DISS. B 990

SZÉNHIDROGÉNKUTATÓ FURÁSOK ÉRTÉKELHETŐSÉGÉNEK LEHETŐSÉGE AZ OLDHATÓ SZERVES ANYAG TARTALOM ALAPJÁN

Doktori értekezés

Dr.Boros Istvánné
Szegedi Judit

OKGT. Nagyalföldi Kutató és Feltáró Üzem
SZEGED

1973.

TARTALOM

Bevezetés. . . . . 1.old.

Irodalmi áttekintés. . . . . 4.old.

1. A Földkéreg medencéiben lévő diszperz szerves anyag mennyiségére vonatkozó adatok. . . . . 4.old.

2. A kőolajgenezis néhány problémája . . . . 6.old.

3. Migráció. . . . . 15.old.

4. Az üledékek organikus anyagának formái. . 18.old.

4.1. Az üledékek oldhatatlan szerves anyaga, a kerogén. . . . . 18.old.

4.2. Oldható szerves anyag tartalom. . . 21.old.

5. Olajpalák szerves anyag tartalma. . . . . 32.old.

Vizsgálataink ismertetése és értékelése. . . . 37.old.

1. A Hód-I. sz. furás magmintáinak oldható, nem illékony szerves anyag tartalmának vizsgálata. . . . . 38.old.

1.1. Vizsgálati módszerek . . . . . 39.old.

1.1.1. Extrakció. . . . . 39.old.

1.1.2. Kromatográfia. . . . . 44.old.

1.1.3. Karbonáttartalom meghatározás. . 48.old.

1.2. Eredmények kiértékelése . . . . . 49.old.
1.2.1.A Hód-I. sz. furásból származó magminták karbonáttartalma . . . . . 49.old.
1.2.2. Extrahálható szerves anyag tartalom kvalitativ vizsgálata. . 51.old.
1.2.2.1. Szerves oldószerekben oldható szerves anyag vizsgálata. . 51.old.
1.2.2.2. Alkáliákban oldható szerves anyag vizsgálata. . . . . 52.old.
1.2.3. A diszpergált, oldható szerves anyag tartalom kvantitativ vizsgálata. . . . . 54.old.
Összefoglalás . . . . . 88.old.
Irodalom jegyzék. . . . . 92.old.

BEVEZETÉS

Évek óta foglalkoztatja a kőolaj geológusokat az üledékes medence nem tároló rétegeiben - tehát azokban az agyagmárgákban és karbonát üledékekben, amelyek feltehetően a kőolaj anyakőzetei voltak - a "szabad olaj", a szerves anyag jelenléte. Destruktiv lepárlás utján olaj nyerhető ki olyan olajpalákból, mint a Colorado-i Green River formáció. A nagy hőmérsékletre való hevitéssel kinyert olaj azonban a szerves anyag vegyi degradációjának eredménye és nincs meg "szabad olajként" a kőzetben.

A szakirodalom tanulmányozása azt mutatja, hogy eleinte kevés figyelmet forditottak az üledékes kőzetekben lévő szerves anyag kérdésére, eltekintve P.B.Trask 1932-ben, 1934-ben megjelent müveitől. Treibs 1934-ben kőolajokból és agyagpalákból fémporfirineket izolált és határozott meg s hozzávetőlegesen ettől az időtől kezdve lehet a szerves geokémia, mint egyre inkább önállósuló tudomány

fokozottabb ütemben kibontakozó fejlődéséről beszélni.

Trask beszámolt arról, hogy az idős üledékek éter extraktuma az összes szerves C 3-7 %-át eredményezte átlagosan oldható kivonatként. Az extraktum elemzést nem végezhette el kromatográfiával, de véleménye szerint ennek egy része "szabad olajból" áll /J.M.Hunt, G.W.Jamieson , 1958/.

1949-ben a Carter kutató laboratóriumok tervbe vették az üledékes kőzetek extrakciós vizsgálatát abból a célból, hogy többet tudjanak meg a kőzetekben lévő szerves anyag természetéről.

Az utóbbi években jelentős fejlődésnek indult az organikus geokémia és ezen belül az üledékes kőzetek finoman diszpergált szerves anyagának vizsgálata. A geokémiai kutatások nagy jelentőségüek, mivel a szénhidrogén felhasználás és szükséglet az egész világon erősen megnövekedett és a szénhidrogén tartalék egyre nagyobb mennyiségben történő kitermelése érdekében nagy erőfeszitéseket kell tenni uj mezők feltárásáért. A kutatások a potenciális anyakőzetek felismeréséhez is elvezethetnek.

Minél többet tudunk a kőolaj és földgáz keletkezéséről, migrációjáról és felhalmozódás folyamatáról, valamint ezen folyamatok törvényszerüségeiről, annál jobban kialakul az uj tárolók megnyitásának elvi lehetősége.

A kutatás nehezebb, mint más ásványkincsek kutatása, mert a tárolók nem a szénhidrogének keletkezési helyén vannak, hanem migráció utján más helyre kerülnek. A migráció során kémiai és fizikai változások is bekövetkeznek /adszorpció az agyagásványokon, szénhidrogének polimerizációja/. A geokémiai kutatások rámutattak arra, hogy a potenciálisan keletkezett szerves anyag mennyiségéhez viszonyitva milyen kevés az iparilag hasznositható szénhidrogén mennyiség.

IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1. A Földkéreg medencéiben lévő diszperz szerves anyag mennyiségére vonatkozó adatok

Az organikus szén finoman diszpergált formában van jelen a Földkéreg medencéinek üledékeiben. Wickman szerint az üledékek szerves anyag tartalma /olaj, szén és élő mikroorganizmus/ 6 X 10^{15} tonna. Weecks és Hunt 30 millió köbmérföldre becsülték a Föld üledékes kőzeteinek tömegét. Ebből 50 % agyagpala, 34 % homokkő, 16 % karbonátkőzet. Hunt 60 üledékes medence 200 formációjának több, mint 1000 analiziséből azt állapitotta meg, hogy az agyagpalák átlagosan 2,1 % organikus anyagot tartalmaznak, a karbonátos kőzetek 0,29 %-t, a homokkövek pedig 0,05 %-nál kevesebbet. Igy az organikus anyag tartalom az agyagpalákban 3,0 X 10^{15} tonna, a karbonátos kőzetekben 0,15 X 10^{15} tonna. A teljes mennyiség tehát 3,2 X 10^{15} tonna, amely kb. fele a Wickman által számitott értéknek. / Hunt, 1963/. Degens szerint az üledékek szerves anyag tartalma 3,8 X 10^{15} tonna. Különböző kutatók becsülték meg a világ szén lerakódásainak tömegét, amit 6 X 10^{12} tonnának tartottak. Ez 1/500 része csak a finoman diszpergált organikus anyagnak.

Weeks a végleges primér kőolaj készletet 0,2 X 10^{12} tonnának ítélte, ami csak 1/16000 része a diszpergált szerves anyagnak /J.M.Hunt, 1963. E.T. Degens 1967/.

Hazánkban a kutatások tárgyát elsősorban az önálló telepek formájában megjelenő kausztobiolitok: kőszén és szénhidrogén telepek képezték. Kevés adat került nyilvánosságra üledékes kőzeteink diszperz szerves anyag tartalmának mennyiségéről és minőségéről. Az üledékes kőzetek diszperz szerves anyagának vizsgálatát - egyrészt figyelemre méltó mennyisége, másrészt Wassojewitsch elmélete indokolja, mely szerint a kőolaj telepek a diszperz organikus anyag szénhidrogénekben, bitumen-jellegü vegyületekben gazdag része az u.n. "mikro-nafta" migrációja és felhalmozódása révén keletkeznek /N.B.Wassojewitsch, 1958/.

2. A kőolajgenezis néhány problémája

Az organikus hipotézis a kőolaj és földgáz tárolók keletkezésének egyik irányvonala. A szénhidrogén keletkezés és akkumuláció kedvező feltételét elsősorban geológiai szempontok szerint kell vizsgálni, de fontos szerepet játszanak a geokémiai tényezők is. A tudomány mai állásánál különös figyelmet kell forditani az organikus anyag vizsgálatoknak. Az elméleti problémák mellett az üledékekben lévő diszpergált organikus anyag tartalom változása és ennek vizsgálata célozza az anya- és tárolókőzetek azonositását.

A diszperz organikus anyag metamorfózisa révén szénhidrogén képződik, amelynek megfelelő körülményeknél történő felhalmozódása utján ipari jelentőségü telep keletkezhet.

Az üledékek ásványi komponenseivel egyidejüleg lerakodó organikus anyag a szedimentáció és ezt követő diagenezis alatt metamorf folyamatoknak van kitéve. Vegyületek keletkeznek, amelyek a kiindulási anyaggal összehasonlitva magasabb C-tartalommal rendelkeznek, valamint olyan

vegyületek, amelyekben a C és H tartalom magasabb. Az előbbiek alkotják a C-állapot és az oldhatatlan rezisztens vegyületek reprezentáns csoportját, a kőszénné válás folyamatának eredményei; az utóbbiak a kőolajjal genetikailag összefüggő anyagok, amelyek paraffin, aromás, naftén szénhidrogénekből állnak, a bituminizációs folyamat termékei. Mindkét folyamatot befolyásolja a kiindulási anyagok kémiai strukturája és a különböző intenzitásu fizikai - kémiai és biokémiai faktorok. A karbonizációs és a bituminizációs folyamatok a természetben egymás mellett futnak le. Lényeges különbség a kettő között, hogy jelentkezik-e anaerob mikrobiológiai hatás a lerakódás kezdetétől vagy csak a betemetődés után kezdődik-e.

Ha az O_2-H_2S határ a lerakó vizréteg alatt az üledékek övén belül huzódik, ugy az üledék tetején elegendő oxigén áll rendelkezésre az iszapfaló, bentonikus fauna életéhez. Ezek az iszapfaló organizmusok a könnyen bomló szénhidrátokat, a fehérjéket organikus maradék nélkül megemésztik, elpusztitják. A nehezen emészthető organikus vázanyagok azonban az organikus savhatás által megcserződnek és igy alakjuk megmarad akkor is, amikor a további lerakódás következtében a kénhidrogénes övbe az anaerob baktériumok hatása

alá kerülnek. Ilyen módon keletkezik a felső részében többnyire világosabb jüttja üledék.

Ha viszont az O_2 - H_2S határ a lerakó viz övében van, ugy a lerakódó organikus anyag kezdettől fogva a kénhidrogénes övben fekszik és kizárólag az anaerob baktériumok hatására alakul át. A mikrobák ilyen körülmények között az organikus alakos elegyrészeket is elroncsolják. Ezek átalakulási termékei mellett azonban egyébként könnyen bomló szénhidrátok és fehérjék átalakulási termékei is felhalmozódnak az üledékben. Igy rendszerint organikus anyagokban gazdag, sötét szinü szapropél keletkezik.

A jüttja és a szapropél a viznek alapanyagokban való gazdagsága tekintetében is különbözik. A jüttja-üledék rendszerint plankton szervezetekben gazdag u.n. oligotrof vizekben rakódik le. Minthogy a plankton szervezetek szolgálnak minden egyéb életmüködés alapjául, ezért az oligotrof vizekben nincs gazdag szerves élet és igy viszonylag kevés fehérje bomlik el és kevés H_2S keletkezik az üledékekben. Ezért nem elegendő itt a H_2S mennyiség arra, hogy az üledék feletti vizet is megmérgezze. A H_2S csak az iszapövben lép tulsulyba az oxigénnel szemben. A szapropélt lerakó vizek ez-

zel szemben rendszerint táplálóanyagokban gazdagok, eutróf jellegüek. Viszonylag gazdag szerves élet alakul ki és az üledékben igen sok szerves anyag halmozódik fel, ennek bomlása pedig bőséges H_2S -t termel. Az O_2-H_2S határ tehát viszonylag magasan huzódhat a vizben. Az eutróf viz üledékeinek bomlása a H_2S-en kivül bőségesen szolgáltat szénsavat is, ami nagymértékben növeli a viz oldóképességét. Az ilyen nagyobb sókoncentrációju vizben ezért nemcsak Ca-sók, hanem ennél is nagyobb mennyiségben a könnyen oldódó Na-sók halmozódhatnak fel leginkább. Valószinüleg ezzel kapcsolatos a sósviz megjelenése a kőolajokkal együtt. A kőolajat kisérő sósviz tehát nem feltétlen a tengerviz maradványa. Jellemző a kőolajat kisérő sósvizre a tenger vizéhez viszonylag nagy J, Br, K és B tartalma. A sósviz ezeket az elemeket feltételezhetően a szapropél szerves vegyületekből oldotta ki, mert ezek az organizmusok közvetitésével dusuló elemek. A szapropél-kőzetben tehát folyamatos anaerob baktérium müködés van és ez a kőolajok keletkezéséhez vezet. Elősegiti ezt a kisérő sós vizben élő szulfátredukáló baktériumok müködése is /E.Szádeczky-Kardos, 1962/.

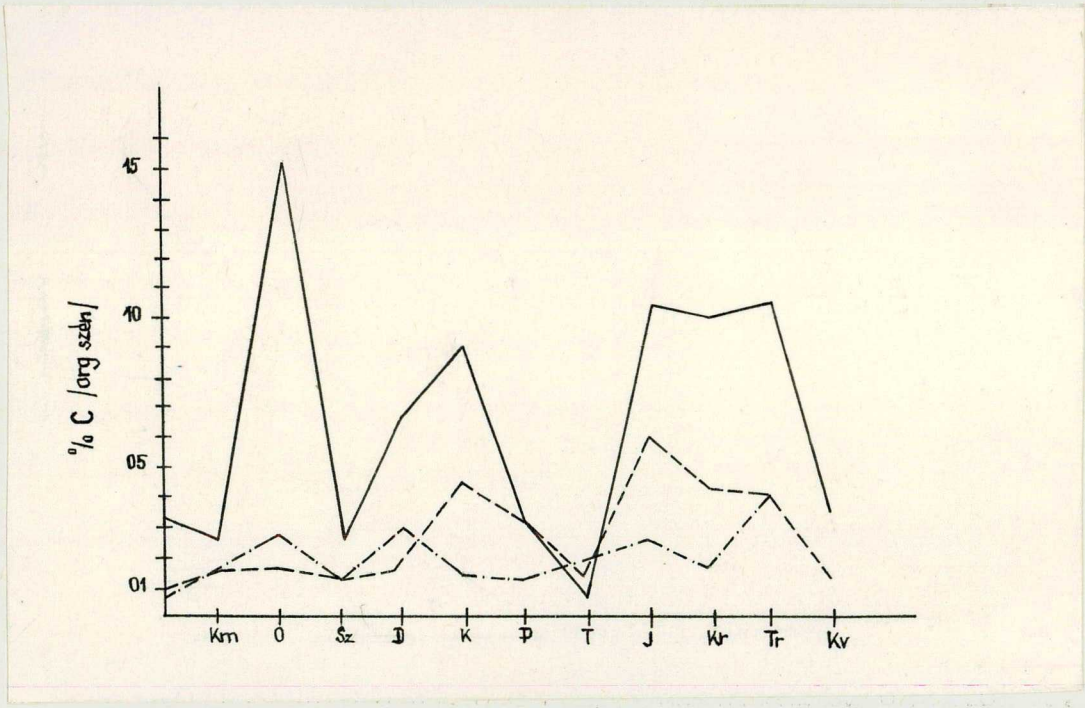
A földkéregbe kerülő organikus anyagból annak átalakulásakor melléktermékként főleg gázalaku termék CO_2 ill. CH_4 keletkezik, ez könnyebben, gyorsabban eltávozhat, mint a cseppfolyós

termék. Az eltávozó gáz elszállitja a keletkezett hőmennyiség egy részét is, s a visszamaradó üledék hőmérséklete nem emelkedik rohamosan, igy a kőolajat létrehozó kőzetekben az aktiv bakteriális müködés a nagy mélységben is tovább folytatódhat . Ez különösen az eredetileg C-ben és H-ben gazdag O-ben szegény organikus anyagokból felépitett szapropél üledékekben lehetséges, mert itt melléktermékként uralkodóan gázalaku melléktermékek képződnek. A hőelvonást elősegiti a gázképződéssel, expanzióval járó lehülés. Ha azonban a keletkező gázalaku termékek nem tehetik eltávozásra alkalmassá az organikus anyag tulnyomó részét, mert az előzőleg kicserződött, átalakulásra alkalmatlanná vált /jüttja/, ugy a reakció hő nagyrésze a rendszerben felhalmozódik és ezáltal a hőmérséklet annyira felemelkedik, hogy ez a további aktiv bakteriális müködést megakaszthatja. A jüttja további alakulását többé nemcsak biokémiai, hanem anorganikus geokémiai tényezők irányitják; melléktermékként már nem CO_2 és CH_4, hanem CO_2 és H_2O keletkezik. Még inkább a kőszén képződés irányába tolódik el a folyamat, ha az organikus anyagban már kezdetben viszonylag sok oxigén van. Az organikus anyag koncentrációját és összetételét elsősorban a szedimentációs közeg karaktere és a metamorfózis szabja meg, másodsorban pedig a mobilis komponensek migrációja /Šimanek, 1963/.

Az üledékekben a szerves anyag allochton, vagy autochton. Az allochton szerves anyag kolloidális oldat formájában vagy növényi ill. állati maradványok formájában bemosódott az üledékbe a szárazföldről. Ez az allochton szerves anyag oxidációs sajátságai szerint nem a legkedvezöbb a kőolajképződés szempontjából. Az autochton szerves anyag helyben képzödött. A gyüjtőmedencében való kifejlődése és eloszlása szerint az planktonikus, vagy bentonikus anyag lehet. A szerves planktonikus anyag kétségkivül annál oxidáltabb állapotban kerül bele az üledékbe, minél hosszabb ideig volt az oxidáló vizrétegben, azaz minél nagyobb volt a viz - gyüjtő medence mélysége. Csak egy stagnáló, kénhidrogént tartalmazó vizü medencében nem függ a planktonikus anyag oxidációs állapota a medence mélységétől. A fenéken lévő vagy az odakerülő nem oxidált szerves anyag az üledékek felszini rétegében redukáló közeget biztosit, ami a szerves anyag átalakulási folyamatában a kőolaj képződéshez szükséges. Az üledékekben a redukáló kőzeg kialakulása független az üledék granulometriai összetételétől /bizonyos szemcseösszetétel alatt ~ 50 μ/.

