

A téma kutatási eredményeinek publikálása, kidolgozása még nem fejeződött be. A csatolt irodalomjegyzékben szereplő közlemények nagyobb része konferencia-kiadványokban jelent meg. A kutatás eredményei beépülése folyamatban van egy akadémiai doktori dolgozatba, melyet jövőre kívánok benyújtani. Továbbá egy dolgozatot még az idén, egy másikat 2007 első felében fogok benyújtani (70-80%-os ill. 50%-os elkészültségi állapotban vannak). A fentiek alapján kérem, hogy a kutatás eredményeinek bírálatára az említett munkák elkészülte után 2007 őszén kerüljön sor. A következőkben a rövid összefoglalóknak megfelelő sorrendben ismertetem a kutatás önálló részeinek eredményeit.

i) Pliocén lignitek szénhidrogénképző sajátságait vizsgáltuk. 40 mintát vizsgáltunk az ország különböző részeiről, itt most egy területre vonatkozó eredményekről számolok be.

Délkelet-alföldifúrásokból Rock-Eval vizsgálatok alapján 20 mintát választottunk mikroszkópos szénközöttani vizsgálatra, majd 12 mintát pirolízis-gázkromatográfiás mérésekhez. A vizsgálat célkitűzése: a minták geokémiai jellemzése és a szerves petrográfiai eredmények összevetése a pirolízis vizsgálatok eredményeivel, hogy a szénhidrogén-potenciáljukat összetetten jellemezhesük.

A méréseket kerogén-koncentrátumokon végeztük. A pirogramok összehasonlítása után a következő vegyületek relatív eloszlásait határoztuk meg: n-alk-1-ének és n-alkánok, izoprenoid szénhidrogének, alkil-benzolok, alkil-fenolok és szerves kénvegyületek: tiofének.

A vizsgált mintákat a következő csoportokba osztottuk (i/I táblázat):

i)I. táblázat. **12 kiválasztott szenes minta szerves-geokémiai alapparamétereit és csoport-átlagai**

minta	TOC*	kerogén*	HI*	H/C**	N/C**	S/C**	S _{org} **	T _{max} (°C)	R _o (%)
A-3	37.98	67.4	241	0.82	0.036	0.006	1.01	418	0.53
A-10	24.1	62	128	0.79	0.033	0.005	0.76	405	0.5
A-9	30.55	59.8	198	0.79	0.029	0.012	2.02	395	0.42
A átlag	30.88	63.07	189.00	0.80	0.033	0.008	1.26	406	0.48
B-10	3.78	6.4	86	0.83	0.042	0.007	1.08	430	0.47
B-37	10.64	17.9	293	0.9	0.039	0.005	0.77	425	0.44
B-29	7.54	13	95	0.79	0.037	0.010	1.69	418	0.49
B-30	14.22	30.1	238	0.91	0.033	0.015	2.41	416	0.4
B-39	7.22	12.3	215	0.86	0.034	0.012	1.97	433	0.32
B átlag	8.68	15.94	185.40	0.86	0.037	0.010	1.58	424	0.42
C-17	3.02	4.9	78	0.79	0.052	0.010	1.64	422	0.4
C-18	2.31	4.3	119	0.86	0.042	0.007	1	428	0.3
C-19	5.38	9.4	203	0.88	0.044	0.014	2.31	435	0.38
C-40	2.93	4.7	187	0.93	0.038	0.011	1.82	436	0.4
C átlag	3.41	5.83	146.75	0.87	0.044	0.011	1.69	430	0.37

TOC %: összes szerves szén, kerogén %, HI: hidrogén index, * teljes mintára vonatkoztatott %, H/C, N/C, S/C atomi elemarányok, S_{org}: szerves kén%, ** kerogénre vonatkozó adatok

A csoport: három „szenes szerves anyagban” (TOC-ben és kerogénben) gazdag minta, jellemzőjük fenolokban, alkil-benzolokban és gázalkotókban való gazdagságuk illetve összes szénhidrogénben, olajalkotókban és alifásokban való relatív szegénységük alapján

B csoport: öt minta, jellemzőjük, hogy relatíve szegényebbek fenolokban, alkil-benzolokban és gázalkotókban, mint az első csoport tagjai, és gazdagabbak olajalkotókban, összes szénhidrogénekben és alifásokban, mint az első csoport tagjai;

C csoport: négy minta: olajalkotókban, alifásokban, norprisztánban és priszt-1-énben relatíve szegények, fenolokban és alkilbenzolokban közepesen gazdagok és paraffinalkotókban és összes izoprenoidokban gazdagabbak az előző két csoporthoz hasonlítva. Az N/C atomi hányados és S_{org}-tartalom alapján különülnek el a C csoport mintái a másik kettőtől. A HI és H/C ellentmondásosak, amit a késői diagenézis állapotában még megőrzött prekursor különbségek okozhatják, ezt a T_{max} és R_o értékek is mutatják.

i)II. táblázat: **12 kiválasztott minta pirolízis eredményeinek összefoglalása és a csoport-átlagai**

minta	¹ C ₂ - C ₅ %	¹ C ₆ - C ₁₄ %	² n-C ₂ - C ₃₀ %	² BTEX%	² fenolok%	² egyéb%	³ oktén%	³ (m+p)- xilolok	³ fenol%
A-3	65	26	38.4	5.4	22.7	33.4	3	17	80
A-10	63	27	34.6	5.1	24.7	35.7	3	15	82
A-9	66	22	35.5	4.8	23.7	36	2	18	80
A átlag	64.7	25.0	36.2	5.1	23.7	35.0	2.7	16.7	80.7
B-10	54	26	41.6	4.5	14.9	39.1	6	21	73
B-37	51	35	39.3	3.8	15.4	41.5	7	20	73
B-29	50	34	37	4.8	17.5	40.7	6	18	75
B-30	55	33	46.8	4.7	19.6	28.9	5	19	76
B-39	52	33	41.7	3.7	14.5	40.2	8	21	73
B átlag	52.4	32.2	41.3	4.3	16.4	38.1	6.4	19.8	74.0
C-17	55	31	42.4	4.6	12.7	40.3	8	23	69
C-18	55	32	43	4.4	12.6	40	8	23	68
C-19	49	36	40.3	4	10.8	44.9	11	27	62
C-40	52	37	44.6	4.5	10.4	40.5	13	26	61
C átlag	52.8	34.0	42.6	4.4	11.6	41.4	10.0	24.8	65.0

¹:C₂-C₅ % és C₆-C₁₄ % n-alk-1-ének és n-alkánok relatív tartalma a C₂-C₃₀ n-alk-1-ének és n-alkánok összesített tartalmára vonatkoztatva a pirolizátumok on-line gáz kromatogramjai alapján; ²: a C₂-C₃₀ % n-alk-1-ének és n-alkánok relatív tartalma, BTEX %: összesített relatív benzol, toluol, etil-benzol és (m+p+o)-xilol-tartalom; fenolok %: a fenol, metil-fenolok és dimetil-fenolok összesített relatív mennyisége; egyéb %: a maradék vegyületek összesített mennyisége a pirolizátumok on-line gáz kromatogramjai alapján; ³: oktén %, (m+p)-xilolok és fenol % normalizált tartalma %; a pirolizátumok on-line gáz kromatogramjai alapján.

A vizsgált minták döntő részben magasabb rendű növényi anyagokból keletkeztek, a III. típusú kerogént képviselik, amely első sorban vitrintből áll. A szerves anyagukhoz azonban kisebb részt alacsonyabb rendű vízi növények is hozzájárultak. Ez a hozzájárulás a 2. csoport mintáiban a legjelentősebb.

A vizsgált minták mind gázképző típusúak. A gázképző típusú minták rendelkeznek kisebb kőolajképző potenciállal is. A második csoportba osztott minták kőolaj-potenciálja általában nagyobb, mint az első csoport tagjaié, de a második csoporton belül is vannak eltérések.

i)III. táblázat: **12 kiválasztott szén minta fáciesjelző mutatói és a csoportok átlagai**

minta	Al7-9 /Ar6-8	okt/xil	mtiof/tol	öPr/ ö17	norPr/öPr	pr-I/pr-II
A-3	0.6	0.18	0.46	1.12	0.46	2.92
A-10	0.53	0.2	0.27	0.79	0.36	3.29
A-9	0.37	0.11	0.2	0.97	0.64	2.52
A átlag	0.5	0.16	0.31	0.96	0.49	2.91
B-10	0.66	0.28	0.32	1.53	0.3	0.86
B-37	1.03	0.35	0.23	0.79	0.61	2.73
B-29	0.82	0.33	0.16	0.95	0.56	3.29
B-30	0.82	0.26	0.24	0.92	0.78	2.8
B-39	1.12	0.38	0.25	0.72	0.65	3.18
B átlag	0.89	0.32	0.24	0.98	0.58	2.57
C-17	0.8	0.35	0.29	0.83	0.52	3.18
C-18	0.95	0.35	0.28	0.74	0.57	2.86
C-19	1.12	0.41	0.14	0.79	0.55	3.75
C-40	1.28	0.52	0.27	0.48	0.77	3.18
C átlag	1.04	0.41	0.25	0.71	0.60	3.24

Al7-9/Ar6-8:(hept-1-én + n-heptán + okt-1-én + n-oktán + non-1-én + n-nonán) / [benzol + toluol + (m+p)-xilolok]; okt/xil: okt-1-én/(m+p)-xilolok; mtiof/tol: 2-metiltiofén/toluol; öPr/ö17: "összes prisztán" (prisztán + priszt-1-én + priszt-2-én) / (heptadek-1-én + n-heptadekán); norPr/öPr: norprisztán/"összes prisztán"; pr-I/pr-II: priszt-1-én / priszt-2-én

A mikroszkópos vizsgálatok alapján az első csoport tagjai sekély lápi körülmények között rakódtak le. A nagyobb alacsonyabb rendű vízi növényi hozzájárulást mutató második csoport tagjai pedig a mély- vagy mélyülő-lápi viszonyok között halmozódtak fel.

Részletesebb szénhidrogén genetikai jellemzéshez a minták több lépcsős termolízisével jutottunk, az illó termékek és maradvány kerogénjeik pirolízis termékei tanulmányozása segítségével bemutattuk két minta esetében a termékek változását a katagenezis különböző szintjein [i)II és i)III táblázatok].

