

A PULAI OLAJPALA BITUMENEK ÉS
AZ OLAJPALA SZERVESANYAGÁBÓL TERMIKUS DEGRADÁCIÓKOR
KELETKEZETT OLDHATÓ TERMÉKEK VIZSGÁLATA

Doktori értekezés

Pápay László
okl. vegyész

Készült:

A József Attila Tudományegyetem
Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén
Szeged, 1980.

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
I. BEVEZETÉS.....	1
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	5
II.1. A szerves anyag evolúciójának főbb szakaszai.....	5
II.2. Az olajpala.....	12
II.2.1. Elnevezés, definíció.....	12
II.2.2. Az olajpala keletkezése, szerves anyagának prekursorai.....	13
II.2.3. Az olajpalák típusai.....	23
II.2.4. A hazai olajpala előfordulások...	27
II.2.5. Az olajpalák felhasználási le- hetőségei.....	31
II.3. Az oldható szerves anyag vizsgálata.....	36
II.3.1. A bitumenek extrahálása.....	36
II.3.2. A bitumenek vizsgálata.....	40
III. KISÉRLETI RÉSZ.....	46
III.1. A vizsgált olajpala /alginit/ elő- készítése, jellemzése.....	46
III.2. Az olajpala bitumenek vizsgálata.....	47
III.2.1. Extrahálás, az extraktum jellemzése.....	47
III.2.2. A bitumenek kromatografálása..	49
III.2.3. A kromatografált bitumen frak- ciók infravörös spektroszkó- piai vizsgálata.....	52



	Oldal
III.2.4. A bitumenek C-, H-tartal-	
mának meghatározása.....	59
III.3. Az olajpala termikus degradációja	
inert atmoszférában.....	61
III.3.1. A palaolajok jellemzése.....	65
III.3.2. Az olajminták C-, H-tartal-	
mának meghatározása.....	72
III.4. A hőkezelt olajpala-kerogén oldható	
termékeinek vizsgálata.....	73
IV. ÖSSZEFOGLALÁS.....	80
V. IRODALOMJEGYZÉK.....	83
Köszönetnyilvánítás.....	90

I. B E V E Z E T É S

Bár a világ üledékes eredetű szervesanyag készletei közül a kőolajé a legkisebb. - a szénkészlet több mint harmincszor nagyobb - a kőolaj vezető helyet foglal el napjaink technikájában és iparában. Ugyanakkor az olajárak - az 1973. év végén történt nagyarányu emelése óta - csak tovább nőnek és várható, hogy ez a tendencia a jövőben is folytatódik. Ezért nyilvánvaló az a törekvés, hogy egyrészt a kőolaj felhasználás további növekedése megszűnjön, másrészt új olajmezők feltárásával és üzembe helyezésével, vagy az olajat helyettesítő nyersanyagok felkutatásával a jelentkező, olykor mesteréges hiányokat csökkentsék.

Az egyik lehetőség a jelentős készletekkel rendelkezésre álló olajpalából lepárlással történő palaolaj termelés. Egyes becslések szerint a világ potenciális palaolaj készlete $5 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$ -a feltárt kőolaj készletek mintegy huszszorosa - melyből a legnagyobb készletekkel rendelkező országokat az 1. táblázat szemlélteti. E hatalmas potenciális palaolaj készleteknek azonban 1976-os adatok szerint csak mintegy 2 %-a alkalmas kiaknázásra, mert nem rentábilis az olyan olajpalát feldolgozni, amely kevesebb

mint 60 liter olajat szolgáltat tonnánként. A növekvő olajárak következtében azonban a jövőben várható, hogy a gyengébb minőségű olajpalák feldolgozására is sor kerül. Ez a folyamat már elkezdődött pl. az USA-ban, ahol a korábbi gyakorlattal szemben ma már a kiváló minőségű olajpalák mellett elkezdtek a jó és néhol közepes minőségű olajpalák

1. táblázat

A világ főbb olajpala készleteiből nyerhető potenciális palaolaj 10^9 m^3 -ben megadva BURGER szerint /TISSOT és WELTE, 1978/

Észak Amerika		357
USA	350	
Kanada	7	
Dél Amerika		127
Brazília	120	
Argentína, Uruguay	7	
Észak és Nyugat Európa		1
Kína		4,4
Olaszország		5,6
Szovjetunió /Szibériát is beleszámítva/		18
Zaire		16
A többi ország	Becsült érték	<u>1</u>
		530

feldolgozását. A jelenleg folyó kutatások célja még hatékonyabb technológiák kidolgozása, ehhez azonban szükséges az olajpalák sajátságainak pontos megismerése.

Magyarországon gazdasági szempontból kis mennyiségű, de szerves anyagban gazdag felszíni olajpala előfordulást 1973. végén találtak a MÁFI geológusai a Balatonfelvidéken, Pula község közelében. 1975-ben a JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszéke is bekapcsolódott az olajpala kutatásba, miután elvégezte a Put-7 furásból származó szelvények átfogó vizsgálatát.

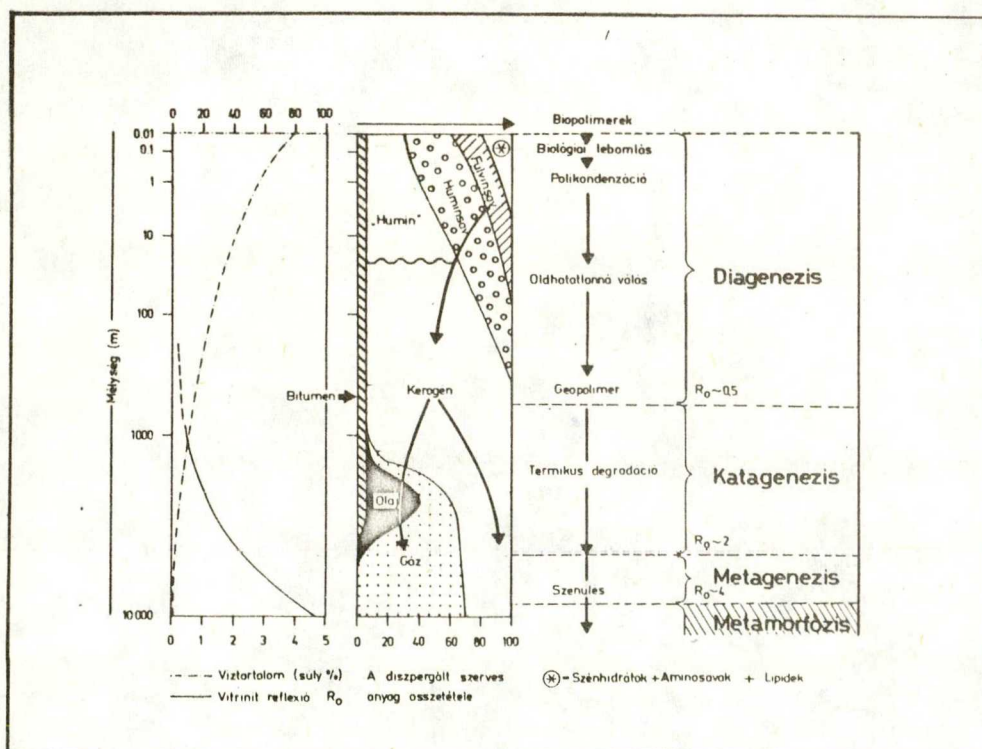
E munka témája a pulai olajpala szerves geokémiai kutatásához kapcsolódott. Ez az olajpala a hőtörténeti fejlődés kezdetén állónak tekinthető, gazdag szerves anyag tartalma kedvező lehetőséget nyújt nagyobb mennyiségű kerogén izolálására, majd a kerogén sajátságainak megállapítására irányuló vizsgálatok elvégzésére. Mivel az oldható szerves anyag mennyisége és jellege részben a környezeti hatások, részben a szülőanyag, a kerogén függvénye, részletesebben megvizsgáltuk a pulai olajpala oldható szerves anyagát. Elsőként az olajpala bitumen frakcióinak anyagát határoztuk meg főbb vegyület csoportok szerint, ezt követően az olajpala, illetve az olajpala-kerogén hőkeze-

lésekor keletkezett bitumenek és olajok összetételét vizsgáltuk meg, hogy további információt kapjunk a hasonló koru, de lényegesen nagyobb betemetődési mélységből származó dél-alföldi furásokból eredő kerogén genetikai kérdésének rekonstruálására, illetve azonos korról lévén szó, a betemetődés gyorsasága és a mélység szerepének megvilágítására.

II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

II.1. A szerves anyag evolúciójának főbb szakaszai

Az üledék szerves anyaga a szedimentáció és ezt követő betemetődés során különböző hatásoknak van kitéve. Az átalakulás folyamatos, a folyamatok jellege és az uralkodó termékek típusa alapján azonban három, egymástól nem éles határral elkülönülő szakaszra osztható /TISSOT és WELTE, 1978/, lásd: 1. ábrát.



1. ábra A szerves anyag evolúciójának általános sémája /TISSOT és WELTE, 1978/

Az első szakaszra a következők jellemzők: a leülepedő szerves anyag, amely igen különböző származású alkotók keveréke, nincs egyensúlyban környezetével, ezért nem stabilis. A diagenezis az a folyamat, amelyen keresztül a rendszer közelít az egyensúlyhoz már kis betemetődésnél is, miközben az üledék megkeményedik. A mélység intervalluma általában néhány száz méter. A szerves anyag átalakításában részben mikrobiológiai, részben kémiai folyamatok, elsősorban polikondenzációs folyamatok vesznek részt. A biopolimerek /proteinek, szénhidrátok/ a mikrobiológiai aktivitás hatására lebomlanak az ülepedés alatt, a diagenezis kezdetén. Ezek az alkotóelemek fokozatosan beépülnek egy új polikondenzált szerkezetbe /geopolimer/, mely a kerogén prekursora.

A fő összetétel változása a diagenezis kezdeti szakaszában az oxigén elvesztése. Az oxigén részben vízként távozik a kondenzációs reakciók következtében, másrészt a bakteriális működés hatására, mert az anaerob körülmények között a baktériumok a szükséges oxigént az elbomló organikus vegyületekből szerzik. /Hasonlóan a szulfát redukáló baktériumok SO_4^{2-} -ot S^{2-} -á redukálják./ Míg az elpusztult szervezetek 15-25 % oxigént tartalmaznak, a diagenezis előrehaladásával ez az érték

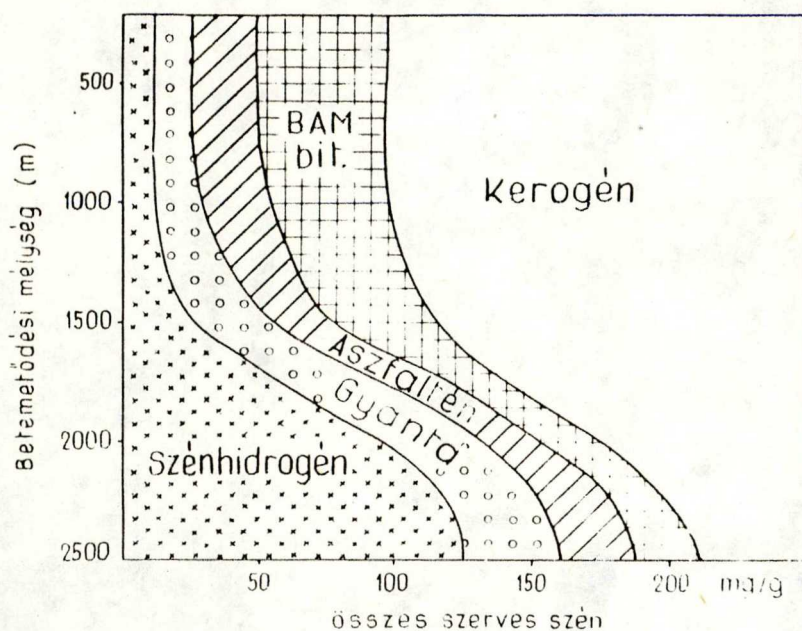
3-8 %-ra csökken. Az ún. bitumenizációs folyamatokban tehát az üledék oxigénben szegényebbé, de szénben és hidrogénben viszonylag gazdagabbá válik. A bitumenizációval párhuzamosan szénülési folyamatok is végbemennek az üledékben, de ez a változás a szerves anyag evolúciójának későbbi szakaszában válik uralkodóvá.

A diagenézis során keletkező metán mellett főleg biológiai eredetű anyagok dominálnak /normális izoalkánok, szteroidok, terpének stb./ ezen kívül a diagenézis későbbi szakaszában kevés nehéz heteroatomos vegyület is keletkezik. A diagenézis határvonalát a fent említett szerzők az extrahálható huminsavak mennyiségi minimumánál húzták meg, ahol a legtöbb karboxil csoport már elbomlott. Szénközettanilag ez a határvonal ekvivalens a barna és a fekete kőszén határvonalával, ahol a vitrinit reflexió 0,5 % körüli érték.

Már a diagenézis végén megkezdődik a komplex makromolekula lebomlása és a termikus degradáció lesz a második szakasz, a kb. 6000 m-ig terjedő katagenézis fő folyamata. Az üledékek egymást követő lerakódása következtében - mely több kilométeres mélységet is elérhet az üledékgyűjtőben megváltoznak a paraméterek. A hőmérséklet tartomány 323-423 K a geo-

tektónikai nyomás a túlterhelés miatt 300-1500 bar. Az új viszonyok felborítják az egyensúlyt és újabb változásokat eredményeznek. A kőzetek tömörödnek, porozitásuk és permeabilitásuk feltűnően csökken. Az új feltételek közé került kerogén ismételten egyensúlyi helyzet kialakítására törekszik, miközben egyre jobban közelít a grafit szerkezetéhez. Így a rendszerben csökken a H/C arány, vagyis relatív szénültebbé válik. A végállapot /grafit szerkezet/ megközelítésének szterikus tényezője, hogy a makromolekula ciklikus komponensei, a kerogént felépítő egységek magjai a felülettel párhuzamos elhelyezkedésre törekszenek. Azok az egységek, melyek az ilyen elhelyezkedést akadályozzák /alifás láncok, heteroatomos kötések/ fokozatosan leszakadnak.

A szerves anyag lebomlási folyamatát francia kutatók már a hatvanas évek végén kezdték vizsgálni. A szénhidrogén keletkezésének feltételeit és evolúcióját tanulmányozták a betemetődés alatt a párizsi medence toarci agyagpaláján /TISSOT és mtsai, 1971/. Megfigyelték, hogy a mélység növekedésével a szénhidrogén:kerogén aránya 1500 m-től lefelé erősen eltolódik a szénhidrogén javára /2. ábra/. A jelenséget úgy értelmezték, hogy a betemetődés - a nyomás és különösen a hőmérséklet növekedés - meghatározó faktora a

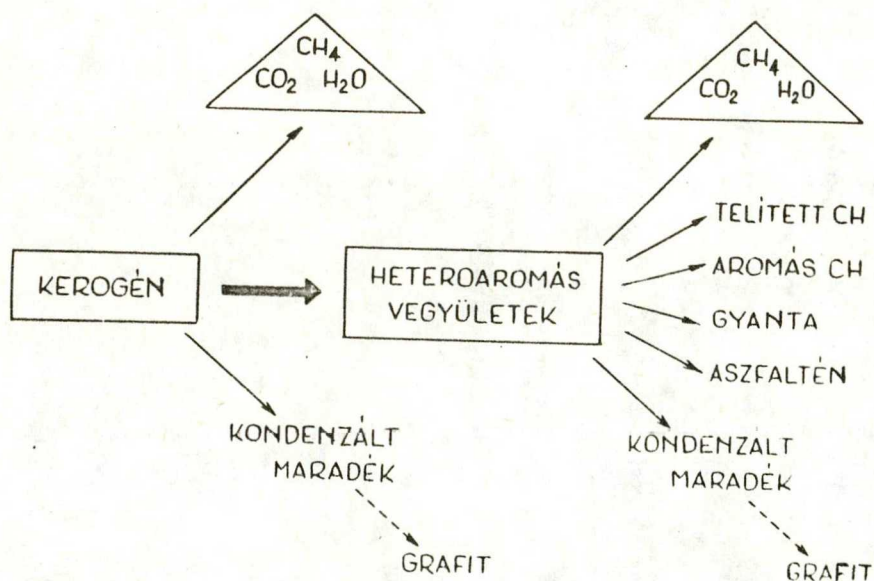


2. ábra Az alsó toarci agyagpalában levő szerves anyag összetevőinek evolúciója a betemetődés függvényében /TISSOT és mtsai, 1971/

szerves anyag lebomlásának. A hőmérséklet emelkedése elősegíti olajkomponensek keletkezését, különösen a szőnhidrogénét, a kerogén rovására. A szerves anyag termikus degradációjának feltételezett sémáját az üledékekben később laboratóriumi kísérletekkel modellezték /TISSOT és mtsai, 1974/. Kerogén mintákat nitrogén atmoszférában, $4^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ fel-fűtési sebességgel 350°C és 600°C között különböző véghőmérsékletig hevítettek. A legnagyobb súlyvesztést $350\text{--}470^{\circ}\text{C}$ között tapasztalták. A termikus kezelés után változást a minták IR spektrumai jelezték. Először csökkent a karbonil sáv intenzitása, majd ezt követte az alifás és karbonil sáv progresszív csökkenése. A kapott kép megegyezett a ter-

mészetes evolúción átment, különböző mélységből származó minták spektrumainak sajátosságaival.

