

FLUORESZCENCIÁS BITUMENVIZSGÁLATOK

VETŐ ISTVÁN

A kőzetek szerves oldószerrel kioldható szerves anyagát röviden bitumennek nevezük. Ennek mennyisége és minősége nagyban függ a kőzetelőkészítés, az oldószer és az oldás milyenségétől. Az eredeti kőzetből kioldottat bitumen A-nak, a savas oldás után kioldottat bitumen C-nek nevezzük. Szokásos oldószerek: kloroform, etanol-benzol, benzol-aceton-metanol, petroléter. Külön vagy egymás után is használhatók. Az oldás történhet Soxhlet készülékben (V. A. USZPENSZKIJ—K. F. RODIONOVA 1966), gázátsajtólással, kikeveréssel, átcsőpögtetéssel, ultrahanggal és kirázással. A következőkben az eredeti kőzetből hideg kloroformmal kirázással kioldható bitumen meghatározását tárgyaljuk.

A szovjet CH-kutatás három évtizede használja rutinszerűen a fluoreszcenciás (az orosz szaknyelven lumineszcenciás) bitumenmeghatározást. A módszer alapja a bitumenalkotók UV-megvilágítással gerjesztett, látható hullámtartományba eső fénykibocsátása. A MÁFI geokémiai laboratóriumában 1975-ben bevezetett módszer csekély módosításokkal megfelel a BARANOVA és szerzőtársai (1966) által leírtaknak. E gyors módszer alkalmazását az OKGT által megrendelt „Dunántúli-középhegység szénhidrogén prognózisá”-hoz tervezett nagyszámú vizsgálat tette szükségessé.

A módszer nem receptszerű leírása a következő: A várható bitumentartalomtól függően 0,1–3 g súlyú pormintát csiszoltdugós kémcsőbe mérünk be és 10 ml átdesztillált kloroformmal 10–20 percig rázógépből rázzuk. Sötét helyre tesszük, másnap a kloroformos oldat 5 ml-jét kémcsőbe áttöltjük, kiextrahált szűrőpapírcsíkot rakunk bele, és elpárologni hagyjuk. A csík felső végén a bitumen lerakódik. A visszamaradt oldat tisztáját leöntjük, félretesszük és 2–3 ml-nyi kloroformadagokkal addig dekantálunk, míg a kloroformos oldat tisztája UV-fényben már nem mutatja az első leöntés színét. Az összegyűjtött oldatot levegőn állva 5 ml-re hagyjuk bepárolódni, majd a teljes elpárolgás után nyert bitumenfoltos csíkkal egyidőben UV-fényben vizsgáljuk.

A bitumen minőségét és mennyiségét etalonsorozatok segítségével határozzuk meg, a minőséget a bitumenfolt, ill. az oldat fluoreszcenciájának színéből (I. táblázat), a mennyiséget a folt nagyságából, ill. az oldat fluoreszcenciájának színmélységéből. Látható fényben zöldes, UV-fényben vörös szín klorofillszármazékot jelez (BARANOVA levélbeli közlése, 1975). Ha a papírcsíkon levő folt látható fényben élénksárga vagy pikkelyes kristálykakkal borított és UV-fényben sötét, a minta elemi ként tartalmaz. A papírcsík alján mutatkozó szürke, nem fluoreszkáló szemcsék erősen átalakult, oldhatatlan szerves anyagot jeleznek. A viaszos lerakódás szilárd paraffintartalomra utal. Tapasztalatunk szerint 20–50 µg bitumentartalom még jól kimutatható.

Igen ötletes az etalonsorozatok elkészítése. A vizsgált területet lehetőleg reprezentáló 100–200 mintát a leírt módon UV-fényben vizsgálva kiválasztathatók a táblázatban közölt bitumenfajtákat viszonylag nagy koncentrációban

A kioldott bitumen			
összetétele	megnevezése	fluoreszcencia-színe, színmélysége	
		a) bitumenfolt	b) bitumenoldat
Könnyű CH-k, nyomokban poliklikus aromás vegyületek és gyanta	könnyű	fehéreskék, bágyadt	halványkékes vagy nem fluoreszkáló
Előzőnél több fluoreszkáló CH-t és gyantát tartalmaz	olajos	fehér, fehéres-sárga	világoskék, lila
Olajos komponens* > 50%	olajos—gyantás	sárga, narancs-sárga világosbarnáig	kék, kékeszürke, kékesfehér
Sok gyanta, aszfalten nyomokban	gyantás	narancsos-barna, világosbarna, barna	kékesfehér, fehéressárga
Sok nehéz gyanta és aszfalten	gyantás—aszfalténes	barnától feketéig	sárgás, szürkés-sárga

* A kloroformmal kioldható bitumen petroléterrel eluált frakciója CH-ből és kevés gyantából áll.

tartalmazó kőzetminták. Ezekből nagyobb mennyiséget az előzők szerint bemérve, kirázva, ülepítve, majd szűrés után szobahőmérsékleten elpárologni hagyva, lemérjük a kioldott bitumen súlyát. Kloroformos törzsoldatot készítve tetszés szerinti bitumenmennyiségeket tartalmazó bitumenfolt-, ill. oldatsorozatot állíthatunk elő a kiválasztott bitumenfajtánként.

A szokásos bitumenmennyiség 10 ml kloroformra: 3,2, 1,6, 1,2, 0,8, 0,6, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1, 0,05, 0,025, 0,012, 0,006 mg. A könnyű, ill. az olajos bitumen-nél 0,4, ill. 0,2 mg alá nem érdemes menni, mivel fluoreszcenciájuk gyenge.

