HAZAI HARMADKORI BARNAKŐSZENEK BITUMEN ÉS HUMINSAV TARTALMÁNAK NÉHÁNY KÉRDÉSE

Írta: SIPOSNÉ KEDVES ÉVA és KEDVES MIKLÓS

A hazai szenek kémiai analízisére vonatkozóan számos irodalmi adat áll rendelkezésre [1, 8, 12—16]. Ezek a vizsgálatok a kőszénkőzettani módszerrel elkülöníthető típusokra terjedtek ki. Hasonló jellegű TEICHMÜLLER munkája [10] is, melyben a szénképződés folyamatánál elkülöníthető zónák mintáinak részletes vizsgálatáról közölt adatokat.

Vizsgálatainkat az eddigi munkákkal szemben új kiindulási alapról kezdtük el. Nevezetesen a kémiai analíziseket bitumen és huminsavtartalom mennyiségi meghatározására, olyan mintáknál végeztük el, melyek eredetét palynologiai módszerrel előzetesen meghatároztuk. Tekintettel a munka sokrétűségére, dolgozatunk, amely későbbi, rendszeres vizsgálatok bevezető része néhány típusos mintán végzett vizsgálati eredményeinket foglalja össze.

A vizsgálatra kiválasztott mintákkal kapcsolatban röviden érintenünk kell a kőszénképződés folyamatának a kérdését. Az újabb elméletek [5, 6, 7, 9] teljesen megegyeznek abban, hogy a harmadkori szenes rétegeket képező vegetáció mély-, sekélylápra, illetve láperdőre tagolódik. A tercier széntelepeket alkotó láperdő szukcessziója az eddigi elméletek szerint *Taxodium* vagy *Taxodiaceae-Cupressaceae* zónával kezdődik. A különböző korú telepeknél lényeges eltérés a láperdő további szakaszainál található, olymódon, hogy az alsó terciertől a fiatalabb rétegek felé haladva, a vegetáció trópusi elemeinek csökkenését állapíthatjuk meg.

Munkánknál elsősorban a láperdőből képződött szenes mintákat vettük figyelembe, mivel ezek származása vehető a legbiztosabbnak. Egyrészt eltérő eredetű szenek analízisét tűztük ki célul, másrészt viszont az azonos eredetű, különböző lelőhelyről származó minták ellenőrző vizsgálatát.

Az analízisre felhasznált minták paleobotanikai leírásánál elsősorban a domináns sporomorpha mennyiségét emeljük ki, de a jelentősebb százalékú formákat és a lényegesebb szórványokat is megemlítjük. Az elmondottak értelmében mintáinkat az alábbiakban jellemezzük:

1. minta. Herend 13 sz. fúrás 149,2—156,4/III m. magminta, miocén korú barnakőszén.

Legnagyobb mennyiségben (77%) az *Inaperturopollenites dubius* (R. POT. & VEN.) TH. & PF. (1. tábla 1—4) és az *Inaperturopollenites hiatus* (R. POT.) TH. & PF. (1. tábla 5, 6) fordult elő, így a szenes anyagot *Taxodium* vagy *Taxodiaceae-Cupressaceae* láperdő képezte. E mellett jelentősebb mennyiségű formák az alábbiak: *Osmundaceae, cf. Osmunda* 3,5%, *Polypodiaceae* 6,8%,

Cupuliferae 3%. Szórványok: *Pinus, diploxylon sect., Alnus, Cyrillaceae-Clethraceae, Myricaceae, Palmae, cf. Sabal, Engelhardtia, Carya, Pterocarya.*

2. minta. Tatabánya VI. akna Ny-i bányamező + 68 szint, alsó eocén barnakőszén.

64%-al domináns forma az *Ericaceae* familiával kapcsolatos *Tetradopollenites ericius* (R. Pot.) Th. & Pf. (1. tábla 7—13), e mellett még jelentős a *Castanea*, 19%, az „adriennoid" spórák 4%-os mennyisége. Fontosabb, minimális mennyiségben fellépő formák, a „dorogensis" spórák, a *Polypodiaceae*, a *Psilotinae, cf. Psilotum*, és a *Myricaceae.*

3. minta. Dorogi szénmedence, T 421 sz. fúrás 324,6—325,2 m. magminta, alsó eocén palás, szenes márga.