Ezek alapján a degradáció folyamatát a következőképpen vázolták /3. ábra/. A degradáció legérzékenyebb helyei a heteroatomokat - különösen az oxigént - tartalmazó kötések. Rendkívül labilisak a karbonil és karboxil csoportok, így ezek a kötések szakadnak fel először. Ennek eredményeként H_2O és CO_2 távozik és egyuttal különböző szerkezeti egységek törnek le a makromolekulá-



3. ábra Az üledékben levő szerves anyag termikus degradációjának általános sémája /TISSOT és mtsai 1971/

ból. Elsőként nagyobb molekulasúlyu, főleg BAM-bitumenek, majd folyamatosan ezen oldható vegyületekből kisebb molekulasúlyu komponensek képződnek, melyek a kloroformos extraktumban fordulnak elő. A szerves anyag evolúciójának e szakasza az olajképződés fő fázisa. A hőmérséklet emelkedésének hatására a szén-szén kötések felszakadnak, miközben jelentős mennyiségű metán képződik. A kerogén maradék kén tartalma H_2S formájában távozik. A katagenezis végén a kerogén alifás szénláncai teljesen eltűnnek, a maradék aromatisáltsága és polikondenzáltsága nő, melyet az optikai sajátságok és IR felvételek igazolnak. A vitrinit reflexió 2 % körüli érték.

Az üledék evolúciójának utolsó szakasza a metagenezis /a metamorfozis megelőző állapota/ 10 000 m-ig, sőt azon túl is tart. Itt igen magas a hőmérséklet és nagy a nyomás, ráadásul a kőzeteket magmás és hidrotermális hatások is érik. Az agyagásványok jelentősen átalakulnak, ilyen körülmények között elvesztik rétegvizüket és a kristályosodás magasabb fokát érik el. Ebben az állapotban a szerves anyag csak metánból és egy szénszerű maradékból áll, melyben kristályos szerveződéses fejlődnek ki. A szén antracit-tá alakul. A vitrinit reflexió több mint 4 %. A kerogén maradék alkotói grafittá alakulnak.

II.2. Az olajpala

II.2.1. Elnevezés, definíció

Az olajpala kifejezés - az amerikai oil shale ill. a német Ölschiefer fordítása - határozottan ipari jellegű kifejezés, mivel a szóbanforgó kőzetek nem palák és nem olajjal átitatottak, de a név ugyanakkor mégis a kőzet leglényegesebb tulajdonságára utal, ti. olajat lehet belőle előállítani.

Összetételére általánosan az a jellemző, hogy szervetlen alkotóinak összmenyisége nagyobb mint 33 % - ellentétben a szenekkel, melyeknél ez az érték kevesebb mint 33 % - és a leggyakoribb szervetlen komponensek a kvarc, földpát, különböző agyagásványok és karbonátok, pirit. Szerves anyagát pedig főleg algák és magasabb rendű növényi és állati szervezetek maradványai alkotják.

Az olajpala elnevezés mellett kőzettani szempontból a pulai előfordulásra ezen kőzet organikus /nagy mennyiségű alga/ és szervetlen alkotóinak figyelembe vételével az alginites aleurit, alginites agyagmárga megnevezés is egyértelmű. A gyakorlati életben azonban a nemzetközileg is használt olajpala kifejezés terjedt el annak ellenére, hogy maga az el-

nevezés üledékkőzettani szempontból máig is vitatott és a definíció sem egységes. Általában minden olyan finomszemcsés üledékes kőzetet így neveznek, amelynek szerves anyagát főleg vízben élő szervezetek vagy pollen, spóra maradványok alkotják és amelyeknek nagy részéből adott hőmérsékleten történő szarazlepelárlással kőolajhoz hasonló terméket lehet előállítani. Ez a mennyiség a kőzet súlyára vonatkoztatva 4 %-tól több mint 50 %-ig terjedhet, olajra számítva kb. $38-568 \text{ l/10}^3 \text{ kg}$ kőzet.

Napjainkban is GAVIN 1924-ben közölt definícióját fogadják el /lásd: YEN és CHILINGARIAN, 1976/ mely a következő: "az olajpala kompakt, lemezes, üledékes eredetű kőzet 33 % feletti hamu tartalommal, melynek szerves anyaga lepárlás során olajat ad le, azonban oldószerekkel történő extrakciókor nem nyerhető belőle olaj".

II.2.2. Az olajpala keletkezése, szerves anyagának prekurzorai

Az eddigi kutatások alapján csak általános elképzelések vannak az olajpala keletkezéséről, mert az egyes formációkból származó olajpalák tulajdonságai nagyon eltérőek. De igen valószínű, hogy bizo-



nyos feltételek szükségesek az olajpalává alakuláshoz, nevezetesen:

- bőséges szerves anyag jelenléte,
- az anaerob körülmények korai kialakulása,
- destruktív organizmusok hiánya.

Ezek a feltételek főleg olyan üledékgyűjtő medencében jöhetnek létre, amelyeket viszonylag sekély, nyugodt víz, gazdag algatenyésztet borított. Ilyen üledékgyűjtők a kisebb-nagyobb tavak, zárt lagunák, melyekben főleg édesvízi üledék rakodott le, míg a folyók deltájában, ill. a sekély tengerekben a sósvízi hatás érvényesül. A legtöbb szárazföldi üledék édes, vagy ritkán brakkvízi eredetű, egy igen jelentős kivétel a Green River formáció, mely sósvízi környezetben keletkezett. A szárazföldi vízi területeket rendszerint nagy kiterjedésű mocsarak határolták, melyek kiszűrték a folyók által szállított hordalékot és agyagot. Durva anyagok és nagy mennyiségű iszap csak áradások esetén került az üledékgyűjtőbe.

Az organikus anyag lerakódására és átalakulására a mély láp területeken szénkőzettani szempontból jellemző /SZÁDECZKY-KARDOSS, 1952/: a viszonylag mélyebb víztakaró alatt az átalakulás redukáló anaerob közegben történik. Itt magasabbrendű növényzet nem tenyészik, ennek csak finomabb szemű részei /spóra,

pollen/ és apróbb szervezetek baktériumok, planktonalgák halmozódnak fel. Ezért az üledékben a lignin mennyisége csaknem zérus, a cellulózé kevés /10-20 %/, viszont sok a fehérje, a zsír, viasz és gyantaanyag /40-60 %/. A szerves anyag felhalmozódásának főtipusai:

a./ J ü t t j a: lerakódása oxigéntartalmu vizben történik, ezért a megmaradó elegyrészek kicserződnek és így alakjukat később is megtartják. Kezdetben aerob viszonyok uralkodnak és csak később válik uralkodóvá az anaerob folyamat. Így főleg szénkőzetek keletkeznek.

b./ S z a p r o p é l: lerakódása oxigénmentes kénhidrogén tartalmu vizben történik. A kezdetől ható anaerob bomlás következtében az elegyrészek elronceolódnak. Származékai: kőolaj, alga ill. boghed kőszenek egyrésze.

c./ A l g a - k ő z e t: csaknem tiszta olajalgákból álló felhalmozódás, melyet olajpalának is neveznek. A jüttja- és szapropél-kőzetek közti átmenetet képviseli. Sekély, nyugodt, kénhidrogénben gazdag parti részekre kisodort és gyengén oxidált, ezért rendszerint humuszmentes anyag felhalmozódásából származik. A felhalmozódás nemcsak édesvízi területeken, hanem tengeri lagunákban is létrejöhet.

Az üledékgyűjtőben élő, majd elpusztuló élőlényekből a bakteriális, mikrobiológiai, kémiai stb. hatásokra keletkezett biomasza alkotja a szerves anyag a u t o c h t o n részét. Az üledék másik a l l o c h t o n része később került oda, többnyire folyók által szállított szárazföldi eredetű anyagok - növényi maradványok /cellulóz, lignin/ és tipikus szárazföldi mikrofosziliák /spórák, pollenek/ - formájában.

Az olajpalák összes organikus anyagtartalma az üledékes kőzetek között a legnagyobb, mennyisége azonban különböző, még egy adott formáción belül is széles tartományban változik, pl. a Green River formációban 1 < - < 40 % között, az átlagos érték 13 - 16 %. Az olajpalák szerves anyagát - a többi üledékes kőzet diszperz szerves anyagának HUNT és JAMIESON /1956/ szerinti felosztásához hasonlóan - a szerves oldószerekkel szembeni sajátságai alapján a következőképpen osztályozhatók:

a./ a szerves oldószerekben oldódó, extrahálással eltávolítható, viszonylag egyszerű szerkezetű szerves vegyületek. Minőségük alapján ezek az anyagok különböző szénhidrogének ill. nem szénhidrogén típusú heteroatomokat /N,O,S/ tartalmazó vegyületek, melyeknek közös összefoglaló nevük a b i t u m e n e k és

az összes organikus anyagnak átlagosan 20 %-át alkotják.

b./ a szerves oldószerekben oldhatatlan anyag - mely az összes organikus anyag kb. 80 %-a - az un. k e r o g é n. Ennek az inert és stabil anyagnak pontos szerkezete napjainkban sem ismert még teljesen, de az eddigi vizsgálatok szerint feltehetően polikondenzált molekulákból áll, melyeket különböző láncok és heteroatomos hidak kapcsolnak össze. Feltételezve, hogy a mai biokémiai folyamatok ugyanazok mint amelyek az elmúlt geológiai korokban voltak, a kerogén képződmények lehetséges forrás anyagait foglaljuk össze alább.

A s z é n h i d r á t o k az élő szervezetben betöltött szerepük miatt a legjelentősebb szénvegyületek közé tartoznak. A csoportjukba tartozó keményítő és cellulóz a földünkön legnagyobb mennyiségben található két természetes szénvegyület. Ezeket a poliszacharidokat az élő szervezetben betöltött funkciójuk szerint vázanyagszénhidrátok és tartalék-szénhidrátok csoportjába osztjuk. A poliszacharidok az ülepedés alatt a kémiai hatásoknak ellenállnak -stabilis gyűrűs félacetál formában léteznek - azonban bakteriális vagy enzimatis hatásra több lépésben fokozatosan lebomlanak monoszacharidokra keresz-

túl végeredményben vízre és széndioxidra, így nem tekinthetők a kerogén prekursorainak.

Hasonlóképpen a f e h é r j é k sem elég stabilisak, és enzimatis hatásra aminosavakra majd vízre, széndioxidra, ammoniára bomlanak.

Természetesen a szénhidrátok és a bonyolultabb proteinek lebomlásából származó vegyületeknek van némi szerepük a kerogén képződésben. Valószínűnek látszik, hogy a proteinekből származó heteroatomok /S,N/ melyek az intermedierekben jelen voltak, beépülnek a kerogén mátrixba.

CANE pl. sikért adagolt a poliénzsírsavakhoz a polimerizáció során, majd a keletkezett alifás nitrogén komponenseket tartalmazó polimert az olajpala piroliziséhez hasonló körülmények között kezelte. A kapott olaj alkilpiridineket tartalmazott. Hasonló módon kétértékű fenolokat állított elő polimerizált poliénsavakból pirolizissal.

A l i g n i n a magasabb fejlettségi fokú szárazföldi növények idősebb sejtfal alkotó anyaga, mely kémiaailag fenil-propán származék. Biológiaailag stabil, a mikroorganikus hatásoknak is ellenáll.

BREGER, 1960 /lásd: YEN és CHILINGARIAN, 1976/ szerint elképzelhető, hogy kerogén szerű anyagot produ-

kálnak demetilezés, gyűrű felnyílás és polimerizáció révén. Bár az ilyen forrásból származó polimerek pirolízis folyadécai valószínűleg sokkal több aromás jelleget mutatnának, mint a palaolaj. Valószínűnek látszik, hogy a ligninek jelentős szerepet játszanak a kerogén képződésben, különösen a szenes olajpalák esetében.

A l i p i d e k az élő szervezetek legellenállóbb vegyületei a viaszok, zsírok, olajok, illetve a velük kémiai rokon anyagok /terpének, szteroidok, foszfatidok, olajoldható pigmentek stb./ összefoglaló neve.

A v i a s z o k a nagyobb szénatomszámu $C_{16}-C_{36}$ /alkoholok és telített, főleg páros szénatomszámu zsírsavak $C_{24} - C_{36}$ / észterei, de kisebb-nagyobb mennyiségben alkoholokat, és többnyire páratlan szénatomszámu $C_{25} - C_{37}$ / alkánokat is tartalmaznak. Kémiailag és termodinamikailag eléggé stabilak ahhoz, hogy változatlanok maradjanak a geológiai idők során. Azonban viszonylag jól oldódnak és így a kerogén definíciója alapján nem lehetnek annak forrásai.

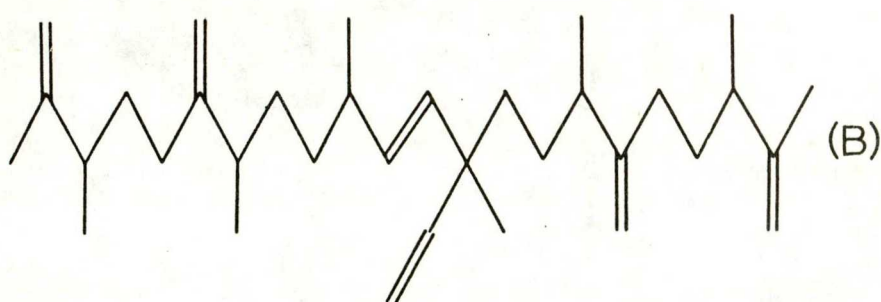
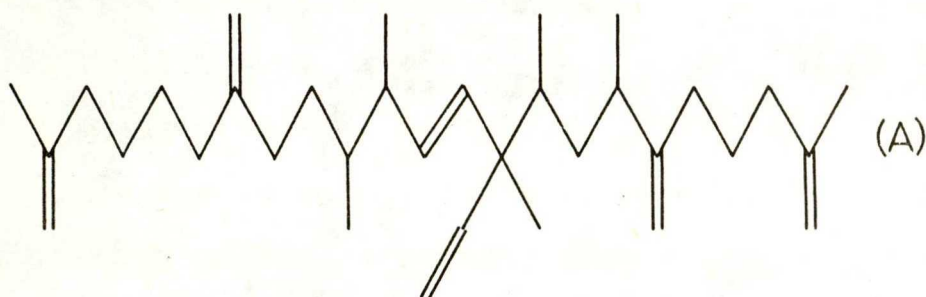
A zsírok - zsírsavak glicerinnel képzett észterei - eléggé stabilis, megfelelő konfigurációjú anyagok, melyek széles körben megtalálhatók mind az élő szervezetekben, mind az üledékekben. Valószínű-

nek látszik, hogy mind a kerogén, mind a kőolaj kevert zsiranyagokból keletkezett. A prekursor mindkettőben olyan anyag, amelyeknél a szerkezetbeli kis különbség nagyon különböző viselkedést okoz a diagenézis folyamán, és különböző végtermékhez vezet a geológiai idők során. A megfelelő betemetődési periódus után a kevésbé reakció képes zsirokból származó intermedierek lebomlanak kőolajszerű molekulákká, ugyanezen csoportoknak reakcióképesebb tagjaiból polimerizációs és kondenzációs reakciókban inert kerogén keletkezik.

