

Doktori értekezés tézisei

AROMÁS VEGYÜLETEK VIZSGÁLATA HÉVIZEKBEN ÉS KELETKEZÉSÜK KÍSÉRLETI MODELLEZÉSE

Készítette:

Fekete József

Témavezető:

Hetényi Magdolna

az MTA rendes tagja

Konzulens:

Sajgó Csanád

a földtudomány kandidátusa

Környezettudományi Doktori Iskola

Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék

Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar

2013

Szeged

1. Bevezetés

A Pannon-medence mélységi vizei jelentős mennyiségben tartalmazhatnak oldott szerves anyagokat. Ezen vegyületek között vannak mérgező és/vagy rákkeltő hatású anyagok (pl. benzol, fenolok, poliaromás szénhidrogének), illetve a használt kezelési technológiáktól függően klór-fenolok, klórozott dibenzofuránok, bifenilek, valamint egyéb klórozott szénhidrogének is keletkezhetnek belőlük. Mivel a hévizeket a balneológiai célú felhasználás mellett Magyarország bizonyos területein ivóvízhez is keverik (nagy arzéntartalmú ivóvíz esetén), ezen szerves vegyületek egészségügyi kockázatot is jelenthetnek. Eredetük és viselkedésük ismerete épp ezért rendkívül fontos annak ellenére, hogy a jelenlegi jogszabályok szerint csak bizonyos szerves összetevők vizsgálata kötelező.

Az oldott szerves anyagok jelenléte a hévizekben az egészségügyi kockázatok mellett a geotermális energia felhasználása során is problémát jelent. Mivel a szerves vegyületek egy része jellemzően nagy molekulákból álló, főleg humin anyag, molekulaméretük nagymértékben függ a víz tulajdonságaitól: hőmérséklet, nyomás, redox viszonyok, egyéb oldott anyagok jelenléte stb. A geotermikus visszasajtoló kutakban kicsapódó vagy koaguláló szerves anyagok a szűrőket és a közetpórusokat eltömítve a visszasajtolás hatékonyságát ronthatják.

A fentebb sorolt okok miatt fontosnak és célszerűnek tartom a hévizekben oldott szerves anyagok vizsgálatát még akkor is, ha elfogadjuk, hogy a vizekben lejátszódó szerves és szervetlen kémiai reakciók, a különféle korú és összetételű vizek keveredése, valamint a Pannon-medencében helyenként uralkodó nagy hőmérséklet hatása megnehezíti az összefüggések megállapítását, és a párhuzamosan lejátszódó folyamatok súlyozása is csak becsülhető.

Értekezésemben kitűzött célok az alábbiak:

- 1) Bemutatom, hogy a vizsgált hévizekben a szerves anyag bomlása, ami a korábbi vizsgálatok alapján jelentősen befolyásolja a vizek szervetlen kémiai összetételét (hidrogén-karbonát, nátriumtartalom), egyben forrása az oldott aromás szerves vegyületeknek. Ez utóbbi vegyületek egy adott küszöbhőmérséklet felett jelennek meg, és koncentrációjuk nem függ a mért oldott szervesanyag-tartalom nagyságától (TOC), sem a hévíz eredetétől.

- 2) Kísérleti körülmények között modellezem a vízben oldódó aromás szerves vegyületek keletkezését. Megvizsgálom, hogy a különféle szerves anyagokból (humín- és fulvosavak, bitumen, lignit és geotermális felhasználás során vízből kivált szerves anyag) jellemzően milyen kromatografálható aromás vegyületek keletkeznek vizes közegben történő hőkezelés hatására.
- 3) A kísérletekben vizsgált szerves anyagokból keletkezett aromás vegyületek minősége és mennyisége, valamint ezek arányai alapján valószínűsítem a vizsgált hévizek oldott szerves anyagainak eredetét, azaz a keletkezésükért felelős prekursor szerves anyag típusát. A kísérletek során keletkezett szerves vegyületek vizsgálatára alapján jellemzem a vizsgált hévizeket, területi jellegzetességeket (fáciest) keresve, az oldott szerves vegyületek eredetén túl azok érettségének kor, hőmérséklet, illetve mélység függését figyelembe véve.

