

BITUMEN I BITUMINOZNI ŠKRILJAVCI

Svrha je ovom članku donijeti konkretan prijedlog za klasifikaciju raznih bituminoznih tvari kako ih u prirodi nalazimo. Napominjem, da se namjerno ne obuhvaća materijal ugljenâ, jer se time cijela problematika klasifikacije donekle i pojednostavnjuje, dok bi se obuhvativši i ugljene došlo već u početku do previše kompliciranih stupnjevanja, vrsta i podvrsta. Prema tome ostaje, da se prikažu nafta i bituminozni škriljavci, odnosno ostaci nafte i bituminozne stijene.

Čitajući razne radove nalazimo nejedinstvenu determinaciju. Drugačije će stvar prikazati geolog, a drugačije kemičar. Tu često puta nastaje razmimoilaženje, pa i nesvjesno, pače i dobro namjerno zavodenje u zabludu. Geološka starost, geološki razvitak, geneza ili migracija — to je jedno, a kemijski sastav — to je drugo. U literaturi raznih struka naći ćemo ne rijetko razne izraze, koji u stvari imaju posve isto značenje, dok se događa i obratno: jedan izraz, a posve različiti pojmovi.

Osvrnut ćemo se kratko na porijeklo riječi asfalt i bitumen. Izraz asfalt izvodi se iz riječi staroga akadijskoga jezika: »asphaltu«. Ta se riječ preko Grčke i Italije proširila Evropom, ali je uvijek označavala vezivo. Izraz bitumen ima svoje porijeklo u sanskritu, gdje se može naći izraz »jatu«, a označuje smolu, naročito crnogoričnog drveća. Latinska je riječ: »pixtumens« a jasno je, da odavle do bitumena nije dalek put, no i ta riječ označuje vezivo. Zanimljivo je da je i njemačka riječ »Kitt« iz istog izvora.

Kada bi htjeli neku tvar odrediti kao bitumen treba dati barem slijedeće karakteristike:

- a) porijeklo
- b) fizikalna svojstva
- c) topljivost u organskim otapalima
- d) kemijski sastav.

Dođuše, kadkada je veoma teško odrediti sve pojedine karakteristike, ali se može barem toliko, da se odredi grupa u koju neki primjerak spada ili eventualno barem uže područje više istovrsnih grupa. U slijedećem pregledu izneseni su najvažniji elementi i karakteristike potrebni za određivanje nekog bituminoznog materijala. (cit. pod 1).

PORIJEKLO:

<i>prirodno</i>	{	mineralno biljno životinjsko
<i>pirogeno</i>	{	frakcijskom destilacijom destruktivnom destilacijom krekovanjem (švelovanjem) ispuhivanjem sa zrakom (oksidacija)

FIZIČKA SVOJSTVA:

<i>boja tvari</i>	{	svijetla (mliječno žuta ili smeđa) tamna (crna)
<i>tvrdća</i>	{	tekuća viskozna polukruta kruta
<i>lom</i>	{	lećast iverast
<i>sjaj</i>	{	voštan smolast
<i>miris</i>	{	petrolejski (kao zemho ulje) katranski
<i>hlapljivost</i>	{	hlapiva nehlapiva
<i>rasteljivost</i> (duktilnost)	{	rastezljivost (teško rastezljiv) nerastezljiv
<i>topljivost</i>	{	organski sastojci su topivi u organskim otapalima — u ugljen disulfidu (CS ₂) čisti ugljikovodici (spojevi koji sadrže vaju samo C i H) oksidirane sastojine (spojevi koji uz C i H sadržavaju još O) kristalni parafini (koji kristaliziraju na niskim temperaturama) mineralne tvari (anorganski dio)

KEMIJSKI SASTAV:

Već na samom terenu moći će geolog ili rudar riješiti mnogo toga. Vjerojatno će skoro uvijek moći već na terenu riješiti pitanje geneze (biljno ili životinjsko). Sva navedena fizička svojstva, pa i topivost, mogu se riješiti na samom nalazištu dok se jedino kemijski sastav normalno mora riješavati u laboratoriju. U takvom slučaju, a kod bitumena je to redovita pojava, kemijska je ocjena od presudne važnosti, pa je potrebno, da geolog ili rudar najtješnje surađuje s kemi-

čarom, ili pako mora sam savladati, svu potrebnu tehniku rada, da bi u svakom slučaju mogao ispravno ocjeniti pojedini uzorak. Dođuše s malo vježbe postigne se toliko iskustvo, da se kasnije ne mora čekati na izjavu kemičara, a da se dađe ocjena i stavi na pravo mjesto. Kod toga se valja ograditi na uži rajon, kao na pr. Dalmacija, jer se na tom području javljaju isti predstavnici bitumena uvijek u manje više istom ili sličnom, habitusu, dok su sasvim različiti od onih u Srbiji.