A szerves anyag mennyisége az üledékekben széles határok között változik a planktonikus vagy bentonikus biomassza mennyiségétől, az ülepe-

dési folyamat gyorsaságától, a gyüjtőmedence mélységétől stb. függően. A szerves anyag mennyisége, amely a régi üledékekben megörződhetett a földtörténet során változott. Magas volt a kambrium folyamán, a szilurban alacsony és a tercier felé ismét emelkedett. /O.H.Welte, 1970/. Ronov adatai alapján az üledékes kőzetek a szerves C-tartalom az 1. ábrán látható módon alakul a geológiai korral /K.H.Wedepohl, 1969/.



1. ábra

Km: kambrium O: ordovicium Sz: szilur
D: devon K: karbon P: perm
T: triász J: jura Kr: kréta
Tr: tercier Kv:kvaterner
-.-.-: karbonát kőzet -----: homokkő
_____: agyag és agyagpala

A szerves C-tartalom az ordoviciumi, devon, karbon, jura, kréta, tercier koru kőzetekben magas. Feltételezhető, hogy ez a jelenség - legalább is részben - kapcsolatban van az elsődleges szerves anyag nagy vagy kis voltával. A szerves szén produkció és megörződés másik oka klimatikus vagy tektonikus folyamat lehet.

A terrigén és a karbonátos üledék szerves anyagában elvileg nincsen különbség, ahogy az V.V.Veber munkájából kiderül /V.V.Veber, 1968/. A karbonátos üledékben a fáciestől függően nagyobb változás állapitható meg a szerves anyag tartalomban. Recens karbonát üledékben az 0,14 % - 3,8 % C_{org} között változik, recens terrigén üledékekben pedig 0,13 %, 0,21 %, és 6,6 % között ingadozik.

Az üledék fáciesétől függően még nagyobb mértékben változik az üledék szerves anyagának összetétele, különösen a bitumen komponenseké.

Az üledéknek a mélybesüllyedésével, uj üledékekkel való betemetődésével a szerves anyag átalakulási folyamata az üledék fáciesétől függően oxidáció és redukció irányában haladhat. A második esetben az üledék bitumen tartalma az átváltozási folyamat jellegében közelit a kőolaj bitumen-

jéhez, az első esetben pedig távolódik attól. Ezek a folyamatok attól is függenek, hogy az eredeti kiindulási anyag allochton vagy autochton eredetü volt-e.

Veber vizsgálta a Kaspi tenger keleti selfjéből származó üledékeken ezeket a folyamatokat. Autochton kiindulási szerves anyag esetén lesüllyedéskor növekvő C és H tartalmat tapasztalt, mig a bitumen olajfrakciója 26-27 %-ra emelkedett. Allochton szerves anyagnál csökkent a C és H-tartalom, a bitumen olajtartalma pedig 4,7-3,6 % volt. Ezzel együtt a szénhidrogének összetétele is változott. Allochton szerves anyag bitumenjében a szénhidrogének 60 %-a szilárd és 40 %-a folyékony. Az autochton szerves anyag bitumenjében átlagosan 19,3 % a szilárd szénhidrogének mennyisége.

3. Migráció

A szénhidrogének és az anyakőzetek közötti kapcsolatban kulcsopoziciót tölt be a migráció. Ez nemcsak a szénhidrogénakkumulációnak előfeltétele, hanem a potenciális anyakőzetből az igazi anyakőzet kialakulásának döntő folyamata.

Az claj és a gáz a geológiai idők folyamán és növekvő süllyedési mélységgel az üledék finoman diszpergált organikus anyagából alakul ki. A szigetszerü olajfészkekből az olaj egy része kivándorolhat. Amig a szénhidrogén a finompórusu anyakőzeten belül mozog és mielőtt eléri a nagy pórusu tárolókőzetet, primér migrációról beszélünk. Az áteresztő tároló kőzeten belül, a kicsapódásig a vándorlást szekunder migrációnak mondjuk. A primér migrációnál szerepet játszanak a biokémiai, geokémiai tényezők, kompakció. Az anyakőzet pórusterében az olajmigráció jellegéről és módjáról eltérőek a vélemények. Wassojewitsch szerint a kőolaj a gázban oldódik, mielőtt kivándorol. Sokolov a következő két folyamatot tartja lehetségesnek:

1. A folyékony szénhidrogének a gázban oldódnak.
2. A gázalaku és a folyékony szénhidrogének, valamint más olajösszetevők a vizben felol-

dódnak és a vizzel vándorolnak /D.H.Welte, 1964/. A szénhidrogének oldódása csak ugy magyarázható, hogy a szerves savak vagy más komponensek a vizben micellákat alkotnak. A micellákban a szénhidrogének dusulnak és ily módon jelentős mértékben növelhetik csekély oldhatóságukat /E.G.Baker,1960/. Valószinüleg az anyakőzetből a tárolókőzetig a sókoncentráció emelkedése folytán a kolloidális oldat "kisózódik" és az olajcseppecskék kiválnak. A szekunder migráció nagyobb akkumulációk kialakulásának előfeltétele. A primér migrációtól a szekunder migráció felé történő átmenet felület csökkenéssel, az előzőleg finoman diszpergált vagy oldott olaj koagulálásával jár. Hodgson és mts-i rámutattak az oldott olaj kiválásának a "kisózáson" kivül egy másik lehetőségére, valószinünek tartják, hogy a tárolókőzetben is sor kerül karboxil mentesitési folyamatokra. Ezáltal a micellákat alkotó összetevők elvesztik hidrofil csoportjaikat és a micellákban feloldódnak. A molekula hidrofób maradványai és a micellákban lévő szénhidrogének olajként kiválnak /D.H. Welte,1964/.

Különleges esetet jelentenek azok a potenciális anyakőzetek, amelyek nem, vagy csak nagyon kevéssé komprimálhatók. Elsősorban a meszes üledékek. Ezeknél elmarad a primér migráció.

Nagyobb mélységbe történő süllyedéssel a kialakult szénhidrogének a megszilárdult kőzetben maradnak és az olajgenezis utolsó stádiumában, amikor már sok alacsony molekulasulyu szénhidrogén keletkezett, távozhatnak el az olajok /D.H.Welte, 1964/.

4. Az üledékek organikus anyagának formái

Az üledékekben a finoman diszpergált organikus anyag három formában lehet jelen J.M. Hunt és G.W. Jamieson szerint:

1. Oldható szénhidrogének alakjában, amelyek összetételükben hasonlóak a tároló kőzetekben talált kőolaj nehezebb frakcióihoz.

2. Oldható aszfaltként, melyek a kőolaj aszfaltos komponenseihez hasonlóak.

3. Oldhatatlan szerves anyag formájában, amely természetére nézve pirobitumenes /aszfaltos/ jellegü /J.M.Hunt, G.W.Jamieson, 1958/.

4.1. Az üledékek oldhatatlan szerves anyaga a kerogén

A kerogén szilárd, oldhatatlan, "polimer bitumen", amely az üledékekben a lerakódás és az organikus anyagok diagenezise folyamán képződött, olyan organikus vegyületekből, mint a szénhidrátok, proteinek, lipidek, zsirsavak, alkoholok stb. baktérium befolyás, nyomás és hőmérséklet hatására mikrobiológiai vagy polimerizációs és kondenzációs folyamatok révén. Degens szerint a kerogén, amely szerves

oldószerekkel nem extrahálható és ásványi savakkal történő hidrolizis révén nem nyerhető ki, az üledékes kőzetek organikus anyagának 80-95 %-át teszi ki /J.Lück, 1969, Gy.Grassely, 1970/.
/ A kerogén fogalom nem egyértelmü. Különböző szerzők más és más organikus anyagot értenek kerogén alatt. Tissot a szerves oldószerekben oldhatatlan szerves anyagot tekinti kerogénnek / B. Tissot, 1971/. Šimanek az oldhatatlan szerves anyagot, az oldható és a huminsavak eltávolitása után izolálja /V.Šimanek, 1968/. A további problémát az izolálás jelenti, mert a kémiai módszer megváltoztatja a szerves anyag jellegét, mig a fizikai módszer nem./ Elemi összetételét tekintve a kerogén C, H, N, O, S tartalmu vegyület, összetétele nem sokkal különbözik az organogén anyagétól, de annak komponenseitől eltérően a kerogén oldhatatlan /P.A. Abelson, 1967/.

A különböző vizsgálatok lehetővé tették három tipusu kerogén elkülönitését, annak ellenére, hogy a kerogén molekula szerkezetének teljes és megnyugtató felderitéséhez nem vezettek el.

1. A szenes tipusu kerogén, amely sajátságaiban emlékeztet a lignitben, tőzegben és szénben található anyagokhoz. Ez a kerogén tehát főleg ligninszerü vegyületekből áll. Degens utalt

arra, hogy a kerogén és a huminsav hidrolizációs termékei nagyon hasonlóak, igy többen a kerogént a huminsav "denaturált" formájának tekintik /E. T. Degens, 1968/. Erősebb diagenezis vagy metamórfózis, de magas hőmérsékleten végzett hőkezelés során is növekszik a C-tartalma, mig a hetero-elem és a H-tartalma csökken. Grafitszerü szenes anyag felé közelit. A szenekre vonatkozó ismeretek alapján a szenes tipusu kerogének aromás gyürükből álló makromolekuláknak tekinthetők.

2. A kerogén második tipusát a nem szenes, olajpala tipusu kerogének alkotják. Az előző csoporttal szemben inkább nyilt láncu szerkezetek jellemzőek rájuk, kevés cikloparaffinnal és egymagvu aromás gyürükkel. Eredetük uralkodóan algákra és fitoplanktonra vezethető vissza. Ezekből a kerogénekből származtatják az üledékes kőzetekben fellelhető kevés zsirsav tartalmat.

3. A kerogének harmadik csoportját, ha egyáltalán külön csoportnak lehet tekinteni, a szenes, olajpala tipusu kerogének képezik. Sajátságaik a két előző csoportba tartozó kerogének sajátságai között vannak.

4.2. Oldható szerves anyag tartalom

Az üledékes kőzetekben lévő szerves anyag elemzése során kimutatták, hogy az organikus anyag egy része szerves oldószerekkel oldható. Az oldható szerves anyag, az un. bitumen szénhidrogén és nem szénhidrogén jellegü vegyületekből áll.

A szénhidrogén anya- és tárolókőzetek identifikálásához szükséges az összes szerves szenet, a huminanyagot, a bitument és az oldhatatlan organikus anyagot vizsgálni. Az összes organikus C, a C_{org}, az üledék teljes szerves anyagának a szenét jelenti, amely az ásványi komponensek előzetes dekalcinációja után égetéssel meghatározható.

A geokémiai vizsgálatok számára jelentős a bitumen-A és bitumen-C. A bitumen-A az üledék szerves anyagának az a része, amely normál nyomáson a kőzet előzetes savas kezelése nélkül extrahálható. Legismertebben kloroformmal extrahálják a bitumen-A-t. A bitumen-C az a kőzetbitumen, amely a bitumen-A eltávolitása, a kőzet savas kezelése után extrahálható. Leggyakoribb oldószere a benzol-alkohol elegye.

E.P.Müller a DDR északi részének felső perm karbonát kőzeteiben 0,34 % C_{org} tartalmat talált. Az átlagos bitumen-A tartalom a medence belsejében 0,07 % volt /E.P. Müller 1968/.

V.Vycev és O. Matecva balkáni mintákon végezték el a szerves geokémiai vizsgálatokat. Meghatározták a C_{org}-t, a bitumen tartalmat kloroformos és benzol-alkoholos extrakció révén, a huminsav tartalmat 2 %-os KOH-os kezeléssel, valamint a kloroform- és alkohol-benzol-bitumen csoport-összetételét. Az organikus anyag összes mennyiségét multiplikációval határozták meg. A C_{org}-t 1,33-mal szorozták, mivel a C az organikus anyagnak csak 75 %-t teszi ki. Erre a faktorra vonatkozóan az irodalomban különböző nézeteket találunk, értéke meglehetősen változó 1,23-1,77-ig. A különböző szerzők a faktor nagyságát a szerves anyag érettségi fokával, illetve a képződmény korával hozzák összefüggésbe, érthető módon, hiszen minél nagyobb foku a szerves anyag szénülése, annál nagyobb a C-tartalom a többi komponens rovására. Minél nagyobb tehát az adott szerves anyagban a szerves kötésü széntartalom, annál kisebb az emlitett faktor amellyel a C_{org} %-t megszorozva megkapjuk a szerves anyag mennyiségét. Figyelembe véve, hogy a mintákban igen különböző szerves vegyületek jelenlétével kell számolni, kérdéses, hogy mégis milyen fak-

torral jogosult a szerves anyag mennyiségének a számitása /Dél-alföldi furások magmintáinak komplex geokémiai vizsgálata, 1972/. Az analizisek eredménye azt mutatja, hogy a gyakorlatilag tiszta mészkövek és dolomitok, amelyek a vizsgált mintáknál tulsulyban voltak alacsony C_{org} tartalommal jellemezhetők. A vizsgált mintákban a C_{org} 0,1 % alatt maradt /V.Vycev, O. Matecva, 1968/.

A kloroform- és az alkohol-benzol-bitumenek mennyisége 0,004-0,041 %, valamint 0,004-0,074 % között ingadozik. A minimális érték / a Közép-Előbalkán/ a Balkán hegység középső része előterének felső és középső triász koru mészkőveiben és dolomitjaiban jelentkezett, a maximum ugyanitt a felső triász mésztartalmu agyagos kőzeteiben volt. A huminsav tartalom az azonos mintákban nagyon csekélynek vagy nullának bizonyult. Érdekes, hogy a felső-triász mésztartalmu agyagos kőzetek, amelyek több organikus anyagot tartalmaznak, kicsiny huminsav tartalommal jellemezhetők. A csoport-összetétel vizsgálatokból kiderült, hogy a kloroform-bitumenekben az olaj mennyiség a Valangini, Hauterivi / alsó kréta alja / agyagos mészkövekben 16,6 % körül mozog, a középső triász mészkövekben pedig 49,0 %. A Közép-Elő-Balkán /a Balkán hegység középső részének előtere/ mintákban az aszfaltok mennyisége 21,0 %-58,4 %-ig ingadozik, az aszfalt

tartalom az olaj tartalommal forditva arányos.

J. Lehman, G.Hünerbein és J.Lück a DDR északi része mezozoós üledékeinek vizsgálatát végezték el és megkisérelték áttekinteni a kőolaj anyakőzeteknél egyes szerzők által megadott C_{org} minimális mennyiségét. Ez nagyon eltérő értékeket mutatott. Archangelski szerint több mint 2 % szükséges, Wassojewitsch 1 %-t elegendőnek talált, a Volga-Ural területen Nerucev 0,3-0,4 % C_{org} tartalmat talált. Az észak-mecklenburgi triász kőzeteknél is ezt a 0,3-0,4 %-os C_{org} tartalmat észlelték. A liász kezdetével viszont C_{org} emelkedés vehető észre 0,6 %, anélkül, hogy a bitumen-A tartalom emelkedne /J.Lehman, G.Hünerbein, J.Lück, 1968/.

V.Šimanek a Kis-Alföld tároló és anyakőzeteinek vizsgálatát végezte el /Šimanek, 1963/. A C_{org} tartalom mellett a bitumen szenet és a huminanyag szenét, valamint a maradék szenet határozta meg. Azt tapasztalta, hogy pélites üledékek szerves anyag tartalma valamivel nagyobb, mint a homokos üledéké. Az organikus C abszolut tartalma a homokkövekben 0,1-0,3 % között van, a pelitekben pedig 0,3-0,8 %. Az organikus anyag koncentrációja a pannon, szarmata, torton irányában mérsékelten csökken, ezzel együtt változik az összeté-

tel is. A pelites kőzetek organikus anyaga nagyobb mennyiségben tartalmaz maradék szenet, mint a homokos üledékeké /finomabb szemcsék - nagyobb az aktiv felület az adszorpcióhoz - erősebb az adszorpció, kevesebb anyag oldódik/. A réteg mélységével, a lerakódás korával csökken a különbség a maradék széntartalomban. A pelites üledékekben a relativ bitumen százalék csak kivételesen éri el az 5 %-t, többnyire 4,5-2,5 % között változik. A homokos üledékekben ezzel szemben a bitumen koncentráció csak szórványosan van 5 % alatt, leginkább 5-15 % között ingadozik. A legkisebb mélységben fekvő, tehát geológiailag fiatalabb üledék relative magasabb bitumen tartalommal birnak.

Az üledékek sztratigráfiai hovatartozása és az organikus anyag metamórfózisa között direkt összefüggés nem állapitható meg. A fiatal üledékek organikus anyaga gyakran erősebben metamórfizálódott, mint az idősebb üledékeké.

A diszperz organikus anyag metamórfózisának mértéke a mélységgel nő és normál lerakódási körülmények mellett az üledék korával; megzavart ülepedési körülményeknél elsősorban az üledék lerakódási mélysége érvényesül, másodrendü a geológiai kor /V.Šimanek, 1963/.

Változásokat tételezhetünk fel az organikus anyagban a bitumenek vándorlása következtében; ez a változás létrejön a relativ bitumen rész növekedése, valamint a maradék C és a huminanyag C-nek relativ csökkenése révén. Az üledékekben az organikus anyag koncentrációja helyileg megnőtt és ehhez kapcsolható a bitumen tartalom növekedése, ezt egy lehetséges migráció megitélésénél figyelembe kell venni. De kérdéses marad, vajon e kritérium révén a migráció során kialakult telepek gazdasági jelentőségére következtethetünk-e. A Kis-Alföld egyik horizontjában Šimanek megnövekedett bitumentartalmat talált, de ez még sem jelent a kőolajtermelés számára jelentős üledéket, másrészt a relativ és abszolut bitumen tartalom a medence csehszlovákiai részén ipari jelentőségü kőolajkészletet jelent /V.Šimanek, 1968./.

