

Záró beszámoló a Nyílt láncú reguláris izoprenoid alkánok képződése, stabilitása és alkalmazása fácies- és érettségjelzőként című projektről (K84086)

## Bevezető

Vizsgált minták számának megadása nem egyszerű, mert a minták előélete (mintavétel, mintatárolás, mintakezelés és előkészítés) befolyásolja a mérhető izoprenoidok eloszlását (relatív) és abszolút mennyiségét mind a kőolajok és mind a kőzet extraktumok esetében. [Használt rövidítések: ph(fitán:i20), pr(prisztán:i19), nor(norprisztán:i18), i17, i16, far(farnezan:i15), i14, i13, i12, i11, i10, i9, nC9:n-nonán, n17: n-heptadekán, nC18:n-oktadekán, nC20:n-ejkozán]

Közel **300** hazai **kőolajat** vizsgáltunk (valamint 28 bácskait és bánátit Szerbiából, 12 nyugat szibériait a mansi-hanti területről és néhány vegyes közelkeletit). Az olajok 25%-a 200 C°-os desztilláció maradéka (csak n-dekán feletti tartomány vegyületei vannak bennük). Az olajok felében csak i14-től lehet a relatív izoprenoid hányadosokat mérni (részben mintakezelés, részben természetes okok: biodegradáció és gáz-mosás következtében). Közel **400 kőzet** (köztük fűrómagok, furadékok, lignitek, barnakőszenek, olajpalák stb.) **minta** extraktumainak vizsgálatait végeztük (55% neogén, 25% paleogén és 20% mezozoós). Az extraktumok nemaromás szénhidrogén frakcióiban általában csak nor, pr és ph volt mérhető a fentebb felsorolt 12 reguláris izoprenoid szénhidrogén közül. Az extraktumok 10-15%-ban i16 és far is mérhetőek voltak. A minták egy részét korábban extraháltuk (részben a MÁFI-ban Brukner Sándorné) és a program keretében vizsgáltuk/értékeljük.

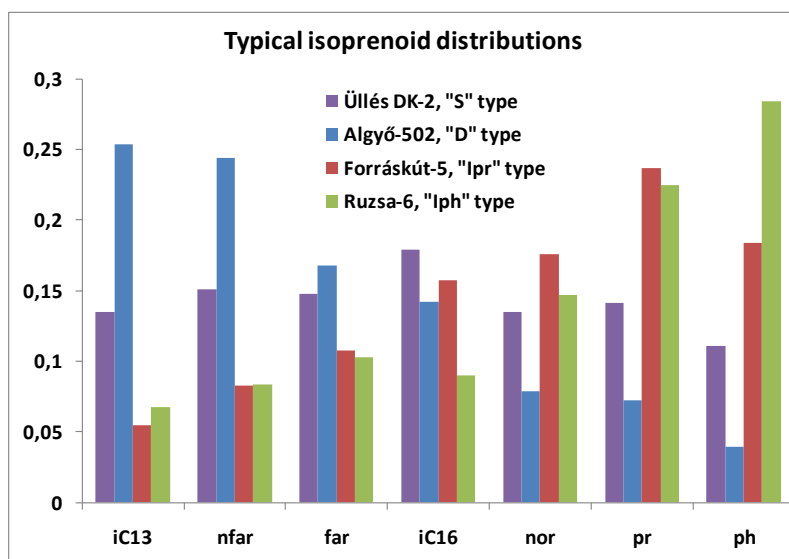
A fentiek értelmében a kutatás egy-egy részét a nyert és összevethető analitikai adatok értékelése alapján végeztük. A továbbiakban ezekből mutatunk be néhányat.

## Vizsgálatok az iC13-iC20 tartományban (41 kőolaj)

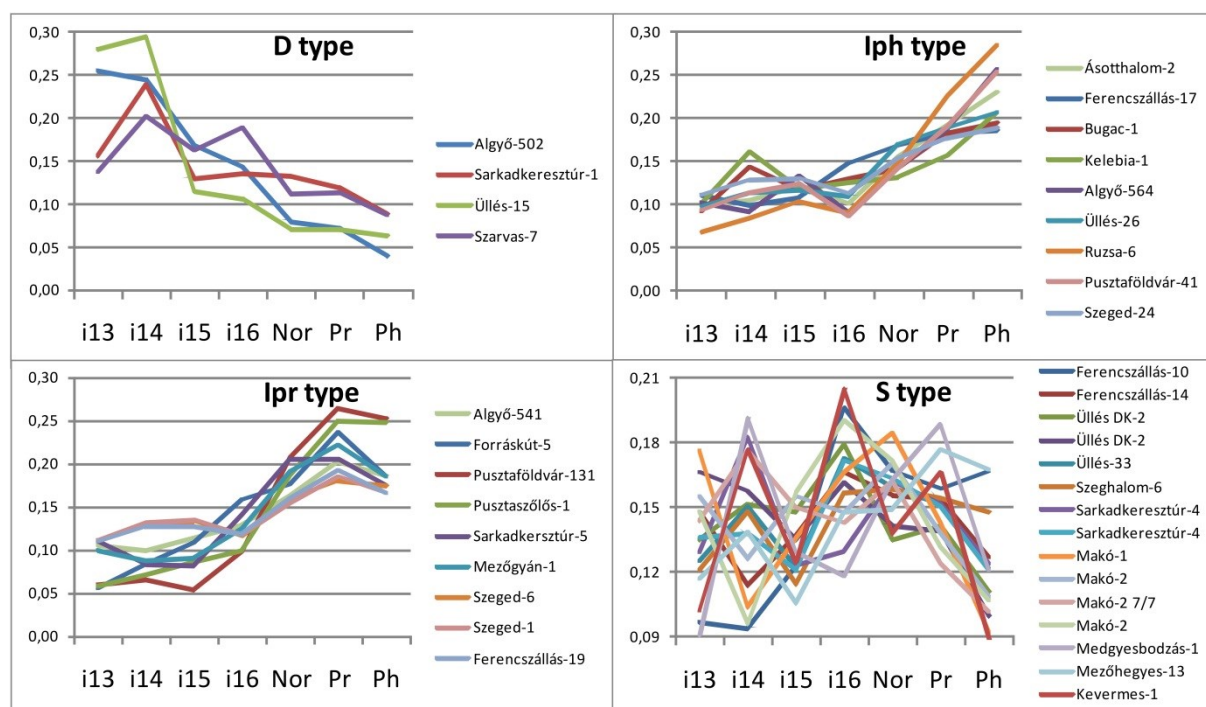
A mintákat kisméretű, szórtan elhelyezkedő rezervoárokból (1-5 km mélység, 80-210°C hőmérséklet) választottuk ki. A kőolajok kora, eredete és érettsége, illetve a migrációs útvonalak változatosak.

A minták 3 fő csoportba sorolhatók a nyolc izoprenoid mennyiségi eloszlása alapján (1. ábra). Az „S” típusban (19) a vegyületek arányai nagyjából hasonlóak; a „D” típusban (4) a prisztán

és fitán relatív mennyisége kicsi, az egyre rövidebb szénláncúaké rendre nő; az „I” csoportban (18) az izoprenoidok relatív mennyisége a szénlánc hosszával együtt nő. Ez utóbbi minták között lehet prisztán és fitán által dominált eloszlás is (2. ábra).



1. ábra. Jellegetes izoprenoid eloszlások.

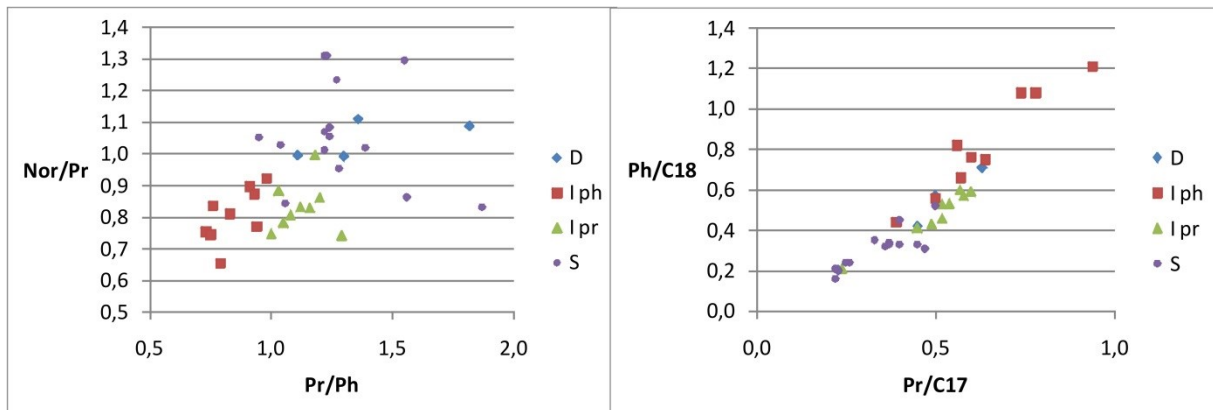


2. ábra. Kőolaj csoportok a C13-C20 izoprenoidok eloszlása alapján.

A pr/n-C17 vs. ph/n-C18 és a pr/ph vs. norpr/pr diagramokon az egyes csoportok némi átfedéssel különülnek el (3. ábra). A pr/n-C17 vs. ph/n-C18 értékek elsősorban érettségjelzők, mérsékelt fációs hatással. Az „S” típusú olajok érettek. Legkevésbé érett az Iph csoport, és a

köztes helyzetű az Ipr, míg a „D” átlapol a többivel, mert a gáz fázisú mosás (részletesen lentebb) módosító hatása felülírja az eredeti eloszlást.

A pr/ph vs. norpr/pr értékeket főleg a szerves geokémiai fácies határozza meg, de az előrehaladott érettség is hatással van rájuk. Az „S” és „I” olajok elkülönülnek, ami megerősíti az izoprenoid eloszlás alapján történt besorolásukat. A „D” olajok szórt elhelyezkedését a gáz fázisú mosás módosító hatása magyarázza itt is.



**3. ábra. Izoprenoid és n-alkán arányok.**

Az izoprenoidok eloszlása azt mutatja, hogy a rövidebb szénláncú izoprenoidok a prisztánból és a fitánból egyaránt keletkeznek az iC13-iC18 tartományban. Az izoprenoidok aránya és eloszlása tehát jó kőolaj-kőolaj korrelációs eszköznek bizonyult. Az izoprenoid „ujjlenyomatot” azonban az érés (a hosszabb majd később a rövidebb szénláncú izoprenoidok termikus krakkolódása) és a gáz fázisú mosás módosító hatásai (a hosszabb szénláncú izoprenoidok rosszabbul oldódnak, mint a rövidebb szénláncúak, így az eredeti tárolóban a hosszabb szénláncú izoprenoidok relatív mennyisége megnő, a gázoldatban az új tárolóba tovább szállított olajban viszont fodított hatás érvényesül) külön-külön, vagy együttesen befolyásolhatják, akár jelentősen felülírhatják az izoprenoidok eloszlását. Természetesen a gázoldatban szállított olajok keveredhetnek az új tárolójukban, ha ott már volt korábbi akkumuláció.

