

ÜLEDÉKES KŐZETEK KEROGÉN TARTALMÁNAK MINŐSÍTÉSE
GEOKÉMIAI SZEMPONTOK ALAPJÁN

Doktori értekezés

Bertalan Ákosné Balogi Margit

JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék
Szeged, 1978.



1. BEVEZETÉS

A földkéreg közvetlen vizsgálatok alapján ismert mintegy 16 km vastagságú részének felépítésében jelentős szerepe van az üledékes kőzeteknek, melyek a szárazföld felszínének kb. 75 %-át alkotják.

Az üledékes kőzetekben diszpergált szerves anyag az üledékek tömegének 0,3 - 0,4 %-át teszi ki, és mennyisége $3,8 \cdot 10^{15}$ tonnára becsülhető. Ebből az agyagos kőzetekre $3,5 \cdot 10^{15}$ tonna, homokkövekre, karbonátkőzetekre $0,3 \cdot 10^{15}$ tonna esik. Összevetve ezt a Föld ismert szénelőfordulásainak tömegével $6 \cdot 10^{12}$ tonna/, valamint a jelenleg ismert kőolajkészleteinek $0,2 \cdot 10^{12}$ tonna/ mennyiségével, megállapítható, hogy az üledékes kőzetek diszpergált szervesanyaga lényegesen nagyobb mennyiségű mindkettőnél. Részben ez a tény, részben pedig az energiahordozóknak, köztük a szénhidrogéneknek megnövekedett szerepe indokolja e diszpergált szervesanyag fokozott vizsgálatát, mely a szénhidrogéngenezisben betöltött szerepének tisztázását, a lelőhely anyagkőzet, illetve tároló kőzet jellegének meghatározását, valamint végsősorban a földkéreg még feltáratlan szénhidrogén készleteinek felkutatását célozza.

Jelen munka célkitűzése a Hód-I. számú fúrás



rendelkezésre álló magmintáiból izolált kerogének vizsgálata, különös tekintettel azoknak szerkezetére, eredetére, a szénhidrogén genezisben betöltött szerepére.

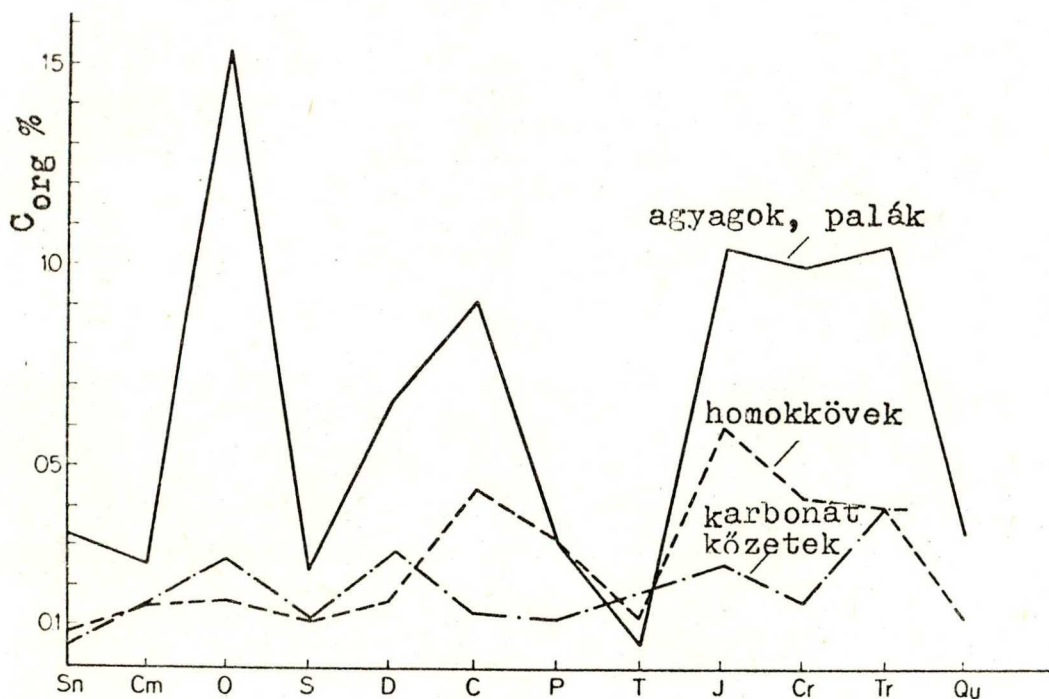
2. ELMÉLETI RÉSZ

2.1 Az üledékes kőzetek szerves anyagának eredete, összetétele.

A recens és a fosszilis üledékek egyaránt változó mennyiségű szerves anyagot tartalmaznak. A különböző korú üledékek vizsgálata során megállapítást nyert, hogy szervesanyag tartalmuk a földtörténet során igen fluktuáló /1. sz. ábra/.

A szervesanyag megőrződése csaknem kizárólag a tengeri üledékekre korlátozódik, melyekbe nagyobb részben a fitoplanktonok, kisebb részben a zooplanktonok pusztulása révén került.

Az óceánok és a tengerek vizében évenként képződő fitoplankton óriási mennyiségű $9 \cdot 10^{10}$ tonna szárazanyag/, azonban ennek csak kisebb része kerül az üledékekbe. Az élő fitoplanktonok nagyobb részét ugyanis a tengervíz magasabb rendű élőlényei pusztítják el. A megmaradó résznek mintegy 70%-a mikrobiológiai hatásokra lebomlik, a maradék 30% mikrobiológiailag stabilis anyag alkotja tengeri üledékek



1.sz. ábra. Különböző korú üledékek szerves széntartalma. /WEDEPOHL, 1969./

szerves anyagának a u t o c h t o n részét, vagyis az üledék ásványi komponenseivel együtt leülepedett szerves anyagot.

A leülepedés rendszerint gyorsan megy végbe - becslések szerint 80 - 1920 m/nap, a leülepedő részecske méretétől függően - a tengervíz oxigénjének kevés alkalma van a leülepedő anyaghoz hozzáférnie, és a szedimentáció, majd az azt követő diagenezis alatt, uralkodó anaerob környezetben az üledék autochton szerves anyaga csaknem teljesen megőrizheti eredeti összetételét.

Az üledékek diszperz szervesanyagának másik részét az *allochton* szervesanyag képezi, mely később kerül az üledékbe, többnyire kolloidális oldatban szállított szárazföldi eredetű növényi vagy állati maradványok lerakódása révén. Az allochton szervesanyag szénttartalmának 30-40 %-a új vegyületté alakul át a mikrobiológiai hatások következtében, míg 60-70 %-a széndioxid formájában, illetve megfelelő körülmények között különböző szénhidrogének formájában elvándorol.

A szedimentáció különböző környezeteket a különböző típusú üledékek reprezentálják, melyekben eltérő az autochton és az allochton szervesanyag aránya. A kémiai üledékek, mint pl. bizonyos karbonátközetek vagy az evaporitok, csak ritkán tartalmazznak nagyobb mennyiségű allochton szervesanyagot, szemben a törmelékes közetekkel, pl. a homokkövekkel vagy az aleurolitokkal.

A szedimentáció során szerepet játszó mikrobiológiai hatások szempontjából leglényegesebb a baktériumok tevékenysége, melyek vagy szabadon élnek a tengervízben, vagy a szervesanyagokhoz kötődnek.

Megoszlásuk egyenletlen, különösen nagy mennyiségben található a felszíni vizekben és a tengerfenék szerves detrituszában.

A tengeri üledékek szervesanyagának végső összetételét azonban a diagenézis folyamata határozza meg, melynek során a leülepedett részecskék, fito- és zooplankton maradványok a jelenlévő ásványos komponensekkel együtt üledékes kőzetté "érnek" össze. Az üledékes kőzet szervesanyagára hatással vannak mindazok a tényezők, melyek a kőzet ásványos komponenseinek diagenézisét befolyásolják. Elsősorban a hőmérséklet és a nyomás szerepét kell kiemelni, melyek megváltozása az eredeti szervesanyag különböző komponenseire különböző mértékben hat. Ugyancsak lényeges, hogy milyen porozitású a fedőréteg. Porózus fedőrétegen ugyanis könnyen áthatolnak a lefelé szivárgó oldatok, melyek a szervesanyagra is oldó hatással lehetnek, kémiai változások játszódhatnak le, míg egy impermeábilis fedőréteg védi az alatta lévő szervesanyagot is az oldatok hatására bekövetkező változásoktól.

Az ily módon létrejött üledékes kőzetek szervesanyaga nemcsak egy visszamaradt alkotója a korábbi szerves életnek, hanem aktív szerepet játszik az üledék diagenézisében, a végső összetétel kialakításában. A szervesanyag mennyiségétől függően egy üledék többé vagy kevésbé kitett a diagenézis folyamata alatti változásoknak, mivel a szervesanyag bom-

lása során keletkező széndioxid és kénhidrogén megváltoztatja az uralkodó pH és E_h viszonyokat.

A diagenézis folyamata során a felhalmozódott szervesanyagokból olyan vegyületek keletkeznek, melyek a kiindulási anyagokhoz viszonyítva magasabb széntartalommal rendelkeznek - ezek képződésében a szénülési folyamatok játszanak szerepet, és a különböző szenekre jellemzőek - másrészt pedig olyan vegyületek keletkeznek, amelyeknek nemcsak a szén, hanem a hidrogéntartalma is magasabb a kiindulási anyagokéhoz viszonyítva. - ezek a bituminizációs folyamatok végtermékei és a szénhidrogénelőfordulások összetevői. Az üledékes kőzetekben egyidejűleg mennek végbe a szénülési és a bituminizációs folyamatok.

A tengeri üledékek szervesanyaga igen összetett, melyben az eddigi vizsgálatok a következő főbb komponensek jelenlétét igazolták, hangsúlyozva ezen komponenseknek a kőolajképződésben betöltött szerepét is:

a./ eredeti és átalakult p r o t e i n e k és lebomlási termékeik, beleértve az aminokat, aminosavakat és aminokomplexeiket is.

DEGENS, 1963 /lásd: Eglinton, Murphy, 1969/ kimutatta, hogy a proteinek átalakulási folyamatai a diagenézis korai stádiumában mennek végbe. Az ami-

nosavakkal kapcsolatban DEGENS és munkatársai /1961/ rámutattak arra, hogy azok relatív mennyisége a mélységgel változik, melyet az említett szerzők az E_h -, pH- és koncentrációváltozásoknak tulajdonítottak. Elképzelésüket a következők valószínűsítik: a fehérjék peptid kötással kapcsolódó aminosavakból álló makromolekulák, melyek könnyen hidrolizálhatók savakkal vagy lúgokkal, miközben részben vizoldékony termékek jönnek létre, és a mikroorganizmusok hatására gyorsan lebomlanak. Ezek a bomlási folyamatok a fehérjét végül egyszerű vegyületekké alakítják, széndioxid, víz, ammónia, nitrogén, kénhidrogén képződik belőlük.

Ezért a fehérjék konkrétan nem tekinthetők a kőolaj kiindulási anyagainak.

b./ s z é n h i d r á t o k: ezek a nagymértékben oxidált vegyületek gyorsan hidrolizálnak vízre és széndioxidra az enzimek hatására, de jelenlétük kimutatható az üledékekben.

DEGENS és munkatársa, 1964 /lásd: Eglinton, Murphy, 1969/ mutattak ki üledékekben szénhidrátokat, melyek egyrészt túléltek a diagenézist, másrészt éppen a diagenézis termékei. Az üledékekben található szénhidrátok főleg pentózok és hexózok, melyek a hat



szénatomos monoszacharidokból felépülő cellulózból származnak.

Az ilyen típusú anyagoknak szénhidrogénné való alakulásához egy redukciós folyamatot kell feltételezni, melynek során először eliminálódnak a hidroxilcsoportok, felszakadnak az éterkötések, majd további redukció megy végbe. A kémiai reakciók ezen feltételezett komplex sorozata az üledékképződés folyamán megy végbe, melynek során inkább szenek képződésével lehet számolni, mintsem kőolaj létrejöttével.

Természetesen sem a fehérjék, sem a szénhidrátok, illetve ezek lehetséges kémiai folyamatai, valamint ezen folyamatok végtermékei nem tekinthetők a kőolajképződés folyamatában lényegtelen tényezőknek.

ERDMAN, 1963 /lásd: Nagy, Colombo 1967/ ugyanis oldható cukrokból és aminosavakból kiindulva, a szedimentáció körülményeihez hasonló feltételek mellett végzett laboratóriumi kísérletei során olyan "sötét polimereket" állított elő, melyek a kőolaj gyanta frakciójához hasonló összetételűek voltak.

c./ l i g n i n: ez az anyag nem a tengeri organizmusokból, hanem a szárazföldről kerül a tengeri üledékbe, és mint annak biológiailag stabilis alkotórésze, megőrződhet. A lignin a növényi sejtek anyagát alkotja, és aromás szerkezettel bíró fenilpropánszármazéknak tekinthető. Az üledékekben a lignin gyakran fehérje- és szénhidrátmolekulákkal asszociálódva fordul elő.

A diagenézis körülményei között végbe megy a degradációja, mely degradációs folyamat legvalószínűbb végterméke alkotja az üledék oldhatatlan szerves-szenes anyagának, a kerogénnek nagy részét.

d./ l i p i d e k: a lipidek egyrészt fitoplanktonok lebomlásából származnak, másrészt szénhidrátokból és proteinekből képződnek mikrobiológiai hatásokra. A lipidek főleg éter-, benzol-, vagy kloroformoldható olajok, zsirok és gyanták. Kémiaiilag az olajok és a zsirok zsírsavak és glicerin észterei, míg a gyanták zsírsavak és alkoholok észterei. Azok a lipidek, melyek nem szappanosíthatók el, szteroidok, izoprenoidok és különböző szénhidrogének keverékéből állnak.

Már MEINSCHIEIN /1959/ rámutatott, hogy a lipidkomponensek szerkezetileg hasonlóak a természetes eredetű szénhidrogénekhez, ezért a lipideknek

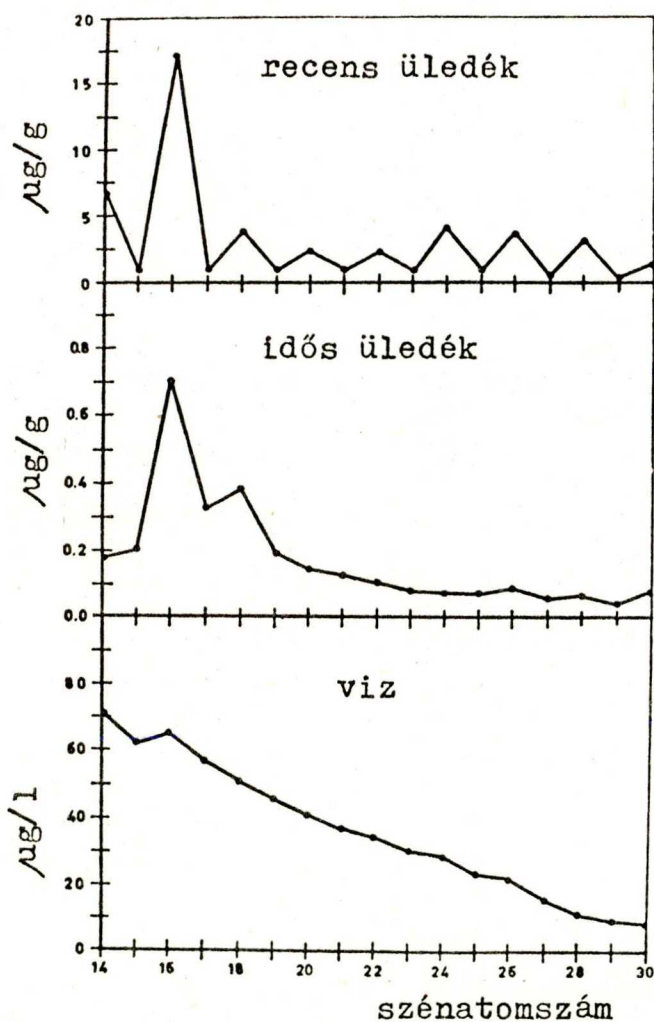
feltehetően lényeges szerepük van a kőolaj képződésében.