CANE 1976 /lásd: YEN és CHILINGARIAN, 1976/ szerint a zsirsav teória nem ad választ több, a kőolajjal kapcsolatos kérdésre, mint pl. a kőolaj telítettségének hiánya, a jellegzetesen magas C_7 , C_8 , C_9 és C_{10} szénhidrogén tartalom, az alacsony "szén preferencia index". A másik nehézség a kőolaj zsír eredetével kapcsolatban az, hogy nem sikerült eddig kielégítő szimulált diagenetikus folyamatot létrehozni. Ugyanakkor lehetséges szintetizálni a kerogéneket bizonyos növényi zsirokból.

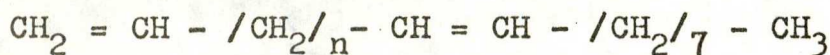
Az olajpalák keletkezésének zsír elméletét a torbanitok esetében MAXWELL és munkatársai /lásd: YEN és CHILINGARIAN, 1976/ 1968-ban elvetették mert

véleményük szerint az algáknak csak egyik élettani alkotójuk a zsírok, és nem szírsavakból állnak, mint korábban hitték, hanem két izomer szénhidrogénből, melynek a botryococcen és izobotryococcen nevet adták. A botryococcen $C_{34}H_{58}$ igen reakcióképes polién, melynek szénvázát a 4. ábra szemlélteti. COX és mtsai ^{13}C NMR felvételek alapján a szénváz szerkezetét részben módosították 4. ábra /B/.



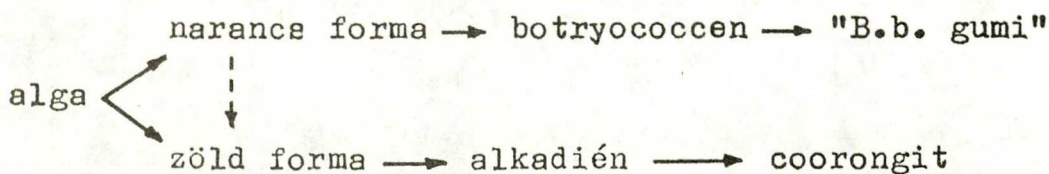
4. ábra A botryococcen kezdetben feltételezett /A/,
majd NMR vizsgálatok alapján módosított /B/
szénvázának sémája /YEN és CHILINGARAN, 1976/

A felfedezés, hogy az algák közvetlenül szintetizálnak nagy mennyiségű szénhidrogént, megváltoztatta az addigi elképzeléseket. Az ausztráliai torbanit prekursorának feltételezett coorongitben is jelenlevő *Botryococcus braunii* algáról 1969-ben BROWN és mtsai bebizonyították, hogy két élettani állapotban létezik, a narancs színű a pihenő állapot, a zöld színű a növekvő forma. A részletes vizsgálatok kiderítették, hogy a pihenő állapotban az alga botryococcent termel és ebből a szénhidrogénből egy jellegzetes gumiszerű anyag a "B.b. gumi" keletkezik, mely a coorongit összetételének kis részét alkotja. Később KNIGHTS és mtsai kimutatták /lásd: CANE és ALBION, 1973/, hogy ugyanaz az alga növekvő állapotban egyenes láncu alkadiéneket termel, melynek az általános képlete:



ahol $n = 15, 17, 19$.

Az új információk alapján a coorongit keletkezésének sémája:



A napjainkban is folyó kutatások célja annak kiderítése, hogy az alga által a növekvő állapotban ter-

melt alkadién a valódi építőköve-e a torbanit kerogénnek.

II.2.3. Az olajpalák típusai

A földünkön található és mennyiségileg is a legjelentősebb olajpala típusok a következők: a torbanit, a tasmanit, a kukkerzit és a Green River olajpala.

A t o r b a n i t az olajpalák leggazdagabb képviselője, mely a kevés ásványi komponens mellett igen nagy mennyiségű szerves anyagot tartalmaz. A szervesanyagban különösen gazdag minták fajsúlya az egységet sem éri el. Algás eredetű, az algás iszaphoz a leülepedés korai stádiumában növényi maradványok, spórák adódtak. Rendszerint lencse alakú tömegben gyakran permii szén előfordulás közelében, vagy abba beágyazva fordul elő. Ebből arra lehet következtetni, hogy a felhalmozódás körülményei egy adott határig hasonlóak voltak mindkettőnél, de bizonyos kémiai hatások pl. a mocsárban jelenlevő többértékű fenolok megakadályozzák az algás dusulást és a szén felhalmozódáshoz vezetett. A torbanit legnagyobb felhalmozódása Ausztráliában az Uj-Dél-Wales-i Sydney medencében található, ezenkívül jelentős előfordulások Skóciában, Dél-Afrikában és az

Amerikai Egyesült Államokban /Illinois, Pennsylvánia/ található.

A t a s m a n i t nem tipikus olajpala, DOWN és HIMUS az olajpala osztályozásukban az eltérő jellemvonásai miatt "spóra pala"-nak nevezték. Szerves anyagát nagyobb részt megszámlálhatatlan sok szétszórt, sárgás színű korong alakú részesecske alkotja, melyek valószínűen tengeri algák spórái. Nagyobb mennyiségben csak Alaszkában - a Brooks-hegység északi lejtőjén, felszíni előfordulásban - és Tasmániában található. Mindkét felhalmozódás sekély tengerben, közel a partvonalhoz jött létre.

A világ legidősebb olajpala előfordulása az Észtrországbán található ordoviciumi k u k k e r z i t, amely egy speciális boghead-szén féleség. A viszonylag lágy, világos barna kőzet szerves anyagát algák /Gloecapsomorpha prisca/ és nagyszámu tengerparti állatfaj alkotja. A kukkerzit rendszerint bitumenes agyagos mészkővel együtt fordul elő. A Balti-medence olajpala mezője hatalmas kiterjedésű és az olajpala rétegek csaknem mindenütt teljesen vízszintesek. Az olajpala fűtőértéke átlagosan 16,4 KJ/kg, desztillálással pedig 18-20 % olaj nyerhető belőle. A Balti olajpala mennyiségét $1,4 \cdot 10^{10}$ tonnára

becsülik, melyből $1,05 \cdot 10^{10}$ -t Észtországban található /SZILÁGYI, 1974/.

A Green River Formáció a világ legjelentősebb és legnagyobb olajpala előfordulása az Amerikai Egyesült Államok Coloradó, Wyoming és Utah államaiban, összesen $42\,000\text{ km}^2$ területen. A belőle előállítható olaj mennyiséget $2,7 \cdot 10^{11}$ -t-ra becsülik. A leülepedés hatalmas eocén tavakban jött létre. Szerves anyagának pontos prekurzora még nem ismert teljesen, de feltételezhetően több, különböző szervezet járult hozzá.

BRADLEY /1931, lásd: YEN és CHILINGARIAN, 1976/ vizsgálatai szerint a Green River képződmény szerves anyaga három forrásból ered:

1. édesvizi anyagok, amelyek elegendő tápanyagot tartalmaztak a vizinövények növekedéséhez;
2. a szubtrópusi környezetben nőtt szárazföldi növényekből eredő oldható szerves anyag, amelyeket a medencébe ömlő folyók szállítottak;
3. a szél által szállított, szárazföldi növényből származó anyag.

A nem tengeri algák három osztálya - a sárgászöld, a zöld és kékeszöld algák - közül a kékeszöld színű

fordul elő legnagyobb mennyiségben és tekinthető a Green River olajpala szerves anyaga prekursorának /BRADLEY, 1970/. Botryococcus maradványait nem találtak a Green River olajpalában.

Maga a képződmény nem egységes sem a szerves anyagot, sem az ásványi összetételt figyelembe véve. A formáció felső, illetve alsó részéből származó oldható extraktum vegyületei között különbségek vannak. Szintén jelentős eltérések adódnak az oldható anyag mennyisége, az egységnyi szerves szénre vonatkoztatott értékeiben, a különböző földrajzi helyekről származó, de azonos formáción belüli mintákban. Mindezek az eltérések részben az anyakőzetbeni különbségekkel függnek össze, illetve a vízi környezeti viszonyok, a szerves anyag változásainak stb. visszatükröződése.

A tórendszerben a szervetlen üledék, melyet a folyók és a csapadék szállított, szintén inhomogén. Az uralkodó kőzet a márga, de még az egyes medencékben is több réteg különíthető el. DONELL és munkatársai szerint a Piceance Creek medencében az üledék négy jól elhatárolható részre osztható. Az alsó kb. 250 m vastag barnássárga homokkő és szürkés márga kevés algás mészkővel. Közvetlenül felette helyezkedik el a kb. 60 m-es szürke márga vékony olajpala



réteggel. A következő 120-230 m-es márga tartalmazza a legfontosabb olajpala réteget, néhol analcites tufa betelepüléssel. A felszín közeli kb. 180 m-es réteg szürke és barna, finom ill. közepes szemcse nagyságu homokkő, közberétegződött márgával és vékony olajpala betelepüléssel.

A Green River olajpala ásványi összetétele is változatos, de a legtöbb mintában megtalálható a kalcit, dolomit, kvarc, illit, földpát /K,Na/ pirit és analcit.

Bár a Green River olajpala gazdasági jelentősége miatt a legtöbbet tanulmányozott anyag, természetének jobb megismeréséhez további kutatások szükségesek, hogy a legjobban lehessen hasznosítani.

II.2.4. A hazai olajpala előfordulások

Hazánkban az első algakőzet lelet Pernye-pusztáról /ma Petőfibánya/ származik, ahol a felsőpannoniai lignitre kihajtott táróban finomszemű tufában egy 50 cm vastagságu "kátránydus barnaszén" közbetelepülést találtak, amelyet gyufával könnyen meg lehet gyújtani /VITÁLIS, 1946 lásd: JÁMBOR, SOLTI, 1976/. A VITÁLIS által ismerttetett kőzetről SZÁDECZKY-KARDOS E. és TAKÁCS P. /SZÁDECZKY-KARDOS, 1952/ megállapították, hogy szerves anyagának közel felét eualginites anyag alkotja, mellette kevés algasejt, bi-

tuminit, mikrinit ill. fuzit és egyéb oxinit található, míg a szervetlen összetevők között pirit, földpát, kevés muszkovit és váltakozó mennyiségű vulkáni üvegszemcse fordul elő. Az alga maradványok nagyobb része Botryococcus eredetű.

1973. végén Pulától DNy-ra gazdasági szempontból kis mennyiségű, de szerves anyagban gazdag felszíni előfordulást találtak, a bazalttufa kibúvássokkal körülvett egykori krátertő kitöltéseként /JÁMBOR, SOLTI, 1976/. A Put-3 sz. furás mintáinak vizsgálataiból - melyet a Magyar Állami Földtani Intézet és a Bányászati Kutató Intézet munkatársai végeztek - a következőket állapították meg, ill. következtetéseket tettek:

Az összetételük alapján a négy főcsoportba sorolható kőzet - az agyagos-márgás, a kovás, az aleuritós-homokos és a bitumenes /olajpala/ csoport - vizsgálata szerint az üledékképződés kis mélységű, nyugodt, kiédesedő vizű lagunában folyt le. Az üst alaku medencék időszakosan szellőzetlen, kis redoxpotenciálú vizében a szaproelitek keletkezésének megfelelő körülmények uralkodnak. A kis alapterületű vizgyűjtő alsó szintjében anaerob körülmények alakultak ki, ami lehetővé tette az olajalgák összefüggő rétegekben szerves iszap formájában való felhalmozódást. A redukív környezet, valamint az iszapfaló

szervezetek hiánya a fenékáramlások, illetve a friss édesvizzel való hatékony keveredés hiányát biztosítja. A kis víztest pH=5-9 szélső érték közötti változást a vízszíntingadozása /csapadékvíz utánpótlás ill. jelentős párolgás/, a vegetáció virágzás vagy elhalás, valamint az üledékgyűjtő aljzatának bazalt és bazalt-tufa kőzeteinek mállás termékei befolyásolták elsősorban. A pH ingadozásokat kőzetgenetikai szemszögből nézve az alacsony pH-val jellemezhető kovaföld, finomlemezes opalit, kovás anyag képződéssel járó fázis, a semleges és gyengén lúgos kémhatásnál a diatomitos kőzet alakulása, végül a magasabb pH-val rendelkező mészkő, dolomitmárga és szapropelit fázis képződmények váltakozó kiválása érzékelteti /RAVASZ, 1976/.

A mintákban a gazdag spóra-pollen tartalom mellett nagy mennyiségű *Botryococcus braunii* KÜTZING planktonalga található /NAGY, 1976/. A palinológiai és diatoma vizsgálatok szerint is az üledékképződés kis mélységű állóvizben történt. Az üledékgyűjtő vizének hőfoka a diatoma-virágzás idején 10-12 °C volt. A vizsgált diatomás képződmények a felsőpannóniai csökkent sósvízi szakaszban jöttek létre /HAJÓS, 1976/.

A kémiai vizsgálatok azt jelezték, hogy a pulai üledékes kőzet meszes-agyagos olajpalának minő-

síthető, melynek szerves anyaga alginit eredetű, jelentősen polimerizálódott kerogén /ARATÓ és BELLA, 1976/.

Az olajpala kutatásra 1975-ben telepített Put-7 sz. kutatófurás /talpmélység: 55 m/ anyagának laboratóriumi vizsgálatára a Magyar Állami Földtani Intézettől kapott megbízást a JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszéke. A maganyag félméterenként gyűjtött mintáinak komplex vizsgálatai részben megerősítették a már meglevő adatokat, másrészt a korábbi vizsgálatokkal ellentétben megállapították, hogy a Put-7 sz. furás rétegsorában szinte általános az aragonit jelenléte /MEZŐSI és MUCSI, 1976/. A pulai területről kapott olajpala átlag mintával végzett későbbi kísérletek pedig új információkat szolgáltattak az olajpala-kerogénről, a viszonylag alacsony hőmérsékletű /473 és 573 K/ termikus degradáció néhány reakciókinetikai paraméterének meghatározásával /HETÉNYI, 1979/.

A pulai feltárást követően több helyen találtak az országban olajpalát. Genetikailag a hazai olajpalák két típusba sorolhatók:

1. A pulai típus, felsőpannóniai maar jellegű tufagyűrűk medencéiben keletkezett. Hasonló a gércei és a várkeszői előfordulás is, míg a sitkei maar, a tihanyi Külső- és Belső tó tufagyűrűi, illet-

ve a kemenesmagosi szerkezet meddőnek bizonyult olajpala kutatás szempontjából.

2. A kapolcsi típus, zárt vagy lefűződött medencében képződött euxin fáciesű képződmény, mely a neogén több szintjében is megjelenhet. Perspektivikusan a mennyiségeket figyelembevéve a legjelentősebb a várpalotai széntelepfedő diatomás agyagmárgája, mely a vizsgálatok alapján gyenge minőségű olajpalának minősíthető. Ezenkívül hatalmas diatomás márga képződmények találhatók a Mecsek hegységben Komló és Pécsvárad környékén.

II.2.5. Az olajpala felhasználási lehetőségei

Az olajpala ipari hasznosításának ma is a leggyakoribb - bár nem egyetlen - módja, hogy belőlük 523-823 K hőmérsékleten olajat illetve gázt állítsanak elő. Az elmúlt száz év alatt szerte a világon sokféle retortában történő lepárlási módszert dolgoztak ki. A lepárlás során nyert palaolaj részben csökkentette a napjainkban jelentkező kőolaj hiányokat, mert kémiaiilag nem sokban különbözik attól, sőt egyes palaolajok aromás vegyületekben gazdagok és a vegyipari szempontból még előnyösebb. A retortában történő palaolaj előállításának költségei azonban viszonylag magasak. A fő okok a következők, amelyek a gyártási

költségeket növelik:

1. Az olajpalákat csak külfejtéssel, vagy mélyműveléses bányászati módszerekkel lehet kitermelni, ellentétben a kőolajjal és földgázzal.

