

**A kőolajok genetikai vizsgálata szénizotóp
arány és forgatóképesség mérés alapján**

Doktori értekezés

**Gáspár Mária
okl. vegyész**

**MTA Olajbányászati Kutató Laboratóriuma
Miskolc-Egyetemváros**

1 9 7 6



8 1451

Az értékezés célkitűzése

Az olaj keletkezése bonyolult folyamatokhoz kötődik, melyek ma még csak körvonalaikban ismertek. A legáltalánosabban elfogadott nézetek szerint a szénhidrogének szerves eredetűek, az üledékes eredetű szervesanyag megfelelő átalakulási fázisában keletkeztek. Az olajjá érés folyamata az eredeti felhalmozódási helyen - az üledékes kőzetekben - legalább olyan mértékű, hogy az olaj migrálásra képessé váljon. Az átalakulás tovább folytatódik a migráció, majd az ezt követő felhalmozódás során a tárolókőzetben is. E folyamatok tisztázása a szénhidrogén kutatás hatékonyságát növeli annyiban, hogy az általános összefüggésekből levont következtetések alapján megszabhatók a kutatás fő irányai, és kijelölhetők azok a területek, ahol még reménybeli szénhidrogén készletek várhatók. A szénhidrogének geokémiai prognózisa a "Hazánk természeti erőforrásainak kutatása és feltárása" kutatási program egyik fontos célkitűzése. E geokémiai prognózishoz kapcsolódik a kőolajok genetikai vizsgálata és ezen belül a kőolajok genetikai ti-

pusának meghatározása. Ennek alapján lehetőség nyílik egy-egy szerkezeti egységen belül az azonos anyakőzetből származó, de különböző tárolóban elhelyezkedő olajok azonosítására. Általánosan a kőolajokat genetikailag azonos típusúhoz soroljuk, ha azonos anyakőzetből származnak, vagy területileg különböző helyről származnak, de mélységük közel azonos és ennek következtében a kőolajok metamorfózis foka megegyezik /1/. Az olaj mint multikomponensű rendszer feltehetően komponenseiben tartalmaz olyan alkotó elemeket, amelyek a szerves anyag átalakulásának különböző stádiumait képviselik. Ennek megfelelően az olajban a születéssel egyidős u.n. szingenetikus, valamint a migráció és a felhalmozódás során szerzett epigenetikus eredetű komponensek lehetők fel. Az olajok genetikai elhatárolása szingenetikus eredetű komponensek valamilyen mérhető anyagi tulajdonsága alapján történhet. Az olajok összehasonlítása és az elhatárolás számára sok paramétert felhasználnak, de ma még távolról sem állnak rendelkezésre olyan jól definiálható paraméterek és paraméter kapcsolatok, amellyel ez abszolút

értelemben elvégezhető lenne. Éppen ezért az olajok genetikai elhatárolása és azonosítása számára az első lépés megkeresni és kiválasztani a legmegfelelőbb paramétereket és a közöttük fennálló összefüggéseket tükröző függvénykapcsolatokat az egyes olajokon belül, és az olajok között.

Tekintettel arra, hogy a genetikai olajjelölések statisztikai jellegűek, az adatok növelése, valamint a vizsgálatokhoz felhasznált paraméterek bővítése növeli az elemzésekben levont következtetések megbízhatóságát. Ezért a genetikai típus meghatározására alkalmas szingenetikus komponensek, illetve hozzájuk tartozó tulajdonság kiválasztása továbbra is a kutatás tárgyát képezi. Az általam vizsgálni kívánt tulajdonságok az olaj és olajfrakciók stabil szénizotóparánya $\sigma^{13}\text{C}$, illetve az optikai forgatóképessége. Ahhoz, hogy eldönthessenem alkalmasak-e ezek a paraméterek a genetikai típus meghatározására először meg kellett vizsgálni, hogy a Silverman /2/ által bemutatott szénizotóp arány forrponthoz szerinti eloszlás görbéje érvényes-e a magyar olajokra. Silverman elmélete szerint a kiindulási anyagot a

$\delta^{13}\text{C}/t/$ görbe minimum pontja, illetőleg az $\alpha/t/$ görbe maximum pontja jellemzi. Ez azt jelenti, hogy korreláció számára a $\delta^{13}\text{C}$ minimum α maximum alkalmas lehet.

Ezen a helyen mért tulajdonság egyértelműen az olaj legrégőbbi kiindulási alkotó részeit jellemzi, míg az összolajra jellemző $\delta^{13}\text{C}$, illetve α érték az átalakultság /metamorfózis/ mértékének jellemzésére szolgálhat. Másik célkitűzésem volt megvizsgálni, hogyan korrelálható a kőolajok szénizotóp aránya és optikai forgatóképessége más olajra jellemző paraméterekkel.

Ezért kiegészítő mérésként infrafelvételeket készítettem, valamint törésmutató és molekulasúly méréseket végeztem.

I.1. A kőolaj stabil szénizotóp arány mérési
eredményeinek felhasználása geokémiai
vizsgálatokra - irodalmi átte-
kintés

Az elemek természetben található izotópszusz-
tététele nem állandó, hanem szűk határok kö-

zött változik. Ezek a természetes izotópeloszlások geológiai, hidrológiai, kozmikus folyamatok lejátszódásának eredményei, amelyekben a különböző "izotópeffektusok" izotópfractionálódáshoz vezetnek.

Az izotópeffektus fogalma alatt egy elem izotópjai tulajdonságaiban levő különbségeket, valamint az ebből eredő hatásokat értjük. Az izotópfractionálódást nyomon követve lehetőség nyílik a geokémiai folyamatok tanulmányozására. Az izotópok tulajdonságaiban levő hasonlóságot véve alapul, genetikai feladatok megoldása válik lehetővé, - ha az izotópfractionálódás kicsi - főleg nagyobb atomsúlyú elemeknél a tanulmányozott anyag származására következtethetünk izotópösszetételük alapján, jellelhet köztük és a kiindulási vegyületek között a kémiai átalakulások hosszú láncolata zajlott le. A kőolaj genetikai vizsgálatára a szén stabil izotópjai ^{12}C , ^{13}C alkalmasnak látszanak, mivel a szén, a kőolaj fő alkotó részét - 86 %-át - képezi, másrészt jóval csekélyebb az izotópeffektusa, mint a kőolaj felépítésében ugyan-

csak résztvevő hidrogéné. A kőolaj szénizotóp összetételére ható tényezők három fő csoportra oszthatók:

1/ A kiindulási szervesanyag stabil szénizotóp összetételét meghatározó külső, belső tényezők:

- a/ üledékképző medence hőmérséklete,
- b/ légkör parciális CO_2 nyomása,
- c/ közeg pH-ja,
- d/ a terület paleoklimatikus tulajdonságai.

2/ A kőolaj képződési folyamatában a szénizotóp frakcionálódását meghatározó tényezők:

- a/ a bonyolult struktúrák degradációja, egyszerűbb vegyületek keletkezése,
- b/ ezzel egyidejűleg a töredékekből kondenzációval ismét bonyolultabb struktúra kialakulása.

3/ A kőolaj másodlagos változását meghatározó tényezők, amelyek a szénhidrogének struktúra szerinti különbségét előidéznek és a bonyolult struktúracsoportok különböző szénizotóp összetételét eredményezik.

- a/ hipergenetikus folyamatok, pl. kőolaj oxidációja,
- b/ migráció,
- c/ katagenetikus folyamatok /a kőolaj metamorfózisa/

**I.1.1. A kőolaj szénizotóp összetételének
általános törvényszerűségei**

A kőolaj szénizotópösszetételének első adatait West, Craig, Trofimov közölték, de alapvetően Silverman és Epstein /3/ munkája jelentette a kezdetet. Ezek a kutatók különböző kőolajok, majd fiatal és ókori üledékekből származó szerves anyagok izotópanalízisének összehasonlító vizsgálatait végezték el. Későbbiekben világszerte nőtt a kőolaj izotóparányára vonatkozó publikációk száma. 1967-ben a Lipcsében megrendezett Stabilizotóp Symposiumon Hunt és Degens foglalta össze az addig meglévő kőolajok szénizotóp arány mérésére vonatkozó eredményeit /4/. Főleg Észak-amerikai olajok vizsgálataiból megállapították, hogy a geológiai kor

növekedésével a kőolaj ^{12}C -ben gazdagodik. Természetesen ez csak, mint tendencia érvényesül.

Ezt a megfigyelést alátámasztották Silverman, Epstein /3/, Squires, Kvenvolden /5/, Botneva, Müller Glogocsevszkij /6/ kőolaj szénizotóparány mérései is. Galimov /7/ vizsgálatai kevésbé egyértelműen támasztják alá ezt a megfigyelést. Véleménye szerint a kőolaj szénizotóp összetételének a geológiai korral, pontosabban a lelőhelyek /tárolók/ korával való korrelációja óvatosan kezelendő az olaj migrációja miatt. Nem ismeretes annak oka, hogy mi okozhatja az olaj /metszet/ kor szerinti szabályos változását. A karbonátoknál a szénizotóp összetétel nem változik monoton az idővel. A kőolaj szénizotóp összetétel változását a bioszféra változásával összevetve hasonló tendencia nem figyelhető meg. A szétszórt szervesanyag /bitumenek/ szénizotóp összetételét vizsgálva /8/, ugyancsak nem tapasztaltak olyan tendenciát, hogy a fiatalabb üledéktől az idősebb felé haladva a ^{12}C növekedne. Galimov és társai szerint nehéz elképzelni az idősebb olajok ^{12}C -ben gazdagodásának mechaniz-

musát, ha az olaj szénizotóp összetétel változását kapcsolatba hozzuk átalakulási fokukkal. Ez másodlagos folyamatok eredménye lehet. Ezért Galimov és társai kétségbe vonják Hunt és Degens állításának létjogosultságát. Az eddig ismertekett kutatások főleg az "összolaj" szénizotóp tartalmára vonatkoztak, s mivel az olaj nem egy individuális vegyület, így az összolajra vonatkozó adatok korlátozott információt szolgáltatnak. A kőolaj geokémiai tanulmányozásában új lépést jelentett a kőolaj frakciók és az individuális szénhidrogének részletesebb vizsgálata.

I.1.2. Kőolaj komponensek és szűk desztillációs frakciói stabil szénizotóp aránya

A kőolaj komponensek szénizotóp összetételét vizsgálva megállapították, /3/ hogy az aromás szénhidrogének ^{13}C -ban gazdagabbak, mint a paraffin, naftén szénhidrogének. Az aszfaltén és gyanta gazdagabb ^{13}C -ban mint az összolaj, /2/ a szilárd paraffin ^{12}C -ben gazdagabb.

Galimov és Vinnikovszkij /7/ perm koru olajok komponensei és szűk desztillációs frakcióinak analizését végezték el és a következőket állapították meg.

Az aromás szénhidrogének ^{13}C -ban gazdagabbak a paraffin-nafténnél. Alacsonyabb forrpon-tuaknál kisebb a különbség az aromás és a paraffin-naftén között, itt esetleg fordítva is lehet, míg a magasabb forrpontu frakcióknál a közöttük levő különbség kifejezettebb.

Az aromásokon belül a kondenzáció fok növekedésével a ^{13}C -tartalom nő. A paraffinokat vizsgálva megállapítható, hogy az izo-paraffin gazdagabb ^{13}C -ban mint a normál. Ezek alapján, mivel a szénhidrogének szénizotóposzlása strukturájuktól, mólsúlyuktól függ, kifejezheti a kőolajképződés és átalakulás folyamatát. A kőolajok megfelelő szénhidrogén-komponensei szénizotóp eloszlásában a hasonlóság, vagy különbség meggyőző érvként használható fel a genetikai azonosság vagy különbség eldöntésére.

Silverman /2/ ugyancsak feltárta a kőolaj szűk desztillációs frakcióinak, valamint gél-kromatográfiásan elválasztott komponenseinek

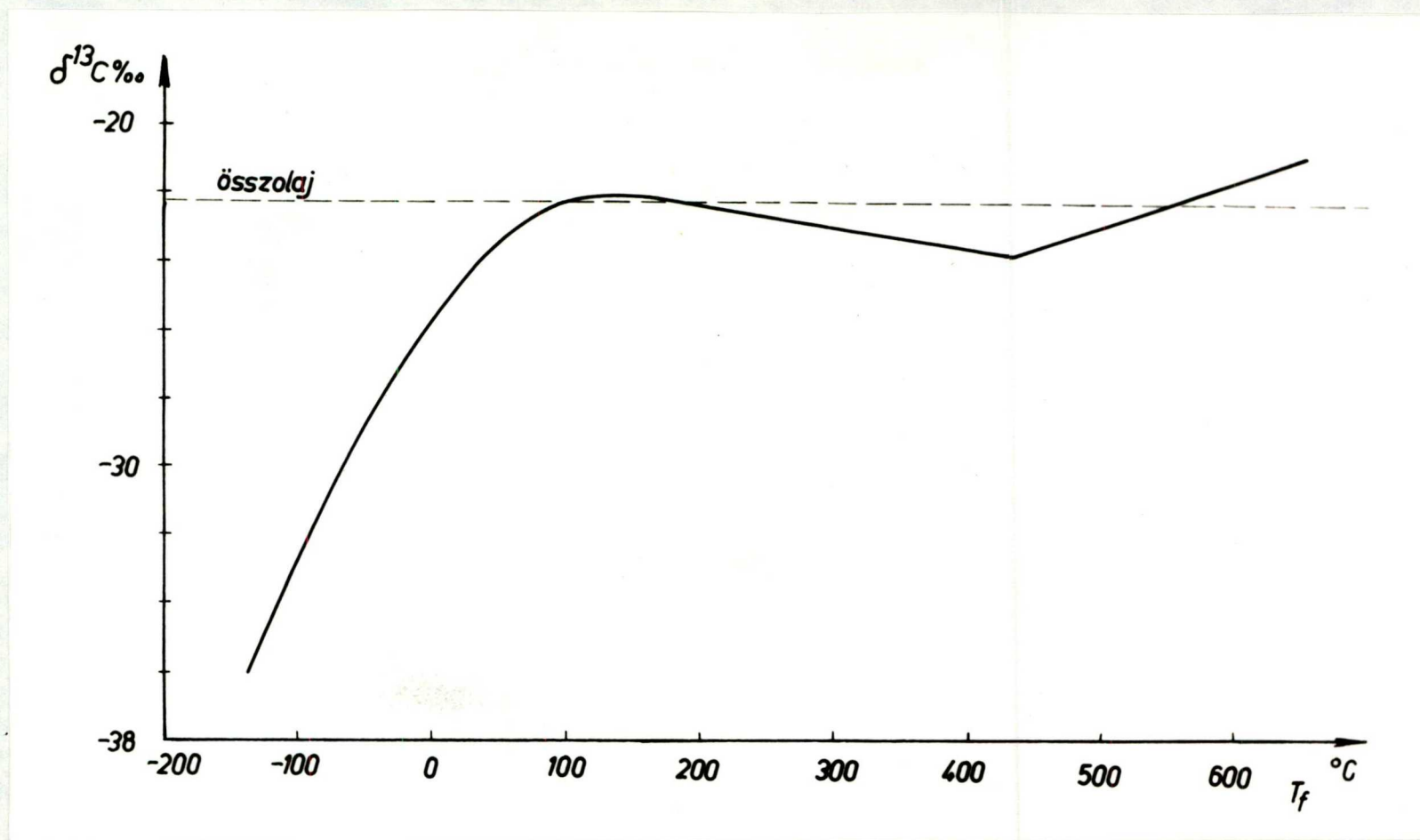
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ vizsgálatával, hogy az olajkomponensek szénizotóp aránya kapcsolatban van a komponensek molekuláris összetettségével.

Ezt a kapcsolatot az 1. ábrán látható és valamennyi kőolajra általánossá tehető görbével írja le. Ennek négy jellemző szakasza van:

- 1/ A metán $\delta^{13}\text{C}$ aránya közel 16 ‰-kel alacsonyabb az összolajhoz viszonyítva.
- 2/ Metántól hexánig $\delta^{13}\text{C}$ nő 115 °C körül éri el a maximális értéket.
- 3/ 135 °C után ez az arány csökken és 425-450 °C tartományban minimuma van.
- 4/ 450 °C felett a $\delta^{13}\text{C}$ a forrásponttal ismét nő.

Ez alapján Silverman feltételezi, hogy az alacsony mólsúlyú szénhidrogének a nagyobb molekulásúlyú komponensek bomlásából, krakkolódásából származnak és ezek ^{12}C -ben dúsulnak, míg a maradék ^{13}C tartalma nő.

A 420-450 °C-os minimum magában foglalja azt, hogy ez a szűk frakció az átalakulatlan /kiindulási anyag, lipid/ molekulákat viszonylag nagy koncentrációban tartalmazza. A 450 °C feletti komponensek ugyancsak másodlagos



1. ábra

Szénizotóparány változása az olaj desztillációs frakciók átlagos forrpointjával
Silverman vizsgálatai alapján

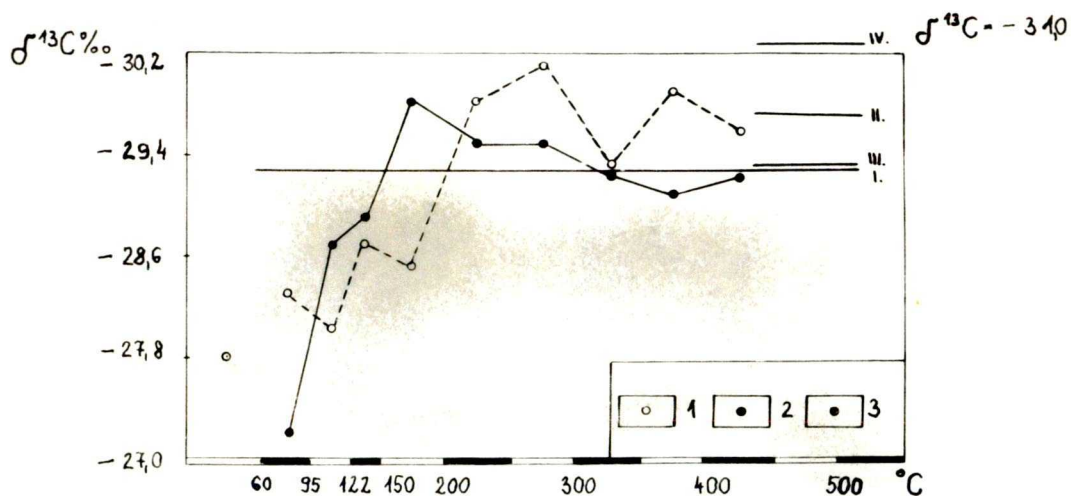


termékek, polimerizációval képződnek. Müller, Wienholz /8/ hasonló vizsgálatokat végezve nem találtak hasonló összefüggést,

desztillátum	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$
100 °C-ig	-29,1
150	-28,6
200	-28,8
> 200	-30,8
összolaj	-30,2

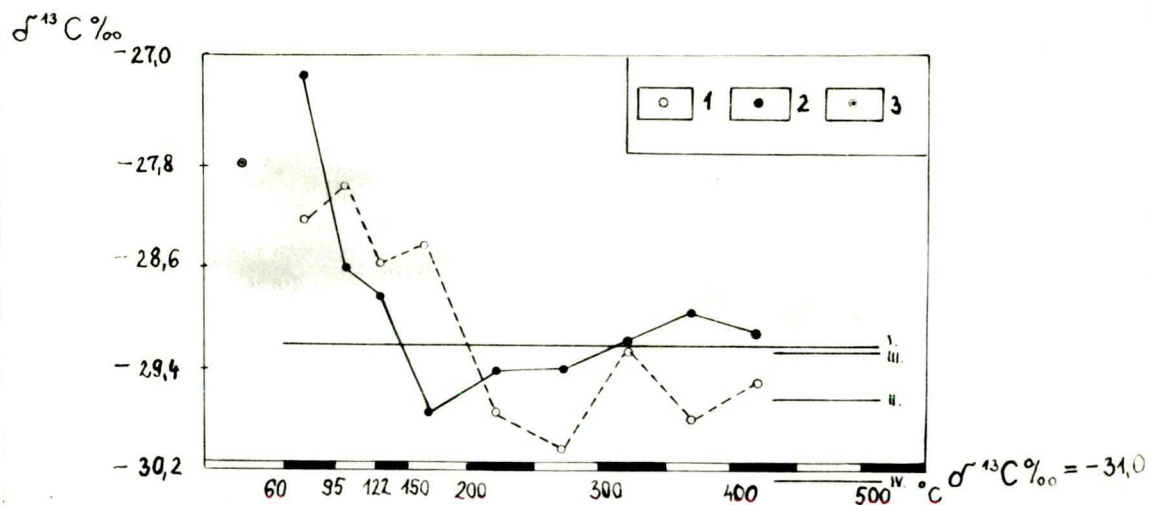
A maradék az összolajhoz viszonyítva szegényebb volt ^{13}C -ban. Galimov vizsgálatai /7/ szintén nem támasztják alá Silverman elképzelését /2.ábra/. A 2. ábra Galimov szerinti ábrázolásban a 3. ábra a szokásos módon ábrázolva mutatja a vizsgált olaj szénizotóp arányának forrpont szerinti eloszlását. A 3. ábrából látható, hogy hasonló tendenciát mutat a görbe a Silverman által bemutatotthoz, bár a desztillációs elválasztás mellett az olajat, itt aromás és metán-naftén frakciókra elválasztották, s így mérték az izotóparányt.

