

A KOMLÓI FEKETEKÖSZÉN FELTÁRÁSA POLLENELEMZÉSI CÉLOK RA

Írta CSAJÁGHY GÁBOR és HUSZKA LAJOS

A Magyar Állami Földtani Intézetben a komlói kőszentelepek azonosítására megindított vizsgálatok során, a spóra- illetve pollenelemzés adatai statisztikus kiértékelésének szüksége merült fel. Mivel hazánkban ilyen vizsgálatokat feketekőszénre nem végeztek, megfelelő feltérési módszer és kellő tapasztalat nem volt. Az Intézet kémiai laboratóriumára hárult az a feladat, hogy a külföldi, főleg barnakőszénre kidolgozott feltérési módszereket a komlói kokszosítható liáskkori kőszénre kipróbálja és amennyiben ez nem járna kellő eredménnyel, a megfelelő eljárást kidolgozza.

A feltérás célja a spórának és polleneknek, a kőszén e valóságos mikro-kövéleteinek a kőszénelegyrészek közül való kiszabadítása. Az egyes spóra- és pollenhéjaknak ui. annyira jellemző alakja, szerkezete és díszítése van, hogy ezen az alapon nemcsak nemük szerint, hanem sokszor faj szerint is meghatározhatók. E meghatározások statisztikai értékeléséből viszont a hajdani lúp és környékének növényzetére, éghajlatára, korára, sőt kedvező esetben a keletkezett kőszentelep szintjére is következtetni lehet (2—91). Éppen ez a körülmény ad a spóra- és pollenelemzéseknek nagy gyakorlati jelentőséget.

A feltérás elvi alapja a következő (2—90): a szénülés redukciós folyamat, amely alatt az anyag oxigéntartalma folyton csökken. Ha a szénülés előrehaladása közben elvesztett oxigént sikerül valamilyen módon az anyagba visszajuttatni, akkor az újra a tőzeghez válik hasonlónvá, és belőle a humuszanyagok kioldhatók. Tehát ha oxidációval egybekötött savas macerálással megbontjuk a huminiteket és oxiniteket, a keletkezett oxidációs termékeket pedig rendszerint lúgos kioldással eltávolítjuk, akkor a jóval ellenállóbb spóra- és pollenhéjak kiszabadulnak, és a mikroszkópos vizsgálatra alkalmassá válnak.

Az erős oxidálószerrek azonban nemcsak a huminiteket és oxiniteket, hanem a bituminiteket, tehát a spóra- és pollenhéjakat is megtámadják. Az utóbbiak szabaddá tétele annál könnyebben sikerül, mennél kisebb a szénülés foka, mert kémiai viselkedés szempontjából annál nagyobb a különbség a huminitek és a spóra-, illetve pollenhéj anyaga között.

Előrehaladott szénülési állapotban az egyes kőszénelegyrészek széntartalmában gazdagabbá válnak, kémiai összetételükben közelednek egymáshoz, ezért a feltáráshoz használt vegyszerekkel szemben mindinkább hasonlóan viselkednek. Ez viszont a feltárási gyakorlati kivitele szempontjából azt jelenti, hogy mire a szénülés folyamata alatt különben is erősen igénybevett spóra- és pollenhéjakat sikerül kiszabadítani, azok annyira szétrepedeznek és oxidálódnak, hogy biztos felismerésük többé nem lehetséges. Ez a magyarázata annak, hogy miért találunk olyan kevés használható módszert az irodalomban a feketekőszének feltáráására.

A komlóli feketekőszénekre kipróbált feltárási módszerek lényegében mind az előbbieken ismertetett elven alapulnak, a fő különbség köztük főleg a használt oxidálószerben van. Így pl. ERDTMANN (1—493) NaClO_3 -tal végzi az oxidálást, majd a centrifugálás után ecetsavanhidriddel és tömény kénsavval fejezi be a hidrolízist. Az eredetileg tőzegre szánt eljárás KREMP szerint barnakőszénre is jól használható. THIERGART (4—3, 4) 60%-os salétromsavat használ 1:1 hígításban az oxidációra. Kb. 24 óra múlva, amikor már a széndarabkák üvegbottal könnyen szétnyomhatók, az oldatot 1 l-re hígítja anélkül, hogy előzőleg a savat eltávolítaná. Ily módon igen enyhe lefolyású utóoxidáció érhető el, amely a pollenhéjakat megkíméli, mialatt a huminiték teljesen feloldódnak. 24 óra múlva az oldatot dekantálja, és 7%-os káliulúggal végzett semlegesítés és azonnali centrifugálás után tiszta vízzel addig mossa, amíg az üledék feletti oldat teljesen ki nem tisztul.

