Fedor Ferenc

A KÖZÉP-ALFÖLDI KEVERTGÁZ ÖV GÁZAINAK EREDETE

Doktori (Ph. D.) értekezés

Miskolci Egyetem

Műszaki Földtudományi Kar

Földtan-Teleptani Tanszék

Mikoviny Sámuel Földtudományi Doktori Iskola

2003

A Ph.D. értekezés a Mikoviny Sámuel Földtudományi Doktori Iskola (a doktori iskola vezetője Dr. h.c.mult. KOVÁCS FERENC egyetemi tanár, az MTA rendes tagja) „Alkalmazott Földtani és Hidrogeológiai kutatások" kutatási tématerületének (vezetője Dr. habil SOMFAI ATTILA) „Szénhidrogén genetikai és / vagy migrációs folyamatok kutatása, medenceanalízis" témacsoportjának (vezetője Dr. habil SOMFAI ATTILA) keretében, a Miskolci Egyetem Földtan-Teleptani Tanszékén (1996-1999), majd a Miskolci Egyetem Alkalmazott Kémiai Kutatóintézetében (1999-2003) készült.

Témavezetők: **DR. SOMFAI ATTILA**
a földtudomány kandidátusa, egyetemi tanár
Miskolci Egyetem, Földtan-Teleptani Tanszék

DR. KONCZ ISTVÁN
a földtudomány kandidátusa
MOL Rt., Nagykanizsa

„Ne légy szeles.
Bár a munkádon más keres -
dolgozni csak pontosan, szépen,
ahogy a csillag megy az égen,
úgy érdemes.”

(JÓZSEF ATTILA)

Feleségemnek, Aninak türelméért

Kivonat

A disszertáció célja az volt, hogy választ találjon a Szolnoki Flis területén és közvetlen földtani környezetében feltárt nagy inerttartalmú gázok, különös tekintettel a készletek nagy részét adó telepek neve alapján (Tiszapüspöki – Nagykörű – Fegyvernek – Kisújszállás) TNFK-zónának, vagy más néven Közép-alföldi Kevertgáz Övnek nevezett területen feltárt gázok eredetére. E gázok eredetét a homológok gázkomponensenkénti izotópösszetétel-ismeretének hiányában csak közvetett módon lehet becsülni. A feladat kidolgozása során számos probléma merült fel, melyek a szerves anyag érettségére és ezzel kapcsolatban a gázok vertikális migrációjára, az egyes gáztelepek összetételi inhomogenitására, valamint egymás közötti kapcsolataira vonatkoztak. Ezek megoldása hatékonyan elősegítette a terület gázai eredetének meghatározását.

A szerves anyag érettségének lehetőség szerinti legpontosabb becslése alapvető fontosságú mind az anyakőzetek szerves anyagának szénhidrogén leadásban betöltött szerepe, mind a szerves anyagból történő szénhidrogén-képződés mélységköze becsléséhez. A disszertáció alapvetően két paraméter – vitrinitreflexió (R_o) és TTI – bizonytalanságának csökkentését tárgyalja. Az R_o paraméter statisztikai vizsgálata alapján megállapítható volt, hogy a szabványban (ISO, ASTM) leírt paraméterszámítás korrekcióra szorul, mert a mérés bizonytalanságaiból adódóan kiugró értékekre szinte minden esetben számítani lehet és ez, különösen kis elemszámú diszperz szervesanyag (DOM) esetén, az átlagszámítás inrobusztus és inrezisztens jellegéből adódóan, jelentős hibaforrás lehet. A leírtak alapján célszerűbbnek tűnik a medián használata a kiselemszámú DOM minták értelmezése során.

Esetenként szükséges olyan területeken is becsülni a szerves anyag érettségét, ahol nem történt vitrinitreflexió-mérés. Erre két lehetőség adott: vagy olyan tapasztalati képletet kell keresni, mely a mért R_o értékeket a lehető legjobban közelíti ($R_{o\text{-}sz}$), vagy olyan érettségi paramétert kell keresni, mely a rendelkezésre álló adatok alapján számítható az adott terület bármely pontján (TTI). Mindkét esetben számos kérdés merül fel, melyek az adott paraméterek mélység-, hőmérséklet- és időfüggésével kapcsolatosak. A rendelkezésre álló, az ipari gyakorlatotban megbízhatónak minősített hőmérséklet- és mélységadatok alapján megrajzolhatóvá vált a terület inverz geotermikus gradiens (geotermikus lépcső – gl) térképe, valamint figyelembe véve a Pannon-medence mélyebb medencerészeinek „közel folyamatos" üledékképződését és az egyes korokhoz tartozó becsült időhatárokat az egyes rétegekhez tartozó üledékképződési időtartamok számíthatóak. Bár e számítások a későbbiekben további korrekciókra szorulnak, és az így kapott adatok bizonytalansága jelentős is lehet, azonban a területről származó szervesanyagmintákon mért R_o értékek e számítások eredményeként – a Jászsági-medence pannon-korú üledékei esetén: $R_{o-sz} = 0.0387 \cdot e^{0.1572 \cdot \lg(t) \cdot gl}$ (ha $R_o \leq 0.7$ %) és $R_{o-sz} = 10^{1.469 \cdot 10^{-9} \cdot z^2 \cdot T^{0.5} - 0.1862}$ (ha $R_o > 0.7$ %) – sokkal pontosabban közelíthetőek, mint az R_o és a mélység között korábban feltételezett lineáris összefüggések alapján.

A TTI számításával kapcsolatos újabb kutatási eredmények (KONCZ és LOPATIN) alapján a reakciósebesség állandónak tekintett aktivációs energia mellett a hőmérséklet növekedésével csökken. Ennek ismeretében a TTI LOPATIN-féle számítását a $TTI_{Pa-mi} = \sum_{i=n_{min}}^{n_{max}} \left(\left(10^{c-1} \int_{T_i}^{T_{i+1}} T^{1.746 \cdot \lg T - 3.4048} dT \right) \cdot \Delta t_i \right)$ általánosan

alkalmazható alakra volt célszerű módosítani, ahol „c” a választott n = 0 ponthoz tartozó állandó, mely T = 105 ^{o}C esetén -0.25104 értéknek adódott.

A fenti számítások alapján lehetővé vált a Jászsági-medence pannon üledékes összletének aljára számítani az $R_{o\text{-}sz}$ és $TTI_{Pa\text{-}mi}$ értékeit és ezek, valamint a rendelkezésre álló korábbi információk figyelembe vételével megállapítható volt, hogy a terület pannon korú üledékeinek szervesanyaga még a legmélyebb medencerészeken is csak kora katagenetikus, illetve katagenetikus szénhidrogének, főként gázok, generálására alkalmas. Ilyen érettségű gázok azonban önmagukban nem okozhatták a területen feltárt telepek nagymértékű összetételi inhomogenitását. Kijelölve a terület gázai közül azokat, melyek várhatóan homogének és katagenetikusnál érettebbek, valamint felhasználva a $\delta^{13}C_{CH4}$ és R_o között más területeken tapasztalt összefüggéseket és az R_o és Z között a területen vélt összefüggést ($Z = \left(\frac{\lg(10^{b} \cdot R_{o-sz})}{c} \right)^{0.4}$), becsülni lehetett ezen gázok vertikális migrációjának távolságát. E számított vertikális migrációs távolságok megerősítették azt a korábbi feltételezést, hogy a területen késő-katagenetikus, metagenetikus gázok is jelen vannak.

A megbízhatónak minősített gázösszetételek közötti kapcsolatokat vizsgálva megállapítható volt, hogy a terület telepei alapvetően három gáz – egy késő katagenetikus, metagenetikus, szenes szervesanyag eredetű, nagy N_2- és valószínűleg nagy CO_2-tartalmú, a N_2-tartalomnál feltehetően kisebb CH_4-tartalmú gáz („A” gáz), melynek forrása a Jászsági-medence aljzatának eddig fel nem tárt, azonban feltételezhetően meglévő liász szenes összlete; egy kora katagenetikus, katagenetikus, folyékony szénhidrogénekkel asszociálódott, uralkodóan szenes szerves anyag eredetű nedves gáz („B” gáz), melynek miocén és alsó-pannon korú anyakőzete a területtől D-re lehet; és a karbonátok nagy mélységben lejátszódó hőbomlása során felszabaduló CO_2 („C” gáz), melynek anyakőzete a triász és jura karbonátok között keresendő – keveredésének eredményeként alakulhattak ki. A késő katagenetikus, metagenetikus gáz és a szervetlen eredetű CO_2 vélhetően a migrációs úton keveredett, a kora katagenetikus, katagenetikus gáz pedig ezt követően a telepekből CO_2-t szorított ki. A telepek összetételét helyenként azok folyékony szénhidrogénjeinek bakteriális degradációja is befolyásolhatta.

A vizsgálatok során számos olyan kérdés is felmerült, melyet jelen munka keretei között nem lehetett megválaszolni. A későbbiekben kisebb bizonytalanságra kell törekedni mind a hőmérséklet, mind az üledékképződési idő becslésekor, és szükséges összevetni a kronosztratigráfia különböző módszereivel kapott időértéket a becsült / számított időértékekkel. További vizsgálatokat igényel a pannon üledékképződés periodicitása, valamint a vitrinitreflexió általánosabb, nagyobb területen alkalmazható becslése is. Érdekes lehet a $TTI_{Pa\text{-}mi}$ különböző n = 0 pontokra vonatkozó számításai és a mért R_o értékek között fennálló kapcsolat vizsgálata, mely segíthet az adott területre leginkább jellemző „0” pont kiválasztásában és így a területre leginkább jellemző aktivációs energia meghatározásában. Folynak a vizsgálatok, azonban még csak előzetes eredmények adottak a terület gázai keveredésének modellezése terén is.

Abstract

The purpose of this thesis was to find an answer to the origin of high "inert-content" (CO_2, N_2) gases, explored in the "Szolnok Flis Area" and it's direct geological surroundings, with special attention paid to the gases explored within the TNFK Zone (Tiszapüspöki – Nagykörű – Fegyvernek – Kisújszállás), named after the sites providing most of the gas reserves, or with other name the Inert Gas Zone of the Hungarian Great Plain. Since the carbon isotope ratio of methane homologues in the gas components is unknown, the origin of these gases can be only estimated indirectly. During the development of the project several problems occurred concerning the maturity of the organic matter and, related to this, the vertical migration of the gases, the composition - in-homogeneity of the gas-pools and the relationships between them. The solution of these problems effectively contributed to the revelation of the origin of the gases within the area.

The most accurate evaluation of the maturity of organic matter is essential to the calculation of both the role of the organic matter content of the source rock in the hydrocarbon generation and the minimum and maximum depth of hydrocarbon generation. The thesis is focused on minimising the uncertainty of two parameters: vitrinite reflectance (R_o) and TTI. Based on the statistical analysis of the R_o parameter, it could be stated that the standard parameter calculation (ISO, ASTM) needs to be corrected as outliers can be expected in almost every case resulting from the uncertainty of the measurement. This can be a significant source of errors, especially in the case of small sample sized dispersed organic matter (DOM), due to the un-robust and un-resistant character of mean calculation. Based on these, it seems to be more advisable to use the median during the examination of small sample sized DOM samples.

In some cases the maturity of the organic matter needs to be estimated in areas where the vitrinite reflectance has not been measured. There are two ways to do this: either to find an experimental formula, which gets closest to the measured R_o values ($R_{o\text{-}sz}$), or to find a maturity parameter which can be calculated at any point of the given area (TTI). Both methods raise several questions concerning the given parameters' dependence on depth, temperature and time. The area's map of inverse geothermic gradient (gg) can be drawn based on the available data of temperature and depth acceptable in industrial practices. Also, the sedimentation period of each layer can be calculated considering the "almost regular" sedimentation of the deeper areas of the Pannon-basin and the estimated time frames of the ages.

Although these calculations will need to be corrected at a later stage, and the uncertainty of the data gained this way might also be significant, the values of R_o measured in the organic matter samples from the area – concerning the sediments from the Jászság basin of the Pannonian age: $R_{o-sz} = 0.0387 \cdot e^{0.1572 \cdot lg(t) \cdot gl}$ (if $R_o \leq 0.7$ %) and $R_{o-sz} = 10^{1.469 \cdot 10^{-9} \cdot z^2 \cdot T^{0.5} - 0.1862}$ (if $R_o > 0.7$ %) - can be estimated significantly more accurate according to these calculations, than according to the linear relations between R_o and the depth, which had been assumed earlier. Based on the more recent research results (KONCZ, LOPATIN) regarding TTI calculations, if the activation energy is regarded as constant, the speed of reaction decreases with the growth of the temperature. Given this, it was advisable to modify Lopatin's TTI calculation:

$TTI_{Pa-mi} = \sum_{i=n_{min}}^{n_{max}} \left(\left(10^{c-1} \int_{T_i}^{T_{i+1}} T^{1.746 \cdot lg\,T - 3.4048} dT \right) \cdot \Delta t_i \right)$ to a general formula, where "c" is a constant of n = 0 point, and if T = 105 °C, then it's value is -0.25104.

Based on the calculations above, it has become possible to calculate the values of $R_{o\text{-}sz}$ and $TTI_{Pa\text{-}mi}$ for the Pannonian basement of Jászság sedimentary basin. Considering these values and the other information available from earlier researches, it can be stated that the organic matter of the Pannonian basement, even in the deepest parts of the basin, was suitable to generate only early katagenetical and katagenetical hydrocarbons, mainly gases. However, gases of such maturity could not cause the in-homogeneity of composition to such a great extent in the explored area. Considering those gases of the area, that are probably homogeneous and are more matured than katagenetical, the migration distance of these gases could be estimated, using the relations between $\delta^{13}C_{CH4}$ and R_o coming from other fields and the relation between R_o and Z that had been supposed within the area ($Z = \left(\frac{\lg(10^b \cdot R_{o-sz})}{c} \right)^{0.4}$).

These calculated vertical migration distances confirmed the earlier assumption about the presence of late-katagenetic and metagenetic gases within the area. By examining the relations between the gas compositions claimed reliable, it could be stated that the gases of the gas-pools of the area originates from the mixing of three basic gases:

- late-katagenetic, metagenetic gas, originating from coal-type organic matter, with high N_2 and probably high CO_2 content, and a CH_4 content that is supposedly below its N_2 (gas "A"), which had come from the so far unexplored, but supposedly existing, Liassic coal seam inside the basement of the Jászság basin;
- early-katagenetic, katagenetic and liquid hydrocarbon-assimilated gas with an origin of mainly coal-type organic matter (gas "B"), which has come from a source rock of the Miocene and Lower Pannonian ages, lying South of the area;
- CO_2 (gas "C") released during the thermal degradation of Triassic and Jurassic carbonates in great depths.

The late katagenetic, metagenetic gas and the CO_2 of non-organic origin have probably mixed through migration, and following this, the early-katagenetic, katagenetic gas has displaced CO_2 from the pools. The composition of the gas-pools could also be influenced by the bacterial degradation of the liquid hydrocarbons within them.

Several questions arose during the examinations that were impossible to answer within this thesis. At a later date it should be aimed to reduce the uncertainty at the estimation of temperature and the time of sedimentation, and the estimated time must be compared to times developed by chronostratigraphical methods.

The periodicity of the Pannonian sedimentation and the estimation of vitrinite reflectance demands further examination towards a more general method, to make it usable for a broader audience.

The examination of the relation between the calculations of $TTI_{Pa\text{-}mi}$ for different n = 0 points and the measured R_o values could also be interesting as it might help the choice of the most characteristic "0" point, and thus the determination of the most characteristic activation energy value of a certain area. Research is on going but there are only preliminary results available even for modelling the mixing ratio of gases within the area.

Theses

I. Thesis: Based on the statistical analysis of the R_o parameter, the standard parameter calculation (ISO, ASTM) needs to be corrected. The mean calculation needs to be changed to median calculation in the case of small sample sized DOM samples (n < 50).

II. Thesis: Based on the given data set and calculations, the values of $R_{o,}$ measured from the Pannonian sediments of the Jászság basin, can be estimated significantly more accurately according to the $R_{o-sz} = 0.0387 \cdot e^{0.1572 \cdot \lg(t) \cdot gl}$ (if $R_o \leq 0.7$ %) and $R_{o-sz} = 10^{1.469 \cdot 10^{-9} \cdot z^2 \cdot T^{0.5} - 0.1862}$ (if $R_o > 0.7$ %) calculations, than on the basis of the linear relations between R_o and the depth, which had been assumed earlier.

Based on the more recent research results (KONCZ, LOPATIN) regarding TTI calculations, if the activation energy is regarded as constant, the speed of reaction decreases with the growth of the temperature. Given this, it was advisable to modify Lopatin's TTI calculation:

III. Thesis: $TTI_{Pa-mi} = \sum_{i=n_{min}}^{n_{max}} \left(\left(10^{c-1} \int_{T_i}^{T_{i+1}} T^{1.746 \cdot \lg T - 3.4048} dT \right) \cdot \Delta t_i \right)$ to a general formula, where "c" is a constant of n = 0 point, and if T = 105 ^oC, then it's value is -0.25104.

IV. Thesis: Considering the information available from source rocks which compliments the new calculations regarding the maturity of the organic matter and vertical migration of natural gases, it could be stated that the organic matter of Pannonian and Miocene sediments could generate a high quantity of early katagenetical and katagenetical natural gases – with a small quantity of liquid hydrocarbons generated from III and II-III type kerogen – even in the deepest parts of the Jászság basin and it's geological environments. The organic matter of the Mesozoic source rocks, particularly the Liassic coals, could generate a high quantity of late katagenetic natural gases and condensates as well as metagenetic gases (N_2, CO_2). The major part of the CO_2 content of the gas pools is of the inorganic type, originating from the thermal degradation of Mezozoic carbonates.

V. Thesis: Based on the correlation-analyses between the gas compositions claimed reliable, it could be stated that the gases in the gas-pools of the area originates from the mixing of three basic gases:

- late-katagenetic, metagenetic gas; originating from coal-type organic matter, with high N_2 and probably high CO_2 content, and a CH_4 content that is supposedly below its N_2 (gas "A"). This has come from the so far unexplored, but supposedly existing, Liassic coal seam inside the basement of the Jászság basin in the direction of N-NW from the Fegyvernek – Nagykörű pools;
- early-katagenetic, katagenetic and liquid hydrocarbon-assimilated gas with an origin of mainly coal-type organic matter (gas "B"), which has come from source rocks of the Miocene and Lower Pannonian ages, lying S-SE-E direction of the Kisújszállás – Törökszentmiklós area;
- CO_2 (gas "C") released during the thermal degradation of Triassic and Jurassic carbonates at great depths of the Jászság basin basement.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A disszertáció megírása, illetve az azt megelőző adatgyűjtés és előkészítés során nagyon sok kolléga segített tanácsokkal, engedélyekkel, adatokkal, bírálattal abban, hogy a számomra kijelölt feladat megoldásában saját képességeimen kívül más akadály ne álljon előttem. Szeretnék mindezért a segítségért köszönetet mondani remélve azt, hogy senkit sem hagyok ki közülük.

A tudományos szemléletmód és gondolkodás kialakítása FUCHS PÉTER tanár úr több éves munkájának eredménye. Köszönettel tartozom vezető professzoromnak, DR. SOMFAI ATTILÁNAK bírálataiért és szakmai segítségéért továbbá ipari konzulensemnek, DR. KONCZ ISTVÁNNAK szakmai tapasztalatai átadásáért és azért, mert mindvégig partnerként kezelt a problémamegoldás során. Köszönet mondok DR. NÉMEDI VARGA ZOLTÁNNAK, DR. DOBRÓKA MIHÁLYNAK és DR. BÉRCZI ISTVÁNNAK azért, hogy lehetőséget biztosítottak számomra egy leobeni szakmai utazásra, mely alapvetően megváltoztatta a témához való hozzáállásomat és az érdeklődésemet. Köszönöm BOKOR CSABÁNAK, a MOL Rt. Kutatás-Termelés Divízió Igazgatójának azt, hogy lehetőséget adott számomra a MOL Rt. tulajdonában lévő kútkönyvekbe való betekintésre és adatgyűjtésre és FARKAS ISTVÁNNAK, az MGSZ igazgatójának, hogy az MGSZ tulajdonában lévő, a vizsgált területre vonatkozó adatokat rendelkezésemre bocsájtotta. Az engedélyezés során felmerült problémák áthidalása FÖLDESSY JÁNOSNAK és TORMÁSSY ISTVÁNNAK köszönhető. Köszönöm DR. ERDÉLYI GÁBORNÉNAK, az MGSZ Adattár főosztályvezetőjének, továbbá NÁDOR ANNAMÁRIÁNAK, a MÁFI Szénhidrogénprognózis Osztálya vezetőjének segítő szándékát és az MGSZ Adattár dolgozóinak, KRISTÓF JÁNOSNAK, LENGYEL ILONÁNAK és VARGA ANETTNEK, továbbá a MOL Rt. Adattár dolgozóinak, BAI ENIKŐNEK, MAGYAR KRISZTINÁNAK és WEISZHAUSZ JÓZSEFNEK önzetlen, munkaidőn is túlnyúló segítségét.

Szakmai szempontból köszönettel tartozom HÁMORNÉ DR VIDÓ MÁRIÁNAK, akivel évek óta sikeresen dolgozunk a szerves anyag érettségének témakörében, számos közös cikk és előadás igazolta ennek a munkának az értelmét, és eredményességét. Köszönettel tartozom az MTA Geokémiai Munkabizottság tagjainak – különösen DR. HETÉNYI MAGDOLNÁNAK, DR. VETŐ ISTVÁNNAK, DR. SAJGÓ CSANÁDNAK, BRUKNERNÉ DR. WEIN ALÍZNAK és DR. MILOTA KATALINNAK –, hogy tanácsaikkal, bírálatukkal, szakmai kontrollal segítettek. Köszönöm DR TÓTH JÓZSEFNEK szakmai bírálatát és DR. TÖRÖK JÁNOSNAK a vele folytatott beszélgetést ebben a témakörben. Az adatgyűjtés során saját adatbázisaik átadásával segítette munkámat DR. TÖRÖK JÓZSEFNÉ, DR. KONCZ ISTVÁN,

DR. VETŐ ISTVÁN és DR. HORVÁTH ISTVÁN. A matematikai jellegű problémák megoldásának ellenőrzésében DR. FEGYVERNEKI SÁNDOR és DR. KÖRTESI PÉTER, egyes szubrutinok, makrók megírásában LÖVEI JÁNOS segített. A szöveg alapos nyelvhelyességi és helyesírási ellenőrzése NÉMETH NORBERT és DR. SAJGÓ CSANÁD érdeme.

Köszönöm munkahelyi vezetőimnek, DR. LAKATOS ISTVÁNNAK, az ME AKKI igazgatójának és DR. TÓTH JÁNOSNAK, az ME AKKI Rezervoármechanikai Osztálya vezetőjének, hogy munkaidőkedvezménnyel, szakmai előadáson való részvétel költségeivel mind erkölcsileg, mind anyagilag segítséget nyújtottak a doktori munka megírásához és inspiráltak annak mielőbbi befejezésére.

Köszönettel tartozom feleségemnek, Aninak, aki türelmével és szeretetével átsegített a felmerülő problémákon és vállalta ezt a sok lemondással járó és pillanatnyi sikerekkel nem kecsegtető életmódot. Köszönetem fejezem ki családomnak, különösen keresztmamámnak, FEDOR ANNÁNAK, aki a több hónapos budapesti adatgyűjtés során anyagi áldozatokat is hozva gondoskodott rólam. Nem lehet elfeledkezni barátaimmal az estéken át folytatott szemléletformáló beszélgetéseket, amelyek elgondolkodtattak és részfeladatok megoldására késztettek.

A felsorolt kollégák mellett nagyon sok segítséget kaptam mind a geokémia, mind a geológai, mind a matematika jeles képviselőitől és ezúton szeretnék nekik is köszönetet mondani.

Jó Szerencsét!

Miskolc, 2003. június 18. Fedor Ferenc

TARTALOM

BEVEZETÉS 1

1. AZ ADATBÁZIS FELÉPÍTÉSE ÉS AZ ADATOK MEGBÍZHATÓSÁGA 3

2. A TERÜLETEN VÉGZETT KUTATÁSI TEVÉKENYSÉG ÖSSZEFOGLALÁSA 7

2.1. A terület földtani felépítése és anyakőzet szempontú értékelése 7

2.1.1. A terület szerkezetföldtani képe 8

2.1.2. A terület földtani felépítése 9

2.1.2.1. A prekambrium és paleozoikum kőzetei 9

2.1.2.2. A mezozoikum kőzetei 11

2.1.2.3. Felső-kréta, paleogén üledékképződés 15

2.1.2.4. Neogén üledékképződés 18

2.1.3. A terület geokémiai potenciálja 20

2.2. A telepek szénhidrogénjeinek eredetéről alkotott elképzelések 23

2.2.1. A CO_2 eredete 23

2.2.2. A nemesgázok eredete 24

2.2.3. A N_2 eredete 25

2.2.4. A terület szénhidrogén-gázaira vonatkozó ismeretek és sejtések 26

2.2.4.1. A vertikális migrációs távolság becslése a területen 26

2.2.4.2. Bakteriogén gázok 27

2.2.4.3. Diagenetikus gázok 29

2.2.4.4. Termogén gázok 29

2.2.5. A területen feltárt folyékony szénhidrogének 31

2.3. A telepek feltöltődéséről alkotott elképzelések 32

2.3.1. A telepek kialakulásának fizikai, fizikai-kémiai okai 33

2.3.2. A telepek feltöltődésének gázgenetikai szempontú megközelítése 37

3. A KEVERTGÁZ ÖV GÁZAINAK EREDETE AZ ÚJ KUTATÁSI EREDMÉNYEK TÜKRÉBEN 42

3.1. A szerves anyag érettsége és a gázok vertikális migrációs komponensének becslése 42

3.1.1. A vitrinitreflexió-értékek megbízhatósága 43

3.1.2. A vitrinitreflexió mélység-, hőmérséklet- és időfüggése 48

3.1.2.1. A hőmérséklet meghatározása 50

3.1.2.2. Az üledékképződési idő becslése 52

3.1.2.3. Az egyes tényezők és az R_o közötti kapcsolat 54
3.1.3. A TTI számítása 58
3.1.4. A szerves anyag érettsége a terület anyakőzet jellegű képződményeiben 62
3.1.4.1. A pannon korú kőzetek szerves anyagának érettsége 63
3.1.4.2. A miocén korú kőzetek szerves anyagának érettsége 63
3.1.4.3. A paleogén korú kőzetek szerves anyagának érettsége 64
3.1.4.4. Az aljzati képződmények szerves anyagának érettsége 65
3.2. A képződő gázok várható minősége és mennyisége 66
3.2.1. Szerves eredetű gázok 67
3.2.2. Szervetlen eredetű gázok 70
3.2.3. Az eredeti gázösszetételt megváltoztató másodlagos folyamatok 70
3.3. A gázok migrációjának vertikális komponense 72
3.4. A TNFK-zóna gázainak összetételében tapasztalt inhomogenitások kialakulása 76
3.4.1. Kiinduló feltételek a képződésüket tekintve eltérő gázok elkülönítéséhez 76
3.4.2. A képződésüket tekintve eltérő gázok elkülönítésének egy módja 77
3.4.3. Trendszerű összefüggések a TNFK-zóna területén 85
3.4.3.1. Nagykörű 88
3.4.3.2. Fegyvernek 90
3.4.3.3. Kisújszállás 92
3.4.4. A migráció várható irányai 95
3.4.5. A TNFK-zóna telepei kialakulásának egy lehetséges módja 96
4. ÖSSZEFOGLALÁS, TÉZISEK 98
HIVATKOZOTT IRODALOM 103
TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE 110
ÁBRÁK JEGYZÉKE 112

BEVEZETÉS

A disszertáció célja, hogy választ találjon a Szolnoki Flis területén és közvetlen földtani környezetében feltárt nagy inerttartalmú gázok, különös tekintettel a készletek nagy részét adó telepek neve alapján (Tiszapüspöki – Nagykörű – Fegyvernek – Kisújszállás) TNFK-zónának, vagy más néven Közép-alföldi Kevertgáz Övnek nevezett területen feltárt gázok eredetére. A feladat végrahajtása során számos részletkérdés merült fel, melyek részben a szerves anyag érettségét és ezzel összefüggésben a terület geotermális viszonyait, részben az adott területen feltárt gázok közötti genetikai kapcsolatokat érintették. E kérdések megválaszolása – mint pl. a vitrinitreflexió paraméter (R_o) megbízhatósága kis elemszámú diszperz szerves anyag (DOM – Dispersed Organic Matter) esetén; az R_o paraméter mélységfüggése az adott területen, becslése olyan területekre, ahol nem történt mérés ($R_{o\text{-}sz}$ érték); a vertikális migrációs távolság becslése az R_o és a $\delta^{13}C_{CH4}$ között vélt kapcsolat alapján; a TTI számításának módosítása ($TTI_{Pa\text{-}mi}$ érték) és alkalmazása a szervesanyag érettségének becslésére; a gázok közötti kapcsolat vizsgálatának lehetősége korrelációanalízissel – ugyan nem szerepelt az előzetes célkitűzésben, azonban hatékonyan hozzájárult a feladat lehetőségekhez mért szintjén történő megoldásához. A disszertációban leírt új eredmények – nem figyelmen kívül hagyva ezek bizonytalanságát, azaz, hogy minden egyes területegység más és más értelemzést tesz szükségessé – lehetőséget nyújtanak a terület geokémiai szempontú újraértékelésére, és ezzel a területre vonatkozó szénhidrogénprognózis módosítására.

A meglévő vizsgálati eredmények – gázelemzések, szénizotóp mérési eredmények, stb. ... – alapján a terület és tágabb környezetének regionális és lokális szénhidrogén-földtani összefüggései elemzésével következtetni lehetett a gázok eredetére. Ahhoz, hogy szénhidrogén-földtani összefüggéseket fel lehessen ismerni, a vizsgálat közvetlen tárgyát képező területnél jóval nagyobb területet kellett kijelölni. Az így kijelölt tágabb terület közel 8800 km^2, mely gyakorlatilag megegyezik a Tiszántúl középső részével és ennek környezetével. A terület EOV koordinátarendszer szerinti ÉK-i sarokpontja Y=844100, X=247300 és DNy-i sarokpontja Y=715600, X=182500. Bár léteznek újabb, megbízhatóbb vizsgálatok – pl. a gáz komponensenkénti szénizotóp- és hidrogénizotóp-arányainak meghatározása; anyakőzetek kerogénjéből annak pirolízise során felszabaduló gázok komponensenkénti izotópanalízise –, azonban ezek költségei, valamint a mintavétel során fennálló problémák (kevés mintavételi hely, nem reprezentatív mintavételi lehetőségek,

mintavétel költségei, stb.) következtében ezek elvégzésére jelen munka keretei között nem volt lehetőség.

A tágabb terület vizsgálata során az első lépés az innen származó információk, adatok összegyűjtése, rendszerezése és a fellépő adatbizonytalanságok kezelése volt. Ezt követően a lehetséges anyakőzetek kijelölése, rétegtani helyzetük és térbeli kiterjedésük feltérképezése céljából át kellett tekinteni a terület földtani felépítését, majd a területen napjainkig végzett geokémiai kutatások eredményeit. Az eddigi kutatási tevékenység ismeretében alapvetően három problémát kellett vizsgálni: a szerves anyag érettségét és ezzel összefüggésben a gázok vertikális migrációs komponensét, az egyes gáztelepek összetételi inhomogenitását, valamint a gáztelepek egymással való kapcsolatát.

A tézisekben összefoglalt eredmények értelmezéséhez, és a tézisek bizonyításához szükséges volt áttekinteni a szerves anyag átalakulása – érése – során bekövetkező fizikai, kémiai, izotópgeokémiai változásokat, a gázok képződésével, migrációjával és felhalmozódásával kapcsolatos elméleti alapokat, valamint az ebben a témakörben végzett kutatások új eredményeit. Jelentős terjedelme miatt azonban ez az összefoglaló a Függelék részeként (1. fejezet) szerepel. A disszertáció számos területen kiegészítette – vitrinitreflexió, mint érettségi paraméter megbízhatóságának kérdése; TTI index számítása; gáztelepek összetételi inhomogenitásának becslése – a Függelék 1. fejezetében szereplő ismeretanyagot. Hasonlóképpen a Függelék része a kiselemszámú minták statisztikai vizsgálatára vonatkozó rövid összefoglaló (2. fejezet), valamint a disszertációban szereplő számítások konkrét példákon való bemutatása (3. fejezet) és az R_o mélységfüggésének levezetése (4. fejezet). A disszertáció emellett egy CD melléklettel lett kiegészítve, mely a statisztikai vizsgálatokhoz tartozó, a nagyobb területre vonatkozó adatbázist, valamint a disszertáció digitális változatát tartalmazza.

A területen folyékony szénhidrogén telepeket – pl. gázkondenzátum (Fegyvernek, Fegyvernek-K, Törökszentmiklós Szandaszőlős, Püspökladány), nehéz gázcsapadék (Nagykörű, Püspökladány), könnyű kőolaj (Tiszagyenda), kőolaj (Kaba-D, Nádudvar-ÉK és DNy, Püspökladány), nehéz kőolaj (Nádudvar) – is feltártak, és ezek egy része valószínűleg genetikai kapcsolatban áll a gáztelepekkel, vizsgálatuk e munkának nem volt célja, mivel mennyiségük és jelentőségük a célterületként kezelt TNFK zónában feltárt gázokénál nagyságrenddel kisebb volt.

1. AZ ADATBÁZIS FELÉPÍTÉSE ÉS AZ ADATOK MEGBÍZHATÓSÁGA

Az adatbázist több lépésben kellett felépíteni. Először célszerű volt a területre eső több ezer fúrásból az 500 méternél mélyebbeket kijelölni, mivel a terület jelentős gáztelepei e mélység alatt találhatóak (D – 1. ábra – fúráspont térkép). A következő lépésben a Magyar Geológiai Szolgálat (MGSZ) Adattárában az így kijelölt 1168 fúrás közül az 1982-ig lemélyített fúrások fúrási naplóinak földtani és fluidumösszetétel adataiból – gáz- és olajösszetétel, megnyitott réteg tető- és talpmélysége, a telep elnevezése (ha van), a réteg földtani kora és kőzetípusa, rétegnyitás módja, mintavétel helye, ideje, kapacitásmérés eredménye, fúvóka típusa, gáz- és olajösszetétel adatok típusa (térfogat-, mól-, vagy súlyszázalék), oxigéntartalom, H_2S-tartalom, olajmintavétel helye, időpontja, típusa (HBM, Engel, Hempel), olajmennyiség, olaj paraffintartalma, nafténtartalma, és kéntartalma, aromás analízis eredménye –, a vizes kutak oldott gáztartalmára vonatkozó információkból – GVVSz, MVVSz, oldott CH_4, CO_2, N_2, O_2 tartalma, geotermikus gradiens értéke a kútban –, valamint a hőmérsékletmérés – hőmérsékletmérés helye, típusa (kapacitásmérés során zárt kútban mért talphőmérséklet, geofizikai mérés során számított talphőmérséklet, teszteres rétegvizsgálat során mért réteghőmérséklet, sztatikus réteghőmérséklet) – adataiból digitális állományt kellett létrehozni és ezt a legfontosabbnak ítélt alapadatokkal (fúrás jele, dokumentációs száma, jellege, mélyítésének éve, talpmélysége, koordinátái, rövidített rétegoszlop adatai, fekü adatai, egyéb fontos megjegyzések) kiegészíteni (ld. CD Melléklet – Fúrási adatlap.xls). Ez utóbbi adatállomány egy részét már eddig is digitális formában tárolták. Ezt követően a MOL Rt. adattárában a hiányos adatsorok kiegészítése, illetve az MGSZ Adattárában fel nem lelhető fúrások adatainak a már részlegesen felépített „adatbázisba" való bevitele történt. Mivel az újabb fúrásokban esetenként már újabb típusú vizsgálatok (gázkromatográfiás olajelemzés, CH_4- és CO_2 szénizotóparány méréseinek eredménye, gázkomponensek izotópelemzése, furadék Rock Eval, és vitrinitreflexió méréseinek eredménye) eredményei is szerepeltek, ezekkel a kezdeti „adatbázist" ki kellett egészíteni. Mindezek mellett a TNFK zóna telepeinek telepnyomás-adatai is az „adatbázis" részét képezik. Az így elkészült nyers „adatbázis"-hoz lehetett kapcsolni a VETŐ ISTVÁN, TÖRÖK JÓZSEFNÉ és KONCZ ISTVÁN által már korábban létrehozott, gáz- és olajösszetétel, valamint izotópösszetétel adatokat tartalmazó adatbázisokat és a területről készült összefoglaló munkákban, cikkekben szereplő adatokat. Az „adatbázis" elkészítésénél figyelembe kellett venni, hogy a

gázelemzések 1932 és 2000 között, különböző laboratóriumokban és különböző szempontok szerint készültek.

A terület földtani felépítésének változatossága szükségessé tette, hogy a „preneogén képződményekből" (középső-miocén alatti képződmények, beleértve az alsó-miocén bázis konglomerátumot is) vett magfúrási minták leírásai is kivonatosan számítógépre kerüljenek. Bár részben a vízösszetétel adatok is bevitelre kerültek, azonban ezek az adatok kiegészítésre szorulnak és ezért az adatbázisba való integrálásuk nem történt meg.

Ezt követően a kezdeti, még nyers „adatbázist" valódi, egységesen kezelhető adatbázissá kellett formálni, részint hogy az egyes értékek, paraméterek különböző módokon (izovonalas térképeken, grafikus ábrákon, diagrammokon) ábrázolhatóvá válhassanak, részint hogy hatékony lekereséseket lehessen végezni. Az így kialakult végleges adatbázis felépítése az alábbi (részletezve ld. CD melléklet):

- Földtani és alapadatok: 1168 fúrás alapadatai (8 csak jelölve), rövidített rétegsora (68 hiányzik), a fekü kőzete (47 hiányzik), aljzati képződmények magfúrási adatai (234 fúrásból);
- Vitrinitreflexió: 25 magfúrás 81 adata (24 adatsor és 57 érték) és 6 fúrás 153 furadékmintájának vitrinitreflexió-értéke;
- Hőmérsékletadatok: 1206 kapacitásmérésből származó talphőmérséklet, 712 lyukgeofizikai hőmérsékletadat (számított), 28 sztatikus réteghőmérséklet adat (mért), 244 teszteres rétegvizsgálat során mért hőmérsékletadat, 115 vizes kútban mért geotermikus gradiens adat;
- Olaj- és gázadatok: 2473 gázösszetétel (42 hiányos, teljesen megbízható: 231), 888 olajösszetétel (22 Hempel, 305 HBM, 156 Engler, 405 HBM+Engler), 388 H_2S adat, 31 gázkromatográfiás olajvizsgálat, 18 aromás analízis, 15 kőolaj- és gázcsapadék szénatom eloszlása, 8 kőolajminta biomarker analízise;
- Izotóparány adatok: 139 db $\delta^{13}C_{CH_4}$, 3 db $\delta^{13}C_{C_2H_6}$, 3 db $\delta^{13}C_{C_3H_8}$, 1 db $\delta^{13}C_{iC_4}$, 1 db $\delta^{13}C_{nC_4}$, 5 db $\delta^{2}D$ (vízből), 88 $\delta^{13}C_{CO_2}$, 11 izotópelemzés olajok desztillációs maradékából;
- Fúrásokból vett vízminták vízösszetétel elemzései és Rock Eval adatok feldolgozás alatt.

Mivel a kutatási tevékenység közel 110 éve alatt más és más vizsgálati lehetőségek és kiegészítő adatok álltak rendelkezése, az adatok megbízhatósága különböző, melyre már

TÖRÖK (1979) is felhívta a figyelmet. Megfogalmazása szerint „értelmezésük (az adatoké) gyakran nehézséget okoz, elsősorban a régi elemzések és mintavételek különbözősége és ezeknek esetenként nem kielégítő pontossága, továbbá a mintavételek korántsem azonos körülményei miatt. A vizsgálatok ismétlésére gyakorlati okok miatt többnyire nincs lehetőség, ezért a tapasztalt ellentmondások nem oldhatók fel és nincs mód az egyes esetekben kevésnek bizonyuló adatok számának növelésére, vagy a hibásnak tűnő összetételek ellenőrzésére.” A fent leírtak alapján első lépésként a legkisebb bizonytalansággal terhelt adatokat választotta ki. Ezeket az adatokat gyakorlatilag menteseknek tartotta az értelmezést jelentősebben zavaró hibáktól, számukat pedig elég nagynak a kellően megalapozott következtetések levonásához. Az általa megfogalmazottakat követve először a legmegbízhatóbb adatok kiválasztását kellett megoldani. Ez – ahol lehetett – az iparban elfogadott elvek alapján történt, azonban esetenként nem volt megoldható. A gázösszetétel-elemzések megbízhatóságának négy szintjét – nem megbízható, gyengén megbízható, közepesen megbízható és megbízható – indokolt megkülönböztetni. A megbízhatósági kategóriákat az 1.1. táblázat tartalmazza.

Megbízhatósági kategória	**Mintavétel helye**	**Rétegmegnyitás módja**	**Összetétel 100 %-tól való eltérése**	**O_2 mennyisége***	**Gázhozam** [m^3/nap]**
Megbízható	szeparátor	perforálás, mélységi mintavétel	+/- 0.02 %	< 1 V%	> 10000
Közepesen megbízható	termelőcső	-	-	1-5 V%	1000-10000
Gyengén megbízható	máshonnan	rétegkezelés, nyitott rétegvizsgálat	-	nem ismert	> 1000
Nem megbízható	nem ismert	nem ismert	ez alatt, vagy efelett	> 5 V%	nem ismert

* csak térfogatszázalék (V%) értékben kifejezett mennyiségekre volt adott
** függ a fúvóka méretétől is, a fenti viszonyszámok 10-es fúvóka esetén jellemző értékek

1.1. táblázat

A gázösszetétel-elemzések megbízhatósága

Az adatmegbízhatóság szempontjából az 1.1. táblázat elemei közötti szubjektív fontossági sorrend a mintavétel helye > rétegmegnyitás módja > összetétel > O_2 mennyisége (M+K) > gázhozam volt. Bár esetenként jelentős különbségek adódhatnak a gázelemzés technikai fejlettségének szintjéből adódóan, azonban ennek figyelembe vételére nem volt lehetőség. Az oxigéntartalom esetén analitikai szempontból a közepesen megbízható értékhatárok is elfogadhatóaknak tekinthetőek (TÖRÖK JÓZSEFNÉ, 1989),

valamint a gázkapacitás értékek figyelembe vétele az egyéb feltételeknek megfelelő mintavétel esetén kevésbé jelentős. A fentiek alapján 231 teljesen megbízható gázelemezést lehetett kijelölni, míg az oxigéntartalmak alapján 357, a gázkapacitás alapján 253 gázelemzést lehetett figyelembe venni. A gázkapacitás értékek figyelembe vétele nélkül és az O_2 mennyiségének közepes megbízhatósági értékeit is elfogadva összesen 589 elemzés adatsora felelt meg a megbízhatósági feltételeknek, és ez az adatmennyiség már statisztikailag elfogadható volt a területre vonatkozó trendszerű összefüggések felismeréséhez.

Az adatmegbízhatóság szempontjából külön kategóriát képeztek a hajdúszoboszlói területen 1974 után mélyített fúrásokból származó elemzések, mivel ez időpont után a Szoboszló-III tárolószintet gáztárolásra használták, és így fennállt a veszélye a rétegvizsgálatokkor vett gázminták keveredés, átfejtődés miatt bekövetkező szennyeződésének. A szénizotóparány-mérések eredményei szintén nem megbízhatónak minősíthetőek az 1974 utáni időszakban.

A hőmérsékletmérések közül a kapacitásmérések során zárt kútban mért talphőmérséklet-értékek bizonyultak a legmegbízhatóbbaknak, azonban ritkán az egyes kapacitásmérések során mért hőmérsékletértékek jelentősen szórtak. Kizárólag ezekben az esetekben a legmagasabb hőmérsékletérték lett kijelölve, bár ez az érték az esetek többségében megegyezett a zárt kútban mért talphőmérséklet-értékkel. Mivel ezeknek a méréseknek mennyisége statisztikailag is kielégítő volt, a geotermikus gradiens és geotermikus lépcső területre vonatkozó értékeinek számításakor, illetve az ezekből készült izovonalas térképek készítésekor csak ezek a hőmérsékletértékek lettek figyelembe véve. Így az elkészült térképek megbízhatósága gyakorlatilag ezeknek a hőmérsékletértékeknek megbízhatóságától függ és minden esetben ugyanazzal a hibával kell számolni. Megjegyzendő, hogy az olyan fúrásokban, ahol mind statikus réteghőmérsékletet, mind kapacitásmérés során zárt kútban réteghőmérsékletet mértek (20 fúrás), az ezekből számított gl értékek jelentősen szórtak.

Az adatbázis elkészítésének legutolsó lépése az adatok „titkosítása” volt. Ennek során a fúrásokat önkényes és egységes jelkulccsal kellett ellátni – mely jelkulcs döntően az amúgy is használatos fúrásjelekre támaszkodik –, valamint saját koordinátarendszerbe kellett transzformálni.

2. A TERÜLETEN VÉGZETT KUTATÁSI TEVÉKENYSÉG ÖSSZEFOGLALÁSA

A terület gázainak eredete – a TNFK zónában tapasztalt tág tartományok között látszólag véletlenszerűen változó „inertgáz”-tartalom (CO_2 és N_2) és a telepek készleteinek nagysága miatt – már a hatvanas évektől a szénhidrogénkutatás egyik lényeges, és mindezidáig részleteiben nem teljesen feltárt kérdése. Ahhoz, hogy a kérdésre választ lehessen adni, meg kell vizsgálni mindazokat a tényezőket, melyek a gázok képződésében, migrációjában, felhalmozódásában és pusztulásában szerepet játszhatnak. A vizsgálat során figyelembe kell venni, hogy a felsorolt folyamatok hosszabb-rövidebb időintervallum alatt, a fizika, kémia, és fizikai-kémia törvényszerűségeivel magyarázható módon játszódnak le. A telepek léte arra utal, hogy a folyamat napjainkban is tart. Emellett arról sem szabad megfeledkezni, hogy egy adott földtani helyzetben az esetek többségében egy időben több összlet is alkalmas lehet szénhidrogének leadására. Ezek az összletek szerves anyaguk minősége és mennyisége, valamint a bennük tárolt szerves anyag átalakultságának foka – érettsége – alapján képesek szénhidrogénjeik leadására. A különböző anyakőzetek szerves anyagából diffúzióval és / vagy migrációval eltávozó gázok összetétele és izotópos jellege térben és időben is különböző lesz. A gázok a migráció során a migrációs közegben, vagy a felhalmozódás után a tárolóban a már említett törvényszerűségek figyelembevételével elegyedhetnek. Viszonylag kevés ismeret áll rendelkezésre a gázok migráció közbeni adszorpciójáról az agyagásványok szerkezetében, felületén, mely akár számottevő mértékben is befolyásolhatja a migrációban résztvevő fluidmok molekuláris összetételét.

A fent leírt szempontok szerint haladva és az eddigi kutatási tevékenység eredményeit figyelembe véve először a terület földtani felépítését áttekintve a kőzetösszletek anyakőzet szempontú értékelését kellett elvégezni, majd a területen feltárt szénhidrogén-telepek feltöltődéséről alkotott eddigi elképzeléseket kellett röviden összefoglalni. E háttér, valamint a Függelék 1. fejezetében leírt elméleti és tapasztalati ismeretanyag ad lehetőséget az új kutatási eredmények bizonyítására.

2.1. A terület földtani felépítése és anyakőzet szempontú értékelése

A terület földtani felépítésének, szerkezetföldtani képének és fejlődéstörténetének áttekintése – különös tekintettel a preneogén képződményekre – a produktív anyakőzetek kijelölése szempontjából alapvető jelentőségű (D – 2. ábra).

2.1.1. A terület szerkezetföldtani képe

A jelenlegi ismeretek szerint a vizsgált terület egésze a Tisia Nagyszerkezeti Egységhez (Tiszai Főegység) tartozik. A terület É-i, ÉNy-i részén elhelyezkedő Jászsági-medence helyenként 3000-3500 m vastagságú, a területtől D-re elhelyezkedő Békési-medence 7000 m vastagságot is elérő és a területtől DK-re fekvő Derecske-Vésztői-árok 5000 m vastagságú neogén üledékes összlete egy kisebb sülyedékekkel tagolt, kiemelt helyzetű, ÉK felé csökkenő – 2500-1500 m – vastagságú, neogén üledékes összlettel fedett, főként flis üledékekkel jellemezhető (Szolnok-Máramarosi Flis Öv), DNy-ÉK irányú gerincet határol.

A területet átszelő PGT-1 és PGT-3 mélyszeizmikus szelvények értelmezése alapján (POSGAY et al., 2000) a terület ÉÉNy-i részén több ÉÉNy irányú, illetve DDK-i részén több DDK irányú meredeken lejtő, oldalelmozdulásos, nyírásos zóna (ún. strike slip) található, melyeket a REG-1 regionális kéregkutató szeizmikus szelvény nyomvonalán fektetett magnetotellurikus szelvény kiértékelése során is kimutatták. A tektonikai képet árnyalja, hogy a jelentős mértékű oldalelmozdulást megelőzően, illetve azzal egy időben feltolódásos-takarós szerkezetek is létrejöttek (DETZKYNÉ LŐRINCZ, 1997). Ilyen takarós szerkezetet mutattak ki a REG-1 szelvény Ken-1, Mar-32 sz. fúrások közötti szakaszán, továbbá legalább három feltolódott takaróegységet tartalmazó szerkezetként értelmezhető „attributum" jelentkezett az ún. „flis MT" magnetotellurikus szelvény újraértékelésekor a Kis-42, Tg-1 és Te-7 sz. fúrások vonalában (SZALAY et al., 1993). A DNy-ÉK irányú mozgások következtében egy erre merőleges ÉNy-DK irányú harántvetőrendszer is kialakult. A Turgony – Kisújszállás – Kunmadaras és a Nádudvar – Püspökladány gerincvonulatok között az aljzat völgyszerűen elmélyül. DNy-ÉK csapású keskeny süllyedék található Túrkeve és Füzesgyarmat között. A gerincvonulat tengelye 28-30 km-re van mind a Jászsági-, mind a Derecske-Vésztő-süllyedéktől, illetve délen a Békési-süllyedéktől.

A neogén medencék kétfázisú süllyedéstörténetet mutatnak. Az alsó- és középső-miocénben DNy-ÉK irányú, megnyúlt, vetőkkel lehatárolt mélyedések és árkok alakultak ki. Az árkokat közeli lehordási területekről származó törmelékes üledékek töltötték fel (molasz), melyek az üledékképződéssel egyidejű elmozdulások következtében megdőltek és / vagy deformálódtak. A második fázisban, mely a bádeni emelettől napjainkig tart, új süllyedési centrumok alakultak ki, általános süllyedés és helyenként igen gyors üledék-felhalmozódás jellemző (D – 3 / a ábra). Az új depressziók fő csapásiránya nem esik egybe

az idősebb neogén, preneogén depressziók és az aljzat fáciesöveinek fő csapásirányával. E fázisban a már említett mélymedencékben több ezer méter vastagságú üledékösszlet rakódott le a különbözőképp lepusztított és szerkezetileg is, morfológiailag is erősen tagolt idősebb aljzatra. A leülepedett kőzetek általában vízszintes településűek és a posztgenetikus, lisztrikus vetők kialakulásától eltekintve tektonikusan nem zavartak. Horizontális kiterjedésük az első fázis üledékei kiterjedésének többszöröse. A felső-pannon és a kvarter során az egyes részmedencék és depressziók területén egységes üledékgyűjtő medence alakult ki (SZALAY et al., 1987).

2.1.2. A terület rétegtani felépítése

A terület mélyföldtanának megismerését nehezíti, hogy a nagy mélységekből adódóan viszonylag kevés fúrás érte el az aljzat képződményeit (D – 3 / b ábra). Ezek közül mezozóos kőzetekben 72, premezozóos korúnak tartott polimetamorf kőzetekben 282 fúrás állt le. További hat esetben (Bihu-Ny-1, Eb-2, Eb-6, Fü-4, Kom-K-5, Te-7) a mezozóos kőzetek alatt premezozóos kőzeteket találtak, és öt esetben (Eb-D-1, En-É-6, Hsz-B313, Sáránd-I, Te-19) pre-mezozóos korú polimetamorfitok alatt mezozóos kőzeteket harántoltak.

2.1.2.1. A prekambrium és paleozoikum kőzetei

A terület legidősebb – a geokronológiai vizsgálatok alapján pre-variszkuszi, variszkuszi korúnak tartott (SZEDERKÉNYI, 1998; LELKES-FELVÁRY et al., 2002) – polimetamorf kőzetei a Mecsek-Villány-(Bihar) terrénum kristályos képződményei (Újszilvási Migmatit Formáció, Kecskeméti Gránit Formáció), valamint az ezek erős tektonikai hatás következtében történő felmorzsolódásából származó milonit, ultramilonit és diaftorit (Törteli Milonit Formáció) (SZEDERKÉNYI, 1998). A kőzettömeg a K-Ar kormeghatározás alapján az Alpi-hegységképződéshez kapcsolódó (kréta korú) nagyon alacsony, illetve alacsony fokú retrográd metamorfózist szenvedett (ÁRKAI et al., 1998, in LELKES-FELVÁRY et al., 2002). Feltehetőleg ugyanebben az időszakban a polimetamorf kőzetek egy része nagyfokú, a mélységgel növekvő mértékű szénsavas- és érces metaszomatózison esett át, melyre a szulfidos ércásványok, a karbonáterek és átitatások jelenléte utal (A jászladányi ..., 1983).

A Mecseki Öv (Mecsek-Alföld szubterrénum) képződményeit északon a Közép-magyarországi Vonal, délen a Villány-Bihari Öv északi kristályos képződményeiből álló tektonikus front határolja (FÜLÖP, 1994). A kőzettömeg Nagykőröstől É-felé fokozatosan az ún. „Szolnoki Flis" alá merül, és feltehetően a flis aljzatának egy részét is alkotja. Ezt alátámasztja, hogy a területen sok helyen a fúrások kis távolságról szállítódott, illetve helyben képződött polimikt breccsát, konglomerátumot harántoltak, melyben a mezozóos kőzetanyag mellett pre-mezozóos kőzetanyag is jelentkezik, sőt egyes fúrásokban az aljzati breccsa anyaga kizárólag pre-mezozóos kőzetanyagú.

A Villányi-Bihari Öv (Villány-Bihar szubterrénum) északon a Szolnoki-Máramarosi Flis Összletre és a Mecseki Öv mezozóos rétegösszletére pikkelyeződött. A szubterrénum északi részén – Püspökladány, Kaba, Földes, Derecske, Sáránd, Hajdúszovát, Hajdúszoboszló, Ebes és Álmosd területeken – főként csillámpalákat tártak fel kisebb amfibolit betelepülésekkel és gránitosodás nélkül. A szubterrénum középső és déli részén a Kőrös-Berettyó területi egység (Kőrösi Komplexum) bajkáli Barrow-típusú pre-mezozóos képződményei és ezek gránát-amfibolit fáciesű metamorfitjai alkotják az aljzatot, melyet csaknem 250 fúrás tárt fel a Mezőtúr, Endrőd, Dévaványa, Túrkeve, Kőrösladány, Füzesgyarmat, Szeghalom, Szerep, Biharnagybajom, Komádi, Mezősas, Furta, Mezőpeterd, Biharkeresztes, Biharugra területeken. Kisméretű granitoid kőzettesteket tártak fel a komplexum tengelyzónájában Endrőd, Dévaványa, Füzesgyarmat, Szeghalom, Mezősas, Furta, Mezőpeterd, Biharkeresztes területén (FÜLÖP, 1994; GYALOG, 1996; SZEDERKÉNYI, 1998). A szubterrénum területének egészét tekintve a gneisz az uralkodó kőzettípus. Jellemző a migmatitosodás és a K-metaszomatózis széles sávja, valamint az erős tektonikai igénybevétel, melyre a milonitos zónák léte és a feltolódásos, rátolódásos szerkezeti elemek – pl. pre-mezozóos korú metamorfitok alatt mezozóos, erősen tektonizált kőzetek – gyakorisága utal (FÜLÖP, 1994).

A pre-mezozóos kőzetekre valószínűleg kisebb-nagyobb üledékképződési ciklusokban paleozóos és mezozóos üledékek rakódtak, ezek azonban a középső-kréta korban kezdődött és a középső-, helyenként felső-miocén korig tartó jelentős kiemelkedés hatására nagyrészt lepusztultak. Paleozóos üledékek – sötétszürke, grafitos, csillámos kvarchomokkő, sötétszürke kalciteres mészmárga, pikkelyes grafitot tartalmazó kvarcit – mindeddig csak a terület ÉK-i részén valószínűsíthetőek (Ebes, Ebes-É részletes ..., 1972). SZEPESHÁZY (1970) ezeket a kőzeteket, a Ha-II (Hsz-B72), Ha-V (Hsz-B315) fúrások hasonló feketésszürke homokkőösszletével együtt legalsó júra, felső-karbon korúnak feltételezte. Emellett nem tartotta kizártnak, hogy az En-1, Fü-1, Kösz-5, -15 sz.

fúrásokban feltárt, idős metamorfitok felaprózódásából keletkezett, enyhén metamorfizált, durvatörmelékes összlet, továbbá az Eb-1, -7, -12 sz. fúrásokban feltárt, alsó-kréta korúnak tartott diabázos, palás, homokos agyagösszlet alsó-karbon korú (Paiuseni sorozat). JÁMBOR (1998) a törteli Tö-11 sz. fúrásban alsó-pannon homokkő alatt közel 200 m vastagságban feltárt sötétszürke agyagpala – finomszemű homokkő összletet karbon korúnak tartja. Bizonytalan – esetleg perm – korú a terület D-i részén, az En-3 sz. fúrásban feltárt metariolittufa (Gyűrűfűi Riolit Formáció).

2.1.2.2. A mezozoikum kőzetei

A triász korú üledékek mélybeli elterjedéséről korlátozott mennyiségű információ áll rendelkezésre, azonban a magnetotellurikus és mélyszeizmikus szelvények értelmezése alapján mind a pre-mezozóos korú aljzat felett (Tiszagyenda környéke), mind a feltolódásos, pikkelyes szerkezetek elemeiként nagy területen számítani lehet triász kőzetek jelenlétére.

„Mecseki típusú" triász üledékek a Mecseki Öv Duna-Tisza-közi részén, a nagykőrösi fúrásokból és az Abony-1 sz. fúrásból ismertek (SZALAY et al., 1993). Ez utóbbi területen a triász sekélytengeri törmelékes és karbonátos zárt lagúna fáciesű (Hetvehelyi Dolomit Formáció). Bár korábban az endrődi terület lehatároló fázisú kutatási zárójelentésében (1978) spóra-pollen vizsgálatok alapján (SIMONCSICS P.) felső-kréta korúnak vélték, SZALAY és szerzőtársai (1993) az itt feltárt mezozóos korú, változatos kőzetanyagú, elszigetelt helyzetű, tektonikusan erősen megviselt összletet feltételesen a triász korba sorolják, és a terület prekainozóos aljzatáról készült földtani térkép magyarázója (ÁRKAI et al., 1996) is a Mecseki Zónához tartozó werfeni típusú, sekélytengeri kifejlődésű törmelékes triásznak írja le.

Villányi típusú, faunával (foraminifera vizsgálatok) igazolt középső-, felső-triász korú (anisusi – ladini – karni), sekélytengeri, lagúna fáciesű, karbonátos üledékeket tártak fel Biharugra, Komádi, Kőröstarcsa és Sáránd területeken. A Sáránd-I sz. fúrás feltolódásos, pikkelyes szerkezetben, 3846-2920 m között harántolt pre-mezozóos metamorfit összlet alatt 950 m álvastagságú, kis mértékben metamorfizált középső-triász mészkő- és dolomitösszletet tárt fel, mely helyenként grafitos (!) betelepüléseket tartalmaz.

Mecseki típusú jura kőzetek mind a Duna-Tisza-közén, mind a Tiszántúlon általánosan elterjedtek. Szerkezetföldtani helyzetüket tekintve részint a pre-mezozóos aljzatra települnek, részint a feltolódási területeken, a pre-mezozóos képződmények alatt

tártak fel ilyen korú kőzeteket (SZEPESHÁZY, 1977; ÁRKAI et al., 1996). Vastagságuk a Mecsektől kelet felé haladva csökken, de fáciesükben alapvető különbség nincs. Három fácies különíthető el DNy-ÉK csapású sávokba rendeződve: a terület ÉNy-i részén egy pelitesebb, mélyebb vízi környezetben képződött, a terület DK-i részén egy meszesebb, sekélyebb vízi képződésű, és a terület K-i peremén allochton helyzetben feltárva egy önálló fáciest képező, átmeneti jelleget hordozó pelites-meszes fácies (SZALAY et al., 1993; BÉRCZINÉ-MAKK, 1998).

A pelites fácies korát palynológiai vizsgálatok (GÓCZÁN, 1993), nannoplankton-vizsgálatok (BÁLDINÉ-BEKE, 1993) és foraminifera-vizsgálatok (GÖRÖG, 1993), a dogger és malm üledékek esetén radiolaria- (DOSZTÁLY, 1993) és nannoplankton-vizsgálatok (BÁLDINÉ-BEKE, 1993) támasztják alá. Jellemző kőzettípusa a sötétszürke, ritkábban fekete márga, palás agyag és agyagmárga, a liászban homokkő közbetelepülésekkel – Abony-1 sz. fúrás (ÁRKAY et al., 1996), Km-K-1 sz. fúrás –, a doggerben gumós mészkővel és kovás márgával, a malmban batiális fáciesű tarka kovapalákkal és radiolaritokkal, illetve az alsó-kréta átmeneti tartományban vörös mészkövekkel jelentkezik (Tigy-1, Tigy-2, Jb-2). A tószegi Tósz-1 sz. fúrás 613 m látszólagos vastagságban feltárt foltos márga üledékeinek jura korba sorolása bizonytalan (BÉRCZINÉ-MAKK, 1998). Szintén bizonytalan a Kis-ÉK-2 sz. fúrásban a paleogén flis alatt feltárt barnásvörös kalciteres márga, és az ez alatt feltárt sötétszürke, kalciteres márga és aleurolit besorolása, továbbá a Nkö-1 sz. fúrás 2283-2288 m között feltárt, tektonikailag igénybevett, függőleges repedésekkel átjárt agyagmárgájának besorolása (13. mag), amely felett mezozóos kőzetanyagú konglomerátum települ. A terület északi részén, Hajdúszoboszló és Ebes környékén több fúrás is – Hsz-18, Eb-1, Eb-2, Eb-6, Ha-II (Hsz-B72), Ha-VI (Hsz-B318) – feltárt homokos kifejlődésű, legalsó liász korúnak vélt kőzeteket (SZEPESHÁZY, 1970).

A mészköves fáciesbe tartozónak vélik a kisújszállási területtől D-re eső Tg-2 és Tg-3 sz. fúrások közel 400 m vastag, ún. ”fedőmárgáját”, mely homokkő betelepüléses liász mészkő. A Bucsa-Ny-1 sz. fúrás valószínűleg ugyanilyen fáciesű mezozóos homokkövet tárt fel. Az ezekhez a fúrásokhoz közel eső Te-7 sz. fúrás szintén feltárt mezozóos kőzeteket a fúrás aljzatát képező pre-mezozóos kőzetek felett. A Mtúr-3 sz. fúrásban malm platform karbonátot tártak fel (BÉRCZINÉ-MAKK, 1998).

A pelites-meszes fácies számos fúrásban jelentkezik, főként Hajdúszoboszló és Ebes, valamint Füzesgyarmat, Endrőd környékén (pl. Eb-7, -12, -13, Eb-D-1, Hsz-7, 8, -73, Ha-II (Hsz-B72), Ha-V (Hsz-B317), Ha-VI (Hsz-B318) sz., valamint En-É-2, En-7, Fü-7, -9, Te-19 sz. fúrások). Az Eb-D-1 sz. fúrásban, valamint Füzesgyarmat és Endrőd

környékén ezt a fáciest feltolódásos, rátolódásos, takarós szerkezetekben pontszerűen tárták fel. Mikropaleontológiai vizsgálatok (nannoplankton, radiolaria) a korábban vitatott endrődi és füzesgyarmati erősen tektonizált pelites sorozat jura korát egyértelműen alátámasztják (Fü-7, -9 – radiolaria vizsgálat – DOSZTÁLY, 1993).

A DNy-ÉK irányú „flis" medencét kitöltő üledékek aljzata – az azt elérő kevés, főként a flismedence peremén mélyült fúrásnak köszönhetően – csak sejthető, mivel a vastagabb flis rétegsort nem fúrták át. A szeizmikus szelvények alapján üledékes aljzatra lehet következtetni (POSGAY et al., 2000). Ezt támasztja alá a SZEPESHÁZY (1973) által a terület eocén és miocén konglomerátumaiból leírt nagyszámú, jura korú kőzetek lepusztulásából származó kavics, mely alapján szerinte a jura kőzetek általános elterjedése valószínűsíthető. Véleménye szerint az üledékképződés a területen folyamatos volt a jura és alsó-kréta idején és azt az albai korszak végén az ausztriai hegységképző fázis szakította meg. A magvizsgálatok eredménye alapján azonban nem jelenthető ki egyértelműen, hogy a flis aljzata folyamatos üledékképződés eredménye lenne. Valószínűbbnek tűnik, hogy a területtől É-ra feltárt aljzathoz hasonlóan ezen a területrészen is a Mecseki Zóna polimetamorf aljzata van, azonban az arra települt mezozóos és paleozóos (?) üledékek egyes területeken megőrződtek. Ezt támasztja alá az is, hogy a területen sok helyen a fúrások – helyenként kis távolságról szállítódott, illetve helyben képződött – polimikt breccsát, konglomerátumot harántoltak, melyben a mezozóos kőzetanyag mellett pre-mezozóos kőzetanyag is jelentkezik, sőt egyes fúrásokban az aljzati breccsa kavicsai kizárólag pre-mezozóos kőzetekből származnak.

A villányi típusú jura képződmények rétegsora rendkívül hiányos. A terület DK-határán, a Bihu-Ny-1 fúrás tárt fel liásznak tartott sekélytengeri, dőlt helyzetben lévő, tektonikusan erősen igénybevett, szenesedett növénymaradványokat tartalmazó (!) finomhomokkő- és agyagrétegeket.

A jura - kréta magmatitok közé sorolt képződmények DNy-ÉK irányban egy jól behatárolható sávban helyezkednek el, melynek északi határvonala az Abony – Tiszagyenda – Kunmadaras területektől É-ra, déli határvonala Marfű – Mezőtúr – Füzesgyarmat – Ebes-D területektől D-re húzódik. A magmatitok egy része rétegtanilag igazoltan alsó-kréta, illetve felső-jura – alsó-kréta korú (Mecsekjánosi Bazalt Formáció), ám a képződmények többsége csak analógiák alapján tehető a felső-jura – alsó-kréta határra. Az elvégzett K / Ar radiometrikus kormeghatározások eredményei főként a későbbi hegységképző fázisok (ausztriai, larámi, pireneusi) hatását tükrözik, a kőzetek valódi korára nem utalnak. SZEPESHÁZY (1977) feltételezése szerint a kőzetek az alpi

iniciális magmatizmus termékei, mélytöréses zónák mentén törtek a felszínre, tenger alatti vulkáni tevékenységhez kapcsolódnak. Ennek az ún. „Középalföldi Ofiolit Öv”-nek a kőzetei uralkodóan tholeiites összetételű, részben tenger alatti lávaömlésekből származó bazaltok, mandulaköves bazaltok, ezek piroklasztikumai, részben szpilitek, kisebb-nagyobb szubvulkáni és hipoabisszikus szinten megrekedt dolerit- és gabbrótestek, telérek, teleptelérek, intrúziók. Az ofiolitos magmás tevékenység már a liász kor elején megindult (pl. Hajdúszoboszló), ám maximumát a jura kor végén, illetve alsó-kréta kor elején (pl. Ebes) érte el. Az ausztriai orogén fázis kezdetével az ofiolitos tevékenység lezárult. Más vélemények szerint (CSÁSZÁR, 1998) a középső-krétától az oligocén korig terjedő bazaltos vulkáni tevékenység sem kizárt (pl. Szandaszőlős vulkanitjai). A Tiszántúlon számos fúrás tárt fel a mecsekihez hasonló vulkáni tevékenységhez kötődő diabáz, oxibazalt, bazalt agglomerátum kőzettömegeket dogger üledékek közt (pl. Martfű, Mezőtúr, Füzesgyarmat, Ebes, Tiszagyenda), melyek mellett sekélytengeri, karbonátos képződmények is előfordultak (Ebes, Tiszagyenda).

Mecseki típusú, kréta korú üledékes kőzet csak kevés fúrásban jelenik meg. Korukra részint analógiák (Hidasvölgyi Márga Formáció, Magyaregregyi Konglomerátum Formáció), részint nannoplankton vizsgálatok alapján következtetnek. A mecseki típusú mezozóos területeken az alsó-kréta kor felé átmenetet mutató calpionellás mészköveket és leveles márgákat tártak fel az ebesi, hajdúszoboszlói és tiszagyendai fúrásokban. Nagy valószínűséggel a jura - kréta átmenet folyamatos, pl. Fü-7 sz. fúrásban, ahol pelites-mészköves a határ környezete. A Ni-2 sz. és a Mar-32 sz. fúrásokból sekélytengeri, zátonyfáciesű, korallos, hidrozoás mészkövet tártak fel. A Hidasvölgyi Márga Formációnak az Alföld aljzatában való előfordulását csak valószínűsíteni lehet a területen a Sza-2, Mar-26, Fü-7 sz. fúrások márga-mészkő váltakozású üledékei alapján, illetve a Ni-2 sz. fúrás homokkő-agyagmárga összetételű rétegsorának egy részét is ide sorolják feltételesen (CSÁSZÁR, 1998). A középső-kréta kort agyagpala üledékek, foltos márga, mészkő jelzi, melyek korát a flóra vizsgálata is alátámasztotta. A Mecsekjánosi Bazalt Formáció fölött számos helyen tártak fel a Magyaregregyi Konglomerátum Formációba sorolható homokkőből és aleurolitból álló üledékösszletet (Abony-2, Mar-2, -11, -25, -29, Tigy-1). Több helyen kristályos takaró fedi a kréta üledékeket.

Nannoplankton vizsgálatok alapján a Ni-2 sz. fúrás 430 m vastag, eredetileg flisnek tartott üledékes összlete is alsó-kréta korú (NAGYMAROSY, 1998), valamint valószínűsíthető a Km-3, -4, -5, -8 sz. fúrások aljzatában feltárt üledékes kőzetek alsó-kréta kora is (SZEPESHÁZY, 1973).

Bizonytalan a határmegvonás Martfű egyes területein, ahol a szeizmikus szelvények alapján pikkelyeződéses, feltolódásos tektonikai elemek, gyűrt és töréses formák nehezítik a terület földtani értelmezését (Martfű ..., 1986). Az itt feltárt sekélytengeri karbonátos üledékek mikrofauna alapján a Villányi-hegység barrémi-apti sekélytengeri mészköveivel azonosíthatóak (ÁRKAI et al., 1996).

Villányi típusú, alsó-kréta korú, sekélytengeri, karbonátos üledékeket tártak fel Biharugra környékén (Biharugrai Mészmárga Formáció), továbbá barrémi-apti, nagy vastagságú orbitolinás mészkő (Nagyharsányi Mészkő Formáció) is ismert ezen a területen (Bihu-1, Komádi-4). A Biharugrai Mészmárga Formáció feküje a területtől K-re vagy jura (Bihu-1), vagy triász Mészhegyi Homokkő Formáció (Bihu-3), fedője az eddigi ismeretek szerint mindenütt a Nagyharsányi Mészkő Formáció, kora hauterivi, esetleg neokom (CSÁSZÁR, 1998).