Nálunk az Országos Kőolaj- és Földgázbányászati Ipari Kutató Laboratórium végzett néhány olajra szénizotóp arány mérést. A 275 °C-ig le-



2. ábra

Szénizotóparány függése az olajfrakciók átlagos forr-
pontjától /Galimov/



3. ábra

Szénizotóparány függése az olajfrakciók átlagos forr-
pontjától fordított ábrázolásban /Galimov/

1. Paraffin-naftén
2. Aromás frakció
3. Össz-frakció

- I. Átlagolaj
- II. Gyanta
- III. Aszfaltén
- IV. Szilárd paraffin

jövő párlat és a maradék szénizotóp arányát mérve a fiatalabb /pannonkoru/ olajokra a maradék volt ^{13}C -ban gazdagabb, míg az idősebb tárolókban levőknél fordítva volt.

Ha a szénizotóp arány forrponst szerinti alakulását megnézzük, belátható, hogy az olajminta két részre bontása alapján nem ítéltető meg a $\sigma^{13}\text{C}$ /t/ görbe alakulása egyértelműen. Például a Törtel-4 olajat vizsgálva az atmoszférikus maradék ^{13}C -ban szegényebb mint a 275°C -ig lejövő párlat. Látszólag nem érvényes rá a Silverman eloszlás. Ha azonban az atmoszférikus maradék elválasztását vákuumban tovább végezzük a $\sigma^{13}\text{C}$ /t/ arány alakulása a Silverman féle eloszlást támasztja alá.

1.2. A kőolajok optikai forgatóképességére vonatkozó irodalmi áttekintés

A kőolaj optikai aktivitása régóta ismert. /1835 Biot/. A kutatókat már az olaj eredetének eldöntése miatt is foglalkoztatta ez a jelenség. Eleinte az optikai aktivitást, optikailag aktiv

szennyező anyagoknak tulajdonították /9/, amit a kőolaj keletkezése és akkumulációja után szerez. Ennek a bizonyítása hiányzik és a kutatók többsége a kőolajban mérhető aktivitást a kiindulási anyagban levő biológiai eredetű szterin és ezek átalakult vegyületeinek tulajdonítja. Azt, hogy főleg a szterinek okozzák a kőolaj optikai aktivitását Bergman /10/, Gurwitsch és Moore /11/, Louis /12/ igazolták. Fenske és mások /13/ különféle olajdesztillátumok rotációját mérték és megállapították, hogy az optikai aktivitás 400-as Ms-u frakcióknál a legnagyobb. Silverman /2/ 420-450 Ms, a szovjet kutatók /14/ 380-480 Ms tartományban észleltek maximális forgatóképességet. Ugyancsak szovjet kutatók /15,16/ megállapították, hogy az olajfrakciók nagyobb paraffintartalma alacsonyabb optikai forgatóképességet eredményez s azt a következtetést vonták le, hogy a rotáció főleg naftén komponensekkel kapcsolatos. Louis /12/ hat párizsi medencéből származó olaj optikai aktivitását mérte és maximumot a 370-460 mólsúly tartományban észlelt.

Louis /17/ későbbi munkájában kromatográfiásan elválasztott olajok aromás frakciói optikai

aktivitását mérte. Egy Indonéziából származó olajra kapott maximális optikai aktivitást aromás frakciónál $[\alpha]_D = - 9,6$.

Oakwood és társai /18/ texasi és californiai olajokat vizsgálva megállapították, hogy az optikailag aktív anyagok tulnyomóan 4-5 gyűrűs naftén-szénhidrogének. Az izolált kristályos szénhidrogénre $[\alpha]_D = + 38$ forgatást mértek. Louis /19/ a texasi olaj analizise során szintén izolált egy jóval alacsonyabb olvadáspontú optikailag aktív kristályos szénhidrogént. Mindkét közlemény szerint ezen anyagok 88-87 % C és 12-13 % H-ból álltak. Ez alátámasztja Mair, Willingham és Streiff /20/ adatait, mert ők maximális optikai forgatást az Oklahoma-i nyersolajban $C_{27.7}H_{52.6}$ empirikus formulával megadható frakciónál észleltek, naftén jellegű vegyületnél.

Rosenfeld nem frakcionált olajok optikai aktivitását mérte nagy számban és megállapította, hogy az aromástartalom növekedésével nő az optikai aktivitás. Nehéz aszfaltos olajoknál +1; +5 $[\alpha]_D$ értéket talált. Feltételezi, hogy a geokémiailag éretlen kőolajokban a nagy komplex struktúrák relative érintetlenek. Geotermikus hatás-

nak kitéve ezeket hosszabb ideig, a bomlás következtében kisebb mélysúlyú vegyületek keletkeznek /23/. Amennyiben ez így van a növekvő érlelődésnek /metamorfózis foknak/ ki kell fejeződnie az optikai aktivitás csökkenésében. Ismert körü tárolók olajai mérése alapján megállapította, hogy a maximális optikai forgatóképességek a fiatalabb kőzetből származó olajok körül koncentrálnak.

II. 1. Szénhidrogének stabil szénizotóp arány tömegspektrometriás mérése-
nek áttekintése

A tömegspektrometriás szénizotóp analízis elvégzése két részre bontható:

- a/ A mérőgáz előállítása.
- b/ A tisztított mérőgáz tömegspektrometriás analízise.

A vizsgálni kívánt minta közvetlen formában mérésre nem alkalmas, ezért előbb azt tömegspektrometriás mérés céljára megfelelő vegyületté kell átalakítani. A minta átalakítás folyamatának egészét a próba kémiai átalakításának, vagy próbakémiának nevezhetjük. Az izotóp analízis igen magas követelményeket állít a tömegspektro-

metriás mérés pontosságával szemben, ezáltal a próbakémiai eljárások reprodukálhatóságával szemben is.

A szénvegyületek próbakémiájának a következő fő követelményeket kell teljesíteni:

- 1/ Alapvető feltétel, hogy az előállított CO_2 mérőgáz izotóppösszetétele a kiindulási anyaggal megegyezzen. A feldolgozás során az izotóppösszetétel mérhető eltolódása nem léphet fel. Szerves anyagoknál egy kvantitatív oxidáció szükséges, hogy az izotópeffektust az égési folyamatoknál kizárjuk.
- 2/A mérőgáznak nagyon tisztának kell lenni, egyrészt, hogy a tömegspektrométert a korrodáló szennyeződésektől megkíméljük, másrészt idegen gázok jelenléte hamis mérési eredményekhez vezethet.
- 3/ A tiszta mérőgázt kontrollálható nyomással kell az edénybe tölteni viszonylag nagyobb mennyiséget, hogy hosszabb tárolás esetén sem léphessen fel változás az izotóppösszetételben.
- 4/ Geológiai célkitűzésekhez nagyszámu minta átalakítása szükséges. A próbakémiai eljárásnak ezért a lehető legegyszerűbbnek,

munka és anyagszükséglet szempontjából gazdaságosnak kell lenni.

II.1. A mérőgáz előállítására használt eljárások

Szervesanyagok CO_2 -á alakítását tömegspektrometriás izotópanalizishez igen sok szerző ismertette. A legismertebb a Craig /24/ által 1953-ban publikált eljárás. Ezen eljárás szerint kb. 10 mg szenet tartalmazó anyagot egy zárt evakuált kör-cirkulációs rendszerben elégetnek. A készülékben az elégetendő próba mögött egy CuO kontakt kimenec található és egy kifagyasztó, az égési termékek CO_2 , H_2O kifagyasztásához. Az égetéshez az előbb említett evakuált készüléket oxigénnel /150 torr/ töltik, amely az égetéshez szükséges oxigént biztosítja, valamint vivőgázként funkcionál és egy automata Toepler pumpa segítségével jut a rendszerbe. Az égés befejezése után az oxigént leszívják, a CO_2 , H_2O a kifagyasztóban marad -178°C /.

A CO_2 -ot -78°C -nál átdesztillálják egy másik kifagyasztóba, ahol cseppfolyós nitrogénnel

kifagyasztják. A próba ebből közvetlen a tömegspektrométer beeresztő rendszerébe kerül. Ezt a módszert több kutató alkalmazza az USA-ban, többek között Stahl /25/, Colombo /26/, valamint Silverman és Epstein /3/.

A. Bolotnikov J. B. Finkelstein /27/, valamint Lebedev /28/ 1964-ben hasonló eljárást publikáltak. Eltérés a Craig /24/ módszerétől, hogy a Toepler pumpa helyett a gázcirkulációt egy forró morólogos kvarcső biztosítja. Ennek oka valószínűleg a Toepler pumpa hiánya. Mivel az így létrejövő termikus áramlás lassú, így égéshez katalizátort nem használnak. Az égés az üres kvarcsőben 950°C -nál történik. Ennek a módszernek hátrányai:

- 1/ A körcirkulációs rendszerben a csekély szívóhatás miatt nem használható a kén és halogén megkötésre abszorber. A kőolaj feldolgozásánál viszont kb. 3 % S tartalommal kell számolni.
- 2/ A CO_2 és H_2O égéstermékét Craig módszerétől eltérően nem közvetlen fagyassza ki, így a kifagyasztási idő hosszabb, mivel a CO_2 diffúziója a kifagyasztó

edénybe O_2 jelenlétében gátolt.

3/ A próbakémiai átalakításra szolgáló berendezés közvetlen a tömegspektrométerhez csatlakozik, ez hátrányos a javítás szempontjából.

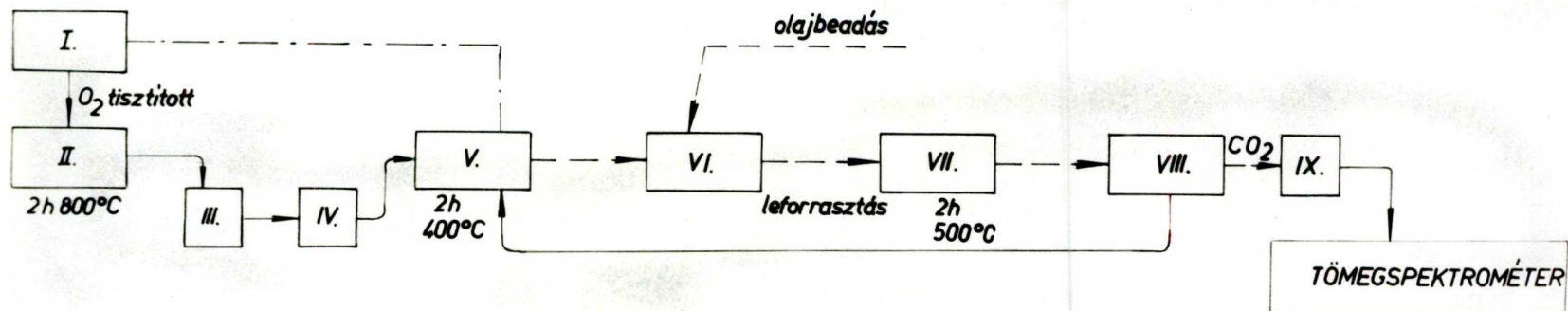
A 2., 3. pont célszerű változtatással kiküszöbölhető, az 1. pont alatti nem. Más szerzők olyan eljárásokat ismertetnek, amelyek cirkulációs rendszer nélkül dolgoznak. Így pl. Nakai /29/ csökkentett nyomáson $850^\circ C$ -on CuO katalizátorral végzi az égetést. A nem cirkulációval végzett átalakítás kevésbé biztosítja a minta kvantitatív CO_2 -vé alakulását.

Geissler /30/ egy különösen egyszerű és gyors módszert fejlesztett ki. Az anyagot $Cu/II/O$ -t tartalmazó leforrasztott ampullában $500^\circ C$ -nál oxidálja. A kapott CO_2 nagyon tiszta, mivel a szervesanyag heteroatomja által előidézett szennyezőanyagokat /nitrogént, kén-dioxidokat, illetve halogéneket/ az alkalmazott feltételek mellett a redukált Cu elbontja, illetve megköti. Mivel ez a módszer emellett, hogy gyors, az előzőek előnyeit egyesíti, azok hátrányai nélkül, az olajminták átalakítását

ezzel a módszerrel végeztem. Ezért ezt a következőkben részletesen is ismertetem.

II.1.2. Az olajminták CO_2 -vé alakítása a Geissler módszer alapján

A minták CO_2 -vé alakításának menetét a 4. ábra mutatja. Az olajminta átalakítás folyamata a rézoxid katalizátor előkészítésével és tisztításával kezdődik/II/. A használt katalizátor kereskedelmi CuO /VEB Apolda/. Az oxidálható szennyeződések 800 °C-on oxigénáramban hevítve távolítottuk el. E művelet a tisztítás mellett a katalizátor ^{18}O eloszlás normalizálást, egységes oxigénizotóp összetételét is biztosította. Az így előkezelt rézoxidot 5 ml-es fiolax ampullákba töltöttük/IV/ s ezeket kvarcsőbe téve vákuumoztuk 400 °C-on 1 órán át/V/, hogy az abszorbeált CO_2 -t és egyéb gázt eltávolítsuk. A kvarcsövet lehűlés után tisztított oxigénnel kell megtölteni és az ampullákat oxigénatmoszférában tároljuk felhasználásig. Az így előkészített ampullákba ezután kapillárisal bevisszük a vizsgálandó olajat/VI/ és azonnal leforrasztjuk. A leforrasztott ampullákat 18-20 órára izzító kemencébe he-



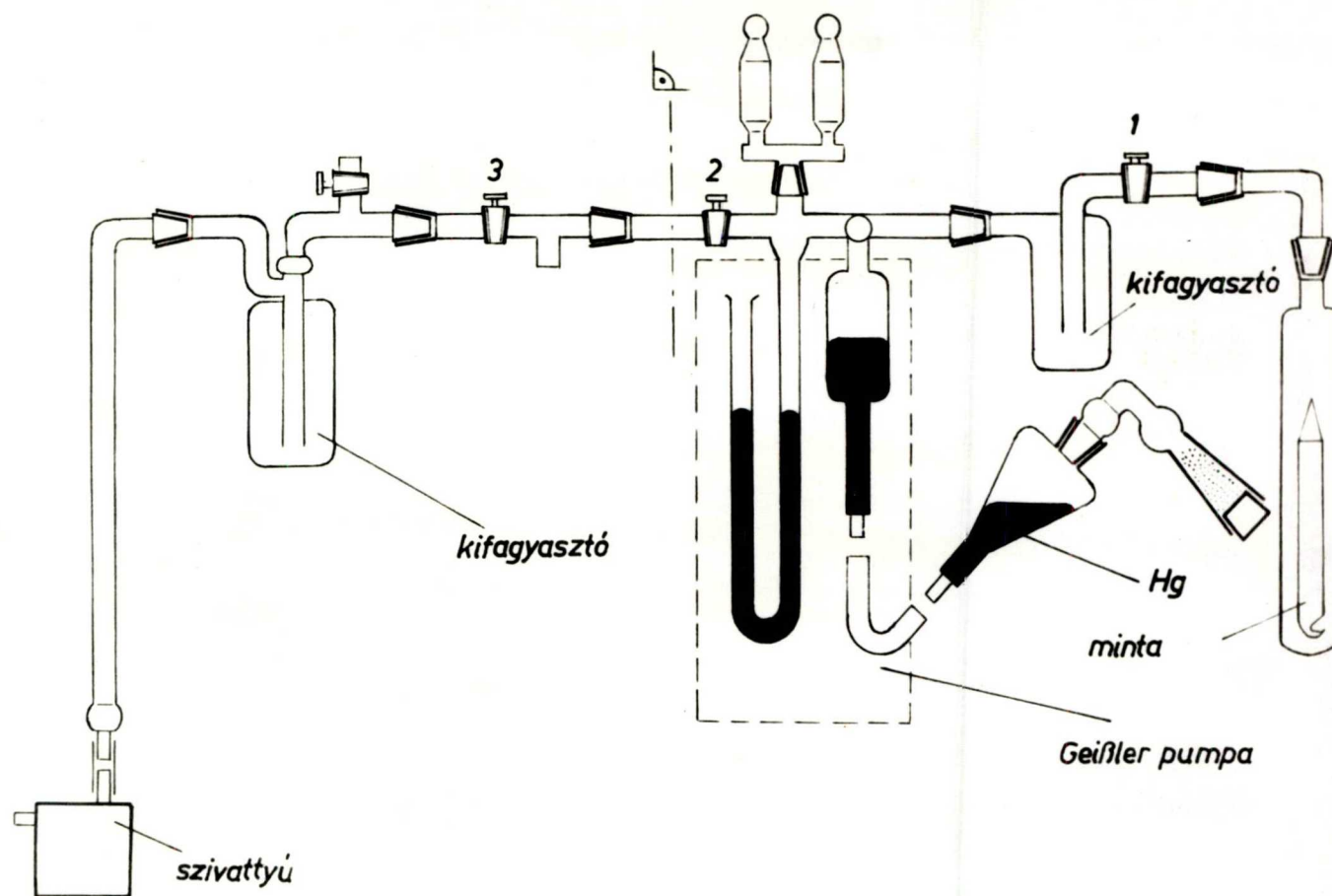
4. ábra

CO₂ előállítás és tisztítási folyamat

- | | |
|--|----------------------|
| I. Oxigén tisztítása | VI. Olajbeadás |
| II. CuO kezelés | VII. Égetés |
| III. CuO tárolása | VIII. Tisztítás |
| IV. Ampullázás | IX. Ampullába töltés |
| V. Abszorboált szennyezések eltávolítása | |

lyezzük/VII/. Ez alatt az idő alatt az égés vége-
megy. A folyamatot az ampullában levő CO_2 /VIII,IX/
tisztítása követi, amely az 5. ábrán látható ké-
szülékben történik.

E munka során a CO_2 -t tartalmazó ampullát a
készülékbe helyezük és a készüléket evakuáljuk.
Ezután az 1. csapot zárva az ampullát vasmag és
mágnes segítségével összetörjük. A kifagyasztóban
cseppfolyós nitrogénnel -178°C / kifagyasztjuk
az égéstermékeket CO_2 , H_2O stb./, majd ismét
evakuáljuk a rendszert. Ekkor az 1. csap elzárása
és Geissler pumpa kifagyasztó felé nyitásával
egyidejűleg a cseppfolyós nitrogént szárazjég-al-
kohol hűtőkeverékre cseréljük -78°C /. Ennek
eredményeként a kifagyasztott CO_2 felszabadul és
a 2. csap elzárása után a CO_2 gázt a Geissler
pumpa segítségével összekeverjük és a kívánt nyo-
mással ampullába töltjük és az ampullát leforrasz-
szuk. Az olajmintákból párhuzamosan 3 égetést vé-
geztünk el. Ebből egyet tartalékolunk, és 2 tiszt-
títását végeztük el. Mivel egy tisztításból 2 am-
pulla mintát kaptunk, így összesen 4 tisztított
 CO_2 -t tartalmazó ampulla állt rendelkezésünkre. A
2-2 ampullában levő CO_2 tömegspektrometriás izo-



5. Ábra
Szén-dioxid tisztító berendezés



tóparány mérését csak 1-1 ampullánál végeztük el.
/Igy nagy eltérés esetén a mérés ismétléséhez
kontroll minta mindig volt./

II.1.3. Tömegspektrometriás izotópanalízis

Az izotópösszetételben levő csekély különbségek mérésére a kétsugaras tömegspektrometriás mérési módszer alkalmas. A $\delta^{13}\text{C}$ érték viszonylag nagy $\pm 0,1 \%$ mérési pontossága kompenzációs mérési módszerrel a minta és egy standard összehasonlításával érhető el. Az $\frac{m}{e} = 45$ és $\frac{m}{e} = 44$ tömeg/töltés arányokkal rendelkező ionok ionáram intenzitását mérjük. Váltakozva egy CO_2 standard és a próba 45/44 arányt regisztráljuk. A próba és a standard közötti különbséget δ egységben adjuk meg Craig /24/ szerint:

$$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰} = \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \text{ próba} - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \text{ standard}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \text{ standard}} \times 1000$$

A δ érték nagysága és előjele az alkalmazott standardtól függ. A pozitív δ érték egy magasabb, a negatív érték egy alacsonyabb $\delta^{13}\text{C}$ at jelent az alkalmazott standardhoz viszonyítva.