A zsírsavak szénhidrátokból és aminosavakból képződnek biológiai folyamatok révén radikálizomerizációval, mely a nyílt lánc növekedését eredményezi. Ezért dominálnak a lipidekben a nyílt láncú karbonsavak, a zsírsavak, melyek közül a 14, 16, 18, 20 szénatomszámúak a leggyakoribbak.

Napjainkig nem bizonyított, hogy a zsírsavak direkt biokémiai dekarboxileződése szénhidrogéneket eredményez. Számos kutató vizsgálata alapján inkább úgy tűnik, hogy termikus vagy katalitikus folyamatok játszódnak le a szénhidrogének képződésénél.

COOPER /1962/ kimutatta, hogy a zsírsavak eloszlása az üledékekben az üledékek korával változik.

COOPER és BRAY /1963/ ezen eloszlás értelmezésére a következő mechanizmust tétélezték fel: az üledékekben minden zsírsavmolekula széndioxidot veszíthet, miközben egy átmeneti gyök keletkezik, mely tovább reagálva egy n-parafint és egy újabb zsírsavmolekulát hoz létre. Ezen utóbbi már egy szénatommal kevesebbet tartalmaz, mint az eredeti zsírsavmolekula. A keletkezett sav hasonló folyamatokban vehet részt, miközben a szénlánc tovább



2. sz. ábra. Zsírsavak eloszlása recens és idős üledékekben, valamint egy kőolajtároló medence vizében /NAGY, COLOMBO, 1967/

rövidül.

A zsírsavak nemcsak az alifás, hanem a gyűrűs szénhidrogéneknek is forrásai lehetnek.

Összegezve az eddigieket, az a megállapítás született, hogy a lipidek a kőolaj képződésének legvalószínűbb forrásai /KREJCI-GRAF, 1963; lásd: Nagy, Colombo, 1967/.

e./ különböző p i g m e n t e k: közülük a porfirinek és a karotenoidok izolálását sikerült elvégezni.

A porfirinek vagy szabad állapotban, vagy fém-komplexek formájában találhatók az üledékekben. Az üledékekből izolált porfirineknek a fitoplanktonok asszimilációját előidéző klorofill, illetve a zooplanktonok keringő nedveinek gázcserélő folyamatához szükséges hemin volt a kiindulási anyaga.

A karotenoidok geokémiaailag kevésbé stabilisek mint a porfirinek, így kisebb jelentőséggel bírnak az üledékek vizsgálatánál.

Az üledékek diszperz szervesanyagának vizsgálata során számos kutatónak sikerült kimutatni az előbb említett proteinek, szénhidrátok, lignin, lipidek és/vagy pigmentek jelenlétét, melyek a szedimentáció, majd az azt követő diagenezis során megőrződtek. Ezen vizsgálatok eredményei a diszperz szervesanyag eredetére vonatkozóan szolgáltatnak adatokat.

2.2 A kőolajképződés és -előfordulás néhány problémája

2.2.1 Az anyakőzet fogalma, azonosítása

A kőolajképződés szempontjából anyakőzeteknek azokat az üledékes kőzeteket, vagy tágabb értelemben azt a geológiai formációt szokás nevezni, melynek diszpergált szervesanyagából keletkezett a kőolaj.

Egy üledékes kőzet szervesanyag tartalmának mennyiségéből nem lehet egyenes következtetést levonni arra vonatkozóan, hogy az illető kőzet a kőolaj anyakőzetének tekinthető-e. Meg kell jegyezni azonban, hogy az anyakőzet relative magas reziduális szervesanyagot tartalmazhat - beleértve a kőolajat is, ami még nem távozott el - valamint a kőolajképződéskor keletkező melléktermékeket, amelyek alapvetően eltérő összetételűek az eredeti szervesanyaghoz, a precursorhoz viszonyítva.

Az anyakőzet ilyen definíciója szerint a szervesanyag átalakulása kőolajjá magában az anyakőzetben megy végbe, ahonnan migráció útján kerül a tároló kőzetbe. A migráció a kőolajat tartalmazó üledékek képződésében egy lépés csupán, melyet a naftogenezis lejátszódásához szükséges idő határoz meg. Ez az elképzelés vezette a kőolajgeológusokat és a geokémikusokat arra a következtetésre, hogy a kőolaj-

lelőhelyek felkutatása szempontjából nagyon lényeges kérdés az anyakőzet azonosítása.

Az volt a feltételezés, ha egyszer megtalálják az anyakőzetet, akkor nyomon követve a migráció irányát, könnyebben körülhatárolható az a terület, ahol a kőolaj akkumulálódott.

Már 1928-ban megállapította NACOVEI román geológus /LOUIS idézte 1965-ben; lásd: Nagy, Colombo, 1967/, hogy csak akkor lehet az alapproblémát megközelíteni, ha sikerült az anyakőzetet identifikálni.

TRASK, 1932 valamint TRASK és PATNODE, 1942, /lásd: Nagy, Colombo, 1967/ számos különböző korú üledéket vizsgáltak meg, meghatározták azok fizikai és kémiai sajátosságait, és igen értékes megállapításokat tettek. TRASK-nak nem sikerült egyértelmű paramétereket találni a kőolaj anyakőzetére vonatkozóan kísérletei alapján, de kimutatta, hogy az üledékek redukálóképessége, ill. méginkább a reziduális szervesanyag nitrogéntartalmának és a kőzet redukálóképességének aránya /a redukálóképességet krómsavas eljárással határozták meg/ eltér egy hipotetikus anyakőzet és egy tároló kőzet esetében.

KALIFEH és LOUIS /1961/ az üledékes kőzetek szervesanyaga oxidációjának laboratóriumi körülmé-

nyek között végzett tanulmányozása alapján az anyakőzet azonosítására a redukálóképesség és az összes szerves szén arányát javasolták. Ezt az arányt ábrázolva a lépcsőzetes oxidáció során nem oxidálódó szerves széntartalom függvényében, úgy találták, hogy a feltételezett anyakőzeteket emelkedő görbék jellemzik, a fiatal üledékek esetén többé-kevésbé vízszintes egyenesek adódnak, míg azok a kőzetek, melyek nem lehettek anyakőzetek leszálló görbékkel jellemezhetők.

PHILIPPI /1957/ szerint egy adott kőzet esetén annak anyakőzet jellegére a száraz kőzet egységnyi mennyiségéből származó maradék olaj mennyisége alapján lehet következtetni.

Ezt az elképzelést többen helytelenítették, mivel rendkívül nehéz annak bizonyítása, hogy a maradék olaj magában a kőzetben képződött, vagy részben, illetve teljesen migráció útján került oda röviddel a leülepedés után..

COLOMBO, 1965 /lásd: Nagy, Colombo, 1967/ az anyakőzetkonceptió értékelésében az "anyakőzet" fogalomnak lényeges kvantitatív értéket tulajdonított, ugyanakkor annak a feltételezésnek elismerését tartja nyilvánvalónak, miszerint nem lehet jól definiált határt vonni a hipotetikus anyakőzetek és a

nem anyakőzetek között. Ez ekvivalens azon felismeréssel, hogy valamennyi üledékes kőzet többé vagy kevésbé hozzájárul a kőolaj képződéséhez, mely kőolaj végül tároló medencében akkumulálódik.

Az idézett kutatók megfigyeléseinek és vizsgálatain alapuló megállapítások igen eltérőek az anyakőzet kimutatását illetve azonosítását illetően. A kérdés mind a mai napig nem tisztázódott, nem sikerült olyan megnyugtató eredményeket szolgáltató eljárást kidolgozni, mellyel lehetővé válna az anyakőzet egyértelmű jellemzése.

2.2.2 Kőolajképződési elméletek.

Az anyakőzet azonosítására irányuló vizsgálatokkal egyidejűleg számos elmélet látott napvilágot a kőolaj képződésével kapcsolatosan is. Ezen elméletek közül elsősorban azt kell kiemelni, mely a kőolajképződés és a regionális metamorfózis összefüggéseit igyekszik bizonyítani.

ROGERS, 1860 majd WHITE, 1915 /lásd: Nagy, Colombo, 1967/ un. szénarány elmélete szerint, abban az esetben, ha egy lelőhelyen olaj és szén vagy szenes maradványok egyaránt előfordulnak, akkor az olaj fajlagos sűrűsége csökken a szénben vagy szenes

maradványban jelen lévő kötött és teljes széntartalom arányának növekedésével. A szénaránnyal kapcsolatosan ismeretes, hogy a hőmérséklet növekedésével nő, a szénből eltávozó illékony komponensek mennyiségének csökkenése folytán, így logikusnak tűnt, hogy a metamorfózis lényeges szerepet játszik a kőolaj természetes transzformációjában.

A későbbi kutatások rámutattak, hogy a szénarány elmélet csak kvalitatíve létezik. A szénarány értékeket csupán a helyi metamorfózis indexeként lehet használni, azonban segítséget nyújthat a gazdaságilag hasznosítható telepek felkutatásában.

BARTON, 1934 /lásd: Nagy, Colombo, 1967/ szerint a kőolajképződés folyamata csak a tároló kőzetben való akkumulációja után fejeződik be. Megfigyelései szerint a mélyebb és idősebb tárolók könnyebb és magasabb paraffintartalmú olajat tartalmaznak, mint a fiatalabb és sekélyebb csapdák. Ezzel lényegében a mélység szerepének tulajdonít jelentőséget.

Mc NAB és munkatársai /1952/ több száz olajminta vizsgálata alapján a kőolajképződésnek három fázisát különítették el:

a./ a szervesanyag akkumulációja az üledékekben;

- b./ a szervesanyag egy részének vagy egészének átalakulása nehéz bitumenszerű anyaggá;
- c./ a kőolaj érése.

Az első és második lépés azokat a folyamatokat jelenti, melyek során a kőolaj krakkolási vagy depolimerizációs folyamatok révén kialakul az anyakőzetben. A második és a harmadik lépés között az eredetileg képződött nehéz bitumenes olajnak el kell vándorolnia kedvezőbb adottságokkal rendelkező tároló helyre, ahol a geológiai idők során mérsékelt nyomás és hőmérséklet, valamint katalitikus folyamatok hatására átalakul.

Mc NAB és munkatársai elképzelései közvetve azt a korábbi megállapítást erősítik meg, miszerint a kőolaj a tárolóban való akkumulációja után alakul át. A fiatalabb üledékekben oxigénben és nitrogénben gazdagabb komponensek vannak jelen, míg az idősebb képződményekben az ilyen nem szénhidrogén típusú vegyületek kisebb mennyiségben fordulnak elő.

Mc NAB és munkatársai a különböző lelőhelyről származó kőolajok esetében megszerkesztettek egy olyan diagramot, amely a kőolaj sűrűsége és a tároló kőzetek mélységének összefüggését ábrázolja. A diagramról leolvasható, hogy a tároló mélysége, mely egyben valamilyen hőmérsékletet is jelöl, az

olaj sűrűsége szempontjából nagyon lényeges. Ugyancsak értékes összefüggés adódott a kőolaj sűrűségének és a tároló közet korának összevetéséből. Minél idősebb a tároló közet, annál magasabb a könnyebb komponensek %-os aránya. Ezt a megfigyelést a termodinamikai adatok is megerősítik, mivel valamennyi szénhidrogén képződésének szabad energiája csökken, miközben nagyobb molekulasúlyú vegyületekből kisebb molekulasúlyúak képződnek, és végül a legkönnyebb paraffin szénhidrogének negatív szabad energia értékkel jellemezhetők.

Mc NAB és munkatársai feltételezték, hogy különböző termikus és katalitikus reakciók mennek végbe a tároló közet kőolajában.

KARTSEV, 1964 /lásd: Nagy, Colombo, 1967/ viszonylag alacsony nyomáson végzett laboratóriumi kísérleteinél megfigyelte, hogy többnyire a következő reakciókkal lehet számolni: zsírsavak dekarboxileződése, naftének deciklizációja, elágazó láncú szénhidrogénekből nyílt láncúak képződése. A termokatalitikus metamorfózis KARTSEV szerint a kőolaj átalakulásának kezdetén domináló folyamat, amelyet azonban különböző másodlagos reakciók, pl. oxidáció befolyásolják.

HUNT /1953/ szerint a kőolaj végleges össze-

tételét sokkal inkább az anyakőzet leülepedési körülményei határozzák meg, mint az akkumulációt követő lehetséges átalakulások. A nafténesebb és aromásabb olajok magasabb szalinitású környezetben ülepedtek le, ahol inkább karbonát- és szulfát-ásványok találhatók.

A kőolajnak diagenetikus folyamatok hatására való képződése mellett szólnak SILVERMAN, 1964 /lásd: Nagy, Colombo, 1967/ vizsgálatainak eredményei is.

SILVERMAN ^{13}C / ^{12}C arányt határozott meg számos kőolaj illetve desztillációs frakcióik esetén.

Az izotóparány a metánnál a legalacsonyabb, míg legmagasabb a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ közelében forró frakció esetén.

SILVERMAN ezt úgy értelmezte, hogy a kőolaj érése során az alacsonyabb molekulasúlyú szénhidrogének a magasabb molekulasúlyúak bomlásával képződnek.

Ha az ilyen könnyebb komponensek ^{12}C izotópokban gazdagabbak, akkor a maradék szükségszerűen gazdagabb lesz ^{13}C -ben. Az egyszerű szerves vegyületek termikus bomlásánál nyert adatok azt mutatják, hogy a ^{12}C - ^{12}C kötések felszakításához kb 8 %-kal kevesebb energia szükséges, mint a ^{13}C - ^{13}C kötések megbontásához. Ez a magyarázata annak, hogy a kőolaj érésekor keletkező metán gazdagabb ^{12}C izotóp-

ban. Ezen kívül, mivel a visszamaradó molekula szükségszerűen kevésbé hidrogénezett mint a kiindulási, telítetlen termékek keletkeznek, melyek végül aromás vegyületeket is eredményezhetnek polymerizáció vagy kondenzáció révén. A kőolajnak ezen frakciói lényegesen magasabb ^{13}C tartalmúak.

Ezen vizsgálatok alapján levonható a következő tetés, miszerint a kőolaj feltehetően olyan folyamatok révén jön létre, melyeknél inkább a termikus átalakulás a domináló a katalitikussal szemben, valamint a termikus átalakulás mellett számos másodlagos folyamat mehet végbe.

2.2.3 Migráció, akkumuláció

A szénhidrogén telepek képződése folyamatában, mint az előbbiekből kitűnik, nagyon lényeges szerepet játszik a migráció, mely HOBSON /1954/ szerint kétlépéses folyamatnak tekinthető:

- a./ primer migráció - a szénhidrogének átvándorlása az anyakőzetből a porózus kőzetekbe,
- b./ szekunder migráció - a szénhidrogének elkülönülése, a porózus kőzetek kisebb nyomású rétegébe való vándorlása.