2.1.2.3. Felső-kréta, paleogén üledékképződés

A flisképződést megelőző szenon üledékképződési övezetek két eltérő litofáciesű képződményt tartalmaznak, melyek között az ősföldrajzi kapcsolat még nem teljesen tisztázott. Nagyfokú hasonlóság mutatható ki az Alföld középső- és észak-tiszántúli területén feltárt szenon és kárpátaljai felső-kréta kifejlődés között. Az Alföld két nagy szenon fáciesövezetének közös jellemzői, hogy önálló fejlődéstörténeti, üledékképződési ciklust képviselnek, a ciklus üledékei transzgresszióval települnek a pre-szenon aljzatra, az üledékképződési ciklus végén regresszió következik, továbbá a kelet-alföldi – kárpátaljai felső-kréta övezetben főként pelágikus, mélytengeri üledékek rakódtak le. Folyamatos szenon-paleogén üledékes rétegsort csak az ÉNy-tiszántúli területen tártak fel (SZALAY et al., 1993).

A Közép-alföldi Szenon Kifejlődési Övezet az Alföld középső részén, egy 150 km hosszú és 25-50 km széles sávban a Duna-Tisza-közétől a Tiszántúl ÉNy-i részén keresztül Nádudvarig mélyfúrásokkal feltárt. A fáciesöv határai tektonikai igénybevételt mutatnak. A képződmények feküje a területen viszonylag kevés helyen ismert – Kis-ÉK-2, Pü-5, -10 sz. fúrások –, helyenként kis távolságról szállítódott, illetve helyben képződött kövületmentes szenon cikluskezdő breccsa és polimikt konglomerátum (Szanki Konglomerátum Formáció), kavicsos homokkő, szürkésfehér homokkő, melyben a mezozóos kőzetanyag mellett prekambriumi kőzetanyag is jelentkezik (HAAS, 1998). Bizonytalan korú, azonban kőzetanyagát tekintve hasonló képződményeket számos

területen feltártak – pl. Fv-1 sz. fúrás –, azonban ezek elkülönítése a miocén alapkonglomerátumtól – mely hasonló körülmények között képződött –, amennyiben nem kísérik a képződményt megfelelő fedőkőzetek, nehézségekbe ütközik.

A Közép-alföldi Szenon Kifejlődési Övezet képződményei közé tartozik a márga és mészmárga kőzetekkel jellemezhető, plankton foraminiferák (Globotruncana fajok) alapján campani-maistichti korba sorolt karbonátos-pelites, mélytengeri, parttól távoli zónában, 1000 métert nem meghaladó mélységben reduktív és oxidatív környezetben egyaránt lerakódott üledékeket magába foglaló Izsáki Márga Formáció (Puhói Márga Formáció – globotruncanás márga, Kunmadarasi Formáció), melynek kőzeteiben a finomtörmelékes frakció mennyisége keletről nyugat felé haladva nő – pl. Kis-ÉK-2, Km-3, -8, Nu-DK-1, -3, Rá-1, -5, Sza-1, és litológiai analógiák alapján valószínűleg a Tö-6, Sza-5, -8, -9, -11 sz. fúrások –, és a terület K-i, ÉK-i részén, Nádudvar és Debrecen térségében feltárt, egymással váltakozó homokkő és aleurolit rétegekből felépülő ún. „felső-kréta flis" (Debreceni Formáció – alföldi flis), melyet a Nu-6 és Nu-15 sz. fúrásokban harántoltak (SZEPESHÁZY, 1973). Ez helyenként – Nádudvartól Ny-ra – összefogazódik az Izsáki Márga Formáció üledékeivel (NAGYMAROSY, 1998).

Az Alföld déli, bácskai és közép-tiszántúli részének összefüggő, DNy-ÉK-i csapású szenon kifejlődési övezete az ún. Dél-alföldi Szenon Fáciesöv. A fáciesöv három kifejlődési típust tartalmaz, melyek egymáshoz fáciesátmenetekkel kapcsolódnak. A vizsgált területre ezek közül csak a törmelékes felső-kréta kifejlődés (Kőrösi Formáció) esik a terület DK-i határán, Komádi környékén. Jellemző kőzetei a homokkő, aleurolit és kis vastagságban a kőzetlisztes agyagmárga.

A felső-kréta összletre a nannoplankton vizsgálatok alapján jelentős üledékhézaggal települ a Tiszántúl leginkább ismert, sok fúrás által megkutatott képződménye, az ún. Nádudvari Komplexum (Szolnoki Flis Formáció), mely felső-paleocén, középső-, felső-eocén és felső-oligocén korú üledékeket foglal magába. Ez utóbbi három időintervallumban képződött üledékes összletet Nádudvari Komplexum összefoglaló névvel illették (NAGYMAROSY, 1998).

A flismedence helyenként kisebb rögökkel, illetve árkokkal tagolt, fő csapásiránya DNy-ÉK-i. A medencét kitöltő üledékes rétegsor Szolnoktól mintegy 150 km-en keresztül követhető, szélessége 20-30 km, vastagsága – mivel át nem fúrták, a szeizmikus adatokból becsülve – helyenként az 1000 m-t is meghaladhatja. Sztratigráfiai és üledékes szekvencia szerinti analógiák alapján a formáció kőzetösszlete peremi helyzetben, a kontinentális lemez szegélyén képződött és az alsó-miocénben erős tektonikus tevékenységnek volt

kitéve. A nannoplankton vizsgálatok az Nu-15 sz. fúrásban igazolták, hogy a paleocén-eocén felett tektonikus helyzetben szenon található. Hasonló tektonikus helyzet nagyobb területen valószínűsíthető.

A formáció felső-paleocén – alsó-eocén korú, 400-700 m vastagságú üledékes összletének alsó tagozata tarka, barnásvörös, levelesen elváló márga, mely ritkán homokkőpados, homokkőcsíkos. Erre üledékfolytonossággal települ egy szürke – ritkán tarka – agyagmárga és finomszemű homokkő váltakozásából álló tagozat (pl. Szo-Al-2 (Alcsi-2), Fv-2, Nu-15, Kis-10, Tör-15, Sza-2 sz. fúrásokban feltárva). Hasonló kifejlődésű – de korát tekintve biosztratigráfiailag nem igazolt – üledékeket tártak fel a hajdúszoboszlói terület ÉNy-i részén is (SZEPESHÁZY, 1973).

A középső- és felső-eocén üledékek lerakódása nagy területen, egy DNy-ÉK-i irányú, szigetekkel tarkított, kisebb-nagyobb részmedencékből álló, többnyire hirtelen mélyülő tengervályúban történt (SZEPESHÁZY, 1973). Az összlet vastagsága – mivel át nem fúrták – csak sejthető, de valószínűleg 300 méternél nagyobb. Kőzettani jellegét tekintve ez a leginkább flisnek tekinthető összlet, melynek eocén korát közbetelepülő, ritka ősmaradványtartalmú márgák (Nummulites, Discocyclina, Lithothamnium) igazolják. SZEPESHÁZY (1973) jellemzően az ilyen korú üledékek négy kifejlődését különbözteti meg: durvatörmelékes – breccsás, konglomerátumos – üledékek (a terület középső- és ÉK-i részén feltárva), durvatörmelékes-karbonátos kifejlődésű felső-eocén korú üledékek (Hajdúszoboszló környékén), uralkodóan homokkőből, vagy konglomerátum-homokkő-agyagmárga rétegek váltakozásából álló üledékes összlet (pl. Rákóczifalva, Nagykörű és Ebes néhány fúrásában feltárva), valamint uralkodóan pelites, kőzetlisztes és homokos üledékekből álló összlet (a terület Ny-DNy-i, középső és ÉK-i részén feltárva). A Hajdúszoboszló környékén feltárt hasonló kifejlődésű üledékek egy része igazoltan legfelső-eocén (priabonai) korú.

A formáció felső-oligocén (felső-kiscelli és egri) üledékei, a szürke agyagmárga és az agyagos aleurolit, helyenként keresztrétegzett, finomszemű homokkő-közbetelepülésekkel. Az agyagmárga makroszkópikus jellegében a kiscelli agyaghoz hasonló, de a homokkő-közbetelepülések mennyisége nagyobb benne és ritkán konglomerátum rétegek is előfordulhatnak. Bizonyítottan oligocén rétegeket tártak fel a terület középső és É-ÉK-i részén. Az oligocén képződmények vastagsága több, mint 200 m (NAGYMAROSY, 1998, SZALAY et al., 1993).

Az eddigi kutatások – részint a kőzettani sajátságok, részint a meghatározott nannoplankton és foraminifera fauna alapján – a paleocén-eocén rétegeket pelágikus-

mélybatiális-sekélybatiális képződési környezetbe helyezik, a felső-eocén rétegeket valódi flisnek, azaz meredek morfológiájú, mély, normálsósvízi medencékben keletkezett üledékeknek tartják, míg az oligocén összletet kisebb mélységű, epikontinentális beltengeri, sekélybatiális képződési környezetben leülepedett üledékeknek tekintik.

A flismedence aljzatának és képződményeinek lehatárolása a folyamatos magvétel hiányában nehéz, mivel itt a flisnek vélt képződmények egy rövid periódus kivételével nem nevezhetők kőzettani értelemben flisnek. A fő különbséget a neogén összlettel szemben az erősen deformált, gyakran széteső, meredekebb településű tektonikus breccsa előfordulása jelenti. Megtévesztő azonban, hogy a bádeni üledékes összlet hasonló jelleggel bír, ezért a litofáciesek közötti határ gyakran nem határozható meg egyértelműen.

2.1.2.4. Neogén üledékképződés

A miocén üledékképződés szigettenger jellegű ősföldrajzi környezetben ment végbe (HÁMOR, 1998). A terület DK-i részén az alsó- és középső-miocén üledékek kezdő tagja egy főként a kristályos aljzatot alkotó kőzetek felaprózódásából származó, helyben képződött, vagy csak kis mértékű szállítódást szenvedett, szárazföldi, vagy partközeli keletkezésű, rétegzetlen konglomerátum, melyet számos fúrásban feltártak (Abonyi Formáció). A szávai fázis hatására létrejött nyílt törések mentén az alsó-miocén korban savanyú ignimbrites vulkáni tevékenység kezdődött, mely a középső-miocénben volt a legintenzívebb (Tari Dácittufa Formáció), a kárpátiban andezites (Mátrai Andezit Formáció), majd a bádenibe is áthúzódóan riolitos, dácitos jellegűvé vált (Galgavölgyi Riolittufa Formáció). A vulkáni működés centruma Farmos környékén lehetett (Farmos ..., 1976). Az andezit dyke-okat alkot (pl. Kisújszállás, Farmos területén) (A jászladányi ..., 1983). A bádeniben – elsősorban a terület K-i részén – folyóvizek által szállított terresztrikus kőzetanyagból létrejött, helyenként vulkanoszediment képződményeket is tartalmazó üledékek, illetve sekélytengeri, kevés terrigén behordást tartalmazó, mészvázú faunában gazdag, helyenként agyaggal, homokkal, vagy durva szárazföldi eredetű törmelékkel, esetenként vulkáni tufával keveredett mészkő (Ebesi Formáció – pl. Biharnagybajom-D, Füzesgyarmat), valamint a már említett vulkáni és / vagy vulkanoszediment kőzetek halmozódtak fel (SZEPESHÁZY, 1968, SZALAY et al., 1987). A területet elborító tenger legmélyebb részein kis vastagságban szürke agyagmárga, márga, homokos- és kőzetlisztes márgarétegek képződtek. A felső-miocén (alsó-pannon) korban felújult a vulkáni tevékenység (Tokaji Vulkanit Formáció). E vulkanitokban gyakoriak az

üledékes közbetelepülések. A terület K-i részén partszegélyi képződésű ooidos mészkő (pl. Kaba), valamint homokos, kőzetlisztes üledékek halmozódtak fel (Hajdúszoboszlói Formáció). A miocén üledékek a terület egyes részein több száz méter vastagságban rakódtak le (Jászsági-medence DNy-i része), míg a terület más részein hiányoznak, vagy csekély vastagságúak, mint ahogy ez a 2 / b ábrán világos foltokkal jelölve látható.

A középső-miocén végén az üledékképződés megszakadt, azonban a mélymedencék területén – Derecske-Vésztő-árok, Jászsági-medence – átmeneti stagnálás után a felső-miocén (pannon) kor elejétől folytatódott. Itt az alsó-pannon alsó részét litológiailag kétosztatú (Pa_1^{1a}, Pa_1^{1b}) üledékképződés jellemzi (GAJDOS et al., 1979). A Pa_1^{1a} a miocén képződményekből folyamatosan fejlődik ki, átlagos vastagsága 200-500 m. Erősen diagenetizált, sötétszürke márga, alárendelten mészmárga és agyagmárga építi föl, de gyakran tartalmaz vékony durvatörmelékes közbetelepüléseket is (Endrődi Márga Formáció – Tótkomlósi Tagozat, Nagykörűi Tagozat). A Pa_1^{1b} az előző összletre diszkordanciával települ, uralkodóan pszammitos üledékekből – turbidit – áll (Szolnoki Homokkő Formáció). Vastagsága a tengelyzónában 350-600 m, a morfológiai lejtőkön kiékelődik, a kiemelt szerkezeti helyzetű mélybeli hátságok felett hiányzik (JUHÁSZ, 1998).

Ez utóbbi területeken diszkordánsan, máshol üledékfolytonosan települ az alsó-pannon felső részének delta lejtő (medencelejtő) fáciesű, litológiailag jellemzően háromosztatú (Pa_1^{2a}, Pa_1^{2b}, Pa_1^{2c}) összlete (Algyői Formáció), amely elterjedésében jelentősen meghaladja a Pa_1^{1} egység képződményeinek elterjedését. A rétegsor pelites üledékekkel kezdődik (Pa_1^{2a}), erre vastag, uralkodóan pszammitos rétegek települnek (Pa_1^{2b}) és végül ismét pelites rétegek következnek (Pa_1^{2c}). A paleomorfológiai hátságok felett a Pa_1^{2} egység uralkodóan pelites. Az egység vastagsága a depressziók tengelyzónájában 800-1000 m körüli, a hátságok felett átlagosan 400 m (SZALAY et al., 1987). Az Alföld regionális vizsgálatának tapasztalataiból kiindulva valószínűnek tűnik, hogy a kutatási területen a pannóniai emelet üledékeinek lerakódásában két deltarendszer vett részt. Az idősebb deltarendszer üledékei ÉK-i irányból származhatnak, a területre már csak a deltaelőtér mögötti ún. disztális márga üledékek jutottak el (Pa_1^{1}). A márgás összlet Ny felé kivékonyodik. Erre az összletre rétegtani diszkordanciával ÉNy-i irányban elhelyezkedő deltarendszerből származó homokos üledékek rakódtak (Pa_1^{2}). E deltafeltöltődés ősföldrajzi környezetei egy szelvényben egymás felett megtalálhatóak (Jelentés a Kunmadaras-...,1990).

Az alsó-pannóniai üledékösszletre üledékfolytonosan, de jellegzetes litológiai váltással települnek a felső-pannon – a pszammitos kőzetek túlsúlyával jellemezhető –

ritmikus üledékképződéssel váltakozóan települő agyagos, aleurolitos, márgás, homokos litorális és delta fáciesű képződményei (Újfalui Homokkő Formáció). Erre az összletre alluviális síkságon – sekélytavi, folyóvízi-ártéri, mocsári üledékképződés – képződött, aleurolit-agyagmárga-homokkő váltakozásából álló, helyenként tarkaagyag és lignit közbetelepüléseket tartalmazó összlet rakódott le (Zagyvai Formáció), melyet hasonló alluviális üledékekkel jellemezhető üledékek (Nagyalföldi Tarkaagyag Formáció) fednek (JUHÁSZ, 1998). A felső-pannon további tagolása litológiai trendeken belül az eddig ismert módszerekkel nem végezhető el (GAJDOS et al., 1979; ROYDEN és HORVÁTH, 1988). A rétegsort néhány 100 m vastag pleisztocén és holocén folyóvízi, helyenként ártéri, mocsári, szárazföldi képződmények, talajképződés zárja (Síkvidéki kifejlődés – JÁMBOR, 1998).

2.1.3. A terület geokémiai potenciálja

A terület anyakőzet jellegű képződményeit és ezek geokémiai potenciálját a D – 2 ábra mutatja be.

A prekambriumi és ópaleozóos korúnak tartott metamorf kőzetek, mint szénhidrogén-generáló anyakőzetek nem vehetőek számításba, azonban elvileg szervetlen eredetű N_2 gáz keletkezésében szerepet játszhatnak. A gránittestek közelében – a vizsgált terület DK-i részén – feltárt gáztelepek N_2 tartalma elvileg lehetne juvenilis eredetű is, azonban az eddigi tapasztalatok (HUNT, 1995) azt mutatják, hogy az ilyen jellegű előfordulásokban jellemző a magas He-tartalom, mely az adott telepek esetén nem áll fenn (KONCZ, személyes közlés). A fúrásos és geofizikai megkutatottság fokát és az ehhez mérten nagyon kis mértékben feltárt, bizonytalanul paleozóos korúak tartott üledékek mennyiségét, valamint az üledékképződés zavartságát – hosszú lepusztulási periódusok, tektonikai folyamatok – figyelembe véve nem tűnik valószínűnek, hogy paleozóos korú kőzetek szerves anyagából származó gázok a feltárt telepekben nagy részarányban lennének jelen. VETŐ (1998) azonban a felső-karbon Tésenyi Homokkő Formáció széntelepes összletét – bár a területen nem tárták fel – nem zárja ki, mint lehetséges anyakőzetet.

A triász korú üledékek anyakőzet szempontú megkutatottsága nem elégséges (Jelentés a Kunmadaras- ..., 1990). Az eddigi ismeretek alapján – figyelembe véve a szervesanyag-tartalom érettségének becsült fokát – a feltárt szenes és grafitos anyagú triász üledékek jó gázanyakőzetek lehetnek, melyekből nagy mennyiségű N_2-ben és CO_2-ben gazdag gázok szabadulhattak fel. Emellett a triász korú karbonátok hőbomlása során nagy

mennyiségű CO_2 szabadulhatott fel, melynek vizes közegű migrációját a mélytörések lehetővé teszik.

A Mecseki Zóna geokémiai viszonyainak vizsgálata (SZALAY et al., 1993) során megállapították, hogy a területen feltárt alsó-liász mocsári – szenes –, illetve a liász-dogger korok határán (toarci?) képződött nyílt tengeri képződmények megfelelő érettségű – érett, a paleogén üledékekkel fedett területeken vélhetően túlérett –, a Rock-Eval pirolízis vizsgálatok alapján III., helyenként II-III. kevert típusú szerves anyagot tartalmaznak (HETÉNYI, 1992, 1994), ezért alapvetően gáz generálására alkalmasak. MILOTA (1991) a Duna-Tisza köze Közép-magyarországi Nagyszerkezeti vonalától D-re eső jura rétegek szerves anyagának vizsgálata alapján hasonló eredményre jutott. VETŐ (1998) érettsége és éréstörténete alapján szintén az alsó-liász szenes összletet tartja a fő gázgeneráló anyakőzetnek. A karbonátos liász üledékek kis szervesanyag-tartalmuk miatt nem tekinthetőek anyakőzeteknek.

A középső-jura korú összlet a karbonátok kivételével megfelelő mennyiségű, III., illetve II-III. kevert típusú – ez utóbbi olajgenerálásra is alkalmas – érett, túlérett ($R_o > 1$ %) diszperz szerves anyagot tartalmaz.

A felső-júra és alsó-kréta korúnak tartott üledékes kőzetek részint az alacsony szerves anyag koncentráció, részint a szerves anyag többségében túlérett állapota miatt nem tekinthetőek jelentős mennyiségű szénhidrogén generálására alkalmasnak. A felső-kréta üledékek közül a szenon korú Izsáki Márga Formáció szerves széntartalma alapján valószínűleg gáz generálására alkalmas anyakőzetnek minősül, a vitrinitreflexió-értékek alapján érettsége az olajzónának, helyenként a nedvesgáz-generáló zónának felel meg.

Az anyakőzetnek minősülő összletek termikus érettsége, szénhidrogén-generáló képessége és az összlet vastagsága lokálisan változó a terület földtani változatosságának és az ebből következő hőtörténeti változatosságnak köszönhetően. Az alsó-liász, felső-liász és dogger anyakőzetek esetén a szénhidrogénképződés kezdete a felső-kréta – paleogén időszakra, a szenon Izsáki Márga Formáció szürke márgái esetén az alsó-pannon süllyedés idejére eshetett. SZALAY és szerzőtársai (1993) vizsgálatai alapján a liász-dogger korú üledékek Nagykőrös – Kunmadaras-K, Mezőtúr környékén az olajablakban lévő érett, Endrőd – Alpár környékén túlérett, Kis-ÉK-2, Mar-32, Nádudvar környékén érett, túlérett szerves anyagot tartalmaznak. A dogger-malm korú üledékek szerves anyagának érettsége Tiszagyenda környékén (Tigy-1, 2) 1.3-1.4 % vitrinitreflexió-értékkel jellemezhető!

A „Mezozóos Project" (SZALAY et al., 1993) kutatási tevékenysége kiterjedt a flis üledékek szénhidrogén-generáló képességének vizsgálatára is. Az elvégzett elemzések

alapján a flis üledékek és a Kőrösi Formáció kőzetei nem bizonyultak anyakőzetnek. Tisztán elméleti megfontolások – a gáz mennyisége és a feltárt telepek elhelyezkedése – alapján VETŐ és szerzőtársai (1989; 1997) úgy vélik, hogy a 2-2.5 km vastag flis üledékek egy része – pl. az eddig feltárásban nem jelentkező Tardi Agyag Formáció kőzetei – anyakőzet lehet (BRUKNER-WEIN et al., 1989, BRUKNER-WEIN et al., 1990). A flis összlet aljára 2.5 %-os vitrinitreflexió-értéket becsülnek. Ilyen érettségi állapoton a szerves anyag intenzív N_2 leadása mellett a szilikátok NH_4^+ leadását is valószínűsíti, azaz a flist tartják a Középalföldi gázöv nitrogénkészlete fő forrásának.

A neogén üledékek érettségét SZALAY és szerzőtársai vizsgálták (1987). Megállapításaik szerint a kárpáti korú képződmények, mint szénhidrogén-anyakőzetek, a rendelkezésre álló információk alapján nem értékelhetőek. A nagykunsági medencerész bádeni, valamint Pa_1^{1a} és Pa_1^2 korú, valamint a hajdúsági medencerész bádeni és Pa_1^2 korú üledékei elegendő-fokozatú, kőolajra aktív anyakőzetek. Az alföldi flis azon részein, ahol a paleogén üledékek magas szerkezeti helyzetben vannak, a neogén üledékek éretlenek (R_o < 0.6 %), azonban a mélyebb medencékben elérik – a nagykunsági medencerészben 1.9-3.3 km mélységben –, sőt a Jászsági-medence mélyebb régióiban meg is haladják az aktív kőolajképződés zónájának megfelelő érettségi szintet. Véleményük szerint a Jászsági-medence egyes területein a neogén üledékek szerves anyagának érettsége elérte a szárazgázképződés zónáját jelző 2 %-os vitrinitreflexió-küszöbértéket.

A felső-pannon korú kőzetek szerves anyaga minden esetben éretlen, de a 0.4-0.6 %-os vitrinitreflexió-értékeket elérő zónák termikusan éretlen kőolajat, gázt és gázkondenzátumot eredményezhetnek, fő tömegük a „biogén” (bakteriogén) gázképződés zónájába esik, potenciális anyakőzetnek minősülnek.

A terület röviden felvázolt földtani képe alapján (ld. előző fejezet és D – 3. ábra) valószínűsíthető, hogy az itt feltárt szénhidrogéntelepek részint a mélymedencék alsó-pannon és miocén anyakőzet jellegű képződményeiből, részint az oldaleltolódási zónákhoz kapcsolódó fiatal vetőrendszeren keresztül vertikális migrációval a terület alatt elhelyezkedő, júra és paleogén korú, anyakőzet jellegű képződményekből generálódott szénhidrogénekkel töltődhetett fel (Jelentés a Kunmadaras-..., 1990).

2.2. A telepek szénhidrogénjeinek eredetéről alkotott elképzelések

Mivel a telepek szénhidrogénjeinek összetétele rendkívül változatos, célszerű a részben szervetlen eredetűnek vélt, ún. „inert" komponensek és a szerves komponensek eredetét külön vizsgálni.

2.2.1. A CO_2 eredete

Szinte valamennyi, a területtel foglalkozó kutató (KERTAI, 1972; HOLCZHACKER et al., 1981; KONCZ, kézirat, 1989; CLAYTON és KONCZ, 1994, VETŐ et al., 1989; 1998; SZALAY et al., 1987) egyetért abban, hogy a CO_2 nagyobb hányada karbonátok, vagy nagy karbonáttartalmú kőzetek magmás benyomulás okozta hőbomlásából vagy metaszomatózisából, illetve nagymérvű betemetődés okozta metageneziséből származhat. A karbonátok hőbomlásának mindkét lehetősége adott, mivel a területen nagy mélységben jelentős kiterjedésben tártak fel mezozóos karbonátokat és idősebb karbonáttartalmú kőzeteket (ld. 2.1. fejezet), valamint a vulkáni kőzettestek elterjedése is számottevő a területen. A földgáz CO_2-tartalma olyan területeken jelentős, ahol nagymérvű a fluidum-mozgást eredményező vertikális nyitottság – pre-neogén alaphegységig lenyúló vetők, jelentős diszkordanciafelületek léte –, vagy a tárolókőzetekkel vulkáni kőzettestek közvetlenül érintkeznek (SZALAY et al., 1987; KONCZ, 1989). A pre-neogén medencék és a hozzá kapcsolódó neogén csapdák gyakran nagy – főként CO_2-os – inerttartalommal jellemezhetők, mely CO_2-ja izotóposan nehéz. Ezeknek a gázoknak egy része valószínűleg nagy vertikális és horizontális migráció eredményeként csapdázódott (KONCZ, kézirat, 1989; KONCZ és ETLER, 1994). A CO_2-tartalmú gázokban a CO_2-koncentráció növekedésével a $\delta^{13}C_{CO2}$ a kisebb negatív értékek – a karbonátok szénizotóparány-tartománya – felé tolódik el, mely szintén a karbonátok hőbomlásából való származást valószínűsíti (KONCZ és ETLER, 1994).

SHERWOOD LOLLAR és szerzőtársai (1997) a Szeghalom-É, Szeghalom-D, Ebes és Hajdúszoboszló területeken vett mintákon végzett méréseik alapján valószínűnek tartják, hogy a CO_2 egy kisebbik hányada a földköpenyből származhat, mivel a CO_2 / ^3He arány $3.32 \cdot 10^5$ és $1.17 \cdot 10^8$ közötti (köpenyeredet esetén $2\text{-}7 \cdot 10^9$) értéknek adódott.

Emellett méréseik azt a már HOLCZHACKER és szerzőtársai (1981), SZALAY és szerzőtársai (1987), valamint KONCZ (1989) $\delta^{13}C_{CO2}$ mérésekkel alátámasztott véleményével megegyező következtetést is alátámasztották, hogy a területen a CH_4 és CO_2

részben együttes képződésű termogén gázok. A gázok képződési hőmérsékletét SCHOELL (1983) és JAMES (1983) alapján 100 ^{o}C-nál kisebb hőmérsékletre becsülik, mely ellentétes az addig feltételezett 100 ^{o}C-nál nagyobb hőmérséklettel.

2.2.2. A nemesgázok eredete

A gázok egy részének köpenyeredete mellett szól a nemesgázok különböző izotópjainak egymáshoz viszonyított aránya is (ld. Függelék, 1.3.1.3.1. fejezet). BALLENTINE és szerzőtársai (1991) az ebesi és hajdúszoboszlói telepekből vett mintákat ^{4}He, ^{40}Ar és ^{20}Ne koncentrációra is elemezték, valamint vizsgálták a R / R_A, ^{20}Ne / ^{22}Ne, ^{21}Ne / ^{22}Ne, ^{40}Ar / ^{36}Ar és ^{38}Ar / ^{36}Ar arányokat. A ^{4}He / ^{20}Ne arányok vizsgálatának eredményeként az atmoszférikus ^{4}He hozzáadódást elhanyagolhatónak tartották, annak nagy részét radiogén eredetűnek vélték. Az R / R_A értékek 0.18 és 0.46 közé estek, mely számításuk szerint kb. 2-5 %-ban köpeny eredetű ^{3}He jelenlétét feltételezi, amely a mélyebb kéreg és a felszínhez közeli rétegek közötti kapcsolatot mutatja. A ^{20}Ne / ^{22}Ne értékek nem különböznek lényegesen a légköri értékektől, amely arra utal, hogy valószínűleg más forrásuk nem volt. A ^{40}Ar / ^{36}Ar és a ^{21}Ne / ^{22}Ne arányok a területen szisztematikus növekedést mutatnak a mélységgel, ahogy a radiogén eredetű ^{21}Ne és ^{40}Ar mennyisége növekszik. Az értékek véletlenszerű változása a gázok vízben való oldhatóságával és nem a diffúzióval függ össze – vízzel szállítódott és nem diffundált a gáz –, valamint ezt mutatja a légkörből származó ^{20}Ne és ^{36}Ar jelenléte is a tárolókőzetekben. A ^{4}He nagy mennyisége alapján arra lehet következtetni, hogy jelentős része nem helyben a Pannon-medence üledékeiből, vagy az aljzat kristályos képződményeiből képződött, hanem mélyebb forrásból származik. Szerintük a köpenyeredetű ^{3}He a magmás folyamatok (intrúziók) eredményeként került a vizekbe és tárolókőzetekbe. Más vizsgálatok (CSEREPES és LENKEY, 1999) szerint a Pannon-medence mélységi vizeiben mért ^{3}He / ^{4}He arányok arra utalnak, hogy a He 1-16 %-a köpeny eredetű és összefüggésben lehet a középső-miocén tágulásos folyamatokkal.

SHERWOOD LOLLAR-nak és szerzőtársainak (1997) a Szeghalom-É, Szeghalom-D, Ebes és Hajdúszoboszló területeken vett mintákon végzett méréseik szintén arra utalnak, hogy a He vegyes eredetű – juvenilis és az üledékes kőzetek ^{235}U, ^{238}U, ^{232}Th tartalmának radioaktív bomlásterméke –, a radioaktív eredet túlsúlyával.

2.2.3. A N_2 eredete

A telepek nagy N_2-tartalmának eredetével kapcsolatban is több vélemény ismert. A N_2- és He-tartalom között általánosnak tekintett összefüggés (HUNT, 1995), miszerint a gázok N_2 tartalmának növekedésével nő a He tartalom is, a TNFK zónában nem érvényesül. A terület 20 % feletti N_2 tartalmú gázaiban a He-tartalom nem haladja meg a 0.2 %-ot, sőt ugyanebbe a nagyságrendbe tartozik a 8-11 %-os N_2-tartalmú gázok He-tartalma is. Ez alapján KONCZ (kézirat) úgy vélte, hogy a TNFK-zóna nitrogén-dús gázaiban a N_2 fő tömege nem földköpeny eredetű.

Szerinte N_2-forrásként inkább azok a kőszenek vehetőek számításba, amelyekből a nedves gáz képződés fő fázisától kezdődően fokozódó mértékben szabadul fel N_2-gáz. Ilyen kőszenes összlet lehet a liász Mecseki Kőszén Formáció. Az elvégzett éréstörténeti elemzéseket figyelembe véve nem lehetetlen, hogy a flis alatti liász szenek még a flisképződés előtt elérték a katagenezis szintjének megfelelő érettséget. A flis takarós szerkezet a miocén elején alakult ki és a Pannon-medence üledékeinek felhalmozódása következtében a liász üledékek nagy mélységbe kerültek. A Pannon-medence kialakulásával a földi hőáram és a geotermikus gradiens értéke nagymértékben megnőtt. Ez a flis alatti liász széntelepes összlet hőmérsékletének nagymértékű növekedésével járt, mely nagy mennyiségű N_2-tartalmú gáz felszabadulását eredményezhette. Emellett szól az is, hogy a Pannon-medence alatti képződmények – így a liász szenek is –, figyelembe véve a gyors süllyedést és a kéreg tágulásos mozgások miatti elvékonyodását, feltételezhetően most érték el legnagyobb felfűtöttségük értékét (RAZA et al., 2000). A N_2-dús gázok térbeli elterjedése alapján – TNFK zónától É-ra is előfordultak, D-en viszont nem jelentkeztek – úgy vélte, hogy a N_2-forrás a TNFK zóna és a tőle É-ra lévő terület mélyebb zónáiban lehet.

VETŐ és szerzőtársai (1989) szerint is a N_2 késő katagenetikus, vagy metagenetikus eredetű, de elképzelhetőnek tartják a szilikátrácsból felszabadult inorganikus eredetű N_2 megjelenését is. Ilyen inorganikus eredetűnek tekintik a Tif-1 fúrás 90 %-nyi N_2 tartalmú gáznyomát. Az inorganikus N_2 eredetet KONCZ nem tartja valószínűnek, mivel a TNFK-zóna N_2-dús gázainak metánjához tartozó szénizotóparányok még szapropélesnek feltételezett kerogén típusnál sem mutatnak 1.5 %-nál nagyobb vitrinitreflexiónak megfelelő értéket, azonban a szilikátrácsban, ammónium-ion alakjában megkötött nitrogén felszabadulása nagyobb hőmérséklethez kötött.

2.2.4. A terület szénhidrogén-gázaira vonatkozó ismeretek és sejtések

KONCZ (kézirat, 1989) a TNFK-zóna és környezetében feltárt gázokat a metánon mért szénizotóparány-adatok alapján négy – biogén, diagenetikus (vagy kevert), termogén és nagy mélységben talált, izotóposan könnyű – típust különített el (KONCZ, kézirat), valamint becsülte a gázok vertikális migrációjának távolságát. A vertikális migrációs távolság becslésének lehetőségétől, valamint a vizsgált területen feltárt szénhidrogén gázokról a KONCZ által elkülönített gáztípusok sorrendjében haladva az alábbi észrevételek születtek.

2.2.4.1. A vertikális migrációs távolság becslése a területen

Kiindulva a szénizotóparányok értékeinek R_o-tól való „függéséből", mely közvetett módon a mélységgel való kapcsolatot mutatja (bővebben ld. Függelék, 1.3.1.3. fejezet), PARASZOLOV és LOBKOV szerint (1977 in HOLCZHACKER et al., 1981), a gázok vertikális elmozdulása elvileg becsülhető. A becslés abban az esetben helytálló, ha a metán szénizotóparánya a földgáz előfordulás mélységének megfelelő maximális szénizotóparánynál jelentősen kisebb negatív értékű. A telep teljes szénhidrogéntartalmára vonatkoztatott szénizotóparányok alapján – mivel a 70-es években Magyarországon még nem tudták elkülöníteni kromatográfiás módszerrel az egyes alkotókat – HOLCZHACKER és szerzőtársai (1981) a termikus eredetűnek tartott szénhidrogének tárolókban történő megjelenésének felső határát 800 m-re, a bakteriogénnek tartott metán jelentkezésének alsó-határát 950 m-re becsülték.

Egzaktabb összefüggés nyerhető, ha nem a szénizotóparányok mélységfüggését, hanem réteghőmérséklet-függését alkalmazzák. Legmegbízhatóbbnak a földgáztároló kőzet szerves anyagának vitrinitreflexió-értéke és a tárolóban lévő metán szénizotóparánya közötti összefüggést (STAHL et al., 1977) vélték. A Besenyszög, Tiszapüspöki, Nagykörű, Fegyvernek, Kisújszállás, Törökszentmiklós, Turgony, Túrkeve és Hajdúszoboszló területeken feltárt gázok metánból mért szénizotóp-arányai és a metánt generáló kerogén termikus érettségét kifejező vitrinit reflexió értékek között megállapított korrelációs egyenletek (STAHL és CLAYPOOL in SCHOELL, 1983) alapján KONCZ (kézirat) a migráció vertikális összetevőjének maximális értékét oly módon becsülte, hogy az egyenletekből kapott vitrinitreflexió-értékeket a neogén üledékekre használt vitrinitreflexió-mélység összefüggés

$$\lg R_o = 0.255 \cdot z\,[km] - 0.745 \qquad (D.1)$$

felhasználásával mélységértékekké alakította, majd ezeket a mélységértékeket összevetette a tároló helyzetével. Ugyanezt a számítást

$$\lg R_o = 0.255 \cdot z\,[km] - 0.814 \qquad (D.2)$$

egyenlettel elvégezte a Jászsági-medence és környezete esetén is (KONCZ, 1989). Ugyanakkor felhívta a figyelmet arra a tényre, hogy az ilyen típusú számítások a metán neogén üledékekből való eredetét feltételezik! HÁMOR-VIDÓ és VICZIÁN (1993) a Békési-medencére az

$$R_o = 0.14\ z\,[km] + 0.22 \qquad (D.3)$$

összefüggést találták helytállónak. Megfigyelésük szerint azonban 4 km körül éles törés jelentkezik, mely alatt az

$$R_o = 0.66\ z\,[km] - 1.75 \qquad (D.4)$$

összefüggés megbízhatóbbnak bizonyult. A Jászsági medencére a Tip-1 sz. fúrás alapján az általuk megállapított összefüggés:

$$R_o = 0.13\ z\,[km] + 0.23 \quad . \qquad (D.5)$$

2.2.4.2. Bakteriogén gázok

Földtani környezetet tekintve a bakteriális metánképződésre a gyorsan süllyedő, hideg vízzel borított, kis geotermikus gradiensű területek alkalmasak (ZANG és CHEN, 1985 – in VETŐ, 1988). Az így keletkezett metán felhalmozódását elősegíti, ha az üledékképződés után kiemelkedés játszódik le, mivel ekkor a migrációt biztosító víz gázokra telítetté válik. Ezeknek a feltételeknek a Pannon-medencében leginkább az oligocén korú Tardi Agyag Formáció, esetleg a Kiscelli Agyag Formáció kőzetei felelnének meg (VETŐ, 1988) azonban a vizsgált területen mindezidáig ilyen típusú

kőzeteket nem tártak fel. Az észak-magyarországi oligocén üledékeket geokémiai szempontból BRUKNER-WEIN, HETÉNYI és VETŐ vizsgálta (1989, 1998). A pannon kor üledékképződési viszonyait – melegebb éghajlatú, kiédesedő sekélytengeri, majd delta környezetben lerakódott üledékek főként szárazföldi eredetű szervesanyag-tartalommal, gyors üledékképződés, nagy geotermikus gradiens –, a feltárt gázok $\delta^{13}C$ értékeit (VETŐ, 1988; KONCZ, 1983, kézirat, 1989) és a rétegvizek gázra nézve telítetlen jellegét (KONCZ, kézirat, 1989; DEÁK et al., 1981 – in VETŐ, 1988) figyelembe véve nem tűnik valószínűnek, hogy a vizsgált területeken nagy mennyiségű bakteriogén metán halmozódott fel, bár RICE (1992, in VETŐ, 1988) a delta környezeteket, mint bakteriális metánra képződésére alkalmas területeket említi.

VETŐ és szerzőtársai (1989) a homológtartalmak és az iC_4 / nC_4 arányok alapján sem tartják valószínűnek a bakteriális metán jelentős hozzájárulását a telepekhez, azonban a hajdúszoboszlói legfelső telep és a tatárüllési telepek bakteriális eredetét nem tartják kizártnak (VETŐ, 1998). Véleményük szerint a nagyon kis szénizotóparányok és az 5 fölötti iC_4 / nC_4 arány a többnyire tiszta metánból álló telepek bakteriogén - kora-kagenetikus eredetére utal.

SZALAY és szerzőtársai (1987) a $\delta^{13}C_{CH4}$ vizsgálatok eredményeire alapozva úgy vélték, hogy az endrődi fúrásokban 1371-1372 m közötti szakaszon feltárt gáz bakteriogén (biogén) eredetű metán. BALLENTINE és szerzőtársai (1991) a hajdúszoboszlói és ebesi földgázokat vizsgálva úgy gondolták, hogy a hajdúszoboszlói felső-pannon telep (Hsz-84: 727-731 m) $\delta^{13}C_{CH4}$ értéke (-62.5 ‰) és $C_1 / C_1\text{-}C_5$ aránya (0.996) alapján bakteriogén (biogén) gáz, az alsó-pannon telep (Hsz-7: 1183-1187 m) $\delta^{13}C_{CH4}$ értéke (-44.4 ‰) és $C_1 / C_1\text{-}C_5$ aránya (0.832) alapján bakteriogén és termogén gáz keveréke, melynek termogén elegye olajkrakkolódásból származik.

Az endrődi és hajdúszoboszlói területek pliocén tárolóiban felhalmozódott száraz gázok KONCZ és ETLER (1994) véleménye szerint helyben képződtek bakteriális és kora katagenetikus folyamatok eredményeként. Az endrődi terület 1-1.8 km mélységben fekvő tárolóinak izotóposan könnyű metánt tartalmazó száraz gázait bakteriogén eredetűnek vélik, míg a hajdúszoboszlói terület 0.7-1.2 km mélységben elhelyezkedő tárolóinak metánját nézve izotóposan könnyű, azonban magasabb homológtartalmú gázait kevert – bakteriogén-termogén – eredetét valószínűsítik.

2.2.4.3. Diagenetikus gázok

KONCZ (1989) szerint az összes gáz 10 %-át diagenetikus – izotóposan könnyű metánt tartalmazó száraz gázok – gázok adják, melyek sekély mélységű pliocén tárolókban halmozódtak fel, kis vertikális migráció jellemzi őket. A hazai neogén medencékben valószínűleg a felső-pannon lignites sorozatok (Újfalui Homokkő Formáció) a leginkább megfelelőek diagenetikus gáztelepek gázainak generálására (BRUKNERNÉ-WEIN és VETŐ, 1986 – in VETŐ, 1988). Figyelembe véve a szerves anyag termikus érettségét, a metán szénizotóparányát és a gáznedvességet KONCZ (1989) szapropéles és / vagy kevert forrásból képződött diagenetikus gázoknak véli a Bal-7 (1110 m), Ebes-5 (991 m), Hsz-5 (864-867 és 916-920 m között), Hsz-56 (988 m), Kengyel-É-1 (1342 m) és Tör-3 (1570 m) telepekben feltárt gázokat. A gáznedvesség alapján diagenetikus gázoknak tartja az Ebes-Pl3 (443 m), Ebes-Pl2 (795 m), Hsz-Pl2 (892 m), KB-Pl1-B, Pl1-A telepek, a KB-6 (965 m), Kun-K-1 (1673 m), Ni-2 (1104 m), Tatárüllés-Km I, II és III telepek, Tör-7/4 telep, Tg-Pl2 (760m) és Pl2 (1150 m) előfordulásokat. VETŐ és szerzőtársai (1989) a Tatárüllés-Km I, II és III telepek és a KB-Pl1-B, Pl1-A telepek, valamint a Tör-7/4 telep gázainak diagenetikus eredetével egyetértenek.

2.2.4.4. Termogén gázok

Az eddigi ismeretek alapján a gázok 90 %-át termogén eredetűnek tartják. A neogén csapdákban csapdázódott termogén gázok vertikális migrációja elenyésző, kivéve ha a csapdákat a pre-neogén alaphegységig lenyúló vetők szelik át, vagy ha a tárolókőzetek vulkáni kőzettestekkel vannak kapcsolatban. KONCZ (1989) szerint a legtöbb ilyen esetben a tárolókban CO_2-dús gázok vannak jelen, melyek a mélyből metánt ragadtak magukkal és nagy, akár 3500 m-t is elérő vertikális migrációval kerültek a csapdába. A deszorbeált metán a magas hőmérsékletű zónától a felhalmozódásig terjedő kőzettömegből eredhet. A neogén deltalejtő fáciesű üledékei vertikális migráció során csapdázódott metánt tartalmaznak. A neogén ülepedési központok gyakran erősen túlnyomásos, főként vízben oldott, helyben keletkezett metánt tartalmaznak.

A kora katagenetikus gázok a diagentikus gázoknál érettebbek, de migrációjuk vertikális komponense azokhoz hasonlóan kicsi. KONCZ ezek közé tartozónak tartja az Egyek-2 (2138 m), Fv-8 (1680-1685 m között), Hsz-7 (1236 m), Hsz-16 (1062 m), Kaba-D-2 (2060 m), Kaba-D-6 (2087 m), Ken-É-4 (1666 m), Kis-15 (1511-1516 m között), Kis-

41 (1647-1735 m között), Kis-53 (1487 m), Kis-ÉK-3 (1608 m), Nkö-22 (1885-1945 m között), Nkö-26 (1894-2000 m között), Nkö-51 (1767 m), Tip-1 (1596-1605 m között), Tip-5 (1649-1661 m között), Te-9 (1907 m), Te-11 (2134 m) fúrásokban feltárt gázokat. Ezek a gázok kis CO_2-tartalmúak, gáznedvességük általában 5 % alatti, kivéve az 5-10 % gáznedvességű Hsz-16, Ken-É-4 és a 10 % feletti gáznedvességű Hsz-7, Kaba-D-2, Kaba-D-6 előfordulásokat. Jelentős mennyiségű, autochton, vagy közel autochton felhalmozódású, diagenetikus, kora katagenetikus jellegű gázoknak véli a Hsz-80 (988-1001 m között), Hsz-101 (951-967 m között) telepek gázait. VETŐ és szerzőtársai (1989) szerint a martfűi és a karcag-bucsai miocén tárolókőzetben feltárt gáz kora katagenetikus eredetű lehet. A Nádudvar-ÉK területen és a püspökladányi paleogén tárolókőzetekben feltárt telepek szénhidrogén gázainak kora katagenetikus eredetét kevésbé tartják valószínűnek.

A katagenetikus gázok helyenként nagy CO_2-tartalmúak, jelentős vertikális migráción keresztül jutottak a csapdákba. Ilyen gázokat tártak fel a Hajdúszoboszló, Kaba-D, Turgony, Túrkeve, Püspökladány, Egyek-1, Martfű, Kengyel-É területeken, valamint ilyenek a TNFK-zóna szénhidrogén- és N_2-dús, kis és nagy CO_2 tartalmú gázai. A késő katagenetikus gázok a nedvesgáz-képződés fő zónájában szabadultak fel, jelentős N_2-tartalmú gáz nem tartozik ebbe a csoportba. Ezek a gázok döntően CO_2 dúsak, migrációjuk vertikális távolsága a legnagyobb. Ebbe a csoportba tartozik a Püspökladány, Fegyvernek, Nagykörű, Törökszentmiklós-D, Martfű területeken, valamint a Bes-1 fúrásban feltárt gázok jelentős része. BALLENTINE és szerzőtársai (1991) úgy vélik, hogy az Ebes-2 fúrásban 1331-1336 m között feltárt telep az olajtelepek korai krakkolódásának eredményeként létrejött termogén gáz. Véleményük szerint ebben az esetben a kis C_1 / C_1-C_5 arány (0.952) a migráció során bekövetkező frakcionációt tükrözi.

A katagenetikus és késő katagenetikus gázok képződésében jelentős szerepet játszhat a liász korú Mecseki Kőszén Formáció kőzeteinek szerves anyaga, melyből valószínűleg nagy mennyiségű metán szabadult fel (VETŐ, 1978 in VETŐ 1988; MILOTA, 1991).

A TNFK-zóna tágabb környezetében, a Békési-medence peremén, prekambriumi és tercier korú tárolókban felhalmozódott gázok képződését a gázösszetétel és $\delta^{13}C_{CH4}$ adatok alapján CLAYTON és KONCZ (1994) a medence mélyebb részeiről, III. típusú kerogénből valószínűsíti. A Pannon-medencét kitöltő üledékek jelentős porozitása és az aljzatot adó kőzettömeg összetöredezett jellege nagy távolságú másodlagos migrációt tesz lehetővé a termális gázoknak és a CO_2-nak. Véleményük szerint a gázok egy része a miocén delta-

előtérben keletkezett kőzetek szapropéles üledékeiből szabadulhatott fel, azonban mivel ezek a kőzetek viszonylag kis mennyiségben vannak jelen a medencében, a gáztelepek feltöltésében másodlagos jelentőséggel bírnak. A gázok legvalószínűbb anyakőzetének az alsó-pannon és miocén korú peliteket és márgákat tartják. Feltételezik, hogy a magas hőmérsékleten képződött, izotóposan nehéz metán (-30 - -33 ‰) a hidegebb tárolókőzetbe történő migráció során nagy mennyiségű C_{2+} komponenst ragadt magával. A nagyobb mélységben feltárt, izotóposan könnyű metánt tartalmazó gázokat a medence fejlődésének korábbi szakaszában képződött és megőrződött bakteriogén eredetű metánnak vélik.

2.2.5. A területen feltárt folyékony szénhidrogének

A TNFK zónában és környezetében folyékony szénhidrogéneket is feltártak, de ezek mennyisége nagyságrenddel kisebb a területen feltárt gázokhoz képest. A feltárt fluidumok többségében paraffin, ritkábban paraffin-intermedier – Fegyvernek, Fegyvernek-K és Szandaszőlős gázcsapadékai, Kaba-D kőolajai –, intermedier – Kaba kőolajai, Püspökladány gázcsapadékai és nehézgázcsapadékai, Pü-15 (1706-1710 m) kőolaja, Nagykörű nehéz gázcsapadékai, Tigy-3 sz. fúrás (2620-2634 m) könnyű kőolaja, Nu-8 sz. fúrás nehéz kőolaja –, intermedier-naftén – Surján nehéz gázcsapadéka –, valamint nafténes – Tör-1 sz. fúrás (1561-1566 m) gázcsapadéka és Nkö-21 sz. fúrás (1821-1826 m) nehéz gázcsapadéka – jellegűek (KONCZ, kézirat). A jelenlegi ismeretek szerint azonban az azonos érettségi szinten a paraffin jellegű fluidumok a magasabbrendű szárazföldi növényzetből származó kerogén komponensekből, az intermedier és naftén jellegűek a tengeri eredetű élőlényekből képződött kerogénből keletkeznek.

A terület képződményeit vizsgálva SZÁDECZKY-KARDOSS (1974) úgy vélte, hogy a gyorsan süllyedő – általa szubdukciósnak tartott – medencerészekben a fiatalabb üledékek is produktív anyakőzetek lehetnek, és az ilyen területeken a nagy vastagságú és különböző korú medenceüledékek számos rétege együttesen szolgáltatja a terület kőolaját.

HOLCZHACKER és szerzőtársai (1981) a hazai üledékes kőzetek szerves anyagából mért szénizotóparányok alapján úgy találták, hogy a vizsgált szarmata és mezozóos képződmények bitumenoidjai szárazföldi növényi eredetű szerves anyagban dúsabb sekélytengeri üledékképződés jellegzetességeit viselik. A vizsgált kőolajok szénizotóparánya (-20 - -29 ‰) alapján a MANN-WITNEY féle paraméteres próbával 95 %-os valószínűséggel két különböző genetikájú kőolajtípust különítettek el. Megállapították,

hogy a pannon és miocén tárolókőzetek kőolajai azonos szénizotóparány-eloszlást mutattak, míg a mezozóos tárolókőzetek kőolajainak szénizotóparány-eloszlása ettől eltérő.

HETÉNYI (1992) vizsgálatai alapján hasonló következtetésre jutott. Véleménye szerint a Pannon-medencében feltárt olajok főként nem tengeri eredetű – III típusú – valamint kevert eredetű – II-III típusú – kerogénből származhatnak.

SAJGÓ (1993) véleménye szerint a Pannon-medencében a tektonizmus és a medencealjzat összetett, tektonikailag megviselt jellege miatt a kőolajok migrációs útjának követése nehéz. Az azonos, vagy közel azonos genezisű kőolajok csoportosításával (cluster-analízis, főkomponens-analízis) az azonos, vagy a nagyon hasonló anyakőzetekből (egy üledékes ciklusban lerakódott, közel azonos szerves fáciesű) származó olajok elkülöníthetőek.

KONCZ (kézirat) a TNFK zónából és környezetéből származó fluidumokat – az Ab-D-1 sz. fúrás legalsó részéről származó, termikusan érett bitumen, valamint a Szo-1 sz. fúrásból származó alacsony érettségű nehéz kőolaj kivételével – a biomarker vizsgálatok alapján közepes érettségűeknek feltételezi. Az eredetjelző biomarker paraméterek euklideszi átlagtávolságokkal elvégzett cluster-analízise alapján úgy véli, hogy az Ab-D-1 sz. és a Pü-3 sz. fúrásokban feltárt kőolaj nagy hasonlóságot mutat, valamint a Nu-19 sz. fúrás alsó-pannon nehéz gázcsapadéka és a Te-11 sz. fúrás folyékony szénhidrogénje azonos, termikusan éretlen anyakőzet terméke lehet. Úgy véli, hogy a Mar-32 sz. fúrás jura bitumenjét, a Mar-23 sz. fúrás alsó-pannon bitumenjét, valamint a Tör-D-1 sz. fúrás és a hajdúszoboszlói terület gázkondenzátumát tengeri eredetű komponensben gazdagabb kerogén, míg Ab-D-1 bitumenjét és a Szo-1 sz. fúrás nehézkőolaját, valamint a nádudvari terület kőolaját főként szárazföldi jellegű kerogén generálta. A Püspökladányi kőolajmintákat tengeri-átmeneti jellegűnek tartja.

2.3. A telepek feltöltődéséről alkotott elképzelések

Míg a hetvenes évek végéig a feltöltődés során lejátszódó – főként fizikai, fizikai-kémiai – folyamatok áttekintésére és a telepeken belüli és telepek közötti molekuláris inhomogenitás kérdésére helyezték a hangsúlyt, napjainkban a telepek anyakőzetekkel és más telepekkel való viszonya a fő kérdés.

2.3.1. A telepek kialakulásának fizikai, fizikai-kémiai okai

KERTAI (1962) a magyarországi földgáztelepekre vonatkozóan feltételezte, hogy „... földgáztelepeink jelentős része „áthelyezkedett", harmadlagos vándorláson átment, másodszori felhalmozódás." Véleménye szerint nem földtani okokra, hanem fizikai körülményekre kell a CO_2 és a gáztelepek mélységbeli elhelyezkedése között tapasztalható szabályosságot visszavezetni. A szénhidrogéntelepek feltöltődésével kapcsolatban megjegyzi, hogy azokon a területeken, ahol hidrosztatikus nyomásviszonyok érvényesülnek, a harmadlagos migráció szükségszerűen be kellett, hogy következzen. Ilyen körülmények között a harmadlagos migrációt diffúziós folyamatnak tekinti, mely során a gáz alkotói szételegyednek, és emiatt a felső-szintek gáza szénhidrogénben dúsabb. Szerinte a szételegyedés három okra vezethető vissza. Részint azonos hőmérsékleten a nagyobb nyomású víz, vagy olaj CO_2-ből jelentősen többet tart oldatban, mint szénhidrogén gázból, részint a CO_2 kiválási sebessége nagyságrenddel kisebb a metánnál, és emellett a gázok fajsúlykülönbsége is a szételegyedés egyik oka lehet.

KŐRÖSSY (1968) azokat a telepeket, ahol csak egy fázis halmozódott fel, a nagyobb migrációs út, esetleg többszöri áthalmozódás eredményének tekintette.

TÖRÖK (1979) feltételezte, hogy az „in-situ" keletkezéstől eltekintve az inerttartalmú rendszerek felhalmozódásai vizes közegben történt migráció eredményeként alakultak ki. A vizes közegben történő migráció elmélete alapján az összetétel „pillanatnyi" értéke egy telepen belül döntően fizikai-kémiai okokra, a különböző, de összetartozó telepek rendszereiben tapasztalható eloszlás létrejötte pedig döntően áramlástani, ezen belül fizikai, fizikai-kémiai okokra vezethető vissza. Megfigyelte, hogy bár a N_2 és CO_2 arányai igen szélsőséges határok között változhatnak a telepekben, azonban ezekben a rendszerekben a paraffin szénhidrogének mindig, egyéb komponensek esetenként megtalálhatóak. Tapasztalatai alapján egy telepen belül a CO_2 koncentrációja a földgázban a mélység növekedésével nő, és ez a tendencia független a cseppfolyós fázis jelenlététől és minőségétől. Emellett egy előfordulás különböző telepeiben a CO_2 és az N_2 tartalom kapcsolata jellegzetes, a CO_2 koncentrációjának változása a telepek mélységének függvényében azonban igen különböző lehet. Abból a megfigyelésből kiindulva, hogy egy telepen belül a földgázok összetétele – a komponensek arányai és a szénizotóparányok – a gravitációs elkülönülés hatására a mélység függvényében változik (BÁN et al., 1975 in TÖRÖK, 1979), úgy vélte, hogy a földgázok átlagos összetétele egyetlen minta elemzése alapján csak akkor becsülhető, ha lényegében vízszintes és kis vastagságú rétegek a

tárolók. Mivel a kutak a telepet statisztikailag véletlenszerűen nyitják meg, és a mintavétel az esetek többségében bizonytalansággal terhelt, ezért a számtani átlag a telep összetételére nem jó közelítés. Jelentősebb vastagságú, vagy dőlésű rétegeknél, ha az átlagos mélységből nem vehető minta, az eloszlás és az átlagos összetétel pontos meghatározásához legalább 3, a telep mintegy 30-50 m mintavételi közű, különböző mélységű megnyitásából, állandósult beáramlási viszonyokon nyert minták elemzési adataira van szükség. Megállapította, hogy ha két gáz összetétele azonos, bármely kiválasztott komponensének eloszlása egy gázoszlopon belül azonos, és ez gyakorlatilag független a hőmérséklet-gradienstől, a mélységtől és a talpon uralkodó nyomás abszolút értékétől. A kiválasztott komponens koncentrációjának a mélységgel való változása szempontjából más fázisok jelenléte, mennyisége és minősége közömbös mindaddig, amíg az egyensúlyi állapot meg nem változik. Megfigyelte, hogy a gázsapkás, de oldott gázukra nézve telítetlen kőolajtelepek esetén a CO_2 koncentrációja a telepben a mélység növekedésével csökken. Az ilyen anomális eloszlásnak a gáztesten belüli nagy diffúziósebességek miatt kicsi a valószínűsége, de lokális jelentkezése a kőzetfizikai sajátságok nagymértékű inhomogenitása következményeként nem zárható ki. Felhívta a figyelmet arra, hogy az összetételadatok értelmezése az egymással szoros kapcsolatban álló földtani és fizikai-kémiai szempontok mellőzésével nem valósítható meg. Úgy vélte, hogy az egymással összefüggő inerttartalmú rendszerekben határozott kapcsolat van a CO_2 és a N_2 koncentrációja között, és a földgázok főként CO_2 tartalmú és főként N_2 tartalmú csoportjai közötti átmenet a nedves gázoknál észlelhető. Feltételezte továbbá, hogy a gáztelepek összetételbeli változatossága genetikai okokra, illetve a migráció, a felhalmozódás és a telepek pusztulásánál fellépő komplex folyamatokra vezethető vissza. Az általa felállított migrációs modell alapján a forrás minősége határozta meg a távozó és másutt kialakuló rendszerek összetételét, mennyisége pedig a felhalmozódásra alkalmas készlet nagyságát. Megállapította, hogy a forrásból anyagkilépés csak termodinamikailag, legalább időlegesen, nyitott rendszerben lehet. Ezt a diffúzió, mint állandó tényező és tektonikai – időszakos, azonban a vizes közegű migráció szempontjából elsődleges jelentőségű – hatások együttesen idézhetik elő. A CO_2 tartalmú víz jelenlétében kialakuló ioncsere olyan térfogatváltozásokat hoz létre, amelyek az agyagrétegeket ezen vízre nézve átjárhatóvá teszik. Az áramlás ekkor elsődlegesen a koncentrációkülönbség által alakul ki. A diffúziókoefficiens $D_{CH4} > D_{CO2} > D_{C2H6}$ sorrendben változik, melynek következtében a diffúzió eredményeként létrejövő migráció esetén a komponensek eloszlása nem állandó a vándorlás útvonalán. Az anyagszállítás sebessége az áteresztőképesség heterogenitása

miatt homokköveknél horizontális irányban, repedezett, kettős porozitású mészköveknél vertikális irányban, valamint vetők mentén megnőhet, ezért fő útvonalak alakulnak ki. Ezek alapján 10^{-3} m / év sebességű vízmozgást feltételezve az oldott gáz viszonylag rövid idő alatti nagy távolságokra tud elszállítódni. A leírtak alapján nem tartja valószínűnek, hogy a forráshoz közel nagy telepek jöjjenek létre. A forrástól távozó víz az oldott gázra nézve csak kis vastagságú, lassan mozgó víztömeg esetén telített. Nagyobb tömegű és a tektonika hatására megnövekedett áramlási sebességű vízben a telített állapot nem jön létre addig, míg a nyomás el nem éri a víz buborékpont-nyomását ($P = P_b$). Eddig a mélységhatárig a gáz csak oldott állapotban szállítódhat. Ha a víz egy már kialakult teleppel érintkezésbe jut, azzal kölcsönhatásba lép. Elsősorban az itt található rendszer összetételétől és a víz telítettségétől függ, hogy átoldódás létrejön-e, és ha igen, milyen változást okoz. A vízmozgás sebességének csökkenésével csökken az a távolság, amelyen belül a forrást elhagyó víz a felszín felé áramolva a telített állapotot eléri. Ha a vándorlás útvonalán a nyomás a P_b-nél kisebbé válik, akkor gázlioszol alakul ki, és ebből a gázfelhalmozódás alakulhat ki. A gáz kiválása az egyensúlyi összetétel létrejöttét követően a további ide érkező vízből a szerkezet feltöltődéséig tart. A kivált gázra jellemző, hogy a CH_4 és N_2 aránya nagyobb, a CO_2-é kisebb annál, amely az oldott gázokra jellemző volt. A vizes közegű migrációk során a forrást elhagyó vízből felszabadult gázban a CH_4 és N_2-tartalom megnő, a CO_2 koncentrációja lecsökken, a jelleg a szárazabb rendszerek irányába tolódik el. Ezzel összefüggésben a csapadékot is termelő CO_2-os földgáztelepek alatt gyakran kőolajat tartalmazó rétegek vannak, szárazgázt termelő szintek alatt pedig sok esetben nedvesgáz, vagy gázcsapadék jellegű telepek ismertek.

TÖRÖK szerint valamely felhalmozódás létrejöttének feltétele, hogy a gáz kiválásának, vagy elkülönülésének sebessége nagyobb legyen a telepből történő diffúzió sebességénél, azonban ez a feltétel várhatóan mindig teljesül. Ha a vándorlás útvonalán a nyomás a P_b-hez képest még kisebb lesz, és a szabadgáz-telítettség eléri, vagy meghaladja a $S_g = 0.05$ kritikus értéket, akkor elkezdődhet a gázbuborékok önálló áramlása. Ez a telítettségi érték függ a kőzet sajátságaitól, például mészkő és dolomit esetén kisebb, a homokkövekben a cementáltság mértékének jelentős növekedésével nagyobb érték is lehet. A megjelenő rendszer már kevesebb CH_4-t és N_2-t, valamint több CO_2-t tartalmaz, és így az előző eloszláshoz képest anomális eloszlás jön létre. Ha az áramlás útvonalán lévő, vagy attól némileg eltérő, de egymás közelében elhelyezkedő szerkezetek között szorosabb kapcsolatra nyílik lehetőség, az anomális sorozaton belül lokálisan normális eloszlás jöhet létre, melyet TÖRÖK vegyes eloszlásúnak nevez. Amíg a felhalmozódás a vízben egymástól

elkülönült gázbuborékokból jön létre, a telepek egymás felett elhelyezkedő „szeparált” rendszereinek jellege anomális. Az egymással kapcsolatban álló, vagy időszakosan kapcsolatban állt telepeiben lokálisan normális eloszlás alakulhat ki, ha pedig együttes jelentkezésüknek nincs akadálya, vegyes eloszlás jön létre. Így az egyes eloszlástípusokon belül elsősorban a CO_2 és a N_2 koncentrációja igen különböző lehet, bár forrásuk azonossága nem kizárt.

A fent leírtak alapján a vizes közegű migráció egyetlen útvonalának különböző mélységű telepeiben azonos CO_2-tartalmak lokális megjelenésére van lehetőség, genetikailag ugyanakkor ezek megegyezőnek a környezetükben lévő, hozzájuk képest anomáliát jelentő más összetételű előfordulások gázaival. A normális eloszlást létrehozó telítettségi viszonyokon nagy CO_2-tartalmú rendszerek jöhetnek létre, főleg akkor, ha előzőleg az anomális trendhez tartozó telepek kialakulásának nem volt akadálya. Az eloszlástípusok kialakulása a vándorlás bármely útvonalán a forrás megnyitását követő vizes közegű migráció esetén a felhalmozódásra alkalmas földtani képződmények jelenlététől, az oldottgáz-tartalomtól és a nyomás és hőmérséklet összetartozó értékéből fakadó telítettségek létrejöttének lehetőségéről függ.

A TÖRÖK által felállított modell alapján a többtelepes előfordulások forrása szükségszerűen 1000 m alatt keresendő, és anomális eloszlások esetén a forrás mélysége 6000 méternél kisebb. A telepek normális eloszlású sorozatában a legmélyebben található rendszer 5000-6000 méterben van, ez egyúttal a forrás mélységének felső korlátja is. A telepek valamely anomális eloszlású sorozatában a legnagyobb mélységűt alapul véve a forrás – minimális mélységét $S_g = 0.05$-höz, maximális mélységét $S_g = 0.5$-höz kötve – a vizsgált magyarországi esetekben 3000-4500 m mélységben van. Az 5000 m feletti és csak normális eloszlást mutató telepek rendszereire az $S_g = 0.1$ feltétel alapján a forrás számításba vehető mélységének felső határa a magyarországi esetek többségében 4500 m-nél nagyobb. Ha valamely kőolajtelep volt a forrás, a belőle elkülönülő gázok szükségszerűen gázcsapadék-rendszereket, vagy nedvesgázokat hozhatnak létre, ahol a forráshoz képest a CO_2 koncentrációja kisebb, a N_2 tartalom pedig nagyobb. Nedvesgáz, mint „forrás” esetén kisebb CO_2 és nagyobb N_2 tartalmú szárazgázok telepeinek képződése várható. Ha az áramlás nem szabadgáz csatornákban történik, akkor jelentős mennyiségű N_2-t és CO_2-t kis koncentrációban tartalmazó szárazgázok képződésére nyílik lehetőség. A felhalmozódott készletek pusztulását az állandóan ható diffúzió és a forrás kimerülését követő vízmozgás, mint időszakos tényező együttesen idézi elő. Az utólagos vízmozgás eredményeképp a telepekben főként a CO_2 koncentrációja csökken. Ennek következtében

szárazgázokból nedves gázok, vagy gázcsapadék-rendszerek jöhetnek létre, mely folyamat együtt jár a N_2-tartalom növekedésével. Azonban ez csak kis N_2-tartalmú szárazgázoknál következhet be. Az egyes telepek pusztulását végső stádiumban iparilag nem hasznosítható mennyiségű és a környezethez képest nagyobb N_2 koncentrációjú, lényegében CO_2-mentes földgáz- és vízbeáramlás jelzi az olyan több telepes előfordulásoknál, ahol eleve inerttartalmú rendszerek találhatóak. A migráció kezdetétől a telepek pusztulásáig terjedő időszakot vizsgálva figyelembe kell venni, hogy a veszteségnek számító CO_2 mennyisége a telepekben felhalmozott mennyiség sokszorosa lehet. Laboratóriumi vizsgálatok alapján biztosnak tűnik, hogy az inerttartalmú rendszerekben a CO_2 koncentrációjának jelentős feldúsulása nem lehet a vízből való extrakció eredménye.

A fenti elméleti háttér alapján TÖRÖK azt feltételezte, hogy a Kisújszállás-Ny kutatási terület telepsorozatában a telepek összetétele a gravitációs elkülönülés hatására alakult ki, azaz a telepek gázcsatornákon keresztül érintkezésben voltak egymással a migráció során. Szerinte eredetileg a feltöltődés során a CO_2 koncentrációja a Ny-i rész telepeiben jóval nagyobb volt, azonban utólagosan ezek CO_2-tartalma a vízáramlás hatására módosult. Ezzel részben magyarázható a Ny-i telepek készleteinek rohamos csökkenése a mélység növekedésével, illetve a növekvő CO_2 koncentrációk irányában. A nagykörűi előfordulás esetén az összetételekben észlelt változás visszavezethető a telepek kialakulásának körülményeire és az azt követő utólagos folyamatokra. A felhalmozódásra alkalmas legmélyebb telepeknél a vízből a benne legkevésbé oldódó, tehát könnyű alkotókban dús gáz válhatott ki. Ez azt eredményezte, hogy a visszamaradó oldott gáz oldhatósága megnőtt. Így az elkülönülésre képes gáz mennyisége először csökkent, majd növekedni kezdett. A forrás kimerülése után a telítetlen víz áramlása ott okozta a készletek jelentősebb csökkenését, ahol a CO_2 koncentrációja nagyobb volt. Anomális eloszlás esetén ez a hatás a mélység csökkenésével fokozódott. Eközben a víz oldott gázokra telítettebbé vált, és extraháló képessége a felszín felé csökkent.

2.3.2. A telepek feltöltődésének gázgenetikai szempontú megközelítése

A TNFK-zónában és földtani környezetében feltárt telepek feltöltődésének folyamatára, valamint a telepek gázainak eredetére két, alapvetően különböző modell született.

KONCZ (1989) a Jászsági-medencében és környékén feltárt 125 gázelőfordulás – Tiszapüspöki, Törökszentmiklós, Nagykörű, Fegyvernek, Fegyvernek-K, Kisújszállás,

Kisújszállás-ÉK – gázait 233 gázelemzés összetételi adatai, valamint 94 $\delta^{13}C_{CH4}$ és 78 $\delta^{13}C_{CO2}$ adata alapján csoportosította. Megfigyelése szerint a CH / CO_2 arány 5, míg a CH / N_2 arány többsége 2 nagyságrendnyi tartományba esik. A gázösszetételben, a CH / N_2 és CH / CO_2 arányokban mutatkozó változások alapján 5 főcsoportot (A-E) és ezeken belül összesen 11 alcsoportot különített el. Megfigyelései alapján a gázok főcsoportjait tekintve a legnagyobb változatosság a Törökszentmiklós, Nagykörű, Kisújszállás területeken tapasztalható. Ez utóbbi területen a CO_2-dús gázok megjelenése lokális jellegű. A nagykörűi területen a N_2- és CO_2-dús gázok igen szélsőséges eloszlást mutatnak. A fegyverneki területen a 9. számú teleptől kezdődően a CO_2-dús gázok előfordulása általánosnak tekinthető. Mindhárom területre jellemző, általános tendencia a N_2- és CO_2-tartalom növekedése a mélység függvényében és ezen belül a CO_2-dús gázok szeszélyes megjelenése egyes fúrásokban és telepekben. Tapasztalata szerint a CH / N_2 és CH / CO_2 arányok jellegzetes trendet mutatnak a homokkőcsoportok számának sorrendjében, mely szűkebb területen a mélység növekedésének felel meg. A CH / N_2 arány változásában egy lényeges eltérés van. A Törökszentmiklós kutatási területen feltárt 7/4 sz. homokkőcsoportban felhalmozódott gáztelep gáza jelentősen eltér a környezetében feltárt összes gáztól.