Hangsúlyozottan nem tekintem célnak a természetben vagy a kísérletek során lejátszódó szerves kémiai reakciók bemutatását. A szakirodalom alapján a kémiailag összetett (aromás és alifás, hidrofil és hidrofób részeket, sokféle funkciós csoportot, heteroatomokat tartalmazó), nagy molekulahúlyú kiindulási anyagok vizes hőkezelése esetében lejátszódó reakciók pontos leírását nem tartom lehetségesnek.

2. Minták és módszerek

2.1 Hévíz vizsgálatok

A kutatás keretében közel 40, Magyarország területéről származó hévízminta szervesetlen, stabilizotópos és szerves összetételbeli mérési eredményét használtam fel. A kiválasztott aktív termelőkutak szűrőzése 411–2264 m mélység tartományban van; a vízáadó kőzetek főleg késő-pannóniai koriak. A vizek kifolyó hőmérséklete 38°C és 99°C közt változik, ám a hőmérséklet értékek nem mutatnak szoros összefüggést a kutak mélységével, ami a földtani felépítés és a geotermikus gradiens változatosságával magyarázható.

A vízmintavételeket a Magyar Állami Földtani Intézet (MÁFI) végezte 2001–2002-ben. A mintavétel légmentesen záródó, tiszta polietilén mintavevő palackokba történt. A mérések néhány napon belül elkészültek, addig a mintákat 4°C alatt tárolták. A szerves analitikai mérésekhez 2,5 liter vizet vettek oldószerrel kimosott, 200°C-on kiszárított, üvegcupakkal záródó üvegekbe. A szállítás és tárolás (legfeljebb 2–3 nap) során a mintákat 4°C alatt tartották.

A hévizek stabilizotópos összetételének meghatározása a MTA Atommagkutató Intézetben történt, a rutin vízkémiai vizsgálatokat a MÁFI-ban készítették. Az oldott szervesetlen ionokat ionkromatográfiásan és ICP-AES spektrometriával (Jobin Yvon ULTIMA 2C) határozták meg. A nyomelemvizsgálatok ICP-MS technikával (VG PlasmaQuad II STE) készültek.

A szerves kémiai analíziseket az Országos Közegészségügyi Intézetben Kárpáti Zoltán és munkatársai készítették. A minőségi azonosításokat a tömegspektrumok és a retenciós idők alapján Kárpáti Zoltán és Sajgó Csanád végezték. Mennyiségi vizsgálatok az alábbi vegyületcsoportok esetében készültek: illékony vegyületek (halogénezett szénhidrogének, alkilbenzolok és naftalin), poliaromás szénhidrogének (PAH) és fenolok. A mennyiségi meghatározásokhoz sztenderdeket használtak (32 db környezeti szempontból jelentős halogénezett szénhidrogént, 14 db alkilbenzolt, 15 db PAH-vegyületet és 16 db fenolt). Az illékony vegyületek meghatározását szilárd fázisú mikroextrakciós módszerrel (SPME) végezték gázkromatográf-tömegspektrométer együttesen (HP 5890 GCMS).

A policiklikus aromás szénhidrogének (2–5 gyűrűsök) mennyiségi mérése folyadékkromatográfiásan (HPLC) történ, a fenolokat extrakciós és származékképzés (acetát) utáni extrakciós módszerekkel gázkromatográfiásan határozták meg a vízmintákban, a rendelkezésre álló sztenderdek segítségével.

2.2 Vizes hőkezeléses kísérletek

Az alábbi kísérleti anyagokat választottam ki a vizes fázisú hőkezeléses kísérletekhez:

A huminsav és fulvosav (HA és FA) minták elválasztása a Keszthelyi Tőzegből történt a Nemzetközi Huminanyag Társaság (IHSS, International Humic Substances Society) által javasolt módszerrel (<http://www.ihss.gatech.edu/soilhafa.html>).

A mélységi hévízből származó, érett huminsav-fulvosav keverék (HAFA) egy délkelet-alföldi, 2103 méter mély, 92°C kifolyási hőmérsékletű hévízkútból származik (K-159, Makó, Benkő és Társa Kft.). Ennek a mintának az esetében az IHSS által javasolt huminsav-fulvosav elválasztási módszer (<http://www.ihss.gatech.edu/aquatichafa.html>) nem járt eredménnyel. A humin és fulvosav minták elválasztását a Szegedi Tudományegyetemen végezték a fenti módszerekkel.