A hazai gyakorlatban szokás még tercier migrációról is beszélni, melynek során egy már kialakult, akkumulálódott szénhidrogéntelep a tároló rétegben bekövetkezett változások hatására - pl. hőmérséklet - vagy nyomásnövekedés - új elhelyezkedésre kényszerül. Tercier migráció alatt tehát a kőolajnak és földgáznak a tárolóban való mozgását értik. A GOSSOW-elvnek megfelelően a szénhidrogénelőfordulások helyén alul helyezkedik el a víz, felette az olaj, és legfelül a gárréteg.

Amennyiben egy adott lelőhelyen fordított sorrendben találhatók az egyes rétegek, minden bizonnyal tercier migráció játszódott le.

Egyes kutatók: HOBSON, 1954; ROOF és RUTHERFORD, 1958; SILVERMAN, 1964b szerint a primer migráció során az olaj, mely cseppek formájában szétosztottan található az anyakőzetben, a vízzel átnedvesített ásványos komponensek pórusain áthaladva összegyűlik, majd a tárolóba vándorol. Más kutatók: BAKER, 1956; AL' TOVSKII és munkatársai, 1958; MEINSCHN, 1959; ROBERTS, 1960 /lásd: Nagy, Colombo, 1967/ szerint az olaj diszperz állapotban vándorol a csapdáig, és csak ott alkot önálló folyadék fázist. Ezen utóbbi véleményt vallókhoz csatlakozik HILL /1959/ is, akinek vizsgálatai azt bi-

zonyitják, hogy a pórustérfogat 15-25 %-át szénhidrogéneknek kell kitöltenie ahhoz, hogy folyamatos olajfázis migrálhasson. Mivel azonban még olajpalák esetében sem figyeltek meg ilyen magas szénhidrogéntelítettséget, így HILL elvetette az önálló olajfázis migráció előtti kialakulásának lehetőségét.

WASSOJEWITSCH /1958/ szerint a kőolaj a gázfázisban oldódik, mielőtt elvándorol az anyakőzetből.

SOKOLOV és munkatársai, 1963 /lásd: Nagy, Colombo, 1967/ feltételezik, hogy az olajfázisnak a gázfázisban való oldása után ezek vízben oldódnak és a vízzel együtt vándorolnak. A víz azután egy megfelelő tárolóban gyűlik össze, ahol mind a gáz, mind a folyadék halmazállapotú szénhidrogének nyomáscsökkenés, vagy egyéb folyamatok hatására elkülönülnek. A későbbiek folyamán a szénhidrogének diffúzió révén eltávozhatnak és akkumulálódhatnak.

A szénhidrogéneknek a vizes oldatból való kiválási lehetőségeivel foglalkozva ROBERTS, 1966 /lásd: Nagy, Colombo, 1967/ megállapította, hogy szénhidrogén akkumuláció sem teljesen zárt, sem teljesen nyitott rendszerben nem mehet végbe. Ha ugyanis egy rendszer zárt, akkor nem valószínű,

hogy csupán a gravitációs erő hatására végbemegy az elkülönülés a vizes fázistól, ha viszont teljesen nyitott, akkor a szénhidrogének nem maradnának benne. A megfigyelések szerint a legtöbb üledékes medence csupán részben zárt hidrodinamikai rendszert képez.

BAKER /1960/ szerint szénhidrogének vízben való oldódása micellák képződésével magyarázható. A micellaképződés a legfeltűnőbb amfoter sajátosságok egyike. Az amfoter vegyületek vizes oldataiban olyan molekulacsoportok alakulnak ki, amelyekben a molekulák poláros csoportjai egymással kapcsolatba lépnek. Ezeket a dinamikus egyensúlyban lévő, ideiglenes molekulacsoportokat nevezzük micelláknak. A micellák képződésére azonban csak akkor van lehetőség, a szénhidrogén - víz rendszer esetében, ha jelen van valamilyen vizoldható szerves sav sója. A kőolajban többnyire megtalálhatók pl. a nafténsav sói, így lehetséges a micellák kialakulása. Mivel a micellák stabilitását nagy mértékben befolyásolja a higitás, így könnyen értelmezhető a szénhidrogéneknek a víztől való elválása illetve akkumulációja az anyakőzetből a tárolóba való migráció után. HODGSON és munkatársai, 1965 /lásd: Nagy, Colombo, 1967/ ezeken kívül feltételezték,

hogy a tároló kőzetben karboxil csoportok leszakadásával lehet számolni, így csökken a szénhidrogének hidrofil csoportjainak száma, mely ugyancsak a micellák felbomlását, végső soron a szénhidrogének és a víz elkülönülését eredményezi.

2.3 Az üledékes kőzetek diszpergált szerves anyagának csoportosítása, jellemzése.

Az üledékes kőzetek diszpergált szervesanyaga HUNT és JAMIESON /1956/ és még számos kutató szerint két formában lehet jelen, eltekintve a különböző mértékben elszenesedett növényi maradványoktól, melyek ugyancsak megtalálhatók az üledékekben:

a./ szerves oldószerekkel kioldható, extrahálható, főleg egyszerűbb szerkezettel bíró, kisebb molekulasúlyú szerves vegyületek, parafinok, naftének, nitrogén-, kén-, oxigén tartalmú vegyületek /bitumen/ formájában, melyek a tároló kőzetben található olaj nehezebb frakcióihoz, és aszfaltos komponenseihez hasonlóak.

b./ szerves oldószerekkel kioldhatatlan anyag, kerogén formájában, mely tulajdonságaira nézve pirobitumenes /aszfaltos/ jellegű anyag. Felépítésében kondenzált aromás gyűrűk vesznek részt, melye-

ket feltehetően nitrogén-, kén-, oxigénhidak kapcsolnak össze polikondenzált makromolekulákká.

2.3.1 Szerves oldószerekkel extrahálható szervesanyag tartalom

Az üledékes kőzetek diszpergált szervesanyagának egy része szerves oldószerekkel kioldható a kőzetből, ezt nevezik *b i t u m e n*-nek.

Amint arra FORSMAN és HUNT /1958/ rámutattak, a szerves oldószerekkel extrahálható rész nem tároló kőzetek esetén az összes szervesanyagnak csupán 5-15 %-át teszi ki.

A szerves oldószerekkel végzett extrahálás történhet egyszerűen a kőzetpornak az oldószerrel való ismételt összekeverésével, majd a szilárd és folyékony fázis elkülönítésével. Ennél sokkal hatásosabb a Soxhlet extraktorban vízfürdő hőmérsékletén történő extrahálás, melynek során folyamatosan végezhető a szervesanyag kinyerése, illetve időről időre ellenőrizhető az extrahálás folyamata, melynek lefutása kinetikus görbe formáját mutatja. FERGUSON /1962/ által végzett vizsgálatok szerint tíz óra eltelte után a szerves oldószerrel eltávolítható szerves anyagnak 99 %-át sikerült kinyerni.

A kőzet makro- és mikropórusaiban mono- vagy

polimolekuláris rétegekben adszorbeálódott szervesanyag extrahálásának kinetikus folyamatát rendkívül sok tényező befolyásolja:

- a./ hőmérséklet - növekedése az oldószer diffúziójának sebességét növeli;
- b./ közettípus - homokkövekből gyorsabban extrahálható a szervesanyag, mint agyagokból, vagy mészkövekből;
- c./ szemcseméret - durva szemcsés őrlemény nem járható át kellőképpen az oldószer számára, míg a tíz mikron alatti közetpor aggregálódik, így akadályozza az extrakciót. FERGUSON /1962/ vizsgálatai szerint 5 mikronos szemcseméret esetén 2,75-ször annyi idő kellett ugyanolyan mennyiségű extraktum kinyeréséhez, mint 30 mikron körüli szemcseméret esetén;
- d./ oldószerhatás - poláros és apoláros oldószerek keveréke hatásosabb extrahálást biztosít /LÜCK, 1969/.

Meg kell említeni, hogy a szervesanyag extrahálása igen gyorsan elvégezhető, ha a közetpor és az oldószer keverékét ultrahang hatásának teszik ki. Szobahőmérsékleten, 1 óra alatt ugyanolyan hatás érhető el, mint vízfürdő hőmérsékletén 72 óra

alatt /ENGLINTON, MURPHY, 1969/. Azonban mégsem általánosan elterjedt extrahálási módszer, mivel tudvalevő, hogy a legtöbb szerves molekula változást szenved az ultrahangos kezelés hatására. Így az ily módon kinyert extraktumokból nem végezhető el egyes eredetileg jelen lévő komponensek identifikálása.

A különböző kutatók vizsgálatai szerint a szerves oldószerrel kioldható szervesanyag szénhidrogénekből és ezeknél bonyolultabb összetételű, nem szénhidrogén jellegű vegyületekből áll. Ezek extrahálására a különböző kutatók igen sokféle oldószert, illetve oldószerkeveréket használtak, melyek közül-- a teljesség igénye nélkül -- néhány említést nyer az alábbiakban:

benzol /70%/ - metanol /15%/ - aceton /15%/

/SMITH⁺, 1954; HUNT és JAMIESON, 1956; SWAIN⁺, 1956; BONNETT⁺, 1958/

benzol /80%/ - metanol /20%/ - /SWAIN és munkatársai, 1958; PETRUNIN és SEMENOV, 1969/

éter - /DILAKTORSKII és munkatársai⁺, 1961; WELTE, 1970/

benzol /70%/ - etanol /15%/ - aceton /15%/

/McIVER⁺, 1967/

benzol /70%/ - metanol /30%/

/MITTERER és HOERING⁺, 1966-67/

benzol - /DOWN és HIMUS, 1940; ROBINSON, HEADY és

HUBBARD, 1953; FERGUSON, 1962; ROBINSON és

DINNIN, 1970/

piridin - /HOERING, 1963/

dioxán /25%/ - piridin /25%/ - benzol /25%/ -

etanol /25%/ - /RÓZSAVÖLGYI, 1969/

kloroform - /LONG és munkatársai⁺, 1968/.

/A +-tel ellátott hivatkozásokat lásd: Saxby, 1970./

Manapság a legáltalánosabban elfogadott oldható bitumen extrahálási módszer három lépésből áll:

- 1./ kloroformos extrakció — bitumen - A kinyerése
- 2./ sósavas kezelés — az ásványos komponensek üregeibe zárt szerves anyag szabad-dá tétele
- 3./ benzol: etilalkohol = 1:1 arányú elegyével végzett extrakció — bitumen C kinyerése.

2.3.2 Szerves oldószerben oldhatatlan szervesanyagtartalom

Az üledékes kőzetek diszpergált szervesanyagának nagy része sem szerves oldószerekkel végzett extrakcióval, sem ásványi savakkal végzett hidrolizissal nem távolítható el. Ezt az oldhatatlan szervesanyagot nevezik *k e r o g é n n e k*. A kerogén a szerves szén legáltalánosabb formája, ABELSON /1967/ szerint a Föld összes szervesanyagának 95 %-át alkotja, mennyisége kb. ezerszerese a Föld szénkészletének.

A kerogén elnevezés Görögországból származik, olaj- vagy viaszképzőt jelent /CRUM-BROWN, 1912; lásd: Breger, 1963/. Eredetileg az olajpalák, torbanitok, kukersitek oldhatatlan szervesanyaga azon részének megjelölésére használták, mely hevítés hatására olajjá alakul. Ujabban tágabb fogalom lett, ugyanis az üledékes kőzetek oldhatatlan szervesanyagának jelölésére szolgál.

ABELSON /1967/ szerint a kerogén a szénhidrogének legvalószínűbb forrása, mely röviddel a fito- és zooplanktonok elpusztulása és az üledékbe kerülése után jött létre. A kerogén tehát közbenső képződménynek tekinthető a kőolajképződés szempontjából. Ennek az összetett polimernek elemi össze-

tétele nem sokban különbözik az élő szervezetekétől. A geológiai idők során azonban széndioxidot veszít, fokozatosan csökken a nitrogéntartalma, nő a széntartalma, és végül a grafithoz hasonló összetétellel jellemezhető /DEGENS, 1968/.

Az elemi összetétel alapján SMITH /1961/ szerint a következő összegképlettel jellemezhető a kerogén: $C_{215}H_{300}O_{12}N_5S$.

Ugyanakkor KIRRET, KOCH és RÜNDAL /1959/ $C_{324}H_{376}O_{39}N_7S_4$ képletet adnak meg.

Az irodalomban leírt számos vizsgálat ellenére a kerogén kémiai és szerkezeti sajátosságaira vonatkozó általánosan érvényes megállapítások nem tehetők. A különböző lelőhelyekről származó kerogének rendkívül eltérő sajátosságokkal rendelkeznek annak megfelelően, hogy többnyire különböző korú geológiai képződményekből származnak, hogy izolálásukat megelőzően más oldószert és/vagy oldószerkeveréket használnak az oldható szervesanyag eltávolítására stb. Éppen ezért találó a DEGENS /1964/ által megadott definíció, miszerint a kerogén egy megegyezéses analitikai fogalom, mely azt a szervesanyagot jelöli, amit nem lehet sem szerves oldószerekkel extrahálni, sem ásványi savakkal végzett hidrolízis útján kinyerni a kőzetből.

FORSMAN és HUNT /1958/ a kerogéneknek három típusát különítették el:

a./ s z e n e s t í p u s ú kerogének -
erősen emlékeztetnek a tőzegben, lignitben és
egyéb szenekben található anyagokra. Ezek a kero-
gének kondenzált aromás gyűrűkből álló makromoleku-
lákból felépítettnek tekinthetők, amelyekben a gyü-
rűket éter-, alkoxi- ill. kén-hidak kapcsolják ösz-
sze. Az aromás maghoz hidroxil-, metoxi-, esetenként
észterifikált karboxil-csoportok is kapcsolódhatnak.
A különböző szenek keletkezésével kapcsolatban szá-
mos szerző azon véleményének adott kifejezést, mi-
szerint a szénanyag nagyobb részének a lignin az
előfutára. Ha viszont a szén lignintartalmú növényi
anyagokból származtatható, akkor ugyanez a feltéte-
lezés érvényes lehet a szenes típusú kerogénekre is.
Több szerző utal arra, hogy a kerogén és a huminsa-
vak hidrolizációs termékei nagyon hasonlóak, ezért
a kerogént a huminsavak denaturált formájának te-
kintik. A kerogénnek a huminsavakhoz viszonyítva
alacsonyabb oxigén- és nitrogéntartalmát, illetve
magasabb széntartalmát dehidratációval, dekarboxi-
leződéssel, metoxi- és karbonil-csoportok elveszté-
sével hozzák összefüggésbe. A molekula aromás ré-
szének relativ növekedése eredményezi többek között,

hogy a kerogén vízben oldhatatlan, mely tulajdonságát fokozza a kísérő ásványi komponensekhez, főleg az agyagásványokhoz ioncserével, kemisorpcióval való erős kötődése.

Ezen típusba sorolható kerogének oxidatív degradáció során jelentős mennyiségű aromás savat produkálnak.

b./ n e m s z e n e s o l a j p a l a t i p u s ú k e r o g é n e k - gyakorlati szempontból a legfontosabbak, mert a szénhidrogének forrásának tekinthetők. Eredetük főleg fitoplanktonokra vezethető vissza. Ezek maradványai gazdagok fehérjékben és lipidekben. A belőlük származó kerogének is inkább alifás jellegűek, mint a velük azonos érettségi fokú szenek. Erre utal az is, hogy az ilyen kerogének nitrogén- és hidrogéntartalma kétháromszor nagyobb, mint a megfelelő korú szeneké. Ezekre a kerogénekre, szemben a kerogének előbbi típusával inkább a nyílt láncú szerkezet jellemző, kevés cikloparaffinnal és egymagvú aromás gyűrűvel. Oxidatív degradációjuk során aromás savak nem keletkeznek.

c./ s z e n e s o l a j p a l a t i p u s ú k e r o g é n e k - sajátosságaik alapján átmenetet képeznek az előbbi két típusba tartozó kerogének kö-

zött.