Da se vratimo prije iznesenoj tabeli. Prema njoj bi se mogla postaviti ovakova podjela:

Bitumen:

Tim pojmom označujemo prirodne tvari različite boje, tvrdoće i hlapljivosti, sastavljene osnovno iz ugljikovodika bez kisikovih spojeva, kadkada s malo pepela. Organska je tvar *rastezljiva* i u širokim granicama topiva u karbon disulfidu. Daje u vodi netopive produkte: sulfonacije.

Ovim su pojmom obuhvaćena zemna ulja, prirodni asfalti, prirodni mineralni voskovi i asfaltiti (gilsonit i grahamit).

Pirobitumen:

Kao pirobituminoznu označujemo onu tvar, koja nastaje posredovanjem i utjecajem topline, ili se opet u svojim sastojcima tako preobrazu, da topivošću i ostalim fizičkim svojstvima sliči bitumenu. (Pirobitumen, je opći izraz za prirodne organske tvari tamne boje, relativno tvrde i nehlapive, a sastavljene iz ugljikovodika sa ili bez kisikovih spojeva). Mineralni dio nije bitan, organski su dijelovi *netopivi i nerastezljivi* u CS_2 .

Ovom definicijom obuhvaćene su asfaltne pirobituminozne tvari (elaterit, vurecilit, albertit i impsonit), kao i *neasfalti pirobituminozni* materijali (smeđi bituminozni ugljeni, antracitni ugljeni i njihovi odgovarajući škriljavci).

Mineralni voskovi:

To je izraz primijenjen na vrstu bitumena kao i na neke pirogene tvari, različite boje, viskozne do krute konsistencije, karakterističnog sjaja, malo hlapljive. Sadržu ugljikovodike no bez spojeva s kisikom. Glavni je sastojak kristalni parafin. Organska tvar je vrlo *malo rastezljiva, a posve topiva* u CS_2 . Tu grupu sačinjavaju: ozokerit, piro-pisit i parafin iz raznih nafti i katrana.

Asfalti:

Ovaj se izraz odnosi na vrste bitumena, a isto tako i na izvjesne pirogene tvari *tamne* boje razne tvrdoće, skoro nehlapljive, sastavljene poglavito iz ugljikovodika, supstancijalno iz tvari bez spojeva s kisikom, s malo ili ništa parafina. Anorganske tvari mogu biti primiješane manje ili više, no nisu bitne. Organska je tvar *rastezljiva i topiva* u CS_2 .

U ovu grupu spadaju prirodni i pirogenozni asfalti. Prirodni asfalti mogu sadržavati inkludiranih anorganskih tvari u manjem ili većem postotku. To su uglavnom pijesci, pješčenjaci, vapnenci, gline, škriljavci i t. d.

Pirogenozni asfalti.

To su ostaci dobiveni iza destilacije ili propuhivanja nafte ili naftениh ostataka kod povišene temperature.

Asfaltiti.

To su vrste tamno obojenih bitumina, relativno tvrdih i ne mrljivih krutina, sastavljenih uglavnom iz ugljikovodika bez spojeva s kisikom, ali i bez kristalnog parafina. Kadkada imaju i nešto primiješane mineralne tvari. Organska je tvar *teško rasteljiva, ali posve topiva u CS₂*. To su: gilsonit i grahamit.

Asfaltni pirobitumen.

To je vrsta bitumena, pirobitumena, tamne boje, tvrd je i nehlapljiv, sastavljen iz ugljikovodika, *bez kisikovih spojeva*, kadkada pomiješan s mineralnim tvarima. Organski je dio *nerasteljiv i netopiv u CS₂*.

Ovom su definicijom obuhvaćeni: elaterit, vucilit, albertit, impsonit i *asfaltni pirobituminozni škriljavci*.

