

Üledékes kőzetek diszperz bitumentartalmának nyomelemvizsgálata

dr. Rózsavölgyi János—dr. Nagy Béláné*

(10 ábrával, 5 táblázzal)

Összefoglalás: Üledékes kőzetekből benzol+etanol 1:1 arányú elegyével kioldott 55 db bitumenminta nyomelemeit kvantitatív, a bezáró kőzetek nyomelemeit félkvantitatív pontossággal határoztuk meg. A kis mintaszám miatt a vizsgálati adatokból levont következtetéseink tendencia jellegűek.

1. A bitumenmintákból 7 nyomelem: Zn, Cu, Ni, Mn, Ag, Cr és Hg volt kimutatható. A legnagyobb átlagos mennyiségben a cink, a réz és nikkel fordult elő.

2. A nyomelemek mennyisége a bitumenben rendszerint többszöröse a bezáró kőzetekének. A devon és karbon képződmények bitumenében a nikkel átlagos mennyisége nagyságrendileg nagyobb mint a perm és triász kőzetek extraktumában. A réz kiugróan nagy dúsulását a bükki triász bitumenében tenger alatti, bázisos vulkanizmus hatására vezetjük vissza.

3. A nyomelemkoncentráció és a paraffin-aromás-gyantás jellegű vegyületek között olyan laza kapcsolat áll fenn, hogy a gyantás frakcióban leggazdagabb bitumenekben lép fel rendszerint a legnagyobb dúsulás.

Bevezetés

Előző közleményeinkben üledékes, uralkodóan karbonátos és agyagos kőzetek bitumentartalmáról és paraffin-aromás-gyantás vegyületeinek megoszlásáról számoltunk be (RÓZSAVÖLGYI J., 1969; RÓZSAVÖLGYI J.—SAJGÓ Cs. 1971). A vizsgált kőzetminták száma 55 db volt, koruk devon, karbon, perm és triász, lelőhelyük a Szendrői-, Upponyi-, Bükk-, Mecsek-, Soproni- és Dunántúli Középhegység. Mivel több elem kausztobiolitokban történő dúsulása és a bioszféra közvetlen vagy közvetett szerepe az elemek körforgalmában VERNADSKIJ W. (1924) alapvető munkássága óta közismert, az előzőekben említett kőzetek nyomelemeit félmennyiségi, tájékoztató pontossággal, a kőzetekből szerves oldószerrel extrahált bitumenek nyomelemeit pedig mennyiségileg határoztuk meg.

Vizsgálati módszer

A félkvantitatív színképelemzést Al segédelektóddal, váltóáramú ívgerjesztéssel végeztük (ZENTAI P. 1967). A színképek kiértékelése az elemzõvonalakra beállítató, koncentrációskálával egybeépített 15 fokozatú s. p. d.-skálával történt. A bitumen extraktumok csekély — átlagban 10 mg — mennyisége miatt a nyomelem meghatározáshoz speciális színképanalitikai módszerre volt szükség. Alapanyagnak színképtiszta grafitport, vivódesztillációs ágensnek teflon és kénpor 1 : 1 arányú keverékét választottuk (grafitpor : teflon : kén-

* Előadták a MFT Ásványtan-Geokémiai Szakosztályának 1970. április 15-i előadójelentésén.

por = 2 : 1 : 1; RUSZANOV A. K. és munkatársai, 1961; KOCSIS E. 1965; ZENTAI P. 1967).

Az extraktumokat könnyen párolgó oldószerben oldottuk illetve szuszpendáltuk. Az alap — illetve segédanyagokkal az extraktumokat ismert arányban az oldószer elpárolgásáig achátmozsárban homogenizáltuk. A hordozó- és ellenelektrod anyaga 99,99% tisztaságú Al volt.

A színképeket váltóáramú ívgerjesztéssel, 2 perc megvilágítási idővel, közép-diszperziós kvareszpektrográffal készítettük el. A kiértékelést háttérsugárzás korrekció után 1-transzformációval (Török T.—ZIMMER K., 1964) a háttérsugárzás viszonyító intenzitásként való alkalmazásával, szintetikus etalonsorozat alapján végeztük el. A módszer reprodukálhatósága körülbelül 10 relatív %.