Igen érdekes ZETZSCHE (1—495) feltárási módszere. STACH szerint ez a legjobban kidolgozott eljárás. Ennek is az az alapja, hogy a huminiték könnyebben oxidálhatók, mint a bituminitek (spórák, pollenek). Az összes oldószerek közül a salétromsav távolítja el legjobban a huminitéket, és pedig annál könnyebben, minél töményebb a sav. A tömény sav azonban már erősen megtámadja a spórákat és polleneket is. Ezen ZETZSCHE úgy segített, hogy a salétromsavas kezelés előtt elemi bróm hozzáadásával brómozza a bituminiteket. A brómozott termék sokkal jobban ellenáll a salétromsav hatásának, mint a brómozatlan, a huminiték azonban bróm jelenlétében is könnyen kioldódnak. Hevítésre vagy alkáliákkal történő utólagos kezelésre nincsen szükség, sőt az utóbbi egyenesen káros, mivel az alkáliák HBr-lehasadás közben rendszerint teljesen tönkreteszik a spórákat. A feltárási széles nyílású üvegcappal és beköszörült üvegdugóval ellátott választótölcsérben történik. A feltárási befejezése után az anyagot jéni üvegszűrőn szűrjük, és füstölő salétromsavval addig mossuk, amíg a szüredék már nem színeződik. A salétromsavat kb. 250 ml vízzel mossuk ki a készítményből.

A POTONIE—WILLRATH—WOLFF-féle eljárásoknál (1—497) csupán salétromsavat használunk a feltáráshoz. A módszer lényege, hogy egy előkísérlettel megállapítjuk a feltáráshoz legalkalmasabb savkoncentrációt. Ez a következőképpen történik: kb. 1 g légszáraz szénre tömény salétromsavat öntünk, és megfigyeljük a reakciót. Ha azonnal erőteljes felhabzást és nitrozus gőzök fejlődését észleljük, addig hígítjuk a reakciókeveréket

vízzel, amíg ezek a jelenségek meg nem szűnnek. Néhány óra elteltével megvizsgáljuk, hogy az anyag eléggé oxidálódott-e. Evégből kevés anyagot téve egy tárgylemezre egy csepp káliumhidroxidot adunk hozzá, és mikroszkóp alatt megfigyeljük, hogy látható-e pollen vagy kutikula. Ezután a szükséghez képest tovább folytatjuk az oxidálást, az ellenőrző vizsgálatot 2—3 óránként megismételve.

Az oxidálási idő a szénülési foktól függően változik. Fiatal, lágy barnaköszeneknél 2—3 óra is elegendő lehet, azonban előrehaladottabb szénülés esetén az oxidáció 14 napig tarthat. Ez a módszer legnagyobb hátránya. Ha az oxidálás befejeződött, n. KOH-ot adunk az anyaghoz, s az oxidált huminiték feloldása céljából $\frac{1}{4}$ —1 óra hosszat állni hagyjuk. Centrifugálás és mosás után glicerinzselatinba felvéve történik az anyag mikroszkópos vizsgálata.