Az anyakőzetek érettségéből kiindulva KONCZ (kézirat) úgy véli, hogy a legtöbb szénhidrogén gáz neogén korú, III. típusú kerogénből származik. Erre utal szerinte, hogy a neogén korú üledékek több, mint 20 %-ában a TOC meghaladja az 1 súlyszázalékot, valamint a földgázok 67 %-át, az olajak 49 %-át és összegében az összes telep 60 %-át neogén tárolókban – főként 1.5-2.5 km mélységközben – tárták fel. A telepek nagy része (59%) a 80-120 ^oC hőmérsékletű zónába esik, míg a pre-neogén telepek 80 %-ának hőmérséklete nagyobb, mint 120 ^oC. A telepek 30 %-a nagy inerttartalmú (> 20 V %), ezek 80 %-a főként, vagy kizárólag CO_2-t tartalmaz. A nagy inerttartalmú gázok főként pre-neogén tárolókban, vagy a velük szomszédos neogén csapdákban halmozódtak fel. Ezek előfordulása összefüggésben lehet a pre-neogén medencealjzat vetőivel. A legfontosabb migrációs utak a pre-neogén aljzat vetői, valamint a pre-neogén és neogén időszakok közötti diszkordanciafelület lehetnek. Ezt jelzi az a tény, hogy a pre-neogén aljzatban feltárt kőolajtelepek 43 %-a nagy inerttartalmú gázokkal fordul elő. Ez az arány csak 2 % a neogén üledékekben.

KONCZ a telepek feltöltődését három gáztípus – CH-dús autochton jellegű, neogén eredetű háttérgáz, N_2-dús gáz, főleg, mint N_2-forrás; CO_2-dús gáz, mint CO_2-forrás – elegyedésével magyarázza. Valószínűnek tartja, hogy egy távolabbról migrált nagy N_2-

tartalmú gáz elegyedett közel helyben képződött neogén eredetű gázzal. KONCZ az elegyedésnek ezt a lehetőségét példával szemléltetve (2.6 ábra – KONCZ, 1989) arra a következtetésre jutott, hogy a nagy N_2-tartalmú gáz 0-60%-os jelenléte eredményezheti a területen észlelt komponensarányokat. Példája alapján még 60 %-os elegyedés esetén is a N_2 gazdag forrásból a szénhidrogének csak közel 3 %-a származik. Ez lehet az oka, hogy a N_2-tartalom növekedésével a metán termikus érettségének jelentős növekedése nem volt tapasztalható a neogén eredetű gázokhoz képest. A N_2-dús gázok metánjának érettsége – szapropéles kerogént feltételezve – több esetben nem haladja meg a 0.8 % vitrinitreflexiónak megfelelő termikus érettségi szintet. KONCZ (1989) a CH / CO_2 trend gyakori és jelentős eltéréseiből arra következtetetett, hogy a CO_2 migrációja a szerkezeti, tektonikai viszonyok által behatároltabb és időben korlátozottabb volt, mint a nitrogéné. A trendgörbék alapján valószínűsíti, hogy a 10 térfogatszázalék feletti koncentrációkat eredményező N_2, illetve CO_2 forrása a megkutatott telepeknél nagyobb mélységben van. A gázok összetételét vizsgálva azt tapasztalta, hogy a nagy CO_2-tartalmú gázok mind katagenetikusak, vagy késő katagenetikusak. A CO_2-dús gázok közül a közepes N_2-tartalmúak főként katagenetikusak, a nagy N_2-tartalmú gázok többsége kora katagenetikus jellegű. A TNFK zónában a CO_2 mélység szerinti eloszlása arra utal, hogy a CO_2 alulról felfelé migrált és migrációja során metánt deszorbeált. Erre utal szerinte a CO_2-dús gázok metánjának jelentős termikus érettségbeli növekedése a környezet metánjához képest. Elképzelhetőnek tartja, hogy a CO_2 nagyobb hőmérsékletű zónából származik, mint a N_2. A N_2-dús és CO_2-dús gázok jelenlegi elhelyezkedését véleménye szerint az indokolhatja, hogy a kétfajta gáz migrációja időben elkülönülve ment végbe és a CO_2-dús gázok halmozódtak fel előbb, illetve a gázok migrációját és felhalmozódását a migrációs vezető szintek és a telepek kőzetfizikai inhomogenitása befolyásolta és / vagy a különböző irányokból történő feltöltődés idézte elő.

VETŐ és szerzőtársai (1989, 1997) KONCZHOZ hasonlóan a telepek csoportosításánál a CH / N_2 arányból indultak ki. A földgáz túlnyomó részére jellemző a kis CH / N_2 arány (< 5), egy jelentős földgáztömegnél az arány 6-8 között változik, illetve néhány kisebb telepben ez az érték 13-35 közötti. A gázok CO_2-tartalmát és CH / N_2 arányait, valamint a gáztelepek térbeli elterjedését figyelembe véve a TNFK-zónán belül 5 csoportot különítettek el, azonban a TNFK-zóna tágabb környezetébe ezt egy 6. csoporttal egészítették ki. Az első csoportba tartozónak vélték a TNFK-zónán belül a Nagykörű-K és Fegyvernek 1650 m alatt feltárt gázait, a TNFK-zónán kívül a püspökladányi miocén telepet és a rákóczifalvai telepeket, valamint Abony, Besenyszög, Martfű, Tiszagyenda,

Újszilvás, Zagyvarékas, Zagyvarékas-É egyes gáznyomait. A második csoportba a TNFK-zónán belül az 1650 m feletti telepek, valamint Nagykörű Ny-i része tartozik. Ehhez a csoporthoz tartozónak vélték a TNFK-zónán kívül Farmos és Szandaszőlős telepeit, valamint Kengyel és Tiszaroff egyes gáznyomait. A harmadik és negyedik csoportba tartozó gázokat kizárólag a TNFK-zónában Kisújszállás-Ny területének 1350-1400 m mélységközében, illetve keleti területének 1200-1400 m mélységközében tártak fel. Az ötödik csoportba a már KONCZ által is külön említett törökszentmiklósi Tör-1 7/4 telepe tartozik, és ehhez hasonlónak vélik a karcag-bucsai alsó-pannon telepeket és a tatárüllési telepeket is. A hatos csoportba tartozó gázokat csak a TNFK-zónán kívül tártak fel. Ebbe a csoportba tartozik a karcag-bucsai miocén telep, valamint Martfű, Nádudvar-ÉK, Püspökladány flis tárolóban feltárt gázai és Martfű gáznyomai. Az 1. és 2. csoport telepeinek igen állandó CH / N_2 aránya alapján közös anyakőzetet, vagy a teleptől távoli keveredést és közös migrációt sejtetnek. A 3. és 4. csoport gázai hasonlítanak az előző telepek gázaihoz, azonban a CH / N_2 arány jóval nagyobb, amit egy térbeli geometriai fáciesváltással magyaráznak; azzal, hogy Kisújszállás felé csökken az anyakőzet N_2-generáló képessége.

VETŐ és szerzőtársai (1989) azt feltételezték, hogy bár a neogén üledékekkel kitöltött mélymedencék szerves anyaga valóban érett, azonban a gázok jelentős része az anyakőzetek szénhidrogén-visszatartó képessége és a rétegvizek metánra való telítetlensége miatt nem volt képes elmigrálni, tehát ezek a terület telepeinek feltöltésében csak lokálisan játszhattak szerepet. Véleményük szerint azokban a telepekben, ahol a CH / N_2 arány 2 és 3 közé esik, a gázok együttes, metagenetikus eredetűek (VETŐ et al., 1997). Mivel a TNFK-zónával határos Jászsági-medence legmélyebb részein felhalmozódott neogén üledékek szerves anyaga sem érte el a késő katagenetikus-metagenetikus érettségi tartományt, és mivel a késő katagenetikus-metagenetikus gázképződés mértéke csekély, ezért nagy szervesanyag-tömegre van szükség jelentős mennyiségű gáz felszabadulásához (LITTKE et al., 1995 in VETŐ, 1998). Figyelembe véve, hogy ilyen összetételi inhomogenitás csak a flis-zóna feletti üledékösszletben tapasztalható, a fent leírtak alapján VETŐ és szerzőtársai (1989) úgy gondolják, hogy az anyakőzetek a szeizmikus szelvények alapján 2-2.5 km vastagságúnak vélt flis üledékek között, vagy azok alatt keresendők. Legvalószínűbb anyakőzetnek a Pannon-medence aljzatában, a Mecseki Öv területén nagy kiterjedésben ismert (BÉRCZINÉ-MAKK, 1986 in VETŐ, 1998) és a flis alatt LŐRINCZ és SZABÓ (1993, in VETŐ, 1998) által is valószínűsített liász széntelepes összletet tartják, de VETŐ a Tésenyi Homokkő Formáció felső-karbon széntelepes összletét sem zárja ki. Az ezekből a

kőzetekből felszabaduló gáztömeg migrációja során a flis üledékeken keresztül a neogén üledékekbe jutott és az útjába eső csapdákat feltöltötte. Ez alapján számolni kell flis tárolókban – a flis homokkövek porozitásuk és permeabilitásuk alapján tárolókőzetek lehetnek – még fel nem tárt, nagy N_2-tartalmú telepek létével.

A TNFK zóna telepeinek feltöltődési folyamatát vizsgálva úgy vélték, hogy a telepek egy késő katagenetikus – metagenetikus eredetű, nagy N_2-tartalmú, valamint egy főként CO_2 tartalmú fluidum keveredésével jöttek létre. Véleményük szerint a CH / N_2 arányok viszonylag állandó volta arra enged következtetni, hogy a szénhidrogének és a N_2 együtt migráltak és halmozódtak fel, azaz vagy egy forrásból erednek, vagy a felhalmozódástól távolabb keveredtek. Az együttes migrálást valószínűvé teszi, hogy a N_2 és a metán vízben való oldhatósága közel azonos. Ennek ellentmondani látszik azonban, hogy a nagy N_2-tartalmú gázok esetén a CH / N_2 arány csökken a mélységgel.

A nagy CO_2-tartalmú gázok késő katagenetikus eredetében, a szénhidrogéntelepek viszonylag homogén jellege miatt kételkednek. Véleményük szerint a TNFK-zóna CO_2-dús telepei többnyire mélyebben helyezkednek el a CO_2 szegény telepeknél, így feltételezhető, hogy tároló homokköveik korábban váltak alkalmassá csapdázásra, mint a kisebb mélységben lévő homokkövek. Valószínűnek tartják, hogy az uralkodóan CO_2-ből álló gáz migrációja megelőzte a másikét. A nagykörűi területet úgy értelmezik, hogy az uralkodóan CO_2-ból álló fluidum migrációja gyakorlatilag vertikális volt, nem érintette a mellette lévő homokkövet, így azt a később migrált fluidum kizárólagosan töltötte fel. Mivel a CO_2-dús telepek felett 50 méternél nem nagyobb mélységkülönbséggel CO_2-szegény telepek vannak úgy vélik, hogy a CO_2-dús fluidum migrációja hirtelen szűnt meg. Összességében arra a következtetésre jutottak, hogy a Nagykörű-Fegyvernek területen rövid ideig tartó intenzív CO_2-migráció történt, majd a teljes zóna területén kibontakozott a CH-N_2 gáz migrációja, és a Kisújszállás terület egy kisebb Ny-i részén később kiújult a CO_2 migrációja.

3. A KEVERTGÁZ ÖV GÁZAINAK EREDETE AZ ÚJ KUTATÁSI EREDMÉNYEK TÜKRÉBEN

A szénhidrogéntelepek gázainak eredetét a metánhomológok gázkomponensenkénti izotópösszetétel-ismeretének hiányában csak közvetett módon, a rendelkezésre álló információk logikailag egységes rendszerbe foglalása révén lehet becsülni. Ilyen részinformációk a terület anyakőzet jellegű üledékeiből megbízható mérések alapján számított, a szerves anyag típusára, mennyiségére, érettségére, valamint az anyakőzet gázleadó képességére vonatkozó paraméterek, a gázok metánjának és szén-dioxidjának szénizotóparánya, a gázok összetétele és az egyes gáztelepek egymással való kapcsolatának, valamint a terület földtani felépítésének ismerete. A leírtak alapján alapvetően három problémát kellett vizsgálni: a szerves anyag érettségét és ezzel összefüggésben a gázfelhalmozódások feltöltődésének lehetséges irányait, az egyes gáztelepek összetételi inhomogenitását, valamint a gáztelepek egymással való kapcsolatát.

3.1. A szerves anyag érettsége és a gázok vertikális migrációs komponensének becslése

A szerves anyag érettségének és a gázmigráció vertikális komponensének becslése a területen problémát jelent, mivel:

- egyes esetekben megkérdőjelezhető az R_o értékek megbízhatósága;
- más, az anyakőzet szerves anyagának érettségét jellemző paraméter csak korlátozott mértékben áll rendelkezésre;
- ahhoz, hogy a gázok vertikális migrációs komponensét becsülni lehessen, a vitrinitreflexió-értékeket mélységértékekké kell konvertálni, azonban a mélység és az R_o érték közötti korreláció nem megfelelő mértékű;
- a szerves anyag érettségére utaló vitrinitreflexió (R_o) értéke mindössze 29 fúrás esetén adott (234 mérés), azonban 61 mérés pannon korúnál idősebb üledékek szerves anyagára vonatkozik;
- a migráció vertikális komponensét csak folytonos üledékképződés esetén, egyszeri, gyors gázképződés – földtani értelemben pillanatnyi folyamat – eredményeként felszabadult, képződését tekintve homogén, vagy nagymértékben homogén gázokra lehet megfelelő pontossággal becsülni**;**

- komponensenkénti izotópösszetétel metánra 139 esetben (119 esetben megbízható), etánra és propánra ($\delta^{13}C_{C2H6}$, $\delta^{13}C_{C3H8}$) nézve három, butánra nézve ($\delta^{13}C_{iC4H10}$, $\delta^{13}C_{nC4H10}$) mindössze egy gáz esetén áll rendelkezésre,
- mindössze két (!) olyan fúrás van, ahonnan vitrinitreflexió és metán szénizotóparány-mérések is rendelkezésre állnak

3.1.1. A vitrinitreflexió-értékek megbízhatósága

A szerves anyag érettségének – átalakultsági fokának – ismerete alapvető fontosságú a szerves anyagból történő szénhidrogén-képződés mélységközének becsléséhez. A vitrinitreflexió (R_o) értéke a szénhidrogén- és szénkutatás egyik leginkább használt érettségi paramétere (ld. Függelék, 1.2. fejezet). Az R_o értékének adott körülmények közötti legpontosabb meghatározása, mivel sok esetben (medenceanalízis, szénhidrogén-migráció vertikális komponensének meghatározása, stb.) alapparaméternek használják, gazdasági értelemben is rendkívül fontosnak tekinthető.

Azonban a vitrinitreflexió-értékét számos tényező befolyásolja (ld. Függelék M1 – IV. táblázat), melyek alapvetően három okra vezethetőek vissza: emberi „figyelmetlenségre", a mérést befolyásoló technikai problémákra és a szerves anyag szerkezeti változatosságából és molekuláris inhomogenitásából eredő problémákra. Az első két problématípus eredő hiba megfelelő gyakorlattal és a szabványokban leírtak betartásával (ISO 7404-5, ASTM) viszonylag könnyen kiküszöbölhető. A harmadik problématípus azonban – nehezen felismerhető és nehezen kezelhető jellege miatt – jelentős hibaforrás lehet. A molekuláris inhomogenitás alapvetően a vegetáció változatosságára és az annak betemetődését követő bio-, majd geokémiai folyamatokra vezethető vissza, míg a szerkezeti inhomogenitásért alapvetően a betemetődést követő földtani folyamatok felelősek. A vitrinitreflexió szupressziójának jelensége alapvetően a molekuláris összetétel változatosságára vezethető vissza. A molekuláris- és szerkezeti változatosság együttesen okozza, hogy minden reflexiómérés más eredményre vezet (nincs két teljesen egyforma vitrinitszemcse!), és mivel az R_o paraméter a szabványban meghatározott módon mért minimum 50 érték átlagaként számítható, az így képzett R_o paraméter statisztikailag több-kevesebb bizonytalansággal terhelt.

A gyakorlatban – különösen diszperz szerves anyag esetén (dispersed organic matter – későbbiekben DOM) – sok esetben nincs lehetőség 50 mérésre, mivel a tengeri

üledékekben szórtan jelenlévő anyagnak csak kis hányada alkalmas a mérésre részint a szerves anyag jellege, részint a szemcsék mérete és töredezettsége miatt. Az ilyen, ún. kis elemszámú minták esetén az átlagképzés, mint paraméterszámítási mód nem célravezető az átlag matematikailag nem robusztus – csak szűk eloszlástípus-tartományban használható megbízható pontossággal – és nem rezisztens – a kieső értékek jelenlétére érzékenyen reagáló – jellege miatt. A vitrinitszemcsék reflexióinak mérése során, a mérés részben szubjektív jellege miatt még a legtapasztaltabb szakember esetén is szinte minden esetben számítani kell kieső értékek – az üledékkel együtt betemetődött szingenetikus képződésű, másodlagos hatások miatt nem átalakult, ún. „üde" vitrinitszemcséktől eltérő szemcséken végzett mérések reflexióértékei – megjelenésére (FEDOR, 1998, 1999; FEDOR és HÁMOR-VIDÓ, 2003).

Az R_o értékek bizonytalanságának minimalizálása végett szükséges volt megvizsgálni, hogy az átlag milyen feltételek mellett alkalmas a szerves anyag érettségének megbízható jellemzésére, és amennyiben az átlagszámítás nem kellően megbízható eredményre vezet, milyen más paraméterszámítási mód eredményeképp kapható megbízhatóbb becslés a szerves anyag érettségére.

A statisztikai vizsgálatokhoz különböző földtani korokból származó, különböző érettségű és különböző elemszámú minták álltak rendelkezésre. A tíz nagy elemszámú ($100 \leq N \leq 250$), szénminta átlagszámítással kapott kollotelinit reflexió – szénminták esetén a reflexiómérést csak ezen a vitrinitcsoportba tartozó macerálon végzik – értékei 0.48 és 4.05 % közé, míg az 51 kis mintaméretű ($10 \leq N \leq 50$) DOM minta R_o értékei 0.26 – 2.62 % közé estek. A kiselemszámú minták közül húsz a vitrinitreflexió alsó határát jelző kb. 0.45 %-os érték alatti, ún. huminitreflexió volt.

A statisztikai értékelést részint a természetes mintákon, részint a szénmintákból képzett több, mint 1700 mesterséges „tiszta" és különböző mértékben „szennyezett" mintán lehetett elvégezni. „Tiszta" mintának az eredeti mintából véletlenszerűen generált mintákat, „szennyezett" mintának az előzőleg generált „tiszta" mintákból adott százalékban (2-24 %) véletlenszerűen kiválasztott elemeknek az eredeti minta maximumértékével – a későbbiekben látható lesz, hogy az eredeti mérések során a maximum majd minden esetben kieső érték – történő cseréjével kapott mintákat kell érteni.

A statisztikai vizsgálat első lépéseként a mintaelemek „függetlenségéről" kellett megbizonyosodni. Amennyiben kellő tapasztalattal rendelkező szakember által egy adott mintán a szabvány szerint történik a mérés, és az bizonyos hibahatáron belül bármely laboratóriumban megismételve hasonló eredményt ad, azaz a mérés reproduktív, akkor

feltételezhető a mintaelemek „függetlensége”. A reproduktivitás matematikai értelemben nem jelent függetlenséget, mivel a minta-előkészítés és mérés során előfordulhat olyan részfolyamat, pl. a szemcsék műgyantába való ágyazása, mely során a szemcsék rendeződhetnek, és így a szemcséken végzett mérésekből adódó reflexióértékek a vitrinit optikai tengelyeinek megfelelően két pólus mentén helyezkednek el. Ennek lehetősége az eddigi kevés számú mérés alapján fennáll (D – 4. ábra), azonban e feltételezés ellenőrzése további vizsgálatokat igényel. Az ilyen jellegű problémáktól eltekintve a mintaelemek földtani értelemben „függetlennek” tekinthetőek (FEDOR et al., 2000, 2001).

A következő lépés a minta statisztikai eloszlásának vizsgálata volt. A vizsgálat során, mivel eredendően a reflexiómérések eredményeit GAUSS-eloszlásúnak (normál-eloszlás) sejtették (STACH, 1975), becsléses illeszkedésvizsgálatot kellett végezni a GAUSS-eloszlásra vonatkozóan. A becsléses illeszkedésvizsgálatok részint KOLMOGOROV-SZMIRNOV próbával (Függelék, 2.2. fejezet) – LILLIEFORS határértékek mellett –, részint módosított grafikus próbával történtek (FEDOR et al., 2001, 2003). A becsléses illeszkedésvizsgálatok mind a nagy elemszámú – megbízhatóbb – szénminták esetén (D – 5. ábra), mind a DOM minták esetén alátámasztották az eredeti feltételezést, azaz a reflexióértékek GAUSS-, vagy ahhoz közeli eloszlástípusba való tartozását. Megfigyelhető, hogy amikor a KOLMOGOROV-SZMIRNOV próba alapján nem lehetett egyértelműen GAUSS-eloszlást feltételezni, az adott szignifikanciaszinten történő elutasításért az esetek többségében a mérési adatsor minimum- és maximumértékei – feltételezhetően kieső értékek – voltak felelősek. A kieső értékek – nem „üde” vitriniteken mért reflexióértékek – jelenléte nemparaméteres becsléssel is kimutatható volt. A Függelék 2.2. fejezetének 2.1. ábrája és 2.3. táblázata egy ilyen grafikus tesztet és a hozzá tartozó statisztikai értelmezést mutatja.

A statisztikai eloszlás vizsgálatát a megfelelő paraméter kiválasztása követte, mely az egyes skála- és helyparaméterek komplex összehasonlításából adódott. A statisztikai paraméterek rövid összefoglalását adja a Függelék 2.1. fejezete. A komplex összehasonlítás céljából mind a tíz nagy elemszámú, megbízhatónak tekintett minta elemeiből véletlen kiválasztással tíztől ötven elemig terjedő kiselemszámú mintákat kellett képezni, mindegyikből ötven mintasort. Az így képzett minták statisztikai értékelése alapján megállapítható, hogy a „tiszta” mintákon vizsgált különböző helyparaméterek (átlag, medián, leggyakoribb érték) jelentős eltérést nem mutatnak (3.1. táblázat). „Tiszta” minták esetén az átlag, mint a GAUSS-eloszláshoz rendelt helyparaméter és a szórás, mint

skálaparaméter megfelelően jellemezte a mintát. Megfigyelhető volt azonban, hogy az érettség növekedésével a nagyobb érettségi szinthez nagyobb pontatlanság párosul (D – 6. ábra).

A kieső értékek helyparaméterekre gyakorolt hatásának tanulmányozása céljából a nagy elemszámú minták mindegyikéből ötven darab 10, 20, 30, 40 és 50 elemű mintasort kellett képezni. Az így képzett mintákat 10, illetve 20 %-ban az eredeti minta maximumával, mint – KOLMOGOROV-SZMIRNOV próba és más, nemparaméteres becslések eredményei alapján – lehetséges kieső értékkel szennyezve, továbbá egy ezzel párhuzamos vizsgálat során a generált 50 elemű mintákat 2-24 %-nyi hibával terhelve arra lehetett következtetni, hogy az átlag a hibák mennyiségének növekedésével jelentősen megváltozik (a maximummal való szennyezés következtében nő), és ez a változás különösen jelentős az 1 %-nál nagyobb vitrinitreflexióval jellemezhető érettség esetén (D – 7. és 8. ábra, 3.2. táblázat). Összegzésképpen megállapítható volt, hogy az átlagszámítás eredményeképp kapott vitrinitreflexió-paraméter bizonytalansága az elemszám csökkenésével, a kieső értékek mennyiségének növekedésével és az érettség növekedésével nő. Alacsony érettségi fokon a bizonytalanság század nagyságrendű, magasabb érettségi szinten tized nagyságrendű volt.

Szimmetrikus, unimodális eloszlástípusok esetén a különböző helyparamétereknek (pl. átlag, medián, leggyakoribb érték) elvileg egy pontba kell esnie. Gyakorlatilag a helyparaméterek egymástól különböző mértékben eltérnek, azonban egymástól való eltérésük mértéke támpontot adhat a vizsgált adatsort legkisebb bizonytalansággal jellemző helyparaméter kiválasztásában. A vizsgálatok során megfigyelhető volt, hogy a medián és a leggyakoribb érték közötti abszolút eltérés a kiselemszámú mintáknál az esetek többségében egy nagyságrenddel kisebb volt ($n \cdot 0.001$-0.01), mint az átlag és medián, illetve átlag és leggyakoribb érték közötti eltérés ($n \cdot 0.01$-0.1). Az eltérés mértéke az érettséggel nőtt. Figyelembe véve a kieső értékek jelenlétének valószínűségét – mely az adott eltérést okozhatta –, valamint azt, hogy mind a medián, mind a leggyakoribb érték – szemben az átlaggal – rezisztens és robusztus paraméter, ez utóbbi két helyparaméter használata javasolt kiselemszámú minták jellemző paramétereként.

Mintajel	KRÉTA	M1	M2	M3	M4	JURA	M5	M6	PERM	KARBON
mintaméret [N]	250	100	100	100	100	150	100	100	150	200
$m(X_i)$	0.485	0.496	0.564	0.774	1.132	1.232	1.303	1.775	1.785	4.050
$\sigma(X_i)$	0.032	0.037	0.047	0.058	0.057	0.045	0.055	0.086	0.084	0.370
$\sigma(X_i')$	0.032	0.037	0.047	0.058	0.057	0.045	0.055	0.086	0.083	0.370
$m_d(X_i)$	0.026	0.031	0.037	0.050	0.045	0.035	0.045	0.073	0.069	0.299
$med(X_i)$	0.484	0.497	0.561	0.777	1.131	1.232	1.301	1.761	1.779	4.053
MAD	0.022	0.029	0.031	0.045	0.033	0.029	0.042	0.067	0.060	0.257
$d_{emp}(X_i)$	0.026	0.031	0.037	0.050	0.045	0.035	0.045	0.072	0.069	0.299
$Mn(X_i)$	0.483	0.495	0.558	0.776	1.128	1.231	1.298	1.766	1.777	4.056
ε	0.005	0.042	0.036	0.069	0.049	0.038	0.058	0.097	0.086	0.348
iterációs lépések száma	7	8	13	8	10	12	9	12	10	14
$max(X_i)$	0.563	0.581	0.691	0.889	1.276	1.333	1.452	1.973	1.993	4.863
$min(X_i)$	0.429	0.440	0.503	0.680	1.039	1.158	1.226	1.654	1.664	3.368
q_f	0.508	0.525	0.591	0.821	1.166	1.259	1.336	1.856	1.850	4.302
qa	0.462	0.467	0.530	0.732	1.100	1.197	1.259	1.705	1.724	3.786
q	0.023	0.029	0.031	0.045	0.033	0.031	0.039	0.076	0.063	0.258
variancia	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.007	0.007	0.137
csúcsosság	-0.437	-0.791	-0.191	-0.820	-0.095	-0.338	-0.232	-0.768	-0.493	-0.438
ferdeség	0.235	0.130	0.315	-0.167	0.282	0.159	0.479	0.090	0.395	-0.082
Normalitás tesztek eredményei										
D	0.07348	0.06921	0.12622	0.08360	0.06685	0.07517	0.08418	0.15809	0.09401	0.09400
Lilliefors féle szignifikanciaszint	elutasítva $\alpha = 0.01$	$p > 0.2$	elutasítva $\alpha = 0.01$	$p < 0.05$	$p > 0.2$	$p < 0.01$	$p < 0.05$	elutasítva $\alpha = 0.01$	elutasítva $\alpha = 0.01$	elutasítva $\alpha = 0.01$
r	0.995	0.992	0.988	0.990	0.991	0.995	0.986	0.986	0.988	0.997
regressziós egyenes egyenlete	Y=31.31x-15.19	Y=26.82x-13.31	Y=21.22x-11.97	Y=17.2x-13.31	Y=17.46x-19.76	Y=22.31x-27.48	Y=18.06x-23.53	Y=11.62x-20.62	Y=11.97x-21.37	Y=2.7x-10.94

3.1. táblázat

Statisztikai paraméterek és a normalitás-vizsgálatok eredményei szénminták esetén

szennyezettség mértéke [%]	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
M5 – m	100	94	94	88	76	64	46	20	10	4	2	0	0
M5 – med	92	90	88	86	80	72	68	60	56	46	40	32	22
M5 – Mn	96	96	96	96	92	92	88	78	76	66	54	44	30
M6 – m	92	84	82	68	52	44	38	26	16	10	4	2	0
M6 – med	80	82	82	84	76	64	56	50	46	46	40	30	20
M6 – Mn	76	78	74	74	62	52	52	44	40	36	28	16	6
KARBON – m	84	78	74	66	56	34	28	12	6	4	0	0	0
KARBON – med	82	80	74	70	64	62	54	48	38	24	16	8	4
KARBON – Mn	84	84	78	76	68	62	52	48	38	32	20	8	2

3.2. táblázat

50 darab, 0-24 %-os mértékben az eredeti minta maximumértékével szennyezett, 50 elemű minta különböző helyparamétereinek (átlag, medián, leggyakoribb érték), a mérésre vonatkozó +/- 1.5 % elfogadási szinten belüli százalékos aránya (ld. még D – 7. ábra)

A különböző helyparaméterekhez különböző skálaparamétereket rendel a statisztika. A skálaparaméterek közül a mediánhoz tartozó medián abszolút eltérés (MAD) megbízhatóbb, mint a leggyakoribb érték esetén skálaparaméterként is használható dihézió (ε) értéke, mivel ez utóbbi az esetek néhány százalékában a nullához tart, másrészt a MAD képzése egyszerűbb (ld. Függelék, 2.1. fejezet).

A vizsgálatok eredményét a gyakorlatba vetítve a fent leírtak valósnak bizonyultak. A kiselemszámú DOM minták esetén volt olyan kis érettségű minta (Hsz-3 1242 m), melynek mediánja és átlaga közötti abszolút eltérés a generált minták század nagyságrendű eltéréséhez képest tized nagyságrendűnek adódott egy kieső érték miatt (D – 9. ábra)!

A fenti statisztikai vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy kis mintaméret esetén a medián, vagy leggyakoribb érték a vitirinitreflexió értékének számítása során megbízhatóbb paramétert eredményez, mint a számtani átlag, azonban a két érték közül a medián és skálaparaméterként a MAD alkalmazása célszerűbb az egyszerűbb kezelhetőség miatt.

3.1.2. A vitrinitreflexió mélység-, hőmérséklet- és időfüggése

A vitrinitreflexió mélységfüggését kifejező tapasztalati képletek csak igen kis mértékben alkalmasak a vitrinitreflexióból a mélység és fordítva, a mélységértékből a vitrinitreflexió becslésére. A Jászsági-medence pannon korú üledékeinek szerves anyagát

vizsgálva megállapítató, hogy a KONCZ által a Jászsági-medencére adott (D.2) egyenlet alapján számított vitrinitreflexió-értékek az esetek 1.61 %-ban estek a mért értékekhez képest a +/- 2 %-os, további 12.1 %-ban a +/- 5 %-os és további 11.29 %-ban a +/- 10 %-os toleranciaszinten belülre. Ennél valamivel jobbnak adódott a HÁMOR-VIDÓ és VICZIÁN által adott összefüggés (D.3), ahol az adott toleranciaszinteken belül a számított értékek 17.74, 16.13 és 17.74 %-a volt (D – 10. ábra). A számított és mért vitrinitreflexió-értékek közötti kapcsolat erősségének jellemzésére – bár más lehetőségek is rendelkezésre állnak – a korrelációs együtthatót (r) volt célszerű használni, figyelembe véve általánosan elfogadott és könnyen kezelhető jellegét. A mért és számított vitrinitreflexió-értékek közötti korrelációs együttható a KONCZ által adott (D.2) egyenlet esetén 0.7, míg a HÁMOR-VIDÓ és VICZIÁN által meghatározott egyenlet (D.3) esetén 0.709 volt. További összehasonlításra adott lehetőséget a képletek alapján számított és a mért R_o értékek között a különbség, mely a 124 mérésből 49, illetve 30 esetben volt nagyobb, mint 0.1. A fenti megfigyelések vezettek arra a következtetésre, hogy a területen az R_o paraméter és a mélység, hőmérséklet, valamint üledékképződési idő közötti kapcsolatot megvizsgálva célszerű olyan új összefüggést keresni, mellyel pontosabb becslést lehet adni az R_o értékére azokon a területeken, ahol nincsenek mérési eredmények.

Az R_o értéke az eddigi tapasztalatok szerint a szingenetikus vitrinitet tartalmazó réteg betemetődésének időtartamával „lineáris”, az adott rétegben uralkodó hőmérséklettel „exponenciális” összefüggésben van (ld. Függelék, 1.2.1. fejezet). A két tényező hatása kis mértékben – extrém nyomásviszonyok mellett jelentősen – módosulhat az adott rétegben uralkodó nyomásviszonyok hatására. A nyomás értéke normál körülmények között – ha túlnyomás, vagy alulnyomás nem lép fel – közvetett módon a mélységgel (Z) van kapcsolatban (nyomásgradiens). Megfigyelték továbbá, hogy egy adott maximális hőmérsékleten eltöltött időtartam felett az R_o értéke már nem módosul (KARWEIL, 1956 in SOMFAI et al., 1992), egyensúly áll be. A Pannon-medence esetén azonban az üledékképződés mértéke és sebessége valószínűsíti, hogy ilyen egyensúlyi állapot nem tudott beállni.

A felsoroltakból kiindulva először az adott üledékképződési viszonyok között az R_o és az adott réteg betemetődésének időtartama, a mélysége, illetve hőmérséklete közötti kapcsolatok jellegét volt szükséges megvizsgálni. Azonban – mivel adott reflexiómérés esetén csak a mintavétel mélysége adott – először meg kell határozni az adott mélységben uralkodó hőmérsékletet és az adott mélységben elhelyezkedő réteg betemetődéséhez szükséges időtartamot.

3.1.2.1. A hőmérséklet meghatározása

Az adott rétegben uralkodó hőmérséklet értéke nem ismert a mintázás során, ugyanakkor az olajkutató fúrások mélyítésekor a karotázsszelvények felhasználásával számolnak hőmérsékletértékeket, kapacitásmérések során lyuktalphőmérsékletet mérnek, valamint a teszteres rétegvizsgálatok során réteghőmérsékletet mérnek. A hőmérsékletértékek közül a legmegbízhatóbbnak a kapacitásmérések során zárt kútban, a hőmérsékletérték stabilizálódása után mért lyuktalphőmérséklet értéke számít. Ilyen hőmérsékletértékek kellő mennyiségben – 1206 érték – álltak rendelkezésre. Ezen hőmérsékletértékek ismeretében lehetőség volt a terület geotermikus képének megrajzolására és a geotermikus lépcső (gl – reciprok geotermikus gradiens [m / ^{o}C]) értékeinek becslésére az egyes fúrásokban (D – 11. ábra). A számítás során a jelentősen eltérő értékeket célszerű volt kizárni a becslésből, azonban figyelembe kellett venni, hogy ezek az értékek nem kizárólag mérési hibából adódhattak, hanem lokális hatók hatását is tükrözhetik. A gl számítására az alábbi lehetőségek adottak (átlag- és mediánszámítás):

$$\overline{gl_i} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_i}{T_i} \quad \text{, vagy} \quad \text{med}(gl_i) = \text{med}\left(\frac{Z_i}{T_i}\right) \quad \left[\frac{m}{^{o}C}\right], \qquad \text{(D.6)}$$

ahol

i az adott fúrásban végzett mérések száma;

Z_i, T_i az összetartozó mélység és hőmérséklet értékek.

A valós és becsült gl adatok alapján minden fúrásban lehetővé vált az adott mélységhez tartozó hőmérsékletérték durva becslése. A becslés pontosságát alapvetően befolyásolta:

- az adott üledékes összlet felépítése, mivel a kőzetek és a bennük elhelyezkedő fluidum hővezetőképessége lokálisan változó;
- a földi hőtermelés mértéke, mely – függően a terület mélyebb zónáiban elhelyezkedő vulkáni testektől, a kéreg vastagságától, valamint az üledékes kőzetek radioaktívanyag-tartalmának lokálisan változó mennyiségétől – jelentős eltéréseket okozhat;

- az alkalmazott matematikai elemzés típusa, mely lehetővé teszi a mérés során adódó pontatlanságok egy részének kiküszöbölését.

A geotermikus lépcső izovonalas képének ismeretében az alábbi megállapítások tehetők:

- A terület É-ÉNy-i részén nem volt megfelelő az adatmennyiség a gl térkép megrajzolásához (D – 11. ábra);
- A kapacitásmérések hőmérsékletértékeinek átlaga, illetve mediánja alapján számolt izovonalas gl térkép közötti különbség nem jelentős, azonban lokálisan lehetnek kisebb eltérések, melyek az esetek többségében az átlag inrezisztens jellegéből adódnak (D – 12. ábra);
- Jelentős különbségek adódnak azonban a kapacitásmérések alapján, illetve a geofizikai mérések alapján vázolt izovonalas gl térképet összehasonlítva (D – 13. ábra);
- A legkisebb a gl értéke azokon a területeken, ahol a pannon korú rétegek vastagsága a legkisebb (pl. Hajdúszoboszló, Ebes), azaz a kőzetek itt a leginkább felfűtöttek;
- A legnagyobb a gl értéke a mélyebb medencékben;
- A mélyebb medencékben – fajlagosan kevésbé felfűtött területeken – főként olajtelepek, gázsapkás olajtelepek, míg az azt körülvevő felfűtött területeken főként gáztelepek találhatóak olajnyomokkal. Ez a trend különösen jól kirajzolódik a Szolnoki Flis területén.

Az egyes fúrásokban becsült gl értékek alapján lehetővé vált a pannon üledékek alján uralkodó hőmérséklet becslése (D – 14. ábra). Megállapítható, hogy legnagyobb a hőmérséklet a Jászsági-medence D-i szegélyén, ahol a becslések alapján helyenként elérhette a 190 ^{o}C-t is a pannon alján (pl. Ab-D-1 sz. fúrás: 3130 m, ~191 ^{o}C). Ugyanakkor, főleg a terület ÉK-i részén (Hajdúszoboszló, Ebes) a pannon üledékek aljára mért, illetve becsült hőmérséklet mindössze 70 ^{o}C körüli (Bal-7 sz. fúrás: 1078 m, 72.3 ^{o}C).

3.1.2.2. Az üledékképződési idő becslése

Egy adott mélységben elhelyezkedő, adott vastagságú réteg lerakódásához, valamint betemetődéséhez szükséges időtartam becslése számos akadályba ütközik. Ugyanahhoz a rétegvastagsághoz az eredeti üledékképződési környezet tulajdonságaitól, a réteget felépítő kőzet típusától és a rétegre nehezedő kőzetterheléstől függően más-más felhalmozódási időtartam rendelhető. Az egyes rétegekhez rendelt felhalmozódási időtartamok, kiegészítve az üledékképződési hiányok – üledékképződés szünetelése, vagy lepusztulás – időtartamával adják az adott réteg korát. Ennek becslése még az olyan viszonylagos üledékfolytonossággal jellemezhető medencékben is gondot okoz, mint a Pannon-medence. A radiometrikus kormeghatározás nem ad lehetőséget kellően pontos időbeli tagolásra, a biosztratigráfia csak egyes üledékes rétegsorok tagolását teszi lehetővé, a szeizmosztratigráfia az üledékképződés időtartamára vonatkozóan nem ad becslést, viszont alkalmas a szekvenciaszintek követésére, a magnetosztratigráfia ugyan lehetővé tesz pontosabb időbeli tagolást, de jelenleg kevés adat áll rendelkezésre. Ezek együttes alkalmazása azonban megfelelő eredményre vezethet az összetartozó rétegsorok kijelölésében és a kor meghatározásában (POGÁCSÁS et al., 1989, 1994; ELSTON et al., 1990, 1994).

A vizsgált réteg betemetődésének időtartamát – az egyes korokhoz tartozó üledékképződési időintervallumok (Δt_j értékek) meghatározásához a fent említett munkák alapján meghatározott korokat (GYALOG, 1996) felhasználva – az üledékképződési sebesség alapján is lehet becsülni. Mivel az üledékképződési sebességek (v_j) koronként különbözőek és az egyes korokban is lokálisan változó értékek, célszerű volt a korhatárokhoz tartozó mélységek (ΔZ_j) ismeretében az egyes fúrásokban becsülni értéküket.

$$v_j = \frac{\Delta Z_j}{\Delta t_j} \qquad \left[\frac{\text{m}}{\text{millió év}}\right], \tag{D.7}$$

ahol

ΔZ_j j = 1 esetén $\Delta Z_1 = Z_{Pa3}$ – a kvarter-pliocén korú összlet vastagsága;

j = 2 esetén $\Delta Z_1 = Z_{Pa2} - Z_{Pa3}$ – a felső-pannon korú összlet vastagsága;

j = 3 esetén $\Delta Z_1 = Z_{Pa1} - Z_{Pa2}$ – az alsó-pannon korú összlet vastagsága;

Δt_j j = 1 esetén Δt_{Pa3} = 5.2 m év;

j = 2 esetén Δt_{Pa2} = 3.7 m év;

j = 3 esetén Δt_{Pa1} = 3.1 m év.

Az így, fúrásonként meghatározott üledékképződési sebességek (v_1, v_2 és v_3) ismeretében az adott fúrásban becsülhető az üledékképződés teljes időtartama (t):

$$t = \left(\sum_{j=1}^{3} \Delta t_{j-1} \right) + \frac{Z - Z_{j-1}}{v_j} \quad , \qquad (D.8)$$

ahol

Z vizsgált mélység;

j a vizsgált mélység melyik korba esik, j = 1 esetén Pa_3, vagy fiatalabb, j = 2 esetén Pa_2, j = 3 esetén Pa_1 korú;

Z_{j-1} j =1 esetén 0, j = 2 esetén Z_{Pa3}, j = 3 esetén Z_{Pa2} – üledékösszlet mélysége;

v_j, Δt_j a (D.7) egyenletben adottak.

Az üledékképződési-idő (t) fenti számítása feltételezi, hogy az üledékképződés sebessége egy koron belül állandó, továbbá nem számol az egyes kőzetek kompakciójának különbségeiből adódó eltérésekkel, valamint az üledékhiányokkal. A kőzetek kompakciójának figyelembe vétele első közelítésben nem lényeges, mivel ez csak kevésbé kompaktált összletekben okozhat jelentős számítási differenciát. A TTI számítása során azonban a mérvadó TTI értéknövekedés a mélyebb medencék kompaktáltabb, alsóbb rétegei esetén lép fel, a felső rétegösszlet nem játszik értékében jelentős szerepet. A későbbiekben a modell pontosítása érdekében célszerű lesz a kompakció hatását is figyelembe venni.

Az, hogy egy koron belül az üledékképződés sebessége állandó, igen durva közelítés, mivel az üledékképződés inkább periodikus jelleget mutat. Ezt a periodikus jelleget – első közelítésben a periodusok egyenlő időtartamát feltételezve – ki lehet fejezni. Ekkor az üledékképződési sebesség az adott korra például az alábbi alakban írható fel:

$$v_{j-per} = v_j + A \cdot \sin\left(\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot B}{\Delta Z_j} \right) \cdot f(Z) \right), \qquad (D.9)$$

ahol

A az üledékképződés sebességének ingadozása (amplitúdó);

B az üledékképződés periodusainak száma;

$$f(Z) = \frac{\Delta Z_j}{B} \cdot \left(\frac{Z - Z_{j-1}}{\frac{\Delta Z_j}{B}} - \text{EGÉSZ}\left(\frac{Z - Z_{j-1}}{\frac{\Delta Z_j}{B}} \right) \right) \quad , \qquad \text{(D.10)}$$

ahol

Z az adott mélység;

EGÉSZ(..) az adott hányados értéke lefelé kerekítve egészértékre.

Az üledékképződéshez szükséges idő a (D.9) és (D.10) egyenletek alapján:

$$t_{j-per} = \left(\sum_{j=1}^{3} \Delta t_{j-1} \right) + \frac{f(Z)}{v_{j-per}} + \text{EGÉSZ}\left(\frac{Z - Z_{j-1}}{\frac{\Delta Z_j}{B}} \right) \cdot \frac{\Delta t_j}{B} \quad . \qquad \text{(D.11)}$$

A Függelék 3.1.-3.4. fejezete egy-egy példán keresztül mutatja be a fenti egyenletek használatát.

3.1.2.3. Az egyes tényezők és az R_o közötti kapcsolat

ELSTON és szerzőtársai (1990) alapján a pannon üledékképződés nem tekinthető folytonosnak, helyenként üledékhiánnyal kell számolni. Figyelembe véve a szerves anyag átalakulásának irreverzibilis folyamatát, valamint a terület pannon üledékeinek csak kis mértékű tektonikai zavartságát – nincsenek jelentős feltolódási zónák, gyűrődések – a vitrinitreflexió (R_o) értéke várhatóan a mélységgel nőni fog. A növekedés mértéke várhatóan arányos lesz az eltelt idővel és a hőmérséklettel is (PHILIPPI, 1965; bővebben ld. Függelék, 1.2.1.). Amennyiben a t és a t_{per} számítása megközelítőleg jó becslés volt, a mért R_o értékek és ezen értékek várhatóan korrelálni fognak egymással. A kapcsolat mértéke tehát várhatóan választ ad arra, hogy az üledékképződés nem folytonos volta mennyire

befolyásolja a Pannon-medence esetén a fent leírt módon történő üledékképződési idők számítását, azaz a t és t_{per} mennyire jó becslés volt.

A Z, T, t_j, $t_{j\text{-}per}$ és az R_o közötti kapcsolatok erősségének jellemzésére az egyes értékek és az R_o közötti korrelációs együttható (r) (3.3. táblázat) alkalmas lehet. A vizsgálatokhoz a Jászsági-medence és környezetében lemélyített 5 fúrásból – Jász-I (1), Ab-D-1 (22), Egyek-1 (34), Egyek-4 (56), Km-K-1 (13) – vett 126 minta állt rendelkezésre, melyből két vitrinitreflexió-érték – mely nem indokolható módon az adott fúrásban tapasztalható mélység – vitrinitreflexió változás trendjétől jelentősen eltért – nem szerepel az adathalmazban (CD melléklet – Vitrinit.xls / Jászsági medence). A korreláció értékei – 99.9 %-os szignifikanciaszinten elfogadható a korreláltság minden esetben – az alábbi táblázatban foglalhatóak össze a 124 paraméter esetén.

	R_o	**$lg(R_o)$ [$ln(R_o)$]**
Z	0.708	0.740
lg(Z)	0.697	0.745
T	0.635	0.671
lg(T)	0.626	0.676
t	0.764	0.811
lg(t)	0.738	0.792
t_{per}	0.782	0.833
$lg(t_{per})$	0.764	0.824

Megj: a $t_{j\text{-}per}$ számításakor a $v_{j\text{-}per}$ meghatározása A =1, B = 2 értékekkel történt.

3.3. táblázat

A mélység, hőmérséklet, kor és R_o közötti korreláció értékei

A táblázat alapján megállapítható, hogy a Jászsági-medencében a rendelkezésre álló adatok alapján a vitrinitreflexió leginkább a betemetődés időtartamával, legkevésbé a hőmérséklettel korrelál. A későbbiekben szükséges megvizsgálni, hogy a paraméterek megbízhatósága milyen mértékben befolyásolja a korreláció értékét, azaz az időtől ilyen mértékben való „függés" valójában milyen ható hatását tükrözi. A számításoknál – az idő „látszólagos" szerepét elfogadva – a hőmérséklet és a nyomás szerepét is figyelembe kell venni. A két érték együttesen szerepel a gl értékében. Így a legjobb összefüggést várhatóan egy $f(t_{per} \cdot gl)$, vagy $f(lg(t_{per}) \cdot gl)$ érték fogja adni. Mivel azonban az egyik cél a vertikális migráció számítása, azaz egy mélységérték meghatározása, és a t_{per} képzése bonyolultabb, a t értékével érdemes számolni.

A korábbi feltételezéseket (ld. 2.2.4.1. fejezet) figyelembe vételével célszerű volt megvizsgálni a $lg(R_o)$, illetve $ln(R_o)$ értékkel való összefüggést is. Bár a vizsgálatok eredményeképp megállapítható volt, hogy ezekkel az értékekkel erősebb összefüggés mutatkozik, azonban az ezekkel való számolás bonyolultabb eredményekre vezethet. Első közelítésben az R_o-val való összefüggés vizsgálata elégségesnek bizonyult.

A számítások alapján a legjobb összefüggésnek az összes mintára vonatkozóan az alábbi regressziós egyenlet felelt meg:

$$R_{o-sz} = 0.0312 \cdot e^{0.1714 \cdot lg(t) \cdot gl} \quad . \qquad (D.12)$$

Ebben az esetben a $lg(R_o)$ és $lg(t) \cdot gl$ közötti korreláció értéke 0.927-nek, míg az R_o és $R_{o\text{-}sz}$ közötti korreláció értéke 0.899-nek adódott. A számítások eredményeként kapott $R_{o\text{-}sz}$ értékek az esetek 23.39 %-ban a +/- 2 %-os, további 24.19 %-ban a +/- 5 %-os, míg további 29.03 %-ban a +/- 10 %-os hibahatáron belül voltak. A számított és mért R_o értékek között a 124 esetből csak 7 esetben volt nagyobb a különbség értéke 0.1-nél. Megfigyelhető, hogy a 0.7-0.8 %-os reflexióértékek felett, nagyobb mélységekben jelentős az eltérés a számított és mért reflexióértékek között. Ennek oka az lehet, hogy nagyobb mélységben a hőmérséklet szerepe megnő és ez a hatás a (D.12) egyenletben nem szerepel. A feltételezést alátámasztotta a 0.7 % alatti és feletti R_o értékek és a mélység, hőmérséklet, betemetődési idő közötti korreláció mértékének vizsgálata, melynek eredménye az D – V. táblázatban látható.

mért R_o	**0.7 alatti**			**0.7 feletti**	
elemszám	**106**			**18**	
	R_o	**$lg(R_o)$**		**R_o**	**$lg(R_o)$**
Z	0.759	0.761		0.891	0.908
lg(Z)	0.759	0.773		0.867	0.886
T	0.721	0.726		0.866	0.883
lg(T)	0.710	0.726		0.853	0.873
t	0.798	0.811		0.662	0.693
lg(t)	0.782	0.801		0.654	0.685

3.4. táblázat

A korrelációs együttható értékei a 0.7 %-os reflexióérték alatt és felett

A fentiek leírtakat figyelembe véve célszerű a 0.7 % alatti és feletti reflexióértékeket külön vizsgálni. **A rendelkezésre álló adatok és számítások alapján a Jászsági-medence pannon korú üledékes összlete esetén az $R_o \leq 0.7$ % alatti mért reflexióértékek az**

$$R_{o-sz} = 0.0387 \cdot e^{0.1572 \cdot \lg(t) \cdot gl} \qquad \textbf{(D.13.)}$$

regressziós függvénnyel, az $R_o > 0.7$ % feletti mért reflexióértékek az

$$R_{o-sz} = 10^{1.469 \cdot 10^{-9} \cdot z^2 \cdot T^{0.5} - 0.1862} \qquad \textbf{(D.14.)}$$

tapasztalati képlettel pontosabban kifejezhetőek, mint az R_o és a mélység között korábban feltételezett lineáris összefüggések alapján, ahol

t **az üledékképződési sebességből az adott mélységre számított üledékfelhalmozódási idő [millió év];**
gl **az adott fúrásban számított, vagy becsült geotermikus lépcső értéke [m / ^oC];**
Z **a mélység [m];**
T **a hőmérséklet az adott mélységben [^oC].**

Az $R_o \leq 0.7$ értékekre kapott (D.13) egyenlet, és az $R_o > 0.7$ % értékekre kapott (D.14) egyenlet alapján számolt R_{o-sz} értékek és a mért R_o értékek közötti korrelációs együttható 0.961. Az R_{o-sz} értékek az esetek 29.84 %-ban a +/- 2 %-os, további 21.77 %-ban a +/- 5 %-os, míg további 27.42 %-ban a +/- 10 %-os hibahatáron belül voltak. A számított és mért R_o értékek között a 124 esetből 2 esetben volt nagyobb a különbség értéke 0.1 %-nál.

A (D.13) és (D.14) egyenletekben szereplő összefüggések első közelítésként elfogadható eredményt adnak a Jászsági-medence területére és közvetlen földtani környezetére. Mivel azonban tapasztalati képletről van szó és az ebben szerelő paraméterek medencénként változhatnak, általános használatuk nem célszerű mindaddig, míg az egyes tényezők (t_{per}, gl, R_o) pontosabb becslése, valamint több, a terület egészéről származó, megbízhatóan mért R_o értékkel való kalibrálás nem történik meg. Erre azért van szükség,

mert az egyenletek alakulását a használt paraméterek egyikének (vagy akár többnek is) téves megállapítása, illetve becslése is okozhatja.

A számított R_o értékek alapján készített izovonalas ábra (D – 15. ábra) a Jászsági-medence pannon korú üledékeinek aljzatára – összevetve a valós mérési eredményekkel – jó közelítést ad, de a terület D-DK-i részére – figyelembe véve az innen származó mért R_o értékeket – a pannon korú szervesanyag érettségét esetleg túlbecsüli.

3.1.3. A TTI számítása

Mivel viszonylag kevés mért R_o érték állt rendelkezésre, valamint a számított, illetve mért R_o értékek megbízhatósága esetenként kérdéses volt, célszerűnek tűnt az R_o paramétertől független, a szerves anyag érettségét kifejező más érettségi paramétert is figyelembe venni. Ilyen számított paraméter a TTI értéke, melynek hőmérséklettől és az időtől való függése az alábbi egyenletben adott (LOPATIN, 1971):

$$TTI_{Lopatin} = \sum_{n_{min}}^{n_{max}} 2^n \cdot t_n \quad , \qquad (D.15)$$

ahol

ΔT	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110	110-120	120-130	130-140	140-150	150-160	160-170
n	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6
2^n	0.008	0.016	0.031	0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	4	8	16	32	64
t_n														

t_n az egyes hőmérséklet-intervallumokhoz tartozó üledékképződési időtartamok

Az adott fúrásban, azonos módon mért hőmérsékletértékek – ebben az esetben kapacitásmérés során, zárt kútban mért T értékek – ismeretében a jelenkori átlagos geotermikus lépcső értékek becsülhetőek. A geotermikus lépcső izovonalas képét a területre megrajzolva durva közelítés kapható a vizsgált terület hőmérséklet-eloszlására vonatkozóan, mely alapján az egyes korok határára a jelenkorban uralkodó hőmérséklet értéke számítható, valamint az egyes korokhoz tartozó üledékösszlet kezdő és utolsó rétege között a hőmérsékletkülönbség értéke meghatározható. Ez a hőmérsékletkülönbség egy adott időintervallumon oszlik el. Az időintervallum – hőmérsékletkülönbség közötti összefüggés a

$$G_j = \frac{\overline{gl}}{v_j} = \frac{\Delta t_j}{\Delta T_j} \quad \left[\frac{\text{millió év}}{^{o}\text{C}} \right], \qquad \text{(D.16)}$$

ahol

Δt_j megegyezik a (D.7) egyenletben használt értékekkel;

T_j j = 1 esetén $T_{Pa3 - Pa2 \text{ határ}}$;

j = 2 esetén $T_{Pa2 - Pa1 \text{ határ}}$;

j = 3 esetén $T_{Pa1 - \text{prepannon aljzat határ}}$;

v_j j = 1 esetén $v_{Q\text{-}Pa3}$;

j = 2 esetén v_{Pa2};

j = 3 esetén v_{Pa1};

ΔT_j $T_j - T_{j-1}$

alakban írható fel. A fenti összefüggés alapján – feltételezve, hogy egy adott koron belül az üledékképződés egyenletes volt – becsülhető a vizsgált szervesanyag-tartalmú réteg hőtörténete.

A valóságban az üledékes összletben az egyes korokhoz tartozó rétegsoron belül sem az üledékképződési sebesség, sem a hőmérséklet emelkedése nem egyenletes. Ez utóbbi függ az összletet felépítő kőzetek, valamint a pórusokat kitöltő fluidumok hőtároló és hővezető – esetenként hőtermelő – képességétől. Ez azt jelenti, hogy a különböző mélységekre számolt geotermikuslépcső-értékek különbözőek egy adott rétegsoron belül. Mindemellett a geotermikus gradiens értéke is változik a földtani idő függvényében, függően a vizsgált területet ért földtani, szerkezetföldtani hatásoktól. Ahhoz, hogy az üledékes összlet inhomogenitását is figyelembe lehessen venni a modell felépítésekor, további – a réteghőmérsékletek mélységbeli változásának eloszlására vonatkozó – vizsgálatok szükségesek. A $TTI_{Pa\text{-}m}$ számítására egy példa a Függelék 3.5. fejezetében található.

A LOPATIN-féle TTI számítás (D.15) egyenlet egyik problémája, hogy a reakciósebesség megduplázódását 10 ^{o}C-os hőmérsékletintervallumhoz köti. LOPATIN későbbi kutatásai (1976 in SOMFAI et al., 1992), valamint KONCZ (1983a in SOMFAI et al., 1992) számításai azonban arra utalnak, hogy ez a feltételezés nem helytálló, mivel a reakciósebesség állandónak tekintett aktivációs energia mellett a hőmérséklet növekedésével csökken. A Függelék 3.5. fejezetében a fent leírt módon számított $TTI_{Pa\text{-}m}$ értékek a gyorsan süllyedő Pannon-medencében a LOPATIN (1976 in SOMFAI et al., 1992)

és WAPLES (1980 in SOMFAI et al., 1992) által adott – az aktivációs energia állandóságát feltételező, a (M1.2) egyenlet alapján a vitrinitreflexió és TTI értékek közötti összefüggésből számított – TTI értékektől jelentősen különböznek, azaz ez utóbbi összefüggés a Pannon-medence fiatal üledékeire nem helytálló. További gondot jelent a nullpont kiválasztása is, melynek LOPATIN-féle értéke (n = 0 a $100 < T < 110$ ^oC határok között) nem tűnik teljesen megalapozottnak a Pannon-medence vizsgálata alapján.

A fellépő problémák miatt célszerű olyan megoldást keresni a TTI számítására ($TTI_{Pa\text{-}mi}$), mely részint lehetővé teszi a nullpont tetszőleges megválasztását, másrészt nem köti a reakció sebességének megduplázódását 10 ^oC hőmérséklet-intervallumokhoz. KONCZ (1983a – in SOMFAI et al., 1992) kísérlete során abból a feltételezésből indult ki, hogy egységnyi reakciómennyiség ($2^n = 1$) 50 ^oC hőmérsékleten játszódik le. Számolva a reakciók számának megduplázódásához szükséges hőmérsékletintervallumok hosszát az alábbi adatpárokat kapta:

T	**2^n**
50	1
65.8	2
81.6	4
99.8	8
120	16
142.5	32
167.2	64
196.2	128
228.6	256

A kísérlet eredményei alapján felírható a reakciósebesség megduplázódása, mint a hőmérséklet függvénye:

$$\lg(\lambda) = 1.746 \cdot (\lg T)^2 - 3.4048 \cdot \lg T + 0.7341 \qquad r^2 = 0.9999, \qquad (D.17)$$

mely λ-t (reakciószám) kifejezve az alábbi, könnyebben kezelhető alakban is kifejezhető:

$$\lambda(T) = 10^{1.746 \cdot (\lg T)^2 - 3.4048 \cdot \lg T + 0.7341} \quad . \qquad (D.18)$$

Feltételezve, hogy a reakciósebesség megduplázódása más induló hőmérsékletről is hasonló módon következik be, könnyű belátni, hogy a különböző hőmérsékletekhez, mint

n = 0 pontokhoz tartozó görbék egymással párhuzamosak és csak a „c” értékében lesz eltérés (D – 16. ábra). Így tehát felírható általános alakban is a két egyenlet:

$$\lg(\lambda) = a \cdot (\lg T)^2 + b \cdot \lg T + c \quad , \qquad (D.19)$$

és

$$\lambda(T) = 10^{a \cdot (\lg T)^2 + b \cdot \lg T + c} \, . \qquad (D.20)$$

Ahhoz azonban, hogy a hagyományosan számolt TTI értékekkel jobban összevethető értékek adódjanak, LOPATIN eredeti feltételezéséből kiindulva (az n = 0 ponthoz a T_i = 100 és T_{i+1} = 110 ^oC közötti hőmérsékleteket rendelte) érdemes a 105 ^oC-t, mint n = 0 pontot tekinteni. Ebben az esetben „a” és „b” értéke változatlan, c = -0.25104 ($r^2 = 1$).

Ábrázolva λ értékeit a hőmérséklet függvényében (D – 17/a-b. ábrák) megfigyelhető, hogy a LOPATIN-féle lépcsős függvény esetén a görbe alatti terület arányos a λ értékekkel. Ahhoz, hogy a görbe alatti terület megegyezzen a λ értékekkel, az egyes lépcsőkhöz tartozó magasságoknak $\lambda / 10$ értékeknek kell lenniük. Ezzel arányosan kell csökkenteni a (D.20) egyenlet értékét is. Ekkor az alábbi alakban kapjuk meg az egyenletet:

$$\frac{\lambda(T)}{10} = \frac{10^{a \cdot (\lg T)^2 + b \cdot \lg T + c}}{10} \qquad (D.21)$$

Egy adott hőmérsékletintervallumhoz a fenti egyenlet alapján a

$$\int_{T_i}^{T_{i+1}} \frac{10^{a \cdot (\lg T)^2 + b \cdot \lg T + c}}{10} dT = \frac{1}{10} \cdot \int_{T_i}^{T_{i+1}} (10^{a \cdot (\lg T)^2 + b \cdot \lg T}) \cdot 10^c \, dT = \frac{1}{10} \cdot 10^c \cdot \int_{T_i}^{T_{i+1}} 10^{a \cdot (\lg T)^2 + b \cdot \lg T} dT = \qquad (D.22)$$
$$= 10^{c-1} \int_{T_i}^{T_{i+1}} T^{a \cdot \lg T + b} dT$$

integrál által meghatározott érték tartozik, mely görbe alatti terület már összevethető az eredeti, LOPATIN-féle számítás eredményeként kapott lépcsős függvény alatti

területértékkel. A D – 17 / b ábrán (lineáris skála) jól érzékelhető, hogy a magasabb hőmérséklettartományokon a LOPATIN-féle összefüggés aránytalanul több reakcióval, azaz ennek következményeként magasabb érettségi szinttel számol.

Az integrál értéke bármely erre alkalmas szoftverrel – pl. MUPAD Pro 2.0® – meghatározható, azonban egzakt alakban nem létezik megoldása.

Ezek alapján a $TTI_{Pa\text{-}mi}$ értéke a

$$TTI_{Pa-mi} = \sum_{i=n_{min}}^{n_{max}} \left(\left(10^{c-1} \int_{T_i}^{T_{i+1}} T^{a \cdot \lg T - b} dT \right) \cdot \Delta t_i \right) \qquad \textbf{(D.23)}$$

alakban adató meg, ahol

Δt_i	**a reakciósebesség megduplázódásához szükséges hőmérséklet-intervallumon eltöltött idő (vitrinit szerves anyaga esetén);**
a, b	**állandók;**
c	**a nullponttól függő állandó;**
ΔT_i	**$(T_{i+1} - T_i)$ a reakciósebesség megduplázódásához szükséges hőmérséklet-intervallum.**

A Függelék 3.6. fejezete egy példát mutat a $TTI_{Pa\text{-}mi}$ számítására és az itt található 3.6. táblázat lehetővé teszi a különböző módokon – $TTI_{Pa\text{-}m}$, $TTI_{Pa\text{-}mi}$, LOPATIN és WAPLES által adott összefüggés ($TTI_{L\text{-}W}$) – számított TTI értékek összehasonlítását az Ab-D-1 sz. fúrás esetében azokra a mélységekre, ahol vitrinitreflexió-mérés is történt.

3.1.4. A szerves anyag érettsége a terület anyakőzet jellegű képződményeiben

A területre elkészített geotermikus lépcső (D – 11. ábra), valamint a pannon-korú képződmények aljára számított hőmérséklet- (D – 14. ábra), vitrinitreflexió- (D – 15. ábra) és TTI-értékek (D – 18. ábra) izovonalas térképe alapján becsülni lehet a pannon korú üledékek szervesanyag-tartalmának érettségét. Emellett – a terület földtani felépítése és a pre-pannon üledékek szervesanyagán mért vitrinitreflexió-értékek alapján – becsülhető a mélyebben elhelyezkedő üledékösszlet szerves anyagának érettsége is.

3.1.4.1. A pannon korú kőzetek szerves anyagának érettsége

A korábbi kutatások alapján azt feltételezték (ld. 2.1.3. fejezet), hogy a legidősebb pannon képződmények szerves anyagának érettsége nem éri el, vagy alig haladja meg az olajablak kezdetét jelző vitrinitreflexió-értékét (0.7 %). Ezzel szemben SZALAY és szerzőtársai (1987) úgy vélték, hogy a Jászsági-medence mélyebb pontjain a pannon korú üledékek szerves anyagának érettsége elérheti, esetenként meg is haladhatja a szárazgáz zónához tartozó 2 %-os R_o értéket.

Összehasonlítva a KONCZ által (D.2), és a VIDÓ és VICZIÁN által adott (D.3) formulák, valamint a jelen dolgozat (D.13) és (D.14) formuláinak együttes alkalmazásával nyert R_o izovonalas ábrákat (D – 19., 19., illetve 14. ábrák) megállapítható, hogy a szerves anyag érettsége kisebb-nagyobb mértékben meghaladja a korábban feltételezett értékeket, azonban még a Jászsági-medence legmélyebb zónáiban feltárt pannon-korú üledékek esetén sem lépi át a kőolajképződés maximumát jelző 1 %-os R_o értéket. A (D.23) formula alapján a terület pannon korú üledékeinek aljára számított $TTI_{Pa\text{-}mi}$ értékek kategenetikus, késő katagenetikus érettséget mutatnak (D – 18. ábra), azonban az e térképen berajzolt kora katagenetikus – katagenetikus és katagenetikus – késő katagenetikus határ csak első közelítés az Ab-D-1 sz. fúrásra számított $TTI_{Pa\text{-}m}$ és $TTI_{Pa\text{-}mi}$ értékek összevetése alapján. Az olajablak megbízhatóbb határainak megrajzolásához további vizsgálatok (Rock Eval pirolízis, R_o mérések, a régi és az új módon számított TTI értékek nagyobb területre kiterjedő vizsgálata) szükségesek.

A terület egészét tekintve a Jászsági-medencén kívül még két kisebb maximum adódott mind a számított R_o, mind a TTI értékek alapján: a Szolnoki Flistől D-re Endrőd és Mezőtúr, valamint KDK-re Földes és Mezőpeterd térségében.

3.1.4.2. A miocén korú kőzetek szerves anyagának érettsége

A miocén korú üledékek szerves anyagából kevés reflexiómérést végeztek (17 db). A mért értékek mindössze egy esetben estek a késő katagenetikus érettség tartományába (Egyek-1 sz. fúrás, 2550 m, R_o = 1.74). Ezt az erről készült jelentésben az értelmező áthalmozottnak tartja, azonban figyelembe véve a rétegsort (2547-2565 m között vastagpados bontott lávakőzet és tömbtufa) inkább a lokális felfűtöttség hatására történt másodlagos átalakulás tételezhető fel. Ez a jelenség figyelmeztet arra, hogy a miocén korú szerves anyag esetén a földtani környezet jelentős mértékben befolyásolhatja a vitrinit

érettségét. Ilyen lokális ható okozhatta a kisújszállási és a tiszapüspöki területek miocén korú szerves anyagának nagyobb érettségét is. Az Egyek-1 sz. fúrás további három miocén mintájából mért R_o értékek a (D.14) egyenletből számolt $R_{o\text{-}sz}$ értékkel jó egyezést mutatnak, a katagenezis tartományába esnek. A Jász-I sz. fúrás által harántolt miocén rétegsor legalsó részében (3158 m) a miocén üledékek érettsége már elérte a katagenezis felső határát.

A vizsgált terület egészét tekintve – annak D-i, DK-i részén – a Sza-K-1 sz.., valamint a Sas-Ny-9 sz. fúrásból mért R_o értékek kora katagenetikus érettséget mutatnak.

3.1.4.3. A paleogén korú kőzetek szerves anyagának érettsége

A paleogén összlet üledékeinek szerves anyagából mért R_o értékek jelentős érettségi intervallumot ölelnek át. A mérések alapján a püspökladányi, a tiszapüspöki, a hajdúszoboszlói és ebesi területekről származó minták szerves anyagának érettsége nem haladja meg a katagenezis szintjét. A fegyverneki és tiszapüspöki fúrásokból vett paleogén korú minták szerves anyagának katagenetikus érettsége jól közelíthető a (D.14) egyenletben szereplő összefüggéssel, míg a nagykörűi, kisújszállási, nádudvari és kunmadarasi minták szerves anyagának érettsége katagenetikus, de a számított értéknél helyenként jóval nagyobb. A hajdúszoboszlói területen 1400 m alól származó minták – amelyek erős tektonizmusnak, helyenként hidrotermális hatásnak voltak kitéve –, valamint a nádudvari Nu-15 sz. fúrás rétegsorának szerves anyagán végzett mérések szintén katagenetikus érettséget mutatnak, azonban ez utóbbi fúrás három kréta korú mintájának szerves anyaga már késő katagenetikus állapotra utal. A kisújszállási és nagykörűi területeken mért késő katagenetikus ($1.3\ \% < R_o < 2\ \%$) érettségek nagy valószínűséggel lokális hatók – vulkáni kőzettestek, hidrotermális hatás – következményei lehetnek.

Mivel a pannonnál idősebb üledékek szerves anyagán mért R_o értékek mélység szerinti változása nem követ jól meghatározható trendet (D – 21. ábra), arra lehet következtetni, hogy a késő katagenetikus érettségi állapotú szerves anyag részben áthalmozott – amely a terület települési viszonyai alapján feltételezhető -, részben felső-kréta – esetleg miocén – vulkáni hatásra vált éretté. Mivel a területen a flis üledékösszletet nem fúrták át, nem elképzelhetetlen, hogy a flis mélyebb zónáinak szerves anyaga a késő katagenetikus érettségi állapotot is elérte. A fegyverneki és nagykörűi területeken – a számított gl értékeket figyelembe véve (D – 11. ábra) – 3200-3500 m mélységben, a kisújszállási területen 2900-3500 m mélységben éri el a hőmérséklet értéke a 200 ^oC-ot.

Összegezve a fent leírtakat valószínűnek tűnik, hogy a paleogén üledékes összlet szerves anyagának érettsége katagenetikus, késő katagenetikus.

3.1.4.4. Az aljzati képződmények szerves anyagának érettsége

A flis és az aljzati képződmények között jelentős üledékhiány van. Az aljzati képződményekből kevés vitrinitreflexió-mérést végeztek, azonban ezek érettsége minden esetben meghaladta az olajképződés csúcsát jelző 1 %-os R_o értéket. Az ebesi-hajdúszoboszlói területeken végzett négy mérés késő katagenetikus, metagenetikus érettségre utal, azonban itt is lokális hatókra lehet következtetni (felső-kréta diabáz benyomulás). A tiszagyendai területen feltételezett nagy kiterjedésű, azonban a fúrások által kellő mértékben fel nem tárt liász kőszenes összlet érettsége – kiindulva a felette lévő miocén korú összlet katagenetikus érettségéből, az üledékhiány mértékéből, a geotermikus lépcső alapján az adott mélységre számítható hőmérséklet értékeiből (Tigy-1 sz. fúrás > 162 ^oC, Tigy-2 sz. fúrás > 170 ^oC), valamint abból a feltételezésből, hogy az üledékek jelenlegi mélységükben érték el a legmagasabb hőmérsékletet (RAZA et al., 2000) – valószínűleg késő katagenetikus, metagenetikus érettségű lehet. Ezt támasztja alá a hasonló mélységben, az Alföld aljzatában feltárt liász üledékekre számított TTI értéke is (MILOTA, 1991).

Mivel a területen nem valószínűsíthető nagy kiterjedésben újpaleozóos kőzetek jelenléte, valamint a prekambriumi-ópaleozoikumi korú kőzeteket közepes- és nagyfokú metamorfózis érte, ezért ezek, mint a területen felhalmozódott gázok anyakőzetei nagy valószínűséggel kizárhatóak.