A bitumen nyomelemei

A földön élő hozzávetőleg $1,5 \cdot 10^6$ állat és növényfajtaból $2,5 \cdot 10^5$ fajta a tengerben él (WEDEPOHL K. H., 1967). Az általunk vizsgált kőzetek tengervízben lerakódott üidekekből származnak, ezért joggal tételezzük fel, hogy diszperz organikus anyaguk bitumenes része uralkodóan tengeri élőlények testéből keletkezett. A tengeri szervezetek száraz anyagában az $5 \cdot 10^{-2}$ súlyszázaléknál kisebb mennyiségben előforduló elemeket WEDEPOHL K. H. (1967) összeállítása alapján az I. táblázatban közöljük.

A tengeri szervezetek száraz anyaga és a bitumen nyomelemeinek koncentrációviszonyai
Concentration patterns of the dry substances of marine organisms and of trace elements
in bitumen

I. táblázat — Table I.

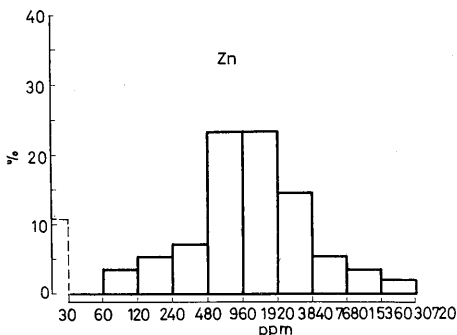
Elemek	Tengeri szervezetek	Bitumen
Zn %	$8 \cdot 10^{-3}$ — $4,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$ — 2,18
Cu %	10^{-3} — $3 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$ — $8,1 \cdot 10^{-1}$
Ni %	$5 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$ — $7,9 \cdot 10^{-2}$
Mn %	$4 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$ — $2,5 \cdot 10^{-2}$
Ag %	$3 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$ — $2,9 \cdot 10^{-3}$
V %	$2 \cdot 10^{-4}$ — $8,5 \cdot 10^{-3}$	—
Mo %	$4 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-4}$	—
B %	$9 \cdot 10^{-3}$	—
Pb %	$8 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-2}	—
Ti %	$4 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$	—
As %	$7 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-3}	—
Sn %	10^{-4} — $8 \cdot 10^{-4}$	—
Co %	$5 \cdot 10^{-5}$ — 10^{-3}	—
Cr %	—	$7 \cdot 10^{-4}$ — $8,2 \cdot 10^{-3}$
Hg %	—	$6 \cdot 10^{-3}$ — $2,5 \cdot 10^{-2}$
Továbbá Br, J, F		

Az I. táblázatban feltüntettük a saját bitumenmintáinkból kimutatott elemek szélső értékeit is. A koncentrációviszonyok összehasonlítása érzékelteti, hogy a bitumenben előforduló nyomelemek mennyisége rendszerint felülmúlja a tengeri szervezetekét. További két elem, amely WEDEPOHL összállításában nem szerepel, viszont néhány extraktumban előfordul a króm és a higany. VINOGRADOV A. P. (1944) adatai szerint egyes tuskésbőrűek és algák 10^{-4} — 10^{-5} % Cr-t, néhány halfajta 10^{-5} — 10^{-6} % Hg-t tartalmaz. Fiziológiás eredete tehát ennek a két elemnek sem kizárt, bár valószínűbb, hogy a micelláris szer-

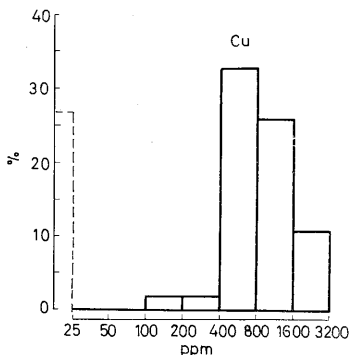
kezetű bitumenben a nyomelemek nagy része fizikai vagy kémiai adszorpció révén van megkötve.

Átlagértékeket csak azoknál az elemeknél (Zn, Cu, Ni) számoltunk, amelyek a bitumenminták többségében előfordultak, vagy gyakorisági eloszlásuk ezt indokoltá tette (1., 2., 3., 4., 5. 6., 7. ábra). A cink átlagos mennyisége 2. oll ppm-nek, a réz 680 ppm-nek, a nikkelé 60 ppm-nek bizonyult.