Egy üledék gazdaságilag jelentős kőolajtárolásának megitélése szempontjából az organikus anyag egyes komponenseinek genetikai összefüggéséből egy un. bitumenvezetési koefficienst vezettek be:

$$K = \frac{C_{bit}\ /rel/\ \%}{C_{res}/rel/\% + C_{hum}/rel/} \cdot C_{org}$$

C_{bit} /rel/ : a bitumen Cnek relativ %-a.

C_{res} /rel/ : a maradék szerves anyag C-nek relativ C %-a.

C_{hum} /rel/ : a huminanyag Cnek relativ %-a.

C_{org} : az össz szerves C

Empirikusan megállapitották, hogy bitumenvezetési koefficiens a Kis-Alföld analizált üledékeinek organikus anyagaiban háromféle nagyságrend körül mozog. A produktiv horizontban ez az érték 0,5-1,0, a produktiv zónát közvetlenül határoló üledékekben 0,1 körüli és a bitumen migráció utjába eső üledékekben ez az érték 0,05 alatt található. A szerző ezenkivül a bitumenvezetési koefficienst alkalmasnak találta a bitumenizációs folyamat lefolyásának, az anyakőzetből történő bitumenkiszoritás fokának és az anyakőzetben maradó bitumen metamórfizációja mértékének jellemzésére.

A Kis -Alföld anyakőzeteinek megitélésénél figyelembe vették az organikus anyag koncentrációját, a rétegsor vastagságát és a helyi feltételeknek megfelelően a bitumenvezetés koefficiensét.

Šimanek megkisérelte felállitani az optimális készlet geokémiai mérlegét. Meghatározta a kőolaj anyakőzet adott komplexumában a legkedvezőbb

feltételek mellett keletkező optimális kőolaj mennyiségét. A számitásoknál felhasználta a kapott geokémiai adatokat és az egyes rétegsorok mennyiségét, amely kutatófurásokból és reflexiós szeizmikus mérések alapján ismert. Például a vizsgált terület észak-nyugati részén a Spiroplectamina zónára végezte el a számitásokat. A figyelembe vett 780 km^2-re a kőolajanyakőzet volumene 1050 km^3, egy 2,36 átlagos kőzetsürüségnél 2400 X 10^9 tonna.

Az összes szerves C-tartalom, a bitumen-A és a bitumen-C értékeken kivül bituminológiai kiértékelésnél - a már előbb emlitett relativ bitumen tartalom - a bitumenkoefficiens meghatározására is szükség van.

$$\beta = \frac{\text{Bitumen-A} \times 100}{C_{org}}$$

β : bitumenkoefficiens

Bitumen-A : normál nyomáson, savas kezelés nélkül extrahálható organikus anyag

C_{org}: összes szerves C

Tehát a bitumenkoefficiens a kőzet előzetes savas kezelése nélkül, normál nyomáson oldható szerves anyag mért százalékának és a C_{org} mért százalékának 100-zal szorzott hányadosa.

J.Lehman, G.Hünerbein, J.Lück a kloroformban oldható szerves anyagot vették figyelembe, mig V.E.Robinson és G.U.Dinnin a benzolban oldható részt /J.Lehman, G.Hünerbein, J.Lück, 1968; V.E.Robinson, G.U.Dinnin, 1970/. Az előbbi szerzők a bitumenkoefficienst a primér és szekunder bitumen közötti határ megvonására használták fel. Ez a határ terrigén üledékeknél 5-nél, karbonátos kőzeteknél 13-nál van.

A bitumenek frakcionálását B.Tissot is elvégezte. Megállapitotta, hogy az organikus anyag fejlődésében a fő tényező a növekvő mélységgel bekövetkező hőmérséklet emelkedés. Ez a hőmérséklet emelkedés eredményezi a kőolaj képződését a kerogén rovására. A szerves anyag kőolajjá történő átalakulásának fokát a következő összefüggéssel fejezte ki:

$$\beta = \frac{\text{szénhidrogének+gyanták+aszfaltok}}{\text{összes } C_{org}}$$

/Erről a hányadosról már esett szó, ez a bitumenkoefficiens, csak a német és a szovjet irodalomban sulyszázalékban fejezik ki, Tissot pedig g/g-ban/ A párizsi medence 23 furásának adatai alapján azt tapasztalta, hogy ez a viszonyszám a mély-

séggel gyorsan növekszik, a szénhidrogének mennyiségének növekedésével együtt /B.Tissot, 1971/.

Hazai kutatók közül J.Tóth és J.Kókai négy pontban foglalták össze az anyakőzet valószinüsitési feltételeit;

1. A kőzet oldhatatlan szerves anyag tartalma a környezetéhez képest pozitiv anomáliát mutat /Ezt elégséges feltételnek tartják a genezis alapjául szolgáló biomassza jelenlétének igazolására/.

2. Az oldhatatlan szerves anyag tartalom anomáliájának helyén a fémnyomelemek is extrém koncentrációban vannak jelen.

3. Izotóp eltolódás figyelhető meg az organikus anyagban.

4. A karbonátok is izotóp eltolódást mutatnak.

A komplex geokémiai vizsgálatok eredményeiből azt a következtetést vonták le, hogy az algyői felső-pannon tárolókban a lokális genezis elhanyagolható volt, ide a szénhidrogén rendszer migráció utján akkumulálódott. A migráció minden valószinüség szerint vizes mechanizmusu volt /J. Tóth, J. Kókai, 1969; OGIL-jelentés 1971/.

Ezt a négy kritériumot nem tarthatjuk elegendőnek az anyakőzet valószinüsitéséhez, mivel a kőzet teljes szerves anyagáról kell felvilágositást nyernünk. Tehát az oldható organikus anyagot is figyelembe kell venni, és szükséges az organikus anyag egyes komponenseinek genetikai összefüggését megadó bitumenvezetési koefficiens ismerete is, amit Šimanek alkalmasnak talált az anyakőzetből történő bitumen kiszoritás fokának megitélésére. A relativ és abszolut bitumen tartalmat pedig a migrációs lehetőség megitélésénél figyelembe kell venni. Ezeken kivül az agyagásványok szerepét sem szabad figyelmen kivül hagyni az organikus geokémiai vizsgálatoknál.

Gy.Grasselly véleménye szerint az első és a második feltétel vitatható. Az oldhatatlan szerves anyag tipusa nincs tisztázva az első feltételnél, pozitiv anomália szenes tipusu kerogén esetében is megmutatkozik. A második feltétel a kőolaj genezis szempontjából nem specifikus, mivel a szénképződés során is lejátszódik a nyomelemek dusulása /szóbeli megbeszélés/.

5. Olajpalák szerves anyag tartalma

J.Tóth szerint anyakőzetnek minősitjük azt a kőzetet, amelynek kerogén tartalma /Sn/ 0,50 %, vagy annál nagyobb, ugyanakkor δCO_3 és δS_n értékek alsó vagy felső extrémitást mutatnak /J. Tóth, 1971/. A geológiai viszonyok ismerete nélkül az organikus anyag mennyisége csak potenciális anyakőzeteket jellemezhet, mert az olajpalák szerves anyag tartalma sokszorosan felülmulja 0,5 s % -t és valódi anyakőzetnek nem tekinthetők, mert nem rendelhető hozzájuk szénhidrogéntároló.

Az olajpalák kerogén kőzetnek tekinthetők. A kerogén kőzet, az a kőzet, amely szerves anyagának több, mint 50 %-a olajban konvertálható.

V.E. Robinson és G.U. Dinnin tizenkét különböző helyről származó olajpalát vizsgált meg /V.E.Robinson, G.U.Dinnin 1970/. Az olajpalák képződése viztárolókban ment végbe, a vizi növények növekedése számára kedvező feltételekkel, kevés állat jelenlétével és a szárazföldi növények organikus anyag-maradék felhalmozódás lehetőségével. A viztárolók - amelyekben az organikus anyag maradványok leülepedtek - alaptipusai a következők voltak:

1. nagy sósvizi tavak, 2. nagy tengeri medencék, és 3. kicsi viztárolók, olyanok mint a pangó területek és lagunák, a szénképző mocsarak közelében.

A Braziliából és a Coloradó-államból származó olajpalák tavi üledékek, az alaszkai, az argentin, az Oregon-állambeli és a skóciai tengeri üledékek, a további hat olajpala /Uj Zélandból, Franciaországból, Olaszországból, Dél-Afrikából, Canadából, Ausztráliából származó / pedig szenekkel kapcsolatban képződött.

Kutatásaikból kiderült, hogy kainozóikumi olajpalák /Oregon állambeli, uj-zélandi, Coloradó-állambeli/ a braziliai olajpala kivételével nagy mennyiségü benzolban oldható anyagot tartalmaznak egységnyi C_{org} tartalomra vonatkoztatva / $\beta\ 10^3 = 9{,}0\text{-}15{,}5$ /, mint az idősebb olajpalák / $\beta\ 10^3 = 3{,}4\text{-}6{,}2$ /. Ezek az eredmények kétségbe vonják azt, hogy a bitumenek a kerogénből képződnek, annak "megérése" folyamatában. A benzolban oldható bitumenek esetleg migrálhattak az idősebb olajpalákból más üledékbe. Lehetséges, hogy a kiindulási anyag természete befolyásolja a bitumentartalmat, ezt igazolja a legalacsonyabb bitumen tartalom /0,7-0,9 %/ az Ausztráliából, Alaszká-

ból és Dél-Afrikából származó mocsári olajpalákban. A fiatal olajpalák komponensei a korral polimerizálódhattak és benzolban oldhatatlanok lettek.

Az olajpalák bitumenkoefficiensének /β/ nagysága és a C_{org} tartalma vagy karbonáttartalma között nincs összefüggés, viszont érdekes törvényszerüség figyelhető meg a bitumen különböző komponenseinek eloszlásában. A canadai, az egyik legidősebb olajpalából származó bitumen 47 % szénhidrogént tartalmaz és 53 % nem szénhidrogént, az uj-zélandi, az egyik legfiatalabb olajpalából származó bitumenben pedig 3 %-t érnek el a szénhidrogén és 97 %-t a nem szénhidrogén jellegü vegyületek. A bitumen szénhidrogén tartalma és az olajpalák geológiai kora között szoros kapcsolatot találtak.

Az egyes komponensek eloszlásában viszont már olyan különbségek vannak, amelyek nincsenek kapcsolatban a kőzet geológiai korával. A francia és az argentin olajpalákból származó bitumenek 1 %-nál kevesebb n-alkánt tartalmaznak, az analóg koru dél-afrikai olajpalákból származó pedig 16 % n-alkánt. Másik különbség az aromás vegyület tartalomban mutatkozik, lehetséges, hogy

ez a kiindulási biomassza természetétől függ /I. táblázat/.

Az olajpalák, a bitumenes anyagokkal, a márgákkal, a kőolaj anyakőzeteivel a szapropolitok fő képviselői. A szapropél származásu képződmények anaerob közegben és enyhén lugos pH-nál /pH 8,0-8,5/ keletkeznek. A hidrogénen kivül viszonylag felhalmozódik a nitrogén és piritkén. A keletkező CO_2 a mészhéju kövületeket feloldja és a szapropél közetben ezért rendszerint nincsenek mészhéju kövületek. Nyomelemként Ti, Mo, V, U jelentkezik, talán mert a vizben lévő H_2S-ből keletkező H_2SO_4 ezeket a kis mennyiségben oldott, elemeket oxidként kicsapja /E.Szádeczky-Kardoss, 1962/. Ezeknek a képződményeknek legjellemzőbb organikus elegyrésze a kerogén. Az észtországi Kukerszit-palát szintén a szapropél kőzetekhez sorolják, mert a kerogén uralkodik benne, pedig az ordovicium koru algakőzetnek is tekinthető /A.Sz.Fomina, L.J.Pobul, J.A.Degtereva, 1965/.

I. táblázat. Az olajpalákból extrahált bitumen komponens tartalma

Minta	n-alkán	i-alkán c-alkán	Aromás CH	Poláros vegyület	Gyanták	n-heptán-ban nem old.	Összes CH
Canada	14,9	31,7	0,5	0,6	40,7	11,6	47,1
Skócia	11,4	32,6	2,1	0,1	44,0	9,8	46,1
Alaszka	4,7	34,5	5,2	0,5	35,7	19,3	44,5
Olaszország	6,9	35,1	2,2	0,1	54,2	1,5	44,2
Ausztrália	10,6	28,4	0,9	0,1	40,9	19,1	39,9
Dél-Afrika	16,5	20,0	0,9	0,1	49,4	13,1	37,4
Argentina	0,4	29,8	3,6	0,3	61,5	4,4	33,8
Franciaország	0,2	23,9	3,5	0,1	56,8	15,5	27,6
Cororadó-állam	1,1	13,7	0,9	0,1	66,2	18,0	15,7
Brazilia	1,1	9,6	1,3	0,1	37,4	50,5	12,0
Oregon-állam	0,2	7,0	0,2	0,2	43,2	49,2	7,4
Uj-Zéland	1,1	1,4	0,2	0,1	9,5	87,7	2,7

VIZSGÁLATAINK ISMERTETÉSE ÉS ÉRTÉKELÉSE

A bituminológiai vizsgálatok célja a potenciális anyakőzetek azonositása, a migráció utvonalának esetleges követése, a bitumen jellegének stb. meghatározása. Ezek a vizsgálatok, ahogy az irodalmi áttekintésből is látszik, az összes szerves C, a bitumenkoefficiens, a különböző oldószerekkel oldható bitumenek mennyiségének és összetételének meghatározását, valamint a kerogén viszgálatokat, stb. foglalják magukba. Munkánk során az volt a célunk, hogy ebből a sokrétü feladatból a bitumenek vizsgálatát egy paraméter furás magmintáin végezzük el, megbizható módszert dolgozzunk ki a bitumen tartalom izolálására és az extraktumok minőségi, mennyiségi elemzésére. Megvizsgáljuk a különböző oldószerek hatását az oldható szerves anyag mennyiségének változására, valamint azt miként alakul a bitumenek összetétele és mennyisége a mélység és a kor függvényében.

Hazánk üledékes kőzeteinek diszperz organikus anyagának mennyiségi és minőségi vizsgálatáról nagyon kevés adatunk van. Az alföldi üledékes kőzetek bitumen tartalmának frakcionálását és minőségi elemzését még nem végezték el. A Hódmezővásárhely-I.

furásra azért esett a választásunk, mert itt volt várható a legteljesebb neogén rétegsor.

Jelen tanulmányunkban a furás karbonátos és finomtörmelékes magmintái bitumen tartalmát vizsgáltuk.

1. A Hód-I. furás magmintáinak oldható, nem illékony szerves anyag tartalmának vizsgálata

A Hódmezővásárhely-I. sz. furás az Alföld várhatóan legvastagabb neogén, üledékes összletére települt. Közel 6000 m-es talpmélységével azonban nem érte el a neogén fekvőt.

A furás rétegsora: A miocén feltárt vastagsága közel 800 m. Homokkő és konglomerátum közbetelepüléseket tartalmazó, sötétszürke szinü redukciós környezetben felhalmozódott piritkonkréciós mészmárgából, márgákból, helyenként agyagmárgákból áll. Kora a belőle meghatározott foraminiferák alapján felsőmiocén.

A miocén és a pliocén között üledékfolytonosság tételezhető fel.

Az alsópannóniai alemelet bázisképződményei pelites kőzetek. Kb. 4700 m-től felfelé változó vastagságu finom és apróhomokkő betelepülésekkel tagolt agyagmárgákból, aleuritokból áll. Az alsó- és felsőpannóniai határ 2300 m táján vonható meg. E felett a homoküledékek dominálnak. Ugyanekkor egy jelentős fáciesváltozás is bekövetkezett, innen felfelé nem számolhatunk jelentős mélységü és állandó vizzel való boritottsággal.

1.1. Vizsgálati módszerek

1.1.1. Extrakció

Az extrakcióhoz használt oldószerek szelektiv hatásuak. A finoman diszpergált organikus anyag egyes komponensei a kőzet makro- és mikropórusaiban monomolekulásan vagy többszörösen adszorbeálva vannak, igy a bitumen izolálása, extrakciója kinetikus folyamat, amelynek egy diffuziós egyensuly meghatározó lépcsője van. /Ezt akadályozza a makropórusokban bekövetkező egymás közötti adszorpció/.

Az extrakció időbeli lefutása kinetikus görbe formáját mutatja. A bitumen izolálás kinetikus folyamatát számtalan tényező befolyásolja. Például a hőmérsékletemelkedés, amely diffuzió-gyorsi-

tást okoz. A diffuziós ut növekvő hosszával arányosan növekszik az extrakciós idő, ennek következtében a kis átmérő jelentős munkaidő-ráforditás csökkentéshez vezet. Az extrakciógyorsaságot befolyásolja a kőzettipus, mivel az adszorpciós affinitás, a pórus struktura különböző, gyakorlatilag megállapitható, hogy a homokkövek az agyag és mészkövekkel szemben gyorsabban extrahálódnak. A diszperz organikus anyag karaktere nagy mértékben befolyásolja az extrakció lefolyását. A diffuziós koefficiens és a molekularádiusz direkt összefüggése alapján szelektiv extrakció következik be. A kis rádiuszu molekulák gyorsabban extrahálhatók, mint a nagy rádiuszuak /J.Lück, 1969/.

Az extrakciós módszereket a kőzet helyzete szerint két csoportba oszthatjuk:

1. A kőzet a stacioner, az oldószer a mozgó fázis. Ebben a munkamódszerben /Soxhlet extrakció/ a meleg oldószer cirkulációjával történik az extrakció.

2. Forgó-áramló extrakció - nagyobb anyag és oldószer kontaktus alapján jobb analizis eredmény érhető el/ Az ultrahang extrakció nagyon rövid extrakciós időt eredményez, de kimutatták, hogy a bitumen az ultrahang energiával szemben nem rezistens/.

Extrahálószerként a legkülönbözöbb szerves oldószereket illetve oldószer elegyeket használtak.

J.M.Hunt és G.W.Jamieson benzol:aceton:metanol 70:15:15 arányu elegyét használták. A második extrahálószer ugyanarra a mintára széndiszulfid:aceton:metanol 70:15:15 arányu elegye volt /J.M.Hunt, G.W.Jamieson, 1958/.

E.Gelpi, D.W.Nooner, J.Oró benzol:metanol 3:1 arányu elegyével Soxhletben extraháltak, és az extraktum izoprenoid tartalmát vizsgálták /E. Gelpi, D.W.Nooner, J.Oró, 1969/.

