# TALAJOK SZERVES ANYAGÁNAK JELLEMZÉSE ROCK-EVAL PIROLÍZIS VIZSGÁLATOK EREDMÉNYEI ALAPJÁN

Ph.D. értekezés

Készítette: Nyilas Tünde

**Témavezető:** Prof. Dr. Hetényi Magdolna



Környezettudományi Doktori Iskola Ásványtan Geokémia és Kőzettan Tanszék

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR Szeged 2009

# TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK	5.
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	7.
II. 1. A talaj fogalma és környezeti jelentősége	7.
II. 2. A talaj szerves anyaga	8.
II. 2. 1. A talaj szerves anyagának felosztása	9.
II. 2. 2. A humuszanyagok képződése	11.
II. 2. 3. A talaj szerves anyag tartalmának dinamikus egyensúlya	15.
II. 2. 4. A talajok szerves anyagának geokémiai felosztása	17.
II. 3. A Rock-Eval pirolízis	22.
II. 3. 1. A Rock-Eval pirolízis integrálgörbéinek matematikai bontása	24.
II. 3. 2. Az R és az I index bevezetése	28.
III.ANYAG ÉS MÓDSZER	31.
III. 1. Anyag	31.
III. 1. 1. Kőzetminták	31.
III. 1. 2. Cibulka	31.
III. 1. 3. Ecsedi-láp	32.
III. 1. 3. 1. Bürgezdi-láp	33.
III. 1. 3. 2. Csicsós-láp	33.
III. 1. 3. 3. Bivalyfertő	34.
III. 1. 4. Polgár	34.
III. 1. 5. Egyéb minták	35.
III. 1. 5. 1. Talajvédelmi és információs monitoring (TIM) pontok	35.
III. 1. 5. 2. Pula	35.
III. 2. Módszerek	35.
III. 2. 1. Rock-Eval pirolízis	35.
III. 2. 2. A Rock-Eval pirogramok matematikai bontása	37.
III. 2. 3. Szerves anyag "fingerprint"	39.
III. 2. 4. Izolációs eljárás	40.
III. 2. 4. 1. A lipidfrakció elválasztása	40.
III. 2. 4. 2. Lúgos mosás	40.

III. 2. 4. 3. Trifluor-ecetsav kezelés	41.
III. 2. 4. 4. A szerves anyag frakció koncentrálása (kerogén izolálás)	42.
III. 2. 4. 5. Refractory organic matter bontás, black carbon izolálás	43.
III. 2. 5. Hamutartalom meghatározás	44.
III. 2. 6. Lipid analízis	44.
III. 2. 7. Elemanalízis és spektroszkópia	45.
III. 2. 8. Stabil izotóp analízis	45.
III. 2. 9. Nagyfelbontású transzmissziós elektron mikroszkópia (HRTEM)	45.
III. 2. 10. További vizsgálatok	45.
IV. EREDMÉNYEK	47.
IV. 1. Előkísérletek	47.
IV. 2. A felfűtési sebesség szerepe	55.
IV. 3. Szerves anyag "fingerprint"	60.
IV. 4. Láptalaj szerves geokémiai jellemzése	61.
IV. 4. 1. Kezeletlen minta	65.
IV. 4. 2. Lipid frakció	67.
IV. 4. 3. Refractory organic matter (ROM) frakció	68.
IV. 4. 4. Black carbon (BC) frakció	69.
IV. 5. Paleotalaj monolit vizsgálat	70.
IV. 5. 1. Rock-Eval pirolízis eredmények és "vizuális elemzés"	71.
IV. 5. 2. A pirogramok matematikai bontásával kapott eredmények	73.
IV. 5. 3. A paleotalaj talajtani és szedimentológiai vizsgálatainak eredménye	i79.
IV. 5. 4. Faktoranalízis és klaszteranalízis	80.
V. AZ EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE	82.
V. 1. Előkísérletek	82.
V. 2. A felfűtési sebesség szerepe	86.
V. 3. Szerves anyag "ujjlenyomat"	88.
V. 4. Láptalaj szerves geokémiai jellemzése	90.
V. 4. 1. Kezeletlen minta	90.
V. 4. 2. Lipid frakció	91.
V. 4. 3. Refractory organic matter (ROM) frakció	92.
V. 4. 4. Black carbon (BC) frakció	93.
V. 5. Paleotalaj monolit vizsgálat	95.

V. 5. 1. A Rock-Eval pirolízis adatainak kiértékelése	95.
V. 5. 2. A Rock-Eval pirogramok "vizuális elemzése"	96.
V. 5. 3. A Rock-Eval pirogramok matematikai bontása	97.
V. 5. 4. A talajtani vizsgálatok eredménye	97.
V. 5. 5. A faktoranalízis eredményeinek kiértékelése	98.
V. 5. 6. A dendogram kiértékelése	99.
VI. ÖSSZEFOGLALÁS	101
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	107
IRODALOMJEGYZÉK	108
MELLÉKLETEK	

## I. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A geológiai szerves anyag a levegőben, a vízben, a talajban, a recens üledékekben és a kőzetekben egyaránt jelen van. Átalakulási folyamatai a környezet és így az emberi élet minőségét alapvetően meghatározzák. Az üledékes kőzetek szerves anyaga, amelynek egy része a fosszilis energiahordozók (kőolaj, földgáz, kőszén, olajpala) forrásanyaga, a téma gazdasági jelentősége miatt már sokoldalúan tanulmányozott. Kevesebbet tudunk azonban a talajban vagy a recens üledékekben lévő szerves anyag geokémiájáról. A talajban lévő szerves anyagot eddig elsősorban mezőgazdasági szempontból tanulmányozták, kevesebb figyelmet fordítottak makro- és molekulárisszintű felépítésének tisztázására. Napjainkban azonban nagyobb figyelmet kapott, amit tömege, a környezet állapotának kialakításában és a globális C-ciklusban játszott szerepe tett indokolttá. A tengervízben oldva, a recens üledékekben vagy a talajban több szerves anyag található, mint az összes szárazföldi növényben és a tengeri biomasszában együttesen. A talaj szerves anyaga, amelyben az atmoszféra CO<sub>2</sub> tartalmának több mint kétszerese raktározódik (Gleixner et al. 2001), kulcsszerepet játszik az atmoszféra CO<sub>2</sub> tartalmának és így a globális földi hőmérsékletnek a szabályozásában. Hatással van a kőzetek mállására és befolyásolja magát a talajképződési folyamatot is (Clark & Fritz, 1997). A talajban és a recens üledékekben lévő szerves anyag adszorpciós sajátságai (a talaj puffer-képességében játszott szerepe) meghatározzák a szervetlen és szerves szennyeződések mobilitását, és így hatással vannak a felszíni és felszín alatti vizek minőségére.

A talaj szerves anyaga rendkívül heterogén: különböző növényi biopolimereket, mikroorganizmusokat és ezek különböző mértékig degradádott bomlástermékei mellett humin anyagokat, kerogént és a természetes vagy antropogén égési folyamatokból származó "black carbon"-t is tartalmaz. Az egyes alkotók stabilitása, degradációjának sebessége és így környezeti hatása széles skálán mozog; néhány évtől sok ezer évig terjed.

A Szegedi Tudományegyetem Ásványtan Geokémia és Kőzettan Tanszékén évtizedek óta eredményes Rock-Eval pirolízissel kapcsolatos kutatások folynak. A Rock-Eval pirolízis gyors és hatékony módszer a szerves anyag mennyiségének és arányainak becslésére üledékes kőzetekben, recens üledékekben és talajokban. Az eredeti rutinmérésekkel azonban a teljes szerves anyag mennyiségről kapunk csak információt anélkül, hogy a komponenseket azonosíthatnánk a szerves keverékben.

Munkám egyik célja ezért a Rock-Eval pirolízis módosított formájának kidolgozása volt, amely lehetőséget nyújt a pirogramok matematikai értékelésével a talajban és a recens üledékekben lévő kémiailag és kinetikailag heterogén szerves anyag különböző termikus stabilitású komponensei részarányának meghatározására és a humifikáció, a biopolimer-geopolimer transzformáció mértékének becslésére.

További céljaim a szerves anyag (szerves és vizes közegben) oldható és oldhatatlan frakcióinak elválasztása volt laboratóriumi módszerekkel, az alkotók elválasztására szolgáló eljárás kidolgozása, a talaj szerves anyagának egyes frakciói (lipid frakció, ROM) kémiai összetételének, szerkezeti felépítésének tanulmányozása, részletes geokémiai elemzése.

A fenti eljárásokat különböző talajtípusok esetén teszteltem és szükség szerinti módosítottam. Esettanulmányokon keresztül elemeztem a földhasználat, a talajtípust kialakító klimatikus viszonyok és a prekurzor növényzet (erdei, mocsári és mezőgazdaságilag művelt talajok, paleotalajok összehasonlítása) szerepét, hatását a geokémiai alapadatokra és a talaj szerves anyag különböző frakcióinak arányaira, illetve az egyes frakciók kémiai felépítésére.

A mérési adatok geokémiai interpretációját követően egy paleotalaj monolit szervesgeokémiai feldolgozását végeztem el. Arra a kérdésekre próbáltam választ keresni, hogy a Rock-Eval pirolízisen alapuló szerves anyag vizsgálatok alkalmasak-e kisebb események elkülönítésére a genetikai szinteken belül, illetve szolgáltatnak-e többlet információt a paleotalaj vizsgálatoknál eddig használt rutin eljárásokhoz képest. Mivel a jellegzetes talajszintek kijelölése és a környezeti hatások szerepének elemzése csak komplex statisztikai értékelés alapján lehetséges, megszerkesztettük a paleotalaj szervetlen monolit és szerves geokémiai mélységprofilját а talajtani és szervesgeokémiai adatok alapján.

## II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

#### II. 1. A talaj fogalma és környezeti jelentősége

A talaj a Föld legkülső, mállott szilárd kérge, amely a talajképződés (geológiai "alapanyag", éghajlat, élővilág, idő, emberi tevékenység) együttes hatására végbemenő anyag- és energiaforgalmi folyamatok eredményeképpen jön létre a litoszféra, atmoszféra, hidroszféra és bioszféra kölcsönhatásának zónájában. A talaj és a környezet többi eleme (az alapkőzet, a légkör, a víz és az élő szervezetek) sokoldalú kölcsönhatásban vannak egymással és ennek hatására válik a talaj sajátos természeti erőforrássá. Több természeti erőforrás (sugárzó napenergia, légkör, felszíni és felszín alatti vízkészletek, geológiai képződmények, biológiai erőforrások) együttes hatását ötvözve és transzformálva biztosít "életteret" a benne élő mikroorganizmusoknak, talajlakó állatoknak, illetve termőhelyet a rajta, vagy benne élő növényeknek (természetes növényzetnek és termesztett kultúráknak). Ilyen módon a talaj a természet hatalmas biológiai reaktorának tekinthető, amely a földi lét egyik nélkülözhetetlen feltétele, a bioszféra pótolhatatlan mozaikja.

A primer biomassza-termelés alapvető közege, s mint ilyen a mezőgazdaság legfontosabb termelőeszköze, a bioszféra primer tápanyagforrása. A talaj legfontosabb tulajdonsága és egyedi, specifikus jellemzője a termékenység. Víz, levegő és a növény számára hozzáférhető tápanyagok egyidejűleg fordulnak elő ebben a térben és időben változó (négydimenziós) háromfázisú polidiszperz rendszerben, s ilyen módon képes a talaj a mikroorganizmusok és magasabb-rendű élő szervezetek talajökológiai feltételeit biztosítani, víz, levegő- és tápanyagigényét részben vagy teljesen kielégíteni.

A talajban előforduló mikroorganizmusok, talajlakó állatok és föld alatti növényi részek (főként gyökerek) által elfoglalt pórusteret többen a talaj negyedik, ún. "biológiai" fázisaként különítik el.

A bioszféra nagy kiegyensúlyozó képességgel (pufferkapacitással) rendelkező eleme, amely egy bizonyos határig képes mérsékelni, tompítani a talajt érő különböző stresszhatásokat. A természeti tényezők oldaláról ilyen például a légköri aszály, túl bő nedvességviszonyok, fagy, de egyre fenyegetőbbek és súlyosabbak az ember által okozott különböző stresszhatások, amelyek köre egyre szélesebb (pl.: intenzív növénytermesztés, nehéz erőgépek használata, műtrágya és növényvédőszer-használat, ipar, közlekedés, stb.).

A természet szűrő- és detoxikáló rendszere, amely képes a mélyebb rétegeket, a felszín alatti vízkészleteket a szennyeződésektől megóvni.

A bioszféra jelentős gén-rezervoárja, amely fontos szerepet játszik a biodiverzitás fenntartásában, hisz az élőszervezetek jelentős hányada él a talajban, vagy kötődik léte, élete közvetlenül vagy közvetve a talajhoz.

A talaj "hordozza" (fedi, őrzi, konzerválja) a Föld, az élővilág és az emberiség történelmének számos emlékét, amelyek a mai technika nyújtotta eszközök segítségével egyre inkább nyújt(hat)nak felvilágosítást a múltról (Várallyai, 2002)

#### II. 2. A talaj szerves anyaga

A talajt és a kőzetmálladékot a mállástermék szelektív felhalmozódásán kívül még egy lényeges ismertetőjel különbözteti meg, a talaj szerves anyag-tartalma. A talajban található szerves anyagok a biológiai folyamatok anyag- és energiatartalékai, valamint salakanyagai és melléktermékei (Stefanovits, 1981). Tekintettel a forrásanyagok és a humifikációban résztvevő vegyületek sokféleségére és multifunkcionalitására nem várható, hogy egy jól definiált egységes anyagcsoport képződjön. A sokféle, egyszerű és bonyolult szerkezetű szerves anyag egy része - a növényi és állati maradványok bomlásakor felszabaduló - ismert szerkezetű vegyület. A másik, jelentősebb része fizikai, kémiai, valamint enzimatikus és mikrobiológiai átalakulások során képződött specifikus szerves anyag. A specifikus szerves anyagok mennyisége a képződési feltételektől (nedvességtartalom, hőmérséklet, kiindulási anyagok stb.) nagymértékben függ (Filep, 1988). A humuszalkotók (huminsavak, fulvosavak, humin) kölcsönösen átalakulhatnak egymásba. Mennyiségük és arányuk szintén az adott körülményektől, a talajképződési folyamatoktól és a szerves maradványok minőségétől függ (Kononova, 1966). Tehát a biopolimerek humifikációját és a talajok típusát ugyanazon környezeti paraméterek (relief, klimatikus viszonyok) határozzák meg. A humuszosodás folyamatában a huminsavak képződése mellett egy másik lényeges folyamat is lejátszódik, a szerves anyagok szénülése. A szénülés a szerves óriásmolekulák oldalláncainak leszakadásával, az oxigén- és hidrogén tartalom csökkenésével ját együtt, így biológiailag és kémiailag kevéssé aktív anyag képződik.

A talaj szerves anyagának komponenseit nehéz elkülöníteni, mivel alkotói folyamatos átmenetet képeznek a biológiai szerves anyagoktól (többé-kevésé konzervált növényi maradványok, mikrobák, gombák) a huminanyagokig (Kögel-Knabner, 1993),

valamint különböző antropogén anyagok keverednek a természetes alkotókkal (Schmidt & Noach, 2000; Rumpel et al., 2001). A talajok szerves anyagának vizsgálatán keresztül megérthetjük ezen komponensek dinamikáját a talajban (Kögel-Knabner 2000).

#### II. 2. 1. A talaj szerves anyagának felosztása

A talajban található szerves anyag két nagy csoportra osztható, az élő és a holt szerves anyagra. Az élő szerves anyag a talajban élő mikro- és makroszervezetek testének anyaga. A holt szerves anyag egyrészt a talajon élő növények maradványainak többé-kevésbé elbomlott anyagából áll, másrészt a mikrobiológiai bontás útján átalakult, valamint újraképződött szerves anyagból. A talaj szerves anyaga – a humusz – tehát nem egységes anyag, hanem sok különböző kémiai összetételű és fizikai viselkedésű szerves anyag keveréke. Jellemzésére többféle lehetőségünk van, így feloszthatjuk alkotó elemei, funkcionális és morfológiai sajátságai alapján.

A humusz alkotórészei a szerves kémiai elemzés során egymástól elválaszthatók; egy részük meghatározható, más részük összetételére következtetni tudunk azokból az anyagokból, amelyekre az elválasztás folyamán szétesnek. Alkotóelemei alapján a szerves anyagok a következő három csoportra oszthatók, nem humuszanyagok, új képződmények, humuszanyagok. A nem humuszanyagokhoz soroljuk a fehérjéket és aminosavakat (a növényi és az állati eredetű fehérjék bomlásakor válnak szabaddá), a szénhidrátokat (cukrok, keményítő, cellulóz), a lignint (fás növényi anyagok elbomlása után marad vissza, mert a mikroszervezetek viszonylag nehezen bontják le) és a növényi és állati maradványok egyéb anyagait (zsírok, viaszok, kitin).

Humuszanyagokhoz tartozó anyagok három nagy csoportba sorolhatók: 1. fulvosavak, 2. huminsavak (himatomelánsav, barna és szürke huminsav) 3. humin, humuszszén. A fulvosavak a talaj szerves anyagából 0,5%-os nátrium-hidroxiddal kioldhatók, és az így nyert oldat megsavanyítása után is oldatban maradnak. Ezzel az eljárással oldatban maradnak azonban egyes nem humuszanyagok is, pl. a poliszacharidok, az aminosavak és a szerves foszforvegyületek. Viszonylag kis molekulasúlyú, sav jellegű vegyületek, felépítésükben a fenolos és a kinon építőkövek felismerhetők. A fulvosavak és sóik vízben oldhatók. Redukáló hatásuk és komplexképző képességük az egyes elemek – elsősorban a vas és az alumínium – talajban való mozgásában játszik nagy szerepet. Képződésük savanyú, biológiailag inaktív talajokban uralkodó, amelyekben a humuszanyagok 70%-át is alkothatják



szélsőséges esetekben, a csernozjom talajok humuszanyagában csak 15-20% mennyiségben találhatók. A fulvosavak általában kevés nitrogént tartalmaznak, de oxigéntartalmuk a legnagyobb a humusz alkotóelemek között. Utóbbi a sok szabad karboxil- és fenolos hidroxilgyökre vezethető vissza.

A huminsavak csoportjába tartoznak azok a talajra jellemző vegyületek, amelyek a talajból 0,5%-os nátrium-hidroxiddal oldhatók ki, majd az oldat megsavanyításakor kicsapódnak. A talajban szabad állapotban nátrium-, kalcium-, magnézium-, vas- és alumínium-ionokhoz kötve fordulnak elő. Komplexeinek vízoldhatósága különböző. A huminsavak nagy molekulasúlyú, polimerizált vegyületek, savanyú jellegük ugyancsak a karboxil és a fenolos hidroxilgyököktől származik. Nagy molekulasúlyuk miatt mindig kolloidok. Alkotóelemeik közt a nitrogén minden esetben megtalálható és valószínű, hogy huminsav magjának heterociklusos alkotóelemébe épül be. Átlagosan 56% szenet, 36% oxigént és kb. 4% nitrogént tartalmaznak, de összetételük a földrajzi övezetek és a talaj típusa szerint változhat. A huminsavak közt további megkülönböztetést tehetünk az oldhatóság alapján.

A barna huminsav úgy különíthető el, hogy a himatomelánsav – amely meleg alkoholban oldódik - kioldása után a huminsavakat 5%-os nátrium-hidroxiddal kezeljük, így a barna huminsav kioldódik, a szürke pedig visszamarad. Lúgos oldatai könnyen oxidálódnak és színüket elvesztik. A barna huminsav a barna erdőtalajokban, valamint a láptalajokban található nagyobb mennyiségben, illetve ezekben a talajokban alkotja a szerves anyag nagyobb hányadát. Viszonylag több -kb. 5%- nitrogént tartalmaz, mint a többi huminsav, aminek magyarázata részben a heterociklusos, részben a hídkötést alkotó nitrogén jelenléte. Általában ott található nagyobb mennyiségben, ahol a humuszosodás előrehaladott és a mikrobiológiai tevékenység élénk. Hazai talajaink közül a csernozjom talajok humuszanyagaiban találhatók nagyobb arányban.

A talajokban a fulvosavak és a három huminsav mindenkor megtalálható, csak az egymáshoz viszonyított arányuk változik a talajban lejátszódó folyamatok és a kiindulásul szolgáló szerves anyag szerint.

A humin és humusszén csoportba azok az anyagok tartoznak, amelyek a hideg, híg lúgos oldás folyamán nem oldhatók ki a talajból. Ha az így visszamaradó szerves anyagot forró lúggal kezeljük, akkor egy része kioldható – ez a humin – más része nem – ez a humusszén. A humusszén oldatba csak úgy vihető, ha a talaj ásványi részét hidrogén-fluoriddal feltárjuk és kioldjuk mellőle.



A fulvosav, himatomelánsav, barna huminsav, szürke huminsav, humin és humusszén sornak megfelelően növekszik a molekulasúly, a polimerizálódás foka és csökken az aktív gyökök száma. Utóbbinak következménye, hogy ebben a sorrendben csökken az anyagok savas jellege és oldhatósága. A humuszanyagok elemi (C, N, O, H alkotórészek) összetétele nem állandó, elég tág határok között változhat. Ez a változás a huminsavak esetében a földrajzi övezeteket követi, aminek az a magyarázata, hogy a barna és a szürke huminsav aránya változik. A csernozjomok övezete felől a podzolok felé közeledve a C-N arány a huminsav esetében nő (Kononova, 1961).

Funkcionális felosztás alapján megkülönböztetünk táphumuszt, melynek szerepe kimagasló a növények és a talaj mikroszervezeteinek tápanyag- és energiaellátásában, valamint tartós humuszt, melynek hatása inkább fizikai és kolloidkémiai. A felosztás a szerves anyag mikrobiológiai elbonthatóságára és hasznosíthatóságára épül. Meghatározásának alapja az acetilbromidban való oldhatóság.

A morfológiai felosztás elsősorban a talajok helyszíni leírásában játszik szerepet. Három csoportot különböztetünk meg aszerint, hogy a keletkezett humusz szárazföldi (pl. mor, moder, mull), félig szárazföldi (pl. tőzeg) vagy víz alatti (pl. gyttja, dy, szapropél) humuszképződés termékei (Stefanovits, 1981). A Világ Talaj Referenciabázis (World Reference Base for Soil Resources) szerint ezek a szerves talajok a Histosols referencia csoportba sorolhatók (FAO, 1998).

#### II. 2. 2. A humuszanyagok képződése

A humusz a talajra jutó növénymaradványok elbomlása folyamán képződik. Ezért régebben a humuszt úgy tekintették, mint a növényi testet felépítő anyagok átalakult termékét. Az átalakulás folyamán a könnyen bomló anyagok ásványosodnak (mineralizálódnak), vagyis elbomlanak, és szén-dioxidot, valamint sókat alkotnak, más, a mikroorganizmusok részéről nehezen megtámadható részük - elsősorban a lignin – viszonylag feldúsul. Vagyis a humuszt a ligninből származtatták, amely a növényi anyagból visszamaradt. Ennek a következtetésnek adtak tápot azok a vizsgálatok, amelyek a szerves kémiai elemzés folyamán bizonyos hasonlóságot állapítottak meg a humusz és a lignin szerkezetének felépítése között (Konrad és Hans-Rolf, 1985). Ennek azonban ellentmondtak azok a megfigyelések, amelyek szerint igen kevés lignint tartalmazó növényi anyagból is képződhet humusz. A kérdés megvilágítására néhány

szót kell szólni a humuszképződés elméleti kérdéseiről, valamint azokról a kísérletekről, amelyekkel fényt kívántak deríteni erre a viszonylag bonyolult folyamatra.

A növények kiindulási anyagaiban is jelentős különbségek vannak. Ha ehhez hozzávesszük azt, hogy a fák nagy részében jelentős mennyiségű csersav található, ami az alomba jutva azt elsavanyítja, valamint hogy a lignin csak kevés mikroorganizmus, elsősorban a gombák számára elbontható, akkor látható, hogy az alom összetételének milyen nagy a jelentősége a kialakuló humusz tekintetében.

A talajra jutó szerves anyag első átalakulása a felaprózódás, amelyet a talajlakó állatok végeznek el. Ezzel mintegy előkészítik a további átalakulás útját, mert a növényi anyagot homogenizálják, felületét megnövelik. Az elbomlás, a humifikáció második szakaszában a mikroszervezetek – baktériumok, sugárgombák, gombák – egyszerűbb alkotórészekre bontják a növényi szerves anyag összetett vegyületeit. Ezek a humuszanyagok építőkövei lesznek (pl. a szénhidrátokból képződő monoszacharidok és az aminosavak, a fehérjék bomlástermékei). Az aromás, zárt szénláncú vegyületekből egyszerű fenolok, kinonok keletkeznek. A keletkezett bomlástermékek egymáshoz kapcsolódva sötét színű, nagy molekulájú anyagokat hoznak létre, melyek azután tovább polimerizálódva és kondenzálódva humuszanyagokká alakulnak. Tehát a növényi anyagok bomlástermékeiből tisztán kémiai reakciók hatására is képződhetnek humuszanyagok. A lignin és a fehérje, valamint a szénhidrátok és a fehérje kapcsolódhatnak így, de ezek bomlásának átmeneti termékei is kötődhetnek egymáshoz. Mindezekben a kémiai reakciókban, amelyekben a reagáló anyagok választéka igen bőséges, három lényeges elemet kell kiemelni. A kinin szerkezetű alkotóelemeket, a hídkötéseket (-O-; -N=; -NH-; -CH<sub>2</sub>-; -C-C-), valamint az aktív csoportokat (fenolos, karboxil, karbonil, metoxil, amino).

A humuszképződésben sem elhanyagolható azonban a talajban élő lények szerepe. A mikrobiológiai bontás útján képződött anyagok egy része újra a mikroszervezetek testébe épül be, majd ezek elhalása után szabadul fel és kapcsolódik be a humuszképződésbe. A talaj élőlényeinek hatása a szerves és a szervetlen alkotórészek keveredésében, egymáshoz való kapcsolódásában is jelentős. A földevő állatok a földet – miközben tápcsatornájukon áthalad – átalakítják, és igen alaposan elkeverik ásványi részekkel. Ki kell emelni a földigiliszták tevékenységét, amelyek az elfogyasztott talajt mészmirigyeik termékével átitatják és elősegítik a humuszanyagok kalciumhoz való kötődését.



A talajban a szerves és az ásványi rész nem egymástól függetlenül található, közöttük erősebb vagy lazább kapcsolat alakul ki (szerves-ásványi vagy organominerális komplex). Ez azt eredményezi, hogy a szerves anyag egy része nehezebben válik hozzáférhetővé a mikroorganizmusok számára, és így a humuszanyagok ásványosodása csökken, illetve növeli a talaj szerkezetének tartósságát és ezen keresztül javítja a talaj fizikai tulajdonságait.

A talajban található új képződmények (például újonnan felépülő poliszacharidok) kialakulásáért főként az enzimek felelősek, amelyek a talajban élő mikroszervezetek élettevékenységének speciális hatású szabályozói és termékei. A mikroorganizmusok élete, majd elhalása után kerülnek a talajba. Működésüket a reakcióközeg állapota, a hőmérséklet és a pH lényegesen befolyásolja. A tápanyagok körforgásában jelentős szerepük lehet. Első megközelítésben furcsának tűnhet talajenzimológiáról beszélni, minthogy a talaj nem egyetlen élő szervezet, hanem ökológiai rendszer, mégis a talajok biokémiai dinamikájához hozzátartozik olyan esetekben is, amikor aktív élő szervezetek az anyagforgalomban már egyáltalán nem vesznek részt. A bioszférában, így a talajokban és a vizekben is jelentős gyakorisággal olyan biokémiai történések is zajlanak, amelyek irányításában a biológiai ellenőrzés alól már felszabadult, a sejtes kötelékből kilépett, de aktivitásukat még megtartó, ún. szabad enzimek vesznek részt. Ezek, mint biokatalizátorok kaotikus és irányítatlan módon degradatív és szintetikus reakciókat egyaránt serkenthetnek. Részt vehetnek olyan anyagok biokémiai (de nem biológiai) szintézisében, amelyekre élő szervezetek egyáltalán nem képesek, ill. amilyen szintézisek az élő szervezetek számára teljesen célszerűtlenek lennének. A szabad enzimek aktivitásukat a talajban sokáig megtarthatják és ellenőrizetlen működésük sajátos módon kerül a talajok általános dinamikája befolyása alá, azonban szoros értelemben véve már nincsen közük a valódi életjelenségekhez.

A talajban egyidejűleg számtalan ellenőrzött és ellenőrizetlen enzimaktivitás zajlik. Valamennyi jelenlévő enzimet durva általánosítással "talajenzimnek" szokás nevezni. Ezek a talaj folyadékfázisában vagy szerves és szervetlen komponensekhez kötődve fordulhatnak elő. Az enzimek a talajokban immobilizált állapotban, a degradációnak többé-kevésbé ellenállva, aktivitásuk több-kevesebb megtartásával hosszabb időn át megmaradhatnak. Lokalizációjuknak, ill. immobilizációjuknak a struktúrákban gazdag talajmiliőkben számtalan formája, mechanizmusa lehetséges (kopolimerizáció, ioncsere, kovalens kötés, adszorpció stb.). Egyes feltételezések szerint az exoenzimeket a talajok

szerves kolloidjai fogják fel, ezáltal immobilizálódnak. A szerves kolloidok azonban agyagrészecskékhez kötődhetnek, így az enzimet bizonyos makromolekulákkal szemben meg is védheti. Egyes enzimmolekulák meghatározott orientációban a humuszanyagok felületén – feltehetően lipofil csoportok segítségével kapcsolódva – helyezkednek el, miközben kritikus denaturációs helyeik a támadás elől mintegy leárnyékolódnak. Szabad enzimek agyagásványokkal is társulhatnak. A szabad enzim megjelölés csakis a biológiai ellenőrzés alóli mentességet tükrözi. Tehát a biokatalizátorok a talajokban mozgásszabadságukat gyorsan elvesztik, és többnyire ásványi vagy szerves komponensek felületén irreverzibilisen kötődnek. A talajenzim aktivitásokat számos tényező sokszor áttekinthetetlen módon befolyásolja.

A talajban élő szervezetek között tehát egyetlen rendkívül bonyolult anyagcsere hálózat alakul ki, amelyet közösségi anyagcserének nevezünk, és amely lényeges, sőt sokszor egyoldalú dominanciával jellemezhető befolyást gyakorol a talaj valamennyi szerkezetképző, szelvényformáló, genetikai stb. folyamatára. A közösségi anyagcsere biológiai-biokémiai természetű és genetikailag ellenőrzött, kifejezetten anyagcsereszinten szabályozott. Bármilyen fontos is azonban az általános talajdinamika szempontjából, a teljes talajanyagcserének csak egy komponensét vagy alrendszerét képezi még akkor is, ha ez a biológiai anyagcsere-hálózat az uralkodó. A biológiailag szabályozott folyamatokkal egy időben számtalan, szerves és szervetlen anyagok részvételével zajló transzformáció halad, abiotikus reakcióláncok bontakoznak ki, amelyek a biológiai anyagcserével hol összefonódnak. Egymást kiegészítik, hol a mikroorganizmusok tevékenységét egyenesen megváltozásra kényszerítik. Amikor például a biológiailag ellenőrzött biokémiai aktivitások dominálnak, a talaj szerves anyag-készlete fogy és folyamatosan csökken, a mineralizáció kerül előtérbe. Ha a mikrobák aktivitása korlátozódik, növekszik a holt szerves anyagok humuszanyagokká transzformálódásának lehetősége. Ezen kívül számtalan olyan abiotikus talajfolyamat működik, amelyeket a biológiai faktorok nem képesek hatályon kívül helyezni, és ezek (ioncsere a kolloidok felületén; a talajnedvesség és az adszorpciós komplexum közötti egyensúlyra törekvő kiegyenlítődési folyamatok, reakciók stb.) szüntelenül hatnak (Fehér, 1954; Szabó, 2008).

#### II. 2. 3. A talaj szerves anyag - tartalmának dinamikus egyensúlya

A szerves anyag a talajban állandóan változik. Ennek oka, hogy évről-évre új szerves anyag jut a talajba, mely elbomolva a humuszt gyarapítja. Hogy mégsem következik be a talaj szerves anyag-tartalmának állandó növekedése, annak oka, hogy az előbbi folyamattal ellentétes hatást fejt ki a humuszanyagok ásványosodása, bomlása. A mikroszervezetek mindkét folyamatban jelentős szerepet játszanak, és a külső körülmények szabják meg, hogy e két folyamat között milyen egyensúly alakul ki.

A szerves anyag felhalmozódásának, tehát gyarapodásának vagy csökkenésének folyamatát mindazok a tényezők szabályozzák, amelyek a talajban élő mikroszervezetek életkörülményeit döntő módon befolyásolják (talajnedvesség, hőmérséklet, kémhatás). A kiszáradás a szerves molekulák polimerizációjának, kondenzációjának, tehát az ellenálló humuszanyagok képződésének kedvez. Általában elmondható, hogy ott, ahol a nedvesség- és a hőmérsékletviszonyok egész évben kedvezőek és a kémhatás közel semleges, nem sok humusz halmozódik fel. Az olyan területeken viszont, amelyeken a fagy vagy a nyári szárazság megbontja a nedvesség és a hőmérséklet közti egyensúlyt, több a humusz, mert az elbomlás folyamata csak rövid időszakra korlátozódik. A növényi maradványokban valamint a talajban található kationoknak is hatásuk van a szerves anyag képződése és bomlása közti egyensúlyra. Az alkáliföldfémek jelenléte a humuszanyagok képződését és megmaradását segíti elő, hiányuk viszont a bomlást fokozza. Befolyásolja a talajba jutó szerves anyag elbomlását és a képződött humuszanyagok mennyiségét és minőségét a tápelemek (N, P, S) aránya is. Igazolják e törvényszerűségeket a több mint ötven éve Dániában, Angliában és más országokban folyó tartamkísérletek is. A vizsgálatokban azt tapasztalták, hogy a talajok humusztartalma a rendszeres istállótrágyázás ellenére nem növekedett jelentősen (Stefanovits, 1981).

Arra, hogy a két ellentétes folyamat (felhalmozódás – mineralizáció) a talaj szerves anyagának nem teljes készletét érinti, utalnak azok a vizsgálatok, melyek eredményei szerint az egyes szerves anyag frakciók <sup>14</sup>C-izotóptartalom alapján meghatározott kora nem bizonyult egyformának. A vizsgálatok első időszakában, amikor még viszonylag kevés adat állt rendelkezésre, az a nézet alakult ki, hogy a könnyen bomló humuszanyagok általában fiatalabbak, a humin és a humusszén pedig idősebb. Az első csoport kora 100 éves nagyságrendűnek mutatkozott, a másodiké 1000-es és 10 000-es közöttinek. További részletesebb és pontosabb vizsgálatok viszont azt mutatták, - amint

15



erre Geraszimov (1968) összefoglaló tanulmányában utal -, hogy az összefüggés az oldhatóság és a kor között nem ilyen egyértelmű. Befolyásolja, hogy a humuszosodás folyamatában a huminsavak képződése mellett egy másik lényeges folyamat is lejátszódik, a szerves anyagok szénülése. Ez a szerves óriásmolekulák oldalláncainak leszakadásával, az oxigén- és hidrogéntartalom csökkenésével jár együtt, és így kémiailag és biológiailag kevéssé aktív, a humuszanyagok frakcionálódása folyamán a humin- és a humusszén-frakcióba jutó szerves anyag képződik. Mivel ez a szénülés a talajban élő gyökerek elhalása után is bekövetkezhet, megfelelő külső körülmények hatására, a humin nem minden esetben a huminsavak denaturálódásának terméke. Így értelmezhetők Arszlanov és munkatársai, valamint Scharpenseel közleményei a kormélység összefüggésről csernozjom és podzol esetében (Heidmann és Scharpenseel, 1992). A képet az eltemetett fosszilis talajok humuszrétegének anyaga még tovább bonyolítja, mert az interglaciálisokban képződött talajok szerves anyaga még sokkal idősebb lehet. Mindezeket egybevetve megállapítható, hogy van a szerves anyag körforgásban egy gyorsan átalakuló frakció, amelynek mind elbomlása, mind a felépülése átlagosan hússzor gyorsabb, mint a kevésbé aktív - humin jellegű anyagoké. Nem jelenti azonban ez a tény azt, hogy a két frakció közt nincs meg az átalakulás, ennek nagyságrendje azonban jelentősen kisebb, mint a körforgásban levő vagy a már erősen kötött humuszanyagok folyamataié.

A talaj szerves anyagában tehát igen értékes alkotórészt ismertünk meg, ami mind a növények tápanyagellátásában, mind pedig a fizikai tulajdonságok javításában jelentős szerepet játszik. Ennek a szerepnek a betöltésére az teszi alkalmassá, hogy molekulái már méretüknél fogva a kolloid tartományba esnek, ezért mind tápanyag-, mind vízmegkötő képességük jelentős. Ugyanakkor a szerves anyag felépítésében részt vevő elemek közt sok olyan van, mely fontos növényi tápanyag, tehát felszabadulásával és viszonylagos feldúsulásával a talaj termékenységének tápanyagmérlegét javítja. Végül, de nem utolsósorban a humusz mint szerves anyag a talajban lejátszódó mikrobiológiai folyamatokhoz szolgáltat energiát és szenet, vagyis a biológiai tevékenység fontos szabályozója.

#### II. 2. 4. A talajok szerves anyagának geokémiai felosztása

A talajok szerves anyagának geokémiai felosztását Hetényi (kézirat) és Hetényi (2008) munkái alapján foglalom össze.