Összegezve a pirolízis gázkromatográfia és az MSSV (microscale sealed vessel: mikroléptékű zárt rendszerű) szimuláció módszerével a különféle eredetű kőzetek szerves anyagai összehasonlíthatóak és a minták szénhidrogénképző potenciálja jellemezhető. A kapott eredmények összhangban voltak a szénközöttani vizsgálatok megállapításaival.

ii) A Királd melletti Mocsolyásbánya 2 közeli (~1,5km) szelvényét vizsgáltuk, melyek a nyugat borsodi II. miocén szén telepbe tartoznak. A minták szénhidrogén frakcióinak vizsgálata során egyes vegyületek hányadosai (köztük a simonellit/retén, amely a fillokladán > simonellit > retén egyszerűsített aromatisációs reakció sor „közbeeső”- és „végterméke”) nagyon eltérő érettségi állapotokat jelzett. A

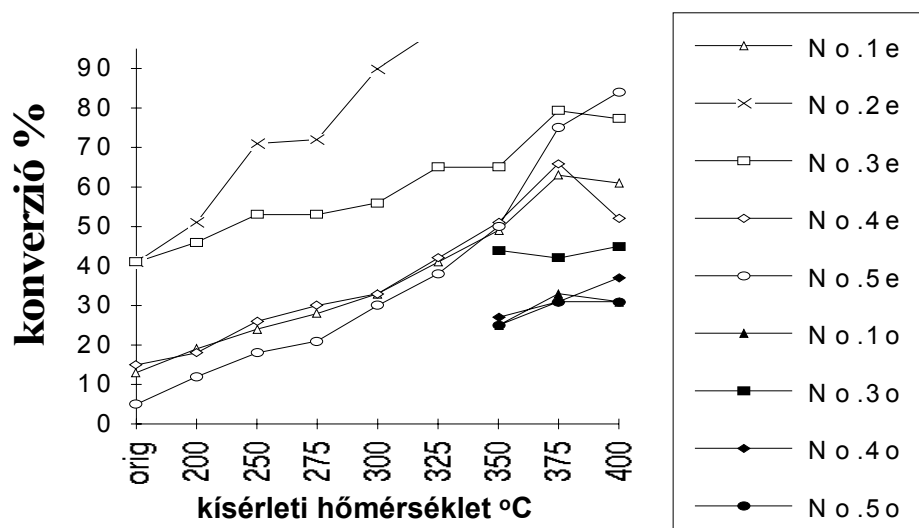
~20 millió éves barnaköszén telep 2,5-3,5 m széles középső pad a riolit fekére települt és tengeri turbiditek a fedők. Fekün kifejlődő alluviális üledékes kőzeteket, a közbe települt meddőket is vizsgáltuk 10 ill. 8 mintában a két mintavevő helyről (1 ill. 3). Az I. táblázat alapján látszik (TOC értékek), hogy 1/1-1/3 ill. 3/1 a fekéhez tartozik és 1/6 ill. 3/4 a közbetelepült meddőt képviselik. A minták legjellemzőbb szerves-geokémiai paramétereit az ii)I. táblázatban foglaltuk össze.

ii)I. táblázat. **Királd, Mocsolyásbánya két mintavételi helyéről vett minták jellemző adatai**

	¹ TOC	¹ bit	HI	C%	S%	H/C	C/N	C/S	S/N	K ₁	K ₂	K ₃	O	X	F	mT/T	Pr/17
1/1	0.5	2.6	118	30.5	20!	1.04	32	4!	17!	0.78	0.96	0.81	6.2	11.9	81.9	0.14	0.6
1/2	1.1	5.4	135	35.5	9.3!	1.02	37	10!	8.4!	0.72	0.59	0.82	4.1	12.6	83.3	0.18	1.2
1/3	0.7	n.d.	126	19.4	35!	1.08	32	15!	49!	0.68	0.74	0.79	8.3	13.8	77.9	0.16	0.8
1/4	22.1	2.1	96	62.7	4.5	0.87	37	37	2.2	0.20	0.24	0.81	1.7	7.8	90.5	0.18	7.0
1/5	55.4	5.4	111	60.6	3.2	0.92	48	50	2.1	0.20	0.27	0.74	0.9	7.4	91.7	0.24	2.5
1/6	3.6	14.3	124	58.7	2.1	0.90	42	83	1.2	0.23	0.33	0.70	2.1	9.3	88.6	0.17	1.1
1/7	48.3	1.5	89	55.7	2.3	0.92	40	67	1.4	0.19	0.23	0.82	2.0	12.1	85.9	0.22	2.5
1/8	50.7	2.2	132	56.2	4.2	0.94	48	37	3.0	0.24	0.31	0.77	1.2	9.8	89.0	0.39	6.0
1/9	49.7	1.9	117	66.9	5.5	0.83	42	33	2.9	0.24	0.29	0.84	2.1	11.3	86.6	0.35	2.5
1/10	30.8	42.2	172	66.7	5.6	0.90	56	33	4.1	0.34	0.44	0.77	1.0	8.0	91.0	0.44	1.3
3/1	0.8	2.1	137	14.9	33!	1.16	48	1.2!	86!	0.62	0.71	0.87	7.1	13.7	79.2	0.16	0.6
3/2	22.3	1.1	107	52.6	4.4	0.89	56	32	3.7	0.22	0.27	0.80	2.1	7.2	90.7	0.16	3.0
3/3	42.7	3.2	138	58.4	2.0	0.95	83	83	2.5	0.21	0.27	0.78	0.5	6.6	92.9	0.31	1.1
3/4	8.8	27.6	137	55.9	4.7!	0.94	100	31!	6.1!	0.23	0.30	0.79	0.8	8.6	90.6	0.23	3.5
3/5	37.5	1.7	99	65.0	6.2	0.85	56	32	4.3	0.22	0.26	0.82	2.1	11.2	86.7	0.30	4.0
3/6	37.2	4.9	164	62.2	5.7	0.92	67	32	4.8	0.23	0.28	0.81	1.4	2.2	96.4	0.32	5.0
3/7	31.6	2	169	62.5	6.4!	0.93	59	32!	4.9!	0.29	0.35	0.84	3.8	9.6	86.6	0.33	4.5
3/8	37.3	2.5	141	64.0	5.3	0.91	56	32	3.9	0.24	0.29	0.83	1.7	9.9	88.4	0.34	3.0

¹ adatok a teljes kőzetre, **bit**: 100xbitumen%/TOC; összes többi adat kerogénre vonatkozik; **H/C, C/N, C/S, S/N**: atomi arányok **K₁, K₂, K₃**: infravörös. abszorbancia hányadosok: A₂₉₂₂/A₁₇₀₈, A₂₉₂₂/A₁₆₀₅, A₁₇₀₈/A₁₆₀₅, sorrendben; **O, X, F** normalizált megoszlásai az okt-1-ének, m+p xiloloknak és fenolnak; a **mT/T** és **Pr/17** hányadosok a metil-tiofén/toluol és priszt-1-én/n-heptadékan a pirólízis-gázkromatogramok alapján; **!**: jelentős pirittartalom a kerogénben az infravörös spektrum alapján.

A szén minták prekursorai elsősorban Taxodiaceae-Cupressaceae fajok, melyek mocsárerődökben halmozódtak fel. A telített szénhidrogén frakcióik uralkodó vegyülete a 16∇(H)-fillokladán (17-96%), amelyből aromatiszáció során keletkezhet simonellit. A gyűrűs vegyületek fokozatos aromatiszálódása az érés során játszódik le. A simonellit retén átalakulást hőkezelési kísérletsorozat termékeiben (a mintából elillant és csapdázott „olajban” és a mintából a kezelés után extrahálható „bitumenben”) vizsgáltuk. Az 1/5-1/9 (No.1-No.5) mintákban vizsgáltuk a reakció hőmérséklet függését. A kis TOC tartalmú meddő mintából nem keletkezett vizsgálható mennyiségű olaj. Az „olajok” 350° C-on érték el a mérhető mennyiséget. A meddő és a rátelepülő szén mutatnak a másik három széntől nagyon eltérő konverziót a kiindulási állapotban (orig) is. A meddő kőzetben gyorsabban halad a reakció (valószínűleg mátrixhatás következtében), az No.3 mintában a kezdeti „előny” az No.1 és No.4 mintákkal szemben megmarad, csak az No.5 szén éri utol 350° és 375-400°C között az extraktumok esetében. Az „olajok” esetében azonban nem érik utol, bár csökken valamit a különbség: az olajok konverziója 350-400°C között az extraktumok 275-325°C közötti konverziójának felel meg. Az „olajok” kisebb „érettsége” a megfelelő extraktumokhoz viszonyítva a rövidebb tartózkodási idő és a kisebb katalitikus hatás következménye és az is zavaró, hogy a két vegyület forráspontja 375-400°C közéesik.



1. ábra. A simonellit konverziója reténné a hőkezelési hőmérséklet függvényében
 (No.1e: az No.1 minta extraktumában mért érték; No.1o: az No.1 minta „olajában”
 (az illó pirolizátumban) mért konverziós érték)

A hőkezelés igazolta azt a korábbi feltevést, hogy a reakciót jellemző ábrázolt konverziófok hőmérséklettel változik, tehát érettségi mutatóként való használata nem elhibázott. Ugyanakkor az is világos, hogy az No.1 és No.4 minták között elhelyezkedő No.2 és No.3 minták érettségének azonosnak kellene lennie a közre fogókéval. Tehát az érettségen kívül más tényezők is befolyásolják a konverziófok alakulását, azaz a mutató alkalmazása csak kiegészítő mutatók alkalmazása esetén indokolt. A legtöbb érettségi mutató fáciesfüggő: az izomerizáción-alapulóak a közetmátrixtól, az aromatizációsak a redox viszonyoktól függenek.

A 16 ∇ (H)-fillokladán relatív mennyisége különböző mértékben (~csökken) változik a mintákban.

Kétféle magyarázat is lehetséges a jelenségre: a profillokladán a diagenezis során többféle módon épült be a kerogén makromolekuláris szerkezetébe, vagy a heterogén közetmátrixok eltérő katalitikus hatása az egyes mintákban.

A ii)II táblázat adatai alapján a mintákban végbe ment szénhidrogén-képződést jellemezhetjük: a fitán/ n - $C_{18}H_{38}$ és a domináns n -alkán alapján is. A fitán/ n - $C_{18}H_{38}$ jelzi a korai képződés kezdetét (325°C, 300°C, 350°C, 350°C és 325-350°C a minták sorrendjében) és a $CPI_{29} = n-C_{29}/(n-C_{28}+n-C_{30})$ jelzi a képződés főzónájának küszöbértékeit (375-400°C, 275-300°C, 375°C, 375°C és 375-400°C, sorrendben).