Nemzetközileg elfogadott a Craig/24/ által bevezetett PDB standard mint egységes $\delta^{13}\text{C}$ vonatkoztatási alap. Az átszámítás egy tetszés szerinti munka standardról δ_{x} -ről a δ_{PDB} -re

$$\delta_{\text{PDB}} = \delta_{\text{x}} + \delta_{\text{x} \rightarrow \text{PDB}} + \frac{\delta_{\text{x}} \delta_{\text{x} \rightarrow \text{PDB}}}{1000}$$

ahol $\delta_{\text{x} \rightarrow \text{PDB}}$ jelenti a munka standard eltérést a PDB-től.

A PDB Standardot CaCO_3 egy krétakori formációból származó belemnittől állítják elő.

$$\begin{aligned} & \text{/Belemnita americana PD Dél-Karolina } ^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = \\ & = 1123,73 \cdot 10^{-5}/ \end{aligned}$$

II.1.4. A $\delta^{13}\text{C}$ korrekciója

A szén tömegspektrometriás analízisére mérőgázként a CO_2 -t részesítik előnyben a különböző gázalaku szénvegyületek közül, mert ezt könnyű előállítani és a kémiai tulajdonságai is legjobban megfelelnek a kívánalmaknak. Ugyanakkor a CO_2 alkalmazása nehézségeket is okoz, mivel az oxigén három izotópot tartalmaz: ^{16}O 99,76 %, ^{17}O 0,037 %, ^{18}O 0,20 %. Ezek a ^{12}C és ^{13}C izotóppal 12 kombinációs lehetőséget adnak /I.táblázat/.

I. táblázat

Kombinációs lehetőség	tömeg- szám	izotóp molekula	egyensúlyi koncentráció %
1	44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	98,416
2	45	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	1,103
3	45	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	0,073
4	46	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	0,4025
5	46	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$8,179 \cdot 10^{-4}$
6	46	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	$1,354 \cdot 10^{-5}$
7	47	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$4,509 \cdot 10^{-3}$
8	47	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$1,493 \cdot 10^{-4}$
9	47	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	$1,517 \cdot 10^{-7}$
10	48	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	$4,115 \cdot 10^{-4}$
11	48	$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$1,673 \cdot 10^{-6}$
12	49	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	$4,611 \cdot 10^{-6}$

Amint az I. táblázatból látható számunkra az 1-4 kombináció érdekes. Míg a 44-es tömeget csak a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ képviseli, addig a 45-nél a $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -n kívül a $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ is kb. 6 %-kal növeli meg a ^{13}C -tól származó 45-ös tömegszám intenzitását. Ezért a mérések értékelésénél az ^{17}O figyelembevétele is szükséges. Mivel egyrészt az ^{17}O gyakorság a természetben ugyancsak ingadozik, de ennek mérése nehezen kivitelezhető Craig/33/ javasolta 1957-ben, hogy a ^{13}C meghatározásánál ^{18}O meghatározását $^{46}/^{44+45}$ segítségével végezzük. Az ^{17}O variáció és ^{18}O között az alábbi összefüggés adható meg:

$$\left[\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{stand}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{próba}}} \right]^{1/2} = \frac{\left(\frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{stand}}}{\left(\frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{próba}}}$$

Egy minta ^{18}O gyakoriság eltéréséből ugyanakkor a ^{17}O gyakoriság standardtól való eltérésére vezethetjük vissza. A Craig/33/ a ^{13}C mérésére a következő korrekciós formulát vezette le.

$$\sigma^{13}\text{C}_{\text{korr}} = 1,0676 \sigma_m - 0,0338 \sigma^{18}\text{O}$$

ahol σ_m a 45 és 44-es tömegszám viszonya a próbában és a standardban

$$\sigma_m = \frac{(I_{45} / I_{44})_{pr}}{(I_{45} / I_{44})_{st}} - 1$$

$$\sigma_{18O} = \frac{[I_{46} / I_{(45+44)}]_{pr}}{[I_{46} / I_{(45+44)}]_{st}} - 1$$

A korrekciós formula a PDB standard ^{17}O gyakoriságát 1.0676 faktorral veszi figyelembe, ettől a gyakoriságtól való eltérést a második korrekciós tényező - 0,0338 ^{18}O veszi figyelembe /egyenliti ki/.

II.1.5. Stabil szénizotóp arány tömegspektrometriás mérése

A szénizotóp arány méréseket ATLAS gyártmányu MAT-86 típusu tömegspektrométerrel végeztem. A mérés kompenzációs módszerrel történt. E módszernél a gázhalmazállapotú szén-dioxidot a mintát és az összehasonlítási alapként szolgáló un. munka standardot /száraz jeget -27,06 %/ a készülék kettős beeresztőrendszerén át, külön-külön az analizátorba engedjük. Az ionforrásban a CO_2 -ből különböző ionok keletkeznek. Az ionforrásban keletkezett ionok gyorsító feszültség ha-

tására /3kV/ az analizátor-kamrába jutnak, ahol egy 4200 Gauss erősségű permanens mágnes terének hatására a tömeg és töltésük arányának megfelelően szétválnak. Az így szétválasztott ion-nyalábok az ionfelfogó kollektorra esnek. A kompenzációs spektrumok alapján kiszámítjuk a $\delta^{13}\text{C}$ munka standardra vonatkozó értékét. Ezeket egy olajminta két párhuzamos átalakításából származó CO_2 -re olvógozzuk s ezeket átlagolva vógozzuk az átszámítást PDB-re a már ismertetett képlettel

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB-re}} = \delta_{\text{Mst}} + \delta_{\text{Mst} \rightarrow \text{PDB}} + \frac{\delta_{\text{Mst}} \delta_{\text{Mst} \rightarrow \text{PDB}}}{1000}$$

Ahol δ_{Mst} a vizsgált minta munkastandardra vonatkozó értéke

$\delta_{\text{Mst} \rightarrow \text{PDB}}$ a munkastandard PDB-re vonatkozó értéke. A mérés hibája, ami a próbakémiai átalakításból és tömegspektrometriás izotóparány mérésből adódik $< 0,1 \%$. Valamennyi mérési eredményt PDB-re vonatkozóan adok meg /az irodalmi hivatkozásoknál is, ha más standardra vonatkoztak átszámítottam PDB-re/.

II.1.6. Az olajminták stabil szénizotóp arányának alakulása

Különböző neogén, paleogén kőru tárolókból származó összolajok szénizotóp arány méréseit vógoztam

el. Az olajok jellemző adatait, valamint a mérési eredményeket a II. táblázat tartalmazza. A vizsgált olajok fajsúlya $0,81-0,91 \text{ [g/cm}^3\text{]}$, viszkozitása $2-22 \text{ [cSt]}$, tárolókőzet mélysége $200-3000 \text{ [m]}$ között változott. A vizsgált olajok szénizotóp aránya viszonylag szűk intervallumon belül $-24,89$ és $-26,75 \text{ ‰}$ változott. A mérési eredmények alapján az olajok két csoportra különíthetők el. Egyikhez a Szeged, Algyő, Ásotthalom, Pusztaföldvár olajai tartoznak, ezek ^{13}C -ban gazdagabbak és izotóparányuk $-24,89$ és $-25,52 \text{ ‰}$ változik, a másikhoz Törte és Demjén olajai, melyek ^{13}C -ban szegényebbek, szénizotóp arányuk $-26,75$, ill. $-26,13 \text{ ‰}$.

Az olajok jellegének meghatározása a Hempel főle eljárással elválasztott legmagasabb atmoszférikus és vákuumfrakció ún. kulcsfrakciók fajsúlya alapján történik. Ennél az eljárásnál az elválasztás atmoszférikusan $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -onként történik $275 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig, majd az atmoszférikus maradékot 40 Hgmm vákuumban választják szét ugyancsak $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -ként $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig. Az I. kulcsfrakció fajsúlya alapján a kőolaj könnyű, II. kulcsfrakció fajsúlya alapján a nehézpárlat jellegét adhatjuk meg. Ha az I. kulcsfrakció

II. táblázat

Kutatszám	f_s 20°C [p/cm ³]	viszko- zítás 38 °C [cSt]	mélység [m]	Jelleg	¹³ C PDB-re ‰
Szeged-3	0,8159	3,21	2982-2987	paraffin-intermediér	-25,24
Szeged-6	0,8183	2,85	2708-2713	paraffin-intermediér	-24,89
Demjén-K-3	0,8478	7,41	206-268	intermediér-intermediér	-26,13
Ás-24	0,8649	11,83	1044-10635	" "	-25,52
Algyő-476	0,8119	3,20	1907-1909	paraffin-intermediér	-25,26
Pf-154	0,8745	14,60	1698-1717	intermediér-intermediér	-25,36
Törtel-4	0,9080	21,51	-	naftén-intermediér	-26,75

fajsúlya $< 0,821$ paraffin $0,821-0,8506$ között intermedier $> 0,934$ naftén bázisu, ha a II. kulcsfrakció $< 0,8762$ paraffin, $0,8762-0,934$ között intermedier $> 0,934$ naftén bázisu olajról beszélünk.

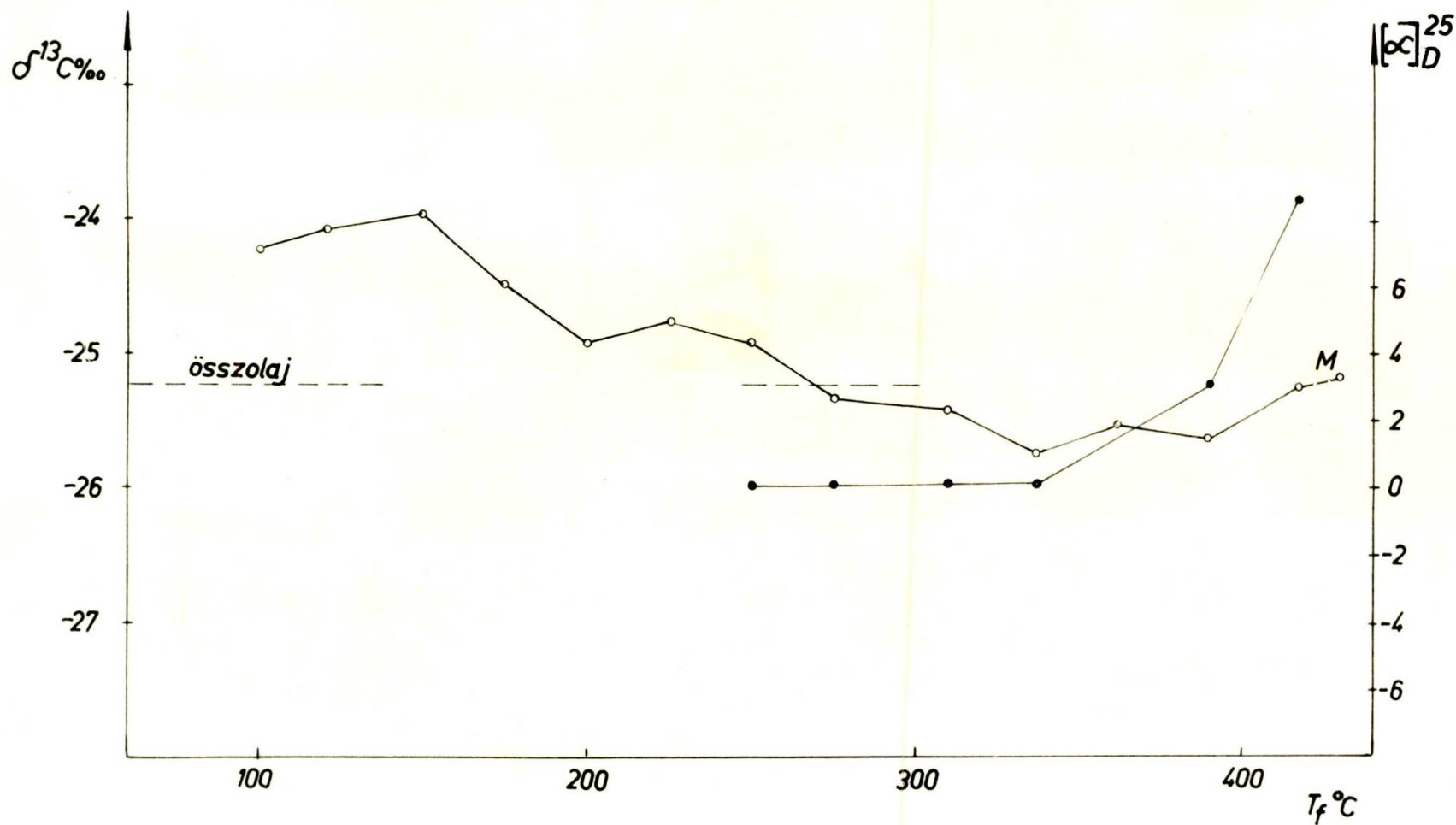
Annak vizsgálatára, hogy egyolajon belül hogyan változik a szénizotóparány a forrponttal, elvégeztem a Szeged-3, Szeged-6, Türtel-4, Demjén-K-3 olajok Hompol f. eljárással elválasztott frakciói szénizotóp arány mérését. A mérési eredményeket a III. táblázat tartalmazza. /A vákuum desztillációs hőmérsékleteket Cox -diagram segítségével átszámítottam atmoszférikusra, s a táblázatban az átszámított értékek vannak feltüntetve/.

A mérési eredmények mind a négy olajnál azt mutatják, hogy az összolajhoz viszonyítva az alacsonyabb forrpontu frakciók ^{13}C -ban gazdagabbak, majd a hőmérséklet növekedésével csökken a ^{13}C tartalom, 400°C körül minimumot ér el, majd a maradék ismét több ^{13}C -at tartalmaz az átlagolajnál.

Szeged-3-nál /6. ábra/ az átlagolaj $-25,24\%$ a mérés a 100°C -os frakcióval kezdődött, ennek szénizotóp aránya $-24,21\%$ ez az érték 150°C -ig nő $-23,97$ maximális értéket elér, majd kisebb ingado-

III. táblázat

Deszt. hőfok °C	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$			
	Szeged-3	Szeged-6	Demjén-K-3	Türtel-4
össz.olaj	-25,24	-24,89	-26,13	-26,75
75			-25,56	
100	-24,21		-25,81	
125	-24,07		-25,93	
150	-23,97	-23,82	-25,53	
175	-24,48	-24,26	-26,05	
200	-24,92	-24,45	-26,37	-25,98
225	-24,75	-24,93	-26,40	
250	-24,94	-24,98	-26,78	-26,93
275	-25,34	-25,35	-26,68	-27,06
vd. 310	-25,42	-25,27	-27,40	
337,5	-25,74	-25,66	-27,10	-27,15
362,5	-25,54	-25,73	-27,00	
390	-25,61	-25,27	-26,80	-27,35
417,5	-25,24	-25,42	-26,70	-27,46
vdm. 417,5	-25,19	-24,88	-26,07	-26,71



6. Ábra

A Szeged-3 olaj desztillációs frakcióinak $^{13}C/^{12}C$ aránya és optikai forgatóképessége

o - o - o $^{13}C/^{12}C$ arány

• - • - • optikai forgatóképesség

M desztillációs maradék

zásokon keresztül fokozatosan csökken. Minimum értéke $-25,74\%$, a desztillációs maradéké $-25,19$.

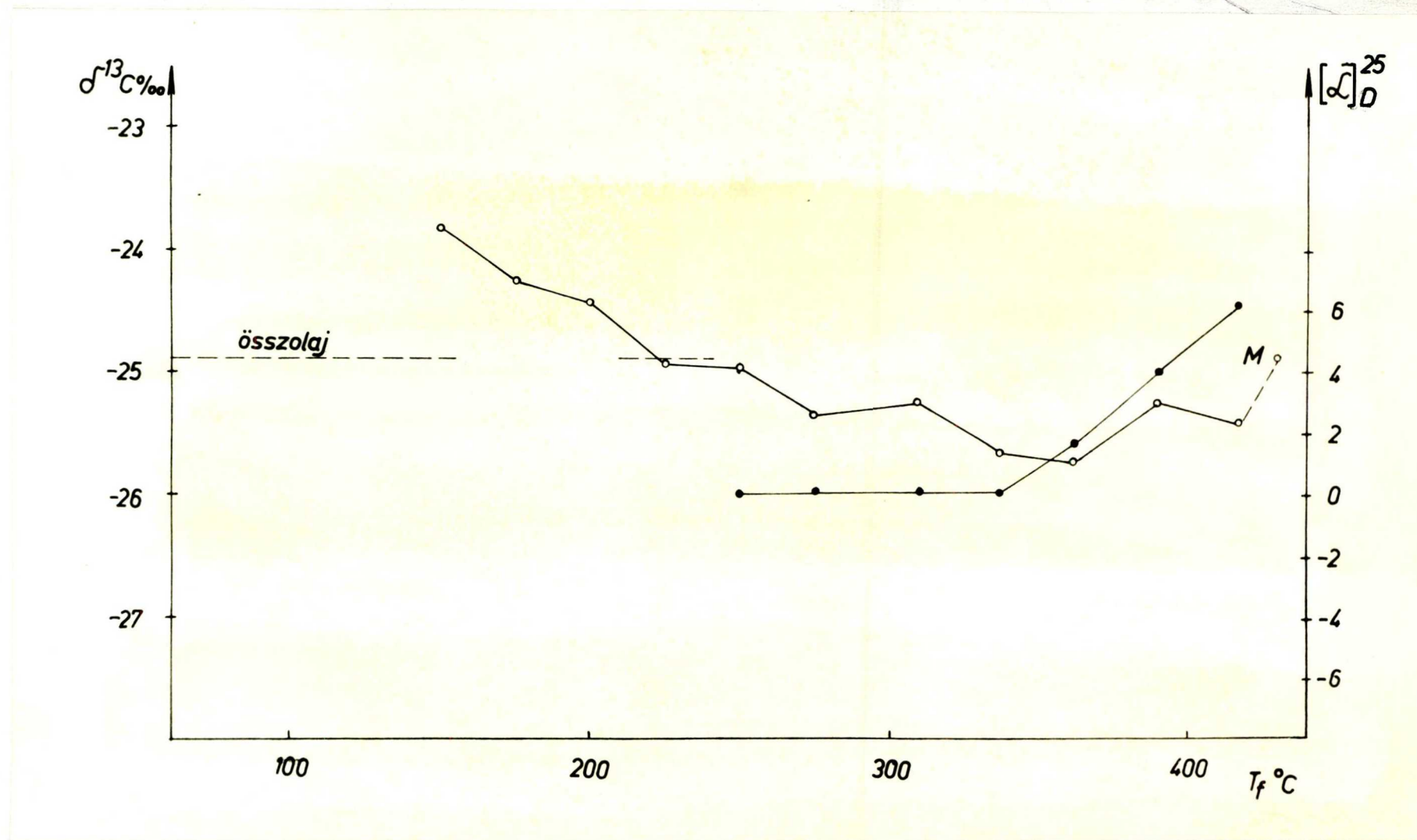
A Szeged-6 átlagolaja ^{13}C -ban leggazdagabb $-24,89\%$. $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól kezdve a mérést $-23,82\%$ -tól csökken a értéke $-25,74\%$ -ig, majd a maradék összetétele $-24,88\%$ /7.ábra/.

A Demjén-K-3 /8.ábra/ átlagolajának szénizotóp aránya $-26,13\%$. $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól kezdve a mérést kis ingadozásokon keresztül $-25,56\%$ -tól $-27,40\%$ -ig csökken, utána nő és a maradékban $-26,07\%$ -et ér el.

A Törtel-4 ^{13}C -ban legszegényebb $-26,75\%$ az átlagolaj összetétele. $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál $-25,98\%$, innen csökken $-27,46\%$ -ig $417\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál elérve a minimumot, majd a maradék értéke $-26,71\%$ /9.ábra/.