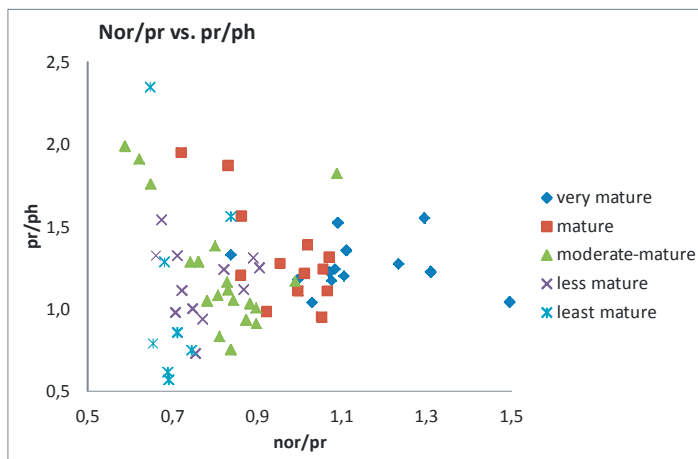
### **Vizsgálatok az iC9-iC20 tartományban (67 kőolaj)**

Ebben a kutatásban a fizikai és kémiai előkezeléstől mentes kőolajokat vizsgáltunk, elsősorban a Pannon-medence délkeleti részéről. A gázkromatográfiásan mért paraméterek az

n-alkánok és a reguláris aciklikus izoprenoidok voltak a C7-C35 tartományban. A minták egy részének érettsége (biológiai marker krakkolódási paraméterek alapján, Sajgó, 2000) ismert volt.

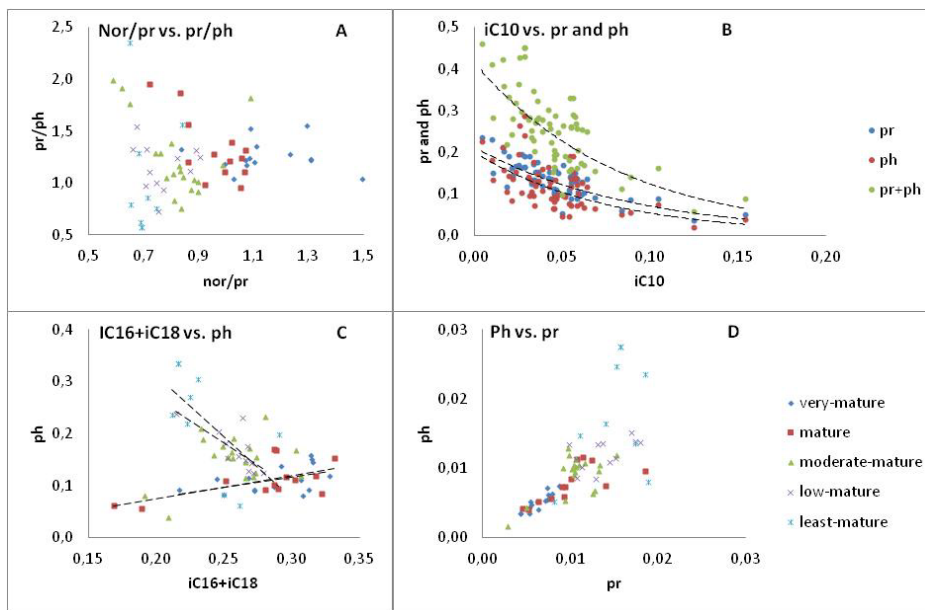
Két korábbi vizsgálat (Illich, 1983 és Kissin, 1993) alapján az érés során a rövid szénláncú izoprenoidok a nehezebb izoprenoidok (főleg prisztán, fitán és szkvalán) gyökös és savas agyagok által katalizált krakkreakcióiból keletkeznek, vagy pedig migrációs frakcionálódás vagy a felhalmozódás után a tárolóban lejátszódó folyamatok: biodegradáció (bakteriális lebontás), evaporizáció, vizes, vagy gáz fázisú mosás termékei.

Jelen kutatásban az érésre fókuszáltunk, tehát a prisztán és a fitán termikus krakkolódására, tekintet nélkül a szerves geokémiai fáciesre.



4. ábra. Izoprenoid arányok.

A nor/pr vs. pr/ph hányadosok elsősorban az érettségfüggést mutatják, bár értéküket redox viszonyok is befolyásolják (4. ábra). A legéretlenebb kőolajok az origó közelében, a legérettebbek az origótól a legtávolabb helyezkednek el. A közepesen érettek az előbbi csoportok közti sávban találhatóak. Összeségben az öt érettségi csoport tagjai párhuzamos sávokban helyezkednek el. A pr/ph értékek szinte minden esetben nagyobbak, mint a nor/pr értékek. A szomszédos csoportok között vannak átlapolások, melyek okai a tárolóban lejátszódó folyamatok közül az evaporizáció és a gáz fázisú mosás lehetnek.



**5. ábra. Egyes izoprenoidok és izoprenoid arányok összehasonlítása.**

Kissin (1993) szerint a pr és a ph bomlása egyaránt képes C10, C13 és C15 izoprenoidokat termelni, nagyjából azonos arányban, és nagyobb mértékben, mint az egyéb szénatomszámú izoprenoidokat. (5B. ábra)

A kétféle trendre lehetséges magyarázat az, hogy az érett olajokban a fitán, az iC16 és az iC18 rövidebb szénláncú izoprenoidokra krakkolódik, miközben a fitán bomlása iC16 és iC18 molekulákat is termel (5C. ábra: very mature, mature). Mikor a fitán mennyisége egy bizonyos szint alá csökken, az iC16 és iC18 krakkolódása domináns lesz a keletkezés felett (5C. ábra: least-, low-, moderate-mature). Az érettebb olajokban (very mature, mature) a pr és ph arányok korrelációja szoros (5D. ábra), ami azt mutatja, hogy a kezdeti, fáciesbeli különbséget esetükben felülírja az érés hatása. Ugyanez nem egyértelműen mondható ki a C14-C18 izoprenoidok esetében (5A. ábra).

Megállapítottuk, hogy a pr, ph és nor arányai jól mutatják az érettséget, a relatíve rövidebb szénláncú izoprenoid koncentrációja nagyobb az érettebb olajokban. A pr és ph krakkolódása egyaránt, és minden bizonnyal közel azonos mértékben szolgáltat rövidebb szénláncú izoprenoidokat. A nagyon érett olajok esetében a ph arányának csökkenése miatt a rövidebb izoprenoidok ph krakkolódással történő utánpótlása megszűnik, és látványossá válik a C16, C18 izoprenoidok folyamatos hőbomlása. Az észlelt összefüggésektől való eseti eltéréseket az éretlen olajoknál a jelentős fácies különbségek és az érettebb olajoknál a tárolóban lejátszódó folyamatok: biodegradáció, evaporizáció, vizes, vagy gáz fázisú mosás okozhatnak.

## **Érést szimulációs kísérletek**

Annak érdekében, hogy megértsük az izoprenoid vegyületek átalakulásait a természetes környezetben, szimulációs kísérleteket is elvégeztünk.

Alapvetően háromféle kísérleti módszert alkalmaztunk. Vizes fázisú (aquatermolízis) kísérleteket (2,5°C/perces felfűtési sebesség után 330°C, 350°C és 370°C-os, 24 és 72 órás időtartamú izoterm kísérletekben), MSSV pirolízist gyors (330°C-ig 10°C/perc, majd 100°C/óra 530°C-ig, mintavétel: 350°C, 410°C, 470°C és 530°C-on) és lassú (330°C-ig 10°C/perc, majd 1°C/óra 410°C-ig, mintavétel: 350°C, 370°C, 390°C és 410°C-on), valamint kinetikai célú (felfűtési sebesség: 0,1; 0,7; illetve 5°C/perc, mintavétel 5-10°C-onként 330°C-505°C-ig) paraméterekkel. Az első két módszer az izoprenoid vegyületekérés hatására történő lebomlását mutatja, míg a kinetikus MSSV pirolízissel reakciókinetikai paraméterek (pre-exponenciális faktor: A és aktivációs energia: Ea) meghatározására nyílik lehetőség.

### **Aquatermolízis (hydrous pyrolysis: vizes fázisú pirolízis)**

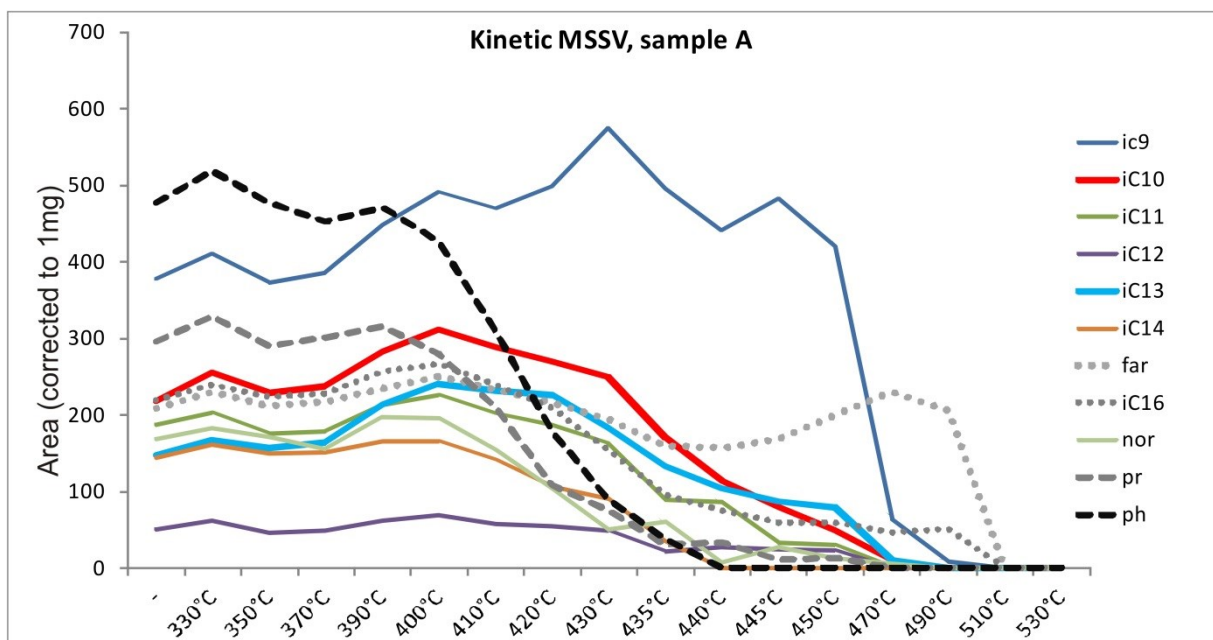
A természetben a kőolajtárolók jelentős részében közvetlen víz-olaj kontaktus van. A víz szerepének megismerése céljából hidropirolízisekhez használatos berendezésben végeztünk hőkezeléseket (aquatermolízist) öt különféle kőolajon. Az eredmények a tárolóközetben és a szekunder migráció során lezajló folyamatokat összevontan tükrözik. Az öt különféle kőolaj változásait [3 algyői típusú (legkevésbé érett, érett, nagyon érett), egy közepesen érett nagy paraffintartalmú és egy karbonátos anyagközetű, nagyon éretlen (nagy NSO-, aromás CH- és kéntartalmú)] vizsgáltuk (Algyő-556: Ap-13/b; Algyő-691: Tisza-1; Ferencszállás; Komádi Ny-2: 3095.0-3112.0m; Nagylengyel).