W.Von Howen, J.R.Maxvell, M.Calvin zsirsavak és szénhidrogének extrakcióját benzol:metanol 1:1 arányu elegyével végezték /W.Von Howen, J.R. Maxwell, M.Calvin, 1969/.

J.Rózsavölgyi dioxánt, piridint, benzol:etanol 1:1 arányu elegyét és kloroformot használt extrahálószerként, hogy megtudja az oldás hatékonyságát mennyire befolyásolja az oldószerek felületi feszültsége. Nem kapott egyértelmü felvilágositást arra, hogy a nagyobb felületi feszültségü oldószer nagyobb mennyiségü organikus anyagot oldott volna /J.Rózsavölgyi, 1969/.

V.E.Robinson és G.U.Dinnin benzolt használtak az olajpalák extrakciójára /V.E.Robinson, G.U.Dinnin, 1970/.

D.H.Welte étert alkalmazott extraháló szerként /D.H.Welte, 1970/.

Gyakori oldószer ezenkivül a kloroform, H.Jakob pedig benzinnel extrahált. Ennek használatát azzal indokolta, hogy a benzin a kőolaj frakciója és ugy kell tekinteni, mint az anyagok lehetséges hordozóját a szekunder migrációnál /H. Jakob, 1970/.

A diszperz organikus anyag szerves oldószerekkel extrahálható, bitumen tartalmát Soxhlet készülékben vonjuk ki. A kőzetet előzőleg golyósmalomban őröljük a kellő finomságu szemcsenagyság eléréséig /100 mμ alatti részt használunk fel/. Szárítás után a kőzetport két részre osztjuk /500-500 g/. Az egyik részt benzol:aceton:metanol /70:15:15/ arányu elegyével extraháljuk, a másik részt pedig kloroformmal. A kloroformos extrakcióval a bitumen-A-t nyerjük. A benzol:aceton:metanol elegy használatát indokolja, hogy a bitumen különböző polaritásu anyagokból áll, ezért a poláros és

az apoláros oldószerekből álló eleggyel exetleg hatékonyabb extrakció érhető el. Az extrakció ideje 24 óra. Az oldószer és a kőzetpor mennyiségének aránya 5:1. A bitumen-A kloroformmal történő extrahálása után a visszamaradt kőzetet megszáritjuk és 1:1 arányu sósavban feltárjuk. 30-50 g kőzetre 150 ml 1:1 arányu sósavat számitunk. Ha a CO_2 fejlődésnek vége, még 25 ml 1:1 sósavat adunk hozzá és egy órán át vizfürdön melegitjük. Szürjük és vizzel dekantálva klorid mentesre mossuk. Száritás után Soxhlet-készülékben benzol-etanol 8:2 arányu elegyével extraháljuk, a bitumen-C eltávolitása céljából. A bitumen-C extrahálása után visszamaradt, megszáritott kőzetből a huminsavakat izoláljuk. A kőzetport 1 n NaOH-dal összerázzuk, majd másfél órán át melegitjük. Szürés és mosás után HCl-val kicsapjuk a huminsavakat. A kiváló csapadékot szürjük. Az extrahálások után az oldószerek fő tömegét ledesztilláljuk, a maradékot száritószekrénybe tesszük, a maradék oldószert is eltávolitjuk s mérjük az extraktumok mennyiségét.

1.1.2. Kromatográfia

Az extrahált szerves anyag mennyiségi és minőségi elemzését vékonyréteg és oszlop kromatográfiával végezzük.

A kromatográfia a preparativ és analitikai kémia egyik módszere, amely azon alapszik, hogy különböző szerves vagy szervetlen anyagok elegyei porózus közegben vándorolva különböző mértékben adszorbeálódnak, ezáltal elkülönülnek. Az elkülönülés módja szerint megkülönböztetünk adszorpciós, megoszlásos és ioncserélő kromatográfiát, módszere szerint pedig oszlop-, papir- és vékonyrétegkromatográfiát.

Az adszorpciós kromatográfiában a folyadék vagy gáz halmazállapotu mozgó anyagok a nyugvó porózus anyag felületén adszorbeálódnak és igy különülnek el a tovább vándorló oldószertől, ill. a kevésbé erősen adszorbeálódó, oldott anyagoktól. A megoszlási kromatográfiában a nyugvó anyag felületén folyadék van adszorbeálva. A mozgó anyag az adszorbeált folyadékkal nem elegyedő folyadék. Az elválasztandó oldott anyagok különböző mértékü oldhatóságuknak megfelelően

megoszlanak a nyugvó és mozgó folyadék között. Az ioncserélő kromatográfiában a nyugvó és mozgó anyag ionjai egymás között megfordítható módon kicserélődhetnek.

Az oszlopkromatográfiában poralaku vagy szemcsés adszorbenst áteresztő alju, kifolyó csővel ellátott üvegcsőbe tömöritjük. Az oszlopra felvitt elválasztandó anyagokat különböző oldószerekkel eluáljuk. Az oszlopkromatográfia lehet adszorpciós és megoszlásos. A papirkromatográfia lényege az oldott anyag megoszlása a szürőpapir rostjai között megkötött viz és a vizzel nem, vagy csak korlátolt mértékben elegyedő oldószer között. Ujabb módszer a vékonyrétegkromatográfia, amelynél papir helyett üveglemezre tapadó kb. tized milliméter vastag porózus réteg a hordozó. A réteg kovasavgélből, aktiv aluminium oxidból vagy celluloz porból készül. Ezeket vizzel sürü péppé keverjük, alkalmas készülékkel az üveglemezre egyenletes vastagságu rétegben felteritjük, majd megszáritjuk. A réteg egyik végére felcseppentjük a vizsgálandó elegyet, vagy anyagot, majd oldószerbe helyezzük. Az oldószer lassan felfelé szivárog a rétegen és a vizsgált oldat egyes alkotó részeit különböző sebességgel magával viszi, ugy, hogy azok foltok alakjában elkülönülnek. Ha az

elkülönült anyagok szintelenek, akkor megszáritjuk a réteget és a kromatogramot alkalmas reagenssel előhivjuk.

Az extraktumokat /a bitumen-A-t és a benzol:aceton:metanolos extraktumot/ oszlop kromatográfiával három frakcióra választjuk szét. A kromatografálást a következő módón végezzük: az adszorbens Kieselgel, szemcseméretek:0,2-0,5 mm, minősége Merck Art. Nr. 7733. Az oszlop adatai: 1000 mm hosszu, 6-8 mm átmérőjü. A Kieselgelt használat előtt aktiváljuk, azaz 2 órán át 300° C-on hőkezeljük. Az I. frakciót n-heptánnal, a II. frakciót benzollal, a III. frakciót acetonnal, metanol:aceton 1:1 arányu elegyével metanollal, benzol:aceton:metanol 70:15:15 arányu elegyével eluáljuk.

A benzol:aceton:metanolos extraktum minőségi elemzését vékonyrétegkromatográfiával végezzük. A vékonyrétegkromatogramokat 20 cm hosszu, 10 cm széles üveglapokra készitjük Kieselgél G /nach Stahl/ adszorbenssel, 0,25 mm rétegvastagságban. Aktiválási idő 2 óra, 120° C-on. Futtatószerként benzol:metanol:95:5 arányu elegyét használjuk. Felfutás után szá-

ritjuk a lapokat, majd a következő előhivószerekkel tesszük láthatóvá a foltokat:

1. foszforsav:viz 1:1 arányu elegye

Univerzális előhivószer, de a szteroidok jellemző szint mutatnak.

2. ninhidrin

0,3 g ninhidrint 100 ml n-butanolban oldjuk és 3 ml jégecettel savanyitjuk. Aminosavak, aminok, peptidek specifikus reagense.

3. brómtimolkék

0,04 g brómtimolkéket 100 ml 0,01 n NaOH-ban oldunk fel. Lipidek specifikus reagense.

4. benzidin

0,5 g benzidint 20 ml jégecetet, 80 ml etanol elegyével oldjuk fel. Terpénaldehidek, flavanoidok, szénhidrátok specifikus reagense.

5. Dragendorff-reagens

12,6 g $/Bi/CO_3/_3$ -t Jg NaJ 25 ml jégecettel készitett oldatában forraljuk 1 percig. 12 órai állás után a kivált Na-acetátot kiszürjük, majd a nyert oldat 20 ml-ét 8 ml etilacetáttal keverjük. 10 ml ilyen törzsoldatot 25 ml jégecettel és 60 ml etilacetáttal keverünk. Alkaloidok specifikus reagense.

6. p-dimetilamino-benzaldehid

1 %-os jégecetes oldatát használjuk. Aromás aminok specifikus reagense.

7. szalicilaldehid

1 %-os benzolos oldata, primér aminok reagense.

8. aluminiumklorid

1 %-os etanolos oldata, flavanoidok specifikus reagense.

9. vanillin

3 g vanillint 100 ml etanolban oldunk fel és 0,5 ml cc. H_2SO_4-val savanyitjuk. Nagy szénatomszámu alkoholok és ketonok kimutatására szolgál /E.Stahl, 1962; K.Randerath, 1962; J.M.Hais, K.Macek, 1961/.

1.1.3. Karbonáttartalom meghatározás

A magrészek karbonáttartalmát a geológusok által használt CO_2 párolgási módszerrel határoztuk meg. Sósavval felszabaditjuk a CO_2-t és a sulycsökkenésből az egyenértéksuly figyelembevételével számoljuk a karbonáttartalmat.

1.2. Eredmények kiértékelése

1.2.1. A Hódmezővásárhely-I. sz. fúrásból származó magminták karbonáttartalma

A karbonát eredményeket a II. táblázat tartalmazza.

II. táblázat

Fúrás	Magrész	Mélység /m/	Karbonáttartalom /%/
Hód	1/3	2050,57-2050,66	27,20
I.	2/1	2290,90-2291,10	20,40
	3/3	2386,44-2386,65	20,40
	4/1	2501,62-2501,68	26,10
	7/1	2700,35-2700,55	23,80
	7/1	2700,85-2701,04	14,70
	8/2	2759,17-2759,40	20,40
	9/6	2886,95-2887,65	27,20
	10/5	2954,17-2954,27	13,90
	11/5	3056,70-3057,30	20,40
	13/1	3182,20-3182,60	19,30
	14/6	3272,80-3273,00	22,70
	15/2	3330,00-3330,15	26,10
	16/2	3437,30-3438,30	23,80
	18/3	3531,63-3531,81	25,00
	19/1	3584,50-3584,80	26,10
	20/6	3690,55-3690,60	20,40
	21/1	3810,90-3811,00	30,30
	25/3	4118,30-4118,40	45,40

Attila József Tudományegyetem Könyvtára SZEGED

Fúrás	Magrész	Mélység /m/	Karbonáttartalom /%/
Hód I.	26/1	4200,00-4200,40	28,40
	27/2	4264,65-4264,75	25,00
	28/2	4538,62-4538,78	58,80
	32/1	4888,45-4888,60	31,80
	34/1	5272,72-5272,94	65,80
	35/1	5174,18-5174,32	79,60
	36/2	5252,52-5252,68	72,60
	36/2	5255,71-5255,89	49,50
	37/3	5311,39-5311,43	73,80
	38/1	5407,30-5407,45	80,60
	40/7	5483,43-5483,60	68,10
	43/12	5660,64-5660,80	20,40
	44/7	5732,11-5732,11	41,70
	45/7	5810,90-5811,08	43,60

A magminták karbonáttartalma és bitumen tartalma között nincs direkt összefüggés.

V.E.Robinson és G.U.Dinnin olajpalák vizsgálatánál azt tapasztalták, hogy a bitumenkoefficiens, a C_{org} és a karbonáttartalom között törvényszerü kapcsolat nem fedezhető fel /V.E.Robinson, G.U. Dinnin, 1970/.

1.2.2. Extrahálható szerves anyag tartalom kvalitativ vizsgálata

1.2.2.1. Szerves oldószerekben oldható szerves anyag vizsgálata

A benzol:aceton:metanol 70:15:15 arányu elegyével extrahálható organikus anyag minőségi vizsgálatát vékonyrétegkromatográfiával végeztük el. A kromatografáláshoz a szárazanyag 1 %-os acetonos oldatát használtuk fel. Először általános előhivószerrel a szerves anyag jelenlétét állapitottuk meg. Minden minta gazdag, összetett szerves anyag tartalmat mutatott. Az általános előhivás után pedig egy-egy vegyületcsoport jelenlétét, vagy hiányát igyekeztünk bizonyitani. A specifikus reagensek alkalmazásával lipidek, flavanoidok, alkaloidok, aminok,aminosavak kimutatására törekedtünk.

Univerzális előhivószerrel ötféle szerves anyagot sikerült kimutatni. A vizsgálatok paraffinaromás szénhidrogének, a pozitiv vanillin teszt nagy szénatomszámu alkohol és keton jelenlétére utalnak. A mélység függvényében a minták extrahálható szerves anyaga minőségileg közel azonos. Eltérést jelent az 1/3, 2/1, 3/3, 4/1, 7/1 /2700,35-2700,55 m/, 7/1 /2700,85-2701,04 m/, 8/2, 9/6, 10/5, 11/5 magminták-

nál jelentkező pozitiv ninhidrin teszt. A ninhidrin aminosavak és peptidek kimutatására szolgál.

Az aminosavak az üledékekben szabad és kötött formában fordulnak elő. A kötött aminosavakat csak savas vagy lugos hidrolizis után extrahálhatjuk. A szabad aminosav felhalmozódás szoros összefüggésben van a mikrobiológiai aktivitással. Üledékekben a mélység növekedésével csökken a mikrobiológiai aktivitás, ezzel együtt csökken a szabad aminosav tartalom is.

1.2.2.2. Alkáliákban oldható szerves anyag vizsgálata

A huminsavak a kőzetek azon szerves frakcióját jelentik, amely lugban oldódik és lugos oldatából savakkal kicsapható. A természetes huminsavak a talajon kivül előfordulnak a tavak iszapjában, barnaszenekben, a tőzegben mint a növényi szervezetek elszenesedési folyamatának közbülső termékei.

Az élő szervezetek posztmortális szerves anyagai a talaj szervetlen komponenseivel kölcsönhatásban bonyolult kémiai és biokémiai folyamatok révén humifikálódnak. A legfőbb kiindulási anyagokként a szénhidrátokat, a belőlük képződött fenolokat, flavanoidokat, továbbá a lignint lehet tekinteni. Az egyik felfogás szerint az esővizzel

kilugozott fenolok bizonyos kémiai körülmények között heteropolimerizációt szenvednek, továbbá baktériumok és gombák közreműködésével fenol-kinon-protein kondenzáció játszódik le. Egy másik elmélet szerint a huminsavak oldható foszfátkomplex alakjában már az elhalt sejtben megjelennek a sejtfal lebomlását követő, fenolkopolimerizáció termékeként /Boromisszáné, 1972/.

A huminsavak a tőzegtől a szenek felé jelentik az átmenetet. Képződésüket elsősorban a mikrobiológiai aktivitás befolyásolja. Az idősebb üledékekben az öregedési folyamat során a huminsavak oldhatósága csökken, illetve a ligninnel és a cellulózzal oldhatatlan terméket alkotnak.

A huminsavak izolálásának lényege: a talaj vagy a kőzet komponenseivel kialakult kémiai kapcsolatok - elsősorban a kovasav anhidridek, észterek, komplex kötéseinek - megbontása. E célra általában alkáli-hidroxid vagy pirofoszfát oldatokat, esetleg ezt megelőzően sósavas vagy hidrogén-fluoridos kezelést alkalmaznak. A lugos extrakcióval nyert kolloid oldatból ásványi savak hatására a huminsav csapadék alakjában kicsapódik /Boromisszáné, 1972; G.Cauwet, F.Gadel, 1970/.

A huminsavak izolálását a bitumen-A, savas kezelés és a bitumen-C eltávolitása után végezzük 1 n NaOH-oldattal. Az 1 n HCl-val kicsapódó huminsavakat szürés, mosás, száritás után mérjük. A Hód-I. 1/3, 0,155 %, 3/3 0,216 %, a 4/1 0,44 % huminsavat tartalmazott. Ezenkivül még a 12/1, 13/1, 19/1, 26/1, 27/2, 32/1, 34/1 és 43/12 magrésznél kis mennyiségü csapadék kiválását észleltük. Azok a minták, amelyekben a huminsav izolálás pozitiv eredményt mutatott általában nagyobb mennyiségü szenesedett növénymaradványt tartalmazott.