VINOGRADOV A. P. szerint (cit. in. ZUL'FUGARLY, 1964) a cink és réz fiziológiai szerepe ugyan eltérő, de az élő szervezetekben való elterjedésük hasonló, és rendszerint együtt lépnek fel. A cink átlagértéke azonban több mint három-



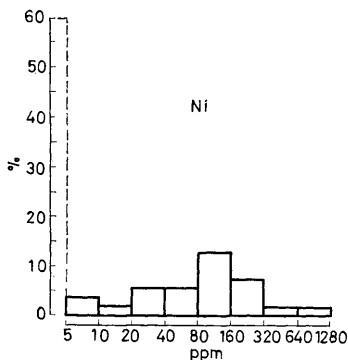
1. ábra. A Zn gyakorisági histogramja Zn-kimutathatósági határ alatt
Fig. 1. Frequency histogram of Zn — below the limit of traceability



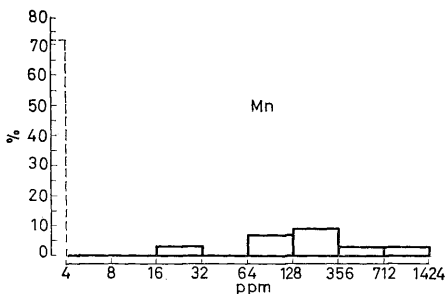
2. ábra. A Cu gyakorisági histogramja — kimutathatósági határ alatt
Fig. 2. Frequency histogram of Cu — below the limit of traceability

szorosa a rézének. Ennek oka egyrészt a cink nagyobb adszorpciós képessége lehet, amit a réznél nagyobb ionpotenciálja okoz ($Zn^{2+} = 2,70$; $Cu^{+} = 1,04$). Másrészt a cinkvegyületek oldékonysága nagyobb mint a rézvegyületeké, ezért lehetséges, hogy az extrakció folyamán nemcsak a bitumen, hanem a kőzet egyes cinktartalmú szervetlen komponensei is oldatba mentek. Nikkel csak az extraktumok 40%-ában volt kimutatható, de a gyakorisági eloszlás jellege alapján feltételezhető, hogy az 5 ppm-es kimutathatósági határnál kisebb mennyiségben jóval több mintában jelen van. További kutatások tárgya lehet, hogy a bitumenek nikkeltartalma porfirinekhez kapcsolódik-e?

A biofil vanádium és molibdén, bár kimutathatósági határuk 3 ppm volt, egyetlen bitumenmintában sem jelentkezett. A vanádium hiánya azért meg-

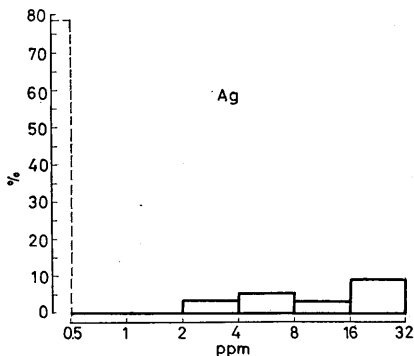


3. ábra. A Ni gyakorisági hisztogramja — kimutathatósági határ alatt
Fig. 3. Frequency histogram of Ni — below the limit of traceability

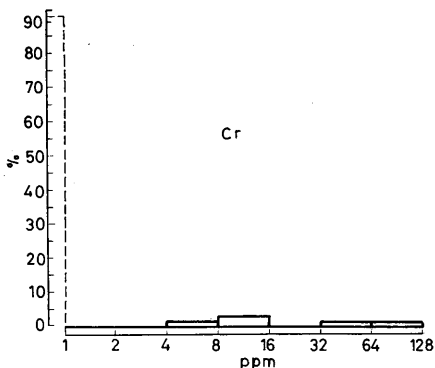


4. ábra. A Mn gyakorisági hisztogramja — kimutathatósági határ alatt
Fig. 4. Frequency histogram of Mn — below the limit of traceability