Neasfaltni pirobitumen:

To je tvrda i nehlapljiva vrsta pirobitumena tamne boje, sastavljena iz ugljikovodika, ali *sadrži kisikovih spojeva*. Imaju mineralnih sastavina. *Organski je dio nerasteljiv i netopiv u karbonidisulfidu*.

Ovamo spadaju uz razne vrste ugljena i *neasfaltni pirobituminozni škriljavci*.

Prikazanom raspodjelom bila bi obuhvaćena sva bitumina, osim onih koji predstavljaju razne katrane i smole, što potječu iz ugljena ili drveta, a dobivaju se tek kao ostaci destilacije osnovnih katrana.

Asfalt se nikako ne može promatrati odvojeno od nafte. Porijeklo asfalta je u nafti i asfalt je ostatak nafte. Ostatak, gdje su laganiji sastojci ishlapili, a teži sastojci se ev. još dalje usmolili. Time bi se jednostavnije imao izreći proces kondenzacije i onako visokomolekularnih spojeva u asfaltu. Taj proces kondenzacije može ići tako i toliko daleko, da takav asfalt postaje na kraju, i netopiv u CS₂, pa u tom slučaju i mijenja mjesto u klasifikaciji i prelazi u pirobitumina.

U Evropi je uveden izraz i »bituminozan kamen«, a označuje većinom vapnenac impregniran asfaltom, koji odolijeva visokim temperaturama (500° C), ne postaje kod toga sipak i ne drobi se. (Takvih vapnenaca, bilo finozrnatih ili krupnozrnatih imade kod nas u području Dalmacije vrlo mnogo).

Kako je već spomenuto, kada je proces kondenzacije prirodnog asfalta toliko napredovao, da je njegova organska tvar postala u CS₂ netopiva, onda on prelazi u pirobitumine. Organska tvar ne samo da više nije duktilna, već nije ni topiva. Da li je porijeklo u nafti ili nije? Na to pitanje može dati konkretan odgovor još jedino kemijska analiza elemenata iz kojih je dotična tvar sastavljena. Ako nema kisikovih spojeva onda je naftenog porijekla, dok se u protivnom slučaju radi o škriljancima.

Razdioba je učinjena na bitumen i pirobitumen, jer je tim načinom izvršena i osnovna podjela na dvije velike grupe, a to znači, kako je već rečeno: da je:

- a) bitumen — prirodna organska tvar, bez kisikovih spojeva, koja je posve topiva u ugljen disulfidu.
- b) pirobitumen — organska tvar, koja posredno djelovanjem topline prelazi u topivo stanje, normalno nerasteljiva i netopiva u CS_2 .

Nailazimo i na izraz »asfaltna pirobitumina«, pa je eventualno potrebno dati malo podrobnije obrazloženje. Asfaltna pirobitumina su prirodne tvari, sastavljene iz ugljikovodika, a okarakterizirane svojom nerasteljivošću i nemaju spojeva s kisikom. Poriijeklo im je nafteno. Grupirane su u 5 vrsta: elaterit, wurcilit, albertit, imponit i asfaltni pirobituminozni škriljavci. Prva četiri su skoro bez mineralnih primjesa (do 10⁰/_o). Dogodi se da u takvom materijalu prevladava mineralni dio, pa se u tom slučaju onda govori o asfaltnim pirobituminoznim škriljancima, a većinom onda i imaju škriljavi habitus. Osnovne razlike sastoje se u crtu, specifičnoj težini i C-fiksu, kako je prikazano u slijedećem pregledu:

vrsta	crta	spec. tež. kod 77° F	C-fix u %
elaterit	svijetlo smeđ	0,90—1,05	2—5
wurcilit	" "	1,05—1,07	2—25
albertit	smeđ do crn	1,07—1,10	25—50
imponit	crn	1,10—1,25	50—90

Sva su četiri varieteta nastala iz nafte metamorfozom. Vjerojatno je imponit finalni stadij transformacije. Promatrajući porast specifične težine i nagli porast C-fix-a može se bez daljnega zaključiti, da je s progresom transformacije povećan i opći postotak ugljika, zapravo, da se je smanjio sadržaj vodika, a to smanjenje imade za direktnu posljedicu povećanje C—fix-a kod pokusa kokovanja.