2. Főleg a gyengébb minőségű olajpalák nagy mennyiségű nem éghető kőzetet tartalmaznak. Ezért az utóbbi évtizedben egyre nagyobb az érdeklődés a helyben történő lepárlás iránt. Ennek az eljárásnak a lényege, hogy "in situ" adott olajpala-réteg szakaszt begyűjtanak és sűrített levegő segítségével a föld alatt végzik a lepárlást, majd a keletkezett olajat és gázt a felszínre vezetik.

Az USA-ban 1953-ban végzett kezdeti kísérlet óta különböző módosított "in situ" eljárást dolgoztak ki, pl. levegő helyett magas hőmérsékletű és nagynyomású földgázt préselnek a rétegekbe. 1970-es évek kezdetétől napjainkig a főfejlesztési program a helyben történő előállítás kifejlesztése. A cél megvalósításáért nagy kutató és olajtársaságok /pl. Shell/ vezetésével részben lepárló egységekben szimulált, részben felszín közeli olajpala rétegekben "in situ" kísérleteket végeznek.

Az olajpala feldolgozás másik lehetősége az, hogy oxidációval az olajpala-kerogénből meghatározott vegyületeket pl. karbonsavakat állítsanak elő

/FOMINA, 1968/. Az eljáráshoz kerogén koncentrátumra van szükség, melyben a szervesetlen komponensek mennyisége 10-15 %. Az Északi Tudományos Akadémia Kémiai Intézete egy olyan módszert kísérletezett ki, amellyel a kerogén-koncentrátumból nagy mennyiségű telített dikarbonsav homológokat kaptak. Megvizsgálták a kukkerzit-kerogén lugos káliumpermanganáttal, salétromsavval, salétromsav és levegő oxigénjével, valamint vízes alkális közegben levegő oxigénjével történő oxidáció végtermékét. A kukkerzit-kerogén mindegyik oxidálószer hatására lebomlott, de minden esetben eltérő oxidációs kinetikával, és a fontosabb savak mennyisége és aránya a végtermékben különböző volt. Ipari célra véleményük szerint a legmegfelelőbb oxidálószer a salétromsavnak és a levegő oxigénjének kombinációja. Az oxidációs termékek részletesebb vizsgálata során megállapították, hogy a C_4 - C_{10} szénatomszámú savkeverékek alkalmasak alacsony dermedéspontú lágyítószerek és műanyag habok előállítására.

Ugyanakkor régebben ismert, hogy a dikarbonsavaknak növekedésserkentő hatásuk van a növényekre. Nagy előnyük - alacsony előállítási költségük mellett - az, hogy nemcsak a gyökér, hanem az egész növény növekedését elősegítik, szemben a korábban alkalmazott

növekedésserkentő anyagokkal. A Szovjetunióban 1964 óta végeznek ilyen biológiai kísérleteket. A borostyánkősavval kezelt gyapot és kajszibarack ültetvényeken jó eredményeket értek el. Megfigyelték, hogy ha virágzó szőlőt 0,04-0,05 %-os vizes oldattal öntözték, illetve permetezték, az elősegíti a virágban a nektárképződést, élénkebb a virágok színe, vagyis nagyobb a valószínűsége annak, hogy a rovarok tökéletesebb beporzást végeznek.

A hazai olajpala hasznosítására irányuló vizsgálatok /FEHÉRVÁRI- BARLAY - KOCSIS: "A pulai és gércei alginit olajpala gyakorlati hasznosítási lehetőségei" című előadása. Elhangzott a MTA Szerves Geokémiai Munkabizottság 1979. május 3-i ülésen Visegrádon/ jól tükrözik az olajpalák sokrétű felhasználhatóságának lehetőségeit.

A pulai kb. 10^7 t olajpalából kb. 10^6 t palaolaj nyerhető, tehát a használatos amerikai kategorizálás szerint közepes minőségű és iparilag ez a felhasználás nem gazdaságos, hasonlóan a gércei gyenge minőségű olajpala sem. Kedvező eredményekkel zárultak a csírázást és növekedést serkentő mezőgazdasági kísérletek, valamint az olajpala derítőföldként történő hasznosításával kapcsolatos vizsgálatok,



amelyeket tiszta paraffin termékek előállításában már ipari méretekben ellenőriztek.

A legreményteltebb eredményeket azonban a szilikátipari kísérletek szolgáltatták, melyben egyszerre használták fel az olajpalában levő fűtőenergiát és a nagy mennyiségű ásványi anyagtartalmat. Mész-kővel keverve jó minőségű cementet állítottak elő, jelentős fűtőanyag megtakarítással, de hasonlóan a különböző termikus szigetelő és szálaz anyagok előállításakor adalékanyagként adagolva csökkentek a költségek.

Hasonlóan vizsgálták a várkeszői olajpalát, mely gyenge minőségű és egyedül derítő anyag gyártás esetén vehető számításba nyersanyagként /FEHÉRVÁRY és BARLAY, 1979/.

A várpalotai olajpala perspektivikusan igen jelentős. 2,74 súly % átlagos kátránytartalommal számolva $68,5 \cdot 10^6$ t palaolaj nyerhető belőle, a Fischer gáztartalom $80 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ /SOLTI, 1979/. A cement, üveggyapot, üvegkerámiai és növény növekedéstserkentő termelési módszerekben adalék anyagként való bevitele ill. felhasználási lehetőségeinek vizsgálatát részben már elvégezték, részben még vizsgálják.

II.3. Az oldható szerves anyag vizsgálata

II.3.1. A bitumenek extrahálása

Az olajpalák sokoldalú hasznosításához elengedhetetlenül szükséges ezen anyagok sajátosságainak pontos megismerése, melyhez az oldható szerves anyag vizsgálata hozzájárul egyrészt a bitumenek elemzésével, másrészt a kerogén termikus degradáció, oxidáció stb. hatására keletkező oldható bomlástermékek tanulmányozásával. A bitumenek vizsgálatának első lépése ezen vegyületkeverékek kivonása extrahálással.

Az olajpalák szerves anyaga különböző kémiai és fizikai kötésekkel kapcsolódik a kőzetszemcsékhez, extrakcióval történő eltávolításuk előfeltétele ezen kötések szétszakítása. Az oldható szerves anyag extrahálásának folyamatát több tényező befolyásolja. LÜCK /1969/ szerint ezek a következők:

- a./ a hőmérséklet emelése az oldószer diffúziójának sebességét növeli;
- b./ a szemcse méretcsökkentésével arányosan csökken a diffúziós út, ezáltal jelentősen rövidül az extrakciós idő;
- c./ a kőzet típusától függően változik az adszorpciós affinitás és a pórus struktúra. A homokkövekből gyorsabban távolít-

ható el a szerves anyag, mint az agyagokból és mészkövekből;

d./ a szerves anyag karaktere, molekulárádiusza szintén befolyásolja az extrahálást. A kis rádiuszu molekulák gyorsabban extrahálhatók mint a nagyobbak.

FERGUSON /1962/ az üledékes kőzetekből történő szénhidrogének extrakciójával kapcsolatban számszerű adatokat közölt:

a./ a szemcseméret és az extrahálható anyag mennyisége között azt az összefüggést találta, hogy $5\text{ }\mu\text{m}$ -ig az extrahálható anyag mennyisége növekszik. Az átlagosan $10\text{ }\mu\text{m}$ szemcséből durván kétszer annyi, míg az $5\text{ }\mu\text{m}$ szemcsékből 2,75 szeres mennyiségű a kivonható anyag az átlagosan $30\text{ }\mu\text{m}$ szemcseméretre vonatkoztatva, de $5\text{ }\mu\text{m}$ alatt ez a tendencia nem folytatódik és az őrlési idő is igen hosszú.

b./ az extrakciós idő és a relatív extrahált anyag mennyisége között exponenciális az összefüggés. 10 óra alatt 90 %, 20 óra elteltével 99 %-nyi az eltávolítható anyag, keverővel ellátott extraktorban.

Igen fontos szerepe van az extrahálásban az alkalmazott oldószereknek és extraháló berendezésnek.

A "similia similibus solvantur" szabály értelmében poláros anyagok extrakciójára poláros oldószereket /éter, piridin, metanol stb./ míg nem poláros anyagok extrakciójára nem poláros oldószereket /benzol, széntetraklorid stb./ használnak.

Elttekintve az egyes kutatók által használt igen sok oldószer felsorolásától megállapítható, hogy bizonyos típusu szerves vegyületek extrahálásához elegendő egyetlen oldószer pl. a szénhidrogénekhez benzol, de az általános gyakorlat az, hogy az oldható szerves anyag teljes eltávolítására oldószer keveréket használnak, főleg benzolt és 10-50 térfogat százaléknyi polárosabb anyagot, metanolt, etanolt, acetont, stb.

Igen lényeges az extrahálás időtartama szempontjából az extraháló készülék típusa, mely az extrahálás módját határozza meg. A következőkben röviden ismertetjük és jellemezzük a szerves geokémiában leggyakrabban használt eszközöket, melyeket az extrahálandó anyag helyzete alapján két nagy csoportba sorolhatunk:

1. Az extrahálendő anyag álló, az oldószer mozgó fázis. Ide tartozik a SOXHLET-féle extraktor, mely alkalmas arra, hogy aránylag kis oldószertérfogat felhasználásával - az oldószer cirkuláltatásával - sokszoros folyamatos extrakciót végezzünk és időről-időre ellenőrizhessük a folyamat előrehaladását. Hátránya, hogy hiányzik a közetszemcsék és az oldószer közötti benőéséges kontaktus, az oldószer a szemcsék "csatornáit" között mozogva fejti ki hatását.

2. A kevertetési extrakció, melyre jellemző, hogy az extrahálendő anyagot az oldószerben valamilyen módon állandóan mozgásban tartják. Az extrahálás történhet szoba hőmérsékleten, vagy az oldószer ill. az oldószer keverék forráspontján. A szoba hőmérsékletű extrahálás speciális esete az, amikor a közet bitumen tartalmát ultrahang segítségével távolítják el. DOUGLAS, EGLINTON és mtsai kezdték alkalmazni /DOUGLAS et al., 1969, 1970/ mivel ez egy igen gyors módszer, mert 30-60 percig tartó kezeléssel olyan kihozatalt lehet produkálni, mint Soxhlet készülékben több napos időtartam alatt. Hátránya hogy a bitumen az ultrahang energiával szemben nem rezisztens, így az extraktum pontos meghatározására nincs lehetőség.

A "meleg módszer" lényege az, hogy az oldószer, vagy oldószer keverékben a finoman porított extrahálható anyagot refluxálás közben mechanikusan kevertetik, így biztosított az anyag és az oldószer közötti bensőséges kontaktus. Az extrahálás befejezése után az oldatot a maradéktól centrifugálás segítségével különítik el /HUNT és JAMIESON, 1956/ vagy a készülékbe beépített zsugorított üveg szűrővel /FERGUSON, 1962/.

II.3.2. A bitumenek vizsgálata

Az extrahálással kivont anyagok mennyisége és összetétele formációnként, sőt azon belül is változó. Általánosan azonban jellemző, hogy az oldható anyagot is a prekursorok komponensei alkotják. Ezek a vegyületek azonban az evolúció során ért igen sokféle hatás következtében stabilitásuktól függően:

- a./ megőrzik szerkezeti sajátosságaikat pl. telített szénhidrogének;
- b./ részben átalakulnak, de a fő sajátosságuk megmarad pl. terpének, karotinok, klorofill, szteránvázas vegyületek;
- c./ stabilisabb állapotú vegyületekké alakulnak pl. telítetlen szénhidrogének, alkoholok és zsírsavak.

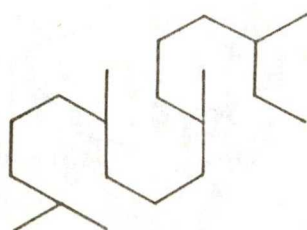
Az oldható szervesanyagban jelenlevő nagyszámu vegyület közül elsősorban a biológiai eredetű vegyületek, az ún. "biológiai markerek" adnak fontos információkat a szerves anyag keletkezéséről. Ezért volt alapvető jelentőségű a porfinvázak vegyületek /klorofill, hemin/ kimutatása az európai olajpalában, kőolajban és bitumenes kőzetben /TREIBS, 1934, 1935/. A szerves fémtartalmu vegyületek jelenléte, a kőolaj és a kerogén szerves eredetét bizonyítja, valamint azt, hogy a keletkezés viszonylag alacsony hőmérsékleten történt, ugyanis a porfinváz 453 K felett nem stabil. A szerves eredet további bizonyítékai, hogy később az üledékben kimutattak aminosavakat, zsírsavakat, szénhidrátokat, szteránvázak vegyületeket, stb.

Az utóbbi két évtizedben a szerves anyag keletkezés részleteinek pontosabb megismerése érdekében különösen intenzíven tanulmányozzák a "biológiai marker" szénhidrogéneket a legmodernebb kromatográfiás és spektroszkópiai eszközökkel. Ezeknek a vegyületeknek a szerkezete nemcsak a geológiai idő, hanem az izolálás alatt is változatlan, ráadásul az izolálásuk is egyszerű. GALLEGOS összefoglalása alapján /lásd: YEN és CHILLINGARIAN, 1976/

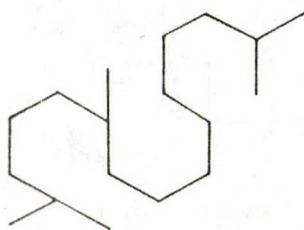
normál $/C_{13}-C_{35}/$ és elágazó láncu $/C_{15}-C_{21}/$ alkán homológokat, aliciklusos $/1-5$ gyűrűs/ izoprénvázas, részben aromás vázu izoprénvázas, és poliprénvázas vegyületeket mutattak ki eddig az olajpalákban. A szénhidrogének tanulmányozása molekuláris részletes-ségű információkat szolgáltat azok biológiai eredetéről, az átalakulás mechanizmusáról és a diagenetikus - epigenetikus miliőről.

Számos esetben azonban még az abszolút konfiguráció meghatározása hiányzik a feltételezett prekursor és az "azonosított" szénhidrogén közötti kapcsolat pontos felderítésében. Így pl. a C_{20} fitán - mely a C_{19} prisztánnal együtt /ls. 5. ábra/ viszonylag nagy mennyiségben éppen úgy megtalálható a skót torbanitban /karbon/, mint az igen fiatal ausztrál coorongitban /DOUGLAS és mtsai, 1969/ - legvalószínűbb prekursora a klorofill, de további vizsgálatok szükségességek annak eldöntésére, hogy a szkvalén, a karoténoid-szénhidrogének, a fitánsav, valamint a fitol oldal-lánccal rendelkező vegyületek az E, K_1 , K_2 vitaminok, mint lehetséges prekursorok milyen szerepet játszottak ezen izoprénvázas szénhidrogén keletkezésében.