A kerogén izolálása a kőzetből a szerves oldószerekkel extrahálható szervesanyagok kinyerését követően történhet. Az izolálást illetően olyan módszert kell alkalmazni, mely eleget tesz az alábbi követelményeknek:

- a kerogén kémiaiilag ne szenvedjen változást;
- a kinyert anyag olyan tisztasági fokú legyen, mely alkalmassá teszi elemi analízisre, ill. degradáció tanulmányozására;
- elkerülhető legyen a kerogén frakcionálódása, vagyis a kinyert kerogénkoncentrátum reprezentálja a kőzetben eredetileg jelenlévő oldhatatlan szervesanyagot.

A kerogénnek a kőzetből való izolálására használatos módszerek fizikai és kémiai eljárások egyaránt lehetnek.

A fizikai úton történő izolálások közül elsőként említendő a flotációs eljárások. Ezek során a finoman elporított kerogéntartalmú kőzetet olyan folyadékban centrifugálják, melynek fajsúlya a kerogén és az ásványos komponensek fajsúlya közé esik. HUBBARD és munkatársai /1952/ az előzetesen ecetsavval kezelt mintát széntetraklorid és benzol elegyében centrifugálták. Így 9 %-os hamutartalmú

kerogént sikerült izolálniuk. AARNA és LIPPMAA /1957/ kalciumklorid oldattal végezték a centrifugálást, amikor is 3 %-ra sikerült csökkenteni a kinyert kerogén hamutartalmát.

A flotációs eljárásoknak nagy előnye, hogy a kinyert kerogén nem szenved kémiai változást, ill. a szerves fázis szén-, hidrogén-, nitrogén- és kéntartalma a koncentráció különböző stádiumaiban meghatározható. Ezen elemek mennyiségét a hamutartalom függvényében ábrázolva, nulla hamutartalomra extrapolálható a kerogén elemi összetétele.

A módszer hátránya, hogy sikerrel csak viszonylag magas szervesanyag tartalmú kőzetek esetében alkalmazható.

A fizikai úton történő izolálások közé sorolhatók még az eltérő nedvesíthetőségen alapuló eljárások is. Ezek során a kőzet porítását golyós malomban víz és valamilyen, szénhidrogéneket jól oldó oldószer pl. kőolaj jelenlétében végzik. Megfelelő körülmények között a kerogén pasztaszerű anyagot képez a kőolajjal, míg az ásványos komponensek hidrofílsajátságaiknál fogva a vizes fázisba kerülnek. QUASS /1939/, aki ausztráliai torbanitokat vizsgált, 5 %-nál kisebb hamutartalmú kerogént nyert ki ezen módszerrel. Számos kutató: HIMUS és BASAK, 1949;

DANCY és GIEDROYC, 1950; DEUL, 1956 /lásd: Breger, 1963/ alkalmazták ezt a módszert különböző lelőhelyekről származó üledékek kerogénjének izolálására, és arra a konkluzióra jutottak, hogy csak magas kerogéntartalmú kőzetek esetében alkalmazható, valamint a kerogénnek csak kis hányada nyerhető így ki, és az is igen magas hamutartalmú.

A kémiai úton történő izolálásnak számos változata ismeretes az irodalomból. A legtöbb eljárás sósavval vagy hidrogénfluoriddal, illetve ezek együttes alkalmazásával végzett digerálást jelent. Legtöbb esetben a FORSMAN és HUNT /1958/ által javasolt és alkalmazott módszer nyer alkalmazást. A módszer lényege a következőkben foglalható össze: a finoman porított és szerves oldószerezrel extrahált kőzetet egy inert anyagból készült edényben izopropil alkohollal kell megnedvesíteni, majd maximum vízfürdő hőmérsékletén sósavval digerálni a karbonátasványok elbontása, valamint a kalciumionok oldatbavitele céljából. Ezen utóbbi kationok eltávolítása nagyon lényeges, mert a további kezelés során oldhatatlan vegyületeket képeznek, és jelenlétük a hamutartalmat rendkívül megnöveli.

Megjegyzendő, hogy a sósav hatására nemcsak a

karbonátok, hanem a jelen lévő szulfidásványok, valamint a bázikus és amfoter oxidok és hidroxidok is oldatba mennek. A szulfidok közül kivételt képez a pirit, mely ICHIKUNI és KAMIYA, 1959, valamint ICHIKUNI, 1960 /lásd: Saxby, 1970/ vizsgálatai szerint igen rosszul oldódik sósavban.

Számos kutató végzett vizsgálatokat arra vonatkozóan, hogy a sósav milyen változásokat idéz elő az oldhatatlan szervesanyagban jelen lévő vegyületeken. Megállapításaik szerint az $R-COOR$ /észter/, $R-CONH_2$ /amid/, $-NHCHR-CO-$ / n / /fehérjék stb./ illetve poliszacharidok esetén hidrolizis; $R_2C=CR_2$ /olefin/ illetve kinonok esetén addíció; R_3N /amin/ esetén kvaternerezés; $R-OH$ /alkohol/ esetén alkilhalogenid képződésével lehet számolni /lásd: SAXBY, 1970 /.

A sósavas digerálást követő centrifugálással végzett többszöri mosás után a minta hidrogénfluoridos kezelése következik, a szilikátok, az agyagásványok és a kvarc eltávolítása céljából. Közben ismét sósav hozzáadásával lehet kiküszöbölni az oldhatatlan fluoridok CaF_2 , $MgAlF_5 \cdot nH_2O$, $NaAlF_4 \cdot nH_2O$, Fe^{2+} / Al, Fe^{3+} / $F_5 \cdot nH_2O$ / kiválását. Az eddig oldhatatlannak bizonyult anyagnak centrifugálással végzett mosása után szükség esetén ad-

dig ismétlik ezt a kezelést, míg az agyagásványok is, sőt végül a jelen lévő kvarc is elbomlik. A hidrogénfluorid a sósavhoz hasonlóan reakcióba lép bizonyos szerves csoportokkal is, valamint a szervetlen komponensek mennyiségének fokozatos csökkenésekor a kerogén bizonyos fokú oxidációját eredményezi. Ezen hatás csökkentése céljából DANCY és GIEDROYC, 1950, illetve SMITH, 1961 azt javasolták, hogy az izolálás folyamán a hőmérsékletet 60°C alatt kell tartani, és az oldhatatlan maradékot nem szabad szárazra párolni.

A leírtak szerint eljárva, majd a hamutartalmat röntgendiffrakciós vizsgálatnak alávetve, DEGENS és REUTER /1964/ úgy találták, hogy az főleg piritből és egyéb, az alkalmazott savakkal szemben rezisztens ásványokból, valamint a digerálás során képződött oldhatatlan fluoridokból áll. Ezek közül a kocsonyás, oldhatatlan fluoridok nagy része nátriumkarbonátos és sósavas digerálással eltávolítható volt, a pirit azonban nem.

Számos szerző 1:3 higitású salétromsavat használt a pirit eltávolítására, azonban ez a szervesanyagra gyakorolt erős oxidáló hatása miatt nem nyert általános alkalmazást.

A vizsgálatok során csupán egy módszer bizonyult viszonylag enyhe változást előidézőnek, melyet HIMUS és BASAK /1949/ alkalmazott először. A kerogén és cinkpor keverékéhez adagolt sósavval fejlesztett maszcensz hidrogén segítségével oxidálták a jelen lévő piritet.

FORSMAN és HUNT /1958/ rámutattak, hogy az eljárás sokkal hatásosabb, ha az adagolást fordítva végzik, bár megjegyezték, hogy a jelen lévő szervesanyag mindkét esetben inhibitorként viselkedik, a rendszerben.

LAWLOR és munkatársainak /1963/ /lásd: Eglington, Murphy, 1969/ sikerült litium-aluminium-hidrid-del végzett redukcióval kvantitativeltávolítani a kerogén pirittartalmát, azonban a további vizsgálatok azt mutatták, hogy a kerogén perifériás funkciós csoportjai is változást szenvedtek.

A savas szeparálási eljárás magas és alacsony szervesanyag tartalmú üledékek esetében egyaránt alkalmazható, bár amint DANCY és GIEDROYC /1950/ megfogalmazták, nem létezik általánosan érvényes módszer a szervetlen komponensek eltávolítására, mindig az adott kőzet egyéni sajátosságai a meghatározók.

3. KISÉRLETI RÉSZ

3.1 A vizsgált minták származási helye, jelölésük.

A Hódmezővásárhely - I. számú fúrás az Alföld várhatóan legvastagabb neogén üledékes összletére települt, mivel a közel 6000 méterre mélyített fúrás sem érte el a neogén fekvőt.

A felső- és alsópannon alemelet határa kb. 2.300 m, míg az alsópannon és a miocén alemelet határa kb. 5.000 / $\pm$ 200/ m mélységre tehető a geológiai vizsgálatok alapján.

A vizsgált minták az alsópannon és a miocén alemeletből származnak, a mélyfúrás 2.387 - 5.813 m-ig terjedő szakaszából.

A magminták makroszkópos és mikroszkópos vizsgálatára alapozva megállapítható volt, hogy a terület homokkő és konglomerátum közbetelepüléseket tartalmazó, szürke színű mészmárgából, márgából, helyenként agyagmárgából áll.

1. Táblázat
A vizsgált minták felsorolása.

Minta szám	Mag- rész	Mélység m	K ö z e t t i p u s /makroszkópos leírás/+	Kor
1	2	3	4	5
S-31	3/6	2387,75-2387,90	finom aleurolit /szenesedett növényi maradványok/	
S-32	4/1	2500,00-2500,20	osztályozatlan aleurolit /szenesedett növényi maradványok/	
S-33	7/1	2701,75-2701,98	finom aleurolit /kevés szenesedett növényi maradvány/	
S-34	8/2	2761,20-2761,55	finom aleurolit /kevés szenesedett növényi maradvány/	n
S-35	9/1	2885,00-2885,20	osztályozatlan aleurolit	o
S-36	10/2	2953,25-2953,35	finom aleurolit /beszáradt olajnyomok, szenesedett növényi maradványok/	n
S-37	11/5	3056,70-3057,30	agyagmárga	a
S-38	12/1	3098,00-3098,30	agyagmárga /finomhomokkő lemezek/	p
S-39	13/1	3183,70-3184,00	finom aleurolit, agyagmárga /szenesedett növényi maradványok/	ó
S-40	14/6	3272,80-3273,00	finom aleurolit, agyagmárga	s
S-41	15/2	3330,33-3330,55	finom aleurolit, agyagmárga /kevés szenesedett növényi maradvány/	l
S-42	16/4	3439,50-3439,80	agyagmárga, finom aleurolit /kevés szenesedett növényi maradvány/	A
S-43	17/2	3478,13-3478,35	finom aleurolit, rétegzett	
S-45	19/1	3484,50-3484,80	finom aleurolit, agyagmárga	

1. Táblázat rolytatása

1	2	3	4	5
S-46	20/6	3690,55-3690,60	osztályozatlan aleurolit, rétegzett	Alsópannon
S-47	25/1	4117,44-4117,60	agyagmárga - márga	
S-48	26/1	4197,40-4197,80	agyagmárga, finom aleurolit	
S-49	27/2	4264,65-4264,75	durva aleurolit, finomhomokkő, rétegzett	
S-50	28/2	4538,62-4538,78	agyagmárga	
S-51	30/1	4702,70-4702,90	agyagmárga	
S-52	32/1	4888,45-4888,60	agyagmárga	
S-53	33/1	4983,27-4983,39	márga - agyagmárga	

S-54	34/1	5071,85-5072,02	márga	Miocén
S-55	35/1	5167,78-5167,95	márga	
S-56	36/2	5254,35-5254,52	márga	
S-57	37/3	5316,12-5316,24	márga	
S-58	38/1	5408,24-5408,42	mészmárga	
S-59	39/3	5451,90-5452,00	mészmárga, márga, homokkő, rétegzett	
S-60	42/5	5572,88-5573,00	márga	
S-61	44/2	5727,96-5728,10	finom homokkő, márga, rétegzett	
S-62	44/3	5728,10-5728,33	márga	
S-63	45/7	5812,83-5813,02	osztályozatlan aleurolit, homokkő, márga rétegzett	

+ Vékonycsiszolat vizsgálatok alapján a pélites, karbonátos kőzetekben is gyakoriak az apró /2 - 10 μ /, szenesedett növényi maradvány töredékek.

3.2 A magminták bitumen tartalmának extrahálása.

A 100 μ alatti szemcseméretűre őrölt kőzetminták szerves oldószerben oldható szervesanyagának extrahálását Soxhlet készülékben végeztük, vízfürdő hőmérsékletén, két lépésben. Először kloroformmal kimerítő extrahálást végeztünk, mely mintától függően 2 - 8 napot vett igénybe, és a bitumen-A frakciót szolgáltatatta. Második lépésben benzol : aceton : metanol /BAM/ 70:15:15 arányú oldószerkeverékkel végeztük az extrahálást a kőzetben még jelen lévő oldható szervesanyag kinyerése céljából. Az extrahálás mindkét szakaszában négyszerese volt az oldószer mennyisége /ml/ az extrahálandó kőzetminta mennyiségéhez /g/ viszonyítva. A kloroformmal kinyert bitumen-A és a BAM oldószerkeverékkel extrahált szervesanyag mennyiségének összegét a kőzetminták összes oldható szervesanyagaként tekintettük, feltételezve, hogy mind a szénhidrogén, mind a nem szénhidrogén típusú vegyületeket sikerült ily módon kinyerni.

Megjegyzendő, hogy a Hód-I. mélyfúrás magmintái oldható szervesanyag tartalmának extrahálását az NKFÜ Földtani Anyagvizsgáló Osztályán is elvégezték. Ugyanazon kőzetminta egyik részét BAM oldószerkeverékkel extrahálták, feltételezve, hogy a poláros és az

apoláros oldószerkeverékével az összes oldható szervesanyag eltávolítható a kőzetből. A kőzetminta másik részét pedig kloroformmal extrahálták a bitumen-A kinyerése céljából, majd ezt követően 1:1 sósavval tarták fel a kőzetet, hogy a kötött szervesanyag is hozzáférhető legyen az oldószer számára. Végül benzol : etanol 8:2 arányú elegyével végezték a bitumen-C kinyerését. /Az extrakció körülményei: Soxhlet készülék; 24 óra; oldószer : kőzet = 5:1./

A vizsgálati mintákból különböző módon kinyert oldható szervesanyag, valamint a karbonátmentesítés után égetéssel meghatározott összes szerves szén $/C_{org}/$ mennyiségét a 2. táblázat tartalmazza.

2. Táblázat

A magminták bitumen- és C_{org} -tartalma.