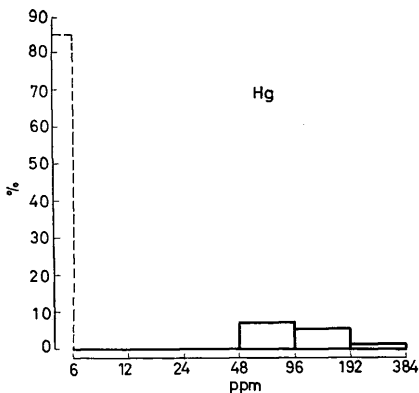
lepő, mert vizsgálati anyagunk nagyobb része triász kőzet. A nagylengyeli kőolaj, amelyet részben ugyancsak triász képződményekből termelnek, 0,008% vanádiumot tartalmaz (ZAKAR P., 1961), hamujának pedig több mint fele vanádiumoxidból áll (GRÁF L., 1957). Más irodalmi adatok jobb összhangban állnak eredményeinkkel. BELL G. K. és HUNT M. J. (1963) szerint az Egyesült Államokbeli Wyomingtól délre elterülő Uinta-medence nagy kiterjedésű bitu-



5. ábra. Az Ag gyakorisági hisztogramja — kimutathatósági határ alatt
Fig. 5. Frequency histogram of Ag — below the limit of traceability



6. ábra. A Cr gyakorisági hisztogramja — kimutathatósági határ alatt
Fig. 6. Frequency histogram of Cr — below the limit of traceability



7. ábra. A Hg gyakorisági histogramja — kimutathatósági határ alatt
Fig. 7. Frequency histogram of Hg — below the limit of traceability

menelőfordulásának jellegzetessége, hogy a bitumen hamujában magas a Ni- és viszonylag alacsony a V-tartalom. LEUTWEIN F. (1952) szervesanyag-tartalmú üledékes kőzetek nyomelemkoncentrációit vizsgálva azt tapasztalta, hogy a vanádium mennyisége a molibdénnel párhuzamosan, a nikkellel viszont fordítva változik. A nikkelt maximumok majdnem mindig vanádium minimálisumokkal esnek egybe. A Cu és Zn mennyisége a nikkellel volt arányos.

Földváriné VOGL M. (1967) áttekintése szerint a kőszénhamuban inkább a Be, Bi, Ga, Ge, Sc, a kőolajhamuban pedig az As, Cr, Cu, Ni, V dúsul. A nyomelemek alapján tehát az üledékes kőzetek diszperz bitumene a kőolajokkal mutat rokonságot.

A bitumen nyomelemei kőzettípusonként

A különböző kőzettípusok Zn-, Cu- és Ni-tartalma — amint az várható volt — az agyagos rész mennyiségével együtt növekszik (II. táblázat).

A bitumenek átlagos Zn-, Cu- és Ni-tartalmát a megfelelő kőzettípusokéhoz viszonyítva éppen fordított tendencia jelentkezik, mivel mindhárom elem dúsulási tényezője a mészköveknél és dolomitoknál bizonyult a legnagyobbnak (8. ábra). Dúsulási tényező (D) alatt a bitumenben és a megfelelő kőzettípusban jelentkező átlagos koncentrációk hányadosát értjük. Ennek oka az lehet, hogy a szerves anyag viszonylag annál nagyobb mennyiségű iont tud adszorbeálni, minél kisebb a szervesetlen adszorbensek (agyagásványok stb.) mennyisége az üledékképződési közegben. A szervesetlen koloidok ugyanis, amelyek között a szerves anyagnál jobban adszorbeáló komponensek lehetnek, pl. montmorillonit, vas- és mangánhidroxid gélek, kiszűrik az oldatban levő fémionokat és elnyomják a kis mennyiségű szerves anyag hatását. A ritkábban fellépő nyomelemek előfordulási gyakorisága alátámasztja ezt a feltevést,

A cink, réz, nikkel átlagos mennyisége és dúsulási tényezője kőzettípusonként
Average amounts and enrichment factors of zink, copper and nickel by rock types

II. táblázat — Table II.

Kőzettípus Rock type		Mészkö és dolomit Limestone and dolomite	Agyagos mészkő és márga Clayey limestone and calcareous marl	Agygypala Shale
Minták száma db Number of samples		34	7	11
Zn ppm	\bar{x}_k	79,4	100,0	170,9
	\bar{x}_e	1803,8	1915,2	2944,0
	D	22,7	19,1	17,2
Cu ppm	\bar{x}_k	9,9	12,3	42,7
	\bar{x}_e	751,0	221,6	724,6
	D	75,8	18,0	16,9
Ni ppm	\bar{x}_k	6,3	32,3	77,3
	\bar{x}_e	50,7	34,8	70,4
	D	8,0	1,1	0,9