1.2.3. A diszpergált, oldható szerves anyagtartalom kvantitativ vizsgálata

A bitumentartalmat háromféle oldószerrel illetve oldószereleggyel vontuk ki:

1. A kőzet előzetes savas kezelése nélkül benzol:aceton:metanol 70:15:15 arányu elegyével /BAM/.

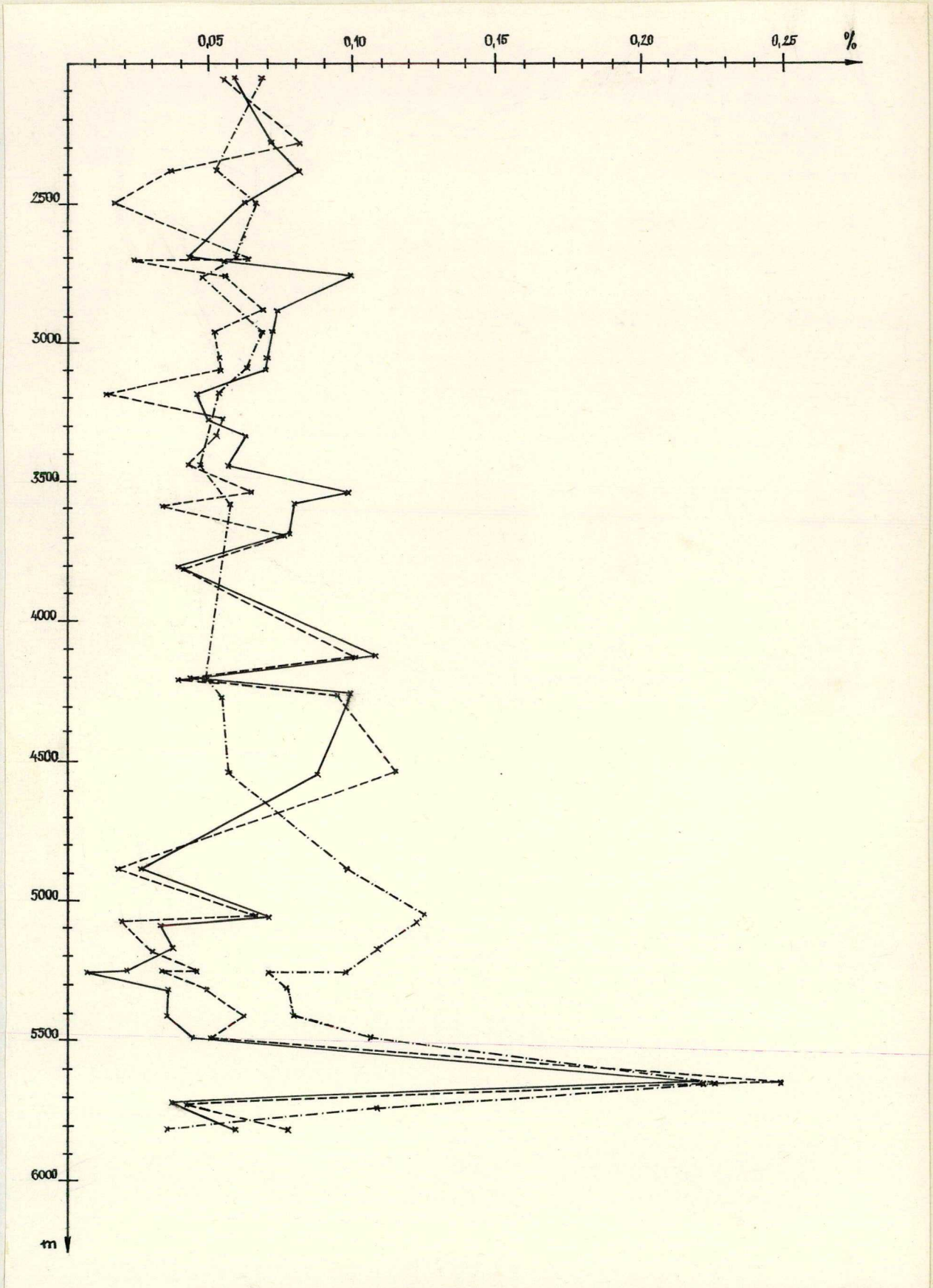
2. A kőzet előzetes savas feltárása nélkül kloroformmal. Igy kaptuk a bitumen-A-t.

3. A kloroformmal történő extrahálás és savas feltárás után benzol:etanol 8:2 arányu elegyével a bitumen-C-t kaptuk.

Az extraktumok %-os mennyiségét a III. táblázat tartalmazza.

A benzol-aceton-metanolos extraktum a bitumen-A, és bitumen-C %-os mennyiségét a mélység függvényében ábrázoltuk /2. ábra/. A benzol-aceton-metanolos extraktum mennyiségének és a bitumen-A értékének összehasonlításakor megfigyelhető, hogy keverék oldószerrel, többnyire nagyobb vagy azonos mennyiségü szerves anyag extrahálható ki, kivételt képez a 28/2 4538,32-4538,78 m-ből származó magminta, amely kiemelkedően magas bitumen-A értéket mutat. Ezt a tényt az extrahálószerek polaritásbeli különbségével magyarázhatjuk. 5200 m körül, pedig ez a tendencia ellenkező értelmü lesz /A bitumen-A értéke nagyobb, mint a benzol-aceton-metanolos extraktumé/. Ez a változás esetleg ez erősebben sós vizi környezet megjelenésével magyarázható. A szénhidrogén tartalom megnövekszik és a kisebb polaritásu oldószerrel nagyobb mennyiségü szerves anyag extrahálható ki.

A szénhidrogén telepek képződéséhez általában 1-2 millió év szükséges, legalább 600-700 m üledék takaró alatt.



2. ábra

_____: BAM ----: Bitumen-A. -.-.-: Bitumen-C

III. táblázat. A Hód-1. sz. furás magmintáinak különböző oldószerekkel történő extrahálásának eredménye

Magrész /m/	Benzol-aceton-metanol /70:15:15/ /%/	Kloroform /%/	Benzol-etanol /8:2/ /%/	Magjegyzés
1/3 2050,57-2050,66	0,059	0,056	0,069	Felsőpannon agyagmárga
2/1 2290,90-2291,10	0,072	0,082		Felsőpannon agyagmárga
3/3 2386,44-2386,65	0,082	0,037	0,053	Felsőpannon agyagmárga
4/1 2501,62-2501,68	0,063	0,017	0,067	Alsópannon finom aleurit
7/1 I 2700,35-2700,55	0,043	0,064		Alsópannon finom aleurit

Magrész /m/	Benzol-aceton-metanol /70:15:15/ /%/	Kloroform /%/	Benzol-aceton /8:2/ /%/	Megjegyzés
7/1 II 2700,85-2701,04	0,055	0,024	0,059	Alsópannon finom aleurit
8/2 2759,17-2759,40	0,100	0,056	0,048	Alsópannon agyagmárga
9/6 2886,95-2887,65	0,075	0,070		Alsópannon agyagmárga
10/5 2954,17-2954,27	0,072	0,052	0,069	Alsópannon finom aleurit
11/5 3056,70-3057,30	0,070	0,054		Alsópannon agyagmárga
12/1 3098,00-3099,00	0,069	0,054	0,064	Alsópannon agyagmárga
13/1 3182,20-3182,60	0,046	0,014	0,053	Alsópannon agyagmárga

Magrész /m/	Benzol-aceton-metanol /70:15:15/ /%/	Kloroform /%/	Benzol-etanol /8:2/ /%/	Megjegyzés
14/6 3272,80-3273,00	0,050	0,055		Alsópannon agyagmárga
15/2 3330,00-3330,15	0,063	0,052		Alsópannon agyagmárga
16/2 3437,30-3438,30	0,057	0,043	0,046	Alsópannon agyagmárga
18/3 3531,63-3531,81	0,099	0,065		Alsópannon finom aleurit
19/1 3584,50-3584,80	0,080	0,034	0,058	Alsópannon agyagmárga
20/6 3690,55-3690,60	0,078	0,078		Alsópannon agyagmárga
21/1 3810,90-3811,00	0,039	0,040		Alsópannon finom aleurit
25/3 4118,30-4118,40	0,108	0,101		Alsópannon márga

Magrész /m/	Benzol-aceton-metanol /70:15:15/ /%/	Kloroform /%/	Benzol-etanol /8:2/	Megjegyzés
26/1 4200,00-4200,40	0,044	0,040	0,049	Alsópannon finom aleurit
27/2 4264,65-4264,75	0,099	0,095	0,055	Alsópannon finom aleurit
28/2 4538,32-4538,78	0,088	0,115	0,057	Alsópannon márga
32/1 4888,45-4888,60	0,026	0,018	0,098	Alsópannon aleurit
33/5 5054,51-5054,60	0,070	0,067	0,125	Alsópannon agyagmárga
34/1 5072,72-5072,94	0,033	0,019	0,122	Alsópannon mészmárga
35/1 5174,15-5174,32	0,037	0,031	0,109	Miocén mészmárga
36/2 I. 5252,52-5252,68	0,021	0,046	0,097	Miocén mészmárga

Magrész /m/	Benzol-aceton-metanol /70:15:15/ /%/	Kloroform /%/	Benzol-etanol /8:2/ /%/	Megjegyzés
36/2 II 5255,71-5255,89	0,008	0,033	0,071	Miocén márga
37/3 5311,39-5311,43	0,036	0,049	0,077	Miocén mészmárga
38/1 5407,30-5407,45	0,035	0,062	0,079	Miocén mészmárga
40/7 5483,43-5483,60	0,045	0,051	0,106	Miocén mészmárga
43/12 5660,64-5660,80	0,223	0,249	0,225	Miocén agyagmárga
44/7 5732,11-5732,28	0,039	0,040	0,109	Miocén márga
45/7 5810,90-5811,08	0,060	0,078	0,035	Miocén márga

A szerves anyag tartalmu kőzetek mélybe süllyedve ismét mobilis szénhidrogének forrásaivá válhatnak. Ez fokozhatja a szénhidrogén felhalmozódások növekedését bizonyos mélységhatárig /V.Dank, 1970/.

A benzol-aceton-metanolos extraktum mennyisége öt kiugróan magas értéket mutat. Az első csucs a 8/2 magrésznél 2759,15-2759,40 m-ben tapasztalható, 0,10 %; a második 18/3 3531,63 - 3531,81 m-nél 0,099 %; a harmadik 25/3 4118,30 - 4118,40 m-nél 0,108 %; a negyedik 27/2 4264,65- 4264,75 m-nél 0,099 %; az ötödik 43/12 5660,64- 5660,80 m-nél 0,223 %. A bitumen-A értéke viszont csak a 25/3 4118,30-4118,40 m-nél és 43/12 5660,64- 5660,80 m-nél mutatja a 0,101 %, illetve a 0,249 % maximumot.

A bitumen-C értéke 0,05-0,07 % között ingadozik 4700 m-ig, a nagyobb mélységekben pedig 0,07 % fölött van, 33/5 5054,51-5054,60 m-nél 0,125 %, valamint 43/12 5660,64-5660,80 m-nél 0,225 % maximális értéket mutat.

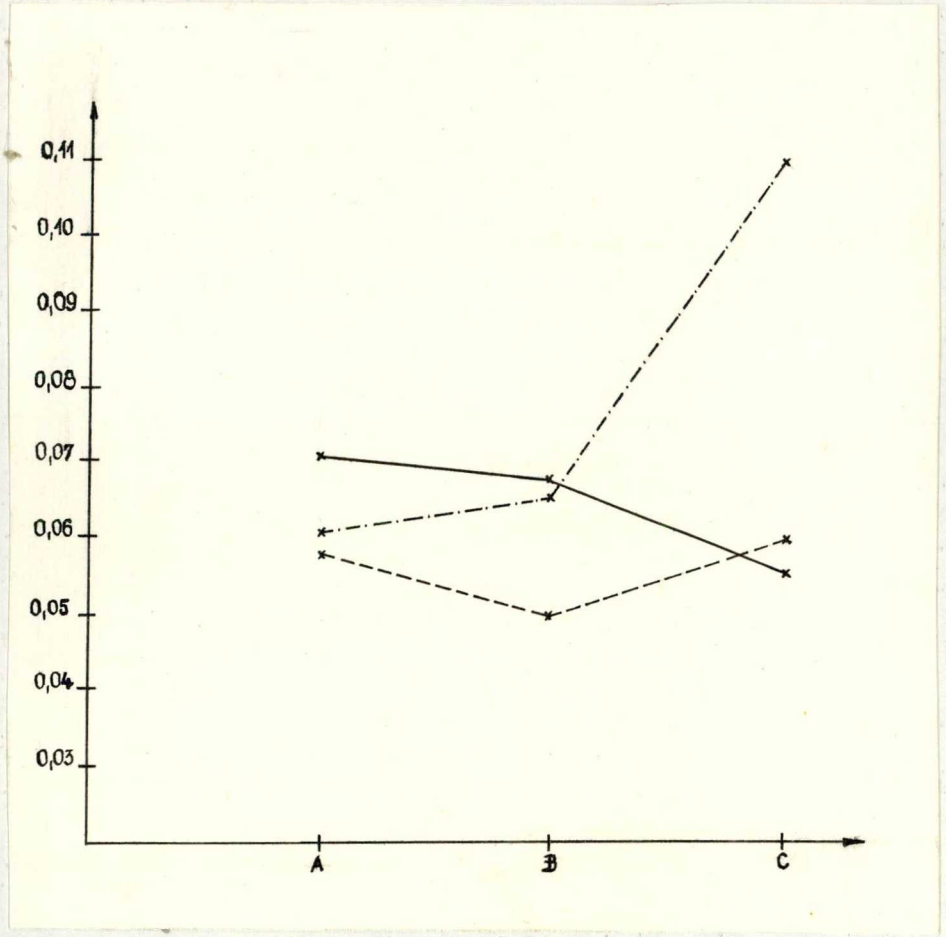
A bitumen-C értékének ez a változása valószinüen kapcsolatba hozható az agyagásványok meg-

változásával - ami a miocén felé haladva fokozatosan következik be és nem ugrásszerüen. Ez a fokozatosság feltehetően a folyamatos üledékképződés következménye. Viczián István a dorozsmai területen az agyagásvány vizsgálatok során azt tapasztalta, hogy ott 3000-3300 m körül megváltoznak az agyagásványok, ez a mélység egyben az alsópannon-miocén határ is volt /Szóbeli megbeszélés/.

Ha a kiextrahált szerves anyag %-os mennyiségét földtani időszakok függvényében vizsgáljuk, akkor a következőket találjuk: /3.ábra/ /IV. táblázat/

IV. táblázat. Az oldható szerves anyag mennyiségének változása földtani korok szerint

Kor	Bitumen-A	Bitumen-C	BAM
Felső-pannoniai	0,098 %	0,061 %	0,071 %
Alsó-pannóniai	0,050 %	0,066 %	0,068 %
Miocén	0,060 %	0,110 %	0,056 %



3. ábra

——— : BAM
- . -: Bitumen-C
-----: Bitumen-A

A : felső-pannóniai
B : alsó-pannóniai
C : miocén

A bitumen-A értéke az alsó-pannóniai mintákban csökken, majd a miocénben növekszik. A benzol:aceton:me-

tanolos extraktum mennyisége csökken a miocén felé haladva. A miocénben mutatkozó különbség a két extraktum között, már a mélység függésnél emlitett, erősebben sósvizi környezet megjelenésével magyarázható.

Jeremenko szerint a kloroformos oldható szerves anyag, a redukált bitumen mennyisége a korral bizonyos ingadozással növekszik /R.Meinhold, 1965/. A bitumen-C mennyisége a korral nő. A bitumen-C mennyiségének változása, a már emlitett agyagásvány változásokkal hozható összefüggésbe.

J.Rózsavölgyi és Cs.Sajgó a Szendrői-, Upponyi-, Bükk- és Mecsek-hegységből származó kőzetek benzol-etanolos /1:1/ extraktumát vizsgálták. Az extraktumok kortól való függésére a következőket találták: devon koru kőzetnél 0,011 %, a karbon koruak 0,022 %-t mutattak, a permben 0,017 %, a triász koru kőzeteknél pedig 0,019 % /J. Rózsavölgyi, Cs.Sajgó, 1971/.

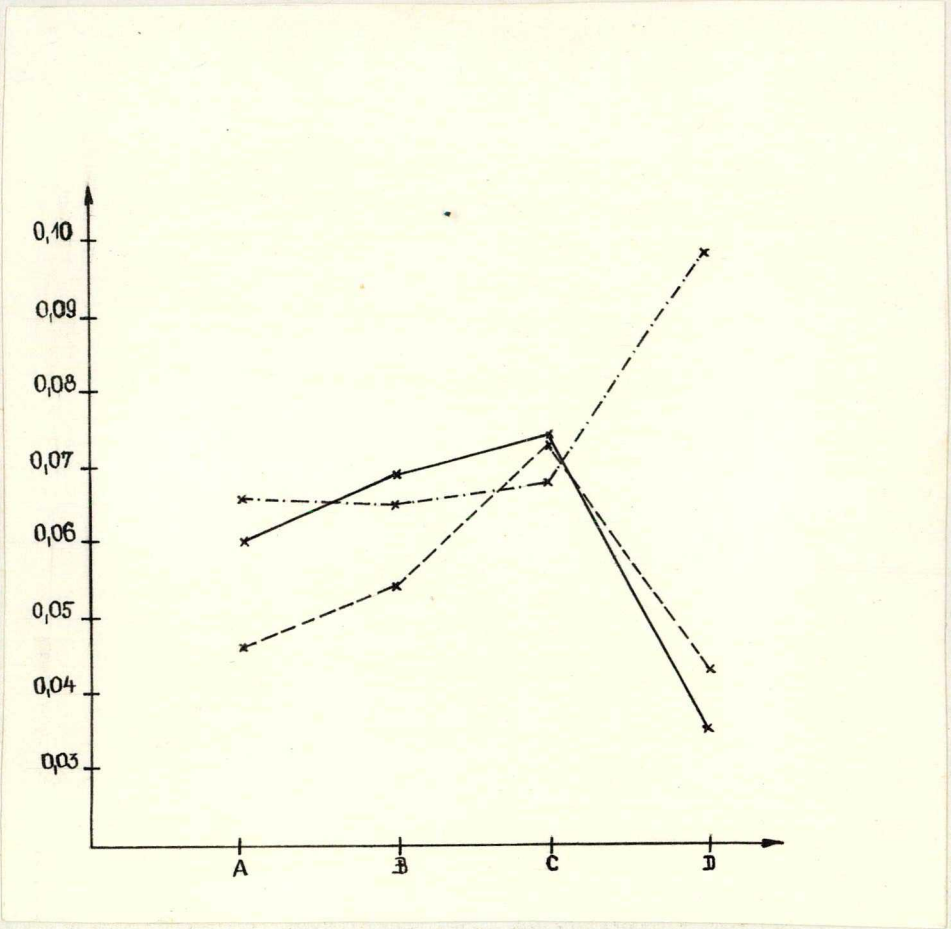
A különböző oldószerekkel extrahálható szerves anyag mennyisége kőzettipusonként is változik.

V. táblázat. Az extrahálható organikus anyag mennyiségének változása kőzettipusok szerint

Kőzettipus	Bitumen-A	Bitumen-C	BAM
Finom aleurit	0,046 %	0,066 %	0,060 %
Agyagmárga	0,054 %	0,065 %	0,069 %
Márga	0,073 %	0,068 %	0,074 %
Mészmárga	0,043 %	0,098 %	0,035 %

/ Az átlag értékek számitásánál az extrém nagy és extrém kis értékeket kihagytuk/.

A különböző oldószerekkel ill. oldószer eleggyel extrahálható bitumen tartalom kőzettipusok szerint változását vizsgálva megfigyelhetjük, hogy a finom aleurit-agyagmárga-tipusu kőzetek extrahálható szerves anyag tartalma nem nagyon különbözik. A bitumen-A és a BAM extraktum esetében finom aleurit - agyagmárga - márga sorrendben növekszik a bitumen tartalom a mészmárgáké pedig csökken. A BAM extraktum értékek a mészmárgák kivételével magasabbak, mint a bitumen-A értékek. A mészmárgáknál tapasztalható eltérés az erősebben sós vizi környezet megjelenésével magyaráható.