A geokémiai felosztás eltér a II. 2.1 fejezetben ismertetett rendszerezési módoktól, részben nevezéktanilag, de leginkább azért, mert más a megközelítés módja. A geokémia a talaj szerves anyagában első közelítésben két csoportot különböztet meg, a bio-makromolekulákat (friss növényi anyag, avar, lignin, cellulóz) és a geo-makromolekulákat (huminsav, fulvinsav, humin, és ún. rezisztens geo-makromolekulák pl. allochton kerogén, black carbon). A geo-makromolekulák a talaj szerves anyagának azon részét alkotják, amely a talajban már különböző mértékű kémiai átalakuláson mentek keresztül (pl. biopolimerek degradációja, majd a degradációs termékek újra polimerizálódása).

A geokémia a talajt, a litoszféra részeként tekinti, tehát a szén útját a talajban, a friss üledékekben és az üledékes kőzetekben is vizsgálja és követi a fotoszintézistől a nagy mélységben, üledékes kőzetekben erősen szénült formában megjelenő, gyakorlatilag már csak szénből álló vegyületig (1. ábra). A folyamat kiindulási pontja a fotoszintézis. Az atmoszférában szén-dioxid formájában előforduló szervetlen szénből az élővilág közreműködésével szerves vegyületek keletkeznek. Kialakulnak az élő szervezeteket felépítő biopolimerek, a fehérjék, szénhidrátok, lipidek és a lignin. Az életjelenségek megszűnését követően, a biopolimerek degradálódott anyagának egy része visszakerül a biológiai ciklusba, egy része mineralizálódik, más része a talajban, vagy az üledékekben lezajló átalakulás ún. diagenezis során nagy molekulatömegű, bonyolult szerkezetű komplex makromolekulákká, kerogénné alakul (2. ábra). (A kerogén definíciószerűen az üledékes kőzetekben lévő szerves anyag azon része, amely az általánosan használt laboratóriumi oldószerekben és vízben nem oldódik.) A szerves geokémiában katagenezisnek nevezzük azt a fő szénhidrogén képződési zónát, ahol az olaj és gázok keletkeznek. Az ezt megelőző érettségi állapotot, amelyben a szénhidrogének közül legfeljebb csak kis mennyiségű metán képződik, diagenezisnek nevezzük.

A különböző biopolimerek geopolimerré történő átalakulásának módja eltér egymástól, alapvetően két fő evolúciós irány szerint történik. A fehérjék, és a szénhidrátok jelentős mértékben degradálódnak, monomerré, vagy néhány monomerből álló oligomerré alakulnak, majd ezekből ismét polimerizálódással (a II.2.2 fejezetben



részletezettek szerint) fulvo- és huminsav, humin keletkezik. A lignin (II.2.2 fejezet), és különösen a lipidek degradációja jóval korlátozottabb, az utóbbi csoportba tartozó vegyületek gyakran olyan mértékig megőrzik az alapvázukat (geokémiai fossziliák, más néven biomarkerek), hogy még idős üledékekben is azonosíthatóak maradnak (2. ábra). Az üledékes kőzetekben, a változó környezet, mindenekelőtt a mélységgel növekvő hőmérséklet hatására a kerogénből termikus degradációval különböző kisebb szervetlen és szerves molekulák, többek között a földgázt és a kőolajat alkotó szénhidrogének képződnek. Ezzel egyidejűleg a szilád állapotú szerves anyag egyre szénültebbé válik (Tissot & Welte, 1984). A degradáció kezdetén az oxigén-, majd a hidrogéntartalom csökkenése jellemző, a szénült maradvány gyakorlatilag már csak szénből áll. Ezzel a folyamattal analóg módon a talajokban a humuszosodás folyamatában - átfedésben a humin anyag képződésével -, megfelelő környezeti feltételek mellett szintén lejátszódhat a szerves anyagok szénülése. A szénülés a szerves óriásmolekulák oldalláncainak leszakadásával, az oxigén- és hidrogén tartalom csökkenésével jár, így biológiailag és kémiailag kevéssé aktív anyag képződik. Ellentétben a fulvosav, huminsav, humin sorozattal, amelyben egyre nagyobb molekulatömegű és egyre kevésbé oldódó polimer képződik, a szénülési folyamat során a heterogén összetételű, rendezetlen szerkezetű polimer degradálódik, egyre rendezettebbé válik és közben gáz, majd később folyékony halmazállapotú kis szerves és szervetlen molekulák szabadulnak fel. A termikus degradáció üledékes kőzetekben hosszú geológiai idő, több százezer, több millió év alatt válik teljessé. Természetesen a talaj esetében a szerves anyag evolúciójának utóbbi szakaszával, a termikus degradációval nem kell számolni. Azonban lehetséges, hogy a termikus degradáció egy bizonyos fázisáig már eljutott, geológiai folyamatokkal a mállási zónába került üledékes kőzet mállás termékei - így a megfelelő szerves anyag is - a talajba szállítódhatnak (allochton szerves anyag). A talajban található érett szerves anyag másik lehetséges forrása a természetes, vagy antropogén közreműködéssel bekövetkező tökéletlen égés, amelynek terméke, az ún. "black carbon", a redukált szén kémiai oxidációval szemben egyik legellenállóbb formája. A biomassza égésével/égetésével és a fosszilis energiahordozók égetésével keletkezik. Az utóbbi 100 évben képződése drasztikus ütemben nőtt. A vegetáció égésével  $40-600 \times 10^6$  t/év a fosszilis energiahordozók égetésével pedig  $7-24 \times 10^6$  t/év mennyiségű black carbon keletkezik (Gleixner et al., 2001). Kizárólag szárazföldi eredetű, de légi és folyóvízi szállítás által viszonylag jelentős része kerül az óceáni,



főként a self-üledékekbe, a talajba, tavi üledékekbe. Tér- és időbeli elterjedtsége széles körű. Előfordul az atmoszférában, és az idős üledékekben is (350 millió éves - késő devon korú - üledékekben is találtak a vegetáció égésére utaló black carbont). Forrása és képződési módja alapján két típust különböztetünk meg. Az ún. "char black carbon", a biomassza égetésének szilárd maradéka, néhány rendezetlenül elhelyezkedő grafitréteg halmazából áll. A rendezettség mértéke az égés körülményeitől függ. Az ún. "soot black carbon" illékony anyagokból a lángban képződik, a pirolízis során felszabaduló kis rekombinálódásával. molekulák, szabad gyökök Α PAH-ok (poliaromás szénhidrogének) és az erősen grafitosodott szén is megtalálható az égési termékek között.

A geológiai szerves anyag rendkívül heterogén, egyes alkotórészei bonyolult felépítésűek, ezért az esetek döntő többségében a geokémiai vizsgálatok nem törekednek/törekedhetnek az egyes molekulák elválasztására. A gyakorlatban jól alkalmazható információhoz jutunk már a kisebb-nagyobb csoportok elkülönítésével is. A geokémiában alkalmazott klasszikus módszer - a talaj humuszanyagának vizsgálatához hasonlóan - az oldhatóság alapján történő elválasztás. Oldószerként szerves vegyületeket használnak a lipidek, vizes közeget a fulvo- és a huminsav elválasztására. A lipidek kiextrahálására csaknem kizárólag kloroformot használnak, de léteznek speciális vizsgálatok, ahol ún. BAM-elegy (benzol-aceton-metanol), szénteraklorid vagy etanol az oldószer.

Az utóbbi tizenöt évben fokozott figyelem fordult a talajban és a recens üledékekben lévő szerves anyagra. Az ilyen minták esetében, a sem a szerves oldószerben, sem vizes közegben nem oldódó szerves anyagot ROM-nek (refractory, non-hydrolyzable macromolecular organic matter) nevezték el (pl.: Poirier et al, 2000). Bár a témakörben már számos publikáció megjelent, a szerzők csak egyik vagy másik frakcióra koncentráltak. A téma bonyolultságából, a hosszadalmas izolációs eljárásból fakadóan a talaj teljes szerves anyagát érintő, minden frakcióra kiterjedő kvantitatív elválasztására nem törekedtek.

Napjainkban, a környezeti kutatások előtérbe kerülésével, egyre fontosabbá válik a talajban lévő szerves anyag stabilitásának, pontosabban a heterogén szerves anyag, különböző stabilitású csoportjai részarányának megismerése. Az ilyen irányú vizsgálatokat a talaj szerves anyagának a szennyező anyagok mobilitásában és a globális szén-ciklusban játszott szerepe indokolja. A légköri szén-dioxidból származó talaj szerves anyag szén-dioxid elnyelőként és a szerves anyag oxidációjával forrásként is működik.

A heterogén SOM egyes csoportjai nagyon különböző idő (néhány év, néhány százezer év) alatt bomlanak szén-dioxiddá, nagyon lényeges tehát stabilitási viszonyaik elemzése. Az ilyen jellegű kutatások csak az utóbbi években kezdődtek meg, megfelelően hatékony módszerekkel még nem rendelkezünk. A Rock-Eval pirolízis alkalmasnak tűnt arra, hogy megfelelő módosítással és a pirogram matematikai értékelésével (II. 3. fejezet) jó közelítéssel becsüljük a különböző stabilitású csoportok részarányát.



1. ábra A szerves anyag sorsa a geoszférákban (Hetényi, 2008)

A szerves anyag kémiai felépítésének, átalakulási folyamatainak és a forrás biomassza összetételének becslésére számos analitikai eljárás ismeretes. Az primer

biomassza összetételéről a szerves oldószerekben oldódó ún. lipid frakció részletes molekuláris szintű vizsgálatával nyerhetők a legmegbízhatóbb adatok.

A szerves anyagokat vizsgáló technikákhoz tartoznak az analitikai pirolízis technikák, melyek részletes szerkezeti információkat adnak a molekula felépítéséről (Leinweber & Schulten, 1999; Magrini et al., 2002). Azonban nagyon kevés olyan módszer van, amely sorozat vizsgálatokra alkalmas - rutinszerűen használható -, mert általában szükséges hozzájuk a minta előzetes előkészítése (pl. karbonátmentesítés, extrakció vagy valamilyen egyéb tisztítási, elválasztási eljárás).



2. ábra. A szerves anyag evolúciója (Tissot & Welte, 1984)

Az elem és molekula analízis lehetővé teszi az ásványosodás és a humifikálódás tanulmányozását talajprofilokban. Különböző biomarkerek (pl. organizmusok, növényi



szövetek) vizsgálatával behatárolhatjuk a szerves anyag eredetét, vagy a szerves anyagon keresztül következtethetünk a talajfejlődést szabályozó klimatikus, illetve hidrológiai viszonyokra (Kögel-Knabner 2000). Azonban ilyen nagyprecizitású analízis a talaj szerves anyagának csak egy kis részére koncentrál, nem reprezentatív a szerves anyag teljes menyiségére.

### II. 3. A Rock-Eval pirolízis

A Rock-Eval pirolízist, amelyet ma már széles körben használnak az éretlen szerves anyagot tartalmazó talajok és recens üledékek (Disnar & Trichet, 1984; Sifeddine et al., 1995; Di Giovanni et al., 1998, 1999; Disnar et al., 2000; Lüniger & Schwark, 2002, Sanei et al., 2005) vizsgálatára is, eredetileg a kőolaj és földgáz anyakőzetre fejlesztették ki (Espitalié et al., 1977, 1985; Lafargue et al., 1998). Gyors, sorozatvizsgálatok végzésére alkalmas módszer, egy-egy mérés anyagigénye kicsi. Rövid idő alatt, egyetlen mérésből számos a szénhidrogén–genetikában alapadatnak számító – többek között a szerves anyag érettségét, termikus stabilitását leíró - paraméter határozható meg (Disnar, 1984). Az alapadatok többsége jól használható a talajokban és a recens üledékekben felhalmozódott éretlen szerves anyag mennyiségi és minőségi jellemzésére is. A módszer továbbfejlesztésével lehetővé vált a primer biomassza átalakulási folyamatainak nyomon követése, a biopolimer/geopolimer arány aktuális értékének becslése is (Disnar et al., 2003).

A Rock-Eval pirolízissel mérhető és számítható alapadatok:

1. **S1** a természetes körülmények között képződött szabad és adszorbeált szénhidrogének mennyisége a kőzetben  $mg_{szénhidrogén}/g_{kőzet}$  egységben kifejezve. A szerves anyag a talajban még éretlen, a szénhidrogén képződés még nem kezdődött meg, a szabad szénhidrogének csak szennyezőként lehetnek jelen, így a standard Rock-Eval módszerrel mért S1 valójában csak egy "pszeudo" S1 csúcs, néhány gyenge kémiai kötés korai felszakadásából származik (Bordenave et al., 1993).

2. **S2** a szerves anyag krakkolódásával a pirolizáló készülékben képződő olaj és gáz teljes mennyisége, megfelel annak a szénhidrogén mennyiségnek, amely az anyakőzetből a természetben még képződhet, ha lezajlik a kerogén teljes termikus érési folyamata. Mértékegysége mg<sub>szénhidrogén</sub>/ $g_{kőzet}$ .

3.  $T_{max}$  (°C) az a hőmérséklet, amely a pirogramon az S2 csúcs maximumához tartozik, a szerves anyag termikus érettségi mutatója. Ezen a hőmérsékleten krakkolódik a legnagyobb mennyiségű szerves anyag.

4. A **TOC** a minta teljes szerves szén tartalma (tömegszázalékban kifejezve) A pirolizált szén és a pirolízis után maradó ún. maradék szén összege. Az utóbbit a készülék az S2 csúcs detektálása után, külön körben, levegőáramban történő oxidációval méri. A maradék szerves szén szénültsége miatt olaj illetve gáz termelésére nem alkalmas.

5. Hidrogén index (**HI**), a minta minőségét, a szerves anyag típusát jellemző mutató, az S2 szénre normalizált értéke mg<sub>szénhidrogén</sub>/ $g_{TOC}$  egységben kifejezve. Az adott típuson belül értéke változik a szerves anyag érésével, ez a változás azonban csak az érési folyamat előrehaladottabb szakaszában jelentős. Éretlen szerves anyag esetében a HI jól használható minőségi mutató.

6. Produkciós index (**PI**) S1/(S1+S2). A szabad és adszorbeált preformált (a természetben már létrejött) szénhidrogének mennyiségének aránya a teljes szénhidrogén mennyiséghez képest, amely az adott kerogénből képződhet. Segítségével megadható, hogy a szerves anyag mennyire kötött az ásványi mátrixhoz. Kőolaj anyakőzetek vizsgálatánál jól használható migrációs jellemző.

7. Szénhidrogén potenciál ( $CH_{pot}$ ). A teljes szénhidrogén mennyiséget adja meg, ami az adott kőzet szerves anyagából képződhet. Éretlen szerves anyagnál S1 hiányában azonos S2-vel.

A fenti adatokból számolhatóak további paraméterek is.

8. Teljes szerves szén reaktív, szénhidrogén termelésre alkalmas része (**TOC**<sub>reakt</sub>) (tömegszázalékban kifejezve) [(S1+S2)\*0,83]/100.

9. Teljes szerves szén inert részaránya ( $TOC_{inert}$ ) (tömegszázalékban kifejezve) megadja a pirolizált szerves szén azon mennyiségét, mely annyira szénült, hogy semmiféle szénhidrogén termelésre már nem alkalmas. ( $TOC_{mért}$ - $TOC_{reakt}$ )

Számos tanulmány készült azonban, mely arra hívja fel a figyelmet, hogy ezek a paraméterek kiválóan használhatók recens üledékekből származó éretlen szerves anyag minőségi és mennyiségi jellemzésére is (Ariztegui et al., 1996; Di Giovanni et al., 1998; Lüniger & Schwark, 2002). Talajok esetében a módszer lehetőséget nyújt szerves szennyező anyagok kimutatására és tanulmányozására (Lafargue et. al. 1998) valamint a

különböző ökoszisztémákból származó talajprofilok szerves anyagának analitikai vizsgálatára (Disnar et al., 2003).

#### II. 3. 1. A Rock-Eval pirolízis integrálgörbéinek matematikai bontása

A kőolaj anyakőzetekben található termikusan érett minták - melyekre a Rock-Eval analízist kifejlesztették -, valamint a tiszta biológiai összetevők pirogramjai leggyakrabban Gauss-görbe alakúak (3/A. és 3/B. ábra). Így a minta szerves anyagának termikus stabilitására jellemző T<sub>max</sub> értékét könnyen leolvashatjuk a hőmérséklettengelyen. Ellenben azok a minták, melyek termikusan éretlen szerves anyagot tartalmaznak (pl. recens üledékek és talajok), összetett, átlapolódott, multilebenyes S2 görbéket eredményeznek (Disnar & Trichet, 1984). A különböző növényi anyagból származó szerves anyagok esetében mért jelek jellegzetes különbségeket mutatnak. Az 3. ábrán egy füves és egy erdei vegetáció alatt kialakult talajra jellemző görbe alakjának változását követhetjük nyomon a felszíntől a mélyebb szintekig (3/C. és 3/D. ábra). A klasszikus Rock-Eval pirolízisnél megfogalmazott T<sub>max</sub> definíció szerint a minta érettségét jellemző mutató. Az 3/C. és 3/D. ábrán jól látható, hogy a szerves anyag evoluciójának korai szakaszában, így a talajokban is a T<sub>max</sub> értéke nem alkalmas önmagában az evolúció nyomon követésére. A klasszikus Rock-Eval pirolízis megközelítés elhanyagolja a T<sub>max</sub>-on kívül jelenlévő másodlagos csúcsok helyét, tehát figyelmen kívül hagyja az S2 görbe összetett jellegét és ezáltal hasznos információkat veszítünk (Sebag et al., 2005). A Rock-Eval pirolízis másik hiányossága, hogy az intenzitás nem definiált, kizárólag a görbe alatti területekkel számol. Bár az alap Rock-Eval paraméterek (HI, CH<sub>pot</sub>, TOC) jól használhatók a szerves anyag egységes jellemzésére (mennyiség, típus meghatározására), ez a módszer a heterogén szerves mint egységes egészet jellemzi. alkotó anyagot, Az egyes csoportok megkülönböztetésére, az éretlen szerves anyagot tartalmazó recens üledékek és talajok szerves anyag tartalmának mélyebb elemzésére nem adaptálható kritika nélkül. (Disnar et al., 2003).

A pirogramokon a különböző termikus stabilitású szerves anyagok vállakként jelennek meg, és csak matematikai felbontással különíthetők el. A Gauss görbe használata a Rock-Eval pirogramok bontásához a tisztított összetevők Gauss-szerű görbealakjai alapján indokolt. (3/A. ábra)



Az első kísérletek célja a bio-makromolekulák és a huminanyag részarányának becslése volt (Disnar et al., 2003). Hét talajosztályból származó 76 mintán elvégzett vizsgálat alapján a  $T_{max}$  értékeiket a következő hőmérséklet tartományokba sorolták be:  $\leq 300-320^{\circ}$ C, 360-380°C, 430-450°C és >470°C (Di Giovanni et al., 1998; Noel et al., 2001; Disnar et al., 2003). A munka fő célja annak a hőmérsékletnek a megállapítása volt, amelyen az eredeti bio-makromolekulák termikus degradációja már befejeződött, de a huminanyag termikus degradációja még nem kezdődött el, ilyen módon próbálták becsülni a biopolimerek és a huminanyag részarányát. Ezt a határértéket 350°C (Disnar et al., 2003) állapították meg.



3. ábra Példák az S2 görbére A). tiszta biológiai alkotókat B). fosszilis üledékeket és kőszéntartalmú felhalmozódásokat C). és D). egy-egy fás, illetve lágyszárú növényzettel fedett reprezentatív talajprofilt mutat Haute-Normandiából és Haute-Provance-ból (Franciaország) (Sebag et al., 2005)

A módszer további fejlesztését Sebag és szerzőtársai (2005) végezték, akik 20 talajmintán előzetes tanulmányt készítettek, melyben azt vizsgálták, hogy hány - még kezelhető számú - elemi Gauss görbe illesztésével kapják vissza megfelelőképpen az eredeti S2 jelet (1. táblázat). A negyedik elemi Gauss görbe bevezetésével már elérjük a

99%-os lefedettséget és további görbék illesztésével már szignifikánsan jobb eredményt nem kapunk.

1. táblázat A pirogram lefedettség százalékos arányának változása a Gauss görbék számának növelésével

Komponensek száma	1	2	3	4	5	6	7
Lefedett terület (%)	76,1	80,7	93,8	99,2	99,3	99,8	99,9

A pirogram felbontásakor az S2 görbe komponenseit - négy Gauss elemi jelet állítunk elő (4. ábra). A bontás a következőképpen történik: Az első lépésben az S2 kiindulási görbéből kivonjuk azt a Gauss görbét, melynek  $T_{max}$  értéke egybeesik a készülék által mért egész görbére jellemző  $T_{max}$  értékkel. Ebben az esetben  $T_{max}$ definíciójából indulunk ki, mely szerint ez az a hőmérséklet, ahol a legnagyobb mennyiségben jelenlévő, legjellemzőbb szerves komponens krakkolódik. A maradék görbe két maximumot mutat, ez a két maximum a két másodlagos módus helyét adja meg. A következő lépésekben a fent leírt módszert követve a görbék kivonását addig folytatjuk, míg a relatív maximum el nem ér egy előre meghatározott hibahatárt (többnyire a készülék zaj-szintjét). Az utolsó lépésben a bontás során kapott Gauss görbék paramétereit (átlag, szórás) optimalizálni kell, hogy a lehető legkisebb különbség legyen az eredeti és az illesztéssel kapott pirogram területe között a különbség (a "maradék" terület minimalizálása). A 4./D). ábrán a straffozott rész ("maradék") jelöli azt a területet, amelyről nem ad információt az illesztett görbe.

A Gauss görbék az eredeti S2 pirogramon megjelenhetnek vállként, vagy domináns komponensként is. A 4/D. ábrán látható négy komponens (F1-F4) a szerves alkotók négy fő jellegzetes osztályát adja meg. Az F1 jellemzi a labilis (kevésbé ellenálló) biomakromolekulákat. Ez a csoport a friss növényi anyagokból és a talaj avartakarójának anyagaiból álló frakciót jellemzi. Krakkolódásuk 360°C alatt történik. Az F2 komponens hőmérsékleti maximum értéke 360-370°C között mozog, az ellenállóbb biopolimerek (lignin, cellulóz) sorolhatók ide. A humuszos rétegek komponense az F3 ( $T_{max}$  420-440°C) ahová az éretlen geo-makromolekulák, vagy a tágabb értelemben vett humuszos anyagok sorolhatók. A termikusan stabil szerves alkotók frakciója általában 470°C-nál nagyobb  $T_{max}$  értékkel jellemezhető (Espitalié et al., 1985), így az F4 komponens az érett geo- makromolekulákat jelenti, melyek a talaj mélyebb rétegeiben találhatók. Ez utóbbi frakció számos különböző eredetű természetes alkotó keveréke. A komponensek lehetnek természetesen stabil biológiai összetevők vagy fizikai-kémiai



folyamatok során stabilizálódott szerves alkotók, mint például agyagásványokon adszorbeálódott, ásványi mátrixhoz kötött, vagy a diagenezis korai szakaszán átesett szerves anyagok (Balesdent & Guillet, 1982; Baldock & Skjemstad, 2000; Kaiser & Guggenberger, 2000; Salmon et al., 2000; Zeouagh et al., 2004). Ide tartoznak a természetes, vagy antropogén tüzek során szenesedett szerves anyagok és néhány antropogén szennyeződés (pl. korom), amiket együttesen "Black Carbon"-nak hívunk (Goldberg, 1985; Schmidt & Noack, 2000).



4. ábra Az S2 pirogram felbontása (Sebag et al., 2005)

Az elemi Gauss görbékkel jellemzett négy szerves anyag osztály megkülönböztetésének alapja a különböző pirolízis hőmérsékletük. Hét talajosztályból származó 76 mintán elvégzett vizsgálat alapján a  $T_{max}$  értékeiket a következő hőmérséklet tartományokba sorolták be:  $\leq$  300-320°C, 360-380°C, 430-450°C és >470°C (Di Giovanni et al., 1998; Noel et al., 2001; Disnar et al., 2003). A kisebb  $T_{max}$ értékű csúcsok megfelelnek a főbb szárazföldi biopolimerek (poliszacharidok, lignin) termikus bomlási hőmérsékletének, a nagyobb hőmérséklet tartományba eső  $T_{max}$ értékek pedig a huminanyagok termikus bomlását jelentik. Az átlapolódások miatt nehéz meghatározni a pontos arányokat, mert bármilyen hőmérsékletet is nevezünk ki "választóvonalnak", mindig lesz olyan anyag, aminek a pirolízise a kijelölt hőmérséklet alatt indul el.

Az ajánlott közelítés Gauss görbékkel azonban nem alkalmas azonosításra vagy az egyes különálló kémiai összetevők mennyiségi meghatározásra. Ennek több oka is van. Egyrészt a biológiai összetevők és talajban degradálódott formáik lényegesen nagyobb számban vannak jelen, mint négy komponens. Másrészt a fő növényi alkotók (lignin, cellulóz) ugyanabban a hőmérséklet tartományban (~ 370°C) bomlanak leghatékonyabban. Harmadrészt minden bontott S2 görbében megtalálható az összes elemi komponens. Például az érett, termikusan rezisztens geo-makromolekulák (F4) jele megtalálható a biológiai összetevőkből és növényi avarból készült pirogramokon (3/B. ábra) és a bio-makromolekulák jele (F1 és F2) is megtalálható a mélyebb talajszintekből származó minták görbéin.

Az F1-F4 komponensek egyedi területei arányosak az eredeti S2 jellel és a szerves frakcióhoz való hozzájárulás arányával egyeznek meg. Az S2 görbe matematikai bontásával a pirolízis hőmérsékletek (T<sub>max</sub>) alapján definiált négy alkotó a talaj szerves anyag tartalmához való relatív hozzájárulást számszerűsíti.

A bontási technika nem használható olyan görbéknél, melyeket az elmállott szintből (3/C. ábra) vagy érettebb, kőolaj/földgáz anyakőzetből származó mintákból vettek fel, mert az egész jel a 450°C feletti hőmérséklet tartományba esik. Azon kívül ezeknél a geológiai mintáknál az S2 görbe egynemű, azaz egyetlen elemi jel elegendő a görbe leírásához, melynek középpontja megegyezik a Rock-Eval készülék által meghatározott  $T_{max}$  csúccsal (3/B. ábra).

Az S2 görbék morfológiai analízise tehát a talaj éretlen szerves anyagának jellemzésére, valamint változásainak nyomon követésére alkalmas a talajprofilban lefelé. Geokémiai jellemzésüket kiegészítjük a klasszikus Rock-Eval paraméterekkel (pl. T<sub>max</sub> és HI értékek).

#### II. 3. 2. Az R és az I index bevezetése

A két bio-makromolekula-osztály (F1 és F2) relatív evolúcióját az F1/F2 arány (R érték) illusztrálja. A világ minden tájáról gyűjtött számos talajminta vizsgálatával Disnar és munkatársai (2003) megállapították, hogy a füves talajok globálisan nagyobb F1/F2 arányt mutatnak, mint az erdei talajok. A különbség a különböző hőstabilitású

alkotók eltérő arányának következménye. A füves vegetáció alatt fejlődött talajok szerves anyaga zömében a lágyszárú egynyári növények, fűfélék termikusan labilisabb biopolimerjeiből képződött, az erdő talajok szerves anyaga a stabilabb ligno-cellulozban gazdag fás növényekből keletkezett.

A mineralizáció és a humifikáció folyamata is előidézheti az F1/F2 arány változását. A talajban a korhadt avar kis F1/F2 aránnyal jellemezhető, míg a humuszos szintek általában nagy F1/F2 arányt mutatnak. Ezeket a különbségeket feltehetőleg az okozza, hogy az ellenálló bio-makromolekulák jól konzerválódnak az avarban és átalakulnak a humuszos szintben. Tehát az F1/F2 arányok felfoghatók egy "helyi faktor"-nak, amely függ attól a vegetációtól, amelyből a szerves anyagok erednek, a növényi anyagok konzerválódásától, a szerves alkotók szelektív bomlásától illetve a szerves anyag és az ásványi mátrix kölcsönhatásaitól.

A szerves összetevők eredete és hőstabilitása ( $T_{max}$ -xel kifejezve) a felelős F1 és F4 eloszlásáért, és ez teszi lehetővé a két fő szerves frakció [(1) termikusan éretlen frakció ( $T_{max}$ < 470°C; F1, F2 és F3) és (2) a nagy termikus stabilitású (termikusan rezisztens) frakció ( $\geq$  470°C) F4] megkülönböztetését a talajban. E két frakció ismerete elengedhetetlen a szerves anyag evolúció tanulmányozásához, mert különbözőképpen reagálnak a talajtani változásokra.

A szerves anyag evolúció leírható a bio-makromolekulák (F1 és F2) és az éretlen geo-makromolekulák (F3) relatív hozzájárulásának kombinációjaként. Sebag és szerzőtársai (2005) a log[(F1+F2)/F3] index (I index) használatát ajánlják a biomassza éretlen szerves anyag degradációjának számszerű jellemzésére. Ez az index tulajdonképpen a biológiai inputból származó beáramló anyag (bio-makromolekulák: F1 és F2) relatív mennyiségét adja meg, a humuszos rétegek fő komponenséhez viszonyítva (F3: éretlen geo-makromolekulák, tág értelemben vett humuszos anyagok).

A log[(F1+F2)/F3] összefüggéssel definiált I index kiválóan mutatja a szerves anyag degradációját, ahogyan a bio-makromolekulák folyamatosan fogynak a szerves anyag átalakulása során a talajprofilban (Disnar et al., 2003). Ilusztrálja a növényi fedettség/sűrűség befolyását és a helyi hidrológiai viszonyokat. A humifikációs folyamatok különbségei a "forrás" növényzet és a környezeti paraméterek különbségeiből adódnak. (Rumpel és Kögel-Knabner, 2001). Az I index értékek kisebbek azokban a talajokban, melyek gyér vegetáció alatt fejlődnek, mint a dús növényzettel fedettek talajokban. A sűrű vegetációval fedett talajok mellett, az olyan

29



talajoknál is nagyobb az index értéke, amelyek valamilyen gyűjtőmedencében fejlődtek, és a beáramlás következtében dúsulnak bio-makromolekulákban (allochton anyag). A fő abiotikus faktorok (klíma, domborzat, alapkőzet stb.) tulajdonképpen szintén a növényzeten keresztül fejtik ki hatásukat, mert az elsődleges szerves anyag produktivitást, a biológiai inputot a vegetáció típusa határozza meg, a növényzetet pedig az abiotikus faktorok. A növényi fedettségben való eltérések a bio-makromolekula készletek különbségeiben mutatkoznak meg. Az I index abszolút értékének változása a mélység függvényében a felszínről beáramló biológiai anyagok mennyiségét tükrözi, különösen az avarszintekben. A legkisebb értékek a szerves-ásványi szintekkel asszociálnak.

A log[(F1+F2)/F3] index és az elemanalízissel meghatározott C/N arányok között talált összefüggés szintén az ásványosodás és a biológiai input közti összefüggésre utal (Sebag et al., 2005).

## III. ANYAG ÉS MÓDSZEREK

### <u>III. 1. Anyag</u>

#### <u>III. 1. 1. Kőzetminták</u>

Az üledékes kőzetminták a dunántúli középhegységi szerkezeti egység triasz karbonátplatformjához kapcsolódó medencékből származnak. Az R<sub>a</sub> (157,0m mélység) és R<sub>b</sub> (231,2m mélység) jelű minták a a kontinenstől elzárt, az óceán felé nyitott platform-előtéri medence (Mátyáshegyi formáció, Vérhalom-1-es fúrás), az R<sub>c</sub> (150,0m) és R<sub>d</sub> (176,0m) minták a nyílt óceántól elzárt, a kontinens felé nyitott platform-háttéri medence Kösszeni formációját (Rezi-1 fúrás) reprezentálják.

A vizsgált minták jelentős mennyiségű szerves anyaga zömében tengeri eredetű, főleg algás lipidekből származik. A szárazföldi eredetű növényi maradványok hozzájárulása a prekurzor biomasszához a kontinens és a platform közötti medencében (R<sub>c</sub> és R<sub>d</sub> minták) jelentősebb, mint a kontinenstől távolabb (R<sub>a</sub> és R<sub>b</sub> minták). Az R<sub>c</sub> és az R<sub>d</sub> minták szénhidrogén potenciálja kiemelkedő érték, megfelel a kiváló olaj anyakőzet kategóriának, azaz belőle megfelelő hőmérsékleten jelentős mennyiségű kőolaj és földgáz képződhet. Az R<sub>a</sub> és az R<sub>b</sub> minták szénhidrogén potenciálja kisebb érték, megfelel az ún. olaj anyakőzet kategóriának, azaz belőle alkalmas feltételek mellett közepes mennyiségű olaj és gáz képződik. A fő szénhidrogén-képződési zónának megfelelő termikus érettséget a vizsgált minták még nem érték el, érettségük közvetlenül az "olajablak" előtti érték. Ebből következik, hogy Rock-Eval pirolízisük során várható a teljes szénhidrogén képződés lejátszódása.

Az eltérő összetételű forrásanyagnak megfelelően, a minták H-tartalma eltér egymástól. A kis fémtartalmú karbonát kőzetekre jellemző módon, a minták szerves kötésben lévő S-tartalma jelentős. A nagy kéntartalom szénhidrogén-genetikai következménye, hogy ezek a szerves anyagok termikusan labilisabbak, mint az azonos típusú kis kéntartalmú szerves anyagok (Hetényi et al. 2002; 2004).

#### III. 1. 2. Cibulka

A vizsgált szelvények Nyugat-Magyarországon a Velencei-tó vízminőség alakulásában legnagyobb szerepet játszó Vereb-Pázmándi vízfolyás egy részvízgyűjtőjén, a mintegy 14 km<sup>2</sup> nagyságú Cibulka-patak vízgyűjtőn helyezkednek el. A terület éghajlata mérsékelten hűvös-száraz. Az évi középhőmérséklet 9,5-9,8 °C, a



csapadékmennyiség 550-600 mm, melynek 50-55%-a a nyári félévben hull gyakran igen heves zivatarok formájában. A területet mind kőzettanilag, talajtanilag, mind pedig területhasználat szempontjából nagy változatosság jellemzi. A talajképző kőzet a magasabb térszíneken gránit és andezit, míg a lejtőoldalakat és a völgytalpat lösz fedi. A lösszel borított térszíneken elsősorban közepesen erodált csernozjom talajokat találunk. Az alacsonyabb térszíneken kisebb foltokban jelenik meg a réti csernozjom, valamint a lejtőhordalék talaj. A feltalaj kémhatása semleges, a pH 7,21-8,5 közötti. A gránit és andezit térszíneken váztalajok, kőzethatású talajok és gyenge minőségű erdőtalajok a jellemző talajtípusok. A gránit és andezit térszíneken a természetes tölgyesek mellett akácosokat, gyenge minőségű legelőket találunk. A csernozjom jellegű talajokon a szántóföldi művelés (búza, kukorica, napraforgó, repce), szőlőültetvény és gyümölcsös a jellemző területhasználati forma (Farsang et al., 2006).

A mintákat egy szántóföldi művelés alá vont csernozjom és egy tölgy vegetációval fedett csernozjom barna erdeő talaj A és B szintjéből gyűjtöttük. A csernozjom szelvényt (CA, CB) egy kb. 40 éve művelt területen tártuk fel. Kémhatása mind a felszíni, mind a karbonát konkréciókkal tarkított B-szintben bázikus pH 8,0, míg az erdei minták (FA, FB) kémhatása közel semleges pH 6,8.

#### III. 1. 3. Ecsedi-láp

Az Ecsedi-láp Szabolcs-Szatmár-Bereg megye dél-keleti részén, a Szatmári-síkság legmélyebb területén helyezkedik el. A láp kialakulásával kapcsolatban számos elmélet látott napvilágot. Vannak vélemények, amelyek szerint az Alföld felszínén képződött horpadásban megtelepedett vízi növényzet évezredek alatt víz alá merült és elhalt részei olyan átalakulási folyamaton estek át, melynek eredménye az a 0,5-2 m vastag, finom homokkal kevert tőzegréteg, mely a terület altalajának kék és sárga agyagrétegét borítja, s amely a terület horpadásjellegét lassan megszüntette (Cholnoky J., 1910). Mások úgy gondolják eróziós (Kádár L. 1964.) vagy tektonikus eredetű (Urbancsek J. 1962). Egyes kutatók azt bizonyítják, hogy az Ecsedi-láp több apró tó és láp egyesülésével keletkezett (Farkas J., 1982). Borsy Z. (1954) szerint a jelenlegi süllyedékek és elgátolt medencék a szabályozás előtt összegyűjtötték környezetük vizét és legjelentősebb ezek között az Ecsedi-láp volt.

Az Ecsedi-láp három alább ismertetett részéről gyűjtöttünk mintákat.

#### III. 1. 3. 1. Bürgezdi-láp

A Tyukod település határában húzódó Bürgezdi-lápot részben szükségtározónak alakították ki. Az Ecsedi-láp vízrendezésekor 100 hektáron belvíztározót építettek, ezt a területet töltéssel körülhatárolták, ami még ma is jó állapotban van. A tározótérben lévő holtmedrek náddal (Phragmites communis), sással (Carex) benőtt vízfelületek, de füves vegetáció is előfordul. A néhány hektár művelt terülte ellenére a tározó egységes képet mutat. Mintáink egy időszakosan (az év nagy részében) vízzel fedett területről származnak. A felső szintet 0-40 cm-ig (M1) és 40-60cm-ig (M2) mintáztuk meg. A minták vizes pH-ja 5,00 és 4,70, kálium-kloridos pH-ja 3,55 és 3,66, tehát kémhatásuk erősen savanyú és a kétféle érték különbségéből látható, hogy savanyodásra hajlamos a terület. Szerves anyag tartalmuk Tyurin módszerével 6,8 és 0,95% (mérsékelten és nagyon gyengén humuszos), fizikai féleségük nehézagyag (K<sub>A</sub> 68-70) (Bálintné S. J., 2003).