3.2. A képződő gázok várható minősége és mennyisége

A szervesanyag-érettség mellett kérdéses, hogy ezen üledékes összletek közül melyek szerves anyagából képződött gázok milyen mértékben és milyen minőségű (összetételű) gázzal járultak hozzá a telepek kialakulásához. A terület gáztelepeinek és gáznyomainak a gázképződés lehetséges módjai szerinti vizsgálata 589, az 1.1. táblázat alapján megbízhatónak minősíthető minta, valamint a területre vonatkozó eddigi kutatási eredmények figyelembe vételével történt. Az alábbi genetikailag elkülöníthető gáztípusokat szükséges áttekinteni a területre vonatkozólag:

- szerves eredetű gázok
    - bakteriogén gázok
        - ecetsavas erjedéssel képződő bakteriogén gázok
        - CO_2-redukcióval képződő bakteriogén gázok
        - másodlagosan, telepek elbontódásával képződő bakteriogén gázok, vagy kiemelkedés során megújuló bakteriogén tevékenység termékei
    - termokatalitikus és termikus reakciók során felszabaduló gázok
        - diagenetikus gázok
        - korai katagenetikus és katagenetikus gázok
        - késői katagenetikus és metagenetikus gázok
        - kőolajok kémiai degradációja és krakkolódása során felszabaduló gázok
        - kőolajokban oldott gázok oldhatósági viszonyainak megváltozása során felszabadult gázok
- szervetlen eredetű gázok
    - karbonátok termikus hatásra történő lebontódása során felszabaduló CO_2
    - köpeny eredetű gázok (CO_2, N_2, He)
    - ásványi átalakulással képződő gázok (N_2, CO_2, H_2S)

A különböző gáztípusok mellett az alábbi folyamatok hatását szükséges figyelembe venni:

- gázdiffúzió az anyakőzetből
- tektonikus hatásra a szenek szerkezetéből történő deszorpció
- migráció közbeni elkülönülés

- a migráció során agyagásványok, szenek felületén, vagy szerkezetükben történő gázmegkötődés
- gázok kimosódása a migráció útvonalába eső kőzetekből
- szénhidrogének degradációja a migráció során és a csapdázódás után
- gázok keveredése a migrációs úton, vagy a rezervoárban
- izotópkicserélődés a csapdázódás és tárolás során
- gázdiffúzió a tárolókőzetekből

3.2.1. Szerves eredetű gázok

Bár a terület felső-pannon korú pelites és szenes kőzeteinek szerves anyaga alkalmas lehet bakteriális CH_4 generálására, azonban valószínűnek tűnik, hogy elsődleges képződésű bakteriogén gázok önállóan nem alkotnak telepeket, mivel

- az ecetsavas erjedés a felszínhez közel játszódik le, és így a képződő – esetenként nagy mennyiségű – CH_4 legnagyobb része visszajut a légkörbe a pórusvizeken keresztül (JENDEN és KAPLAN, 1986; COLEMAN et al., 1988), míg a visszamaradó metán a pórusvizek telítetlensége miatt nem tud kiválni és önálló telepeket képezni;
- a világ ismert bakteriogén metántelepei CO_2-redukcióval keletkeztek, és bár a vizsgált terület alkalmas lehetett a CO_2-redukció nagy mértékű végbemeneteléhez – delta ülepedési környezet, szárazföldi eredetű szerves anyag, gyorsan süllyedő medence –, azonban az ilymódon képződött metán nagyon kis (-109 - -55 ‰) $\delta^{13}C_{CH4}$ értékkel jellemezhető, és ez nem jellemző a területen. A $\delta^{13}C_{CH4}$ értéke -55 ‰-nél kisebb a Te-12 sz. (5/5 rv.: -57.4 ‰) és Te-13 sz. (6/6 rv.: -62.5 ‰), a martfűi Mar-5 sz. (1990-2010 m: -58 ‰) fúrásokból végzett megbízható mintavételek esetében, valamint a Te-18 sz. fúrásból két megbízhatónak nem minősíthető (az eredeti fúrási naplókban nem szereplő) mintavétel esetén. Az endrődi, hajdúszoboszlói és kunmadarasi, valamint szeghalmi vízmintákból származó CH_4 mintákon végzett izotópmérések valószínűsítik a bakteriogén metán képződését a területen. A hajdúszoboszlói területen, a Hsz-84 sz. fúrásban 727-731 m mélységközből származó gázmintán mért -62.3 ‰ érték nem tekinthető megbízhatónak, mivel a fúrás 1980-ban mélyült, az adatot 1991-ben publikálták (BALLANTINE et al., 1991), azonban az 1970-es évek elejétől a Szoboszló-III szintet

földalatti gáztárolásra használták, és ezidőre már a telepek között átfejtődések is történhettek.

A másodlagos bakteriogén metánképződés a lepusztuló, kiemelkedő területeken jellemző, azonban a Pannon-medence ezen területén gyors, szinte folyamatos süllyedés tapasztalható a rétegsorok alapján. A kőolaj- és gáztelepek bakteriogén lebontódása nem vethető el teljes mértékben, mivel a gáztelepek nagy része és a folyékony szénhidrogéneket – olajokat, és az esetek többségében kondenzátumokat – tartalmazó telepek egy része a bakteriális aktivitás zónájába esik. Figyelembe véve az olajtelepek bakteriális lebontódásának a Függelék 1.2.3. fejezetében leírt ismérveit a Tör-3 sz. fúrás 5 sz. rétegvizsgálata során vett gázminta hasonló karakterrel bír ($\delta^{13}C_{CO2}$ értéke a környezetéhez képest megnő: -14.8 ‰; a $\Delta\delta^{13}C_{(CO2\text{-}CH4)}$ értéke 39.1 ‰; az iC_4 / nC_4 értéke 4.75; C_2 / C_3 értéke 3.16). Mivel a fúrás környezetében a bakteriális aktivitás zónájába eső kisebb olajtelepeket is feltártak – a Tör-1, Tör-D-1 sz. fúrások 1800-1900 m mélységköze –, nem lehet kizárni a másodlagos bakteriális metánképződést.

Figyelembe véve a bakteriális képződésűnek vélt minták gyakoriságát, a gáztelepek képződésének fizikai-kémiai feltételeit, valamint a szenes kőzetek gázvisszatartó képességét nem tűnik valószínűnek, hogy a telepek felépítésében akár az elsődleges, akár a másodlagos képződésű bakteriális metán jelentős szerepet játszana, önálló telepeket hozna létre.

A diagenetikus gázképződés ugyan jelentős lehet a területen, azonban – hasonlóan a bakteriális metánhoz – ezek a gázok vagy nem tudnak a diagenezis során felszabadulni – pl. a szenes szerves anyag szerkezetében csapdázódnak, vagy felületén adszorbeálódnak (ld. Függelék, 1.2.2. fejezet) -, vagy felszabadulva nem tudnak a pórusvizekben a telepképzéshez megfelelő mértékben koncentrálódni. A megbízható gázmintavételek közül a KB-7 sz. fúrásból végzett 2/2 sz. rétegvizsgálat során, valamint a Kis-11 sz. fúrásból végzett 4 sz. rétegvizsgálat során vett gázminta elvileg megfelel a diagenetikus gázokkal szemben támasztott feltételeknek (ld. Függelék, 1.2.2. fejezet és 1.5. táblázat).

A korai-katagenetikus és katagenetikus gázok – GALIMOVNAK (1988) a szárazföldi szerves anyag átalakulására vonatkozó feltételezését alapul véve (Függelék, 1.2.2. fejezet) – a területen nagy mennyiségben képződhettek. Ezek a gázok az adott területen nagyobb mélységben – a Jászsági-medence esetén 2000 m alatt – szabadulnak fel, és esetenként önálló telepeket alkotva fel is halmozódhatnak. Közvetett módon igazolja ezt a feltételezést az, hogy az előzőekben mind a bakteriogén, mind a diagenetikus gázképződést – mint jelentős telepképző tényezőt – el lehetett vetni, ugyanakkor molekuláris összetételét

tekintve sok gázminta tartalmaz nagy mennyiségű metánt, melynek szénizotóparánya nem tisztán késő katagenetikus, metagenetikus eredetre utal (Eb-1, Hsz-5, Ken-É-1, Kis-2, Tör-3). Emellett szól az is, hogy a korai katagenezis, katagenezis zónájába esik a miocén és alsó-pannon korú, főként III. típusú kerogént tartalmazó üledékek, valamint a flis üledékek és a felső-kréta üledékek nagy része. A kora katagenetikus, katagenetikus gázok generálására alkalmas anyakőzetek lehetnek a területen: a felső-kréta Izsáki Márga Formáció nagyobb szervesanyag-tartalmú kőzetei (Kisújszállás-ÉK, Kunmadaras, Nádudvar Rákóczifalva, Szandaszőlős, Törtel); az eddig még fel nem tárt, de teljes bizonyossággal ki nem zárható Tardi Agyag Formáció kőzetei, a Nádudvari Komplexum pelites üledékei (Kisújszállás, Tatárüllés, Nádudvar, Hajdúszoboszló, Törtel, Szolnok, Szolnok-É) – bár ezt az elvégzett geokémiai vizsgálatok még nem erősítették meg –, valamint a nagykunsági és hajdúsági medencerészek bádeni és alsó-pannon (Pa_1^2 és Pa_1^{1a}, illetve Pa_1^2) korú képződményei.

A késő katagenetikus és metagenetikus gázok – az eddigi kutatások eredményeit, a szerves anyag típusát, a gázok N_2 és CO_2 tartalmát, a gázkondenzátumok megjelenését, a metánhomológok mennyiségét, valamint a metán (három esetben etán, propán és bután) szénizotóparányait figyelembe véve – jelentős szerepet játszhattak a telepek feltöltésében. Az ilyen típusú gázok lehetséges anyakőzetei – főként a mezozóos, nagy szervesanyag-tartalmú kőzetek (ld. 2.1.3., 2.1.4., 3.1.4.4. fejezetek) – nagy mélységben való elhelyezkedésük miatt a területen rosszul feltártak, általában csak közvetett módon azonosíthatóak. A mezozóos kőzetek érettségéből kiindulva feltételezhető, hogy növekvő mennyiségű N_2-t és CO_2-t, valamint csökkenő mennyiségű CH_4-t tartalmazó gázok folyamatosan képződnek a területen és mélyvetőkön, valamint a jelentős diszkordanciafelületek mentén jutnak (jutottak) el a jelenkori tárolókba.

A folyékony szénhidrogének krakkolódása, kémiai degradációja ugyan nem zárható ki, azonban a telepek mélységbeli elhelyezkedését figyelembe véve nem tűnik valószínűnek. Újabb vizsgálatok megerősítették (Függelék, 1.2.3. fejezet), hogy a kőolaj igen nagy hőmérsékleti intervallumban stabil marad. Azonban 150-200 ^oC-on termokatalitikus reakciók hatására megindulhat lebomlásának folyamata. Ilyen hőmérséklet a terület geotermikus viszonyainak vizsgálata alapján csak a mélymedencék preneogén aljzatában, illetve a flis képződmények aljzatában léphet fel (D – 11. ábra).

A gázok oldhatósági viszonyainak megváltozása a folyékony szénhidrogénekben jelentős mennyiségű gázfelszabadulást eredményezhet. Ha egy eredetileg mélyebben elhelyezkedő olajtelep harmadlagos migráción esik át (magasabbra vándorol), a

hőmérséklet- és nyomáscsökkenés hatására a benne oldott állapotban lévő gázok egy része kiválik, és / vagy gázsapkát alkot a telep fölött, illetve továbbvándorol. A terület szerkezetföldtanából kiindulva a harmadlagos migráció lehetőségét nem lehet kizárni.

3.2.2. Szervetlen eredetű gázok

Figyelembe véve a korábbi kutatási eredményeket, valamint a területen mért $\delta^{13}C_{CO2}$ értékeket a szenes kőzetekből származó CO_2 mellett jelentős mennyiségű CO_2 származhat a termikus degradáción átesett, nagy mélységben elhelyezkedő mezozóos karbonátokból. A ^3He / ^4He adatok alapján a CO_2 egy része köpenyeredetű lehet, de a feltárt CO_2 gáz fő tömegét nem ilyen genetikájú gáz alkotja.

A N_2 fő tömege a szenes szerves anyag késő katagenetikus és metagenetikus bomlásának terméke lehet. A szervetlen N_2 források jelenléte ugyan nem zárható ki teljes mértékben, de az agyagásványok szerkezetéből való N_2 felszabadulásnak a hőigénye olyan magas, hogy a reakció végbemente a vizsgált területen nem tűnik valószínűnek. A területen nem indokolt sem a gránithoz, sem a vörös homokkövekhez kötődő N_2 képződést feltételezni. Vörös homokköveket a területen mindezidáig nem tártak fel. Kisebb gránittestek csak a terület D-DK-i részén vannak, és az itt feltárt telepekben nem tapasztalható összefüggés a N_2 és a He mennyisége között.

3.2.3. Az eredeti gázösszetételt megváltoztató másodlagos folyamatok

A szénhidrogének összetétele – csak a gázokkal összefüggésbe hozható folyamatokat figyelembe véve – a migráció és felhalmozódás során, különböző folyamatok eredményeként az esetek többségében megváltozik. Az anyakőzetből való elsődleges migráció során lejátszódó diffúziós folyamatok a szerves anyagból felszabadult szénhidrogének fizikai, kémiai, fizikai-kémiai sajátságaitól, valamint a diffúziós közeg tulajdonságaitól és a diffúzió távolságától függően a szénhidrogének differenciációját okozzák, és ezzel a képződött szénhidrogének eredeti összetételét alapvetően befolyásolják. Ez a hatás kevésbé jelentkezhet egy közeli csapdaszerkezet hosszan tartó feltöltődése során, azonban ez a vizsgált területen nem tűnik valószínűnek, mivel a terület tektonikai zavartsága miatt a csapdaszerkezetek feltöltődésére vélhetően viszonylag kevés idő állt rendelkezésre, és esetenként a telepek anyakőzetektől való távolsága is jelentősnek tűnik.

A szenek szerkezetéből történő, tektonikus hatásra bekövetkező deszorpció során nagy mennyiségű metán szabadulhatott fel. Az ilyen esetben felszabaduló gázok összetétele viszonylag homogén. E hatásnak volt kitéve a Mecseki Kőszén Formáció összlete is. A pannon korú szenes összletek tektonikailag jóval kisebb igénybevételnek voltak kitéve. Kérdéses azonban, hogy a folyamat végbemenetele során keletkezett gázok fel tudtak-e halmozódni, illetve nem pusztultak-e el későbbi folyamatok hatására. A tektonikai aktivitás fő fázisainak becsült időpontjait ismerve valószínűnek tűnik, hogy ha keletkeztek is ilyen típusú gázok, azok megsemmisültek.

A területen a vízben történő migráció tekinthető elsődleges folyamatnak. A migráció közbeni elkülönülés eredményeképp a homológokhoz képest nagyobb oldhatóságú gázok (CO_2, N_2, CH_4) az anyakőzettől távolabb csapdázódnak. Ennek következménye, hogy az anyakőzettől távolodva a gázösszetételben a N_2 és CH_4 válik uralkodóvá. A differenciáció egyidejűleg izotópgeokémiai szinten is lejátszódhat, azaz az izotóposan könnyebb CH_4 fog az anyakőzettől nagyobb távolságra csapdázódni. A migráció közbeni differenciációt jelző trendek szinte az egész területen megfigyelhetőek (Pl. Hajdúszoboszló, TNFK-zóna).

A migráció során a szénhidrogének a rezervoár mátrixanyagában, illetve fedőjében található agyagásványok, valamint szenes anyag felületén megkötődhetnek, illetve (kristály)szerkezetében csapdázódhatnak. Ennek bekövetkezte főként érett gázok nagy távolságú migrációja esetén tűnik valószínűnek, bár a folyamatról még viszonylag kevés ismeretanyag áll rendelkezésre. A vizsgált területen a jelenséget nem lehet egyértelműen elvetni, vagy igazolni.

A nagy mélységből migráló CO_2 a migrációs úton megkötött állapotban lévő CH_4-t képes deszorbeálni (HOLCZHACKER és szerzőtársai,1981; KONCZ, 1989). Ez a CH_4 csapdázódása során a már csapdázódott gáz összetételét és a gáz metántartalmának izotópösszetételét jelentősen befolyásolhatja. Mivel a területen nagy mennyiségű CO_2 szabadulhatott fel karbonátok hőbomlásának eredményeképp, valamint a migráció távolsága jelentős, ezért ezt a jelenséget figyelembe kell venni a terület gáztelepei kialakulásának értelmezése során.

A migráció és csapdázódás során a szénhidrogének részint kémiai, részint biológiai okok miatt lebontódhatnak. A terület gázai mindkét degradációs lehetőségnek ki lehettek téve, de valószínűnek látszik, hogy lebontódás csak lokálisan – egy-egy telepben – ment végbe.

Az izotópfrakcionáció a csapdázódás és tárolás során, valamint a diffúzió a csapdaszerkezetből a zárókőzetbe nagyon lassan végbemenő jelenségek. A vizsgált területen a gyors süllyedés miatt egyensúly nem tudott kialakulni, valamint a vízmozgás is jelentős, ezért ezek a jelenségek jelentős szerepet nem tölthettek be.

Nagyobb jelentőségű a gázok telepeken belüli, vagy a migráció során történő keveredése. Csak a CO_2-t, CH_4-t és N_2-t vizsgálva – mivel a területen felhalmozódott gázok összetételében ezek a gázok a leglényegesebb alkotók – az alábbi folyamatok valószínűsíthetőek. A CO_2 mobilisabb, mint a CH_4 és a N_2, ezért az utóbbi két gáz – lévén oldhatóságuk nagyságrenddel kisebb, mint a CO_2-é – egy adott telep kialakulása után ki tudja szorítani a felhalmozódott CO_2-t, de a jelenség fordítva nem valószínű, hogy végbemegy. Feltételezve, hogy a csapdázódás után a telep gázai a süllyedés során nem halmozódnak át, a telepben lévő CO_2 újabb szénhidrogéngáz-utánpótlás kiszorító hatására oldatba mehet és tovább vándorolhat, majd amennyiben a gáztelítettség újból eléri a kritikus szintet (pl. lokális ható hatására), kisebb mélységben ismét felhalmozódhat. Ugyanebben a földtani helyzetben, ha nincs más gázutánpótlás és a nyomás- és hőmérséklet-változás hatására a telepben lévő gázok térfogata lecsökken, a maradék térfogatot – a pórusvizek gáztelítettsége esetén – CO_2 is elfoglalhatja. Ez a jelenség is eredményezhet olyan összetételi változatosságot, mely a területre jellemző.

3.3. A gázok migrációjának vertikális komponense

A gázok migrációjának vertikális komponensét a $\delta^{13}C_{CH4}$ és az R_o között valószínűsített kapcsolatok, valamint az R_o mélységtrendje alapján, folyamatos üledékképződés során keletkezett, genetikájukat tekintve homogén – vagy nagymértékben homogén – gázok esetén elvileg becsülni lehet (2.2.4.1. fejezet). A területen feltárt gázokból mért 92 $\delta^{13}C_{CH4}$ érték alapján, kiindulva abból a feltételezésből, hogy a Pannon-medencében felhalmozott gázok nagy része szenes eredetű szerves anyagból származik, a különböző medencékben, szenes anyagon mért összefüggésekből elvi R_o értékek számíthatóak (3.5. táblázat). A táblázatban jól látható, hogy az esetek többségében az ismert összefüggések alapján számított, a gázanyakőzet érettségét jellemző R_o érték irreális. Ez elfogadható, hiszen a területen a gázok keveredésével kell / lehet számolni. Valószínűnek látszik azonban, hogy a -30 ‰-nél kisebb $\delta^{13}C_{CH4}$ értékkel jellemezhető gázok (5 db) – melyek feltehetően katagenetikus, vagy késő katagenetikus, metagenetikus

eredetűek – homogénnek tekinthetőek. Ezekben az esetekben lehetőség adódik a gázanyakőzetek mélységének becslésére az (M4.3) egyenlet alapján. A gázokat generáló anyakőzet mélységére kapott különböző értékeket a 3.6. táblázat tartalmazza. A számítások alapján úgy tűnik, hogy a gázok semmiképp sem származtathatóak pannon üledékekből. Valószínűnek tűnik, hogy az adott gázok a flisből, illetve mélyebbről migráltak jelenlegi tárolókőzetükbe. BERNER és FABER 1996-os (M1.60) egyenletét – mint a jelenlegi ismeretek szerinti legmodernebb és legáltalánosabb közelítést – elfogadva a kiinduló kerogén $\delta^{13}C_{ker}$ értékét -21 ‰-nek véve a gázanyakőzetek 3800 és 4600 m közötti mélységben helyezkednek el, azaz a vertikális migráció értéke közelítőleg 2000-3000 m. A minták közül kettő a kisújszállási területről származik, és ezek vertikális migrációja 2200-3100 m körüli, az anyakőzet 3800-4000 m mélyen lehet, mely közelítőleg a flis aljzatával, illetve a tiszagyendai területen a liász szenes összlet feltételezhető mélységével egyezik meg.

Mivel az egyes becslések között jelentős eltérés tapasztalható és a becslésnél felhasznált tapasztalati összefüggések egy-egy medencére, vagy területegységre vonatkoznak (ld. Függelék, 1.3.1.3.1. fejezet), továbbá a Pannon-medence fejlődéstörténete „egyedi”, a vertikális migráció pontosabb becsléséhez, a területre vonatkozó pontosabb $\delta^{13}C_{CH4} – R_o$ összefüggés felállításához további mérések szükségesek. Emellett szükséges a képződésüket tekintve homogén gázok egymástól való elkülönítése és a keveredésen túl a gázokat ért más másodlagos hatások – pl. biogén, vagy kémiai degradáció, migráció közbeni elkülönülés, stb... – vizsgálata, illetve adott esetben ennek a hatásnak figyelembe vétele, vagy elvetése is.

Összefoglalva az anyakőzetekről rendelkezésre álló eddigi információkat és kiegészítve a szerves anyag érettségére és a gázok vertikális migrációjára vonatkozó új számítási eredményekkel megállapítható, hogy a Jászsági-medence és környezete pannon és miocén korú kőzeteinek szerves anyaga jelentős mennyiségű, főként kora katagenetikus, katagenetikus gázt – alárendelten a III., II-III. típusú szerves anyagból felszabaduló folyékony szénhidrogéneket – generált a mélyebb medencerészekben; a mezozóos kőzetek – főként a liász szenes összlet – szerves anyaga jelentős mennyiségű késő katagenetikus gázt és kondenzátumokat, valamint metagenetikus gázokat (N_2, CO_2) generált; a telepeket feltöltő CO_2 egy jelentős hányada szervetlen eredetű, mezozóos korú karbonátok hőbomlásából származik.

Fúrásjel	Mintavétel középmélysége	$R_{o\text{-}sz}$		$\delta^{13}C_{CH4}$	$R_o - \delta^{13}C_{CH4}$ összefüggések III. típusú szerves anyagra							
		adott mélységre	Pa_1 aljára		STAHL 1977 (M1.30)	CLAYPOOL 1983 (M1.31.)	FABER 1987 (M1.33)	SHEN PING 1988 (M1.39)	BERNER 1989 (M1.45)	BERNER ÉS FABER, 1996 (M1.60)		
										$\delta^{13}C_{ker}$		
										-21 ‰	-20.5 ‰	-20 ‰
Bes-1	2651.50	0.87	0.87	-32.3	0.32	**1.51**	0.45	**1.14**	0.43	0.73	**1.23**	**1.73**
Eb-2	*1333.50*	*0.69*	*0.43*	*-42.9*	*0.02*	*0.30*	*0.07*	*0.07*	*0.00*	*-2.15*	*-1.65*	*-1.15*
Eb-5	987.50	0.29	0.43	-51.4	0.00	0.08	0.02	0.01	0.00	-4.46	-3.96	-3.46
Egyek-1	2167.50	0.78	0.50	-35.0	0.15	**1.00**	0.29	0.56	0.05	-0.01	0.49	**0.99**
Fü-14	1843.50	0.74	0.55	-39.3	0.05	0.52	0.14	0.18	0.00	-1.17	-0.67	-0.17
Fv-1	1696.00	0.54	0.73	-34.3	0.19	**1.11**	0.32	**0.67**	0.09	0.18	**0.68**	**1.18**
Fv-8	1682.50	0.58	0.65	-38.7	0.06	0.57	0.15	0.21	0.00	-1.01	-0.51	-0.01
Fv-12	1789.00	0.54	0.74	-34.8	0.16	**1.03**	0.30	**0.59**	0.06	0.05	**0.55**	**1.05**
Fv-17	1693.00	0.52	0.70	-33.5	0.23	**1.26**	0.37	**0.83**	0.17	0.40	**0.90**	**1.40**
Fv-19	1713.50	0.56	0.75	-36.1	0.11	**0.84**	0.24	0.42	0.02	-0.30	0.20	**0.70**
Hsz-5	*865.50*	*0.29*	*0.41*	*-50.0*	*0.00*	*0.10*	*0.02*	*0.01*	*0.00*	*-4.08*	*-3.58*	*-3.08*
Hsz-5	*918.00*	*0.28*	*0.41*	*-51.7*	*0.00*	*0.08*	*0.02*	*0.01*	*0.00*	*-4.54*	*-4.04*	*-3.54*
Hsz-7	1185.00	0.68	0.42	-44.4	0.01	0.24	0.06	0.05	0.00	-2.56	-2.06	-1.56
Hsz-7	*1230.00*	*0.68*	*0.42*	*-38.7*	*0.06*	*0.57*	*0.15*	*0.21*	*0.00*	*-1.01*	*-0.51*	*-0.01*
Hsz-16	*1048.00*	*0.34*	*0.47*	*-46.6*	*0.01*	*0.17*	*0.04*	*0.03*	*0.00*	*-3.15*	*-2.65*	*-2.15*
Hsz-16	*1185.00*	*0.39*	*0.47*	*-38.0*	*0.07*	***0.63***	*0.17*	*0.25*	*0.01*	*-0.82*	*-0.32*	*0.18*
Hsz-56	*987.50*	*0.34*	*0.45*	*-51.1*	*0.00*	*0.08*	*0.02*	*0.01*	*0.00*	*-4.38*	*-3.88*	*-3.38*
Hsz-80	994.50	0.36	0.48	-51.6	0.00	0.08	0.02	0.01	0.00	-4.51	-4.01	-3.51
Hsz-80	*1030.00*	*0.38*	*0.48*	*-48.4*	*0.00*	*0.13*	*0.03*	*0.02*	*0.00*	*-3.64*	*-3.14*	*-2.64*
Kab-D-2	2057.50	0.77	0.46	-31.6	0.38	**1.69**	0.51	**1.38**	0.74	**0.92**	**1.42**	**1.92**
Kab-D-6	*2085.50*	*0.78*	*0.44*	*-31.3*	*0.41*	***1.76***	*0.54*	***1.49***	***0.93***	***1.00***	***1.50***	***2.00***
Kab-D-11	2089.50	0.78	0.45	-37.2	0.09	0.71	0.20	0.31	0.01	-0.60	-0.10	0.40
KB-7	1442.25	0.70	0.47	-40.4	0.04	0.44	0.11	0.13	0.00	-1.47	-0.97	-0.47
Ken-É-1	1336.50	0.50	0.51	-49.9	0.00	0.10	0.02	0.01	0.00	-4.05	-3.55	-3.05
Ken-É-3	1648.50	0.71	0.46	-34.3	0.19	**1.11**	0.32	0.67	0.09	0.18	0.68	**1.18**
Kis-2	1385.75	0.62	0.69	-37.0	0.09	**0.74**	0.20	0.33	0.01	-0.55	-0.05	0.45
Kis-15	1513.50	0.53	0.60	-39.3	0.05	0.52	0.14	0.18	0.00	-1.17	-0.67	-0.17
Kis-25	1383.00	0.56	0.59	-27.7	**1.08**	**3.07**	**1.00**	**3.89**	14.55	**1.97**	**2.47**	**2.97**
Kis-33	1430.50	0.47	0.58	-41.7	0.03	0.36	0.09	0.09	0.00	-1.82	-1.32	-0.82
Kis-33	*1627.50*	*0.71*	*0.58*	*-29.6*	*0.65*	***2.29***	***0.72***	***2.35***	***3.40***	***1.46***	***1.96***	***2.46***
Kis-41	1403.75	0.49	0.55	-38.3	0.06	**0.60**	0.16	0.23	0.00	-0.90	-0.40	0.10
Kis-41	1463.00	0.51	0.55	-36.3	0.11	**0.82**	0.23	0.39	0.02	-0.36	0.14	**0.64**
Kis-52	1413.00	0.49	0.59	-35.5	0.13	**0.93**	0.26	0.49	0.04	-0.14	0.36	**0.86**
Kis-53	1486.00	0.50	0.61	-40.7	0.03	0.42	0.11	0.12	0.00	-1.55	-1.05	-0.55
Mar-4	1859.75	0.61	0.63	-36.2	0.11	**0.83**	0.23	0.40	0.02	-0.33	0.17	**0.67**
Mar-4	*1981.00*	*0.75*	*0.63*	*-35.0*	*0.15*	***1.00***	*0.29*	*0.56*	*0.05*	*-0.01*	*0.49*	***0.99***
Mar-5	1919.00	0.59	0.61	-26.9	**1.34**	**3.47**	**1.15**	**4.82**	26.83	**2.19**	**2.69**	**3.19**
Mar-5	2001.00	0.76	0.61	-58.0	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	-6.25	-5.75	-5.25
Mar-11	*2035.50*	*0.76*	*0.68*	*-33.1*	*0.26*	***1.34***	*0.40*	***0.92***	*0.23*	*0.51*	***1.01***	***1.51***
Mar-14	1936.50	0.66	0.60	-32.4	0.31	**1.49**	0.45	**1.11**	0.40	**0.70**	**1.20**	**1.70**
Mar-14	*1967.00*	*0.75*	*0.60*	*-37.1*	*0.09*	*0.72*	*0.20*	*0.32*	*0.01*	*-0.58*	*-0.08*	*0.42*
Mar-14	1983.00	0.75	0.60	-33.0	0.26	**1.36**	0.40	**0.95**	0.25	0.54	**1.04**	**1.54**
Mar-14	*2067.00*	*0.76*	*0.60*	*-38.6*	*0.06*	*0.58*	*0.15*	*0.21*	*0.00*	*-0.98*	*-0.48*	*0.02*
Mar-25	1858.50	0.56	0.62	-42.2	0.02	0.33	0.08	0.08	0.00	-1.96	-1.46	-0.96
Mar-27	1987.00	0.64	0.58	-36.9	0.09	**0.75**	0.21	0.34	0.01	-0.52	-0.02	0.48
Mar-27	2007.50	0.76	0.58	-33.4	0.24	**1.28**	0.38	**0.85**	0.19	0.43	**0.93**	**1.43**
Mar-27	*2028.50*	*0.76*	*0.58*	*-34.8*	*0.16*	***1.03***	*0.30*	*0.59*	*0.06*	*0.05*	*0.55*	***1.05***
Nkö-7	1762.25	0.51	0.62	-37.1	0.09	**0.72**	0.20	0.32	0.01	-0.58	-0.08	0.42
Nkö-13	1618.75	0.54	0.68	-43.4	0.02	0.28	0.07	0.06	0.00	-2.29	-1.79	-1.29
Nkö-13	1768.50	0.56	0.68	-33.3	0.24	**1.30**	0.38	**0.88**	0.20	0.46	**0.96**	**1.46**
Nkö-20	1618.00	0.58	0.65	-43.2	0.02	0.28	0.07	0.06	0.00	-2.23	-1.73	-1.23
Nkö-20	1693.00	0.59	0.65	-41.5	0.03	0.37	0.09	0.10	0.00	-1.77	-1.27	-0.77
Nkö-20	1902.00	0.64	0.65	-31.2	0.42	**1.79**	0.55	**1.53**	**1.00**	**1.02**	**1.52**	**2.02**
Nkö-20	1918.50	0.64	0.65	-33.4	0.24	**1.28**	0.38	**0.85**	0.19	0.43	**0.93**	**1.43**
Nkö-25	1685.25	0.53	0.63	-43.8	0.01	0.26	0.06	0.05	0.00	-2.39	-1.89	-1.39
Nkö-26	1896.75	0.66	0.72	-40.6	0.03	0.42	0.11	0.13	0.00	-1.53	-1.03	-0.53
Nkö-27	1776.50	0.54	0.67	-35.7	0.13	**0.90**	0.25	0.46	0.03	-0.20	0.30	**0.80**
Nkö-31	1773.00	0.57	0.68	-43.3	0.02	0.28	0.07	0.06	0.00	-2.26	-1.76	-1.26
Nkö-51	1763.00	0.53	0.63	-40.3	0.04	0.44	0.11	0.14	0.00	-1.44	-0.94	-0.44
Pü-11	1953.00	0.75	0.54	-37.3	0.08	0.70	0.19	0.30	0.01	-0.63	-0.13	0.37
Pü-12	1928.50	0.75	0.52	-41.0	0.03	0.40	0.10	0.11	0.00	-1.63	-1.13	-0.63
Pü-15	1912.50	0.75	0.49	-39.3	0.05	0.52	0.14	0.18	0.00	-1.17	-0.67	-0.17
Pü-15	2041.50	0.76	0.49	-40.0	0.04	0.46	0.12	0.15	0.00	-1.36	-0.86	-0.36
Sas-Ny-13	2865.00	0.94	0.87	-41.5	0.03	0.37	0.09	0.10	0.00	-1.76	-1.26	-0.76
Sz-10	2084.50	0.77	0.58	-29.3	0.71	**2.40**	0.76	**2.54**	**4.28**	**1.54**	**2.04**	**2.54**
Sz-21	2095.50	0.69	0.58	-29.3	**0.71**	**2.40**	**0.76**	**2.54**	**4.28**	**1.54**	**2.04**	**2.54**
Te-9	1792.00	0.61	0.66	-36.5	0.10	**0.79**	0.22	0.37	0.02	-0.41	0.09	0.59
Te-9	*1883.00*	*0.74*	*0.66*	*-32.6*	*0.29*	***1.45***	*0.43*	***1.05***	*0.34*	*0.65*	***1.15***	***1.65***
Te-11	2131.00	0.77	0.75	-35.3	0.14	**0.95**	0.27	0.51	0.04	-0.09	0.41	**0.91**
Te-12	1913.00	0.59	0.68	-57.4	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	-6.09	-5.59	-5.09
Te-12	1974.00	0.61	0.68	-41.9	0.02	0.35	0.09	0.09	0.00	-1.88	-1.38	-0.88
Te-12	2014.50	0.62	0.68	-52.5	0.00	0.07	0.01	0.01	0.00	-4.76	-4.26	-3.76
Te-13	908.25	0.23	0.58	-62.5	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-7.47	-6.97	-6.47
Te-13	1778.50	0.46	0.58	-44.4	0.01	0.24	0.06	0.05	0.00	-2.56	-2.06	-1.56
Te-13	1794.75	0.47	0.58	-43.6	0.02	0.27	0.07	0.06	0.00	-2.34	-1.84	-1.34
Te-14	1991.25	0.67	0.65	-51.1	0.00	0.08	0.02	0.01	0.00	-4.38	-3.88	-3.38
Te-18	*1129.25*	*0.38*	*0.59*	*-63.5*	*0.00*	*0.01*	*0.00*	*0.00*	*0.00*	*-7.74*	*-7.24*	*-6.74*
Te-18	*1177.50*	*0.39*	*0.59*	*-64.3*	*0.00*	*0.01*	*0.00*	*0.00*	*0.00*	*-7.96*	*-7.46*	*-6.96*
Te-18	1975.50	0.60	0.59	-38.4	0.06	0.59	0.16	0.22	0.00	-0.93	-0.43	0.07
Te-19	1810.00	0.59	0.75	-38.5	0.06	0.58	0.16	0.22	0.00	-0.96	-0.46	0.04
Te-19	1858.00	0.60	0.75	-51.5	0.00	0.08	0.02	0.01	0.00	-4.48	-3.98	-3.48
Te-19	2047.00	0.76	0.75	-35.7	0.13	**0.90**	0.25	0.46	0.03	-0.20	0.30	**0.80**
Te-19	2067.00	0.77	0.75	-33.4	0.24	**1.28**	0.38	**0.85**	0.19	0.43	**0.93**	**1.43**
Te-19	2087.00	0.77	0.75	-41.4	0.03	0.37	0.09	0.10	0.00	-1.74	-1.24	-0.74
Te-20	1764.25	0.60	0.66	-47.4	0.01	0.15	0.03	0.02	0.00	-3.37	-2.87	-2.37
Te-20	1801.00	0.61	0.66	-42.9	0.02	0.30	0.07	0.07	0.00	-2.15	-1.65	-1.15
Tg-3	1705.25	0.72	0.69	-32.1	0.33	**1.56**	0.47	**1.21**	0.50	**0.78**	**1.28**	**1.78**
Tip-1	1594.50	0.47	0.53	-35.2	0.15	**0.97**	0.28	**0.53**	0.05	-0.06	0.44	**0.94**
Tör-1	1794.75	0.45	0.65	-35.1	0.15	**0.98**	0.28	**0.54**	0.05	-0.03	**0.47**	**0.97**
Tör-3	1567.00	0.55	0.64	-53.9	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	-5.14	-4.64	-4.14
Tör-D-1	1844.50	0.57	0.64	-31.0	0.45	**1.85**	0.57	**1.62**	**1.17**	**1.08**	**1.58**	2.08
Tör-D-1	1903.50	0.58	0.64	-40.6	0.03	0.42	0.11	0.13	0.00	-1.53	-1.03	-0.53

Megjegyzések: dőlt betűvel jelezve a kevésbé megbízható minták
szürke színnel kiemelve a reálisnak tűnő Ro-sz értékek
STAHL, 1977, CLAYPOOL, 1983, FABER, 1987, Shen Ping, 1988, BERNER, 1989 in WHITICAR, 1994

3.5. táblázat

A gázanyakőzetek szerves anyagának az $R_o - \delta^{13}C_{CH4}$ értékek között felállított tapasztalati képletekből (Függelék, 1.3.1.3 fejezet) becsült értékei

Fúrásjel	Mintavétel középmélysége	$R_{o\text{-}sz}$		$\delta^{13}C_{CH4}$	A gázanyakőzetek becsült mélysége							
		adott mélységre	Pa1 aljára		STAHL 1977	CLAYPOOL 1983	FABER 1987	SHEN PING 1988	BERNER 1989	BERNER ÉS FABER, 1996		
										$\delta^{13}C_{ker}$		
										-21 ‰	-20.5 ‰	-20 ‰
Kis-25	1383.00	0.56	0.59	-27.7	3278	5116	3060	5418		**4476**	4820	5076
Kis-33	*1627.50*	*0.71*	*0.58*	*-29.6*		*4625*	*1695*	*4660*	*5159*	***3872***	*4386*	*4727*
Mar-5	1919.00	0.59	0.61	-26.9	3749	5242	3400	5633		**4612**	4909	5137
Sz-10	2084.50	0.77	0.58	-29.3		4736	2014	4819	5485	**4012**	4492	4818
Sz-21	2095.50	0.69	0.58	-29.3		4793	2038	4876	5551	**4060**	4545	4876
					A vertikális migráció becsült értéke							
Kis-25	1383.00	0.56	0.59	-27.7	1895	3733	1677	4035		3093	3437	3693
Kis-33	*1627.50*	*0.71*	*0.58*	*-29.6*		2997	h	3032	3531	2245	2758	3100
Mar-5	1919.00	0.59	0.61	-26.9	1830	3323	1481	3714		2693	2990	3218
Sz-10	2084.50	0.77	0.58	-29.3		2651	h	2734	3401	1927	2407	2734
Sz-21	2095.50	0.69	0.58	-29.3		2697	h	2781	3455	1964	2450	2780

Megjegyzések: dőlt betűvel jelezve a kevésbé megbízható minták
szürke színnel kiemelve a legvalószínűbbnek vélt értékek
STAHL, 1977, CLAYPOOL, 1983, FABER, 1987, Shen Ping, 1988, BERNER, 1989 in WHITICAR, 1994
h – helyben képződött

3.6. táblázat

A gázanyakőzetek elhelyezkedésének becsült mélységei és az ebből számított vertikális migrációs távolságok

A paleogén korú, anyakőzet jellegű képződményekről kevés információ áll rendelkezésre, azonban nem zárható ki, hogy kisebb mennyiségben katagenetikus, késő katagenetikus gázt, alárendelten kondenzátumot generáltak.

3.4. A TNFK-zóna gázainak összetételében tapasztalt inhomogenitások kialakulása

Bár az előzőekben a terület gázainak fő forrásait sikerült valószínűsíteni / meghatározni, azonban az egyes telepek gázösszetétele között jelentős eltérés, inhomogenitás tapasztalható. Az alábbiakban cél olyan modell keresése, mely magyarázatot ad a terület telepeinek feltöltődésére.

3.4.1. Kiinduló feltételek a képződésüket tekintve eltérő gázok elkülönítéséhez

A TNFK-zóna kevertgáz telepeinek kialakulására vonatkozó modell felállításánál – támaszkodva az előzőekben felépített elméleti háttérre – az alábbi feltételezések figyelembe vétele célszerű:

- Az üledékes összletben több anyakőzet jellegű képződmény van, mely anyakőzetek szerves anyagának érettsége eltérő, azaz nem tűnik valószínűnek, hogy ugyanaz az összlet két jelentősen különböző érettségi szinten is gázt generált. Ennek lehetősége csak jelentős feltolódási zónákban áll fenn, melyek a területen kimutathatók, de csak pretercier képződményeknél. A neogén korú, anyakőzet jellegű képződmények szerves anyagának érése folyamatosnak tekinthető.
- Csak jelentős tömegű anyakőzet képes telepek feltöltésére alkalmas mennyiségű szénhidrogént generálni.
- A terület anyakőzet szempontú megkutatása során főként III., kisebb mértékben II-III. típusú kerogéneket tartalmazó, gázgenerálásra alkalmas anyakőzeteket mutattak ki (2.1.3. fejezet). II. típusú kerogént tartalmazó anyakőzeteket nagyságrenddel kisebb mértékben tártak fel a területen.
- A szenek képesek egyszerre nagyobb mennyiségű CO_2, N_2 és CH_4 gázt leadni a késő katagenetikus, metagenetikus érettségi állapotban.
- A karbonátok hőbomlása történhet regionális metamorfózis hatására és vulkáni kőzet benyomulása miatt is. Mezozóos korú karbonátokat, valamint vulkáni kőzettesteket a területen sok helyen feltártak.

- A vulkáni kőzettestek lokálisan a szerves anyag érését is befolyásolják.
- A szénhidrogének képződése a rendkívül gyors süllyedés következtében eltolódó egyensúlyi viszonyok miatt a szokásosnál (4000 m maximum) nagyobb mélységekben is lehetővé teszi a szénhidrogén képződését.
- Vannak a területen olyan – főként kisebb gáztelepek, gázelőfordulások –, melyek gázának döntő többsége egy forrásból származik, azaz genetikájukat tekintve homogéneknek tekinthetőek.
- A migráció során gázkiválás akkor van, ha a víz a gázra nézve túltelítetté válik. A gázra nézve túltelített vízből gázkiválást alapvetően a gázok vízben való oldhatóságának különbségei szabályozzák. Először a legkevésbé oldható fázis válik ki, és – ha önmagában megfelelő mennyiségben van jelen – alkot telepet. Legjobb a H_2S, ennél kissé rosszabb a CO_2 oldhatósága, és ez utóbbinál nagyságrenddel kisebb oldhatóság jellemzi a N_2-t és CH_4-t. Ez alapján a négy gázból először a N_2 és CH_4, és csak kisebb mértékben a CO_2 válik ki.
- Az azonos forrásból származó gázok egyes komponensei között matematikailag kifejezhető – nem feltétlenül lineáris – kapcsolat létezik, melyet regionálisan, illetve kellő mennyiségű gázösszetétel ismeretében kisebb területegységek szintjén vizsgálni lehet.

3.4.2. A képződésüket tekintve eltérő gázok elkülönítésének egy módja

Az egyes, képződésüket tekintve homogén gázok különböző összetételi, és izotópösszetételi jelleggel bírnak. Valószínűnek tűnik, hogy ez a különbözőség a gázok keveredésénél nem mosódik teljesen el. Valószínű az is, hogy az ugyanabból a forrásból feltöltődő telepek gázösszetétele között az egyes gázkomponensek szintjén kapcsolat mutatkozik. Kérdéses azonban, hogy ezek a kapcsolatok felismerhetőek-e. Emellett az is kérdéses, hogy a másodlagos hatások mennyire változtatják meg a gázok eredeti jellegét és ez a változás felismerhető-e.

Feltételezve, hogy az azonos anyakőzetből egy adott érési szakaszban felszabaduló gázok egyes összetevői között kapcsolat áll fenn, kiválasztható olyan matematikai eszköz, mellyel ez a kapcsolat leírható. Első közelítésben – a könnyebb kezelhetőség miatt – lineáris jellegű összefüggést célszerű vizsgálni. Legyen a matematikai eszköz a korrelációanalízis, mely a mérnöki gyakorlatban általánosan elterjedt, könnyen

elvégezhető, és amelynek eredményeként kapott mátrix elemei (korrelációs együtthatók) – adott megbízhatósági szinten – könnyen értelmezhetőek. Ekkor a feltételezés szerint az egyes telepegyüttesek gázösszetételében a gázkomponensek között tapasztalható erős korreláció (r) a telepek gázainak egyazon forrásból való feltöltődését jelzi. A gázok anyakőzeteinek érettségi fokától függően az alábbiak szerint várhatóak a gázkomponensek közötti korrelációk:

- Bakteriogén metánképződés esetén az önállóan felhalmozódott telepben nagy mennyiségű, izotóposan könnyű CH_4 és nagyon kevés C_2H_6, esetleg N_2 és CO_2 várható, továbbá a telepben a CO_2-redukcióval képződött metán esetén szerves eredetű piritkén megjelenése is valószínű. Az egyes komponensek közötti korrelációs együttható (r) értéke – az egyéb képződött gázkomponensek nagyon kis mennyisége miatt – széles skálán mozog. Bakteriogén metán más telepekhez való keveredése esetén – a hozzáadódás mértékétől függően – a telepekben korábban fennállt kapcsolatok jelentősen torzulhatnak. Ugyanakkor két különböző gázból létrejött rendszer esetén – a gázok eredetétől függően – az eredeti összetételében tapasztalható korrelációk egy része fennmaradhat (pl. $r_{(C2H6-C3H8)}$, $r_{(N2-CO2)}$, stb), amennyiben a keveredésen kívül az egyes komponensek lebontódását okozó másodlagos hatások – bakteriális, vagy kémiai degradáció – az adott gázt nem érték.
- A diagenetikus gázok felhalmozódása nem valószínű, azonban kis mértékben hozzáadódhat a képződő telepekhez, mivel a migrációs úton kimosódva és diffúzió során is eljuthat a telepekbe. A telep összetételét azonban a gázképződés kis mértéke miatt jelentősen nem befolyásolja. A diagenetikus gázok hozzáadódása során a telep gázösszetételében az egyes komponensek között tapasztalt eredeti összefüggés – főként a CH_4 és N_2, továbbá a CH_4 és C_{2+} közötti korreláció – a hozzáadódott diagenetikus metán mennyiségétől függően, várhatóan kis mértékben gyengül. A metán eredeti szénizotóparánya azonban csak kis mértékben módosul.
- A korai katagenezis és katagenezis során felhalmozódó gáztelepek gázainak egymástól való elkülönítése, mivel a gázképződés és a gázkomponensek jellege folyamatosan változhat, nehezebb. A gázra nézve telítetlen zónában az anyakőzetből felszabadult metánhomológok között erős korreláció várható. Folytonos gázképződést és felhalmozódást feltételezve adott csapdaszerkezet feltöltődésekor a felhalmozódó gáz anyakőzete szerves anyagának érettségi szintjétől függően a homológok részaránya nő. A N_2-tartalom az anyakőzet szerves

anyagának érettségétől függően nő, de nem jelentős. A CO_2 a telítetlen zónában többségében oldatban marad. A CH_4 szénizotóparánya a szerves anyag érettségével nő. Az egyes – egymás feletti rezervoárokban csapdázódott – telepek közötti kapcsolat tükrözhet egyfajta elkülönülést. A legfelső telepben főként CH_4, kisebb mértékben C_{2+}, kevés N_2 van és CO_2 szinte egyáltalán nincs. A mélységgel a C_{2+} részaránya és a N_2 tartalom monoton nő, a relatív CH_4-tartalom csökken. Az adott telepsorozatban alulról felfelé haladva a $\delta^{13}C_{CH4}$ értéke valószínűleg csökken. Várhatóan a CH_4 és N_2, valamint a CH_4 és C_{2+} közötti korrelációs együtthatók negatív előjelűek lesznek – szenes anyakőzet esetén erős korrelációval lehet számolni –, azonban amennyiben nem játszódott le differenciáció a migráció során, a korreláció pozitív is lehet. A gáztelítettség szintje alatt a telepekben jelentősebb mennyiségben megjelenhet az anyakőzet minőségétől függően (főként szenes anyakőzet esetén) a CO_2 is. Ebben az esetben a CO_2 és CH_4 között a korreláció erős is lehet. A szerves anyagból felszabadult CO_2 szene izotóposan könnyebb a karbonátos eredetű CO_2-hoz képest. Ha az anyakőzet nagyobb érettségű szén, akkor a szerves eredetű CO_2 és CH_4, illetve a N_2 között is korreláció mutatkozik.

- A katagenezis végén és a metagenezis során képződött gázok C_{2+}-tartalma fokozatosan csökken, CH_4-ban gazdagabbá válnak. A CH_4 és C_{2+} között a korreláció negatívvá válik, míg a CH_4 és CO_2 közötti, illetve CH_4 és N_2 közötti korreláció pozitív marad, amennyiben közel egyazon érettségi szintből szabadultak fel a gázok. Metagenetikus gázok esetén gyakorlatilag csak CH_4, CO_2 és N_2 komponensekkel lehet számolni.
- A regionális metamorfózis során képződő, karbonátok hőbomlásából származó CO_2 nem fog semmilyen kapcsolatot mutatni a többi gázkomponenssel, izotóposan nehéz lesz, azonban kapcsolatot mutathat a H_2S-nel. Amennyiben a karbonátokból magmás test benyomulásának hatására szabadul fel a CO_2, és a magmás test ugyanakkor a szenes kőzeteket is felfűti, elképzelhető, hogy a CH_4 és CO_2 között kapcsolat mutatkozik, azonban itt a függés egy párhuzamos folyamat következménye. Az így képződött CO_2 szene izotóposan nehéz, a karbonátokra jellemző, vagy átmeneti jellegű, függően a szenes kőzetekből felszabaduló CO_2 mennyiségétől. A magmás felfűtöttség hatására felszabaduló CH_4 szene izotóposan nehéz lehet, hiszen megfelelő mennyiségű energia áll rendelkezésre a C_{12}-C_{13} és C_{13}-C_{13} kötések felszakítására is.

- A szilikátok bomlása során felszabaduló N_2 nem mutat kapcsolatot egyetlen más gázkomponenssel sem.
- A telepek bakteriális oxidációja során a CH_4 és C_{2+}, illetve CH_4 és N_2 közötti korreláció jelentős lecsökkenése és a metánhomológok egymás közötti korrelációjának változatlansága várható, amennyiben nem a C_3H_8 oxidálódik. A felszabaduló metán izotóposan könnyű lesz.
- A migráció során történő keveredést az egyes gázkomponensek leválasztásával lehet vizsgálni. Például feltételezve a CO_2 karbonátok hőbomlásából való felszabadulását, az összetételből kivonva a CO_2 mennyiségét és a visszamaradó gázokat az összetétel szempontjából 100 %-nak tekintve újra vizsgálhatóak a korrelációk az egyes gázkomponensek között. Ugyanilyen megfontolásokból a gázok telepekbeli keveredése az egyes gázkomponensek közötti korrelációs kapcsolatok megváltozását eredményezi.

A fenti gondolatmenet alapján a teljes területre (3.7. táblázat) és az egyes területekre külön-külön elkészíthetőek a molekuláris komponensek közötti korrelációs táblázatok (3.8. – 3.10. táblázatok). Olyan fúrásokban, melyekből több gázelemzés is rendelkezésre állt, az egyes telepek egymással való kapcsolata is vizsgálható. Azokban az esetekben, ahol az elemszám kisebb, mint 10 – a kapott r értékek bizonytalansága nagynak tekinthető – az értelmezés során körültekintően kell eljárni.

I. TNFK összes gázának korrelációja a teljes mintára												
	CH_4	C_2	C_3	C_{2+}	C_{4+}	$CH_{összes}$	N_2	CO_2	iC_4	nC_4	iC_5	n*
CH_4 (C_1)	1											137
C_2	0.687	1										137
C_3	0.706	0.849	1									137
C_{2+}	0.727	0.899		1								137
C_{4+}	0.551	0.498	0.791		1							137
$CH_{összes}$	**0.998**			0.772		1						137
N_2	0.248	0.294	0.188		-0.030	0.248	1					137
CO_2	**-0.934**	-0.720	-0.702		-0.489	**-0.936**	-0574	1				137
iC_4	0.579	0.486	0.801						1			128
nC_4	0.529	0.506	0.792						**0.970**	1		128
nC_5											**0.984**	128
H_2S	-0.172						-0.139	0.190				52
$\delta^{13}C_{CH4}$	-0.639						-0.070	0.596				15
$\delta^{13}C_{CO2}$	-0.588						0.131	0.431				15
II.TNFK összes gázának korrelációja a teljes mintára CO_2 nélkül**												
	C_1'	C_2'	C_3'	C_{2+}'	C_{4+}'	$CH_{összes}$'	N_2'	iC_4'	nC_4'	iC_5'		n
C_1'	1											137
C_2'	0.031	1										137
C_3'	0.243	0.728	1									137
C_{2+}'	0.193	0.870	**0.933**	1								137
C_{4+}'	0.308	0.419	0.788	0.803	1							137
$CH_{összes}$'	**0.981**	0.202	0.415	0.381	0.450	1						137
N_2'	**-0.981**	-0.202	-0.415	-0.381	-0.450		1					137
iC_4'			0.783					1				128
nC_4'			0.800					**0.950**	1			128
nC_5'										0.976		128
$\delta^{13}C_{CH4}$	-0.290						0.274					15
$\delta^{13}C_{CO2}$	-0.601						0.564					15
III. TNFK összes gázának korrelációja a teljes mintára N_2 nélkül**												
	C_1"	C_2"	C_3"	C_{2+}"	C_{4+}"	$CH_{összes}$"	CO_2"	iC_4"	nC_4"	iC_5"		n
C_1"	1											137
C_2"	0.714	1										137
C_3"	0.719	0.871	1									137
C_{2+}"	0.737	**0.920**	**0.970**	1								137
C_{4+}"	0.530	0.511	0.775		1							137
$CH_{összes}$"	**0.998**	0.750	0.760	0.780	0.569	1						137
CO_2"	**-0.998**	-0.750	-0.760	-0.780	-0.569		1					137
iC_4"			0.772					1				128
nC_4"			0.782					**0.960**	1			128
nC_5"										0.979		128
H_2S							0.183					52
$\delta^{13}C_{CH4}$	-0.606						0.597					15
$\delta^{13}C_{CO2}$	-0.467						0.452					15

* elemszám

** az így kapott összetételt 100 %-nak véve

3.7. táblázat

A TNFK terület megbízható gázelemzései alapján készült I-III. típusú korreláció-analízisek eredményei

I. Nagykörű összes gázának korrelációja a teljes mintára												
	CH_4	C_2	C_3	C_{2+}	C_{4+}	$CH_{összes}$	N_2	CO_2	iC_4	nC_4	iC_5	n*
CH_4 (C_1)	1											36
C_2	0.791	1										36
C_3	0.730	**0.972**	1									36
C_{2+}	0.760	**0.988**	**0.984**	1								36
C_{4+}	0.724	**0.923**	**0.941**	**0.965**	1							36
$CH_{összes}$	**0.999**	0.811	0.751	0.782	0.745	1						36
N_2	0.710	0.781	0.829	0.800	0.784	0.723	1					36
CO_2	**-0.952**	-0.858	-0.839	-0.846	-0.816	**-0.958**	-0.891	1				36
iC_4			**0.937**						1			30
nC_4			0.880						0.779	1		30
nC_5											0.797	30
H_2S	-0.108						-0.122	0.123				23
II. Nagykörű összes gázának korrelációja a teljes mintára CO_2 nélkül**												
	C_1'	C_2'	C_3'	C_{2+}'	C_{4+}'	$CH_{összes}$'	N_2'	iC_4'	nC_4'	iC_5'		n
C_1'	1											36
C_2'	-0.363	1										36
C_3'	-0.090	0.530	1									36
C_{2+}'	-0.299	**0.938**	0.781	1								36
C_{4+}'	-0.081	0.526	**0.925**	0.779	1							36
$CH_{összes}$'	**0.986**	-0.213	0.042	-0.136	0.051	1						36
N_2'	**-0.986**	0.213	-0.042	0.136	-0.051		1					36
iC_4'			**0.943**					1				30
nC_4'			**0.917**					**0.912**	1			30
nC_5'										**0.967**		30
III. Nagykörű összes gázának korrelációja a teljes mintára N_2 nélkül**												
	C_1"	C_2"	C_3"	C_{2+}"	C_{4+}"	$CH_{összes}$"	CO_2"	iC_4"	nC_4"	iC_5"		n
C_1"	1											36
C_2"	0.848	1										36
C_3"	0.811	**0.986**	1									36
C_{2+}"	0.825	**0.992**	**0.988**	1								36
C_{4+}"	0.795	**0.944**	**0.949**	**0.974**	1							36
$CH_{összes}$"	**0.999**	0.864	0.828	0.843	0.813	1						36
CO_2"	**-0.999**	-0.864	-0.828	-0.843	-0.813		1					36
iC_4"			**0.944**					1				30
nC_4"			0.890					0.790	1			30
nC_5"										0.812		30
IV. Nagykörű összes gázának korrelációja a teljes mintára N_2 és CO_2 nélkül**												
	C_1'''	C_2'''	C_3'''	C_{2+}'''	C_{4+}'''	iC_4'''	nC_4'''	iC_5'''				n
C_1'''	1											36
C_2'''	**-0.945**	1										36
C_3'''	-0.743	0.492	1									36
C_{2+}'''		**0.945**	0.743	1								36
C_{4+}'''	-0.757	0.508	**0.951**	0.757	1							36
iC_4'''			**0.964**			1						30
nC_4'''			**0.947**			**0.940**	1					30
nC_5'''								**0.970**				30

* elemszám

** az így kapott összetételt 100 %-nak véve

3.8. táblázat

A nagykörűi terület megbízható gázelemzései alapján készült I-IV. típusú korreláció-analízisek eredményei

I. Fegyvernek összes gázának korrelációja a teljes mintára												
	CH_4	C_2	C_3	C_{2+}	C_{4+}	$CH_{összes}$	N_2	CO_2	iC_4	nC_4	iC_5	n*
CH_4 (C_1)	1											43
C_2	0.696	1										43
C_3	0.685	**0.972**	1									43
C_{2+}	0.710			1								43
C_{4+}	0.689	0.864	**0.935**		1							43
$CH_{összes}$	**0.998**	0.737	0.728	0.752	0.726	1						43
N_2	0.635	0.607	0.536	0.590	0.539	0.646	1					43
CO_2	**-0.954**	-0.756	-0.723	-0.760	-0.722	**-0.959**	-0.835	1				43
iC_4			**0.928**						1			40
nC_4			**0.911**						0.868	1		40
nC_5											**0.943**	40
H_2S	-0.464						-0.572	0.561				17
II.Fegyvernek összes gázának korrelációja a teljes mintára CO_2 nélkül**												
	C_1'	C_2'	C_3'	C_{2+}'	C_{4+}'	$CH_{összes}$'	N_2'	iC_4'	nC_4'	iC_5'		n
C_1'	1											43
C_2'	-0.272	1										43
C_3'	-0.224	**0.944**	1									43
C_{2+}'	-0.297	**0.969**	**0.981**	1								43
C_{4+}'	-0.350	0.672	0.792	0.826	1							43
$CH_{összes}$'	**0.964**	-0.014	0.039	-0.032	-0.136	1						43
N_2'	**-0.964**	0.014	-0.039	0.032	0.136		1					43
iC_4'			0.812					1				40
nC_4'			0.792					0.879	1			40
nC_5'										0.881		40
III. Fegyvernek összes gázának korrelációja a teljes mintára N_2 nélkül**												
	C_1"	C_2"	C_3"	C_{2+}"	C_{4+}"	$CH_{összes}$"	CO_2"	iC_4"	nC_4"	iC_5"		n
C_1"	1											43
C_2"	0.742	1										43
C_3"	0.721	**0.974**	1									43
C_{2+}"	0.751	**0.988**	**0.994**	1								43
C_{4+}"	0.726	0.877	**0.942**	**0.939**	1							43
$CH_{összes}$"	**0.998**	0.777	0.758	0.787	0.759	1						43
CO_2"	**-0.998**	-0.777	-0.758	-0.787	-0.759		1					43
iC_4"			**0.936**					1				40
nC_4"			**0.924**					0.879	1			40
nC_5"										**0.950**		40
IV. Fegyvernek összes gázának korrelációja a teljes mintára N_2 és CO_2 nélkül**												
	C_1'''	C_2'''	C_3'''	C_{2+}'''	C_{4+}'''	iC_4'''	nC_4'''	iC_5'''				n
C_1'''	1											43
C_2'''	**-0.970**	1										43
C_3'''	**-0.978**	**0.946**	1									43
C_{2+}'''		**0.970**	**0.978**	1								43
C_{4+}'''	-0.840	0.692	0.789	0.840	1							43
iC_4'''			0.806			1						40
nC_4'''			0.794			**0.916**	1					40
nC_5'''								0.887				40

* elemszám

** az így kapott összetételt 100 %-nak véve

3.9. táblázat

A fegyverneki terület megbízható gázelemzései alapján készült I-IV. típusú korreláció-analízisek eredményei

I. Kisújszállás összes gázának korrelációja a teljes mintára												
	CH_4	C_2	C_3	C_{2+}	C_{4+}	$CH_{összes}$	N_2	CO_2	iC_4	nC_4	iC_5	n*
CH_4 (C_1)	1											54
C_2	0.265	1										54
C_3	0.437	0.660	1									54
C_{2+}	0.436	0.755	**0.936**	1								54
C_{4+}	0.385	0.175	0.711	0.770	1							54
$CH_{összes}$	**0.992**	0.355	0.540	0.548	0.469	1						54
N_2	-0.260	0.130	-0.122	-0.113	-0.294	-0.258	1					54
CO_2	-0.795	-0.422	-0.445	-0.459	-0.271	-0.805	-0.366	1				54
iC_4			0.730						1			54
nC_4			0.719						**0.973**	1		54
nC_5											**0.987**	54
H_2S	-0.144						-0.197	0.232				12
II.Kisújszállás összes gázának korrelációja a teljes mintára CO_2 nélkül**												
	C_1'	C_2'	C_3'	C_{2+}'	C_{4+}'	$CH_{összes}$'	N_2'	iC_4'	nC_4'	iC_5'		n
C_1'	1											54
C_2'	-0.207	1										54
C_3'	0.047	0.648	1									54
C_{2+}'	0.017	0.755	**0.936**	1								54
C_{4+}'	0.214	0.202	0.735	0.786	1							54
$CH_{összes}$'	**0.971**	-0.021	0.268	0.254	0.393	1						54
N_2'	**-0.971**	0.021	-0.268	-0.254	-0.393		1					54
iC_4'			0.745					1				54
nC_4'			0.747					**0.966**	1			54
nC_5'										**0.984**		54
III. Kisújszállás összes gázának korrelációja a teljes mintára N_2 nélkül**												
	C_1"	C_2"	C_3"	C_{2+}"	C_{4+}"	$CH_{összes}$"	CO_2"	iC_4"	nC_4"	iC_5"		n
C_1"	1											54
C_2"	0.327	1										54
C_3"	0.391	0.692	1									54
C_{2+}"	0.392	0.796	**0.934**	1								54
C_{4+}"	0.244	0.140	0.654	0.701	1							54
$CH_{összes}$"	**0.990**	0.425	0.506	0.516	0.333	1						54
CO_2"	**-0.990**	-0.425	-0.506	-0.516	-0.333		1					54
iC_4"			0.651					1				54
nC_4"			0.672					**0.966**	1			54
nC_5"										**0.982**		54
IV. Kisújszállás összes gázának korrelációja a teljes mintára N_2 és CO_2 nélkül**												
	C_1"'	C_2"'	C_3"'	C_{2+}"'	C_{4+}"'	iC_4"'	nC_4"'	iC_5"'				n
C_1"'	1											54
C_2"'	-0.795	1										54
C_3"'	**-0.927**	0.664	1									54
C_{2+}"'		0.795	**0.927**	1								54
C_{4+}"'	-0.700	0.136	0.669	0.700	1							54
iC_4"'			0.654			1						54
nC_4"'			0.692			**0.953**	1					54
nC_5"'								**0.978**				54

* elemszám

** az így kapott összetételt 100 %-nak véve

3.10. táblázat

A kisújszállási terület megbízható gázelemzései alapján készült I-IV. típusú korreláció-analízisek eredményei

3.4.3. Trendszerű összefüggések a TNFK-zóna területén

A területek vizsgálatával nyert korrelációs mátrix, valamint a rendelkezésre álló adatok alapján (D – 22. ábra) az alábbi következtetéseket lehet levonni:

A nagykörűi területen megbízható mérésekből 36 (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, CO_2, N_2), 30 (iC_4-nC_4 és iC_5-nC_5), illetve 23 (H_2S-CO_2) értékpár adatsorai szolgáltak a korrelációanalízis alapjául. A fegyverneki területen az adatsorok száma az előzőek szerint 43, 40 és 17, míg a kisújszállási területen 54, 54, 12 volt. A törökszentmiklósi területen nem állt megfelelő mennyiségű adat rendelkezésre a korrelációanalízishez.

A korrelációanalízis először az eredeti mintán (I.), majd az eredeti mintából a CO_2 mennyiségét levonva, és az így kapott adatsort a teljes térfogatnak tekintve (II.), az eredeti mintából az N_2 mennyiségét levonva, és az így kapott adatsort a teljes térfogatnak tekintve (III.), valamint az eredeti mintából mindkét inert komponens mennyiségét levonva, és az így kapott adatsort a teljes térfogatnak tekintve (IV.) volt elvégezve. A Nagykörű – Fegyvernek – Kisújszállás területekre elvégzett korrelációanalízisek (D – VIII-XI. táblázatok) eredményei alapján az alábbi kapcsolatokat lehetett megfigyelni:

- I. korrelációanalízis
  - Az $r_{C1\text{-}C2}$, $r_{C1\text{-}C3}$ minden esetben pozitív, de Kisújszállás irányába jelentősen csökken értéke.
  - Az $r_{C2\text{-}C3}$ Kisújszállás területen kevésbé jó, mint a másik két területen, ahol értékük pozitív, jól egyezik.
  - Az $r_{C3\text{-}C4+}$ Kisújszállás felé csökken.
  - Az $r_{C1\text{-}CO2}$ negatív, de a fegyverneki területen a legnagyobb, Nagykörű területén jó, és a kisújszállási területen rossz.
  - Az $r_{C3\text{-}iC4}$ és $r_{C3\text{-}nC4}$ együtthatók a fegyverneki területen a legjobbak és értékük közel hasonló, a nagykörűi területen az előbbi jó, a másik kevésbé, a kisújszállási területen nem jól korreláltak, de hasonló értékeket mutatnak.
  - Az $r_{iC4\text{-}nC4}$ együtthatók értéke Kisújszállás felé nő, Nagykörű területén nem jó, Kisújszállás területén nagyon jó a korreláció és mértéke mindhárom területen pozitív. Az $r_{iC5\text{-}nC5}$ korrelációk is hasonló trendet mutatnak.
  - Az $r_{C1\text{-}N2}$ Kisújszállás irányába csökkenő pozitív és átvált negatívba, gyakorlatilag Kisújszállás területén nem mutat kapcsolatot.

- Az $r_{H2S-CO2}$ korreláció értéke ugyan nem nagy, de a fegyverneki területen a legnagyobb. A kisújszállási és nagykörűi területeken nem mutat kapcsolatot a két változó között, és Fegyvernek területén is óvatosan kezelendő.
- Az r_{N2-CO2} értéke mindenhol negatív, nem túl jó és Kisújszállás irányába csökken.

- II. korrelációanalízis
  - Az r_{C1-C2}, r_{C1-C3} együtthatók mindenhol rosszak, a változók között nem mutatkozik korreláció.
  - Az r_{C2-C3} értéke csak a fegyverneki területen jó.
  - Az r_{C3-C4+} értéke Kisújszállás irányába csökken.
  - Az r_{C3-iC4} és r_{C3-nC4} együtthatók értéke Kisújszállás irányába csökken, a nagykörűi területen nagyon jó és pozitív.
  - Az $r_{iC4-nC4}$ és $r_{iC5-nC5}$ értékek Fegyvernek területén a legrosszabbak és Kisújszállás területén a legjobbak.
  - Az r_{N2-C1} mindenhol nagyon jó és negatív.
- III. korrelációanalízis
  - Az r_{C1-C2} és r_{C1-C3} értékek Kisújszállás irányába csökkennek.
  - Az r_{C2-C3} értéke Kisújszállás irányába csökken, pozitív és a nagykörűi, valamint fegyverneki területeken nagyon jó.
  - Az r_{C3-C4+} értéke pozitív, a nagykörűi és fegyverneki területeken nagyon jó, Kisújszállás irányába csökken.
  - Az r_{C3-iC4} értéke pozitív, a nagykörűi és fegyverneki területeken nagyon jó, Kisújszállás irányába csökken, az r_{C3-nC4} értéke pozitív, Fegyvernek területén a legjobb, Kisújszállás területén a legrosszabb.
  - Az $r_{iC4-nC4}$ és $r_{iC5-nC5}$ értékek pozitívak, a kisújszállási területen a legjobbak – utóbbi Fegyvernek területén is nagyon jó –, Nagykörű irányába értékük csökken.
  - Az r_{CO2-C1} értékek mindenhol nagyon jók és negatívak, de Kisújszállás irányába csökkennek.
- IV. korrelációanalízis
  - Az r_{C1-C2} értéke negatív, legjobb a fegyverneki területen, de még a nagykörűi területen is nagyon jó, Kisújszállás területén viszont az értéke nem túl jó.
  - Az r_{C1-C3} értéke negatív, legjobb a fegyverneki területen, de még Kisújszállás területén is jó, a nagykörűi területen ellenben nem túl jó.
  - Az r_{C2-C3} értéke pozitív, legjobb Fegyvernek területén, a másik két területen nem jó.

- Az r_{C3-C4+} értéke pozitív, de nem jó, legnagyobb a fegyverneki területen.
- Az r_{C3-iC4} és r_{C3-nC4} együtthatók értékei a nagykörűi területen nagyon jók és pozitívak, Kisújszállás felé csökkenő trendet mutatnak.
- Az $r_{iC4-nC4}$ értéke mindenhol nagyon jó az $r_{iC5-nC5}$ értéke Fegyvernek területén a legkevésbé jó, a másik két területen nagyon jó.