Megállapítottuk, hogy a mérsékelten érett kőolajok esetében a rövid vizes hőkezelés nem jár jelentős változással. Csak a legkevésbé érett olaj esetében van jelentős különbség a kezeltlen és a kezelt minták között. Az iC13 relatív mennyisége a hőmérséklettel nő, míg a pr-é és ph-é csökken. Az érett kőolajok esetében az arányok ilyen változása csak a legnagyobb hőmérsékleten (370°C-on) figyelhető meg az egy napos kísérletekben, az egyéb változások nem trendszerűek. Az éretlen olajokban hosszú szénláncú izoprenoidok a kísérlet során keletkezhetnek az aszfalténekből, és ezért nem csökken a mennyiségük. A hosszabb kezelés során a hosszabb szénláncúak aránya a növekvő hőmérséklettel fokozatosan csökken, és a rövid szénláncú izoprenoidok válnak uralkodóvá. Ez a változás a legérettebb kőolaj esetében azonban csak a ph csökkenésében jelentkezett. A kísérletekben a pr/ph mutató változása nem mutat szoros összefüggést a hőmérséklettel, de

a legnagyobb hőmérsékleten (370°C-on) egyes mintákban megfigyelhető volt a pr/ph hányados növekedése a 3 napos kísérletekben. Összefoglalva: a két éretlen kőolaj (Algyő-556, Nagylengyel) estében a hőkezelések eredménye jelentős, hatása megegyezik a természetes érés hatásával, az érettebb kőolajban csak a fitán aránya csökkent 370°C-on, 72 órás kísérletekben.

Az MSSV kísérletek (*izoprenoidok hőbomlása 17 különféle kőolajban*) értékelésénél elsősorban a prisztán és a fitán termikus érése során végbemenő krakkolódására fókuszáltunk. Ennek megfelelően a fációsbeli különbségeket és azonosságokat részletesen nem vizsgáltuk. Az érettebb olajokban a pr és ph arányok korrelációja szoros, ami azt mutatja, hogy a kezdeti, fációsbeli különbséget esetükben felülírja az érés hatása.

Megállapítottuk, hogy a pr, ph és nor (norprisztán) arányai (relatív mennyiségük az összes vizsgált izoprenoidhoz viszonyítva) jól mutatják az érettséget, és a relatíve rövidebb szénláncú izoprenoidok koncentrációja nagyobb az érettebb olajokban. A pr és ph krakkolódása egyaránt, és minden bizonnyal közel azonos mértékben szolgáltat rövidebb szénláncú izoprenoidokat. A nagyon érett olajok esetében a ph arányának csökkenése miatt a rövidebb izoprenoidok ph krakkolódással történő utánpótlása megszűnik, és egyértelműen láthatóvá válik a C16, C18 izoprenoidok folyamatos hőbomlása is.



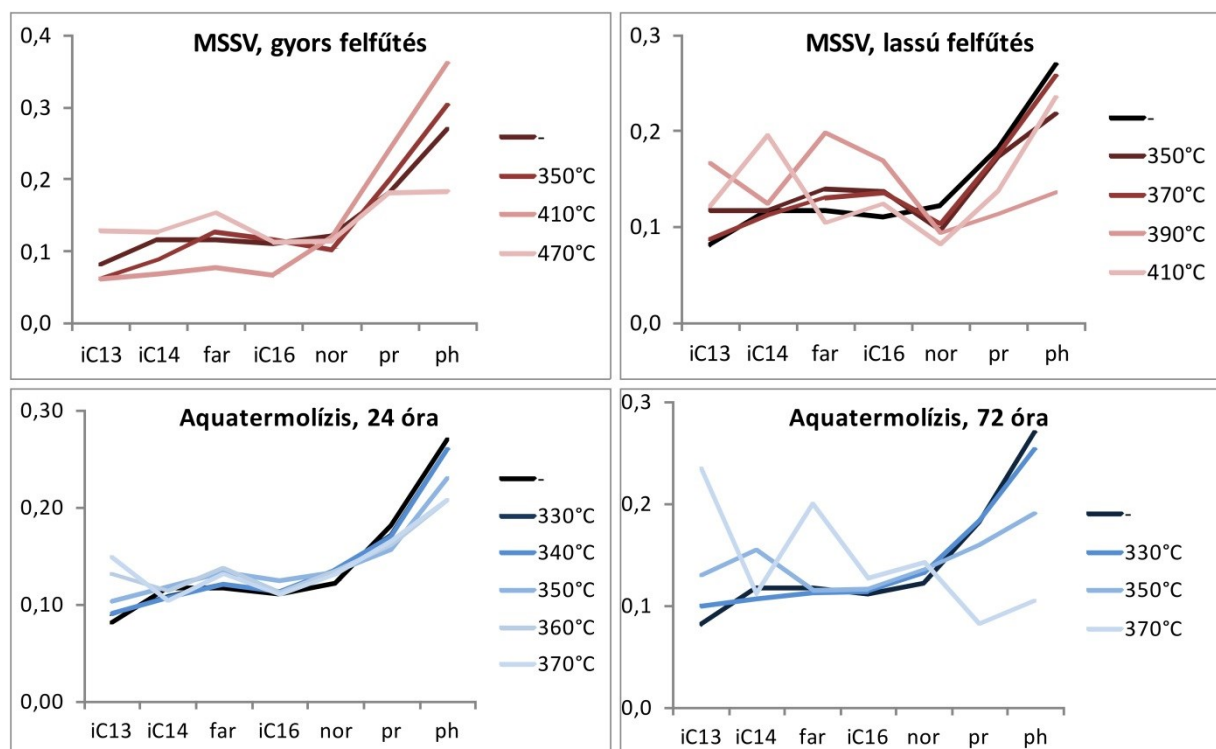
**6. ábra. Izoprenoidok krakkolódása és keletkezése a növekvő hőmérséklet hatására.**

A reguláris izoprenoidok (és n-alkánok) arányai (pr/pr, nor/pr, pr/n-C17, ph/n-C18,) és eloszlásuk sikeresen alkalmazható kőolaj-kőolaj korrelációra; eloszlásukat elsődlegesen a

szerves fázis határozza meg, azonban az izoprenoid „ujjlenyomatot” módosítja az érés: a hosszabb szénláncú tagok gyorsabban (pr, ph), a rövidebbek lassabban krakkolódnak/fognak, ui. a rövidebbek folyamatosan keletkeznek a hosszabbakból. A pr és a ph krakkolódása az éréssel párhuzamos, arányukat elsősorban a kezdeti, fázisbeli különbség határozza meg, csak a nagyon érett szakaszban nő meg a pr/ph hányados.

A szimulációs kísérletekből megállapítottuk, hogy a tanulmányozott izoprenoidok krakkolódása arányosan növekszik a hőmérséklet emelkedésével, bár a prisztán/fitán arány a hőkezelések során nem stabil, ellentétben a természetben tapasztalt stabilitásával. A kísérletekben tapasztaltuk, hogy a felfűtési sebesség erősen befolyásolja azt a hőmérsékletet, ahol a krakkreakciók uralkodóvá válnak.

Az izoprenoidok könnyebben krakkolódnak, mint az n-alkánok. Vizsgálataink során a pr/nC17 és ph/nC18 mutatókat megbízható érettségi mutatóknak találtuk összevetve más módszerekkel (Sajgó, 2000; Sajgó et al., 2009; Sajgó et al., 2011).



**7. ábra. A növekvő hőmérséklettel az izoprenoidok I típusú eloszlása S típusúvá alakul.**

A kőolajok krakkolódási eredményeinek kiegészítése céljából szerves anyagban dús kőzetek (olajpalák és lignitek) pirolízis gázkromatográfiai vizsgálatsorozatai alapján tanulmányoztuk a kőzetmátrix hatását. Többféle mutató (köztük pl. priszt-1-én/priszt-2-én hányadosok) esetében jelentős mátrixhatást találtunk. Több, mátrixhatásra vonatkozó irodalmi állítást



(Larter et al., 1979; Regtop et al., 1986; Ishiwatari, 1991; Tang, Stauffer, 1995; Koopmans et al., 1999) nem találtunk általános érvényűnek (pl. a kerogén minták gazdagabbak szénhidrogénekben a C20-C32 tartományban mint az eredeti minták; a priszt-2-én a domináns izomér a teljes kőzetek pirolizátumaiban). Eredményeink jelzik, hogy a mátrixhatás egyes mintákban nagyon erős lehet, másokban a karbonát tartalom csökkenti, tehát kockázatos figyelmen kívül hagyni.

Három mintán laboratóriumi szimulációs kísérleteket hajtottunk végre. Két minta termékei hasonlítottak egymásra, míg a harmadik jelentősen eltért. Az illó termékek alapján becsülhetjük, hogy az egyes mintákból a katagenezis különféle szintjein milyen kőolajok keletkezhetnek. A tanulmányozott „olajok” szemre jellegzetesen különböző n-alkán profilokat produkáltak.

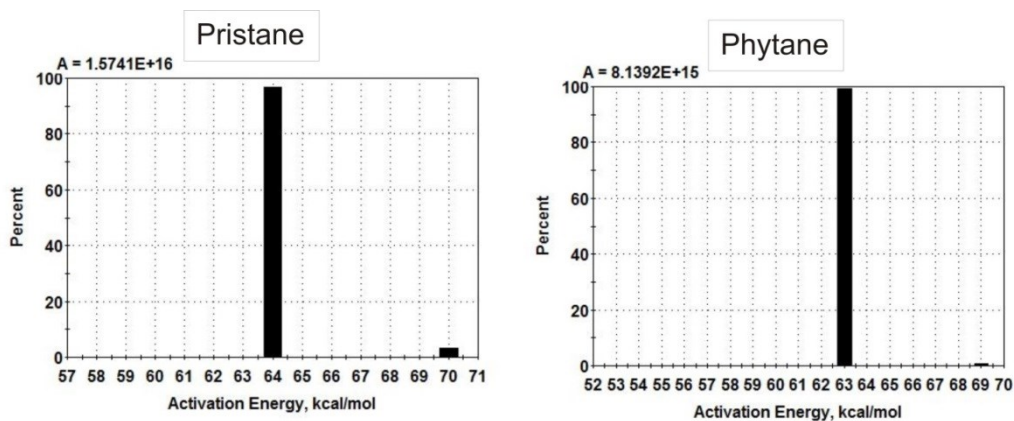
A kerogénből való képződést többféle olajpalán, köztük egy várkeszői kerogén koncentrátumon (pirogramja Green River shale-hez hasonlít) végeztük. Az érési szimulációhoz használt algyői kőolaj fitán dominanciájú, és azonosíthatók benne a 2,6-dimetil-heptántól 2,6,10,14-tetrametil-heptadekánig a reguláris izoprenoidok, a 2,6,10-trimetil-tetradekán kivételével. A várkeszői olajpala kerogénjéből képződött termékek között az algyői kőolajból „hiányzó” iC17-et tentatíve azonosítottuk. Ha a valószínűsített csúcs valóban 2,6,10-trimetil-tetradekán, akkor nagyobb molekulájú izoprenoidokból kellett keletkeznie, mert fitánból vagy prisztánból valószínűtlen a képződése. Többek között: szkvalán, lükopán, botriokokkánok és karotenoidok jöhetnek szóba.

A reakciókinetikai vizsgálatokat kezdetben egy kőolajmintán végeztük el (Sajgó és Fekete, 2015). A vizsgálatok egy MSSV Kinetics (Hall Analytics) pirolízis rendszeren készültek, mintának egy kevésbé érett, könnyű, algyői típusú (Sajgó 2000) kőolajat választottunk (Iph típus; Sajgó et al., 2011). A keletkezett termékeket a retenciós idők alapján azonosítottuk az i-C9 – i-C20 (2,6-dimetil-heptán – 2,6,10,14-tetrametil-hexadekán) molekulatartományban (n-C8 – n-C19 n-alkán tartomány).