A SZÉN nevű minta a Dudari Lignitből származik, előkezelés nélkül.

A bitumen (BIT) mintát a Tiszapalkonya-I fúrás 1591,2–1591, 4 méter közötti szakaszából extrahálták (porítás után kloroformmal) az MTA Geokémiai Kutatóintézetben.

A csapadék szerves anyag (CSAP) egy működő geotermikus kút szűrőjéről származik, Hódmezővásárhelyről. A vízmintából liofilizálással készült a szerves anyag, Mohr Anita (ELTE, Mikrobiológiai Tanszék) közreműködésével.

A vizes fázisú hőkezeléses kísérleteket 600 ml-es rozsdamentes acél reaktorban végeztem (Parr Instruments). 250 ml desztillált vízbe 0,75 gramm nátrium-hidrogénkarbonátot tettem, és előzetes kezelés után (250°C, 1 óra) ebbe mértem be a kísérleti anyagot. Az előzetes kezelés az esetleg jelen levő, kis mennyiségű szerves anyag oxidálására és az oldott gázok részleges eltávolítására szolgált. Három mintán (FA, HA, SZÉN) oxidatív körülmények között is készültek kísérletek, amikor az oldat feletti gőztér levegő volt. Ezek tulajdonképpen előzetes kísérletek voltak, hogy megállapítsam, milyen kísérleti hőmérsékletekkel dolgozzam, ezzel magyarázható az eltérés a később alkalmazott hőmérsékletektől. A felszínalatti vizekben jellemző redukzív viszonyok modellezéséhez a mintákhoz 50 mg L-askorbinsavat (Reanal, alt. min.) adtam redukáló szerként, valamint a vízben és a reaktorban nitrogént (Messer, 4,8 min.) buborékolattam keresztül, annak érdekében, hogy minél több oldott oxigént távolítsak el, és a levegőt a gőztérben nitrogénnel cseréljem. A kezdeti túlnyomást 2 barra állítottam.

A bevezető, oxidatív körülmények között végzett kísérletekhez 25 mg FA, HA és SZÉN mintát mértem be, és ezeket 72 órán át tartottam 150°C, 200°C, 250°C és 300°C hőmérsékleten a FA esetében, illetve 220°C, 250°C, 300°C és 320°C hőmérsékleten a HA és a SZÉN esetében. Az eredmények alapján a redukzív kísérletekben a 220°C, 250°C, 300°C és

320°C-os kísérleti hőmérsékleteket alkalmaztam, és minden mintából 100 mg-ot mértem be. Vak és csak aszkorbinsavat tartalmazó mintákon is készültek kísérletsorozatok. A mintavétel szobahőmérsékleten történt, mintavevő szelepen keresztül, a reaktor kinyitása nélkül.

A termékek mennyiségi és minőségi meghatározását az EKOL laboratóriumban (Elválasztástechnikai Kutató- és Oktatólaboratórium, ELTE, Budapest) Kramarics Áron végezte. A GC/MS mérések minden esetben egy Agilent 7890 gázkromatográf (GC) és Agilent 5975C inert XL tömegspektrométer (MS) együttesen történtek (Agilent Technologies, Germany), ami GERSTEL MPS2-XL automata mintavevővel és GERSTEL CIS4 programozható hőmérsékletű injektorral (PTV) üzemelt (GERSTEL GmbH, Germany).

A benzol és alkilbenzol-tartalom meghatározása statikus gőztér (static headspace) módszerrel történt az illékony aromás szénhidrogénekre vonatkozó Magyar Szabvány szerint (MSZ 1484-4:1998). 10 ml kezelt oldatot vettem 20 ml-es, szeptummal záródó üvegbe, amibe előzőleg 5 g vízmentes nátrium-szulfátot (Reanal, alt. min.) mértem. Méréskor a mintát 15 percig tartották 80°C-on, 600 fordulat/perccel rázatva. A gőztérből 2,5 ml-es mintát vettek 2,5 ml-es gőztér fecskendővel. A SCAN mérés tömegtartománya 40–300 AMU volt.