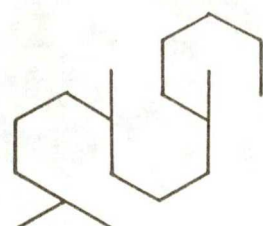
A nehéz n-paraffinok eloszlásának vizsgálatával kapcsolatos az un. szén preferencia index



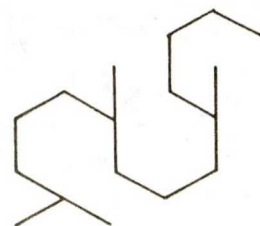
2,6,10,14-tetrametil-hexadekán
(Titán)



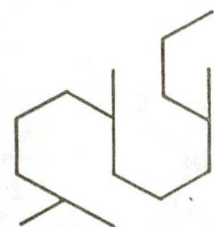
2,6,10,14-tetrametil-pentadekán
(Pristán)



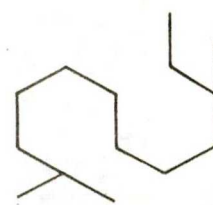
2,6,10-trimetil-pentadekán



2,6,10-trimetil-tetradekán



2,6,10-trimetil-tridekán



2,6,10-trimetil-dodekán
(Farnezán)

5. ábra A Green River olajpalából izolált izoprén-
vázás alkán homológ tagok szénvázai /YEN
és CHILINGARIAN, 1976/

/C.P.I./ bevezetése /BRAY és EVANS, 1961/. Definíció szerint a páratlan szénatomszámu n-paraffinok és a páros szénatomszámu paraffinok szummációjának hányadosát jelenti. Ez a paraméter számszerűen fejezi ki azt, hogy a fiatal üledékekben a páratlan szénatomszámu szénhidrogének dominálnak, míg az idősebb üledékekben ez a dominancia már nem olyan éles. Hasonló összefüggés figyelhető meg az olajpaláknál. A fiatal képződmények C.P.I. értéke magas, az üledékek korának növekedésével ez a szám csökken és közelít az egységhez. Ugyanakkor az előbbi megállapítások nem érvényesek a kőolajokra, mert függetlenül a kortól - úgy az oligocén, mint a kambiumi mintákban - a nehéz n-paraffinok páratlan páros szénhidrogénjeinek eloszlása azonos.

Néhány anyag jellemző C.P.I. értéke:

Kőolajok	1,0
Fiatal üledékek	2,4-5,5
Idős üledékek	1,0-2,4
Olajpalák	1,0-4,8
Green River olajpala	2,3

A szénhidrogén frakció részletes ismerete mellett, ugyanakkor a bitumenek nagyobb hányadát kitevő nem szénhidrogén típusu anyagokról ismereteink jóval szerényebbek. A Green River olajpala

esetében a gyanta és a pentánban oldhatatlan rész együttesen a teljes extraktum mennyiségének 65-75 %-át alkotja. Az átlagos molekulaszúly, az elemi analízis adatainak ismeretén kívül, azonban ezekből az anyagokból csupán néhány egyszerű, heteroatomos homolog sort sikerült elkülöníteni és spektroszkópai módszerekkel a minőségüket megállapítani /karbonsav, alkohol stb. homológok/.

III. K I S É R L E T I R É S Z

III.1. A vizsgált olajpala /alginit/ előkészítése, jellemzése

Vizsgálatainkat a pulai területéről kapott felsőpannoniai olajpala átlagmintájával végeztük. A több hónapon át szobahőmérsékleten tárolt anyagot achát malomban úgy őröltük, hogy szárazon történő szitálással az anyag döntő hányadának szemcsemérete 0,05-0,15 mm közé essen. A kísérleteinkben használt olajpala por szemcseméret eloszlása a következő volt:

0,05 mm alatt 0,5 %

0,05-0,15 mm között 95-96 %

0,15 mm felett kb. 3,5 %

A vizsgálandó anyag további jellemző adatai, több párhuzamos mérés átlagának alapján:

nedvességtartalom = 2,2 %

hamutartalom = 49,9 %

karbonátos CO₂ tartalom = 9,5 %

Szerves és szervetlen kötésben jelenlevő széntartalom

C/összes/ = 30,0 %

C/karbonátos/ = 2,6 %

C/szerves/ = 27,4 %

kéntartalom = 0,4 %

Az ásványos elegyrészek között a röntgendiffrakciós módszer alapján kvarc, földpát, kalcit, aragonit, dolomit, agyagásványok /illit, montmorillonit/ találhatóak.

III.2. Az olajpala bitumenek vizsgálata

III.2.1. Extrahálás, az extraktum jellemzése

A finoman porított olajpalából az oldható szerves anyagot, az un. bitumen frakciót a kerogéntől és az ásványos komponensektől Soxhlet készülékben történő kimerítő extrahálással választottuk el. Az extraktor hüvely méretétől függően 50-100 g pormintát mértünk be, és szűrőpapírba csomagolva először kloroformmal extraháltuk. Ekkor az un. Bit-A frakciót kaptuk. Az extrahálás végpontját ultraibolya lámpával ellenőriztük, befejezettnak akkor tekintettük, ha fluoreszkálást már nem tapasztaltunk. A kloroformban való szerves anyag eltávolítása után a mintát 333 K hőmérsékletű szárítószekrényben megszáritottuk, majd az extrahálást benzol:aceton:metanol /BAM/ 70:15:15 arányu elegyével folytattuk, a BAM-bitumen kinyerése céljából. Az extrahálás végpontjának érzékelése vizuális. Az extrahálás mindkét szakaszában négyszerese volt az oldószer mennyisége /ml/ az extrahálandó anyag mennyiségéhez /g/ viszonyítva. Az extrahálás közben azonban ugyanazon extra-

hálándó anyag esetében többször oldószert kellett cserélni. Az extrahálási idő igen hosszú. Az átlagos 3,3 % Bit-A eltávolításához 80-90 óra, míg az átlagos 1,3 % BAM-bitumenhez 140-160 óra szükséges 50 g száraz anyag extrahálásakor.

Bár több országban használják a Soxhlet készüléket bitumenek extrahálására, úgy tűnik, hogy ilyen szerves anyagban gazdag üledék esetében célszerű az extrahálási módot megváltoztatni. Néhány tájékoztató mérést végeztünk úgy, hogy három nyakugömbblombikban az oldószert és az extrahálándó anyagot /30:1/ egyidejűleg kevertettük és refluxáltattuk. Ezzel a módszerrel sikerült a fent említett bitumen tartalmu minták esetében az extrahálási időt kb. a tizedrészére lecsökkenteni annak ellenére, hogy többlet munkával jár a Soxhlet extraháláshoz képest.

A pulai olajpala bitumenek között nyers állapotban bizonyos különbség figyelhető meg. Az oldószert elpárologtatása után a Bit-A szilárd, könnyen poritható, világos barna színű, míg a BAM-bitumen barnás-fekete kissé ragacsos anyag. Az extraháló oldószerek tulajdonságai alapján várható, hogy a BAM-bitumen polárosabb anyagkeveréket tartalmaz, mint a Bit-A. Tény azonban, hogy a BAM-bitumen enyhe me-

legítésre feloldódik kloroformban, ami azt jelenti, hogy az odószer elegy részben hasonló, de a szemcse felületén erősebben kötődő anyagot is kiold, ugyanakkor alkalmasan megválasztott protikus oldószer keverékkel egy lépésben távolítható el az oldható anyag. /Az irodalomban több szerző csak oldószer keveréket használ./

A nyers bitumenek C,H,S analízise sem mutat közöttük lényeges eltérést:

Bit-A	C: 72,9 %	H: 11,8 %	S: 0,14 %
BAM-bitumen	C: 72,6 %	H: 11,2 %	S: 0,17 %

III.2.2. A bitumenek kromatografálása

Az extrahálással kapott nyers bitumen extraktumokat III-IV aktivitású neutrális alumínium /III/-oxidon bontottuk frakciókra, egy gyors és egyszerű eljárással, az ún. szivatószaloszlop-kromatografálással. A módszer lényege: az adszorbenssel töltött kromatografáló csövet szivópalack közbeiktatásával vízszintes vákuummal megszívva végeztük a frakcionálást. Az anyag adszorbens arány a Bit-A esetében 1:100, a BAM-bitumennél 1:70 volt. A szétválasztandó anyagot hexánban ill. benzolban oldva vittük fel az oszlopra. Az egyes frakciók leoldását ultrabolya fényben követtük. Egy-egy frakció eluálásához

több liter az oldószer szükséglet. Az oldatot csökkentett nyomáson végzett desztillálással 40-50 ml-re sűrítettük, a maradékot vízfürdőn ill. 343-353 K hőmérsékletű szárító szekrényben párologtattuk el. A pulai olajpala Bit-A és BAM-bitumen oszlopkromatográfiás adatait a 2. táblázatban foglaltuk össze, a kiindulási anyag mennyisége: 1,1390 g ill. 1,1110 g.

A táblázat adatai számszerűen mutatják a bitumenek közötti polaritásbeli különbséget, valamint az oszlopon maradt legpolárosabb anyagok mennyiségét. A bitumen frakciókra viszont általánosan az a jellemző, hogy színük fokozatosan mélyül, a kezdeti élénk sárgától a barna különböző árnyalatáig és szoba-hőmérsékleten folyékony vagy kenőcs konzisztenciájúak, de a szilárdak is megolvadnak 373 K alatt.

Az oszlopkromatografált bitumen frakciók összetételét vékonyréteg-kromatográfiásan is vizsgáltuk. A 10x20 cm-es szilikagél lapokat /Kieselgel G. nach Stahl/ 393 K-en 2 órán keresztül aktiváltuk. Az anyagot kloroformban oldva cseppentettük fel a startpontra. A kifejlesztés benzolban történt, "felszálló" módszerrel. Az előhívást - az ultraibolya fényben történt ellenőrzés után - univerzális előhívó reagenssel végeztük. Az 50 %-os foszforsav oldattal lepermetezett lemezeket szobahőmérsékleten megszáritottuk,

2. táblázat

A pulai olajpala Bit-A és BAM-bitumen oszlopkromatográfiás adatai

A frak- ciók jele	A kifejlesztő oldószer megnevezése	oldószer mennyisége /ml/	A Bit-A mennyisége /g/	frakció aránya /%/	Az oldószer mennyisége /ml/	BAM-bitumen mennyisége /g/	frakciók aránya /%/
a	Hexán	5300	0,0730	6,41	6200	0,0830	7,47
b	Hexán:Benzol 1:1	5200	0,1120	9,83	3000	0,0334	3,00
c	Benzol	6400	0,1790	15,71	5000	0,0517	4,65
d	Kloroform	3700	0,2690	23,61	3000	0,0850	7,65
e	Aceton	3400	0,1660	14,57	4150	0,1489	13,40
f	Metanol	2750	<u>0,0815</u>	<u>7,15</u>	3000	<u>0,0850</u>	<u>7,65</u>
			0,8805	77,28		0,4870	43,82

majd 10 percig 393 K hőmérsékletű szárítószekrénybe helyeztük. A foltok barnás-vöröses színben jelentek meg.

Mind a Bit-A, mind a BAM-bitumen első három frakciójára jellemző, hogy apoláros anyagok keveréke. A foltok legnagyobb része az R_f : 0,6-0,95 tartományban található /ezeket IR felvételek segítségével azonosítottuk/, de a második és a harmadik frakcióban az R_f : 0,0-0,1 tartományban kisebb foltokat is jelez a kromatogram. A polárosabb frakciók anyaga a startponton maradt.

III.2.3. A kromatografált bitumen frakciók infravörös spektroszkópiai vizsgálata

A kromatografáló oszlopon frakcionált bitumenek minőségét IR spektrumaik alapján határoztuk meg. Az IR felvételek UNICAM SP 200 típusu spektroszkópon keresztül készültek, 5000 - 650 cm^{-1} hullámszám tartományban. A szilárd anyagok felvételénél az un. KBr-technikát használtuk. Az 1-2 mg minta és 200 mg KBr keverékét vákuum alatt, kb. 11 MPa nyomáson 13 mm átmérőjű pasztillává préseltük.

A vékonyréteg kromatogramok foltjainak IR felvétele előtt a minták előkészítésénél a RICE által javasolt módszert használtuk /RICE, 1967/. Az adott folt környezetéből eltávolítjuk az adszorbenst, majd a gondosan megtisztított üvegfelületre a folt mellé helye-

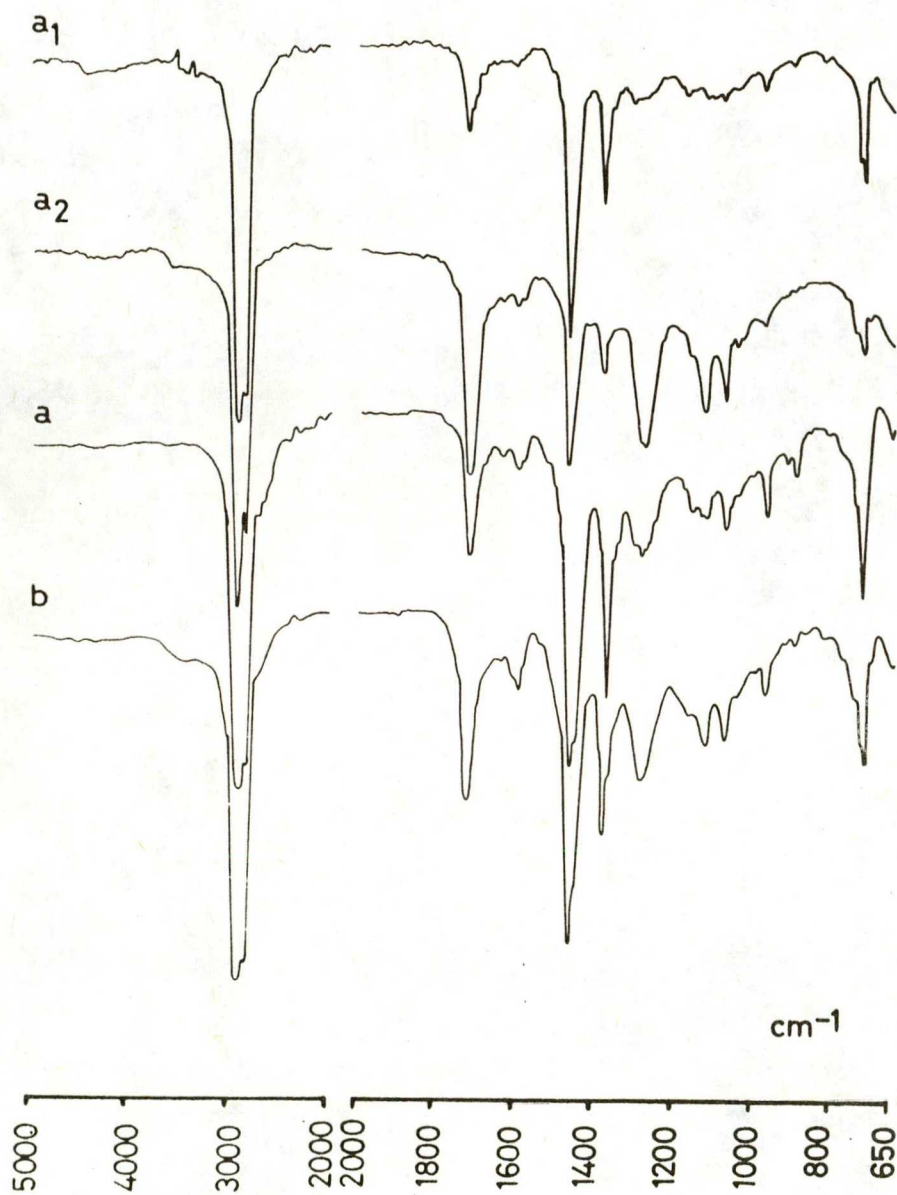
zett spektroskopiai KBr-ba mossuk megfelelő oldószerezrel a vizsgálandó anyagot. Az oldószer elpárolgása után az anyagot tartalmazó KBr-ból pasztilla préselhető.

Az alacsony olvadáspontú frakciók felvételeinél szilárd film technikát használtunk. Ebben az esetben az anyagszükséglet kb. 10 mg.

A 6. és 7. ábrán a pulai olajpala Bit-A oszlopkromatografált frakciói ill. a bennük előforduló néhány eltérő R_f értékű folt IR spektruma látható. Az IR felvételek értékelésekor az egyes rezgéstípusok jelölésére a HOLLY-SOHÁR-VARSÁNYI /HOLLY és SOHÁR, 1975/ jelölésrendszert használtuk.

A Bit-A frakciók vékony rétegen szétválasztott R_f : 0,9 foltjának $/a_1/$ szinképében a következő sávok 2960, 2850 $/\nu_{C-H}/$, 1470 $/\delta_{as}CH_3, \beta_{s}CH_2/$, 1380 $/\delta_{s}CH_3/$ és 720 $/\beta_{as}CH_2/$ cm^{-1} együttesen hosszú láncu paraffin szénhidrogénekre jellemzőek. Kis szennyeződés mutatkozik 1720 cm^{-1} -nél $/\nu_{C=O}/$, 1610 cm^{-1} -nél telítetlenség $/\nu_{C=C}/$.