A Rock-Eval adatok alapján a minták 350°C és 375°C között lépnek be az olajképződés zónájába és megközelítik, vagy elérik a gázképződés zónáját 400°C-nál (HI és S_2 adataik alapján).

ii)II táblázat. A hőkezelt minták és a nyert pirolizátum-extraktumok néhány jellemző adata

	No.1 minta					No.2 minta					No.3 minta					No.4 minta				No.5 minta					
	1*	2*	3*	4*	5*	1*	2*	3*	4*	5*	1*	2*	3*	4*	5*	1*	2*	3*	4*	5*	1*	2*	3*	4*	5*
orig.	55.4	3.0	2.9	0.2	2.6	3.6	0.5	5.8	0.9	2.2	48	0.7	0.3	0.1	58	51	1.1	0.5	0.1	n.v	50	0.9	4.2	0.3	4.7
°C	6*	7*	8*	9*	6*	7*	8*	9*	6*	7*	8*	9*	6*	7*	8*	9*	6*	7*	8*	9*	6*	7*	8*	9*	
orig	82.6	n.m.	5.76	C ₂₉	96.5	0.35	2.98	C ₂₉	16.6	0.33	5.99	C ₃₁	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	25.1	0.32	10.1	C ₂₉					
200	92.8	0.69	4.76	C ₃₃	21.6	0.79	1.57	C ₁₉	10.2	0.80	4.57	C ₃₁	53.9	0.83	4.33	C ₃₁	58.0	0.72	6.31	C ₂₉					
250	83.9	0.62	2.68	C ₃₃	21.3	0.75	1.41	C ₂₀	6.4	0.62	4.02	C ₃₁	42.0	0.63	3.76	C ₃₁	46.6	0.59	6.67	C ₃₁					
275	84.2	n.m.	3.40	C ₃₃	24.6	0.52	1.22	C ₂₉	7.3	0.47	2.71	C ₃₁	29.8	0.64	3.19	C ₃₁	36.2	0.64	3.11	C ₃₁					
300	85.3	0.79	2.60	C ₃₃	29.2	0.88	1.10	C ₂₇	5.2	0.29	1.83	C ₃₁	25.9	1.47	2.50	C ₃₁	35.2	0.77	1.81	C ₂₉					
325	78.1	0.89	1.95	C ₂₆	15.7	0.80	1.08	C ₂₆	6.3	0.69	1.43	C ₃₁	35.1	0.78	1.81	C ₃₃	30.6	0.80	1.52	C ₃₁					
350	51.4	0.79	1.81	C ₂₆	12.5	n.m.	1.07	C ₂₆	16.3	1.03	1.31	C ₂₅	20.6	1.10	1.48	C ₂₆	29.7	0.53	1.74	C ₂₆					
375	20.7	0.49	1.70	C ₂₆	2.5	0.73	1.04	C ₂₉	1.2	0.48	1.20	C ₂₅	7.5	0.62	1.35	C ₂₆	6.5	0.42	1.39	C ₂₆					
400	4.9	0.43	1.35	C ₂₆	4.6	0.83	1.18	C ₂₆	2.2	0.50	1.16	C ₂₆	3.7	0.59	1.28	C ₂₆	3.0	0.41	1.24	C ₂₅					

1*: TOC %; 2*: bitumen % a mintában; 3*: HC_{non-ar}/HC_{ar} bitumenben; 4*: ΣHC /ΣNSO bitumenben

5*: Σn-alkán % HC_{non-ar}-frakciók; 6*: 16α(H)-fillokladán; 7*: fitán/n-C₁₈H₃₈; 8*: n-C₂₉/(n-C₂₈+n-C₃₀);

9*: a domináns n-alkán; orig: kezeletlen minta, n.m.: nem mérhető; n.v.: nem vizsgált

Az észlelt érettségi anomália megértéséhez a ii)I táblázat tanulmányozása segíthet. A fekü mintákban kicsi a TOC, C/N, C/S, mT/T és Pr/17 mutatók értéke, viszonylag nagy a HI és pirittartalom és nagy a következő mutatók értéke: S%, S/N, K₁, K₂, X%, O%. A nem-aromás (~alifás) karakter és a nagy karboniltartalom a fekü kerogénekre jellemző. A szárazföldi magasabbrendű növényi hozzájárulás nagyon csekély a fekü mintákhoz (HI, H/C, C/N, Pr/17, K₁, OP%) és az S_{org} aránya az S_{tot}-hoz kicsi. A közbetelepült meddők viszonylag gazdagabbak bitumenben (bit./TOC) és szegényebbek S_{org}-ban (mT/T) és karboniltartalomban (K₂, K₃), mint a környezetük.

A két mintavételi hely összehasonlítása: a 3-as szénmintái gazdagabbak H-ben és S-ben (HI, H/C, S%) és szegényebbek N-ben (C/N, S/N), mint az 1-es helyen levők. Az Sorg/N hányados alapján kisebb a tengeri hatás (bak-víz) az 1-es helyen, mint a 3-as helyen (sós víz), ahol a HI, Sorg/N, S%, K₃, Pr/17 és pirittartalom a kerogénben mind erre utalnak. Az egy időben, másfél kilométer távolságban keletkezett minták lerakódási körülményei alapján a lópövek változását rekonstruálni tudtuk. A metiltiofén/toluol hányados segítségével a jellemezni lehetett a minták tengeri kapcsolatát, pontosabban tengervíz hozzájárulását a lópövhöz. A viszonylag nyugodt fejlődésű telepen belül a hasonló tőzegképződési folyamatok a sok hasonlóság mellett számos eltérést is mutattak, amit a részben eltérő tengeri hatással magyarázhatunk.

Az 5 kísérleti minta jellemzése: a nagyobb „érettséget” mutató minták adatai közül [ii)I táblázat] az S%, C/S, S/N, mT/T mutatóknak határozott különbséget a többitől. Mind a 4 adat kisebb kéntartalmukra utal, ez a teljes 18 mintára vonatkozóan is igaz, bár a 3/3 és 3/4 egy-egy adata hasonló értéket mutat. A kisebb kéntartalom edesebb vízre, oxidáltabb (~kevésbé redukív) lerakódási és korai diagenetikus viszonyokra utal. Ilyen körülmények között az áthalmozott szerves anyag aránya is megnövekszik, amely már előéletében is oxidálódhatott (oxidatív maceráció) és elveszthette kéntartalmát egy részét.

iii)

A barnakőszén mintákat különféle paleobotanikai együttesekből (pl. páfrányok, Taxodiaceae-Cupressaceae, Palmae, Cupuliferae, Myricaceae, Ericaceae és kevert típusok: a felsoroltakon kívül jellemzők még: Juglandaceae, Betulaceae, Anemia, Polypodiaceae, Osmunda, Carya, Engelhardtia stb.) vizsgáltunk válogatott szerves-geokémiai módszerekkel. Kutatásaink célja: kapcsolatot találni a taxonómiai üledékes földtani-geokémiai (felhalmozódási viszonyok~ lópöv) és pirolízissel jellemezhető kémiai jellemzők között. Több mint 100 db. szárazföldi növényi eredetű (III. típusú) szénminta szűrővizsgálatai után ~ 40 db. nagyjából kéntartalom dús (IIS ill. II/IIS típusú) szerves anyagot tartalmazó szenes mintát választottunk.

A pirolízis során a különféle minták (prekursor és lópöv alapján) nagyon különböző utakon degradálódnak (hasonlóan a természetes szénüléshez), azaz különböző hőmérsékleteken érhetik el a diagenézis és katagenézis különböző szintjeit. A termékek mennyiségében és összetételében is tükröződik az egyes kerogén makromolekuláinak az eltérő eredete és eltérő hőmérsékletfüggése. A

leggyakrabban használt pirolízis-technikák, a Rock-Eval és az inertgázos atmoszféros pirolízis (500°C, 5 óra) eredményei alapján négy csoportba osztottuk a mintákat [iii)I táblázat].

iii)I táblázat. **Szénminták csoportosítása pirolízis vizsgálataik alapján**

Csoport:	A	B	C	D
KEROGÉN				
HI (mg HC/g TOC)	<250	250-200	200-100	<100
S2/S3	6-18	4-12	1-10	1-4
Tmax (°C)	406	409	405	410
típus	II	II	II és III	III
PIROLIZÁTUM				
termék (mg/g TOC)	200-150	150-100	100-40	<40

A szenek a Dunántúli Középhegységből (6 középső eocén és 1 oligocén szénmezőből; paralikus környezet, szubtropikus klíma) és az Északi Középhegységből (középső miocén, 5 szénmezőből; nagyjából limnikus környezet, meleg-mérsékelt klíma) származnak. A mintákat nyíltvízi, mocsárerdő, szemterresztikus, eutróf láperdő és cserjés lápövekbe ill. sporomorfa-megtartás alapján: jó, közepes, gyenge, rossz és nagyon rossz; és biológiai (enzimatikus) aktivitás szerint: gyenge, közepes és erős csoportokba soroltuk. Az eredmények egy részét a iii)II táblázatban mutatjuk be.

iii)II táblázat. **Összefüggés a pirolízis és a palinológiai csoportok és sporomorfa-megtartás között**

Botanikai prekurzor	A csoport	B csoport	C csoport	D csoport
Cupuliferae	jó: 10; közepes: 2	gyenge: 2; rossz: 1	jó: 5; gyenge: 2; rossz: 2	rossz: 1
Palmae	-	jó: 2; közepes: 1	gyenge: 5; rossz: 1	-
Ercaceae- Myricaceae	-	jó: 2; közepes: 1	jó: 1; közepes: 1	-
Páfrány	-	jó: 1	jó: 1; gyenge: 1	-
Taxodiaceae- Cupressaceae	-	-	közepes: 3; gyenge: 4; rossz: 1	közepes: 1; gyenge: 3; rossz: 1
Vegyes palinológiai együttesek		gyenge: 1	közepes: 1; gyenge: 4; nagyon rossz: 1	
Uzadék fadarab, nyíltvízi láp		rossz: 2	gyenge: 2; rossz: 1 nagyon rossz: 1	
Minták száma	12	13	37	6

A csoportosítás botanikai jellegű, palinológiai alapon történt, és ezért csak nagyvonalakban tükrözi a szerves anyag eredetét (a spórák és pollenek mozgékonyabbak, mint a fás anyag, és a különböző fajok esetében nem azonos a megtartásuk). Az "A csoportba" csak Cupuliferae családba tartozó minták kerültek, de jelen vannak a többi csoportban is. Ennek két fontosabb magyarázata is van: i) a jó megtartásúak kerültek főleg a pirolizátum gazdag csoportba; ii) a minták eltérő érettsége [iii)III táblázat: R_o 0,29-0,45% tartomány]. Az összes többi palinológiai/lápövi csoport csak két pirolízis-csoportban fordul elő, és helyzetük összefügg a sporomorfa megtartással. *Taxodiaceae-Cupressaceae* családok képviselik a kis pirolizátum-tartalmú minták zömét. Érdekes összehasonlítani a palinológiai/lápövi csoportok kerogén atomi hányadosait: a *Cupuliferae* és a *Palmae* családok átlag

H/C hányadosai között nincs különbség (0,84); általában kicsi a különbség *H/C* hányadosok átlagai esetében: *Ericaceae* (0,81) *Myricaceae* (0,83) *Taxodiaceae-Cupressaceae* (0,82), *uszadék fa* (0,82). Ennek magyarázata részben a különböző érettségi állapotban, részben a palinológiailag nem mutatózó alkotókban (algák, baktériumok, stb.) van.