- Egyéb információk
  - A homológok mennyisége Kisújszállás felé nő.
  - A folyékony szénhidrogének mennyisége Nagykörű felé csökken, Kisújszálláson gyakori a folyékony szénhidrogénekkel asszociálódott gáz jelenléte (58 gázmintából 38 folyékony szénhidrogénekkel együtt fordul elő), a másik két területen kevésbé gyakori a társulás (Fegyvernek: 44 gázmintából 17, Nagykörű: 36 gázmintából 14). Kisújszállás területén főként paraffin típusú, Fegyvernek területén főként intermedier típusú, míg a nagykörűi területen vegyes (paraffinos, intermedier és nafténes típusú) folyékony szénhidrogéneket tártak fel.
  - A nagykörűi területen a $\delta^{13}C_{CH4}$ értéke -31.2 - -43.8 ‰ (13 elemzés), a $\delta^{13}C_{CO2}$ értéke -2.6 - -18.3 ‰ között (16 elemzés), a fegyverneki területen ugyanezen értékek -33.3 - -38.7 ‰ (6 elemzés) és -5.8 - -17.6 ‰ (10 elemzés), Kisújszállás területén -27.7 - -42.1 ‰ (12 elemzés) és -6.8 - -18.6 ‰ (11 elemzés) között változott.
  - A nagykörűi területen a CH_4 mennyisége 1.92-77.198 V %, a C_{2+} mennyisége 0.04-4.23 V %, az N_2 mennyisége 2.668-44.44 V %, a CO_2 mennyisége 1.84-94.583 V % között változott. A fegyverneki területen a gázösszetételek rendre 6.41-75.03 V %, 0-5.26 V %, 6.38-29.47 V % és 0.6-86 V %, míg Kisújszállás területén 28.362-94.3 V %, 0.87-10.57 V %, 2.81-41.09 V % és 0-67. 685 V % közötti értékek voltak.

A korrelációanalízisnél figyelembe kell venni, hogy a fő alkotók minden esetben a CH_4, N_2 és CO_2. A C_{2+} csak 0-10.57 V %-nyi mennyiségben van jelen. Mivel három fő komponens gyakorlatilag csaknem 100 %-ot ad, ezért egyikük eltávolítása automatikusan a másik kettő nagyon jó negatív korrelációját okozza, azaz az értelmezés során megtévesztő lehet. Gyakorlatilag leginkább ez okozza a II., III. és IV. korrelációanalízisek esetén az CH_4-N_2, CH_4-CO_2 és CH_4-C_{2+} közötti jó negatív „r” értékeket!

3.4.3.1. Nagykörű

A fenti ismeretek alapján megállapítható, hogy a gázok alapvetően a három fő komponensből épülnek fel. Az egyes komponensek mennyisége és a köztük lévő korrelációk mértéke, valamint a $\delta^{13}C_{CH4}$- és $\delta^{13}C_{CO2}$-értékek ezen gázalkotók részben közös – késő katagenetikus, metagenetikus – eredetre utalnak („A" gáz). A szénhidrogéngázok többsége CH_4, csak a gázok 0.04-4.02 %-a C_{2+} komponens. Azonban a C_2-C_3- és C_3-C_{4+}-, C_3-iC_4-, C_3-nC_4-tartalmak közötti erős korreláció, valamint az iC_4 / nC_4 arány 0.273-1.706 közötti változása arra utal, hogy kell lennie egy második gáznak is, mely CH_4, N_2 és CO_2 főkomponensekből, valamint metánhomológokból áll („B" gáz). Ez a gáz – a C_{2+} mennyiségéből kiindulva – csak alárendelt szerepet játszhat a telepek kialakulásában. Eredetét tekintve lehet diagenetikus háttérgáz, illetve nagyobb valószínűséggel kora katagenetikus gáz.

Erős negatív korreláció tapasztalható a CO_2 és a CH_4 között, és viszonylag erős negatív kapcsolat mutatkozik a CO_2 és a C_{2+}, valamint a CO_2 és N_2 komponensek között. Ez utalhat közös eredetre (a CO_2 oldékonyabb, azaz a mélység csökkenésével a gáz CO_2 tartalma kevésbé válik ki), vagy – ami a CO_2 mennyisége miatt valószínűbbnek tűnik – utalhat az eredeti telepösszetétel megváltozására, pl. arra, hogy a kis CO_2-tartalmú gáz kiszorítja a CO_2-t a telepből.

A CH_4 oxidációja nem elképzelhetetlen, és ez – amennyiben a telepek feltöltődése nem folyamatos – szintén okozhatja az adott telepekben a CO_2 és CH_4 közötti negatív korrelációt, valamint a lebontódás mértékétől függően a CO_2 változó mennyiségét a telepekben. Azonban ellentmond ennek, hogy a CO_2 mennyisége és $\delta^{13}C_{CO2}$ értéke, valamint a $\delta^{13}C_{CH4}$ és $\delta^{13}C_{CO2}$ értékek között nincs korreláció, valamint a nagy CO_2-tartalmú telepekben – ahol $\delta^{13}C_{CO2}$ adatok is rendelkezésre állnak – a $\delta^{13}C_{CO2}$ értéke - 6 ‰ körüli, mely a CO_2 nagy részének karbonátok termális degradációjából való eredetére utal („C" gáz).

A gáztelepek és a folyékony szénhidrogének bakteriális degradációja nagy valószínűséggel bekövetkezhetett a felszíni vizekkel való kapcsolat miatt, mivel a telepek nagy része az ún. hidrosztatikus zónába esik. Ez lehet a magyarázata a nafténes, intermedier és paraffinos jellegű folyékony szénhidrogének együttes jelenlétének. A gázok bakteriális lebontódása esetén nem lehet szó a C_3H_8 lebontódásáról, mivel ebben az

esetben a korrelációanalízis során a C_3 komponens más komponensekkel rosszul korrelálna.

A CO_2-t eltávolítva a rendszerből és a visszamaradó gázok térfogatát 100 %-nak véve az tapasztalható, hogy a C_1 és C_{2+} komponensek között gyakorlatilag nincs korreláció. Az, hogy a C_2 és C_3 között gyenge, de a C_3 és C_{4+} között erős a korreláció két jelentéssel bírhat: a C_2 komponens másodlagos hatásra megváltozott, vagy az „A" gáz kis mértékben tartalmaz C_2 komponenst is.

A N_2-t kivéve a rendszerből és az így kapott összetételeket 100 %-ra normálva erős korreláció tapasztalható a homológok között. Az, hogy az $r_{C2\text{-}C3}$ értéke 1-hez közeli, arra utal, hogy nincs jelen másik gázból származó C_2. Ugyanakkor az iC_4-nC_4 közötti korreláció nem túl jó, amely szintén a gázt ért másodlagos hatásra utalhat.

A CO_2-t és a N_2-t is eltávolítva és a maradék összetételt 100 % térfogatra normálva a C_2 és C_3 komponensek közötti korreláció ismét gyenge. Összevetve a I-IV. korrelációanalízisek során tapasztaltakat valószínűnek tűnik, hogy a telepekben a C_2 komponens és a CO_2 jelenléte között összefüggés lehet.

Csak a CH_4-N_2-CO_2 összetevők közötti kapcsolatot vizsgálva megállapítható, hogy a CH_4-N_2 között gyenge, az N_2 és CO_2 között erősebb, míg a CH_4 és CO_2 között erős a korreláció mértéke, amely arra utal, hogy az „A" gáz összetételében a CH_4 kisebb mennyiségben lehet jelen, és a CH_4 jelentős mennyisége a „B" gázhoz kapcsolható.

A gázok eredetének meghatározásához további információt jelenthet, hogy a C_1 / C_{2+} arány 2.75-276.8 között, a C_3 / C_2 arány 0.15-0.75 között, a N_2 / CH_4 arány 0.222 – 1.833 között, a CO_2 / CH_4 arány 0.026 – 49.063 között, valamint a CH_4 / $CH_{összes}$ arány 0.733-0.996 között változik (CD melléklet – Szénhidrogén összetétel.xls / Nagykörű).

A területen mélyült fúrásokból vett megbízható minták alapján lehetőség van további elemzésre, azonban ennek során figyelembe kell venni, hogy egy fúrásból a korrelációanalízishez csak kevés adat áll rendelkezésre, és az elemzés téves következtetésekre vezethet.

A Nkö-20 sz. fúrás gázai 1832-1532 m mélységközben, pannon korú homokkő tárolókban halmozódtak fel, nem asszociálódtak folyékony szénhidrogénekkel. Az ezeken végzett 7 gázelemzésben a C_{3+} homológok mennyisége nagyon kevés. A C_1-C_2, C_1-C_3, C_2-C_3, C_3-C_{4+}, C_3-iC_4, C_3-nC_4, iC_4-nC_4, CH_4-N_2, C_{2+}-N_2 között erős pozitív korreláció tapasztalható ($r \geq 0.959$), mely arra is utalhat, hogy a gáz eredetét tekintve szinte homogén. Figyelembe véve azonban a N_2 / CH_4 arány változását a mélység függvényében, valamint a CO_2-tartalom levonásával és a gázösszetétel 100 %-ra történő normálásával kapott új

gázösszetételeket, úgy tűnik, hogy a felső telepek (1826-1830 m között és a felett) összetétele más típusú gázból áll, mint az alsó telepeké. Ez a felső telepekben felhalmozódott gáz valószínűleg kevert – diagenetikus (?), kora katagenetikus (?) esetleg szénhidrogének bakteriális bomlásából származó (?), és késő katagenetikus, metagenetikus eredetű –, míg az alsó telepek tisztán késő katagenetikus, metagenetikus eredetűek lehetnek. Annak, hogy ebben az esetben a homológok mennyisége a felső telepek felé fokozatosan nő, egy lehetséges magyarázata, hogy a nem-metagenetikus gáz termelődése az idő folyamán megszűnt, vagy mérséklődött.

A CO_2-dal minden komponens negatívan korrelál, mely jelentheti azt, hogy a gáz a CO_2-t a telepekből kiszorította, vagy együttes migráció esetén később vált ki. Azonban a CO_2 mennyisége egy mélységig nő, majd a felett jelentős mértékben csökken. Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy egy feljebb képződött és felfelé migráló, főként metánból, alárendelten homológokból álló gáz fokozatosan kiszorította a CO_2-t a feljebb lévő telepekből.

A CO_2 mennyisége a mélységgel nő, értéke legnagyobb az 5/5 sz. rétegvizsgálatban (93.94 %). A H_2S és CO_2 között tapasztalható jó korreláció a CO_2 nagy részének karbonátok hőbomlásából való eredetét valószínűsíti.

3.4.3.2. Fegyvernek

A fegyverneki gázok esetében a nagykörűi területhez hasonló a korrelációanalízis eredménye. A C_1-C_2 közötti korreláció gyenge, a C_2-C_3 közötti erős és mindkét esetben pozitív. A C_3-C_4, valamint az iC_4-nC_4 komponensek közötti korreláció erősebb, mint a Nagykörű területen tapasztaltak, ami arra utal, hogy a gázösszetevők azonos eredetűek, és nem, vagy csak kisebb mértékben voltak másodlagos hatásnak kitéve. A fegyverneki gázok esetén a gázok 0.0-5.26 % C_{2+} komponenst tartalmaznak. Ez az oka a $CH_{összes}$-CH_4 közötti erős pozitív korrelációnak. A CH_4 és CO_2 között – hasonlóan a Nagykörű területhez – erős negatív korreláció tapasztalható, azonban gyengébb kapcsolat mutatkozik a CO_2 és a homológok között, mint a nagykörűi területen.

A II., III. és IV. korrelációanalíziseket elvégezve ugyanaz tapasztalható, mint a nagykörűi területen. A különbség csak a korrelációk mértékében mutatkozik. Ez alapján feltételezhető, hogy a fegyverneki és a nagykörűi területek gázai hasonló genetikájúak, azonban a fegyverneki területen a gázok felépítésében a „B" gáznak nagyobb szerepe lehet – az iC_4 / nC_4-arány alsó határa 0.5, míg felső határa 1.7, mely megegyezik a nagykörűi

területen mért értékkel –, és nem feltételezhető, hogy szénhidrogéntelepek bakteriális bomlásának eredménye lenne. Csak a CH_4-N_2-CO_2 összetevők közötti kapcsolatot vizsgálva megállapítható, hogy a CH_4-N_2 között és az N_2-CO_2 között gyengébb, míg a CH_4-CO_2 között hasonlóan erős a korreláció mértéke, mint a nagykörűi területen. A gázok $\delta^{13}C_{CH4}$ értéke (6 mérés) -33.3 - -38.7 ‰ között változik, mely termikusan érett gázok jelenlétére utal. A $\delta^{13}C_{CO2}$ -6.4 - -11.8 ‰ között változik, mely a CO_2 részben szerves, részben karbonátok hőbomlásából való eredetét mutatja. A CO_2 és H_2S között nincs erős kapcsolat, azonban a nagykörűi és kisújszállási területekkel ellentétben gyenge korrelációnak elfogadható.

A gázok eredetének meghatározásához további információk, hogy a C_1 / C_{2+}-arány 8.08-210 között, a C_3 / C_2-arány 0.094-0.472 között, a N_2 / CH_4-arány 0.274 – 1.066 között, a CO_2 / CH_4 arány 0.008-13.417 között, valamint a C_1 / $CH_{összes}$-arány 0.89-1 között változik (CD melléklet – Szénhidrogén összetétel.xls / Fegyvernek).

A területen mélyült fúrásokat külön-külön elemezve az alábbi megfigyelések adódtak:

A Fv-1 sz. fúrás (6 gázösszetétel 6 telepből) 1574-1787 m között, pannon korú homokkőtárolókból vett mintái a CH_4 és N_2, valamint a CO_2 mélység szerinti elkülönülését mutatják. A CH_4 és N_2 mennyisége a mélységgel fokozatosan csökken, a CO_2 mennyisége nő. Az iC_4 / nC_4 0.67-0.89, a C_1 / $CH_{összes}$-arány 0.89-0.96 közötti. Az N_2 és CH_4 közötti erős pozitív korreláció a két komponens közös eredetére, vagy együttes migrációjára, a C_1 és C_2 komponensek közötti gyengébb korreláció a C_1 kétféle eredetére, a C_2 és C_3 közötti erős korreláció ez utóbbi két komponens együttes eredetére utal. A CH_4 és CO_2 közötti erős negatív korreláció a különböző genetikájú gázok közös migrációja közbeni differenciációjára, közös eredetre, vagy kiszorításra utal. Az iC_4-nC_4, valamint a C_2-C_3 közötti korreláció arra utal, hogy nem alakult át a gáz másodlagos hatásra. A C_{2+} komponensek aránya 0.76-1.68 V %. További információ, hogy a legmagasabban fekvő telepben paraffin jellegű olaj is van. (1574m).

A Fv-2 sz. fúrásban 1580-1769 m között feltárt gázok (10 gázösszetétel 6 telepből) azt mutatják, hogy a gáz eredetét tekintve szinte teljesen homogén. A CO_2-dal az egyes komponensek negatívan korrelálnak. A gáz CH frakciója szinte kizárólag CH_4-ből áll (C_1 / $CH_{összes}$ 0.964-0.970). Az iC_4 / nC_4 értéke 0.5-0.8 közötti. A gáz – hasonlóan a Fv-1 sz. fúrásban tapasztaltakhoz – migráció közbeni elkülönülést mutat. A C_{2+} komponensek aránya 0.51-1.05 V %. A gázok a legalsó megbízható minta kivételével intermedier olajjal asszociálódva fordulnak elő. A rendszerből a N_2-t elvéve és a visszamaradt térfogatot 100

%-ra normálva erős pozitív korreláció mutatkozik a C_1-C_2, C_1-C_3, C_2-C_3, C_3-iC_4, C_3-nC_4 között és erős negatív korreláció a C_1-CO_2, C_2-CO_2, C_3-CO_2 között. Azonban a CO_2, valamint a CO_2 és N_2 nélküli összetétel esetén nem mutat jó korrelációt egyik alkotó sem a másikkal. Ez arra utalhat, hogy a „B" típusú gáz nagyobb mértékben van jelen.

A Fv-3 sz. fúrásban 1518-1684 m között feltárt gázok (7 gázösszetétel, 7 telepből?) esetén a CH_4 és N_2 között nem mutatkozik jó korreláció, amely a fiatalabb gázkomponens („B") nagyobb mennyiségére utal a gázban. A C_2-C_3 és C_3-iC_4 között erős pozitív korreláció tapasztalható és a C_1-C_2 közötti korreláció is erősebb az eddig tapasztaltaknál. A CH-k nagy része CH_4, azonban az eddigiekhez képest a C_{2+} komponensek aránya megnőtt, 1.79-5.26 V %. A $C_1 / CH_{összes}$ értéke 0.894-0.947. A CH_4-CO_2 között erős negatív korreláció tapasztalható, de kevésbé erős, mint az előző 2 fúrásban. A C_3-nC_4 és iC_4-nC_4 komponensek közötti korreláció nem túl jó, mely alapján az nC_4 másodlagos átalakulása, vagy „rosszabb" migrációja valószínűsíthető. A fúrásban nem tártak fel folyékony szénhidrogént.

Fv-K-3 sz. fúrásban 1305-1690 m között feltárt gázok (9 gázösszetétel 9 telepből) esetén a CH_4-N_2, C_1-C_2 között nem, azonban a C_2-C_3 között jó a korreláció. A CH-k nagy része CH_4, a C_{2+} komponensek aránya megegyezik a Fv-3 sz. fúrásban mérttel, 1.79-5.26 V %. A C_3-iC_4 komponensek közötti korreláció jobb, mint a C_3-nC_4 komponensek közötti. Az iC_4-nC_4 komponensek közötti korreláció nem tekinthető jónak, amely arra utal, hogy az nC_4 komponenst másodlagos változás érte, vagy „rosszabbul" migrált. A CH_4-CO_2 között erős negatív korreláció van. Az iC_4 / nC_4 arány a fegyverneki területen itt a legnagyobb, 0.55-1.7. A $C_1 / CH_{összes}$ arány 0.894-0.951 közötti. Az alsó telepek paraffin-, felette intermedier-jellegű kondenzátumot tartalmaznak.

3.4.3.3. Kisújszállás

A gázhomológok közötti korreláció minden esetben gyenge, amely jelenséget két módon lehet magyarázni: amennyiben a terület gáztelepeinek felépítésében – hasonlóan a nagykörűi és fegyverneki területekhez – a már megismert három különböző gáztípus játszik szerepet, akkor ezen a területen a legnagyobb a keveredés mértéke, vagy eredetüket tekintve más gázok is szerepet játszanak a telepek felépítésében. A három telepegyüttes közötti trendszerű kapcsolatok inkább az első feltételezést erősítik. Az iC_4 és nC_4, valamint az iC_5 és nC_5 közötti erős pozitív korreláció, valamint a viszonylag magas homológtartalom (0.87-10.57 V %) arra utal, hogy a terület gáztelepeinek felépítésében

szerepet játszik egy valószínűleg másodlagos átalakulást nem szenvedett nedves gáz („B" gáz (?)). A CH_4 és N_2 nem korrelál, míg a CH_4 és CO_2 között gyenge negatív korreláció figyelhető meg. A CO_2 és H_2S között nincs korreláció, bár az elemzéshez mindössze 12 adatpár áll rendelkezésre. Az iC_4 / nC_4 arány 0.63-2 között változik. A terület gázait sok esetben folyékony szénhidrogének mellett tárták fel, melyeket a legtöbb esetben paraffin, ritkán intermedier típusúnak találtak. A szénhidrogének részbeni bakteriális lebontódása nem zárható ki, bár annak mértéke a nagykörűi területhez képest kisebb lehet. A diagenetikus gázok, illetve bakteriális képződésű gázok jelenléte sem zárható ki, mivel a CO_2 mennyisége a területen jóval kisebb, bár telepenként változó és vannak olyan telepek, ahol szinte nincs is jelen. A $C_1 / CH_{összes}$ arány is itt a legkisebb (0.841-0.986 közötti) a három telepegyüttes közül. A C_1 / C_{2+} értéke 5.306-72.539, a C_3 / C_2 0.083-0.833, az N_2 / CH_4 0.031-0.817, a CO_2 / CH_4 0.001-2.386 között változik (CD melléklet – Szénhidrogén összetétel.xls / Kisújszállás). A gázok $\delta^{13}C_{CH4}$ aránya –27.7 - -42.1 ‰ közötti, mely termikusan érett gázokra utal. Gázok keveredését feltételezve azonban ezek az értékek megtévesztőek lehetnek. A $\delta^{13}C_{CO2}$ aránya -6.8 - -12.8 ‰, mely a CO_2 kétféle – szerves és szervetlen – eredetét valószínűsíti.

A CO_2-t, illetve a N_2-t eltávolítva a rendszerből és a visszamaradó gázok térfogatát 100 %-nak véve nem tapasztalható változás az egyes gázösszetevők közötti korrelációkban. A CO_2-t és a N_2-t együttesen eltávolítva és a maradék összetételt 100 % térfogatra normálva erős korreláció mutatkozik a C_1 és C_3 között, azonban a C_1-C_2, a C_2-C_3, a C_3-C_{4+}, C_3-iC_4 és C_3-nC_4 közötti korrelációs együttható értékek továbbra is gyengék.

Megvizsgálva az egyes területre eső fúrásokban a gázösszetétel, valamint az egyes gázkomponensek közötti korreláció változását az alábbiak állapíthatóak meg:

A Kis-13 sz. fúrás pannon korú homokkő tárolóiból 1290-1427 m mélységközen feltárt gázaiban a (6 gázösszetétel 4 telepből) C_{2+} komponensek aránya 2.94-6.19 V %. Erős korreláció mutatkozik a C_2-C_3, C_3-C_{4+} és a C_3-nC_4 komponensek között. Erős negatív korreláció tapasztalható a N_2 és CO_2 között. A CO_2, illetve az N_2 adatsorait elhagyva a rendszerből és a visszamaradó gázok térfogatát 100 %-nak véve a C_2-C_3, C_3-C_{4+} és a C_3-nC_4 komponensek közötti erős korreláció továbbra is fennáll. Mindkét összetevőt eltávolítva és a visszamaradó gázok térfogatát 100 %-nak véve a C_1 és a homológok között nagyon jó negatív korreláció tapasztalható, kivéve az iC_4 komponenssel való korrelációt, amely nagyon rossz. Hasonlóan rossz az iC_4 és nC_4 közötti korreláció is. Az iC_4 / nC_4 arány 0.8-1.27, a $C_1 / CH_{összes}$ értéke 0.91-0.944 közötti. A CO_2 mennyisége a legfelsőbb telepben a legnagyobb, elüt a többi területen tapasztaltaktól. Az N_2 tartalom a legfelsőbb

telepben a legkisebb, a többi telepben az itt tapasztalt érték közel négyszerese. A legalsó telep kivételével mindegyik folyékony, paraffin típusú szénhidrogénekkel társulva fordul elő.

A Kis-19 sz. fúrás 1305-1565 m között vett gázai (5 gázelemzés 5 telepből) esetén szintén a felső telep tartalmazza a legtöbb CO_2-t. Alatta viszont a CH_4- és az N_2-tartalom mélység szerinti szabályos változása (differenciációja) figyelhető meg. A C_{2+} komponensek aránya 5.82-8.45 V % között változik. A $C_1 / CH_{összes}$ értéke 0.858-0.896 közötti. A legalsó gáztelep kivételével mindegyik folyékony szénhidrogénekkel együtt fordul elő. A CH_4-N_2, C_1-C_2, C_2-C_3, C_3-iC_4, C_3-nC_4 komponensek közötti korreláció mértéke rossz, azonban az N_2 és CO_2 komponensek közötti negatív korreláció erős. A CO_2-t eltávolítva a rendszerből és a visszamaradó gázok térfogatát 100 %-nak véve az egyes komponensek közötti korreláció mértéke kivétel nélkül jó, esetenként – pl. iC4-nC4, iC5-nC5 között – nagyon jó (0.977, illetve 0.998). Az N_2-t eltávolítva a rendszerből és a visszamaradó gázok térfogatát 100 %-nak véve az iC_5-nC_5 közötti korreláció kivételével a korrelációs együtthatók értéke rossz. Mindkét komponens eltávolítása esetén az iC_4-nC_4 és iC_5-nC_5 komponensek közötti korreláció mértéke jó, a többi komponens közötti korrelációk nem. A II. korrelációanalízis esetén tapasztaltak arra utalnak, hogy a gázok fő komponense ebben az esetben egy szénhidrogénekkel asszociálódott, N_2 tartalmú nedves gáz, mely valószínűleg kiszorította a CO_2-t. A gáz CH_4- és N_2-tartalma ellentétesen változik a mélységgel – előbbi csökken, utóbbi nő –, míg a CO_2 szinte változatlan marad.

Kis-20 sz. fúrás 1283-1578 m közötti gázai (8 gázelemzés 6 telepből) esetén a C_{2+} 1.92-5.36 V % között változik, a $C_1 / CH_{összes}$ értéke 0.877-0.971 közötti. Az iC_4 / nC_4 arány 0.71-1.11 közötti, a köztük lévő korreláció jó. A legalsó telep kivételével mindegyik gáz folyékony, paraffin típusú szénhidrogénekkel fordul elő. A CH_4-CO_2 komponensek között negatív korreláció mutatkozik, de a többi komponens közötti korreláció gyenge. A CO_2-tartalom adatsorát kivéve a rendszerből és a visszamaradó gázok térfogatát 100 %-nak véve az iC_4-nC_4, valamint iC_5-nC_5 komponensek közötti korreláció jó. Az N_2-tartalom adatsorát kivéve a rendszerből az egyes komponensek között nincs kapcsolat, amely arra utal, hogy ha a Kis-19 sz. fúrásból vett mintáknál valamivel kisebb mértékben, de ebben az esetben is az egyik gáz a folyékony szénhidrogénekkel asszociálódott gáz. Ezt az elképzelést megerősíteni tűnik, hogy a szénhidrogéngázok és a folyékony szénhidrogének frakciói között erős negatív korreláció tapasztalható (3.11. táblázat).

	benzin	petroleum	maradék
benzin	1		
petroleum	-0.982	1	
maradék	-0.942	0.862	1
I. Teljes összetétel			
C_1	0.977	-0.969	-0.899
C_2	-0.311	0.466	0.001
C_3	0.074	0.095	-0.370
C_{4+}	0.141	-0.071	-0.267
$CH_{összes}$	0.982	-0.956	-0.938
N_2	0.305	-0.299	-0.288
CO_2	-0.823	0.803	0.785
II. CO_2 nélküli összetétel			
C_1'	0.494	-0.510	-0.417
C_2'	-0.746	0.843	0.502
C_3'	-0.346	0.459	0.113
$CH_{összes}$'	0.328	-0.320	-0.311
N_2'	-0.328	0.320	0.311
III. N_2 nélküli összetétel			
C_1"	0.891	-0.885	-0.819
C_2"	-0.175	0.328	-0.120
C_3"	0.176	0.007	-0.488
$CH_{összes}$"	0.886	-0.865	-0.843
CO_2"	-0.886	0.865	0.843
IV. CO_2 és N_2 nélküli összetétel			
C_1"'	0.775	-0.869	-0.532
C_2"'	-0.793	0.879	0.565
C_3"'	-0.531	0.660	0.253
C_{4+}"'	-0.461	0.488	0.357

3.11. táblázat

A Kis-20 sz. fúrásban a gázösszetétel és a folyékony szénhidrogének között tapasztalható összefüggés (n = 7)

3.4.4. A migráció várható irányai

Összefoglalva a három területen tapasztaltakat valószínűnek tűnik, hogy mindhárom terület felépítésében ugyanazon genetikájú gázok játszanak szerepet, egy késő katagenetikus, metagenetikus, szenes szervesanyag-eredetű, nagy N_2 és valószínűleg nagy CO_2 tartalmú, a N_2-tartalomnál feltehetően kisebb CH_4 tartalmú gáz („A” gáz), egy valószínűleg kora katagenetikus, katagenetikus, folyékony szénhidrogénekkel

asszociálódott, uralkodóan szenes szerves anyag eredetű nedves gáz („B” gáz) és a karbonátok nagy mélységben lejátszódó hőbomlása során felszabaduló CO_2 („C” gáz).

A CH_4 / N_2-arány az „A” gáz esetén – mivel magas hőmérsékleten a felszabaduló N_2 mennyisége már összevethető a CH_4 mennyiségével – várhatóan 1 körüli érték lesz, mely a szerves anyag további érése során eltolódik a 0 irányába. A „B” gáz képződése során az eddigi tapasztalatok alapján (ld. Függelék 1.5. táblázat) a CH_4 / N_2-arány értéke várhatóan nagyobb lesz 10-nél. Mivel a CH_4 és N_2 vízben való oldódása közel hasonló – feltételezve, hogy a gázképződés az adott anyakőzetből nem nagy érettségi tartományon át lejátszódó folyamat – a homogén telepek és az anyakőzetből felszabaduló gázok CH_4 / N_2-aránya közel hasonló lesz. Azonban a területen ez az arány mind horizontálisan, mind vertikálisan jelentős mértékben változik, mely a két különböző eredetű gáz keveredésének következménye. Horizontálisan kivetítve a CH_4 / N_2-arányok mélységgel súlyozott átlagát (D – 23/a ábra) megfigyelhető, hogy a kisújszállási és törökszentmiklósi területeken a nagyobb, míg a nagykörűi és fegyverneki területeken a kisebb CH_4 / N_2 arányok a jellemzőek. A Tip-1 és Kis-ÉK-4 között fektetett szelvény mentén ábrázolva ugyanezen értékeket látható, hogy főként fegyverneki terület felső telepeiben átmeneti értékek jelentkeznek (D – 23/b ábra).

A fent leírtak alapján, figyelembe véve a CO_2 és C_{2+} komponensek vertikális és horizontális változásait is a késő katagenetikus, metagenetikus gáz („A”) forrása a TNFK-zónától É-ra, a nagykörűi területhez közelebb, míg a kora katagenetikus, katagenetikus gáz („B”) forrása a TNFK-zónától D-re – Törökszentmiklós – és K-DK-re – Kisújszállás – környékén található.

3.4.5. A TNFK-zóna telepei kialakulásának egy lehetséges módja

Összegezve az ismereteket a terület telepeit először a vélhetően együtt migrált CO_2 és „A” típusú gáz együttesen töltötte föl. Ezek a gázok vándorlásuk közben az oldhatóságnak megfelelően elkülönültek. Elképzelhető az is, hogy a „C” gáz migrációja során a telepek „A” típusú gázzal való feltöltődését követően, a terület süllyedése során a gázok nyomásnövekedés miatti térfogatvesztésének következtében felszabaduló pórustérfogatot foglalta el. Ebben az esetben feltételezhető, hogy az „A” gáz anyakőzete kimerült, vagy a migráció más ok miatt a ebből a zónából befejeződött. E mellett szól, hogy a szenek ugyan magas hőmérséklet eléréséig képesek mind CH_4, mind N_2 képzésére, azonban a vertikális migrációs távolság becslése alapján 4000-5000 m-re lehetett becsülni

a szenes rétegeknek a gázképződés idején elért mélységét és ebben a mélységben jelenleg ~ 300-310 ^{o}C a gl alapján számolható hőmérséklet (pl. Ab-D-1 sz fúrás: 5000 m – ~304 ^{o}C).

A „B" gáz, valamint a folyékony szénhidrogének képződése és migrációja később következhetett be, és vélhetően napjainkban is tart. Ennek során a gáz – hasonlóan az „A" gázhoz – differenciálódott, Kisújszállástól Fegyvernek irányába, illetve Törökszentmiklós-D-től Nagykörű felé migrálva egyre szárazabbá vált, kiszorította a CO_2-t és a telepekben keveredett az „A" gázzal. A keveredés mértéke a Kisújszállás területen a legnagyobb, Nagykörű felé csökken. Ezt támasztja alá, hogy míg a kisújszállási területen a legfelső, addig a másik két területen a legalsó telepek a leggazdagabbak a CO_2-ban. Megfigyelhető, hogy Kisújszállás irányából csak a fegyverneki terület felső telepeibe juthatott „B" gáz, az alsó telepek összetétele leginkább az „A" gáz összetételét tükrözi. Hasonlóképp a Törökszentmiklós-D irányból migráló „B" gáz csak a Nagykörű terület felső telepeire volt hatással (D – 23/b ábra).

Nem lehet kizárni, hogy a „B" gáz részben a vele együttesen előforduló folyékony szénhidrogének bakteriális lebontódásakor szabadult fel. Ebben az esetben csak a folyékony szénhidrogének migráltak a nagykörűi terület felé, ahol kisebb-nagyobb mértékben elbomlottak, eredeti összetételük megváltozott és a belőlük felszabaduló kisebb mennyiségű gáz a feljebb lévő telepekből kiszorította a CO_2-t. Erre utal a nagykörűi területen a CO_2 kiszorítás iránya, mely a Nkö-1, -2, -7, -24 → Nkö-12, -20, -25 → Nkö-20, -25 fúrásokban követhető. Azonban akár a folyékony szénhidrogén, akár a nedves gáz migrált, annak eredete valószínűleg kora katagenetikus, katagenetikus és feltehetőleg III. típusú kerogénből származik, melyre a folyékony szénhidrogének paraffinos jellege is utal.

4. ÖSSZEFOGLALÁS, TÉZISEK

A disszertáció célja az volt, hogy választ találjon a készletek nagy részét adó telepek neve alapján (Tiszapüspöki – Nagykörű – Fegyvernek – Kisújszállás) TNFK-zónának nevezett terület nagy inerttartalmú gázainak eredetére. E gázok eredetét a homológok gázkomponensenkénti izotópösszetétel-ismeretének hiányában csak közvetett módon – a rendelkezésre álló információk rendszerezésével – lehetett becsülni. Ilyen információk voltak a terület anyakőzet jellegű üledékeiből megbízható mérések alapján számított, a szerves anyag típusára, mennyiségére, érettségére, valamint az anyakőzet gázleadó képességére vonatkozó paraméterek, a gázok metánjának és széndioxidjának szénizotóparánya, a gázok összetétele és az egyes gáztelepek egymással való kapcsolatának, valamint a terület földtani felépítésének ismerete. Az információk alapján három problémát kellett vizsgálni: a szerves anyag érettségét és ezzel összefüggésben a gázok vertikális migrációs komponensét, az egyes gáztelepek összetételi inhomogenitását, valamint a gáztelepek egymással való kapcsolatát.

A szerves anyag érettségének lehetőség szerinti legpontosabb becslése alapvető fontosságú mind az anyakőzetek szerves anyagának szénhidrogén leadásban betöltött szerepe, mind a szerves anyagból történő szénhidrogén-képződés mélységköze becsléséhez. A disszertáció alapvetően két paraméter – R_o és TTI – bizonytalanságának csökkentésére kidolgozott módszereket tárgyalja. A vitriniten mért reflexióértékek (R_o) statisztikai vizsgálata részben megerősítette a már régóta alkalmazott mérési és értelmezési gyakorlatot, részben új következtetésekre vezetett:

- Nagy elemszámú szénminták statisztikai vizsgálata alapján az R_o értékek GAUSS-, vagy ahhoz közeli eloszlástípusba tartoznak.
- A vitrinitszemcsék reflexióinak mérése során a mérés részben szubjektív jellege miatt még a legtapasztaltabb szakember esetén is szinte minden esetben számítani kell kiugró értékek – az üledékkel együtt betemetődött, szingenetikus képződésű vitrinitszemcséktől eltérő szemcséken végzett mérések – megjelenésére.
- Az átlagszámítás eredményeképp kapott R_o paraméter bizonytalansága az elemszám csökkenésével, a kiugró értékek mennyiségének növekedésével és az érettség növekedésével nő (bireflexió). Kis érettségi fokon a megbízhatatlanság század nagyságrendű, nagyobb érettségi szinten tized nagyságrendű.

- **I. tézis: Az R_o értékek statisztikai vizsgálata során levont következtetések alapján a mérésre vonatkozó szabványok paraméterszámításra vonatkozó részét célszerű úgy megváltoztatni, hogy az eddig használatos átlagszámítást a minta középértékének (mediánjának) számítása váltsa fel az 50 elemnél kisebb elemszámú DOM minták esetén.**

Esetenként szükséges olyan területeken is becsülni a szerves anyag érettségét, ahol nem történt vitrinitreflexió-mérés. Erre két lehetőség adott: vagy olyan tapasztalati képletet kell keresni, mely a mért R_o értékeket a lehető legjobban közelíti ($R_{o\text{-}sz}$), vagy olyan érettségi paramétert kell keresni, mely a rendelkezésre álló adatok alapján számítható az adott területen (TTI). Mindkét esetben számos kérdés merül fel, melyek az adott paraméterek mélység-, hőmérséklet- és időfüggésével kapcsolatosak. Az ezekre a kérdésekre adott korábbi válaszok – a most elvégzett vizsgálatok alapján – igen nagy bizonytalansággal terheltek. Ezen bizonytalanságok mérséklésére az alábbi elméleti megoldások születtek:

- A területen – az ipari gyakorlatban a legmegbízhatóbbnak minősülő, kapacitásmérések során zárt kútban végzett, talphőmérséklet-mérések alapján – megfelelő mennyiségű adat állt rendelkezésre a geotermikus lépcső (gl) izovonalas térképének megrajzolására, és így – több-kevesebb bizonytalansággal – a hőmérséklet értékének inter-, illetve extrapolálására a Jászsági-medence környezetében. A hőmérsékletértékek becslése alapján a kőzetek azokon a területeken a leginkább felfűtöttek – legkisebb a gl értéke –, ahol a pannon korú rétegek vastagsága a legkisebb (pl. Hajdúszoboszló, Ebes). Megfigyelhető, hogy a mélyebb medencékben található kiemelt szerkezetekben – fajlagosan kevésbé felfűtött területeken – főként kőolaj- és gázcsapadéktelepek, gázsapkás kőolajtelepek, míg az azt körülvevő felfűtött területek feletti szerkezetekben főként gáztelepek találhatóak olajnyomokkal. Ez a trend különösen jól kirajzolódik a Szolnoki Flis területén.
- Folyamatos üledékképződést feltételezve lehetőség adódik az üledékképződési idő számítására a mélymedencék pannon üledékei esetén. Az így számított időértékek jól korrelálnak a fiatalabb üledékek szerves anyagából mért R_o értékekkel a felállított egyenletek keretein belül. Az üledékképződés periodicitását feltételezve az üledékképződési idő feltételezhetően pontosabban becsülhető az előbbi módszernél, azonban szükséges e területen további vizsgálatokat végezni.

A mért R_o értékek és a mélység, hőmérséklet, valamint a becsült üledékképződési idő közötti kapcsolatok erősségének figyelembevétele alapján az alábbi megfigyelések adódtak:

- **II. tézis: A rendelkezésre álló adatok és számítások alapján, a Jászsági-medence pannon korú üledékes összlete esetén, az $R_o \leq 0.7$ % alatti mért reflexióértékek az $R_{o-sz} = 0.0387 \cdot e^{0.1572 \cdot lg(t) \cdot gl}$ regressziós függvénnyel, az $R_o >$ 0.7 % feletti mért reflexióértékek az $R_{o-sz} = 10^{1.469 \cdot 10^{-9} \cdot z^2 \cdot T^{0.5} - 0.1862}$ tapasztalati képlettel pontosabban kifejezhetőek, mint az R_o és a mélység között korábban feltételezett lineáris összefüggések alapján.**

A TTI számításával kapcsolatos újabb kutatási eredmények alapján a reakciósebesség állandónak tekintett aktivációs energia mellett a hőmérséklet növekedésével csökken. Célszerű volt ennek ismeretében a TTI LOPATIN-féle számítását az alábbi általánosan alkalmazható alakra módosítani:

- **III. tézis: $TTI_{Pa-mi} = \sum_{i=n_{min}}^{n_{max}} \left(\left(10^{c-1} \int_{T_i}^{T_{i+1}} T^{1.746 \cdot lg\,T - 3.4048} dT \right) \cdot \Delta t_i \right)$, ahol „c" a választott n = 0 ponthoz tartozó állandó, mely T = 105 °C esetén -0.25104 értéknek adódott.**
- A fenti számítás alapján – felhasználva az üledékképződési időre vonatkozó ismereteket, valamint a gl alapján becsült hőmérsékleteket – lehetőség adódott a pannon aljzatra kiszámítani a TTI_{Pa-mi} értékeket és az így becsült érettséget össze lehetett hasonlítani a pannon aljzatra becsült R_o alapján vélt érettséggel.

Kijelölve a terület gázai közül azokat, melyek várhatóan homogének és felhasználva a $\delta^{13}C_{CH4}$ és R_o között más területeken tapasztalt összefüggéseket, valamint az R_o és Z között a területen vélt összefüggést a gázok vertikális migrációjának távolsága az ($Z = \left(\frac{lg(10^b \cdot R_{o-sz})}{c} \right)^{0.4}$) alakban írható fel.

- **IV. tézis: Összefoglalva az anyakőzetekről rendelkezésre álló eddigi információkat és kiegészítve a szerves anyag érettségére és a gázok vertikális**

migrációjára vonatkozó új számítási eredményekkel megállapítható, hogy a Jászsági-medence és környezete pannon és miocén korú kőzeteinek szerves anyaga jelentős mennyiségű, főként kora katagenetikus, katagenetikus gázt – alárendelten a III., II-III. típusú szerves anyagból felszabaduló folyékony szénhidrogéneket – generált a mélyebb medencerészekben; a mezozóos kőzetek – főként a liász szenes összlet – szerves anyaga jelentős mennyiségű késő katagenetikus gázt és kondenzátumokat, valamint metagenetikus gázokat (N_2, CO_2) generált; a telepeket feltöltő CO_2 egy jelentős hányada szervetlen eredetű, mezozóos korú karbonátok hőbomlásából származik.

- A paleogén korú, anyakőzet jellegű képződményekről kevés információ áll rendelkezésre, azonban nem zárható ki, hogy kisebb mennyiségben katagenetikus, késő katagenetikus gázt, alárendelten kondenzátumot generáltak.

A TNFK-zóna gáztelepeinek összetételi inhomogenitása több forrásból való feltöltődést sejtet. Vélhetően az azonos forrásból származó gázok – amennyiben a gáz felszabadulása nem túl széles érettségi tartományban megy végbe, továbbá a migráció során a differenciáció kivételével nem szenved egyéb jelentős változást – hasonló jelleggel bírnak. A gázkomponensek közötti kapcsolatoknak a terület egészére, valamint a részterületekre és (ahol megfelelő mennyiségű adat állt rendelkezésre) a fúrásokra elvégzett vizsgálata – korreláció-analízis – alapján a gázok eredetével kapcsolatban az alábbi feltételezésekkel lehetett élni:

- **V. tézis: A terület megbízhatónak minősített szénhidrogén-összetételeinek korrelációanalízise alapján megállapítható, hogy mindhárom terület felépítésében ugyanazon genetikájú gázok játszanak szerepet: egy késő katagenetikus, metagenetikus, szenes szervesanyag eredetű, nagy N_2- és valószínűleg nagy CO_2-tartalmú, a N_2-tartalomnál feltehetően kisebb CH_4-tartalmú gáz („A" gáz), melynek forrása a Nagykörű – Fegyvernek területtől É-ÉNy-ra, a Jászsági-medence aljzatának eddig még fel nem tárt, azonban valószínűsített liász kőszenes összlete; egy kora katagenetikus, katagenetikus, folyékony szénhidrogénekkel asszociálódott nedves gáz („B" gáz), melynek forrása a Kisújszállás – Törökszentmiklós területtől D-DK-K irányban alsó-pannon – miocén, főként szenes szerves anyagot tartalmazó összlet; valamint a karbonátok nagy mélységben lejátszódó hőbomlása során felszabaduló CO_2**

(„C" gáz), melynek forrása a már említett Jászsági-medence aljzatának triász karbonátjai között keresendő.

- A korrelációanalízis alapján nem lehet elvetni a kisebb folyékony szénhidrogéntelepek bakteriális degradációját sem.
- A telepösszetételek, a CH_4 / N_2 arányok, a $\delta^{13}C_{CH4}$- és $\delta^{13}C_{CO2}$-értékek arra utalnak, hogy a késő katagenetikus, metagenetikus gáz és a szervetlen eredetű CO_2 vélhetően a migrációs úton keveredett, a kora katagenetikus és katagenetikus gáz pedig ezt követően a telepekből CO_2-t szorított ki.

A vizsgálatok során számos olyan kérdés is felmerült, melyet jelen munka keretei között nem lehetett megválaszolni. A későbbiekben kisebb bizonytalanságra kell törekedni mind a hőmérséklet, mind az üledékképződési idő meghatározásakor, és szükséges összevetni a kronosztratigráfia különböző módszereivel kapott időértéket a becsült / számított időértékekkel. További vizsgálatokat igényel a pannon üledékképződés periodicitása, valamint a vitrinitreflexió általánosabb, nagyobb területen alkalmazható becslése is. Érdekes lehet a $TTI_{Pa\text{-}mi}$ különböző n = 0 pontokra vonatkozó számításai és a mért R_o értékek között fennálló kapcsolat vizsgálata, mely segíthet az adott területre leginkább jellemző „0" pont kiválasztásában és így a területre leginkább jellemző aktivációs energia meghatározásában. Folynak a vizsgálatok, azonban még csak előzetes eredmények adottak a terület gázai keveredésének modellezése terén is.

Mindezek mellett a vizsgálatokat ki lehet egészíteni a területen és tágabb környezetében feltárt folyékony szénhidrogének, valamint a formációvizek vizsgálatával, melyek adatbázisa részben már elkészült. Bár jelen keretek között nem volt rá lehetőség, megbízhatóbb információk lennének nyerhetőek a területen és tágabb környezetében feltárt gázok, valamint az anyakőzet jellegű képződmények szerves anyagának pirolízise során felszabaduló gázok komponensenkénti izotópanalíziséből és az így kapott adatsorok összevetéséből.

HIVATKOZOTT IRODALOM

A jászladányi Jász-I. sz. fúrás vizsgálati eredményeinek földtani értékelése, MÁFI Budapest, 1983

ÁRKAI, P., CSÁSZÁR, G., HAAS, J., HÁMOR, G., KOVÁCS, S., SZEDERKÉNYI, T., SZENTGYÖRGYI, K., VÖLGYI, L.:Szerkezetfejlődési szakaszok, nagyszerkezeti egységek, In.: HAAS, J. (ed.): Magyarázó Magyarország földtani térképe a kainozoikum elhagyásával és Magyarország szerkezetföldtani térképe című térképlapokhoz, Budapest, 1996, pp. 75-128.

BÁLDINÉ BEKE, M.: A Nagyalföld területéről származókőolajkutató mélyfúrásokmagmintáinak nannoplankton vizsgálata és biosztratigráfiai értékelése, Kézirat, MOL Rt. Adattár, 1993

BALLENTINE, C.J., O'NIONS, R.K., OXBURGH, E.R., HORVATH, F., DEAK, J.: Rare gas constraints on hydrocarbon accumulation, crustal degassing and groundwater flow in the Pannonian Basin, Earth and Planetary Science Letters, 1991, vol. 105., pp. 229-246.

BÉRCZINÉ MAKK, A.: Az Alföld és a Tokaji-hegység triász és jura képződményeinek rétegtana, In: BÉRCZI, I., JÁMBOR, Á. (eds): Magyarország geológiai képződményeinek rétegtana, MOL – MÁFI, Budapest, 1998, pp. 281-298.

BERNER, U., FABER, E.: Empirical carbon isotope/maturity relationship for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open system pyrolysis, Org. Geochem., 1996, vol. 24 (10/11), pp. 947-955.

BRUKNER-WEIN, A., HETÉNYI, M., VETŐ, I.: Geochemical evolution of the North-Hungarian Oligocene, In.: HETÉNYI, M.: A prekurzor bimassza és az ülepedési környezet sajátságainak tükröződése a kerogén tualjdonságaiban, nagydoktori értekezés – Melléklet , Szeged, 1994

BRUKNER-WEIN, A., HETÉNYI, M., VETŐ, I.: Organic geochemistry of an anoxic cycle: A case history from the Oligocene section, Hungary, Organic Geochem., 1990, vol. 15., No. 2., pp. 123-130.

CLAYTON, J.L., KONCZ, I.: Geochemistry of Natural Gas and Carbon Dioxide in the Békés Basin – Implications for Exploration, In: TELEKI, P.G. et al. (eds): Basin Analysis in Petroleum Exploration, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994, pp. 187-199.

COLEMAN, D.D., LIU, C.L., RILEY, K.M.: Microbial methane in the shallow Paleozoic sediments and glacial deposits of Illinois, U.S.A., In.: SCHOELL, M. (ed): Origins of

Methane in the Earth, Chem. Geol. Special Issue, 1988, vol. 71. (1/3), pp. 23-40.

CSÁSZÁR, G.: A Mecsek- és a Villányi-Egység alsó- és középső-kréta képződményeinek rétegtana, In: BÉRCZI, I., JÁMBOR, Á. (eds): Magyarország geológiai képződményeinek rétegtana, MOL – MÁFI, Budapest, 1998, pp. 353-370.

CSEREPES, L., LENKEY, L.: Modelling of helium transport in groundwater along a section in the Pannonian Basin, J. of Hydrology, 1999, vol. 225. pp. 185-195.

DETZKYNÉ LŐRINCZ, K.: Részletes tektonikai vizsgálatok a Szolnoki Flis Öv nyugati peremén szeizmikus és mélyfúrási adatok alapján, (kandidátusi értekezés) Budapest, 1997

DOSZTÁLY, L.: Mélyfúrási magminták radiolária vizsgálata, Kézirat, MOL Rt., Adattár, 1993

Ebes, Ebes-É (részletes kutatási fázis zárójelentése), OKGT, Szolnok, 1972

Endrőd-III terület (lehatároló fázis kutatási zárójelentése, OKGT, 1978

ELSTON, D. P., LANTOS, M., HÁMOR T.: Az Alföld pannóniai (s.l.) képződményeinek magnetosztratigráfiája, A MÁFI Évi Jelentése az 1988. évről, 1990, No. I., pp. 109-134.

ELSTON, D. P., LANTOS, M., HÁMOR, T.: High resolution polarity records and the stratigraphic and magnetostratigraphic correlation of Late Miocene and Pliocene deposits of Hungary In: TELEKI et al. (eds): Basin analysis in petroleum exploration, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994, pp. 111-142.

Farmos (előzetes kutatási fázis földtani zárójelentése), OKGT, Szolnok, 1976

FEDOR, F.: Egy közép-alföldi terület fúrásaiból nyert szénhidrogén-kémiai és vízkémiai adatok számítógépes feldolgozása és értékelése, microCAD'97 International Computer Science Conference, Section A: Geoinformatics, environment protection, February 26-27, 1997, Miskolc, pp. 117-123.

FEDOR, F.: Egy geokémiai probléma interaktív megközelítése számítógépes grafikus program segítségével (abstract), Ifjú Szakemberek Ankétja, 1997. április 17-18, Tata, p. 20.

FEDOR, F.: A vitrinit reflexióképességének vizsgálata - a mintavétel, mintaelőkészítés, mérés és értelmezés során adódó bizonytalanságok, Doktoranduszok Fóruma, a Bányamérnöki Kar szekciókiadványa, Miskolc, 1998. november 6., pp. 22-35.

FEDOR, F.: Optical methods for measuring the thermal maturity of organic matter – a review, 2nd International Conference of Ph.D. students, Section Engeenering Sciences University of Miskolc, 8-14. August, 1999., pp. 41-53.

FEDOR, F.: Szén-körfolyamat a hidroszféra - bioszféra - atmoszféra - litoszféra rendszerben - új modell, Doktoranduszok fóruma kiadványa, 1999. november 5., Miskolc, pp. 29-34.

FEDOR, F., HÁMOR-VIDÓ, M.: Reflectance of Collotelinite Used as a Geothermometer, In: LAKATOS, I. (ed): Progress in Mining and Oilfield Chemistry, Vol. 2., Novelties in Enhanced Oil and Gas Recovery, Akadémia, Budapest, 2000, pp. 303-314.

FEDOR, F., FEGYVERNEKI, S., HÁMOR-VIDÓ, M., LÖVEI, J.: A possible way of statistical analysis in case of small sample size, In: LAKATOS, I. (ed): Progress in Mining and Oilfield Chemistry, Vol. 3., Recent Advances in Enhanced Oil and Gas Recovery, Akadémia, Budapest, 2001, pp. 279-290.

FEDOR, F., HÁMOR-VIDÓ, M.: Statistical analysis of vitrinite reflectance data – a new approach, Int. J. of Coal Geology, (elfogadva 2003.06.11.)

FÜLÖP, J.:Magyarország geológiája – Paleozoikum II., Akadémia Kiadó, Budapest, 1994, pp. 378-401.

GAJDOS, I., PAP, S., SOMFAI, A., VÖLGYI, L.: Az alföldi Tiszai Formációcsoport egységei, Kézirat, 1979

GALIMOV, E.M.: Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks, In.: SCHOELL, M. (ed): Origins of Methane in the Earth, Chem. Geol. Special Issue, 1988, vol. 71. (1/3), pp. 77-96.

GETZ, F.A.: CH4/N2-ration in Northwest German Basin, Erdöl und Kohle, 1981, Bd. 34. (11), p. 508.

GÓCZÁN, F.: Jelentés palynológiai vizsgálatokról, Kézirat, MOL Rt., Adattár, 1993

GÖRÖG, Á.: Kőzetminták speciális oldásából foraminifera határozás és értékelés, Kézirat, MOL Rt., Adattár, 1993

GYALOG, L. (ed): A földtani térképek jelkulcsa és a rétegtani egységek rövid leírása, a MÁFI alkalmi kiadványa, 187, Budapest, 1996, pp. 3-171.

HAAS, J.: Az Alföld és Észak-Magyarország felső-kréta képződményeinek rétegtana, In.: BÉRCZI, I., JÁMBOR, Á. (eds): Magyarország geológiai képződményeinek rétegtana, MOL – MÁFI, Budapest, 1998, pp. 379-388.

HÁMOR, G.: A magyarországi miocén rétegtana, In.: BÉRCZI, I., JÁMBOR, Á. (eds): Magyarország geológiai képződményeinek rétegtana, MOL – MÁFI, Budapest, 1998, pp. 437-452.

HÁMOR-VIDÓ, M., VICZIÁN, I.: Vitrinite reflectance and smectite content of mixed layer

illite/smectites in Neogene sequences of the Pannonian Basin, Hungary, Acta Geologica Hungarica, 1993, vol. 36/2, pp. 197-209.

HETÉNYI, M.: A prekurzor bimassza és az ülepedési környezet sajátságainak tükröződése a kerogén tualjdonságaiban, nagydoktori értekezés, Szeged, 1994

HETÉNYI, M.: Organic Geochemistry and hydrocarbon potential of neogene sedimentary rocks in Hungary, Journal of Petr. Geol., 1992, vol.15 (1), pp. 87-96.

HOLCZHACKER, K., KONCZ, I., FISCH, I.: A stabilszénizotóparány-adatok felhasználási lehetőségei, Kőolaj és Földgáz, 1981, 14. (114) évf. 6. szám, pp. 178-187.

HUNT, J.M. (1995): Petroleum Geochemistry and Geology (2nd edition), W.H. Freeman and Co., New York

JÁMBOR, Á.: A Tiszai Nagyszerkezeti Egység karbon üledékes képződményei rétegtanának ismertetése, In: BÉRCZI, I., JÁMBOR, Á. (eds): Magyarország geológiai képződményeinek rétegtana, MOL – MÁFI, Budapest, 1998, pp. 173-186.

JAMES, A.T.: Correlation of Natural Gas by Use of Carbon Isotopic Distribution Between Hydrocarbon Components, AAPG Bulletin, 1983, vol. 67, pp. 1176-1191.

Jelentés a Kunmadaras-Kenderes-Túrkeve-Nádudvar kutatási terület szeizmosztratigráfiai és szénhidrogénföldtani értelmezéséről, valamint a rejtett csapda lehetőségek térképezésének eredményeiről, I. kötet, I-II. függelék, Budapest, 1990 nov.

JENDEN, P.D., KAPLAN, I.R.: Comparison of microbial gases from the Middle America Trench and Scripps Submarine Canyon: implications for the origin of natural gas, Applied Geochemistry, 1986, vol. 1, pp. 631-646.

KERTAI, GY.: A magyarországi földgáztelepek kialakulásáról és továbbkutatásuk alapelvéről, Földtani Közlöny, 1962, 3. pp. 274-279.

KERTAY, GY.: A kőolaj és földgáz vegyi összetétele és keletkezése, Akadémia Kiadó, Budapest, 1972, pp. 68-76.

KONCZ, I., ETLER, O.: Origin of oil ang gas occurences in the Pliocene sediments of the Pannonian Basin, Hungary, Org. Geochem., 1994, vol. 21, No. 10/11, pp. 1069-1080.

KONCZ, I.: A Jászsági neogén medence szervesgeokémiai adatainak összefoglalása és értelemezése, kézirat, MOL Rt, 1989

KONCZ, I.: Genetic relations and migration models of natural gas occurences in Hungary, kézirat

KONCZ, I.: The stable carbon isotope composition of the hydrocarbon and carbon dioxide components of hungarian natural gases, Acta Minerologica-Petrographica, XXVI/1,

Szeged, 1983, p. 33-49.

KŐRÖSSY, L.: A magyarországi kőolj és földgáztelepek elhelyezkedésének néhány törvényszerűsége, Földtani Közlöny, 1968, vol. 98., (1), pp. 20-28.

LELKES-FELVÁRY, GY., FRANK, M., SCHUSTER, R.: Basement evolution of the Great Hungarian Plain. Variscan, Permo-Triassic and Alpine (Creataceous) metamorphism, Földtani Közlöny, 2002, vol. 132., (1), pp.125-127.

LOPATIN, N.V.: Temperature and geologic time as factors in coalification (oroszul), Izv. Akad. Nauk CCCP, seriya geologicheskaya, 1971, No. 3., pp. 95-106.

Martfű (D-i területrész) földgáztelepeinek lehatároló fázisú kutatási zárójelentése (1986. decemberi állapot), OKGT, Szolnok, 1986

MILOTA, K.: Petroleum generation history and thermal history of Jurassic sediments in the central part of the Pannonian basin, In: MANNING, D. (ed): Organic Geochemistry Advances and Applications in Energy and Natural Environment, 15 Meeting of European Association of Organic Geochemists Poster and Abstracts, Manchester University Press, 1991, pp. 78-81.

NAGYMAROSY, A.: A szolnoki flis öv rétegtani felépítése és ősföldrajzi kapcsolatai, In: BÉRCZI, I., JÁMBOR, Á. (eds): Magyarország geológiai képződményeinek rétegtana, MOL – MÁFI, Budapest, 1998, pp. 389-402.

PHILIPPI, G.T.: On the depht, time, and mechanism of petroleum generation, Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, vol. 29., pp. 1021-1049.

POGÁCSÁS, GY., JÁMBOR, Á., MATTICK, R. L., ELSTON, D. P., HÁMOR, T., LAKATOS, L., LANTOS, M., SIMON, E., VAKARCS, G., VÁRKONYI, L., VÁRNAI, P.: A nagyalföldi neogén képződmények kronosztratigráfiai viszonyai szeizmikus és paleomágneses adatok összevetése alapján, Magyar Geofizika, 1989, vol. 30., No. 2-3., pp. 41-62.

POGÁCSÁS, GY., MATTICK, R. E., ELSTON, D. E., HÁMOR, T., JÁMBOR, Á., LAKATOS, L., LANTOS, M., SIMON, E., VAKARCS, G., VÁRKONYI, L., VÁRNAI, P.: Correlation of seismo- and magnetostratigraphy in Southern Hungary, In: TELEKI et al. (eds): Basin analysis in petroleum exploration, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994, pp. 143-160.

POSGAY, A., NAGYMAROSY, A., PÁPA, A., HEGEDŰS, E., LŐRINCZ, D.K.: Deep structure of the Szolnok Flysch Belt, Geophysical Transactions, 2000, vol. 43., No. 2, pp. 71-91.

RAZA, A., KOHN, B., HÁMOR-VIDÓ, M.: An insight into the thermal evolution of Neogene-Quarternary Pannonian Basin, Hungary, as unravelled by new apatite fission track data,

9th International Congress on Fission Track Dating and Thermochronology, 6-11 February 2000, Lorne, Australia, Abstract 12.

ROYDEN, L.H., HORVÁTH, F.(eds): The Pannonian Basin, A Study in Basin Evolution, AAPG Memoir 45, 1988

SAJGÓ, Cs.: Biológiai markervegyületek hazai alkalmazása a szénhidrogén kutatásban, Kandidátusi értekezés, Budapest, 1993

SCHOELL, M.: Genetic caracterization of natural gases, AAPG Bulletin, 1983, 67. pp. 2225-2238.

SHERWOOD LOLLAR, B., BALLENTINE, C.J., O'NIONS, R.K.: The fate of mantle-derived carbon in a continental sedimentary basin: Integration of C/He relationships and stable isotope signatures, Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, vol. 61. (11), pp. 2295-2307.

SOMFAI, A., VÖLGYI, L., JÁMBOR, Á., BÉRCZI, I., BALOGH, K.: Szénhidrogének, In: BALOGH, K. (ed): Szedimentológia III., Akadémia, Budapest, 1992, pp. 268-345.

STACH, E., MACKOWSKY, M. TH., TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R., TAYLOR, G.H., CHANDRA, D: Stach's textbook of coal petrology (2nd edition), Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 1975, p. 1- 428.

STAHL, W.J., BOIGK, H., WOLLANKE, G.: Carbon and nitrogen isotope data of Upper Carboniferous and Rotliegend natural gases from North Germany and their relationship to the maturity of the organic source material, In: CAMPOS, R., GONJI, J. (eds): Adv. Org. Geochem. 1975: Enadisma, 1977, pp. 539-559.

SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: A természetes szénhidrogének kémiai összetétele és a földtani szerkezet, Kőolaj és Földgáz, 1974, 7. évf. 10. pp. 289-295.

SZALAY, Á. (ed): Magyarország neogén medencéinek szénhidrogén genetikai értelmezése (tanulmány), I-V kötet, Budapest, 1987

SZALAY, Á., SZABÓ, A. (eds): Mecseki zóna, mezozóos project belső jelentése, MOL Rt., Budapest, 1993

SZEDERKÉNYI, T.: A Dél-Dunántúl és az Alföld kristályos aljzatának rétegtana, In: BÉRCZI, I., JÁMBOR, Á. (eds): Magyarország geológiai képződményeinek rétegtana, MOL – MÁFI, Budapest, 1998, pp.93-106.

SZEPESHÁZY, K.: A Tiszántúl középső részének júra időszaki képződményei, a szénhidrogénkutató fúrások adatai alapján, MÁFI Évi Jelentése az 1970. évről, pp. 67-78.

SZEPESHÁZY, K.: A Tiszántúl középső részének miocén képződményei a

szénhidrogénkutató mélyfúrások adatai alapján, MÁFI Évi Jelentése az 1968. évről, pp. 297-324.

SZEPESHÁZY, K.: Az Alföld mezozóos magmás képződményei, Földtani Közlöny, 1977, vol. 107, pp. 384-397.

SZEPESHÁZY, K: A Tiszántúl északnyugati részének felsőkréta és paelogén korú képződményei, Akadémia, Budapest, 1973, pp. 5-96.

TÖRÖK, J.: Összetétel-eloszlások szén-dioxid- és nitrogéntartalmú földgáztelepekben, kandidátusi értekezés, Budapest, 1979

TÖRÖK, J-NÉ.: Szénhidrogéntelepek fluidum átlagparamétereinek meghatározása. Középalföldi kevertgázöv, Jelentés, MOL Rt., 1989

VETŐ, I, BÁLDINÉ BEKE, M, BRUKNERNÉ WEIN, A., O. KOVÁCS, L.: A középalföldi gázöv anyakőzeteinek valószínűsítése (Jelentés), MÁFI, Budapest, 1989

VETŐ, I., GAJDOS, I, LŐRINCZ, K.D., PAP, S.: Origin of nitrogen-rich gases in Eastern Hungary, Pannonian Basin, 18th International Meeting on Organic Geochemistry, 22-26 September 1997, Maastricht, The Netherland, Abstracts Part I.

VETŐ, I.: A földgáz geokémiája (A szakirodalom értékelt összefoglalása), MÁFI, Budapest, 1988

VETŐ, I.: Szervesanyagban gazdag magyarországi formációk anyakőzet szempontú értékelése különös tekintettel a középalföldi kevertgáz telepekre, kézirat, 1998

WHITICAR, M.J.: Correlation of Natural Gases with Their Sources, In: MAGOON, L.B., DOW, W.G. (eds): The petroleum system – from source to trap, AAPG Memoir 60., 1994, pp. 261-283.

TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE

DISSZERTÁCIÓ

1.1. táblázat A gázösszetétel elemzések megbízhatósága

3.1. táblázat Statisztikai paraméterek és a normalitás vizsgálatok eredményei szénminták esetén

3.2. táblázat 50 darab, 0-24 %-os mértékben az eredeti minta maximumértékével szennyezett, 50 elemű minta különböző helyparamétereinek (átlag, medián, leggyakoribb érték), a mérésre vonatkozó +/- 1.5 % elfogadási szinten belüli százalékos aránya (ld. még D – 7. ábra)

3.3. táblázat A mélység, hőmérséklet, kor és R_o közötti korreláció értékei

3.4. táblázat A korrelációs együttható értékei a 0.7 %-os reflexióérték alatt és felett

3.5. táblázat A gázanyakőzetek szerves anyagának az $R_o - \delta^{13}C_{CH4}$ értékek között felállított tapasztalati képletekből (I. Melléklet, 3.1.3 fejezet) becsült értékei

3.6. táblázat A gázanyakőzetek elhelyezkedésének becsült mélysége és az ebből számított vertikáli migrációs távolság

3.7. táblázat A TNFK terület megbízható gázelemzései alapján készült I-III. típusú korreláció-analízisek eredményei

3.8. táblázat A nagykörűi terület megbízható gázelemzései alapján készült I-IV. típusú korreláció-analízisek eredményei

3.9. táblázat A fegyverneki terület megbízható gázelemzései alapján készült I-IV. típusú korreláció-analízisek eredményei

3.10. táblázat A kisújszállási terület megbízható gázelemzései alapján készült I-IV. típusú korreláció-analízisek eredményei

3.11. táblázat A Kis-20 sz. fúrásban a gázösszetétel és a folyékony szénhidrogének között tapasztalható összefüggés (n = 7)

FÜGGELÉK

1.1. táblázat A szerves anyag érettségének meghatározása monokromatikus fényben – a témakörrel foglalkozó irodalom tematikus áttekintése

1.2. táblázat A szerves anyag érettségének meghatározása polikromatikus fényben – a témakörrel foglalkozó irodalom tematikus áttekintése

1.3. táblázat A szerves anyag érettségi állapotának becslésére alkalmazott színin-

dexek összefoglalása

1.4. táblázat Az R_o paraméter értékét befolyásoló tényezők

1.5. táblázat A gázok képződése és a képződés körülményeire utaló mennyiségi és izotópgeokémiai jellemzők

1.6. táblázat Néhány organikus és inorganikus, valamint fosszilizálódott anyag átlagos szén- és deutérium-izotóparány értéke

1.7. táblázat A nemesgázok izotópösszetételének szerepe a gázok eredetének becslésében

2.1. táblázat A statisztikai vizsgálatok során használt hely- és kapcsolódó skálaparaméterek

2.2. táblázat Példa a KOLMOGOROV-SZMIRNOV teszt gyakorlati végrehajtására a Tn-2 sz fúrás 545.7 méteréből végzett vitrinitreflexió-mérésből származó adatokra

2.3. táblázat A Tn-2 sz. fúrás 545.7 méteréből származó DOM mintán végzett reflexiómérések leíró statisztikai elemzésének egy részlete

2.4. táblázat A LILLIEFORS (1967), valamint a MILLER (1956) által a különböző szignifikanciaszintekhez rendelt kritikus értékek (D)

3.1. táblázat Az Ab-D-1 sz. fúrás legfontosabb jellemzői a későbbi számítások szempontjából

3.2. táblázat A $TTI_{Pa\text{-}m}$ számítása az adott mélységre

3.3. táblázat Különböző nullpontok esetén a reakciók számának megduplázódásához tartozó T értékek

3.4. táblázat Kiinduló adatok a $TTI_{Pa\text{-}mi}$ számításához ezen melléklet 2.5 fejezet alapján

3.5. táblázat Az adott mélységbeli $TTI_{Pa\text{-}mi}$ értékének kiszámításához szükséges adatok

3.6. táblázat A $TTI_{Pa\text{-}m}$, $TTI_{Pa\text{-}mi}$ és $TTI_{L\text{-}W}$ értékek az Ab-D-1 sz. fúrás azon üledékei esetén, ahol R_o méréseket is végeztek

ÁBRÁK JEGYZÉKE

DISSZERTÁCIÓ

D – 1. ábra A vizsgált terület földrajzi elhelyezkedése és a területen mélyült, 500 méternél mélyebb fúrások fúrásponttérképe, valamint a területen feltárt szénhidrogéntelepek elhelyezkedése

D – 2. ábra Elvi rétegoszlop

D – 3. ábra A/ A miocén üledékek mélységbeli elhelyezkedésének és vastagságának 3D ábrája

B/ A terület aljzatát alkotó középső-miocénnél idősebb képződmények rétegsor jellegének térképe (a mélyvetők helyzete a Magyarország földtani térképe a kainozoikum elhagyásával, MÁFI, 1996 c. térkép digitális adatbázisából átvéve az MGSZ engedélyével)

D – 4. ábra A minimum reflexiók (R_{min} – A ábra) és a maximum reflexiók (R_{max} – B ábra) valamint a random reflexiók (R_o) között bezárt szögek különböző korú, magas érettségi fokú mintákon (a polár koordinátarendszer az érettségi szintet %-ban, valamint a $R_{min} – R_o$ és $R_{max} – R_o$ közötti szögeket mutatja)

D – 5. ábra Grafikus illeszkedésvizsgálat Gauss-eloszlásra közepes- és nagy elemszámú szénminták esetén

D – 6. ábra Az eredeti mintából generált különböző méretű és érettségű minták átlagainak, mediánjainak és leggyakoribb értékeinek változása a mintaméret növekedésével (minden mintaméréthez 50 generált minta tartozik, az ábrán ezen 50 minta átlagainak, mediánjainak és leggyakoribb értékeinek átlaga, maximuma és minimuma szerepel)

D – 7. ábra Az átlag, a medián és leggyakoribb érték „átlagának”, valamint ezeknek a mintacsoportokon belüli minimumának és maximumának változása a szennyezettség mértékével 50 elemű, különböző korú minták esetén

D – 8. ábra 50 darab, 0-24 %-os mértékben az eredeti minta maximumértékével szennyezett, 50 elemű minta különböző helyparamétereinek (átlag, medián, leggyakoribb érték), a mérésre vonatkozó +/- 1.5 % elfogadási szinten belüli százalékos aránya (ld. még II. táblázat)

D – 9. ábra A/ A kiselemszámú minták KOLMOGOROV-SZMIRNOV próbájának eredménye a mintaméret függvényében
B/ A korreláció mértéke a valódi mintaelemek és az illesztett egyenesek között GAUSS-eloszlásra végzett grafikus illeszkedésvizsgálat esetén

D – 10. ábra Különböző módszerekkel számított $R_{o\text{-}sz}$ értékek és a mért R_o értékek különbségei a mért értékek százalékában

D – 11. ábra A területre számított geotermikus lépcső (gl) értékek izovonalas ábrája

D – 12. ábra A kapacitásmérések hőmérsékletértékeinek átlaga, illetve mediánja alapján számolt gl izovonalas ábra közötti különbség

D – 13. ábra A kapacitásmérések, illetve a geofizikai mérések alapján vázolt gl izovonalas ábrák összehasonlítása

D – 14. ábra A hőmérséklet becslése a pannon üledékek aljára

D – 15. ábra Az R_o becslése a pannon üledékek aljára

D – 16. ábra A különböző n = 0 pontokhoz tartozó c értékek a reakciósebességek megduplázódásának más-más kiinduló hőmérsékletein

D – 17. ábra A $TTI_{LOPATIN}$ és $TTI_{Pa\text{-}mi}$ számítási eredményének összehasonlítása szemilogaritmusos (A) és lineáris (B) rendszerben

D – 18. ábra Az $TTI_{Pa\text{-}mi}$ becslése a pannon üledékek aljára

D – 19. ábra A KONCZ által adott (D.2) formulával számolt R_o értékek a Jászsági- medence és környezete pannon üledékeinek aljára

D – 20. ábra A HÁMOR-VIDÓ és VICZIÁN által adott (D.3) formulával számolt R_o értékek a Jászsági-medence és környezete pannon üledékeinek aljára

D – 21. ábra A pannonnál idősebb üledékek szerves anyagából mért R_o értékek mélység szerinti változása

D – 22. ábra A CH_4, N_2 és CO_2 és C_{2+} gázkomponensek, az iC_4 / nC_4 és CH_4 / N_2 arányok, valamint a $\delta^{13}C_{CH4}$ és $\delta^{13}C_{CO2}$ értékek mélység szerinti változása a TNFK zóna gázaiban

D – 23. ábra A/ A CH_4 / N_2 arányok trendjének horizontális változása a TNFK-zóna területén
B/ A CH_4 / N_2 arányok változása az Tip-1 és Kis-ÉK-4 sz. fúrások közt ábrázolt szelvény mentén

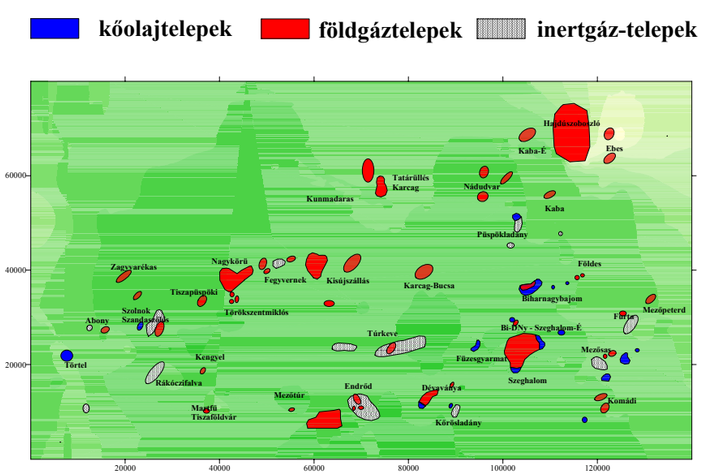
FÜGGELÉK

1.1. ábra A különböző érettségi paraméterek alkalmazásának földtani korlátai

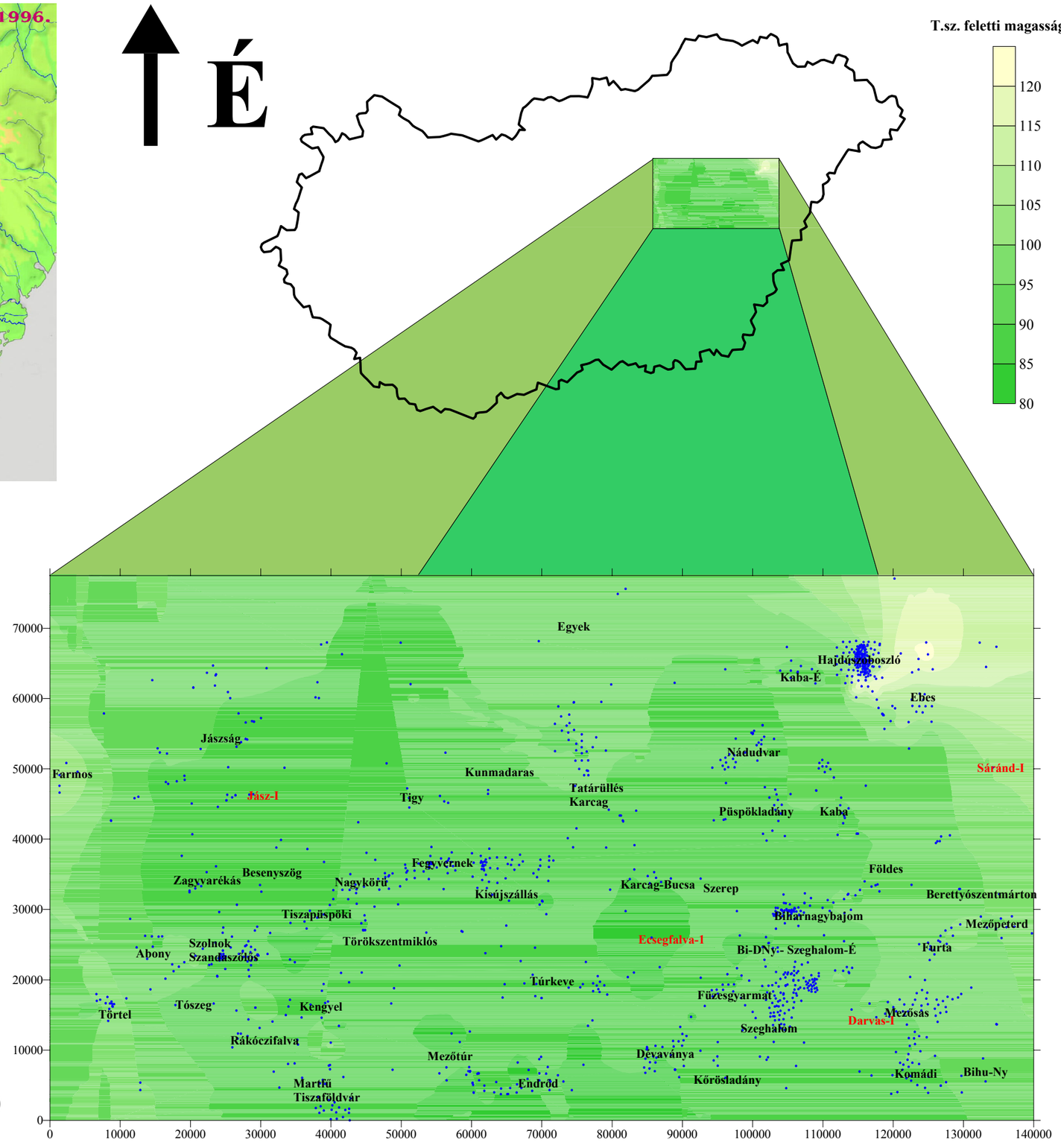
1.2. ábra A szerves anyag körforgalma a földkéreg – légkör – vízburok – élő szervezetek anyagi rendszerében

2.1. ábra A Tn-2 sz. fúrás 545.7 méteréből származó szerves anyagra vonatkozó vitrinitreflexió adatok statisztikai elemzése

ÁBRÁK



A MÁFI és a MÁELGI Szénhidrogénprognózis és medenceanalízis c. közös projectje keretében, az MGSZ közreműködésével készült "Magyarország szénhidrogén-potenciálfelmérésének földtani térképsorozata" 3.2 melléklete alapján.