A policiklikus aromás szénhidrogének méréséhez. 40 ml-es üvegbe 10 ml mintát és 2 ml metanolt mértem. Méréskor a mintát egy 10 mm-es Twister keverőbabával (GERSTEL, 0,5 mm fázisvastagság) 2 órán át keverték 1200 fordulat/perccel. A deszorpció alatt a lehűtött PTV injektorban gyűjtötték a komponenseket, az injektálás 300°C-on történt. A SCAN mérés tömegtartománya 50-550 AMU volt.

A fenoltartalom meghatározása a 8040 EPA módszer alapján folyadék-folyadék extrakcióval és folyadékinjektálással történt. 10 ml mintát sósavval történő savanyítás után extrahálták 1 ml hexánnal. A víztelenített extraktumból 1 µl-t fecskendeztek a PVT injektorba (hideg, splitless üzemmód, kvarcgyapot liner). Az injektálás 280°C-on történt. A SCAN mérés tömegtartománya 50-550 AMU volt.

3. Az értekezés tézisei

1. Kísérleti módszert dolgoztam ki a hévizekben lejátszódó szerves reakciók modellezésére. Különböző lehetséges prekursor anyagokon végeztem el a vizes hőkezeléses kísérleteket (aquatermolízis). Az eredmények alapján leírtam a különböző természetes szerves anyagokból képződő aromás vegyületek mennyiségét és ennek változását a hőkezelés hőmérsékletének, (és részben időtartamának) függvényében.

2. Megállapítottam, hogy az alábbi reakciók játszódnak le a természetes szerves anyagok vizes közegben történő hőkezelésekor:

- C-C és C-heteroatom kötések felbomlásával a makromolekulák alkilbenzolokká és PAH-okká bomlanak,
- az alkilbenzolok policiklizáción és aromatiszáción mennek keresztül,
- a heteroaromás vegyületek a kötések felszakadásával és heteroatom-vesztéssel alkilbenzolokat termelnek,
- az aromás vegyületek alkiláncai relatív láncrövidülést (demetileződést) mutatnak.

3. Megállapítottam, hogy a hévizekben talált benzol, alkilbenzolok és fenol a nagy molekulaméretű szerves anyagok termikus bomlásából származnak, és keletkezésük összefügg a széndioxid és a szénhidrogén gázok keletkezésével.

4. A hőkezeléses kísérletekkel bebizonyítottam, hogy többféle éretlen (humín anyagok) vagy akár érettebb (lignit) szerves anyag képes vizes közegben történő hőkezelés során aromás vegyületeket szolgáltatni (alkilbenzolok, fenolok, policiklikus aromás szénhidrogének és heteroaromások), különböző eloszlásban és mennyiségben. Tehát az üledékes medencékben lejátszódó szénhidrogén (kőolaj, földgáz) képződés nem az egyetlen lehetséges módja az aromás vegyületek képződésének, vagyis az aromás tartalmú hévizek nem szükségszerűen kötődnek kőolajtelepekhez.

5. A hévízmintákban talált és a kísérletekben képződött aromás szerves vegyületek összehasonlításával kimutattam, hogy fenolok és az alkilbenzolok képződéséhez adott hőmérsékleti küszöbök elérése szükséges. Megállapítottam, hogy a PAH-ok hideg hévizekben is megjelennek, de a naftalin egy része bizonyosan a termikus bomlás terméke.

6. Megállapításom szerint az aromás szerves anyagok koncentrációja a hévizekben az elért küszöbérték felett nem mutat szoros összefüggést a vizek kifolyási hőmérsékletével. A meteorikus eredetű és a pozitívabb $\delta^{18}\text{O}$ értékkel és nagyobb klorid- és jodidtartalommal jellemezhető vizekben sem koncentrációiban sem a vegyületek minőségét tekintve nem tapasztalható különbség.

7. Megállapítottam, hogy a benzol és az alkilbenzolok koncentrációja nagyon szoros lineáris összefüggést mutat az azonos területről (részmedencéből) származó hévizekben és a kísérletekben előállított mintákban egyaránt. Az aquatermolízis kísérletekben az egyenes meredeksége a kiindulási szerves anyag minőségétől függ. Adott területekről származó hévizekre felállított trendvonalak egybeesnek bizonyos kiindulási szerves anyagok egyeneseivel. Ez alapján az általam vizsgált mintákon meghatároztam a vízben oldott aromás vegyületek eredetét, azaz a domináns prekursor szerves anyagot.