Három reakciógörbét (0,1; 0,7 és 5°C/perc felfűtési sebesség) elemeztünk a Kinetics05 szoftver segítségével (GeoIsoChem Corporation). „Discrete analysis” módszert használtunk, rögzített 1 kcal/mol energialepcsőkkel (Dieckmann et al., 2000). Az eredmények az alábbiak szerint alakultak:

$$E_{a_{Pr}} = 64 \text{ kcal/mol}, A_{Pr} = 1.5741E+16/\text{min};$$

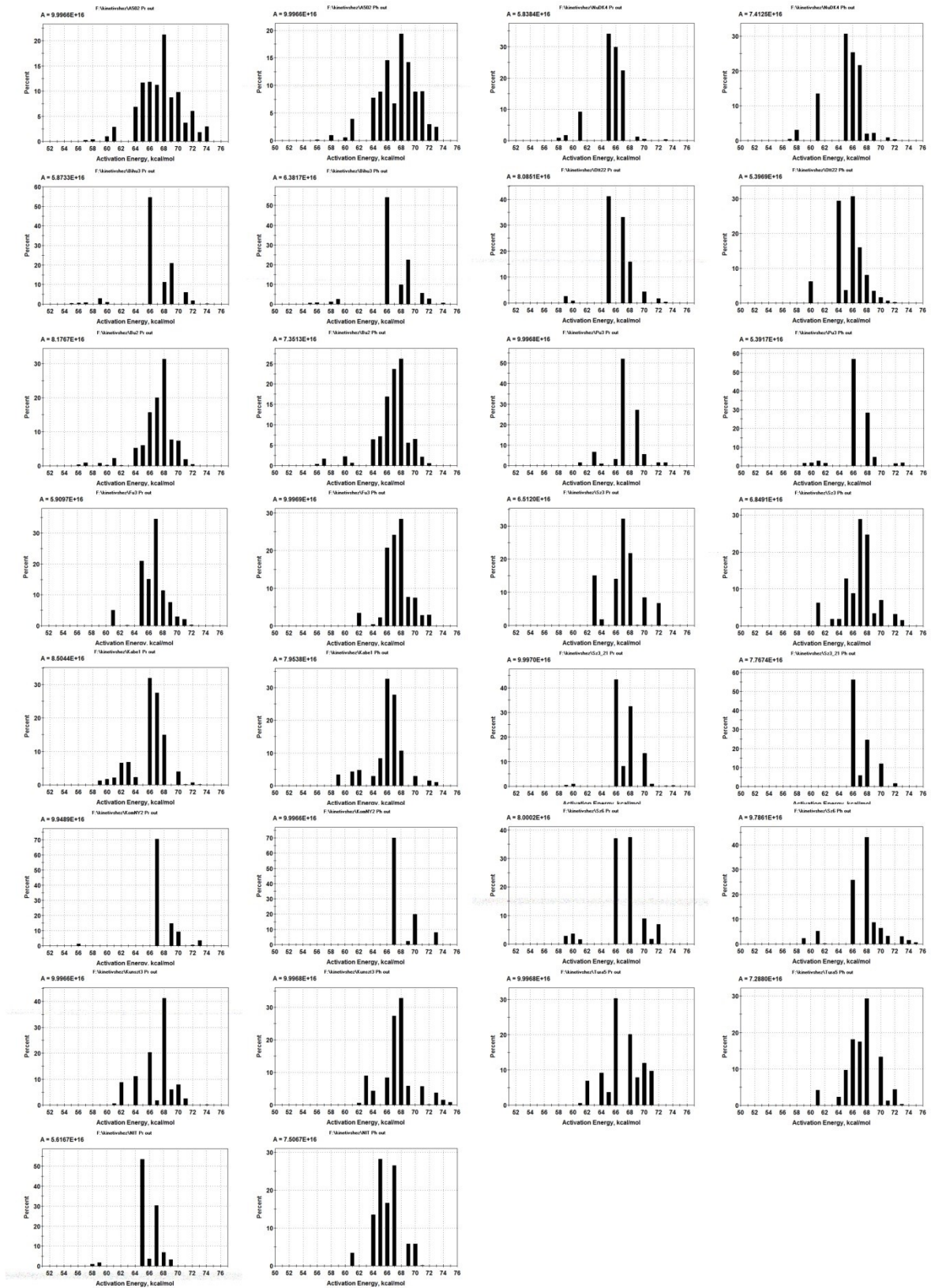
$$E_{a_{Ph}} = 63 \text{ kcal/mol}, A_{Ph} = 8.1392E+15/\text{min}.$$



**8. ábra. Aktivációs energiák és preexponenciális faktorok egy mintán, háromféle felfűtési sebességet alkalmazva.**

A vizsgálatokat kiterjesztettük további 15 kőolajra is. Mivel ezekben az esetekben egy felfűtési sebességet alkalmaztunk (0,7°C/perc), a preexponenciális faktor értéktartományát  $10^{14}$ – $10^{17}$  között rögzítettük a Kinetics05 szoftverben, és 25 reakcióra (25 lehetséges aktivációs energiára) kerestünk rá a 64 kcal/mol érték körül a prisztán, illetve a 63 kcal/mol érték körül a fitán esetében

A minták egy részében Gauss-görbe típusú eloszlást kaptunk, míg néhol csak 1-3 domináns érték jelentkezett. A számított aktivációs energiák és preexponenciális faktorok kissé nagyobbak, mint a három felfűtéssel számított értékek esetében, és az átlagok általában 66-68kcal/mol közé, illetve az  $5 \times 10^{16}$ - $10 \times 10^{16}$  tartományba esnek).



9. ábra. A pr és ph krakkolódás aktivációs energia-eloszlása további 15 kőolaj mintán.

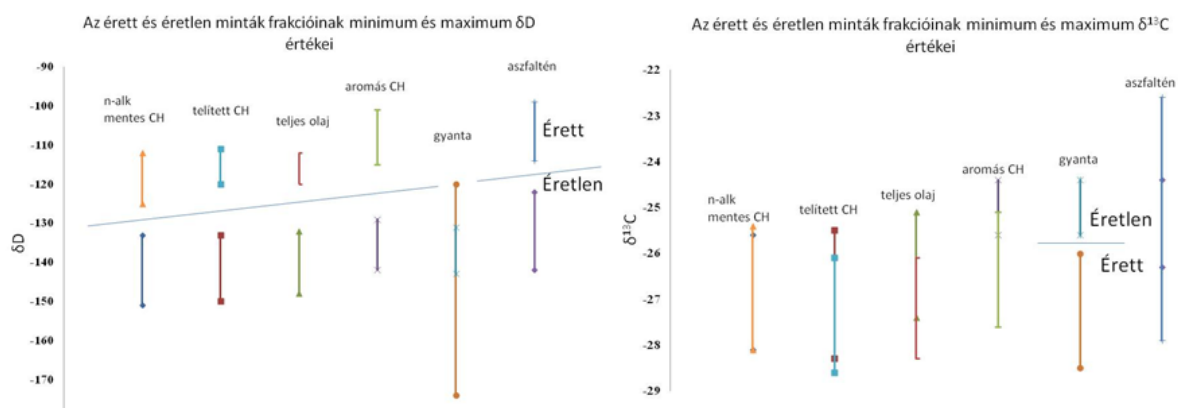
## Kőolajok és kondenzátumok érettségi csoportosítása különböző módszerekkel

A stabilizotópos vizsgálatok kezdetben nem voltak részei a kutatási tervnek, mivel azonban a kőolajok szén és hidrogén stabilizotópos összetétele genetikai és érettségbeli információkat hordoz, ami fontos az izoprenoid eloszláson alapuló genetikai és érettségi csoportokkal való összehasonlításhoz, ezért nagyszámú stabilizotóp mérést is elvégeztünk.

Az egyes kőolaj (és kondenzátum) frakciók (telített és aromás szénhidrogének, gyanta, aszfaltén; a nemzetközi szakirodalomban SARA: saturated HCs, aromatic HCs, resin, asphaltene) hidrogén izotópos összetételét a szerves geokémiai fácies (ide értve a környezeti és klimatikus paramétereket) határozza meg. A migráció és az érés során a kőolaj kölcsönhat a vízzel, adott esetben elég nagy hőmérsékleten ahhoz, hogy izotópcserés reakciók játszódjanak le. Megfigyeléseink alapján a telített frakció H izotóposan nehezebbé válik az érés során.

Hasonlóan hat az érés az aromás és a gyanta/aszfaltén frakcióra is olyan olajok esetében, amelyek azonos környezetből származnak. Nagyon érett (kondenzátum-szerű) olajok esetében a gyanta frakció izotóposan könnyebbé válását figyelhetjük meg, ami jelentős rezervoár hatást (fizikai frakcionáció, mátrix, hőmérséklet, víz-kőolaj arány stb.) tükrözhet.

Szénizotópok esetében a biodegradáció hatását jól láthattuk, míg az érést elsősorban a gyanta frakció izotóposan könnyebbé válása mutatja.



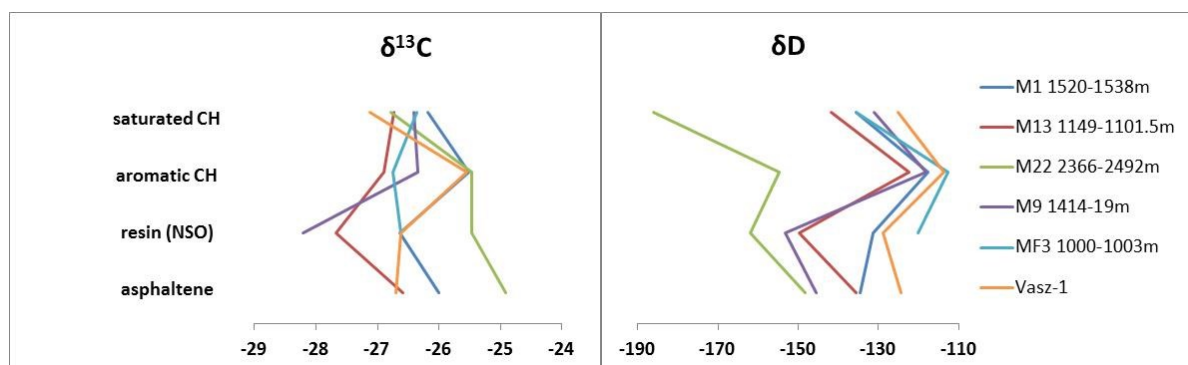
10. ábra. Érettség hatása az egyes kőolaj frakciók stabilizotópos összetételére.

## Kőolajok és kondenzátumok CO<sub>2</sub> oldatban történt migrációjának hatása a C és H izotóp típusgörbékre (ÉNy Pannóniai Medence)

Az izotóp típusgörbék alkalmazni lehet a migrációs folyamatok felismerésére is, amit a Répcelak-Mihályi-mező esetén mutatunk be. A mezőt CO<sub>2</sub>-, szénhidrogén- és kevert gáztárolók alkotják (Vető et al. 2014). Az izoprenoid mutatók alapján egy redukzív (anoxikus) és egy oxikus csoport volt elkülöníthető olaj és kondenzátum mintákban. Ezt a SARA frakciók H és C izotóp típusgörbéi is mutatják (11. ábra). A C izotóp típusgörbék nagyon szokatlan alakúak.

Összehasonlítva korábbi kőolaj és kondenzátum minták mérési eredményeivel az M13 és Mf3 típusgörbéi unikálisak. Ezekben a mintákban az aromás szénhidrogének (HCK) <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C aránya kisebb, mint a telített HCK-é. Az aromás HC frakció mennyisége a SARA összetevők között nagyon kicsi (0.28 és 0.82) összehasonlítva a többi mintával (2.45-27.4). A jelentős különbséget még jobban mutatják a telített HC/aromás HC hányadosok (M13: 121,58 és Mf3: 49,75) összehasonlítva a másik négy mintával (átlag: 9,45, szélsőértékek: 1,08-20,12). A szuperkritikus CO<sub>2</sub> szelektív oldó hatását a telített HC, aromás HC és gyanta frakciók esetében már tapasztálták (pl. Sokolova and Mironov, 1962; Lifshitz et al., 2012), sőt Galimov et al. (1985) szintén észlelték az izotóp arányok hasonlócsökkenését.