M 1 : 500000

D - 1. ábra

A vizsgált terület földrajzi elhelyezkedése és a területen mélyült, 500 méternél mélyebb fúrások fúrásponttérképe, valamint a területen feltárt szénhidrogéntelepek elhelyezkedése

Az eredeti ábra 1 : 1.3 méretarányban kicsinyítve.

Készítette: Fedor Ferenc, 2003

Eonotéma	Időtéma	Rendszer		Sorozat		Emelet: Helyi	Emelet: regionális	Millió év	Formációnév	Mecseki Egység	Villányi Egység	Formációnév	Anyakőzet	szervesanyag típusa	szerves-anyag érettsége: Ro	szerves-anyag érettsége: Tmax	TOC
FANEROZOIKUM	KAINOZOIKUM	Negyed-időszak		Holocén				~0.01									
				Pleisztocén				2.4									
		Harmadidőszak	Neogén	Pliocén		Pannóniai	Felső		Nagyalföldi Tarkaagyag F.			Nagyalföldi Tarkaagyag F.					
							Dáciai										
							Pontusi	5.2	Zagyvai F.			Zagyvai F.		III.			
							?		Újfalui Homokkő F.			Újfalui Homokkő F.					
				Miocén	Felső		Alsó	8.9	Algyői F. Szolnoki Homokkő F. Endrődi Márga F.			Algyői F. Szolnoki Homokkő F. Endrődi Márga F		II. - III.			
					Középső			12.0	Tokaji / Vulkanit F.	1. / 2. Abonyi F.		Tokaji / Vulkanit F.	1. / 2. Abonyi F.				
							Szarmata										
							Bádeni	16.5									
							Kárpáti										
					Alsó		Ottnangi	20.0									
							Eggenburgi	22.0									
							Egri	23.3									
			Paleogén	Oligocén			Egri	28.0	Nádudvari Komplexum			Nádudvari Komplexum		III.			
							Kiscelli	35.4									
				Eocén	Felső		Priabonai	38.6									
					Középső		Bartoni	42.1									
							Lutetiai	50.0									
					Alsó		Ypresi	56.5									
				Paleo-cén	Felső		Thaneti	60.5									
					Alsó		Dániai	65.0									
	MEZOZOIKUM		Kréta	Felső			Maastrichti	74.0	Izsáki Márga F. / Debreceni F.			Kőrösi F.		III.			
							Campani	83.0									
							Santoni	86.6	Szanki Konglomerátum F.								
							Coniaci	88.5									
							Turoni	90.4									
				Középső			Cenoman	97.0									
							Albai	112.0									
							Apti	124.5				Nagyharsányi Mészkő F.					
				Alsó			Barremi	131.8	Magyaregregyi Kong-lomerátum F.			Biharugrai Mészmárga F.					
							Hauterivi	135.0	Hidasvölgyi Márga F.								
							Valangini	140.7	Mecsekjánosi Bazalt F.			Mecsekjánosi Bazalt F.					
							Berriasi	145.6	Márévári Mészkő F.								
			Jura	Malm			Titon	152.1	Kisújbányai Mészkő F.								
							Kimmeridgei	154.7									
							Oxfordi	157.1									
				Dogger	Felső		Callovi	161.3									
							Bath	166.1	Óbányai Mészkő f.					II. - III.			
					Alsó		Bajoci	173.5	Komlói Mészmárga F.								
							Aaleni	178.0									
				Liász			Toarci	187.0	Óbányai Aleurolit F.								
							Pliensbachi	194.5	Mecseknádasdi Homokkő F.			?		III. II-III.			
							Sinémuri	203.5									
							Hettangi	208.0	Mecseki Kőszén F.								
			Triász	Felső			Rhaeti	209.5				Mészhegyi Homokkő F					
							Nori	223.4	Misinai Formációcsoport			Misinai Formációcsoport					
							Karni	235.0									
				Középső			Ladini	239.5									
							Anisusi	241.1	Hetvehelyi Dolomit F.			Hetvehelyi Dolomit F.					
				Alsó			Szkíta	245.0									
	PALEOZOIKUM		Perm	Felső	Felső			250.0									
					Középső			256.1				Gyűrűfűi Kvarcporfir F					
				Alsó				290.0				Tésényi Homokkő F. (?)		III. (?)			
			Karbon					362.5									
			Devon					408.5	Kecskeméti Gránit F.								
			Szilur					439.0	Törteli Milonit F.								
			Ordovicium					510.0				Kőrösi Komplexum					
			Kambrium														
PROTERO-ZOIKUM			Prekambrium						Újszilvási Migmatit F.			Szeghalmi Eklogit F.					

1. Ebesi Formáció; 2. Hajdúszoboszlói F.

Jelkulcs

- milonit
- gránit
- fillit, csillámpala
- amfibolit, gneisz
- eklogit
- kvarcit, kvarchomokkő
- kvarcporfir
- dolomit
- sekélytengeri karbonátos üledékek
- mészkő
- grafit
- homokkő
- pelites, pszammitos üledékek
- pelites, meszes fáciesű üledékek
- bazalt
- gumós mészkő
- kovapala, radiolarit
- konglomerátum
- „flis” üledékek
- tufa
- alluviális üledékek

Színkulcs

- prekambrium - paleozoikum
- karbon - perm
- triász
- jura
- kréta
- paleogén
- neogén

Anyakőzet

- inertgáz (CO_2, N_2)
- olaj és gáz
- gáz

Érettség

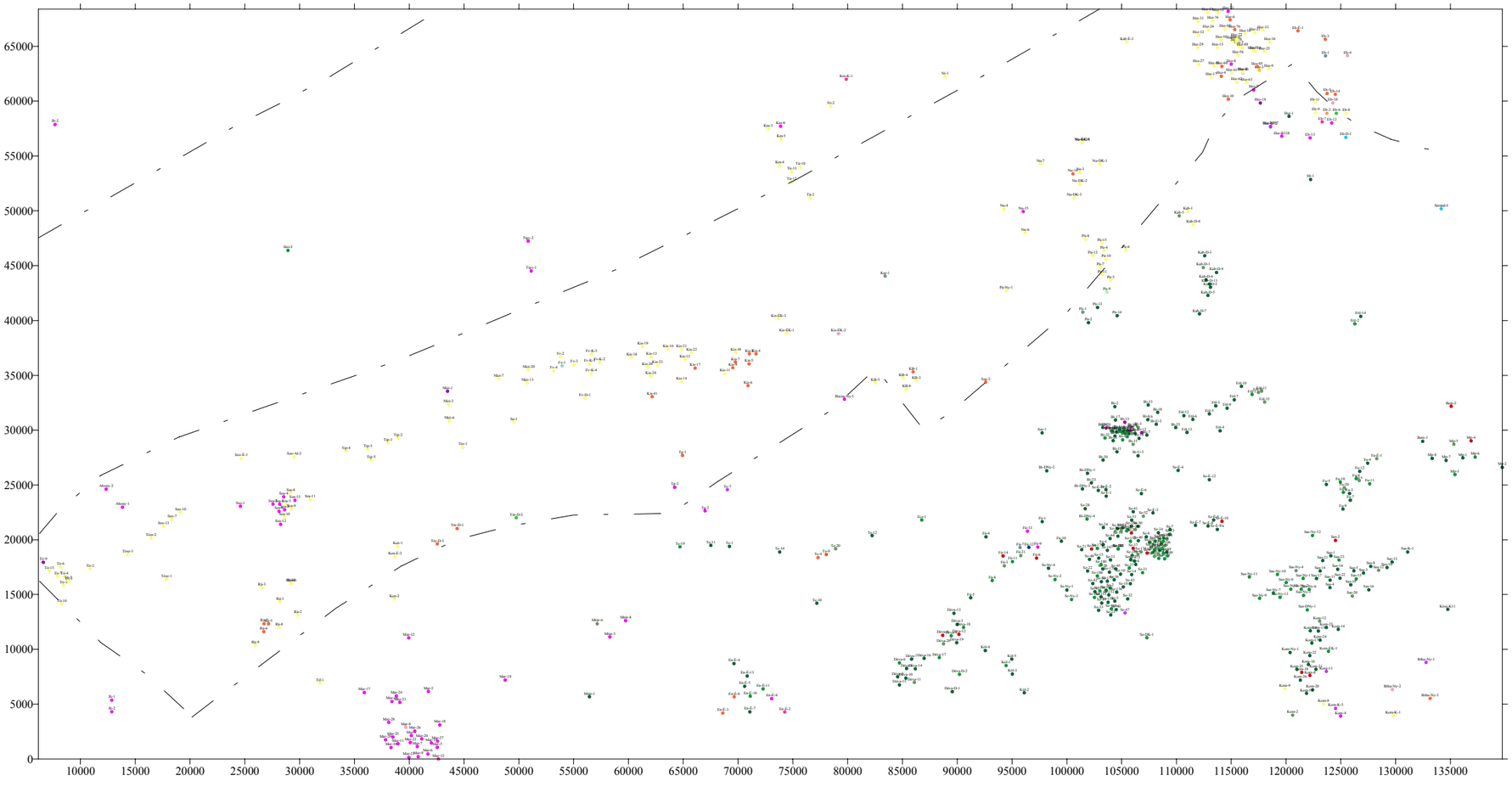
- kora katagenetikus
- katagenetikus
- késő katagenetikus
- metagenetikus

TOC

- alacsony
- megfelelő

– – – mélymedencékben az üledékképződés folytonos, máshol üledékhiány

D – 2. ábra
Elvi rétegoszlop

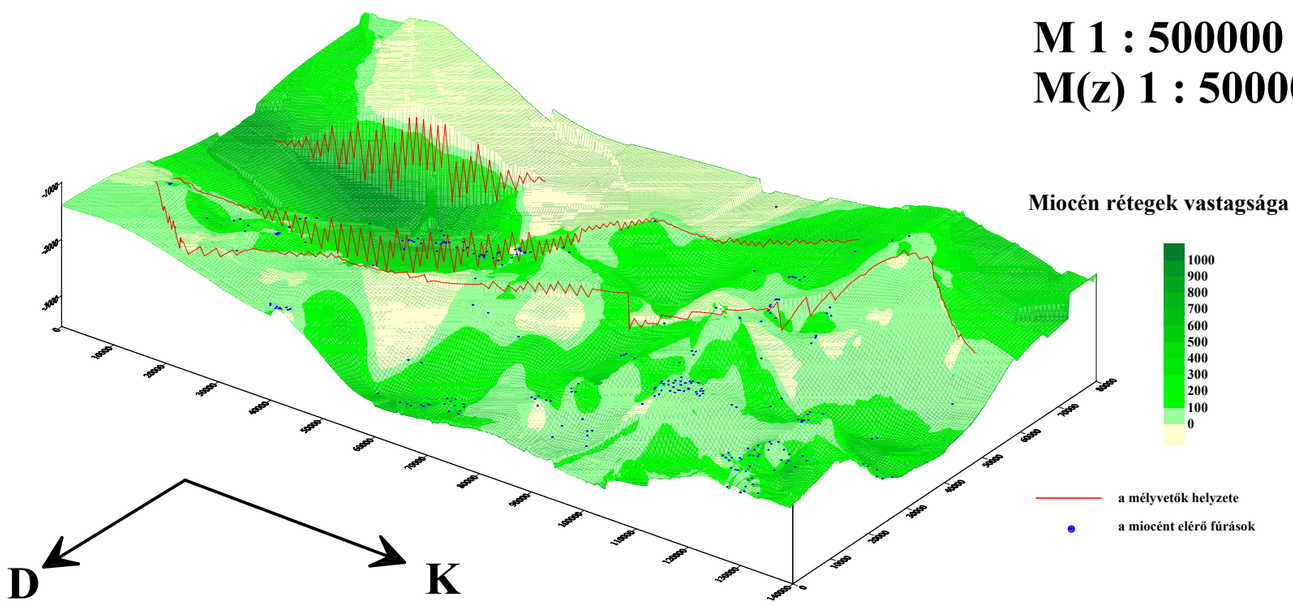


É

M 1 : 250000

Rétegsor jellegek

- E-O-Kr flis (homokkő, agyagmárga)
- flis alatt Mz (diabáz, kovapala, mészkő)
- flis alatt Pz metamorfit
- flis alatt Mz alatt Pz
- flis alatt polimikt kongl
- E-Kr (?) polimikt breccsa (Mz és Pz kavicsokkal)
- polimikt breccsa alatt Pz
- polimikt breccsa alatt Mz
- polimikt breccsa alatt metamorfitbreccsa
- Pz metamorfit alatt Mz
- M-Mz-Pz (?) metamorfitbreccsa alatt Mz
- Pz alatt Mz alatt Pz
- Pz alatt polimikt breccsa alatt metamorfitbreccsa alatt metamorfit
- Mz (mészkő, diabáz)
- Mz alatt Pz
- Mz breccsa
- Mz (?) fillit, agyagpala, pala
- metamorfitbreccsa alatt metamorfit
- Pz metamorfit
- M-Mz metamorfit kongl. ill. breccsa
- Pz gránit, gránitbreccsa



M 1 : 500000
M(z) 1 : 50000

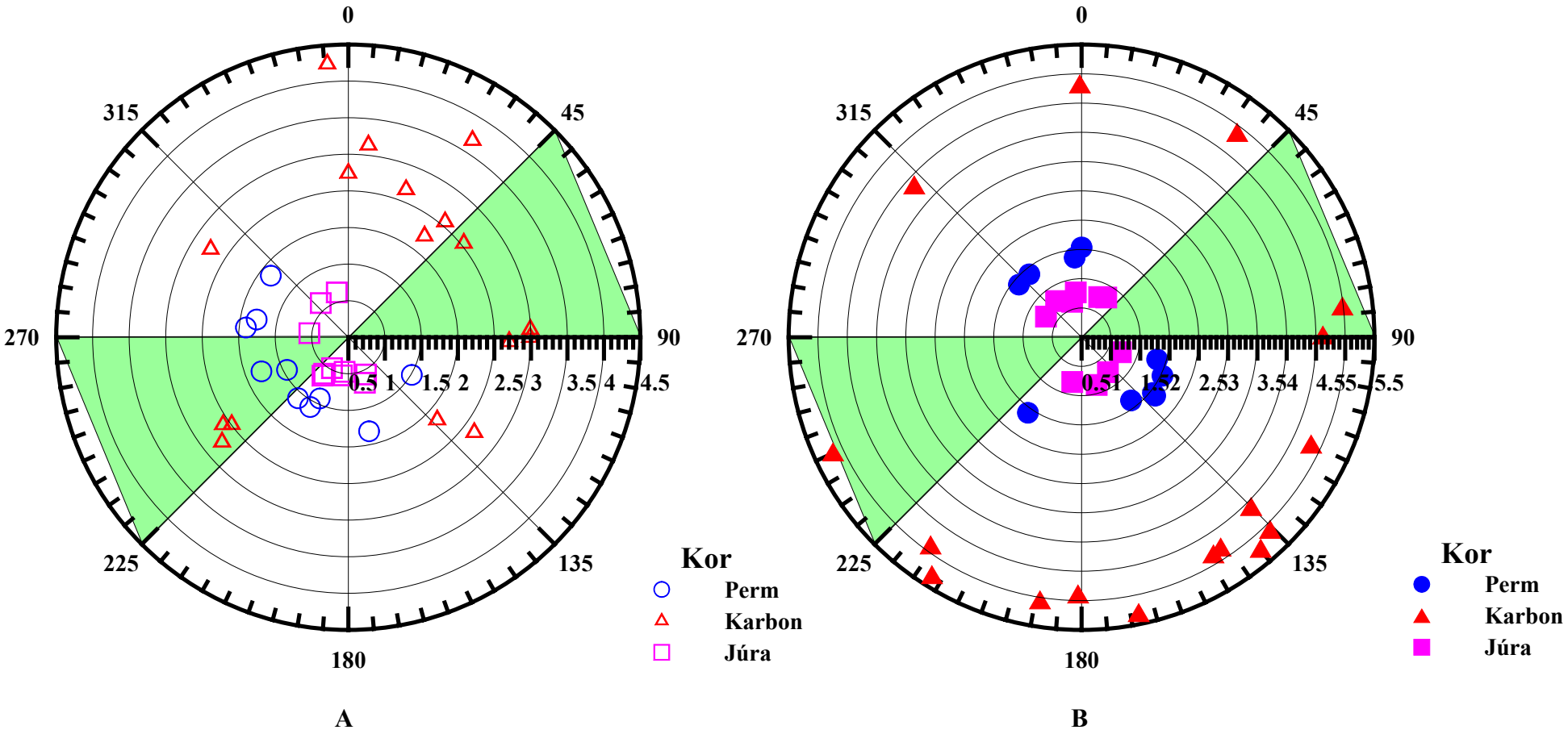
D - 3 ábra

A / A miocén üledékek mélységbeli elhelyezkedésének és vastagságának 3D ábrája

B / A terület aljzatát alkotó középső-miocénnél idősebb képződmények rétegsor jellegének térképe (a mélyvetők helyzete a Magyarország földtani térképe a kainozoikum elhagyásával, MÁFI, 1996 c. térkép digitális adatbázisából átvéve az MGSZ engedélyével)

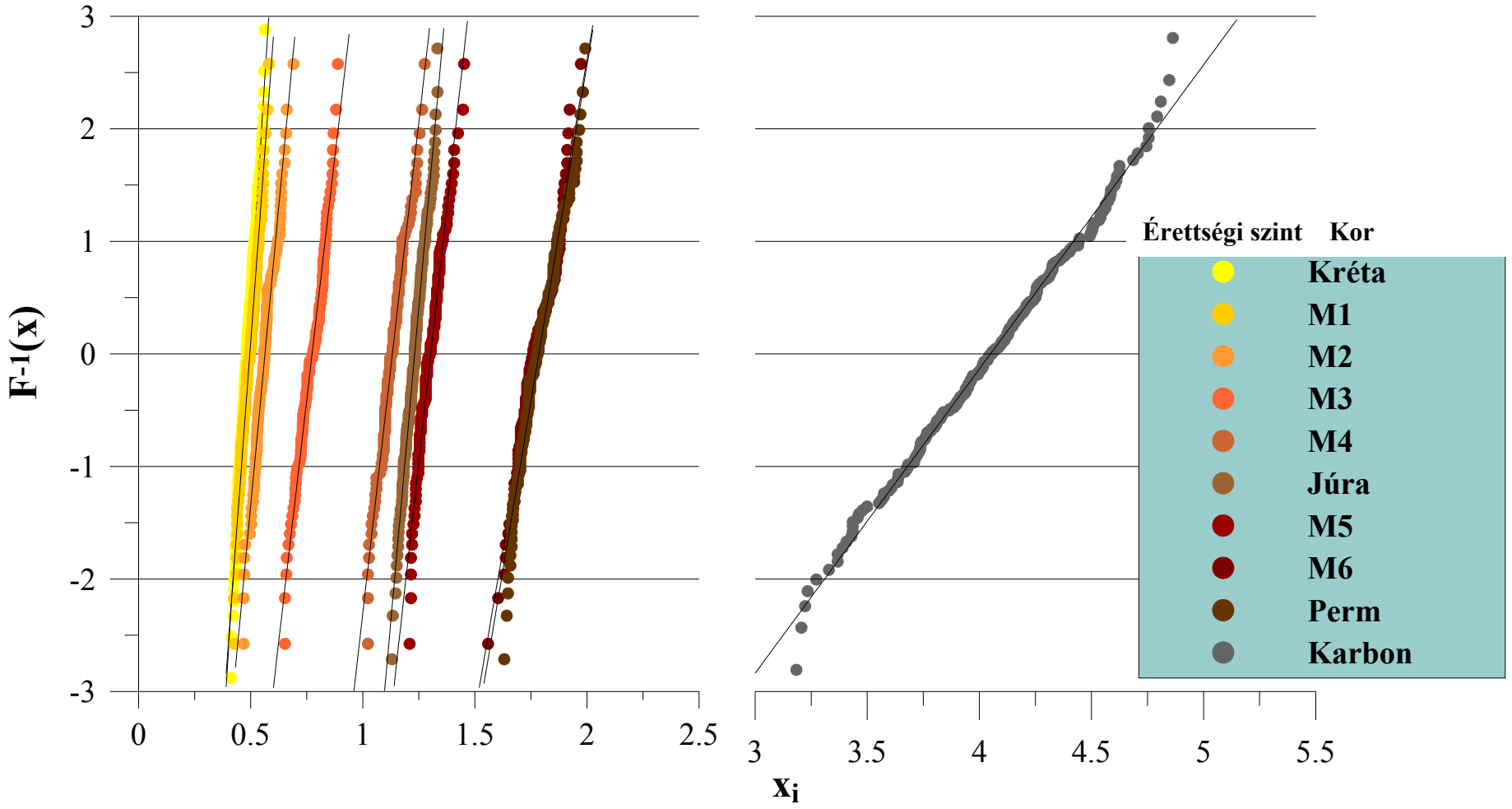
Készítette: Fedor Ferenc, 2003

Az eredeti ábra 1 : 1.9 méretarányban kicsinyítve.



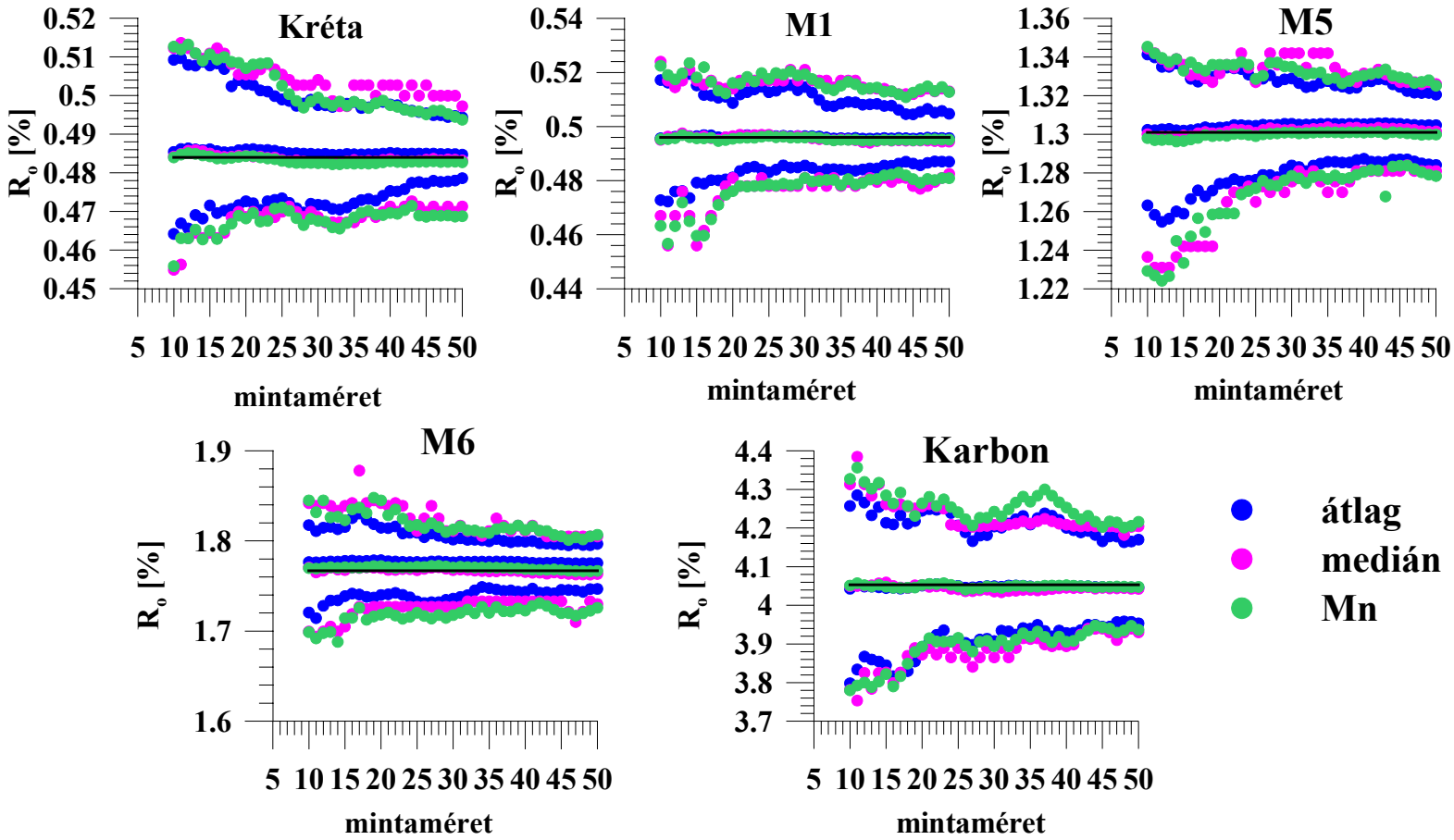
D – 4. ábra

A minimum reflexiók (R_{min} – A ábra) és a maximum reflexiók (R_{max} – B ábra) valamint a random reflexiók (R_o) között bezárt szögek különböző korú, magas érettségi fokú mintákon (a polár koordinátarendszer az érettségi szintet %-ban, valamint a R_{min} – R_o és R_{max} – R_o közötti szögeket mutatja)



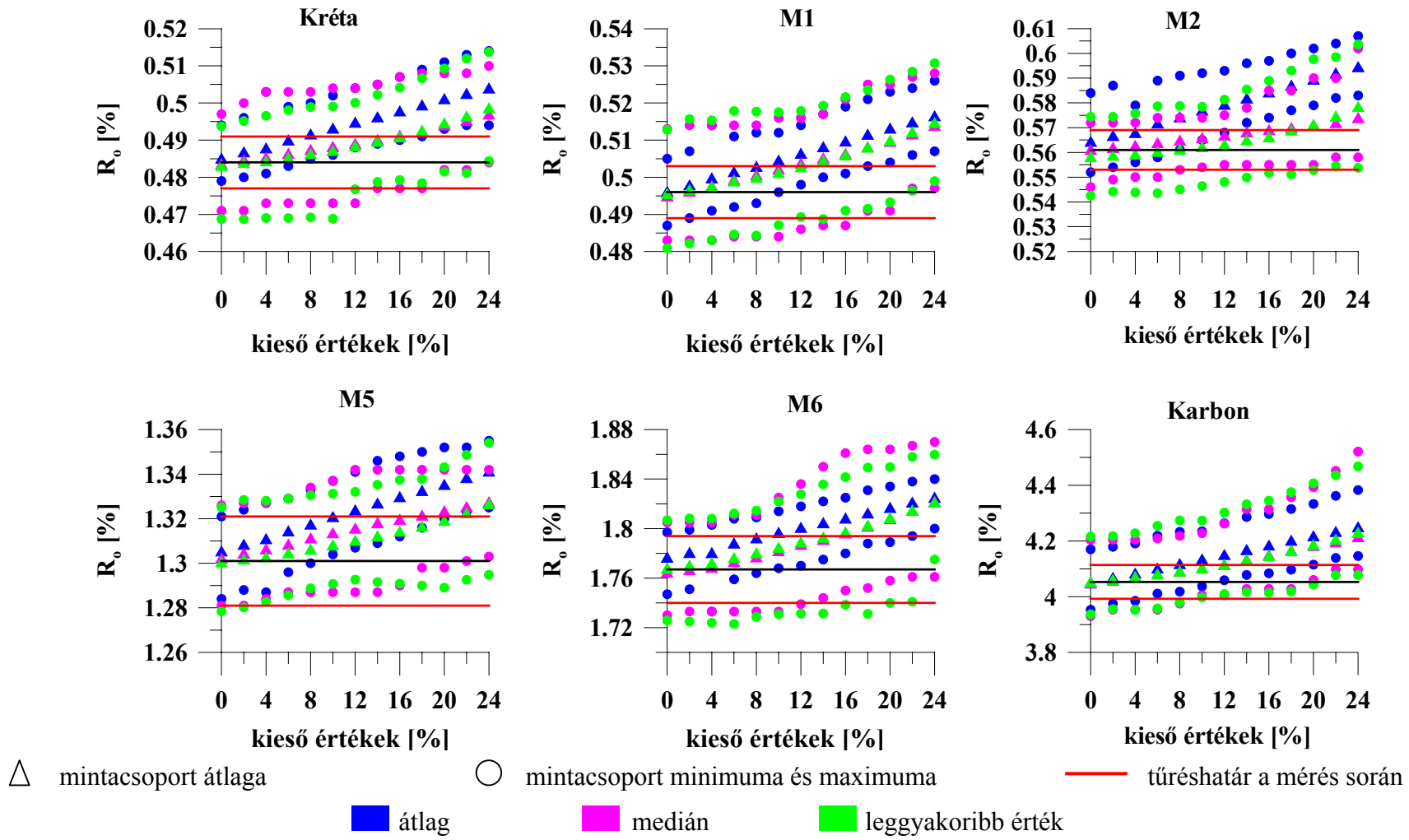
D – 5. ábra

Grafikus illeszkedésvizsgálat Gauss-eloszlásra közepes-, és nagy elemszámú szénminták esetén



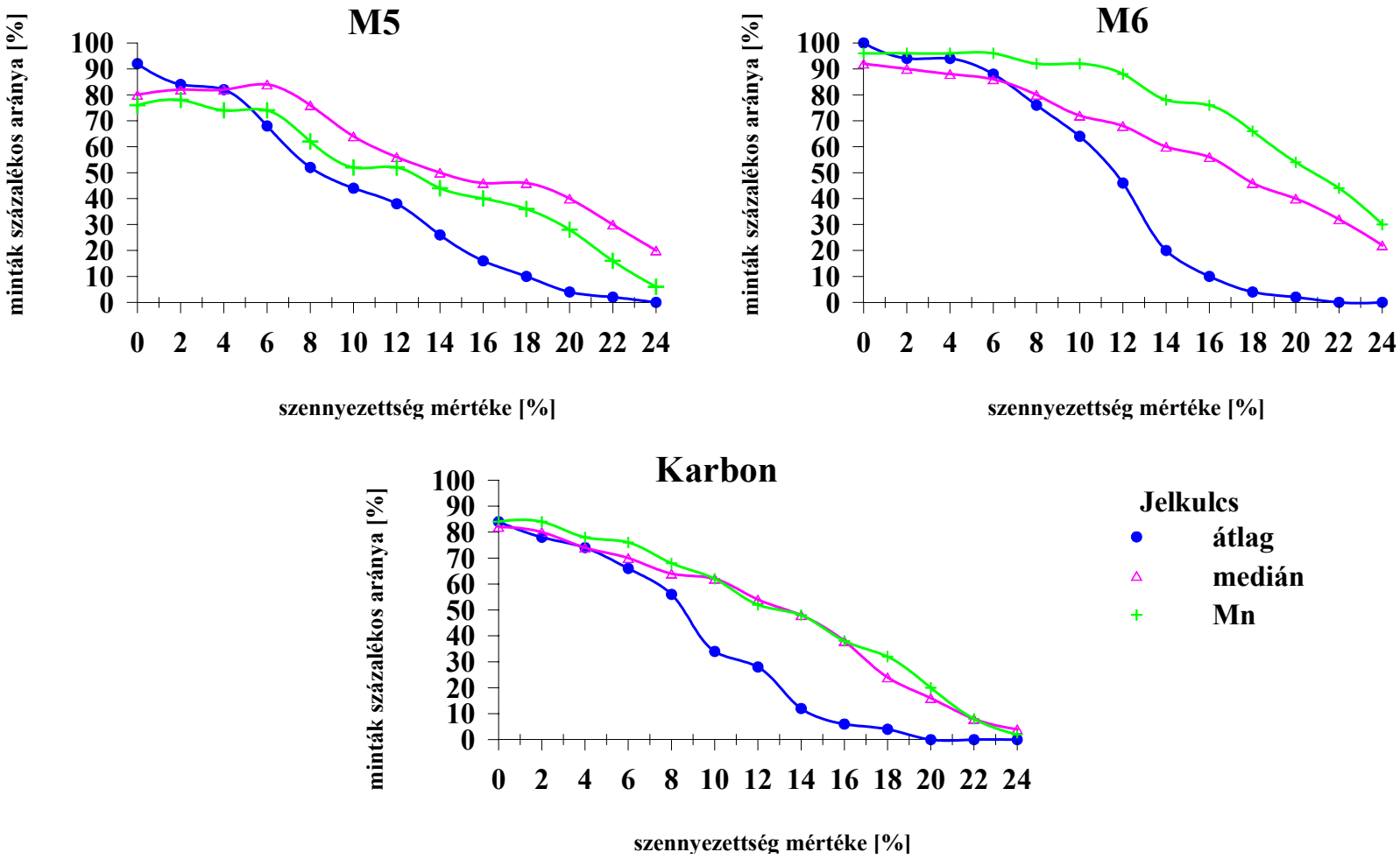
D – 6. ábra

Az eredeti mintából generált különböző méretű és érettségű minták átlagainak, mediánjainak és leggyakoribb értékeinek változása a mintaméret növekedésével (minden mintamérethez 50 generált minta tartozik, az ábrán ezen 50 minta átlagainak, mediánjainak és leggyakoribb értékeinek átlaga, maximuma és minimuma szerepel)



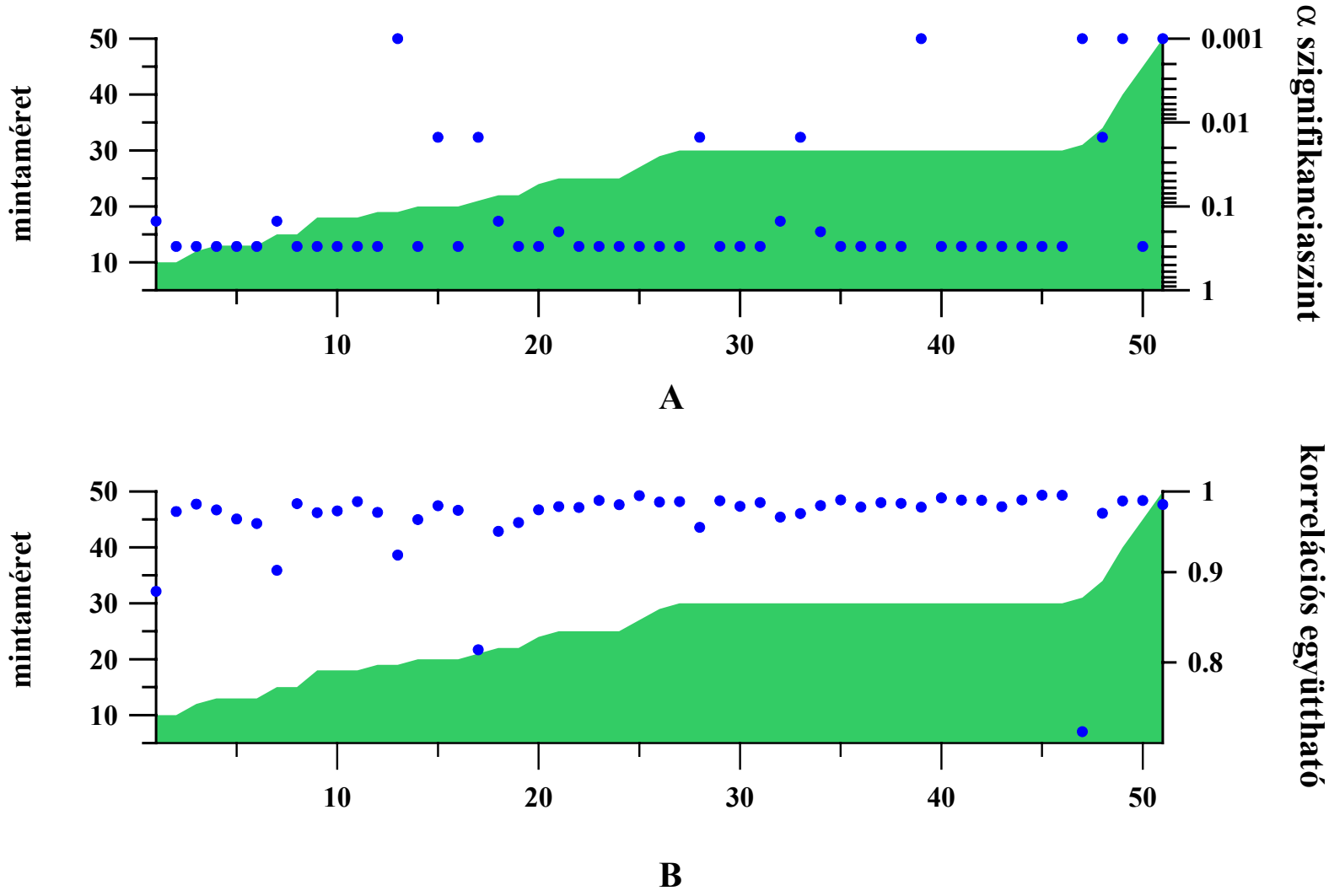
D – 7. ábra

Az átlag, a medián és leggyakoribb érték „átlagának”, valamint ezeknek a mintacsoportokon belüli minimumának és maximumának változása a szennyezettség mértékével 50 elemű, különböző korú minták esetén



D – 8. ábra

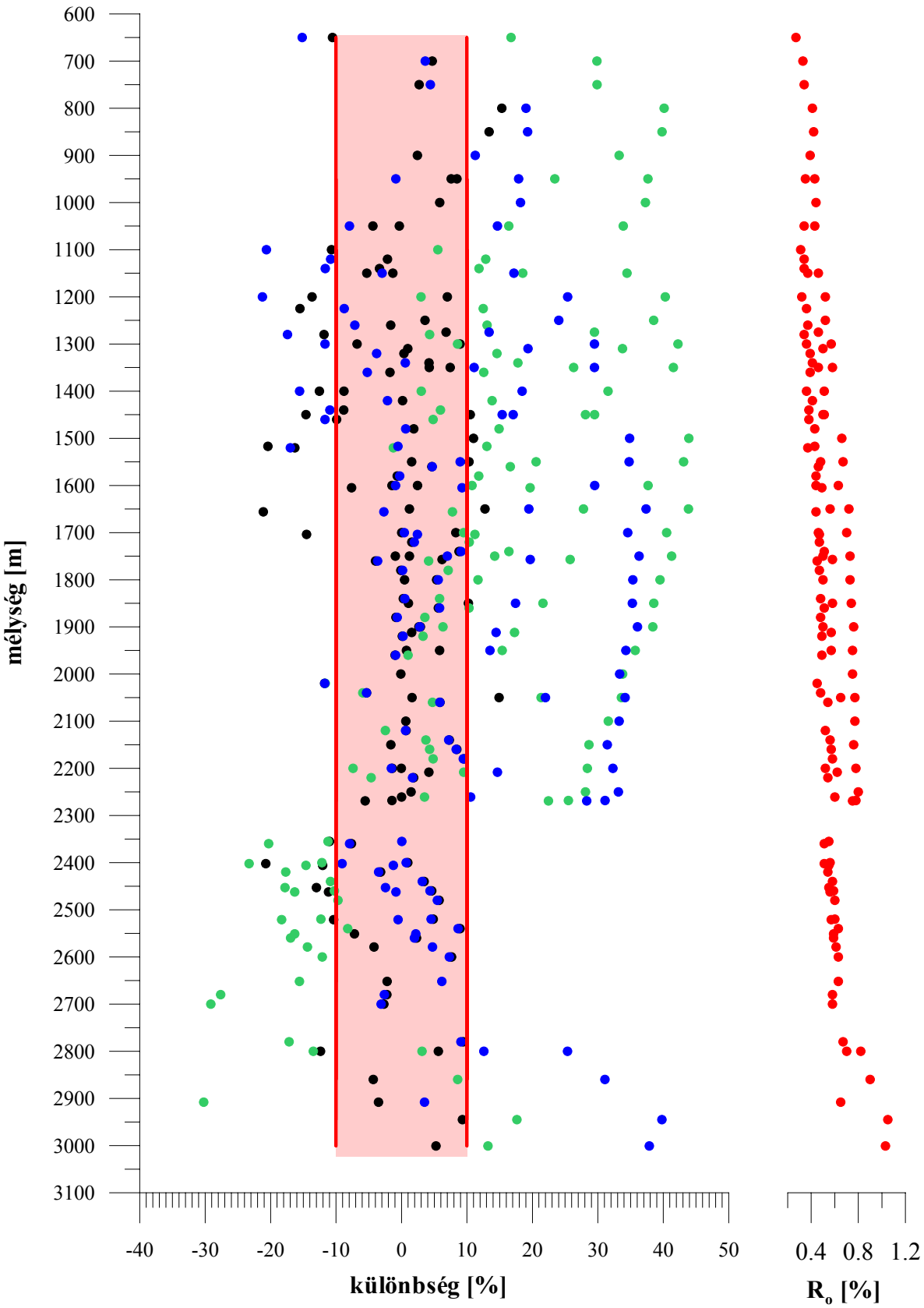
50 darab, 0-24 %-os mértékben az eredeti minta maximumértékével szennyezett, 50 elemű minta különböző helyparamétereinek (átlag, medián, leggyakoribb érték), a mérésre vonatkozó +/- 1.5 % elfogadási szinten belüli százalékos aránya (ld. még 3.2. táblázat)



D – 9. ábra

A/ A kiselemszámú minták KOLMOGOROV-SZMIRNOV próbájának eredménye a mintaméret függvényében

B/ A korreláció mértéke a valódi mintaelemek és az illesztett egyenesek között GAUSS-eloszlásra végzett grafikus illeszkedésvizsgálat esetén



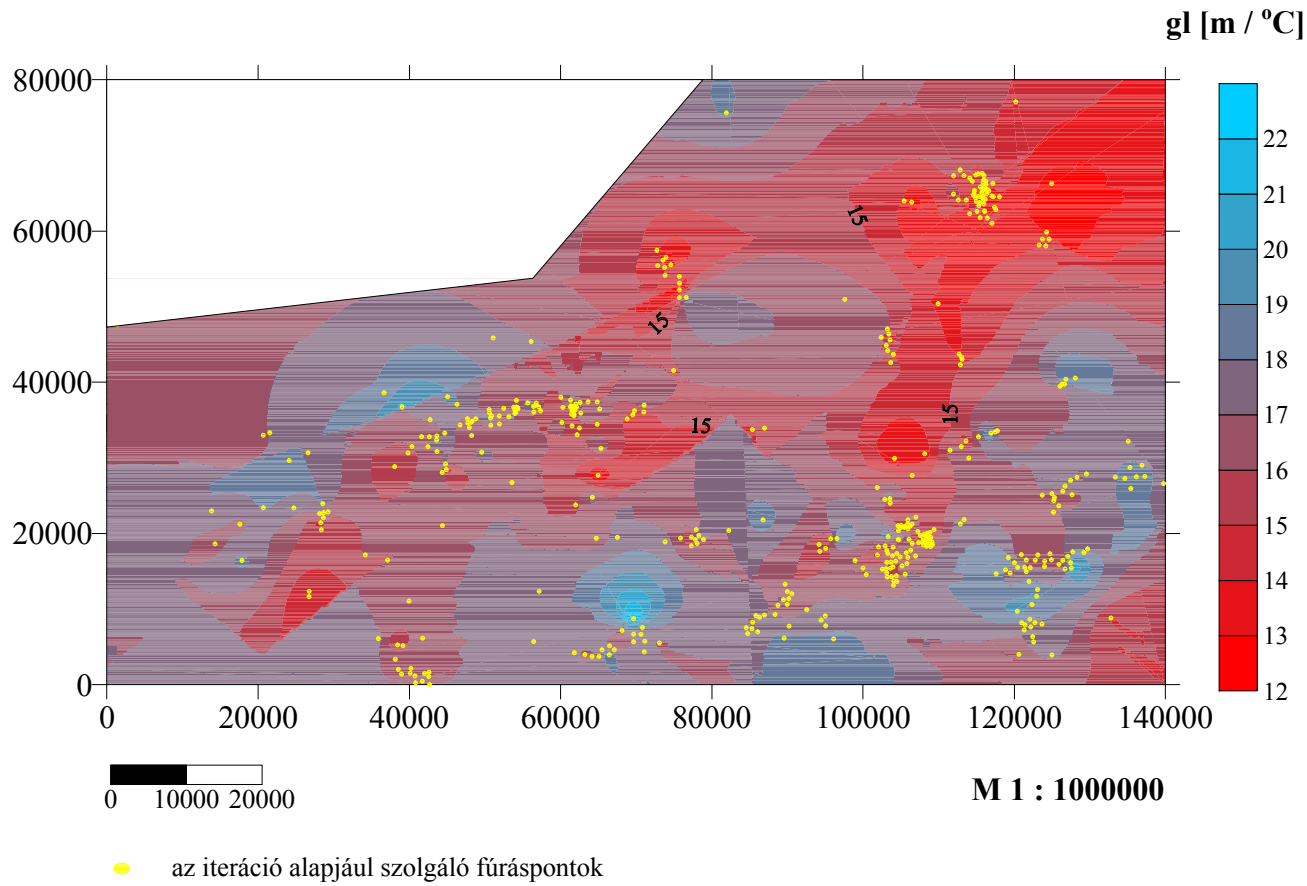
Jelölések

- Fedor
- Koncz
- Vidó
- +/- 10 %
- mért reflexióértékek

D - 10. ábra

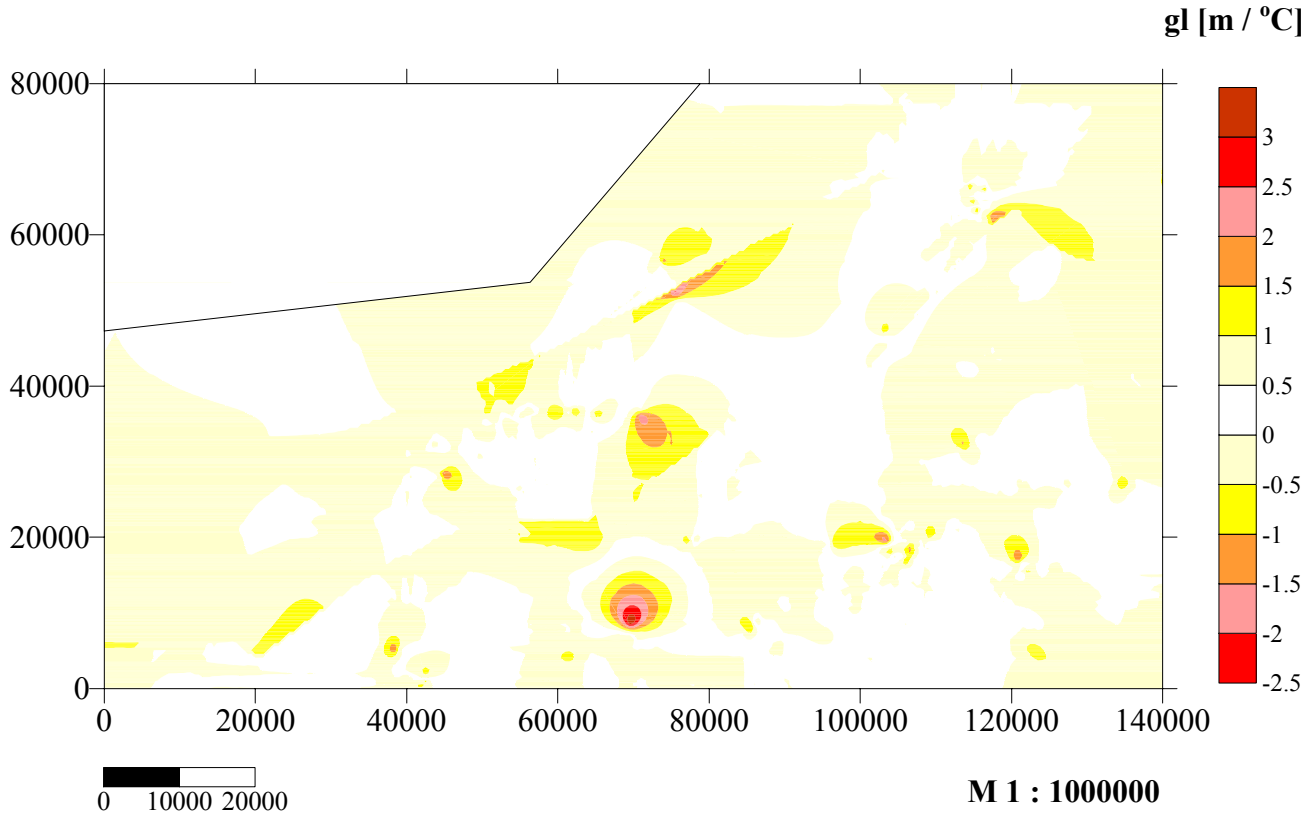
Különböző módszerekkel számított $R_{o\text{-}sz}$ értékek

és a mért R_o értékekkülönbségei a mért értékek százalékában



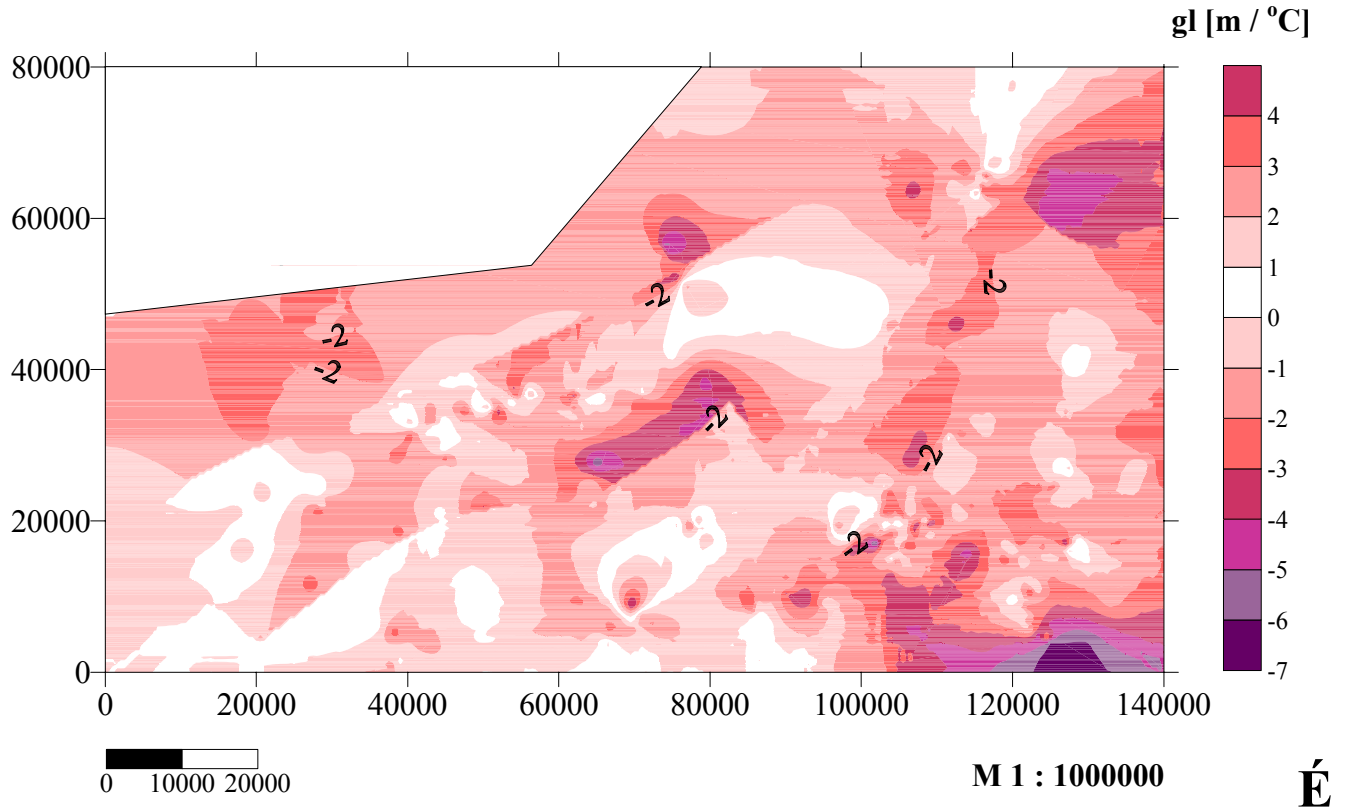
D – 11. ábra

A területre számított geotermikus lépcső (gl) értékek izovonalas ábrája



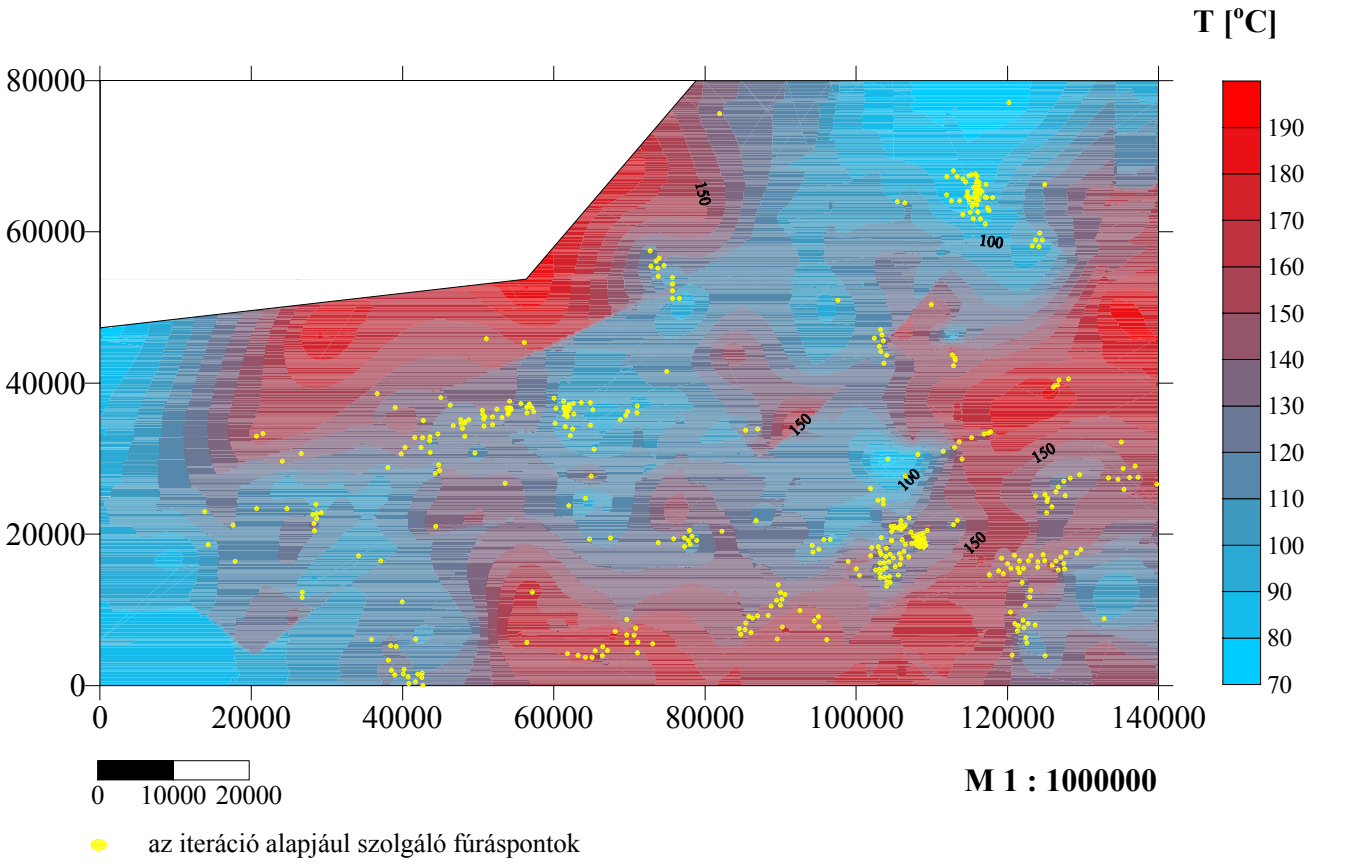
D – 12. ábra

A kapacitásmérések hőmérsékletértékeinek átlaga, illetve mediánja alapján számolt gl izovonalas ábrák közötti különbség



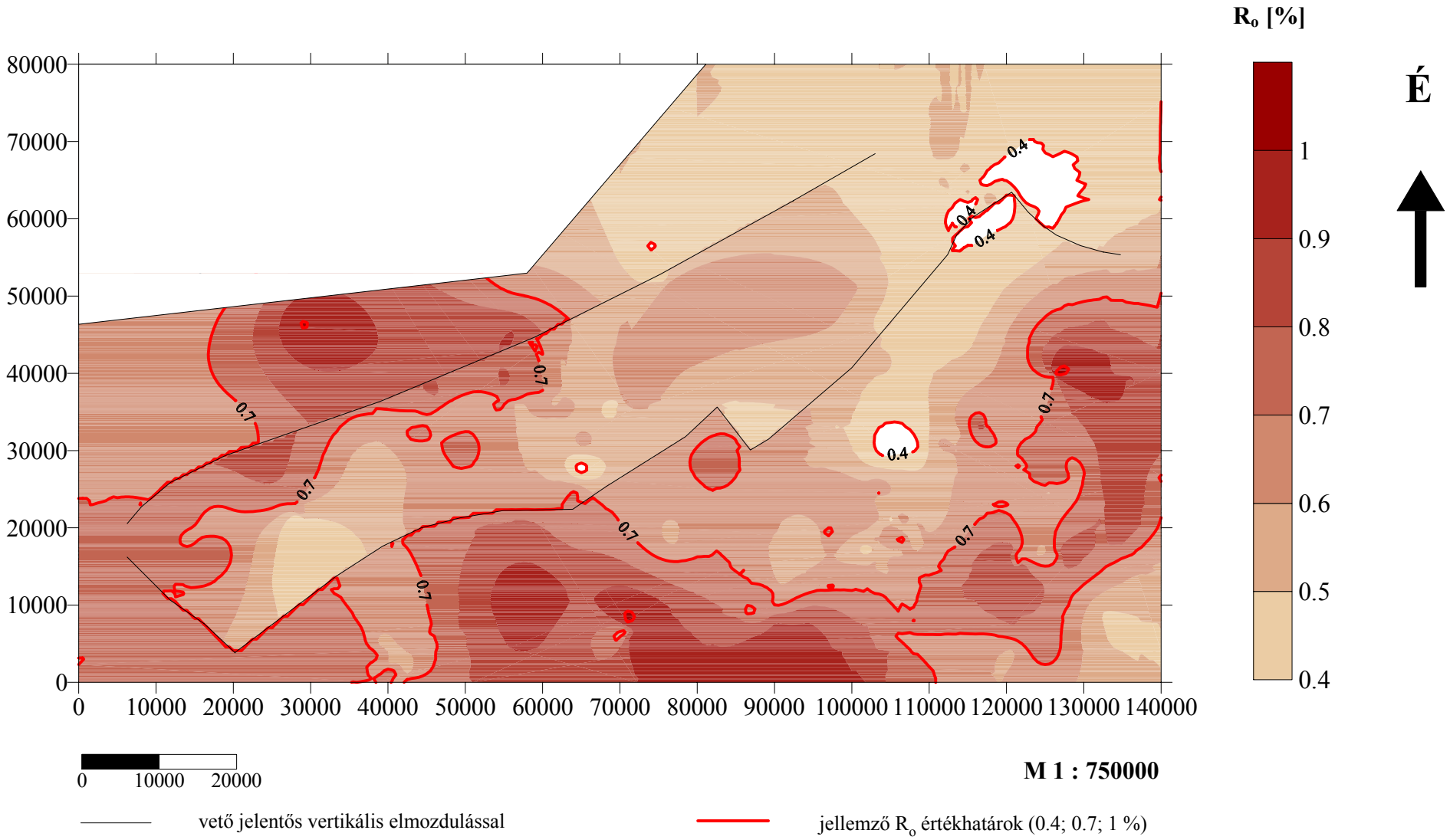
D – 13. ábra

A kapacitásmérések, illetve a geofizikai mérések alapján vázolt gl izovonalas ábrák összehasonlítása



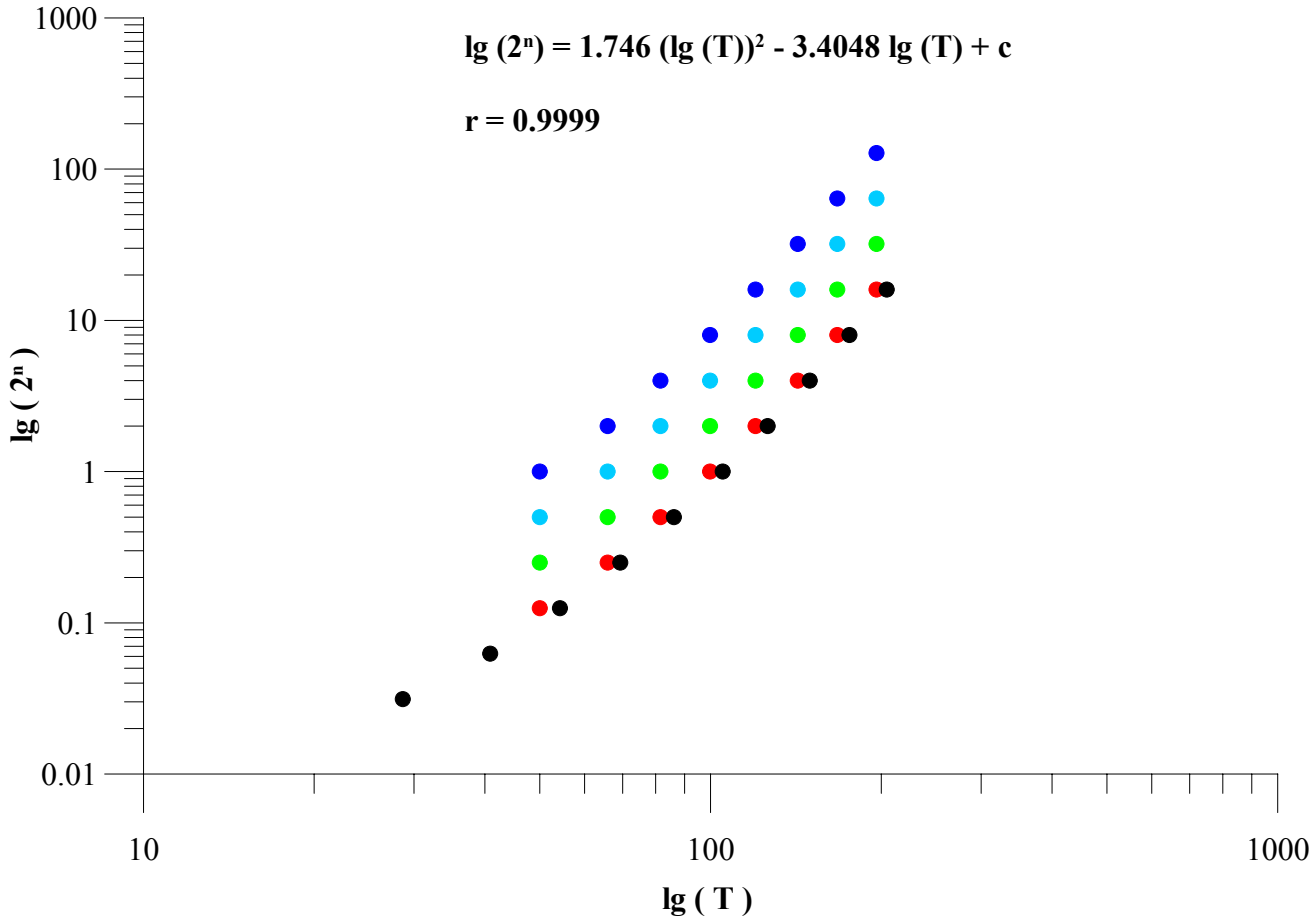
D – 14. ábra

A hőmérséklet becslése a pannon üledékek aljára



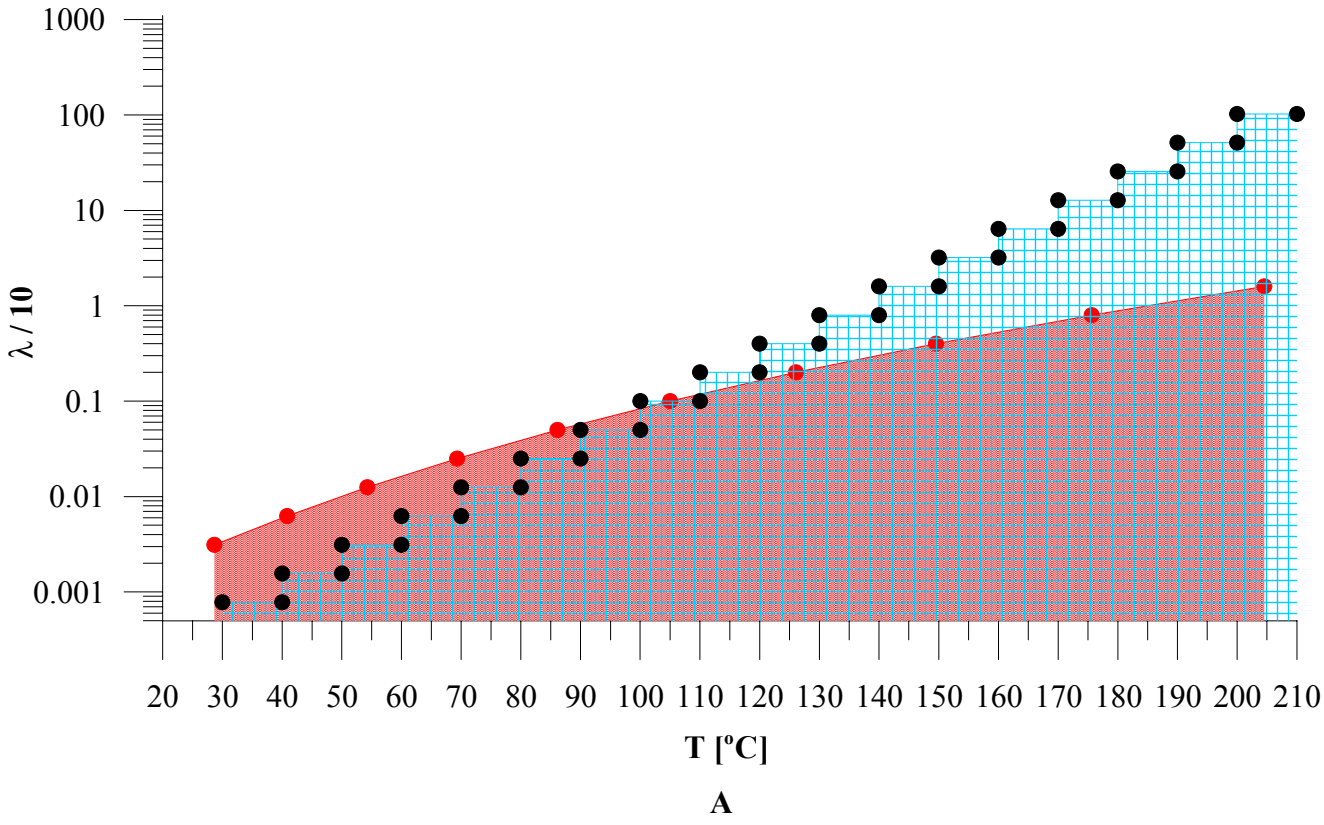
D – 15. ábra

Az R_o becslése a pannon üledékek aljára

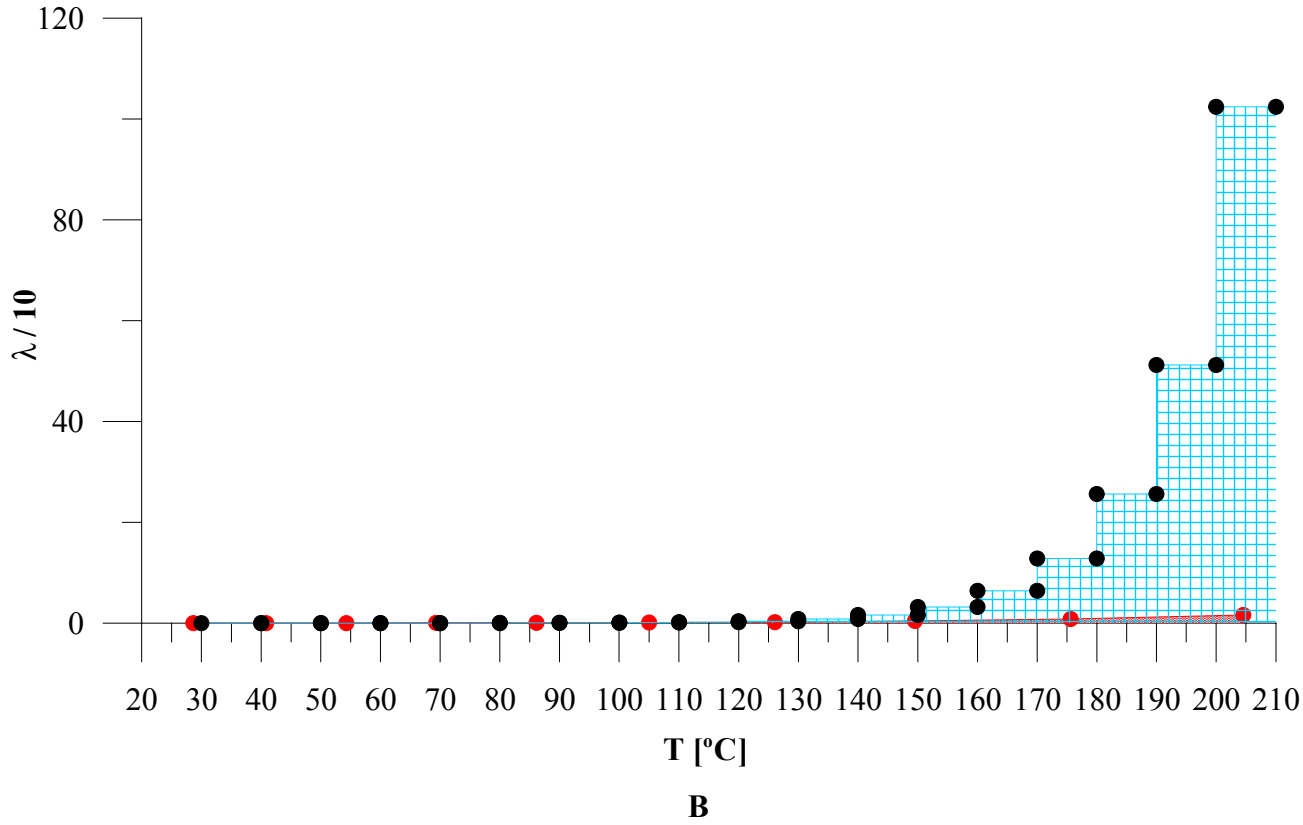


D – 16. ábra

A különböző n = 0 pontokhoz tartozó c értékek a reakciósebességek megduplázódásának más-más kiinduló hőmérsékletein