II.2. Optikai forgatóképesség mérése

Az olajfrakciók optikai forgatóképesség méréseit PEPOL-60 típusu fotoelektromos polariméteren végeztem. A fényforrás xenon lámpa és a hullámhossz beállítására kvarc prizma szolgál. A készülék mérési pontossága $\pm 0,02^{\circ}$, a mérések reprodukálhatósága $\pm 0,2^{\circ}$. A forgatóképességi méréseket az alacsonyabb forrponu frakcióknál higitás nélkül végeztem. A $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ feletti frakcióknál a nagy



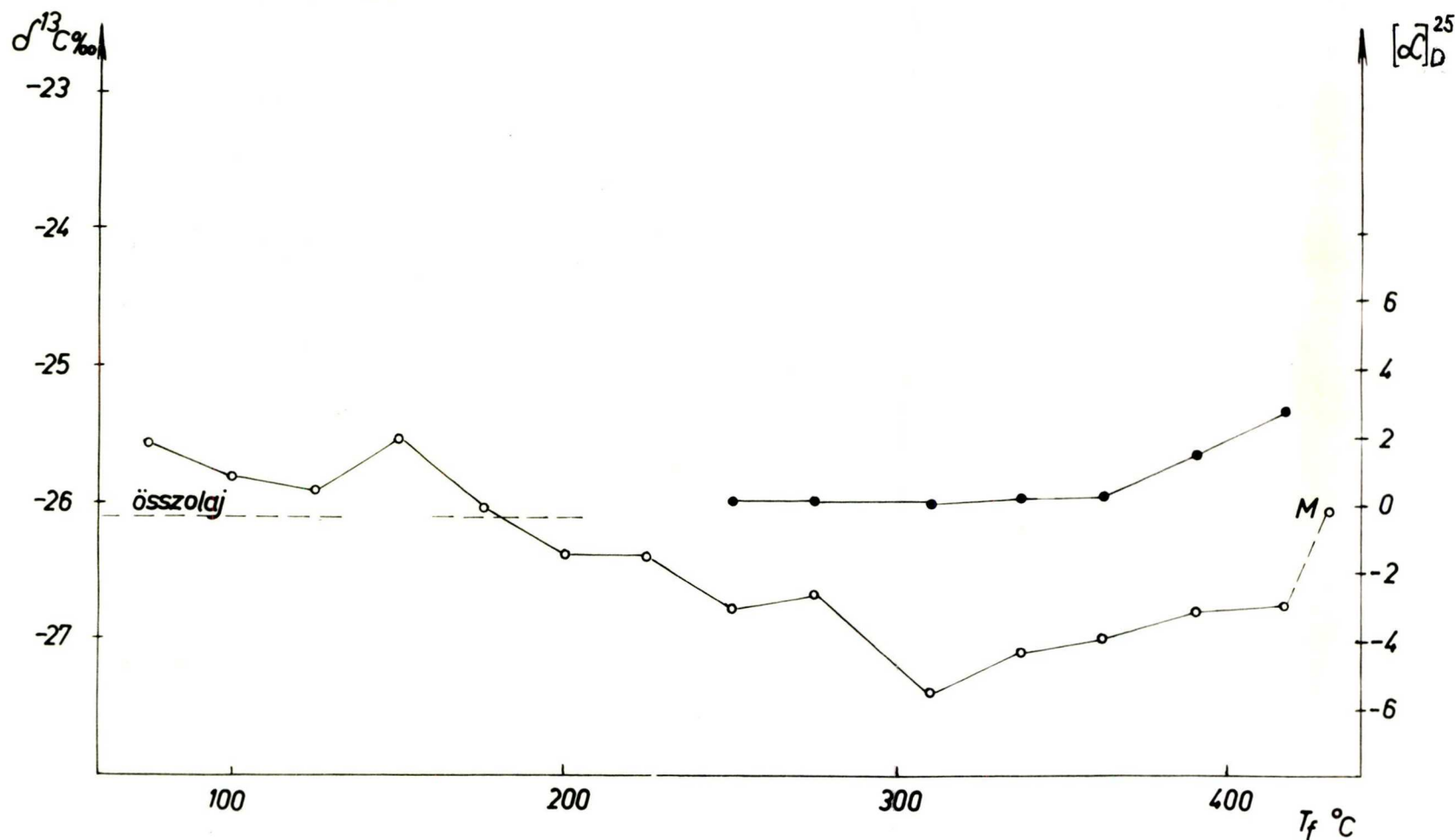
7. ábra

A Szeged-6 olaj desztillációs frakcióinak $^{13}C/^{12}C$ aránya és optikai forgatóképessége

o - o - o $^{13}C/^{12}C$ arány

• - • - • optikai forgatóképesség

M desztillációs maradék



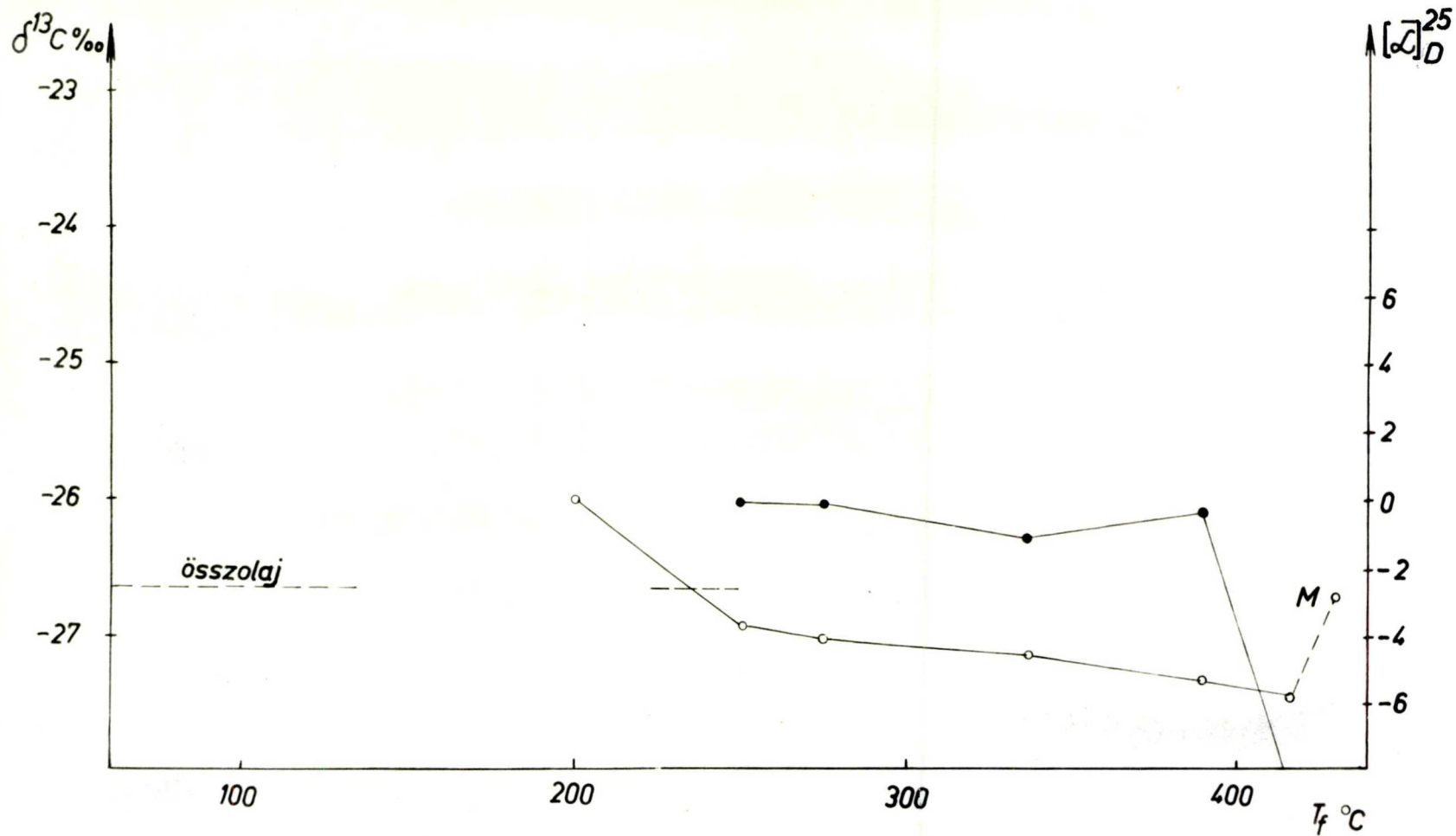
8. ábra

Demjén-K-3 olaj desztillációs frakcióinak $^{13}C/^{12}C$ aránya és optikai forgatóképessége

○ - ○ - ○ $^{13}C/^{12}C$ arány

● - ● - ● optikai forgatóképesség

M desztillációs maradék



9. ábra

Törtel-4 olaj desztillációs frakcióinak $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ aránya és optikai forgatóképessége

o - o - o $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ arány

• - • - • optikai forgatóképesség

M desztillációs maradék

abszorpció miatt kloroformos oldatban mértem. Itt a koncentráció 2-10 g/100 ml között változott az abszorpciótól függően. A mérési hőmérséklet 25 ± 3 °C volt. Az eredményeket az olaj analízisben használatos egységben fajlagos forgatóképességben adtam meg.

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l} \frac{100}{c}$$

α = a mért forgatási szög fokokban

l = a kuvetta hossza [dm] a méréseket 1 [dm] hosszú kuvettával végeztem

c = a koncentráció [g/100 ml]

A méréseket 650-400 nm hullámhossz tartományban végeztem el. Az irodalomban az olaj polarimetriában általában a méréseket a nátrium-D vonalánál /589 nm/ végezték. Az összolajok optikai aktivitását az olajok sötét színe miatt szintelenítés nélkül nem lehetett mérni. Ugyanakkor a szintelenítő eljárások változást idéznek elő a forgatóképességben, /melyet ellenőrizni nem tudtam volna az adott műszerrel/ ezért az összolajok jellemzésére az egyes olajfrakciók forgatóképesség értékeiből képeztem egy jellemző számot, mely alkalmas lehet az vizsgált olajok összehasonlítására. Ehhez elő-

szőr képeztem egy $\bar{\mathcal{L}}_{\lambda}$ -t, mely nem hullámhossz függő

$$\bar{\mathcal{L}}_{\lambda} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [\mathcal{L}] d\lambda$$

ahol $\lambda_2 = 600,$
 $\lambda_1 = 440[\text{nm}]$

Majd egy-egy olajon belül az egyes hőmérsékletű frakciók $\bar{\mathcal{L}}_{\lambda}$ értékeiből

$$\bar{\mathcal{L}}_{\lambda t} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \bar{\mathcal{L}}_{\lambda} dt$$

ahol $t_1 = 200^{\circ}\text{C}$
 $t_2 = 400^{\circ}\text{C}$

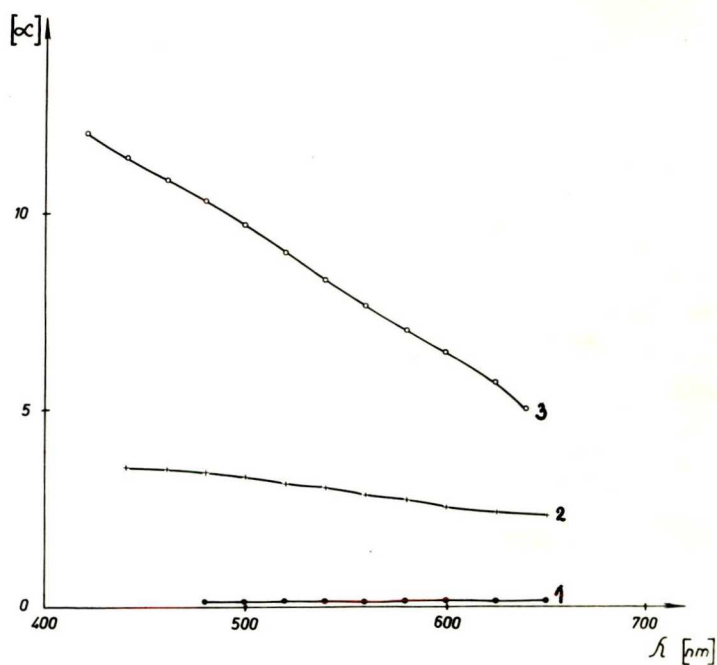
Az így nyert $\bar{\mathcal{L}}$ értékek természetesen nem a tényleges összolajra jellemző $\mathcal{L}$ -t adják, viszont alkalmasak arra, hogy a vizsgált olajokat összehasonlítsam egymással.

II.2.1. Kőolaj frakciók optikai forgatóképességi mérés eredményeinek ismertetése

Az optikai forgatóképesség méréseket különböző koru tárolókban található olajok desztillációval elválasztott frakcióira végeztem el. A vizsgált olajfrakciók fajlagos forgatóképességének $[\alpha]$ hullámhossz szerinti változását optikai rotációs diszperziót a továbbiakban ORD /10.-17./ ábrákon tüntettem fel. Az olaj frakciók ORD görbéi háromféle lefutást mutatnak.

Első típusnál $[\alpha]$ értéke alacsony és a hullámhosszal alig változik a látható tartományban. Ez a lefutás 400 °C alatti frakciókra jellemző, főleg 10-17 ábrák 1., 2. görbéi, bár a Puszfaföldvár és Öttömös olajok /15., 16. ábrák/ 400 °C feletti frakciói is ezt a lefutást mutatják.

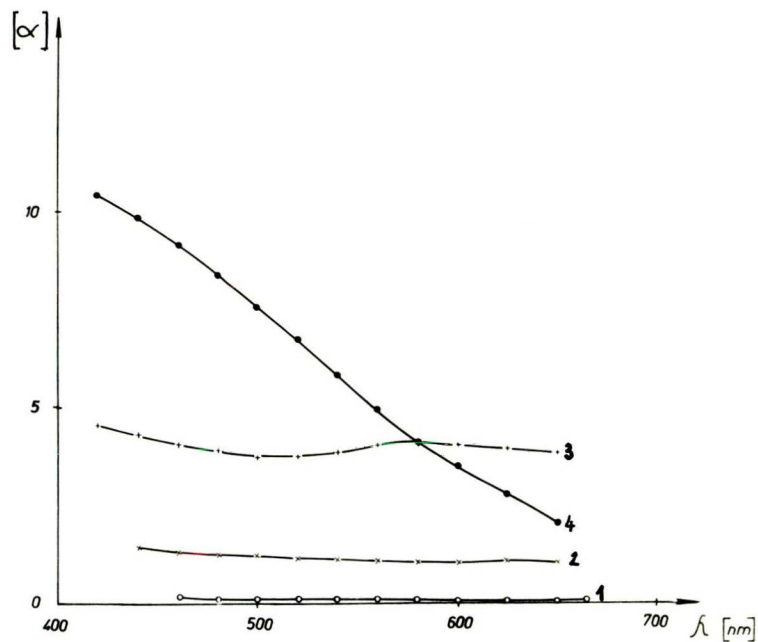
A második típushoz tartozók forgatóképessége az ultraibolya tartomány felé haladva monoton nő, de jóval meredekebben az előbbieknél és $[\alpha]$ abszolút értéke is nagyobb, ilyenek pl. Szeged-3, Szeged-6 417 °C-os 10., 11. ábra 3., 4. görbéi és Algyő-279 407 °C-os /14. ábra 3. görbe/ desztillátumai.



- 1. 337 °C
- 2. 390 °C
- 3. 417 °C

10. ábra

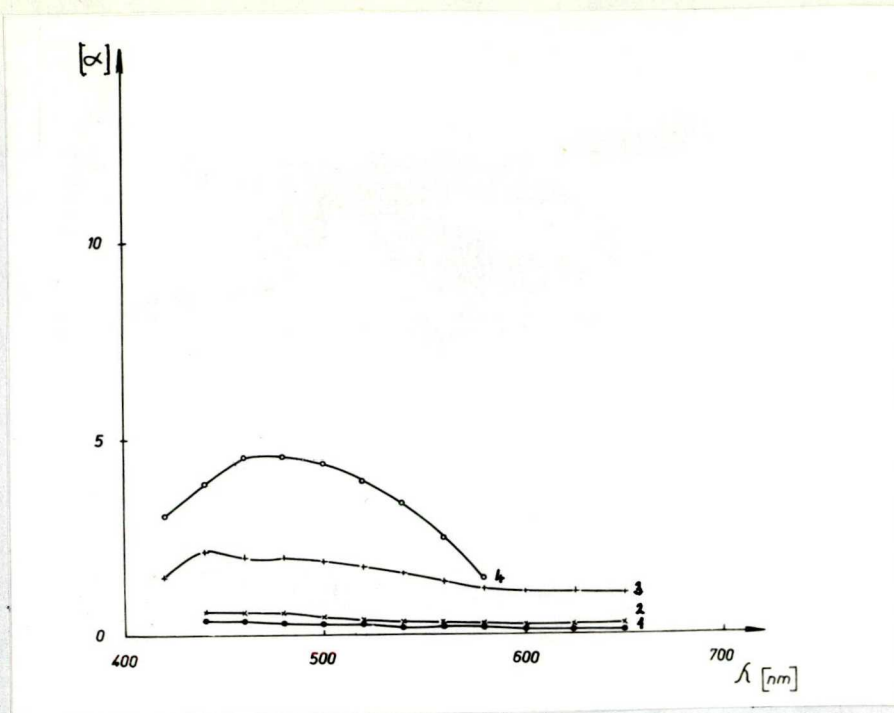
A Szeged-3 olaj desztillátumai forgatóképességének változása a hullámhosszal



- 1. 337 °C
- 2. 362 °C
- 3. 390 °C
- 4. 417 °C

11. ábra

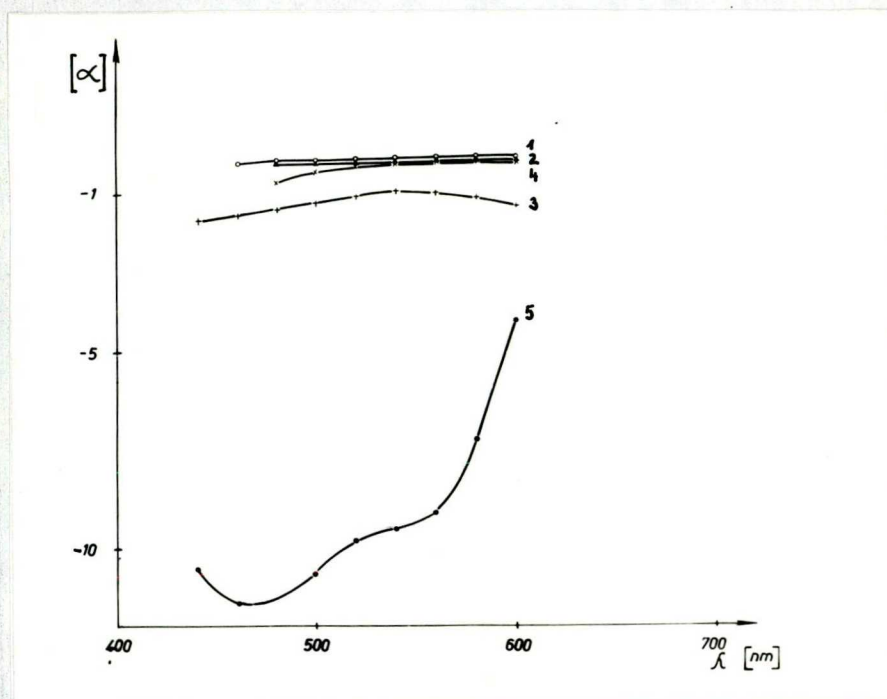
A Szeged-6 olaj desztillátumai forgatóképességének változása a hullámhosszal



- 1. 337 °C
- 2. 362 °C
- 3. 390 °C
- 4. 417 °C

12. ábra

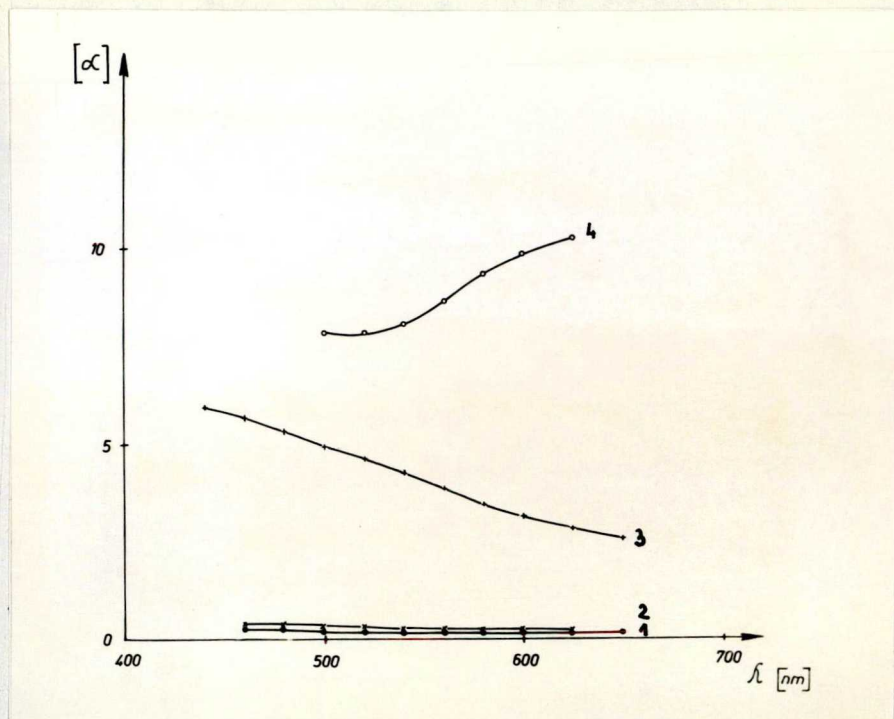
A Demjén-Kelet-3 olaj desztillátumai forgatóképességének változása a hullámhosszal