Az atomi hányadosok közül az *N/C*, *S_{org}/C* egyaránt fáciesjelzők. Az *S_{org}/C* elsősorban a lerakódási „salinity” fáciestől függ. A *Cupuliferae* (0,036), *Palmae* (0,030) *Ericaceae* (0,030) és *Myricaceae* (0,030) családok átlag *S_{org}/C* hányadosai egyaránt a kénben közepesen gazdag minták tartományába esnek, a három utóbbi között nincs különbség. A *Taxodiaceae-Cupressaceae* (0,020) és *Taxodiaceae-Cupressaceae – vegyes csoport* (0,013) mintái a kénben szegény minták közé esnek, ami mutatja, hogy a vizsgált miocén minták édesvízi környezetben halmozódtak fel, szemben a dunántúli eocén mintákkal, melyek tengeri kapcsolatot jeleznek.

iii) III táblázat. **Összefüggés a palinológiai együttesek és néhány geokémia paraméter között**

mintaszám	flóra	lápöv	¹ R _o %	¹ hamu%	² H/C	² N/C	² S _{org} /C	² F _{epir} %	³ O/C %
		szemiterresztikus							
12*	Cupuliferae	láp	0,379	15,83	0,84	0,015	0,036	0,62	0,31
		szemiterresztikus	0,29-		0,78-	0,011-	0,021-	0,05-	0,24-
12**	Cupuliferae	láp	0,45	6,6-44,4	0,92	0,021	0,055	1,57	0,37
		Cup.-							
		Jung.-							
1	Palm.	mocsárerdő	0,495	20,89	0,82	0,017	0,056	1,35	0,27
1	Palmae	mocsárerdő	0,444	13,52	0,83	0,019	0,020	0,90	0,37
3*	Palmae	eutróf láperdő	0,411	24,57	0,85	0,015	0,026	1,38	0,29
		szemiterresztikus							
2*	Palmae	láp	0,420	22,29	0,84	0,016	0,031	1,49	0,32
6*	Palmae	különféle	0,426	20,45	0,84	0,017	0,030	1,39	0,34
		különféle	0,36-		0,80-	0,013-	0,02-	0,16-	0,29-
6**	Palmae	különféle	0,48	8,5-40,9	0,87	0,02	0,043	2,59	0,43
1	Páfrány	mocsárerdő	0,405	24,24	0,76	0,023	0,019	1,01	0,26
		Páfrány-							
1	Palmae	páfránycserjés	0,438	28,87	0,85	0,020	0,030	0,94	0,33
		Páfrány-							
1	Palmae	eutróf láperdő	0,427	52,77	0,86	0,019	0,026	2,59	0,29
3*	Ericaceae	cserjés-láp	0,421	8,15	0,81	0,014	0,030	0,11	0,33
2*	Myricaceae	cserjés-láp	0,399	8,40	0,83	0,015	0,030	0,24	0,35
		Tax.-Cupr.							
5*	+vegyes	különféle	0,283	20,25	0,81	0,019	0,013	0,39	0,40
		Tax.-Cupr.	0,23-		0,79-	0,017-	0,004-	0,04-	0,31-
5**	+vegyes	különféle	0,35	8-48,6	0,81	0,022	0,026	0,82	0,43
5*	Tax.-Cupr.	mocsárerdő	0,325	25,75	0,82	0,019	0,020	0,80	0,37
		mocsárerdő	0,26-		0,79-	0,016-	0,015-	0,05-	0,30-
5**	Tax.-Cupr.	mocsárerdő	0,40	9,7-64,0	0,84	0,022	0,023	1,66	0,42
6*	uszadék fa	nyíltvízi	0,343	13,42	0,82	0,016	0,030	0,53	0,35
		nyíltvízi	0,25-		0,81-	0,011-	0,011-	0,04-	0,35-
6**	uszadék fa	nyíltvízi	0,38	6,5-22,4	0,85	0,018	0,048	1,07	0,43
43*	különféle	különféle	0,41	22,20	0,82	0,017	0,031	0,96	0,32
		különféle	0,23-		0,76-	0,011-	0,011-	0,04-	0,10-
43**	különféle	különféle	0,495	6,6-64,0	0,92	0,023	0,056	2,59	0,43

¹R_o% és ¹hamu% teljes mintán, ²H/C, ²N/C, ²S_{org}/C (atomi hányadosok) és ²F_{epir}% kerogén koncentráción mért adatok; ³O/C atomi hányados O-tartalma számított különbség, *-gal jelölt számok átlagokat jelölnek, **-gal jelölt számok az előfordulási tartományt jelölik

A kerogénekben mért pirittartalmat tükrözi az *Fepir%* (piritvas koncentráció, amely csak a kerogénhez szervesen kötődő, jól kristályosodott piritet képviseli, amit sem fizikailag, sem kémiaiilag nem sikerült eltávolítanunk), amely az *eutróf láperdei* pálmákban dúsult leginkább és a savanyú talajokon növekvő hangafélékben (*Ericaceae*) és viaszcsérjékben (*Myricaceae*) a legkevésbé. Az N/C atomi hányados átlagai az eocén szenekben *Cupuliferae* (0,015), *Palmae* (0,017) *Ericaceae* (0,014) és *Myricaceae* (0,015) családok átlag hányadosai kisebbek, mint a *Taxodiaceae-Cupressaceae* (0,019) és *Taxodiaceae-Cupressaceae* – vegyes csoport (0,019) miocén szenekben, melyek a fenyők (*Coniferae*) két rokon családját (mocsárciprusfélék-ciprusfélék) alkotják. A minták között a páfrányeredetűben és a részben páfrányeredetűekben a legnagyobb a hányados. A maximumnak az oka botanikai, a fenyőkben részben a kisebb érettségük is hozzájárulhatott ehhez.

Az O/C atomi hányados alakulásában nehéz a botanikai és az érettségből eredő hatásokat elkülöníteni. A legnagyobb pirolízishozamú kupacsosokban (*Cupuliferae*) a legkisebb az értéke és a *Taxodiaceae-Cupressaceae* szenekben a legnagyobb, melyek pirolízishozama a legkisebb.

A pirolízis vizsgálatok eredményeit kiegészítik az extraktum vizsgálatok eredményei (ezeket most itt nem tárgyaljuk), és az összegzés alapján az alábbi megállapításokat tehetjük: a palinológiaiailag jellemzett mintacsoportokhoz karakterisztikus pirolízis-termékek és extraktumok tartoznak. A meghatározott botanikai prekursorokon kívül az említett vegyület elegyeket befolyásolják: az eltérő érettségi szintek, lúpövi viszonyok (a lerakódási körülmények: elsődlegesen az oxidáció és a mikrobiológiai feldolgozottság mértéke; az eltérő szerves- és piritkén tartalom: a pirit és a szerves kén képződése során a szerves anyag jelentős része oxidálódik, így a mintákon belüli mennyiségi arányok is módosulhatnak, ill. minőségi változások is végbe mehetnek). A botanikai és lúpövi csoportok CH₄-potenciálját: a *Taxodiaceae-Cupressaceae* eredetűeké (fillokladán tart.) a legkisebb és a *Cupuliferae* eredetűeké a legnagyobb (*Palmae*, *Ericaceae* és *Myricaceae* minták köztesek);

iiii)

A iii) pont alatt tárgyalt barnakőszenek közül kiválasztottunk nyolcat szénhidrogén szolgáltató képességeik részletes vizsgálatára. A Rock-Eval és pirolízis-gázkromatográfiás vizsgálatokon kívül a szénminták és a belőlük nyert kerogének termikus bontása során a diagenézis és a katagenézis folyamatait laboratóriumi körülmények között szimuláltuk (inert gázáramban: 200-500°C, 10 min. -5 h és mikroléptékű zárt rendszerű pirolizátorban: 300-530°C, 2 min- 24 h nyert termékeket off-line ill. on-line vizsgáltuk). A hőkezelés következtében csökkent szerves anyagtartalmú és minőségileg is megváltozott maradék szerves anyagot pirolízis gázkromatográfiásan és Rock-Eval-lal tovább vizsgáltuk.

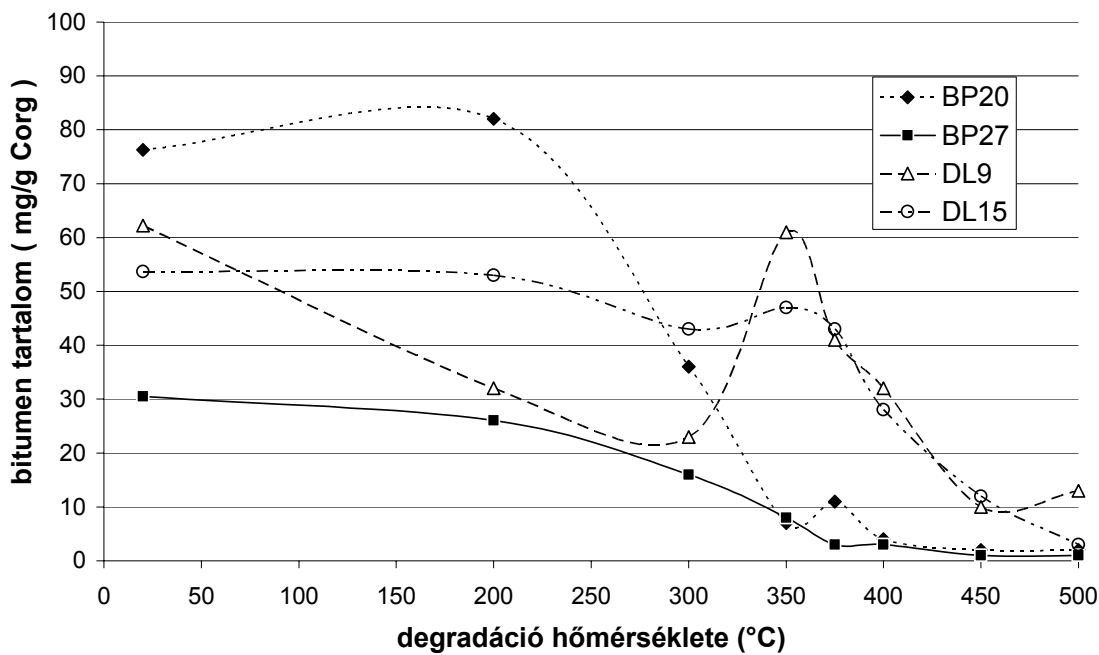
A szenek közül hatnak a mikrolitotípus összetételét a iii)I. táblázatban adjuk meg.