A *Monocolpopollenites tranquillus* (R. Pot.) Th. & Pf. 73,6%-a kétségtelenül bizonyítja, hogy a minta szerves anyagát pálmaerdő adta (1. tábla 25—32). E mellett még figyelemre méltó a *Taxodiaceae-Cupressaceae* 20,7%-os előfordulása, ami arra utal, hogy a zonáció *Taxodiaceae-Cupressaceae* láperdővel kezdődött, erre pedig a *Palmae* zóna következett. Megemlítjük a következő szórványokat: „adriennoid" spórák, *Anemia-Mohria, Castanea, cf. Sabal.*

4. minta. Tatabánya VI. akna É-i bányamező + 48 szint, alsó eocén égőpala.

A minta réteges szerkezetű, így a palynologiai vizsgálatnál a centiméterenként és az átlagvizsgálatának az elvégzésére is lehetőség nyílt. Az eredmények százalékos mennyiségei között lényeges eltérés nem állapítható meg. Az átlageredmény szerint a szerves anyagot az előbbihez hasonlóan pálmafák adták (*Monocolpopollenites tranquillus* (R. Pot.) Th. & Pf. 62,5%). *Cupuliferae* 10%, *Anemia-Mohria* 11,5%, *Taxodiaceae-Cupressaceae* 5,5%, *Cupuliferae* 10%. Szórványok: *Cf. Lygodium, Polypodiaceae, Equisetinae, Psilotinae, cf. Psilotum, Coniferae* (I. magnus), *Ginkgoinae-Spadiciflorae, Nyssaceae-Mastixiaceae, Cyrillaceae-Clethraceae, Sapotaceae, Alnus, Engelhardtia, Myricaceae.*

5. minta. Iszkaszentgyörgy V/3 j. alsó eocén barnakőszén.

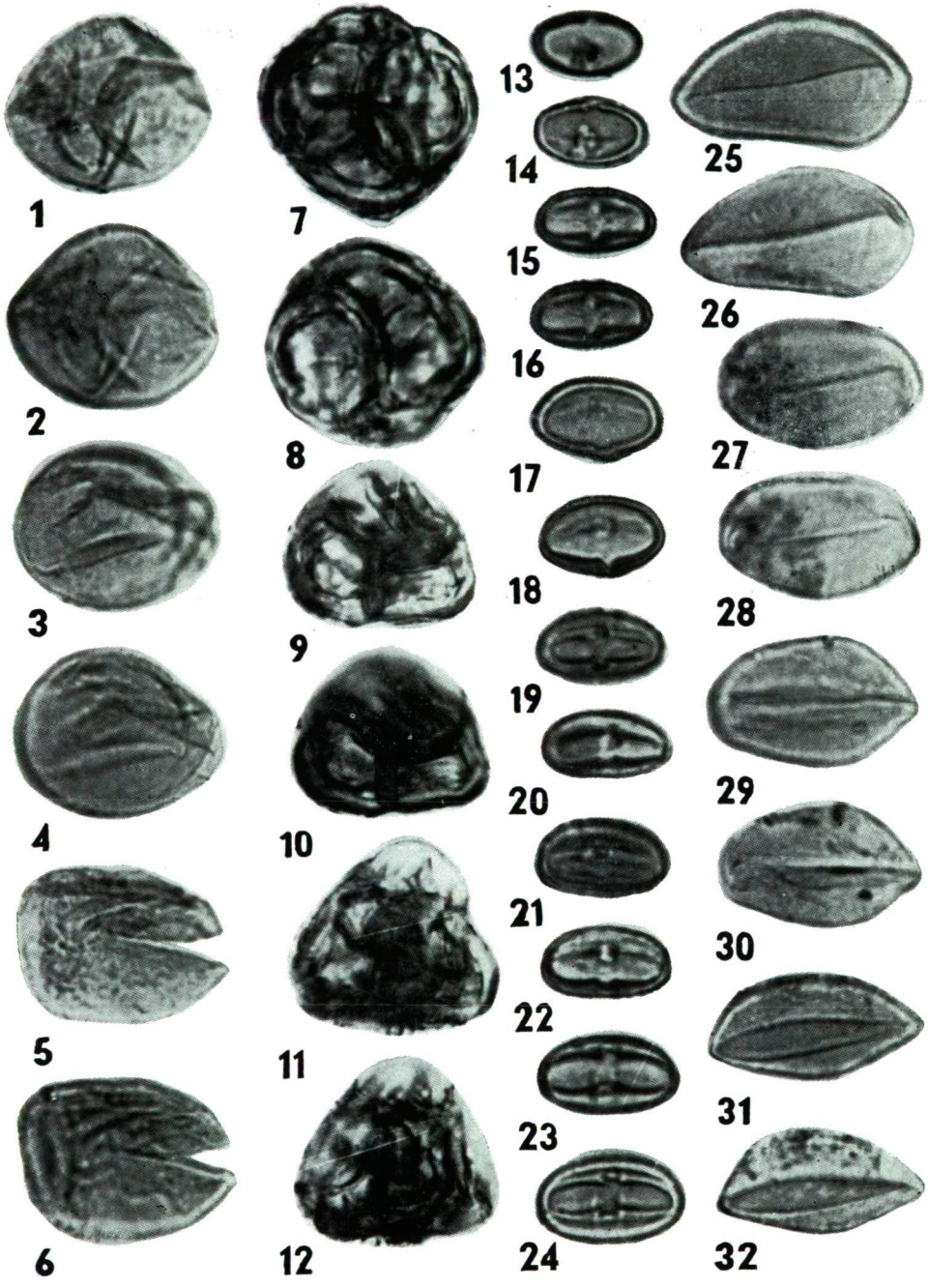
A palynologiai eredmények aránylag kevert vegetációt jeleznek. Legmagasabb (36,9%) a *Castanea (Tricolporopollenites cingulum)* (R. Pot.) Th. & Pf. subsp. *oviformis* (R. Pot.) Th. & Pf. (1. tábla 13—16), *Tricolporopollenites cingulum* (R. Pot.) Th. & Pf. subsp. *pusillus* (R. Pot.) Th. & Pf. (1. tábla 17—24) pollenek mennyisége. *Tricolpopollenites liblarensis* (Thoms.) (=*quisqualis* R. Pot.) Th. & Pf. 10,03%, *Myricaceae* 17,84%, *Taxodiaceae-Cupressaceae* 9,02%, *I. magnus* 8,2%, *Ovoidites ligneolus* R. Pot. 6,65%. Néhány példányban van képviselve a *Polypodiaceae, Pinus, Cyrillaceae-Clethraceae*, és a *Sapotaceae.*