4. ábra

A: finom aleurit

B: agyagmárga

C: márga

D: mészmárga

———: BAM

-.-.-: Bitumen-C

- - - - -: Bitumen-A

A bitumen-A és a bitumen-C mennyisége a márga tipusu kőzeteknél közel azonos, a finom aleuritnál és az agyagmárgánál az eltérés az agyagfrakció nagyobb mennyiségével, az intenzivebb adszorpcióval

magyarázható /a márgákhoz viszonyitva/. A mészmárgáknál feltünő különbség tapasztalható, ami inkább a kor és az agyagásványokban bekövetkező változás hatása lehet, mint a kőzettipusé /Mivel a mészmárgák miocén koruak/. A bitumen-tartalom alakulását szerintünk a földtani kor, a diagenetikus változások, az eltemetődés mélysége, a felhalmozódás körülményei jobban befolyásolják, mint a kőzettipus. Az agyagmárgák magasabb bitumen tartalommal birnak, mint a mészmárgák. Erre vonatkozóan az irodalomban is találhatók adatok.

Az előbb emlitett szerzők, J.Rózsavölgyi, Cs.Sajgó által vizsgált kőzetek mészkő, agyagos mészkő, agyagpala tipusuak voltak. A mészkövek 0,017 % benzol-etanol bitumen tartalmat mutattak, az agyagos mészkővek 0,026 %, az agyagpalák pedig 0,19 %-t. Itt is az agyagmárgáknak nagyobb a bitumen tartalma.

V.Vycev és O.Matecva a Balkán-hegységből származó magminták vizsgálatánál szintén azt tapasztalták, hogy a kloroform és az alkohol-benzol bitumenek mennyisége a mésztartalmu agyagos kőzetekben nagyobb, mint a mészkövekben és dolomitokban / V. Vycev, O.Matecva, 1968/.

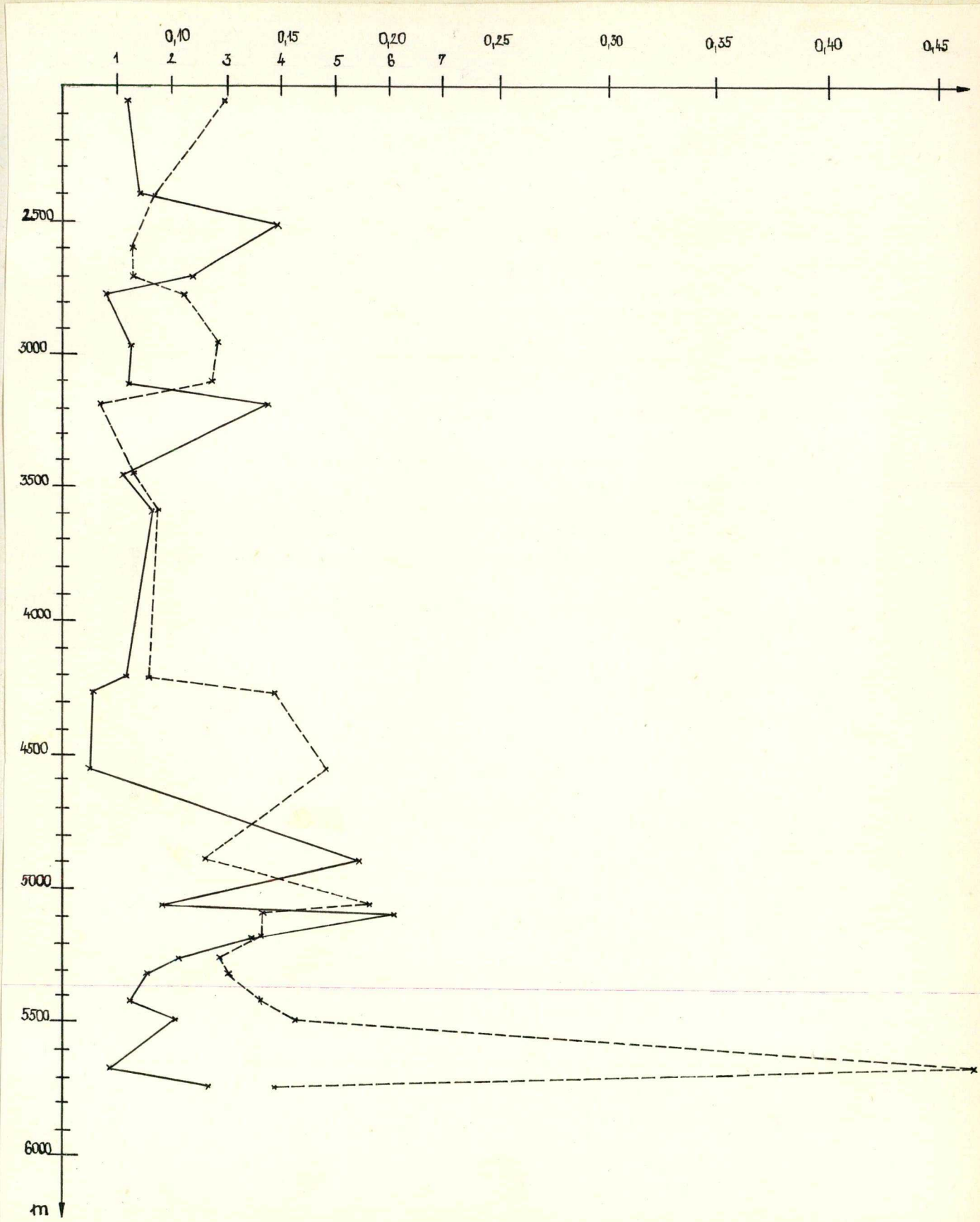
A bitumen-C/bitumen-A hányados értéke esetleg felvilágositást adhat a primér és szekunder bitumen jelenlétére. Magyarázata az lehetne, hogy azok az organikus anyagok, amelyek együtt ülepedtek az ásványos komponensekkel erősebben adszorbeálódhatnak, ezen szerves anyagok és az agyagásványok között erősebb kapcsolat alakulhatott ki, mint a migráló szerves anyag esetében. A migráló szerves anyag csak a még fennmaradó aktiv centrumokhoz kötődhet. Ebből következik az, hogy primér bitumen esetén a hányados 1-nél nagyobb, mig szekunder bitumennél 1-nél kisebb. Ehhez kapcsolódik még a bitumen tartalom változása. Ahonnan a szerves anyag elmigrált ott csökken és ahová migrált ott növekszik a bitumen tartalom. A bitumen-C/bitumen-A értékeket a VI. táblázat tartalmazza és a mélység függvényében ábrázolva az 5. ábrán látható. A bitumen-C/bitumen-A hányados mellett ábrázoltuk a bitumen-A+bitumen-C értéket, tehát az összes bitumen mennyiségét. Ezen adatok alapján 2700-2800 m, 4200-4600 m, 5660 m körül egy-egy migrációs zóna tételezhető fel, amit az összes bitumen mennyiség megemelkedése is tükröz. A bitumen-C/bitumen-A hányados értékének alakulása 2500 m-nél, 3200 m-nél és 4850-5150 m-nél primér bitumen

jelenlétére utalhat, amit az összes bitumen tartalom csökkenése is követ. J.Lehman, G.Hünerbein, J.Lück a bituminológiai kiértékelésnél a savas és a neutrális bitumen közötti viszonyt használták fel a primér és szekunder bitumen elkülönitésére, szerintük, ha a hányados 1-nél kisebb, akkor szekunder bitumen van jelen /J. Lehman, G.Hünerbein, J.Lück, 1967/.

VI. táblázat. A bitumen-C/bitumen-A hányados értéke és az összes bitumen mennyiség

	Magrész Mélység	Bit-C/Bit-A	Bit-A+Bit.-C
1/3	2050,57-2050,66	1,23	0,125
3/3	2386,44-2386,65	1,43	0,090
4/1	2501,62-2501,68	3,94	0,084
7/1 II.	2700,85-2701,04	2,36	0,083
8/2	2759,17-2759,40	0,85	0,104
10/5	2954,17-2954,27	1,30	0,122
12/1	3098,00-3099,00	1,18	0,118

	Magrész Mélység	Bit.C/Bit.A	Bit.A+Bit.C
13/1	3182,20-3182,60	3,78	0,067
16/2	3437,30-3438,30	1,07	0,089
19/1	3584,50-3584,80	1,71	0,092
26/1	4200,00-4200,40	1,23	0,089
27/2	4264,65-4264,75	0,58	0,148
28/2	4538,62-4538,78	0,50	0,172
32/1	4888,45-4888,60	5,44	0,116
33/5	5054,51-5054,60	1,86	0,192
34/1	5072,72-5072,94	6,10	0,142
35/1	5174,15-5174,32	3,51	0,140
36/2 I.	5252,52-5252,68	2,11	0,143
36/2 II.	5255,71-5255,89	2,15	0,104
37/3	5311,39-5311,43	1,57	0,126
38/1	5407,30-5407,45	1,27	0,141
40/7	5483,43-5483,60	2,08	0,157
43/12	5660,64-5660,80	0,90	0,474
44/7	5732,11-5732,28	2,73	0,149



5. ábra

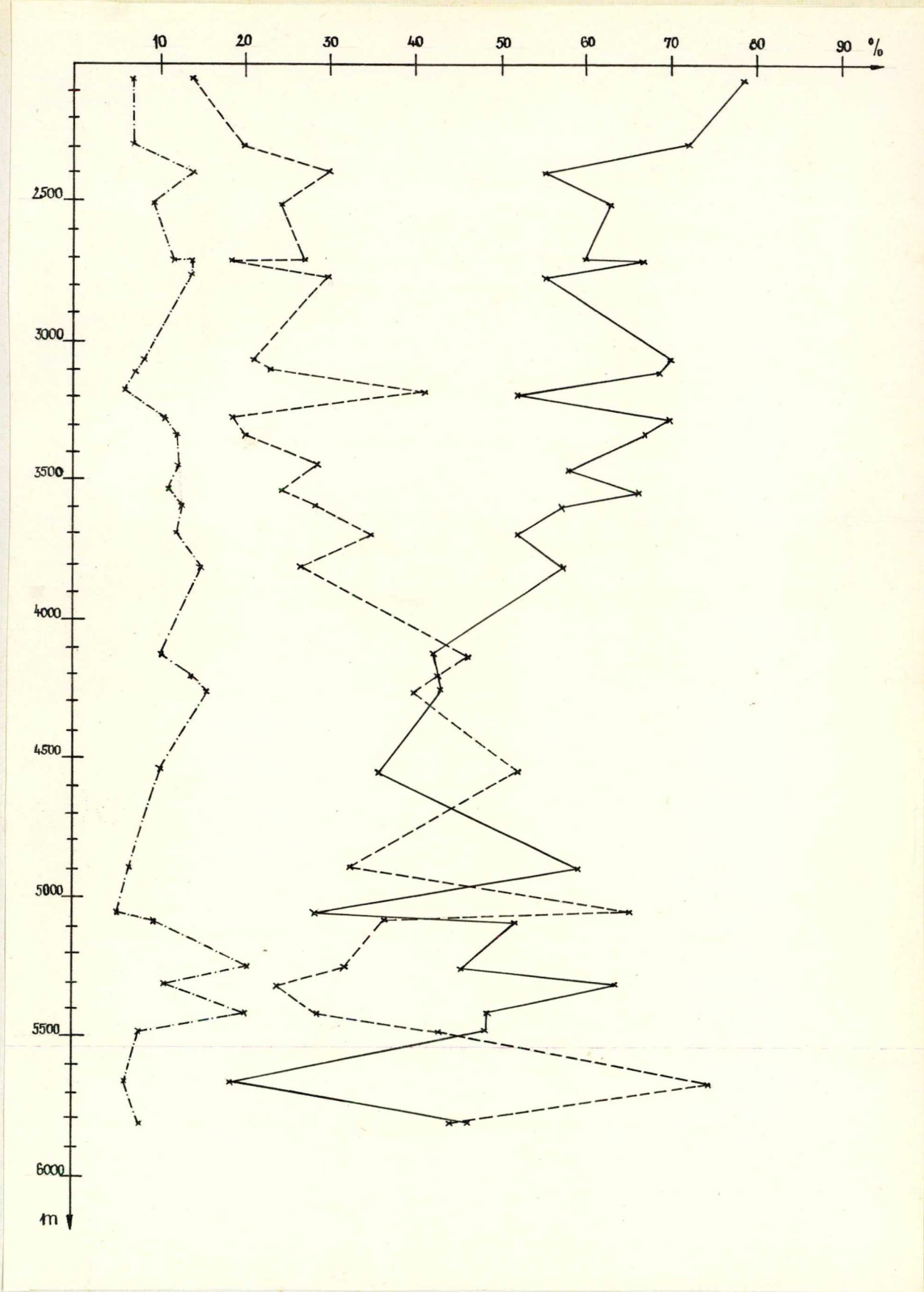
___: Bitumen-C/Bitumen-A, ----: Bitumen-C+Bitumen-A

A bitumen-A-t és a benzol-aceton-metanolos extraktumot három frakcióra bontottuk oszlopkromatográfiával. Az első frakcó tartalmazza a paraffin szénhidrogéneket, a második frakció a neutrális gyantákat, a harmadik frakció a savas gyantákat. Az eluátumok mennyiségét az oszlopra felvitt anyag százalékában fejeztük ki. A felvitt anyag 94-97 %-t sikerült eluálni. Az oszlopon fennmaradó legpolárosabb anyagokat a savas gyantákhoz soroltuk. A frakciók százalékos mennyiségét a VII. táblázat tartalmazza.

A három frakció százalékos mennyiségét a mélység függvényében ábrázoltuk / BAM extraktum frakcióit a 6. ábrán, a bitumen-A frakcióit a 7. ábrán láthatjuk/. A II., a benzolos frakció mennyisége a mélységgel csak kismértékü változást mutat és nagysága csaknem azonos a bitumen-A-nál és benzol-aceton-metanolos extraktumnál. Az I. és III., tehát a paraffin és a savas gyantás frakció %-os mennyisége egymással ellentétesen változik, mind a benzol-aceton-metanolos extraktumnál, mind a bitumen-A-nál. A bitumen-A és a benzol-aceton-metanolos extraktum azonos frakcióit összehasonlitva azt figyelhetjük meg, hogy kloroformos extrakcióval általában nagyobb mennyiségü szénhidrogént sikerült kivonni, tehát a bitumen-A-ban általában megnövekszik az I. frakció mennyisége a III. frakció rovására.

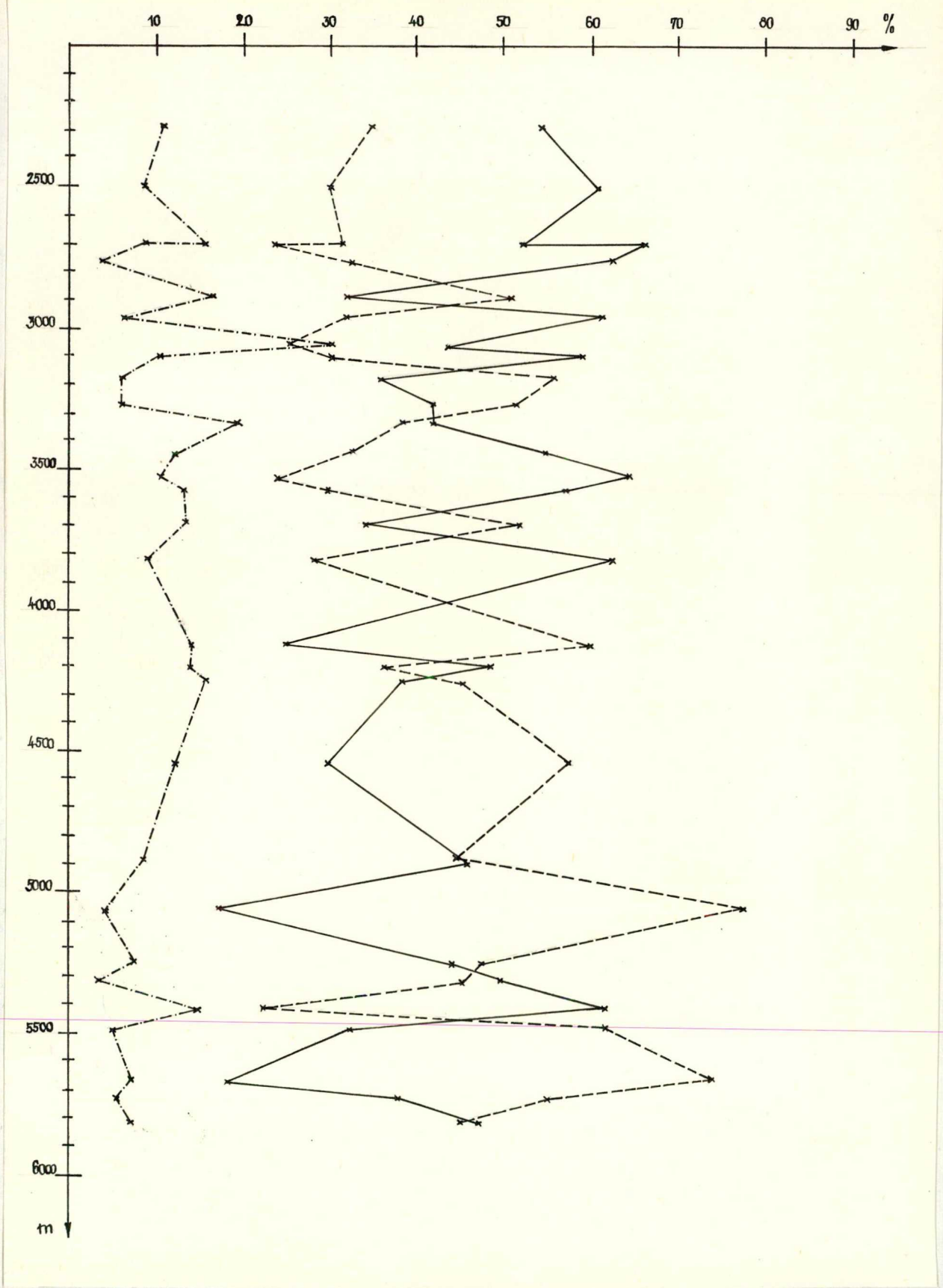
Smith recens üledékekben paraffin, naftén és aromás szénhidrogéneket talált /D.H. Welte, 1970/. Ezeknek az összetevőknek a molekulasuly eloszlását vizsgálta. A 2-14 C- atomszámu alkotóelemek hiányoztak, noha ezek a kőolajokban nagy mennyiségben vannak meg. Sokolov, Erdman, Dunten és Hunt recens üledékek alacsony molekuláju paraffin és naftén szénhidrogéneit hasonlitotta össze öt különböző területről származó fosszilis üledékek szénhidrogéneivel /D.H.Welte, 1970/. A recens minták C_4 - C_8 tartományban nem tartalmaznak szénhidrogéneket, az összes fosszilis próba ezzel szemben számos kőolajhoz hasonló, paraffines és nafténes molekula összetevőt tartalmazott. Ebből azt a következtetést vonták le, hogy a könnyen illó telitett szénhidrogének az idők folyamán a fosszilis üledékekben alakultak ki /D.H.Welte, 1970/.