Za bolje razjašnjenje navodi se primjer albertita iz Kanade u državi Alberta. Bilo je žučljivih diskusija o tom, da li to nije možda ugljen, dok se konačno ipak nije uspjelo izvršiti identifikaciju. Misli se, da se i radi o tako zv. »uljnim škriljancima«. Nastala je zabuna radi mišljenja, da su okolišni škriljavci, koji obiluju fosilnim ostacima riba, indikacija za tvrdnju, da je porijeklo albertita i njegovih asociiranih škriljavaca životinjske.

ANALIZA:

boja	crna
homogenost	jednolična
lom	ljušturast do zvjezdast
sjaj	jasan
crta	smeđ do crn
specifična težina (77° C)	1,075—1,091
tvrdoća po Mohsu	2

tvrdća penetrometrom (77°F)	0
rastezljivost	nerastezljiv (raspada se prije taljenja)
fiksni ugljik (C-fix)	25—50%
topivo u CS ₂	2—10%
organske netopive tvari	85—98%
mineralne tvari	0,1—0,2%
topivo u piridinu	25—35%
topivo u 88%-nom benzinu	0,5—2%

elementarni sastav:

ELEMENAT	I.	IE	III.	IV.	V.
ugljik	83,44	85,40	85,53	86,31	97,25%/ ^{av}
vodik	10,08	9,20	13,20	3,96	9,62%/ ^{av}
sumpor	0,44	?	1,20	?	—
dušik	—	3,10	0,42	2,90	1,75%/ ^{av}
kisik	—	2,22	—	1,97	—
neodređeno	6,04	0,12	—	0,10	1,21%/ ^{av}

Zar nije upadljiv veoma niski sadržaj kisika kojeg često uopće i nema?

Zaustavili smo se kod pirobotuminoznih škrljavaca. Ako čitamo stariju literaturu, onda je za jedan te isti pojam uvedeno mnogo imena, kao na pr.: uljni škrljavci, uljni glinci, uljni kamen, pa kamen smrdljivac i t. d.

Svaki je istraživač novom varietetu i novom nalazištu dao i novo ime. No isti je slučaj skoro još i danas u najnovijoj literaturi.

Pod imenom pirobotuminozni škrljavci ili škrljci razumjevaju se škrljavci iz kojih se tvori ulje, dobiva ulje tek u preradi, a oni bituminozni škrljavci u kojima je ulje sadržano kao takovo nisu pirobotuminozni. Dakle radi se o mineralnim škrljavcima sa sadržajem i organske tvari, koja se pod utjecajem topline kemijski razlaže i daje destilate slične rijetkom katranu. To je zapravo destruktivna destilacija.

Baš kod pirobotuminoznih škrljavaca moramo biti veoma oprezni, jer se vrlo često griješi i vrlo rado ih se zamjenjuje s jedne strane sa ugljenima, a s druge strane s bitumenima kao na pr. s asfaltnim pirobotuminoznim škrljavcima.

Pirobotuminozne škrljavce možemo razdijeliti na:

- 1) asfaltne pirobotuminozne škrljavce u kojima su asfaltna pirobotumina (elaterit, vircilit, albertit i impsonit) pomiješana u škrljavcima sa mineralom.
- 2) neasfaltne pirobotuminozne škrljavce u kojima su neasfaltna pirobotumina (canel-ugljen, bituminozni ugljen) pomiješana sa škrljavcima.

Ove se dvije osnovne grupe mogu razlikovati prema:

- 1) *nalazištu* t. j. ako u blizini nalazišta imade asfaltnog bitumena, to je onda i indikacija na asfaltni pirobotuminozni škrljavac. Ista metodika vrijedi i za neasfaltne pirobotuminozne škrljavce.

- 2) *fosilima* — ako se naime nađe samo biljnih fosila, onda je najvjerojatnije, da indikacija pokazuje asfaltne pirobituminozne škrljavce. Nasuprot tome, ako su nađeni fosilni ostaci životinjskog porijekla (riba ili moluska) vjerojatno je, da je to asfaltni pirobituminozni škrljavac.
- 3) *djelovanje topline na topivost*. Zagrijavani u zatvorenoj retorti od 300—400° C asfaltni pirobituminozni škrljavci se depolimeriziraju i dobiva se veći postotak u sumporougljiku (CS₂) topive tvari, dok protivno od toga neasfaltni pirobituminozni škrljavci ostaju u tom pogledu nepromijenjeni.
- 4) *postotku C-fixa i kisika*, a računajući na čistu organsku tvar. Ova dva kriterija daju najjasniju podlogu za razlikovanje ovih dviju vrsta škrljavaca kako se vidi iz priložene tabele.