A Bit-A frakciók vékony rétegen szétválasztott R_f : 0,6-0,7 tartományban előforduló foltjának $/a_2/$ spektrumában a $\nu_{C=O}$ intenzitása megnőtt, a hozzátartozó kiegészítő rezgések az ujjlenyomat tartományban találhatók. Az izolált $C=C$ $/1640\ cm^{-1}/$ kívül,



6. ábra A pulai olajpala Bit-A különböző kromatográfiás frakcióinak infravörös spektruma





7. ábra A pulai olajpala Bit-A néhány oszlopkromatográfiás frakcióinak infravörös spektruma

konjugált telítetlenség $/1600\text{ cm}^{-1}/$ figyelhető meg a spektrumban, de az összmenyiségük kicsi. Ebben az R_f tartományban nyíltláncu ketonok találhatók.

A coorongit spektrumának értékelésekor az 1140 és 1085 cm^{-1} -es sávpárt éter típusu kötéseknek tulajdonították, melyek a makromolekulák kereszt kötéseit alkotják /CANE, 1969/. Lehetséges, hogy a pulai olajpala bitumenek főleg a b, c frakcióját alkotó vegyületek szénláncai között C-O-C kötések vannak, de jelen esetben ezt a sávpárt az IR és NMR felvételek alapján szimmetrikus $/C_{13}-C_{19}/$ ketonok C-CO-C rezgéseknek tekintjük.

Az eredeti a /hexános/ és b /hexán:benzol 1:1/ frakció a fent ismertetett "tisztá" vegyületek keverékéből áll. Az a frakció tulnyomó részt hosszú nyíltláncu szénhidrogéneket tartalmaz, míg a b frakcióban több a keton. Jellemző a szinkép mindkét esetben kevés telítetlenséget jelez $1640-1600\text{ cm}^{-1}$ -nél $/\nu C=C/$, ill. $980-920\text{ cm}^{-1}$ -nél $/\nu C-H\text{ vinil}/$.

A bit-A további frakcióinak spektrumára általánosan jellemző, a deformációs rezgéseket figyelembevéve 3450 cm^{-1} -nél a νOH sáv jelenléte különböző intenzitással.

A c /benzolos/ részben először jelenik meg a νOH rezgés, de a szinkép egészét tekintve megegyezik a b

frakcióval, csupán itt több a telítetlenség.

A d /kloroformos/ frakcióban relative kicsi a karbonil csoport vázrezgés. A ν_{OH} sáv kiegészítő γ_{OH} rezgése 1070 cm^{-1} -nél észlelhető. A hosszú nyíltláncu alkoholok jelenléte a domináns.

Az e /acetonos/ frakció spektruma elágazó láncu telítetlen észtereket jelez. A konjugáció miatt a karbonil sáv alacsonyabb hullámszámnál $/1680\text{ cm}^{-1}/$ jelentkezik. Az 1380 cm^{-1} -es sáv transzmittanciája nagyobb az 1470 cm^{-1} -es sávnál. 1160 cm^{-1} -nél intenzív a $\nu_{as}\text{ C-O-C}$ észter sáv. Ugyanakkor alkoholokat is tartalmaz a frakció, igen erős a ν_{OH} sáv. A hozzátartozó deformációs rezgések az ujjlenyomat tartományában átlapolódás miatt nem azonosíthatók.

Az f /metanolos/ frakció spektruma viszonylag vonal-szegény, ugyanakkor néhány korábbi keskeny sáv kiszélesedett. Az 1570 cm^{-1} -es széles sáv és 1400 cm^{-1} -nél a kiszélesedés karboxil ionhoz rendelhető. A spektrum alapján ebben a frakcióban hosszú szénláncu alkoholokon kívül karbonsav só, valamint kevés oxo vegyület található.

A BAM-bitumen frakciók IR felvételei /8. ábra/ hasonló funkciós csoportokat jeleznek mint amelyeket az előzőekben ismertettünk, csupán az egyes részek összetétele más, mint a megfelelő Bit-A frak-



8. ábra A pulai olajpala BAM-bitumenek oszlopkromatográfiás frakcióinak infravörös spektruma

cióké. Az IR spektrumok alapján aromás vegyületeket a BAM-bitumen sem tartalmaz, melyet az eredeti bitumenek ^1H NMR spektrumai is megerősítenek, ezenkívül további információkat szolgáltatnak ezekről az anyagokról. Az NMR felvételek JEOL C60-HL típusu spektrofotométerrel készültek deutero-kloroformban.

3. táblázat

Az olajpala bitumenek NMR felvételekből számolt adatai

A minta jele	Az átlagos szénlánc hossza	A szénváz minősége		
		Alifás / % /	Aliciklusos / % /	Aromás / % /
Bit-A	C_{34}	75	25	-
BAM-bitumen	C_{20}	70	30	-

A Hód-I.sz. furás - hasonlóan felsőpannóniai, de nagyobb mélységből 2050-2386 m/ származó - magminták bitumenjeiben paraffin, aromás szénhidrogéneket, nagy szénatomszámu alkoholokat és ketonokat valamint aminosavakat mutattak ki /BOROSNÉ, 1973/.

III.2.4. A bitumenek C-, H-tartalmának meghatározása

A bitumen frakciók C- és H-tartalmának meghatározása KÖRBL-féle módszerrel történt. Ebben az

eljárásban a szénvegyületek oxidálásához - oxigén-
áramban, 823 K hőmérsékleten - az ezüstpermanganát
termikus bomlástermékeinek aktív katalizáló hatá-
sát használják fel. A keletkezett széndioxid és
viz mennyisége súly szerint lett meghatározva.

A 4. táblázatban foglaltuk össze az olajpala bitu-
menek kromatografált frakcióinak CH analízis adata-
it. Összehasonlításként közöljük a Bit-A hexános frak-
ciójából vékony rétegen elkülönített feltjének
/R_F: 0,9/ CH mennyiségét; C: 84,77 % H: 13,56 %.

4. táblázat

A pulai olajpala bitumen frakciók C- és H-tartalma

A kifejlesztő oldószer minősége	Bit-A		BAM-bitumen	
	C	H	C	H
	%	%	%	%
Hexán	83,95	13,02	80,95	12,55
Hexán-Benzol				
1:1	82,22	12,85	79,82	12,45
Benzol	79,52	12,75	78,38	12,35
Kloroform	78,50	12,51	77,72	12,40
Aceton	66,75 ^x	11,07	61,19 ^x	10,58
Metanol	63,60 ^x	9,62	62,02 ^x	9,50

x Az elemzés befejezése után 1-3 % éghetetlen anyag
maradt vissza.

A 4. táblázat adatai is mutatják, hogy az egyes frakciók vegyület keverékek, továbbá jelzik az oxigén mennyiségének növekedését a kromatografálás előrehaladásakor, mert a hiányzó százalék döntő hányadát ez az elem adja. A metanolos frakciókban a szervesetlen anyag jelenlété már az IR spektrumok is jelezték, míg az acetonos frakció felvételei ezt nem mutatták. Valószínű, hogy ebben a frakciókban is található kis mennyiségű karbonsav só, sőt a tioészterek jelenléte sem kizárt, de a spektrumban az erősebb karakterisztikus sávok elfedik pl. a C-S, S=O gyenge sávjait.

III.3. Az olajpala termikus degradációja inert atmoszférában

Hőtörténeti fejlődés kezdetén állónak tekinthető pulai olajpalával a természetes hőtörténet szimulálását a következő módszerrel végeztük. Az üvegcsónakba bemért vizsgálandó pormintát /10-20 g/ mindkét végén nyitott pirolízis csőbe helyezve hőfokszabályozóval ellátott kemencében az oxigén nyomoktól is megtisztított nitrogén gázáramban 473-773 K hőmérsékletek között temperáltuk. A pirolízis cső kimenő végéhez csatlakozó szedőben fogtuk fel a cseppfolyós termékeket, az olajat és vizet. A légnemű termékeket



nem vizsgáltuk.

A hőkezelés befejezése és a minta nitrogén áramban történő kihülése után a csónakban maradt nem konvertálódott szilárd anyagot mértük - a teljes súlycsökkenésből levonva a víztől elválasztott palaolaj súlyát megkaptuk a viz+gáz együttes mennyiségét -, majd benzol:aceton:metanol = 70:15:15 térfogatszázalékos elegyével extraháltuk, hogy a hőkezelés során keletkezett ill. a még visszamaradt bitumeneket eltávolítsuk.

Az olajpala termikus degradációjának termékeit: a gáz+viz, olaj, bitumen, nem konvertálódott anyag, valamint a nem konvertálódott szerves szén C_{org} mennyiségét az 5. táblázatban foglaltuk össze.

A palaolaj ipari hasznosítása általában 773 K körüli hőmérsékleten történik, de az olaj képződése már jóval alacsonyabb hőmérsékleten elkezdődik. A hőmérséklet emelkedésével jelentős mértékben nő a kihozatal, míg az idő függvényében a kitermelés kisebb mértékben növekszik.

Az olajpala szerves anyagának termikus degradációja több lépésből álló folyamat. A TISSOT által feltételezett kerogén $\longrightarrow$ bitumen $\longrightarrow$ olaj lebomlási folyamat mellett, különösen alacsonyabb hőmérsékleten számolni kell a bitumen $\longrightarrow$ olaj átalakulással, miközben CO_2 , H_2S és H_2O molekulák szakadnak le.

5. táblázat

Az olajpala termikus degradációjának termékei és a nem konvertálódott szerves szén a nyers olajpala mennyiségéhez viszonyítva

Hőmér- séklet K	Idő óra	Gáz+víz %	Pala- olaj %	Bitu- men %	Nem konvertálódott olajpala %	C _{org} %
473	24	3,9	-	3,2	92,9	26,7
	336	5,7	-	1,1	93,2	26,3
573	48	8,1	0,9	1,4	89,6	21,9
	96	11,2	0,9	0,5	87,4	17,6
	336	12,8	1,2	0,5	85,5	16,6
598	5	7,9	1,1	2,9	88,1	18,7
	10	7,9	1,1	2,4	88,6	17,0
	24	8,3	1,7	2,4	87,6	15,7
	48	10,3	2,7	2,4	84,6	13,1
623	1	8,1	0,9	3,6	87,4	14,4
	5	9,6	1,4	3,0	86,0	13,2
	10	13,3	2,7	2,8	83,2	13,6
	24	12,0	4,0	3,4	82,6	
648	1	8,1	1,9	3,3	86,7	16,6
	5	9,9	5,1	5,3	79,7	12,4
	10	11,3	6,7	4,3	77,7	10,6
673	1	12,1	5,9	7,4	74,6	8,3
	5	14,8	10,2	6,4	68,6	8,0
	10	13,6	11,4	2,0	73,0	9,6
723	1	19,4	4,6	1,9	74,1	8,2
	2	22,1	5,9	0,9	71,1	5,8
	5	16,8	12,2	0,7	70,3	5,1
773	1	16,9	12,1	1,6	69,4	4,8
	2	18,2	14,8	0,4	66,6	3,0
	5	19,0	14,0	0,3	66,7	2,8

Figyelembevétel az eredeti értékeket /C_{org}: 2,74 %, bitumen: 4,6 %/ az 5. táblázat adatai is jelzik ezeket a változásokat.

A keletkezett termékek közül részletesebben néhány palaolajat vizsgáltunk ls. III.3.1. fejezetben. Néhány bitumen mintát /jelölésük: O olajpala, hőmérséklet K-ben, idő órában, BAM az extraháló oldószer minősége/ NMR felvételek alapján minősítettük /6.táblázat/ azért, hogy a hőkezelés miként befolyásolja a váz összetételét.

6. táblázat

Különböző hőmérsékleten és ideig hőkezelt olajpalából extrahált bitumenek NMR felvételekből számolt adatai

A bitumen minta jele	Az átlagos szén- lánc hossz	A szénváz minősége		
		Alifás /%/	Aliciklusos /%/	Aromás /%/
O-573-336 BAM	C ₉	70	27	3
O-598-005 BAM	C ₂₃	63	33	4
O-673-005 BAM	C ₁₂	62	30	8
O-773-005 BAM	C ₁₁₋₁₂	55	35	10

III.3.1. A palaolajok jellemzése

A palaolajok minőségi összetételének pontosabb megismerése érdekében néhány mintát a bitumenekhez hasonló módon elemeztünk, valamint egy dél-alföldi felsőpannoniai tárolóból származó kőolaj mintát. Az oszlopkromatografálási adatokat a 7. táblázatban foglaltuk össze. A kiindulási palaolajok /PO, a jelölés többi része; hőmérséklet K-ben, idő órában/ ill. az Algyő-2 sz. telepből származó /A-2/ kőolaj mennyisége:

PO-573-336	0,1630 g
PO-673-001	0,4610 g
PO-773-001	0,8970 g
A-2	0,9420 g

A szétválasztandó anyag adszorbens arány 1:100 volt. A kőolaj mintából kromatografálás előtt vízfürdőn /kb. 353 K/ vizsugárvákuummal a könnyen illó komponenseket eltávolítottuk.

A 7. táblázat adatai ezerint a hexános frakció minden esetben az összmennyiség több mint 70 %-át alkotja, ezáltal jellege az olajok minőségét határozza meg. Az egyes frakciók minőségi összetételét IR spektrumaik mutatják /9. 10. 11. 12. ábra/. A felvételek Specord 75 típusu infravörös spektrofotométerrel készültek 4000-400 cm^{-1} hullámszám tartományban.