Minta- szám	Magrész Mélység /m/	JATE			NKFÜ		
		C_{org} %	Extraktum %		Extraktum %		
			Bit-A	BAM	Bit-A	Bit-C	BAM
1	2	3	4	5	6	7	8
	1/3						
	2050,57-2050,66	0,73			0,056	0,069	0,059
	2/1						
	2290,90-2291,10	0,39			0,082		0,072
	3/3						
	2386,44-2386,65				0,037	0,053	0,082
S-31	3/6						
	2387,75-2387,90	0,60	0,03	0,02			
S-32	4/1						
	2500,00-2500,20	0,90	0,33	0,04			

2. Táblázat folytatása

1	2	3	4	5	6	7	8
	4/1						
	2501,62-2501,68	0,33			0,017	0,067	0,063
	7/1						
	2700,35-2700,55				0,064		0,043
	7/1						
	2700,85-2701,04				0,024	0,059	0,055
S-33	7/1						
	2701,75-2701,98	0,73	0,22	0,03			
	8/2						
	2759,17-2759,40	0,36			0,056	0,048	0,100
S-34	8/2						
	2761,20-2761,55	0,89	0,09	0,03			
S-35	9/1						
	2885,00-2885,20	0,43	0,04	0,04			
	9/6						
	2886,95-2887,65	0,34			0,070		0,075
S-36	10/2						
	2953,25-2953,35	0,97	1,00	0,89			
	10/5						
	2954,17-2954,27				0,052	0,069	0,072

2. Táblázat folytatása

1	2	3	4	5	6	7	8
S-37	11/5						
	3056,70-3057,30	0,67	0,03	0,02	0,054		0,070
S-38	12/1						
	3098,00-3098,30	0,72	0,12	0,08	0,054	0,064	0,069
	13/1						
	3182,20-3182,60				0,014	0,053	0,046
S-39	13/1						
	3183,70-3184,00	0,63	0,15	0,07			
S-40	14/6						
	3272,80-3273,00	0,36	0,31	0,04	0,055		0,050
	15/2						
	3330,00-3330,15	0,25			0,052		0,063
S-41	15/2						
	3330,33-3330,55	0,62	0,07	0,02			
	16/2						
	3437,30-3438,30				0,043	0,046	0,057
S-42	16/4						
	3439,50-3439,80	0,56	0,10	0,04			
S-43	17/2						
	3478,13-3478,35	0,40	0,40	0,06			

2. Táblázat folytatása

1	2	3	4	5	6	7	8
	18/3						
	3531,63-3531,81				0,065		0,099
S-45	19/1						
	3584,50-3584,80	0,75	0,07	0,02	0,034	0,058	0,080
S-46	20/6						
	3690,55-3690,60	0,36			0,078		0,078
	21/1						
	3810,90-3811,00				0,040		0,039
S-47	25/1						
	4117,44-4117,60	0,41	0,14	0,03			
	25/3						
	4118,30-4118,40				0,101		0,108
S-48	26/1						
	4197,40-4197,80						
	26/1						
	4200,00-4200,40				0,040	0,049	0,044
S-49	27/2						
	4264,65-4264,75	0,12	0,05	0,01	0,095	0,055	0,099
S-50	28/2						
	4538,62-4538,78	0,46	0,04	0,05	0,115	0,057	0,088

2. Táblázat folytatása

1	2	3	4	5	6	7	8
S-51	30/1 4702,70-4702,90	0,69	0,05	0,03			
S-52	32/1 4888,45-4888,60	0,31	0,04	0,01	0,018	0,098	0,026
S-53	33/1 4983,27-4983,39	0,86	0,35	0,04			
	33/5 5054,51-5054,60				0,067	0,125	0,070
S-54	34/1 5071,85-5072,02	1,05	0,83	0,11			
	34/1 5072,72-5072,94				0,019	0,122	0,033
S-55	35/1 5167,78-5167,95	0,55	0,08	0,02			
	35/1 5174,18-5174,32				0,031	0,109	0,037
	36/2 5252,52-5252,68	0,70			0,046	0,097	0,021
S-56	36/2 5254,35-5254,52	0,55	0,08	0,02			



2. Táblázat folytatása

1	2	3	4	5	6	7	8
	36/2						
	5255,71-5255,89				0,033	0,071	0,008
	37/3						
	5311,39-5311,43				0,049	0,077	0,049
S-57	37/3						
	5316,12-5316,24	1,02	0,70	0,04			
	38/1						
	5407,30-5407,45				0,062	0,079	0,035
S-58	38/1						
	5408,24-5408,42	1,21	0,67	0,05			
S-59	39/3						
	5451,90-5452,00	0,53	0,09	-			
	40/7						
	5483,43-5483,60	0,47			0,051	0,106	0,045
S-60	42/5						
	5572,88-5573,00	1,30	0,54	-			
	43/12						
	5660,64-5660,80	1,40			0,249	0,225	0,223
S-61	44/2						
	5727,96-5728,10						

2. Táblázat folytatása

1	2	3	4	5	6	7	8
S-62	44/3						
	5728,10-5728,33	0,70	0,44	0,02			
	44/7						
	5732,11-5732,28				0,040	0,109	0,039
	45/7						
	5810,90-5811,08				0,078	0,035	0,060
S-63	45/7						
	5812,83-5813,02	0,79	0,52	-			

3.3 A magminták kerogén tartalmának izolálása.

A magminták bitumen tartalmának eltávolítása után került sor a kerogén izolálására, melyet kezdetben a FORSMAN és HUNT /1958/ által javasolt eljárással végeztük, majd végső fázisában a pollenanalitikában használatos, illetve LÜCK /1969/ által kerogén izolálására alkalmazott dúsítási módszerrel kombináltuk.

Az oldható szervesanyagától megszabadított mintát 1:1 hígítású sósavval kezeltük. A felhasznált sósav mennyisége, illetve a kezelés ideje mintától függően változott. A sósavas kezelés után visszamaradt anyagot savmentesre mostuk, miközben az egyes mosófolyadék részletektől centrifugálással különítettük el a szilárd maradékot, az anyagvesztés minimumra való csökkentése céljából. A maradék szárítása, majd porítása után 1,95 fajsúlyú cinkklorid oldattal egyenletes péppé kevertük, állni hagytuk, majd ismét centrifugálással két részre választottuk. A centrifugacső felső részében elhelyezkedő rész tartalmazta a minta kerogén tartalmának mintegy 95-98 %-át, míg az alsó részben az ásványos komponensek gyűltek össze. A cinkklorid oldattal történő centrifugálás háromszori megismét-

lésével a minta összes oldhatatlan szerves-szenes anyagának 99,5-99,9 %-a volt kinyerhető. Desztillált vízzel való szuszpendáltatás, majd enyhe savanyítás után ismételt dekantálással mostuk ki a cinkkloridot a mintából.

Az izolálást ettől kezdve a LÜCK /1969/ által is javasolt és alkalmazott módszerrel folytattuk. A műanyag edénybe átmosott mintára hidrogénfluoridot öntöttünk, két vagy több órán keresztül vízfürdőn melegítettük, többszöri felkeverést alkalmazva, míg a kiülepedő anyag feletti oldat kitisztult. Ezután az oldat tisztáját leöntöttük, és a kezelés során keletkezett oldhatatlan fluoridokat 4n sósav hozzáadásával kloridokká alakítottuk. Végül a maradékot desztillált vízzel semlegesre mostuk. Szükség esetén 2n ammóniumhidroxiddal szuszpendáltattuk, állni hagytuk, semlegesre mostuk, majd ismét 4n sósavas kezelés, illetve semlegesre mosás következett.

A fent leírtak szerint izolált anyagot tekintettük a vizsgált minta kerogén tartalmának, melynek színe sötét barnától feketéig változik. Az izolátum esetleges minimális pirittartalmának eltávolításától eltekintettünk.

3.4 A magmintákból izolált kerogének vizsgálata

3.4.1 Derivatográfiás vizsgálatok

A derivatográfia az üledékes kőzetek diszpergált szerves anyagának vizsgálatára is alkalmazható eljárás, mely egyéb vizsgálati módszerek eredményeivel egybevetve, a szerves anyag sajátságainak, összetételének, szerkezetének meghatározásához szolgáltat adatokat.

A hőmérséklet növelése hatására, 200-600 °C tartományban mennek végbe az üledékes kőzetek szerves anyag tartalmának exoterm égésfolyamatai, több lépésben. Megjegyzendő, hogy ugyanerre a hőmérséklettartomány felső szakaszára esnek az agyagásványok átalakulásaihoz rendelhető endoterm folyamatok is, melyek bizonyos esetekben megnehezítik a derivatogramok kiértékelését, amennyiben eredeti kőzetmintáról és nem kerogén koncentrátumról készültek a derivatográfiás felvételek.

A lejátszódó folyamatok legegyszerűbben a derivatogram DTA görbájén követhetők nyomon. 200 °C-tól kezdődően az adszorptív kötött vizét elvesztett mintából megkezdődik a kisebb molekulásuljú, könnyen illó vegyületek eltávozása, melyek gyors, egymás utáni égésfolyamatát az átlapolódó csúcsok kö-

vetkezményeként az alapvonalától való fokozatos eltérés jelzi. Az első, jól észlelhető exoterm csúcs 360-380 °C körül jelentkezik, mely a hidroxil- és más oxigéntartalmú csoportokban gazdag szerves vegyületek égésfolyamatához rendelhető. A 400-500 °C között fellépő csúcsok a nehezen illó szerves vegyületek, és a kötött szén égésfolyamatát jelzik. Végül a 600 °C körüli csúcsot az "elemi" szén eléégése okozza.

Mindezek a megállapítások általánosságban érvényesek, azonban az egyes minták esetében igen eltérő intenzitású és konkrét hőmérsékleti értékekkel jellemezhető exoterm csúcsokban jutnak kifejezésre a minták előéletétől függően. Ebbe beleértendő a származási hely fáciese éppúgy, mint a diagenezis során uralkodó viszonyok, és nem utolsósorban a vizsgálatra való előkészítés körülményei.

A vizsgálatokat Paulik - Paulik - Erdey-féle derivatográffal végeztük.

A vizsgálat körülményei: mintatartó: tányérkás; atmoszféra: levegő; kemencehőmérséklet: 1000 °C; felfűtés sebessége: 10 °C/perc; érzékenységek: T: 1200 °C, TG: 100 mg, DTG: 1/5, DTA: 1/10 ill. 1/5.

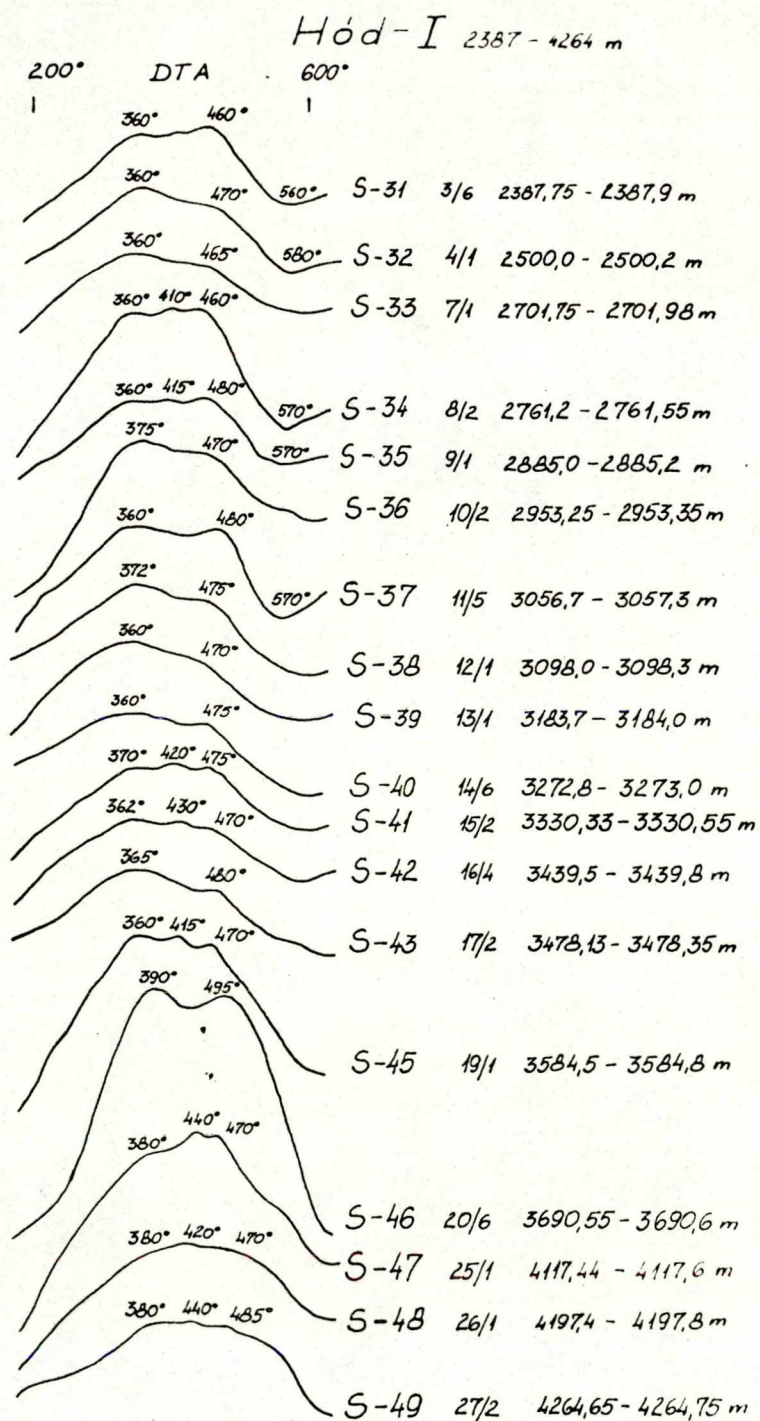
Az eredeti kőzetminták derivatogramjainak

a 200-600 C° hőmérséklettartományba eső DTA görbe szakaszait a 3. és 4. ábra mutatja be, feltüntetve azon a mélységi adatokat is. A DTA görbék lefutását illetően szembeötlő azok eltérő volta a különböző mélységből származó magminták esetén.

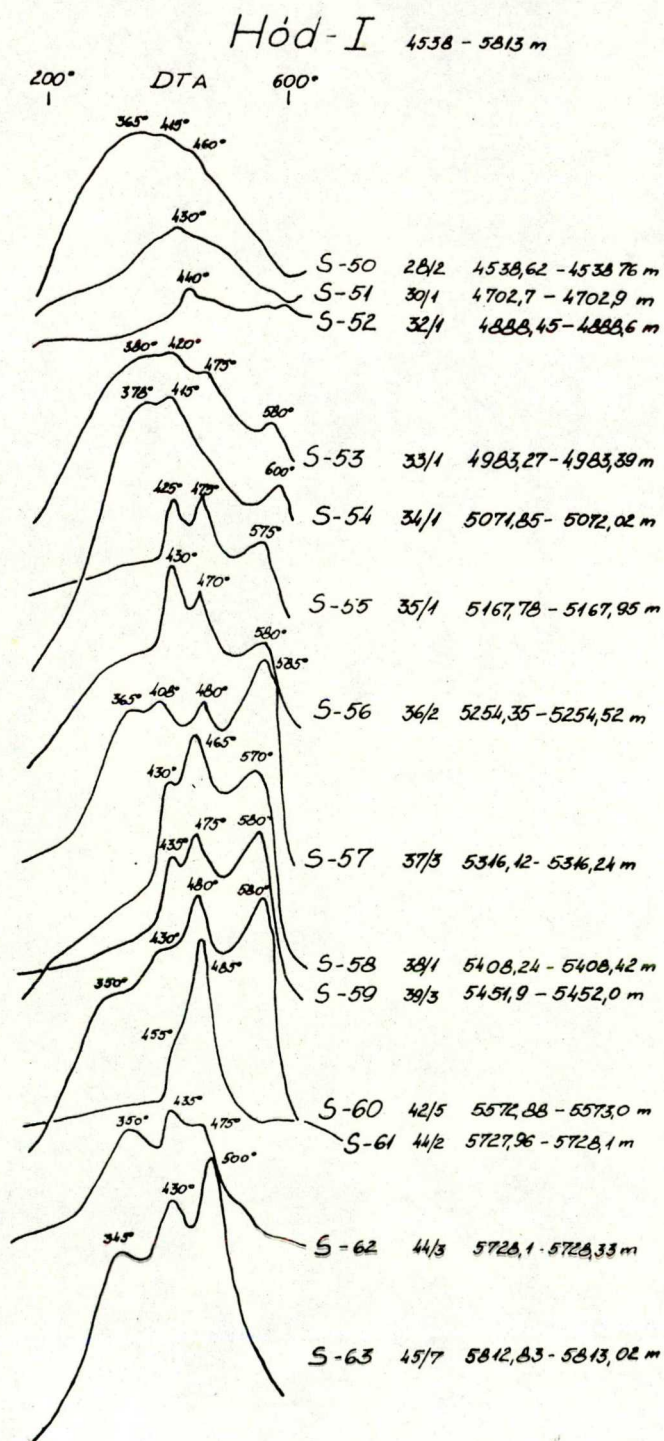
A 2387,75-2387,90 m mélységből származó, S-31 számú mintától kezdődően a 4888,45-4888,60 m mélységből vett S-52 számú mintáig a görbék csaknem teljesen egybefolyó boltozatot képeznek. Csúpan 360-380, valamint 460-480 C°-nál észlelhető egy-egy kicsiny csúcs, ezek azonban valamennyi mintánál megtalálhatók.