6. minta. Tatabánya XV. akna D-i bányamező —83 szint alsó eocén barnakőszén.

Táblamagyarázat

Nagyítás: 1000×

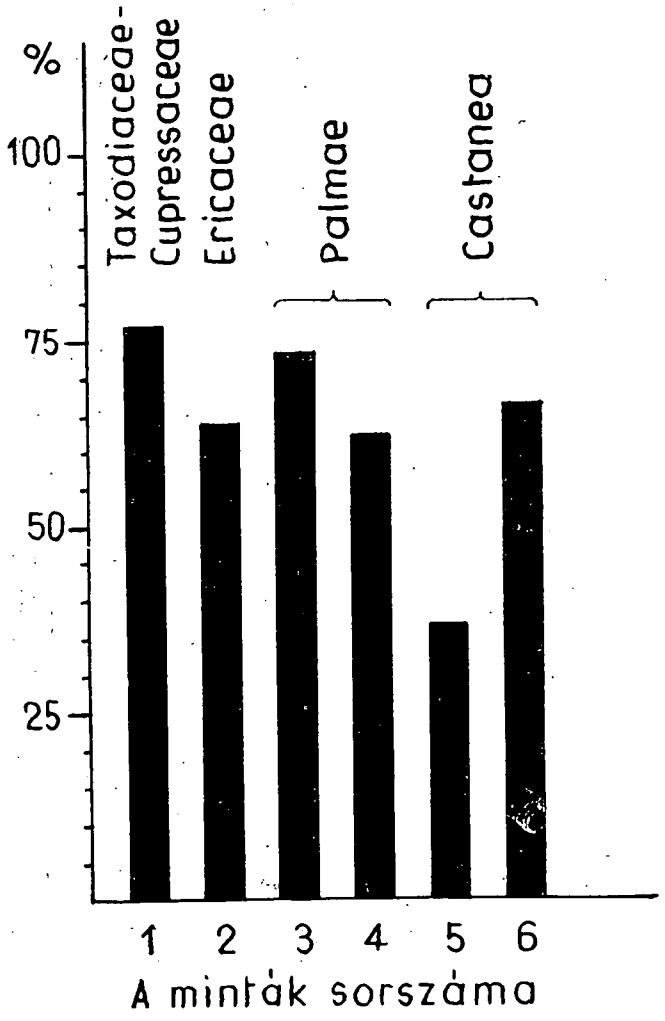
1—4. — *Inaperturopollenites dubius* (R. Pot. & Ven.) Th. & Pf. *Cupressaceae-Taxodiaceae.*
5—6. — *Inaperturopollenites hiatus* (R. Pot.) Th. & Pf. *Taxodium, v. Glyptostrobus.*
7—12. — *Tetradopollenites ericius* (R. Pot.) Th. & Pf. *Ericaceae.*
13—16. — *Tricolporopollenites cingulum* (R. Pot.) Th. & Pf. *subsp. oviformis* (R. Pot.) Th. & Pf., *Cupuliferae, Castanea.*
17—24. — *Tricolporopollenites cingulum* (R. Pot.) Th. & Pf. *subsp. pusillus* (R. Pot.) Th. & Pf. *Cupuliferae, Castanea.*
25—32. — *Monocolpopollenites tranquillus* (R. Pot.) Th. & Pf. *Palmae.*