iii)I. táblázat Hőkezelésre kiválasztott szenek mikrolitotípusai

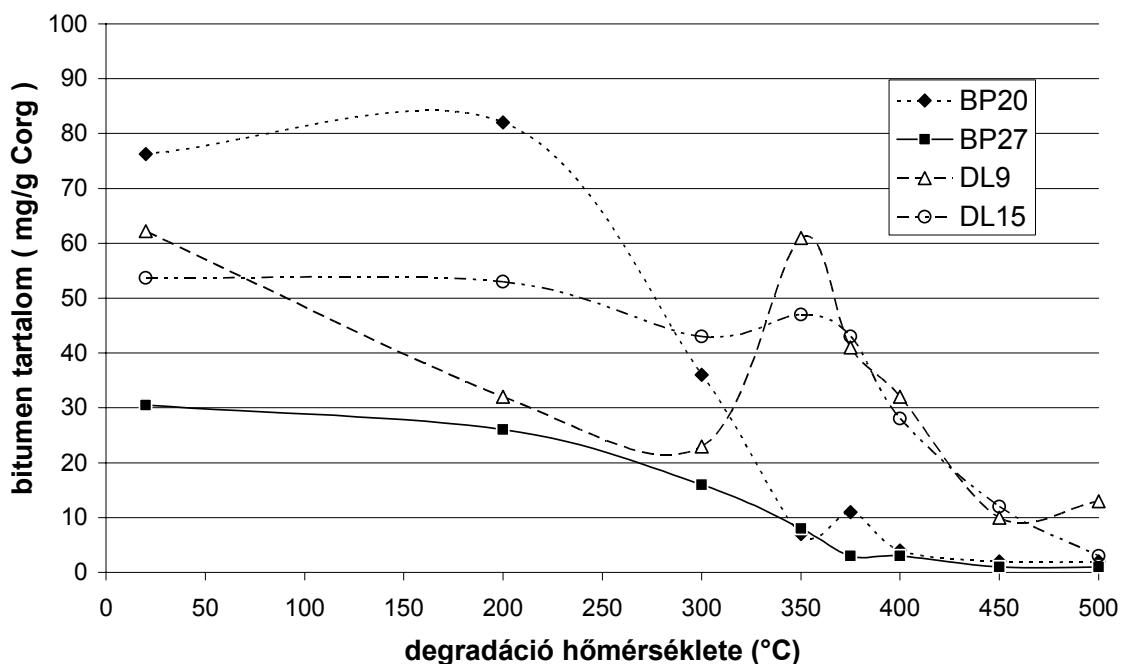
	H/C	liptit	klárit	telit	detrit	corpo- huminit	gélit	inertit	trima- cerit	karbomi- nerit
		%	%	%	%	%	%	%	%	%
BP27	0.81	1,23	6,86	7,03	73,31	-	4,53	2,78	-	4,26
VB1	0.84	1,24	59,66	19,08	-	3,87	2,73	2,02	8,84	2,56
OM1	0.91	6,05	58,52	4,71	8,24	-	8,75	11,1		2,63
DL9	0.84	0,59	41,16	42,59	6,45	-	3,9	2,65		2,66
DL15	0.92	2,20	29,1	24,00	-	-	31,41	4,73	5,56	3,00
TN14	0,78	1,56	60,59	23,62	-	-	9,58	-	-	4,65

A szenekben a szénhidrogén-képződést megelőző ill. részben párhuzamos folyamat a bitumenképződés. A folyamat hőmérsékletfüggését a iii)1 és iii)2 ábrákon mutatjuk be.

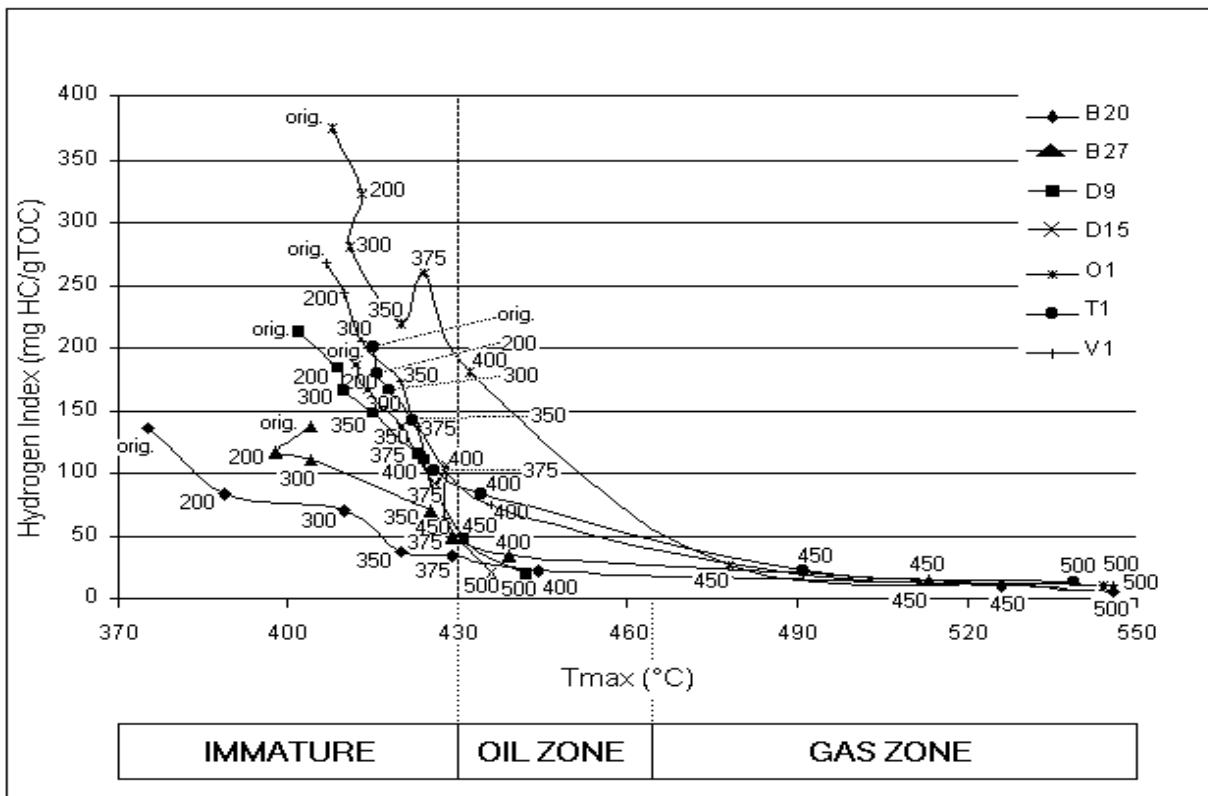
iii)1 ábra Bitumenizáció a hőmérséklet függvényében



iii)1 ábra Bitumenizáció a hőmérséklet függvényében



Az első ábrán a két borsodi miocén minta (BP20, BP27) és két dorogi eocén minta (DL9, DL15) bitumenizációja jelentős különbségeket mutat minden relációban (stagnáló, csökkenő szakaszok ill. 300-400°C maximum helye és mérete). A második ábrán márkushegyi (OM1), balinkai (VB1), csordakúti (TCs1) és nagyegyházi (TN14) eocén minták változásai követhetők. Amíg a két tatabányai cserjésláp minta hasonlít, addig a szemterresztikus lúp minták csak csekély hasonlóságot mutatnak. iii)III. táblázatban látható alap szénparaméterek szerint a különbségek nem magyarázhatóak.



iii)3 ábra A HI és T_{max} változásai a hőkezelt szekben, az érettségi szakaszokhoz rendeléssel

A hőkezelt szek kerogénjeinek Rock-Eval paraméterei tükrözik a szimulált diagenetikus és katagenetikus folyamatok állását, azaz az érési zónákba sorolását. A iii)3. ábrán a kezeletlen mintáktól követhetők a változások az 500°C-on kezeltékig 8 lépésben. A degradáció mintánként egyedi: a két dorogi minta görbéje a leghasonlóbb és legrövidebb. A T(Cs)1 és V(B)1 minták indulása eltérő, de aztán végig együtt „futnak”. A borsodi minták a legszegényebbek hidrogénben és az éretlen (diagenetikus) zónában külön futnak, az olaj zónától már azonban együtt változnak. A vizsgált minták között az O(M)1 a leggazdagabb hidrogénben és a leghőállóbb, mert a kőolajképződés zónáját csak 400°C-on éri el, és HI értéke sokkal nagyobb a többinél.

A iii)II. táblázatban mutatjuk be a hőkezelt minták a legfontosabb szerves-geokémiai paramétereit. A vitrit reflexiók értéke alapján sorba rendezett minták T_{max} értékei közül a VB1 és OM1 más érettségi sorrendet jeleznek. Az OI értékét is elsősorban az érettség befolyásolja, de a sorrend itt is más. A H/C_{at} és HI értékek is eltérő hidrogén gazdagságot mutatnak, ami a diagenézis korai szakaszában