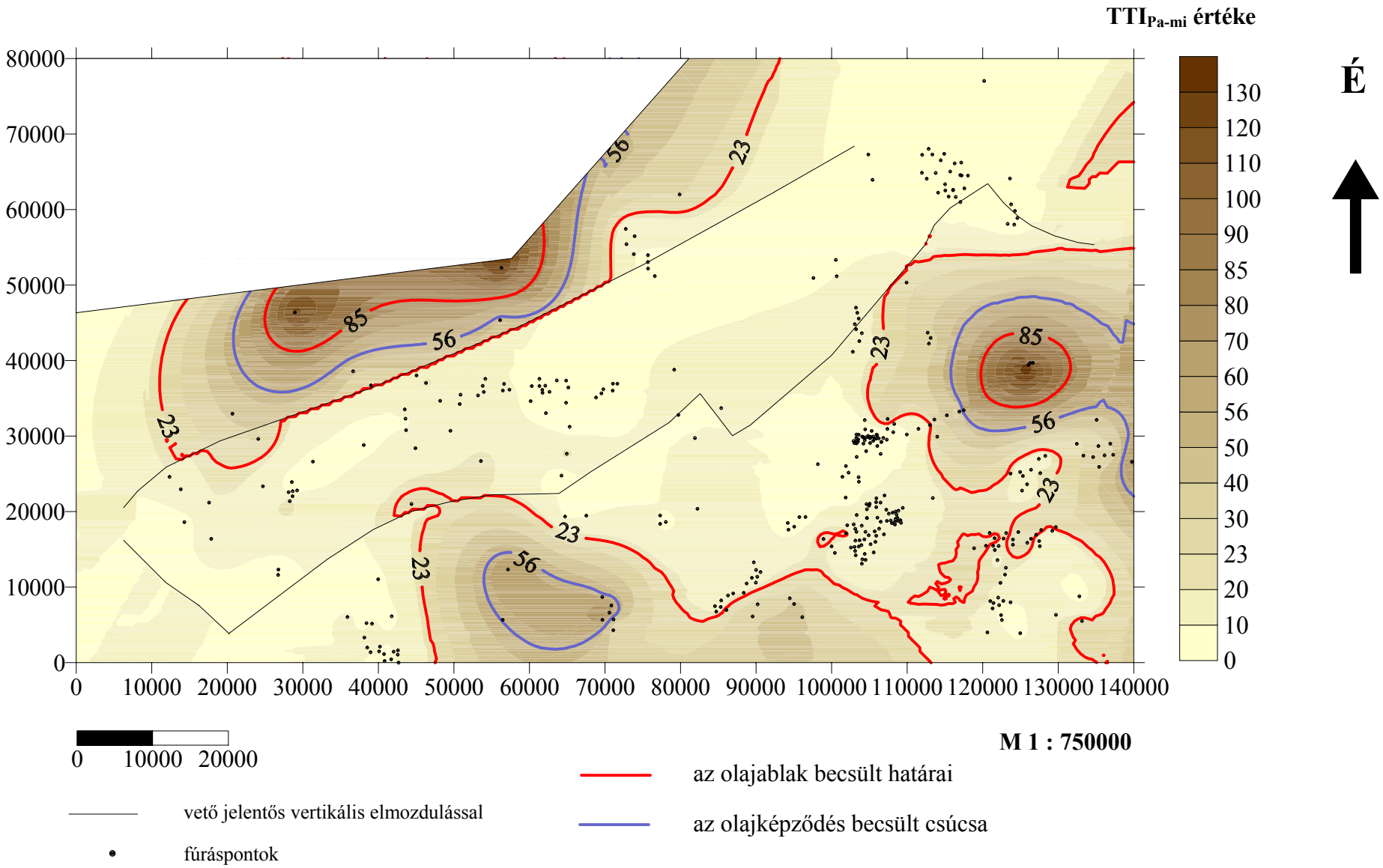
A



B

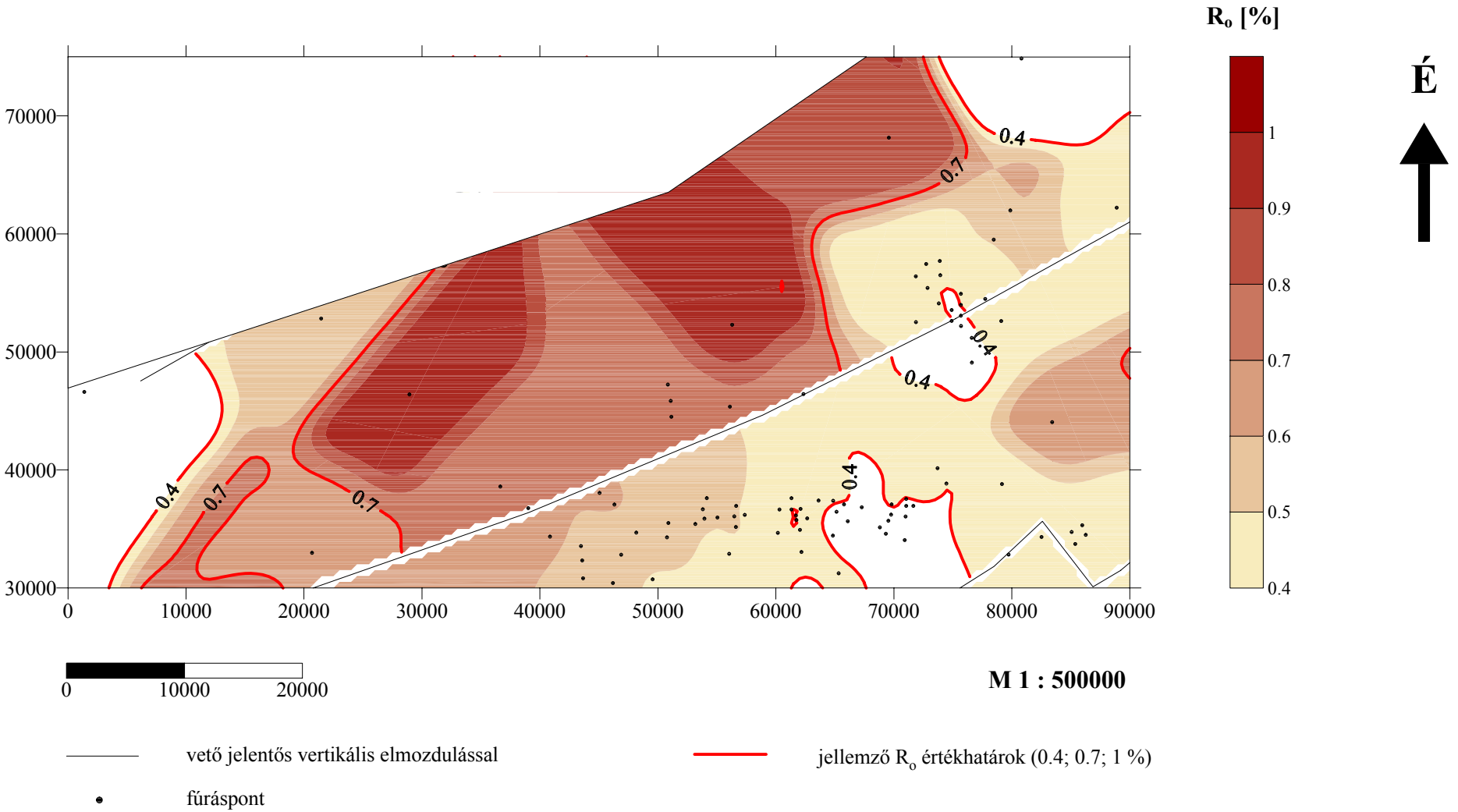
D – 17. ábra

A $TTI_{LOPATIN}$ és $TTI_{Pa\text{-}mi}$ számítási eredményének összehasonlítása szemilogaritmusos (A) és lineáris (B) rendszerben



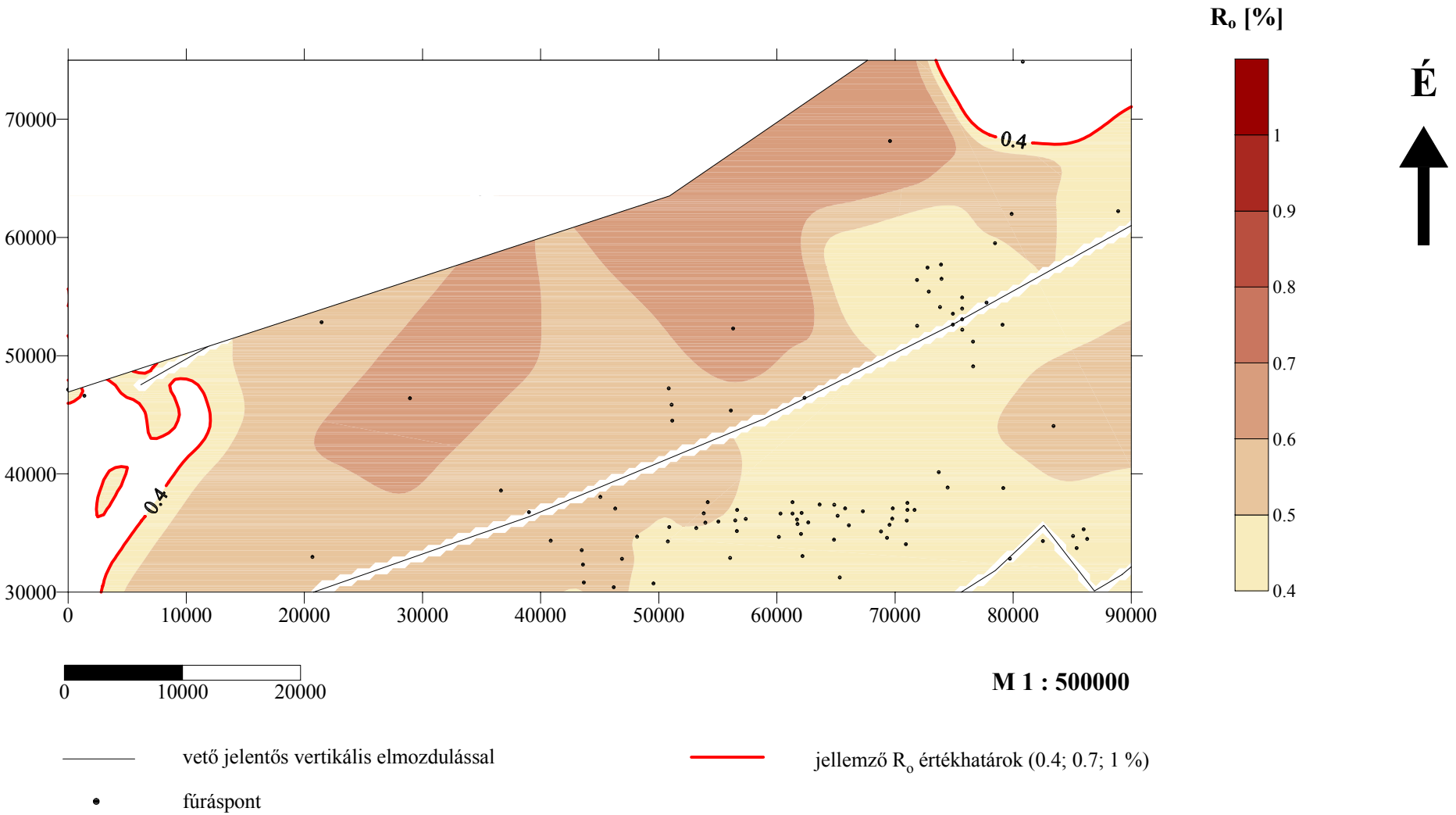
D – 18. ábra

Az $TTI_{Pa\text{-}mi}$ becslése a pannon üledékek aljára



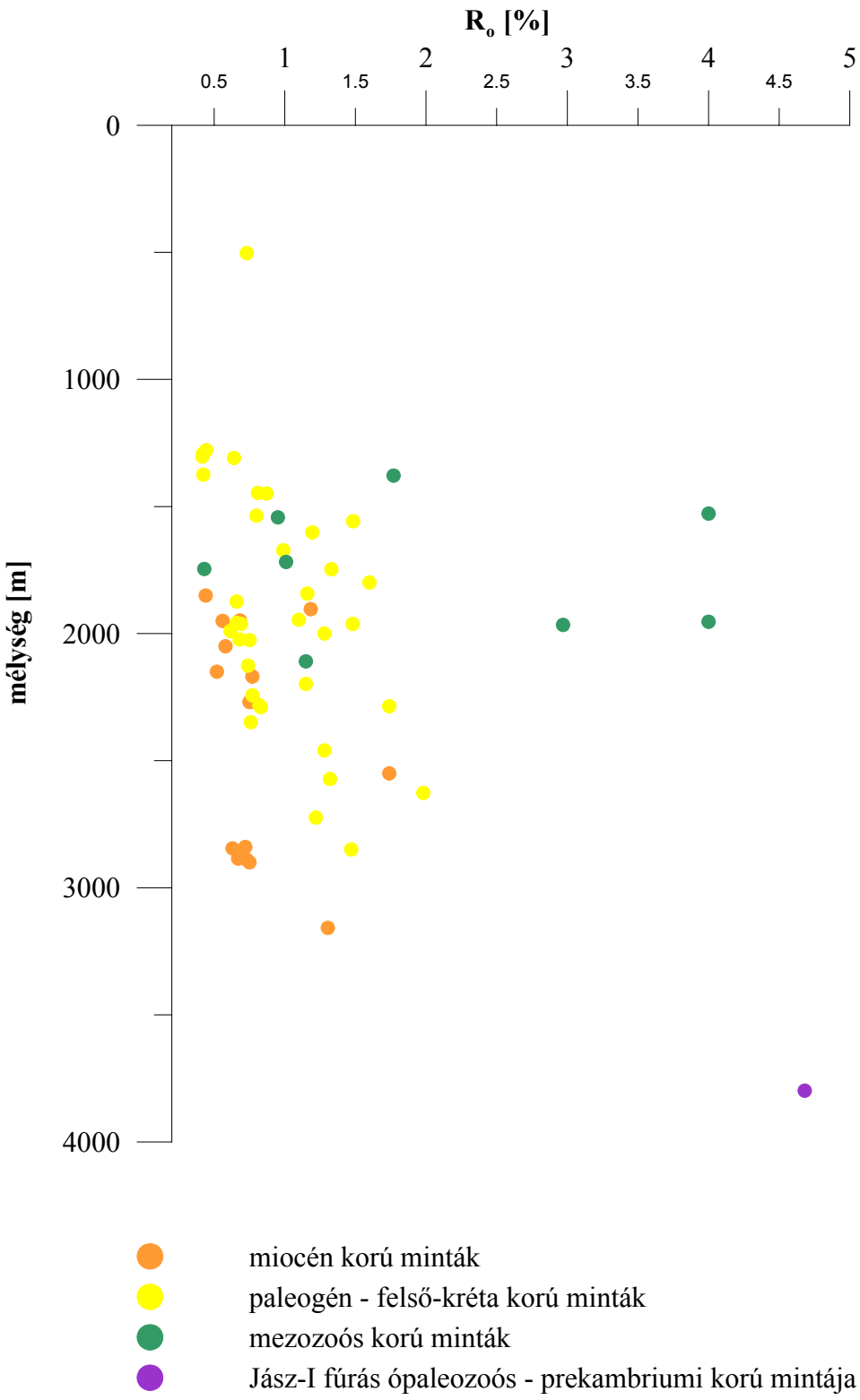
D – 19. ábra

A KONCZ által adott (D.2) formulával számolt R_o értékek a Jászsági-medence és környezete pannon üledékeinek aljára



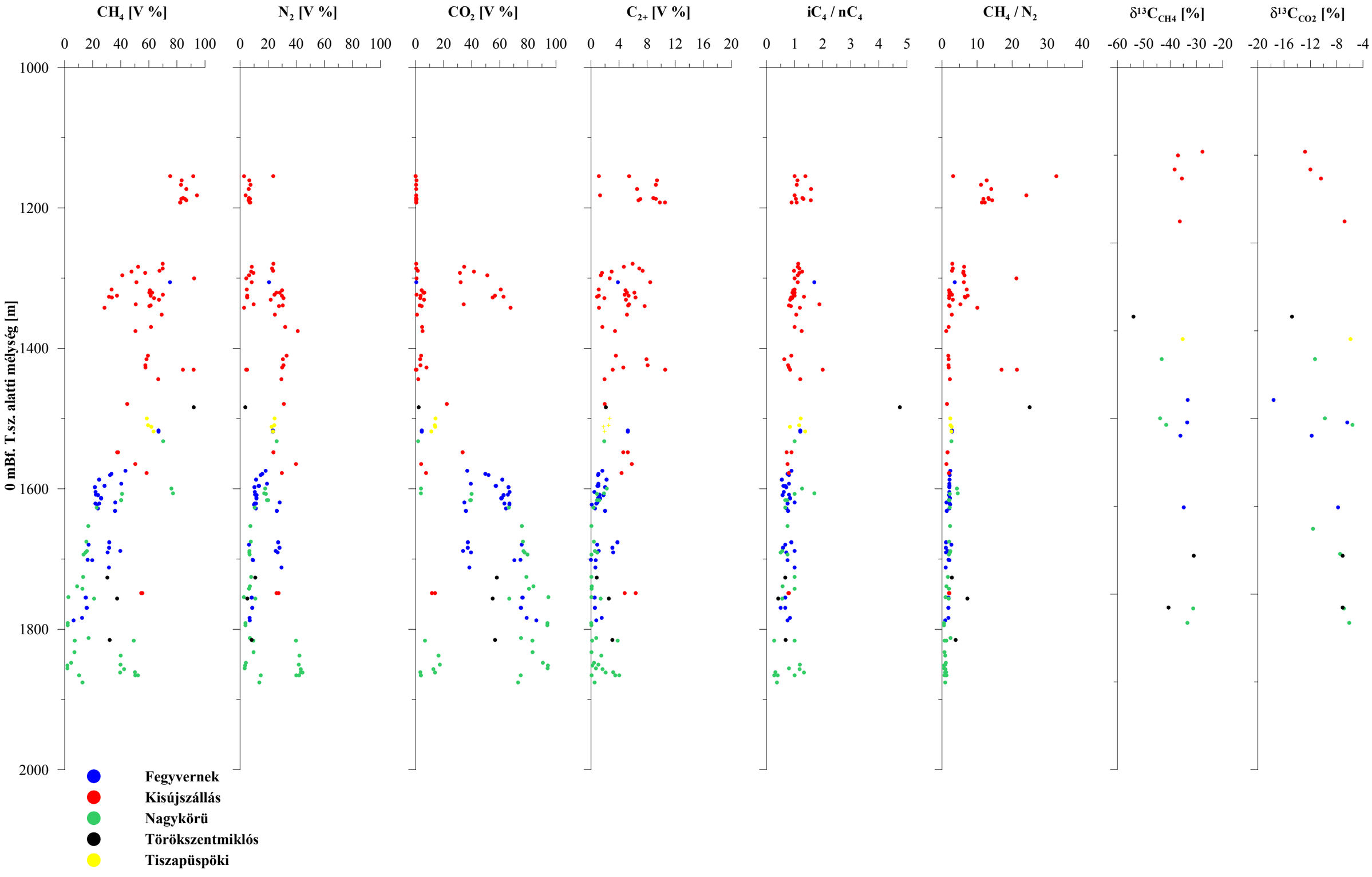
D – 20. ábra

A HÁMOR-VIDÓ és VICZIÁN által adott (D.3) formulával számolt R_o értékek a Jászsági-medence és környezete pannon üledékeinek aljára



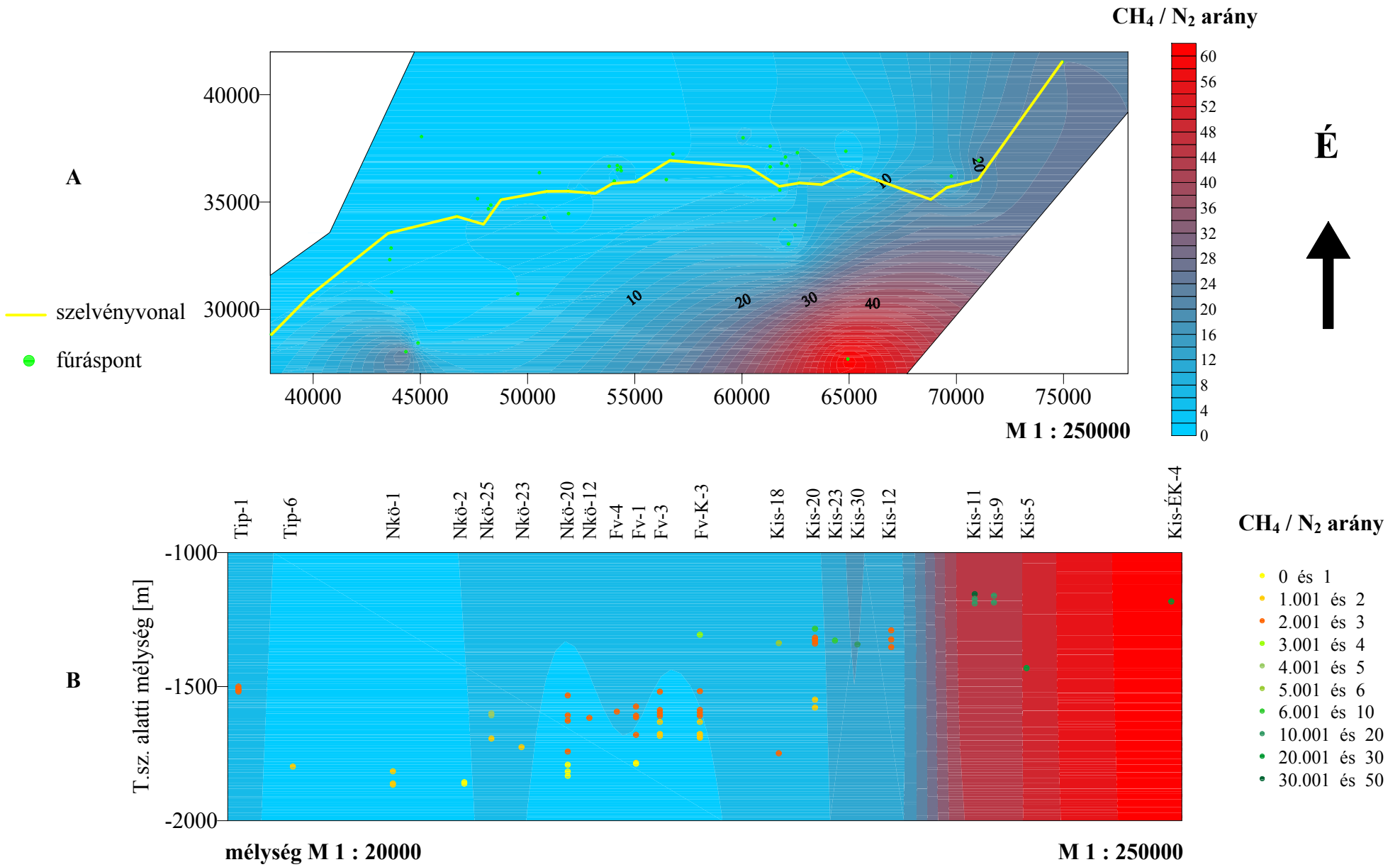
D – 21. ábra

A pannonnál idősebb üledékek szerves anyagából mért R_o értékek mélység szerinti változása



D – 22. ábra

A CH_4, N_2 és CO_2 és C_{2+} gázkomponensek, az iC_4 / nC_4 és CH_4 / N_2 arányok, valamint a $\delta^{13}C_{CH4}$ és $\delta^{13}C_{CO2}$ értékek mélység szerinti változása a TNFK zóna gázaiban



D – 23. ábra

A/ A CH_4 / N_2 arányok trendjének horizontális változása a TNFK-zóna területén

B/ A CH_4 / N_2 arányok változása az Tip-1 és Kis-ÉK-4 sz. fúrások közt ábrázolt szelvény mentén

FÜGGELÉK

FEDOR FERENC

„A KÖZÉP-ALFÖLDI KEVERTGÁZ ÖV GÁZAINAK EREDETE”

CÍMŰ
DOKTORI (PH.D.) DISSZERTÁCIÓJÁHOZ

Tartalom

1. A szerves anyag átalakulásának és a gázok képződésének rövid áttekintése 2
1.1. A szénhidrogén rendszerek felépítése 2
1.2. A szerves anyag érése és szénhidrogén-generáló képessége 3
1.2.1. A szerves anyag érése 3
1.2.2. A szénhidrogének képződése a szerves anyag átalakulása során 12
1.2.3. A gáztelepek összetételét befolyásoló másodlagos tényezők 29
1.3. A gázok eredetének vizsgálati lehetőségei 31
1.3.1. Gázok eredetének vizsgálata az egyedi komponensek izotópösszetételének ismeretében 31
1.3.1.1. A szénhidrogén-képződés reakciókinetikai és izotópgeokémiai modelljei 32
1.3.1.1.1. Pirolízis vizsgálatok eredményei 33
1.3.1.1.2 A szénhidrogén-képződés reakciókinetikai modelljének alapjai 34
1.3.1.1.3. A szénhidrogén-képződés izotópgeokémiai modelljének alapjai 36
1.3.1.2. Az egyedi komponensek izotópösszetétele 40
1.3.1.3. Gáz-anyakőzet és gáz-gáz korreláció 45
1.3.1.3.1. Gáz-anyakőzet korreláció 45
1.3.1.3.2. A gázképződés egyes fázisaiban felszabadult gázok elkülönítése 58
1.3.1.3.3. Gáz–gáz és gáz–olaj korreláció 60
1.3.1.3.4. Gázokat ért másodlagos hatások megjelenése az izotópösszetételben 62
1.3.2. Gázok eredetének vizsgálata analógiák alapján 67
1.3.3. Gázok eredetének vizsgálata a meglévő adatok újraértékelésével és értelmezésével 68
1.4. Hivatkozott irodalom 68
2. Kiselemszámú minták statisztikai vizsgálata 83
2.1. Az adatfeldolgozás során előforduló statisztikai fogalmak 84
2.2. A KOLMOGOROV-SZMIRNOV (K-S) illeszkedésvizsgálat 86
2.3. Hivatkozott irodalom 92
3. Példa a 3.1.2 és 3.1.3. alfejezetekben leírt számításokra 93
3.1 Üledékképződési sebességek számítása 94
3.2 Az üledékképződés teljes időtartamának számítása 95
3.3. Az üledékképződési sebesség számítása periódikus üledékképződést feltételezve 96
3.4. Az üledékképződés teljes időtartamának számítása periodikus üledékképződés esetén 97
3.5. A $TTI_{Pa\text{-}m}$ számítása 98
3.6. A $TTI_{Pa\text{-}mi}$ számítása 100
4. A migráció vertikális komponensének becslése 104

1. A szerves anyag átalakulásának és a gázok képződésének rövid áttekintése

1. A szerves anyag átalakulásának és a gázok képződésének rövid áttekintése

A tézisekben összefoglalt eredmények értelmezéséhez szükséges áttekinteni a szerves anyag átalakulása – érése – során bekövetkező fizikai, kémiai, izotópgeokémiai változásokat, a gázok képződésével, migrációjával és felhalmozódásával kapcsolatos elméleti alapokat, továbbá a területen napjainkig végzett földtani és geokémiai kutatások eredményeit. A disszertáció számos területen kiegészítette – vitrinitreflexió, mint érettségi paraméter megbízhatóságának kérdése; TTI index számítása; gáztelepek összetételi inhomogenitásának becslése; a gázeredet kérdésének komplex megközelítése – az ezen mellékletben szereplő ismeretanyagot, azonban az ebben a témakörben rendelkezésre álló információk mennyisége nem adott lehetőséget arra, hogy azt a disszertációba közvetlen be lehessen építeni.

1.1. A szénhidrogén-rendszerek felépítése

Egy üledékes medence szénhidrogén-szempontú megkutatása, illetve továbbkutatása során – feltételezve azt, hogy az a szénhidrogénkutatás szempontjából egységes rendszert (kőolajrendszer – petroleum system) alkot – az alábbi hat kérdésre kell keresni választ:

- Az üledékes összlet tartalmaz-e megfelelő minőségű, mennyiségű és kellő mértékben átalakult, szénhidrogének leadására alkalmas szerves anyagot, azaz van-e anyakőzet?
- Van-e olyan kőzet, mely az elmigrált szénhidrogének tárolására alkalmas, azaz van-e tárolókőzet?
- A képződött szénhidrogének el tudnak-e távozni az anyakőzetből (elsődleges migráció), és eljutnak-e a tárolókőzetbe (másodlagos, illetve harmadlagos migráció), azaz létezik-e migrációs út?
- Van-e olyan kőzet, amely gátolja a szénhidrogének további migrációját, azaz van-e zárókőzet?
- Van-e olyan része a tárolókőzetnek, melyben a szénhidrogének fel tudnak halmozódni, azaz van-e csapdaszerkezet?

- A felszabadult szénhidrogének felhalmozódhattak-e és a felhalmozódás után nem semmisültek-e meg, azaz van-e időbeli kapcsolat a szénhidrogének felszabadulása és felhalmozódása között?

A Békési-medencerész egyes területeire ilyen felépítésű modellt alkottak CLAYTON és szerzőtársai (1994), CLAYTON és KONCZ (1994), és a Jászsági-medencére KONCZ (1989).

A vizsgált terület továbbkutatásához elsősorban a területen feltárt szénhidrogének anyakőzeteinek pontosabb megismerésére van szükség, mivel az anyakőzetek szénhidrogénpotenciálja alapján lehet a képződött szénhidrogének mennyiségét becsülni. Azonban a terület anyakőzeteiről viszonylag kevés közvetlen – földtani, szervesgeokémiai és szénpetrográfiai – ismeret áll rendelkezésre, melyek alapján nem lehet minden esetben egyértelműen megállapítani a feltárt telepek szénhidrogénjeinek származását. Ezért szükséges a szénhidrogéntelepek geokémiai jellege – összetétele, izotópösszetétele – alapján közvetett módon is következtetni a lehetséges szénhidrogén-generáló szerves anyag minőségére, képződési környezetére és érettségére, majd az így felállított képződési modellt összevetni a valós földtani környezettel.

Fontos megjegyezni, hogy a gázok érettségén annak a kerogénnek az érettsége értendő, melyből a gázok legjelentősebb hányada képződött (JAMES, 1983).

1.2. A szerves anyag érése és szénhidrogén-generáló képessége

A szerves anyag kémiai jellegének, összetételének és fizikai tulajdonságainak változását együttesen a szerves anyag érésének nevezik. E folyamat nyomon követése fontos annak megítélésében, hogy az adott szerves anyagból felszabadulhatott-e migrációra alkalmas mennyiségben szénhidrogén, és ha igen, ez a folyamat mikor játszódott le.

1.2.1. A szerves anyag érése

A szerves anyag érése hosszan tartó, elsősorban a hőmérséklet (T), másodsorban az adott mélységben eltöltött idő (t), kisebb mértékben a nyomás (p) által szabályozott folyamat, melynek során, a kiinduló szerves anyag minőségétől, típusától (H / C aránya), az átalakulás kezdetekor fennálló oxidációs-redukciós viszonyoktól és a szerves anyagot körülvevő kőzet tulajdonságaitól függően szénhidrogének és ún. „inert” gázok (CO_2, N_2)

szabadulnak fel. Az érés folyamán a szerves anyagot felépítő vegyületek igyekeznek minél stabilabb állapotba kerülni. Egyensúlyi reakciók játszódnak le magában a szerves anyagban és a szerves anyagot magába foglaló közeggel is. Az egyensúly elérése hosszan tartó folyamat. Ideális esetben az érettségi paraméterek (különösen az ún. geotermométerek) az adott nyomás- és hőmérsékletviszonyok mellett beálló, az egyensúlyi állapotnak megfelelő érettségi szintet jelzik, ám egyes földtani szituációkban – pl. gyorsan süllyedő medencék esetén – nincs lehetőség az egyensúlyi állapot elérésére. Emellett a szerves anyag típusától –molekuláris összetételétől – függően más T, t, p viszonyok között valósul meg egyensúly, és ezek a T, t, p viszonyok különösen a szerves anyag érésének dia- és katagenetikus fázisában jelentősen eltérhetnek.

A szerves anyag átalakulása során a relatív széntartalom nő, a relatív hidrogén- és oxigéntartalom csökken. Az eredetileg rendezetlen molekulaszerkezet fokozatosan rendeződik, az aromás molekulák mennyisége – aromatizáció foka – nő (MARSHALL és MURCHINSON, 1971; GOODARZI, 1985a). A rendeződés a diagenezis és a katagenezis során először kisebb egységekben, síkban megy végbe, majd a metagenezis során térben is, és nagy hőmérsékleten a téregységek egymáshoz képest is rendeződnek. A folyamat végeredményeként grafitszerkezet alakul ki, mint ahogy ezt elektromikroszkópos vizsgálatok (TISSOT és WELTE, 1978) és szilárd fázisú ^{13}C NMR vizsgálatok (RADKE et al., 1997) is mutatták. Az érés során minden szerves anyagra általánosan jellemző – bár folyamatában különböző – rendeződés és a relatív széntartalom növekedése azt eredményezi, hogy a szerves anyag metagenezise során a kiindulási szerves anyagban tapasztalható különbségek megszűnnek.

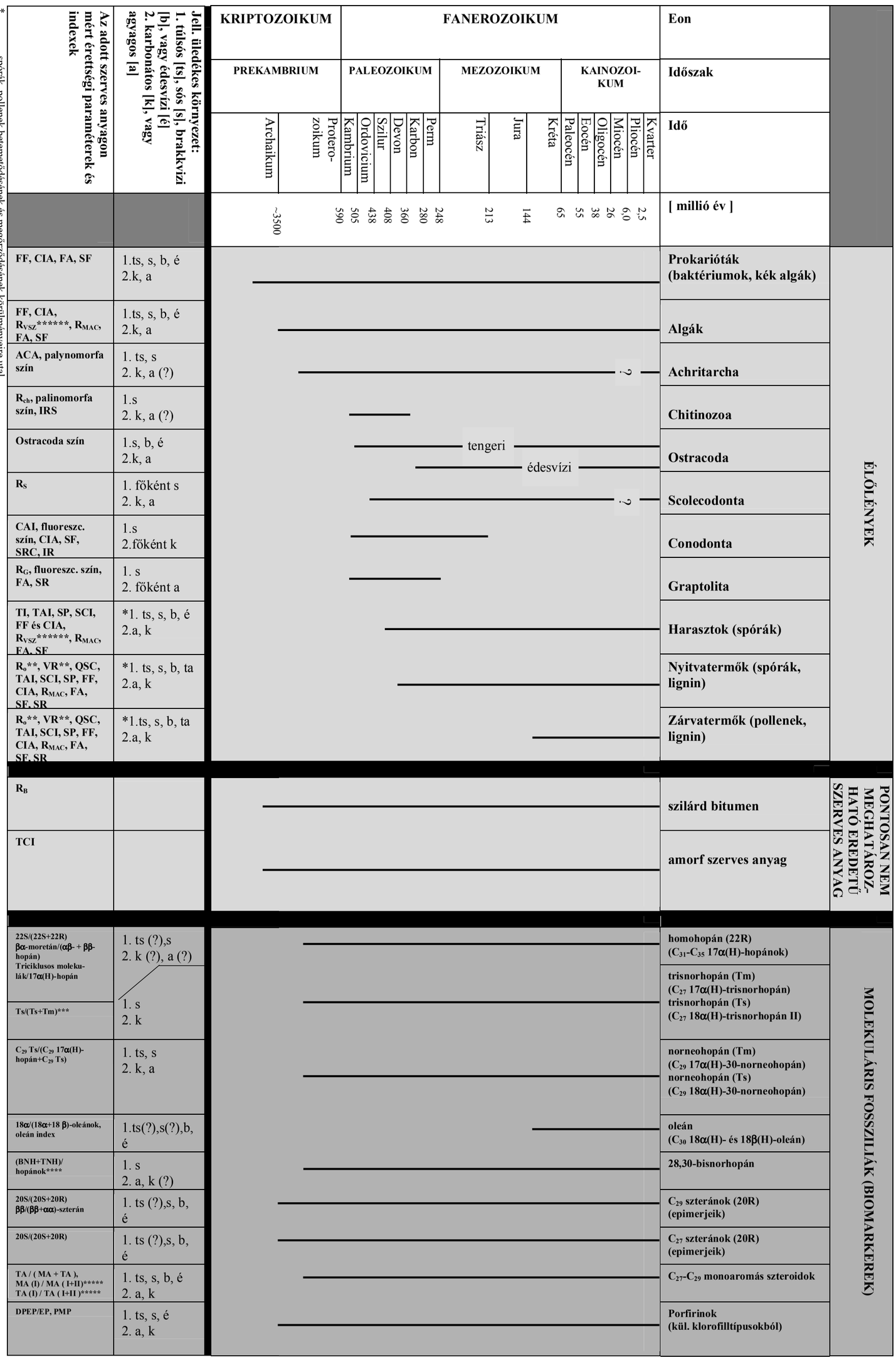
A szerves anyag érésének vizsgálatára az elmúlt évtizedekben számos módszert dolgoztak ki (pl. CORREIA, 1967; STAPLIN, 1969; MARSHALL és MURCHINSON, 1971; VAN KREVELEN, 1961 (kiegészítve TISSOT, 1973); ESPITALIÉ et al., 1977; EPSTEIN et al., 1977; GOODARZI, 1985a, 1985b; JOHNS, 1986; KVALHEIM et al., 1987; GOODARZI et al., 1988; JACOB és HILTMANN, 1988; HETÉNYI, 1988; VAN GIJZEL, 1989; RADKE et al., 1990; SIEFERT et al., 1992; PETERS és MOLDOWAN, 1993; SAJGÓ, 1993; stb.), azonban a vizsgálatok egyikét sem találták alkalmasnak a szerves anyag érettségének általános, minden földtani szituációban megbízható eredményt adó becslésére. Ennek oka az, hogy a szerves anyag összetétele nagyfokú molekuláris és szerkezeti heterogenitást mutat, és így kőolajleadásra való hajlama a földtani környezettől függően más és más, továbbá az egyes szervesanyag típusok megjelenése földtanilag korlátozott volt. A kőolajkutatásban

felhasznált különböző érettségi paraméterek földtani korlátait és környezeti korlátait mutatja az 1.1. ábra.

Emellett fontos megjegyezni, hogy a szerves anyag érettségének fogalmát két különböző értelemben használják. A geotermométerek a vizsgált szerves anyag érése során elért maximális hőmérsékletet jelzik, a szénhidrogén képződését jelző érettségi paraméterek – produktivitást jelző paraméterek – ezzel szemben arra utalnak, hogy az adott szerves anyag hol tart a szénhidrogénleadásban (éretlen, érett, túlérett). Ez utóbbi esetében azonban az, hogy a vizsgált szerves anyag – kerogén, vagy szén – szénhidrogénjeinek jelentős részét leadta, nem jelenti automatikusan azt, hogy a szénhidrogének az anyakőzetből távoztak. Az anyakőzetek ásványtani összetételüktől, szervesanyag-tartalmuktól (TOC_{min} – TISSOT & WELTE, 1978), szerkezetüktől (JÜNTGEN és KLEIN, 1975 – in VETŐ, 1988) függően a felszabadult szénhidrogének kisebb-nagyobb részét visszatarthatják.

A két paramétertípus között esetenként nehéz a kapcsolat értelmezése, mivel geotermométerek főként a hőmérséklettől – kisebb mértékben az adott mélységben eltöltött időtől és nyomástól – függenek, míg a szénhidrogén leadását ezek mellett számos más tényező: pl. a befogadó kőzet fizikai tulajdonságai, ásványtani összetétele – főként az agyagásványok típusa és mennyisége –, a szerves anyag típusa, molekuláris összetétele is befolyásolja. A felismerhető szerves alkotók – pl. macerálok, állati maradványok vázában fennmaradt szerves anyag –, az aszfaltének és bitumenek molekuláris szerkezetének rendeződésével kapcsolatos változások – pl. reflexiós tulajdonságok és szín változása – legegyszerűbben mikroszkópi vizsgálatokkal figyelhetőek meg.

LOPATIN (1971) feltételezte, hogy a szerves anyag érése elsőrendű reakciók sorozata (ld. az I. Melléklet 3.1.1.2. fejezete), és az érés során az egységnyi idő alatt lejátszódó reakciók száma és a hőmérséklet emelkedése között négyzetes kapcsolat áll fenn ($n = 2$), ugyanakkor a szerves anyagban lejátszódó reakciók száma és a szerves anyag adott hőmérsékleten eltöltött ideje között lineáris a kapcsolat (ERDMAN, 1975; WAPLES, 1981). Rendszerének „0” pontjául ($n = 0$, $2^n = 1$) a 100-110 ^oC közötti hőmérsékletintervallumot vette, azaz az ebben a hőmérsékletintervallumban lejátszódó érési folyamatot tartotta egységnyi sebességűnek. Modelljében feltételezte a múltbeli geotermikus gradiens értékének a napjainkban mért értékkel megegyező voltát és azt, hogy az E_a egy hőmérsékletintervallumon belül állandó, és a 10 ^oC-os határokon ugrásszerűen változik (lépcsős függvény).



Jell. ileledékes környezet: 1. túlsós [ts], sós [s], brakkvizi [b], vagy édesvízi [é] 2. karbonátos [k], vagy agyagos [a]	Az adott szerves anyagon mért érettségi paraméterek és indexek
1.ts, s, b, é 2.k, a	**FF, CIA, FA, SF**
1.ts, s, b, é 2.k, a	**FF, CIA, R_{VSZ}******, R_{MAC}, FA, SF**
1. ts, s 2. k, a (?)	**ACA, palynomorfa szín**
1.s 2. k, a (?)	**R_{ch}, palinomorfa szín, IRS**
1.s, b, é 2.k, a	**Ostracoda szín**
1. főként s 2. k, a	**R_S**
1.s 2.főként k	**CAI, fluoreszc. szín, CIA, SF, SRC, IR**
1. s 2. főként a	**R_G, fluoreszc. szín, FA, SR**
*1. ts, s, b, é 2.a, k	**TI, TAI, SP, SCI, FF és CIA, R_{VSZ}******, R_{MAC}, FA, SF**
*1. ts, s, b, ta 2.a, k	**R_0**, VR**, QSC, TAI, SCI, SP, FF, CIA, R_{MAC}, FA, SF, SR**
*1.ts, s, b, ta 2.a, k	**R_0**, VR**, QSC, TAI, SCI, SP, FF, CIA, R_{MAC}, FA, SF, SR**
	R_B
	TCI
1. ts (?),s 2. k (?), a (?)	**22S/(22S+22R) βα-moretán/(αβ- + ββ-hopán) Triciklusos molekulák/17α(H)-hopán**
1. s 2. k	**Ts/(Ts+Tm)*****
1. ts, s 2. k, a	**C_{29} Ts/(C_{29} 17α(H)-hopán+C_{29} Ts)**
1.ts(?),s(?),b, é	**18α/(18α+18 β)-oleánok, oleán index**
1. s 2. a, k (?)	**(BNH+TNH)/ hopánok******
1. ts (?),s, b, é	**20S/(20S+20R) ββ/(ββ+αα)-szterán**
1. ts (?),s, b, é	**20S/(20S+20R)**
1. ts, s, b, é 2. a, k	**TA / (MA + TA), MA (I) / MA (I+II)***** TA (I) / TA (I+II)*******
1. ts, s, é 2. a, k	**DPEP/EP, PMP**

optikai vizsgálatok

geokémiai vizsgálatok

* spórák, pollenek betemetődésének és megőrződésének körülményeire utal

** R_0 kizárólag a kolloteliniten (telokollinit) mért reflexiókra utal, a vitrinit-1 (vitrinit-A) jelölése VR; karbonátokban csak kis (gyakran mérhetőhez nem elégséges számú) mennyiségben található

*** Ts/(Ts+Tm) érettségi paraméterként az azonos fáciesű olajok vizsgálatánál megbízható eredményt ad, érzékeny az agyagásványok által katalizált folyamatokra, más csúcsokkal összemosódhat

**** értéke függ az ülepedési környezettől és a behordott szerves anyag minőségétől

***** értéke részben a behordott szerves anyag minőségétől függ

****** R_{VSZ} vitrinit-szerű anyagok, a kambriumtól megfigyelhetőek

1.1. ábra

A különböző érettségi paraméterek alkalmazásának földtani korlátai

LOPATIN minden hőmérsékletintervallumhoz egy $2^n \cdot \Delta t_n$ hőimpulzust rendelt, majd a hőimpulzusokat összegezte:

$$TTI_{Lopatn} = \sum_{n_{min}}^{n_{max}} 2^n \cdot t_n \quad , \qquad (M1.1)$$

ahol

ΔT	**n**	**2^n**
30-40	-7	0.007813
40-50	-6	0.015625
50-60	-5	0.03125
60-70	-4	0.0625
70-80	-3	0.125
80-90	-2	0.25
90-100	-1	0.5
100-110	0	1
110-120	1	2
120-130	2	4
130-140	3	8
140-150	4	16
150-160	5	32
160-170	6	64
170-180	7	128

és

t_n az egyes hőmérséklet-intervallumokhoz tartozó időtartamok

Úgy találta, hogy az így képzett TTI index értéke a vitrinitreflexió értékével jól korrelál az 1.1 % < R_o < 5 % érettségi tartományon. Mivel a későbbi kutatások azt mutatták, hogy az így képzett TTI index csak alacsony érettségi állapoton, nem túl idős képződményekben és közepes felfűtési hőmérséklet esetén látszik reálisnak, ezért RITTER (1984) az n értékét 1.35-re módosította, azaz nem négyzetes változást valószínűsített. A későbbi kutatások során bizonyítást nyert (LOPATIN, 1976 – in SOMFAI et al., 1992; KONCZ, 1983), hogy a reakciósebesség állandónak tekintett változása a hőmérséklet növekedésével csökken, azaz a modellt úgy változtatták meg, hogy az aktivációs energiát állandónak tekintve (41.84 kJ / mol) a hőmérsékleti határok a reakciók számának megduplázódását jelezzék. Az új modell „0” pontja a T = 50 ^oC lett. Az így módosított TTI érték és az R_o között az alábbi összefüggést valószínűsítették:

$$\lg R_o = 0.4762 \cdot \lg TTI - 1.1638 \qquad (M1.2)$$

Geotermométernek olyan szerves anyagon mért paraméterek alkalmasak, melyek a hőmérséklet változását egyenletes, de nem feltétlen lineáris növekedéssel jelzik – pl. vitrinites típusú szerves anyag –, míg a szénhidrogén-leadás mértékének megállapítására főként olyan szerves anyag alkalmas – spórák, pollenek, bitumen –, melyből szénhidrogének szabadulhatnak fel. A geotermométerek a kőolaj- és gázképződés nagyobb szakaszainak lehatárolására szolgálnak, de mivel ezen határokon belül a szénhidrogének felszabadulásának legintenzívebb szakasza viszonylag rövid hőmérsékletintervallumot ölel fel, azt nem jelzik, hogy a szénhidrogéneket az adott anyakőzet szerves anyaga leadta-e már, vagy csak később adja le. Mesterséges érési kísérletek során a spóra- és pollenanyag falának – melynek szénhidrogénképző potenciálja jelentős – átalakulása nagyon gyorsan, 6-10 fokos hőmérséklet-intervallumban végbemegy (MARSHALL, 1991). Azonban azt, hogy mikor kezdődik el a szénhidrogénleadás folyamata, a szerves anyagot magába foglaló kőzet tulajdonságai is befolyásolják. A spóra- és pollenanyag színváltozása nagyon jól jelzi, hogy ez a folyamat lejátszódott-e, vagy sem. Különböző típusú optikailag mérhető tulajdonságokon alapuló érettségi paramétereket mutat be az 1.1. és 1.2. táblázat, míg az 1.3. táblázat az egyes optikai paraméterek közötti kapcsolatot mutatja.

A geotermométerek főként egy adott üledékes medence hőtörténeti rekonstrukciójában játszanak szerepet. A hőtörténeti modell alapján és a potenciális anyakőzetek kőzettani jellegének, szervesanyag-tartalmának ismeretében kijelölhetők az éretlen, érett és túlérett anyakőzetek zónái az adott medencében.

Az egyik legismertebb, a szén- és szénhidrogénkutatásban egyaránt általánosan alkalmazott geotermométer a szinszediment magasabbrendű növényi eredetű szerves anyag – lignin és cellulóz kiindulóanyagú szállító- és tartószövet – szerkezeti és molekuláris átalakulása során képződő vitrinit-A (vitrinit-1), szenes kőzetek esetén telokollinit (kollotelinit – The new ..., 1998) reflexiójának (BROWN et al., 1964; ALPERN, 1966; BUISKOOL-TOXOPEUS, 1983; GUTJAHR, 1983; WHEALEN és THOMPSON-RIZER, 1993; HUNT, 1995) méréséből származtatott paraméter, az ún. vitrinitreflexió érték (R_o, random reflexió – R_R, átlagreflexió – R_m).

1.1. Táblázat
A szerves anyag érettségének meghatározása monokromatikus fényben – a témakörrel foglalkozó irodalom tematikus áttekintése

	Visszavert fény	Áteső fény	Gerjesztett fény
1. A monokromatikus fény intenzitásának mérése*	A mérés elve, pl.: [1],[2],[3] Reflexiómérések - szilárd bitumen (R_B): [4],[5],[6],[7] - telokollinit (vitrinit)** (véletlenszerű reflexió (R_o, R_m, R_R), maximum (R_{max}) és minimum reflexió (R_{min}): [8]; [9]; rotációs reflexió (R_{rot}): [10] - vitrinitszerű anyagok: [11] - vitrinit-1 (R_o, R_{max}): [12],[13],[14] - graptolita (R_G): [15],[16] - kitin: [17] - sporinit: [18] - kutinit és rezinit: [19] - huminit: [19] - chitinozoa (R_{ch}): [20],[21] - scolecodonta (R_{sc}): [20]		A mérés elve, pl.: [22] Mérések - liptinit, vitrinit: [1] - graptolita: [15] - a fluoreszcencia lecsengésének elve: [1]
2. A látható fény monokromatikus összetevőinek intenzitásmérése	- vitrinit: [23] - kitin: [17] - graptolita: [24] - conodonta (SRC): [25]	ld. Színmérés spektrofotometriával, 1.2. Táblázat	A spektrális fluoreszcencia mérésének elve, pl.: [1] Mérések - sporinit: [26], [27] - kitin: [17] - rezinit: [28] - conodonta: [29] - FAMM (Fluorescence Alteration of Multiple Macerals) pl.: [30]
3. A látható fény tartományán kívül eső mérések			Az IR-FT mérésének elve, pl.: [31] - IR-spektroszkópia conodonták esetén: [32] - Chitinozoák Raman-spektroszkópiája: [33]

* A vitrinit reflexióképességének mérésekor a polírozott kollotelinit (telokollinit) olajimmerzió alatti felületére 546 nm hullámhosszúságú monokromatikus fényt vetítenek, és a felületről visszaverődő fény intenzitásának, ill. hasonló körülmények között egy adott standardról visszaverődő fény intenzitásának százalékos arányát mérik.

** A reflexió intenzitása mérhető olajimmerzió alatt (R_o), vagy más közegek közbeiktatásával (víz (R_w), levegő (R_a)), vagy számítható más paraméterekből (R_c, R_e, EqVR, stb.).

1.2. Táblázat
A szerves anyag érettségének meghatározása polikromatikus fényben – a témakörrel foglalkozó irodalom tematikus áttekintése

	Visszavert fény	Áteső fény	Gerjesztett fény
1. A szín vizuális érzékelése			
1.1 Tapasztalati színskálák	- bitumen: [4]	- Hőbomlási Index (TAI): [34],[35] - Translucency Index: [36] - A megőrződés foka (EC - SP): [37],[38] - spóra, pollen: [39] - spóra színindex: [40] - palynomorpha: [41] - achritarcha (ACA): [42],[15]	A fluoreszcencia-szín és intenzitás változása a lecsengés során: [1],[3] Fluoreszcencia-szín - graptolita: [15] - kitin: [17] - rezinit: [28] - kutinit: [43] - conodonta: [29]
1.2. Színrendszereken alapuló színmeghatározás			
1.2.1. Munsel-színrendszer	- ostracoda szín: [44]	- conodonta (CAI): [45]	
1.2.2. ISCC - NBS színrendszer*	Jelenleg még nem alkalmazott.		
2. Színmérés (színkoordináták megállapítása)			
2.1. Kolorimetria		A mérés elve: [46] Mérés - spóra, pollen: [47]	
2.2. Spektrofotometria**		A mérés elve: [46],[48] Mérés - kvantitatív spóra szín meghatározása (QSC): [49] - amorf szerves anyag - Transmittance Colour Index (TCI): [50]	
3. Digitális képelemzés			
3.1. Fekete-fehér képelemzés	- szénmacerálok: [51]		
3.2. Színes képelemzés (RGB) (CIA)	- conodonta: [52] - szénmacerálok [51]		

* Inter-Society Color Council - National Bureau of Standards rendszer

** A spektrofotometria segítségével a fény monokromatikus összetevőinek intenzitása mérhető (ld. előző táblázat), azonban a mért értékekből lehetséges egy adott összefüggés alapján színkoordinátákat számítani.

Hivatkozott irodalom

[1] Bustin és szerzőtársai, 1983
[2] ISO standard, 1994
[3] Stach és szerzőtársai, 1975
[4] Thompson-Rizer, 1987
[5] Jacob, 1967
[6] Jacob, 1985
[7] Jacob és Hiltmann, 1988
[8] Teichmüller, R. és Teichmüller, M., 1950
[9] Barker és Pawlewicz, 1993
[10] Houseknecht és Weesner, 1997
[11] Buchardt és Lewan, 1990
[12] ASTM standard, 1992
[13] Hunt, 1995
[14] Mukhopadhyay és Dow, 1994
[15] Hoffknecht, 1991
[16] Goodarzi és szerzőtársai, 1988
[17] Goodarzi, 1984
[18] Ting és Sitler, 1989
[19] Goodarzi, 1987
[20] Bertrand és Héroux, 1987
[21] Tricker és szerzőtársai, 1992
[22] van Gijzel, 1975
[23] Marshall és Murchinson, 1971
[24] Goodarzi, 1985a
[25] Deaton és szerzőtársai, 1996
[26] Ottenjann és szerzőtársai, 1975
[27] Lo, 1987
[28] Crelling és szerzőtársai, 1982 in Goodarzi, 1984
[29] Mastalerz és szerzőtársai, 1992
[30] Wilkins és szerzőtársai, 1995
[31] Jalsovszky, 1999
[32] Nöth és Richter, 1992
[33] Roberts és szerzőtársai, 1995
[34] Staplin, 1969
[35] Staplin, 1982
[36] Grayson, 1975
[37] Correia, 1967,
[38] Correia, 1971
[39] Gutjahr, 1966
[40] Barnard és szerzőtársai, 1976
[41] Batten, 1976
[42] Legall és szerzőtársai, 1981
[43] van Gijzel, 1979, in Goodarzi, 1984
[44] Ainsworth és szerzőtársai, 1990
[45] Epstein és szerzőtársai, 1977
[46] MSZ standard, 1975
[47] Smith, 1983
[48] MSZ standard, 1978
[49] Marshall, 1991
[50] van Gijzel, 1989
[51] David és Fermont, 1993
[52] Helsen és szerzőtársai, 1995

SZERVES ANYAG ÉRÉS ZÓNÁI	KEROGÉN ÉRETTSÉGI SZINT	OLAJ-, ÉS GÁZKÉPZŐDÉS ZÓNÁI	szerző (publikáció megjelenésének időpontja)	BATTEN (1976)	CORREIA (1967, 1971, 1975)	STAPLIN (1969, 1977)	BARNARD et al. (1976)	EPSTEIN et al. (1977)	AMOCO cég	LEGALL et al. (1981)		AINSWORTH, BURNETT (1990)
			színindex elnevezése		State of Preservation	Thermal Alteration Index	Spora Coloration Index	Conodont Alteration Index*	Palynomorph Translucency	Acritarch Colour Alteration	Alginit fluoreszencia színe	Ostracod Alteration Level**
			jelölése		SP, vagy EC	TAI	SCI	CAI	PT	ACA		
			vizsgálat tárgya	spórák	különböző típusú mikrofossziliák és kerogén alkotók	spórák, kutikulák és amorf szapropél törmelék	spórák	conodontákban megőrződött szerves anyag (aminosavak)	palynomorphák	acritarchák	alginit	ostracoda héjak
DIAGENEZIS	ÉRETLEN	biogén gáz		1. színtelen, vagy halványsárga	1. átlátszó sárga	1. élénksárga	1. színtelen, vagy világossárga	1. világossárga (2.5Y7/4-től 8/4-ig)	1-5	1. átlátszótól a világosbarnáig	kékeszöld, zöldessárga	1
		korai száraz gáz		2. sárga	2. narancstól a piros árnyalatig	2. barnássárga, narancs	2. világossárgától citromsárgáig		5	2. világossárgától a halványsárgáig	aranysárga	2
KATAGENEZIS	ÉRETT	nedves gáz		3. világos barnássárga, sárgás narancs			3. citromsárga 4. aranysárga	1.5 nagyon világos barna (10YR7/3-tól 10YR8/4-ig)		3. halványsárgától a narancsig		
		nehéz kőolaj			3. barna		5. sárgás narancs	2. világosbarnától a sötétbarnáig (10YR4/2-től 7.5YR3/2-ig)	5-6	4. narancstól a sötétbarnáig	sötét sárga	3
		könnyű kőolaj		4. közepesen világosbarna		3. barna	6. narancs 7. narancsbarna			5. fekete, elmállott, általában rendszertanilag felismerhetetlen	narancs, vörös	4 5
		kondenzátum		5. sötétbarna			8. sötétbarna	3. nagyon sötét szürkés-barnától (10YR4/2) a sötét vörösesbarnáig (5YR2.5/2)	5-6		nem mutat további fluoreszcenciát	6
	TÚLÉRETT	száraz gáz		6. nagyon sötét barna, fekete	4. opak (fekete)	4. fekete	9. sötétbarna, fekete	4. fekete (5YR2.5/1-től 10YR2.5/1-ig)	6			7
					5. barna gömböcskék (száraz gáz nyomok esetén)	5. fekete, a kőzet metamorfózisára utaló jelekkel	10. fekete (száraz gáz nyomok esetén)	5. fekete (7.5YR2.5/0-tól 2.5YR2.5/0-ig)	6-7			
METAMORFÓZIS		nem produktív		7. fekete (opak)	6. meghatározhatatlan			6. szürke 6.5. szürke - fehér 7. opak (fehér) 7.5. félig átlátszó 8. kristálytiszta (átkristályosodott)				

* Conodonta Alteration Index - a jelölések a Munsell-színrendszerben használt jelölések [1971]

** Ostracod Alteration Level: 1. színtelen/fehér (5YR S/1-től 10YR 8/1), 2. nagyon világos sárgától a narancsig (2.5Y 8/4-től 10YR 8/4-ig), 3. borostyán színtől a barnássárgáig (10YR 6/6), 4. sötét barnássárga (10YR 4/6), 5. sötét barnássárgától a sötét vörösesbarnáig (10YR 4/6-tól 5YR 3 /4-ig), 6. nagyon sötét szürke, barnától feketéig (2.5Y 3/2-től 10YR 2/1), 7. fekete (7YR N 2/0-tól 2,5 Y N 2/0-ig) [Munsell-színrendszer, 1975]

1.3. Táblázat

A szervesanyag érettségi állapotának becslésére alkalmazott színindexek összefoglalása

Annak oka, hogy a vitrinitreflexió értéke általánosan alkalmazottá válhatott a szénhidrogénkutatásban, mint érettségi paraméter, az, hogy a betemetődött és diagenezisen átesett szerves anyag többségében tartalmaz vitrinitet, melynek átalakulása főként a hőmérséklettől és időtől, kisebb mértékben a nyomás gátló hatásától függő (PHILIPPI, 1965; DOW, 1977, MUKHOPADHYAY és DOW, 1994; HUNT, 1995) irreverzibilis folyamat, és a szemcsék reflexiójának értékei a szerves anyag érésének teljes spektrumát átfogják a fényes barnakőszén állapottól – 0.4-0.5 %-os vitrinitreflexió érték (BELLÁNÉ PELSŐCZI, 1992; STACH et al., 1975; ICCP, 1998) – a meta-antracit állapotig – 6-8 %-os reflexióérték (KOCH, 1997; ICCP, 1998). Az értelmezés során figyelembe kell venni azt a tényt, hogy a devon időszak előtti környezetből nem származhat vitrinit, csak vitrinithez hasonló anyag (BUCHARDT és LEWAN, 1990), melynek kiindulóanyaga főként cellulóz és szénhidrát. Mivel a predevon képződményekből származó szerves anyag nem „valódi" kollotelinit, ezért helyesebb ebben az esetben „vitrinitszerű" anyag reflexiójáról beszélni. Ha a huminanyag még nem alakul át teljes mértékben vitrinitté, azaz R_o értéke ~ 0.5 % alatti, akkor helyesebb huminitreflexióról beszélni.

Az elmúlt évtizedekben számos probléma merült fel a vitrinitreflexió paraméter megbízhatóságával kapcsolatban, melyek alapvetően négy okra vezethetőek vissza:

- a vitrinitreflexió paraméter definiciójában jelentkező különbségek (ISO 7404-1 szabvány; ASTM szabvány in HUNT, 1995);
- a mintavétel, mintaelőkésztés, mérés és értelmezés során fellépő bizonytalanságok (STACH et al., 1975; BUISKOOL-TOXOPEUS, 1983; KILBY, 1991; PRICE ÉS BARKER, 1985; HUNT, 1995; FEDOR, 1998; FEDOR és HÁMOR-VIDÓ, 2000, 2002), beleértve a teljes mértékben ki nem szűrhető technikai problémákat is, mint pl. elemszám, vitrinitreflexió elnyomódása (PRICE és BARKER, 1985, BARKER és PAWLEWICZ, 1993, FEDOR, 1998; FEDOR ÉS HÁMOR-VIDÓ, 2000; 2002);
- az adott földtani helyzetben fellépő, a vitrinitreflexió érési trendjét módosító lokális események figyelmen kívül hagyása (HUNT, 1995; DOW, 1977; FANG és JIANYU, 1992; KATZ et al., 1988; LAW et al., 1989; UNOMAH és EKWEOZOR, 1993);
- a vitrinitreflexió alkalmazásának földtani korlátai (KATZ et al., 1990; KOCH, 1997).

A bizonytalanságot okozó tényezők áttekintésére ad lehetőséget az 1.4. táblázat.

1.2.2. A szénhidrogének képződése a szerves anyag átalakulása során

A metán mennyiségét és izotópösszetételét számos tényező befolyásolja: a képződés és a generálás során végbemenő reakciók mechanizmusa, a kiinduló szerves anyag kémiai természete, a termális stressz, illetve éréstörténet során ért hatások összegződése, migrációs frakcionáció, a gázkomponensek arányai a tárolókőzetben, a kémiai szulfátredukció, frakcionáció a diffúzió során, esetenként a gázhidrátok lebontódása, valamint a biodegradáció (SNOWDON, 2001). A szénhidrogének képződésének útját mutatja az 1.2. ábra.

A szerves anyag átalakulása, érése már a leülepedés és felhalmozódás kezdeti szakaszában, a konszolidálatlan üledékben megkezdődik. Ekkor a környezeti viszonyoknak megfelelően az üledékek pórusainak vízzel kitöltött részében főként bakteriális hatásra aerob, majd anaerob körülmények között elkezdődik a szerves anyag lebontása. Az átalakulás során víz és gázok – CO_2, CH_4, NH_3 és H_2S – szabadulnak fel. A gázok olykor jelentős része a pórusokat kitöltő fluidumokon keresztül visszakerül a légkörbe, míg a diagenezis során főként tengeri környezetben lejátszódó szulfát-redukció eredményeképp nagy mennyiségben keletkező H_2S nagy része kénné oxidálódik.

A bakteriális metán képződésének két módja ismert: a tengeri üledékekben elsősorban a tengervízben oldott szervetlen szénből felépülő (dissolved inorganic carbon – DIC: WHITICAR, 1996) CO_2 redukciója (WHITICAR et al., 1986, VETŐ 1993), míg édesvízi környezetben főként metanogén baktériumok által elősegített felszínközeli metil-típusú erjedés (pl. acetát-fermentáció) következtében szabadul fel metán (SCHOELL, 1988; VETŐ, 1993; WHITICAR, 1994, 1999). Az üledékekben mindkét folyamat lejátszódik, csak az arányukban van különbség (SCHOELL, 1988, COLEMAN et al., 1988) pl. az édesvízi, kis szulfáttartalmú környezetben a felső két méteren főként acetát-fermentáció, míg ez alatt a karbonátredukció válik uralkodóvá (WHITICAR, 1999). A bakteriális metánképződést a szezonális hőmérsékletváltozás is befolyásolja, nyáron főként az acetát-fermentáció a meghatározó folyamat, míg télen a karbonát-redukció jellemző (SCHOELL, 1988).