- 1. 250 °C
- 2. 275 °C
- 3. 337 °C
- 4. 390 °C
- 5. 417 °C

13. ábra

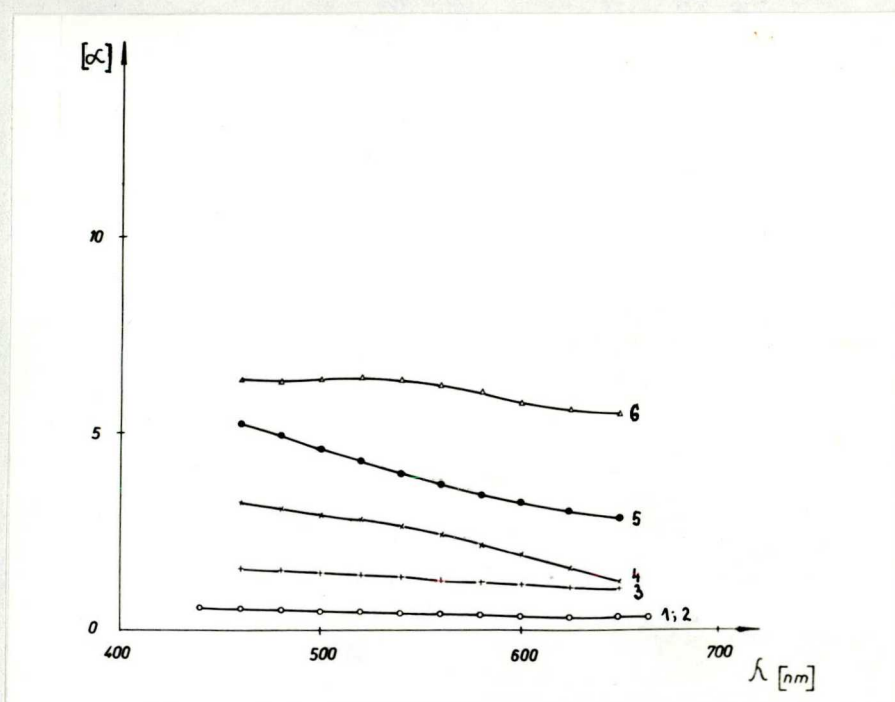
A Törtel-4 olaj desztillátumai forgatóképességének változása a hullámhosszal



- 1. 342 °C
- 2. 372 °C
- 3. 407 °C
- 4. 430 °C

14. ábra

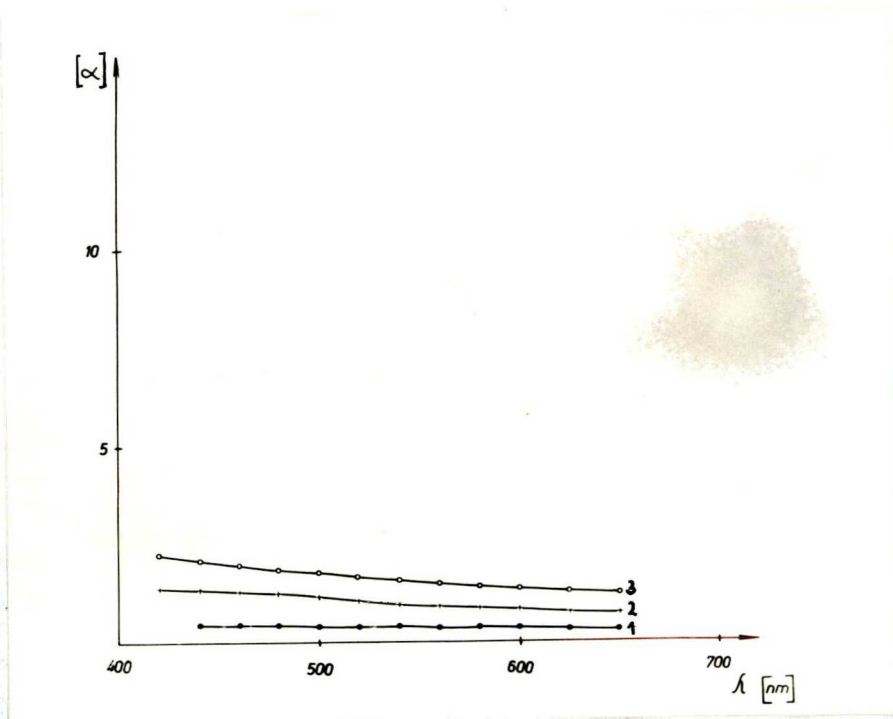
Az Algyő-279 olaj desztillátumai forgatóképessé-
gének változása a hullámhosszal



- 1. 342,5 °C
- 2. 372 °C
- 3. 407 °C
- 4. 430 °C
- 5. 460 °C
- 6. 490 °C

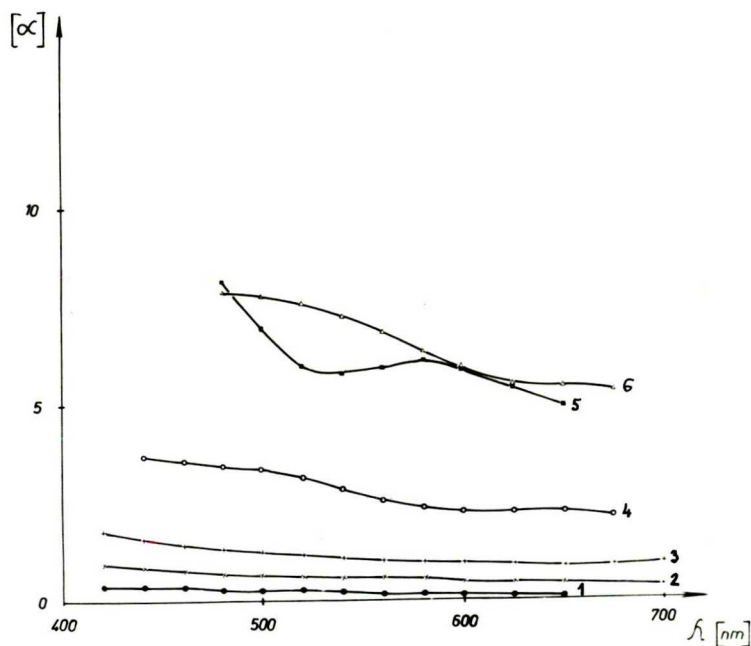
15. ábra

Az Öttömös olaj desztillátumai forgatóképessé-
gének változása a hullámhosszal



16. ábra

A Pusztaföldvár-186 olaj desztillátumai forgatóképességének változása a hullámhosszal



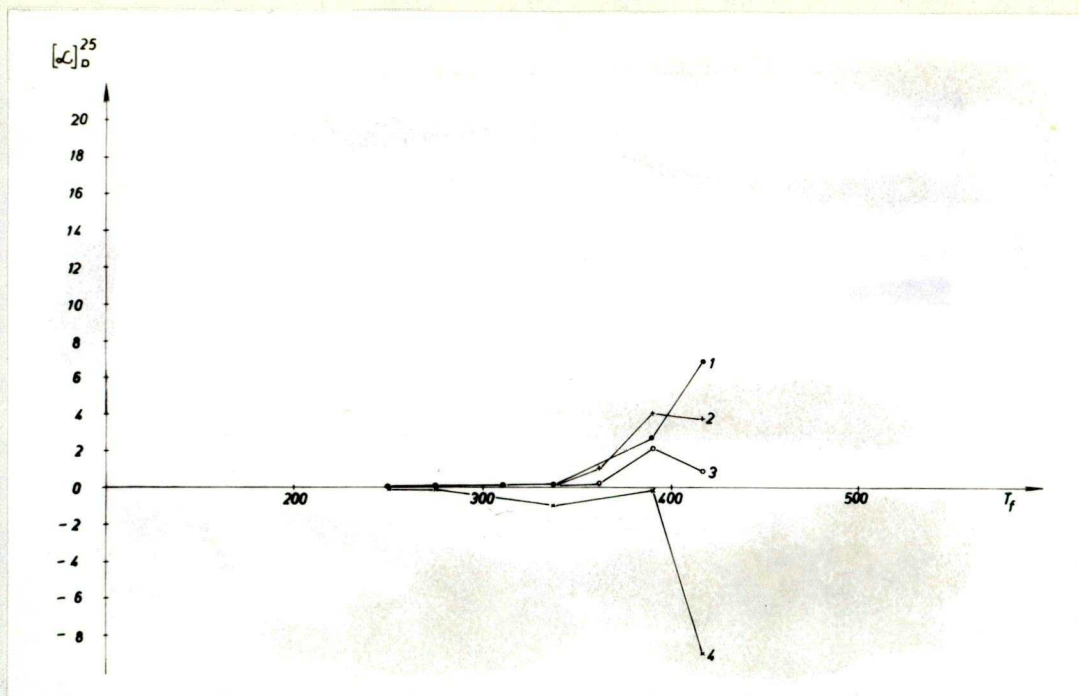
17. ábra

A Nagylengyel-63 olaj desztillátumi forgatóképességének változása a hullámhosszal

A harmadik típusú ORD görbékénél a változás nem monoton, kis minimumot vagy maximumot mutat a vizsgált látható hullámhossz tartományban. Ilyenek pl. a Törtel-4 /13. ábra 5. görbe/, Domjén-K-3 /12. ábra 4. görbe/ 417 °C-os, Algyő 430 °C-os /14. ábra 4. görbe/ és Nagylengyel 460 °C-os /17. ábra 5. görbe/ frakciói.

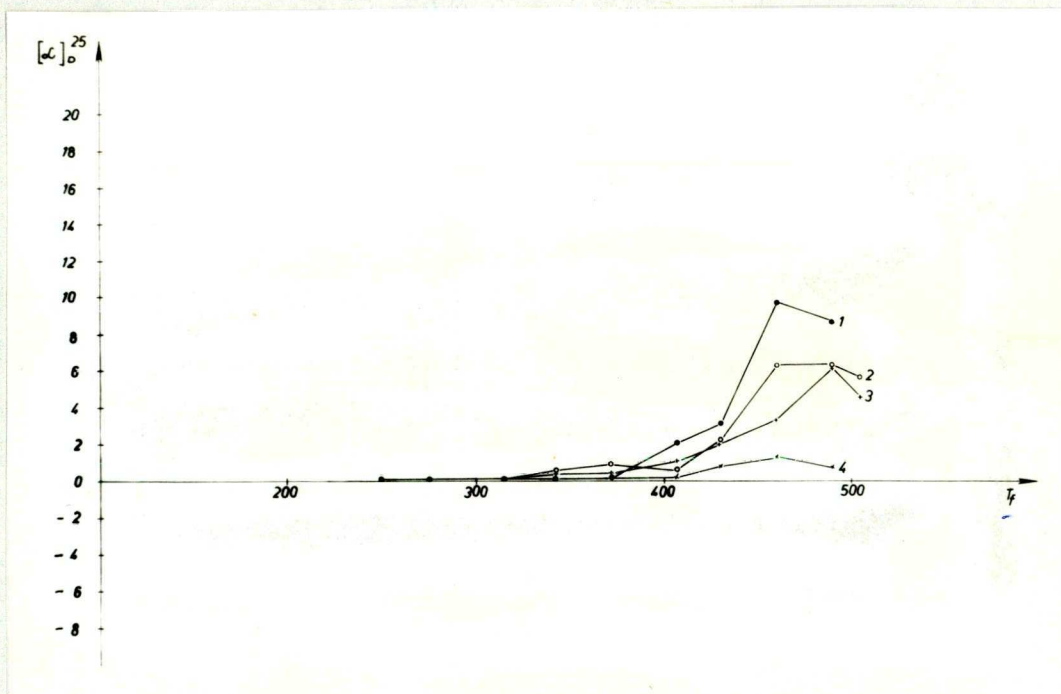
Az olajdesztillátumok forgatóképesség változását a hőmérséklet szerint a 18., 19. ábrákon láthatjuk. Ezekből látható, hogy mérhető optikai aktivitás 250 °C feletti desztillátumoknál jelentkezik. Ez fokozatosan nő a hőmérséklet növekedésével, majd maximumot ér el 400-500 °C között, utána ismét csökken. /Ez 400-500 Mm tartománynak felül megközelítőleg/. Az olajok atmoszférikus maradékának szétválasztása különböző -40; 5 Hgmm - nyomáson történt.

A 18., 19. ábrákról látható, hogy a frakciók szélessége csökken a nyomás csökkenésével, vagyis az elválasztás élessége nő. A desztillációs nyomás csökkenésével a görbék jobbra tolódása is megfigyelhető.



18. ábra

Forgatókéesség változása az olaj desztillációs frakciók átlagforrpont növekedésével



19. ábra

Forgatókéesség változása az olaj desztillációs frakciók átlagforrpont növekedésével

II.3. Infravörös tartományban végzett abszorpciós spektrálanalitikai vizsgálatok

Az infravörös felvételeket Hilger H-800 típusu kétsugaras spektrofotométeren a NaCl prizma tartományában, azaz $4000-7000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám értékek között NaCl küvettával készítettük. Azoknál a frakcióknál, amelyek konzisztenciája lehetővé tette az anyag küvettába való betöltését, tiszta folyadékokkal készítettük a felvételt $0,1\text{ mm}$ rétegvastagságnál.

A desztillációs maradékoknál 5% -os CCl_4 oldatban $0,1\text{ mm}$ rétegvastagságnál. A különböző desztillációs frakcióknál kiszámítottuk az aromás kötésben, paraffin kötésben és nafténes kötésben levő szénatomok százalékát, az olajjellemzőseknél jól ismert képletek alapján /31/

$$C_A\% = 1,2 + 9,8 \epsilon_{\max} \nu = 1610\text{ cm}^{-1}$$

$$C_P\% = 29,9 + 6,6 \epsilon_{\max} \nu = 720\text{ cm}^{-1}$$

$$C_N\% = 100 - (C_A\% + C_P\%)$$

ahol

$$\epsilon = \lg \frac{I_0/I}{c \cdot d}$$

c = koncentráció g/ml

d = rétegvastagság mm

Az oldatban kezelhető frakcióknál csak a $C_A\%$ értékeket tudtuk számítani, mivel az oldószernek abszorpciója van $800-700\text{ cm}^{-1}$ tartományban. A számítás eredményeit a IV., V. táblázat tartalmazza.

II.4. Mólsúly mérés

Az olajdesztillátumok M_s -át gőznyomás eltérésen alapuló Packard Model 302 gőznyomás oznométerrel mértük. A mérés 37°C -on történt. Az alkalmazott oldószer REANAL gyártmányu benzol analitikailag legtisztább minőségben. A kőolajfrakciókból 5 g dm^{-3} koncentrációju oldatokat használtunk fel.

A meghatározáshoz szükséges analitikai egyenéseket Merck gyártmányu gázkromatográfiás minőségű benzol és Squalánnal vettük fel. Az eredmények hibája $< 2\text{ rel } \%$. Az egyes olajok desztillációs frakciói molekulaszúlyai a VI. táblázatban találhatók.

IV. táblázat

Deszt. hőfok	Szeged-3		Szeged-6		Törtel-4		Domján-K-3	
	C _A %	C _P %	C _A %	C _P %	C _A %	C _P %	C _A %	C _P %
össz.olaj								
75							3,93	
100			12,62				6,38	
125	10,7		14,52				11,26	
150	13,9		18,46				10,87	47,5
175	14,8		20,51				14,78	39,23
200	12,1	39,5	9,73	38,02	29,5		14,22	40,03
225	8,7	41,1	6,67	39,62			12,54	41,25
250	8,2	42,7	6,57	40,44	16,7	33,2	11,42	43,33
275	8,1	43,0	6,65	41,52	14,9	32,7	13,78	44,22
310	7,3	44,5	4,02	46,08			12,88	41,88
337,5	6,8	45,3	9,06	52,19	15,6	36,6	11,28	45,99
362,5			9,06	53,52			12,53	50,54
390	6,2	47,7	8,96	54,45	17,8	37,3	12,65	54,58
417,5	9,9	58,0	8,91	60,46	16,0	37,0	13,52	58,24
vdm. 417,5	24,9		31,19				24,51	

V. táblázat

Deszt. hőfok	Algyő-279		Nagyrongyel-63		Pusztafüldvár-186		Öttömös	
	C _A %	C _P %	C _A %	C _P %	C _A %	C _P %	C _A %	C _P %
össz. olaj	10,5	46,6	21,5	42,8	11,8	53,9	16,2	42,8
75	3,3	53,2						40,0
100	5,7	59,4						41,2
125	13,4	64,2						42,9
150	17,3	62,6					9,8	42,2
175	19,9	49,7					25,7	37,2
200	18,9	44,9	11,7	53,6			37,4	38,3
225	12,3	46,6	7,8	41,3			27,7	37,2
250	8,3	47,4	8,1	42,4			18,2	36,0
275	8,1	47,9	8,5	43,2	12,1	48,1	16,4	37,8
285							17,7	35,8
315	10,0	45,0	13,0	43,4	11,3	49,8	17,8	
342,5	7,1	55,9	12,9	41,1	7,1	51,0	20,7	42,1
372,5	6,8	54,8	15,1	42,7	8,4	52,3	24,4	41,1
407,5	8,2	63,0	14,5	45,8	7,8	52,5	14,6	45,8
430	5,8	68,0	15,3	47,9	7,3	62,0	13,5	48,0
460	6,9	68,2	14,2	43,6	5,1	60,9	13,7	46,1
490			15,4	44,3			13,7	50,0
vdm.								