#### III. 1. 3. 2. Csicsós-láp

A Csicsós-láp Kelet-Magyarországon, Tiborcszállástól északra, Nagyecsedtől délre, a Kraszna és a Lápi-főcsatorna között helyezkedik el. Az állandó vízborítású láp a 9000 évvel ezelőtt alakult, egykor nagy kiterjedésű Ecsedi-láp (300 km<sup>2</sup>) maradványa (kb. 200 ha). A terület nagy részén évek óta nem folyik mezőgazdasági termelés, jelenlegi vegetációja nád (Phragmites communis), sás (Carex) és fűz (Salix alba) (Lőrincz K., 2000). Vízmélysége változó (50-150 cm). Száraz időszakban a vízfelület visszahúzódik, de nem szárad ki teljesen. Itt az uralkodó növényzet a hínár (Potamogeton). Nyáron és ősszel a láp tőzeges talaja kiszárad és könnyen meggyullad (1986, 1993). Ilyenkor akár hónapokon át is füstölve izzik. 1986 nyarán a meggyulladt tőzeg csak 1987 tavaszán aludt ki, még a téli havazások sem tudták eloltani (Hubayné, 2005).

A láp felszíni rétegéből (0-40 cm) a mélyebb, változó vízborítottságú területén gyűjtött három mintából átlagminta képzést követően készültek a vizsgálatok (C). Az átlagminta XDR eredményei alapján agyagásványokat (főleg montmorillonitot és illitet), kvarcot és szerves anyagot tartalmaz. Az Nemzetközi Talajtani Társaság (ISSS) osztályozása szerint fizikai félesége homokos vályog. 47,89% homokot, 35,73% por és 16,38% agyag frakciót tartalmaz. A minta vizes pH-ja 6,31, kálium-kloridos pH-ja 6,04,

tehát gyengén savanyú, de savanyodásra nem hajlamos a terület. A minta szerves anyag tartalma Tyurin módszerével 27,16 % (tőzeges) (Bálintné S. J., 2003).

#### <u>III. 1. 3. 3. Bivalyfertő</u>

Bivalyfertő (B) nagyjából fele-fele részben Kocsord és Mátészalka település közigazgatási területén fekszik. Ez a mély fekvésű terület hosszú ideje műveletlen, rétlegelő képet mutat. Belsejében a nád (Phragmites communis) és a sás (Carex) uralkodik, fát elvétve lehet találni. A talaj kötött, fizikai félesége nehézagyag (K<sub>A</sub> 79). A felső 40 cm-es szintből gyűjtött minta szerves anyag tartalma Tyurin módszerével 11,9% (erősen humuszos). A vizes pH 6,32 (gyengén savanyú), a kálium-kloridos pH 5,44. A terület savanyodásra nem hajlamos (Bálintné S. J., 2003).

#### III. 1. 4. Polgár

A Kárpát-medencében az Alföld északkeleti részén, a Hajdúság és a Hortobágy északi határán, a Tisza alluviális síkjának peremén fekszik Polgár község. A település határában számos régészeti lelőhelyet tártak fel. Ilyen feltárás Polgár – Ferenci-hát késő-neolit korú tell, ahol a középső neolitikumtól, ~ i.e. 5400 évtől kezdődően telepedtek meg termelő kultúrák (Csányi et al., 1991; Raczky et al., 1994, 1997). Ezeken a területeken a talajszint természetes fejlődése emberi hatásra megszakadt.

A talajtani vizsgálatok céljára a ferenci-háti megtelepedési pontot (Polgár-31) övező árkokból vették a talajmonolitokat. Az árokrendszerekben a korábbi természetes talajfelszínek befedődtek, természetes fejlődésük megállt, a talaj megváltozott, a talaj és az üledék közötti átmeneti forma, paleotalaj alakult ki. Ezek a rétegek az idők folyamán érintetlenül megmaradtak és nagyobb vastagságban feltárhatók voltak.

Vizsgálatainkhoz a területet feltáró szelvények közül, a központi részéről származó III. számú monolitot választottuk (Imre & Sümegi, 2008; Imre, 2009). A monolit 10-88 cm mélységig tart, mivel a vizsgálatokhoz a felső szántott részt nem használtuk fel. A talajmonolitok talajtani leírásakor az időben viszonylag állandó bélyegeket (szín, mechanikai összetétel, aggregáltság foka, szerkezeti elemek típusa, egykori biogalériák és növénymaradványok, porozitás) vizsgálták, amelyekből a klasszikus talajtani és üledékföldtani módszerekkel meg lehet határozni az egykori talajtípust. A paleotalaj monolitból származó mintákat a Szegedi Tudományegyetem Földtani és Őslénytani Tanszéke bocsátotta rendelkezésemre.

#### <u>III. 1. 5. Egyéb minták</u>

#### III. 1. 5. 1. Talajvédelmi és információs monitoring (TIM) pontok

Munkámban kettő Pécsvárad (TIM 132272 [P1]; TIM 161244 [P2]), egy Görömböly (TIM 29005 [G]) és egy Kaposvár (TIM E6014 [E]) környékéről származó TIM pont A-szintjéből származó mintát is vizsgáltam. A szelvények leírását és talajtani adatait a 1. és a 2. melléklet tartalmazza. A mintákat és a laboratóriumi adatokat a Szent István Egyetem Talajtani és Agrokémiai Tanszéke bocsátotta rendelkezésemre.

#### III. 1. 5. 2. Pula

A nagy szerves anyag tartalmú pulai olajpala egy kisméretű, meleg vizű krátertóban képződött a Pliocénben 2,5 millió évvel ezelőtt (Balatonfelvidék, Pula község határa). A szervesgeokémiai kísérletek kiváló modell-anyaga, mert az mellett, hogy nagy a szerves anyag tartalma, a szinte tisztán alga eredetű hidrogénben rendkívülgazdag I típusú kerogén érettségi állapota a diagenezis végének felel meg. Különösen jól használható a talajminták mellett, mert a kerogének két szélső típusát, az algaeredetű I típust és a főként növényi maradványokból származó III típust lehet így összehasonlítani. A felfűtési sebesség határsinak vizsgálatához a Rock-Eval pirolízist pulai olajpalából izolált kerogénből is végrehajtottuk (Hetényi et al., 1995; Hetényi el al., 2006).

#### III. 2. Módszerek

#### III. 2. 1. Rock-Eval pirolízis

A talajminták Rock-Eval adatait Delsi Oil Show Analyzer (DELSI Instruments, France) típusú műszerrel határoztuk meg, a kőolajkutatásban használt standard felfűtési paramétereket alkalmazva (Espitalié e al., 1985). A kemence programozása a következő: a hőmérsékletet 3 percen keresztül 300°C-on tartja, majd növeli 600°C-ig 25°Cmin<sup>-1</sup> egyenletes felfűtési sebességgel. Az állandó hőmérsékletű fázisban a szabad szénhidrogének szabadulnak fel (S1 csúcs); ezt a többi szerves anyag krakkolódásával keletkező szénhidrogének követik (S2 csúcs). A mérés lángionizációs detektor segítségével történik, inert gáz (hélium) atmoszférában. Az áramló hélium mind az állandó hőmérsékleten felszabaduló, mind a termikus bontás pirolízis termékeit gyorsan a detektorhoz szállítja, minimálisra csökkentve a másodlagos krakkolódási reakciók lehetőségét. Az S2 csúcs regisztrálását követően a minta maradéka egy másik kemencébe kerül, ahol állandó 600°C-os hőmérséklet mellett, átáramló levegőnél a szerves-szén tartalom tökéletesen elég. A mérés vezetőképességi detektorral történik.

A standard felfűtési paraméterek mellett még a következő, módosított beállításokat alkalmaztuk: (1) a kísérleti körülményeket úgy állítottuk, hogy 3 percig 180°C-on tartsa a hőmérsékletet, majd 25°Cmin<sup>-1</sup> sebességgel 600°C-ig növelje (Hetényi et al., 2005); (2) a hőmérsékletet 3 percen keresztül 180°C-on tartja, majd növeli 600°C-ig 5°Cmin<sup>-1</sup> egyenletes felfűtési sebességgel (Hetényi et al., 2007). A teljes szénhidrogén termelést, a módosított kísérleti körülmények mellett, egyetlen csúcs képviseli, amely a nagyon heterogén összetételű szerves anyag szénhidrogén potenciálját mutatja. A méréseket homogenizált mintákon végeztük (100 mg/minta).

A készülék egyetlen mérésből hét – az elemzésekhez jól használható, a II. 3. fejezetben definiált - paramétert határoz meg (S1, S2,  $T_{max}$ , TOC, HI, PI, CH<sub>pot</sub>).

A talajminták analízisét a Rock-Eval készülékek legújabb generációjához tartozó RE6 készülékkel is elvégeztük. A régebbi készülékhez képest az RE6 készülékben a pirolízis programozható felfűtése 650°C-ig tart, az oxidációs köré 850°C-ig (Lafarque et al., 1998). A termikus degradációnak legellenállóbb szerves komponensek mennyiségét az OSA és a RE6 készülék standard módszerrel mért Rock-Eval adatainak összehasonlításával kaptuk meg. Az RE6 a pirolízis és az oxidáció alatt keletkező szénmonoxid és szén-dioxid mennyiségét is méri infravörös detektorral, így a készülék oxigén index meghatározására is alkalmas.

A lépésenkénti Rock-Eval pirolízis sorozatot Delsi Oil Show Analyzer (OSA) készülékkel hajtottunk végre, 220-400°C-ig 11 lépésben növelve a pirolízis kezdeti hőmérsékletét (220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, 350, 360, 380 és 400°C). A pirolízis végrehajtását úgy állítottuk be, hogy 3 percig 220°C-on tartsa a hőmérsékletet, majd ezt követte a programozott pirolízis 5°C/ perccel 600°C-ig. A módosított Rock-Eval pirolízis kezdeti hőmérséklete 350°C illetve 380°C, 3 perc után a hőmérséklet 25°C/ perc felfűtési sebességgel nőtt 600°C-ig.

A mérések reprodukálhatósága az IFP (Institut Francais du Pétrole) által kiadott referencia anyaghoz képest +/- 5% a TOC tartalomban, +/- 10% az S1, S2 és S3 csúcsoknál (Espitalié et al., 1985).
### III. 2. 2. A Rock-Eval pirogrammok matematikai bontása

A talajban egyidejűleg található különféle szerves anyagok csoportjai kifejezhetők egy-egy Gauss görbével (Disnar et al., 2003) a pirogramon (S2 csúcs), jellegzetes átlag (M) és szórás a (σ) értékekkel. Tehát minden pirogram számos normál eloszlású görbe bonyolult átfedéseiből alakul ki. A többkomponensű keverék különálló tagjait a pirogram matematikai bontásával határozhatjuk meg. A jól ismert normál eloszlású görbe szimmetrikus a középértékre, és csak egy-egy inflexiós pontja van a két oldalán. A kompozit görbe azonban meglehetősen bonyolult képet mutat, számos inflexiós ponttal. Feltételezhetjük, hogy az összetett görbe legalább egy komponensének középértéke belül esik a két legkisebb inflexiós pont által meghatározott intervallumon. Ezt a jellemzőt használtuk fel a rekurzív bontási algoritmus alkalmazásakor.

Az első lépésben az eredetileg egyenetlen pirogramot simítottuk a mozgó átlag módszer segítségével. Az 5°C intervallumú "ablakot" mozgatva az egész hőmérséklet tartományon az átlagokat számoltuk. Ez a lépés a mérési zaj kiszűrése miatt szükséges.

A második lépésben kétszer deriváltuk numerikusan az adatokat, hogy a simított kompozit görbe inflexiós pontjait meghatározzuk. Ezután kiválasztottuk azt a két legkisebb inflexiós pontot ( $T_{i,1}$ ,  $T_{i,2}$ ), melyek közrefogják a kérdéses átlagot. A következő lépésben ( $M_i$ ,  $\sigma_i$ ) két-dimenziós keresését hajtottuk végre Monte Carlo típusú szimulációs számítást alkalmazva számos adatpárra

$$M_i \in (T_{i,1}, T_{i,2}),$$
és (1)

$$\sigma_{i} \in (1/(S2T_{i,1}\sqrt{2\Pi}),), (1/(S2T_{i,2}\sqrt{2\Pi}),),$$
(2)

ahol S2T<sub>i,j</sub> jelenti az S2 értékeket T<sub>i,j</sub> hőmérsékleten.

Végül más ( $M_i$ ,  $\sigma_i$ ) párokat is használtunk a model S2 görbe számolására. A legkisebb négyzetek módszerével határoztuk meg ezek közül a legjobb  $M_i$  és  $\sigma_i$  értékeket. A legjobb mintagörbe az, amelyiknél  $\varepsilon$  értéke a legkisebb volt.

$$\varepsilon = \Sigma (S2_{observed} - S2_{calculated})^2, \qquad (3)$$

ahol az összegzés 180°C-tól T<sub>i,1</sub>-ig megy minden esetben.

Ezután a model görbét kivonjuk az eredeti S2 kompozit görbéből, és ezt az eljárást ismételjük a maradékkal a második lépéstől (numerikus deriválás) (Hetényi et al., 2005). Utolsó lépésként a fenti módszerrel meghatározott Gauss görbékből újra összeállítjuk a pirogramot (5.ábra).



5. ábra A Rock-Eval pirogramok matematikai bontása



A görbék bontását a korábbi munkákkal ellentétben (Disnar et al., 2003; Sebag et al., 2005) balról indítjuk, mivel a pirolízis során először az instabilabb biopolimerek égnek el, és a pirogram kezdeti szakaszán jól felismerhető egy Gauss-görbe kezdeti, felfutó szakasza. Disnar és szerzőtársai a pirogramok illesztését a készülék által mért T<sub>max</sub>-nál kezdték, mivel definíciószerűen ezen a hőmérsékleten ég el az a szerves anyag, ami a legnagyobb mennyiségben van jelen és a legjellemzőbb a mintára. Azonban ez a maximum nem feltétlen adja meg a minta legjellemzőbb anyagának mennyiségét talajok és recens üledékek esetében, mert sokszor két szomszédos Gauss görbe átlapolódásának, összeadódásának eredménye.

### III. 2. 3. Szerves anyag "fingerprint"

A pirogramokat a következő program szerint rögzítettem: A pirolízis kezdeti hőmérséklete 180°C, majd 3 perc után a hőmérséklet 25°C/ perc felfűtési sebességgel nő 600°C-ig. A Rock-Eval pirolízis ezen módosított változatát használtam a különböző termikus stabilitású komponensek arányának becslésére. A pirogramon minden szerves anyag típust egy-egy normál eloszlású görbe képvisel, jellegzetes középértékkel és



6. ábra A P1 jelű minta pirogramjából előállított szerves anyag mintázat és a P2 E jelű minták pirogramjai



szórással (Disnar et al., 2003; Hetényi et al., 2005), tehát az S2 pirogram számos egyszerű Gauss görbe összege, ami az előző fejezetben ismertetett algoritmussal elemi jelekre bontható (Hetényi et al., 2005).

Először meghatároztam 20 független futtatásból a Rock-Eval mérések középértékének és szórásának bizonytalanságát. Ezt követően kiszámoltam a kompozit görbéket és Monte Carlo szimulációval 1000 realizációt. A lehetséges megvalósulások görbéinek burkolója meghatároz egy sávot, ami a kérdéses talajtípus jellegzetes szerves anyag "ujjlenyomata". Egy ismeretlen talajmintáról akkor fogadjuk el, hogy az adott speciális talajtípusba tartozik, ha a pirogramja legalább 90%-ban a talajtípus burkológörbéi által meghatározott sávon belül fut (6. ábra).

### III. 2. 4. Izolációs eljárás

A talaj szerves anyagának vizsgálata során a korábbi munkák a szerves anyag egyegy frakciójára és annak kinyerésére koncentráltak. Ezért a korábban kidolgozott eljárások felhasználásával összeállítottam egy olyan módszert, amely lehetővé teszi minden egyes frakció kvantitatív izolálását - a tömegarányok meghatározását - és az izolált frakciók mindegyikén részletes szervesgeokémiai vizsgálatok végezhetők.

A szerves anyag frakciók elválasztásához légszáraz, friss durva növényi törmeléktől mentes, 2 mm-es szitán átvitt talajmintákat használtam. Az elválasztás sematikus vázlatát a 7. ábra szemlélteti.

### III. 2. 4. 1. A lipidfrakció elválasztása

A mintákat 1 : 3 arányú hideg metanol-kloroform eleggyel extraháljuk, 1 : 4 tömeg- térfogat arányt alkalmazva. Az extrakciót 3 x 20 órán kerszetül végezzük. A mintákat ezután jól húzó fülke alatt oldószer-mentesre szárítjuk. Az extraktumokat a vizsgálatokig hűtőben tároljuk (Sajgó Csanád, szóbeli közlés).

# III. 2. 4. 2. Lúgos mosás

A mintából 1 : 10 tömeg-térfogat arányt alkalmazva megfelelő mennyiséget csiszolatos Erlenmeyer lombikba mérünk. Hozzáadunk a fent említett aránynak megfelelő mennyiségű 0,5 mol/dm<sup>3</sup>-es nátrium-hidroxid oldatot (Pavel 2003). Lezárás előtt a levegőt nitrogéngázzal kihajtjuk a lombikból. 16 óra állást követően a lombik tartalmát veszteség nélkül centrifugacsövekbe mossuk. 3000-es fordulatszámon 5 percig

centrifugázzuk, majd a felülúszót leöntjük. A mosást színtelenedésig 0,5 mol/dm<sup>3</sup>-es nátrium-hidroxid oldattal végezzük, majd lúgmentesre mossuk a mintát ioncserélt vízzel. Ha a felülúszó opálossá válik, a felülúszót tárolóedényekbe gyűjtjük, és gravitációs ülepítéssel mossuk lúgmentesre. (Az összegyűjtött és leülepített mintákról a felülúszót vízsugárszivattyú segítségével szívjuk le.) A mosás végeztével a mintarészleteket porcelántálakban 40°C-on tömegállandóságig szárítjuk és visszamérjük.



7. ábra Az izolációs eljárás lépései

# III. 2. 4. 3. Trifluor-ecetsav kezelés

A kezelés a poliszacharidok és proteinek eltávolítására szolgál. Ezeket azért szükséges eltávolítani a rendszerből, mert az ún. Millard-reakcióban (Killops és Killops, 1993) a black carbon szerkezetéhez hasonló struktúrákat alakítanának ki az ásványi bontás során az extrém savas közegben, ezáltal a mintában eredetileg jelenlévő black carbon mennyiségét valamint vizsgálatait a keletkező műtermék meghamisítaná.

A porított mintából 1 : 3 tömeg-térfogat arányt tartva megfelelő mennyiséget főzőpohárba mérünk. A hat lépéses elválasztás minden lépését követően 500 ml forró ioncserélt vízzel mossuk és centrifugáljuk a mintát. A centrifugacsőből a következő lépéshez szükséges mennyiségű ioncserélt vízzel mossuk vissza a főzőpohárba a mintát, nehogy a rendszert kihígítsuk! Az első két lépésében 3 órán át 2 N trifluor-ecetsavval (TFA) 100°C-on vízfürdőn melegítjük a mintát. A harmadik lépésben a TFA-ra nézve töményítjük a rendszert és 4 N oldatot alkalmazva 18 órán keresztül 100°C-on melegítjük a mintát. Az utolsó három lépésben 6 N sósav-oldatot alkalmazunk; 1, 3 majd 18 órán keresztül vízfürdőn melegítjük a mintát. Az utolsó forró vizes mosást követően hideg ioncserélt vízzel folytatjuk a minta mosását pH 6,5-ig. Ezt követően porcelántálba mossuk a mintát és 40°C-on tömegállandóságig szárítjuk (Poirier et al., 2000; Quéenéa et al., 2004).

Ha a talaj karbonátos, a karbonátmentesítés a TFA kezelés előtt történik, mert a jelenlévő karbonátok az ecetsavval elreagálnának, és csökkentenék az oldat hatóanyag tartalmát. Ezért ismert térfogatú sósavat csepegtetünk a rendszerhez, amíg pezseg. A hozzáadott víz mennyiségét korrigáljuk a sósav térfogatával, hogy a feltáró oldat koncentrációja a TFA-ra nézve megfelelő maradjon. A magnézium-karbonát, ami csak sósavval történő forralás hatására távozna a rendszerből ugyan megmarad, de a TFA kezelés első lépésében csökkenti csak kis mennyiségben a hatóanyag tartalmat. Mivel a távozó szén-dioxid miatt a szilárd anyag tömege is csökken az első lépésben, de a további lépésekben az eredeti tömeghez kiszámolt feltáró-oldat térfogatokat adjuk a mintához, a hiba minimálisra csökken.

### III. 2. 4. 4. A szerves frakció koncentrálása (kerogén izolálás)

A módszert eredetileg üledékes – általában karbonátos – kőzetekből történő kerogén izolálásra dolgozták ki a MTA Geokémiai Kutató Intézetében (Sajgó Csanád, szóbeli közlés). Az eredeti recept első fele a karbonát-mentesítési eljárást foglalja magában, de talajok esetében ez a TFA kezelés előtt történik.

0,80 – 1,50 g porított mintát mérjünk be, majd 10ml tömény sósavat és 20 ml hidrogén-fluoridot adunk hozzá. Vízfürdőn 5-8 óra alatt "nedves-szárazra" (sűrű sár) bepároljuk. Ügyeljünk arra, hogy a minta egyetlen kis részlete se száradjon ki a teflonedényben. Ha beszárad, fluoridos műtermék keletkezik - amely meghamisítja a kerogén elemösszetétel vizsgálat eredményeit -, ezért 1:1 sósavval, vagy tömény

sósavval egy kicsit fel kell önteni. A bepárlást követően desztillált vízzel a mintákat centrifugacsőbe mossuk, 10 percig 3000-es fordulatszámon centrifugáljuk, majd a felülúszó leöntése után kevés metanollal visszamossuk a teflonedénybe. Jól húzó vegyifülke alatt a metanolt hagyjuk elpárologni a rendszerből, majd 5 ml tömény sósav és 10 ml hidrogén-fluorid hozzáadását követően újra 5-8 óra alatt vízfürdőn nedvesszárazra pároljuk. Megismételjük a centrifugálást és a mintát a fent ismertetett módon visszamossuk a teflonedénybe. Ezután 5 ml tömény sósavval 5 órán keresztül a vízfürdőn melegen állni hagyjuk. Az 5 óra leteltével desztillált vízzel felöntjük a mintát, átmossuk főzőpohárba, ülepedni hagyjuk, majd vízsugárszivattyúval a felülúszót leszívjuk az edényből. (Ha a kerogén nehezen ülepszik, melegítéssel tudjuk elősegíteni a folyamatot.) Ezt a lépést addig ismételjük, amíg az oldal először színtelen, majd savmentes és végül kloridmentes lesz. Az utóbbi lépésnél a mosást már ultratiszta vízzel végezzük. A kloridmentességet ezüst-nitráttal ellenőrizzük úgy, hogy az óraüvegre cseppentett felülúszóhoz néhány csepp ezüst-nitrátot adunk. Ha az óraüvegen nem látható fehér csapadék, ill. nem válik opálossá a folyadék, akkor a minta kloridmentesnek tekinthető. A mosást követően a mintát lemért tömegű porceláncsészébe mossuk, 40°C-on tömegállandóságig szárítjuk és visszamérjük.

### III. 2. 4. 5. Refractory organic matter (ROM) bontás, a black carbon (BC) izolálás

A BC frakciót az ROM frakció kálium-dikromát/kénsav (0,1 M/2M) oldattal végzett oxidációjával nyerjük (Song et al., 2002). Az elválasztás tömeg-térfogat aránya 1 : 10. 1,47 g kálium-dikromátot bemérünk 100 ml-es főzőpohárba és hozzá adunk 44 cm<sup>3</sup> desztillált vizet. A kálium-dikromát oldódását 1 perc ultrahangozással segítjük elő. Ezt követően bejelöljük a folyadékszintet a főzőpoháron. A porított ROM frakcióból 5 g-ot papírcsónakba mérünk, majd hozzáadjuk a kálium-dikromát-oldathoz. 10 percre visszahelyezzük az ultrahangos fürdőbe, időnként megkeverjük, hogy elősegítsük az anyag nedvesedését. (A főzőpohár rögzítésénél ügyelni kell arra, hogy a pohár alja ne érintkezzen a fürdő aljával, tehát a vízben "lebegjen".) Lassú keverés mellett óvatosan hozzáadunk 6 cm<sup>3</sup> kénsavat, majd óraüveggel lefedjük. A szuszpenziót 24 órán keresztül a párolgási veszteséget időnként pótolva 55°C-on állni hagyjuk. Az egy nap leteltével újra bemérünk 1,47 g kálium-dikromátot a pohárba, ultrahangozzuk és hozzá adunk 6cm<sup>3</sup> kénsavat, hogy felfrissítsük a reakcióelegyet. (Ha szükséges desztillált

vízzel állítjuk be a folyadékszintet jelölésig.) Az előző pontot még legalább két alkalommal ismételjük meg, hogy a reakció idő összesen 60 óra legyen.

A reakcióidő leteltével a szuszpenziót átmossuk centrifugacsőbe és 30 percig maximális fordulatszámon centrifugáljuk, majd a felúszót vízsugárszivattyúval óvatosan eltávolítjuk. A maradékkal ezt ötször megismételjük, amíg színtelen lesz. Ezt követően ultratiszta vízzel folytatjuk a mosást savmentességig. A savmentesség elérése után az anyagot átmossuk porceláncsészébe, 60°C-on tömegállandóságig szárítjuk és visszamérjük.

### III. 2. 5. Hamutartalom meghatározás

A kémiai elválasztás egyes lépéseinél a hosszú ideig tartó lúgos, vagy savas kezelés hatására maga az ásványi mátrix is oldódni kezd. Az ebből adódó tömegveszteség meghatározására és ezen keresztül az adott frakciókhoz tartozó szerves anyag mennyiség korrekciójára használjuk a hamutartalom meghatározást.

A hamu a minta-elégetés szilárd halmazállapotú maradéka. A hamutartalom meghatározásánál lassú hamusítási eljárást alkalmaztunk (MSZE 21420-13:2005). 3,5 g elemzési mintát körülbelül 24 cm<sup>2</sup> felületű előzetesen 1000°C-on kiizzított izzító-tálban egyenletesen eloszlattuk, majd 30 perc alatt 250 °C-ra, további 30 perc alatt 500°C-ra, végül 815°C-ra hevítettük és az utóbbi hőmérsékleten 60 percen át izzítottuk. Szilikagéllel töltött exszikkátorban lehűtöttük és visszamértük a tömeget. A visszamért anyag tömegét elosztjuk a bemért anyag tömegével és a hamutartalmat %-os formában adjuk meg.

### III. 2. 6. Lipid analízis

A lipideket három frakcióra szeparáltuk, (1) aszfaltének és gyanták (NSO vegyületek), (2) aromás és (3) nem-aromás szénhidrogéneket. A nem-aromás szénhidrogéneket gázkromatográffal analizáltuk. A gáz kromatogramot plit/spitlessinjektorral, FID detektorral és egy 25m x 0,2 mm belső átmérőjű WCOT OV-1-el bevont szilika oszloppal felszerelt HP 5890A készülékkel vettük fel. A kemence felfűtése 110-170°C-ig 25°C/min, 170-320°C-ig 5°C/min sebességgel történt.

## III. 2. 7. Elemanalízis és spektroszkópia

A Fourier transzformációs infravörös spektrumokat (FTIR) kálium-bromid pasztillákra felvitt mintákból Perkin-Elmer 1600 spektrofotométerrel vettük fel. A szerves anyag elemi összetételének (H, C, N) meghatározását 1010°C-on NA 1500 NCS analizátor használatával valósítottuk meg.

# III. 2. 8. Stabil izotóp analízis

A szén és nitrogén izotóp analízis Thermo Finnigan ConFloIII feltáró egységgel összekötött NA 1500 NCS Fision Instrument készülékkel és egy Finnigan DeltaPlusXP tömegspektrométerrel történt. Az eredményeket három párhuzamos mérésből PD Belemnite  $\delta^{13}$ C standardhoz viszonyítva és  $\delta^{15}$ N levegő standardhoz viszonyítva adtuk meg. Az ismételt mérések pontossága 0,1 ‰  $\delta^{13}$ C-nál és 0,15 ‰  $\delta^{15}$ N esetén.

# III. 2. 9. Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia (HRTEM)

A black carbon frakció néhány mg-ját etanolban eloszlatva szuszpenziót készítettem, a TEM grid-re ülepítettem és szárítottam. A HRTEM (002 rácsperem mód) felvételek 300kV-os gyorsító-feszültség mellett JOEL 3010 készülékkel készültek (Poirier et al., 2002).

### III. 2. 10. További vizsgálatok

A geoarcheológiai kutatások során – melynek módszerei azonosak az alkalmazott negyedidőszaki őskörnyezeti vizsgálati módszerekkel - feltárt paleotalaj monolitból származó mintákat a Szegedi Tudományegyetem Földtani és Őslénytani Tanszékén vizsgálták. Mérték a pH-t (MSZ-08 0206/2-78), szemcseméret eloszlást, a karbonát- és szerves anyag tartalmat. A szemcseméret eloszlás méréséhez Micromeritics SediGraph 5000ET típusú röntgen-szedigráfot használtak (Jones et al., 1988). A karbonát- és a szerves anyag mennyiségét Dean-módszerrel határozták meg, mely az izzítási veszteség visszamérésén alapszik (Dean, 1974). A talajtani és üledékföldtani vizsgálatok eredményeit, valamint a Rock-Eval pirolízissel kapott számadatok statisztikai elemzését SPSS 11.0 programmal végeztük (SPSS Production Facility, Release 11.0.0, Copyright © SPSS Inc. 2001.).



Az ásványtani vizsgálatokat (XRD) DRON UM-1 típusú a röntgen diffraktométerrel (Cu sugárforrás, 35 kV gyorsítási feszültség, 20 mA áramerősség, LiF monokromátor) végeztük (Barczi et al., 2006).

A TIM pontokból származó minták (1. és 2. melléklet) talajtani alapadatait a Szent István Egyetem Talajtani és Agrokémiai Tanszékén mérték le a következőképpen: a légszáraz mintákat megtörték és 2 mm-es szitán átengedték a kémiai vizsgálatok előtt. A talaj szerves anyag tartalmát a Walkley-Black (Nelson & Sommers 1982), míg a kationcserélő képességet módosított Mehlich módszerrel határozták meg. A részecskék méret szerinti felosztásának meghatározására pipettás módszert alkalmaztak (MSZ-08-0205-78). A karbonát tartalmat Scheiber módszerével mérték meg (Buzás, 1988).

# IV. EREDMÉNYEK

# IV. 1. Előkísérletek

Az irodalomban talált, nagyszámú talajmintán végrehajtott előzetes munkák rámutattak, hogy a Rock-Eval adatok alkalmasak lehetnek a humifikáció folyamatának követésére (Disnar et al., 2003). Ez a technika azonban a szerves anyag teljes mennyiségéről ad információt (pl. mennyiség, típus, érettség), anélkül, hogy felismernénk a különböző komponenseket a kémiailag és kinetikailag heterogén szerves keverékben. A talaj szerves anyag tartalma különösen heterogén, hiszen a változatos összetételű és bomlási arányú növényi és mikrobiális maradványok keverékén kívül ezek átalakulási termékeit is tartalmazza. Az említett anyagokon kívül fontos még megjegyezni az ellenálló, makromolekulás szerves anyagokat (ROM, black carbon), amelyekről már számos beszámoló látott napvilágot (Schmidt et al., 1999, 2002; Hedges et al., 2000; Poirier et al., 2000, 2002).

Az első vizsgálatok célja a Rock-Eval pirolízis alkalmazása különböző termikus stabilitású szerves komponensek arányainak becslésére. Először elvégeztem a kiválasztott minták standard Rock-Eval pirolízisét, hogy a minták teljes szerves anyagáról információt kapjak. A második lépésben a kísérleti feltételeket úgy próbáltam beállítani, hogy a teljes szénhidrogén tartalom egyetlen csúcsban detektálható legyen (S2), így a pirogramok matematikai bontása lehetővé váljon. Ezután meghatároztam azt a hőmérséklet intervallumot, amelyben a biopolimerek krakkolódása befejeződik és a huminanyagoké megindul, tehát becsülni lehet a talaj szerves anyag tartalom különböző stabilitású csoportjainak részarányát. A mintákban a szerves anyag krakkolását 11 hőmérséklet intervallumon vizsgáltam, lépésenként növelve a kezdőhőmérsékletet. Harmadjára a lépésenkénti Rock-Eval pirolízis és a görbék matematikai bontásának eredményei alapján kiválasztottam azt a hőmérséklet programot, amely a legmegfelelőbb a biopolimerek és huminanyagok arányának gyors becslésére, tehát a talaj szerves anyag transzformáció arányának becslésére. A talaj szerves anyagának érettsége a korai diagenezisnek felel meg, ezért a talajmintákkal párhuzamosan érettebb, a diagenezis végének megfelelő evolúciós állapotú üledékes kőzet mintákon is végrehajtottam a pirolízis sorozatot a módosított eljárás tesztelésére.

Az Oil Show Analyser és a Rock-Eval 6 készülékekkel, standard módszerrel mért Rock-Eval adatok a tanulmányozott talaj és kőzet mintákra az 2. táblázatban láthatók. A szerves anyag érettségét és típusát a HI vs. T<sub>max</sub> evolúciós diagram (8. ábra). mutatja.

	(	OSA	RE6						
Minta	TOC	HI	TOC	HI	OICO <sub>2</sub>	OICO	OIRE6	HI/OIRE6	
	(%)	$(mg g^{-1})$	(%)	$(mg g^{-1})$	$(mg g^{-1})$	$(mg g^{-1})$	$(mg g^{-1})$		
CA	1,58	131	1,53	145	253	73	226	0,64	
СВ	1,04	102	1,04	103	312	52	257	0,40	
FA	3,88	144	3,84	145	244	80	224	0,60	
FB	1,19	80	1,19	76	290	79	256	0,31	
M1	0,90	75	0,90	77	466	134	417	0,14	
M2	2,52	111	2,75	111	211	66	192	0,58	
Ra	1,14	385	1,18	394	22	12	23	17,13	
Rb	2,68	228	2,79	233	15	12	18	12,94	
Rc	5,86	521	6,10	532	25	14	26	20,46	
Rd	4,74	593	4,93	600	26	15	28	21,43	

2. táblázat Oil Show Analyser (OSA) és Rock-Eval 6 (RE6) készülékkel, standard Rock-Eval pirolízissel mért adatok

A Rock-Eval módszerrel történő kerogén osztályozás a szénhidrogén összetevők mennyiségi meghatározásán alapszik. Az inert atmoszférában kivitelezett pirolízis





kísérletekkel megállapítható a kerogén krakkolódásából keletkező, valamint a hő hatására felszabaduló szabad szénhidrogének vagy adszorbeált szénhidrogének mennyisége. A pirogramokon ezek az ún. S1 és S2 csúcsok.

Az üledékes sorozat (R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub>) szénhidrogén összetevői főként a katagenezis alatt jöttek létre, mint a kerogén termikus degradációjának termékei. A talajok és a frissen lerakódott üledékek szerves anyagának feltűnően eltérő érettségi mutatói miatt az üledékes kőzetek kerogén vizsgálatára kifejlesztett

Rock-Eval pirolízis kísérleti körülményeit módosítani kellett.

Az üledékes kőzetekkel szemben a talaj és a friss üledékek szerves anyaga nagy mennyiségben tartalmaz eredeti biopolimereket, részben degradálódott biopolimereket és éretlen biopolimerekből származó humin anyagokat. A talajok általában nem tartalmaznak szabad szénhidrogéneket, csak szennyezés esetén. (A könnyű szénhidrogén szennyezés talajokban 180°C alatt detektálható.) Így a standard Rock-Eval módszerrel mért S1 érték valójában egy pszeudo S1 csúcs, amely néhány gyenge kémiai kötés korai felszakadásából származik. (Bordenave et al., 1993) Az iniciálási hőmérséklet csökkentésével kiválasztottam azt a hőmérséklet programot a készüléken, amely a diagenezis korai fázisának felel meg. A standard vizsgálatoknál bevezetett 300°C helyett 220°C kezdőhőmérsékletnél adódott, hogy a teljes szénhidrogén termelést egy csúcsban (S2) tudtam detektálni. Így ezen előzetes kísérletek eredményei alapján 220°C lett a megfelelő kezdeti hőmérséklet a lépésenkénti Rock-Eval analízishez (S1 >/= 0,05 mg/g). Ugyanezen kísérleti feltételek mellett 0,10-0,28 mg/g-ig változott a felszabaduló szabad szénhidrogének mennyisége minden mintánál, kivéve az Ra jelű üledékes kőzet mintát, amely II típusú kerogént tartalmaz.

Lépésenként növelve a kezdő hőmérsékletet a felszabaduló szénhidrogén mennyisége megegyezik a növekvő termikus stabilitású, egymást követő szerves komponensek krakkolódásából felszabaduló szénhidrogén mennyiségével, amely az S1ben detektálható. A produkciós index (PI) növekvő trendjét – az S1 aránya az S1+S2 összeghez viszonyítva – a kezdő hőmérséklet emelkedésével a 9. ábra szemlélteti.

A közel párhuzamos tendencia lineárisan növekvő trendet mutat minden tanulmányozott hőmérséklet intervallumon és a diagenezis különböző szintjein lévő szerves anyag sorozatok jelenlétét tükrözik. Az üledékes mintákban 350°C alatt és felett más a görbe meredeksége, egy törés látható, mert a PI értékek 0,1 és 0,5 között más ütemben növekednek.

Amikor a minták teljes szerves anyag tartalmát egyetlen integrálgörbével (S2) foglaljuk össze, a különböző termikus stabilitású szerves komponensek vállakként jelennek meg a pirogramon és csak matematikai bontással válnak láthatóvá. Az eredeti és az illesztett görbék között a korreláció kiváló (> 0,99) (10. ábra).

A talaj szerves anyagában az átalakult biopolimerek arányának becslésére fókuszáltunk. Mind a talajoknél, mind az üledékes kőzeteknél a  $260^{\circ}$ C feletti T<sub>max</sub> értékű csúcsok nagy heterogenitású szerves anyagot jeleznek. Ahogy a 10. ábrán látható, ezen összetevők pirolízise  $350^{\circ}$ C felett gyakorlatilag befejeződik.