MATERIJAL	C-fix u postocima	kisik čiste org. tvari
<i>ASFALJNI pirobituminozni škrljavci</i>		
vurcilitni škrljavci	2—10%	ispod 2%
albertitni škrljavci	5—25%	" 3%
<i>NEASFALJNI pirobituminozni škrljavci</i>		
canel-ugljeni škrljavac	5—20%	5—10%
smeđe-ugljeni škrljavac	15—30%	15—28%
bituminozni ugljeni škrljavac	25—50%	3—18%

Uobičajeno je, da se kao bituminozni škrljavci uzima onaj materijal, koji sadrži iznad 33% mineralne tvari. Mineralna tvar može biti veoma različitog sastava: glina (dakle silikatne osnove), lapori, vapnenci, pa dolomiti, a naravno i svi mogući prijelazi. Organsku je tvar veoma teško definirati, pa je skupnim imenom nazivaju: kerogen ili petrologen. Pokatkada nađemo i na izraz — kerogenski škrljavac. Da li je to točno? Jedino onda, ako se kani unaprijed reći, da se radi o tvari, koja ima svoj početak u nafti. Recimo na pr: da se radi o uslojenom bituminoznom materijalu, kojeg se sva organska tvar dađe rastopiti u CS₂. To naravno nije kerogenski materijal, jer taj imade najvjerojatnije svoj početak u nafti. No može biti da je organska tvar takvog škrljavca netopiva u CS₂, a da joj je početak ipak u nafti (elaterit ili drugi). To se može doznati putem elementarne analize — ima li ili nema kisika. Najbolje bi bilo, da se najprije utvrdi radi li se o pirobituminoznom škrljavcu, pa onda dalje da li je asfaltičan ili neasfaltičan. Sve polako i postupno u definiranju i zaokružavanju karakteristike do krajnjih mogućih granica. Potrebno je kod toga ponovno naglasiti, da je u takovom slučaju uska saradnja između geologa i kemičara preduslov za uspješno rješenje. Da je tome tako evo primjera: iz izvještaja naših starijih geologa, pa i u najnovijim izvještajima⁷⁾ miješaju se katkada pojmovi. Uzima se pirobituminozni neasfaltni škrljavac za ugljen. Kadkada se kod najpomnijeg rada i uz najbolju volju stvaraju zablude. Neasfaltni pirobitu-

minozni škrljavac se može pojaviti u blizini, pa i u neposrednoj blizini ugljena. Može se dapače i u samom istom sloju neasfaltnog pirobituminoznog škrljavca naći sićušni proslojak, pa i malo veća leća ugljena. Kako ih raspoznati? To je već i samim okom lako moguće na osnovu sjaja na prelomu. Pirobituminozan neasfaltični škrljavac imađe uvijek na prelomu mastan sjaj, dok tome nasuprot smeđi ugljeni imaju skoro staklast. Takav je slučaj u Aleksincu u Srbiji i u Sinju u Dalmaciji. Naročito se to jasno vidi u slučaju Aleksinca, gdje imađe škrljavca, koji se nalazi između dva sloja ugljena. Debljina sloja iznosi i do 50 cm, a označen je od tamošnjih rudara kao »Gaskohle« (plinski ugljen). Ipak to nije ugljen, već je to čisti i pravi neasfaltni pirobituminozni škrljavac. Na prelomu se vidi tamnosmeđi sjaj škrljavca, a tu i tamo se u toj mutnoj ploči nađe i čisti staklasto sjajni proslojak ugljena. Autor je u tom smislu pregledao i škrljavce iz Miranovca i tamo našao istu pojavu. Tamo se nalme škrljavac nalazi također u neposrednoj blizini ugljena. Drugačije je u Sinju (Ruda). Ugljena u masi nema, ali ga nalazimo kako je poznato u veoma tankim lećama u masi neasfaltnog pirobituminoznog škrljavca.