A magyar olajok D/H típusgörbéi hasonlítanak a korábban mértekhez. Az M22 (pr/ph=0.8) olaj a legnegatívabb és a 20 km-re keletre fekvő Vasz-1 (pr/ph=1.54) a legkevésbé negatív. Ez a jelentős különbség a pr/ph hányados mellett, a C<sub>35</sub>αβ(S)/C<sub>34</sub>αβ(S)-hopánok arányában is tükröződik.

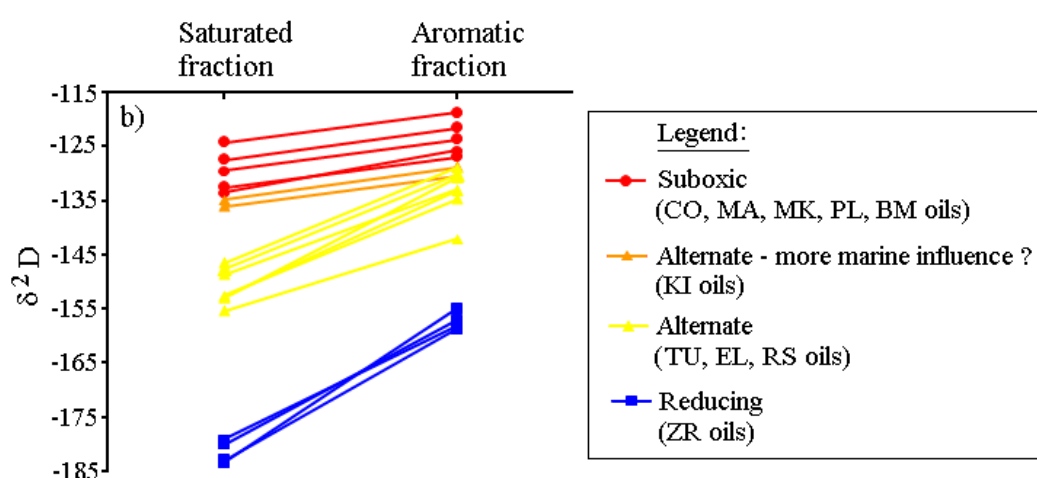


11. ábra. Kőolaj és kondenzátum izotóp típusgörbék.

## Bácskai és bánáti olajok korrelációja C és H izotóp típusgörbék és biomarker vegyületek alapján (DK Pannóniai Medence, Szerbia)

A telített szénhidrogén és aromás szénhidrogén frakciók hidrogén stabilizotópos összetételét biológiai marker adatokkal összevetve erős összefüggést látunk a szerves geokémiai fácies csoportokat tekintve (12. ábra).

Erre jó példa, hogy a pr/ph izoprenoid mutató mellett biomarkereket és izotóp típusgörbéket együtt alkalmaztuk, mert megerősítik a különálló információkat, ahogy az alábbi sikeres OTKA együttműködés eredményei is mutatják.



12. ábra. Hidrogén stabilizotópos összetételek és redox csoportok.

Ezek a kőolaj minták a Pannon-medence szerbiai részéről (Bácska-Bánát) származnak. A részletes biológiai marker elemzés alapján a szerves anyag szárazföldi és vízi szerves anyag keveréke, a lerakódási környezet redukív–szuboxikus volt. A tengeri eredetet jelző C30 szteránok (4-demetil-szteránok) kis koncentrációban minden mintában jelen voltak, sós vagy brakkvízi, lagúna környezetet mutatva. Másrészt, az oleanán jelenléte nyitvatermő szárazföldi növény hozzájárulást mutat. A prisztán/fitán hányados és a C35 $\alpha\beta$ (S)/C34 $\alpha\beta$ (S)-hopán arányok a Zrenjanin (ZR), Jermenovci (JR) és Gaj (GJ) mintákban redukív, a Kelebija (KE), Turija (TU), Elemir (EL), Rusanda (RS) és Kikinda (KI) minták esetében átmeneti környezetet, illetve a Čoka (CO), Palić (PL), Majdan (MA), Mokrin (MK) és Bradarac-Maljurevac (BM) olajokat tekintve szuboxikus viszonyokat jeleznek.

Az olajok harmadidőszaki korúak a nordiakolesztán (NDR) arányok alapján. A telített szénhidrogén frakció totálion kromatogramjain jelentős n-alkán dominancia látszik, maximummal az n-c16-n-C18 tartományban, és nincs kromatográfiásan nem feloldott

komplex csúcs. Ez alapján a minták nagy részét nem érte biodegradáció, kivéve a Velebit (VE), KE, JR és GJ mintákat, amik nagyon kevés n-alkánt tartalmaznak. Ez és a kétgyűrűs szeszkviterpánok jelenléte 3-4. stádiumú biodegradációt (Peters et al., 2005) mutat.

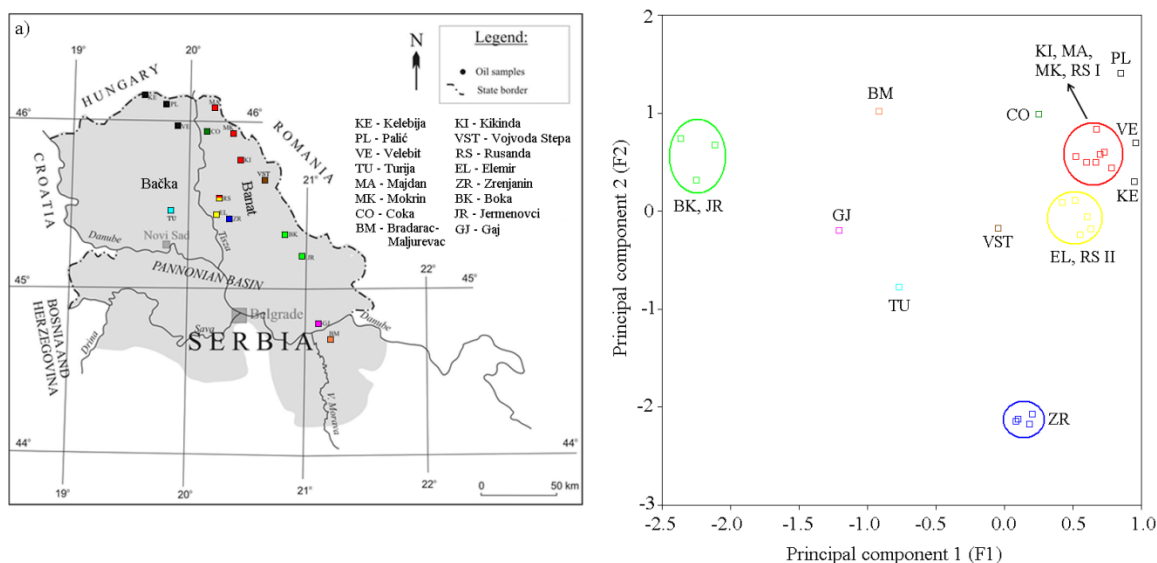
Az olajok érettségét a  $C_{29}\alpha\alpha(S)/C_{29}\alpha\alpha(S+R)$ -szeránok, a  $C_{29}\beta\beta(R)/C_{29}(\beta\beta(R)+\alpha\alpha(R))$ -szeránok, a  $C_{31}\alpha\beta(S)/C_{31}\alpha\beta(S+R)$ -hopánok, a  $C_{30}\beta\alpha$ -moretán/ $C_{30}\alpha\beta$ -hopán hányados, a metil-fenantrén index (MPI 1), valamint a metil-dibenzotiofén hányados (MDR) és izoprenoid hányadosok alapján határoztuk meg. Ezek alapján a TU, ZR, Boka (BK), JR és GJ olajok alig érettek, megfelelve a számított 0,6-0,7% vitrinitreflexió értékeknek. Az EL, RS, MA, MK és Vojvoda Stepa (VST) olajok kevésbé érettek (0.7-0.8%), míg a KE, PL, CO és VE esetében ez >0,8%

A C9-C20 reguláris aciklikus izoprenoid alkánok fácies és érettség jelzőként csak mérsékelten működnek a biodegradált olajok esetében.

A telített CH és aromás CH  $\delta^{13}C$  értékeinek összefüggése (Sofer, 1984) megerősítette a vegyes eredetet, bár a VE, KE, ZR, PL és KI olajok nagyobb tengeri hozzájárulást mutattak. Ez arra enged következtetni, hogy az észak-bácskai olajok eredete kissé eltér a többi bácskai olajétól.

A SARA frakciók H és C izotópos összetétele alapján végzett főkomponens-analízis (PSA) két statisztikusan szignifikáns főkomponenst mutat: F1, ami a frakciók  $\delta^{13}C$  adatain alapul (55,38 % variancia), és F2, ami a frakciók  $\delta D$  adatain alapul (40,84% variancia).

Ha az eredményeket összehasonlítjuk a kőolaj előfordulások elhelyezkedésével, erős összefüggést látunk (13. ábra).



13. ábra. A kőolaj minták földrajzi elhelyezkedése és a főkomponens analízis eredménye.

A ZR (nagybecskereki) minták eltérése a többi közép-bánáti olajtól (RS és EL) továbbra is látszik, ez megerősíti a biológiai markerek által is jelzett megkülönböztetést (nagyobb tengeri hatás, redukálóbbr környezet, kisebb érettség).

Ezek az eredmények azt is mutatják, hogy az RS I és az RS II olajok is különböznek egymástól. RS I olajok nagyon hasonlóak az EL olajokhoz, míg az RS II olajok inkább az északi-bánáti mintákhoz hasonlítanak. Az F1 vs. F2 diagram azt mutatja, hogy a frakciók stabil C és H izotópos összetétele nem alkalmas a kismértékű biodegradáció kimutatására, viszont 3-4. stádiumú biodegradációig alkalmas korrelációs célokra. A telített CH és aromás CH  $\delta D$  értékeivel 4 különféle redox környezetet tudunk elkülöníteni.

### **Az algyői kőolajtelepek sajátosságai**

Az Algyői Kőolaj- és Gázmező a legnagyobb Magyarországon; már 52. éve termelik. Sajátossága, hogy a kőolajok mélység szerinti elrendeződése ellentétes a világszerte általános „Gussow elv” szerintivel (ami szerint a legnehezebb/legérettebb olajok legmagasabb és a legkönnyebb/legérettebb olajok legmélyebb tárolókban helyezkednek el). A korábbi vizsgálatainkat (biomarker, izotóp) folytatva az izoprenoidokra összpontosítottunk és eddig nem vizsgált tárolókat is bevontunk a kutatásba.