Az 5167,78-5167,95 m mélységből származó, S-55 számú mintától kezdődően élesen megváltozik a DTA görbék jellege. Az exoterm csúcsok egymástól jobban elkülönülnek. Jól észlelhető a 420 - 430 C°-nál jelentkező csúcs, hangsúlyozottabbá válik a 460-480 C°-nál jelentkező, ezzel egyidejűleg a 340-380 C° közötti alárendeltebbé válik. Az eddigiektől eltérően 580-600 C°-nál jelentkezik még egy exoterm csúcs.

Ezen utóbbi megjelenése az "elemi" szén relatív mennyiség növekedésével magyarázható, ami viszont a kőzet szerves anyagának nagyobb szénülési fokával hozható összefüggésbe.



3. ábra. Eredeti kőzetminták /S-31 -
S-49/ DTA görbéi.



4. ábra. Eredeti kőzetminták /S-50 -
S-63/ DTA görbái.

Ez a feltételezés egybeesik GRIMSHAW és ROBERTS /1957/ vizsgálatainak eredményeivel, akik tőzeg és lignit esetén $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál, míg bitumenes szeknekél 390 és $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál észleltek exoterm folyamatokat. A szénülési fok növekedésével az illótartalom csökkenésével az antracit — grafit átalakulás irányába haladva egyre inkább a második csúcs vált uralkodóvá, és egyben nőtt a második csúcs hőmérséklete is.

Annak eldöntésére, hogy a DTA görbék exoterm csúcsai mennyiben rendelkeznek az illető magminta szerves anyagának szerves oldószerekben oldható, ill. oldhatatlan részéhez, derivatográfiás felvételek készültek az eredeti magminta örleményein kívül azoknak kloroformmal majd benzol:aceton:metanol elegyével végzett kimerítő extrahálása után is.

Ugyanazon magminta eredeti ill. extrahált állapotában készült derivatogramjainak DTA görbéit összehasonlítva kitűnt, hogy az egyes csúcsoknak csupán relatív intenzitása változik meg az oldószeres kezelés hatására, de el nem tűnik egyetlen exoterm csúcs sem a DTA görbéről.

Ez lényegében várható is, ha megfontoljuk, hogy az üledékes kőzetek szerves anyag tartalmának 85-97 %-a szerves oldószerekben oldhatatlan formá-

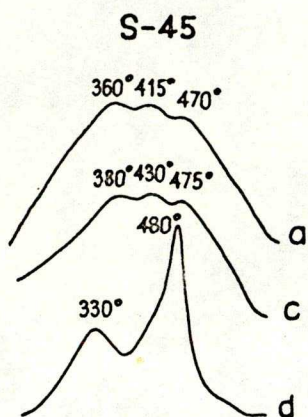
ban van jelen.

Ami pedig az egyes csúcsokhoz rendelhető hőmérsékleti értékeknek viszonylag szűk intervallumon belül való ingadozását illeti, ez az egyes komponensek relatív mennyiségének megváltozásával és/vagy a szemcseméret különbözőségével hozható összefüggésbe.

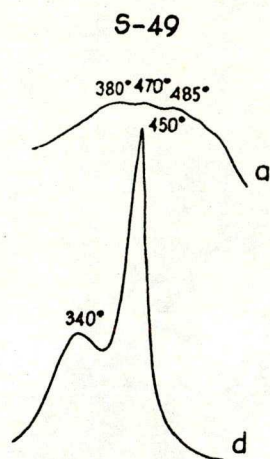
Végezetül elkészültek a magmintákból izolált kerogének, vagyis a szerves anyagra nézve dúsított minták derivatográfias felvételei, melyek DTA görbéit az előzőkkel egybevetve, csak megerősítik fenti elképzeléseink helyességét.

Néhány magminta említett DTA görbéi az 5. - 12. ábrákon láthatók. /a = eredeti magminta; b = magminta kloroformos extrahálás után; c = magminta benzol:aceton:metanolos extrahálás után; d = izolált kerogén/

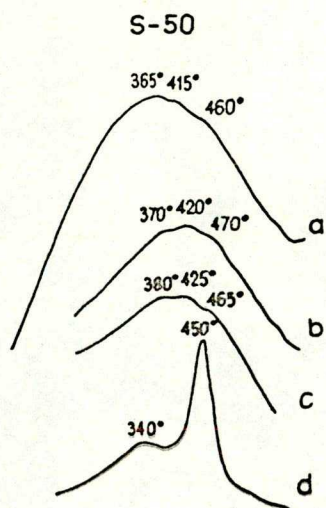
Az eddigiekből egyértelműen következik, hogy az izolált kerogének derivatogramjainak DTA görbéit összevetve, még kifejezettebben jelentkezik az alsópannoniai és a miocén korú minták között észlelt eltérés, melyet a 13. ábra szemléltet.



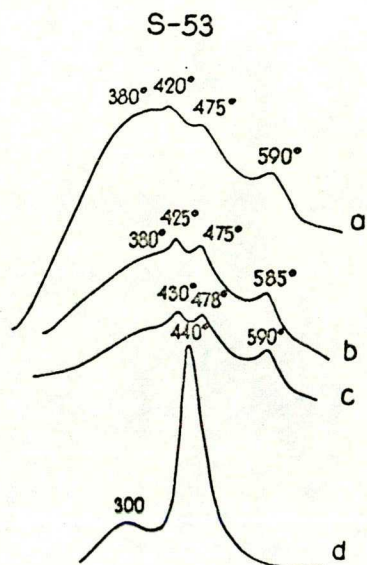
5. ábra.
S-45 minta DTA görbái



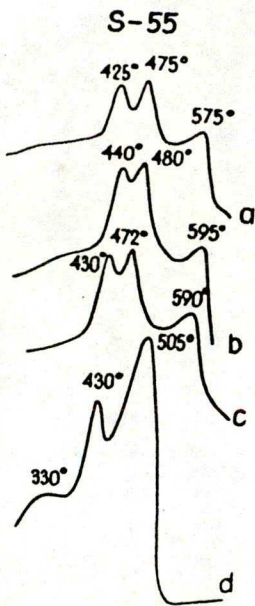
6. ábra
S-49 minta DTA görbái



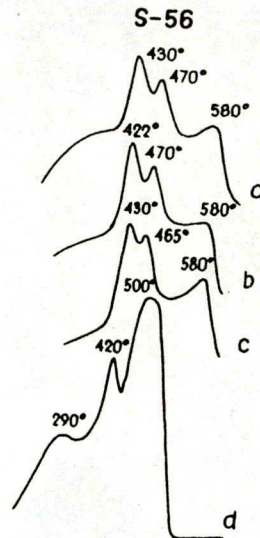
7. ábra.
S-50 minta DTA görbái



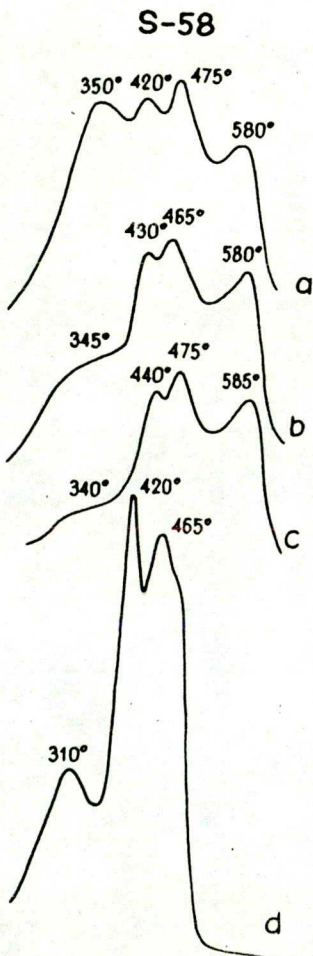
8. ábra.
S-53 minta DTA görbái



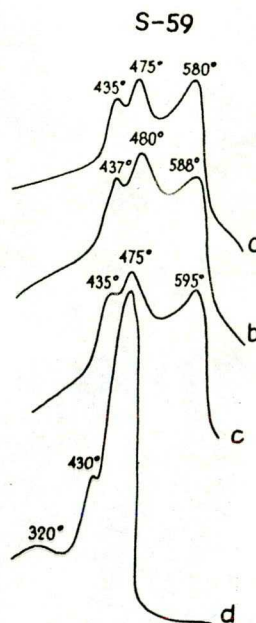
9. ábra.
S-55 minta DTA görbái



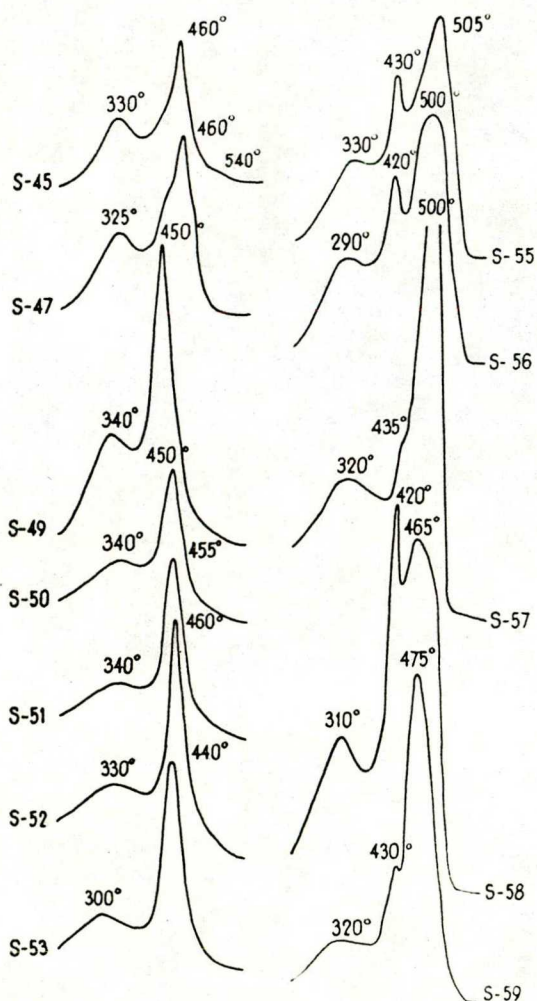
10. ábra.
S-56 minta DTA görbái



11. ábra
S-58 minta DTA görbái



12. ábra
S-59 minta DTA görbái



13. ábra

Az izolált kerogének DTA
görbéi

A leírtak alapján a derivatográfiás vizsgálat
alkalmasnak bizonyult annak igazolására, hogy a kü-
lönböző korú üledékek szerves anyaga eltérő sajátság-
okkal rendelkezik, így esetünkben a DTA görbék alap-

ján is megvonható az alsópannoniai- miocén határ, mely jó egyezést mutat a geológiai vizsgálatok alapján feltételezettekkel.

3.4.2 Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok

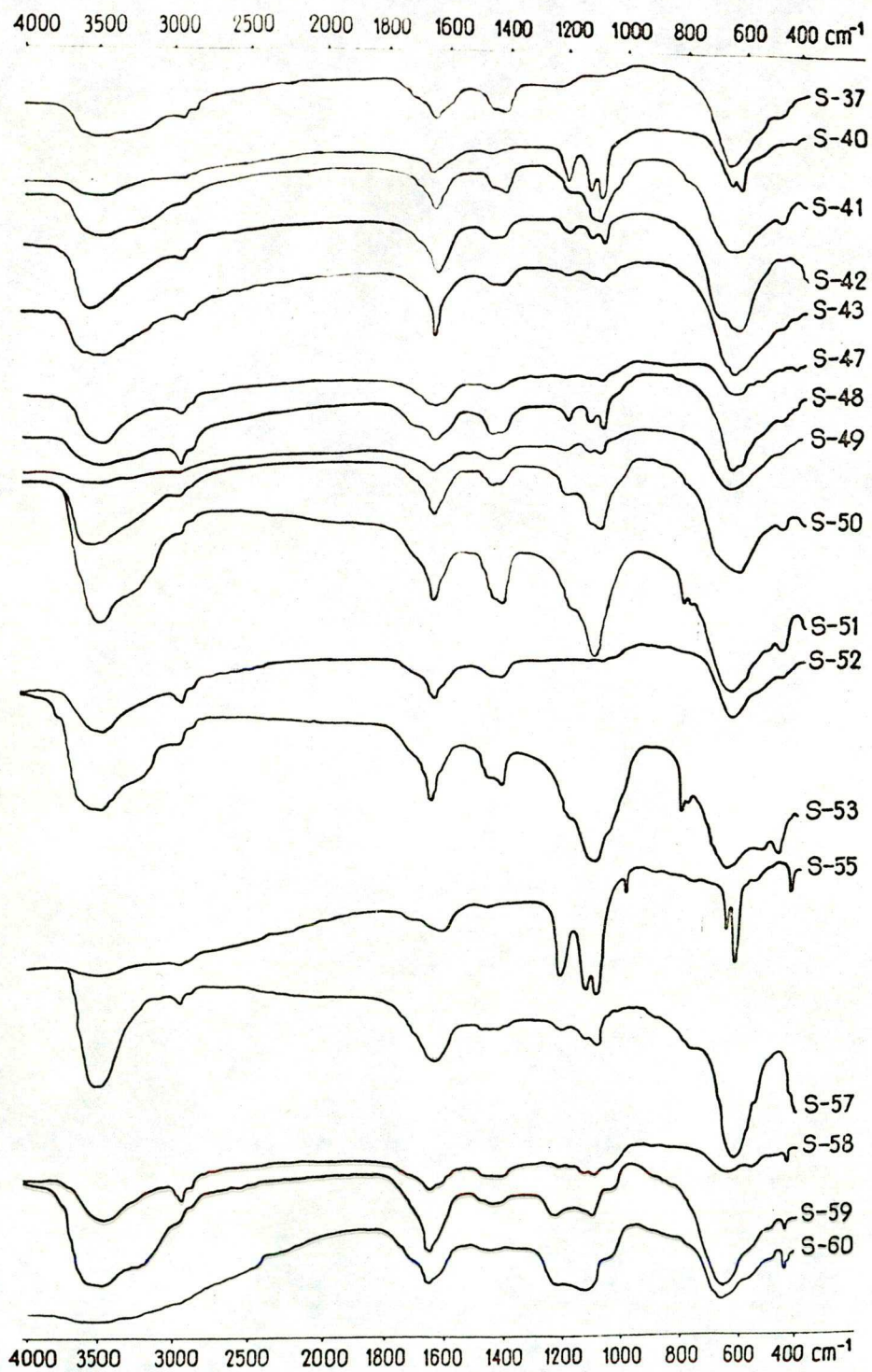
Az izolált kerogének IR vizsgálatát egy Pye Unicam SP 1100 típusú készülékkel végeztük, 4000 - 400 cm^{-1} hullámszám tartományban.