Osim ove sasvim vizuelne razlike postoje i načini jednostavnog kemijskog određivanja. Bituminozni se škrljavci razlikuju od ugljena i posvemašnjom odsutnošću huminskih tvari. Lužinama (natrijeva lužina ili soda u otopini) nedaju nikakvih huminskih ekstrakata, ako se radi o škrljavcu. Ekstrakti ugljena daju tamno smeđu boju, a u slučaju ispitivanja uzoraka iz Sinja i Aleksinca nisu dobiveni takovi efekti. Ovakovo se jednostavno ispitivanje može provesti na terenu. Drugačije je sa ispitivanjima u laboratoriju. Švelovanjem se dobije katran, a ako u njemu imađe mnogo fenola, onda se vjerojatno radi o ugljenu, jer katrani pirobituminoznih škrljavaca imaju rijetko kada više od 10% fenola.

Do sada je kao otapalo za razlikovanje i ocjenjivanje bio naveden CS₂ — karbon disulfid, a nisu uzeta u obzir druga otapala. Za orijentacioni rad je CS₂ dovoljan, jer je veoma jako otapalo. Drugačije stoji, ako se točnije radi u laboratoriju. Po metodi C. Richardsona³⁾ može se prirodne asfalte podijeliti na: petrolene, maltene, asfaltene, karbene i nebitumen. Ta se metoda osniva na različnoj topljivosti pojedinih organskih sastojaka bitumena u raznim organskim kiselinama. Ispitivanja mogu ići i dalje, da se dobiju osapunjive tvari bitumena, pa neutralni asfalti sastojci, asfaltogene kiseline, netopivi asfalti i konačno ostatak. Taj dugotrajni put je kadkada veoma važan u određivanju srodnosti pojedinih nalazišta. Moguće bi to kadkada bilo i jedino ispravno pomagalo kod stvaranja slike o genezi. U svakom slučaju prilike kakove su kod nas u Hrvatskoj, a naročito u Dalmaciji, gdje se od nafte pa asfalta, asfaltita, asfaltnih i neasfaltnih pirobituminoznih škrljavaca i ugljena nalazi sve, vrlo često jedno uz drugo, traže očtu klasifikaciju pojedinih varijeteta.

LITERATURA

1. H. ABRAHAM: Asphalts and allied substances, New-York 1948.
2. UHLMANN: Enzyklopaedie der technischen Chemie, 1932.
3. RAUD: Die Entwicklung der estlandischen Brennschieferindustrie, Tartu 1936.
4. ZEIDLER: Neue Wege zur Verwendung von Oelschiefern, Reval, 1933.
5. KOŽEVNIKOV: Goručije slanci, Tartu 1947.
6. MUELLER-GRAF: Technologie der Brennstoffe, Wien 1945.
7. LUKOOVIĆ: Ugljeni glinci i bituminozne stene u Jugoslaviji, Beograd 1945. (rukopis).
8. J. FISCHER: Untersuchung von Asphalt und Pechgemengen, Halle 1932.

ZUSAMMENFASSUNG:

Petrunić Aleksandar:

BITUMINA UND BITUMENSCHIEFER

Auf Grund der neuesten Literaturangaben wird eine weitgehende Einteilung der Bitumina dargestellt. Kohlen und Kohlenbitumina sind einfachkeitshalber nicht inbegriffen. Die Bezeichnung wie zum Beispiel: Oelschiefer, Brennschiefer und. dgl. sind als falsch bezeichnet, wohl sind alle Uebergänge vom Erdölbitumen zum Erdölbitumenschiefer, wie auch Pyrobitumina in Allen ihren Variationen erläutert. Da die pyrobituminösen Schiefen öfters mit Kohlen, mit welchen sie sich manchmal in enger Nachbarschaft befinden, verwechselt werden, wurde an Hand einfacher physikalischen und chemischen Methoden die Unterscheidungsmöglichkeit gezeigt. Diese ist umso wichtiger, da besonders in Serbien und noch mehr in Dalmatien verschiedene Bitumina manchmal gemeinsam mit Kohlen zu treffen sind und nur eine strenge Einteilung der verschiedenen Lagerstätten nach guter und in allen Richtungen ausreichenden Prüfung genaue Klassifikation sichern kann.