9. ábra A különböző kezdő hőmérsékletek mellett mért produkciós index (PI) értékek a hőmérséklet függvényében

A talajminták pirogramjaiban a 380-430°C-ig tartó hőmérséklet intervallumra eső  $T_{max}$  értékkel rendelkező csúcsok a dominánsak. Az ábráról leolvasható, hogy talajmintáknál a huminanyagok krakkolódása 350°C alatt nem jelentős.





**10. ábra** A tanulmányozott talaj- és üledékminták matematikai bontása (T<sub>max</sub> értékek: 280°C-340°C eredeti biopolimerek, 340°C-380°C részlegesen lebomlott biopolimerek, 380°C-430°C huminanyagok)

Ez arra enged következtetni, hogy az eredeti biopolimerek és huminanyagok aránya a talaj szerves anyagában az S2 csúcsok  $350^{\circ}$ C alatti és felett integrálásával számolható. Mindazonáltal nehéz meghatározni az eredeti biomolukulák és a huminanyagok korrekt arányát, mert a részlegesen bomlott bioplimer maradványok csúcsai átlapolódnak a biomolekulák és a huminanyagok csúcsain. A részlegesen bomlott bioplimerek változó arányát a 340-380°C közé eső T<sub>max</sub>-xal rendelkező csúcsok sorozata mutatja. Az S2 csúcs 350°C alatti integrálásából számított pirolízis termékek



(S2I350) főként az eredeti biomolekulák krakkolódásából származnak és csak kisebb mértékben befolyásolja az eredeti biopolimerek részlegesen bomlott maradékának mennyisége. Bár az S2I<sub>350</sub> arány nem a biopolimerek pontos mennyiségéről ad információt, mégis megbízható becslést tesz lehetővé (kissé túlbecsült).

	350°C		360°C		380°C		400°C	
Minta	S2I	PI	S2I	PI	S2I	PI	S2I	PI
CA	0,35	0,33	0,42	0,39	0,56	0,47	0,71	0,59
СВ	0,32	0,27	0,37	0,37	0,47	0,41	0,58	0,49
FA	0,45	0,42	0,50	0,47	0,61	0,54	0,75	0,62
FB	0,47	0,45	0,53	0,48	0,67	0,61	0,78	0,59
M1	0,39	0,34	0,46	0,43	0,59	0,54	0,74	0,54
M2	0,30	0,27	0,35	0,33	0,41	0,41	0,62	0,54
R <sub>a</sub>	0,06	0,11	0,10	0,16	0,26	0,31	0,52	0,51
R <sub>b</sub>	0,09	0,10	0,15	0,17	0,33	0,30	0,56	0,51
R <sub>c</sub>	0,11	0,14	0,15	0,19	0,28	0,32	0,48	0,48
R <sub>d</sub>	0,14	0,14	0,19	0,19	0,34	0,31	0,55	0,48

**3. táblázat** A 350, 360, 380 és 400°C kezdő hőmérsékletnél mért PI értékek és ugyanezen hőmérséklet alatt az S2 görbéből integrált értékek (S2I) összehasonlítása

Minták jelölése az Anyag és módszerek fejezetben.

A fenti eredményeket alapul véve - amelyeket az S2 csúcsok matematikai bontásából kaptam -, megpróbáltam egyszerű, 350°C kezdő hőmérsékletű Rock-Eval pirolízissel kísérletileg is meghatározni a talaj szerves anyag frakciók két fő típusának (az eredeti biopolimerek és a humin anyagok) arányát. Az eredményeket a 3. táblázatban foglaltam össze. Látható, hogy a CB/360 és az M2/380 kivételével mindegyik kezdőhőmérsékleten kisebbek a mért PI értékek, mint a számított arányok (S2I). Tehát a produkciós index (PI) kísérleti meghatározása egy kicsit pontosabb az eredeti biopolimerek arányának becslésében, mint az S2 csúcs integrálásából számolt paraméterek. Továbbá az eredmények azt mutatják, hogy a geopolimerek aránya (huminanyagok) is becsülhető a talajokban, a pirogramok 380°C feletti integrálásával valamint kísérletileg egyszerű Rock-Eval pirolízissel ugyanezen kezdőhőmérséklet mellett. Az átlapolódások a geopolimer frakció becslésénél is problémákat okoznak, mert hiába fejeződik be a részlegesen bomlott biopolimerek pirolízise 380°C-ig, a huminanyagok könnyen bomló korai generációjának pirolízise már 380°C alatt elindul. Az átlapolódások miatt a geoplimerek aránya kissé alulbecsült lesz.

Habár az S2 csúcsok matematikai bontása megmutatja a különböző termikus stabilitású szerves komponensek jelenlétét talajokban, a fentebb részletezett módosított

Rock-Eval módszer az érettebb szerves anyagot tartalmazó üledékes kőzeteknél nem bizonyult hatékony eszköznek a biopolimer/geopolimer arányok becslésére (10. ábra).

A kísérleti körülmények alkalmazhatóságát a talaj- és üledékmintákon ellenőriztem. Az Oil Show Analyser és a Rock-Eval 6 készülékkel is meghatározott – a minták teljes szerves anyag tartalmát jellemző - fő Rock-Eval paraméterek jó egyezést mutatnak (2. táblázat). A 600°C-on (OSA) és a 850°C-on meghatározott TOC tartalom szinte azonos. A talajok kis TOC tartalma 0,9 és 3,9% között változik. Az erdőtalaj TOC tartalmához képest (3,9%) a mezőgazdaságilag művelt talaj TOC tartalma (1,6%) mindössze 60%. A szerves anyag mennyisége nemcsak a különböző talajok esetén, hanem a szelvények szintjein belül is nagy különbségeket mutat. A TOC tartalom csökkenése az A-tól a B-szintig több mint kétszer nagyobb az erdei talajban, mint a művelt talajban (69% és 34%). Az eredeti biopolimerek bomlási arányait tüntettem fel a 3. táblázatban. A fentebb részletezett Rock-Eval mérések - az alapadatok és a módosított módszer - eredményei alapján kimutatható a nagyfokú humifikáció az összes talajmintában. A biomolekulák intenzívebb transzformációját jelzi a szomszédos erdei talajhoz viszonyítva (PI<sub>350</sub> 0,42) a kis PI<sub>350</sub> érték (0,33) a mezőgazdaságilag művelt talaj A-szintjében. Ezenkívül a művelt talaj PI350 értékei alapján úgy tűnik, hogy a szelvényen belül is lényegesen nagyobb a biopolimerek bomlása és humin anyagok képződése az erdei talajhoz képest (3. táblázat).

A 340-380°C közötti relatív intenzitású  $T_{max}$  csúcsok hiánya a művelt talaj Bszintjében (10. ábra) a részlegesen bomlott biopolimerek hiányát jelzi. Az erdei talaj PI350 értékei kicsit nagyobbak a B-szintben, tehát a lényegesen kisebb szerves anyag tartalomban nagyobb az eredeti biomolekulák aránya. Az S2 görbék matematikai bontása az erdei talaj B-szintjében a részlegesen bomlott biopolimerek nagyobb arányát mutatja az A-szinthez viszonyítva (10.ábra).

Minden tanulmányozott talajminta III típusú szerves anyagot tartalmaz. HI értékek 76-145 mg szénhidrogén/g TOC között változnak. A szelvényeken belül a talaj csökkenő szerves anyag tartalma és ezzel együtt a HI párhuzamos csökkenése a talaj szerves anyag átalakulásának általános trendjével egyezik meg. A HI indexek jelentősebb csökkenését tapasztaltam az erdei talaj szelvényén belül a művelt talajhoz képest (2. táblázat). OIRE6 értékek intenzív oxidációt mutatnak az A-szintekben és az oxidáció mérsékelt növekedését a szelvényben lefelé haladva mindkét csernozjom

54

talajban a talajhasználattól függetlenül. A HI/OI arány értékeinek nagymérvű változása az A-tól a B szintig, az oxidációs folyamat előrehaladására hívja fel a figyelmet.

A láptalaj (M1 és M2) az előző talajmintáktól eltérően viselkedik. Egyrészt lényegesen kevesebb szerves anyag raktározódott a felszíni szintben a többi mintához képest, másrészt a TOC tartalom a mélységgel növekszik, az OI és a HI pedig csökken. A biopolimerek átalakulási arányaiban azonban nem tapasztaltam különbségeket a különböző környezetben fejlődött talajtípusokban, PI350 hasonló értékeket mutat (3. táblázat).

# IV. 2. A felfűtési sebesség szerepe

Az utóbbi évtizedekben a Rock-Eval készüléket a kőolajkutatások kapcsán főként a standard analitikai beállításokkal használták. Az ide vonatkozó publikációk egyértelmű, világos leírásokat tartalmaznak a mintavételezésről, a minta előkészítéséről és a készülék beállításáról (pl. Espitalie et al., 1985), valamint felhívják a figyelmet a módszer korlátaira is. Zavarhatja a méréseket a fúróiszap szénhidrogén tartalma, illetve az ásványi mátrixhatások, mert a különböző mátrixokat a keletkezett szénhidrogének különféleképen impregnálhatják (pl. Larter, 1984; Espitalie et al., 1986; Wilhelms et al., Dembicki, 1992; Hetényi, 1995). Kevésbé tanulmányozott azonban a teljes mintát leíró adatok függése a készülék beállításaitól (Espitate et al., 1985), például a felfűtés sebességének megválasztásától (Bordenave el al, 1993).

Éretlen szerves anyag jelenlétében (talajokban vagy recens üledékekben) a standard Rock-Eval módszert – amelyet az érett kerogén vizsgálatához használunk - néhány pontban módosítani kell. Az előző fejezetben kifejtettem, hogyan választottam ki a Rock-Eval kísérleti kondíciók közül a legalkalmasabbat a különböző termikus stabilitású komponensek arányának matemaikai és kísérleti módszerekkel történő becslésére az éretlen szerves anyag vizsgálatához. Az előkísérletek eredményei azt mutatták, hogy a felfűtési sebesség nemcsak a  $T_{max}$  értékre van hatással, ahogy arról már korábban beszámoltak (Bordenave et al., 1993), hanem más Rock-Eval adatokra is.

Ebben a fejezetben a felfűtési sebesség szerepét ismertetem. Két kísérletsorozatot végeztem két felfűtési sebesség mellett. Az első sorozatban olajpalából izolált kerogént (Pula) és a Csicsós-láp A-szintjének kémiai elválasztása során kapott ROM anyagát vizsgáltam, a második sorozatban pedig ugyanezt a két anyagot ásványok (kalcit és montmorillonit) jelenlétében. A teljes mintát leíró Rock-Eval adatok kiértékelése

mellett a pirogramok matematikai bontását is elvégeztem és becsültem a labilis és rezisztens bio- és geopolimerek relatív hozzájárulását a szerves anyag összetételhez.

	Feleűtési							
Minta	sebesség	<b>S1</b>	<b>S2</b>	T <sub>max</sub>	HI	TOC	<b>TOC</b> <sub>reakt</sub>	TOCinert
	°C/min	mg/g <sub>kőzet</sub>	mg/g <sub>kőzet</sub>	°C	mg/gTOC	%	%	%
K	25	1,20	307,20	429	873	35,16	25,60	9,56
K+calc	25	1,02	159,20	430	908	17,53	13,30	4,23
K+mont	25	0,27	170,80	429	1020	16,74	14,20	2,54
K	5	1,50	474,80	398	1105	42,94	39,53	3,41
K+calc	5	0,90	238,40	401	1000	23,83	19,87	3,96
K+mont	5	0,15	235,80	402	989	23,84	19,58	4,26
ROM	25	0,55	75,25	410	147	51,13	6,29	44,84
ROM+calc	25	0,42	37,75	411	146	25,73	3,16	22,57
<b>ROM+mont</b>	25	0,25	33,65	410	169	19,85	2,81	17,04
ROM	5	0,35	84,75	386	542	15,63	7,06	8,57
ROM+calc	5	0,20	40,82	386	634	6,43	3,40	3,03
<b>ROM+mont</b>	5	0,22	37,65	384	155	24,15	3,14	2,01

4. táblázat A különböző felfűtési sebesség mellett mért Rock-Eval adatok

K: pulai olajpalából izolált kerogén, ROM: láptalajból izolált ellenálló szerves anyag, calc: kalcit, mont: montmorillonit (Wyoming)

Az olajpalából kinyert kerogén, a talajmintából izolált ROM, valamint ezen anyagok ásványok jelenlétében mért Rock-Eval adatait az 4. táblázat foglalja össze. Mindkét tanulmányozott szerves anyag típusnál a felfűtési sebesség megváltoztatásával változik a szénhidrogén produkció csúcshőmérséklete. A szerves anyag eredetétől és érettségétől függetlenül megállapíthatjuk, hogy a gyorsabb felfűtés mellett a  $T_{max}$ értékek nagyobbak. 25°C/min felfűtési sebességet használva a  $T_{max}$  értékek mind a kerogén, mind az ROM esetében 410°C és 430°C körül vannak. 5°C/min felfűtési sebességet használva azonban 386°C és 410°C körül detektáljuk a  $T_{max}$  értékeket. Az ásványok jelenléte nem módosította az érettségi paramétereket. (4. táblázat). Az 5°C/perc sebességgel detektált pirolízis termékek körülbelül kétharmada mérhető a 25°C/perc felfűtési sebesség mellett. A felfűtési sebesség növelésével a tanulmányozott lápi mintából származó ROM-ben előforduló éretlen növényi eredetű szerves anyagok szénhidrogén alkotóinak mennyisége 11%-kal csökkent (4. táblázat). Figyelembe kell venni, hogy a mérések hibája (ismételhetősége) az S1 és S2 csúcsoknál kb. 10%.

A kísérletek azt mutatják, hogy a pirolízis kör szénhidrogén hozama (S2) nem módosul lényegesen kalcit jelenlétében és csak egy kis mértékben montmorillonitnál. (A Rock-Eval adatok értelmezésénél (4. táblázat) fontos figyelembe venni, hogy az



ásványokkal kevert minták a tiszta szerves anyagoknak csak felét tartalmazzák.) A TOC értékek közti különbségek a kerogénnél 18%, az ROM-nél 69% a két különböző felfűtési sebesség esetén. Kisebb felfűtési sebesség mellett a kerogénnél nagyobb TOC értékeket kaptunk, míg az ROM esetében lényegesen csökkent a TOC tartalom. A Rock-Eval pirolízissel meghatározott TOC tartalmat a pirolizált szén és a pirolízis után visszmaradt ún. maradék szén összegeként definiáljuk. A pirolizált szerves szén a szerves anyag azon részét reprezentálja, amely szénhidrogén termelésre alkalmas és reaktív szerves szénnek nevezzük (TOC<sub>reakt</sub>). A felfűtési sebesség okozta különbségek leginkább a TOC<sub>reakt</sub> változásában követhetők nyomon, tehát a felfűtési sebesség a felszabaduló pirolízis termékek mennyiségét befolyásolja. A felfűtési sebesség a pirolízis alatt detektált Rock-Eval adatok mellett a tartózkodási idő miatt számottevő hatást gyakorol az oxidációs fázis alatt mért inert kerogén szerves széntartalmára (TOC<sub>inert</sub>) is. Az inert kerogén széntartalmának termékei nem szénhidrogének, hanem az oxidációs körben felszabaduló szén-dioxid. Azonban a hosszú tartózkodási idő miatt az oxidációs körben szén-dioxid veszteség lép fel, mert a készülék a felszabaduló gázt hosszú időn keresztül nem tudja tökéletesen csapdázni. Egy minta addig tartózkodik az oxidációs körben, amíg az őt követő minta a pirolízis körben feldolgozásra nem kerül. Eredményeink alapján ezeken kívül az ásványok jelenléte is módosítja az inert szén mért értékeit. Ez utóbbi hatás különösen szembetűnő az ROM esetében.

Minta	Felfűtési sebesség	F1	F2	F3	F4	R
	°C/min	%	%	%	%	-
K	25	2,2	43,5	36,2	18,1	0,05
K+calc	25	2,0	40,1	38,5	19,4	0,05
K+mont	25	1,6	39,5	40,6	18,3	0,04
K	5	1,5	35,0	42,6	20,9	0,04
K+calc	5	3,1	32,8	40,5	23,6	0,09
K+mont	5	3,0	34,3	42,3	20,4	0,09
ROM	25	16,7	28,8	44,5	10,0	0,58
ROM+calc	25	21,3	30,9	38,5	9,3	0,69
<b>ROM+mont</b>	25	10,6	30,5	49,6	9,3	0,35
ROM	5	21,6	37,7	32,1	8,6	0,57
ROM+calc	5	22,3	37,4	28,4	12,0	0,60
<b>ROM+mont</b>	5	17,8	40,5	32,2	9,6	0,44

5. táblázat A	biopolimerel	k és a geopo	limerek aránya
---------------	--------------	--------------	----------------

A bio-makromolekulák hozzájárulása (F1 és F2 összege a 5. táblázatban, 25°C/perc felfűtési sebesség mellett) meghaladja a 40%-ot mind a kerogén (45,7%), mind az ROM





11. ábra A pirogramok matematikai bontása (A) ROM, (B) ROM és kalcit 1:1 arányú keveréke (C) ROM és montmorillonit 1:1 arányú keveréke 25°C/perc felfűtési sebesség mellett, (D), (E), (F) ugyanezen anyagok pirogramja 5°C/perc felfűtési sebesség mellett



12. ábra A pirogramok matematikai bontása (A) kerogén, (B) kerogén és kalcit 1:1 arányú keveréke (C) kerogén és montmorillonit 1:1 arányú keveréke 25°C/perc felfűtési sebesség mellett, (D), (E), (F) ugyanezen anyagok pirogramja 5°C/perc felfűtési sebesség mellett



(45,5%) estében, tehát ez is alátámasztja, hogy mindkét mintacsoport a diagenezis állapotának megfelelő anyagot tartalmaz. A labilis és az ellenálló biológiai komponensek aránya (R értékek a 5. táblázatban) rendkívüli mértékben különbözik a talamintából nyert ROM és a tanulmányozott kerogén szerves anyagában. Ez az észrevétel összhangban van a szerves anyag érettségét jellemző  $T_{max}$  értékekkel (4. táblázat), amelyek szintén szépen tükrözik a két anyag érettségi állapotát, azaz, hogy az ROM a diagenezis korai, a kerogén pedig a kései szakaszában van.

A kerogénhez képest az ROM-ben kétszer nagyobb a geo-makromolekula frakció (F3+F4) aránya, ami a Rock-Eval pirogram matematikai bontásából is látszik (11. ábra). A pirogramok matematikai bontása során azt tapasztaltam, hogy amíg a vizsgált ROM mintában a 458°C és 515°C közötti csúcsok dominálnak, addig a kerogénben a 460°C  $T_{max}$  érték alatti csúcsok a jellemzőek (12. ábra).

Habár a felfűtés sebessége nem befolyásolja lényegében az S2 értékeket (4. táblázat), jelentős hatással bír az ROM S2 csúcsának matematikai bontásával számolt szerves alkotók arányaira (5. táblázat). A lassú, majd a gyors pirolízis alatt meghatározott csúcsokra jellemző a kerogénnél a bio-makromolekulák kifejezetten kis aránya (gyakorlatilag elhanyagolható) és mindkét vizsgált szerves anyagnál a nagyon ellenálló (F4) összetevők geo-makromolekulákon belüli (F3+F4) kisebb aránya. A rezisztens és a labilis bio-makromolekulák arányában az ROM-ben (57,99% és 57,29%) nem figyelhető meg változás a felfűtési sebesség változtatására, amennyiben nincsenek jelen ásványi alkotók és a kerogén esetében is csak minimális a változás (5,05% és 4,28%). Az ásványi anyagok jelenléte az ROM esetében módosítja a szerves összetevők arányait, de eredményeim szerint az ásványi mátrix hatása a lassú pirolízisnél kevésbé jelentős.

# IV. 3. Szerves anyag "fingerprint"

A talaj szerves anyaga nem homogén, hanem különböző kémiai és fizikai tulajdonságú szerves komponensek keveréke. Összetétele és alkotóinak bomlási aránya széles skálán mozog. Egyidejűleg megtalálhatóak benne a friss biológiai anyagok (cukrok, fehérjék), a mikrobiológiai tevékenység hatására képződött új anyagok (fulvinsavak, huminsavak) és az ellenálló, hosszútartózkodási idejű makromolekulás szerves anyagok (kerogén, black carbon). A biopolimerek humifikációját és a felsorolt szerves anyag típusok arányait azok a környezeti paraméterek határozzák meg,

(forrásnövényzet, relief, klimatikus viszonyok), amelyek a talajtípust is. Következésképpen a jellemző szerves anyagok aránya összhangban lehet a különböző talajtípusok genetikai szintjeivel, és ezen felül rendelkezik egy tipikus, rá jellemző szerves anyag mintázattal. Ezt a mintázatot próbáltam előállítani és négy erdőtalaj, valamint három láptalaj mintán tesztelni.

Akkor fogadtam el, hogy a minta az adott talajtípusba tartozik, ha a pirogramja 90%-ban egyezett a talajtípus Monte Carlo szimuláció segítségével előállított burkológörbéjével. A relatív intenzitás alkalmazásával - pirogramok intenzitás tengelyén a görbék  $T_{max}$  értékéhez tartozó legnagyobb intenzitást vettem 100 egységnek -, az eltérő szerves anyag tartalom ellenére a pirogramok alakját könnyen össze tudtam hasonlítani. Az erdőtalajoknál a szelvény A-szintjéből, a láptalajoknál a felső 40 cm-ből származó mintákat vizsgátam.

Az erdei talajoknál a P1 minta pirogramjából állítottam elő a szerves anyag mintázatot képviselő sávot. A P2 és E jelű minták kiválóan 93% és 90%-ban egyeznek ezzel a mintázattal. A G jelű minta 82%-os egyezést mutat, ezért kizártam a P1-P2-E csoportból. A láptalaj mintáknál az B jelű minta pirogramjából készült a szerves anyag "ujjlenyomat". Sem az M1 (74%) sem a C (85%) minta nem érte el a 90%-os egyezést.

A görbék minden esetben leginkább a részlegesen bomlott biopolimereket jellemző (340-380°C) hőmérséklet tartományban futottak a burkológörbék alkotta sávon kívül, hiába ezen a szakaszon a legszélesebb, azaz a megengedett szórás itt a legnagyobb. A sávok kezdeti szakaszán, ahol a biopolimerek jellemző hőmérséklet intervalluma van (280-340 °C), a láptalajok pirogramjai jelentősen eltértek a sávtól. A végső szakaszon, az érett geopolimereket jellemző hőmérséklet intervallumon (> 380 °C), ahol keskeny a sáv, kicsi a megengedett szórás, mind a láptalajok esetében mind az erdőtalajoknál a görbék a sávon belül futottak.

### <u>IV. 4. Láptalaj szerves geokémiai jellemzése</u>

A nagy mennyiségű szenet tartalmazó szárazföldi ökoszisztémák fontos szerepet játszanak a globális szén-ciklusban és a Föld felszín hőmérséklet szabályozásában. A talajhasználat (erdő, gyep, mezőgazdasági művelés alá vont terület) és a forrásnövényzet típusának ( $C_3$  vagy  $C_4$  növények) szerepét, hatásait a szerves anyag felhalmozódására és bomlására már számos szerző leírta (pl. Kögel-Knabner et al., 1992; Wiesenberg et al., 2004; Rumpel et al., 2005). A szerves geokémiai tanulmányok



a kémiai szerkezetet és az oldhatatlan humin forrását vizsgálják, különös tekintettel a nagyon ellenálló, termikusan rezisztens, nem hidrolizálható, makromolekulás szerves anyagra (pl. Poirier et al., 2000, 2002, 2003; Quénéa et al., 2005). Manapság számos tanulmány foglalkozik a black carbon (BC) mennyiségének és molekuláris felépítésének jelentőségével a többféle környezeti folyamatban betöltött szerepe miatt, és mert potenciálisan hozzájárul a talaj stabil szerves anyag frakciójához (pl. Song et al., 2002; Simpson and Hatcher, 2004). Kiemelt figyelmet érdemel még a talajok lipid tartalma, amely a forrásanyagra jellemző biomarkereket és a szerves anyag diagenetikus módosulatait tartalmazza (pl. Van Bergen et al., 1997; Quenea et al., 2004).

A lápterületek talajainak szerves geokémiája eddig kevesebb figyelmet kapott, noha környezeti szempontból ez az ökoszisztéma roppant fontos. Az édesvízi lápok fontos szerepet játszanak a szennyező anyagok felhalmozásában, megőrzésében. Ezek a nagy szénkészletet raktározó területek a szárazföld felszínének jelentős területeit borítják, különösen az északi féltekén (Turunen et al., 2002). A tőzeglápok szerepe különösen jelentős a szén-raktározásban, mert nagyon fontosak a légkör szén-dioxid koncentrációjának pufferelésében és az atmoszférába jutó metán legnagyobb forrásai a Karbon óta. Az északi féltekén a boreális és szubarktikus éghajlatú tőzegláp területeket kb. 350 millió hektárra becsülik (Lappalainen, 1966) és nagyjából ugyanannyi szént tartalmaznak, mint az atmoszféra (Clymo, 1996; Garnett, 2000). A kutatások többsége a lápok szén-ciklusban és a klíma változás szabályozásában betöltött szerepére fókuszált (pl.Gorham, 1991). Viszonylag kevés kísérletet tettek a láptalajok szerves geokémiai jellemzésére (Hornibrook et al., 2000; Cocozza et al., 2003), vagy minden szerves frakcióból csak néhány kémiai szerkezetre jellemző geokémiai adatot közöltek (Guignard et al, 2005). A tanulmányok többsége tőzegen végzett vizsgálatokról szól, tehát a lápok felszíni szintjében található nagyon heterogén éretlen szerves anyagról még kevesebb ismerettel rendelkezünk. Ezért a Csicsós-láp felszíni szintjében előforduló különböző szerves anyag frakciók izolálását és elemzését tűztem ki célul, különös tekintettel a nem hidrolizáló, makromolekulás szerves anyagra (ROM) és a black carbonra (BC). Megvizsgáltam az ROM mennyiségét, kémiai összetételét, a BC előfordulását, mennyiségét és lehetséges eredetét, ezenkívül a lipid frakció normál alkán összetételéből következtettem a biológiai forrásanyag típusára és becsültem a különböző növény fajták hozzájárulását a forrás biomasszához. A Rock-Eval pirogramjaik

matematikai bontásával megállapítottam a friss növényi anyag aránya (biopolimerek), humin anyagok és az ellenálló szerves anyag arányát.

# IV. 4. 1. Kezeletlen minta

A 2 mm-es szitán átvitt eredeti minta teljes szerves szén tartalma (TOC) Oil Show Analyserrel (OSA) mérve 17,1% (600°C), Rock-Eval 6-tal (RE6) mérve pedig 20,6% (850°C). A kettő közti különbség azt sugallja, hogy a tanulmányozott láptalaj minta kb. 17% termikus degradációnak nagyon ellenálló szerves anyagot tartalmaz. A biológiai forrásanyag természetét az izotóp arányok ( $\delta^{13}$ C,  $\delta^{15}$ N) és a C/N atomarány segítségével állapítottam meg (6. táblázat). Habár a különböző (analitikai, környezeti) faktorok bonyolítják az izotóp arányok és a N/C atomarányok - mint forrás indikátorok – értelmezését, a kapott információk kölcsönösen alátámasztják egymást. A forrás

6. táblázat A kezeletlen minta és az ROM frakció Rock-Eval adatai, elemi összetétele és stabil izotóp
arányai

Paraméterek	Kezeletlen minta	ROM
Rock-Eval alap adatok		
TOC <sub>850</sub> (%)	20,6	64,3
TOC <sub>600</sub> (%)	17,1	56,7
TOC <sub>inert</sub> (relatív %)	82	92
$T_{max} (^{o}C)$	424	426
HI (mgHC/gTOC)	179	103
OI(mgCO <sub>2</sub> /gTOC)	224	125
Rock-Eval pirogram integrál		
S2I <sub>350</sub> (%)	24	9
S2I <sub>360</sub> (%)	28	11
S2I <sub>370</sub> (%)	32	14
S2I <sub>380</sub> (%)	36	16
S2I <sub>390</sub> (%)	41	19
S2I <sub>400</sub> (%)	47	23
S2I <sub>470</sub> (%)	88	56
	·	
Elemi összetétel		
H/C	n.c.	0,87
O/C	n.c.	0,23
N/C (C/N)	0,07 (14)	0,04 (25)
Stabil izotóp arányok		
$\delta^{13}C(\%)$	-27,0	-27,2
$\delta^{15}N$ (%)	+2,5	+2,3

n.c. : az ásványi mátrix hatás miatt nem számolt

S2I<sub>350</sub> : a pirogramok integrált aránya (14. ábra)

biomasszában a C<sub>3</sub> növények dominanciáját bizonyítja a  $\delta^{13}$ C érték (-27,0 %<sub>o</sub>) és a relatív nagy C/N arány (14). A nitrogén izotóp arány is ( $\delta^{15}$ N: 2,5 %<sub>o</sub>) a C<sub>3</sub> növények szerves anyagára utal.

A Rock-Eval adatok alapján (6. táblázat) főként a magasabb rendű edényes növényekből származó III típusú szerves anyag jelenléte mutatható ki. Az éretlen III típusú szerves anyag jellemzői a  $T_{max}$  (426°C), HI (179mg<sub>HC</sub>/g<sub>TOC</sub>) és OI (224 mg<sub>CO2</sub>/g<sub>TOC</sub>) értékek (OSA) és az inert komponenesek (nem termelnek a pirolízis alatt szénhidrogéneket) nagy aránya (TOC 83%-a).



**13. ábra** A kezeletlen láptalaj (a), az ROM (b) és a BC (c) frakciók FTIR spektruma

A tanulmányozott eredeti minta FTIR spektrumát (13/a. ábra) a 1035 cm<sup>-1</sup> középpontú széles csúcs uralja, amely leginkább a talaj ásványok Si-O-Si csoportjaira jellemző. A 3376 cm<sup>-1</sup> középpontú széles csúcs (OH csoportok) a minta víz tartalmának, valamint az agyagásványok hidroxil csoportjainak tulajdonítható.

A minta pirogramjainak matematikai bontásából látszik (14/a.

ábra), hogy a kiindulási mintára jellemző roppant heterogén szerves anyag összetétele hogyan egyszerűsödik a szerves komponensek kémiai elválasztásának előrehaladtával (24/b-d. ábra). A különböző termikus stabilitású szerves komponenesek széles skáláját a következőképpen tudjuk T<sub>max</sub> értékeik alapján besorolni: A 280-340°C közötti T<sub>max</sub>-xal rendelkező csúcsok a fő szárazföldi biopolimerek (lignin, poliszacharidok) termikus krakkolódásának felelnek meg. Mint azt már a IV. 1. fejezetben leírtam a humin anyagok és a részlegesen bomlott bioplimerek jelenléte a 380-430 °C és a 340-380 °C közé eső T<sub>max</sub> csúcsokkal mutatható ki (Disnar et al., 2003). A 14. ábrán is látható, hogy a fő szárazföldi bioplomerek krakkolódása virtuálisan befejeződik 350°C-ig, a humin anyagoké pedig nem indul el ezen a hőmérsékleten. A T<sub>max</sub> 293°C és a 331°C csúcsok integrált aránya 350°C-ig 99,3% és 88,4% (7. táblázat). Ezzel szemben a humin anyagok jellemző csúcsainak integrált aránya elhanyagolható, kevesebb, mint 0,2% 350°C-ig (7. táblázat). Az átfedések - amik a friss biomolekulák és a részlegesen bomlott biopolimerek maradványainak csúcsai között megfigyelhetők -, majdnem



kiegyenlítik egymást. Ez is arra enged következtetni, hogy a leginkább megbízható információt a friss növényi anyag arányáról a pirogram 350°C-ig tartó integrálása ad (S2I350 az 6. táblázatban).

T <sub>max</sub> (°C)	350 °C	360 °C	370 °C	380 °C	390 °C	400 °C	470 °C
			Kezeletle	en minta			
293	99,3	99,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
331	88,4	96,5	99,3	99,9	100,0	100,0	100,0
359	26,6	53,6	78,9	93,5	98,7	99,8	100,0
383	0,2	02,4	13,4	40,5	73,6	93,3	100,0
403	0,0	0,0	0,0	0,8	9,1	40,3	100,0
417	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	100,0
431	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	100,0
444	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	96,4
446	0,1	0,3	0,7	1,7	3,6	7,0	78,3
480	1,8	2,7	3,9	5,5	7,5	10,1	44,9
>600	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
		]	Lipid-men	tes minta			
295	98,8	99,6	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0
342	67,7	84,5	94,2	98,3	99,6	99,9	100,0
374	5,1	17,1	39,8	66,7	86,9	96,5	100,0
401	0,0	0,1	1,0	6,0	21,5	49,2	100,0
427	0,0	0,0	0,0	0,1	0,6	3,5	99,9
434	0,2	0,5	1,4	3,2	6,6	12,2	89,4
480	3,5	4,8	6,4	8,4	10,9	13,8	46,7
>600	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	n	Humin-	és fulvins	av-mentes	s minta		n
309	95,7	98,4	99,5	99,9	100,0	100,0	100,0
352	46,5	66,0	81,9	92,1	97,2	99,2	100,0
389	1,1	4,5	13,5	30,3	52,9	74,6	100,0
427	0,0	0,0	0,2	1,0	3,3	9,1	98,5
441	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	99,9
449	1,5	2,5	4,1	6,5	9,8	14,2	68,6
590	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
		Cukor	·- és fehérj	e-mentes	minta		
314	82,9	88,7	93,0	95,9	97,7	98,8	100,0
390	12,1	19,1	28,1	38,7	50,3	61,8	99,1
428	0,0	0,1	0,3	1,1	3,6	9,3	97,8
486	0,0	0,0	0,1	0,2	0,4	0,9	33,1
>600	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1
			RO	M	05 1	01 -	00.0
342	57,7	66,7	74,9	81,8	87,4	91,7	99,9
425	1,2	2,5	4,9	8,8	14,6	22,7	91,5
435	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	99,9
505	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,7
>600	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	2,5

7. táblázat A különböző T<sub>max</sub> értékű csúcs sorozatok S2 integrált aránya 350, 360, 370, 380, 390, 400 és $470^{\rm o}{\rm C}$ esetén

A humin anyagok és a termikusan rezisztens szerves anyagok aránya a pirogram 380°C feletti részének integrálásával becsülhető. Azonban ennek a becslésnek a

bizonytalansága a  $T_{max}$  383°C csúcs következtében (14/a. ábra, 7. táblázat) némileg nagyobb, mert ez a csúcs (közel 380°C)  $T_{max}$  értéke alapján egyaránt képviselheti a humin anyagokat és a részlegesen bomlott bioplimereket. A 435°C-nál magasabb  $T_{max}$ 



14. ábra A láptalaj minta kémiai elválasztásának egyes lépései után készült Rock-Eval pirogramok matematikai bontása (kezeletlen (a), a lipid-mentes (b), a fulvin- és huminsav-mentes (c), a cukor- és fehérje-mentes (d), ROM (e))

értékű csúcsok a termikus bomlásnak nagyon ellenálló szerves anyagot mutatják. A fent részletezett átlapolódások figyelembevételével a pirogramok inetegrálása (S2I<sub>350</sub> és S2I<sub>380</sub> értékek az 6. táblázatban) a következő eredményeket hozta: a szerves anyag maximum 24%-a termikusan labilis makromolekula (főként friss növények) és minimum 64%-a humin anyag és black carbon. A részlegesen bomlott biopolimerek részaránya kb. 12%.

# IV. 4. 2. Lipid frakció

A minta lipid tartalma 7,8g/kg<sub>talaj</sub>, szénre normalizált értéke 45,6 mg/g. A különböző frakciók relatív mennyisége az extraktumban: nemaromás szénhidrogének 1,2%, aromás szénhidrogének 2,6%, NSO: 96,2%. A nem-aromás szénhidrogén frakció főként normál-alkánokból (n-alkánok) áll (n-C<sub>16</sub>-nC<sub>-37</sub>) és az izoprenoid alkánoknak (prisztán: 0,14 rel% és fitán: 0,24 rel%) aránya nagyon kicsi (8. táblázat). Az edényes növények biológiai beáramlására jellemző a n-alkánoknál a könnyű és nehéz elemek kis aránya (nC<sub>22</sub>/nC<sub>23+</sub>: 0,04), a hosszú láncú, páratlan szénatom számú (n-C<sub>23</sub> - n-C<sub>33</sub>) molekulák túlsúlya (CPI: 4,21) (Tissot and Welte, 1984).

n-alkán	relatív %	n-alkán	relatív %
C <sub>16</sub>	0,15	C <sub>27</sub>	19,85
C <sub>17</sub>	0,13	C <sub>28</sub>	5,31
C <sub>18</sub>	0,30	C <sub>29</sub>	17,01
C <sub>19</sub>	0,42	C <sub>30</sub>	2,80
C <sub>20</sub>	0,74	C <sub>31</sub>	13,22
C <sub>21</sub>	1,05	C <sub>32</sub>	2,48
C <sub>22</sub>	1,40	C <sub>33</sub>	7,78
C <sub>23</sub>	5,57	C <sub>34</sub>	0,59
C <sub>24</sub>	2,95	C <sub>35</sub>	1,34
C <sub>25</sub>	12,53	C <sub>36</sub>	0,37
C <sub>26</sub>	3,20	C <sub>37</sub>	0,41
	Inde	exek	
CPI		4,21	
$n-C_{22}-/n-C_{23}^{+}$		0,04	
Paq*		0,37	

8. táblázat A n-alkánok relatív koncentrációja és néhány index a lipidek nem aromás frakciójából készült gáz-kromatográfiás mérések alapján

\*Paq (Ficken et al, 2000) =  $(C_{23}+C_{25})/(C_{23}+C_{25}+C_{29}+C_{31})$ 

A nem-aromás frakció gáz kromatogramja a forrásnövények keverékét jelzi. A három növény típus (szárazföldi növények az emergent makrofiták és a nem emergent makrofiták) között a n-alkánok eloszlásában van a leglényegesebb különbség (Ficken et al., 2000). A tanulmányozott mintán megfigyelhető a n-alkánok bimodális eloszlása (3.

táblázat), amit a hosszú láncú homológok ( $C_{27} - C_{33}$ ) nagyobb relatív aránya és a közepes lánc hosszúságú homológok kisebb relatív aránya ( $C_{23} - C_{25}$ ) jellemez. A minta forrás biomasszájában a nem-emergent makrofiták, az emergent makrofiták és/vagy szárazföldi növények egyaránt jelen vannak. A mintára jellemző a  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{31}$  és  $C_{33}$  n-alkánok nagy aránya. Ficken és munkatársai (2000) ajánlottak egy mutatót (Paq), amely a három növény típus közül a legjellemzőbb forrásanyag meghatározására alkalmas. Ez az index a hosszú láncú homológok relatív arányát fejezi ki.