A SCHULTZE-féle macerációs eljárásnál (1—491) az oxidálószer káliumklorát és tömény salétromsav keveréke. Az oldat töménységének a kezelendő szén oxidációval szemben tanúsított ellenállásához kell igazodnia. Fiatalabb barnaköszeneknél a reakció túlságosan heves, ezért a macerálás nem elég lassú és a spórák is elromcsolódnak. Ilyen esetekben az oldatot hígítani kell. Ellenkezőleg, ha különösen erélyes behatást akarunk, elérni, száraz káliumklorátot keverünk össze a vizsgálandó szén porával, és ezt öntjük le tömény salétromsavval. Fülke alatt kell dolgozni, mert a reakciókeverék könnyen explodál, azonkívül a keletkezett nitrózus gázok igen megterhelik a levegőt. Az igen ellenálló mintáknál a salétromsavat újjal kell pótolni, s ha még így sem támadja meg elég erősen az anyagot, akkor tömény kénsavval főzzük, vagy előzetesen szárazon hevítjük, ügyelve arra, hogy közben a szén fel ne fűvődjék, vagy oda ne süljön.

Amikor a széndarabkák világosbarnává válnak, a folyamatot megszakítjuk, és azonnal megkezdjük a minta vizsgálatát, mert ebben az állapotban az anyag gyorsan tovább bomlik, és a vizsgálatra alkalmatlanná válik. Hátránya még az eljárásnak az is, hogy a savgőzök megtámadják a mikroszkóp fémalkatrészeit. A sav letompítása vízzel végzett hígítással nem előnyös, mivel legtöbbször humuszanyagok válnak ki és befedik a vizsgálati anyagot. Lehetséges oly módon is eljárni, hogy a macerálás befejezése után ammóniumhidroxiddal vagy alkáli-lúgokkal oldjuk ki a humuszanyagokat. Ennek hátránya, hogy a lúgos kezelés a spórák és pollenek finom szerkezetének egy részét tönkretetheti, és ezáltal megnehezíti felismerésüket.

A feltárással legkimerítőbben a főleg WALTZ I. Z. munkája nyomán készült, magyar fordításban megkapott *szovjet dokumentáció* (3) foglalkozik. Részletesen ismerteti a feltárás elvét, a feltáráshoz általában használt oxidálószereket, a közben lezajló folyamatot, az ezt követő lúgos kezelést, a szükséges óvintézkedéseket, a sikertelen macerálás ismertetőjeleit, a melegítés hatását a macerálásra, végül a későbbi vizsgálatok vagy összehasonlítás céljára alkalmas tartós készítmények előállításának és azok dokumentálásának módját.

Ugyanez a szovjet dokumentáció írja le az *Össz-szövetségi Földtani*

Intézet (3) ősnövénytani laboratóriumának macerálási módszerét is. Ez a módszer is inkább a kisebb mértékben szénült, lazább mezo- és kainozoikumi barnaköszenek feltárására alkalmas. Lényege röviden a következő: **5—10 g** finom porrátört szénmintát 1 l-es forróvízzel telt edénybe teszünk és néhány percig állni hagyjuk, majd 10—20 ml tömény salétromsavat adva hozzá, addig forraljuk, amíg a spórák ki nem szabadulnak. Forralás közben állandóan ellenőrizzük a feltárás előrehaladását. A feltárás befejezése után a poharat hideg vízzel pereméig feltöltjük és ülepedni hagyjuk. Leülepedés után az oldat tisztáját óvatosan dekantáljuk, és újra feltöltve a dekantálást még kétszer megismételjük. Ezután addig adunk az anyaghoz nátriumhidroxid-oldatot, míg annak színe sárgásbarna nem lesz. 15—20 perces állás után a poharat vízzel feltöltve 1—2 napig félretesszük a huminiték minél tökéletesebb kioldása céljából. Dekantálással mossuk és THOULET-féle folyadékkal centrifugálva különítjük el a spórákat a meddő résztől.

A ZETZSCHE-féle eljárás kivételével valamennyi fentiekben ismertetett módszert kipróbáltuk a komlói köszenekre és szenes palára. A ZETZSCHE-féle eljárást azért nem próbáltuk ki, mivel a tervezett többezer feltárássra a brómfogyasztás miatt túlságosan drága lett volna.

Első feladatként a komlói agyagos köszén, az ún. «égő pala» feltárását kaptuk. Azonban a kipróbált módszerek egyikével sem sikerült megfelelő számú spórát, illetve pollent elkülönítenünk a vizsgálati anyagból. Aránylag legjobb eredményt a szovjet dokumentáció alapján végrehajtott kísérleteinkkel kaptunk, de még ezekkel sem sikerült a statisztikai kiértékelhetőség alsó határát elérnünk. A szovjet dokumentáció meg is említi, hogy a spóráknak a kokszolható és sovány köszenekből, valamint az antracitból történő kiválasztására egyelőre nincsen megállapított módszer.