Mintaelőkészítés: 1 mg minta és 250 mg KBr keverékét vacuum alatt, kb. 250 atm nyomáson 13 mm átmérőjű pasztillába préseltük.

Az izolált kerogének IR spektrumai a 14. ábrán láthatók.

Az IR spektrumok sávjainak, sávrendszereinek hullámszám tartományait, az ezekhez rendelhető rezgéstípusokat a 3. táblázatban foglaltuk össze, ugyanott feltüntetve a megfelelő vegyületcsoportokat is.

Az IR spektrumok elemzésére összeállított táblázatból kitűnik, hogy az izolált kerogének rendkívül bonyolult szerkezettel bíró "vegyületek", melyek felépítésében telitetlen és aromás vázrészek, telitetlen és telített oldalláncok, észterkötések, hidroxil- és karboxil-csoportok egyaránt részt vesznek.



14. ábra. Az izolált kerogének IR spektrumai.

3. Táblázat.

Az izolált kerogén IR spektrumának elemzése.

Hullámszám tartomány /cm ⁻¹ /							
3800-3000	2940	2860	1780-1560	1500-1370	1240-1120	1080-1060	1000-600
Megjegyzés							
	$\nu_{as} CH_3$	$\nu_s CH_3$		$\delta_{as} CH_3$			
	$\nu_{as} CH_2$	$\nu_s CH_2$		$\delta_s CH_3$			telített
				$\beta_s CH_2$			
$\nu_{as} / =CH_2/$ $\nu / =CH/$	$\nu_s / =CH_2/$		$\nu_{C=C}$	$\beta_s / =CH_2/$		$\gamma / =CH/$ $\gamma / =CH_2/$	telítetlen
$\nu / =CH/$			ν_{CC}			$\gamma / =CH/$ γ_{CC}	aromás
ν_{OH}			β_{OH}		$\nu_{C-O/H/}$	γ_{OH}	OH /szer- kezeti/
ν_{OH}			β_{OH}				OH /ned- vesség/

3. Táblázat folytatása

Hullámszám tartomány /cm ⁻¹ /								Megjegyzés
3800-3000	2940	2860	1780-1560	1500-1370	1240-1120	1080-1060	1000-600	
			$\nu_{\text{C}} = 0$					karbonil, karboxil
			$\nu_{\text{as}} \text{CO}_2^-$	$\nu_{\text{s}} \text{CO}_2^-$				
			$\nu_{\text{C}} = 0$	$\nu_{\text{as}} \text{C-O-C}$		$\nu_{\text{s}} \text{C-O-C}$		észter
					$\nu_{\text{s}} \text{SiO}$	$\nu_{\text{as}} \text{Si-O-C}$	$\nu_{\text{s}} \text{Si-O-C}$	izolálás
					$\nu_{\text{as}} \text{SiO}$			folyamatá- nak követ- kezménye
					$\nu_{\text{C-F}}$	$\nu_{\text{C-Cl}}$		

ν_{s} = szimmetrikus vegyértékrezgés
 ν_{as} = aszimmetrikus vegyértékrezgés
 β_{s} = ollózó, szimmetrikus síkdeformációs rezgés
 β_{as} = kaszáló, szimmetrikus síkdeformációs rezgés

γ_{s} = bólogató, szimmetrikus síkmerőleges rezgés
 τ_{as} = torziós, aszimmetrikus síkra merőleges deformációs rezgés
 δ_{s} = szimmetrikus XY deformációs rezgés
 δ_{as} = aszimmetrikus XY deformációs rezgés

Az egyes hullámszám tartományokba a feltüntetetteken kívül még több kötés sávja esik, azonban tekintettel azoknak az azonosítás szempontjából kisebb jelentőségére, nem nyertek itt említést. Általában számolni kell azzal, hogy csatolt sávok jönnek létre, melyek értékelése igen nehézkes. Éppen ezért nem nyer említést számos olyan csoport, amelynek a viszonylag erős vegyértékrezgése mellett egyéb, azonosításra alkalmas sávja nem különíthető el a csatolt sávrendszerekből /pl. keton, aldehid stb./.

A kerogén molekula oldalláncai igen rövidek, amire abból következtethetünk, hogy hiányzik a 720 cm^{-1} -nél jelentkező sáv, ami $[\text{CH}_2]_n$ $[n \geq 3]$ lánc jelenlétét igazolná.

Arra vonatkozóan, hogy a kerogén molekula szerkezetében az aromás vagy az alifás vázrészek dominálnak-e nem adható egyértelmű válasz. A kérdés tisztázásához alacsonyabb hamutartalmú izolátumok kinyerése, valamint a kerogének szisztematikus lebontása útján juthatnánk el.

Az izolálás folyamata nem hatástalan a kerogén molekula összetételére, amire a 3. táblázat végén jelzett kötésekhez rendelhető sávok, $\nu_{\text{Si-O}}$, $\nu_{\text{Si-O-C}}$, $\nu_{\text{C-F}}$, $\nu_{\text{C-Cl}}$ megjelenéséből következtet-

hetünk. Ezek alapján viszont az is feltételezhető, hogy a hosszabb oldalláncok hiánya részben vagy egészen ugyancsak az izolálási eljárás előidézte változás eredményének tekinthető.

Az IR spektrumok alapján is eltérés mutatkozik az alsópannoniai és a miocén korú minták között. $1500\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban az alsópannoniai korú minták esetén széles, csatolt, relative intenzív sávrendszer jelentkezik, míg a miocén korúaknál ez csaknem teljesen hiányzik. Mivel az 1470 cm^{-1} -nél illetve 1370 cm^{-1} -nél jelentkező sávok a metil-, metilén-csoportok XY deformációs rezgéseikhez rendelhetők, így ezek hiánya esetén a miocén korú kerogének erősebben szénült állapotára következtethetünk. Ezen következtetésünk helyességét látszik igazolni, hogy különböző olajpala típusú kerogének IR spektrumán ebben a tartományban éles, intenzív sávok jelentkeznek, míg szenek esetén, a szénülési fok növekedésével erősen csökkenő intenzitásúakká, végül értékelhetetlenekké válnak.

Ugyancsak ezen elképzelés helyességét támasztják alá TISSOT és munkatársai /1974/ által tett megállapítások, akik részben különböző lelőhelyekről származó, részben különböző hőmérsékleteken

temperált kerogén mintákat vizsgáltak, és úgy találták, hogy a geológiai kor, valamint a hőmérséklet növekedése egyaránt az alifás CH_2 , CH_3 csoportok leszakadását eredményezik. Ezzel egyidejűleg a szénülési fok növekedését figyelték meg, amit a H/C, O/C arányok és a vitrinit reflexió értékek eltolódása igazolt.

3.4.3 C-,H-tartalom meghatározása.

Az izolált kerogének C- és H-tartalmának meghatározása "CHN Analyser" /Laboratori Prístroje, Praha/ készülékkel történt. A készülék égetőcsövében $850-1050^\circ\text{C}$ hőmérsékleten, oxigén atmoszférában történik a minta elégetése AgMnO_4 oxidálószer jelenlétében. A keletkezett égéstermékeket He vivőgáz továbbítja egy Porapak Q töltetű kolonnába, majd egy hővezetőképesség mérő detektorral történik az egyes komponensek meghatározása. A detektor jelét egy vonalíró rögzíti.

A vizsgált magminták kerogénjének C- és H-tartalma a 4. táblázat adatai között található.

3.4.4 Perifériás metoxi-csoport tartalom meghatározása.

A szenek és a kerogének szerkezetének felderítése céljából gyakran alkalmazott a különböző

funkciós csoportok mennyiségének meghatározása az eredeti vizsgálati anyagokban, valamint azoknak különböző kémiai reakciókban való részvétele után. Általában a karbonil-, karboxil-, alkoholos és fenolos hidroxil-csoportok mennyiségét szokták meghatározni. Csupán néhány kutató tulajdonított jelentőséget a metoxi-csoportoknak a kerogén molekulában való jelenlétének, illetve mennyisége ismeretének /FOMINA és munkatársai, 1965/.

Véleményünk szerint a vizsgált kerogén típusba sorolásánál, a szénhidrogéngenezisben betöltött esetleges szerepének megítélésénél a metoxi-tartalom segítségül szolgálhat az alábbi megfontolások alapján. Az üledékes kőzetek autochton és allochton szerves anyaga növényi és állati eredetű egyaránt lehet, melyek a diagenézis folyamán szénülési és/vagy bituminizációs folyamatoknak vannak kitéve. Amennyiben az eredeti szerves anyag főleg növényi eredetű volt, és átalakulásában a szénülési folyamatok domináltak, akkor relative magas lehet a metoxi-csoport tartalma. A metoxi-tartalom főként a fás növények lignin részéből képződik, mennyisége szénülés során nő. Pl. fenyőfában 4,60 %, barna szenekben 7,35-10,40 % lehet. /KEDVES, SIPOS, 1967./

Egy kerogén esetén mért magas /5-10 %/ metoxi-

tartalom a kerogén szenes típusba való tartozását igazolja, vagyis azt, hogy ez a szerves anyag nem szolgáltatott szénhidrogéneket a geológiai idők folyamán.

Alacsony metoxi-tartalom /<1 %/ abban az esetben lehetséges, ha az üledékbe került szerves anyag átalakulásában a bituminizációs folyamatok domináltak. Ebben az esetben a kerogén a nem szenes olajpala típusba sorolható, így szénhidrogének keletkezésének forrásául szolgálhatott.

Az 1-5 % metoxi-tartalom a kerogén szenes olajpala típusba való tartozását jelenti.

Mindezek a megállapítások azonban csak abban az esetben érvényesek, ha a kerogén 200 C⁰-nál magasabb hőmérsékletnek nem volt kitéve, mivel ezen hőmérsékletig a metoxi-csoportok mennyisége állandó, felette rohamosan csökken /KEDVES, SIPOS, 1967/.

Az izolált kerogének perifériás metoxi-csoport tartalmának analitikai meghatározására lényegében a ZEISEL /1885/ által leírt jóddihidrogénsavas módszer módosított változatát használtuk.

A módszer lényege a következőkben foglalható össze: a perifériás metoxi-csoportok hidrogén-jodiddal metiljodidképződése közben reagálnak:



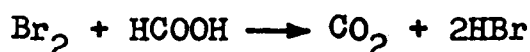
A metoxi-csoportokkal ekvivalens mennyiségben keletkező metiljodid alacsony forráspontú, így forralással könnyen eltávolítható a rendszerből. Az eltávozó metiljodid gőzök elnyelése jégecetes nátriumacetátban oldott brómmal történik:



Bróm-jód keletkezik, amely a feleslegben lévő bróm hatására vizes közegben jódsavvá oxidálódik:



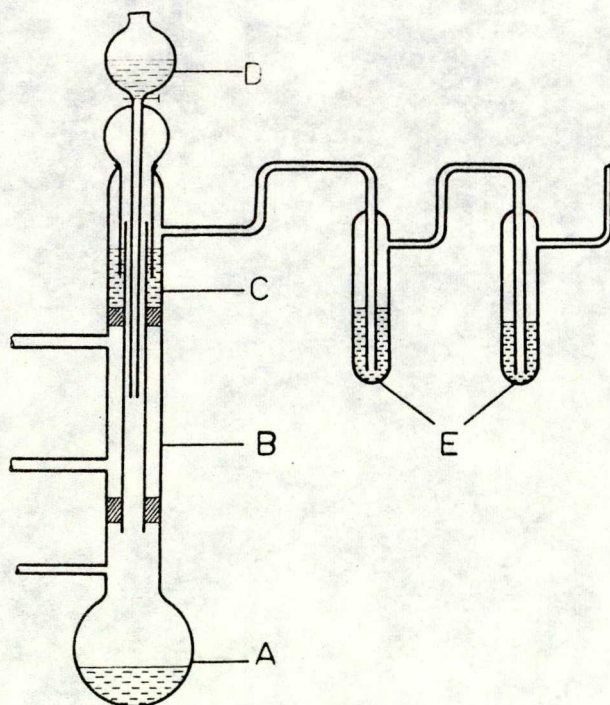
A feleslegben maradt brómot hangyasavval lehet redukálni, amelyet az oldat elszíntelenedése jelez:



Végül jodometriásan határozható meg a keletkezett jódsavval ekvivalens jód.

A meghatározás kivitelezésére a 15. ábrán látható készülék szolgált.

A mérés kivitelezése a következőképpen történt. Az oldhatatlan szervesanyagból, melynek szemcsemérete 60μ , 30-50 mg-ot mértünk be a reakcióedénybe /A/. Hozzáadtunk néhány fenolkristályt, kb. 0,2 g vörös foszfort és 0,5 ml ecetsavanhidridet a minta "oldása" céljából. A készülék hűtő feletti részébe /C/ vörös foszforos szuszpenziót tettünk, az elnyelő edénybe /E/ pedig 10 ml 10 %-os nátriumacetát és 10-12 csepp bróm elegyét, majd megkezd-



15. ábra. Metoxi-csoport meghatározó
készülék.

A - reakcióedény; B - hűtő;
C - mosó; D - adagoló tölcsér;
E - elnyelő edény.

tük a nitrogén gáz átvezetését a rendszeren.
5 ml, vörös foszforról frissen desztillált hidrogénjodidot öntöttünk a fekete papírral bevont adagoló tölcsérbe /D/, és a reakcióedény jeges

vízbe való helyezése után cseppenként hozzáadagoltuk a mintához. Ennek befejezése után a reakcióedény glicerín fürdőbe való helyezése következett, és lassan 140-150 °C-ra melegítettük fel, miközben a hűtő részben /B/ megindítottuk a hűtővizet. Ezen a hőmérsékleten mintegy 2 óra alatt ment végbe a reakció. A reakció befejeződése után az elnyelőedény tartalmát egy Erlenmeyer lombikba mostuk át, melyben előzőleg néhány g nátriumacetátot oldottunk fel. A feleslegben maradt brómot cseppenként adagolt hangyasavval reagáltattuk el. Az oldatot kénsavval történő savanyítás, és kb. 0,2 g káliumjodid hozzáadása után 5 percig állni hagytuk, majd 0,1 n nátriumtioszulfáttal megtitráltuk. Hasonló módon jártunk el a vakpróbával is.

Számítás menete:

$$\text{metoxi \%} = \frac{0,1n \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-fogyás} \cdot \text{faktor} \cdot 0,5195}{\text{mg bemérés}}$$

A vizsgált magmintákból izolált kerogének metoxi-csoport tartalmára vonatkozó adatok a 4. táblázatban találhatók.

4. Táblázat

Az izolált kerogének és néhány összehasonlító anyag jellemző adatai

Minta	Hamu %	CH ₃ O %	C %	H %	H/C
S-35	32,4				
37	30,2	2,23	66,99	7,12	1,28
40	34,3	1,92	68,06	7,67	1,35
41	32,0	1,71	60,51	8,90	1,76
42	37,7	1,60			
43	34,4	1,77			
45	28,7	1,82			
46	32,5	1,78			
47	37,4	1,94			
48	38,7	1,14			
49	30,3	1,34	53,91	5,81	1,29
50	31,3	1,89			
51	36,3				
52	32,1	1,77			
53	39,1	1,90	57,80	4,40	0,91
54	34,7	2,14	63,96	4,14	0,78
55	42,1	2,38	61,40	3,61	0,78
56	46,3	1,66			
57	42,0	2,79	52,62	3,44	0,78
58	38,7	2,77	58,98	4,42	0,90
59	46,2	2,68	58,75	4,06	0,83
60	39,1	2,32	55,74	4,43	0,95
62	37,0	2,17			
63	33,2	2,57			
Torbanit /Skócia/			79,1	9,8	1,49

4. Táblázat folytatása

Minta	Hamu %	CH_3O %	C %	H %	H/C
Green River /Kolo.USA./			56,1	7,2	1,54
Kukerzit /Észt o./			66,4	7,1	1,28
Alginit /Magyar o./					1,77
Tőzeg			60,5	6,0	1,19
Fás barna- kőszén			72,0	5,3	0,88
Fekete kő- szén			85,5	5,3	0,75
Antracit			95,4	2,3	0,29

/Miocén /. A fúrás által feltárt rétegsorra MUCSI, RÉVÉSZ /1975/ folyamatos üledékképződést tételeznek fel, ahol a település konkordáns.