Az algyői szénhidrogén telepek elhelyezkedése a következő:

**Békési F.:** Deszki szint **gáztelep**;

**Szolnoki F.:** Ap-17-Ap18 olajtelep, Ap-16 telített olajtelep, Ap-14-15 **gáztelep**, Ap-13/b telített olajtelep, Ap-11 **gáztelep**;

**Algyői F.:** Ap-1-10 összletek **gáztelepei** és telített olajtelepei;

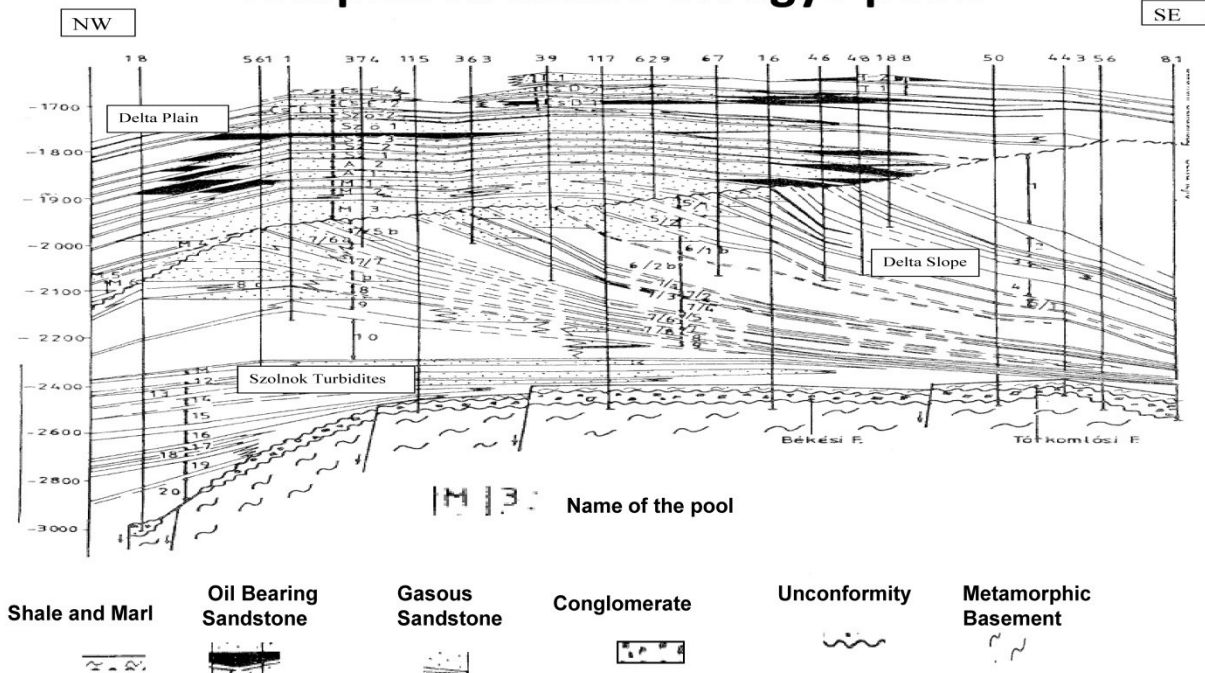
**Újfalui F.:** Maros 1-7 **gáztelepek**, Algyő-1-2 bázistelepek telített olajtelepek, Szeged-1-3 telített olajtelepek, Szőreg-1-2 telített olajtelepek, Csongrád-Dél-1-2 telített olajtelepek, Csongrád-Dél-3 DK terület telített olajtelep;

**Zagyva F.:** Csongrád-Észak-1 -4 **gáztelepek**, Csongrád-Dél-3 ÉNY, Közép olajtelepek, Tisza-1-2 könnyűolaj telepek.

A felsorolt szénhidrogén tárolók döntő részben ÉNy-DK-i csapásirányúak. A felső pannóniai rétegsor az alsópannóniai üledékekre fácies diszkordanciával települ. Ebben a diszkordancia zónában fejlődtek ki a Maros telepek, amelyek az alsópannóniai szénhidrogéneket elválasztják felsőpannóniaiaktól.



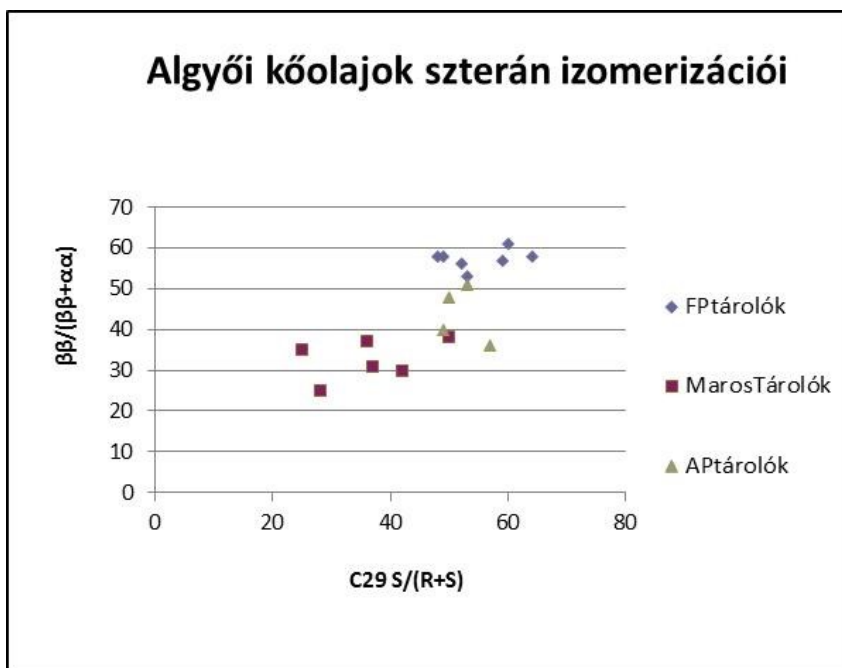
## Complex structure of Algyő pools



14. ábra. Az algyői tárolók szerkezetföldtani képe.

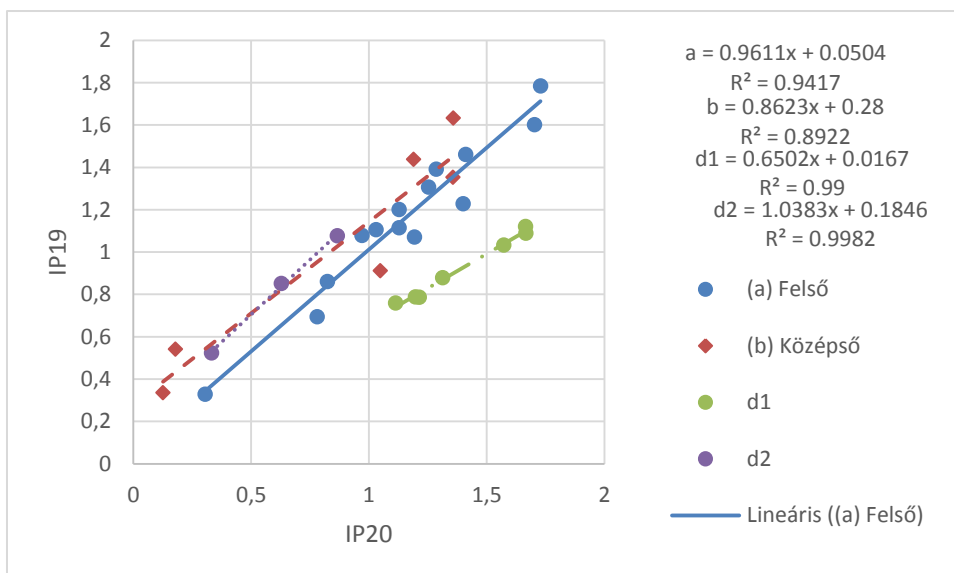
A **Maros gáztelepekben** található csekély mennyiségű kondenzátumok biomarker vegyületeinek érettsége lényegesen kisebb, mint a felette és alatta található tárolókéi (15. ábra). A Maros tárolók olajai között korai és késői kondenzátumok egyaránt jelen vannak, és pr/ph hányadosaik alapján a **legoxidáltabbak** az algyői olajok között (átlag: 1,73, szélső értékek: (0,83-1,89).

Az alsópannon 13B szint olajainak érettsége kisebb, mint felső pannóniai szint legéretlenebb Algyő-1 bázisszint olajáé, és az alsópannon 14B szint olajai részben hasonlítanak a 13B szintiekhez (de felerészt az alatta levő Deszki szint olajához is), és érettebbek, mint a felsőpannoniak. A pr/ph hányadosok a **felső pannóniai rétegek olajaiban redukív lerakódási** körülményekre (anoxikus) utalnak (átlag: 0,96, szélső értékek: 0,83-1,08). **Az alsópannon szintek olajaiban** eltérés van pr/ph hányadosok alapján: az Ap13B szintben (átlag: 0,63, szélső értékek: 0,62-0,65), Ap14B szintben (átlag: 0,98, szélső értékek: 0,63-1,29) és Deszki (1,50) szintben, ami arra utal, hogy anyaközeteik anoxikus és szuboxikus körülmények között rakódtak le, és anyaközeteik különböznek.



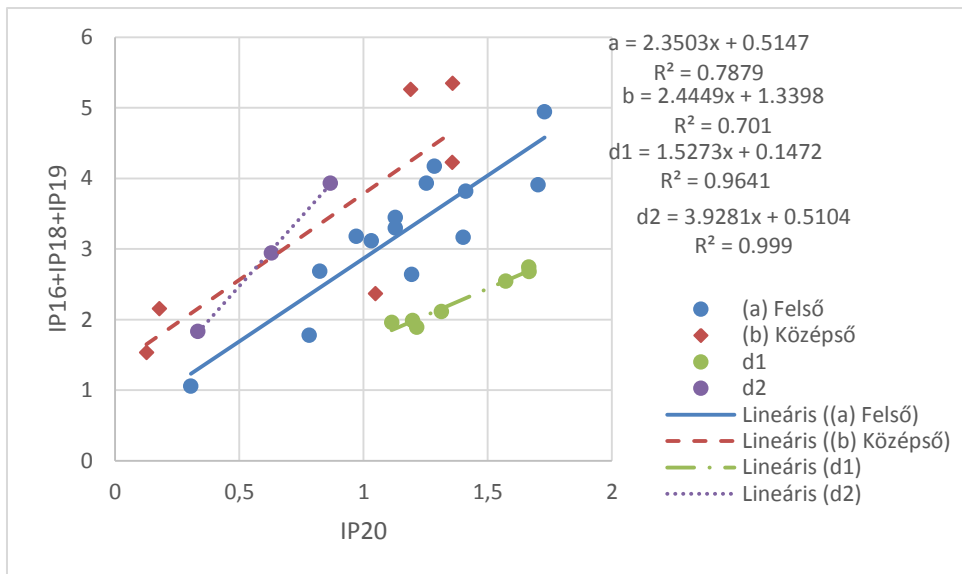
15. ábra. Szterán izomerizációs paraméterek.

Az előzőekhez szemléletes kiegészítést ad a 16. és 17. ábra, amelyeken a fitánhoz viszonyítva mutatjuk be a pr és az i16+i18+i19 izoprenoidok relatív mennyiségeit.



16. ábra. Prisztán vs. fitán relatív mennyiségek.