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32

Jellemző pollenjei alapján *Cupuliferae* erdőből képződött (1. tábla 13—24), mennyisége 66,1%. E mellett a nedvesebb ökológiai igényű *Ericaceae* 29,2%-a sem elhanyagolható. Megemlítjük az alábbi fontosabb szórványosan előforduló sporomorphákat; *Ilex, Sapotaceae, Myricaceae.*

Az egyes minták domináns formáinak százalékos mennyiségeit az 1. ábra tünteti fel.

Az eddigi elemekre végzett szénvizsgálatokból kitűnt, hogy azok származásának, keletkezésének megállapításához az egyszerű átlagelemzés nem elégséges. Közelebb juthatunk a kérdés megoldásához, ha elsősorban a növények ellenállóbb részeinek kimutatását végezzük el. Ilyenek, a lignin, a kutinos és szuberin anyagok, valamint a gyanták, olajok, viaszok és zsírok. A különböző kezelési módszerekkel és a megfelelő oxidációs szerekkel megállapították a kőszenek anyagában az említett növényi anyagok többé-kevésbé változatlan jelenlétét [13]. A fent említett vegyületek közül a lipoidok a növények legellen-



állóbb vegyületei, melyek nemcsak a biológiai mállás, hanem a szénülés folyamán is még jelentékeny tartományon belül megmaradnak, sőt a felszíni oxidációval szemben is viszonylag ellenállóak, és ezáltal felhalmozódnak. Ezeknek a vegyületeknek alig vagy csak polimerizációsan átalakult tőzeg és kőszénbeli származékait nevezik bitumennek, amely viszonylag alacsony hőfokon organikus oldószerekkel extrahálható.

A növények másik ellenálló vegyülete a lignin. A hidrolizáló ágensekkel és a biokémiai folyamatokkal szemben is ellenáll, lignin formában marad, legfeljebb huminsav jellegű anyaggá oxidálódik. Megvizsgált mintáink láperdői képződmények, nagyobbrészt savanyú közegben keletkeztek, aerob viszonyok között, főleg fás növényekből. Ezek a körülmények kedveznek a huminsavak képződésének.

A fent vázolt tények indokolják, hogy a kémiai analíziseket ebből a két szempontból hajtottuk végre; meghatároztuk a szenes anyagok bitumen és huminsav tartalmát. Tekintettel arra, hogy a szén analízisek még nem szabványosított eljárások, a kinyert vegyületelegyek mennyisége sok esetben függ az alkalmazott módszertől, ezért ismertetjük az alkalmazott eljárásokat.

1. Bitumen tartalom meghatározása

Soxhlet készülékben 1 : 1 arányú benzol-alkohol oldószer eleggyel extraháltuk az előre megszárított megfelelő szemcsenagyságúra aprított szenes anyagot. Az extrakciót akkor tekintettük befejezettnek, amikor az oldószer színtelenül folyt le. Míg a Teichmüller által megvizsgált alsó-rajnai barnaszeneknél [10] általában 4 óra az extrakciós idő, addig a megvizsgált hazai szénminták 8—10 órai extrakciót igényeltek. Az extraktumról ezután ledesztilláltuk az oldószerelegyet, majd 105 C°-ú szárítószekrényben való szárítás után mértük. Az így nyert bitument, amelynek lágyuláspontja 150—360 C° között volt, éteres oldással választottuk szét viaszra és gyantára. A viasz lágyulási pontja 70—80 C° között volt, amely azt bizonyítja, hogy az éteres oldás során visszamaradt anyag főtömegében montán viasz, a 28 vagy 29 szénatomot tartalmazó montánsavnak és a kettővel kevesebb szénatomot tartalmazó carbocerinsavnak az egyértékű ceril és miricilalkohollal alkotott észtere.