Ezen korábbi megállapítások ismeretében került sor a fúrás 2387 m-től 5813 m-ig terjedő szakaszából származó, az 1. táblázatban felsorolt 31 mag kőzetmintáinak /összesen 32 db / vizsgálatára.

A minták zöme bizonyítottan alsópannon vagy miocén korú, néhánynak a besorolása vitatott.

Vizsgálataink azt igazolták, hogy a magminták oldhatatlan szerves anyaga a szenes olajpala típusba sorolható, így elvileg szolgáltatatható szénhidrogéneket a földtörténet során, bár szoros értelemben véve anyakőzetnek nem tekinthető, annak ellenére, hogy az összes szerves szén /C_{org}/ mennyisége esetenként eléri a potenciális anyakőzetekre jellemző >0,5 %-ot. Mennyisége 0,12-1,40 % között változik, átlagban 0,64 %.

A derivatografiás vizsgálatok alátámasztják a korábban feltételezett folyamatos üledékképződést a pannon - miocén határán, mivel a 4983 m mélységből vett, S-53 és az 5072 m mélységből származó, S-54 számú minták, melyek az említett határra esnek, átmenetet képeznek, ami DTA görbéik 200-600 C^o tar-

tartományba eső szakaszainak elemzésekor szembe-
tűnő.

Ugyancsak a derivatográfiás vizsgálatok alapján következtethetünk arra, hogy a miocén korú minták erősebben szénült állapotban vannak, mivel magasabb hőmérsékletre tolódnak exoterm égésfolyamataik.

Mc IVER /1967/ leszögezte, hogy növekvő mélység növekvő hőmérsékletet és nyomást jelent, mely a kerogén progresszív transzformációját eredményezi. Ez a folyamat jól nyomon követhető az infravörös-spektroszkópiás felvételek alapján. Elvileg első lépésben a karbonil csoportok leszakadásával kell számolni / CO_2 és H_2O képződés/, melyet az 1740 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező sáv eltűnése jelez, majd az alifás CH_2 , CH_3 csoportokhoz rendelhető 1470 , 1370 cm^{-1} -nél jelentkező sávok tűnnek el, miközben szénhidrogének képződnek.

A növekvő mélységből vett minták esetén ezen folyamatok fokozatos előrehaladását elvileg nyomon követhetnénk, ha azonosnak tételezzük fel a kiindulási szervesanyagot az alsópannon és miocén korú minták esetén. Ezzel szemben lényeges változás csupán az $1500\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban észlelhető, az alsópannon és miocén korú kerogének között, a

miocén korúaknál ebben a tartományban a sávok intenzitása erősen lecsökken. Ebből arra következtethetünk, hogy eltérő összetételű volt a leülepedett szerves anyag, valamint erősebben szénült a miocén korú minták kerogénje. Ezt a megállapítást a vitrit reflexió értékek, ill. azoknak a mélység függvényében való változása is alátámasztja /HORVÁTH Z. szóbeli közlés/.

A metoxi-csoport tartalom alapján levonható következtetések csupán a korábbi megállapítások helyességét valószínűsítik, további összehasonlító anyagok vizsgálata dönti el majd, hogy mennyire lényeges mennyiségének ismerete a kerogén molekula szerkezetének felderítése, végső soron a geológiai idők során végbement folyamatok rekonstruálása szempontjából.

A H/C atomarányok az alsópannon korú mintáknál 1,28-1,76, a miocén korúaknál 0,78-0,95 értékek közé esnek. Összehasonlítva ezt az arányt néhány olajpala kerogén ill. különböző szénültségi fokú szenek esetében, számított értékekkel a miocén korú minták erősebben szénült állapotát igazolják.

5. ÖSSZEFOGLALÁS.

A Hód-I. sz. fúrás 2387-5813 m mélységből vett magmintáiból izolált kerogének vizsgálata alapján az alábbi megállapítások tehetők:

1. A Soxhlet készülékben kloroformmal, majd benzol:aceton:metanol /75:15:15/ eleggyel végzett kimerítő extrahálást követő kémiai izolálási folyamat eredményeként 30-40 % hamutartalmú kerogéneket sikerült kinyerni.

2. A derivatográfiás felvételek DTA görbéinek 200-600 C° tartományba eső szakaszai alapján egyrészt jól elkülöníthetők az alsópannoniai és a miocén korú kerogének, másrészt a miocén korúak erősebben szénült állapotot tükröznek.

3. Az infravörös spektrumok felvétele a kerogének sötét barna, fekete színe miatt, értékelése pedig a kerogén makromolekula összetett szerkezetét tükröző, csatolt sávrendszerek megjelenése miatt sok nehézséget rejt magában. Ennek ellenére a miocén korú minták erősebben szénült állapotára következtetni lehet az 1500-1370 hullámszámtartományba eső, a lánc végi metil-, metilén-csoportokhoz rendelhető sávok hiányából.

Ezen kívül a spektrumok alapján kondenzált aromás

gyűrűk /= szenes típusú kerogén/, vagy nyíltláncú szerkezetek /= nem szenes, olajpala típusú kerogén/ domináló jelenlétére nem következtethetünk, így a vizsgált kerogének a szenes olajpala típusba sorolhatók.

4. A metoxi tartalom a mélység függvényében igen fluktuáló, mennyisége 1,14-2,79 között változik, ennek alapján ezen kerogéneknek a szenes olajpala típusba való tartozása biztosnak vehető.

5. A H/C arányok értékei 0,78 és 1,76 között változnak, melyből arra következtethetünk, hogy a bituminizációs és a szénülési folyamatok csaknem azonos mértékben játszottak szerepet a leülepedett szervesanyag transzformációjában.

6. IRODALOMJEGYZÉK

- AARNA, A.Ya., LIPPMAA, E.T. /1957/: Structure of the hydrocarbon portion of kerogen from Estonian shale. - Zhur. Priklad. Khim., 30, 419-426.
- ABELSON, P.H. /1967/: Researches in Geochemistry. John Wiley and Sons, Inc. New York - London - Sydney
- BAKER, E.G. /1960/: A hypothesis concerning the accumulation of sediment hydrocarbons to form crude oil. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 19, 309-317.
- BREGER, I.A. /1963/: Organic geochemistry. Pergamon Press, Oxford
- COOPER, J.E. /1962/: Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters. - Nature, 193, 744-746.
- COOPER, J.E., BRAY, E.E. /1963/: A postulated role of fatty acids in petroleum formation. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 27, 1113-1127.
- DANCY, T.E., GIEDROYC, V. /1950/: Further researches on the determination of the chemical composition of oil shales. - J. Inst. Petrol., 36, 593-603.
- DEGENS, E.T. /1964/: Genetic relationships between the organic matter in meteorites and sediments. - Nature, 202, 1092-1095.
- DEGENS, E.T. /1968/: Geochemie der sedimente. - Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.

- DEGENS, E.T., PRASHNOWSKY, A., EMERY, K.O.,
PIMENTA, J. /1961/: Organic materials
in recent and ancient sediments. Pt. II.
Amino acids in marine sediments of Santa
Barbara basin, California. - Neues Jahrb.
Geol., Paleontol. Monatsh., 8, 413-426.
- DEGENS, E.T., REUTER, J.H. /1964/: Organic
Geochemistry. - Pergamon Press, Oxford.
- DEGENS, E.T., REUTER, J.H., SHAW, K.N.F. /1964/:
Biochemical compounds in Offshore Cali-
fornia sediments and sea waters. -
Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 45-66.
- DOWN, A.L., HIMUS, G.W. /1941/: A preliminary
study of the chemical constitution of
kerogen. - J. Inst. Petrol., 27, 426-445.
- EGLINTON, G., MURPHY, M.T.J. /1969/: Organic
geochemistry. - Springer Verlag, Berlin.
- FERGUSON, W.S. /1962/: Determining hydrocarbons
in sediments. - AAPG Bull., 46, 1613-1620.
- FOMINA, A.S., POBUL, L.Ya., DEGTERYOVA, Z.A.
/1965/: The nature of Baltic oil shale
kerogen and its chemical properties as
raw material. - Akad. Nauk Eston. SzSzR,
Tallin.
- FORSMAN, J.P., HUNT, J.M. /1958/: Insoluble
organic matter /kerogen/ in sedimentary
rocks. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 15,
170-182.
- GRIMSHAW, R.M., ROBERTS, A.L. /1957/: Carbon-
aceous materials.
Lsd.: Mackenzie, R.: The differential
thermal investigation of clays. -
Mineralogical Society of London.

- HIMUS, G.W., BASAK, G.C. /1949/: Analysis of coals and carbonaceous materials containing high percentages of inherent matter. - Fuel, 28, 57-65.
- HOBSON, G.D. /1954/: Some fundamentals of petroleum geology. - Oxford Univ. Press, London.
- HOERING, T.C. /1963/: Stable isotopes of carbon and the organic compound in precambrian sedimentary rocks. - Natl. Acad. Sci. - Natl. Res. Council, Publ. No. 1075/38/.
- HUBBARD, A.B., SMITH, H.N., HEADY, H.H., ROBINSON, W.E. /1952/: Method of concentrating kerogen in Colorado oil shale by treatment with acetic acid and gravity separation. U.S. Bureau of Mines Report of Investigations, 4872.
- HUNT, J.M. /1953/: Composition of crude oil and its relation to stratigraphy in Wyoming. AAPG Bull., 37, 1837-1872.
- HUNT, J.M., JAMIESON, G.W. /1956/: Oil and organic matter in source rocks of petroleum. - AAPG Bull., 40, 477-488.
- McIVER, R.D. /1967/: Composition of kerogen; clue to its role in the origin of petroleum. - 7th World Petroleum Cong. Proc., 2, 25-36.
- KEDVES É., SIPOS S. /1967/: Oxigéntartalmú funkciós csoportok meghatározása hazai barnaszén mintákban. - Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei, 71-76.

- KHALIFEH, Y., LOUIS, M. /1961/: Étude de la
matiere organique dans les roches
sedimentaires.- Geochim. et Cosmochim.
Acta, 22, 50-57.
- KIRRET, O., KOCH, R., RÜNDAL, L. /1959/:
Maardu leiukoha diktüoneemakilda ja
temas sisalduva kerogeeni keemilisest
koostisest. - Izvest. Akad. Nauk.
Estonskoj SzSzR. Tom. VIII.
Seriya techn. fiz.-mat. Nauk, No. 4.
- LÜCK, J. /1969/:
Analitik der organischen Substanz in
Gestein. -
Erdöl - Erdgas - Informationen
Gommern.
- MEINSHEIN, W.G. /1959/:
Origin of petroleum. - AAPG Bull.,
43, 925-943.
- MUCSI, M., RÉVÉSZ, I. /1975/: Neogene evolution
of the southeastern part of the Great
Hungarian Plain on the basis of sedi-
mentological investigations. - Acta
Miner. Petr., Szeged, XXII/1, 29-49.
- Mc NAB, J.G., SMITH, P.V., BETTS, R.L. /1952/:
The evolution of petroleum. - Ind.
Eng. Chem., 44, 2556-2563.
- NAGY, B., COLOMBO, U. /1967/: Fundamental
aspects of petroleum geochemistry. -
Elsevier Publ. Co., Amsterdam.
- PHILIPPI, G.T. /1957/: Identification of oil
source beds by chemical means. -
Intern. Geol. Congr., 20th, Mexico,
1956, Proc., 3, 25-38.

- QUASS, F.W. /1939/: The analysis of kerogen of oil shales. - J. Inst. Petrol, 25, 813-819.
- ROBINSON, W.E., HEADY, H.H., HUBBARD, A.B. /1953/: Alkaline permanganate oxidation of oil-shale kerogen. - Ind. Eng. Chem., 45, No. 4. 788-791.
- ROOF, J.G., RUTHERFORD, W.H. /1958/: Rate of migration of petroleum by proposed mechanism. - AAPG Bull., 42, 963-980.
- RÓZSAVÖLGYI J. /1969/: Néhány hazai paleozoós és mezozoós üledékes kőzet szervesanyag és nyomelem tartalmának vizsgálata. - Doktori értekezés. ELTE Kőzettani Tan-
szék, Budapest.
- SAXBY, J.D. /1970/: Isolation of kerogen in sediments by chemical methods. - Chem. Geol., 6, 173-184.
- SILVERMAN, S.R. /1964b/: The migration and segregation of oil and gas. - Geol. Fluids Symp., Midland, Texas.
- SMITH, J.W. /1961/: Ultimate composition of organic material in Green River oil shale. - U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5725, 16.
- TISSOT, B., DURAND, J., ESPITALIÉ, J. and COMBAZ, A. /1974/: Influence of nature and diagenesis of organic Matter in formation of petroleum. - AAPG Bull., 58, 499-506.
- WASSOJEWITSCH, N.B. /1958/: Probleme der Erdölgenese. - Zeitschr. für Angew. Geol, 4, 512-515.

- WEDEPOHL, K.H. /1969/: Handbook of geochemistry. - Vol. II/1. 6-K-1 - 6-K-3. Springer Verlag, Berlin.
- WELTE, D.H. /1970/: Genesis uglevodorodov v oszadocsnüh porodah. Isszledovanyia kerogena i oszovenno obrazovanija n-alkanov. - Organicseszskaja Geokimija, Nyedra, 140-150.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	1	oldal
2. ELMÉLETI RÉSZ		
2.1 Az üledékes kőzetek szerves anyagá- nak eredete, összetétele	2	
2.2 A kőolajképződés néhány problémája		
2.2.1 Az anyakőzet fogalma, azono- sitása	13	
2.2.2 A kőolajképződés folyamatai	16	
2.2.3 Migráció, akkumuláció.....	21	
2.3 Az üledékes kőzetek szerves anyagá- nak csoportosítása, jellemzése.....	25	
2.3.1 Szerves oldószerekkel extra- hálható szervesanyag tartalom	26	
2.3.2 Szerves oldószerekben oldha- talan szervesanyag tartalom	30	
3. KISÉRLETI RÉSZ		
3.1 A vizsgált minták származási helye, jelölésük.....	40	
3.2 A magminták bitumen tartalmának extrahálása.....	43	
3.3 A magminták kerogén tartalmának izolálása	52	
3.4 A magmintákból izolált kerogének vizsgálata.....		
3.4.1 Derivatográfiás vizsgálatok	54	
3.4.2 Infravörös spektroszkópiás vizsgálatok	64	
3.4.3 C-,H-tartalom meghatározása	70	
3.4.4 Perifériás metoxi-csoport tartalom meghatározása.....	70	
4. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE, KÖVETKEZTETÉ- SEK	78	
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	81	
6. IRODALOMJEGYZÉK.....	84	

Ezúton mondok köszönetet Dr. Grasselly Gyula
tanszékvezető, egyetemi tanár úrnak a disszer-
táció témájának kijelöléséért, munkám során fel-
merült problémák megoldásában nyújtott szakmai
segítségéért.