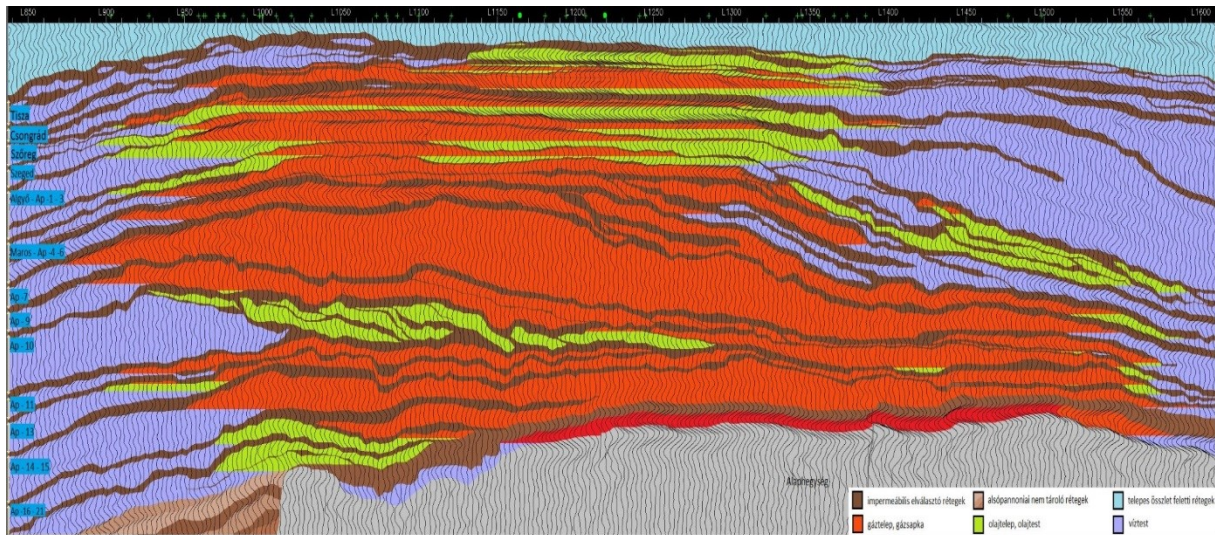
A ph és pr közötti korreláció a felső pannóniai rétegek olajaiban 0,9417, a Maros szintből vizsgált kondenzátumokban és könnyű olajokban: 0,8922, az alsópannóniai szintek olajaiban a kétféle csoportban: 0,99 és 0,9982. Az első alsópannóniai csoportot öt Ap13B és egy Ap14B szintbeli olaj, a másodikat két Ap14B és egy Deszki szintbeli olaj alkotja (16. ábra).



**17. ábra. Fitán vs. lehetséges származékai.**

A ph és (i16+i18+pr) közötti korreláció a (17. ábra). a felső pannóniai rétegek olajaiban: 0,7879, a Maros szintből vizsgált kondenzátumokban és könnyű olajokban: 0,701, az alsópannon szintek olajaiban, a kétféle csoportban: 0,9641, 0,999. Az első alsópannóniai csoportot öt Ap13B és egy Ap14B szintbeli olaj, a másodikat két Ap14B és egy Deszki szintbeli olaj alkotja (17. ábra). A Maros szintek fluidumaiban a kisebb korreláció arra utal, hogy a prisztán nemcsak fitolból, hanem más forrásból is származik, mint ph és pr közötti erős korreláció esetében. A ph és (i16+i18+pr) korrelációjakor már nemcsak a Maros szintek fluidumaiban kisebb a korrelációs együttható (0,70), hanem a felső pannóniai rétegek olajaiban is (0,79), ami ez esetben is független (i16+i18+pr) források jelenléte miatt gyengíti a korrelációt. Az alsópannóniai szintek olajainak két csoportjában nincs független (i16+i18+pr) forrás, így a korrelációs mutató egyezik. A különböző izoprenoid szénhidrogének közötti kapcsolatot további kisebb molekulásúlyú izoprenoidokra is ki lehet terjeszteni, de figyelembe kell venni a migráció és érettség hatásait is az alább tárgyalt jelenség mellett.

Az algyői kőolajmező tárolói különleges helyzetben vannak, mert „gázburok”ba vannak csomagolva (18. ábra). A gázok érett gázok, tehát nagyobb részben később képződtek, mint a mező olajai, és a metán szénizotóp aránya a pliocén, miocén és paleozóos tárolókban hasonló ( $\delta^{13}\text{C} = -29 \text{ — } -47\text{‰}$ ; Koncz és Etler, 1994).



**18. ábra. Az algyői szénhidrogén telepek (zöld: olajtelep; piros: gáztelep, gázsapka; lila: víztest).**

A gázok döntő szerepet játszhattak a kőolajok szállításában, migrációjában. A jelenség alapja, hogy gáz áramlik be egy kőolajtárolóba jelentős túlnyomással, és ennek következtében fázis szétválás történik. A gázban oldódik a kőolaj egyrésze, majd a gáz tovább szállítja oldatban az eredeti olaj könnyebb apoláros részét emelkedett nyomáson. Ezután legalább két olaj keletkezik: marad a maradvány olaj amely dúsul aromás (pl. toluol) és cikloparaffin (pl. metil-ciklohexán) szénhidrogénekben és szegényebb lesz könnyű alkánokban. Az oldatban távozó kondenzátum jelölt a migráció során vagy önálló kondenzátum lesz a tárolóba érve (ha csökken a nyomása és/vagy lehűl), vagy egy kisebb nyomású tárolóban levő olajjal keveredik és egy „új” keverék olaj keletkezik belőlük. A fenti jelenségnek különböző neveket adtak: „evaporative fractionation” (Thompson, 1987), „phase fractionation” (van Graas et al, 2000), „gas washing” (Losh et al, 2002), illetve egyszerűen „stripping”-ként is nevezik. Leggyakrabban evaporatív frakcionációként, vagy gáz-mosásként említik. Ez utóbbi összekapcsolható a „water washing”-gal, amelyet már az 1960-1970-es években is használtak szintén tárolóban történő összetétel változásra. Mi a „gáz fázisú mosás” kifejezést használjuk. A gáz fázisú mosást (evaporatív frakcionációválódást) analitikai vizsgálattal (pl. gázkromatográfián) lehet megállapítani. A Thompson bevezette két hányadost alkalmazzák ( $n$ -heptán/metil-ciklohexán és toluol/ $n$ -heptán) és diagramjuk alapján vizsgáltuk mi is az algyői kőolajokat.

A fentiek alapján megállapítottuk, hogy a vizsgált algyői olajok nagy többsége „találkozott” gázokkal és ennek következtében háromféle típust különböztettünk meg: maradvány olajat (dúsult nehezebb CHk-ban, nafténekben és alkilbenzolokban), keverék olajat („befogadott”

gázoldatban szállított könnyű CH<sub>k</sub>-et), önálló kondenzátumot (kivált a szállító gázból). A fenti folyamat újra megismétlődhet mind az olajok, mind a kondenzátumok estében. Meg kell említeni, hogy nem minden mintát ért „gáztámadás”.

Mindegyik esetre találtunk példát az algyői olajok között:

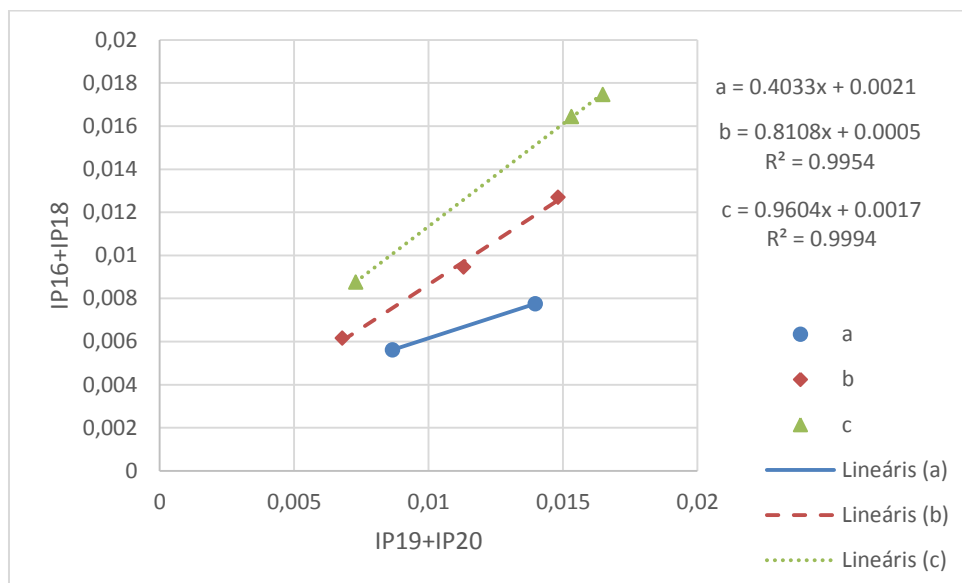
- I) A néhány „érintetlen olaj és kondenzátum” (tárolójában nem „szenvedte” el a fentieket): négy olaj a Tisza-1, Tisza-2 és Ap13B tárolókban, kettő kondenzátum a Maros-2 és/vagy Maros-3 szintben, és egy kondenzátum az Ap14B szintben. A három kondenzátum (a nyolc közül) képviseli az önálló kondenzátumokat.
- II) A maradvány olajokat négy olaj (Szöreg-1, Szeged-3, Algyő-2, Ap13B) és négy kondenzátum (Maros-4, Maros-5, Ap14B) képviseli.
- III) Hét olaj és egy kondenzátum tartozik a harmadik csoportba (könnyű CH<sub>k</sub>-juk egy részét elveszítették). További hét olajból hiányoznak az  $n\text{-C}_8\text{-}n\text{-C}_{10}$  tartományból a kromatografálható vegyületek, így ezek esetében a maradvány olajok nem különböztethetők meg, de a töréspontjaik és iránytangenseik (slope factor; Kissin, 1987) meghatározhatóak.

A gáz fázisú mosás során könnyű szénhidrogéneiket elvesztő olajok és kondenzátumok egyik jellemzője az „n-alkán töréspont” (break), ahol a diagramon (n-alkánok és moláris mennyiségük logaritmus; Kissin, 1987; Meulbroek et al, 1998) az egyenes iránytangense (slope factor) változik az  $n\text{-C}_{10}\text{-}n\text{-C}_{30}$  tartományban. Az „n-alkán töréspont” az algyői olajokban általában C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> közé esik (26 esetben a 34 olajban), ami arra utal, hogy a töréspont előtti tartományból vitte el a gázáram a tárolóból az alkánok egy részét.

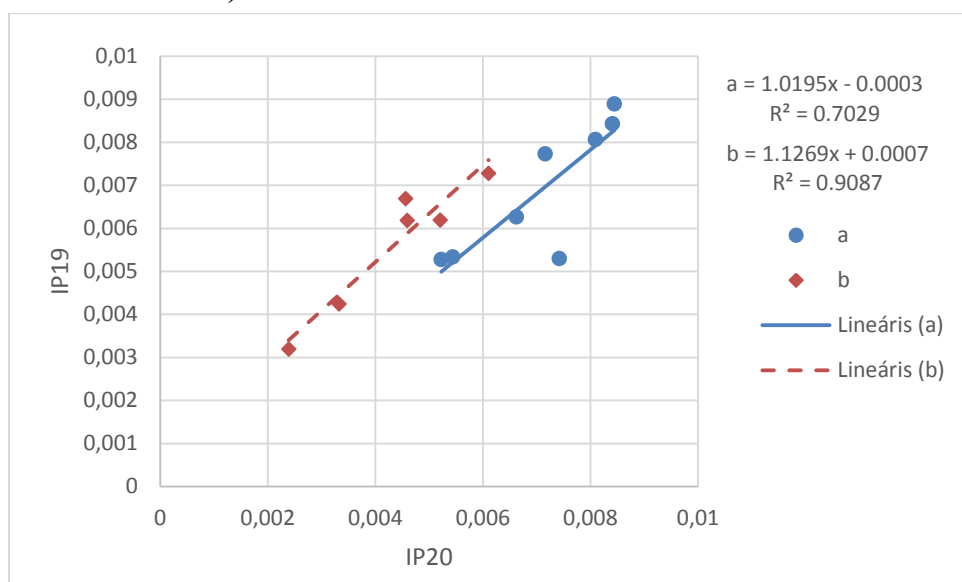
Az algyői olajok összetételét az előbbiek szerint a gázok jelentősen befolyásolták. A gázok érettek, valószínűleg többségükben mélyebben keletkeztek, mint az olajok. Algyőn a Deszk, Ap-14-15, Ap-11, Ap-4-7, Maros -1-7 gáztelepek mélyebben találhatóak, mint a jelentős felsőpannóniai telepek, közöttük csak a *Csongrád-Észak-1-4* gáztelepek vannak felsőpannóniai rétegekben. A 14. és 18. ábrán látható a rétegtelepek nagyon bonyolult tektonikai helyzete és több mint kétosztatúsága (ÉNy és DK), és ezek mellett különböző szélső helyzetekben is vannak telepek. Az algyői olajok anyaközetei jelenleg nem azosítottak, a gázok anyaközetei azonos, vagy alattuk levő szintekben lehetnek. A gázfázisú áramlások megismeréséhez a törésvonlak/migrációs utak elemzése mellett további rendszeres kőolaj analitikai munka szükséges, amelyeket a fenti eredményekre és rezervoár-elemzésekre lehet alapozni.