2. Huminsav tartalom meghatározás

W. Fuchs [3] szerint a szenek huminsavainak molekulasúlya közepesen 1400. Átlag — molekulánként egymáshoz kapcsolt ligninszerű alcsoporton négy *COOH*, négy *OH*, egy CH_2CO, két —O—O—, egy —*CH*—*CH*—, egy helyettesíthető szénhez kötött *H* és 4—8 könnyen lehasítható *H* gyököt tartalmaznak.

A huminsavak elválasztására vonatkozóan igen sokféle eljárást ismertet a szakirodalom, amelyek mindegyike mesterséges elválasztást jelent, különböző oldószerek alapján. Fuchs [3] szerint a természetes barnaszenek huminsavtartalma szabad huminsavból, és huminsavas sók keverékéből áll. A keverék szétválasztására felhasználható az a tulajdonságuk, hogy a szabad huminsavak acetátbontó képességgel rendelkeznek, a huminsavas sók pedig báziskicserélő tulajdonsággal bírnak. A huminátok kation cseréje heterogén egyensúly keretében következik be, ha azokat sóoldattal rázzuk össze. Ennek alapján a barnaszenek huminsav tartalmát,

a) a szabad huminsav,
b) a Ca-on kívül más fémekhez kötött huminsav,
c) Ca-hoz kötött huminsav tartalom összegeként határozza meg.

a) *Szabad huminsav tartalom meghatározása*

Ismert nedvességtartalommal rendelkező szenes anyag megfelelően aprított pontosan bemért mennyiségét normál kálciumacetát oldattal egy órán keresztül gépen rázattuk. Ezután szűrjük, s a rendszerint gyengén sárga színű anyagot 0,1 n lúggal fenolftalein indikátor mellett titráltuk. Ismerve a megtitrált térfogatú szűrlet %-os széntartalmát, az erre fogyott 0,1 n lúg mililitereinek a számát figyelembevéve a FUCHS által megadott [3] huminsav összetételt számítottuk ki a száraz szénnek %-os szabad huminsav tartalmát.

b) *A Ca-on kívül más fémekhez kötött huminsav tartalom meghatározása*

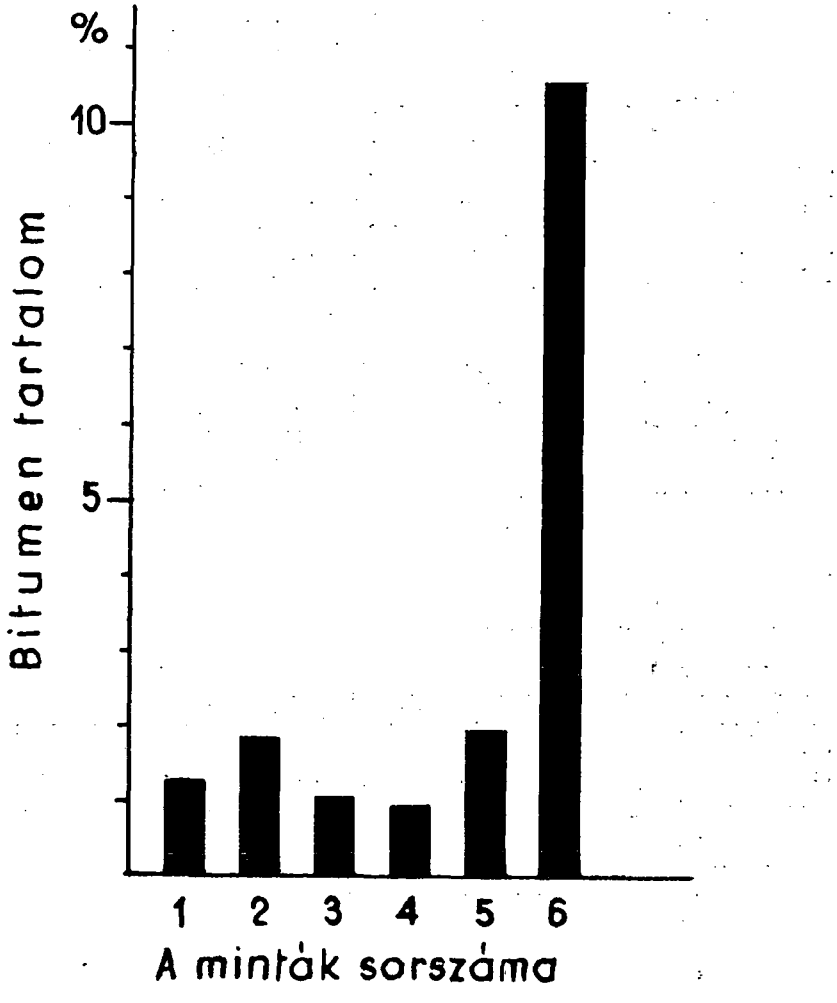
Az előző próbánál kapott szűrlet aliquot részében a kálciumot ammoniumoxaláttal lecsaptuk, majd a szűrt és jól kimosott csapadékot hígított kénsavval bontottuk és 0,1 n $KMnO_4$-el megtitráltuk. Meghatároztuk a kiinduló normál kálciumacetát oldat permanganát fogyasztását. A két mérés különbségével számoltunk, s az eredményből levonva a %-os szabad huminsav tartalmat kaptuk meg a huminsavaknak azt a részét, amely só alakban, de nem kálciumhoz kötve van jelen.