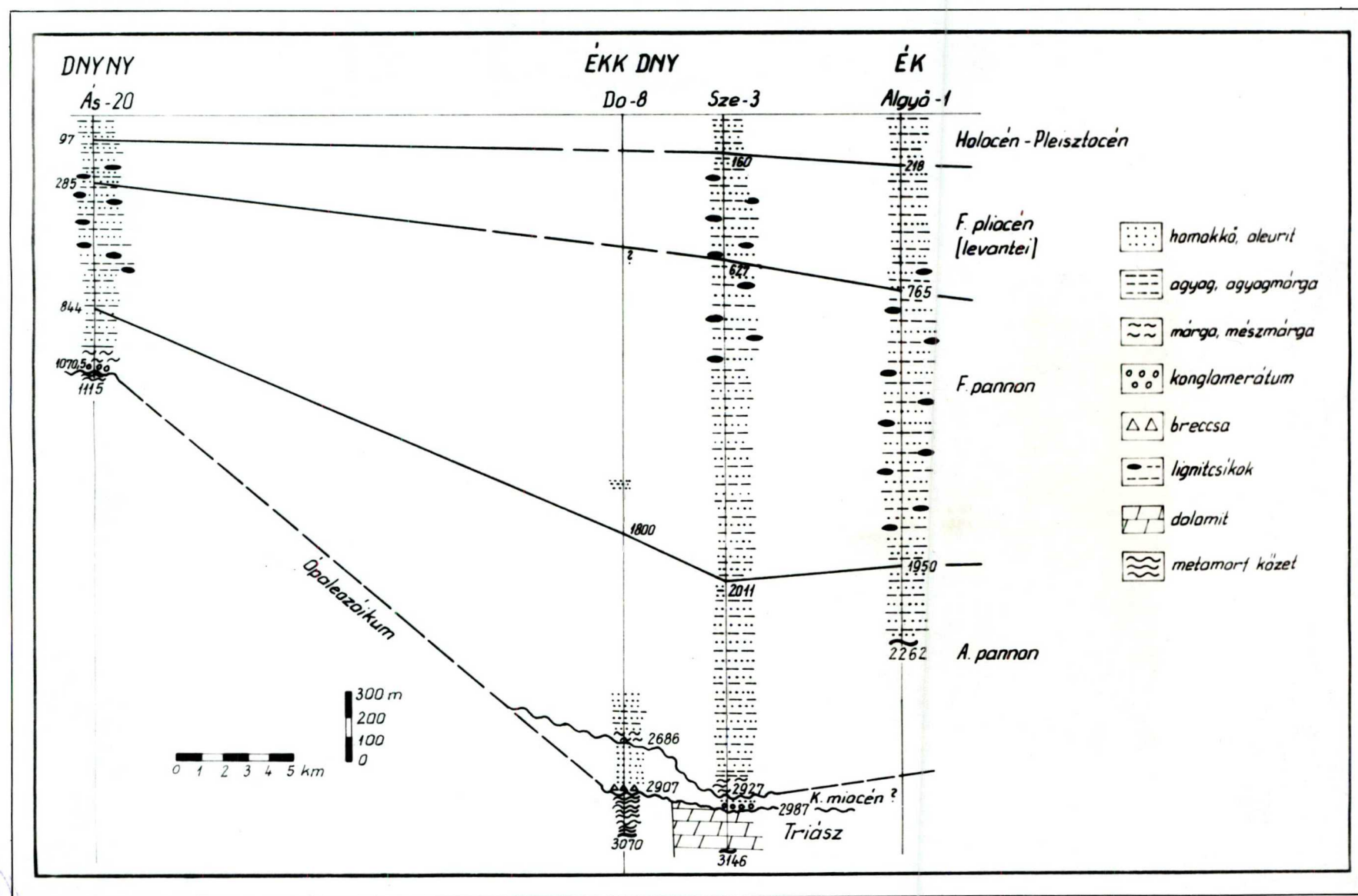
VII. táblázat

Deszt. hőfok	Mólsuly			
	Szeged-3	Szeged-6	Törtel-4	Demjén-K-3
Össz. olaj				
200		192,0		
250	182,2	197,0		229,4
275	192,3	218,5	200,0	192,3
310	220,3	241,6		223,2
337,5	246,3	250,0	219,3	238,1
362,5		280,0		268,9
390	328,9	348,0	306,7	285,7
417,5	336,5	397,0	331,1	378,8
vdm.				
> 417,5	535,0	539,0		652,0

Deszt. hőfok	Mólsuly			
	Al-279	N1-63	Öttömös	Pf-186
Össz. olaj	290,9	454,6	287	415,6
250	193,1	202,4	185,2	
275	229,3	215,5	206,6	202,4
285			202,5	
315	238,1	220,3	242,7	235,8
342,5	285,7	271,7	267,4	260,4
372,5	273,2	282,5	277,8	270,3
407,5	375,9	270,3	332,7	289,0
430	434,8	320,5	357,1	344,8
460	460,4	370,4	350,0	378,8
490		400,0	413,2	
vdm.				
> 417,5	625	892,9	675,7	555,6

III.1. A $\delta^{13}\text{C}$ mérési eredmények értelmezése

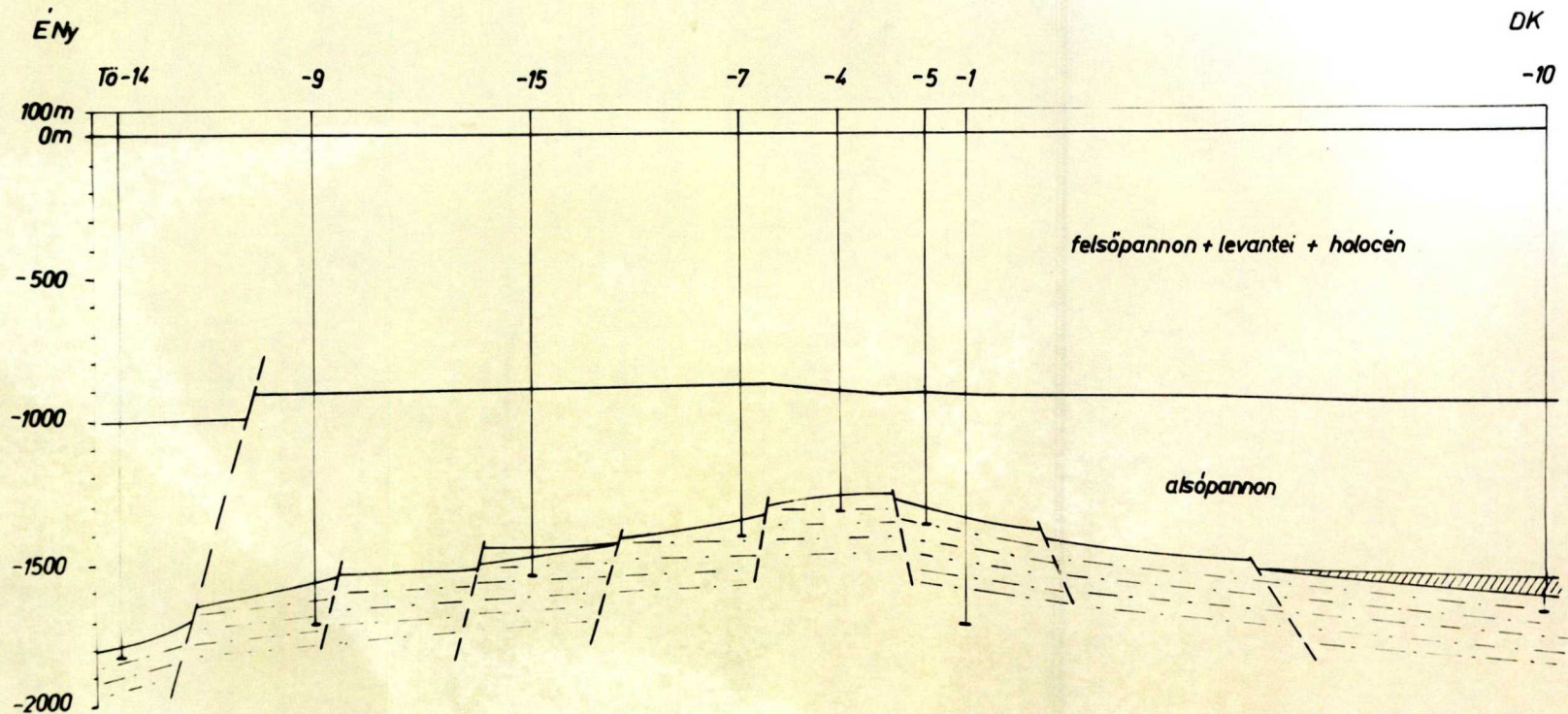
A magyar kőolajok földtani korára vonatkozó ismereteink /32/ szerint azok túlnyomóan fiatal, neogén felhalmozódások. Az általam vizsgált Szeged, Algyő, Törtel, Pusztaföldvár, Ásotthalom olajok tárolói panon koruak, míg a Demjén-K-i olaj tárolója oligocén koru. A vizsgált olajminták közvetlen környezetét jellemző földtani viszonyokról a 20.-23. ábrák adnak tájékoztatást. A kőolajok irodalomban található szénizotóparány adataival összevetve - 24.ábra - a vizsgált olajokat, nagy ^{13}C tartalmuk alapján is a fiatalabb neogén-paleogén olajok közé sorolhatók. Az összolaj szénizotóp aránya szerint a Szeged-6, Szeged-3, Algyő-476, Ásotthalom-24, Pusztaföldvár-154 olajok egymáshoz közeli $\delta^{13}\text{C}$ értékei - $\delta^{13}\text{C}$ maximum -24,89 ‰ a minimum -25,82 ‰ - arra engednek következtetni, hogy az öt tárolóban található olaj olyan anyakőzetből származik, amely egymáshoz közelálló kémiai-tulajdonságú szervesanyagot tartalmazott, és legfeljebb némi mélység differencia lehet a forráshelyek között. A 25. ábrán a magyarországi kőolaj-földgáz migráció és akkumuláció térképvázlata szerint a Szeged, Algyő, Ásotthalom olajai közös akkumulációs zónához tartoznak.



20. ábra

A délalföldi terület földtani metszete



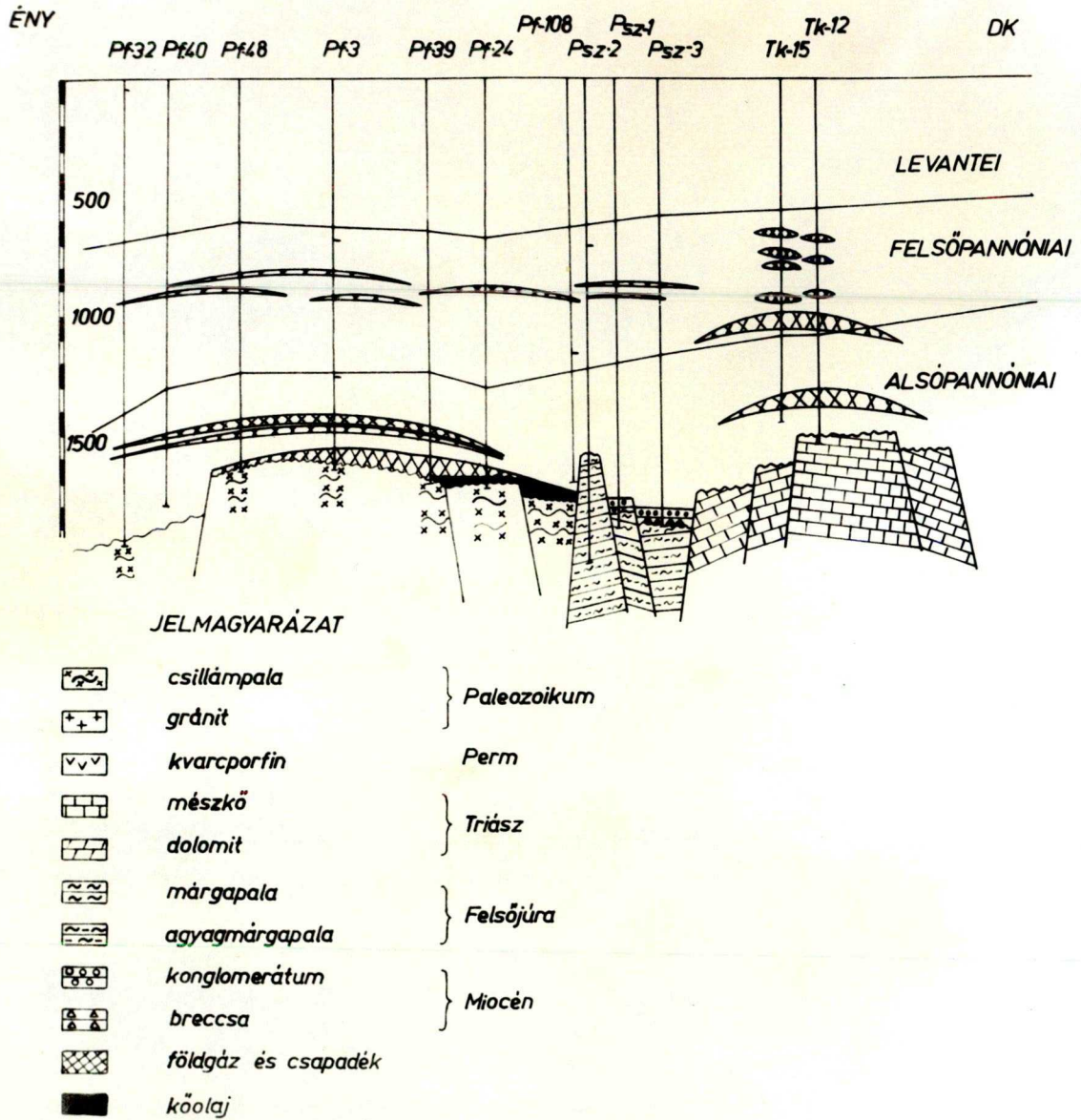


JELMAGYARÁZAT:

- eocén flis
- miocén
- törésvonal

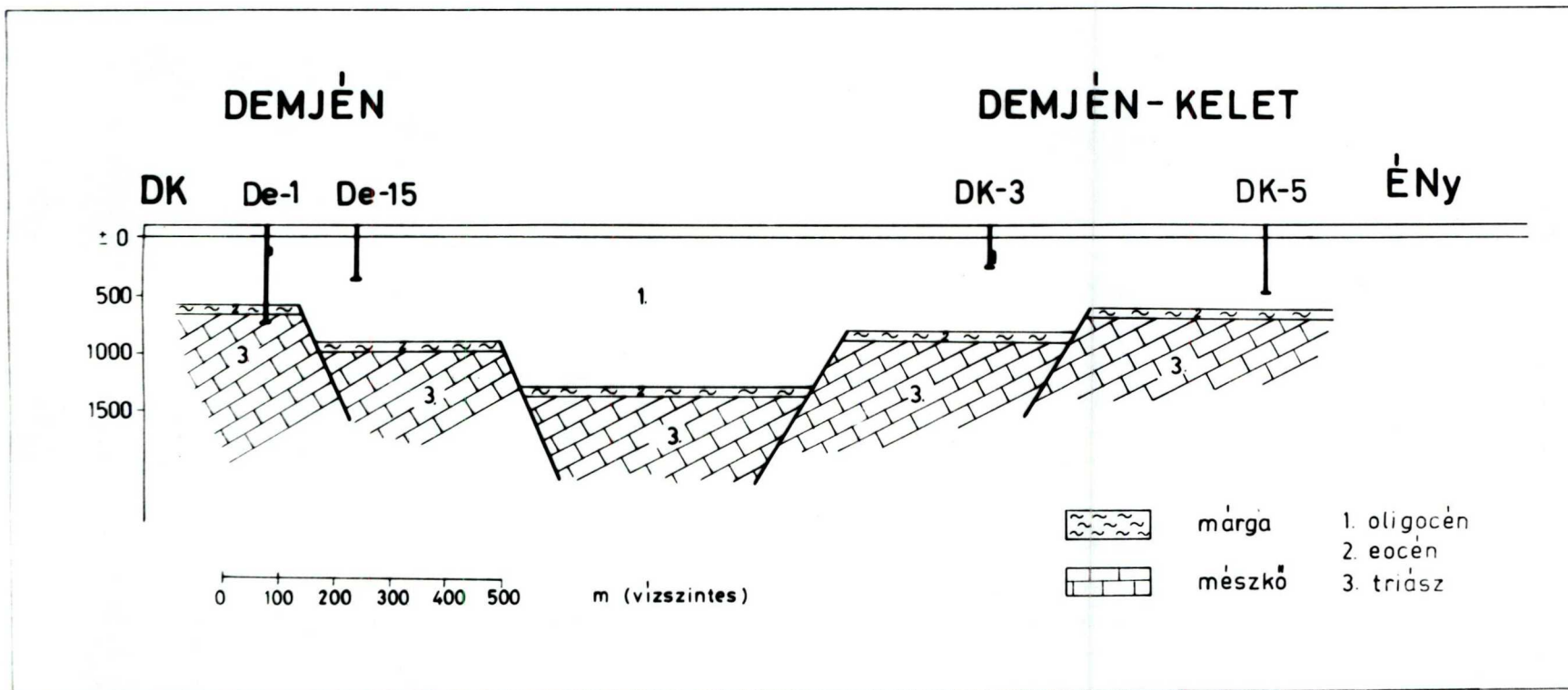
21. ábra

Törteli terület földtani metszete

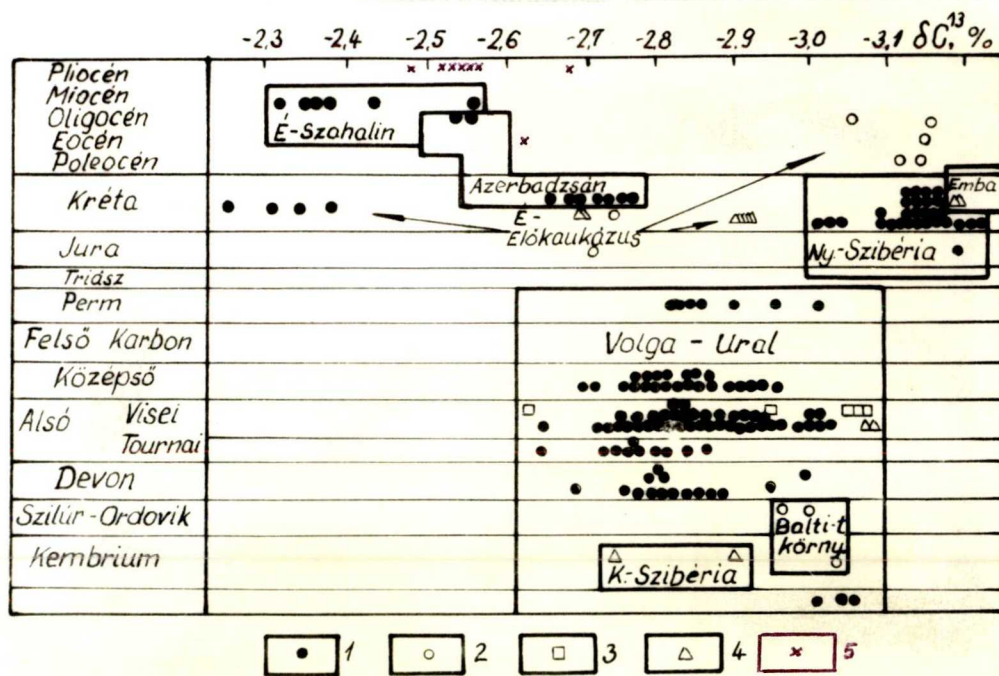


22. ábra

Pusztaföldvári terület földtani metszete



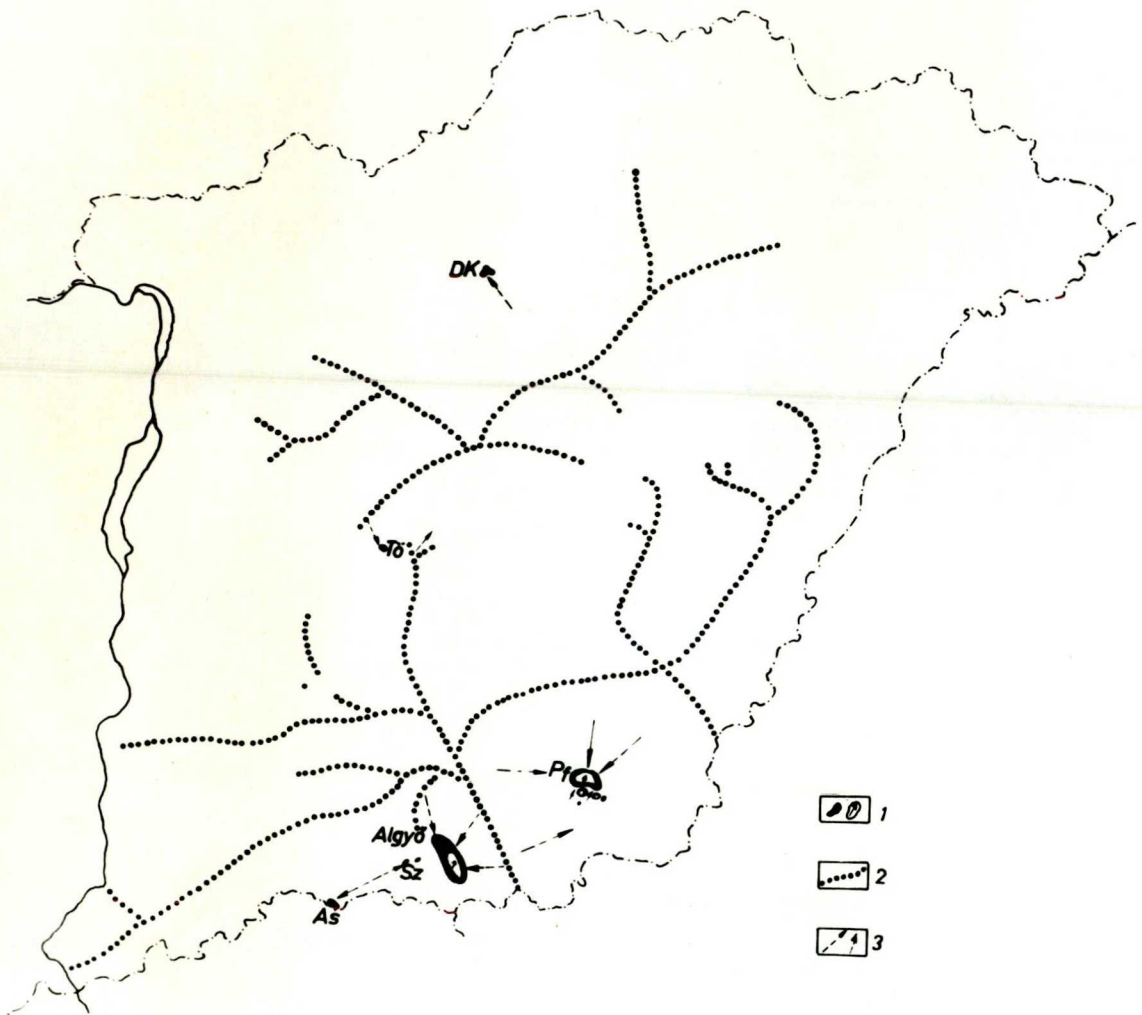
23. ábra
Demjéni terület földtani metszete



24.ábra

1. E. Galimov /7/, 2. Botneva Müller, Maass /34/
 3. E. F. Dolnyicin /35/, 4. Alekszejev 5. saját
 mérési eredmények alapján a $\delta^{13}C$ változása a geo-
 lógiai korról

Ez arra utal, hogy az itt található kőolajok geo-
 kémiai alapjellegükben azonosak. Pusztaföldvár, bár
 külön tápterülethez tartozik szénizotóp aránya alap-
 ján mégis az előző olajokhoz sorolható. A Demjén és
 Törtel olajok más akkumulációs zónához tartoznak és
 szénizotóp arányukat tekintve elkülönülnek az előbbi
 olajoktól is, de egymástól is.