E nehézségek miatt az ismertetett irodalomra támaszkodva megkíséreltünk új eljárást kidolgozni a komlói agyagos köszén feltárására. Elgondolásunk az volt, hogy azért nem sikerült a használt erős savakkal és oxidálószerrel kellő számú pollent kiszabadítani, mivel a vizsgálati minta agyagos elegyrészei megvédik a szénrészecskéket a vegyszerek behatásától. Az agyagos elegyrészek között esetleg jelenlevő, savval megbontható szilikátok nem könnyítik meg a feltárást, mint azt első pillanatban gondolni lehetne; ellenkezőleg: megnehezítik, mivel a belőlük keletkezett kovasav-gél helyben marad, és ez is beburkolja és védi a szénrészecskéket a további behatástól. Tehát először a szilikátos kötőanyagot kell fellazítani, és a belőle keletkezett kovasav-gélt eltávolítani, hogy az alkalmazott oxidálószer zavartalanul kifejthessék hatásukat.

Az összes ásványi sav közül a hidrogénfluorid támadja meg legkönnyebben a szilikátokat, s ezenkívül megvan az az előnye is, hogy a kovasavval illékony szilíciumtetrafluoridot képez, amely enyhe melegítéssel könnyen eltávolítható a rendszerből. Kézenfekvő volt, hogy ezzel a savval kísérjük meg a szilikátok fellazítását. Az elgondolás helyességét a végrehajtott kísérletek teljesen igazolták.

Az eljárás leírása. Kb. 10—12 g agyagos szenet megtörünk

és 0,5 mm nyílású szitán átszítalunk. A lehullott részt 0,1 mm-es szitán újra átszítaljuk. Az utóbbin áthullott finom port eldobjuk, mivel ez ép pollent aligha tartalmaz. A 0,1 mm nyílású szitán fennmaradt anyagból 1—2 g-ot platina- vagy ólomtálba bemérve, 15 ml tömény HF-ot és 2—5 csepp tömény kénsavat adunk hozzá. A szilikátok megbontása és a kóvasav jórészének eltávolítása céljából a tálat kb. 20—25 percig vízfürdön melegítjük. Ezután a HF lekötése végett 100 ml hidegen telített bórsavoldatot adunk hozzá, és az egészet átvisszük egy 1 l-es hengerpohárba. A poharat teletöltjük vízzel, és az anyag leülepedése után a folyadék tisztáját leszívátjuk. A feltöltést, ülepitést és leszívátást még 3—4-szer megismételjük.

Az utolsó leszívátás után 1 g KClO_3 -ot és 20 ml 30%-os HNO_3 -at adunk az anyaghoz, és vízfürdön 1—1,5 óra hosszat melegítjük. Ha a feltárás nem sürgős, jobb megtartású polleneket kapunk, ha a KClO_3 és HNO_3 hozzáadása után az anyagot melegítés nélkül 4 óra hosszat félretesszük. 4 órai oxidálás után a poharat feltöltjük vízzel, és ülepités után az oldat tisztáját leszívátjuk. Ezt a műveletet még 3—4-szer megismételjük. Az utolsó leszívátás után az oxidált huminiték feloldása céljából 40 ml kálium- vagy nátriumhidroxidot öntünk az anyagra, és 15 percig állni hagyjuk. Az oldat csakhamar fekete színű lesz, és az anyag legnagyobb része feloldódik. Ekkor a poharat feltöltjük vízzel, és kb. 30—40 perces ülepités után leszívátjuk. Ezt a műveletet addig ismételjük, míg az üledék feletti folyadék teljesen színtelen nem lesz. Ezután a vizsgálatot zavaró nagyobb, fel nem tárodott darabok elválasztása céljából az anyagot 0,1 mm-es szitán átmoszuk. A szitán áthulló részt centrifugacsőbe öntjük, és 2000 fordulatszám mellett 10 percig centrifugáljuk. A leülepedett polleneket és spórakat vagy glicerín-zselatinba vagy vízüvegbe felvéve készítjük elő a vizsgálatához.