c) *Ca-hoz kötött huminsav meghatározása*

Az ismert nedvességtartalmú szén megfelelően aprított, pontosan bemért mennyiségét n nátriumacetát oldattal egy órán keresztül gépen rázattuk. A szűrlet aliquot részében a Ca-t a b pontban leírt módon lecsaptuk, majd híg savval történő megbontás után 0,1 n $KMnO_4$-el titráltuk. Ismerve a megtitrált szűrlet százalékos széntartalmát, az erre káliumpermanganátból fogyott mililiterek számát, FUSCHS által feltételezett összegképletet, számítottuk ki a száraz szénnek %-os kálciumhuminát tartalmát.

A megvizsgált hatféle mintából minden mérést ötször megismételve végeztük el. A mérések középértékét az alábbi táblázatban és a 2., 3. ábrán tüntettük fel.

A minták sorszáma	Bitumen tartalom %	Viasz tartalom %	Gyanta tartalom %	Szabad huminsav tartalom %	Me huminát tartalom %	Ca huminát tartalom %	Összes huminsav tartalom %
1.	1,25	0,39	0,86	9,77	5,74	15,09	30,60
2.	1,85	0,65	1,20	2,13	13,00	2,57	17,70
3.	1,01	0,33	0,38	3,22	18,22	7,59	29,03
4.	0,92	0,15	0,77	3,57	17,11	6,71	27,39
5.	1,96	0,66	1,30	7,02	6,93	5,10	19,05
6.	10,58	3,80	6,78	1,22	13,94	6,05	21,21