### $Paq = (C_{23} + C_{25})/(C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$

Ha Paq értéke < 0,1, akkor a szárazföldi növények, ha 0,1-0,4 emergent makrofiták és 0,4-1,0-ig submerged makrofiták a legjellemzőbb forrás anyag. A lápi mintában Paq: 0,37, ennek alapján a jellemző forrásanyag az emergent makrofita lenne.

### IV. 4. 3. Refractory organic matter (ROM) frakció

A 100 g szitált kiindulási mintából 9,2 g alacsony hamutartalmú (1,5%) ROM-t kaptam. A hamumentes ROM TOC tartalma 56,7%, tehát a kiindulási mintára vonatkoztatva a kezdeti szerves széntartalom lényeges része (kb. 30%) ROM formában fordul elő. A TOC-on belül az inert szerves szén (nem termel szénhidrogént) túlsúlya jellemző, az ROM esetében ez 92%, a kiindulási mintánál pedig 82%. A reaktív szén kis mennyiségére a HI-ből (103 mg<sub>HC</sub>/g<sub>TOC</sub>) és az izolált frakció H/C atomarányából (0,87) következtettem (6. táblázat). Az 6. táblázat adataiból jól látható, hogy a minta csak kis mennyiségű alifás vegyületet tartalmaz. Az ROM C/N atom aránya (25) közel kétszer nagyobb, mint a szitált eredeti mintáé (14).

Az ROM FTIR spektrumán (13/b. ábra) számos oxigén tartalmú funkciós csoport jele megtalálható. A 3000-3600 cm<sup>-1</sup> csúcs 3400 cm<sup>-1</sup> középponttal a OH csoportoknak tulajdonítható, az 1718 cm<sup>-1</sup> csúcs a C=O karbonil funkciós csoportok (aldehidek, ketonok, karboxil csoportok) adszorpciós sávja. Az 1230-1265 cm<sup>-1</sup> sorozat általában az éter és/vagy karboxil csoport C-O kötésének, a 1610-1620 cm<sup>-1</sup> széles adszorpciós sáv (C=C) pedig az aromás struktúráknak felel meg. A keskeny csúcsok 2920 és 2851 cm<sup>-1</sup>-nél az alkil csoportokhoz tartoznak (szimmetrikus és aszimmetrikus C-H kötések CH<sub>2</sub> és CH<sub>3</sub> csoportokban).

A lépésenkénti izolációs folyamat során a különböző szerves anyag frakciók (lipidek, fulvin- és huminsavak, cukrok és fehérjék) egymás utáni eltávolítása következtében folyamatosan csökken a szerves anyag heterogenitása, ami jól nyomon



követhető a Rock-Eval pirogramok matematikai bontásával. A csúcsok  $T_{max}$  értékei alapján az eredeti mintával ellentétben az ROM-ben már nem található friss növényi anyag, azonban az első széles csúcs ( $T_{max}$  342°C) nagyon közel van a friss növényi anyagok és a részlegesen bomlott biopolimerek intervallumát elválasztó 340°C-os határhoz. Az átlapolódásokat figyelembe véve a kiindulási talajminta szerves anyagának 36%-át, az ROM-nek pedig 16%-át teszik ki a növényi biomakromolekulák és különböző fokú bomlástermékeik.

# IV. 4. 4. Black carbon (BC) frakció

4,9 g (hamutartalommal korrigálva) BC frakciót tudtam elérni az ROM oxidációja után 100 g 2 mm-es szitán átvitt kiindulási talajmintára vonatkoztatva. Az oxidációs maradék széntartalma a kezdeti szén 14%-át reprezentálja. Az ROM frakció pirogramjának integrálásával számolt (470°C felett) pirolízis termékek nagy aránya (44%) a BC frakció krakkolódásából származik (14/e. ábra). A BC frakció aránya az oxidációs maradékban izolációval meghatározva 49%, számolással 44%. Az oxidációs maradékban az alifás összetevők jelenlétét a minta nagy részét képviselő aromás struktúrák mellett az elem- és spektroszkópiai analízisek is bizonyították. A H/C atom arány (0,77) és a kis FTIR abszorpció 2850-2920 cm<sup>-1</sup>–nél (13/c. ábra) az alifások kis mennyiségű jelenlétét mutatja.



**15. ábra** A BC frakció HRTEM képe a.) szorosan elhelyezkedő koncentrikus mikrostruktúrák (b.) amorf módosulat random elhelyezkedő poliaromás struktúrákkal

A HRTEM megfigyelések igazolták, hogy a mintában mindkét BC típus előfordul, de a kevésbé rendezett amorf típus van túlsúlyban (15/b. ábra) a rendezett hagymahéj szerkezetű típushoz képest (15/a. ábra). Az extrém ellenálló grafitos BC komponens mennyiségi meghatározásához további vizsgálatok kellenének. Az eredmények alapján (az ROM frakció nem túl alacsony H/C és O/C arányai, a kevésbé rendezett BC típus túlsúlya) azonban úgy tűnik, hogy a BC grafit tartalma csekély.

### IV. 5. Paleotalaj monolit vizsgálat

A Rock-Eval pirolízisen alapuló részletes szerves anyag vizsgálatokkal a Szegedi Tudományegyetem Földtani és Őslénytani Tanszékén folyó negyedidőszaki őskörnyezeti vizsgálatokba kapcsolódtam be. Az autópálya építkezések kapcsán feltárt régészeti lelőhelyről származó paleotalaj monolit szervesgeokémiai feldolgozását végeztem el. Azokra a kérdésekre próbáltam választ keresni, hogy a Rock-Eval pirolízisen alapuló szerves anyag vizsgálatok alkalmasak-e a talajtani és üledékföldtani módszerekkel megállapítható eseményeken kívül további epizódok elkülönítésére a genetikai szinteken belül, illetve szolgáltatnak-e többlet információt a paleotalaj vizsgálatoknál eddig használt rutin eljárásokhoz képest.



16. ábra A minták "tömb"-jellemzéséből kapott jellegzetes Rock-Eval paraméterek a.) TOC, b.) CH<sub>pot</sub>, c.) HI, d.) T<sub>max</sub> változása a mélység függvényében

# IV. 5. 1. Rock-Eval pirolízis eredmények és "vizuális elemzés"

A Rock-Eval pirolízis gyors és hatékony módszer a szerves anyag mennyiségének becslésére üledékes kőzetekben, recens üledékekben és talajokban. A pirolízissel meghatározott paraméterek (9. táblázat) önmagunkban a teljes szerves anyag mennyiségéről adnak információt anélkül, hogy a különböző komponenseket

Minta	Mélység	<b>S1</b>	S2	CH <sub>pot</sub>	PI	T <sub>max</sub>	ТОС	HI
száma	(cm)	mg/g	mg/g	mg/g	-	°C	m/m%	mg/g
1.	10	0,10	0,34	0,44	0,23	417	1,09	31
2.	12	0,11	0,44	0,55	0,20	406	1,25	35
3.	14	0,06	0,35	0,41	0,15	428	1,18	29
4.	16	0,12	0,43	0,55	0,22	419	1,22	35
5.	20	0,13	0,50	0,63	0,21	435	1,15	43
6.	22	0,15	0,45	0,60	0,25	432	1,16	38
7.	24	0,08	0,37	0,45	0,18	409	1,09	33
8.	26	0,08	0,3	0,38	0,21	415	1,02	29
<i>9</i> .	28	0,10	0,33	0,43	0,23	397	1,01	32
10.	30	0,08	0,26	0,34	0,24	385	0,92	28
11.	32	0,05	0,19	0,24	0,21	357	0,88	21
12.	34	0,04	0,16	0,20	0,20	377	0,84	19
<i>13</i> .	36	0,05	0,18	0,23	0,22	390	0,81	22
14.	38	0,05	0,14	0,19	0,26	365	0,79	17
15.	40	0,05	0,18	0,23	0,22	369	0,84	21
<i>16</i> .	42	0,04	0,16	0,20	0,20	360	0,80	20
17.	44	0,03	0,12	0,15	0,20	362	0,74	16
18.	46	0,05	0,17	0,22	0,23	388	0,61	27
<i>19</i> .	48	0,04	0,13	0,17	0,24	369	0,66	19
20.	50	0,03	0,13	0,16	0,19	384	0,56	23
21.	52	0,06	0,15	0,21	0,29	372	0,58	25
22.	54	0,04	0,15	0,19	0,21	370	0,59	25
23.	56	0,06	0,17	0,23	0,26	366	0,59	28
<i>24</i> .	58	0,05	0,18	0,23	0,22	395	0,55	32
25.	60	0,05	0,17	0,22	0,23	375	0,47	36
<i>26</i> .	62	0,06	0,17	0,23	0,26	352	0,48	35
27.	64	0,05	0,16	0,21	0,24	371	0,59	27
28.	66	0,06	0,22	0,28	0,21	373	0,55	40
<i>29</i> .	68	0,05	0,15	0,20	0,25	366	0,54	27
30.	70	0,05	0,13	0,18	0,28	360	0,45	28
<i>31</i> .	72	0,06	0,18	0,24	0,25	371	0,47	38
32.	74	0,04	0,12	0,16	0,25	392	0,44	27
<i>33</i> .	76	0,04	0,12	0,16	0,25	382	0,36	33
<i>34</i> .	78	0,07	0,21	0,28	0,25	355	0,33	63
35.	80	0,05	0,15	0,20	0,25	365	0,27	55
36.	82	0,03	0,13	0,16	0,19	419	0,25	52
37.	84	0,05	0,15	0,20	0,25	363	0,22	68
38.	86	0,04	0,14	0,18	0,22	386	0,25	56

### 9. táblázat A minták Rock-Eval pirolízis adatai

elkülöníthetnénk a szerves keverékben. Ezeket a Rock-Eval "bulk" adatokat a mélység függvényében ábrázolva, a "térbe visszahelyezve" a 16. ábrán látható mintázatokat kapjuk. A teljes szerves szén (TOC) mennyiségben – a mélység növekedésével - a talajprofilokra általában jellemző folyamatos csökkenést láthatjuk (16/a. ábra). A szénhidrogén potenciál és az S2 esetében a felsőbb, míg a hidrogén indexnél az alsóbb rétegekben ez a kép már differenciáltabb. 35cm-nél és 63cm-nél látható változás a görbék lefutásában. (16/b-c. ábra). A T<sub>max</sub> hőmérséklet értékeket ábrázolva a mélység függvényében egy kevésbé átlátható, meglehetősen "zajos" görbét kapunk (16/d. ábra).



**17. ábra** A Rock-Eval pirogramok integrálgörbéi mélység szerint sorba rendezve

Matematikai bontásra alkalmas pirogramok előállításához a Rock-Eval pirolízis módosított formáját használtam (180°C kezdő hőmérsékletet, 25°C/perc felfűtési sebesség).

A különböző termikus stabilitású szerves anyagok vállakként jelentek meg a görbéken. A készülék által kirajzolt integrálgörbéket vizsgálva azt tapasztaltam, hogy periodikusan megismétlődik egy mintázat. A görbéket ezután mélység szerint sorba rendezve három egymáshoz nagyon hasonló és egy negyedik egészen más mintázatot mutató csoportot tudtam elkülöníteni (17. ábra). A görbék lefutásából látható, hogy a kiindulási szerves anyag mennyisége fokozatosan csökken. A 250°C-hoz tartozó csúcs teljesen eltűnik és a 440°C-hoz és a 490°C-hoz tartozó csúcsok sem jelennek már meg olyan markánsan, mint a rétegekben, beleolvadnak az felsőbb **S**2 görbébe, matematikai bontással válnak csak újra láthatóvá. A szelvény érdekessége, hogy ez a mintázat még kétszer visszatér. A szerves anyag mennyisége mindkét esetben megugrik, de természetesen már nem éri el a kiindulási


értéket. A görbe alatti terültek, azaz a szerves anyag mennyisége fokozatosan csökken. A görbék lefutásában is egyszerűsödés mutatkozik, de a jellegzetes vállak ugyanazoknál a hőmérsékleteknél újra meg újra megjelennek. A negyedik csoportban a görbék lefutása teljesen megváltozik, egyetlen csúcs marad csak meg 360°C-nál. A biomakromolekulák mennyisége láthatóan lecsökken, a geo-makromolekuláké ezzel párhuzamosan megnő.

Ahhoz, hogy ezeket a "vizuális elemzéssel" kapott eredményeket számszerűsíteni tudjuk, meg kellett határoznunk a kémiailag és kinetikailag heterogén szerves anyagban a különböző termikus stabilitású komponensek részarányát.

### IV. 5. 2. A pirogramok matematikai bontásával kapott eredmények

A pirogramok matematikai bontásával határoztam meg a biopolimerek és a geopolimerek mennyiségét. A görbéket a korábbi munkákkal összhangban négy elemi Gauss jel kombinációjaként állítottam elő. A korreláció kiváló az eredeti és az illesztett pirogramok között, r<sup>2</sup> értékük 0,98-0,99 között mozog.

	A négy elemi Gauss komponens T <sub>max</sub> értékei (°C)					
	F1	F2	F3	F4		
Minimum	240	347	442	486		
Maximum	261	373	465	514		
Átlag	250,5	360	453,5	500		

10. táblázat A Gauss komponensek  $T_{max}$  adatainak szélsőértékei és átlagaik

Kiszámoltam a két bio-makromolekula-osztály relatív evolúcióját leíró F1/F2 arányt és az éretlen szerves anyag degradációját leíró  $\log[(F1+F2)/F3]$  indexet is (10. táblázat). Az illesztett elemi Gaussok  $T_{max}$  értékei a 10. táblázatban látható szélső értékek között mozogtak. Az átlagok szinte tökéletesen megegyeznek az 17. ábrán látható integrálgörbék maximumpontjainak helyével. Ezek alapján a következő hőmérséklet intervallumokat állapítottam meg: 240-260°C labilis bio-makromolekulák, 340-380°C stabil bio-makromolekulák, 440-470°C értelen geo-makromolekulák és 470°C< termikusan rezisztens geo-makromolekulák. A biomakromolekulák (F1 és F2 összege) hozzájárulása a minták 59 százalékánál meghaladja az 50%-ot annak ellenére, hogy 58 százalékuknál F1 értéke 0%, vagy 1% alatti érték. Az F1, F2 és F3 összege 64-93% közötti részét reprezentálja a kezdeti S2 csúcsnak. Recens talajoknál az összeadott

Minta	mélység	F1	F2	F3	F4	R	Ι
száma	cm	%	%	%	%		
1.	10	1,52	44,48	37,21	16,78	0,034	0,092
4.	14	4,06	35,58	44,55	15,81	0,114	-0,051
7.	24	3,37	34,27	48,24	14,12	0,098	-0,108
8.	26	4,89	42,51	36,64	15,96	0,115	0,112
11.	32	0,00	47,99	37,06	14,95	0,000	0,112
12.	34	0,00	59,44	28,21	12,35	0,000	0,324
13.	36	0,00	51,79	32,75	15,46	0,000	0,199
14.	38	0,00	48,61	33,78	17,61	0,000	0,158
15.	40	3,32	49,69	28,83	18,16	0,067	0,265
17.	44	0,45	54,16	14,40	30,98	0,008	0,579
18.	46	0,75	52,28	24,21	22,77	0,014	0,341
19.	48	8,72	37,20	39,27	14,81	0,234	0,068
20.	50	0,27	53,40	33,87	12,46	0,005	0,200
22.	54	0,38	47,13	28,88	23,61	0,008	0,216
24.	58	1,20	44,67	18,26	35,88	0,027	0,400
26.	62	0,00	61,54	30,57	7,89	0,000	0,304
29.	70	0,00	56,67	32,57	10,76	0,000	0,241
31.	72	0,69	55,86	24,08	19,38	0,012	0,371
33.	76	2,09	68,08	18,44	11,39	0,031	0,580
34.	78	0,00	57,07	32,90	10,03	0,000	0,239
35.	80	0,00	60,89	19,37	19,74	0,000	0,497
38.	86	6.47	51.02	35.99	6.51	0.127	0.203

**11. táblázat** Az S2 görbék matematikai bontásával meghatározott négy főbb szerves anyag osztály részarányai, és származtatott indexeik R=F1/F2, I=log[(F1+F2)/F3]

F1 és F2 értékek fokozatosan csökkennek az avartól a humuszos szint aljáig, miközben az F3 növekszik. Ez a trend folytatódik a szerves-ásványi szintben is, de itt már F4 növekedésével is számolni kell (Sebag et al., 2005). Az általam vizsgált paleotalaj esetében azonban F1 és F2 összegét a mélység függvényében ábrázolva úgy tűnik, hogy a biopolimerek mennyisége a mélységgel nő. Ezt az ellentmondást akkor tudjuk feloldani, ha a számolásnál a kiindulási S2 görbék területét is figyelembe vesszük, tehát megvizsgáljuk, hogy milyen mennyiségű szerves anyag százalékos értékéről van szó (12. táblázat).

A komponenseket egymás függvényében ábrázolva három csoport különül el (18/a-d. ábra és 19/a-b. ábra). Az ábrákon látható ellipszisek nem konfidencia intervallumokat reprezentálnak, csak "útmutatóként" szolgálnak a csoportok elkülönítésére. A vizuális elemzés és a diagramok összevetésével azonnal feltűnik, hogy itt csak három ponthalmaz jelenik meg ellentétben az 17. ábrán látható négy csoporttal (13. táblázat). A negyedik csoporthoz tartozó görbék elemi jeleinek százalékos arányai

hol egyik, hol másik csoporthoz sorolnak attól függően, hogy éppen milyen szempont szerint történik a csoportosítás.

Minta	Mélység	S2F1	S2F2	S2F3	S2F4	NF1	NF2	NF3
száma	( <b>cm</b> )	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	%	%	%
1.	10	0,005	0,160	0,134	0,060	1,827	53,455	44,718
4.	14	0,015	0,135	0,169	0,060	4,822	42,262	52,916
7.	24	0,011	0,110	0,154	0,045	3,924	39,905	56,171
8.	26	0,016	0,140	0,121	0,053	5,819	50,583	43,598
11.	32	0,000	0,082	0,063	0,025	0,000	56,426	43,574
12.	34	0,000	0,101	0,048	0,021	0,000	67,815	32,185
13.	36	0,000	0,073	0,046	0,022	0,000	61,261	38,739
14.	38	0,000	0,058	0,041	0,021	0,000	59,000	41,000
15.	40	0,012	0,174	0,101	0,064	4,057	60,716	35,227
17.	44	0,001	0,087	0,023	0,050	0,652	78,481	20,867
18.	46	0,001	0,052	0,024	0,023	0,971	67,685	31,344
19.	48	0,027	0,115	0,122	0,046	10,236	43,667	46,097
20.	50	0,000	0,064	0,041	0,015	0,308	61,001	38,691
22.	54	0,000	0,052	0,032	0,026	0,497	61,697	37,806
24.	58	0,001	0,049	0,020	0,039	1,871	69,655	28,473
26.	62	0,000	0,062	0,031	0,008	0,000	66,811	33,189
29.	70	0,000	0,062	0,036	0,012	0,000	63,503	36,497
31.	72	0,001	0,089	0,039	0,031	0,856	69,279	29,865
33.	76	0,003	0,109	0,030	0,018	2,359	76,831	20,810
34.	78	0,000	0,057	0,033	0,010	0,000	63,432	36,568
35.	80	0,000	0,085	0,027	0,028	0,000	75,866	24,134
38.	86	0,024	0,189	0,133	0,024	6,921	54,579	38,500

**12. táblázat** A szerves anyag osztályok mennyisége a mintákban (S2 figyelembe vételével), valamint az első három osztályra normált részarányok

Itt is hasznos lehet, ha figyelembe vesszük az egyes elemek abszolútértékét, nemcsak a görbéken belül mutatott relatív hozzájárulásukat. A 18/a. ábrán F3-F2 függvényében kissé nehézkesen tudjuk meghatározni a pontcsoportokat, de ha S2-t figyelembe vesszük, akkor a csoportok jól definiálható halmazokba rendeződnek (18/b. ábra).

Az F1-F4 függvényében ez a korrekció nem hoz különösebb változást, mert a két szerves anyag típus között egyébként is nagy különbségek vannak; az értelen, labilis bio-makromolekulák és a termikusan rezisztens geo-makromolekulák jól elkülönülnek (18 b-c. ábra).

Az első három komponens (F1-F3) recens talajoknál az avar, a humusz és a szerves-ásványi rétegek elkülönítésére használható, mivel az ellenállóbb biomakromolekulák (F2) ugyanazon az értéken maradnak a növényi részekben gazdag rétegekben, majd élesen csökkennek a humuszos szintekben és ezzel párhuzamosan az éretlen geo- makromolekulák (F3) aránya egyenletesen növekszik a mélységgel, a

Függvénykapcsolat	Csoport	Minta száma
F2 vs. F3	1.	17.; 18.; 24.; 31.; 33.; 35.
	2.	12.; 13.; 14.; 15.; 20.; 22.; 26.; 30.; 34.
	3.	1.; 4.; 7.; 8.; 11.; 19.; 38.
F1 vs. F4	1.	11.; 12.; 13.; 14.; 26.; 30.; 34.; 35.
	2.	1.; 17.; 18.; 20.; 22.; 24.; 31.; 33.
	3.	4.; 7.; 8.; 15.; 19.; 38.
S2F2 vs. S2F3	1.	14.; 18.; 20.; 22.; 24.; 26.; 30.; 34.
	2.	11.; 12.; 13.; 17.; 31.; 33.; 35.
	3.	1.; 4.; 7.; 8.; 15.; 19.; 38.
S2F1 vs. S2F4	1.	11.; 12.; 13.; 14.; 26.; 30.; 34.; 35.
	2.	17.; 18.; 20.; 22.; 24.; 31.; 33.
	3.	1.; 4.; 7.; 8.; 15.; 19.; 38.
F1 vs. F2 vs. F3	1.	17.; 18.; 24.; 31.; 33.; 35.
	2.	12.; 13.; 14.; 15.; 20.; 22.; 26.; 30.; 34.
	3.	1.; 4.; 7.; 8.; 11.; 19.; 38.
F1+F2 vs. F3 vs. F4	1.	11.; 12.; 13.; 14.; 26.; 30.; 34.; 35.
	2.	17.; 18.; 20.; 22.; 24.; 31.; 33.
	3.	1.; 4.; 7.; 8.; 15.; 19.; 38.
I vs. R	1.	12.; 17.; 18.; 24.; 26.; 31.; 33.; 35.
	2.	11.; 13.; 14.; 20.; 22.; 30.; 34.
	3.	1.; 4.; 7.; 8.; 15.; 19.; 38.
I vs. F4	1.	17.; 18.; 24.; 31.; 33.; 35.
	2.	12.; 13.; 14.; 15.; 20.; 22.; 26.; 30.; 34.; 38.
	3.	1.; 4.; 7.; 8.; 15.; 11.; 19.
I vs. HI	1.	17.; 18.; 24.; 31.; 33.; 35.
	2.	12.; 13.; 14.; 15.; 20.; 22.; 26.; 30.; 34.
	3.	1.; 4.; 7.; 8.; 11.; 19.; 38.
I vs. T <sub>max</sub>	1.	12.; 17.; 18.; 24.; 26.; 31.; 33.; 35.
	2.	13.; 14.; 15.; 20.; 22.; 30.; 34.; 38.
	3.	1.; 4.; 7.; 8.; 11.; 19.

**13. táblázat** A pirogramok matematikai bontásával kapott relatív hozzájárulások alapján elkülönített pontcsoportok

pontok közelítenek a terner-diagram közepe felé. Esetünkben paleotalajról van szó, tehát frissen beáramló biológiai anyaggal nem kell számolnunk. A diagramon is kitűnően látszik, hogy a szerves anyag ásványosodási folyamatainak köszönhetően a pontok a terner F2 és F3 felöli oldalán helyezkednek el (19/a. ábra). Az F1 és F2 értékek összevonásával és az F4 érték bevezetésével a fő horizontok határozhatók meg (19/b. ábra). A szerves anyag összetételében történt változások a bio-makromolekulák (F1 és F2) átlagos hozzájárulásának csökkenésében mutatkoznak meg legjobban. Ha a szelvényben az első pirogramhoz tartozó – S2-vel korrigált - bio-makromolekulák összegét 100%-nak veszem, akkor ez az érték a szelvényben lefelé haladva 60 cm-nél

mindössze 4%-ra esik vissza. A nagy része ennek a csökkenésnek a kevésbé ellenálló bio-makromolekulákat (F1) érinti, és ezt kíséri a termikusan sokkal rezisztensebb F4 frakció hozzájárulásának növekedése.



**18. ábra** A matematikai bontás eredményei 22 mintára az össz-szerves anyag tartalomtól elvonatkoztatva (a.), b.)) és annak figyelembe vételével (c.), d.))



19. ábra A Gauss elemi jelek százalékos értékei terner-rendszerben ábrázolva

Recens talajoknál az I index értékek folyamatos csökkenést mutatnak a talajprofilban lefelé. A legnagyobb értékek kapcsolatba hozhatók a friss vagy a kissé-degradált



növényi részekkel (kezdeti állapot). A legkisebb értékek a szerves-ásványi szintekkel asszociálnak. A várakozásaimmal ellentétben nem tudtam ilyen trendet kimutatni, még a szelvény egyes blokkjain belül sem. Ezen hiányosság ellenére azonban az I index kitűnően használhatónak bizonyult a szelvényen belüli csoportok elkülönítésére. Négy érettségi mutató függvényében vizsgáltam meg az I index értékeket (20. ábra). Először a két bio-makromolekula-osztály relatív evolúcióját leíró F1/F2 arányt (20/a. ábra), majd az érett, termikusan rezisztens geo-makromolekulák relatív hozzájárulását (F4) ábrázoltam az éretlen szerves anyag degradációját leíró log[(F1+F2)/F3] index függvényében (20/b. ábra). Ezt követően két konvencionális Rock-Eval paraméterrel, - a HI-xel és  $T_{max}$  értékkel - mutatott összefüggését vizsgáltam meg (20/c-d. ábra). Mindkét paraméter definíciószerűen a szerves anyag érettségét írja le. Talajoknál HI a



20. ábra Az F1/F2 hányadosok, az F4 értékek és a konvencionális Rock-Eval paraméterek (HI, T<sub>max</sub>) log[(F1+F2)/F3] index függvényében

talaj éretlen szerves anyagának degradáció-fokát adja meg, míg  $T_{max}$  a fő talajszintek elkülönítésében nyújt segítséget (Sebag et al., 2005). Mind a négy esetben három pontfelhőt tudtam elkülöníteni (20. ábra), melyek egymással nagyon jól korrelálnak, de az illesztéssel kapott relatív hozzájárulások (F1-F4) függvényeivel kapott

ponthalmazoktól valamint a terner rendszerek ponthalmazaitól kicsit eltérnek (13. táblázat).

### IV. 5. 3. A paleotalaj talajtani és szedimentológiai vizsgálatainak eredményei

A talajtani és szedimentológiai vizsgálatok alapján a szelvényt a következő szintekre osztották: 0-14 cm-ig  $B_1$ , 14-30 cm-ig  $B_2$ , 30-50 cm  $B_3$ -ig és 50-86 cm-ig B-C szint tart. A szerves anyag a Rock-Eval pirolízissel meghatározott TOC értékhez hasonlóan a szelvényben lefelé haladva fokozatosan csökken, semmiféle specifitást nem mutat.



21. ábra A talajtani vizsgálatok eredményeinek összefoglaló ábrája (Imre M., 2009)

A karbonáttartalom egy kezdeti csökkenés után ~54 cm-től nőni kezd. Ez a talajképző kőzet (infúziós lösz) karbonáttartalmának köszönhető. A 21. ábra középső szakaszán a karbonáttartalomban a kiugró értékek a gyökérmaradványok melletti érkitöltések miatt lehetnek. Az agyagtartalom kb. 20 cm-től 17% fölé emelkedik és a monolit aljáig aránya eléri a 35%-ot. Ez arra utalhat, hogy ártéren ülepedett ki a lösz, mert ezek agyagtartalma a többi lösztípushoz képest nagyobb (Imre M., 2009).

### IV. 5. 4. Faktoranalízis és klaszteranalízis

A "hagyományos" talajtani és üledékföldtani vizsgálatokkal, valamint a Rock-Eval pirolízissel kapott számadatait az egyes paraméterek összefüggéseinek feltárására statisztikai vizsgálatoknak vetettük alá. Minden egyes mért paraméter egy-egy dimenziónak felel



22. ábra Faktor-mélység diagramok

meg, tehát egy n-dimenziós térben egyszerre ábrázolva az adatokat a minták összes tulajdonságát figyelembe vehetjük. Az egymással rokonságot mutató pontok egy felhőben helyezkednek el. Az emberi szem azonban csak kettő-, maximum három dimenzióban képes megkülönböztetni az egy halmazba tartozó pontokat, ezért az erősen korreláló paramétereket egy-egy faktorba foglaljuk, mely a benne lévő paraméterek összes tulajdonságával rendelkezik. Az eljárással tulajdonképpen a dimenziók számát csökkentjük. A statisztikai elemzésekhez SPSS 11.0 programot használtuk.

A korrelációk alapján a következő tulajdonságok kerültek egy faktorba: Faktor 1 tartalmazza a szerves anyag tartalmat, az agyagtartalmat, valamint S1-et, S2-t és  $T_{max}$ -ot

a Rock-Eval paraméterek közül. Faktor 2 a karbonát-tartalmat és a pH-t foglalja magába, Faktor 3 pedig a homoktartalmat és a HI-t jelenti. A faktorokat a térbe visszahelyezve - azaz a mélység függvényében ábrázolva – kirajzolódik a szelvényre jellemző mintázat (22/a-c. ábra). A pontok elhelyezkedése, a pontokra illeszthető görbék lefutásában fellépő változások vagy töréspontok megjelenése az egyes tulajdonság-csoportokban történt változásokat jelzik. A töréspontok elhelyezkedése



#### 23. ábra Dendogram

alapján a geokémiai határvonalak bejelölhetők és a szelvény egyes rétegei elkülöníthetővé válnak (Barczi et al., 2006).

Az első faktor felső rétegében 10-16 cm-ig nem látható tendencia, a pontok laza csoportot alkotnak. 20-40 cm-ig jelentősen lecsökkennek a faktor értékek. 40 cm-től növekedés mutatkozik, ami 63 cm-nél fordul vissza és 80 cm-él ugyanazok az értéken áll meg, ahonnan 40 cm-nél kiindult. 80 cm-től a monolit aljáig tartó néhány pontban a faktor újra nő (22/a. ábra). A második faktor 20 cmnél és 54 cm-nél mutatott változást. Az első faktorhoz hasonlóan az első négy

pont itt is egy halmazban van. 20-54 cm-ig egy meredek csökkenés, 54 cm-től pedig meredek növekedés látható (22/b. ábra). A harmadik faktor esetében a pontok 45 cm-ig elszórtan helyezkednek el és csak ettől a mélységtől lefelé tapasztalunk bármiféle tendenciát. Ez a faktor 45 cm-nél és 68 cm-nél jelez geokémiai határvonalat. 45 cm-től 68 cm-ig a faktor meredeken csökken, majd 68cm-től a szelvény aljáig meredeken növekedni kezd (22/c. ábra).

Az összes mért paramétert klaszteranalízissel elemeztük. Az eredményeket dendogramon ábrázoltuk (23. ábra). 8 lépcsőt állapítottunk meg. Kapcsolataik erőssége 0-25-ig tartó skálán olvasható le. A dendogram alapján 30 cm, 56 cm és 76 cm az egyes rétegek határvonala. Négy csoportot különböztetünk meg, A talajmonolit aljából



származó minták már az első lépcsőben elválnak a többitől. A második lépcső a minták három nagy csoportjának hasonlóságát szemlélteti. Ezen belül a 10-30 cm-ig és a 56-76 cm-ig tartó alcsoport mutat rokonságot (23. ábra).

# V. AZ EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE

# V. 1. Előkísérlet

Az első kísérletek célja a különböző termikus stabilitású szerves komponensek (biomakromolekulák és huminanyag) részarányának becslésére alkalmas kísérleti körülmények megállapítása volt (Disnar et al., 2003; Hetényi et al., 2005). A hőmérséklet programot lépésenkénti Rock-Eval pirolízis eredmények és a pirogramok matematikai bontása alapján választottam ki.

Korábbi tanulmányokban bebizonyították, hogy a Rock-Eval pirolízissel elért mesterséges szerves anyag érési evolúció 300-350°C között a diagenezis végső fázisát szimulálja, 470-500°C között pedig a katagenezissel korrelál (Tissot and Welte, 1984). Ezért használnak 300°C-t kezdőhőmérsékletként a standard Rock-Eval pirolízisnél, amikor az üledékse medencék szerves anyagának anyakőzetet szeretnék jellemezni.

Az üledékes kőzetek szerves anyagát kerogénnek nevezzük. Nagyméretű geopolimerek keverékéből áll. A diagenezis korai szakaszában a biopolimerek degradálódása során felszabaduló alkotókból - kondenzációs folyamatok révén - újra polimerizálódva keletkezik (pl. Tissot és Welte, 1984; Di-Giovanni et al., 1998). Kialakulhat még a degradálódásnak ellenálló biopolimer töredékek szelektív megőrződésével is (Largeau et al., 1984; Tegelaar et al., 1989; Derenne et al., 1997), azonban a biopolimerek legtöbbje teljesen szétbomlik a diagenezis korai szakaszában és a maradék szerves anyag alkotja a kerogén fő tömegét mire eléri a diagenezis kései fázisát. Tehát az üledékes sorozatból (R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub>) szénhidrogének főként a katagenezis alatt jönnek létre, a kerogén termikus degradációjának termékeiként. Pirolízis kísérletekkel bizonyították, hogy a szerves fragmentumok, amelyek közvetlenül a mikroorganizmusokból öröklődtek - változatlanul, vagy csak kismértékű módosulással -, kémiai kötésekkel kapcsolódtak a kerogénhez vagy csapdázódtak a kerogén mátrixban és főleg a katagenezis során szabadulnak fel.

A talajok és a frissen lerakódott üledékek szerves anyagának és az üledékes kőzetek kerogénjének érettsége nagyban eltér egymástól, ezért szükséges a standard Rock-Eval módszer néhány módosítása, mielőtt talajokra alkalmaznánk. Az üledékes kőzetekkel szemben a talaj és a friss üledékek szerves anyaga nagy mennyiségben tartalmaz eredeti biopolimereket, részben degradálódott biopolimereket és éretlen biopolimerekből származó humin anyagokat. A PI vs. hőmérséklet függvény jól tükrözi a diagenezis különböző szintjein lévő szerves anyag sorozatok jelenlétét, azaz az eredeti bioplimerek jelenlétét és a huminszerű anyagok fokozatos kialakulását a talajmintákban. A 350°C alatt és felett tapasztalt meredekség különbség az üledékes kőzet minták esetében a biopolimerek hiányát és a kerogén jelenlétét tükrözi.

Hét talajosztályból származó 76 mintán elvégzett vizsgálat alapján a T<sub>peak</sub> értékeiket a következő hőmérséklet tartományokba sorolták be:  $\leq$  300-320°C, 360-380°C, 430-450°C és >470°C (Di Giovanni et al., 1998; Noel et al., 2001; Disnar et al., 2003). A hazai talajmintákon elvégzett módosított Rock-Eval kísérletek alapján a csúcshőmérsékleteket (T<sub>max</sub>) a következő intervallumokba soroltam: 260-280°C, 320-340°C, 390-410°C és > 430°C (Hetényi et al., 2005). A különbségek ellenére ez az elosztás összhangban van a különböző ökoszisztémákból származó, nagyszámú talajminta vizsgálatára épülő korábbi beszámoló eredményeivel (Disnar et al., 2003), mivel a T<sub>max</sub> és a T<sub>peak</sub> 40°C-kal különbözik a két készülék méréstechnikai különbségei miatt (a hőmérő nem a kemencébe van építve az OSA esetében). Az alacsonyabb T<sub>max</sub> értékű csúcsok (280°C-340°C) megfelelnek a főbb szárazföldi biopolimerek (poliszacharidok, lignin) termikus bomlási hőmérsékletének (Disnar et al., 2003), a 380°C-430°C-os hőmérséklet tartományba eső T<sub>max</sub> értékek pedig a huminanyagok termikus bomlását jelentik. Az eredeti biomolekulák görbéi minden talajmintában 360°C-ig lefutnak, tehát ez az a hőmérséklet, ahol az eredeti biopolimerek pirolízise teljessé válik. Az átlapolódások miatt nehéz meghatározni a pontos arányokat, mert bármilyen hőmérsékletet is nevezünk ki "választóvonalnak", mindig lesz olyan anyag, aminek a pirolízise a kijelölt hőmérséklet alatt indul el. Kísérleti eredményeim alapján 350°C az a hőmérséklet, amelyen az eredeti biopolimerek degradációja már befejeződik mielőtt a huminanyagok degradációja elkezdődne. A geopolimerek arányát kissé alulbecsüljük, ha a pirogram 380°C feletti részét integráljuk, mert a részlegesen bomlott biopolimerek pirolízise gyakorlatilag befejeződik 380°C-nál, de a huminanyagoké 380°C alatt elkezdődik. Tehát a talaj szerves anyag tartalmának eredeti biomolekula és huminanyag aránya az S2 görbe 350°C-ig tartó részének integrálásával becsülhetjük (Hetényi et al., 2005).