A JATE Szerves Kémiai Tanszékén végzett vizsgálatok szerint a kromatográfiás frakciók infravörös spektrumai hosszabb szénláncu szénhidrogének jelenlétét igazolták. A bitumen-A frakcióban aromás szénhidrogének hiányát mutatja az infravörös spektrum. Csak a benzol-aceton-metanolos extraktum II. frakciójában található aromás vegyület.



6. ábra

----: I. frakció, -.-: II. frakció ___: III.frakció



7. ábra

---: I. frakció, -.-: II. frakció. ___: III. frakció

VII. táblázat. A Hód-I. sz. furás magmintái bitumen-A és BAM extraktumának kromatografálás eredményei

Magrész	Benzol-aceton-metanolos extraktum	Kloroformos extraktum
1/3	I. 14,03 %	-
	II. 7,21 %	-
2050,57-2050,66	III. 78,76 %	-
2/1	I. 20,34 %	35,00 %
	II. 7,18 %	10,67 %
2290,90-2291,10	III. 72,48 %	54,33 %
3/3	I. 30,09 %	-
	II. 14,38 %	-
2386,44-2386,55	III. 55,53 %	-
4/1	I. 25,32 %	30,36 %
	II. 9,76 %	8,90 %
2501,62-2501,68	III. 64,92 %	60,74 %
7/1 I.	I. 27,58 %	31,78 %
	II. 12,20 %	15,68 %
2700,35-2700,55	III. 60,22 %	52,54 %
7/2 II.	I. 18,83 %	24,63 %
	II. 14,45 %	8,95 %
2700,85-2701,04	III. 66,72 %	66,42 %
8/2	I. 30,25 %	32,69 %
	II. 14,22 %	4,74 %
2759,17-2759,40	III. 55,53 %	62,57 %
9/6	I. -	51,19 %
	II. -	16,67 %
2886,95-2887,65	III. -	32,14 %

Magrész		Benzol-aceton-metanolos extraktum	Kloroformos extraktum
10/5	I.	-	32,00 %
	II.	-	6,46 %
2954,17-2954,27	III.	-	61,54 %
11/5	I.	21,42 %	25,53 %
	II.	8,58 %	30,85 %
3056,70-3070,30	III.	70,00 %	43,62 %
12/1	I.	23,31 %	30,32 %
	II.	7,57 %	10,56 %
3098,00-3099,00	III.	69,12 %	59,12 %
13/1	I.	41,49 %	57,83 %
	II.	6,27 %	6,10 %
3182,20-3182,60	III.	52,24 %	36,07 %
14/6	I.	18,82 %	51,56 %
	II.	11,22 %	6,25 %
3272,80-3273,00	III.	69,96 %	42,19 %
15/2	I.	20,51 %	38,40 %
	II.	12,92 %	19,60 %
3330,00-3330,15	III.	66,57 %	42,00 %
16/2	I.	29,04 %	32,87 %
	II.	12,68 %	12,24 %
3437,30-3438,30	III.	58,28 %	54,89 %
18/3	I.	25,03 %	24,20 %
	II.	11,68 %	10,83 %
3531,63-3531,81	III.	63,29 %	64,97 %

Magrész	Benzol-aceton-metanolos extraktum	Kloroformos extraktum
19/1	I. 29,33 %	29,65 %
	II. 13,14 %	13,21 %
3584,50-3584,80	III. 57,53 %	57,14 %
20/6	I. 35,22 %	52,05 %
	II. 12,53 %	13,36 %
3690,55-3690,60	III. 52,25 %	34,59 %
21/1	I. 26,87 %	28,57 %
	II. 15,42 %	8,73 %
3810,90-3811,00	III. 57,71 %	62,70 %
25/3	I. 46,74 %	60,00 %
	II. 10,54 %	14,71 %
4118,30-4118,40	III. 42,79 %	25,29 %
26/1	I. 42,96 %	36,61 %
	II. 14,02 %	14,25 %
4200,00-4200,40	III. 43,02 %	49,14 %
27/2	I. 40,51 %	45,49 %
	II. 15,88 %	15,94 %
4264,65-4264,75	III. 43,61 %	38,57 %
28/2	I. 52,87 %	57,65 %
	II. 10,65 %	12,28 %
4538,32-4838,78	III. 36,48 %	30,07 %
32/1	I. 33,22 %	45,02 %
	II. 7,27 %	8,76 %
4888,45-4888,60	III. 59,51 %	46,22 %
33/5	I. 65,98 %	78,11 %
	II. 5,26 %	4,61 %
5054,51-5054,60	III. 28,76 %	17,28 %

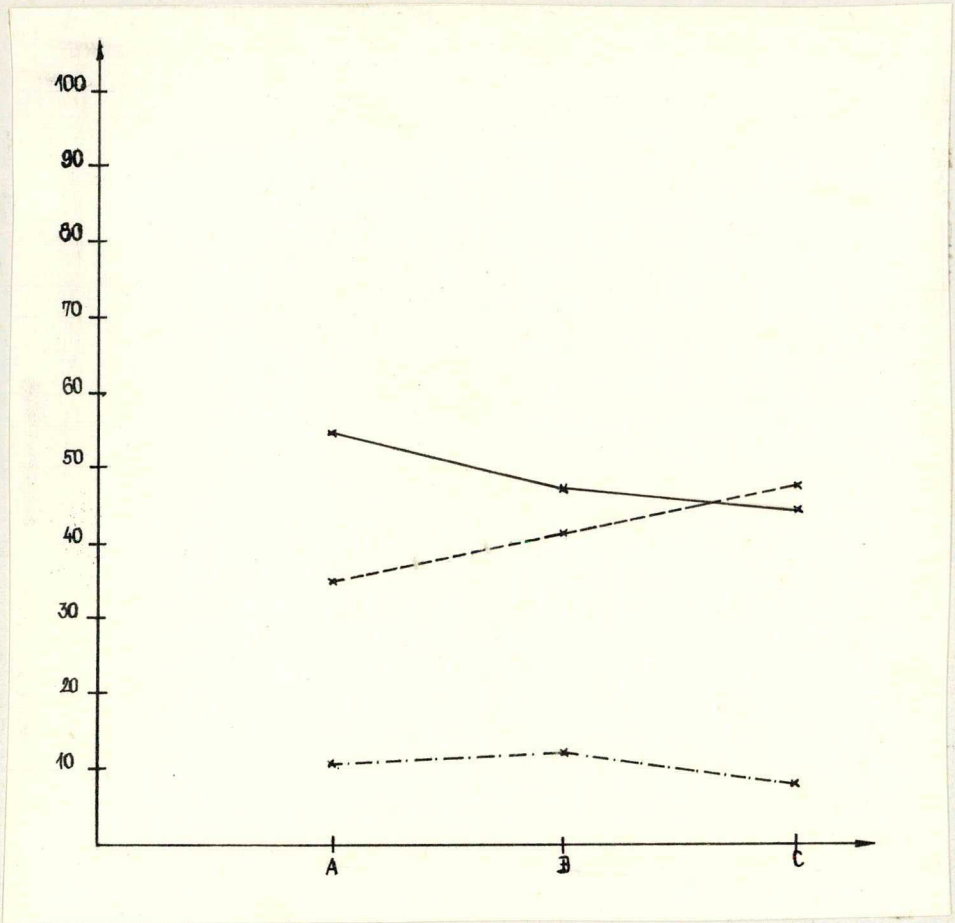
Magrész	Benzol-aceton-metanolos extraktum	Kloroformos extraktum
34/1	I. 37,12 %	-
	II. 10,37 %	-
5052,72-5072,94	III. 52,51 %	-
36/2 I.	I. 32,60 %	47,68 %
	II. 21,54 %	7,76 %
5252,52-5252,68	III. 45,86 %	44,56 %
37/3	I. 24,52 %	46,54 %
	II. 11,24 %	3,56 %
5311,39-5311,43	III. 64,24 %	49,90 %
38/1	I. 29,28 %	22,76 %
	II. 21,82 %	15,25 %
5407,30-5407,45	III. 48,90 %	61,99 %
40/7	I. 43,55 %	62,05 %
	II. 8,14 %	5,07 %
5483,43-5483,60	III. 48,31 %	32,88 %
43/12	I. 74,75 %	74,48 %
	II. 6,53 %	7,25 %
5660,84-5660,80	III. 18,72 %	18,27 %
44/7	I. -	55,59 %
	II. -	5,88 %
5732,11-5732,28	III. -	38,53 %
45/7	I. 44,99 %	45,39 %
	II. 8,39 %	7,10 %
5810,90-5811,08	III. 46,62 %	47,51 %

Néhány esetben megfigyelhető, hogy a paraffin frakció mennyisége emelkedik és 50 %-nál nagyobb értéket is elér. Ez esetleg az üledékképződés fázisában kialakult intenzivebb redukáló közeg létrejöttével magyarázható. Az alsópannonon belül a terület süllyedése szakaszosan játszódott le. Egy-egy lezökkenés alkalmával az oxidációs zóna mélysége 100 m-ekkel változhatott.

A paraffin tartalom a bitumen-A -ban megemelkedik - 9/6 2886,95-2887,65 m-ben 51,19 %; 13/1 3182,60 m-ben 58,92 %; 20/6 3690,55-3690,60 m-ben 52,05 %; 25/3 4118,30-4118,40 m-ben 60,00 %; 28/2 4538,32-4538,78 m-ben 57,65 %; 33/5 5054,51-5054,60 m-ben 78,11 %; 40/7 5483,43-5483,60 m-ben 62,05 %; 43/12 5660,64-5660,80 m-nél 74,48 %.
A benzol-aceton-metanolos extraktumban ez az emelkedés a következőképpen alakul: a 9/6 magrészből nem volt olyan mennyiségü anyag, hogy ezt a kromatografálást is elvégezhettük volna, a 13/1 3182,20-3182,60 m-ben 41,49 %; a 20/6 3690,55 - 3690,66 m-ben 35,22 % / ez az érték önmagában nem tekinthető magasnak, de a környezetéhez képest kiemelkedő/, 25/3 4118,30-4118,40 m-nél 46,64 %; 28/2 4538,32-4538,78 m-ben 52,87 %; 33/5 5454,51-5454,6

65,98 %; 40/7 5483,43-5483,60 m-ben 43,55 %; 43/12 5660,64-5660,80 m-nél 74,75 %. Még ezek közül is kiemelkedik a 33/5 és 40/7 magrész a 70 %-nál magasabb ill. 70 %-hoz közeli I. frakció mennyiséggel. Érdekes, hogy ebben a mélységben /csak a 40/7 magrésznél/ a bitumen-A, a bitumen-C és benzol-aceton-metanolos extraktum maximális értéket mutat /0,22 %/. A JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén végzett Fe^{2+} meghatározások alapján megfigyelhető, hogy, ahol a paraffin tartalom megemelkedik, ott a hasonló minták FeO tartalma is nő /Dél-Alföldi Furások magmintáinak komplex geokémai vizsgálata,1972/.

A kor függvényében vizsgálva a frakciók mennyiségét megfigyelhető, hogy a második frakció mennyisége közel azonos, a paraffin frakció mennyisége a korral növekszik, a savas gyanták mennyisége pedig csökken mind a bitumen-A-nál /8. ábra/, mind a benzol-aceton-metanolos extraktumnál / 9. ábra, VIII. táblázat/. Azzal a különbséggel, hogy a bitumen-A-nál a savas gyanták mennyisége kisebb, mint a benzol-aceton-metanol extraktumnál, az első frakció mennyisége pedig természetszerüen nagyobb.



8. ábra

A: alsó-pannóniai

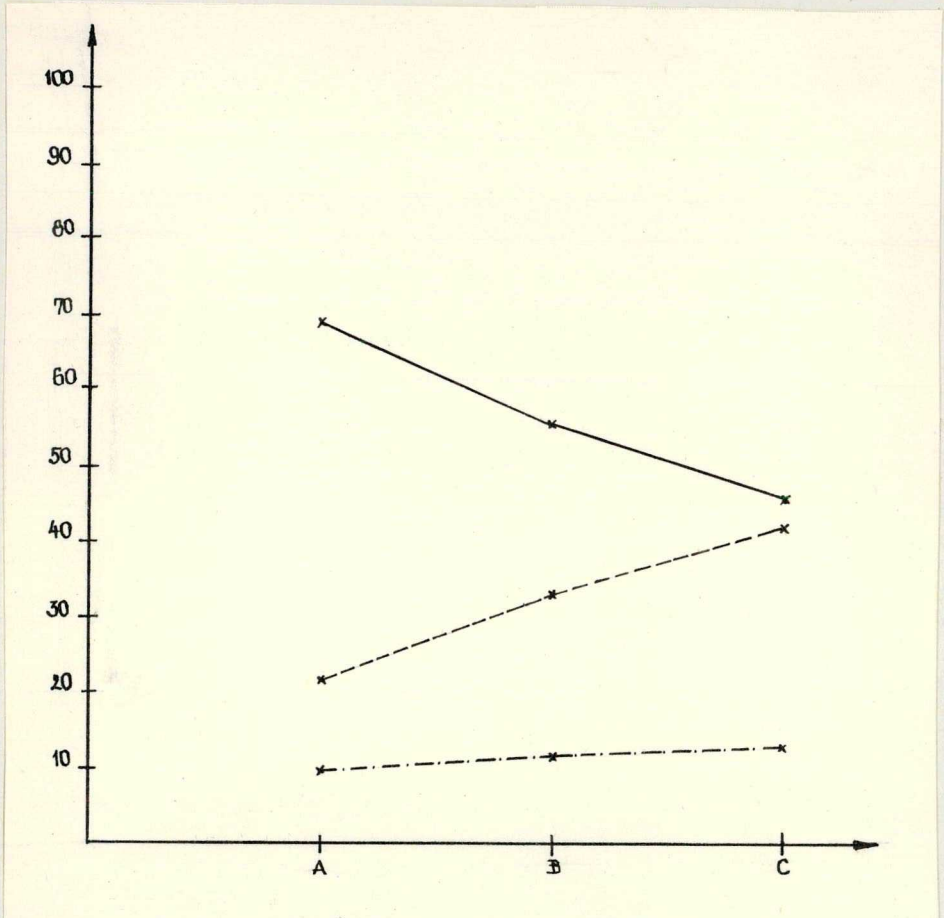
B: felső-pannóniai

C: miocén

------: I. frakció

-.-.-.-.-: II. frakció

_____: III. frakció



9. ábra

A: felső-pannóniai

B: alsó-pannóniai

C: miocén

-----: I. frakció

-.-.-.: II. frakció

_____: III. frakció

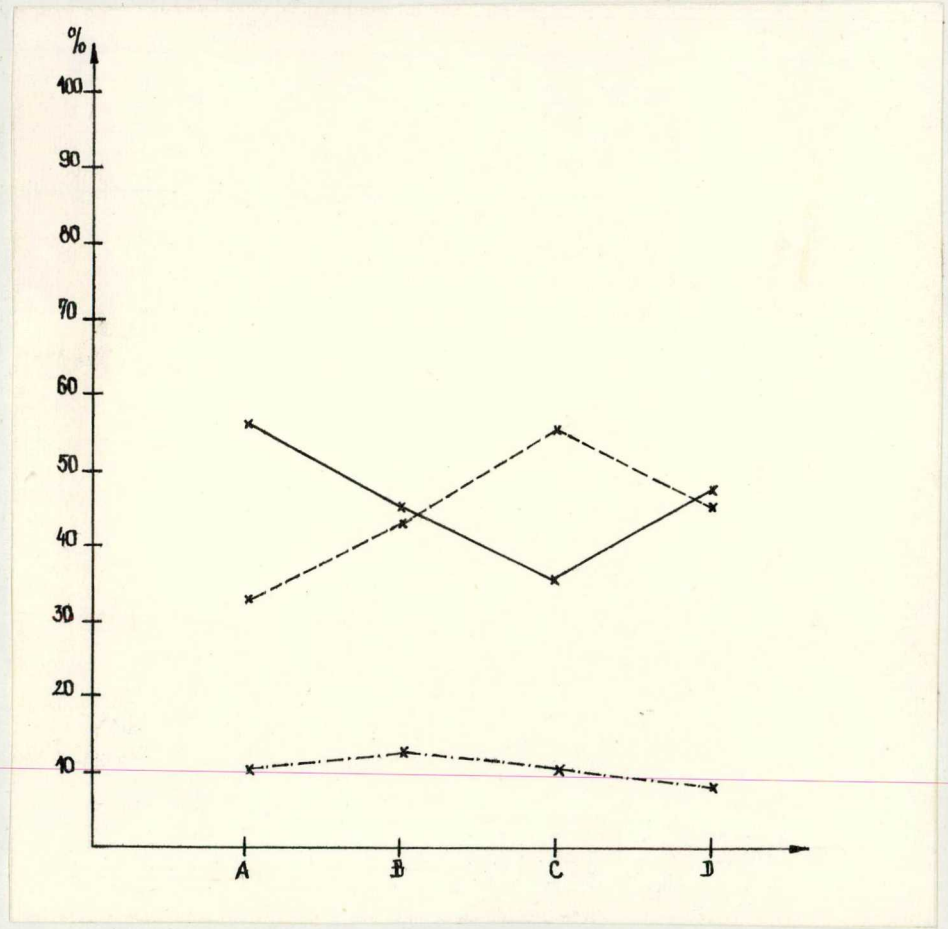
VIII. táblázat. A frakciók mennyiségének változása koronként