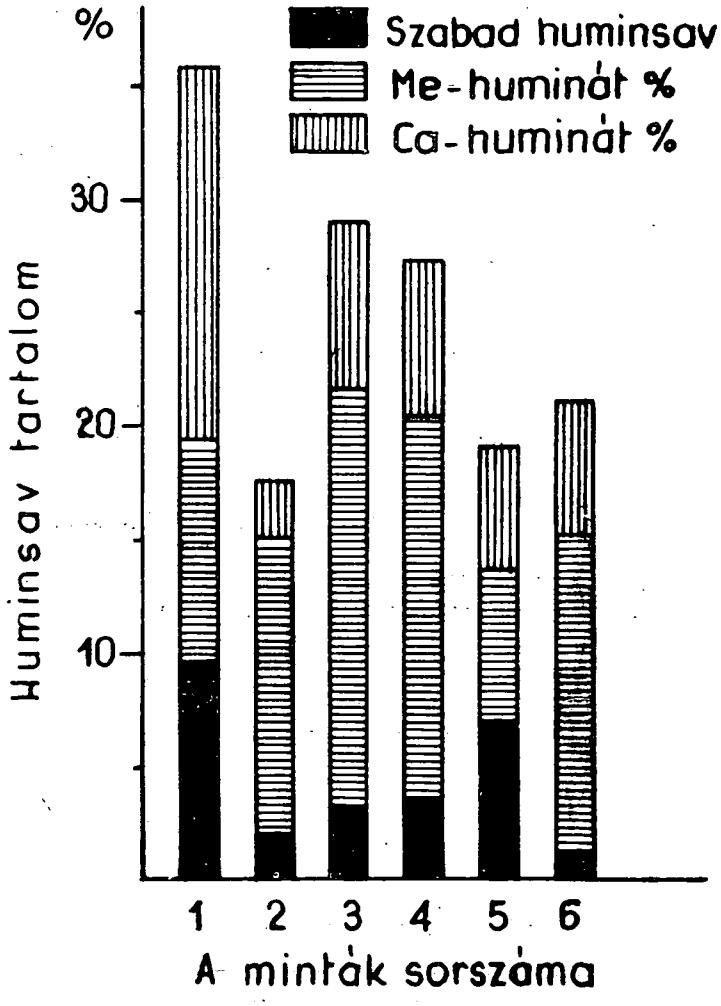
A megvizsgált szenes anyagok láperdői képződmények ezért a minták bitumen tartalma a várakozásnak megfelelően kicsi 0,92—1,96% között változik. Ezeknek a képződményeknek elemekre elvégzett analízise többnyire kis hidrogén tartalmat állapít meg. Ebből következik, hogy a szerves oldószerekkel extrahálható anyag mennyisége nem nagy, hiszen a bitumen hidrogénben gazdag vegyületek elegye. Egyedül a Tatabánya D-i bányamező XV akna — 83 szintjéről származó minta üt ki az előzőekhez viszonyított igen magas értékével: 10,58%.

A különböző lelőhelyekről származó, pollentartalom szempontjából hasonló felépítésű szenes anyagoknál a bitumen tartalom közel azonos mennyiségét találtuk. Pálmaerdőből származik a 3., 4. minta, bitumentartalma 1,01%, és 0,92%. Lomblevelű növényekből származik a 2., 5., 6. minta. Ezek közül

a 2. és 5. mintából extrahálható „a" bitumen mennyiség hasonló 1,85% és 1,96%. Az ugyancsak lomblevelű növényzetből származó 6. minta bitumentartalma több mint ötszöröse az előző értékeknek: 10,58%. A minta az 5 m-es telepvastagságú réteg alsó feléből származik. Ez arra enged következtetni, hogy az üledék keletkezése során protobitumenekben gazdag anyagok halmozódtak fel, a szenet képező növények mellett. Ez a feltevés még további megerősítésre szorul.

A bitumenben a viasz és gyanta aránya változó, összefüggés a gyantatartalom és a bitumentartalom között nem állapítható meg.

Eredményeinket összehasonlítottuk az irodalomban [8] található táblázattal, melyben a növények protobitumen tartalma is szerepel. Azt tapasztal-



tuk, hogy megvizsgált mintáink esetében a nagyobb lipoid tartalommal rendelkező lombosfákból képződött szenek, nagyobb bitumentartalommal rendelkeznek, mint például a kisebb lipoidtartalmú, fenyőerdőből képződött szén.

Összehasonlítva a németországi szenek bitumen extraktjával, azt tapasztaltuk, hogy hazai szeneinknél viaszban gazdagabbak. Ez magyarázható azzal; egyrészt, hogy már az erdei flórában a viaszadó trópusi lombosfák hányada volt nagyobb, másrészt a németországi eocén korú barnaszenek szénülésfoka kisebb így a szénüléssel szemben érzékeny viasz kevésbé pusztult el.

A huminsavak mennyisége 17,70% és 30,60% között változik. A pollenanalízissel azonosított minták közül a pálmaerdőből származó 3. és 4. anyagban a huminsavak mennyisége hasonló 29,03% és 27,39%. Ehhez az értékhez igen közel esik az 1. minta huminsavtartalma 30,60%-al amely viszont már fenyőerdőből származik. Tehát a 3. pálmaerdőből származó minta huminsav tartalma jobban megközelíti a fenyőerdőből származó szenes anyagban levő huminsavmennyiséget, mint a másik lelőhelyről származó pollentartalom szempontjából vele azonosított mintánál kapott eredményt.

A 2., 5. és 6. minták huminsavtartalma 17,70%, 19,05% és 21,21%, mindhárom lomblevelű növényzetből származik. A 2. és 6. minta között már lényeges differencia van, míg az 5., 6. számú minta huminsav tartalma közelesik egymáshoz. Megjegyezzük, hogy az 5., és 6. mintában a *Castanea* pollenek fordultak elő a legnagyobb százalékban, bár a százalékos értékek távol állnak egymástól, viszont a 2. mintában az *Ericaceae* pollenek dominálnak.