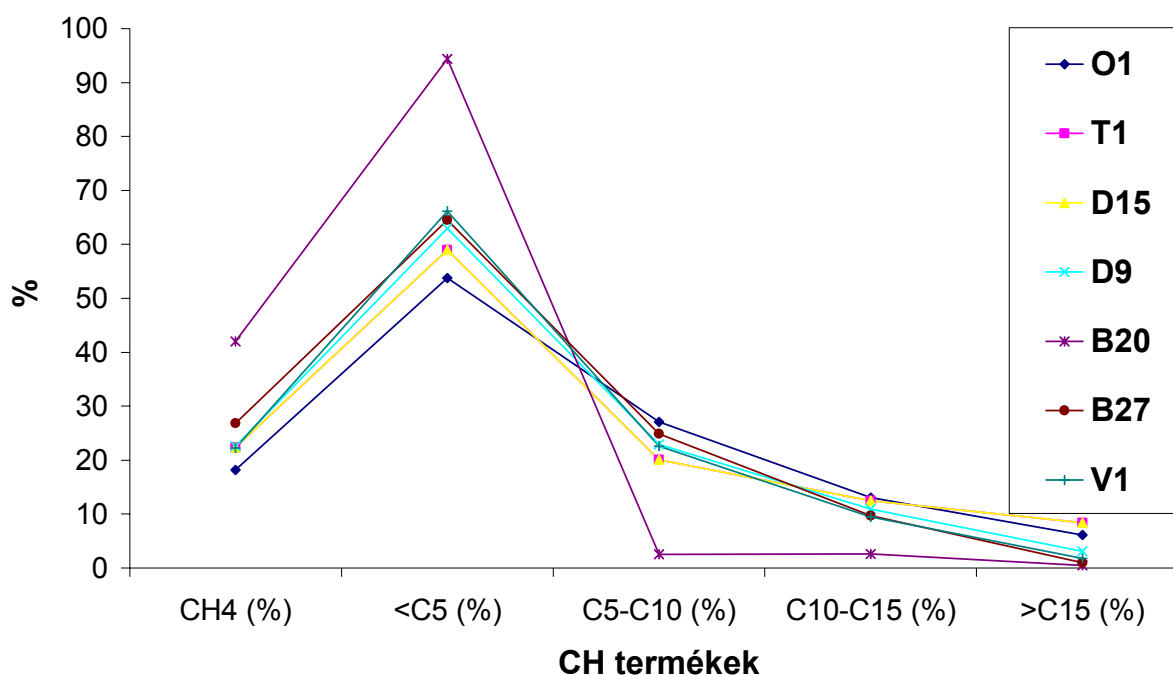
iii)II táblázat. A termálosan degradált szenek néhány geokémiai paramétere

minta	R _o %	T _{max} °C	H/C _{at}	HI mgHC/gTOC	N/C _{at}	S _{org} /C	OI mgCO ₂ /gTOC	S ₁	S ₂	extrakt %
BP20	0.258	375	0.81	136	0.018	0.011	36	11.2	75.4	4.2
BP27	0.264	394	0.81	133	0.021	0.023	44	5.3	56.9	1.3
VB1	0.325	409	0.84	252	0.013	0.032	44	20.0	143.2	5.1
OM1	0.344	408	0.91	301	0.011	0.021	30	27.2	178.7	11.3
DL9	0.393	402	0.84	312	0.012	0.055	16	5.8	156.4	3.33
DL15	0.416	412	0.92	252	0.013	0.036	26	5.0	154.0	3.27
TCs1	0.416	413	0.83	216	0.012	0.028	24	6.8	122.0	3.1

Az adatok közül a 3 atomi hányadost (H/C_{at} N/C_{at} S_{org}/C) izolált kerogéneken mértük, a többi a szeneken.

gyakran tapasztalható. A miocén szenek relatív nitrogén gazdagsága itt is jelentkezik az eocénekhez viszonyítva (N/C_{at}). Az S_{org}/C hányados alapján a BP20 szegény, az DL9 gazdag kénben és az összes többi közepesen gazdag. A minták degradációs görbéinek a meredeksége és a lefutása az ábrán [iii]3 ábra] szoros összefüggést mutat az S_{org}/C hányadossal, és annak a prekursor anyag mellett a legfontosabb alakítója. A relatív szerves kén gazdagságon kívül a kén beépülési formája (kémiai kötése) is fontos, mert a hőbomlást/stabilitást befolyásolja.

iii)4 ábra: szenek CH termékeinek megoszlása 370°C-on



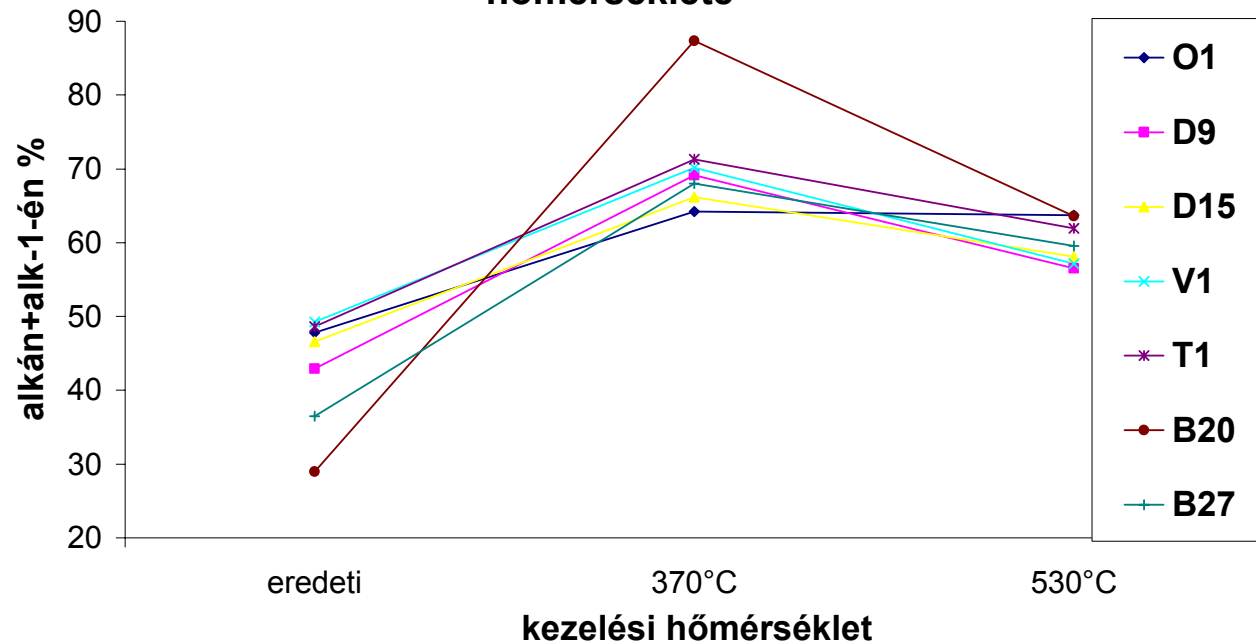
A iii)III. táblázatban mutatjuk be a rutin (iparban használt) és palinológiai vizsgálatok eredményeit. A barnakőszén minták érettség szerint három csoportot alkotnak: két borsodi minta a szénülés legkorábbi szakaszában, a balinkai és márkushegyi mintákban már a diagenézis középső szakaszába jutottak és végül a tatabányai és dorogi minták a késői diagenézis korai szakaszába jutottak. Az illó és nedvesség adatok látszólag nem ismerik ezt a besorolást, azaz a várható különbségek nem látszanak. Ennek oka, hogy a minták 3 különböző prekursorától és négyféle lépővből származnak, háromféle sporomorfa megtartási állapotúak és háromféle biológiai aktivitást mutatnak, és hamutartalmuk alapján

iii)III. táblázat A hőkezelt szenek alapadatai és palinológiai jellemzése

minta	kor	származás	hamu %	Ro %	W %	V %	Flóra	lápöv	² megtartás	***biol. akt.
BP20	miocén	Putnok	6,49	0,258	17,85	39,57	uszadék fa** (Tax-Cupr*)	nyíltvízi láp**	gyenge	közepes
BP27	miocén	Putnok	28,08	0,264	10,77	33,76	Tax-Cupr*	mocsárerdő	gyenge	közepes
VB1	eocén	Balinka	10,25	0,325	11,78	46,58	Cupuliferae	¹ szemiter. láp	jó	gyenge
OM1	eocén	Márkushegy	8,58	0,344	17,67	49,88	Cupuliferae	szemiter. láp	jó	gyenge
DL9	eocén	Lencsehegy	19,8	0,393	12,77	40,12	Cupuliferae	szemiter. láp	jó	közepes
DL15	eocén	Lencsehegy	6,62	0,416	11,22	44,13	Cupuliferae	szemiter. láp	jó	erős
TCs1	eocén	Csordakút	7,03	0,416	10,8	41,9	Ericaceae	cserjésláp	jó	gyenge
TN14	eocén	Nagyegyháza	6,48	0,414	9,89	44,23	Ericaceae	cserjésláp	jó	közepes

* Taxodiaceae-Cupressaceae; ** uszadék fa; ***biológiai aktivitás; R_o: vitrit reflexió; W: nedvesség, V: illótartalom; ¹szemiteresztikus láp; ²sporomorfa megtartás

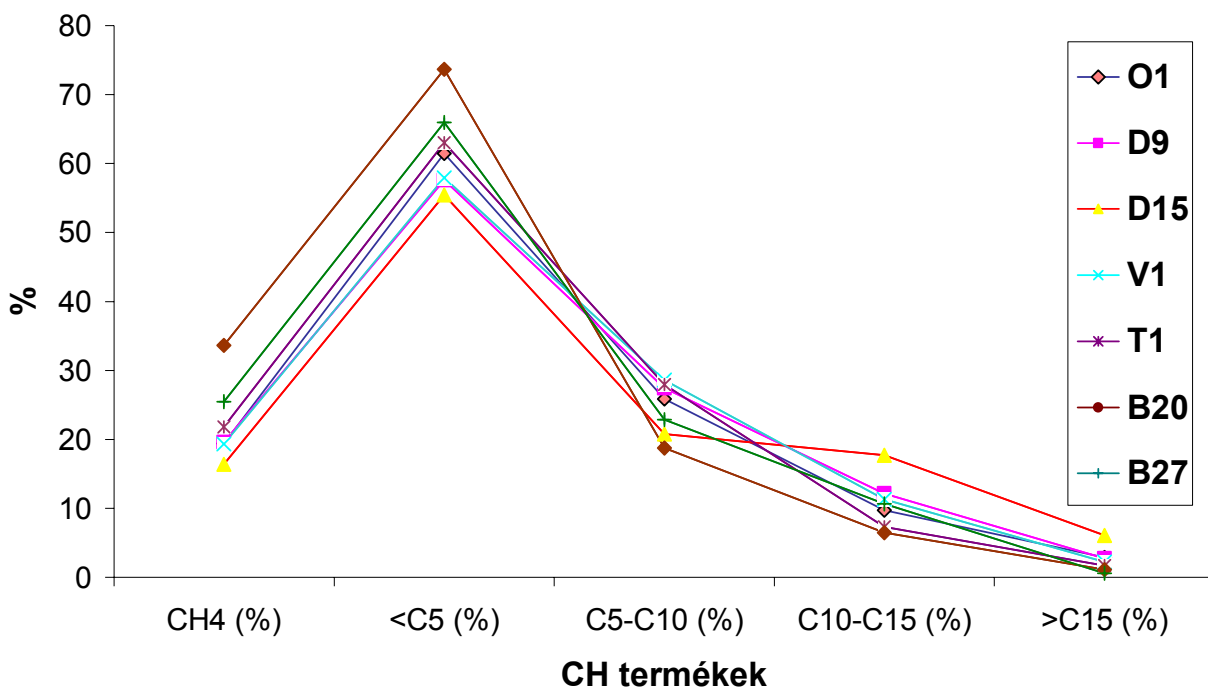
iii)5 ábra: n-alkánok + alk-1-ének vs hőkezelés hőmérséklete



is két szén eltér a többitől.