7. táblázat

573, 673, 773 K hőmérsékleten különböző ideig hőkezelt pulai olajpalából keletkezett pala-
olajok és az Algyő-2 sz. telepből származó kőolaj oszlopkromatográfiás adatai

A kifej- lesztő ol- dószertől mi- nősege	PO-573-336		PO-673-001		PO-773-001		A-2	
	A frakció		A frakció		A frakció		A frakció	
	mennyisége	aránya	mennyisége	aránya	mennyisége	aránya	mennyisége	aránya
	/g/	/%/	/g/	/%/	/g/	/3/	/g/	/%/
Hexán	0,1210	74,23	0,3440	74,62	0,6590	73,47	0,6783	72,00
Hexán-Benzol 1:1	0,0090	5,52	0,0320	6,94	0,0710	7,92	0,0150	1,59
Benzol	0,0060	3,68	0,0340	7,38	0,0580	6,47	0,0450	4,78
Kloroform	0,0025	1,53	0,0115	2,49	0,0335	3,73	0,0090	0,95
Aceton	0,0050	3,07	0,0200	4,34	0,0480	5,35	0,0040	0,42
Metanol	0,0020	1,23	0,0045	0,98	0,0090	1,00	0,0050	0,53
	<u>0,1455</u>	<u>89,26</u>	<u>0,4460</u>	<u>96,75</u>	<u>0,8785</u>	<u>97,94</u>	<u>0,7563</u>	<u>80,27</u>

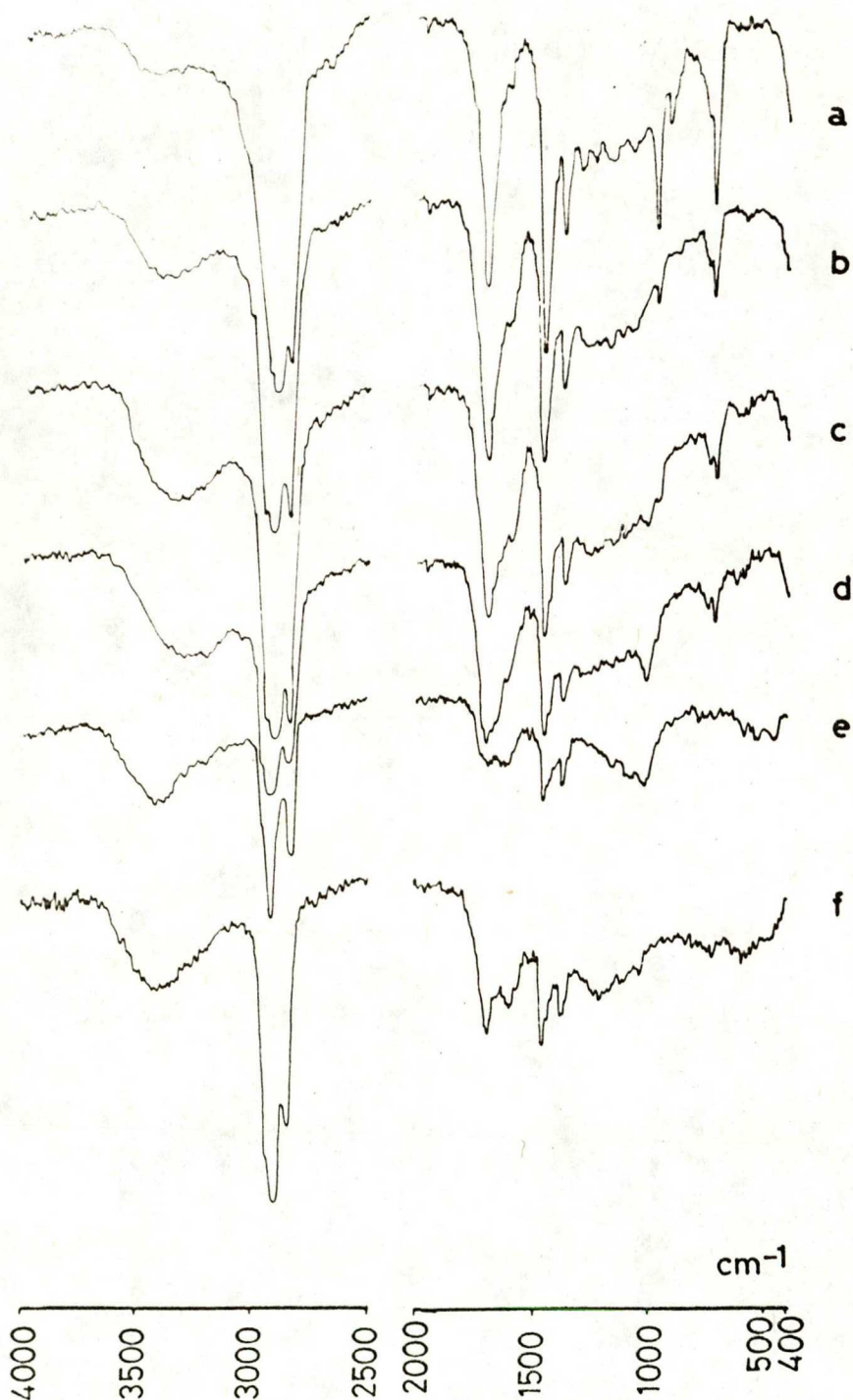
1
66
1

A palaolajok hexános frakciói az IR felvételek alapján, hosszú szénláncu szénhidrogének kevés telítetlenséggel és karbonil tartalommal. A hőmérséklet emelkedésével csökken az utóbbi mennyisége, melyet a ν_{CO} sáv relatív intenzitás csökkenése jelez. A hasonló kőolaj frakcióban ugyanakkor csak paraffin szénhidrogének találhatók. A hexános frakciókról további adatokat az NMR felvételek szolgáltattak /8. táblázat/.

8. táblázat

Különböző hőmérsékleten és ideig hőkezelt olajpalából keletkezett palaolajok és az Algyő-2 sz. telepből származó kőolaj hexános frakcióinak NMR felvételekből számolt adatai

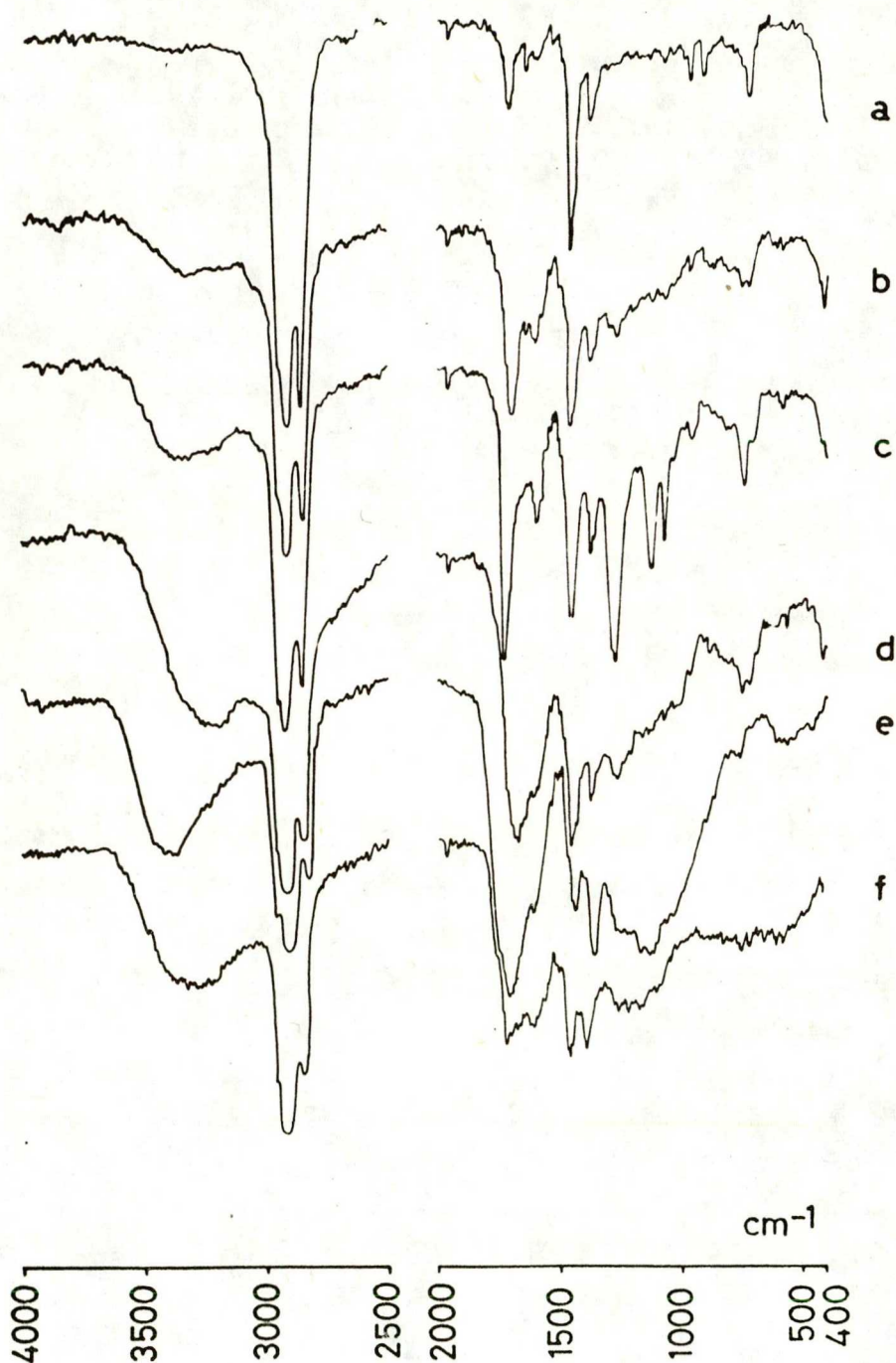
A minta jele	Az átlagos szén- lánc hossz	A szénváz minősége		
		Alifás / % /	Aliciklusos / % /	Aromás / % /
PO-573-336	C ₁₅	74	25	1
PO-673-001	C ₁₃	64	25	11
PO-773-001	C ₁₃	60	30	10
A-2	C ₉	94	6	-



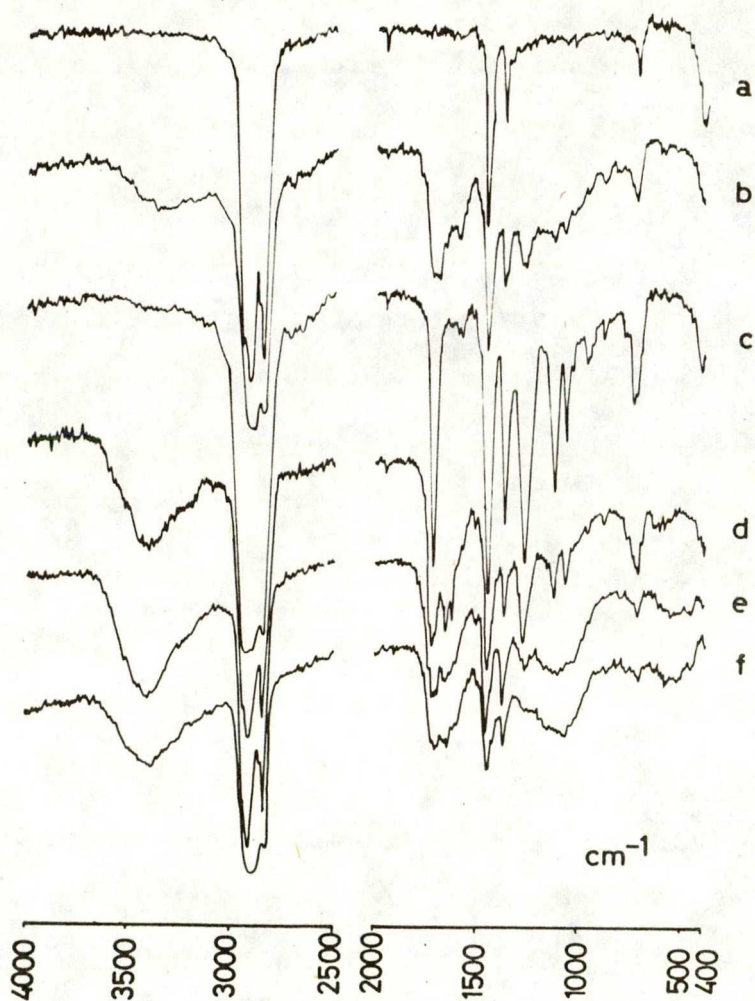
9. ábra PO-573-336 oszlopkromatografált frakciói-
nak infravörös spektrumai



10. ábra PO-673-001 oszlopkromatografált frak-
cióinak infravörös spektrumai



11. ábra PO-773-001 oszlopkromatografált frak-
cióinak infravörös spektrumai



12. ábra Az Algyő-2 sz. telepből származó kőolaj
oszlopkromatografált frakcióinak infra-
vörös spektruma

Valamennyi olajminta többi frakciójában az IR spektrumok szerint az a jellemző, hogy az oxigén tartalmu vegyületek /ketonok, észterek, alkoholok stb./ mennyisége nő, valamint az aro-
más váz-, vegyértékrezgések sávjai $\nu_{C=C}$ 1610-1470 cm^{-1} között, a ν_{C-H} sáv 750 cm^{-1} -nél megerősödik.

III.3.2. Az olaj minták C-, H-tartalmának meg- határozása

A palaolajok és az algyői kőolaj minta frakcióinak C- és H-tartalmát "CHN Analyser /Laboratori Pristroje, Praha/ készülékkel határoztuk meg. Az 1-2 mg mennyiségű mintákat kb. 40 mg ezüstpermanganát katalizátorral fedtük be, és oxigén atmoszférában 1073-1093 K hőmérsékleten égettük el. Az égetőcső alacsonyabb hőmérsékletű részén elhelyezett Co/II,III/-oxid biztosította, hogy a minták összes C-tartalma széndioxiddá, ill. H-tartalma vízzé égjen el. A halogének és a kén megkötésére ezüstgyapotot, a feleslegben maradt oxigén megkötésére fém rezet használtunk. A keletkezett égéstermékeket hélium vivőgáz továbbította egy Porapack Q töltetű kolonnába. A gázkeverék egyes komponenseinek adszorpcióját majd deszorpcióját egy hővezetőké-

pesség mérő detektor érzékelte. A detektor jelét egy vonalíró rögzítette.

A 9. táblázatban foglaltuk össze a hőkezelt pulai olajpalából keletkezett palaolajok és az Algyő-2 sz. telepből származó kőolaj kromatografált frakcióinak analízis adatait.

III.4. A hőkezelt olajpala-kerogén oldható termékeinek vizsgálata

Az olajpálák szerves anyagának zömét a hagyományos oldószerekben nem oldódó un. kerogén alkotja. Vizsgálatainkhoz fizikailag izolált, ezért szerkezeti változásoktól mentes kerogén koncentrátumot használtunk, mely kb. 9 %-os hamutartalmu. A szervetlen alkotók elsősorban agyagásványok, kvarc, földpát és kevés karbonát.

A termikus degradáció méréseket a III.3. fejezetben ismertetett módon végeztük. Az olajpala-kerogén termikus degradációjának termékeit a 10. táblázatban foglaltuk össze.

A temperáláskor keletkezett palaolajok /jelölésük: K kerogén, PO palaolaj, hőmérséklet K-ben, idő órában/ IR felvételeit a 13. ábra mutatja. A spektrumok alapján az olajok fő tömegét hosszú szénláncu szénhidrogének alkotják. Minden minta ezenkívül kis mennyiségű ketont tartalmaz 1710 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$ sáv/.

9. táblázat

573, 673, 773 K hőmérsékleten különböző ideig hőkezelt pulai olajpalából keletkezett palaolajok és az Algyő-2 sz. telepből származó kőolaj oszlopkromatografált frakcióinak

C- és H-tartalma

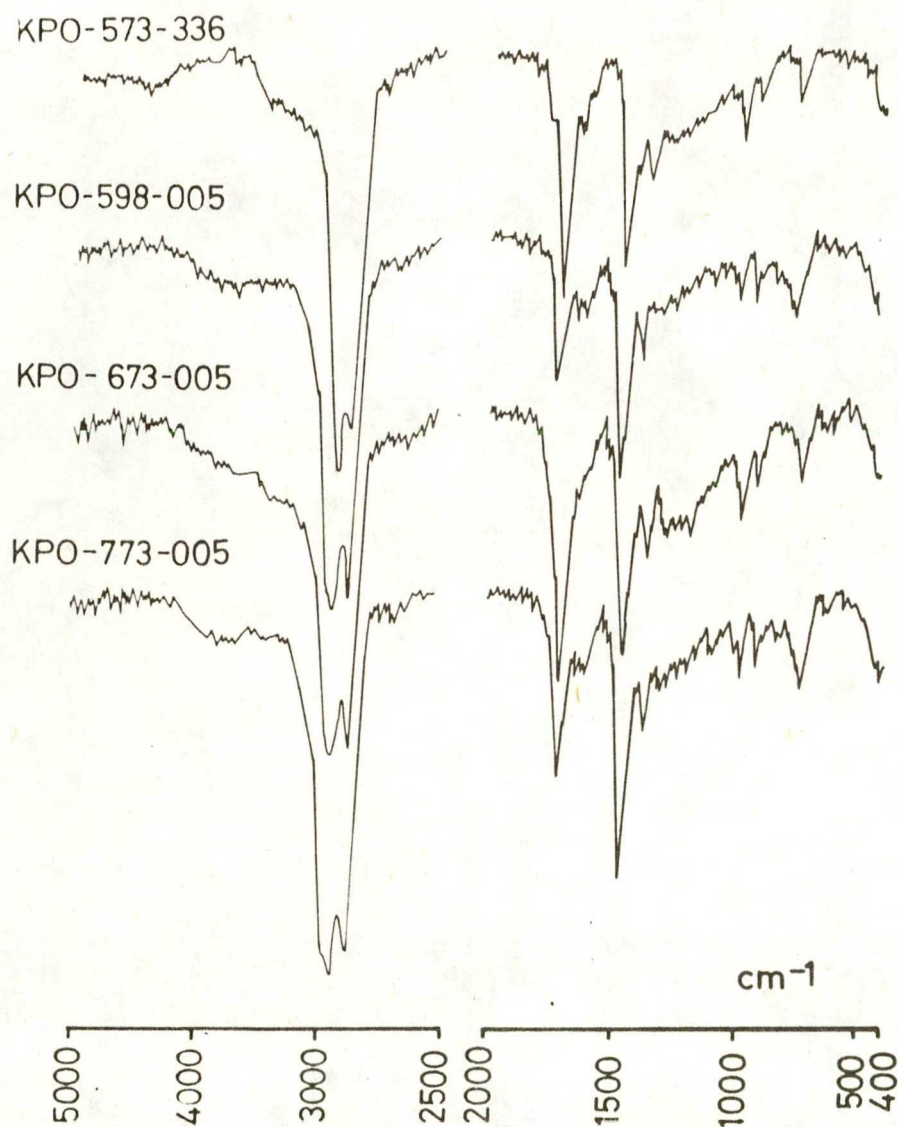
A kifejlesztő oldószer minő- sége	PO-573-336		PO-673-001		PO-773-001		A-2	
	C	H	C	H	C	H	C	H
	%	%	%	%	%	%	%	%
Hexán	82,4	12,1	85,1	12,7	86,1	12,5	85,8	13,3
Hexán-Benzol 1:1	81,9	11,5	81,8	10,9	83,4	10,3	83,9	12,4
Benzol	80,9	10,9	80,1	10,6	79,8	10,2	82,4	12,2
Kloroform	79,3	10,3	78,0	10,4	78,9	9,6		
Aceton					69,3	8,2		
Metanol					72,7	8,6		

Ez utóbbi kísérleti tény a kerogén termikus degradáció mechanizmus szempontjából lényeges, közvetve ugyanis TISSOT és munkatársainak elgondolását igazolja. A francia kutatók a hőkezelt kerogén minták IR felvételeiből vonták le azt a következtetést, hogy a kerogénből először az oxigén kötődésénél hasadnak fel a kötések és az oxigén CO_2 és H_2O formájában távozik.