Kor	I. frakció mennyisége		II. frakció mennyisége		III. frakció mennyisége	
	BAM extr.	Bitumen-A	BAM extr.	Bitumen-A	BAM extr.	Bitumen-A
Felső-pannóniai	21,49 %	35,00 %	9,59 %	10,67 %	68,92 %	54,33 %
Alsó-pannóniai	32,97 %	40,80 %	11,27 %	11,99 %	55,76 %	47,21 %
Miocén	41,62 %	47,73 %	12,94 %	7,88 %	45,44 %	44,39 %

IX. táblázat. A frakciók mennyiségének változása kőzettipusonként

Kőzettipus	I. frakció mennyisége		II. frakció mennyisége		III. frakció mennyisége	
	Bitumen-A	BAM extr.	Bitumen-A	BAM extr.	Bitumen-A	BAM extr.
finom aleurit	33,18 %	30,04 %	10,95 %	12,58 %	55,87 %	57,38 %
agyagmárga	42,36 %	29,22 %	12,41 %	9,98 %	44,63 %	60,54 %
márga	54,66 %	48,18 %	9,99 %	9,86 %	35,35 %	41,96 %
mészmárga	44,76 %	33,42 %	7,91 %	14,62 %	47,33 %	51,96 %

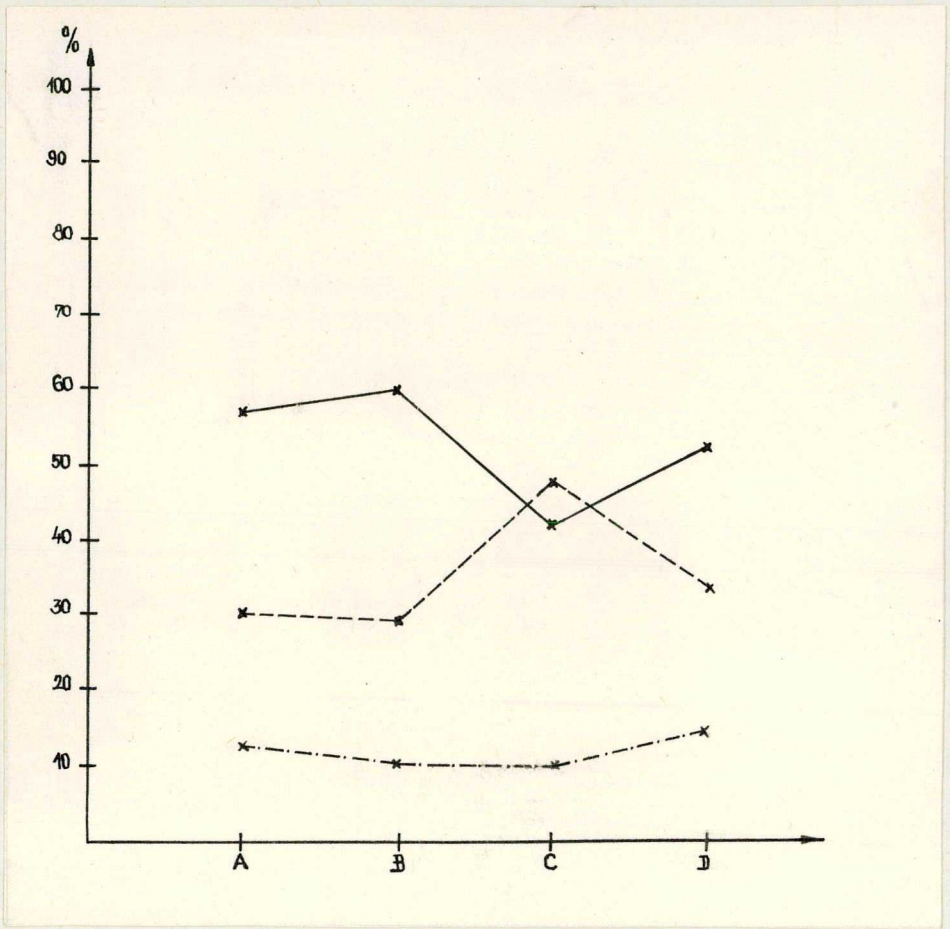
A bitumen-A frakciónak %-os mennyisége kőzettipusonként a következőképpen változik: a II. frakció alig változik, mig az I. frakció mennyisége a finom aleurit - agyagmárga - márga sorrendben nő, a mészmárgáknál pedig csökken. Hasonlóan változik, mint a bitumen-A mennyisége, csak itt a márgáknál kisebb mértékü a csökkenés. A III. frakció mennyisége természetszerüen az I. frakcióval ellentétesen változik /10. ábra/ /IX. táblázat/.



10. ábra

A:finom aleurit
B:agyagmárga
C:márga
D:mészmárga

-----: I. frakció
-.-.-.: II. frakció
_____: III. frakció



11. ábra

A: finom aleurit
B: agyagmárga
C: márga
D: mészmárga

-----: I. frakció
-.-.-: II. frakció
_____: III. frakció

A benzol:aceton:metanolos extraktum frakciói %-os mennyiségének kőzettipusok szerinti változását vizsgálva az előzőkhöz hasonlót tapasztaltunk, annyi módositással, hogy a finom aleurit és agyagmárga tipusu kőzetek I.frakciójának %-os mennyisége közel azonos /11. ábra, IX. táblázat/.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szénhidrogén keletkezés és akkumuláció kedvező feltételét komplexen geológiai és geokémiai szempontok szerint egyaránt vizsgálni kell. Geokémiai szempontból különös figyelmet kell fordítani az üledékes kőzetekben lévő diszperz organikus anyag vizsgálatának, ami oldhatatlan /kerogén/ és oldható /bitumen, huminsav/ formában van jelen.

Munkánk során a Hódmezővásárhely-I. sz. kutatófurás karbonátos és finom törmelékes magmintáinak oldható, nem illékony szerves anyag vizsgálatát végeztük el. A vizsgálati eredmények a következők:

1. A benzol-aceton-metanolos extraktum vékonyrétegkromatográfiával végzett kvalitativ elemzésénél univerzális előhivószerrel ötféle szerves anyagot sikerült kimutatni. A vizsgálatok paraffin, aromás szénhidrogének, a pozitiv vanillin és ninhidrin teszt nagy szénatomszámu alkohol és keton, valamint aminosavak jelenlétére utalnak.

2. A huminsavak a kőzetből alkáli hidroxid vagy pirofoszfát oldatokkal eltávolithatók.

Azok a minták, amelyekben a huminsav izolálás pozitiv eredményt adott, szenesedett növény maradványt nagyobb mennyiségben tartalmaztak. A huminsavak oldhatósága az öregedési folyamat során csökken.

3. A bitumen tartalom kivonása három oldószerrel illetve oldószer eleggyel történt. A benzol-aceton-metanol extraktum és a bitumen-A értékének összehasonlitásakor megfigyelhető, hogy keverék oldószerrel általában nagyobb mennyiségü szerves anyag extrahálható. A bitumen-A és a bitumen-C együttes mennyisége viszont nagyobb, mint a benzol-aceton-metanol extraktumé. Teljesebb a bitumen tartalom izolálása, ha egymás utáni extrakciót alkalmazunk. A mélység függvényében vizsgálva az extraktumok mennyiségének változását néhány esetben kiemelkedő bitumen-A és benzol-aceton-metanol értéket kapunk. 5200 m körül változás következik be a bitumen-A és a benzol-aceton-metanol extraktum mennyiségi viszonyában, ami esetleg az erősebben sós vizi környezettel magyarázható. A bitumen-C változására valószinüen az agyagásványok vannak hatással.

4. A bitumen-A és a bitumen-C értéke a korral nő, mig a benzol-aceton-metanol extraktum mennyisége csökken. Ezt a mélységgel való változástól nem lehet külön választani.

5. A bitumen mennyiségének kőzettipusok szerinti alakulásánál megfigyelhető, hogy az agyagmárgák bitumen tartalma nagyobb, mint a mészmárgáké. Megállapitható, hogy a földtani kor, a diagenetikus változások, az eltemetődés mélysége, a felhalmozódás körülményei inkább befolyásolják a bitumen tartalom alakulását, mint a kőzettipus.

6. A bitume-C/bitumen-A hányadost a primér és szekunder bitumen elkülönitésére használhatjuk. A szekunder bitumen jelenlétét igazolja a megnövekedett összes bitumen mennyiség is.

7. A bitumen-A és a benzol-aceton-metanol extraktum frakciónálásának eredményei mutatják, hogy kloroformos extrakcióval nagyobb mennyiségü paraffin frakciót sikerült kivonni. A mélységgel a neutrális gyanták mennyisége alig változik, a paraffin- és a savas gyantás-frakció értéke természetszerüen egymással ellentétesen változik. Egyes mélységekben az I. frakció 50 % körüli, ez esetleg az üledékképződés fázisában kialakult intenzivebb redukáló közeg létrejöttével magyarázható.

8. A kor függvényében az I. frakció mennyisége növekszik. A relative idősebb magminták extraktumaiban nagyobb a paraffin szénhidrogének mennyisége.

9. A kőzettipusok szerinti változásnál csak tényszerü megállapitásokra szoritkozhatunk, azzal a feltételezéssel, hogy a bitumen mennyiségének alakulásához hasonlóan itt is az egyéb geológiai tényezők az elsődleges befolyásolók.

A kisérletek eredményei azt mutatják, hogy a jelenlegi geológiai feltevésekkel a geokémiai vizsgálatok is egybehangzóak. A geológiai viszonyok megváltozása némileg geokémiailag is követhető. A kutatást tovább kell folytatni, mert csak nagy számu minta teljes bituminológiai vizsgálata hozhatja meg a kivánt eredményt. Az analizisek számának növelésén kivül fontos feladat a módszerek standardizálása, mert enélkül a különböző kutatók és kutatócsoportok eredményei nem vethetők össze.

IRODALOM JEGYZÉK

P.A.ABELSON: Conversion of Biochemicals to Kerogen and n-Paraffins. Rescorches in Geochemistry vol 2. 63-86. John Wiley Sons. Inc. New York. 1967.

E.G.BAKER: A hypothesis conserning the accumulation of sediment hydrocarbons to from crude oil. Geochim. et. Cosmochim. Acta 19, 309/17. 1960.

BOROMISSZÁNÉ É.VARGA: A huminsavanalitika néhány problémája. Magyar Kémikusok lapja. 8-9. sz. 1972. 446-455.

G.CAUWET, F.GADEL: Étude geologique et geochemique d' une carotte prélevée dans le Golfe du Lion. Bull. du BRGM. Section IV. N° 4. 1970. 5-17.

V.DANK: A szénhidrogének genetikája, migrációja és felhalmozódása. Földtani Kutatás XIII. évf. 1. sz. 1970. 1-5.

E.T.DEGENS: Diagenesis of organic matter. G.Larsen, G.V.Chilingar: Diagenesis in Sediments. Elservier Publishing Amsterdam. 1967. 343-394.

E.T.DEGENS: Geochemie der Sedimente. Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart. 1968.

E.DELPI, D.W.NOONER, J.ORO: Isoprenoids and other hydrocarbons in terristrial graphite. Geochim. et Cosmochim. Acta. 33/8. 1969. 960.

Dél-Alföldi Fúrások magmintáinak komplex geokémiai vizsgálata. I-II. kötet. József Attila Tudományegyetem Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszéke. Szeged, 1972.

A.SZ.FOMINA, L.J.POBUL, J.A.DEGTEREVA:Rriróda kerogena pribaltijszkovo gorjucsevo szlanca-kukerszita i evo himicseszkie szürjevüe kacsesztva. Akademija nauk esztonszkoj CCR insztitut himii. Tallin. 1965. 6.

GY.GRASSELLY: A szénhidrogénkutatás néhány üledék geokémiai kérdése. 1970. /Kézirat/

J.M.HAIS, K.MACEK: A papirkromatográfia kézikönyve. Akadémiai Kiadó. Budapest, 1961.

W.VON HOEVEN, J.R.MAXVELL, M;CALVIN: Fatty acids and hydrocarbons as evidence of life processes in ancient sediments and crude oils. Geochim et Cosmochim. Acta. 33/7. 1969. 878.

J.M.HUNT, G.W.JAMIESON: Oil and Organic Matter in Source Rocks of Petroleum. Habitat of Oil. Tulsa. 1959. 735-746.

J.M.HUNT: Geochemical data in organic matter in Sediments. Vorträge der III. internationalen Wissenschaftlichen Konferenz für Geochemie, Mikrobiologie und Erdölchemie. Budapest, 1963.

H.JAKOV: Koplexnüe isszledovanyija processza bituminizacija o oszadocsnüh obrazovanyijah. Organicseszkaja Geokimija. Izdatyelsztvo Nyedra. Moszkva 1970. 151-168.

J.LEHMAN, G.HÜNERBEIN, J.LÜCK: Die disperse organische Substanz in mesozoischen Sedimenten des Nordteils der DDR. Vorträge zu geochemischen und chemisch-physikalischen Problemen der Erdöl-Erdgas-Erkundung und Förderung. Bd. I. VEB. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. 1968.

J.LÜCK: Analitik der organischen Substanz in Gestein. Erdöl-Erdgas-Informationen Gommern. 1969.

E.P.MÜLLER: Geochemische Gesetzmäßigkeiten und Isotopengeochemie der organischen Substanz im Oberperm der Nordteils der DDR. Vorträge zu geochemischen und chemisch-physikalischen Problemen der Erdöl-Erdgas-Erkundung und Förderung.Bd. I. VEB. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig. 1968.

R.MEINHOLD: Fortschritte in der geochemischen Erkundung auf Kohlenwasserstoffe. Zeitschrift für angewandte Geologie. 11. 1965. 595-603.

OGIL - jelentés 1971.

K.RANDERATH: Dünnschichtchromatographie. Verlag Chemie. 1962.

V.E.ROBINSON, G.U.DINNIN: O szosztave kerogena gorjucsij szlancev. Organicseszkaja Geokimija. Izdatesztvo Nyedra. Moszkva. 1970. 119-140.

J.RÓZSAVÖLGYI: Néhány hazai paleozoós és mezozoós üledékes kőzet szerves anyag és nyomelem tartalmának vizsgálata. Doktori értekezés. ELTE. Kőzettani Tanszék. Budapest, 1969.

J.RÓZSAVÖLGYI; CS.SAJGÓ: Néhány paleozoós és mezozoós üledékes kőzet bitumentartalmának vizsgálata. Földtani Közlöny. 101. 1971. 13-25.

E. STAHL: Dünnschichtchromatographie. Springer Verlag. 1962.

G.V.ŠIMANEK: Beitrag der Geochemie zur Identifikation der Erdöl-Mutter und Speichergesteine in der Donautiefebene. Vorträge der III. internationalen Wissenschaftlichen Konferenz für Geochemie, Mikrobiologie und Erdölchemie. Budapest. 1963.

G.V.ŠIMANEK: Die epigenetischen Bitumina von Standpunkt der geochemischen Untersuchung der organischen Substanz. Vorträge zu geochemischen und chemisch-physikalischen Problemen der Erdöl-Erdgas-Erkundung und Förderung. Bd. I. VEB. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. 1968.

E.SZÁDECZKY-KARDOSS: Szénkőzettan. Akadémiai Kiadó. Budapest, 1962.

B.TISSOT: Die Bildung von Kohlenwasserstoffen beim termischen Zerfall organischer Substanz. Zeitschrift für angewandte Geologie. 17/10. 1971. 406-410.

J.TÓTH, J.KÓKAI: Az algyői tárolóra vonatkozó komplex geokémiai vizsgálatok eredményei. Kőolaj és Földgázbányászati Ipari Kutató Laboratórium műszaki tudományos közleményei. 1969. 227-235.

J.TÓTH: Az 1968-1971 években végzett hazai kőolaj-geokémiai kutatások fontosabb elméleti és gyakorlati eredményei. MTA Olajbányászati Kutató Laboratóriuma. 1971.

V.V.VEBER: Geochemischen Untersuchungen der organischen Substanz in verschidenen Fazies bereichen von Quartärablagerungen im Sinne der Deutung von Erdölmuttergesteinen. Vorträge zu geochemischen und chemisch - physikalischen Problemen der Erdöl-Erdgas Erkundung und Förderung. Bd. I. VEB. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig. 1968. 57-66.

V.VYCEV, O.MATECVA: Geochemische Besonderkeiten der in der mezosoischen Karbonatgesteinen der Vorbalkans /Nordbulgarien/ disperz verteilen organischen Substanz. Vortäge zu geochemisch-physikalischen Problemen der Erdöl-Erdgas-Erkundung und Förderung. Bd.I. VEB. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig. 1968.

N.B. WASSOJEWITSCH:Probleme der Erdölgenese. Zeitschrift für Angew. Geol. 4. 11. 512-515.1958.

K.H.WEDEPOHL: Handbook of Geochemistry. Vol.II/1. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York. 1969. 6-K-1 - 6-K-2

D.H.WELTE: Über die Bezichungen zwischen Erdölen und Erdölmuttergesteinen. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie. 17.6. 1964. 417-429.

D.H.WELTE: Genezis uglevodopodov v oszagocsnüh porodah. Isszledovanyie termicseszkovo razlozsényija kerogena i oszovenno obrazovanyija n-alkanov. Organicseszkaja Geokimija. Izdatyesztvo Nyedra. Moszkva. 1970. 140-150.

Dr. Grasselly Gyula professzor urnak és Dr. Weissné, Dr. Vincze Irén docensnek a munkámhoz nyujtott szakmai segitséget köszönöm.

Az értekezés elkészitéséhez szükséges feltételek és anyagok biztositásáért, munkahelyi vezetőim támogatásáért, Dr. Mucsi Mihály geológusnak a geológiai, Mátrai Ágota technikusnak a vizsgálatok elvégzésében nyujtott segitségéért mondok köszönetet.