\bar{x}_k = számtani közép a kőzetben; arithmetic mean in rock

\bar{x}_e = számtani közép a bitumenben; arithmetic mean in bitumen

D = $\bar{x}_e : \bar{x}_k$

mert az Ag, Hg, Cr gyakrabban jelenik meg a karbonátos kőzetek bitumenében, mint az agyaggalakéban (III. táblázat). Előfordulási gyakoriság alatt azt értjük, hogy a kérdéses elem egy kőzettípuson belül az extraktumok hány százalékában volt kimutatható.

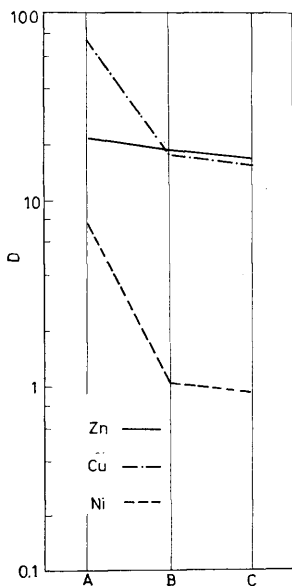
Az ezüst, króm, higany és mangán előfordulási gyakorisága a bitumenben, kőzettípusonként

Frequencies of recurrence of silver, crom, mercury and manganese in bitumens of different rocks types

III. táblázat — Table III

Kőzettípus Rock type		Mészkö és dolomit Limestone and dolomite	Agyagos mészkő és mész márga Clayey Limestone and calca- reous marl	Agygypala Shale
Minták száma, db		34	7	11
Ag	Előfordulási	26,4	28,5	9,0
Cr	gyakoriság, %	11,7	—	9,0
Hg	Frequency %	17,6	—	9,0
Mn		23,5	28,5	45,4

A mangán eltérő viselkedését az okozhatja, hogy a Mn^{2+} karbonátos kőzetknél beépülhet a kalcit rácsába is, ezzel szemben péliteles üledékképződésnél, ahol kisebb lehetősége van a kristályos, szilárd fázisba való beépülésre, gyakrabban kapcsolódhat a szerves anyaghoz.



8. ábra. A Zn, Cu, Ni dúsulási tényezője köztípusonként. J e l m a g y a r á z a t: D = dúsulási tényező, A = Mész-
kő és dolomit, B = Agyagos mészkő és mészmárga, C = Agyagpala

Fig. 8. Enrichment factors of Zn, Cu and Ni by rock types. L e g e n d: D = enrichment factor, A = limestone and
dolomite, B = clayey limestone and calcareous marl, C = shale

A bitumen nyomelemei földtani időszakonként

Valamennyi általunk vizsgált földtani időszak bitumenében a cink átlagos mennyisége a legnagyobb (IV. táblázat). A perm és triász bitumen cinkben jóval gazdagabb, mint a devon és karbon. Ez azzal állhat összefüggésben, hogy a felsőpermiben (Bükk-hegység) ugrásszerűen megnőtt az algák elterjedése, helyenként kőzetalkotó mennyiségben fordulnak elő. A triász képződményekben ugyancsak gyakoriak. Az algák viszont sokszor tartalmaznak cinket, egyes fajták 0,007%—0,008%-t (ZUL'FUGARLY, 1964).

A bitumen átlagos réztartalma a devonban és karbonban hasonló, a perm-ben minimumot, a triászban maximumot ér el (9. ábra). A réz mennyiségének ilyen ingadozását a tengervíz réztartalmának időszakos megnövekedése okozhatja. A karbonból (Upponyi-hegység), legnagyobb mennyiségben és elterjedésben pedig a bükki triászból diabáz jellegű kőzeteket ismerünk, gyakran a tengeralatti magmás tevékenység jellemző bélyegeivel (BALOGH K. 1964., PANTÓ G., 1954). A balatonfelvidéki triászban szintén előfordul diabáztufa.