A lombosfák és a tűlevelűek közel azonos lignintartalommal rendelkeznek, a belőlük keletkező szenes anyagok huminsav tartalma között viszont számottevő differencia van. Feltehető, hogy a huminsavak mennyiségét a kiindulási anyag minősége mellett nagymértékben befolyásolják a széntelepek képződési körülményei.

Összefoglalva, kimutatható a bitumentartalom és a szenet képző növényzet protobitumen tartalma között bizonyos kapcsolat, de mint a 6. minta, valamint más irodalmi adatok [10] igazolják törvényszerű összefüggés eddigi ismereteink alapján nem állapítható meg.

A huminsav mennyisége és a kiindulási anyag minősége között némi kapcsolat állapítható meg.

A bitumen és huminsavtartalom változását és a sporomorpha összetétellel való kapcsolatát rendszeres analízisekkel kívánjuk megvizsgálni, a további munkák előkészítése folyamatban van.

IRODALOM

[1] Ettre, L., Romwalter, A., Szádeczky, E., & Takács, P.: A kőszén képződése, és bányászata.
[2] Delcourt, A., Mullenders, P. & Piérat, P.: Les Naturalistes Belgues, 40, 90—120, 1959.
[3] Fuchs, W.: Die Chemie der Kohle, 1931.
[4] Kedves, M.: Acta Biol. Szeged, 5, 167—179, 1959.
[5] Kedves, M.: Pollen et Spores, 2, 89—118, 1960.
[6] Nagy, E.: A M. Áll. Földt. Int. Évkönyve, 47, 1—144, 1958.
[7] Simoncsics, P.: Acta Biol. Szeged, 6, 99—106, 1960.
[8] Szádeczky-Kardoss, E.: Szénkőzettan, 1952.
[9] Teichmüller, M.: Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 2, 599—612, 1958.
[10] Teichmüller, M. & Thomson, P., W.: Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 2, 573—598, 1958.

[11] Thomson, P., W. & Pflug, H.: Palaeontographica, B, 94, 1—138, 1953.
[12] Vadász, E.: Bány. és Koh. Lapok, 68, 1935.
[13] Vadász, E.: Kőszénföldtani tanulmányok. 1940.
[14] Vadász, E.: Kőszénföldtan, 1952.
[15] Vendl, M.: Kőzet-, szén- és ércmeghatározó módszerek. 1935.
[16] Vitális, I.: Magyarország szénelőfordulásai. 1939.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ БИТУМНОГО И ГУМИНОВО-КИСЛОТНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ТРЕТИЧНЫХ БУРЫХ УГЛЕЙ

ШИПОШНЕ Е. КЕДВЕШ и М. КЕДВЕШ

Авторы совершили количественное определение битумного и гуминово-кислотного содержания шести образцов угля, происхождение которых определённое с пыльцевым-аналитичным исследованием. Результаты ссылаются на то, что между битумным содержанием и протобытучным содержанием образующего уголь растения существует некая связь, но пока нельзя устанавливать общую закономерную связь. Вопрос связи между количества гуминовых кислот и образующего уголь растения — подобный. Для развития проблемы авторы начают систематические исследование.

EINIGE FRAGEN BETREFFS DES BITUMEN- UND HUMINSÄUREGEHALTES VON UNGARLÄNDISCHEN TERTIÄREN BRAUNKOHLEN

Von

Frau É. SIPOS und M. KEDVES

Von den Verfassern wurde die quantitative Bestimmung des Bitumen- und Huminsäuregehaltes von sechs Kohlenproben, deren Ursprung durch pollenanalytische Untersuchungen bestimmt worden war, ausgeführt. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine bestimmte Verbindung zwischen dem Bitumengehalt und dem Protobitumengehalt der die Kohle bildenden Pflanzen besteht, obgleich ein allgemeiner gesetzmässiger Zusammenhang vorläufig nicht festgestellt werden konnte. Ähnlich steht auch die Frage betreffs des Zusammenhanges zwischen der Menge der Huminsäuren und der das Kohlenmaterial bildenden Pflanzen. Verfasser wollen zur Förderung dieses Problems systematische Untersuchungen vornehmen.