A szenek szénhidrogén pirolízis-termékeinek jellemzését 3 ábrán [iiii)4-6 ábrák], a háromféle módszerrel kapott CH-termékek megoszlását mutatjuk be (eredeti = kezeletlen minta „flash”-pirolízis-gázkromatográfiás jellemzése, és a 370°C-os 24 órás kezelés, 530°C-os 2 perces kezelés termékeit). A 370°C-os, 24 órás kezelés CH-termékeinek megoszlása alapján a BP20-as minta különül el a többitől. Nagyobb a CH₄ és <C₅-tartalma, tehát gázkomponensek dúsabb [a metánt önállóan és a <C₅ frakció részeként is figyelembe vettük a iii)4 ábrán]. A vizsgált szenek kőolaj potenciálját, pontosabban a CH-termékek relatív kőolaj-tartalmát, a C₅-C₁₀, C₁₀-C₁₅ és >C₁₅ frakciók együtt képviselik. A minták között nincs jelentős különbség [leszámítva a már említett B(P)20-at], az O(M)1 és D(L)9 szenek arányaik alapján kicsit több olajat képezhetnek. A metán aránya a gázalkotókban belül 30-40%-t tesz ki. A iii)5. ábrán mutatjuk be az n-alkánok és alk-1-ének összegét a feljebb említett három hőkezelés esetében (a „flash”-pirolízis-termékei között jelentős az olefinek hányada). A CH-termékek mennyisége a 370°C-os, 24 órás kísérletekben meglepően meghaladja a két másik kezelésben kapott termékek mennyiségét. A szenek közül ezen az ábrán is a B(P)20-as különül el leginkább a többitől, mind az „eredeti”-vel jelzett flash pirolízis, mind a 370°C-os 24 órás degradáció esetében extrém értékeket mutat (legkisebb ill. legnagyobb). Az O(M)1 értékeinek alakulása is egyedi: a minták között egyedül az ábrán növekvő értéket mutat és legkisebbek a különbségek a termékek mennyiségei között az eltérő pirolízisek során.

iiii)6 ábra: szenek CH termékeinek megoszlása 530°C-on



A iii)6. ábrán az 530°C-on két percig zárt rendszerben degradált minták CH-termékeinek megoszlását mutatjuk be. A szenek görbéi itt a leghasonlóbbak. A B(P)20-as a „leggázosabb” itt is, a B(P)27-es

követi, majd T(Cs)1, O(M)1 következnek. A D(L)9 és V(B)1 minták kevésbé „gázosak” és együtt futnak. A leginkább „olajos” szén a D(L)9-es, „olajos” termékeinek összege több mint 40%-a a CH-termékeknek.

Választott szenek hőkezeléseinek (termikus degradációjának) eredményei alapján az alábbiak vonhatók le:

Az eocén szenek pirolízis gázkromatográfiás termékeit elsősorban egyenesláncú CH-k és fenolok alkotják, a miocénéket pedig főleg fenolok. A felhalmozódási különbségeket a két csoport között más szerves-fácies-diagnosztikai paraméterek [2-metil-tiofén/toluol, Pr/C₁₇, okt-1-én]/(m+p)-xilolok] is alátámasztják a pirolizátumokban.

Az eocén szenek gáztermékei (<C₅) 53.1 - 66.1% közöttiek, a két miocéné (BP20 és BP27) pedig 94.4 és 64.5% (370°C, 24h), a metántartalom a <C₅ frakcióban 36.1-39.8%, 47.0% és 43.7% volt a megelőző sorrendben. A „C₅₊” termékek között a „C₅₊ - C₁₀” frakció az uralkodó, ha a két szélsőhelyzetű széntől (OM1 és BP20) eltekintünk. Az OM1 viszonylagos stabilitást mutatott hőbontás során (<C₅: 54.2% C₅₊ - C₁₀: 18.0% C₁₀₊-C₁₅: 17.6 % és C₁₅₊: 10.2%) összehasonlítva a BP20-szal (<C₅: 94.4% C₅₊ - C₁₀: 2.5% C₁₀₊-C₁₅: 2.6 % és C₁₅₊: 0.5%).

A CH-képződést a maradék CH-potenciál alapján (HI-T_{max} diagram) is jellemeztük. A szenek szénülési görbéi jelentős különbségeket mutattak. A szimuláció során a minták görbéi konvergáltak: négy szén már az olaj zóna közepén, de három görbe (OM1, VB1 és TCs1) csak a gáz zónában simult össze. Ez utóbbi mintákban a biológiai aktivitás (enzimatis biokatalízis) gyenge volt a palinológiai vizsgálatok szerint, szemben a másik négygel (közepes: BP20, BP272, DL9, erős: DL15).

A nyolc szén sorozatos pirolízis vizsgálatai alapján tapasztaltuk, hogy a CH-képződés (termékek) és a maradék kerogén szénülése (CH-potenciál változása) mintánként egyedi utakon ment végbe, és a botanikai (prekursor) és lópövi hatások mellett a mikrobiális hatások is fontosak a szerves anyag fáciésének kialakulása során.

iiii) A Rezi-1 (Rzt-1) jelű fúrásban nagy, illetve közepes hidrogéntartalmú II.-típusú kerogént azonosítottunk (1. táblázat), egyes rétegekben a hidrogén index (766 mg szénhidrogén/g C_{org}) és a H/C atom arány (1,40) különösen nagy érték, közelíti az I-II típus határát. Az éretlen állapotú II. típusú kerogének szénváza sok gyűrűs szerkezetet tartalmaz, amelyekhez észter, vagy amid kötással kapcsolódnak az alifás láncok. A diagenézis korai fázisában, az amid-N szinte teljesen eltűnik; vagy a mikroorganizmusok fogyasztják el, vagy a termodinamikailag nagyon stabil aromás heterociklusokba épül be. A karbonát-gazdag anyaközetek egyik jellegzetessége, hogy a szerves anyag kéntartalma gyakran jóval nagyobb, mint a szilikátos anyaközetekben, azaz a kerogén II-S típusú. Az Rzt-1 fúrás mintáiban II-S típusú kerogén jelenlétére utal a 0,04-nál nagyobb S/C atom arány és az alkil-tiofének nagy részaránya a pirolizátumban (1. táblázat: kis toluol/2-metil-tiofén arány). A C-C kötésnél kevésbé

stabil C-S kötés meghatározó jelenlétét megerősíti a zalai olajmező két feltételezett (triász és miocén korú) anyakőzetére számított aktivációs energia összehasonlítása: értéke a Kösszeni márgára 3-5 kcal/mol-lal kisebb, mint a II.-típusú kerogént tartalmazó miocén anyakőzetben. Mivel a nagy kéntartalmú kerogének termikusan labilisabbak, mint a megfelelő típusú kis kéntartalmú kerogének, ezekben a karbonátos anyakőzetekben kisebb termikus energia elegendő az olajablak eléréséhez, mint a szilikátos anyakőzetekben. A képződő olaj általában nagy kéntartalmú, nagy viszkozitású és viszonylag sok ciklikus vegyületet tartalmaz.

iiii)1. táblázat. A kerogén néhány szerves geokémiai mutatójának változása a Rzt-1 jelű fúrásban

Fácies	Mélység m	ΣCO_3 %	D %	C_{org} %	CH-pot mg/gkőzet	HI mg/g C_{org}	H/C	S/C	tol/mtio	fenol %	O/X	Tpr/TC ₁₇
L	95-133	40	4	2,5	9,7	341	1,24	0,07	1,4	32	1,1	0,5
M	139-150	73	10	2,8	17,0	575	1,29	0,08	1,1	8	0,8	0,6
L	151-170	46	2	9,3	70,4	708	1,36	0,05	0,8	15	0,7	1,0
M	178-186	69	11	2,0	8,3	393	1,30	0,07	0,9	10	1,1	0,8
L	207-241	71	4	5,7	47,3	766	1,40	0,10	0,4	19	0,6	1,4

L: lejtő fácies;

M: medence fácies;

ΣCO_3 : összes karbonát;

D: dolomit;

C_{org} : szerves szén;

CH-pot: a kőzet szénhidrogén potenciálja;

H/C és S/C: a kerogén elemi összetétele, atomarányok;

A kerogén pirolizátumának összetételét jellemző mutatók: O/X: n-oktán/(m+p)-xilolok;

tol/mtio: toluol/2-metil-tiofén;

Tpr/TC₁₇: $\Sigma(\text{priszt-1-én}+\text{priszt-2-én}+\text{prisztán})/\Sigma(\text{n-heptadekán} + \text{n-heptadekén})$

A laboratóriumi és a természetes érés során keletkező termékeknek a különböző vegyületcsoportok közötti megoszlása nagyon hasonló és jellemző az adott szerves anyag típusára, származására. A vizsgált minták pirolizátumának gázkromatogramján a *n*-alk-1-én/*n*-alkán dublettek dominanciája figyelhető meg. A rövidebb C-láncú vegyületek részaránya az Rzt-1 jelű fúrás mélyebb részéből származó mintákban több mint 90%, de még a sekélyebb mélységből származó, kissé nagyobb mennyiségű száraz-földi eredetű prekuzort tartalmazó mintákban is több, mint 80%. A szárazföldi eredetű szerves anyag csekély részarányát a pirolizátum kis fenol tartalma megerősíti. A szerves részecskék optikai tulajdonságain alapuló macerál analízis eredményei alapján, a szárazföldi növényeket alkotó ligninből és cellulózból származó macerátum relatív mennyisége nem jelentős. Az amorf jellegű macerátumok kis/közepes mennyisége alapján a bakteriális degradáció általában gyenge volt. Az izoprén szénhidrogének nagy relatív részaránya a kerogén pirolizátumában anoxikus paleokörnyezetre utal (1. táblázat: Tpr/TC₁₇ hányados).

Néhány izoprenoid, (C₁₈-C₂₅), szteránvázás (C₂₇-C₃₀) és hopánvázás (C₂₇-C₃₅) szénhidrogén szerves geokémiai alkalmazását mutatjuk be. Az aciklusos izoprenoidok eredete sokféle (pl. pigmentek: a klorofil fitillánca, vagy karotenoidok; halofil és metanogén baktériumok sejtmembránja, algák (likopánok és botryococcánok) alkotói; E-vitamin: tokoferolok). A bitumenekben és olajokban általában

jelen lévő C_{19} és C_{20} reguláris izomerek (a prisztán és a fitán) az ülepedési környezet redox viszonyainak fontos mutatói. Különböző redox körülmények között a fitol diagenetikus átalakulása más-más terméket eredményez. Oxidáló környezetben, több lépésben, prisztánná, redukáló feltételek mellett fitánná alakul. A prisztán/fitán hányados 1-nél kisebb értéke anoxikus, 1-nél nagyobb értéke oxikusabb környezetre utal. A C_{30} izoprenoidból (triterpén: szkvalénből) keletkezhetnek a protokarióták építőkövei: a hopanoidok és az eukarióták fontos alkotói: a szterinek. Az utóbbiak képződéséhez szabad oxigén szükséges.