Az irodalomban talált eljárások nemcsak az agyagos köszén, hanem a tiszta komlói köszén esetében sem adtak megfelelő eredményeket. Ezért az utóbbiak feltárására is új módszert kellett kidolgoznunk. Az előbbi eljáráshoz hasonlóan elgondolásunk az volt, hogy valamilyen savval történő előkezeléssel tesszük az oxidálószernek számára hozzáférhetővé az anyagot. Erre a célra a tömény kénsav bizonyult legmegfelelőbbnek. Kísérleteink azt mutatták, hogy ha kénsavas előkezelés nélkül alkalmaztuk az oxidálószerket (KClO_3 , HNO_3), a kiszabadított pollenek száma nem érte el a kiértékelhetőség alsó határát, azonkívül a feltárás befejezése után, még tökéletes semlegesítés esetében is, utólagos oxidáció következtében a spórák és pollenek legnagyobb része tönkrement. Több olyan mintát találtunk, amely kénsavas előkezelés nélkül pollenek és spórák szempontjából teljesen meddőnek bizonyult, míg kénsavas előkezeléssel nagyszámú spórát és pollent lehetett kiszabadítani belőle. Oxidálásra nem tisztán salétromsavat, hanem salétromsav és káliumklorát keverékét használtuk; az utóbbiból felszabaduló klór ui. klórozza a bituminiteket, miáltal azok a brómozott termékekhez hasonlóan az oxidációval szemben ellenállóbbakká válnak.

Az eljárás leírása. A jól átlagolt mintából 10—20 g-ot megtörünk, és 0,5 mm-es lyukbőségű szitán átszítalunk. Az áthullott részt 0,1 mm-es szitán újra átszítalva megszabadítjuk a finom szénportól, amely ép polleneket már nemigen tartalmaz. A szitán maradt részből 1—3 g-ot bemérünk egy 1 l-es hengerpohárba, és 40 ml tömény kénsav adva hozzá 20 percig állni hagyjuk. Ezután a poharat *óvatosan* feltöltjük vízzel, és kb. félórai ülepités után a folyadék tisztáját leszivatjuk. A vízzel való feltöltést igen óvatosan kell végezni, mert a tömény kénsav a vízzel hevesen reagál, könnyen kifreccsenhet, és balesetet okozhat. A feltöltést, ülepitést és leszivatást még 3—4-szer megismételjük.

Az utolsó leszivatás után 1—2 g KClO_3 -ot és 30—40 ml 30%-os HNO_3 -at adunk az anyaghoz, és állni hagyjuk, míg az üledék felett levő HNO_3 színe narancssárga nem lesz. Ha addig hagyjuk állni, amíg a folyadék színe barnává vagy sötétbarnává nem válik, akkor ugyan több spórát kapunk, de azoknak finom szerkezete erősen elroncsolódik. Egyes esetekben előfordulhat, hogy a narancssárga szín elérésekor az anyag még nem oxidálódott kellőképpen. Ilyenkor a feltárást megismételve, addig folytatjuk az oxidációt, amíg az anyagból 2—3 óránként kivett kis részlet-próbák lúgban fel nem oldódnak.

Sürgős munka esetében a feltárást idejét vízfürdön történő melegítéssel jelentékenyen megrövidíthetjük, és az anyag természetétől függően 1—3 órás oxidálási idő alatt is jó eredményt érhetünk el. Amikor az oxidálás folyamán elértük a narancssárga színt, az edényt feltöltjük vízzel, és 30 perces ülepités után leszivatjuk. Ezt a műveletet még 3—4-szer megismételjük. Az utolsó leszivatás után 40 ml 4%-os kálium-, nátrium- vagy ammóniumhidroxidot öntünk az anyagra, és 15—20 percig állni hagyjuk. Helyesen végrehajtott oxidáció esetében a huminitek az említett lúgokban sötétbarna színnel feloldódnak. Ezután az edényt vízzel feltöltjük, és 1 órás ülepités után az üledék feletti folyadékot leszivatjuk. Ezt a műveletet addig ismételjük, míg az üledék feletti folyadék teljesen színtelen nem lesz. Ezután az anyagot az esetleg fel nem oldódott nagyobb darabok eltávolítása céljából 0,1 mm-es nyílású szitán átmoszuk. A szitán átmosott részt lecentrifugáljuk, a felette levő folyadékot leöntjük, és 1—1,5 ml vízüvegbe vagy egyéb módon felvéve készítjük elő a mikroszkópos vizsgálathoz.