### 73 magyar kőolajtelep csoportosítása prisztán és fitán koncentrációik alapján

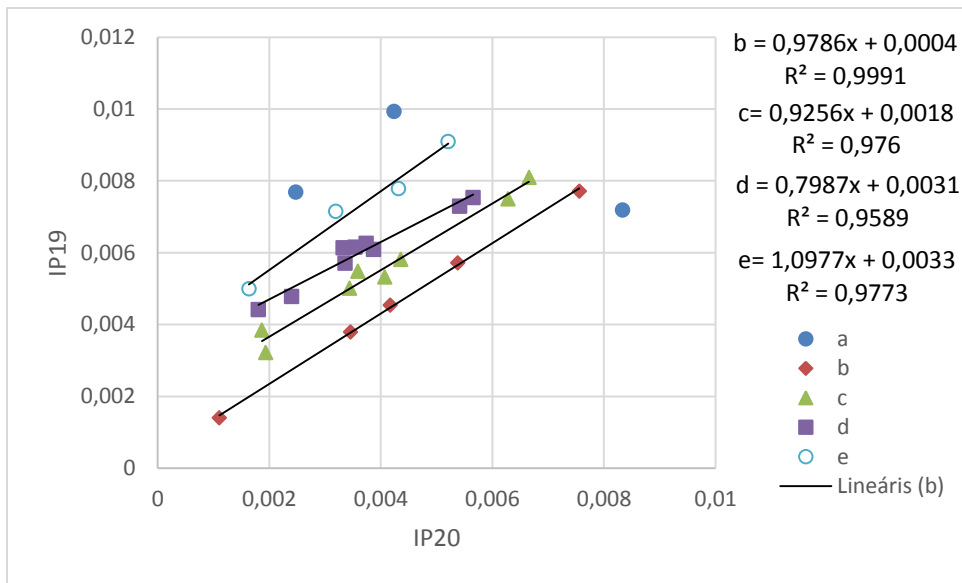
Az algyői olajokhoz hasonló diagramok alapján bemutatjuk a különféle kőolajok rokonítását (19-22. ábra). Az ország különböző tájegységeiből mutatjuk be a közös fitol eredet és hasonló anyakőzet redox viszonyok alapján felállítható szorosabb kapcsolatokat. A négy csoport között vannak szoros kapcsolátú csoportok, de vannak kiugró adatok is, melynek az az oka, hogy a prisztán egy része nem fitolból keletkezett (független forrás).



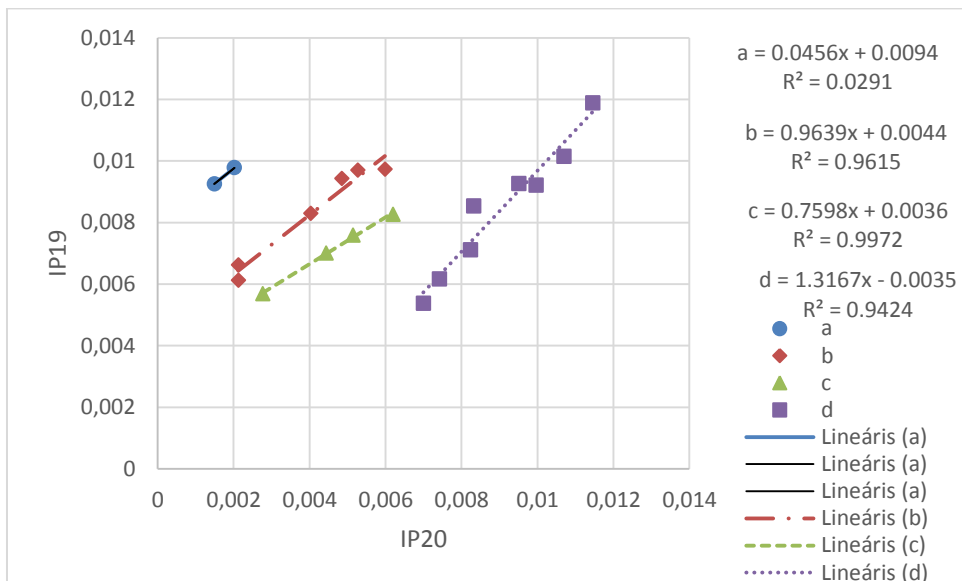
19. ábra. Prisztán és fitán vs. norprisztán és i16 (a: Szank É-Ny-1, Demjén K-3; b: Szolnok-1, Mélykút ÉK-3, Mezőkeresztes-25; c: Szank-76, Bugac-1, Gyékényes-1, Soltvadkert K-1)



20. ábra. Prisztán vs. fitán- (a: Algyő-290, Algyő-380, Algyő-119, Algyő-230, Ferencszállás K-5, Dorozsma-6, Ruzsa-2, Szeged-26; b: Kiszombor-16, Algyő-426, Algyő-495, Dorozsma-7, Üllés DK-2, Ferencszállás-61)



**21. ábra. Prisztán vs. fitán (a: Álmosd-12, Battonya-70, Tótkomlós-1 (távoleső); b: Szeghalom-12, Szeghalom-13, Mezőgyán-1, Pusztaföldvár-177, Makó-2; c: Hajduszoboszló-29, Kaba D-6, Kaba D-6, Biharnagybajom-38, Biharugra-3, Füzesgyarmat-3, Sarkad-4, Tótkomlós-26; d: Kismarja-21, Berettyószentmárton, Endrőd-4, Mezőtúr-1, Kőrösladány-1, Kőröstarcsa, Békés-1, Medgyesbodzás-1, Battonya K-63; e: Nádudvar-19, Komádi-12, Tótkomlós K-26, Újszentiván-1).**



**22. ábra. Prisztán vs. fitán (a: Szetgyörgyvölgy-1, Murakeresztúr-1, Szilvagy-41 (távoleső); b: Szilvagy-33, Csesztreg-1, Barcs Ny-2, Letenye-I, Oltárc-1, Semjénháza-1; c: Nagylengyel-109, Bagola-1, Bajcsa-1, Belezná-32; d: Nagylengyel-365, Szilvagy-1, Szilvagy-24, Somogyásmon, Barabásszeg-18, Letenye-2, Inke-8, Nagyszakácsi-1).**

## Hivatkozások

Dieckmann, V., Horsfield, B., Schenk, H. J. 2000. Heating rate dependency of petroleum-forming reactions: implications for compositional kinetic predictions. *Organic Geochemistry* 31, 1333-1348.

Fekete J, Sajgó Cs, Demény A (2011) Hydrogen isotope type-curves of very hot crude oils. *Rapid Communications on Mass Spectrometry* (2011), 25, 191–198.

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, 5–13

Galimov, E.M., Frik, M.G., Belestkaya, S.N., 1985. Isotopic and hydrocarbon compositions of the organic matter fraction extracted by gas from rocks. *Geokhimiya* 7, 1068-1071, (in Russian).

Illich, H.A. 1983. Pristane, phytane, and lower molecular-weight isoprenoid distributions in oils. *AAPG Bulletin* 67, 385-393.

Ishiwatari, M., Ishiwatari, R., Sakashita, H., Tatsumi, T. and Tominaga, H.O., 1991. Pyrolysis of “chlorophyll a” after preliminary heating at a moderate temperature: implications for the origin of prist-1-ene on kerogen pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 18(3-4), 207-218.

Kissin, Y.V. 1993. Catagenesis and composition of petroleum: Origin of n-alkanes and isoalkanes in petroleum. *Organic Geochemistry* 20, 1077-1090.

Koncz, I., Etler, O. (1994) Origin of oil and gas occurrences in the Pliocene sediments of the Pannonian basin, Hungary. *Organic Geochemistry* 21, 1069-1080.

Koopmans, MP, Rijpstra, WIC, Klapwijk, MM, de Leeuw, JW, Lewan, MD, Sinninghe Damste, JS (1999) A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry* 30, 1089-1104.

Larter, S.R., Solli, H., Douglas, A.G., De Lange, F. and De Leeuw, J.W., 1979. Occurrence and significance of prist-1-ene in kerogen pyrolysates. *Nature*, 279(5712), 405-408.

Lifshitz, S.K., Chalaya, O.N., Zueva, I.N., 2012. Extraction of hydrocarbons from carbonaceous rock in supercritical carbon dioxide. *Russian J. Phys. Chemistry B*, 6, 878-882.

Magyar, I., Fogarasi, A., Vakarcs, G., Bukó, L., Tari, G.C. (2006) The largest hydrocarbon field discovered to date in Hungary: Algyo. *AAPG Mem.* 84, 619 – 632.

Meulbroek, P., Cathles, L., Whelan, J., (1998). Phase fractionation at South Eugene Island Block 330. *Organic Geochemistry*, 29(1), 223-239.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.



Regtop, RA, Crisp, PT, Ellis, J, Fookes, CJR (1986) 1-Pristene as a precursor for 2-pristene in pyrolysates of oil shale from Condor, Australia. *Organic Geochemistry* 9 233-236.

Sajgó (1984) Organic geochemistry of crude oils from South-east Hungary. *Organic Geochemistry* 6, 569-578.

Sajgó, Cs., Fekete, J., 2015. Cracking kinetics of pristane and phytane in a crude oil. Abstract. 27th International Meeting on Organic Geochemistry, Prague, Czech Republic, D0237

Sajgó Cs, Olsen S D, Fekete J (2009) Distribution of trace metals in petroleums of different maturity levels. 19th Annual VM Goldschmidt Conference. Davos, Svájc *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA* 73:(13) p. A1147. (2009)

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 (IMOG) Book of Abstracts. p. 404.

Sajgó, Cs. 2000. Assessment of generation temperatures of crude oils. *Organic Geochemistry* 31, 1301-1323.

Sofer, Z. 1984. Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration. *AAPG Bulletin* 68, 31-49.

Sokolova, M. N., Mironov, S. I. 1962. On the primary migration of hydrocarbons and other oil components under the action of compressed gases. In: *The chemistry of oil and oil deposits*, Acad. Sci. USSR, Inst. Geol. and and Exploit. Min. Fuels, 38-91, (in Russian).

Tang, Y.C., Stauffer, M. (1995). Formation of pristene, pristane and phytane: kinetic study by laboratory pyrolysis of Monterey source rock. *Organic Geochemistry* 23, 451-460.

Vető, I., Csizmeg, J., Sajgó, Cs. 2014. Accumulation and mixing of magmatic CO<sub>2</sub> and hydrocarbon–nitrogen gas in the southern Danube Basin. *Central European Geology*, 57(1), 53-69.