A lépésenkénti pirolízis sorozatok és az S2 csúcsok matematikai bontásából kapott eredmények alapján tehát megállapítottam, hogy a módosított Rock-Eval pirolízis – a kidolgozott feltételek mellett – egyetlen 25 perces mérésből alkalmas a talaj szerves anyagában az eredeti biomolekulák arányának becslésére, amellyel egyidejűleg szerezhető információ a szerves anyag mennyiségről, összetételről és az érettségéről is.

A RE6 és OSA készülékekkel meghatározott TOC értékek szinte azonosak voltak, tehát a szerves komponensek pirolízise gyakorlatilag 600°C-on befejeződött és a minták nem tartalmaznak jelentős mennyiséget azokból a komponensekből, amelyek a termikusan nagyon ellenállóak és csak 850°C-ig szabadulnak fel.

A kis TOC tartalom jellemző a kontinentális éghajlat alatt fejlődött talajoknál. A talaj szerves anyag tartalmának nagyobb mértékű felhalmozódását a klimatikus viszonyok erősen befolyásolják, mert hatással vannak a fotoszintézissel fixált szén mennyiségére és a biomassza bomlási sebességére és arányaira.

Az erdőtalaj és a szomszédos művelt terület A-szintjének 60%-os TOC tartalom különbsége az erdőirtás és a művelés alá vonás következménye lehet. A csökkenés nemcsak a visszamaradó növényi maradványok kis mennyiségének, hanem a feltalaj művelésből származó intenzívebb átlevegőzöttségnek (oxidáció) is köszönhető. Az átlevegőzés javítása növekvő mikrobiológiai aktivitáshoz és kifejezetten alacsony szénfelhalmozódáshoz vezet (Stevenson, 1982; Sparks, 2003), mert elősegíti a biomolekulák átlakulását. Különböző talajhasználat esetén nemcsak a talaj szerves anyag teljes mennyiségében, hanem a szelvényen belül mutatott mintázatban is különbségeket tapasztalhatunk. A Rock-Eval mérések alapján kimutatható a nagyfokú humifikáció a talajmintákban. A humifikációs folyamatok különbségei a "forrás" növényzet és a környezeti paraméterek különbségeiből adódnak.

A földhasználat hatása is felismerhető az eredeti biopolimerek bomlásának különböző arányaiból. Az erdei és a művelt talajok között a PI<sub>350</sub> értékekben tapasztalt különbségek főként a lignin frakció bomlásának különbségeiből adódnak, mert a lignin az altalajban a szerves anyag nagyobb részét képviseli (gyökéranyag) (Rumpel & Kögel-Knabner, 2001). A talaj szerves anyag tartalmának degradációs arányát a lignin szabályozza, mert a poliszacharidokhoz és a fehérjékhez képest lassabban bomlik. A humifikációs folyamatok mélység-trendje egyezik Rumpel és munkatársai (2001) eredményeivel, amelyet ligninből származó oxidációs termékek analízálásával kaptak.

84

Az általam vizsgált csernozjom talajok nagy TOC és HI értékei hasonlóak a Disnar és szerzőtársai (Disnar et al., 2003) által vizsgált más európai, kontinentális hatás alatt fejlődött chernozems és phaeozems talajokhoz. A TOC tartalom teljesen összhangban van az FA és FB mintákban (3,88; 1,19%) valamint a Bulgáriából származó szintén tölgy vegetáció alatt fejlődött phaeozems talajokban (3,45; 0,82%). A HI értékek ugyanezekben a mintákban 145,76 mg<sub>szénhidrogén</sub>/g<sub>TOC</sub> és 164,72 mg szénhidrogén/g<sub>TOC</sub> (Disnar et al., 2003). Az oxigén indexeket összehasonlítva, a HI/OI értékek tűnnek a legmegbízhatóbb paramétereknek a korai diagenezis során a biopolimerek átalakulási folyamata alatt történő oxidáció bemutatására, mert a humifikáció a dehidrogenálódással kezdődik (látszik a HI értékek csökkenésében) majd az oxigén tartalom növekedése követi (Disnar et al., 2003). Tehát a HI/OI arány értékeinek változása a szelvényben arra utal, hogy a szerves anyag oxidációjának még csak a korai szakasza zajlott le.

Az M1 mintában mért kis TOC tartalom, amely kis HI és nagy OI értékekkel jellemezhető, az eredeti biomassza intenzív oxidációját mutatja, amely a nedves és száraz periódusok közül az utóbbinál fellépő növekvő átlevegőzöttség miatt lép fel (Stevenson, 1982). A nedves periódusokban és a láptalaj mélyebb rétegeiben a kevésbé oxikus környezet a szerves anyag megőrződését, konzerválódását segíti elő. Az M1 és M2 minta különböző szerves anyag tartalma az ismételt nedves és száraz időszakok változó redox viszonyainak és a különböző szerves anyag transzportnak köszönhető a felszíni és mélyebb zónákban. A szén-felhalmozódási folyamatok és a szerves anyag oxidációjának különbségei ellenére a biopolimer átalakulás szintjén nem tapasztaltam különbséget a művelt és a láptalaj között. Tehát az ülepedési környezet redox viszonyai erős hatással bírnak a raktározott szerves anyag mennyiségére és elemi összetételére, azonban a biomolekulák bomlásának aránya főként a forrásnövényzet összetételének (labilis szénhidrátok és ellenálló lignin) függvénye és csak kisebb mértékben befolyásolja a redox állapot.



## V. 2. A felfűtési sebesség szerepe

A szerves anyag eredetétől és érettségétől függetlenül megállapíthatjuk, hogy a gyorsabb felfűtés mellett a  $T_{max}$  értékek is nagyobbak. A  $T_{max}$  értékek mind a kerogén, mind az ROM esetében 25°C/min felfűtési sebességet használva 410°C és 430°C körül vannak. 5°C/min felfűtési sebességet használva azonban 386°C és 410°C körül detektáljuk a  $T_{max}$  értékeket (4. táblázat). Ezek az értékek kis különbséggel beleillenek a Bordenave és szerzőtársai (1993) által olyan kőzetek vizsgálatával megállapított hőmérséklet intervallumba (390°C és 435°C), amelyek szerves anyaga az olajablaknak megfelelő termikus érettségű.

A felfűtési sebesség hatása a pirolízis körben felszabaduló szénhidrogének mennyiségére változik a forrás biomassza jellegével ellentétben a legnagyobb szénhidrogén termelés hőmérsékletével (T<sub>max</sub>). Eredményeim azt mutatják, hogy a gyors felfűtés (25°C/perc) nem elegendő a kis vulkáni kráter tóban leülepedett liptinit gazdag, jól konzervált éretlen I típusú kerogén teljes elroncsolásához. Ez az eredmény összehangban van recens tavi üledékekből származó minták vizsgálataival (Sanei et al., 2005). Gyorsabb felfűtési sebesség mellett kevesebb pirolízis terméket detektáltam. Ami valószínűleg annak köszönhető, hogy a hosszabb tartózkodási idő vagy a lassúbb felfűtési sebesség elősegíti az éretlen liptinit macerálok teljes mennyiségének pontosabb becslését. Sanei és munkatársai (2005) ezt recens tavi üledéken végrehajtott szerves kőzettani vizsgálatokkal igazolták. A kísérleteik azt mutatták, hogy a fluoreszkáló liptinit jelen van az S2 összetevők pirolízis körben történő felszabadítását követően is. Ezért van az, hogy a Rock-Eval pirolízist olyan kőzetmintákra tervezték, amelyek már keresztülmentek a természetes termikus diagenetikus változásokon.

A két különböző felfűtési sebesség mellett felvett S1 és S2 értékek összege alig különbözik. Ez arra enged következtetni, hogy a gyors felfűtési sebességet érdemes az éretlen, magasabb rendű növényi eredetű szerves anyag szénhidrogén potenciáljának becslésére használni. Azt tapasztaltam, hogy a felfűtési sebesség befolyása a TOC értékekre rendkívüli mértékben függ a kiindulási biomassza természetétől. A felfűtési sebesség okozta különbségek leginkább a TOC<sub>reakt</sub> változásában követhetők nyomon. A gyors felfűtési sebesség mellett mért TOC<sub>reakt</sub> arányok (73% és 12%) megegyeznek az I és III típusú kerogének a szakirodalomban jól ismert átalakulási arányaival. A szerves anyag teljes érése során az éretlen I típusú kerogénnek 70-80%, addig az éretlen III

típusú kerogénnek csak 10-25%-a alakul szénhidrogénné (pl. Tissot és Welte, 1984; Bordenave et al., 1993).

Tehát az eredmények alapján leszögezhetjük, hogy van jelentősége annak, hogy milyen felfűtési sebességet használunk és a méréseket 25°C/perc felfűtési sebesség mellett érdemes végrehajtani.

A kerogénhez képest az ROM-ben azért lehet kétszer nagyobb a geomakromolekula frakció (F3+F4) aránya, mert az ellenállóbb ROM frakció relatív nagy mennyiségű black carbont tartalmaz, ami látszik a Rock-Eval pirogram matematikai bontásából (11. ábra), a black carbon izolációs eljárásánál kapott eredményekből és az elektonmikroszkópos megfigyelések is ezt támasztják alá (Hetényi et al., 2006). A black carbon jelenléte - amely a szerves anyagok tökéletlen égésekor keletkezik - a diagenetikus degradációval szembeni ellenállásra utal (Schmidt et al., 2001; Poirier et al., 2002). Annak ellenére, hogy ez a szénforma a Föld felszínén széles körben elterjedt és fontos szerepet játszik a globális szén-ciklusban, (például szén-nyelő a tengeri üledékek betemetődésénél (Vandenbroucke és Largeau, 2007), nincsen standard, általánosan elfogadott technika a black carbon azonosítására, mennyiségi elemzésére. Az eddig kidolgozott lehetséges eljárások között kevés az átfedés (Schmidt et al., 2001). Munkámban kimutattam, hogy a 460°C feletti T<sub>max</sub> értékek oka a black carbon jelenléte lehet. Az izolációval kapott, valamint a pirogram integrálásával számolt black carbon mennyiség között jó a korreláció, tehát a Rock-Eval pirolízis alkalmazható a black carbon hozzájárulás becslésére (Hetényi et al., 2006). A vizsgált ROM mintában a 458°C és 515°C közötti csúcsok T<sub>max</sub> értékei (11. ábra) black carbon jelenlétre utalnak. A kerogén minták pirogramjainak matematikai bontása során olyan csúcsok álltak elő, amelyek T<sub>max</sub> értéke kisebb, mint 460°C (12. ábra), így ez azt jelenti, hogy nincsen black carbon hozzájárulás az I típusú kerogénben.

A minta egészét leíró Rock-Eval adatok szerint a felfűtési sebesség jelentősen befolyásolja az I típusú, lipid eredetű kerogénből felszabaduló pirolízis termékek teljes mennyiségét. Az előző fejezetben bemutattam, hogy a Rock-Eval pirogramok matematikai bontása - amely hatékonyan használható a szerves alkotók főbb osztályainak mennyiségi meghatározására talajmintákban -, nem megbízható eszköz az üledékes kőzetekben található II típusú kerogén termikusan labilis és ellenálló összetevőinek becslésére (Hetényi et al., 2005). Azonban az I vagy III típusú kerogén esetében az eredmények azt mutatják, hogy a forrás biomassza, a képződés módja és az

I vagy III típusú kerogén kémiai szerkezete közti különbségek nemcsak az S2 csúcsok alakjából ismerhető fel, hanem a felfűtési sebesség hatásának összehasonlításával is (12. ábra). A felfűtési sebesség főként a kevésbé rezisztens összetevők arányát befolyásolja, és csak kevésbé a rezisztens alkotók arányát.

Habár a módszer I típusú kerogénben nem alkalmazható megbízhatóan a labilis és ellenálló biopolimerek és geopolimerek mennyiségi meghatározására, mégis az itt kapott eredmények – az 5°/perc felfűtési sebesség mellett felvett keskeny S2 csúcsok és az ROM mintákhoz képest a  $T_{max}$  értékek nagy különbségei - visszatükrözik a tanulmányozott I típusú kerogén homogén jellegét és megerősítik az előzetes tanulmányok eredményeit, bizonyítékot nyújtanak a tanulmányozott Botryococcuseredetű kerogén homogenitására. Korábbi beszámolók planiológiai vizsgálatai egyértelműen bizonyítják, hogy a kerogén anyaga szinte teljes egészében Bortyococcus algák fosszilis telepeiből származik (Kedves, 1983). Kiváló konzerválódásuk közvetlen kimutatható SEM és TEM vizsgálatokkal (Derenne et al., 1997). A mintán végzett lépésenkénti oxidáció eredményei szintén alátámasztották a kerogén nagy polimerizációs fokát és homogenitását. (Hetényi és Sirokmán, 1978).

# V. 3. Szerves anyag "ujjlenyomat"

A szerves anyag "fingerprint" előállításának célja a szerves anyag mintázat alapján a különböző talajtípusok elkülönítése volt. Az előkísérletek során azt tapasztaltam, hogy a vizsgált - különböző talaj típusokba sorolható - minták Rock-Eval pirogramjainak alakja egy jellegzetes mintázatot mutat azonos talajtípus esetén. Korábbi munkák is alátámasztják - amelyek a különböző ökoszisztémákban fejlődött talajok elkülönítésére, rokonságának kimutatására koncentráltak a talajok szerves anyagának Rock-Eval pirolízis vizsgálata alapján (Disnar et al., 2003) -, hogy a görbék alakja ill. a szerves anyag teljes mennyiségén belül az egyes szerves anyag típusok aránya szinte megegyezik azonos klímán fejlődő talajoknál. A szerves anyag abszolút mennyiségének különbségeit (intenzitás és a görbe alatti terület különbségei a pirogramokon) Disnar és szerzőtársai (2003) úgy küszöbölték ki, hogy csak a szerves anyag különböző frakcióinak egymáshoz viszonyított mennyiségével számoltak (F1-F4). A szerves "fingerprint" előállításánál a szerves anyag abszolút mennyiségétől a relatív intenzitás bevezetésével tudtam elvonatkoztatni, ezáltal egy skálára hozni a görbéket.

A magyar genetikai talajosztályozás alapján agyagbemosódásos barna erdőtalaj (P2, G, E) és csernozjom barna erdőtalaj (P1) besorolású szelvényből származó mintákat vizsgáltam. А G jelű, Görömbölyről származó (TIM29005) agyagbemosódásos barna erdőtalaj minta csak 82%-ban egyezett a pécsváradi TIM132272 (P1) TIM pont szerves anyag sávjával. Ellenben a másik pécsváradi TIM161244 (P2) jelű TIM pont mintája - ami karbonátos barna erdőtalajként lett besorolva-, kiválóan egyezik (93%). Ennek oka az lehet, hogy a görömbölyi szelvény a többivel ellentétben egy lejtő alsó harmadában helyezkedik el, míg a többi minta sík területről származik. A lejtő miatt a területre jellemző klimatikus viszonyok alatt a szelvényben kialakult szerves anyag mintázatot az áthalmozódás "felülírja". Úgy tűnik, hogy az eredmények a magyar genetikai talajosztályozás helyett az WRB-vel vannak összhangban, amely szerint a görömbölyi minta Arenosol, a többi pedig Luvisol besorolásba esik.

A láptalajok vizsgálatánál a Bürgezdi lápról származó (M1) időszakosan vízzel borított területről származó mintából készült a szerves "fingerprint". Sem a Csicsós-láp (74%), sem pedig a Bivalyfertőről származó minták (85%) nem feleltek meg a 90%-os egyezés kitételnek. A Bürgezdi-láp és a Bivalyfertő jobb egyezése valószínűleg annak tulajdonítható, hogy nem tartoznak az egész évben vízzel borított területekhez. Így a Bürgezdi láp esetén van lehetőség arra, hogy a kiszáradási periódusokban a humifikálódás folyamata elinduljon. A humuszosodás akkor játszódik le, ha a levegőtlen viszonyok között konzerválódott szerves maradványok legalább időszakosan levegővel érintkeznek, és így aerob folyamatok indulnak meg bennük. Előfeltétele természetesen az aerob mikroorganizmusok életének megfelelő viszonyok kialakulása. Következménye a szerves réteg rostos, sejtes alakjának átalakulása egyöntetű, sötét színű anyaggá. Utóbbi több vizet képes visszatartani és több tápanyagot köt meg. A Csicsós-láp esetében az állandó vízborítás, vagy vízzel telítettség következtében fellépő anaerob viszonyok hatására inkább a tőzegképződés jellemző, aminek következménye a növények által termelt szerves anyag nagy mennyiségben való felhalmozódása (27, 16% szerves anyag tartalom).

A görbék lefutásában leginkább a biopolimerek és a részlegesen bomlott biopolimerek hőmérséklet intervallumában van (180-380°C) különbség. A bekerülő friss biológiai anyag különbségei miatt (pl. a Csicsós-láp állandó vízborítású részein a hínárfélék hozzájárulása a szerves anyag produktumhoz), valamint a különböző oxidációs viszonyok miatt a humuszosodás folyamata más-más arányban játszódik le az egyes területeken.

Tehát a szerves anyag mintázat alapján ki tudtam mutatni rokonságokat és különbségeket. Természetesen komolyabb csoport elkülönítésre csak a többi Rock-Eval adattal együtt használható, de a talajtani adatokat jól kiegészítheti recens- és paleotalajoknál egyaránt (V. 5. fejezet). Ha a 90%-os egyezés kritériumát csökkentjük akkor a magyar osztályozásnak jobban megfelelnek az eredmények. A Világ Talaj Referencia Bázissal valószínűleg azért egyeznek jobban az eredményeim, mert diagnosztikus szemléletű rendszer és a talajképző folyamatok helyett a folyamatok eredményeként kialakuló szintek és tulajdonságok kerülnek előtérbe az osztályozásnál.

# V. 4. Láptalaj szerves geokémiai jellemzése

# <u>V. 4. 1. Kezeletlen minta</u>

A Rock-Eval pirolízissel kimutatható nagy szerves anyag felhalmozódás a környezeti feltételek következménye, mert a minta a láp legmélyebb, állandóan vízzel fedett részéről származik. Az állandó vízzel borított terület kiváló feltételeket nyújt az allochton és autochton növényi anyag konzerválódására. Ezt a feltételezést alátámasztja a V. 1. fejezetben tárgyalt szomszédos területen elhelyezkedő időszakosan vízzel borított Bürgezdi-láp és a Csicsós-láp feltalajának mintáiból mért szerves geokémiai adatok összehasonlítása (Hetényi et al., 2005). A Bürgezdi-láp esetében arra következtettünk, hogy az ismétlődő kiszáradás és nedvesedés vezetett a biomassza intenzív oxidációjához alacsony TOC tartalmat (0,9%) alacsony HI-et (77mg<sub>HC</sub>/g<sub>TOC</sub>) és nagyon nagy OI-et (466 mg<sub>CO2</sub>/g<sub>TOC</sub>) eredményezve.

A  $\delta^{13}$ C értékek olyan élőlényekre utalnak, amelyek a C<sub>3</sub>-as fotoszintézis utat használják (Bender, 1971). Habár a mért  $\delta^{13}$ C értékek mind a tengeri algákra, mind a C<sub>3</sub> szárazföldi növényekre jellemző, a szerves anyag eredete egyértelműen megkülönböztethető a C/N atomarányok alapján. Amíg a friss szerves anyag fehérjében gazdag és cellulózban szegény tavi alga C/N értékei 4 és 10 közé sorolhatók, addig a cellulóz-gazdag szerves anyag C/N aránya általában 20 vagy annál nagyobb (Meyers, 1994; 2003). A nitrogén izotóp összetétel is segít a forrás szerves anyag azonosításában, mert a nitrogén megőrződés különböző  $\delta^{15}$ N értékei összehasonlíthatók a növényi anyagban megőrződött nitrogénizotóp arányokkal. A mért értékek ( $\delta^{15}$ N: 2,5 %<sub>0</sub>) sokkal inkább a C<sub>3</sub> növények szerves anyag beáramlását jelzik, mint az alga eredetű szerves anyagét. A korábbi publikációk szerint (Meyers, 1997) a 7-10 %<sub>o</sub>  $\delta^{15}$ N érték az oldott nitrátra és a fitoplanktonokra jellemző, míg a 0,5 %<sub>o</sub> körüli érték az atmoszférikus nitrogén és a C<sub>3</sub> szárazföldi növények tipikus értéke.

Az FTIR mérések nem adtak megbízható információkat a szerves anyag összetételéről az eredeti minta esetében, mert a szerves anyagok jellemző kötéseit elfedte az ásványi mátrix jele (pl. Poirier et al., 2005).

A minta Rock-Eval pirogramjaból és a pirogramok matematikai bontásából jól nyomon követhető a kémiai elválasztás során a szerves anyag frakciók egymáshoz viszonyított arányainak változása. Újfent bizonyítást nyert, hogy a leginkább megbízható információt a friss növényi anyag részesedéséről a pirogram  $350^{\circ}$ C-ig tartó integrálása adja. A humin anyagok arányának meghatározására használt  $380^{\circ}$ C-os határ itt bizonytalan volt. A  $435^{\circ}$ C-nál magasabb T<sub>max</sub> értékű csúcsok a termikus bomlásnak nagyon ellenálló szerves anyagot mutatják. Pl. Brazíliában egy laterit szelvényben a  $460^{\circ}$ C feletti T<sub>max</sub> értékű csúcsok a minta faszén tartalma miatt jelentek meg (Bodineau et al., 2002), hasonlóképpen egy kolumbiai ferralsol feltalajához, ahol szintén az érett anyagok és a recens szerves anyag keveréke eredményezett ugyanilyen értékeket (Disnar et al., 2003).

#### V. 4. 2. Lipid frakció

A lipideket három frakcióra osztjuk: aromás, nem-aromás szénhidrogének és az aszfaltének-gyanták csoportjára. A nem-aromás frakció gáz kromatogramja a forrásnövények keverékét jelzi. A  $n-C_{29} - n-C_{33}$  frakció túlsúlya, a szerves anyag izotóp és elemösszetételével összhangban a C<sub>3</sub> növényeket mutatja a prekurzor anyagoknak (Wiesenberg et al., 2004). A három növény típus között a n-alkánok eloszlásában van a leglényegesebb különbség (Ficken et al., 2000). A C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub> és C<sub>33</sub> hosszú szénláncú és a C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub> közepes szénláncú n-alkánok arányából következtethetünk a fő növénytípusok (szárazföldi és vízi) arányára (pl. Rieley et al., 1991; Ficken et al., 2000; Meyers, 2003).

Ficken és munkatársai (2000) által ajánlott Paq érték alapján a mintára jellemző forrásanyag a vízi növényzet lenne, azonban valószínűbb, hogy ez egy közbenső érték, amely sokkal inkább a különböző növény típusok beáramlásának keveredését tükrözi. A forrás biomassza szerves anyaga a jelenlegi vegetációval túlnyomórészt a vízi

növényzet maradványaiból, nem elhanyagolható mennyiségű szárazföldi növényi törmelékből és csak kis mennyiségű vízben élő lebegő vegetáció maradványaiból áll. Ficken és munkatársai (2000) ugyanerről az értékről számoltak be (0,37) a Rutunda Tó kapcsán, ahol szintén mindhárom forrásanyag hozzájárult a kialakuló szerves anyag összetételhez.

Az edényes növények biológiai beáramlására jellemző n-alkánokat alga eredetű anyagból is kimutattak már. Lichtfouse és munkatársai (1994) kimutatták, hogy a Botryococcus braunii alkadiénjei és alkatriénjei diagenetikus bomlása során is ilyen típusú n-alkánok keletkeznek. Alapvetően gomba is lehet a hosszú láncú n-alkánok forrása, de ezekre az alkánokra nem jellemző a páratlan szénatomszám, vagy egyenes szénlánc túlsúlya (Bull et al., 2000; Grimalt et al., 1988). A Rock-Eval adatok és az izotóp arányok és az üledékes környezet alapján a magasabb rendű növényi eredet a legvalószínűbb.

#### V. 4. 3. Refractory organic matter (ROM)frakció

Az oldhatatlan, nem-hidrolizáló, makromolekulás frakció (ROM) nagy mennyiségben van jelen a láptalaj mintában. A kiindulási mintához viszonyítva az ROM nagyobb C/N atom aránya arra utal, hogy a N tartalmú komponensek (pl. fehérjeszerű anyagok) elhidrolizálnak (Poirier et al., 2002; Quénéa et al., 2004). Az ROM FTIR spektrumán számos oxigén tartalmú funkciós csoport (hidroxid-, karbonil-, karboxil csoportok) megtalálható. Az alkil csoportok keskeny csúcsai kis mennyiségű alifás jelenlétére utalnak. Az FTIR spektrum az ROM elemi összetételével (relatív kis hidrogén és nagy oxigén tartalom) és a növényi anyagok különböző fokú bomlásából származó szerves anyag összetételével is összhangban van (Quénea et al., 2004, 2005; Poirier et al., 2005; Cocozza et al., 2003).

Az izolációs folyamat egyes lépései után felvett Rock-Eval pirogramok matematikai bontásával azt kaptam, hogy az ROM  $T_{max} 342^{\circ}C$  és a  $T_{max} 425^{\circ}C$  csúcsai egyaránt összhangban vannak a V. 1. fejezetben tett megállapításokkal, azaz amíg a részlegesen bomlott biopolimerek termikus krakkolódása 380°C-ig nem fejeződik be teljesen (81,8%), a humin anyagok szénhidrogén összetevőinek korai generációja már elindul 380°C alatt (7. táblázat). A hőmérséklet határokon azonban viszonylag kicsik az átlapolódások, tehát az S2I380 arány a részlegesen bomlott biopolimerek arányának megbízható becslését adja. Az eredményekből kitűnik, hogy az oldhatatlan, nemhidrolizáló, makromolekulás frakciót főként humin anyagok és BC alkotja, növényi biomolekulák és különböző mértékben bomlott biomakromolekulák alig találhatóak benne.

A kis H/C atomarány, az alifások kis mennyisége, a hosszú alkil láncok, az aromás struktúrák nagymennyiségű jelenléte és a Rock-Eval pirogramok matematikai bontásának eredményei mind azt a feltevést támasztják alá, hogy az ROM nagy részét a BC alkotja.

# V. 4. 4. Black carbon (BC) frakció

Talajokban és üledékekben a BC jelenlétének kimutatására és a labilis szerves anyagok elválasztására kémiai-, termikus-, vagy foto-oxidációt használnak. Nincsen azonban standard, általánosan elfogadott technika a BC minőségi és mennyiségi meghatározására, mint ahogy arra Schmidt és munkatársai (2001) felhívták a figyelmet. A lehetséges eljárások között nehéz eligazodni a megállapodások és az összehasonlítható eredmények hiányában. A módszerek extrakciós, hidrolízis és termikus-oxidációs eljárásokat kombinálnak, amely során csak a nagyon nagymértékben kondenzált "soot BC" és a grafit marad meg, de a "char BC" és a kerogén megsemmisül (Dickens et al. 2004). A kémiai oxidáció elszenesíti a nem-BC frakciókat és mindkét BC módosulatot ("char" és "soot") izolálni lehet vele. Mivel a kémiai oxidáció nem eredményez nem-pirogén – pirogén szén átalalkulást (ami zavarhatná a Rock-Eval méréseket), ezért alkalmas labilis és ellenálló szénformákat egyaránt tartalmazó mintákhoz (Simpson & Hatchen, 2004). Az általam választott BC izolációs módszert Song és munkatársai (2002) dolgozták ki, mely szerint a BC-t az ROM frakció bikromátos oxidációjával nyerjük ki.

A minta BC tartalma hasonló a korábban különböző talajtípusoknál és üledékeknél publikált eredményekhez. Szerves talajokban (Mollisols) a TOC tartalom 5-45%-át képviselte a BC (Schmidt et al., 1999), külvárosi területekről gyűjtött talajmintákban pedig a TOC tartalom 18,3-41%-át azonosították, mint BC-t (Song et al., 2002). A termikusan rezisztens szerves frakció nagy mennyiségét a Rock-Eval pirogramok matematikai bontása is megerősítette, ugyanis a  $T_{max}$  460°C és ennél nagyobb csúcsok a BC jelenlétét mutatják a pirogramokon (Bodineau et al., 2002; Disnar et al., 2003). Az izolációval (49%) és a számolással (44%) meghatározott BC frakció arány kis különbsége némi nem-BC szerves anyag jelenlétére utal az oxidációs maradékban és a

BC mennyiségének túlbecslését eredményezi, míg a kémiai oxidáció alatt esetlegesen fellépő BC fázis veszteség következtében a BC mennyiségét alulbecsülhetjük (Nguyen et al., 2004).

Habár Song és munkatársai (2002) arról számoltak be, hogy a bikromátos oxidáció a nem-BC anyagok tökéletes elbontását eredményezi, más szerzők (pl. Gustafsson és Gschwend, 1998; Quénéa et al., 2005) kimutatták, hogy néhány nagyon ellenálló nem-BC szerves anyag - mint például a pollen sejtfalak -, megőrződhet az oxidáció alatt. Az ellenálló alifás anyag is - amely a kőzetek mállásával juthat a mintába -, megmaradhat a kémiai oxidációt követően, ahogy az elem- és spektroszkópiai analízisekből látszik is az alifások kis mennyiségének jelenléte.

A HRTEM kiváló eszköz a BC jelenlétének közvetlen bizonyítására és a különböző BC fázisok morfológiai jellemzésére (Schmidt et al., 2002). A mintában mind az amorf, mind a rendezett szerkezetű BC típus előfordul. A kevésbé rendezett BC feltehetőleg a ligno-cellulóz égésének eredménye és a természetes vegetáció égésével jött létre, amely viszonylag gyakori a tanulmányozott területen. A rendezettebb, hagymahéj szerkezetű BC a szénhidrogének (növényi gyanták vagy fosszilis tüzelőanyagok) tökéletlen égésével hozható összefüggésbe (Poirier et al., 2000, 2002; Schmidt és Noack, 2000). A BC nagy mennyiségű jelenléte valószínűleg a környező talajokból erózióval, vízben szuszpendálva és aeroszolokkal szállítódott a tanulmányozott területre. Eredményeink alapján a lehetséges BC források lehetnek természetes (biomassza égés) és antropogén (fosszilis tüzelőanyagok égetése) eredetűek egyaránt. Az extrém ellenálló grafitos BC módosulat általában teljesen hiányzik a "coal"-BC formából és a "soot" forma teljes szén készletének kevesebb, mint felét adja (Gustafsson & Gschwend, 1998). Származhat a kőzetek mállásából is, a BC egyik fő forrása lehet tengeri üledékekben (Dickens et al., 2004). A fosszilis grafitos BC legalább egy szedimentációs cikluson (felemelkedés, lepusztulás) keresztül megmarad változatlan formában. A grafitos komponensek származhatnak a biomassza vagy fosszilis tüzelőanyagok égéséből is, ezért feltételezzük, hogy ezek mellett a nagyon érett szerves szénformák - amelyek a természetes érési folyamat során keletkeztek -, csak kis mennyiségben járulnak hozzá a szerves anyag tartalomhoz a tanulmányozott mintában.



#### V. 5. Paleotalaj monolit vizsgálat

#### V. 5. 1. A Rock-Eval pirolízis adatainak kiértékelése

A Rock-Eval pirolízis klasszikus paraméterei segítségével gyorsan juthatunk mennyiségi és minőségi információkhoz éretlen szerves anyagokról annak ellenére, hogy kőolaj anyakőzetek vizsgálatára fejlesztették ki. Ez a megközelítés főleg akkor hasznos, mikor a degradáció feltételeiről és a forrás biomasszáról kevés ismerettel rendelkezünk (pl. szedimentológiai tanulmányok és paleokörnyezeti rekonstrukciók esetén). Azonban a klasszikus Rock-Eval paraméterek definícióit át kell értelmeznünk, ha talajminták eredményeinek kiértékelésére szeretnénk őket használni.

Az alap paraméterek közül a teljes szerves-széntartalmat (TOC), S2-t, a szénhidrogén potenciált (CH<sub>pot</sub>), valamint az érettségi mutatók közül a hidrogén indexet (HI) és a T<sub>max</sub>-ot ábrázoltam a mélység függvényében. A TOC mennyisége a talajprofilokra jellemző módon folyamatosan csökken a mélység növekedésével. A görbe lefutása semmilyen specifitást nem mutat. Az S2 és a CH<sub>pot</sub> értékeiben 35 cm-től hirtelen csökkenést tapasztaltam. Ez a felső szintekre jellemző éretlen biológiai anyag (labilis bio-polimerek) jelenlétének csökkenésére utal. A szelvényben lefelé haladva a bio-polimerek csökkenésével párhuzamosan a humuszanyagok, geo-polimerek és az ásványi mátrixhoz kötött szerves anyagok arány növekszik. 35 cm alatt mennyiségük egy viszonylag szűk határon belül (0,1-0,23 mg/g) mozog, majd 63 cm-től pedig enyhe emelkedés látható. Utóbbi valamilyen degradációs folyamat előtérbe kerülését jelentheti, mert S2 definíciószerűen azt a kis molekulatömegű szénhidrogén mennyiséget jelenti, amely a nagy szénatomszámú geopolimerekből (kerogénből) felszabadulhat.

A HI 35 cm-ig az S2 és CH<sub>pot</sub> értékeihez hasonlóan csökken (16/c. ábra) és ez szintén a hidrogénben gazdag bio-makromolekulák mennyiségének csökkenésére utal. A HI minél kisebb, annál szénültebb a szerves anyag. 35 cm és 63 cm között ez az érték azonban növekedésnek indul, és a szelvény aljában már eléri a kiindulási értékek másfélszeresét, ami a mélyebb rétegekben folyó degradációs folyamatokra utal.

A  $T_{max}$  hőmérséklet értékeket a mélység függvényében ábrázolva egy kevésbé átlátható, meglehetősen "zajos" görbét kaptam (16/d. ábra). A kezdeti csökkenő tendencia itt is tapasztalható 30 cm-ig, hasonlóan a többi Rock-Eval paraméterhez. A  $T_{max}$  egy érettségi mutató, mely az S2 görbe legmagasabb pontjának helyét adja meg a hőmérséklet-tengelyen. Értéke minél nagyobb, annál érettebb illetve szénültebb a szerves anyag. 30 cm-től lefelé a pontok 357°C és 395°C között mozognak. A talaj szerves anyaga hol érettebbnek, hol éretlenebbnek mutatkozik.

A legfelső 10-16 cm-ig tartó rétegben a kezdeti értékhez képest növekedés tapasztalható minden paraméter esetében. A szántóföldi művelés következtében a szerves anyag-tartalom csökkenés nemcsak a visszamaradó növényi maradványok kis mennyiségének, hanem a feltalaj levegőzöttségének (oxidáció) is köszönhető. A levegőzöttség javulása a mikrobiológiai aktivitás növekedéséhez vezet, mely elősegíti a biomolekulák átalakulását és kis mennyiségű szerves szén felhalmozódásához vezet (Stevenson, 1982; Sparks, 2003). Ahogy csökken az átlevegőzöttség, úgy nő a szerves anyag tartalom. A felső 10 cm-es szántott, bolygatott réteget eltávolítottuk és az elemzéseknél nem használtuk fel. Az első néhány pont tehát a legfelső eltávolított rétegben uralkodó viszonyokat tükrözi.

## V. 5. 2. A Rock-Eval pirogramok "vizuális elemzése"

Az integrálgörbék mintázata három egymáshoz hasonló, periodikusan ismétlődő és egy negyedik teljesen eltérő lefutású görbehalmazt rajzol ki (17.ábra). A pirogramokon ~ 250°C-, 360°C-, 440°C- és 490°C-nál jelennek meg csúcsok. A görbék lefutása fás társulásra enged következtetni (Sebag et al., 2005; Nyilas & M. Tóth, 2006).

A Rock-Eval paraméterek közül  $T_{max}$  lefutásának értelmezésekor tapasztalt "anomáliára" az ábrát vizsgálva találtam magyarázatot. A csoportokon belül a mélység csökkenésével látható, hogy a 440°C-hoz tartozó kezdeti csúcs magassága jobban csökken, mint a 360°C-hoz tartozóé, tehát az érett bio-makromolekulák relatív aránya megnő. A nagy molekulatömegű szerves anyagok bomlása és a kisebbek konzerválódása következtében megjelenő kis szénatomszámú termékek a 360°C-hoz tartozó csúcsban jelennek meg a pirogramon, ezért  $T_{max}$  értéke a kisebb hőmérsékletek felé mozdul el. Ez a példa jól szemlélteti a klasszikus Rock-Eval pirolízis azon hiányosságát, hogy a talajok és recens üledékek mintáiból felvett pirogramokon a másodlagos csúcsok, vállak helyét nem veszi figyelembe. A  $T_{max}$  értékek a teljes S2 görbére vonatkoznak. Ezért lényeges az S2 görbék matematikai bontásával a másodlagos csúcsok helyének meghatározása. A negyedik csoportban a görbék lefutása teljesen megváltozik. Ez nagyrészt a szerves anyag összetétel módosulásának köszönhető, de az ásványi mátrix szerkezetében bekövetkező változások is hatással lehetnek a görbe alakjára (Hetényi & Nyilas, 2006).

#### V. 5. 3. A Rock-Eval pirogramok matematikai bontása

A klasszikus RE paraméterek (TOC, HI,  $T_{max}$  stb.) mellett újabb paramétereket határoztam meg az S2 görbe elemi jelekre való matematikai bontásával. Az eredmények azt mutatják, hogy a Gauss elemi jelek relatív hozzájárulása a szerves anyag tartalom jellemzésére alkalmas, követni lehet átalakulásait a talajprofilban. A szerves szén felhalmozódást és a biopolimerek bomlásának arányát a környezeti hatások befolyásolják.