A fentiekben ismertetett eljárással sikerült olyan preparátumokat készíteni, amelyeknek 1 cseppjében közel 1000 spórát, illetve pollent lehetett megszámolni.

IRODALOM

1. FREUND, H.: Handbuch der Mikroskopie in der Technik. B. II. T. 1. Frankfurt, 1952.
2. SZÁDECZKY-KARDOSS E.: Szénközvetan. Bpest, 1952.
3. *Szovjet dokumentáció.* (Kézirat.)
4. THIERGART, F.: Die Mikropaläontologie als Pollenanalyse im Dienst der Braunkohlenforschung. Sch. a. d. Gebiet d. Brennstoffgeol. H. 13. Verlag Ferd. Euche. Stuttgart, 1940.

AUFSCHLUSS DER SCHWARZKOHLE VON KOMLÓ ZUM ZWECKE DER POLLENANALYSE

VON GÁBOR CSAJÁGHY UND LAJOS HUSZKA

Die Sporen, bzw. die Pollenkörner, diese «Mikrofossilien» der Kohlenflöze haben vom Gesichtspunkte der Identifizierung der Kohlenflöze eine grosse praktische Bedeutung. In der Literatur werden insbesondere Verfahren zum pollenanalytischen Aufschluss jüngerer Braunkohlen angeführt. Diese Verfahren waren aber zum pollenanalytischen Aufschluss der liassischen Steinkohlen von Komló nicht geeignet, da die gewinnbare Pollenzahl die untere Grenze der Bewertungsmöglichkeit nicht erreicht. Demzufolge war es notwendig, für den pollenanalytischen Aufschluss der tonigen Steinkohle (sogenannten «Brandschiefers») und der Backkohle ein neues Verfahren auszuarbeiten.

Das Prinzip des Aufschlusses der tonigen Steinkohle besteht darin, dass das Material zuerst mit HF behandelt wird und dessen Überschuss mit Borsäure gebunden. Nach seiner Extraktion wird die Oxydation mit einer $\text{HNO}_3 + \text{KClO}_3$ -Lösung durchgeführt. Der Fluorwasserstoff zersetzt die Silikate und ermöglicht die oxydierende Wirkung der Reagenten. Nach der Oxydation werden die Huminite durch Natron- oder Kalilauge extrahiert. Nach Auswaschen der Lauge wird das Material durch ein Sieb von 0,1 mm Dichte gewaschen und der Durchgang zentrifugiert. Die Präparate zur mikroskopischen Untersuchung wurden aus der abgesetzten Fraktion mittels Aufnahme in Glyzeringelatine oder Wasserglas hergestellt.

Zum Aufschluss der Brandkohle werden 1–3 g des staubfreien Materials bemessen und mit konzentrierter Schwefelsäure 20 Minuten lang kalt digeriert. Nach der Extraktion (Auffüllung mit Wasser, Abscheidung und Dekantation) der Schwefelsäure wird die Oxydation der Huminite mit $\text{HNO}_3 + \text{KClO}_3$ durchgeführt. Nach Entfernung des oxydierenden Säuregemisches folgt die alkalische (KOH oder NaOH) Lösung. Danach wird das Material durch ein Sieb von 0,1 mm Dichte gewaschen, der Durchgang nach dem Zentrifugieren in Wasserglas oder in eine andere Substanz aufgenommen und gelangt so zur Untersuchung. Mit diesem Verfahren kann ohne Schwierigkeiten ein Präparat hergestellt werden, dessen einziger Tropfen beinahe 1000 Sporen, bzw. Pollenkörner enthält.