Az Rzt-1 fúrás vizsgált mintáiból extrahált bitumen telített szénhidrogén frakciójában mért prisztán/fitán hányados (2. táblázat: pr/ph) rendkívül kis átlagértéke (0,26) extrém anoxiát jelez. A reduktív környezet további bizonyítéka a metanogén baktériumokra utaló pentametileikozán jelenléte a teljes vizsgált rétegsorban. Az izoprenoidoknak a n-alkánokhoz viszonyított dúsulása (3. táblázat: pr/n17 és ph/n18) és a szteránoknak és a hopánoknak a C-20 atomon (C_{29} szteránok) és a C-22 atomon (C_{31} hopánok) megfigyelt kisfokú izomerizációja éretlen szerves anyagra utal. A kőzet mátrix hatása a $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ -szteránok és a $22S$ - $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -hopánok (C_{31} - C_{35}) képződését is jelentősen módosíthatja. A Kösszeni mintákhoz hasonló márgás karbonátok esetében a fácieshatást főleg a moretán/hopán és T_s/T_m ($22,29,30$ -trisznor- $18\alpha(H)$ -neohopán/ $22,29,30$ -trisznor- $17\alpha(H)$ -hopán) hányadosokon tapasztalták. A kőzetek nagy karbonát-, a szerves anyag nagy kéntartalma és a pentametileikozán ($2,6,10,15,18$ - és/vagy $2,6,10,15,19$ - pentametileikozán) jelenléte alapján az általunk vizsgált mintákban is várhatóak voltak anomáliás izomerizációs értékek. Több mintában azonosítottunk egy hosszúláncú, tömegspektruma alapján $2,3$ -dimetil- 5 -($2,6,10$ -trimetilundecil)-tiofént, amelynek jelenlétét az izomerizációs anomáliát mutató összetettekben már korábban kimutatták. Ennek ellenére, az Rzt-1 fúrás mintáinál a kőzet fácies hatását nem észleltük, az izomerizációs konverzió foka, az egyéb érettségi mutatókkal teljes összhangban, megfelel a diagenezis középső szakaszának. Az éretlen szerves anyag megbízható mutatója a kis diaszterán/(diaszterán+reguláris szterán) érték, csak nyomnyi mennyiségben volt jelen a vizsgált szerves anyagban (3. táblázat). Laboratóriumi szimulációs kísérletek eredményeit alapján az is felmerült, hogy a $20S$ és a $22S$ izomerek relatív dúsulásának oka nem az izomerizáció, hanem a $20R$, ill. a $22R$ izomerek kitüntetett lebomlása. Kompetitív folyamatokkal a hopán/hopén átalakulások esetében is számolni kell. Mindezeket figyelembe véve, belátható, hogy bár a szteránok és hopánok izomerizációs arányai általában érzékeny, megbízható érettségi mutatók, alkalmazásuk nem lehet automatikus, csak a körülmények, a lehetséges egyéb folyamatok mérlegelésével, kellő szakmai tapasztalat birtokában lehetséges.

iiiii)2. Táblázat. A bitumen frakción mért, a szerves anyag érettsége által nem befolyásolt mutatók.

	T (°C)	CHtel/CHar	ΣCH/NSO	pr/ph	Nor/pr	CPI29	mor/hop	C _{30h} /C _{29s} zt	o/h
Trext.átl.	15	2,27	0,43	0,26	0,61	1,96	0,26	1,29	0,00
Tr.olaj átl.:4	138	1,93	3,54	0,78	0,60	0,99	0,10	1,33	0,00
Kfl. olaj átl.:7	112	4,86	9,52	1,43	0,59	1,03	0,15	0,44	0,31
Cse-I	170	22,12	20,14	2,22	0,82	1,00	0,13	1,20	1,37

Trext.átl.= Triász extraktumok átlaga;
 Tr.olaj átl.:4= Triász olajok átlaga (4db);
 Kfl olaj átl.:7 a terület felső kréta vagy fiatalabb tagjai (7db);
 Cse-I = Csesztreg-I olaj (3816-3821m);
 T (°C) = kőolaj telepek hőmérséklete (átl. esetén átlag hőmérséklet);
 CHtel/CHar =telített szénhidrogének/aromás szénhidrogének);
 ΣCH/NSO = (CHtel+CHar)/NSO(=gyanta+aszfaltén);
 A táblázat adatai alapján a vizsgált fúrás mintái és a triász korú kőolajok között jó anyakőzet/kőolaj korreláció mutatkozik

Nor/pr= norprisztán/ prisztán
 CPI29 = $2 \cdot nC_{29} / (nC_{28} + nC_{30})$;
 mor/hop = moretán/hopán (m/z 191 fragmentogram alapján);
 C_{30h}/C_{29s}zt = (hopán+moretán)/{C₂₉αα(R+S)+ C₂₉ββ(R+S)} (m/z 191 ill. m/z 217 és 218 fragmentogramok alapján);
 o/h = oleanán/hopán (m/z 191 fragmentogram alapján)
 pr/ph = prisztán/fitán;

iiiii)3. Táblázat. A bitumen frakción mért, a szerves anyag érettsége által befolyásolt mutatók.

	Mélység (m)	T (°C)	pr/n17	ph/n18	20S/(S+R)	31S/(S+R)	27 _{rear}	Ts/Tm	ββ/(ββ+αα)
Trext.átl	82,5-174	14-20 115-	1,38	6,64	25,40	25,25	nyom	nyom	nyom - 3>
Tr.olaj.átl.	2226-2970	160	0,50	0,77	53,50	40,50	23,75	0,69	59,50
Kfl. olaj átl.:7	1706-3229	77-149	0,34	0,16	46,14	50,4	21,86	1,54	54,71
Cse-I	3816-3821	170	0,92	0,59	74,00	53,00	29,00	1,05	55,00

Trext.átl= Triász extraktumok átlaga;
 Tr.olaj átl.:4= Triász olajok átlaga (4db);
 Kfl olaj átl.:7 a terület felső kréta vagy fiatalabb tagjai (7db);
 Cse-I = Csesztreg-I olaj (3816-3821m);
 T (°C) = kőolaj telepek hőmérséklete vagy hőmérsékleti tartománya;
 pr/n17 =prisztán/n-heptadekán; ph/n18 = fitán/n-oktadekán;
 20S/(20S+20R) = C₂₉-5α(H),14α(H),17α(H),20S szterán/ C₂₉-(5α(H),14α(H),17α(H),20S+5α(H),14α(H),17α(H),20R)-szteránok (m/z 217 fragmentogram alapján);
 31S/(S+R) = 17α(H),21β(H),22S-31homohopán/ (17α(H),21β(H),22S + 17α(H),21β(H),22R)-31homohopán (m/z 191 fragmentogram alapján);
 27_{rear} = (diaszterán/regulár szterán) C₂₇-13β(H),17α(H)(20S+20R)/ {C₂₇-13β(H),17α(H)(20S+20R) + C₂₇-(5α(H),14β(H),17β(H),(20S+20R) + C₂₇-5α(H),14α(H),17α(H)(20S+20R)});
 Ts/Tm = 18α(H)-22,29,30-trisznorneohopán/17α(H)-22,29,30-trisznorhopán;
 ββ/(ββ+αα) = {C₂₉-(5α(H),14β(H),17β(H)(20S+20R)} szterán / {C₂₉-(5α(H),14β(H),17β(H),20S+20R)-szterán + {C₂₉-(5α(H),14α(H),17α(H)(20S+20R)}-szterán

A táblázat adatai alapján, a vizsgált fúrás mintái sem a triász korú, sem a fiatalabb kőolajokkal nem korrelálnak.

12 kőolaj biomarker adatait hasonlítjuk össze az Rzt-1 fúrás mintáiból extrahált bitumenek biomarker adataival. A triász korú anyakőzetből képződöttnek feltételezett kőolajokat 4db minta képviseli. A fiatalabb anyakőzetből származó kőolajokat kétfelé osztottuk: hét minta adatait átlagoltuk, a többitől eltérő, legmélyebben, nagy hőmérsékleten felhalmozódott nagyon könnyű, kondenzátum jellegű olaj (Cse-I) mutatóit külön adtuk meg (2. és 3. táblázat). A Kösszeni formáció vizsgált mintáinak, mint lehetséges anyakőzetnek a terület kőolajaival való korrelálását a bitumenek és kőolajok eltérő érettsége nehezíti. Amint ezt a kerogénen és a bitumenen meghatározott különböző szerves geokémiai mutatók jelzik, a szerves anyag érettsége a diagenézis középső szakaszának felel meg, azaz a jelenlévő bitumen reliktum jellegű, nem a kerogén hóbomlásának terméke. Ezzel szemben a kőolajokban a már depolimerizálódott biomarkerek dominálnak, a reliktum bitumenekből származó komponensek részaránya nem jelentős. A szerves anyag érettsége által befolyásolt mutatókhoz tartoznak az

izomerizációs mutatók, valamint a dia- és $\beta\beta$ -szteránok mennyisége (3. táblázat). A kőolajok relatív izoprenoid tartalma (pr/C_{17} és ph/C_{18} : 3. táblázat) érettségük miatt kisebb, mint a bitumeneké. A n -alkán eloszlásuk alapján a kőolajok nem szenvedtek biodegradációt. A 2. táblázatban láthatóak azok a mutatók, amelyek alapján Kösszeni márga és a feltételezeten triász (kösszeni)-eredetű kőolajok rokonsága valószínűsíthető. Az egyik korrelációs bizonyíték az oleanán hiánya ($o/h=0$) a bitumenben és triász korúnak feltételezett kőolaj mintákban. A triász korúnak feltételezett kőolajok és a bitumenek csoportösszetételükből képzett mutatók alapján (CH_{tel}/CH_{ar} és $\Sigma CH/\Sigma NSO$) is közelebb állnak egymáshoz, mint más kőolaj mintákhoz. A pr/ph arány redukzív felhalmozódási körülményekre ($pr/ph < 1$) utal a triásznak feltételezett kőolajok és oxidatív felhalmozódási körülményeket ($pr/ph > 1$) jelez az, oleanán tartalmuk ($o/h=0,31$ ill. $1,37$) alapján, fiatalabb kőolajok esetében. A feltételezett anyakőzet/kőolaj korrelációt a minták hopán/szterán hányadosa által jelzett hasonló mikrobiális hatást tükröző mutató is megerősíti. Csoportosítási feltevésünket alátámasztja a moretán/hopán hányados és a 20S-szterán izomerizációs aránya is.