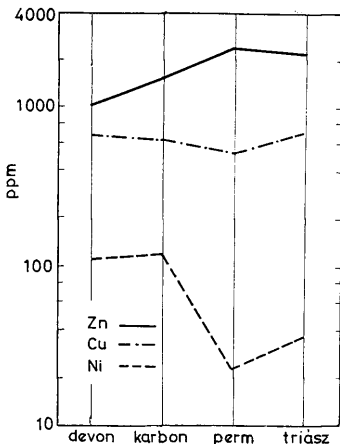
A cink, réz és nikkell átlagos mennyisége és dúsulási tényezője földtani időszakonként
Average amounts and enrichment factors of zinc, copper and nickel by in different geological periods

IV. táblázat — Table IV.

Földtani időszakok Geological period		Devon	Karbon	Perm	Triász
Minták száma, db Number of samples		7	10	9	29
Zn ppm	\bar{x}_k	42,8	132,0	117,7	91,1
	\bar{x}_e	1062,8	1577,1	2480,7	2243,6
	D	24,8	11,9	21,1	24,6
Cu ppm	\bar{x}_k	9,4	48,6	18,3	7,5
	\bar{x}_e	681,3	640,4	555,4	738,4
	D	72,5	13,2	29,2	98,4
Ni ppm	\bar{x}_k	16,1	61,8	15,4	12,6
	\bar{x}_e	114,1	121,6	23,3	37,2
	D	7,1	1,9	1,5	2,9

\bar{x}_k = számtani közép a kőzetben; arithmetic mean in rock
 \bar{x}_e = számtani közép a bitumenben; arithmetic mean in bitumen
 D = $\bar{x}_e : \bar{x}_k$

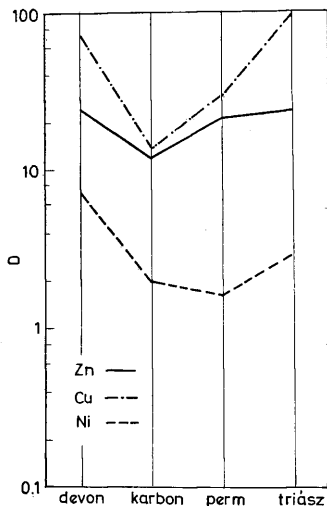
Mindez arra utal, hogy a tengervíz a bázisos vulkanitokból és tufákból a réz részben kilúgozta, ami esetleges érhező oldatokkal együtt a réz mennyiségét az üledékképződési közegben megnövelte. E folyamat hatására az üledékgyűjtő vízében tenyésző élőlények és a belőlük keletkezett bitümen réztartalma is megnőtt.



9. ábra. A bitümen átlagos Zn, Cu és Ni tartalma földtani időszakonként
Fig. 9. Average Zn, Cu and Ni contents of bitumen in different geological periods

A devon és karbon képződmények bitumenének átlagos nikkeltartalma nagyságrendileg meghaladja a perm és triász extraktumokat. VINOGRADOV A. P. (cit. in ZUL'FUGARLY D. I., 1964) megállapítása alapján ezt az okozhatja, hogy az élőlények földtanilag idősebb csoportjai kevésbé érzékenyek a nagyobb mennyiségben mérgező hatású fémionokkal szemben, azokból többet képesek elviselni mint a magasabb fejlettségű, fiatalabb élőlények. — Másrészt HODGSON G. W. (1954) nyugat-kanadai kőolajak V/Ni arányát vizsgálva azt találta, hogy az idősebb kőolajoknál ez a hányados kisebb, mint a fiatalabbaknál. A jelenséget a vanádium szerves anyaggal képzett komplex vegyületeinek nikkelnél kisebb stabilitásával magyarázza. Mivel vanádiumot egyetlen bitumenmintában sem tudtunk kimutatni, V/Ni arányt sem számolhattunk. A vanádium kimutathatósági határánál, 3 ppm-nél csak kisebb mennyiségben fordulhat elő, s ebben az esetben a V/Ni hányados a devon és karbon képződmények bitumenében jóval kisebb, mint a perm és triász kőzetekében. Ez összhangban lenne HODGSON előzőekben ismertetett megállapításával is.