A kevésbé ellenálló bio-makromolekulák (F1) csekély csökkenése illetve néhol növekedése, mely az alsóbb rétegekben észlelhető a részleges ásványosodásnak és enzimatikus bontásnak tulajdonítható (Kögel-Knaber, 1993). Sebag és munkatársai (2005) vizsgálataik során azt tapasztalták, hogy a labilis bio-makromolekulák egy része gyakran anomáliát mutat néhány szintben. Ennek oka még nem tisztázott, de véleményem szerint ez a talajfejlődést szabályozó tényezők lokális hatásainak eredménye lehet (a fedőnövényzet jellege, sűrűsége, klíma, topográfia és hidrológiai összefüggések).

A fő trend - úgymint az F1-F4 hozzájárulás relatív növekedése vagy csökkenése a mélységgel-, tükrözi a szerves anyag összetétel változásait a mineralizációs és a humifikációs folyamatokban. De abszolútértéke függ a helyi paraméterek kontrolljától a biológiai input arányától és jellegétől és/vagy a humifikáció és mineralizáció mértékétől.

A log[(F1+F2)/F3] összefüggéssel definiált I index mutatja a szerves anyag degradációját, ahogyan a bio-makromolekulák folyamatosan fogynak a szerves anyag átalakulása során a talajprofilban (Disnar et al., 2003). Vizsgálataim során paleotalajok esetében nem tudtam ilyen trendet kimutatni még a szelvény egyes blokkjain belül sem, de ez a paraméter is hasznosnak bizonyult a csoportok elkülönítésében.

#### V. 5. 4. A talajtani vizsgálatok eredménye

A paleotalajok esetében a talajprofil leírása különbözik a klasszikus talajtanban alkalmazottól. Eltemetett talajok tanulmányozásakor figyelembe kell vennünk azokat a folyamatokat is, melyek megszűnnek a talaj befedődésével. Például megszűnik a talajélet, az átlevegőzöttség csökken vagy szintén megszűnik és a talajra halmozódott üledék miatt megnő a nyomás. Ezek a folyamatok megváltoztathatják az eredeti talajtulajdonságokat, ezért a talajtani-mikromorfológiai leírásokhoz csak idő-független,

steday-state jellemzők megfelelőek. Ezek a jellemzők a szövet, a talajszerkezet típusa, anyagszerkezet és a porozitás. A talajtani vizsgálatokból származó adatok arra utalnak hogy az eredeti talaj típus Luvisol.

A mikromofrológiai analízis folyamán a vizsgált jellemzők az anyagszerkezet, a szövet, a finom és durva komponensek eloszlásának összefüggése és a talajtulajdonságok. A mikromorfológia eredményei alapján megállapították, hogy a talajprofilban lefelé olyan folyamatok hatnak, melyek agyag felhalmozódási zóna képződését teszik lehetővé. Ez egy erős hidromorf hatást jelez a talajban. Ennek alapján megállapítást nyert, hogy a talaj olyan környezetben alakulhatott ki, mely fejlődése során többször víz alá került. Ez a jelenség azonban azt mutatja, hogy a paleotalaj Fluvisol (Imre & Sümegi, 2006). Ezt támasztja alá a Rock-Eval pirogramok részletes elemzése is.

A régészeti geológiai vizsgálatok alapján kialakított modell szerint a lelőhely mozaikos ártéri környezetben helyezkedik el. A vizsgált szelvény a terület olyan pontjáról származik, ahol térszíni adottságokból következően csak nagyobb áradást követően alakult ki vízborítottság és a vízállás csökkenése után az áradmányvíz a területről nem tudott lefolyni, tartósan pangóvizes környezet jött létre. Ezt támasztja alá a Rock-Eval pirogramok mintázata is, mivel talajfejlődési ciklus nem tud kialakulni egy-egy rövid árvízi esemény ideje alatt. A pangóvízes környezet létrejöttét támasztja alá az is, hogy a nagyenergiájú víztömeg az áradáskor tarol és csak a visszahúzódás során rakja le a hordalékát, tehát a szelvényben nagyobb agyagtartalmú (finomabb szemcseméret) diszkrétebb sávok jelentek volna meg.

## V. 5. 5. A faktoranalízis eredményeinek kiértékelése

A Faktor 1 - és Faktor 2 - mélység diagramokon (22/a-b. ábra) a legfelső négy pont (10-16 cm) eltér a többi pont elemzésével kapott tendenciáktól, ezért a harmadik faktor esetében is feltételeztük, hogy külön csoportot alkotnak. Ezek a pontok valószínűleg a felső 0-10 cm-ig tartó szántott réteghez tartoznának, amit bolygatottsága miatt a vizsgálatoknál nem használtunk fel. A klasszikus Rock-Eval adatok feldolgozásánal is tapasztaltuk, hogy az első négy pont a többitől eltérően "viselkedik".

Az első faktor értékei 20-40 cm-ig meredeken csökkennek a biodegradáció következtében, a mélység S2, CH<sub>pot</sub> diagramokkal összhangban. A szerves anyagok kismértékű felhalmozódását mutatja a diagram 40-63 cm-ig. Az agyagtartalom növekedésével a szerves anyagok könnyebben képeznek komplexeket az ásványi

mátrixxal, konzerválódhatnak, így nem vesznek részt a további szénülési folyamatokban illetve a degradációval szemben is ellenállóbbak lesznek. A szerves anyag mennyisége tovább csökken a következő szakaszon (63-80 cm), és vele együtt csökken  $T_{max}$  értéke is. Ez a stabil bio-makromolekulák részarányának növekedését jelzi a csökkenő mennyiségű szerves anyagban. Ennek oka - mint ahogy a "vizuális" elemzésnél is kifejtettem -, hogy a nagy molekulatömegű szerves anyagok bomlásából és a kisebbek konzerválódásából származó kis szénatomszámú termékek a 360°C-hoz tartozó csúcsban jelennek meg, ezért  $T_{max}$  értéke a kisebb hőmérsékletek felé mozdul el (22/a. ábra).

A második faktor a karbonáttartalmat és a pH-t foglalja magába. Összefüggésük triviális. Ha nő a karbonáttartalom, nő a pH és a bázistelítettség. A faktor geokémiai határt 54 cm-nél mutatott, ahonnan a karbonáttartalom meredeken nő. Ez nagyon jól egyezik a talajtani elemzéseknél kapott határvonal helyével (22/b. ábra).

A harmadik faktor 20-45 cm-ig nem mutat semmiféle tendenciát, a pontok laza felhőben helyekednek el, ami a réteg biológiai aktivitását tükrözi. A szerves anyag érésére jellemző lefutású görbeszakasz 45-68 cm között jelenik meg, ugyanis HI értéke minél kisebb, annál előrehaladottabb a szénülési folyamat. A monolit alsó szakaszán a homoktartalom néhány %-os növekedése elegendő ahhoz, hogy az átlevegőzöttség kicsit növekedjen, ezzel együtt nőjön a mikrobiológiai aktivitás és a degradáció mértéke, így kisebb szénatomszámú, nagyobb H/C arányú szénhidrogének keletkezzenek (22/c. ábra).

#### V. 5. 6. A dendogram kiértékelése

Az összes mért paraméter klaszteranalízisével előállított dendogram alapján meghúzott határvonalak (30 cm, 56 cm, 70 cm) nagyon jó egyezést mutatnak a terepen készült leíráskor megállapított határvonalakkal (30 cm, 50 cm, 70 cm). A dendogram eredményei nagyon jól tükrözik a pirogramok lefutásán látható különbségeket is (24. ábra). A kisebb csoportok elkülönülése a három nagy blokkon belül a szerves anyag tartalom csökkenésével és a görbealak változásával mutat párhuzamot. A pirogramokon látható szerves anyag csoportok relatív részesedésében bekövetkező változások a dendogram negyedik lépcsőjében különülnek el. Az első és harmadik blokk a biológiai degradáció miatt van "rokonságban", ezért egymás mellé került a dendogramon. Ezek az eredmények a faktoranalízis

eredményeivel is tökéletes összhangban vannak, ahol szintén a legfelső rétegben és az alsó harmadban tapasztaltunk szerves anyag csökkenést illetve a szerves anyag degradálódását.



24. ábra A dendogram és a Rock-Eval pirogramok összehasonlítása

# VI. ÖSSZEFOGLALÁS

Az első kísérlet sorozatok célja a talaj szerves anyagának részletes elemzésére leginkább alkalmas módosított Rock-Eval pirolízis eljárás kísérleti körülményeinek meghatározása volt. Az erre alkalmas hőmérséklet programot lépésenkénti Rock-Eval pirolízis eredmények és a pirogramok matematikai bontása alapján választottam ki. A lépésenkénti Rock-Eval pirolízissel meghatározott PI vs. hőmérséklet függvény jól tükrözi a diagenezis különböző szintjein lévő szerves anyagokat. A vizsgált érettebb szerves anyagot tartalmazó anyakőzet minták esetén a függvény 350°C alatti és feletti meredekség különbsége meggyőzően mutatta a kerogén dominanciáját, illetve a biopolimerek hiányát. Ez alapján feltételeztem, hogy a talaj szerves anyag tartalmának eredeti biomolekula aránya az S2 görbe 350°C-ig tartó részének integrálásával számítható. Eredményeim szerint valóban ez az a hőmérséklet, amelyen az eredeti biopolimerek degradációja már befejeződik mielőtt a huminanyagok degradációja elkezdődne. A talajmintákban a részben degradálódott biopolimereket jellemző csúcsok mind a geopolimerek, mind a huminanyagok hőmérséklet tartományban átlapolódnak, ezért a biopolimerek arányát kicsit túlbecsüljük. A geopolimerek aránya a pirogram 380°C feletti részének integrálásával határozható meg. Ez az arány kicsit alulbecsült lesz, mert a részlegesen bomlott biopolimerek pirolízise gyakorlatilag befejeződik 380°C-nál, de a huminanyagoké már 380°C alatt elkezdődik. Tehát a módosított kísérleti körülmények között végrehajtott Rock-Eval pirolízissel mért PI felhasználható a biopolimerek és huminanyagok arányainak becslésére.

A lépésenkénti pirolízis sorozatok, az S2 csúcsok matematikai bontásából kapott eredmények és a megfelelő kísérleti adatok összehasonlításával tehát megállapítottam, hogy a bevezetett módosításokkal a Rock-Eval pirolízis alkalmas a talaj szerves anyagában az eredeti biomolekulák arányának becslésére egy egyszerű, rövid (25 perc) analízis végrehajtásával. Azaz megfelelően választott kísérleti feltételek mellett egyetlen Rock-Eval pirolízisből nemcsak a szerves anyag mennyiségét és minőségét tudjuk meghatározni, hanem közvetlenül mérhetjük a biopolimerek és a humin anyag részarányát. Ezeket az arányokat a pirogram (S2) matematikai bontásával is számolhatjuk. A kísérletileg meghatározott és a számított értékek jól korrelálnak egymással.

A talajmintákon végzett kísérletek alapján a matematikai bontás során kapott csúcs-hőmérsékleteket a következő intervallumokba soroltam: 260-280°C, 320-340°C,

390-410°C és > 430°C. Az alacsonyabb  $T_{max}$  értékű csúcsok (280°C-340°C) megfelelnek a főbb szárazföldi biopolimerek (poliszacharidok, lignin) termikus bomlási hőmérsékletének, a 380°C-430°C-os hőmérséklet tartományba eső  $T_{max}$  értékek pedig a huminanyagok termikus bomlását jelentik. Ez az eredmény megegyezik egy különböző ökoszisztémákból származó, nagyszámú talajminta vizsgálatára épülő korábbi beszámoló eredményeivel (Disnar et al., 2003).

Különböző talajhasználat esetén nemcsak a talaj szerves anyag teljes mennyiségében, hanem a szelvényen belül mutatott mintázatban is különbségeket tapasztalhatunk. A vizsgált talajminták TOC tartalom különbsége a csernozjom barna erdőtalajnál és a szomszédos mezőgazdaságilag művelt csernozjom területnél az erdőirtás és a művelés alá vonás következménye lehet. Utóbbinál a csökkenés nemcsak a visszamaradó növényi maradványok kis mennyiségének, hanem a feltalaj művelésből származó intenzívebb átlevegőzöttségnek is köszönhető. A földhasználat hatása felismerhető az eredeti biopolimerek bomlásának különböző arányaiból is. Az erdei és a művelt talajok között a PI350 értékekben tapasztalt különbségek főként a lignin frakció bomlásának különbségeiből adódnak, mert a lignin a poliszacharidokhoz és a fehérjékhez képest lassabban bomlik. A HI/OI értékek tűnnek a legmegbízhatóbb paramétereknek a biopolimerek átalakulási folyamata alatt történő oxidáció bemutatására, mert a humifikáció a dehidrogenálódással kezdődik és ezt követi az oxigén tartalom növekedése (Disnar et al., 2003). A láptalaj felszíni mintájában mért kis TOC tartalom - amely kis HI és nagy OI értékekkel jellemezhető -, az eredeti biomassza intenzív oxidációját mutatja, amely a nedves és száraz periódusok közül az utóbbinál fellépő növekvő átlevegőzöttség miatt van (Stevenson, 1982). A láptalaj minta többitől különböző szerves anyag tartalma az ismételt nedves és száraz időszakok változó redox viszonyainak és a különböző szerves anyag transzportnak köszönhető a felszíni és mélyebb zónákban. A szén-felhalmozódási folyamatok és a szerves anyag oxidációjának különbségei ellenére a biopolimer átalakulás szintjén nem tapasztaltam különbséget a művelt és a láptalaj között. Tehát az ülepedési környezet redox viszonyai erős hatással bírnak a raktározott szerves anyag mennyiségére és elemi összetételére, azonban a biomolekulák bomlásának aránya főként a forrásnövényzet összetételének függvénye és csak kisebb mértékben befolyásolja a redox állapot.

A lipid- és a növényi eredetű szerves anyagok mérésénél a felfűtési sebesség különböző mértékben módosítja a Rock-Eval adatokat. Függetlenül a szerves anyag



természetétől és érettségétől, a standard Rock-Eval beállítás – nevezetesen a 25°C/perc felfűtési sebesség – alkalmasabbnak tűnik a Rock-Eval alap adatok meghatározására. Azt tapasztaltam, hogy az inert TOC tartalom mérésére - amely a magasabbrendű növényi eredetű szerves anyag egyik fő alkotója és a lipid eredetű szerves anyagban csak kisebb mennyiségben fordul elő, - különösen nagy hatással van a felfűtés sebessége és ezen kereszül a tartózkodási idő. Az ROM frakció pirogramjainak matematikai bontásával meghatározott labilis és rezisztens biopolimerek és geopolimerek mennyisége mérsékelten változik a felfűtési sebességgel. A gyors felfűtés a lassúbbhoz viszonyítva egy kicsit erősebb ásványi mátrixhatást eredményez és a szerves anyagot a humifikáció folyamatában előrehaladottabb állapotúnak mutatja. A módszer, amely a talaj szerves anyag összetevőinek becslésére fejlesztettem ki, a lipid eredetű és nagyon homogén szerves kerogénnél nem bizonyul hatásos eszköznek a különböző termikus stabilitású szerves komponensek arányának becslésére. Az ROM esetén az izolációval kapott, valamint a pirogram integrálásával számolt black carbon mennyiség között jó a korreláció, tehát a Rock-Eval pirolízis alkalmazható a black carbon hozzájárulás becslésére.

A szerves anyag "fingerprint" előállításának célja a szerves anyag mintázat alapján a különböző talajtípusok elkülönítése volt. Korábbi munkák is alátámasztják, hogy a Rock-Eval pirolízis alkalmas lehet a különböző ökoszisztémákban fejlődött talajok elkülönítésére, rokonságának kimutatására (Disnar et al., 2003). A magyar genetikai talajosztályozás alapján agyagbemosódásos barna erdőtalaj és csernozjom barna erdőtalaj szelvények A-szintjéből származó mintáit vizsgáltam. A 90%-os egyezésnek az egyik agyagbemosódásos barna erdőtalaj nem, a csernozjom barna erdőtalaj viszont megfelelt. Ez az eredmény a "Világ Talaj Referenciabázis" (WRB) talajosztályozási rendszerének referencia csoportjaival egyezik meg, mely szerint a kizárt minta Arenosol, a többi pedig a Luvisol csoportba tartozik. A WRB-vel valószínűleg azért egyeznek jobban az eredményeim, mert diagnosztikus szemléletű rendszer és a talajképző folyamatok helyett a folyamatok eredményeként kialakuló szintek és tulajdonságok kerülnek előtérbe az osztályozásnál.

A láptalajok vizsgálatánál inkább a különbségeket sikerült kihangsúlyozni. Az időszakosan vízzel borított és a rétlegelő képet mutató területről származó minták mutattak nagyobb rokonságot, azonban egyik sem felelt meg a 90%-os egyezés kitételnek. A nagyobb egyezés oka az lehet, hogy a kiszáradási periódusokban van

lehetőség arra, hogy a levegőtlen körülmények között folyó tőzegesedéssel ellentétben a humifikálódás folyamata elinduljon és ennek következtében a szerves réteg felismerhető növényi részeket tartalmazó rostos, sejtes szerves anyagai egyöntetű, sötét színű humusz anyaggá alakuljanak.

Tehát a szerves anyag mintázat alapján ki tudtam mutatni hasonlóságokat és különbségeket a minták között. Ez a módszer azonban önmagában nem használható, de a többi Rock-Eval adattal együtt jól kiegészítheti a talajtani adatokat recens és paleotalajoknál egyaránt.

A láptalaj minta vizsgálatának eredményei azt mutatják, hogy a térszín legmélyebb pontján kialakult, állandóan vízzel fedett láp üledékgyűjtőként működik. Az állandó vízborítottság, a nagy biomassza termelés és szárazföldi eredetű sziliciklasztok kedvező feltételeket teremtenek a szerves anyag konzerválódásához (allochton és autochton növényi anyag), akkumulációjához és nagy mennyiségű szerves anyag felhalmozódásához vezetnek. A labilis és ellenálló szénformák széles spektrumát tartalmazó nagy heterogenitású szerves anyag vizsgálati eredményei különböző növény típusok anyagainak beáramlását és keveredését tükrözik, amelyben az emergent makrofiták és a szárazföldi növények a dominánsak némi submerge makrofita hozzájárulással. A Rock-Eval adatok, az izotóp arányok és az üledékes környezet alapján a szerves anyag magasabb rendű C<sub>3</sub> fotoszintézis utat használó növényi eredete a legvalószínűbb.

A minta Rock-Eval pirogramjaiból és a pirogramok matematikai bontásából jól nyomon követhető a kémiai elválasztás során a szerves anyag frakciók egymáshoz viszonyított arányainak változása. Az izolációs folyamat egyes lépései után felvett Rock-Eval pirogramok matematikai bontásával azt kaptam, hogy az ROM frakció nagy mennyiségben van jelen a láptalaj mintában és főként humin anyagok és BC alkotja, növényi biomolekulák és különböző mértékben bomlott biomakromolekulák alig találhatóak benne. A kis H/C atomarány, az alifások kis mennyisége, a hosszú alkil láncok, az aromás struktúrák nagymennyiségű jelenléte és a Rock-Eval pirogramok matematikai bontásának eredményei is mind azt a feltevést támasztják alá, hogy az ROM nagy részét a BC alkotja. A BC frakciót az ROM kémiai oxidációjával izoláltam. Az oxidációs maradék és a Rock-Eval pirogramok integrálásával számított BC mennyisége közötti jó korreláció arra enged következtetni, hogy a Rock-Eval pirolízis alkalmas lehet a BC tartalom becslésére.



A HRTEM kiváló eszköz a BC jelenlétének közvetlen bizonyítására és a különböző BC fázisok morfológiai jellemzésére (Schmidt et al., 2002). A mintában mind az amorf, mind a rendezett szerkezetű BC típus előfordul. A kevésbé rendezett BC feltehetőleg a ligno-cellulóz égésének eredménye és a természetes vegetáció égésével jött létre. A rendezettebb, hagymahéj szerkezetű BC a természetes vegetáció és a fosszilis szénhidrogének tökéletlen égésével egyaránt keletkezhet. A minta BC tartalmához kis mennyiségű kőzet-eredetű grafit is hozzájárulhatott.

A Rock-Eval pirogramok matematikai bontással történő értékelésének tovább fejlesztésével a teljes szerves anyag mennyiségen belül már nemcsak a biopolimerek és a humin anyag, hanem a négy fő jellegzetes szerves anyag alkotó osztály (labilis és rezisztens biopolimerek, humin anyag és stabil, érett geomakromolekulák) részarányának becslése is lehetővé vált.

A Rock-Eval pirolízis előnyei, hogy kis mintamennyiség szükséges a méréshez (0,1 g), nem igényel mintaelőkészítést, a mérés gyors (25 perc) és egy lépésben hét (S1, S2,  $CH_{pot}$ , TPI, TOC,  $T_{max}$ , HI) az elemzésben jól használható paramétert határoz meg és segítségével kiváltható a hosszadalmas és sok vegyszert igénylő labormunka.

Az alkotók százalékos arányai jól használhatók a szerves anyag jellemzésére, relatív növekedésük vagy csökkenésük a mélységgel tükrözi a szerves anyag összetétel változásait a mineralizációs és a humifikációs folyamatokban. Használhatjuk őket "önmagukban", a klasszikus Rock-Eval paraméterekkel együtt elemezve illetve egyéb származtatott indexeket is levezethetünk belőlük (R érték a bio-makromolekula-osztályok relatív evolúcióját adja meg, az I index pedig a szerves anyag degradációját és a növényi fedettség befolyását mutatja).

Az utolsófejezetben az autópálya építkezések kapcsán feltárt régészeti lelőhelyről származó paleotalaj monolit részletes szervesgeokémiai feldolgozását végeztem el. Célom annak vizsgálata volt, hogy a Rock-Eval pirolízisen alapuló szerves anyag vizsgálatok szolgáltatnak-e többlet információt a paleotalaj vizsgálatoknál eddig használt rutin eljárásokhoz képest. A minták talajtani és szedimentológiai vizsgálatait a Szegedi Tudományegyetem Földtani és Őslénytani Tanszékén végezték.

A különböző módszerekkel kapott számadatokon statisztikai elemzéseket, faktoranalízist és klaszteranalízist végeztünk. Az eredmények statisztikai feldolgozása elősegíti a mért eredmények komplex elemzését, ami quarter paleotalajok képződésének rekonstruálásához elengedhetetlen. Faktoranalízissel a geokémiai határvonalakat



állapítottuk meg, klaszteranalízisnél a határvonalakon kívül az egymással rokonságot mutató csoportokat is el tudtuk különíteni. A klaszteranalízissel kapott dendogram kiválóan egyezik a Rock-Eval pirogramok mintázatával. Tehát a Rock-Eval pirolízis jól használható módszer paleotalajok vizsgálatához, jól kiegészíti a rutinszerűen használt mérési módszereket, azokhoz képest új eredményeket, többlet információt szolgáltat. Olyan paraméterek meghatározására alkalmas, melyek lehetővé teszik a genetikai szinteken belül további események elkülönítését.

# Köszönetnyilvánítás

Szeretném kifejezni köszönetemet Prof. Dr. Hetényi Magdolna témavezetőmnek, aki mind szakmailag, mind emberileg folyamatosan támogatott a témaválasztástól kezdve a kutatómunkám során felmerült kérdések megválaszolásán keresztül a dolgozatom kritikus átnézéséig.

Hálás vagyok a Szent István Egyetem Talajtani és Agrokémiai Tanszékének, Dr. Michéli Erikának és csapatának, Dr. Fuchs Mártának, Szegi Tamásnak, Hegymegi Péternek valamint a Szegedi Tudományegyetem Természetföldrajzi és Geoinformatikai Tanszékéről Dr. Farsang Andreának nélkülözhetetlen szakmai tanácsaikért, terepen nyújtott segítségükért, amivel alapvetően hozzájárultak szakmai fejlődésemhez és sikeres munkámhoz.

Köszönet Dr. M. Tóth Tivadarnak a dolgozatom alapjait jelentő matematikai módszer kidolgozásában és a statisztikai számításokban nyújtott segítségéért.

Köszönöm a MTA Geokémiai Kutató Intézet dolgozóinak, Dr. Sajgó Csanádnak és Brukner-Wein Alíznak a geokémiai kérdésekben nyújtott hasznos szakmai tanácsokat és segítőkészségüket.

Külön köszönet a Szegedi Tudományegyetem Földtani és Őslénytani Tanszékének, Dr. Sümegi Pálnak, hogy csatlakozhattam az általuk folytatott negyedidőszaki őskörnyezeti vizsgálatokhoz és lehetővé tette, hogy módszerem tesztelhessem paleotalaj mintákon.

Köszönet Imre Mariannak a laboratóriumi munkában nyújtott segítségéért és a jó hangulatban eltöltött munkanapokért.

Köszönetet mondok a tanszék összes munkatársának a munkám során nyújtott segítségükért.

Szeretném megköszönni szüleimnek a szeretetteljes családi hátteret és azt, hogy eljuthattam idáig.

Köszönet a Magyar Tudományos Kutatási Alapnak (OTKA T-48325) és a Nemzeti Kutatási és Fejlesztési Programnak (– NKFP – OM 000248/2002: Magyarország paleotörténete a Holocénban) munkám anyagi támogatásáért.

# **IRODALOMJEGYZÉK**

- ARIZTEGUI D., CHONDROGIANNI C., LAFARGUE E., McKENZIE J. A. (1996): Compositional variations in sedimentary organic matter in Lake Albano Holocene record: ecosystem reaction to environmental changes Paleoenvironmental Analysis of Italian Crater Lake and Adriatic Sediments (eds Guilizzoni P. & Oldfield F.) International Journal of Limnology 55: 111-117.
- **BALDOCK J. A., & SKJEMSTAD J. O.** (2000): Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack Organic Geochemistry 31: 697-710.
- **BALESDENT J. & GUILLET B.** (1982): Les datations per le 14C des matieres organiques des sols. Contribution a l'etude de l'humification et du renouvellement des substances humiques Science du Sol 2: 93-111.
- **BARCZI A., M. TÓTH T., CSANÁDI A., SÜMEGI P., CZINKOTA I.** (2006): Reconstruction of the paleo-environment and soil evolution of the Csípő-halom kurgan, Hungary – Quaternary International 156-157: 49-59.
- **BÁLINTNÉ SKITA JUDIT** (2003) Környezeti érzékenységi vizsgálatok az Ecsedi-láp területén. Szakdolgozat, SZTE TTK Természeti Földrajz Tanszék, Szeged.
- **BENDER, M.** (1971) Variations in the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios of plants in relation to the pathway of photosynthetic carbon dioxide fixation. Phytochemistry 47, 915-933.
- BODINEAU, G., VOLLAND, N., COUSIN, I., DISNAR, J. R., BALBINO, L., BROSSARD, M., BRUAND, A. (2002) Dynamique de la structure et caractéristiques des constituants organiques dans les ferralsols de la région du Cerrado (Brésil). In: Launeau, P., Girardeau, J., Cossard. A. (Eds.), Proceedings of the 19th Réunion Annuelle des Sciences de la Terre. Faculté des Sciences et Techniques, Université de Nantes, p. 68.
- BORDENAVE L. M., ESPITALIÉ J., LEPLAT P., OUDIN J. L., VANDENBROUCKE M. (1993): (ed. Bordenave M. L.), - Applied Petroleum Geochemistry, Éditions Technip, Paris, 217-278.
- **BORSY Z.** (1954) Geomorfológiai vizsgálatok a Bereg-Szatmári Síkságon. Földrajzi értesítő III. 207-279
- BULL, I.D., VAN BERGEN, P.F., NOTT, C.J., POULTON, P.R., EVERSHED, R.P. (2000) Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments-V. The fate of lipids in different long-term experiments. Organic Geochemistry 31, 389-408.
- **BUZÁS I.** (szerk.) (1988) Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerkönyv 2. A talajok fizikai-kémiai és kémiai vizsgálati módszerei. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
- CHOLNOKY J. (1910) Az Alföld felszíne. Földrajzi Közlemények. XXXVIII. 89-104.
- **CLARK I., FRITZ P.** (1997) Environmental Isotopes in Hydrogeology, Lewis Publishers Boca Raton, New York
- **CLYMO, R. S.** (1996) Assessing the accumulation of carbon in peatlands. In: Laiho, R., Laine, J., Vasander, H., (eds.) Northern peatlands in global climate change, SILMU, 207-212.
- **COCOZZA, C., D'ORAZIO, V., MIANO, T. M., SHOTYK, W.** (2003) Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. Organic Geochemistry 34, 49-60.


- **CSÁNYI, M., TÁRNOKI, J.** (1996) Bronzkori tell-telepek a Közép-Tisza-vidéken. pp. 31-48. In: MADARAS L. ed. Vendégségben őseink háza táján. Damjanich J. Múzeum Kiadványa, Szolnok.
- **DEAN W. E.,** (1974): Determination of the carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignitions: comparison with order methods Journal of Sedimentary Petrology 44: 242-248.
- DERENNE S., LARGEAU C., HETÉNYI M., BRUKNER-WEIN A., CONNAN J., LUGARDON B. (1997) Chemical structure of the organic matter in a Pliocene Maar-type shale: Implicated Bortyococcus race strains and formation pathways. Geochimica and Cosmochimica Acta, 61/9, 1879-1889.
- **DICKENS A. F., GÉLINAS Y., MASIELLO C. A., WAKEHAM S., HEDGES J. I.** (2004) Reburial of fossil organic carbon in marine sedimets. Nature 427 (6972), 336-339.
- **Di GIOVANNI C., DISNAR J. R., BICHET V., CAMPY M. & GUILLET B.** (1998): Geochemical characterization of soil organic matter and variability of a postglacial detritical organic supply (Chaillexon Lake, France) Earth Surface Processes and Landforms 23: 1057-1069.
- **Di GIOVANNI C., DISNAR J. R., CAMPY M. & MACAIRE J. J.** (1999): Variability of the ancient organic supply in modern humus Analusis 27: 398-402.
- **DISNAR J. R. & TRICHET J.** (1984): The influence of various divalent cations  $(UO_2^{2^+}, Cu^{2^+}, Pb^{2^+}, Co^{2^+}, Ni^{2^+}, Zn^{2^+}, Mn^{2^+})$  on thermally induced evolution of organic matter isolated from an algal mat Organic Geochemistry 6: 865-874.
- **DISNAR J. R., GUILLET B., KERAVIS D., MASSIF R., Di GIOVANNI C.** (2000): Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: main classical parameters Entering the Third Millenium with a Common Approach to Humic Substances and Organic Matter in Water, Soil and Sediments (Proceedings of the International Humic Substances Society 10): 1211-1214. Association pour la Promotion du Genie des Procedes, Toulouse
- **DISNAR J. R., GUILLET B., KERAVIS D., Di GIOVANNI C., SEBAG D.** (2003): Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: main possibilities and limitations – Organic Geochemistry 34: 327-343.
- **ESPITALIÉ J., LAPORTE J. L., MADEC M., MARQUIS F., LEPLAT P., PAULET J., BOUTEFEU A.** (1977): Methode rapide de caractérisation des rocheméres, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution – Revue de l'Institut Francais du Pétrole 32: 23-42.
- **ESPITALIÉ J., DEROO G. & MARQUIS F.** (1985): Rock-Eval pyrolysis and its applications. Revue de l'Institut Francais du Pétrole, 1-72.
- **ESPITALIÉ J., DEROO G. & MARQUIS F.** (1986): La pyrolyse Rock-Eval et ses applications Revue de l'Institut Francais du Pétrole 40: 563-579.
- **FAO/ISRIC/ISSS** (1998) Word Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Report. No. 84. FAO. Rome.
- FARKAS J. (1982) Fejezetek az Ecsedi-láp gazdálkodásához. Debrecen. 194.
- **FARSANG A.. KITKA G., BARTA K.** (2006): A talajerózió szerepe a talaj foszforháztartásában. In: Táj, környezet és társadalom (SZTE Éghajlattani és Tájföldrajzi Tanszék) pp. 179-191.
- FEHÉR D. (1954): Talajbiológia, Akadémiai Kiadó, Budapest
- FICKEN, K.J., LI, B., SWAIN, D.L., EGLINTON, G. (2000) An n-alkane proxy for sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. Organic Geochemistry 31, 745-749.



FILEP, Gy. (1988) : Talajkémia, Akadémiai Kiadó, Budapest pp. 87.

- **GARNETT, M. H., INESON, P., STEVENSON, A. C.** (2000) Effects of burning and grazing on carbon sequestration in Pennine blanket bog, UK. The Holocene 10/6, 729-736.
- **GERASZIMOV I. P.** (1968) Konstruktív földrajz, célok, módszerek, eredmények. Földrajzi Közlöny 16. 132.1 40-50.
- **GLEIXNER G., CZIMCZIK C. J., KRAMER C., LÜHKER B., SCHMIDT M. W. I.** (2001) Plant compounds and their turnover and stabilization as aoil organic matter, Global
- GOLDBERG E. D. (1985): Black Carbon int he Environment Wiley, New York
- **GORHAM, E.** (1991) Northern peatlands: role int he carbon cycle and probable responses to climate warming. Ecological Applications 1, 182-195.
- **GRIMALT, J. O., TORRAS, E., ALBAIGÉS, J.** (1988) Bacterial reworking of sedimentary lipids during sampling storage. Organic Geochemistry 13, 741-746.
- **GUIGNARD, C., LEMÉE, L., AMBLÉS, A.** (2005) Lipid constituents of peat humic acids, humin. Distinction from directly extrable bitumen components using TMAH and TEAAc thermochemolysis. Organic Geochemistry 36, 287-297.
- **GUSTAFFSON, O., GSCHWEND, P. M.** (1998) The Flux of Black Carbon to Surface Sediments on the New England Continental Shelf. Geochimica et Cosmochimica Acta 62, 465-472.
- **KONRAD HAIDER, HANS-ROLF SCHULTEN** (1985) Pyrolysis field ionization mass spectrometry of lignins, soil humic compounds and whole soil. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 8, April 317-331
- HEDGES J. I., EGLINTON G., HATCHER P. G., KIRCHMAN C., ARNOSTI S., DERENNE S., EVERSHED R. P., KÖGEL. KNABNER I., DE LEEUW J. W., LITTKE R., MICHAELIS W., RULLKÖTTER J. (2000) The molecularlyuncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments. Organic Geochemistry 31, 945-958.
- **PETER BECKER-HEIDMANN, HANS-WILHELM SCHARPENSEEL** (1992) Studies of soil organic matter dynamics using natural carbon isotopes. Science of The Total Environment, Volumes 117-118, 30 May 305-312
- **HETÉNYI M., SIROKMÁN K.** (1978) Structural information of the kerogen of the Hungarian oil shale. Acta Mineralogica Petrographica, Szeged, 23/2, 211-222.
- **HETÉNYI M.** (1995) Simulated thermal maturation of type I and III kerogens in the presence and absence of calcite and montmorillonite. Organic Geochemistry, 23, 121-127.
- HETÉNYI M., BRUKNER-WEIN A., SAJGÓ CS., HAAS J., HÁMORI-VIDÓ M., SZÁNTÓ ZS., TÓTH M. (2002) Variations in organic geochemistry and lithology of a carbonate sequence deposited in a backplatform basin (Triassic, Hungary). Organic Geochemistry 33, 1571-1591
- **HETÉNYI M., SAJGÓ CS., BRUKNER-WEIN A., SZÁNTÓ ZS.** (2004) Organic matter in a low productivity anoxic intraplatform basin in the Triassic Tethys. Organic Geochemistry 35, 1201-1219.
- **M. HETÉNYI**, T. NYILAS, T. M TÓTH (2005): Stepwise Rock-Eval pyrolysis as a tool for typing heterogeneous organic matter in soils Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 73: 153-162.
- **HETÉNYI M., NYILAS T., SAJGÓ CS., BRUKNER-WEIN A.** (2006) Heterogeneous organic matter from surface horizon of a temperate-zone marsh. Organic geochemistry, 37, 1931-1942.



- **HETÉNYI M., NYILAS T.** (2007) Variation of Rock-Eval data as a function of heating rate. Acta Mineralogica-Petrographica, Volume 47, 47-52
- HETÉNYI M. (2008) Akadémiai Székfoglaló előadás.
- HETÉNYI M. Szervesgeokémia, egyetemi jegyzet, kézirat
- **HORNIBROOK, E.R.C., LONGSTAFFE, F.J., FYFE, W.S., BLOOM, Y.** (2000) Carbon-isotope ratios and carbon, nitrogen and sulfur abundances in flora and soil organic matter from a temperate-zone bog and marsh. Geochemical Journal 34, 237-245.
- HUBAYNÉ HORVÁTH NÓRA (2005) Felhagyott tőzegkitermelő helyek természeti értékei és optimális hasznosítása, Doktori értekezés, Corvinus Egyetem Tájtervezési és Területfejlesztési Tanszék, Budapest
- **IMRE M.** (2009) Régészeti lelőhelyek környezetrekonstrukciója paleotalaj vizsgálatok segítségével, Doktori disszertáció (kézirat)
- **IMRE M., SÜMEGI P.** (2008) Polgár-Ferenci-hát neolit környezetének rekonstrukciója talajtani vizsgálatok segítségével, kézirat
- **JONES K. P. N., MCCAVE I. N., PATEL P. D.** (1988): A computer-interfaced sedigraph for model size analysis of fine-grained sediment Sedimenthology 35: 163-172.
- **KAISER K. & GUGGENBERGER G.** (2000): The role of DOM sorption to the mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils Organic Geochemistry 31: 711-725.
- **KÁDÁR L.** (1964) Az Alföld felszínének kialakulásáról. Földrajzi Közlemények II. 23-34.
- **KEDVES M.** (1983) Etude paléobotanique sur les schistes pétroliféres du tertiaire supérieur de Hongrie. Revue de Micropaléonotologie, 26/1, 48-53.
- **KILLOPS S. D., KILLOPS V. G.** (1993) Introduction to organic geochemistry. Longman scientific and Technical, United Kingdom
- KONONOVA, M. (1966): Soil Organic Matter, Pergamon Press, Oxford
- **KÖGEL-KNABNER, I., DE LEEUW, J. W., HATCHER, P.G.** (1992) Nature and distribution of alkyl carbon in forest soil profiles: implications for the origin and humification of aliphatic biopolymers. Science of the Total Environment 117/118, 175-185.
- **KÖGEL-KNABNER I.** (1993): Biodegradation and hunification: processes in forest soils In: Soil Biochemistry (eds. Bollag J. M. & Stotzky), Dekker, New York pp. 101-135.
- **KÖGEL-KNABNER I.** (2000): Analytical approaches for characterizing soil organic matter Organic Geochemistry 31: 609-625.
- **LAFARGUE E., MARQIUS F. & PILLOT D.** (1998): Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies Revue de l'Institut Francais du Pétrolie 53: 421-437.
- LAPPALAINEN, E. (1996) General review on world peatland and peat resourches. In Lappalainen, E., (ed.) Global peat reseorces, Helsinki, Int. Peat Society and Geological Survay of Finland, 53-56.
- LARGEAU C., CASADEVALL E., KADOURI A., METZGER P. (1984) Organic Geochemistry 6, 327-332.
- **LARTER S. R.** (1984) Application of analytical pyrolysis technique to kerogen characterization and fossil fuel exploration/exploitation. In Voorhees K. (ed.): Analytical pyrolysis. Butterworths, London, 212-275.