4. Tudományos közlemények és kivonatok

Az értekezés témájában

- Fekete J., Sajgó Cs., Kramarics Á., Eke Zs., Kovács K., Kárpáti Z. (2012) Aquathermolysis of humic and fulvic acids: Simulation of organic matter maturation in hot thermal waters. *ORGANIC GEOCHEMISTRY* 53, pp. 109–118. **IF: 2.785**
- Fekete J., Sajgó Cs., Horváth I., Kárpáti Z. (2010) Összefüggés hazai hévizeink izotópos kora, hőmérséklete, szerves és szervetlen fázisei között *HIDROLÓGIAI KÖZLÖNY* 90, pp. 53–58.
- Fekete J., Sajgó C., Horváth I., Kárpáti Z., Vető I., Hetényi M. (2009) Interaction and variation of isotopic age, temperature, organic and inorganic solutes in Hungarian thermal waters. *CENTRAL EUROPEAN GEOLOGY* 52, pp. 269–285.
- Sajgó Cs., Kárpáti Z., Horváth I., Fekete J., Kovács K., Tombácz E., Brukner-Wein A., Vető I (2010) Hévizeink oldott szerves alkotói: eredetük és jelentőségük. In: *Medencefejlődés és geológiai erőforrások: Víz, szénhidrogén, geotermikus energia.* (szerk.: Pál-Molnár E.), A Magyarhoni Földtani Társulat Vándorgyűlése. Szeged, Magyarország, pp. 96–98.
- Fekete J., Sajgó Cs., Horváth I., Kárpáti Z. (2010) Hévizeink szerves és szervetlen fázise. In: *Medencefejlődés és geológiai erőforrások: Víz, szénhidrogén, geotermikus energia.* (szerk.: Pál-Molnár E.), A Magyarhoni Földtani Társulat Vándorgyűlése. Szeged, Magyarország, pp. 56–58.
- Fekete J., Sajgó Cs., Kramarics Á., Eke Zs., Kárpáti Z. (2011) Simulation of organic matter maturation in thermal waters by model experiments. 25th International Meeting on Organic Geochemistry Book of Abstracts. Interlaken, Svájc, p. 371.
- Sajgó Cs., Kovács K., Tombácz E., Brukner-Wein A., Kárpáti Z., Fekete J., Gáspár A. Schmitt-Kopplin P. (2009) Organic geochemical characterization of humic and fulvic acids of thermal waters in deep aquifers of the Pannonian basin II. (SE Hungary). 24th International Meeting on Organic Geochemistry (szerk.: Hinrichs, K-U, Michaelis, W, Rullkötter, J), Bremen, Németország, p. 203.

- Sajgó Cs., Kárpáti Z., Horváth I., Fekete J. (2008) Hévízeink oldott szerves alkotói: eredetük és jelentőségük In: Kovács-Pálffy P., Zimmermann K., Verebiné Fehér K., Kopsa G. (szerk.) HUNGEO 2008 – Magyar földtudományi szakemberek IX. világtalálkozója. Budapest, 2008. pp. 69–70.
- Fekete J., Kovács K., Sajgó Cs., Tombácz E., Brukner-Wein A., Kárpáti Z., Gáspár A., Schmitt-Kopplin P. (2008) Humin- és fulvosavak vizsgálata dk-alföldi hévízeinkben In: Kovács-Pálffy P., Zimmermann K., Verebiné Fehér K., Kopsa G. (szerk.) HUNGEO 2008 – Magyar földtudományi szakemberek IX. világtalálkozója. Budapest, 2008. p. 79.
- Sajgó Cs., Kovács K., Kárpáti Z., Tombácz E., Brukner-Wein A., Fekete J. (2007) Organic Geochemical characterization of humic and fulvic acids of thermal waters in deep aquifers of the Pannonian Basin (SE Hungary). 23rd International Meeting on Organic Geochemistry Torquay, England, 2007., (eds. P. Farrimond et al.), P93-MO pp. 225–226.
- Sajgó Cs., Kárpáti Z., Horváth I., Fekete J. (2007) Geochemical study on organic compounds of thermal waters in deep aquifers of the Pannonian Basin. 23rd International Meeting on Organic Geochemistry Torquay, England, 2007., (eds. P. Farrimond et al.), P222-WE pp. 563–564.