25. ábra

A magyarországi regionális kőolaj-földgáz migráció és akkumuláció térképvázlata Körössy szerint /32/

1. Ismert kőolaj- és földgázakkumulációk
2. Kőolaj- és földgázakkumulációk; kőolaj- és földgáz migráció választóvonalai
3. A regionális migráció irányvonalai

Több kutató így pl. Galimov, Maass foglalkozott azzal a kérdéssel, hogy az összolaj $\delta^{13}\text{C}$ értéke milyen korrelációs kapcsolatban áll az egyéb olajra jellemző paraméterekkel.

A korrelációs tényező értéke alapján a korrelációs kapcsolat

$K = 1$ igen jó

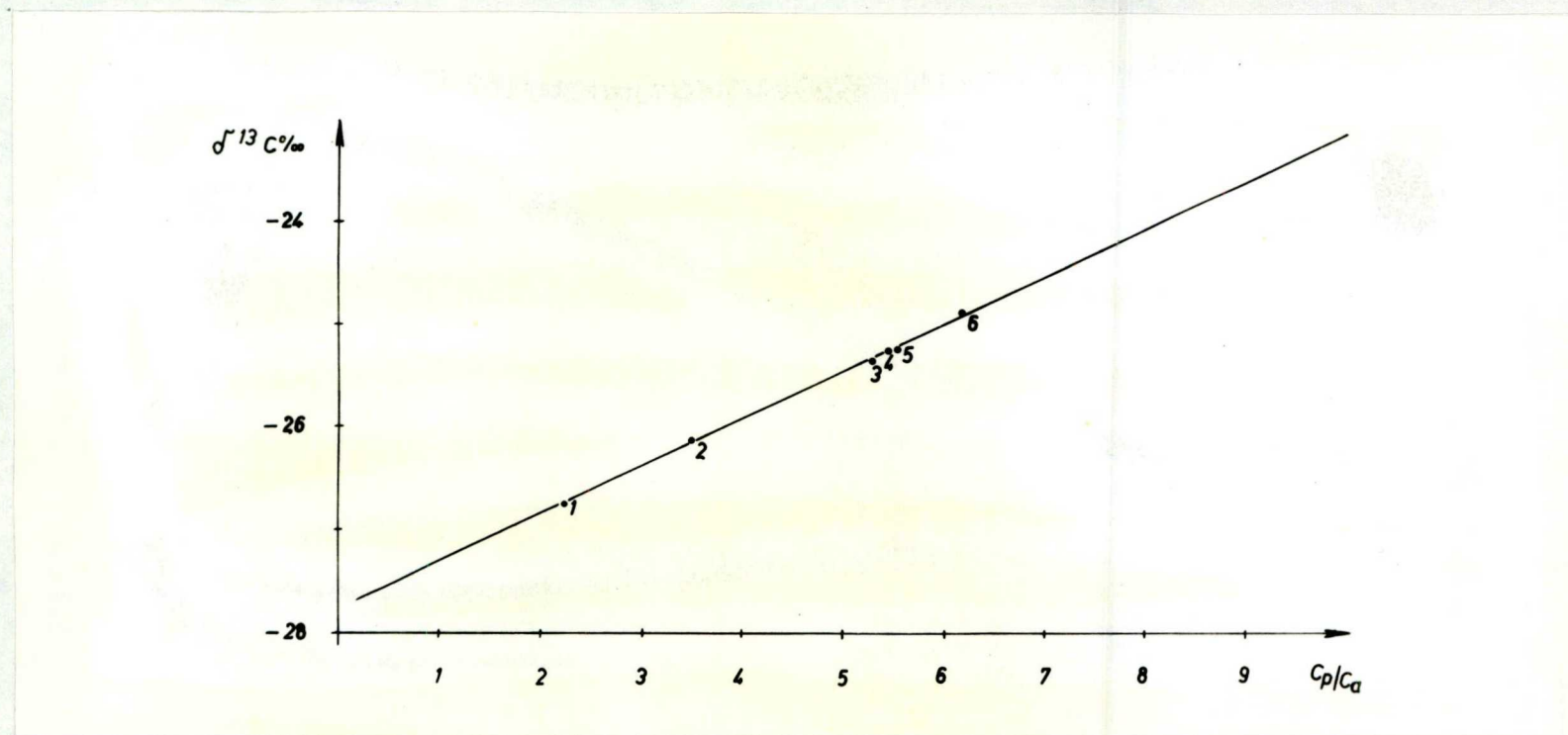
$K = 0,75$ jó

$K = 0,5$ megfelelő

$K = 0,25$ rossz

$K = 0$ nincs

Megállapították, hogy az összolaj $\delta^{13}\text{C}$ értéke részben korrelálható, illetve nem korrelálható az olajok fajsúlyával, tároló mélységével, kén, aszfalt, gyanta tartalommal. Az általam vizsgált olajoknál a $\delta^{13}\text{C}$ korrelációs index fajsúlyra 0,77, viszkozitásra 0,75 átlagos molekulasúlyra vonatkozóan 0,56, tehát a korrelációs kapcsolat igen jó. Az összolaj szénizotóp aránya ugyancsak igen jól korrelálható a C_P/C_A -val /összolajban paraffin és aromás kötésben levő szénarányával/, ahol a korrelációs tényező 0,99 /26.ábra/. Az átlagolajok C_P/C_A arányának növekedésével a $\delta^{13}\text{C}$ nő. Ez alapján is igen jól elkülöníthetők a genetikailag egymáshoz közel álló olajok, megerősí-



26. ábra

Az átlagolajok szénizotóparányának változása a paraffin és aromás arányukkal

1. Törte1-4
2. Demjén-Kelot-3
3. Pusztaföldvár-186

4. Algyő-279
5. Szeged-3
6. Szeged-6

ti a Szeged-3, Szeged-6, Algyő, Pusztaföldvár olajok genetikai rokonságát, valamint azt, hogy a Demjén és Törtel olajai genetikailag eltérnek az előzőektől. Demjén és Törtel olajai egymástól ugyancsak eltérnek, de egymáshoz közelebb állnak mint a Szeged és környékén levő olajokhoz. Természetesen az olajok genetikai típusának vizsgálatára az átlagminta analízise több információt adhat. Ha figyelembe vesszük, hogy az olaj a szénhidrogének bonyolult keveréke, érthető az a nagy változatosság, ami a világon előforduló olajok egymáshoz viszonyított tulajdonságaiban jelentkezik. Ezért a korrelációs kapcsolatok vizsgálatánál célszerű egy olajon belül feltárni a különböző paraméterek közötti függvénykapcsolatokat, mert a genetikailag azonos típusu olajok egymásba transzformálásával valószínűleg egyértelműbb összefüggésekhez juthatunk.

Az olajok szénizotóp arányának forrpont szerinti változását vizsgálva általánosan megállapítható, hogy a vizsgált /Szeged-3, Szeged-6, Demjén-K-3, Törtel-4/ olajoknál kb. 150 °C-ig a ^{13}C tartalom nő, utána csökken és 400 °C körül minimuma van, végül a maradék ^{13}C -ban gazdagabb. A Silverman által bemutatott 1. ábrán látható eloszlás érvényes rájuk /a görbe első

szakasza hiányzik/. A 6, 7, 8, 9. ábrákon a szénizotóp arány alakulása mellett az olajfrakciók forgatóképességének hőmérséklet szerinti változását is láthatjuk. A forgatóképességnek a maximuma közel egybeesik a szénizotóparány minimumával alátámasztva Silvermannnak azt a feltételezését, hogy a 400 °C körüli frakció tartalmazza legnagyobb mennyiségben a kiindulási anyagot, illetve azt, hogy a kisebb molekulásulyu vegyületek a nagyobb molekulásulyu vegyületek bomlásával keletkeznek, miközben az alacsonyabb molekulásulyu vegyületek ^{12}C -ben, a magasabb molekulásulyu vegyületek ^{13}C -ban gazdagodnak.

A szénizotóp arány forrponst szerinti eloszlását összehasonlítva a vizsgált olajokra megállapítható, hogy Szeged-3, Szeged-6 görbéi hasonló lefutást mutatnak. A két olaj azonos hőmérsékletű frakciói szénizotóp aránya között kisebb eltérés van, mint egy olajon belül a különböző hőmérsékletű frakciók között. Így arra következtethetünk, hogy ezek az olajok azonos szervesanyagu anyagközetből származnak, genetikailag azonos típusuak. Ez megnyilvánul más olajra jellemző paraméterek hasonlóságában is, többek között molekulásulyuk, fajsulyuk hasonló össze-

tételük /aromás, paraffin, naftén tartalom stb./.

A Demjén és Törtel olajok szénizotóp arányainak változását vizsgálva a hőmérséklettel megállapítható, hogy a szegedi olajoktól nagyobb mértékben eltérnek, de egymáshoz viszonyítva is különböznek kisebb mértékben. Az olaj desztillátumok szénizotóp arány méréseiből megállapítható, hogy az összolaj $\sigma^{13}\text{C}$ értéke korrelációs kapcsolatban van a frakciói $\sigma^{13}\text{C}$ értékével és alapvetően a kiindulási szervesanyag szénizotóp összetételétől függenek. A szénizotóp arány forrpont szerinti eloszlása tehát alapvető bizonyíték lehet a genetikai azonosság, vagy különbség kérdésének megállapításában.

Megvizsgáltam, hogyan korrelálható egy-egy olajon belül a szénizotóp arány az olajfrakciók átlagforrpontjával, aromás, paraffin, naftén kötésben levő széntartalmukkal, átlagos molekulaszúlyukkal, aromás és paraffin kötésben levő szén arányukkal, valamint forgatóképességükkel. A korreláció számítás eredményeit a VII. táblázat tartalmazza. A táblázatból látható, hogy a $\sigma^{13}\text{C}$ igen jól korrelálható a forrponttal, mólsúlyal, valamint a naftén kötésben levő széntartalommal. A többi paraméterre vonatkozó korrelációs index kisebb, ez

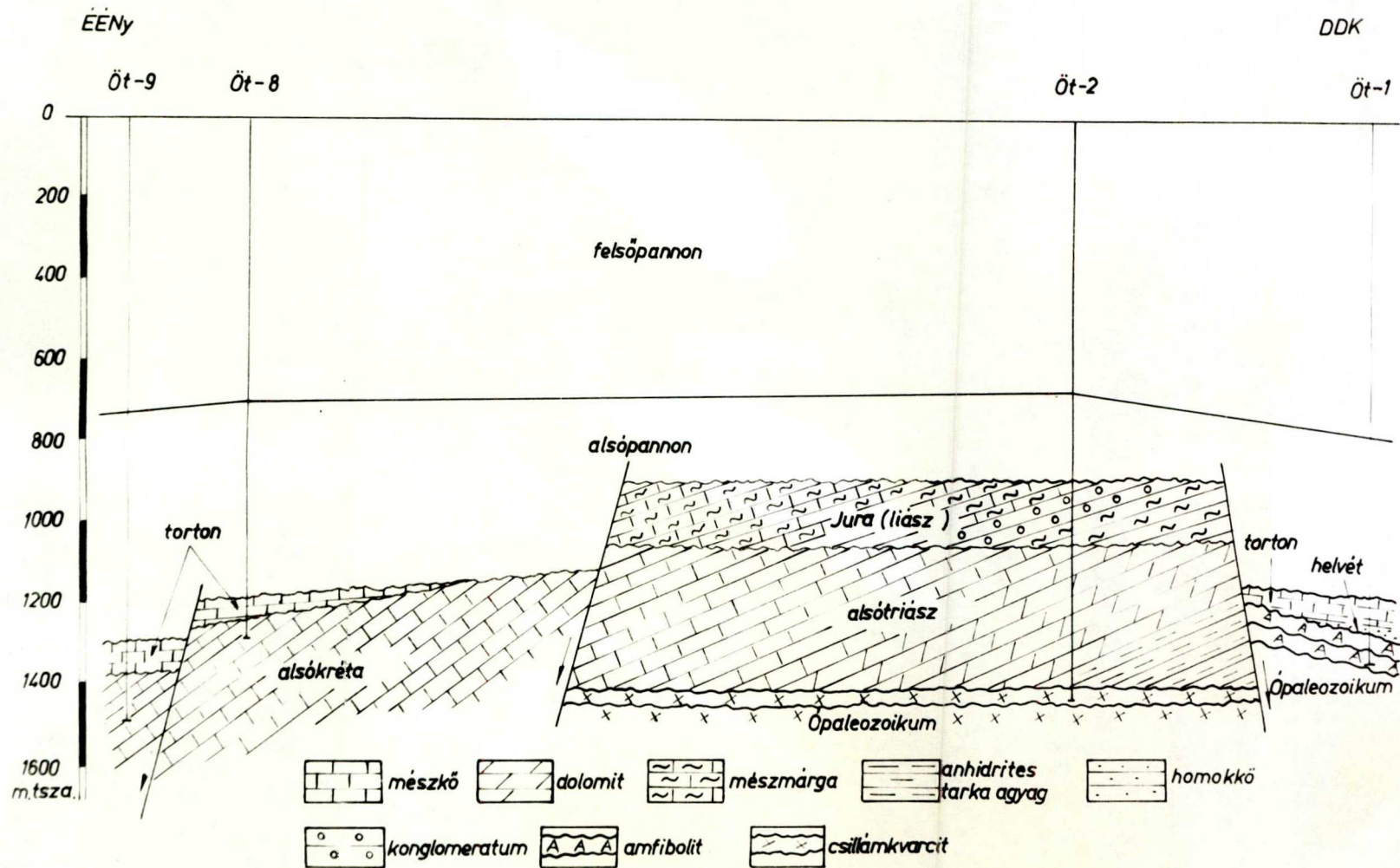
VII. táblázat

	Demjén-K-3	Törtel-4	Szeged-6	Szeged-3
$\sigma^{13}\text{C} \rightarrow \text{Tr.C}^{\circ}$	0,704	0,661	0,759	0,861
$\text{C}_A\%$	0,222	0,898	0,493	0,316
$\text{C}_P\%$	0,156	0,857	0,730	0,368
$\text{C}_N\%$	0,649	0,973	0,863	0,744
M_S	0,819	0,992	0,514	0,575
C_A/C_P	0,158	0,282	0,534	0,722
	0,452	0,719	0,051	0,105

azonban csak arra utal, hogy közöttük nem lineáris a függvénykapcsolat és így leírásukra más függvény kapcsolatot kell keresni. A korreláció számítás eredményei is arra engednek következtetni, hogy a $\delta^{13}\text{C}$ forrponst szerinti eloszlás alkalmas lehet a kőolajok genetikai azonosság, illetve különbségének megállapítására.

III.2. Kőolaj desztillátumok optikai forgató- képesség mérési eredményeinek értelme- zése

Az optikai forgatóképesség méréseket a Szeged-3, Szeged-6, Algyő-279, Demjén-K-3, Törtel-4, Pusztaföldvár-186, Öttömös, Nagylengyel-63 olajok desztillációs frakcióira végeztem el, melyek tárolóiról készített földtani metszetek a 20.-23., 27.-28. ábrákon mutatom be. E kőolajok különböző desztillációs frakcióinak optikai aktivitás méréseiből megállapítható, hogy optikai aktivitásukat nem tulajdoníthatjuk egyetlen anyagnak, vagy anyagtipusnak. Az egy olajból nyert desztillátumok optikai rotációs deszperzió görbéi különböző lefutásuak, a különböző olajokat összevetve, pedig még nagyobb vál-

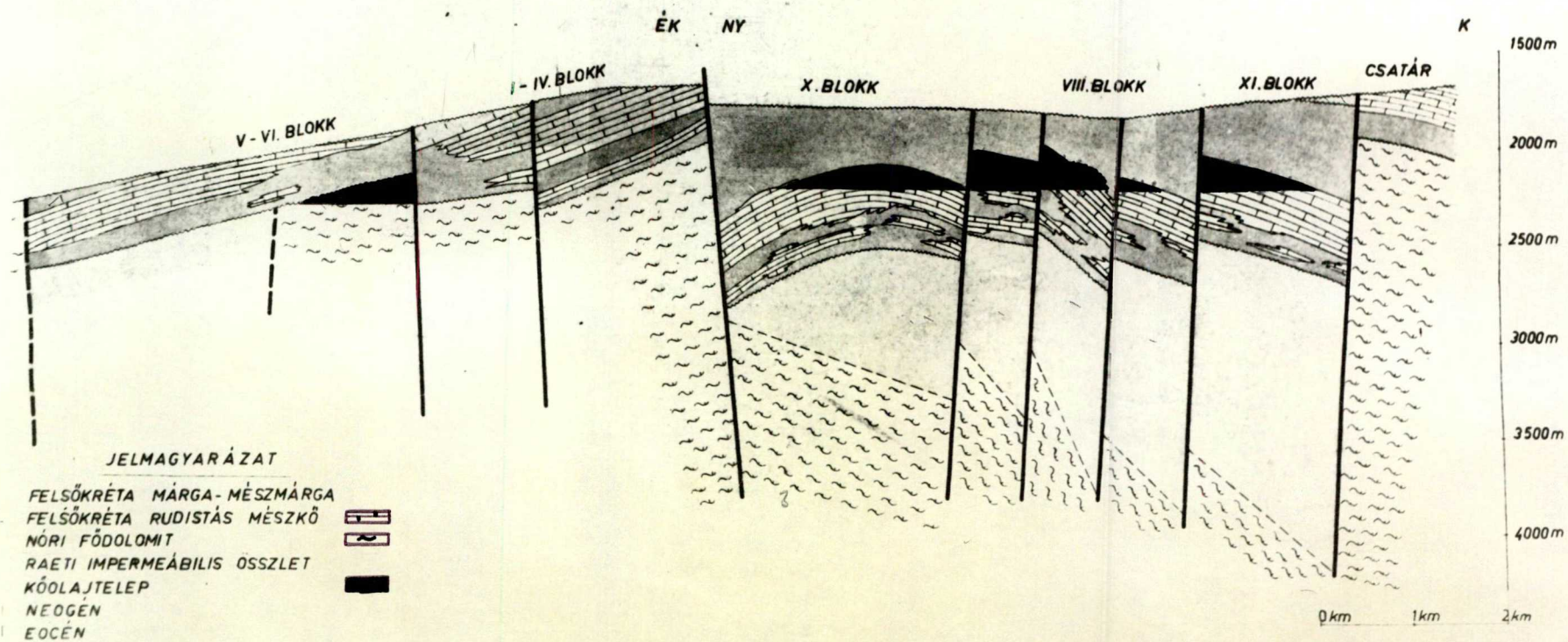


27. ábra

Öttömösi terület földtani metszete



A NAGYLENGYELI MEZŐ FÖLDTANI METSZETE



28. ábra

tozatosságot figyelhetünk meg /10.-17.ábrák/. Az irodalmi adatokkal megegyezően az olajfrakciók többnyire jobbra forgatók, de ritkán van közöttük balra forgató, pl. az általam vizsgált Törtel-4 olaj, melynek minden frakciója balra forgató. Az olajfrakciónál optikai forgatóképesség kb. 250°C -tól mérhető. A desztillációs hőmérséklet növekedésével a forgatóképesség nő /18., 19.ábrák/ $400-450^{\circ}\text{C}$ körül maximumot ér el, majd utána ismét csökken. /Hasonló összefüggést állapított meg Rosenfeld /36/ és Louis /12/. A rotációban jelentkező maximum $400-500$ mólusúly tartományban van, ami policiklikus struktúra jelenlétére utal. Megvizsgáltam hogyan korrelálható az optikai forgatóképesség más olajra jellemző paraméterekkel. Tekintettel arra, hogy a forgatóképesség a hullámhosszal változik és a különböző olaj frakciókra nem egyformán, célszerűnek látszott a korreláció számítását több hullámhossznál elvégezni. A korreláció számítását végeztem $\lambda_1 = 589 \text{ [nm]}$ /a nátrium D-vonala/ $\lambda_2 = 500 \text{ [nm]}$ forgatóképesség mérési eredményeire és a $440-600 \text{ [nm]}$ hullámhossz tartományra jellemző $\overline{\chi}_{\lambda}$ számított értékére. A korreláció számítás eredményeit a VIII., IX., X. táblázatok tartalmazzák. A táblázatokból látható, hogy a korrelációs indexek