A cink, réz és nikkel dúsulása, valamint a bitumen praflin-aromás-gyantás jellegű vegyületeinek megoszlása között olyan laza kapcsolat látszik fennállni, hogy a gyantás frakcióban leggazdagabb devon és triász bitumenekben lép fel a legnagyobb dúsulás (10. ábra). Általánosítani azonban nem lehet. A különböző triász képződmények bitumenéről megállapítottuk, hogy a gyantás frakció százalékos mennyisége a Dunántúli Középhegységben a legnagyobb, a mecsekiben kisebb és a bükkiben a legkisebb (RÓZSAVÖLGYI J., 1969.; RÓZSA-



10. ábra. A Zn, Cu és Ni dúsulási tényezője (D) földtani időszakonkénti
Fig. 10. Enrichment factors (D) of Zn, Cu and Ni in different geological periods

VÖLGYI J.—SAJGÓ Cs., 1971). Ha a dúsulási tényezőket hegységekre lebontva vizsgáljuk, kitűnik, hogy a gyantás frakció %-os mennyiségével párhuzamosan csak a cink dúsulási tényezője változik (V. táblázat).

A gyantás frakció átlagos mennyisége és a cink, réz, nikkel dúsulási tényezője különböző triász képződményekben

Average amount of the resinous fraction and enrichment factors of zinc, copper and nickel in various Triassic formations

V. táblázat — Table V.

Hegység Mountain	Bükk	Mecsek	Dunántúli Középhegység
Minták száma, db Number of samples	16	9	4
Gyantás frakció % Resinous fraktion %	54,4	58,1	61,9
Zn	17,1	67,3	89,
Cu	135,2	18,9	99,9
Ni	3,9	2,3	—

A réz dúsulásában már nem a bitumen jellegének, hanem az üledékképződési milió nyomelemkoncentrációját befolyásoló vulkáni tevékenységnek, magmás képződményeknek lehetett fontosabb szerepe. A nikkel jóval kisebb mérvű dúsulása ugyancsak bázisos magmatizmussal (Bükk-hegység), illetve az üledékgyűjtő-medence lehardási területének változatos kőzetfelépítésével állhat összefüggésben (Mecsek-hegység). Valószínű tehát, hogy a bitumen nyomelemkoncentrációja a kőzet szeretlen elegyrészeinek nyomelemviszonyainál érzékenyebben indikálja, ha az üledékképződési közeget, üledéket vagy kőzetet az üledékes rendszeren kívüli földtani folyamatok hatása éri.

Irodalom — References

- BALOGH K. (1964): A Bükkhegység földtani képződményei. M. Áll. Földtani Intézet Évkönyve, XLVIII. 2.
- BELL, G. K.—HUNT, M. J. (1963): Native bitumens associated with oil shales. Organic Geochemistry. Editor: I. A. Breger Pergamon Press. p. 333—366
- FÖLDVÁRI VOGEL M. (1967): A ritka elem dúsulások felismerésének alapelvei. M. Áll. Földtani Intézet kiadványa
- GRÁF L. (1957): A hazai földgázok és kőolajok vegyi összetétele. A kőolajkutató és feltárás módszerei Magyarországon. Szerk. Szurovy G. Akad. Kiadó. p. 617—671
- HODGSON, G. W. (1954): Vanadium, nickel and iron trace metals in crude oils of western Canada. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol. 33. 12 p. 2537—2554
- KOCSIS E. (1965): A sugárforrásban végbemenő kémiai reakciók. VIII. M. E. Sz. V. előadásorozat kiadványa (Eger) p. 115—129
- LEUTWEN, F. (1952): Das Vorkommen von Spuremetallen in organogenen Sedimenten. Acta Geologica. I.p: 143—157
- PANTÓ G. (1954): Bányaföldtani felvétel az Upponyi-hegységben. M. Áll. Földt. Int. Évi Jel. 1952. évről. p. 91—111
- RÓZSAVÖLGYI, J. (1969): Étude géochimique des substances organiques contenues dans quelques roches sédimentaires paléo-mésozoïques de la Hongrie. Ann. Univ. Sc. Bp. de Rolando Eötvös nom. Sectio Geol. XIII. p. 101—107
- RÓZSAVÖLGYI J.—SAJGÓ Cs. (1971): Néhány paleozoos és mezozoos üledékes kőzet bitumentartalmának vizsgálata. Földtani Közlemény, 101.
- RUSZANOV, A. K.—ALEKSEVA, V. M.—ILIASOVA, N. V. (1961): Szpektralnoe opredelenije germanija i drugih elementov v rudah sz szulfidizaciej poslednih v processze ih iszaparenuja. Zsurnal Anal. Chim. XVI. p. 284—291
- SZÁDECZKY-KARDOS E. (1955): Geokémia. Akadémiai Kiadó
- TÖRÖK, T.—ZIMMER, K. (1964): Neuere Ergebnisse in der Anwendung der 1-Transformation. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 41. p. 97—104
- VERNADSKY, (VERNADSKIJ) W. (1924): La géochimie. Paris
- VINOGRADOV, A. P. (1944): Trudi biogeochemiceszkoj laboratorij. VI.—Moszkva
- WEDERFOHL, K. H. (1967): Geochemie. Walter de Gruyter Co. Berlin
- ZAKAR P. (1961) szerk.: Bitumen zsebkönyv. Műszaki Könyvkiadó. Budapest
- ZENTAI, P. (1967): Spectrochemical methods for geochemical purposes. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 53 (4) p. 323—333
- ZUFUGARLY, D. I. (1964): Verbreitung der Spurenelemente in Kaustobiolithen, Organismen, Sedimentgesteinen und Schichtwässern. Leipzig