Az értekezés témájához szorosan nem kapcsolódó közlemények

- Kern Z., Patkó M., Kázmér M., Fekete J., Kele S., Pályi Z. (2012) Multiple tree-ring proxies (earlywood width, latewood width and $\delta^{13}\text{C}$) from pedunculate oak (*Quercus robur* L.), Nyírség, NE Hungary. QUATERNARY INTERNATIONAL In Press. **IF: 1.874**
- Fekete J., Sajgó Cs, Demény A. 2011 Hydrogen isotope type-curves of very hot crude oils. RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY 25, pp. 191–198. **IF: 2.790**
- Fekete J., Sajgó Cs. (2011) H and C isotope trends and anomalies in hot and mature oils from the Pannonian Basin. CENTRAL EUROPEAN GEOLOGY 54, pp. 5–13.

- Havancsák I., Fekete J., Bajnóczi B. (2011) Carbon isotope study on Celtic graphite-tempered archaeological ceramics from the South Transdanubian region (Hungary). *CENTRAL EUROPEAN GEOLOGY* 54, pp. 75–79.
- Sajgó Cs., Fekete J., Hetényi M. (2011) Influence of sample preparation on hydrogen isotopic composition of soil lipid fraction. In: *Le Studium: Hydrogen isotopes as environmental recorders. Abstracts.* Orléans, Franciaország. p. 49.
- Sajgó Cs., Fekete J., Nyilas T., Hetényi M. (2011) Influence of extraction temperature on the chemical composition of soil lipids. *25th International Meeting on Organic Geochemistry Book of Abstracts.* Interlaken, Svájc. p. 166.
- Sajgó Cs., Fekete J., Badics B. (2011) Distribution of regular acyclic isoprenoidal alkanes in crude oils of SE Hungary. *25th International Meeting on Organic Geochemistry Book of Abstracts.* Interlaken, Svájc. p. 404.
- Kern Z., Patkó M., Magyar L., Fekete J., Kele S., Pályi Z., Kázmér M. (2011) Multiple tree-ring proxies (earlywood width, latewood width and $\delta^{13}\text{C}$) from pedunculate oak (*Quercus robur* L.), Nyírség, NE Hungary. In: *Climate change in the Carpathian-Balkan region during the Late Pleistocene and Holocene.* Suceava, Románia. pp. 36–37.
- Kern Z., Patkó M., Magyar L., Fekete J., Kele S., Pályi Z., Kázmér M. (2011) Multiple tree-ring proxies (earlywood width, latewood width and $\delta^{13}\text{C}$) from a secular pedunculate oak (*Quercus robur* L.) stand, Nyírség, NE Hungary. In: *EGU Geophysical Research Abstracts: Vol. 13.* Vienna, Ausztria.
- Havancsák I., Fekete J., Bajnóczi B. (2011) Carbon isotope analysis on Celtic graphite-tempered ceramics from the South Transdanubian region (Hungary) and on potential graphitic source rocks from the territory of Bohemian Massif. In: *EMAC 2011 - 11th European Meeting on Ancient Ceramics: Conference program and Abstracts.* Vienna, Ausztria. p. 45.
- Fekete J., Sajgó Cs. (2011) H and C isotopic composition and isotope type-curves of hot and mature oils from the SE-Pannonian Basin. In: *11th Stable Isotope Network Meeting.* Vienna, Ausztria. p. -.
- Fekete J., Sajgó Cs. (2010) Érett kőolaj frakciók stabilizotópos összetétele és a deutérium típusgörbék bevezetése In: *Medencefejlődés és geológiai erőforrások: Víz,*

szénhidrogén, geotermikus energia. (szerk.: Pál-Molnár E.), A Magyarhoni Földtani Társulat Vándorgyűlése. Szeged, Magyarország, pp. 52–55.

Sajgó Cs., Olsen S. D., Fekete J. (2009) Distribution of trace metals in petroleums of different maturity levels: 19th Annual VM Goldschmidt Conference, Davos, SWITZERLAND, JUN 21, 2009 GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA 73, p. A1147.

Fekete J., Sajgó Cs. (2009) Variation of D and ¹³C isotope ratios in bulk components of high temperature oils from the Pannonian basin In: Hinrichs K.-U., Michaelis W., Rullkötter J. (szerk.) 24th International Meeting on Organic Geochemistry, Bremen, Németország. p. 421.