VIII. táblázat

olajok	T °C	C _A	C _P	C _N	C _A /C _P	C _N /C _P	C _P /C _N	C _A +C _N	n ₂₀ °C	M _S	M _D	δ ¹³ C
Szeged-3												
ℳ ₁ korr.	0,8385	0,5876	0,9821	0,7820	0,1900	0,9043	0,9187	0,7979	0,8463	0,8461	0,8457	0,0869
ℳ ₂ korr.	0,8202	0,6241	0,9858	0,8128	0,1502	0,9235	0,9373	0,8266	0,8247	0,8221	0,8216	0,1110
Szeged-6												
ℳ ₁ korr.	0,8457	0,5551	0,7744	0,7676	0,1504	0,7408	0,8018	0,7744	0,8430	0,9410	0,9411	0,0205
ℳ ₂ korr.	0,8275	0,4975	0,8051	0,7805	0,0609	0,7363	0,8672	0,8051	0,7960	0,9511	0,9513	0,0642
Törtel-4												
ℳ ₁ korr.	0,6867	0,1571	0,4202	0,2541	0,3717	0,3598	0,3377	0,4202	0,7345	0,6452	0,6431	0,7188
ℳ ₂ korr.	0,6729	0,1193	0,3860	0,2469	0,3199	0,3359	0,3178	0,3860	0,7244	0,6795	0,6776	0,7163
Dj-K-3												
ℳ ₁ korr.	0,8261	0,2785	0,9067	0,8955	0,7105	0,8952	0,8922	0,9067	0,7892	0,7695	0,7825	0,4113
ℳ ₂ korr.	0,8048	0,4196	0,9040	0,9134	0,6140	0,8775	0,9550	0,9041	0,8200	0,9822	0,9527	0,4441

IX. táblázat

olajok	T °C	C _A	C _P	C _N	C _A /C _P	C _N /C _P	C _P /C _N	C _A +C _N	n ₂₀ °C	M _D	M _D
N1-63											
ℓ ₁ korr.	0,8358	0,5208	0,2263	0,4633	0,5083	0,4227	0,3718	0,1706	0,8018	0,9337	0,9340
ℓ ₂ korr.	0,8546	0,5473	0,2801	0,5073	0,5239	0,4702	0,4247	0,1322	0,8228	0,9464	0,9465
Pf-186											
ℓ ₁ korr.	0,8611	0,7614	0,9242	0,8043	0,8016	0,8901	0,8594	0,9242	0,7928	0,9429	0,9431
ℓ ₂ korr.	0,8600	0,7602	0,9407	0,8278	0,8051	0,9091	0,8829	0,9407	0,7935	0,9467	0,9469
Ötönmös											
ℓ ₁ korr.	0,8635	0,5877	0,7881	0,3458	0,7810	0,5940	0,6056	0,4767	0,6980	0,8743	0,8528
ℓ ₂ korr.	0,9076	0,6315	0,8286	0,3687	0,8365	0,6266	0,6216	0,5091	0,7532	0,9058	0,8862
Algyő-279											
ℓ ₁ korr.	0,8073	0,4403	0,7750	0,7894	0,5827	0,7326	0,8499	0,5959	0,7738	0,8738	0,6889
ℓ ₂ korr.	0,7596	0,3394	0,7047	0,7277	0,5040	0,6721	0,7822	0,5116	0,7422	0,8071	0,6745

X. t á b l á z a t

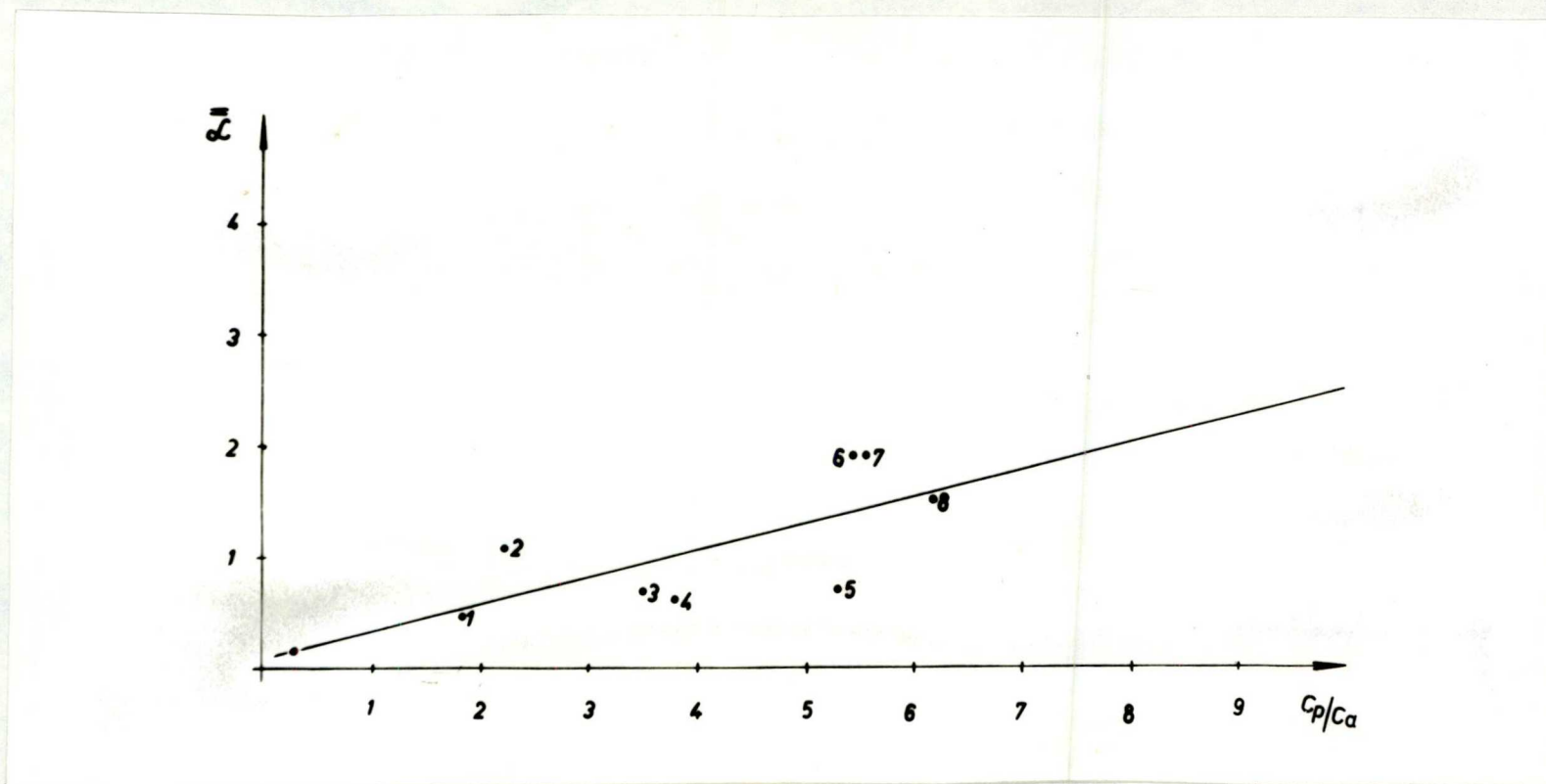
	Öttömös	Pusztaföldvár	Nagylengyel	Algyő	Szeged-3	Szeged-6	Törtel-4	Domján-K-3
$\bar{\mathcal{L}}_{\chi} \rightarrow \text{Tr. C}^0$	0,889	0,855	0,860	0,543	0,825	0,841	0,679	0,833
$C_A\%$	0,615	0,757	0,558	0,031	0,614	0,521	0,128	0,400
$C_P\%$	0,811	0,929	0,280	0,550	0,984	0,810	0,397	0,932
$C_N\%$	0,357	0,813	0,514	0,616	0,806	0,790	0,251	0,937
M_S	0,892	0,941	0,952	0,856	0,829	0,965	0,671	0,968
n	0,728	0,791	0,874	0,495	0,833	0,816	0,725	0,827



nagysága a két különböző hullámhossznál és λ_K -nál a forgatókéesség mérési hibahatárán belül állandó, tehát korreláció számításához, bármely hullámhosszhoz tartozó λ érték felhasználható, de alkalmas a számított λ_K érték is.

A forgatókéesség egy olajon belül igen jól korrelálható az olajfrakciók forráspontjával, törésmutatójával, mólrefrakciójával, mivel a korrelációs index mindegyikre nagyobb mint 0,65. /Forráspont, törésmutató, mólrefrakciósúly, mólrefrakció növekedésével λ nő egy olajon belül/. Az aromás, paraffin, naftén tartalommal egy-két olaj kivételével ugyancsak korrelálható a forgatókéesség. Aromás és naftén tartalom növekedésével λ csökken, a paraffin tartalom növekedésével pedig λ nő.

Az összolajok forgatókéességét $\bar{\lambda}$ -t számítással határoztam meg a III.2. fejezetben leírt módon. $\bar{\lambda}$ korrelációját megvizsgálva az összolaj paraffin és aromás kötésben levő széntartalmának hányadosával a korrelációs index 0,86-nak adódott. Az összefüggést a 29. ábrán tüntettem fel. A C_p/C_a növekedésével $\bar{\lambda}$ nő. A forgatókéesség mérések szerint hasonló elközlönítést tehetünk a vizsgált olajokra, mint a szénizotóp arány mérési eredményeinek az alapján.



29. ábra

Átlagolajok forgatóképességének változása a paraffin és aromás aránya alapján

1. Öttömös
2. Türtel-4
3. Demjén-K-3
4. Nagylengyel-63

5. Pusztaföldvár-186
6. Algyő-279
7. Szeged-3
8. Szeged-6

Eszerint az Algyő, Szeged-3, Szeged-6, Pusztaföldvár
olajok állnak tulajdonságaikat tekintve legközelebb
egymáshoz s ezek forgatóképesség értékei a legnagyobb-
bak, majd a Nagylengyel, Demjénhez, illetve Törtel-4,
az Öttömös olajhoz áll legközelebb.

Összefoglalás

- 1/ A mérési eredményeim, amelyek az egyes olajokon belüli szénizotóp arány forrpont szerinti eloszlására vonatkoznak, a Silverman féle eloszlást követik alátámasztva Silvermannak azt a feltevését, hogy az olaj genezise során az alacsonyabb forrpontu komponensek a magasabbak bomlása után keletkeznek, s e bomlás a könnyebb szénhidrogének ^{12}C -ben való feldusulásához vezet, s ennek megfelelően a magasabb szénhidrogénekben a ^{13}C dusul fel.
- 2/ Az összolaj $\delta^{13}\text{C}$ értékének jó korrelálhatósága a fajsúly, viszkozitás, molekulasúly és paraffin aromás tartalom arányával, mely irodalmi megállapításoknak ellentmondó, azzal értelmezhető, hogy az általam vizsgált olajok korban és keletkezési körülményekben feltehetően közel állnak egymáshoz.
- 3/ Egy olajon belül az olajfrakciók szénizotóp aránya jól korrelálható az átlagos forrponttal, molekulasúllyal, törésmutatóval, alátámasztva azt a megállapítást, hogy egy olajon belül az izotóp

arány változás a molekulák felépítésbeli különbségével, molekuláris összetettségével kapcsolatos. Ugyancsak jól korrelálható a szénizotóp arány az olajfrakciók naftén, aromás, paraffin tartalmával.

- 4/ Az olajfrakciók különböző lefutásu optikai rotációs diszperzió görbéi, a széles molekulasúly tartomány, amelyekben optikai forgatóképesség mérhető /250 °C felett/, valamint a jobbra-balra forgatás az irodalmi megállapításokkal megegyezően arra utalnak, hogy az olajok optikai forgatóképessége nem rendelhető egyetlen vegyülethez, vagy vegyület tipushoz.
- 5/ A látható hullámhosszból az ultraibolya felé haladva az olajfrakciók forgatóképessége nő, a változás a 250-400 °C közötti tartományban kisebb, a felett nagyobb mértékű.
- 6/ Az olajok és frakcióik tetszés szerinti hullámhosszánál /látható tartományon belül/ mért α értékekre érvényesek a Na - D vonalnál feltárt összefüggések.
- 7/ Az olajdesztillátumok forgatóképessége a desztillációs hőfokkal nő, majd 350-450 molekulasúly tartományban maximumot ér el, utána ismét esik.

8/ A forgatóképesség jól korrelálható az olajfrakciók forráspontjával, molekulasúlyával, törésmutatójával, paraffin tartalmával, valamennyi növekedésével α értéke nő. Az aromás és naftén tartalom növekedésével α értéke csökken.

9/ A mérési eredmények értékelése és a korrelációs számítások alapján a $\delta^{13}\text{C}$ és α mint kiegészítő paraméterek alkalmasnak látszanak az olajok genetikai azonosságának vagy különbségének eldöntésére.

Irodalom

- 1/ Tóth, J.: Geonómia és bányászat 7, 157, 1974.
- 2/ Silverman S.R. Investigations of petroleum origin and evolution mechanism by carbon isotope studies.- Isotopic and Cosmic Chem., 1964, p. 92.
- 3/ Silverman S.R., Epstein S. Carbon isotopic composition of petroleum and other sedimentary organic materials.- Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., v. 42, 1958. p. 998.
- 4/ Hunt J.W., Degens E.T. Kohlenstoff - Isotopen - Fraktionierungen in lebender und fossiler organischer Substanz. Vortrag 5-ASTI. Leipzig, Okt., 1967.
- 5/ Kvenvolden K.A., Squires R.M. Carbon isotopic composition of crude oil from Ellenburger Group /Lower Ordovician/ Permian basin, West Texas and Eastern New Mexico.- Bull. Am. Ass. Petr. Geol., v. 51, No 7, 1967.
- 6/ E.P. Müller, T.A. Botneva: Vortrag zur VI. Int. Wiss. Konf. Krakow, VRP 1970.
- 7/ Galimov Geokhimiya sztabilnyh izotopov ugleroda Moszkva 1967.
- 8/ Müller P., Wienholz R. Isotopengeochemie, und Erdölgenese.- Zeit. Angew. Geologie, Bd. 14, H. 4, S. 176, 1968.

- 9/ Kraiushkin, V.O., J. Geol., Ukrain. Acad. Sci., Inst.
Geol. 26, 104-108 /1966/.
- 10/ Bergmann, Werner, in "Organic Geochemistry," ed. I.
A. Breger, The MacMillan Company, New York, 1963,
pp. 503-542.
- 11/ Gurwitsch, Leo, and Harold Moore, "The Scientific
Principles of Petroleum Technology," D. Van
Nostrand Company, New York, 1934, pp. 216-221.
- 12/ Louis, M., Rev. Inst. Franc. Pétrole Ann. Combust.
Liquides 16, 263-274 /1961/.
- 13/ Fenske, M. R., F. L. Carnahan, J.N. Breston,
A.H. Caser and A.R. Recsorla, Ind. Eng. Chem.
34, 638-646 /1942/.
- 14/ Alekperova, S.A., A. Dzh. Sattar-Zade and I. S.
Sattar-Zade, Uch. Zap., Azerb. Gos. Univ., Ser.
Khim. Nauk, No. 4, 49-60 /1963/.
- 15/ Makovetskii, P.S., and D. P. Serdiuk, Dopovidi
Akad. Nauk URSR. No. 7, 944-947 /1963/.
- 16/ Sattar-Zade, A. Dzh., and I. S. Sattar-Zade, Azerb.
Neft. Khoz. 42, 36-38 /1963/.
- 17/ Louis, Marcel, Compt. Rend. 256, 5610-5611 /1963/.
- 18/ Oakwood, T.S., D.S. Shriver, H.H. Fall, W.J.
McAleer and P.R. Wunz, Ind. Eng. Chem. 44,
2568-2570 /1952/.

- 19/ Louis, M., Rev. Inst. Franc. Pétrole Ann. Combust.
Liquides 19, 277-280 /1964/.
- 20/ Mair, B.J., C.B. Willingham and A.J. Streiff, Ind.
Eng. Chem. 30, 1256-1268 /1938/.
- 21/ Andreev, P.F., .I. Bogomolov, A.F. Dobryanskii
and A.A. Kartsev, "Prevrashcheniya Nefti v Pri-
rode," Gostoptekhnizdat, Leningrad, 1958. pp.
38-128.
- 22/ McNab, J.G., P.V. Smith Jr. and R.L. Betts, Ind.
Eng. Chem. 44, 2556-2563 /1952/.
- 23/ Kartsev, A.A., Z.A. Tabasaranskii, M.I. Subbota
and G.A. Mogilevskii, "Geochemical Methods of
Prospecting and Expoloration for Petroleum and
Natural Gas," English translation edited by
P.A. Witherspoon and W.D. Romey, University
of California Press, Berkeley, 1959, pp. 13-14.
- 24/ Craig Geochim et Kosmochim Acta 9, 53 /1953/.
- 25/ Stahl W.J. Wertrag Int. Conf. on Mass Spectroscopy
Kyoto /1969/.
- 26/ Colombo u Gazzarrini F, Confiantini R Sironi
G Nature 205 /1965/ 1309.
- 27/ A Bolotnikov J.D. Finhelstein Pribori i tehnika
experimenta 2. 172 /1964/.
- 28/ W.S. Lebedew Geohimija 11, 1128 /1964/

- 29/ Nakai N I of Earth Science 8 /1960/ 174
- 30/ Geissler C Dissertation Karl Marx Universität
Leipzig 1969.
- 31/ V.A. Uszponszkij, O.A. Radcsenko, E.A.
Glebovszkaja Osznovü geneticeseszkaj
klasszifikacii bitumov "Nyedra" Leningrád
1964.
- 32/ Körössy, L.: Geonómia és bányászat 6. 118.
1973.
- 33/ H. Craig Geochim et Cosmochim. Acta 12. 133
/1957/
- 34/ I. Maass P. Müller, T.A. Botneva Geologia
nyefti i gaza 1969 No 7
- 35/ Vüsemirszkij N.Sz. Dolnyicin E.F. Dokl AN
SzSzsZR t 178 N 1. 1968.
- 36/ V.D. Rosenfeld The Journal of the American
Oil Chemists' Society Vol 44. 703.

Tartalomjegyzék

	Oldal
Az értékezés célkitűzése	1
I.1. A kőolaj stabil szénizotóp arány mérési eredményeinek felhasználása geokémiai vizsgálatokra - irodalmi áttekintés.	4
1.1. A kőolaj szénizotóp összetételének általános törvényszerűségei	7
1.2. Kőolaj komponensek és szűk desztillációs frakciói stabil szénizotóp aránya	9
I.2. Kőolajok optikai forgatóképességére vonatkozó irodalmi áttekintés	15
II.1. Szénhidrogének a stabil szénizotóp arány tömegspektrometriás mérésének áttekintése	18
1.1. A mérőgáz előállítására használt eljárások	20
1.2. Az olajminták CO ₂ -vé alakítása a Geissler módszer alapján	23
1.3. Tömegspektrometriás izotópanalízis	27
1.4. A $\delta^{13}\text{C}$ korrekciója	28
1.5. Stabil szénizotóp arány tömegspektrometriás mérése	31
1.6. Az olajminták stabil szénizotóp arányának alakulása	32

II.2.	Optikai forgatóképesség mérése	38
2.1.	Kőolaj frakciók optikai forgatóképességi mérés eredményeinek ismertetése	44
II.3.	Infravörös tartományban végzett abszorpciós spektrálanalitikai vizsgálatok	51
II.4.	Mólsúly mérés	52
III.1.	A $\delta^{13}\text{C}$ mérési eredmények értelmezése	56
III.2.	Kőolaj desztillátumok optikai forgatóképesség mérési eredményeinek értelmezése	69
	Összefoglalás	
	Irodalom	