10. táblázat

Az olajpala-kerogén degradációjának termékei és a nem konvertálódott szervesanyag a kiindulási kerogén mennyiségéhez viszonyítva

Hőmér- séklet	Idő	Gáz+ viz	Pala- olaj	Bitu- men	Nem konvertá- lódott kerogén C_{org}	
K	óra	%	%	%	%	%
573	24	11,1	fátyol	1,9	87,0	70,7
	168	13,7	1,8	0,8	83,7	71,1
	336	16,5	2,5	0,8	80,2	72,6
598	5	11,1	0,9	1,5	86,5	70,4
673	5	39,8	13,2	17,6	29,4	59,2
773	5	41,9	38,1	0,3	19,7	39,7



13. ábra Különböző hőmérsékleten és ideig hőke-
zelt olajpala-kerogénből keletkezett
palaolajok infravörös spektrumai

Kísérleteinkben a légnemű termékeket nem vizsgáltuk, de a szedő edénybe az olajat több kevesebb vízzel együtt fogtuk fel. A palaolajok IR felvételei pedig azt bizonyítják, hogy a kerogén oxigén tartalmának egy része - a kis molekulásulyu vegyületek távozásával egyidőben - nagyobb molekulásulyu oxigén tartalmu vegyületek pl. ketonok formájában hasad le. További információkat az olajpala-kerogénből keletkezett palaolajokról az NMR felvételekből számolt értékek adnak /11. táblázat/, összehasonlításként közöljük a hőkezelt olajpalából hasonló körülmények között nyert palaolajok és az Algyő-2 sz. telepből származó kőolaj adatait.

A hőkezelt olajpala-kerogénből BAM oldószer eleggyel vontuk ki - a szilárd és szurokfekete színű - bitumeneket, melyeknek NMR felvételből számolt adatait a 12. táblázatban foglaltuk össze. Összehasonlítva az értékeket a hőkezelt olajpalából extrahált bitumenekével, némi eltérés a 673 K hőmérsékleten 5 óráig kezelt mintánál mutatkozik. A hőkezelt olajpala-kerogén mintából extrahált bitumen ciklikus vegyületekben gazdagabb, az átlagos lánc hossz is nagyobb. A K-673-005 BAM bitumen mennyisége ezenkívül a többi bitumen adathoz viszonyítva kiugróan magas.



11. táblázat

Különböző hőmérsékleten azonos ideig hőkezelt olajpalából és olajpala-kerogénből keletkezett olajok és az Algyő-2 sz. telepből származó kőolaj NMR felvételekből számolt adatai

A minta jele	Az átlagos szénlánc hossz	A szénváz minősége		
		Alifás / % /	Aliciklusos / % /	Aromás / % /
KPO-598-005	C ₁₄	61	35	4
KPO-673-005	C ₁₇₋₁₈	50	39	11
KPO-773-005	C ₁₂₋₁₃	50	37	13
PO-598-005	C ₁₄	70	25	6
PO-673-005	C ₁₂₋₁₃	63	28	9
PO-773-005	C ₁₆	56	31	13
A-2	C ₈	80	7	13

A reakció mechanizmus szempontjából érdemes lenne behatóbban tanulmányozni a 673 K körüli tartományban lejátszódó folyamatokat, mert az a mostani mérésből is kitűnik, hogy a 773 K hőmérsékleten már egészen más az olajkonverzió az uralkodó folyamat. A termikus degradáció mechanizmus felderítéséhez pedig éppen ezen átmeneti tartomány tanulmányozása szolgáltathatja a legfontosabb adatokat.

12. táblázat

Különböző hőmérsékleten és ideig hőkezelt olaj-
pala-kerogénből keletkezett BAM-bitumenek NMR
felvételek alapján számolt adatai

A minta jele	Az átla- gos szén- lánc hossz	A szénváz minősége		
		Alifás / % /	Aliciklusos / % /	Aromás / % /
K-573-168 BAM	C ₁₄	68,5	31	0,5
K-573-336 BAM	C ₁₅	69	28	3
K-598-005 BAM	C ₁₅	65	31	4
K-673-005 BAM	C ₂₀	52	36	12
K-773-005 BAM	k e v é s a z a n y a g			

IV. Ö S S Z E F O G L A L Á S

A pulai olajpala bitumenek valamint az olajpalából illetve olajpala-kerogénből a termikus degradációkor keletkezett oldható termékek vizsgálatából a következők állapíthatók meg:

1. Soxhlet extraktorban az eredeti olajpalából kloroformmal, majd benzol:aceton:metanol 70:15:15 arányu elegyével kivont Bit-A és BAM-bitumenek extrahálási ideje /220-250 óra/ - ugyanazon kihozatal mellett - kb. a tizedére csökkenthető, ha három nyaku gömblombikban az oldószert és az extrahálandó anyagot /arány 30:1/ egyidejűleg kevertetjük és refluxáljuk.

2. Mind a Bit-A, mind a BAM-bitumenek főleg oxigén tartalmu vegyületekből - karbonsavészterekből, ketonokból, alkoholokból stb. - állnak, melyek az algák zsírszerű anyagából származnak. Ezenkívül kis mennyiségben hosszú nyíltláncu szénhidrogéneket is tartalmaznak. Az IR és NMR felvételek nem jeleztek aromás vegyületeket a bitumenekben.

3. A hőkezelt olajpalából és olajpala-kerogénből extrahált bitumenekben, valamint a keletkezett palaolajokban az IR és NMR felvételek minden

esetben aromás vegyületek jelenlétét igazolták. Annak eldöntésére, hogy az aril vegyületek vajon az alkil és cikloalkil vegyületekből képződtek-e az agyagásványok katalitikus hatására, vagy a kerogén mátrixból szakadtak le, esetleg mindkettőnek szerepe van a keletkezésben, további vizsgálatok szükségesek.

4. A különböző hőmérsékleten képződött palaolajok minőségi összetételében lényeges különbséget nem találtunk. Az olajok oxigén tartalma a hőmérséklet növekedésével csökken, melyet az IR felvételek és a CH analízis adatok igazoltak. A palaolajok ciklovegyületekben gazdagabbak mint az Algyő-2 sz. telepből származó és kémiailag paraffines kőolajnak minősített olaj. Az aromás vegyületek mennyiségét tekintve azonban - bár az aromatizáció a palaolajokban a hőmérséklet emelkedésével nő - még a 773 K hőmérsékleten keletkezett palaolajban is annyi mint a kőolajban. Az NMR felvételekből számolt átlagos lánchossz a palaolajok szénhidrogénjeinél nagyobb mint az algyői kőolajban.

5. Az olajpala-kerogén termikus degradációs kísérletek TISSOT és munkatársainak lebomlási mechanizmus elméletét igazolták. Az oldható anyagok IR felvételei szerint azonban a kerogén oxigén tar-

talmának csökkenése nemcsak a kis molekulasulyu vegyületek /CO₂, H₂O stb./ távozásának következménye, hanem - az előző termékek lehassadásával egyidejűleg - nagyobb molekulasulyu oxigén tartalmu vegyületek pl. ketonok lehassadásának is.

V. I R O D A L O M J E G Y Z É K

ARATÓ,K., M.BELLA /1976/: A pulai és gércei olaj-
pala technológiai és kémiai vizsgálata.

Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése
az 1974. évről 287 - 300.

BRAY,E.E., and D.D. EVANS /1961/: Distribution of
n-paraffins as a clue to recognition of source
beds.

Geochim. et Cosmochim. Acta, 22, 2-15.

CANE,R.F. /1969/: Coorongite and the genesis of oil
shale.

Geochim. et Cosmochim. Acta, 33, 257-265.

CANE,R.F. and P.R.ALBION /1973/: The organic geo-
chemistry of torbanite precursors.

Geochim. et Cosmochim. Acta, 37, 1543-1549.

DOUGLAS,A.G., K.DOURACHI-ZADEH, G.EGLINTON, J.R.

MAXWELL and J.N.RAMSAY /1970/ Fatty acids in
sediments including the Green River shale
/Eocene/ and Scottish torbanite /Carboniferous/.

In HOBSON,G.D. and G.C. SPEERS: Advances in
Organic Geochemistry, 1966. Pergamon Press.

DOUGLAS, A.G., G.EGLINTON and W.HENDERSON /1970/:

Thermal alteration of the organic matter in
sediments.

In HOBSON, G.D. and G.C.SPEERS: Advances in
Organic Geochemistry, 1966. Pergamon Press.

DOUGLAS, A.G., G.EGLINTON and J.R.MAXWELL /1969/:

The hydrocarbons of coorongite.

Geochim. et Cosmochim. Acta, 33, 569-577.

DOUGLAS, A.G., G.EGLINTON and J.R.MAXWELL /1969/:

The organic geochemistry of certain samples
from the Scottish Carboniferous Formation.

Geochim. et Cosmochim. Acta, 33, 579-590.

FEHÉRVÁRI, A., J.BARLAY /1979/: Várkeszői olajpala
vizsgálata.

MÁFI Adattár.

FERGUSON, W.S. /1962/: Analytical problems in
determining hydrocarbons in sediments.

AAPG Bull., 46, 1613-1620.



FOMINA, A.S. /1968/: Production of saturated dicarboxylic acids and plants growth stimulant by oxidation of Kukersite-kerogen with nitric acid and atmospheric oxygen.

United Nations Symposium on the Development and Utilization of Oil Shale Resources,
Section III.

GRASSELLY, GY. és mtsai /1976/: A Put-7 és a Gét-2 furásokból származó alginitek geokémiai vizsgálata.

MÁFI jelentés.

GRASSELLY, GY. és mtsai /1979/: Az alginit-kerogén lebomlási mechanizmusának vizsgálata.

MÁFI jelentés.

HAJÓS, M. /1976/: A pulai Put-3 sz. furás felsőpanóniai képződmények diatoma flórája.

Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1974. évről 263 - 285.

HETÉNYI, M. /1979/: Thermal degradation of the oil shale kerogen of Pula /Hungary/ at 473 and 573 K
Acta Miner. Petr., Szeged XXIV/1. Nyomás alatt.

HOLLY, S., S.SOHÁR /1968/: Infravörös spektroszkópia.

Műszaki Könyvkiadó, Budapest.

HUNT, J.M., G.W.JAMIESON /1956/: Oil and organic matter in source rocks of petroleum.

AAPG Bull., 40, 477-488.

JÁMBOR, Á., G.SOLTI /1976/: A Balaton-felvidéken és a Kemenesháton felkutatott felsőpannoniai olajpala-előfordulás földtani viszonyai.

Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1974. évről 193 - 219.

LÜCK, J. /1969/: Analytik der organischen Substanz in Gestein.

Erdöl-Erdgas-Informationen Gommern.

MEZŐSI, J., M.MUCSI /1976/: Data on the geology and mineralogy of the oil shale occurrence at Pula, Hungary.

Acta Miner.Petr., Szeged XXII/2, 195-220.

NAGY, E. /1976/: A dunántúli olajpala-kutató furások rétegsorának palinológiai vizsgálata.

Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1974. évről 247 - 262.

POUCHERT, C.J. /1975/: The Aldrich Library of
Infrared Spectra. Second Edition.
Milwaukee Wisc., Aldrich Chemical Company.

RAVASZ, CS. /1976/: A pulai és gércei olajpala kő-
zettani vizsgálata.
Magyar Állami Földtani Intézet jelentése
az 1974. évről 221 - 245.

RICE, D.D. /1967/: A direct transfer technique
for preparing micropellets from thin-layer
chromatograms for infrared identification.
Anal. Chem. 1906-1907.

ROBINSON, W.E. /1979/: The origin, deposition, and
alteration of the organic material in Green
River shale.
Organic Geochemistry, Vol. 1, No. 4, 205-218.

SOLTI, G. /1979/: A várpalotai olajpala.
MÁFI Adattár.

SZÁDECZKY-KARDOSS, E. /1952/: Szénkőzettan.
Akadémiai Kiadó, Budapest.

SZEGEDI, J. /1973/: Szénhidrogénkutató furások értékelhetősége az oldható szerves anyag tartalom alapján.

Doktori értekezés. JATE. Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék, Szeged.

SZILÁGYI, M. /1974/: Oil shales.

Encyclopaedia Britannica, 535-539.

TISSOT, B., Y. CALIFET-DEBYSER, G. DEROO and J. L. OUDIN /1971/: Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris basin, France. AAPG Bull., 55, 2177-2193.

TISSOT, B., B. DURAND, J. ESPITALIE and A. COMBAZ /1974/: Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. AAPG Bull., 58, 499-506.

TISSOT, B. P. and D. H. WELTE /1978/: The fate of organic matter in sedimentary basins: generation of oil and gas. In: B. P. TISSOT and D. H. WELTE: Petroleum formations and occurrence, Springer-Verlag, 69-253.

TREIBS, A. /1934/: Über das Vorkommen von
Chlorophyllderivaten in einem Ölschiefer
aus der oberen Trias.
Ann. Chim., 103-114.

TREIBS, A. /1935/: Chlorophyll- und Hämin-Derivate
in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Kohlen,
Phosphoriten.
Ann. Chim., 172-183.

VERNIN, G. /1973/: Vékonyréteg-kromatográfia a
szerves kémiában.
Műszaki Könyvkiadó, Budapest.

YEN, T.F., G.V. CHILINGARIAN /1976/: Oil shale.
Elsevier Scientific Publishing Company
Amsterdam - Oxford - New York

Köszönetnyilvánítás

Ezúton mondok köszönetet Dr. Grasselly Gyula tanszékvezető egyetemi tanár úrnak a téma kijelöléséért, a disszertáció összeállításakor nyújtott szakmai segítségéért és Dr. Hetényi Magdolna tudományos munkatársnak a termikus degradációs kísérletek valamint az egyes mikroanalitikai mérések elvégzéséért.

Megköszönöm a József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszék dolgozóinak segítségét, elsősorban Dr. Vince Irén docensnek a kémiai vizsgálatokhoz nyújtott hasznos útmutatásait, Dr. Bartók Mihályné Bozóki Gizella tudományos munkatársnak az egyes mikroanalitikai munkák elvégzését, Dr. Dombi György tanszéki mérnöknek az NMR felvételek elkészítését.

Köszönettel tartozom továbbá az Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék minden dolgozójának, akik az értekezés elkészítéséhez segítséget nyújtottak.