- **LEINWEBER P. & SCHULTEN H. R.** (1999): Advances in analytical pyrolysis of soil organic matter Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 49: 359-383.
- LICHTFOUSE, E., DERENNE, S., MARIOTTI, A., LARGEAU, C. (1994) Possible algal origin of long chain odd n-alkanes in immature sediments as revealed by distribution and carbon isotope ratios. Organic Geochemistry 22, 1023-1027.
- LŐRINCZ K. (2000) Leírás az Ecsedi-láp rehabilitációjához. Ecsediláp-Krasznabalparti Vízgazdálkodási Társulat. p 36.
- LÜNIGER G. & SCHWARK L. (2002): Characterisation of sedimentary matter by bulk and molecular geochemical proxies: an example from Oligocene Maar-Type Lake Enspel, Germany Organic Geochemistry 148: 277-288.
- MAGRINI K. A., EVANS R. J., HOOVER C. M., ELAM C. C. & DAVIS M. F. (2002): Use of pyrolysis molecular beam mass spectrometry (py-MBMS) to characterize forest soil carbon: method and preliminary results Environmental Polution 116: 255-268.
- **MEYERS, P.A.** (2003) Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. Organic Geochemistry 34, 261-289.
- MSZ-08-0205 (1978) A talaj fizikai és vízgazdálkodási tulajdonságainak vizsgálata
- MSZ-08 0206/2-78 (1978) A talaj egyes kémiai tulajdonságainak vizsgálata Laboratóriumi vizsgálatok
- MSZE 21420-13 (2005) Hulladékok jellemzése. 13. rész: Az izzítási veszteség és a hamutartalom meghatározása
- NELSON D. W. & SOMMERS L. E. (1982) Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical methods. (Eds.: Sparks L. et al.) 2nd edition. 940-1010. ASA-SSSA. Madison.
- NGUYEN T. H., BROWN R. A., BALL W. P. (2004) An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char and sediment. Organic Geochemistry 35, 217-234.
- NOEL H., GARBOLINO E., BRAUER A., LALLIER-VERGÉS E., DE BEAULIEU J. L. & DISNAR J. R. (2001): Human impact and soil erosion during the last 5000 yrs as recorded in lacustrine sedimentary organic matter at Lac d'Annecy, the French Alps – Journal of Paleolimnology 25: 229-244.
- **PAVEL J. (2003)** Separation methods in the chemistry of humic substances, Journal of Chromatography A, 983, 1-18.
- POIRIER N., DERENNE S., ROUZAUD J-N., LARGEAU C., MARIOTTI A., BALESDENT J., MAQUET J. (2000) Chemical Structure and sources of macromolecular, resistant, organic fraction isolated from a forest soil (Lacadée, south-west France). Organic Geocehemistry 31, 813-827.
- **POIRIER N., DERENNE S., BALESDENT J., ROUZAUD J-N., MARIOTTI A., LARGEAU C.** (2002) Abundance and composition of the refractory organic fraction of an ancient, tropical soil (Pointe Noire, Congo). Organic Geochemistry 33, 383-391.
- POIRIER, N., DERENNE, S., BALESDENT, J., MARIOTTI, A., MASSIOT, D., LARGEAU, C. (2003) Isolation and analysis of the non-hydrolysable fraction of a forest soil and an arable soil (Lacadée, south-west France) European Journal of Soil Science 54, 243-255.
- POIRIER, N., SOHI, S.P., GAUNT, J.L., MAHIEU, N., RANDALL, E.W., POWLSON, D.S., EVERSHED, R.P. (2005) The chemical composition of measurable soil organic matter pools. Organic Geochemistry 36, 1174-1189.



- QUÉNÉA K., DERENNE S., LARGEAU C., RUMPEL C., MARIOTTI A. (2004) Variation in lipid relative abundance and composition among different particle size fractions of a forest soil. Organic Geochemistry 35, 1355-1370.
- QUÉNÉA, K., DERENNE, S., LARGEAU, C., RUMPEL, C., MARIOTTI, A. (2005) Spectroscopic and pyrolytic features and abundance of the macromolecular refractory fraction in a sandy acid forest soil (Landes de Gascogne, France). Organic Geochemistry 36, 349-362.
- RACZKY, P., WALTER, MEIER, ARENDT, KURUCZ K., HAJDÚ ZS., SZIKORA A. (1994) Polgár-Csőszhalom. A Late Neolithic settlement in the Upper Tisza region and its cultural conections. Jósa András Múzeum Évkönyve, Nyíregyháza
- **RACZKY P., KOVÁCS T., ANDERS A.** (1997) Utak a múltba. Az M3-as autópálya régészeti leletmentései. A Magyar Nemzeti Múzeum és az ELTE Régészettudományi Intézet közös kiadása, Budapest
- **RIELEY, G., COLLIER, R.J., JONES, D.M., EGLINTON, G.** (1991) The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.- I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary record. Organic Geochemistry 17, 901-912.
- **RUMPEL C., AND KÖGEL-KNABNER I.** (2001): Abstract Volume of the 20th International Meeting on Organic Geochemistry 77-78.
- RUMPEL, C., SERAPHIN, A., DIGNAC, M.-F., MICHAELIS, W., EUSTERHUES K., KÖGEL-KNABNER, I. (2005) Effect of base hydrolysis ont he chemical composition of organic matter o fan acid forest soil. Organic Geochemistry 36, 239-250.
- **RUMPEL C., JANIKB L. J., SKJEMSTAD J. O. & KÖGEL-KNABNER I.** (2001): Quantification of carbon derived from lignite in soils using midinfrared spectroscopy and partial least squares. Organic Geochemistry 32: 831-839.
- SALMON V., DERENNE S., LALLIER-VERGÉS E., LARGEAU C. & BEAUDOIN B. (2000): Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale Organic Geochemistry 31: 463-474.
- SANEI H., STASIUK L. D., GOODARZI F. (2005): Petrological changes occurring in organic matter from Recent lacustrine sediments during thermal alteration by Rock-Eval pírolysis. Organic Geochemistry, 36/8, 1190-1203.
- SCHMIDT M. W. I., SKJEMSTAD J. O., GEHRT E., KÖGEL-KNABNER I. (1999) Charred organic carbon in German chernozomic soils. European Journal of Soil Science 50, 351-365.
- SCHMIDT M. W. I. & NOACK A. G. (2000): Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications and current challenges – Global Biogeochemical Cycles 14: 777-793.
- SCHMIDT M. W. I., SKJEMSTAD J. O., CZIMCZIK C. I., GLASER B., PRENTICE K. M., GELINAS Y., KULBUSCH A. J. (2001) Comperative analysis of black carbon in soils. Global Biochemical Cycles, 15/1, 163-167.
- SCHMIDT M. W. I., SKJEMSTAD J. O., JAGER C. (2002) Carbon isotope geochemistry and nanomorphology of soil black carbon: Black chernozemic soils in central Europe originate from ancient biomass burning. Global Biogeochemical Cycles 16, 1123.
- SEBAG D., DISNAR J. R., GUILLET B., DIGIOVANNI C., VERRECCHIA E. P., DURAND A. (2005): Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation – European Journal of Soil Science, doi: 11111/j.1365-2389.2005.00745.



- SIFEDDINE A., LAGGOUN-DÉFARGE F., LALLIER-VERGÉS E., DISNAR J. R., WILLIAMSON D., GASSE F. & GILBERT E. (1995): La sedimentation organique lacustre en zone tropicale sud au cours des 36 000 derniéres années (Lac Tritrivakely, Madagascar) – Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris 321:385-391.
- **SIMPSON, M.J., HATCHER, P.G.** (2004) Determination of black carbon in natural organic matter by chemical oxidation and solid-state <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectroscopy. Organic Geochemistry 35, 923-935.
- **SONG J., PENG P., HUANG W.** (2002) Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization. Environmental Science and Technology 36, 3960-3967.
- SPARKS D. L. (2003): Environmental soil chemistry. 2nd edition. Elsevier, USA
- **SPSS PRODUCTION FACILITY,** Release 11.0.0, Copyright © SPSS Inc. 2001. All rights reserved).
- STEFANOVITS P. (1981): Talajtan, Mezőgazdasági kiadó, Budapest
- **STEVENSON F. J.** (1982): Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reaction. Wiley, New York
- SZABÓ I. M. (2008): Általános talajtan biológiai alapjai, Modus Egyetemi Kiadó, Budapest
- **TEGELAAR E. W., DE LEEUW J. W., DERENNE S., LARGEAU C.** (1989) Geochim. Cosmochim. Acta 53, 3103-3106.
- **TISSOT B. P., WELTE D. H.** (1984): Petroleum Formation and Occurence, second edition. Springer, Berlin.
- **TURUNEN, J., TOMPPO, E., TOLONEN, K., REINIKAINEN, A.** (2002) Estimating carbon accumulation rates of undrained mire sin Finland – application boreal and subartic regions. The Holocene 21/1, 69-80.
- **URBANCSEK J.** (1962) A Nyírség, a Bodrogköz és a Rétköz, valamint a Bereg-Szatmári-síkság vízföldtani viszonyai. Földrajzi Értesítő VII. 56-63.
- VAN BERGEN, P.F., BULL, I.D., POULTON, P.R., EVESHED, R.D. (1997) Organic geochemical studies of soils from Rothamsted Classical Experiments-I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk Wilderness. Organic Geochemistry 26, 117-135.
- VANDERBROUCKE M., LARGEAU C. (2007) Kerogen, origin, evolution and structure. Organic geochemistry, 38/5, 720-833.
- VÁRALLYAI GY. (2002) A mezőgazdasági vízgazdálkodás talajtani alapjai, Akadémiai Kiadó Budapest
- WIESENBERG, G.L.B., SCHWARZBAUER, J., SCHMIDT, M.W.I., SCHWARK, L. (2004) Source and turnover of organic matter in agricultural soils derived from *n*-alkane/*n*-carboxylic acid compositions and C-isotope signatures. Organic Geochemistry 35, 1371-1393.
- WILHELMS A., LARTER S. R., LEYTHAUSER D. (1992) Influence of bitumen-2 on Rock-Eval pyrolysis. Organic Geochemistry, 17, 351-354.
- **ZEGOUAGH Y., DERENNE S., DIGNAC M. F., BARUISO E., MAIOTTI A. & LARGEAU C.** (2004) Demineralisation of a crop soil by mild hydrofluoric acid treatment. Influence on organic matter composition and pyrolysis – Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71: 119-135.

# **ÖSSZEFOGLALÁS**

A geológiai szerves anyag a levegőben, a vízben, a talajban, a recens üledékekben és a kőzetekben egyaránt jelen van. Átalakulási folyamatai a környezet és így az emberi élet minőségét alapvetően meghatározzák. Az üledékes kőzetek szerves anyaga, amelynek egy része a fosszilis energiahordozók (kőolaj, földgáz, kőszén, olajpala) forrásanyaga, a téma gazdasági jelentősége miatt már sokoldalúan tanulmányozott. Kevesebbet tudunk azonban a talajban vagy a recens üledékekben lévő szerves anyag geokémiájáról. A talajban lévő szerves anyagot eddig elsősorban mezőgazdasági szempontból tanulmányozták. Napjainkban azonban nagyobb figyelmet kapott, amit tömege, a környezet állapotának kialakításában és a globális C-ciklusban játszott szerepe tett indokolttá. A talaj szerves anyaga, amelyben az atmoszféra CO<sub>2</sub> tartalmának több mint kétszerese raktározódik (Gleixner et al. 2001), kulcsszerepet játszik az atmoszféra CO<sub>2</sub> tartalmának és így a globális földi hőmérsékletnek a szabályozásában. Hatással van a kőzetek mállására és befolyásolja magát a talajképződési folyamatot is (Clark & Fritz, 1997). A talajban és a recens üledékekben lévő szerves anyag adszorpciós sajátságai (a talaj puffer-képességében játszott szerepe) meghatározzák a szervetlen és szerves szennyeződések mobilitását, és így hatással vannak a felszíni és felszín alatti vizek minőségére.

A talaj szerves anyaga rendkívül heterogén: különböző növényi biopolimereket, mikroorganizmusokat és ezek különböző mértékig degradádott bomlástermékei mellett humin anyagokat, kerogént és a természetes vagy antropogén égési folyamatokból származó "black carbon"-t is tartalmaz. Az egyes alkotók stabilitása, degradációjának sebessége és így környezeti hatása széles skálán mozog; néhány évtől sok ezer évig terjed.

A Rock-Eval pirolízis gyors és hatékony módszer a szerves anyag mennyiségének és arányainak becslésére üledékes kőzetekben, recens üledékekben és talajokban. Az eredeti rutinmérésekkel azonban a teljes szerves anyag mennyiségről kapunk csak információt anélkül, hogy a komponenseket azonosíthatnánk a szerves keverékben.

Az első kísérlet sorozatok célja a talaj szerves anyagának részletes elemzésére leginkább alkalmas módosított Rock-Eval pirolízis eljárás kísérleti körülményeinek meghatározása volt. Az erre alkalmas hőmérséklet programot lépésenkénti Rock-Eval pirolízis eredmények és a pirogramok matematikai bontása alapján választottam ki. A

vizsgált érettebb szerves anyagot tartalmazó anyakőzet minták esetén a függvény 350°C alatti és feletti meredekség különbsége meggyőzően mutatta a kerogén dominanciáját, illetve a biopolimerek hiányát. Ez alapján feltételeztem, hogy a talaj szerves anyag tartalmának eredeti biomolekula aránya az S2 görbe 350°C-ig tartó részének integrálásával számítható. Eredményeim szerint valóban ez az a hőmérséklet, amelyen az eredeti biopolimerek degradációja már befejeződik mielőtt a huminanyagok degradációja elkezdődne. A geopolimerek aránya a pirogram 380°C feletti részének integrálásával határozható meg. Tehát a módosított kísérleti körülmények között végrehajtott Rock-Eval pirolízissel mért PI felhasználható a biopolimerek és huminanyagok arányainak becslésére. Megfelelően választott kísérleti feltételek mellett egyetlen Rock-Eval pirolízisből nemcsak a szerves anyag mennyiségét és minőségét tudjuk meghatározni, hanem közvetlenül mérhetjük a biopolimerek és a humin anyag részarányát. Ezeket az arányokat a pirogram (S2) matematikai bontásával is számolhatjuk. A kísérletileg meghatározott és a számított értékek jól korrelálnak egymással.

A talajmintákon végzett kísérletek alapján a matematikai bontás során kapott csúcs-hőmérsékleteket a következő intervallumokba soroltam: 260-280°C, 320-340°C, 390-410°C és > 430°C. Az alacsonyabb  $T_{max}$  értékű csúcsok (280°C-340°C) megfelelnek a főbb szárazföldi biopolimerek (poliszacharidok, lignin) termikus bomlási hőmérsékletének, a 380°C-430°C-os hőmérséklet tartományba eső  $T_{max}$  értékek pedig a huminanyagok termikus bomlását jelentik. Ez az eredmény megegyezik egy különböző ökoszisztémákból származó, nagyszámú talajminta vizsgálatára épülő korábbi beszámoló eredményeivel (Disnar et al., 2003).

Különböző talajhasználat esetén nemcsak a talaj szerves anyag teljes mennyiségében, hanem a szelvényen belül mutatott mintázatban is különbségeket tapasztalhatunk. A földhasználat hatása felismerhető az eredeti biopolimerek bomlásának különböző arányaiból. Az erdei és a művelt talajok között a PI350 értékekben tapasztalt különbségek főként a lignin frakció bomlásának különbségeiből adódnak, mert a lignin a poliszacharidokhoz és a fehérjékhez képest lassabban bomlik. A HI/OI értékek tűnnek a legmegbízhatóbb paramétereknek a biopolimerek átalakulási alatt történő oxidáció bemutatására. mert a humifikáció folyamata a dehidrogenálódással kezdődik és ezt követi az oxigén tartalom növekedése (Disnar et al., 2003). A láptalaj minta többitől eltérő szerves anyag tartalma az ismételt nedves és

száraz időszakok változó redox viszonyainak köszönhető. A szén-felhalmozódási folyamatok és a szerves anyag oxidációjának különbségei ellenére a biopolimer átalakulás szintjén nem tapasztaltam különbséget a művelt és a láptalaj között. Tehát az ülepedési környezet redox viszonyai erős hatással bírnak a raktározott szerves anyag mennyiségére és elemi összetételére, azonban a biomolekulák bomlásának aránya főként a forrásnövényzet összetételének függvénye és csak kisebb mértékben befolyásolja a redox állapot.

A lipid- és a növényi eredetű szerves anyagok mérésénél a felfűtési sebesség különböző mértékben módosítja a Rock-Eval adatokat. Függetlenül a szerves anyag természetétől és érettségétől, a standard Rock-Eval beállítás (25°C/perc felfűtési sebesség) alkalmasabbnak tűnik a Rock-Eval alap adatok meghatározására. Azt tapasztaltam, hogy az inert TOC tartalom mérésére - amely a magasabbrendű növényi eredetű szerves anyag egyik fő alkotója és a lipid eredetű szerves anyagban csak kisebb mennyiségben fordul elő, - különösen nagy hatással van a felfűtés sebessége és ezen kereszül a tartózkodási idő. Az ROM frakció pirogramjainak matematikai bontásával meghatározott labilis és rezisztens biopolimerek és geopolimerek mennyisége mérsékelten változik a felfűtési sebességgel. A gyors felfűtés a lassúbbhoz viszonyítva egy kicsit erősebb ásványi mátrixhatást eredményez. A módszer, amely a talaj szerves anyag összetevőinek becslésére fejlesztettem ki, a lipid eredetű és nagyon homogén szerves kerogénnél nem bizonyul hatásos eszköznek a különböző termikus stabilitású

A szerves anyag "fingerprint" előállításának célja a szerves anyag mintázat alapján a különböző talajtípusok elkülönítése volt. A magyar genetikai talajosztályozás alapján agyagbemosódásos barna erdőtalaj és csernozjom barna erdőtalaj szelvények A-szintjéből származó mintáit vizsgáltam. A 90%-os egyezésnek az egyik agyagbemosódásos barna erdőtalaj nem, a csernozjom barna erdőtalaj viszont megfelelt. Ez az eredmény a "Világ Talaj Referenciabázis" (WRB) talajosztályozási rendszerének referencia csoportjaival egyezik meg, mely szerint a kizárt minta Arenosol, a többi pedig a Luvisol csoportba tartozik. A WRB-vel valószínűleg azért egyeznek jobban az eredményeim, mert diagnosztikus szemléletű rendszer és a talajképző folyamatok helyett a folyamatok eredményeként kialakuló szintek és tulajdonságok kerülnek előtérbe az osztályozásnál. A láptalajok vizsgálatánál inkább a különbségeket sikerült kihangsúlyozni. Az időszakosan vízzel borított és a rétlegelő képet mutató területről



származó minták mutattak nagyobb rokonságot, azonban egyik sem felelt meg a 90%-os egyezés kitételnek. A szerves anyag mintázat alapján tehát ki tudtam mutatni hasonlóságokat és különbségeket a minták között, de a módszer önmagában nem használható. A többi Rock-Eval adattal együtt jól kiegészítheti a talajtani adatokat recens és paleotalajoknál egyaránt.

A láptalaj minta vizsgálatának eredményei azt mutatják, hogy a térszín legmélyebb pontján kialakult, állandóan vízzel fedett láp üledékgyűjtőként működik. Az állandó vízborítottság, a nagy biomassza termelés és szárazföldi eredetű sziliciklasztok kedvező feltételeket teremtenek a szerves anyag konzerválódásához (allochton és autochton növényi anyag), akkumulációjához és nagy mennyiségű szerves anyag felhalmozódásához vezetnek. A labilis és ellenálló szénformák széles spektrumát tartalmazó nagy heterogenitású szerves anyag vizsgálati eredményei különböző növény típusok anyagainak beáramlását és keveredését tükrözik, amelyben az emergent makrofiták és a szárazföldi növények a dominánsak némi submerge makrofita hozzájárulással. A Rock-Eval adatok, az izotóp arányok és az üledékes környezet alapján a szerves anyag magasabb rendű C<sub>3</sub> fotoszintézis utat használó növényi eredete a legvalószínűbb.

A minta Rock-Eval pirogramjaiból és a pirogramok matematikai bontásából jól nyomon követhető a kémiai elválasztás során a szerves anyag frakciók egymáshoz viszonyított arányainak változása. Az izolációs folyamat egyes lépései után felvett Rock-Eval pirogramok matematikai bontásával azt kaptam, hogy az ROM frakció nagy mennyiségben van jelen a láptalaj mintában és főként humin anyagok és BC alkotja, növényi biomolekulák és különböző mértékben bomlott biomakromolekulák alig találhatóak benne. A kis H/C atomarány, az alifások kis mennyisége, a hosszú alkil láncok, az aromás struktúrák nagymennyiségű jelenléte és a Rock-Eval pirogramok matematikai bontásának eredményei is mind azt a feltevést támasztják alá, hogy az ROM nagy részét a BC alkotja. A BC frakciót az ROM kémiai oxidációjával izoláltam. Az oxidációs maradék és a Rock-Eval pirogramok integrálásával számított BC mennyisége közötti jó korreláció arra enged következtetni, hogy a Rock-Eval pirolízis alkalmas lehet a BC tartalom becslésére.

A HRTEM kiváló eszköz a BC jelenlétének közvetlen bizonyítására és a különböző BC fázisok morfológiai jellemzésére (Schmidt et al., 2002). A mintában

Rock-Eval pirolizis vizsgalatok eredmenyei alapjan ett szerkezetű BC típus előfordul. A minta B

mind az amorf, mind a rendezett szerkezetű BC típus előfordul. A minta BC tartalmához kis mennyiségű kőzet-eredetű grafit is hozzájárulhatott.

A Rock-Eval pirogramok matematikai bontással történő értékelésének tovább fejlesztésével a teljes szerves anyag mennyiségen belül már nemcsak a biopolimerek és a humin anyag, hanem a négy fő jellegzetes szerves anyag alkotó osztály (labilis és rezisztens biopolimerek, humin anyag és stabil, érett geomakromolekulák) részarányának becslése is lehetővé vált. Az alkotók százalékos arányai jól használhatók a szerves anyag jellemzésére, relatív növekedésük vagy csökkenésük a mélységgel tükrözi a szerves anyag összetétel változásait a mineralizációs és a humifikációs folyamatokban. Használhatjuk őket "önmagukban", a klasszikus Rock-Eval paraméterekkel együtt elemezve illetve egyéb származtatott indexeket is levezethetünk belőlük (R érték a bio-makromolekula-osztályok relatív evolúcióját adja meg, az I index pedig a szerves anyag degradációját és a növényi fedettség befolyását mutatja).

A Rock-Eval pirolízis előnyei, hogy kis mintamennyiség szükséges a méréshez (0,1 g), nem igényel mintaelőkészítést, a mérés gyors (25 perc) és egy lépésben hét (S1, S2, CH<sub>pot</sub>, TPI, TOC, T<sub>max</sub>, HI) az elemzésben jól használható paramétert határoz meg és segítségével kiváltható a hosszadalmas és sok vegyszert igénylő labormunka.

Az utolsófejezetben az autópálya építkezések kapcsán feltárt régészeti lelőhelyről származó paleotalaj monolit részletes szervesgeokémiai feldolgozását végeztem el. Célom annak vizsgálata volt, hogy a Rock-Eval pirolízisen alapuló szerves anyag vizsgálatok szolgáltatnak-e többlet információt a paleotalaj vizsgálatoknál eddig használt rutin eljárásokhoz képest. A minták talajtani és szedimentológiai vizsgálatait a Szegedi Tudományegyetem Földtani és Őslénytani Tanszékén végezték. Az eredmények statisztikai feldolgozása elősegíti a mért eredmények komplex elemzését, ami quarter paleotalajok képződésének rekonstruálásához elengedhetetlen. Faktoranalízissel a geokémiai határvonalakat állapítottuk meg, klaszteranalízisnél a határvonalakon kívül az egymással rokonságot mutató csoportokat is el tudtuk különíteni. A klaszteranalízissel kapott dendogram kiválóan egyezik a Rock-Eval pirogramok mintázatával. Tehát a Rock-Eval pirolízis jól használható módszer paleotalajok vizsgálatához, jól kiegészíti a rutinszerűen használt mérési módszereket, azokhoz képest új eredményeket, többlet információt szolgáltat. Olyan paraméterek meghatározására alkalmas, melyek lehetővé teszik a genetikai szinteken belül további események elkülönítését.

### **SUMMARY**

Geological organic matter is present in the atmosphere, natural water, soils, recent sediments and rocks. Organic matter in sedimentary rocks is studied comprehensively, but we have less knowledge about geochemistry of organic matter in soils and recent sediments, although investigation would be important because of its mass and the important role in the global carbon cycle. Soil organic matter (SOM) plays a significant role in controlling the  $CO_2$  content of atmosphere and the global earth temperature. Wearing-away of rocks and pedogenesis processes are influenced by SOM. Adsorption characteristic of organic matter in soils and recent sediments determines the mobility of organic and inorganic pollution thus effects the quality of surface and groundwater.

The SOM is not homogeneous but is a mixture of organic matters (OM) with different chemical compositions and physical qualities. This chemically and kinetically heterogeneous material comprises a mixture of plant and microbial residues of various compositions with different decomposition rates, as well as their transformation products, and macromolecular organic substances (kerogen, black carbon).

Rock-Eval (RE) pyrolysis was designed for petroleum exploration to determine the type and quality of organic matter in rock samples. Nevertheless, this technique can be used for bulk characterization of the immature organic matter in soil samples and recent sediments. I present an application of RE pyrolysis for estimating the proportion of the components with different thermal stability in soil organic matter the maturity of which corresponds to the early stage of diagenesis. For testing the validity of the modified RE method, parallel series of pyrolysis were carried out on sedimentary rock samples. The temperature program was selected on the basis of the results obtained from stepwise RE pyrolyses and from the mathematical deconvolution of pyrograms. The proportion of the original biomolecules in soil organic matter was calculated with integration of pyrograms below 350°C, or could be determined rapidly by one single pyrolysis at 350°C initial cracking temperature. At 380°C, both the mathematical and the experimental methods provide reliable information about the proportion of humic substances. Conversely, for rock samples, mathematical deconvolution of the pyrograms showed the heterogeneity of the sedimentary organic matter, the maturity of which corresponds to late diagenesis, without any estimation of the proportion of the different components. The rate of organic carbon accumulation in the studied soils and the decomposition rate of biopolymers were interpreted as a function of land-use and redox conditions. Differences in the precursor vegetation and in the environmental parameters resulted in markedly reduced carbon storage and higher degree of humification in the agricultural soil than in the adjacent forest soil. Redox conditions strongly affected both the amount and the elemental composition of the stored organic matter. The decomposition rate of biopolymers appeared to be controlled mainly by the contribution of resistant lignin components to the source biomass and, to a lesser extent, by redox conditions.

RE pirolysis proved to be suitable for efficient examination of soil organic matter and estimation the measurement of humification. Further advantages, that 0.1 g of sample is enough for the analyses, the method doesn't require preparation, it is fast (25 min.), six parameters are detected from one single measurement (S1, S2, TPI, TOC, T<sub>max</sub>, HI). The heating rate modified in different degree the RE data measured on lipidderived and plant-derived OM. Independently of the nature and maturity of organic matter, standard RE conditions – namely heating rate of 25 °C/min – proved to be more suitable for detemination of bulk RE data. The results presented here suggested that thermal residence time exerted an especially significant influence on measuring of the inert organic carbon content, which constitutes the major part of the plant-derived OM and only a minor part of the lipid-derived OM. The heating period influenced the pyrolysis yields, obtained from both plant-derived and lipid-derived reactive OM. The reactive contributions of the labile and resistant biopolymers and geopolymers calculated by mathematical deconvolution of RE pyrograms, and monitored on ROM fraction, varied moderately with heating rate. Rapid heating displayed a more advanced stage of humification process and a more intense mineral matrix effect relative to slow heating. The method, which was developed for evaluating the composition of soil organic matter, has not proved to be an effective tool for evaluating the proportion of organic components of different thermal stability in a lipid-derived, very homogeneous kerogen.

Humification of biopolymers is determined by those environmental parameters (relief, climatic conditions), which define soil types too. Consequently, proportion of the essential organic materials should correspond to genetic horizons of diverse soil types what therefore is recognizable by its typical organic matter pattern (OMP). The aim of this work was to construct an algorithm to calculate such a pattern. OMPs can be used very well for soil

classification in case of both recent and paleosoils. In the current example OMP is calculated and tested for forest and marsh soils. I used a modified application of Rock-Eval pyrolysis approach for estimating the proportion of the components with different thermal stability and the measure of humification. On a pyrogram each unique organic matter is represented by a normal distribution curve (S2 peak) with characteristic mean and standard deviation. As a consequence, a pyrogram is a sum of numerous single Gauss curves which can be decomposed using a proper algorithm. In order to calculate possible composite curves, first the uncertainty of mean and standard deviation of RE measurement was determined by 20 independent runs. On this basis using a Monte Carlo type simulation 1000 different realizations were calculated. The envelope of all these curves defines the stripe which at is the typical fingerprint of the soil organic matter in question.

I examined four forest soils and three wetland samples. I accepted the sample belongs into a specified soil type if its pyrogram concide 90% with the soil type's envelope. The results correspond with the reference group of World Reference Base for Soil Resources (WRB).

The results presented here reveal highly heterogeneous organic matter in the surface-samples taken from the deepest, permanently water-covered part of a small intermittently water-covered marsh. Heterogeneity can be recognized in the composition of both the source biomass and the present organic matter occurring in the studied sample.

The GC analysis of the non-aromatic hydrocarbon fraction from lipids, in agreement with the elemental and the isotopic composition of the organic matter, suggests vascular plants as organic precursors using C<sub>3</sub> photosynthetic pathway. The source biomass appears to come from both the autochtonous and allochtonous current surface vegetation. The mixture of inputs from different plant types is dominated by macrophytes with some contribution of terrestrial plants emergent and submerged/floating macrophytes. Distribution pattern of *n*-alkanes from lipid fraction is characteristic of organic matter derived mainly from stem and leafs.

Consistently with the nature of the source material, the studied sample contains immature type III organic matter, as it is shown by the integretion of the data obtained from elemental analysis and bulk Rock-Eval pyrolysis. The spectroscopic features exhibiting the importance of aromatic structures and the minor contribution of aliphatic moieties. According to the surface position of the studied sample, the highly heterogeneous immature organic matter is composed of a mixture of original biomolecules (ca. 24 %), biopolymers at various stages of decomposition (ca. 12 %) and geopolymers (ca. 64%), revealed by mathematical deconvolution of the Rock-Eval pyrogram.

Conspicuously lower heterogeneity, lack of the fresh plants and markedly higher proportion of the geopolymer (ca. 84 %) were observed for the insoluble non-hydrolysable macromolecular fraction (ROM), which represents a large part of the studied organic matter.

Besides the original and partially decomposed biopolymers, as well as humic substances derived from biopolymers, black carbon formed in situ and/or transported by water and wind, seems to be also a major constituent of the organic matter. The carbon in the isolated ROM and BC fractions represents 30 and 14 % of the initial carbon, respectively.

Studying paleosoil we have to pay attention to the processes which occure after burial. When soil life breaks off ventilation stops or decreases and due to the accumulation of the sediments the pressure is increasing. These processes are able to change the original properties of the soil therefore only time-independent, steady-state characteristics are adequate for pedological-morphological description. We applied RE pirolysis to get new details of soil organic matter, which can indicate the soil type. Mathematical decomposition of the S2 peaks was used to determine the rate of partially decomposed biopolymers, humic substances. The rate of organic carbon accumulation and decomposition rate of biopolymers were interpreted as function of environmental effects. The aim of our work was to examine the soil conditions of an archeological site. Our study is restricted to introduction of new investigation methods in paleosoil examination, using the example of the Neolithic archeological site. For determination of the original soil type of the examined area we adopt sedimentological, micromorphological and pedological investigations as a first step. Moreover we made an attempt to apply a new method for characterization the soil organic matter.

We compared pedological details with the results of Rock-Eval analysis. We concluded, that the soil formed in an environment in which the effect of cyclical fluctuating water influenced the soil development. This phenomenon suggests determination the paleosoil as Fluvisol. We established that RE pyrolysis is suitable to

soil classification. We found, it is able to provide new details to explanation paleosoil horizons.

Beside the classical measurement techniques, the RE pyrolysis is a useful new method for determination of the paleosoil type. The method gives us excessinformations compared to traditional organic matter measurement. The RE pyrolysis is capable to define parameters, which help determination of unknown paleosoil type and allow identify minor occurences within genetical horizons. Statistical evaluations support the interpretation of the measured data, accordingly the determination of paleosoil type.



### 1. melléklet

# Pécsvárad (TIM161244)

Talajképző kőzet: lösz Lejtő: 0-5% Fekvés: sík Talajtípus: Karbonátos csernozjom barna erdőtalaj Szelvény mélysége: 150 cm Humuszos réteg vastagsága: 60 cm Karbonátos réteg megjelenése: 60 cm WRB besorolás: Calcic Cutanic LUVISOL (endoruptic, humic, endosceletic, episiltic)

jel	mélység	OM	pН	CaCO <sub>3</sub>	S-érték	homok	vályog	agyag	térfogat-	összporozitás
	(cm)	(%)	$(H_2O)$	(%)	cmol/kg	(%)	(%)	(%)	tömeg	
Α	0-30	1,32	7,59	6	21,63	36,0	35,4	28,6	1,62	38,9
В	30-60	1,16	7,59	6	22,07	36,5	34,9	28,6	1,74	34,3
BC	60-90	0,75	7,75	27	20,86	33,2	40,5	26,3	1,42	46,4
С	90-150	0,37	7,91	31	18,92	42,5	38,1	19,4	1,48	44,1

# Pécsvárad (TIM132272)

Talajképző kőzet: lösz Lejtő: 0-5% Fekvés: sík Talajtípus: Agyagbemosódásos barna erdőtalaj Szelvény mélysége: 150 cm Humuszos réteg vastagsága: 30 cm Karbonátos réteg megjelenése: 95 cm WRB besorolás: Baticalcic Cutanic LUVISOL (endoruptic, endoarenic, endosiltic)

jel	mélység	OM	pН	CaCO <sub>3</sub>	S-érték	homok	vályog	agyag	térfogat-	összporozitás
	(cm)	(%)	(H <sub>2</sub> O)	(%)	cmol/kg	(%)	(%)	(%)	tömeg	
Α	0-30	1,56	6,20	0	13,59	44,1	25,6	18,5	1,84	30,6
B	30-60	0,43	6,72	0	11,52	54,7	21,3	24,0	1,71	35,5
BC	60-95	0,41	7,14	0	17,91	68,2	14,8	17,0	1,64	38,1
С	95-150	0,31	7,96	24	16,34	54,7	31,0	14,3	1,79	32,4



### 2. melléklet

# Görömböly (TIM29005)

Talajképző kőzet: homokkő Lejtő:12-17% Fekvés: lejtő alsó harmada Talajtípus: Agyagbemosódásos barna erdőtalaj

WRB besorolás: Haplic ARENOSOL (distric)

jel	mélység	szín	OM	pН	T-érték	homok	agyag	durva vázrész	gyökérzet
	(cm)		(%)	(H <sub>2</sub> O)	cmol/kg	(%)	(%)	(%)	
Α	0-10	10YR 4/3	3,01	4,87	13	61,14	6,23	0	S
Bw	10-60	10YR 5/3	0,35	4,83	8	69,85	5,72	0	S
$2B_w$	60-80	10YR 5/4	0,18	5,02	10	79,79	5,60	5	S
3BC	80-120	10YR 5/4	0,19	4,58	15	77,63	6,54	30	KÖZ

## Kaposvár (TIME6014)

Talajképző kőzet: lösz Lejtő: 0-5% Fekvés: plató Talajtípus: Agyagbemosódásos barna erdőtalaj Szelvény mélysége: 150 cm Humuszos réteg vastagsága: 20 cm Karbonátos réteg megjelenése: 85 cm WRB besorolás: Calcic Cutanic LUVISOL (siltic)

jel	mélység	szín	OM	pН	pН	CaCO <sub>3</sub>	homok	vályog	agyag	gyökérzet
	(cm)		(%)	$(H_2O)$	(KCl)	(%)	(%)	(%)	(%)	
A <sub>h</sub>	0-10	7,5YR 2/3	3,59	6,25	5,49	0	60,7	23,4	15,90	S
Ε	10-25	10YR 5/4	1,30	5,35	3,72	0	58,7	21,9	19,34	S
B1 <sub>t</sub>	25-60	5YR 4/6	0,65	5,66	3,80	0	49,5	19,8	30,74	S
<b>B2</b>	60-85	5YR 5/6	0,55	6,52	5,62	0	54,6	20,1	25,29	S
Ck	85-150	10YR 6/4	0,45	8,22	7,31	16	63,4	21,6	15,00	K