Trace element analysis of the disperse bitumen content of sedimentary rocks

Dr. J. Rózsavölgyi and Dr. Nagy Béláné

The disperse bitumen content of Devonian, Carboniferous, Permian and Triassic rocks, mainly carbonates and argillaceous sediments, has been analysed quantitatively for trace elements. The trace elements of the country rock have been analysed semi-quantitatively, with informative accuracy. The bitumen was dissolved by a 1 : 1 benzol + ethanol mixture (J. RÓZSAVÖLGYI 1969, J. RÓZSAVÖLGYI—Cs. SAJGÓ 1971). Emission spectrographic data were obtained by a quartz-spectrograph Q—24.

A total of 55 samples were analysed originating from localities in the Szendrő, Uppony, Bükk, Mecsek, Sopron and Transdanubian Central Mountains. Because of the modest number of samples no conclusion or generalization based on perfect statistical parameters could be obtained. The following trends could be recognized:

1. The bitumen samples contained a total of 7 trace elements, Zn, Cu, Ni, Mn, Ag, Cr, and Hg, of which zinc, copper and, probably, also nickel were present in the majority of the samples (Figs 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7). Comparing the trace element concentrations of bitumen with the concentration pattern of elements in quantities lower than $5 \cdot 10^{-2}$ weight percent in the dry substance of marine organisms (WEDEPOHL, K. H. 1967) generally an enrichment is found in the bitumen (Table I). It is remarkable that wo biophile vanadium and molybden could be detected from any of the bitumen samples. Literature data seem to confirm the suggestion that most of the trace elements of bitumen are of non-physiological origin, but due to post-despositional, physical or chemical adsorption.

2. The ratio of the average trace element concentrations in the bitumen and the corresponding rock type, i.e. the enrichment factor, is usually higher than 1. In other words, the quantity of some trace elements in the organic part of the rock is much higher than in the anorganic one (Table II, Fig. 8).

3. Grouping the samples by chronological order the average, amount of zinc was the highest in bitumens of all geological ages under consideration. It is followed by copper and nickel. Remarkably enough, the average content of nickel in older, Devonian and Carboniferous, formations is higher by an order of magnitude than it is in younger, Permian and Triassic, extracts (Table IV, Fig. 9).

4. The relationship between the trace element concentrations of bitumen and the distribution of its paraffinic-aromatic-resinous compounds seems to be so loose that the highest concentration occurs in the Devonian and Triassic bitumens richest in resinous fraction (J. RÓZSAVÖLGYI 1969 and J. RÓZSAVÖLGYI—Cs. SAJGÓ 1971) (Fig. 10).

5. Whenever a sedimentary environment a sediment or a rock have been affected by extra-sedimentary processes (e.g. magmatism), it is indicated by the trace element concentration of bitumen. The prominent concentration peak of copper in the bitumen of the Triassic formations of the Bükk mountains is attributed to submarine, basic volcanism (Table V).