BARANOVA és szerzőtársai (1966) szerint egy területegység feldolgozása során legfeljebb 5 etalonsorozat lehet szükséges. A Dunántúli-középhegység esetében 6 sorozatot állítottunk elő, a gyantás és olajos—gyantás minőségű bitumenek mellett sok kőzet tartalmazott igen fényes narancssárga fluoreszcenciájú bitument. Lehet, hogy tapasztalatlanságunk miatt nem vontuk össze ezt a fényes narancssárga bitument valamelyik szomszédos etalonnal, de a terület igen változatos felépítése — ami eltér a szovjet gyakorlatot kialakító táblás területekétől — is okozhatja ötnél több elkülönítendő bitumenfajta kialakulását.

Hangsúlyozzuk, hogy a porítás, a kloroform mennyisége, a rázó és futtató kémcső mérete, a rázás milyensége és időtartama, a mintaülepítés időtartama, a futtató papírcsík minősége és mérete tetszés szerint választható, de valamennyi mintánál azonosnak kell lennie, ha reprodukálható eredményeket akarunk kapni. A szovjet tapasztalatok szerint a mintasúly 0,1 — 10 g közötti vál-

toztatása gyakorlatilag nem csökkenti a reprodukálhatóságot. Az eljárás előnyei — kis minta- és vegyszerszükséglet, nagy érzékenység, az egyidőben történő minőség- és mennyiségmeghatározás, a papírcsíkok éveken keresztül való újrvizsgálhatósága és nem utolsósorban a csekély munkaigény — nyilvánvalóak. Ehhez járul még az elemi kén és az erősen átalakult szerves anyag kimutathatósága.

Az ismertetett eljárás a hagyományos Soxhlet-extraktiót — véleményünk szerint — csupán egy területen nem pótolja, ti. a bitumen részletesebb vizsgálatához nem biztosít elegendő anyagot.

Laboratóriumunkban Soxhlet-extraktió — súlyméréses, ill. fluoreszcenciás módszerrel nagyszámú minta bitumentartalmát határoztuk meg. Egyezés az eredmények között nem várható, hiszen a szobahőmérsékleten, rövid ideig tartó extraktió a nehezebben oldódó gyanták, aszfaltének nagyobb hányadát hagyja vissza a kőzetben, mint a Soxhlet-készülékben végzett; másrészt a szobahőmérsékleten és nyomáson való bepárlás során az alacsony forrtpontú bitumenalkotók vesztesége csekélyebb, mint a Soxhlet-extraktió után használt, vízfürdön történő bepárlásnál. A fluoreszcenciás meghatározások átlagos hibája 25% volt 56 minta kontrollvizsgálata alapján, míg a Soxhlet-módszeré 76 minta kontrollvizsgálatából 19%. 40 olyan minta volt, amelyből mindkét módszerrel történt kontrollvizsgálat.

Ezekből

	átlagos bitumentartalom	átlagos hiba
Soxhlet	0,053%	20%
fluoreszcenciás	0,062%	36,4%

Amennyiben a kloroformos kirázás után a mintát etanol-benzolos kirázásnak vetik alá, a visszamaradt savanyú bitumenek nagy része is kioldható és lényegileg a már leírt módon meghatározható, csupán futtatás előtt hagyni kell elpárologni és kloroformmal futtatni. A kétféle bitumen minőségéből és arányából a bitumentartalom autigén vagy allotigén voltára kaphatunk adatot (BARANOVA 1973).

Régi fűrasminták vizsgálatánál számítani lehet a bitumentartalom jelentős csökkenésére. BARANOVA (1974) változatos maganyagon, a mintavételtől számított négyévi állás során 1,5–3-szoros csökkenést észlelt. A kloroformos bitumen minősége eközben a könnyű bitumen felé tolódott el. A változás valószínű oka a gyanta egy részének oxidálódása és kloroformban hidegen való oldhatóságának lecsökkenése. Ez a megfigyelés óvatosságra int a régi maganyagok vizsgálatánál.

Tudomásunk szerint Magyarországon ilyen ellenőrző vizsgálatot Soxhlet-eljárással sem végeztek, noha a hegységi területekről rendelkezésre álló fűrési minták nagy része több éves.

IRODALOM

- BARANOVA, T. É. 1973: Diagnosztika szingeneticsnüh i epigeneticsnüh vesesesztv metodami ljuminescentnoj bituminologii. — in Voproszú neftenosznosztii Pribaltiki, pp. 161–176. Mintis, Vilnjusz.
- BARANOVA, T. É. 1974: Dinamika izmenenija koliciesztvonnogo szoderzsaniija i kacsesztvonnogo szosztava bitumoidov v zaviszimoszti ot vremeni bureniija otbora i hranieniija. — Tr. Vnigri pp. 80–90.

- BARANOVA, T. É. *et al.* 1966: Rukovodstvo po metodike ljuminesztcenno-bituminologicesezskih iszszledovaniij. — Nedra, Leningrád.
- USZPENSZKIJ, V. A.—RODIONOVA, K. F. 1966: Rukovodstvo po analizu bitumov i raszszejannogo organicesezskogo vicesesztva gornüh porod. — Nedra, Leningrád.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИТУМОИДОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

И. Bemě

Автор знакомит с люминесцентным методом определения битумоидов, применяемым в советских геологических исследованиях (*Баранова и др.*, 1966), подчеркивая его специальные и экономические преимущества.

Этот метод в 1975 г. в виде опыта был применен на породах Задунайского Среднегорья в Венгерском геологическом научно-исследовательском институте. Для этого определения было изготовлено 6 серий эталонов, наряду с масляно-смолистыми и смолистыми битумоидами также был выделен тип битумоидов с блестящей оранжевой люминесценцией. Средняя погрешность определений равнялась 25%.