A bakteriális metánképződésben szerepet játszó, a meteorikus vizekben és a póruslevegőben lévő CO_2 kiinduló szénizotóp-összetétele más a tengeri és szárazföldi környezetben, továbbá a légköri CO_2 ^{13}C tartalma a földtani korokban változó függően az uralkodó növényzettől és az orogén folyamatok – tektonizmus, vulkáni aktivitás, stb. – intenzitásától (WAPLES, 1981; FEDOR, 1999). A CO_2-ből bakteriális úton képződő CH_4 szénizotóparánya jelentősen, kb. 70 ‰-kel csökken a frakcionáció miatt (ROSENFELD és

	Irodalmi hivatkozás	kiküszöbölhető-e	milyen irányban befolyásolja R_o-t
1. A kollotelinittel összetéveszthető más anyag reflexiójának mérése			
1.1. kollotelinitben található zárványok	[1][2]		
1.1.1. pirit		i	+
1.1.2. intergranuális teret kitöltő bitumen		i	-
1.1.3. más macerálcsoportba tartozó macerál		i	+, -
1.1.4. vitrinit macerálcsoportba tartozó egyéb macerál		i	-, +
1.2. más, kollotelinittel összetéveszthető macerál reflexiójának mérése	[1][2]	i	
1.2.1. szemifuzinit		i, n	+
1.2.2. pszeudovitrinit		i	+
1.3. bitumen reflexiójának mérése	[2]	i	-
2. Nem „üde” kollotelinit mérése			
2.1. allochton kollotelinit reflexiójának mérése	[2][3]		
2.1.1. üledékbe beszállítódott, már érett szerves anyag kollotelinitje		i	+
2.1.2. áthalmozódott szerves anyag kollotelinitje		i	+, -
2.1.3. fúrólyukban visszahullott szerves anyag kollotelinitje	[4]	i	-, +
2.1.4. fúróiszap adalékanyagában található szerves anyag kollotelinitje	[5], [4]	i	+
2.2. kollotelinit tulajdonságai valamely külső hatásra megváltoznak			
2.2.1. oxidált kollotelinit	[1]		
2.2.1.1. oxidáció levegőbefúvatást használó fúróberendezés hatására	[6]	i	+
2.2.1.2. minta túlzottan gyors és erőteljes száradása	[6]	i	+
2.2.1.3. allochton oxidálódott kollotelinit		i	+
2.2.1.4. eróziós diszkordanciafelület alatti kőzetek oxidálódott kollotelinitje	[1][2]	i, n	+
2.2.1.5. mintaelőkészítés során savazás hatására történő oxidáció		i	+
2.2.2. mállott telokollinit			
2.2.2.1. eróziós diszkordanciafelület alatti kőzetek mállott kollotelinitje	[2]	i	-
2.2.2.2. allochton mállott kollotelinit		i	-
2.2.2.3. mállás meteorikus vizekkel való érintkezés miatt *	[2]	i	-
2.2.2.4. mállás ásványvizekkel való érintkezés miatt	[2]	i	-
2.2.2.5. öblítőiszap hatására bekövetkező mállás		i	-
2.2.2.6. mintaelőkészítés során savazás hatására történő mállás		i	-
2.2.3. töredezett kollotelinit reflexiójának mérése			
2.2.3.1. fizikai, kémiai hatásra kialakuló hasadozottság az „üde” mintában		i	-
2.2.3.2. a fúrás során másodlagosan kialakuló töredezettség (fúró típusától függ, más-más az aprítás mértéke)		i	-
2.2.3.3. diszperz szerves anyag előkészítése pofástörővel		i	-
3. „Üde” kollotelinit mérése során fellépő bizonytalanságok			
3.1. A kollotelinit reflexiójának szupressziója	[5][6]		-
3.1.1. szupresszió a felületen megkötött, vagy szerkezetbe beépült anyagok hatására		n	-
3.1.1.1. liptinites típusú kerogénben található H-dús vitrinit		n	-
3.1.1.2. vitrinit érése során helyben képződött bitumen adszorpciója, vagy vitrinit szerkezetébe történő beépülése		n	-
3.1.1.3. más szerves anyagból termelődött és elmigrált bitumen adszorpciója, vagy vitrinit szerkezetébe történő beépülése		n	-
3.1.1.4. mintaelőkészítés során agresszív savazás hatására a felületen megkötött, vagy vitrinit szerkezetébe beépülő molekulák		i	-
3.1.1.5. olajbázisú iszapokból származó bitumen kollotelinit felületén történő megkötődése		i	-
3.1.2. magas illótartalmú szenekből származó polírozott felületű minták felületén képződő fluidumfilm	[7]	i	-
3.1.3. a kollotelinitet körülvevő egyéb anyagok reflexiójának hatása		i	+, -
3.1.3.1. korpogelinit-reflexió mérése mennyire befolyásolja R_o értékét **		i	+
3.2. a kollotelinit reflexiójának növekedése nagyon H-szegény vitrinit jelenléte miatt	[8]		-
3.3. Emberi figyelmetlenségből adódó durva hibák			
3.3.1. kétkomponensű műgyantába történő beágyazás során fellépő (?) irányítottság		?	?
3.3.2. nem elég finom polírozás (durva felszínű minta)	[6]	i	-
3.3.3. a polírozás egy munkafázisának kihagyása (hullámos felszínű minta)		i	-
3.4. Technikai eszközök korrigálható „hibái’			
3.4.1. immerziós olaj „fáradása”	[7]	i	
3.4.2. parazita reflexió	[7]	i	+, -
3.4.3. standardok különbözősége	[9]	i, n	+, -
3.5. A vizsgálat során jelentkező véletlen, többségében nem korrigálható hibák			
3.5.1. a szemcsék optikai sajátságaiból adódó hibák (véletlenszerű metszeteken mért reflexiók)	[10]	n	?
3.5.2. túl kicsik a szerves anyag kollotelinit részei		n	+, -
3.5.3. statisztikai jellegű problémák			
3.5.3.1. a vizsgált minta elemszáma	[11][7][12]	i, n	+/-
3.5.3.2. a vizsgált minta eloszlása	[12]	i	
3.5.3.3. a mintajellemző paraméter kiválasztása	[12]	i	+/-

i – igen, n – nem, + R_o-t növeli, - R_o-t csökkenti

Megjegyzések:

* különbség a régebben mállott és újra eltemetődött (ld. 2.2.1.4.), ill. a jelenleg mállás alatt álló zónák között

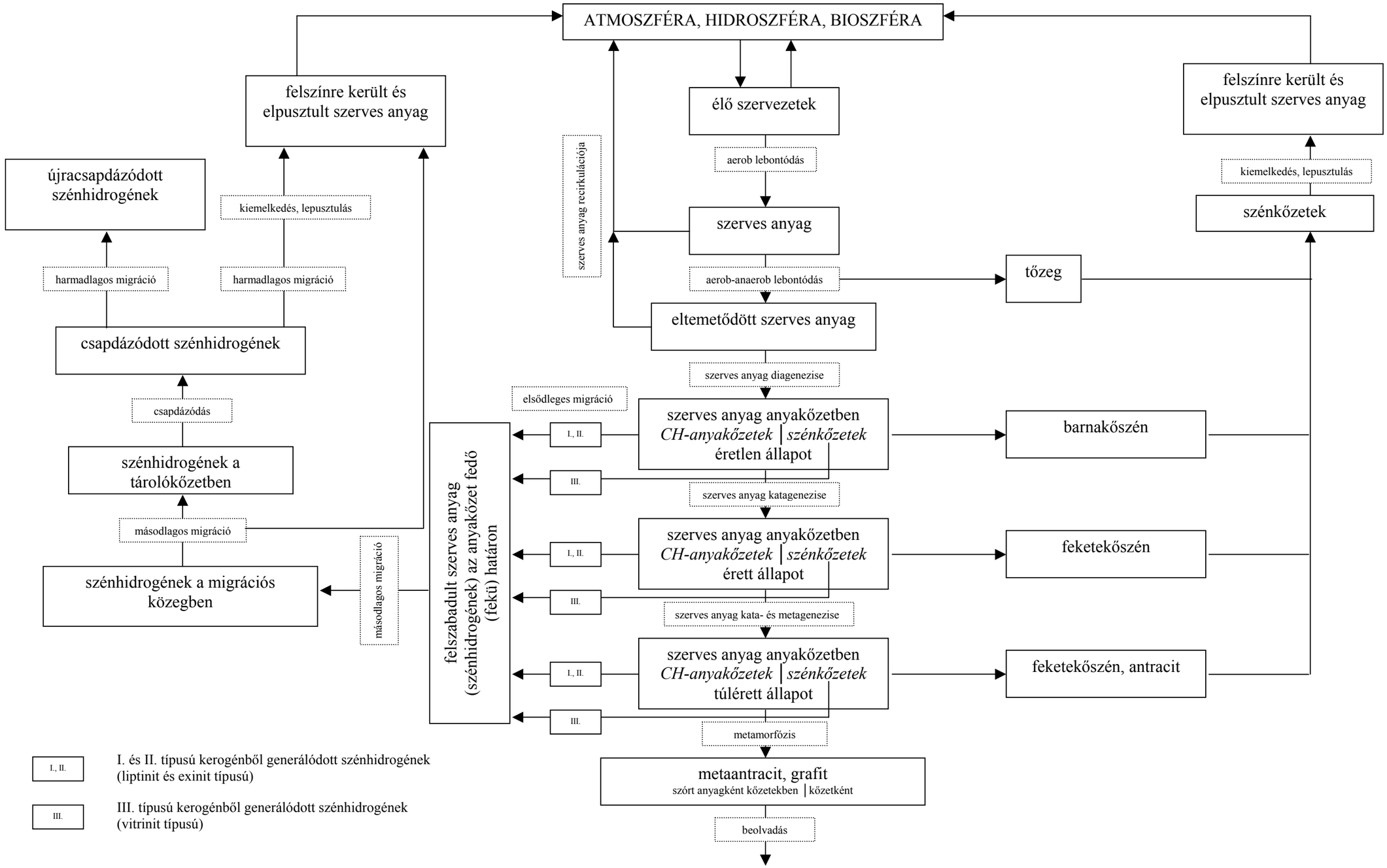
** különbség a szénkőzettanban vitrinit-A-ként leírt és a kőolajkutatás során vitrinit-1 csoportként leírt szerves anyagok alkotói között

Hivatkozott irodalom:

[1] DOW, 1977
[2] HUNT, 1995
[3] LO, 1992
[4] FEAZEL és ARAM, 1990
[5] PRICE és BARKER, 1985
[6] BUISKOOL-TOXOPEUS, 1983
[7] STACH és szerzőtársai., 1975
[8] FANG és JIANYU, 1992
[9] DEMBICKI, 1984
[10] KILBY, 1991
[11] BARKER és PAWLEWICZ, 1993
[12] FEDOR és szerzőtársai, 2002

1.4. táblázat

Az R_o paraméter értékét befolyásoló tényezők



1.2. ábra

A szerves anyag körforgalma a földkéreg – légkör – vízburok – élő szervezetek anyagi rendszerében

SILVERMAN, 1959 – in HUNT, 1995).

A bakteriogén metánképződés lehetőségének a baktériumok életfeltételei szabnak határt. Leggyakrabban sekély, anoxikus, megfelelő hőmérsékletű üledékekben és talajokban játszódik le a metanogenezis folyamata. A jelenlegi ismeretek szerint a bakteriális működés számára 20-25 ^{o}C az ideális, ez alatt és felett a bakteriogén metán képződése jelentősen lecsökken (CSERMÁK, 1982; BERNARD et al., 1978 – in VETŐ, 1988), és kb. 70 ^{o}C felett, illetve a metabolizmushoz szükséges tápanyagok eltűnésével fokozatosan megszűnik (HUNT, 1995). A bakteriális metánképződés alsó határát 2000 m-re becsülik (R_o = 0.37-0.41 %), de ismertek extrém hőmérsékleten, kirívóan magas sótartalmú környezetben, nagy mélységben (GOLD, 1993), vagy a légköri oxigéntartalomnál kisebb oxigéntartalom mellett lejátszódott metanogén bakteriális folyamatok (mikroaerofilia) is.

A gázképződés mértéke nagyon kevéssé ismert, édesvízi üledékekben kísérleti úton (OREMLAND, DES MARAIS, 1983 – in VETŐ, 1988), tengeri üledékekben sztöchiomeriai- és izotóp-tömegmérleg egyenletek alapján becsülték (CLAYPOOL és THRELKELD, 1983; DAUMAS et al., 1978; ROMANKEVICH, 1977; SVAIN és BRATT, 1971 – in VETŐ, 1988). RICE és CLAYPOOL (1981) a világ telepekben felhalmozódott földgázkészletének 20 %-át bakteriogén metánnak tartja. A legtöbb bakteriális metántelep szárazföldi eredetű (III. típusú) szerves anyagból CO_2-redukcióval származik (SCHOELL, 1988; HUNT, 1995), és agyag- és aleurolitpala (shale) szinteken halmozódik fel. Ezt támasztja alá, hogy az eddig bakteriogénnek tartott gáztelepek hasonló jelleget mutatnak, és izotópos jellegük alapján CO_2-redukcióval képződtek (SCHOELL, 1988). Nem tűnik valószínűnek, hogy metilfermentáció eredményeként képződött metán jelentős mennyiségben felhalmozódjon, mivel a folyamat sekély mélységben játszódik le és így a metán jelentős része a légkörbe távozik (JENDEN és KAPLAN, 1986; COLEMAN et al., 1988).

Függően a képződés körülményeitől, a szenekben nagy mennyiségű bakteriogén metán termelődhet, mely megkötődik a szenek felületén, a pórusokban, vagy beépül a szenek szerkezetébe. Mivel a III. típusú kerogén esetén a szénkötések felbomlásához szükséges aktivációs energia nagyobb, mint a I. és II. típusú kerogén esetén (WAPLES, 1994), ezért a szenekből nagy mértékű metánfelszabadulás csak nagyobb érettségi szinten valószínű.

Földtani környezetet tekintve a bakteriális metánképződésre a gyorsan süllyedő, hidegvizű, kis geotermikus gradiensű területek (ZANG és CHEN, 1985 – in VETŐ, 1988), esetenként delta környezetek (RICE, 1992) alkalmasak. Az így keletkezett metán

felhalmozódását elősegíti, ha az üledékképződés után kiemelkedés játszódik le, mivel ekkor a migrációt biztosító víz gázokra telítetté válik. Jelenleg nem ismert kréta kornál idősebb tárolókőzetből származó bakteriális metántelep (HUNT, 1995).

A bakteriális gáztelepek nitrogénjének két fő forrása lehet: származhat a légkörből (COLEMAN et al., 1988), és származhat a bakteriális hatásra lebomló szerves anyag nitrogéntartalmú vegyületeiből. Ez utóbbi folyamat során az éretlen és kevésbé érett szerves anyagban nagy koncentrációban jelen lévő aminosavakból –hidrolízissel a proteinek is aminosavakat képeznek (pl. $COOH\text{-}CH_2\text{-}NH_2$) – mikroorganizmusok hatására ammónia szabadul fel, például:

$$COOH\text{-}CH\text{-}NH_2 \rightarrow \text{mikroorganizmusok} \rightarrow CO_2 + H_2 + NH_3 + \text{energia} \qquad (\text{M1.3})$$

A felszabaduló NH_3 nem stabil, egy része CO_2-dal, vagy vas(III)-mal reakcióba lép és N_2 szabadul fel:

$$8NH_3 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 4N_2 + 6H_2O \qquad (\text{M1.4})$$

$$2NH_3 + 2\,Fe_2O_3 \rightarrow 6FeO + N_2 + 3H_2O \qquad (\text{M1.5})$$

A képződő nitrogén jelentős hányada visszakerül a szerves körfolyamatba, vagy N_2 gázként a rétegvizekben oldott állapotban van jelen. A rétegvizek N_2-tartalmának $\delta^{15}N$ értéke negatívabb lesz, mint a levegőé (ZHU et al., 2000). Ennek egy része megkötődik a szerves anyagban, vagy agyagásványok felületén, illetve egyes aminosavak irreverzibilisen beépülhetnek az agyagásványok szerkezetébe is (BAXBY et al., 1994).

Más, bakteriális úton keletkező szénhidrogének – főként etán – mennyisége 1-2 %-nál kevesebb, gyakran nem éri el a metán mennyiségének ezredrészét (VETŐ, 1988, WHITICAR, 1994), míg a CO_2 és N_2 mennyisége néhány százalék.

A termogén metánképződés során lejátszódó reakciók eredményeként különböző jellegű szénhidrogének szabadulhatnak fel. E szénhidrogének jellegét és mennyiségét a kerogén típusa, az atomi H / C arány, a TOC mennyisége, a szerves anyag termális érettsége, a migrációs folyamatok gyorsasága és lehetséges katalizátorok, pl. agyagásványok jelenléte befolyásolja (WHITICAR, 1994).

A kőzetek diagenezise során a lassan konszolidálódó üledékek szerves anyagában nagymértékű molekuláris átrendeződés megy végbe, az eltemetődött diszperz szerves

anyag makromolekuláinak nagyobb része lebomlik és átalakul, a hőmérsékleti hatásokkal szemben ellenállóbb molekulák (humusz- és csersavak), majd polimerizációs folyamatok során vízben és szerves oldószerekben oldhatatlan makromolekulák (kerogén) alakulnak ki. A szerves anyag kisebb, termális és biológiai hatásoknak jobban ellenálló részei (biomarkerek) változatlan formában maradnak fenn akár önállóan, akár a kerogénhez lazán kapcsolódva, vagy annak szerkezetében csapdázódva (SEIFERT és MOLDOWAN, 1986; SIEFERT et al., 1992; PETERS és MOLDOWAN, 1993). A diagenezis korai szakaszában, de még az olajképződés fázisa (0.37 (0.41) % < R_o < 0.6 (0.7) %) előtt kb. 50 ^oC hőmérséklet felett termikus, termokatalitikus reakciók eredményeként jelentős mennyiségű CH_4 és CO_2 képződhet, ez utóbbi mennyisége a metán sokszorosa. Az ilyen genezisű gázokat diagenetikus gázoknak nevezik (SCHOELL, 1983). WHITICAR (1996) a diagenetikus gázokat allochton, vagy alacsony hőmérsékleten képződött autochton háttérgázoknak tekinti, melyek nagyon kis koncentrációban vannak jelen. A bakteriogén és a diagenetikus metánképződés egy bizonyos mélységtartományban együttesen is lejátszódhat. A diagenetikus gázokban azonban a mélységgel a szenes típusú szerves anyag esetén kevésbé, szapropéles típusú szerves anyag esetén jelentősebben nő a homológok részaránya, és a homológok között minden esetben jellemző a nagy iC_4 / nC_4 hányados. A migrációs közeg gázban való telítetlensége és a diffúziós folyamatok lassú jellege miatt valószínűnek tűnik, hogy a diagenezis korai szakaszában nagy gáztelepek nem képződnek, és a kisebb felhalmozódások az anyakőzettől kis migrációs távolsága találhatóak. A kisebb telepek gázában a CO_2 és N_2 mennyisége általában 1 % alatti. A H_2S gyakorlatilag hiányzik, mivel a szulfátredukció során felszabaduló gáz a környezetében található vassal reakcióba lépve piritet képez. A diagenetikus gázok további jellemzői, hogy a CH_4 több, mint 90 %, az iC_4 / nC_4 arány nagyobb, mint 0.9, a gáz olaj arány 28000-200000 közötti, a csapadékfázis prisztán / fitán aránya legalább 3.5 (VETŐ, 1988).

A diagenezis végén és a korai katagenezis, katagenezis során, mely megegyezik az olajképződés fő zónájával (0.6 (0.7) % < R_o < 1.3 %), a szerves anyagokból – kerogén, bitumen, alifás anionok – a főként az olajzóna kezdeti szakaszában jellemző termokatalitikus és a montmorillonit / illit átalakulási zóna alatt jellemző termikus reakciók eredményeképp korai katagenetikus gázok, nedves szénhidrogének és úgynevezett NSO-vegyületek (heterovegyületek) szabadulnak fel. A korai katagenezis során (R_o = 0.6-0.8 %) az üledékes kőzetek rétegvizében intenzív karbonát kiválás játszódik le, melynek következtében nagy mennyiségű CO_2 szabadul fel (SCHMIDT és MCDONALD, 1979 – in VETŐ, 1988). A szapropéles (II.) típusú kerogénből a hőmérséklet növekedésével főként

olaj képződik, mely a mellette képződő CO_2- és CH_4-gázt oldatban tartja. A szárazföldi eredetű szerves anyag (III. típusú kerogén) átalakulása során a hőmérséklet emelkedésével a rétegvíz egyre telítettebbé válik alifás anionokban, melyek mennyisége 120 ^oC felett rohamosan csökken, mivel ezekből termikus disszociációval CO_2 és CH_4 keletkezik. A szerves anyag érésével a rétegvíz gázban egyre telítettebbé válik, majd a szervesanyag-tartalomtól és a befogadó kőzet porozitásától függően általában még a zónán belül telítődik (SWANSON et al., 1986 – in VETŐ, 1988), és ezzel egyidejűleg megnő a gázfázisban történő elsődleges migráció jelentősége.

Az elsődleges migráció folyamatára több lehetséges magyarázat is született. NARUCHEV és szerzőtársai szerint (1987 in VETŐ, 1988) a migráció valószínűleg szakaszos jellegű. A porozitás csökkenése miatt kialakuló túlnyomás növekedésével a kőzetben mikrorepedések alakulhatnak ki, melyeken keresztül a képződött szénhidrogének a kőzetből távozni tudnak. A túlnyomás lecsökkenésével a repedések bezárulnak. MANN és szerzőtársai (1997) szerint azonban az elsődleges migráció összetettebb, több fázisból álló, főként a „zárt" pórusokban kialakuló túlnyomás által működtetett szabad szénhidrogén-fázisban, vagy vizes közegben végbemenő folyamat, mely során a képződő folyékony szénhidrogének egy bizonyos kritikus mennyiséget elérve kiáramolnak az anyakőzetből. Ez a folyamat leginkább a szapropéles szerves anyagból keletkezett szénhidrogénekre jellemző. A humuszos szerves anyag esetén a felszabaduló gázok – CH_4 és CO_2 – szolgálnak a folyékony szénhidrogének vivőgázának. A diffúzió szerepe a rétegvíz gázra nézve telítetté válásával csökken, azonban a telített és telítetlen rétegvizek találkozásánál jelentőssé válhat. A migrációs távolság növekedésével a csapdaszerkezetek egyre nagyobb területekről töltődnek fel, így – főként nagy mennyiségű, szenes típusú szerves anyag esetén – jelentős gáztelepek kialakulására van lehetőség.

A szapropéles szerves anyag főként olajgenerálásra alkalmas, azonban az olaj oldott gáztartalmának mennyiségétől függően gázsapkás olajtelepek is kialakulhatnak. A korai katagenetikus gáz összetétele tág határok között változhat, de a szingenetikus inert gázok mennyisége valószínűleg nem haladja meg a 10 %-ot (VETŐ, 1988).

A korai katagenezis fázisában az olajjal együtt felszabaduló gázok mennyiségét a kutatók jelentős része (pl. TISSOT és WELTE, 1978) kis mennyiségűnek becsüli, azonban GALIMOV (1988) a Ny-szibériai Urengoy gázmező vizsgálata során arra a következtetésre jutott, hogy szénizotóp-összetétele alapján (~ -50 ‰) a gáz inkább humuszos típusú szerves anyag átalakulásából származó korai-katagenetikus, semmint a korábban vélt bakteriogén, vagy termogén eredetű. Modellje abból indul ki, hogy míg a szapropéles

szerves anyag lebomlása során a metán alapvetően az alifás szerkezetekből szakad le, addig a humuszos szerves anyag esetén a metánfelszabadulás fő oka az aromás gyűrűk kondenzációja. A metán felszabadulásával párhuzamosan az aromás gyűrűből CO is leszakad, és mind a CH_4, mind a CO-ból oxidációval képződő CO_2 szénizotóp-összetétele hasonló lesz. Hasonló jelenséget tapasztaltak a III. típusú és a II-III. típusú kerogén pirolízise során, azonban a II. típusú kerogén pirolízise más eredményre vezetett, mivel ebben az esetben kevés CO szabadul fel. Az izotópösszetételben tapasztalható kapcsolat a tőzeg és az antracit esetén nem jelentkezik, mivel az első esetben még nem indult el, míg a második esetben már befejeződött az aromás szerkezet kialakulása.

A szerves anyag átalakulásának természetes folyamata során a humuszos és szapropéles szerves anyag esetén különböző aktivációs energiák szükségesek a metán felszabadulásához. GALIMOV modellje nem önmagában a metánfelszabaduláshoz szükséges aktivációs energiák értékeire, hanem azoknak az érettségi állapot változásával összefüggő eloszlásfüggvényére épül a különböző típusú szerves anyagokhoz tartozó aktivációs energiaértékek különbözőségét figyelembe véve. A metán képződése a pirolízis kísérletek alapján korábban és sokkal intenzívebben játszódik le a humuszos szerves anyagban, mivel a kezdeti állapotban az aromás szerkezetek koncentrációja a humuszos szerves anyag esetén jóval nagyobb, mint a szapropéles szerves anyag esetén. A szapropéles szerves anyagban ugyanilyen körülmények között inkább szénhidrogének válnak le az alifás C-C kötések felszakadásának eredményeképp. GALIMOV vizsgálatai az alábbi következtetésekre vezettek:

- a humuszos szerves anyag jelentős mennyiségű metánt tud generálni az átalakulás kezdeti és középső szakaszán;
- a humuszos szerves anyag már korai érettségi állapotban is szükségszerűen némi kondenzátumot generál. A korai fázisban ilymódon felszabadult kondenzátumok gyakran jellegzetes összetételűek, és ez terrigén eredetre, illetve éretlen jellegre utal: magas prisztán / fitán arány, az n-alkánok nagyobb páratlan / páros aránya jellemző, valamint szénizotóp-összetételük is különbözik a késői kondenzátumoktól. Utóbbiak nehézizotópokban gazdagabbak.

A késői-katagenezis során ($1.3\ \% < R_o < 2.0\ \%$), az úgynevezett nedvesgáz-fázisban a kőolajképződés megszűnik. A kondenzátum-képződés, majd a hőmérséklet növekedésével a kerogén és a korábban keletkezett heterovegyületek, valamint a kőolaj-, és kondenzátumtelepek termikus bomlása során – pirobitumen képződése mellett – a CH_4

és a CO_2 felszabadulása válik uralkodóvá, és a homológok részaránya csökken. A korábban képződött kőolaj nitrogén-tartalmától függően N_2 gáz is felszabadulhat (BAXBY et al., 1994). Az érettebb állapotban a szerves anyag nitrogén-tartalma proteinekből, aminosavakból, piridekből és pirolból származik. Különösen az 1 % < R_o < 2 % érettségi állapoton a hőmérséklet már elég magas ahhoz, hogy a kötések felbontásához szükséges aktivációs energiát (40-55 kcal / mol) biztosítsa. Azon kevés NH_3 kivételével, mely ebben az állapotban beépül az agyagásványok – pl. illit, montmorillonit – szerkezetébe, nagy mennyiségű N_2 keletkezik az (M1.2) és (M1.3) reakciókhoz hasonló módon. GETZ (1981), valamint ZHU és szerzőtársai (2000) szerint ez lehet az oka a vörös homokkövekben (ún. „Red Bed") feltárt nagy N_2-és kis CO_2-tartalmú gáztelepek létének. Az így képződő N_2 a kinetikus izotópeffektus miatt izotóposan nehezebb, mint a korai szakaszban képződött N_2, de könnyebb, mint a légköri N_2.

A szerves anyagból kilépő metán képződésének csúcsa 150 ^oC hőmérséklet körül van, és szapropéles szerves anyag esetén – figyelembe véve a különböző típusú kerogének kiinduló és végállapotban megállapított átlagos H / C arányait – kétszer-háromszor nagyobb mennyiségű metán termelődik, mint szenes szerves anyag esetén (ORR – in HUNT, 1995). A felszabadult CH_4 nagyon magas hőmérsékleten is stabil (> 550 ^oC), de elemi kén jelenlétében grafit és H_2S képződhet belőle. A metán mélységbeli előfordulásának főként a porozitás lecsökkenése szab határt (TISSOT és WELTE, 1978). A gázkondenzátumok legnagyobb része az 1.2 % < R_o < 1.8 % közötti érettségi állapotú szerves anyagot magába záró anyakőzetekben, 100 ^oC feletti hőmérsékleten, a kerogénekből az olajok és gázok közötti átmeneti termékként képződik. Emellett képződhet a tárolókőzetekben az olajok krakkolódása során, valamint az olajtelepekből gázfázisú migráció során távozó szénhidrogénekből fizikai folyamatok hatására is, mint pl. a vaporizáció (szeparációs migráció: SILVERMAN, 1965; evaporit frakcionáció: THOMPSON, 1987 – in HUNT, 1995). Egyes mélyebben képződött kondenzátumok termálisan stabil mono-, di-, tri-, és tetraciklikus szénhidrogéneket, úgynevezett diamandoidokat tartalmaznak (HUNT, 1995).

A korábbi vélekedéssel ellentétben a kőolajok stabilabbaknak tűnnek tisztán a hő hatására bekövetkező krakkolódással szemben (SAJGÓ, 1999). A 150 – 200 ^oC közötti termokatalitikus reakciók során azonban jelentős mennyiségű metán és nedves gáz szabadul fel.

$$H_2 + \text{kőolaj} \rightarrow \text{nedves gáz} \rightarrow \text{száraz gáz}$$

A természetes katalizátorokról jelenleg még kevés ismeret áll rendelkezésre. MANGO és ELROD (1999) szerint a Ni-porfirinek szilikagéllel érintkezve Ni-O-Si komplexeket hozhatnak létre, melyek katalizátorok lehetnek, de ugyanígy katalizátorként működhetnek egyes agyagásványok és a kerogén szerkezetében található fémek. Így például a Ni^{2+} megkötődhet pirofillit, gibbsit, kaolinit és montmorillonit felszínén, mint kevert kation-hidroxid. A CoO szilikagélben (CoO / SiO_2) hasonlóan viselkedik. A katalitikus reakciókhoz szükséges H_2 az újabb kutatások szerint szintén adott a környezetben. A szerzők az n-oktadekán-1 bomlását vizsgálva NiO / SiO_2 katalizátor és H_2 jelenlétében 180 és 210 ^oC közötti hőmérsékleten metán képződését tapasztalták. A metán és homológok izotópösszetétele, valamint az 1 / n (szénatomszám reciproka) között lineáris összefüggés adódott. A katalitikus metán $\delta^{13}C$ értéke -51.87 - -26.94 ‰ között változott a kezdeti és végállapotban, mely hasonló a földgázokban tapasztalt -50 - -20 ‰ közötti változáshoz (MANGO és ELROD, 1999, SNOWDON, 2001). A modell hiányossága a pirolízis-kísérletekhez képest, hogy a felszabaduló gázok egymáshoz képesti aránya és az izo- és normál-bután aránya nem hasonlít a természetes rendszerekben kialakuló arányokra. Azonban SNOWDON (2001) feltételezése szerint a furadékgázok összetétele sokkal inkább hasonlít az anyakőzetekből felszabaduló gázok összetételére, mint a tárolókőzetekben feltárt gázok összetétele, és ebben az esetben a termokatalitikus reakciók eredménye már megbízhatóbban közelíti a természetes állapotot.

A könnyű szénhidrogének (C_5-C_9 homológok) MANGO (2000) szerint a kőolajok fémkatalizátorok (CoO / SiO_2 és NiO / SiO_2) és H_2 jelenlétében 150-200 ^oC közötti hőmérsékleten lejátszódó termokatalitikus lebontódása során nedves gázokkal együtt képződnek, majd ezek hasonló termokatalitikus reakcióinak eredményeként száraz gázokra bomlanak el.

Ellentétben MANGO-val és SNOWDON-nal, WAPLES (2000) a kőolajok lebontódását termikus hatásra bekövetkező, párhuzamosan lejátszódó elsőrendű reakciók sorozatának tekinti. Pirolízis kísérletek alapján a lebontáshoz szükséges átlagos aktivációs energia értéke 59 kcal / mol – az aktivációs energia eloszlását GAUSS-eloszlásként feltételezve σ = +/-1.5 kcal / mol –, a reakciófaktor (gyakorisági faktor, pre-exponenciális faktor) értéke pedig $1.78 \cdot 10^{-14}$ 1 / s. A reakciókat földtani környezetre vetítve a gyengén felfűtött területeken 170 ^oC, az erősen felfűtött területeken 200 ^oC az a hőmérséklet, ahol még létezik olaj önálló fázisban. Úgy becsüli, hogy a természetben lejátszódó folyamatokhoz szükséges aktivációs energia 0.45 kcal / mol értékkel kevesebb és az akciókonstans értéke $10^{0.2}$ 1 / s-mal nagyobb.

Az érettség növekedésével a szerves anyagból származó gázok felszabadulása fokozatosan megszűnik. Szenes kőzetek esetén a katagenezis során a már említett gázok mellett nagy mennyiségű N_2 és H_2S is felszabadulhat. Ez utóbbi főként 3000 m alatti tengeri üledékes kőzetek szapropéles szerves anyagából képződik, és képződésének csúcsát 5000 m alatt sejtik (LE TRAN et al., 1974 – in HUNT, 1995). A késői katagenezis zónáján áthaladva a víz gázra nézve telítetté válik, és a migráció nagyon hatékony. A gázképződés mértéke és a migráció jelentős gáztelepek kialakulását teszi lehetővé távoli csapdaszerkezetekben.

A metagenezis során (R_o > 2 %) a kerogénből, a visszamaradt bitumenből és olajból termikus hatásra CH_4, CO_2, széntelepek esetén nagy mennyiségű N_2, II. típusú kerogén esetén jelenős mennyiségű H_2S szabadul fel.

A szenek nitrogénje főként pirrol és piridin nukleuszokban található. A szén maceráljai közül a legnagyobb N_2-tartalommal a vitrinitek rendelkeznek. KROOSS és szerzőtársai (1993) pirolízis-kísérletek alapján arra következtetnek, hogy a N_2 felszabadulása az éretlen szenekben a legnagyobb mértékű, és az érettség növekedésével a képződő N_2 mennyisége csökken. Azonban a nitrogén a szenekben az alacsonyabb érettségi állapoton csapdázódik, majd az olajképződés végén és a szárazgázképződés elején lassú denitrifikáció indul meg, mely az antracit- és metaantracit-állapotban felgyorsul. Az antracitállapot elérése során – mély betemetődési, vagy orogén zónához és riftesedéshez kapcsolódó kontaktmetamorf zónákban, valamint nyírási zónákban – az aromás szerkezet átrendeződik, H_2, CH_4 és heteroatomok szabadulnak fel (BOUDOU és ESPITALIÉ, 1993). KROOSS és szerzőtársai (1995), valamint LITTKE és szerzőtársai (1995 in ZHU et al., 2000) pirolízis-kísérletek alapján úgy vélik, hogy a N_2-generálás csúcsa a CH_4-generálás csúcsának megfelelő hőmérséklet felett van, és a szerves anyagból felszabaduló N_2 mennyisége 300 ^oC felett haladja meg az összes képződő gáz 50 %-át. A N_2 képződése két termális csúccsal jellemezhető, az egyik 600 ^oC körül van, míg a másik 1200 ^oC körül jelentkezik. Az első csúcs a szerves anyag termális krakkolódása során a piridin-típusú vegyületek nitrogénjének dekompozíciójából származik (BOUDOU és ESPITALIÉ, 1993). Az így képződő N_2 izotóposan nehéz. ZHU és szerzőtársai (2000) szerint az 50 %-nál nagyobb mennyiségű N_2-t tartalmazó gáztelepek N_2-je túlérett szerves anyagból szabadulhatott fel.

A jelentős N_2-tartalmú telepek képződése két folyamathoz kötődhet: vagy – bár oldhatóságuk hasonló – a CH_4 és N_2 között differenciáció lép fel a migráció során, vagy a N_2 és a CH_4 a szerves anyag átalakulásának más-más szakaszaiban képződik. A migrációhoz kapcsolódó elkülönülési folyamatok lejátszódását kísérletek valószínűsítik

(MAY et al., 1968 – in KROOSS et al., 1993). Valószínűbbnek tűnik azonban, hogy a N_2 és CH_4 különböző forrásból, vagy egy forrásból, de különböző időpontban képződik.

A szerves anyag katagenetikus és metagenetikus érése során termális degradáció eredményeként növekvő mennyiségben szabadul fel H_2S. Valószínű közvetlenül az anyakőzetből csak kevés H_2S származik, a gáz nagyobbrészt kéntartalmú olajok termális lebontódása során a térközi vízben oldott szulfátok redukciójával keletkezik. LE TRAN (1972 – in VETŐ, 1988) azt tapasztalta, hogy a medencék mélyebb részén a H_2S és a CH_4 mennyisége párhuzamosan nő, valamint a H_2S képződése mindig DOM-hoz kötött. Az olajok termális lebontódása során nem keletkeznek nagy H_2S-tartalmú gázok, mivel a kén nagyobb része beépül a pirobitumenbe (ORR, 1977 – in HUNT, 1995). Ugyanakkor a tárolókőzetek pórusvizében lejátszódó termokémiai szulfátredukció nagy H_2S tartalmú gáztelepek kialakulását teszi lehetővé. Az elsődleges migráció főként önálló gázfázisban történik. Az anyakőzetekben kevés a diszperz gáz, de a kőzetek pórusvizében jelentős az oldott N_2, CO_2, H_2 mennyisége.

A metagenetikus eredetű gázok esetén jelentős vertikális és horizontális migrációs távolsággal kell számolni, mivel a közel helyben történő felhalmozódás feltételei – megfelelő porozitású és permeabilitású tárolókőzetek – nem adottak. A gázok vízben való oldhatóságát figyelembe véve a H_2S oldhatósága csaknem kétszerese a CO_2-nak, de kritikus hőmérséklete – 100.4 ^oC – jóval magasabb a CO_2-énál. Rendkívül reakcióképes vegyület, az üledékekben gyakran elemi kénné, fémszulfiddá (pl. pirit), vagy szerves kénvegyületté alakul. A CO_2 oldhatósága nagyságrenddel nagyobb a közel azonos oldhatóságú N_2 és CH_4 oldhatóságánál. A homológok oldhatósága a növekvő szénatomszámmal csökken.

Nagyobb hőmérsékleten és nyomáson magmás, vagy hidrotermális tevékenység eredményeképp szervetlen CH_4 képződése is lehetséges, valamint juvenilis – köpeny eredetű – metán is létezik (GOLD, 1993). Hidrotermális rendszerekben a metán magas – 300-350 ^oC feletti – hőmérsékletű szervetlen anyagok szintézise során képződhet. Erre egy példa a talk, karbonát, grafit és víz reakciója, mely során dolomit, kvarc és metán képződik. Az így képződött metán gyakori a hidrotermális érces telepek (Zn-Pb-Ag-Au) fluidumzárványaiban (XU, 2000). Ilyen hidrotermális rendszereket sok területen feltártak – White-szk., Mokai geotermális mező (Új-Zéland), Zambales ofiolit (Fülöp-szk.), Kelet Csendes-óceáni Hátság, Guaymas-medence (Kaliforniai-öböl), Yellowstone N.P. (Wyoming, USA), Izland –, azonban ezek a telepek nem képeznek jelentős gázvagyont (WELHAN, 1988). GOLD (1993) lehetségesnek tartja, hogy a kőzetekben található karbonát

cementanyag metán oxidációjával keletkezett. Szerinte erre utal, hogy a cement szénizotóparánya esetenként -65 ‰-nél negatívabb, továbbá a kőolaj- és gáztelepek alatt gyakran találni nagy mennyiségben ilyen jellegű karbonátcementet. Ahol metán és karbonátcement együtt fordul elő, ott a metán szénizotóparánya 20-60 ‰-kel kisebb a karbonátcementénél.

A gáztelepek inert alkotói – CO_2, H_2S, N_2, nemesgázok – szerves és szervetlen forrásból egyaránt eredhetnek.

A katagenezis és metagenezis során nagy mennyiségű CO_2 szabadulhat fel a karbonátok hőbomlásának következtében akár magmás kőzettestek, akár regionális metamorf folyamatok eredményeként (GRÁF és KERTAI, 1955 – TÓTH JÓZSEF személyes közlése; KERTAI, 1962 – in TÖRÖK, 1979). A CO_2 keletkezésének másik jelentős szervetlen forrása a 100 és 160 ^oC közötti hőmérsékleten karbonát (sziderit) és kaolinit ásványok között lejátszódó reakció lehet, melynek eredményeként klorit és CO_2 keletkezik. Hasonlóképp az illit és a karbonátok közötti reakció CO_2-t és kloritot, vagy földpátot eredményez magas hőmérsékleten (HUTCHEON és ABERCROMBIE, 1989 – in HUNT 1995). Kis mértékben köpeny eredetű CO_2 is hozzáadódhat a gáztelepekhez, mely leginkább a magmás tevékenység által jut el a tárolókőzetekbe és a légkörbe (BATTANI et al., 2000). A bakteriális szulfátredukció szintén eredményezhet CO_2-t:

$$2CH_2O + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + 2H_2S + 2CO_2 \qquad (M1.6)$$

A reakció végbemenetelének alapfeltételei, hogy a rendszerben jelentős mennyiségű SO_4^{2-}-ion, valamint a szulfátredukcióra képes baktériumok számára felhasználható szerves anyag legyen jelen egyidejűleg. Az így felszabaduló H_2S nagy részéből pirit képződik, vagy vízben oldva, illetve gáz formájában elvándorol a rendszerből. Különösen a kvarcban gazdag homokkő tárolókőzetekben a CO_2 a rendszerben képződött szénhidrogénekkel együtt halmozódik fel (CODY et al., 1999). A különböző eredetű CO_2 mennyiségi és izotópos jellemzőit KONCZ (1983), CLAYTON és szerzőtársai (1990) és mások kutatásai alapján az 1.5. táblázat foglalja össze.

Jelentős mennyiségű N_2 szabadulhat fel igen magas hőmérsékleten metamorfizált, főként tengeri üledékes kőzetek földpáthoz, agyagásványokhoz kötött ammónium-tartalmának katalitikus bomlása során a zöldpala és a prehnit-pumpelleyit fáciesek határán, ahol az NH_4^+-ion a K^+ egy részét helyettesíti a kevert szerkezetű agyagásványokban (VETŐ, 1988; KROOSS et al., 1993, 1995; WHITICAR, 1994), vagy az üledékes kőzetek

anyagának termikus átalakulása során azok lawsonit-albit és amfibolit fáciesű metamorfózisa között (HALL, 1999). Az így megkötött nitrogén nagy stabilitást mutat, és pirolízis-kísérletek alapján $T > 1000$ ^{o}C kell felszabadításához, míg számítások alapján földkéregbeli körülmények között is $T > 500$ ^{o}C szükséges. Az NH_4^+-tartalmú agyagásványokból, csillámpalákból és földpátokból két módon tud távozni az ammónia: vagy hidrotermális folyadékok extraháló hatása miatt NH_3 formájában, vagy diffúzióval oxidáció után, mint N_2 (HALL, 1999). Az ammónium-montmorillonitok mesterséges pirolízise alapján az NH_4^+ 350-650 ^{o}C között szabadul fel, a csúcsa 500 ^{o}C körüli hőmérsékleten van. Az ammónium-illitekből közel ugyanezen intervallumon, de jóval kisebb mennyiségben, míg az ammónium-vermikulitokból magasabb hőmérsékleten szabadul fel az NH_4^+. Hasonlóan a CO_2-hoz, a N_2-gáz is lehet köpeny eredetű (KROOSS et al., 1993, 1995; WHITICAR, 1994), valamint származhat magmás és vulkáni kőzetekből az aktív magmás tevékenység idején. A magmás eredetű N_2 a kőzetekben csapdázódhat, azonban részint kísérletek (GETZ, 1981), részint a nitrogén magmás kőzetekbeli gyakorisága alapján (KROOSS et al., 1995; LITTKE et al., 1995 – in ZHU et al., 2000) úgy vélik, hogy gáztelepek képződésében nem játszhat jelentős szerepet. HALL (1999) szerint a magmás és vulkáni kőzetek egy része nagy mennyiségű, szerves eredetű NH_4^+ tud felvenni környezetéből hidrotermális folyadékok kioldó hatásának következtében. Véleménye szerint a magma mozgása fontos szerepet tölt be az N_2 mélyből a felszín felé történő migrációjában. Emellett az erősen alumínium-tartalmú gránitokban az NH_4^+ mennyisége nagyobb, az alumínium-szaturációs index – ASI: $Al_2O_3 / (CaO+Na_2O+K_2O)$ – értéke kisebb, mint 1.1. Az S-típusú – üledékes kőzetek és metamorfitok parciális beolvadása révén képződő – biotit-muszkovit gránitokban jelen lévő biotit NH_4^+-tartalma nagyobb, mint az I-típusú – magmás kőzetek parciális beolvadása révén képződő – gránitokban. A magmás környezetben az NH_4^+ felhalmozódására a reduktív körülmények kedvezőbbek.

A magmás kőzetekből származó N_2 mennyiségét KROOSS és szerzőtársai (1995), valamint LITTKE és szerzőtársai (1995 – in ZHU et al., 2000) is jelentéktelennek becsülték, mivel a magmás anyagok N_2-tartalma a legkisebb a földkéreg kőzetei között.

A magmás és vulkáni kőzetek egy része nagy mennyiségű, főként szerves eredetű NH_4^+-t tud felvenni környezetéből hidrotermális fluidumokkal való érintkezés során (HALL, 1999). Emellett a magma mozgása fontos szerepet tölt be az N_2 mélyből a felszín felé történő migrációjában.

Nitrogén radioaktív módon is keletkezhet részint a bór és a hélium, részint a szén és a hélium exogén reakciója eredményeként, azonban az így keletkezett N_2 mennyisége

nagyon alárendelt szerepet játszik (KROOSS et al., 1993). Abiogén eredetű a pórusszerkezetekben csapdázódott légköri N_2 is, de a N_2-gazdag gáztelepek esetén tapasztalt, a légköri értéknél (40-80) jóval magasabb N_2 / Ar arány alapján (bővebben a 3.1.3.1 fejezetben) a gáztelepek felépítésében a légköri N_2 csak kis szerepet játszhat.

A szervesanyag-tartalmú metamorf üledékek (pl. fillitek, paragneisz) jelentős mennyiségű nitrogént tárolhatnak, mely esetenként kvarctelérekben zárványként jelenhet meg (BOTTRELL et al., 1988).

Szervetlen eredetű H_2S nagy mennyiségben fordul elő a karbonát-evaporit szintek nagy kéntartalmú üledékeiben, és ezek termális bomlása során nagy mennyiségben felszabadulva jelentős telepeket képezhet.

A már említett gázok mellett a rétegvizekben és a felhalmozódott szénhidrogén-telepekben – pl. Tajvan, Új-Zéland, Fülöp-szk., Indonézia, Thaiföld, Barbados, a kaliforniai Sacramento-medence és Alaszka (USA) – kisebb mértékben nemesgázok, főként He, Ne, Ar, Xe találhatóak (POREDA et al., 1988). Ezek kisebb részben légköri eredetűek, nagyobbrészt azonban üledékes kőzetekben található radioaktív elemek – ^{238}U, ^{235}U, ^{232}Th: ^{4}He; ^{40}K: ^{40}Ar – bomlási termékei, illetve a ^{3}He esetén köpeny eredetűek (^{6}Li: ^{3}He). A ^{22}Ne a köpenyben ^{25}Mg α-bomlása során, illetve ^{19}F-ből képződhet magfúzióval (BALLENTINE et al., 1991). A ^{21}Ne ^{18}O-ból, míg a ^{20}Ne ^{17}O-ból fúziós reakcióval keletkezik. Gáztelepek esetén a ^{20}Ne és az ^{36}Ar leginkább atmoszférikus eredetű. A ^{129}Xe, mely a ^{129}I bomlásterméke, kizárólag köpeny eredetű lehet.

	eredet	képződés	képződés érettségi tartománya R_o [%]	megjegyzés	ΣC_{CH4} [V%]	$\delta^{13}C_{CH4}$ [‰ PDB]	δD_{CH4} [‰ SMOW]	ΣC_{C2-C5} [V%]	$\delta^{13}C_{C2H6}$ [‰ PDB]	$C_1/(C_2+C_3)$	ΣC_{CO2}	$\delta^{13}C_{CO2}$ [‰ PDB]	$\Sigma N_{N2-NH3-NH4+}$	$\delta^{15}N$ [‰ levegő]	ΣH_2S
ORGANIKUS	bakteriogén	CO_2 redukció	> 0.37-0.41 [1]	főként tengeri környezet	++++/+++	-109 - -55 [2] -75 - -60 [3]	-250 - -150 [2] -170 - -190 [3]	- (< 0.2)		50 - > 10 [2]	-/- (néhány %)	-20 - -59 [5] [1]	+/- (néhány %)	-10 - -19 [6]	
		metilfermentáció	> 0.37-0.41 [1]	főként tavi tavi, szárazföldi	++++/-	-65 - -50 [2] -60 - -40 [3]	-550 - -275 [2] -250 - -400 [3] -200 - -250 [4]	- (< 0.2)		50 - > 10 [2]	++++/-		-/-		
	kevert		? – 0.6 (?)					< 0.2 [3]							
	diagenetikus	termokatalitikus és termikus	(0.37) 0.41 – 0.6 [1]		++/-	-80 - -20 [2] -61 – 57 [3]	-350 - -150 [2]	+/-		10 - 100 [2]	++++/+ (< 1%)		++/+		++/? [7] [2]
	kora-katagenetikus	termokatalitikus és termikus	0.6-1.3 [1] 0.45-0.7 [8]	I-II típusú	++/-	-60 - -40 [1] -52 - -44 [2]	-300 - -180 [2]	+/+ [9]		20 - 100 [2]	+++/? [10] [3]	-8 - -12 [5, 11] [4] < -10 [12] [5] -10 - -25 [12] [6] +12 - -42 [13] [7]	++/+ (< 10%) [1] [8]	-10 - -2 [6]	+/?
				III. típusú	++/-	-35 - -27 [1] -45 - -30 [2]	-150 - -100 [2]	+++/+++ [8] +/+ [9]		50 - 2000 [2]	++/++		++/+ (< 10%) [1] [8]		+/?
	katagenetikus			I-II típusú	+++/-	-44 - -40 [2]	-250 - -120 [2]	+++/+++		1 - 20 [2]	++/+		++/+ [8]		++/?
				III. típusú	+++/++	-26 - -40 [3]	-200 - -275 [3] [9] -170 - -120 [3] [10]	++/++	-12.5 - -17.2 [14] [11]		++/+		++/+ [8]		++/?
	késő-katagenetikus		1.3 – 2.0 [1]	I-II típusú	+++/++	-40 - -37 [1] -40 - -38 [2]	-250 - -120 [2]	++++/++++		5 - 100 [2]	+++/++		+++/+		+++/+++ [15]
				III. típusú	++++/+++	-27 - -24 [1]		+++/+++			+++/++		+++/+++ [16, 17]		++/ ?
	metagenetikus		> 2.0 [1]	I-II típusú	+++/++++	-37 - -34 [1] > -38 [2] -40 - -25 [18]	-250 - -120 [2]	-		20 - 10^3 [2]	++++/+++		++/++	+4 - +18 [6]	++++/++++ [15]
				III. típusú	+++/++++	-24 - -20 [1] -40 - -25 [18]		-			++++/++++		++++/++++ [6, 16, 17, 19]		
	másodlagos	bakteriogén degradáció			+++/?	> -40 [3] [13] -39 - -59 [18] [12]		++/? [7] [2]			+ [7] [2]	-20 - -59 [5] < -10 [12] -30 - +15 [12]			++/? [7] [2]
		kémiai degradáció			?/+ [20] [14]								+ [2, 21, 22] [15]		
		kőolaj krakkolódása			?/?	-50 - -60 [3]	-245 - -340 [3]	?/?			+ [16]	0 - -20 [13] [7]			+++/ ?
		migrációs frakcionáció		kis mélységből nagy mélységből		? ?									
		fúrás során keletkezett		olefinek jelenléte	nagyon kevés	-30 - -15 [2]	-500 - -900 [2]								
		magmás felfűtöttség										-10 - -20 [12] [17]	-/- [23]		
INORGANIKUS	légköri			α = 0.67		-46.8 - -47.6 [24, 25] -49.7 ± 0.7 [26] [18]	-80 ± 8 [27]					-8 [5] -7 (-8) [14] [19] -10 - -8 [18] -6 [28]	-/- [29]	0 [6]	
	diszperz szervetlen szén (DIC)			tengeri								0 - +2.5 [14]			
	hidrotemális [20], geotermális				+/- [30]	-55 - -10 [2] -30 - -20 [31] -30 - -25 [30, 18]	-300 - -120 [2]			20 - > 10^6 [2]		-7 - -4 [32]			
	ásványi átalakulás				+/- [33]	-50 - -20 [2]	-320 - -125 [2]			10^3 - > 10^6 [2]	?/? [34] [21] ++++/++++ [22] +++/+ [23]	0 - -10 [1, 12] [22] +4 - -5 [5] [23] -2 - -12 [12] [23] +5 - -5 [28] [23]	+++/+++(?) [1, 2, 29] [24]	+1 - +4 [6] [25] +4 [6] [26]	
	radioaktív bomlás												-/- [6, 29]		
	köpeny eredetű (magmás is ide tartozik)				+/- +++/+++ [28]	-20 – 0 [2] -18 - -15 [30] -7 [35]	-100 - -150 [2]			10^3 - > 10^6 [2]	+++/+	0 - -10 [1] - 8 [5] -8 - -5 [36] [27] -4 - -7 [37,38]	-/- [6, 16] ++/+ [19]	-5 - +13 [6] [28] -2 - +1 [16] [29]	
	bikarbonát eredetű											+ 30 [5]			

α: frakcionációs faktor; +/+: jelentős mennyiségben termelődik / halmozódik fel (+, ++, +++,++++); -/-: nem jelentős mennyiségben termelődik / halmozódik fel

1.5. Táblázat

A gázok képződése és a képződés körülményeire utaló mennyiségi és izotópgeokémiai jellemzők

Megjegyzések az 1.5. táblázathoz:

[1] CH_4 bakteriális oxidációja
[2] bakteriális szulfát redukció
[3] intenzív karbonát oldódás
[4] a szerves anyag termikus, termokatalitikus degradációja – dekarboxileződése – során, főként III. típusú kerogénben, 50 °C-tól, csúcsa 100 °C-on, az olajablak végéig
[5] szerves anyag termális bomlása
[6] III. típusú kerogén termális bomlása
[7] gáztelepek gázai általánosan
[8] az ekkor felszabaduló N_2 nagy része megkötődik
[9] Copper Basin, Ausztrália
[10] német szenek
[11] általánosan a szenekben
[12] olajtelepek metánja
[13] kondenzátummal együtt
[14] termodinamikai szulfát redukció
[15] NH_3 oxidációja ferriásványok, vagy szervesanyag hatására főként vörös homokkövekben
[16] szulfátok abiogén redukciója során szénhidrogénekből
[17] szenek kontakt metamorfózisa
[18] paleolevegő jégből (Grönland)
[19] a fosszilis tüzelőanyagok égetése a légköri $\delta^{13}C_{CO2}$ értékét csökkenti
[20] tartalmazhat abiogén (köpeny eredetű és ásványi hőbomlásból származó) és biogén (bakteriogén és termogén) metánt
[21] karbonátok és agyagásványok, illetve karbonátok és klorit között 100-160 °C-on végbemenő reakció
[22] karbonátok hőbomlása a mélységgel növekvő hőmérséklet hatására
[23] karbonátok hőbomlása magmás kőzettesttel való érintkezés hatására
[24] agyagásványok szerkezetéből NH_4^+ felszabadulása magas hőmérsékleten (~1000 °C) a zöldpala és a prehnit-pumpellyit fáciesek határán
[25] üledékes kőzetek ammónium tartalmú agyagásványai
[26] evaporitok sóásványai
[27] bazaltok esetén
[28] magmás kőzetek
[29] köpeny eredetű

Hivatkozott irodalom:

[1] VETŐ, 1988
[2] WHITICAR, 1994
[3] SCHOELL, 1983
[4] Canadian Occidental Petroleum Ltd. által használt értékek
[5] HUNT, 1995
[6] ZHU és szerzőtársai, 2000
[7] CODY és szerzőtársai, 1999
[8] GALIMOV, 1988
[9] TISSOT és WELTE, 1978
[10] SCHMIDT és MCDONALD, 1979 – in VETŐ, 1988
[11] JAMES, 1990
[12] WHYCHERLEY és szerzőtársai, 1999
[13] PANKINA és szerzőtársai, 1978 – in HOLCZHACKER és szerzőtársai, 1981
[14] WHITICAR, 1996
[15] LE TRAN és szerzőtársai, 1974 – in HUNT, 1995
[16] KROOSS és szerzőtársai, 1995
[17] BOUDOU és ESPITALIÉ, 1993
[18] FUEX, 1977
[19] HALL, 1999
[20] SNOWDON, 2001
[21] GUSEVA és FAJJINGERSH, 1973; GETZ, 1978 – in VETŐ, 1988
[22] ROHRBACK és szerzőtársai, 1983 – in VETŐ, 1988
[23] GETZ, 1981
[24] STEVENS és szerzőtársai, 1985 – in STEVENS, 1988
[25] TYLER és szerzőtársai, 1987 – in STEVENS, 1988
[26] CRAIG és szerzőtársai, 1986
[27] WAHLEN és szerzőtársai, 1987 – in STEVENS, 1988
[28] GOLD, 1993
[29] KROOSS és szerzőtársai, 1993
[30] WELHAN, 1988
[31] SCHOELL, 1988
[32] CRAIG és szerzőtársai, 1981 – in WELHAN, 1988
[33] XU, 2000
[34] HUTCHEON és ABERCROMBIE, 1989 – in HUNT 1995
[35] ABRAJARO és szerzőtársai, 1988
[36] MOORE és szerzőtársai, 1977, DES MARAIS és MOORE, 1984 – in WELHAN, 1988
[37] CLAYTON és szerzőtársai, 1990

1.2.3. A gáztelepek összetételét befolyásoló másodlagos tényezők

Az előző fejezetben leírt folyamatok során felszabaduló szénhidrogének és inert gázok migrációjuk, csapdázódásuk és tárolódásuk során számos fizikai, kémiai és esetenként biológiai hatásnak vannak kitéve, melyek során eredeti – anyakőzetből történő felszabadulásuk során jellemző – összetételük, kémiai és izotópos jellegük megváltozik. Ilyen változások lehetnek: a migráció során bekövetkező degradáció és különböző forrású szénhidrogének keveredése; főleg tektonikus hatásra végbemenő, a szenek szerkezetéből történő deszorpció során bekövetkező frakcionáció (HUNT, 1995); különböző szénhidrogének „kimosása" a migrációs úton; izotópkicserélődés a csapdázódás és tárolódás során; diffúzió a telep zárókőzetébe (KROOSS et al., 1988); olajok biológiai (PALLASSER, 2000) vagy kémiai lebomlása; tektonikai folyamatok következtében bekövetkező „harmadlagos migráció", stb. Ezen folyamatok közé sorolható a még nagyon kevéssé ismert, a migráció során az agyagásványok felületén és szerkezetében történő szénhidrogén-csapdázódás, mely jelentősen megváltoztathatja a tovaáramló szénhidrogének összetételét (TÓTH J. személyes közlése). Az egyes telepek feltárásakor a szénhidrogének összetétele a fent felsorolt hatások eredőjét tükrözi.

Jelentős mértékű diffúziós folyamatok főként az érett anyakőzet és környezetének kőzetei, valamint a szénhidrogéntelepek és zárókőzeteik között játszódnak le, és ez utóbbi esetben a gázösszetétel jelentős mértékű változását eredményezhetik. A diffúziós folyamatok figyelembe vételével következtetni lehet a telepek feltöltődésének időtartamára. A diffúzió mértéke függ a porozitás lokális eloszlásától, a pórusszerkezettől, a szerves anyag típusától és mennyiségétől, stb. A diffúzió mértékét matematikai modellel becsülni lehet (CRANK, 1975 – in KROOSS et al., 1988, KROOSS et al., 1992). A diffúziós front távolsága a forrástól – anyakőzet, vagy telep – a diffúziós idő négyzetgyökével arányos. A diffúziós front haladásának mértékét jellemző diffúziós koefficiens (D) gyakorlati példák alapján és laboratóriumi kísérletek alapján becsülhető. A „D" értéke exponenciálisan csökken diffundáló szénhidrogének szénatomszámának növekedésével (LEYTHAEUSER et al., 1982). A kísérletek alapján (KROOSS, 1985 – in KROOSS et al., 1988) a C_1-C_5 szénhidrogének diffúziós frontjának sebessége agyagos kőzetek esetén (siltstone és shale) 10^{-12} m^2 / s, míg homokkövek esetén 10^{-10} m^2 / s. Ez azt jelenti, hogy a diffúzió mértéke 50 millió év alatt 50, illetve 400 m-re becsülhető (KROOSS et al., 1988). A diffúzió következtében fellépő gázvesztésre matematikai modell alapján KROOSS és szerzőtársai (1992) végeztek becsléseket, amelyek alapján a gázvesztés mértékét az előzetes

becsléseknél jóval kisebbnek állapították meg. Amennyiben az elsődleges migráció főként diffúziós folyamatok eredménye – ez azonban nem tűnik valószínűnek –, a képződött gáz összetétele és az anyakőzetből kikerülő diffundált gáz összetétele jelentősen különbözik.

A lassú migráció során bekövetkező frakcionáció mértékéről megoszlanak a vélemények. GALIMOV (1967 – in SCHOELL, 1988), valamint RICCHIUTO és SCHOELL (1988a) szerint a migráció során a gázok szénizotóp-összetétele nem, vagy csak kis mértékben változik, míg RUNGE (1980 – in SCHOELL, 1988) ennek ellenkezőjét állítja.

A telepek bakteriális lebontása elsősorban a medencék kiemelkedése során következhet be, részint a hőmérsékletcsökkenés, részint a felszíni vizekkel való kapcsolat miatt. Sekély mélységben elhelyezkedő gáztelepek bakteriális lebontódása főként a metán, a mélyebben elhelyezkedő telepekben főként a propán oxidációját okozza (JAMES és BURNS, 1984 – in VETŐ, 1988). A diszperz gázok lebomlása az iC_4 / nC_4 arány növekedésével járhat (SCHAEFER és LEYTHAEUSER, 1984 – in VETŐ, 1988). A bakteriális degradáció során az érintett gázok $\delta^{13}C$ értéke nő, a homológtartalom gyakran lecsökken. Az olajtelepek bakteriális degradációja nagyobb jelentőségű, mint a gáztelepeké. Egyes kísérletek szerint (PALLASSER, 2000) az olajok bakteriális lebomlása során a telep feletti gáz széndioxidjának $\delta^{13}C_{CO2}$ értéke pozitívabbá válik, azonban a $\Delta\delta^{13}C_{(CO2\text{-}CH4)}$ értéke az elsődleges bakteriális metánnál tapasztalható 55-80 ‰-nél kisebb, 37 ‰ körüli. Emellett a képződő gáz $\Delta\delta^{13}C_{(CH4\text{-}C2H6)}$ értéke, valamint a C_2 / C_3 és iC_4 / nC_4 arányai nőnek.

Az olajtelepek bakteriogén lebomlása esetenként jelentős szárazgázforrás lehet. Mindemellett a kiemelkedés során újraindulhat a bakteriogén metánképződés, mivel a kőolajképződés zónájában a pórusvíz jelentős mennyiségű acetátot tartalmaz, mely a hőmérséklet csökkenésével a metántermelő baktériumok számára fogyaszthatóvá válik (VETŐ, 1988), azonban FISHER (1987) szerint ez a folyamat kevésbé hatékony.

Az olajtelepek olajának termális hatásra történő, gázzá való átalakulását zárt rendszerű pirolízis-kísérletekkel vizsgálták (HORSFIELD et al., 1992; SAJGÓ, 1999), és a kísérletek alapján úgy vélték, hogy átlagos (paleo)felfűtöttség mellett (0.53 – 5.3 ^oK / millió év) természetes körülmények között 160-190 ^oC közötti hőmérsékleten történik ilyen típusú átalakulás.

A termodinamikai szulfátredukció során nagy mennyiségű metán keletkezik olajok lebontódásából 127 ^oC (ROONEY, 1995 in SNOWDON, 2001), mások szerint 140 ^oC (WORDEN et al., 1995 in SNOWDON, 2001) alatti hőmérsékleten.

Mivel a másodlagos migráció közege a víz, a vízben található szerves anyag és gázok vizsgálata segíthet a migrációs folyamatok és a migrációt szenvedő gázok eredetének vizsgálatában. A mélységi vizek gázainak, főként nemesgázainak, izotóparány-vizsgálata segíthet a gázok nagy mélységből történő feláramlásának felismerésében.

1.3. A gázok eredetének vizsgálati lehetőségei

Alapvetően három módon lehet egy adott terület gázainak eredetére következtetni: vizsgálni lehet a gázok egyedi komponenseinek izotópösszetételét, és amennyiben lehetséges, ennek eredményét össze lehet hasonlítani a területen előforduló anyakőzet jellegű képződmények kerogénjének pirolízisekor felszabaduló gázkomponensek izotópösszetételével (BERNER et al., 1992, 1993; BERNER és FABER, 1996). A terület értelmezésekor figyelembe lehet venni hasonló összetételű gáztelepek eredetének vizsgálata során tett megfigyeléseket, és végül a terület földtani felépítéséből és a szénhidrogén-vegyelemzésekből származó információk összegzéséből és együttes elemzéséből lehet az újabb tapasztalatok, megfigyelések alapján következtetéseket levonni.

1.3.1. Gázok eredetének vizsgálata az egyedi komponensek izotópösszetételének ismeretében

A gázok képződésének körülményeire – az anyakőzet jellegére és a gázokat generáló szerves anyag érettségére – a gázösszetétel-adatok csak kevés, viszont az egyes gázkomponensek felépítésében szerepet játszó szén, hidrogén, oxigén, nitrogén és kén izotópösszetétel adatai jóval több információval szolgálhatnak. Az izotópösszetételt általában nem abszolút mennyiségében, hanem egy standardhoz viszonyított relatív értékben szokták megadni. Az izotóparány számítás általános formulája:

$$\delta^{n}R = \frac{({}^{n}R/{}^{m}R)_{\text{min ta}} - ({}^{n}R/{}^{m}R)_{\text{s tan dard}}}{({}^{n}R/{}^{m}R)_{\text{s tan dard}}} \cdot 1000 \qquad [‰] \qquad (M1.7)$$

, ahol

n a nehézizotóp tömegszáma;

m a könnyűizotóp tömegszáma;

R az atom vegyjele (ahol R lehet O, C, H, N, S stb.);

A standard:

R	$\delta^{n}R_{standard}$	^{n}R	relatív gyakoriság [%]
H	V-SMOW – Vienna Standard Mean Ocean Water δD értéke	^{2}H (D)	0.0156
O	V-SMOW – Vienna Standard Mean Ocean Water, vagy PDB – A D-karolinai Pee Dee Formáció belemniteszeinek $\delta^{18}O$ értéke	^{18}O	0.2040
C	PDB – A D-karolinai Pee Dee Formáció belemniteszeinek $\delta^{13}C$ értéke	^{13}C	1.11
N	a levegő $\delta^{15}N$ értéke	^{15}N	0.3663
S	CDT – Canyon Diablo Troilite $\delta^{34}S$ értéke	^{34}S	4.22

A kompenzációs tömegspektrométeres izotóparány-mérések pontossága +/- 0.2 ‰. Ez a ^{13}C tartalomban $2 \cdot 10^{-4}$ %-nak azaz +/- 2 ppm-nek felel meg (HOLCZHACKER et al., 1981).

A szénhidrogének képződése reakciókinetikai (ESPITALIÉ et al., 1988) és izotópgeokémiai (SUNDBERG és BENNETT, 1981; GALIMOV, 1988; CLAYTON, 1991; BERNER et al., 1992) megfontolások alapján matematikailag modellezhető. A modellek kiinduló feltétele, hogy a szénhidrogének elsőrendű reakciók eredményeként szabadulnak fel részint a kerogénből – gázok esetén annak alifás és aromás vegyületeiből – közvetlenül elsődleges krakkolódás, részint a már korábban keletkezett szénhidrogénekből másodlagos krakkolódás eredményeként, és a reakciótermékek izotópösszetétele a gázképződés során fellépő izotópfrakcionáció eredménye. A két modell együttes alkalmazására CRAMER és szerzőtársai (1998) javasoltak megoldást.

1.3.1.1. A szénhidrogén-képződés reakciókinetikai és izotópgeokémiai modelljei

Az elsődleges és másodlagos krakkolódás során felszabaduló szénhidrogének eloszlásának vizsgálatára és az optimális reakciókinetikai paraméterek – akciókonstans (A_i), aktivációs energia (E_{ai}) – becslésére különböző körülmények között végzett – nyitott és zárt rendszerű – pirolízis-kísérletek szolgálnak (ESPITALIÉ et al., 1988, UNGERER et al., 1988; BEHAR et al., 1992). Mivel az akciókonstans értéke 10^{14}-10^{16} nagyságrendű a mérések alapján, jelentős mértékű pontatlansággal kell számolni az értelmezés során.

A modellek eltérnek annak függvényében, hogy a szénhidrogének képződését N párhuzamos és egymástól független elsőrendű reakció eredményének tekintik (pl.

UNGERER és PELET, 1987 – in BEHAR et al., 1992), vagy egymást követő elsőrendű reakciók eredményének tartják (SOLOMON et al., 1988 in BEHAR et al., 1992, CRAMER et al., 1998).

A szapropéles típusú szerves anyag esetén (I-II. típusú kerogén) a gázok képződése főként a kerogének alifás vegyületeinek elsődleges, illetve az olajok másodlagos krakkolódásának (CHUNG et al., 1988), míg szenes szerves anyag esetén főként az aromatizáció során az aromás gyűrűkhöz kapcsolódó oldalláncok leszakadásának eredménye.

1.3.1.1.1. Pirolízis vizsgálatok eredményei

A pirolízis-kísérletek során figyelembe kell venni, hogy a gázképződési reakciók a természetes gázképződéstől eltérő módon mennek végbe. Pirolízis-vizsgálatokat mind nyílt, mind zárt rendszerben lehet végezni, azonban az így meghatározott olaj- és gázpotenciál erősen függ a választott kísérleti rendszertől (BEHAR et al., 1993). A természetes rendszerek inkább a zárt rendszerekhez hasonlítanak (BEHAR et al., 1993), mivel a fluidumok csak kis mértékben képesek az üledékrétegeken át diffundálni, a képződött magasabb szénatomszámú szénhidrogének krakkolódása is lejátszódhat, továbbá a képződött mobil fázis egy része visszamaradhat ásványok felületén, vagy szerkezetében és a kerogénben. A II. típusú kerogén pirolízise során – az olaj krakkolódásának eredményeként – nagy mennyiségű metán szabadul fel az $1.4 < R_o < 2.5$ érettségi intervallumban, míg a hasonló érettségű ($1.4 < R_o < 2.7$), III. típusú szervesanyag esetén a főként a visszamaradó kerogénből képződik metán. További különbséget jelent a két kerogéntípus között, hogy a III. típusú kerogénben a gázképződés folyamatos, míg a II. típusú kerogén esetén az olajképződés során ($0.6 < R_o < 1.3$) a gázképződés jóval kisebb mértékű.

A vizes közegű pirolízis-vizsgálatok (ANDRESEN et al., 1993) során felszabaduló gázok szénizotóp-összetétele a természetes rendszerben képződött gázokhoz hasonló. SCHIMMELMANN és szerzőtársai (1999) különböző típusú kerogének (I, II, IIS, III) vizes közegű pirolízise során a visszamaradó kerogén, bitumen, olaj és víz δD értékét vizsgálva megállapították, hogy a hőmérséklettől, a felfűtési időtől és a szerves anyag típusától függően a kerogénben kötésben lévő hidrogénnek kb. 45-79 %-a a környezetben lévő vízből származik. Az ilyen módon kötésbe kerülő hidrogén alacsony hőmérsékleten is kötésben marad. A vízből származó hidrogén szerepe a különféle kerogéntípusokban az I.

< III ≈ II < IIS sorrendben nő. A szerves anyagban az érés során a δD értékek pozitívabb irányba való eltolódását figyelték meg. Ez szerintük arra utal, hogy izotópkicserélődés van a szerves anyag hidrogénje és a víz között a szerves anyag érése során.

1.3.1.1.2. A szénhidrogénképződés reakciókinetikai modelljének alapjai

A szénhidrogénképződés modellezésének általánosan elfogadott kiinduló feltétele, hogy a szénhidrogének képződése elsőrendű reakciók eredménye. Reakciókinetikai szempontból elsőrendű reakciók azok a kémiai folyamatok, amelyek sebessége arányos a reagáló anyag koncentrációjával:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad , \qquad (M1.8a)$$

ahol

c a reagáló anyag koncentrációja;

dc a reagáló anyag koncentrációjának változása dt idő alatt;

k a reakciósebességi állandó.

Integrált alakban:

$$-\ln(c) = k \cdot t + \text{konst.} \qquad (M1.8b)$$

Ha a reagáló anyag kezdeti koncentrációja „a” és a „t” időpontig a térfogategységben átalakult anyagmennyiség „x”, akkor a t időpontban változatlanul maradt anyag mennyisége (a - x) és a reakció sebessége:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) \qquad (M1.9)$$

és a reakciósebességi állandó (az egyenlet a t = 0 és t = t időpontra vonatkoztatva):

$$k = \frac{2.303}{t \cdot \log \frac{a}{a - x}} \qquad (M1.10)$$

Az elsőrendű reakciókra jellemző, hogy a reagáló anyag mennyisége felének átalakulásához szükséges idő (felezési idő) független a koncentrációtól, és értéke:

$$t^{1/2} = 0.693 \cdot k \qquad (M1.11)$$

A reakciósebességi állandó hőmérsékletfüggését az ARRHENIUS-egyenlet írja le:

$$R_{p,t} = R_{s,0} \frac{(1 - f^{\alpha})}{(1 - f)} \qquad (M1.12a)$$

Integrálva:

$$\ln k = \frac{-\Delta E}{R \cdot T} + \ln A \qquad (M1.12b)$$

Átrendezve és az „i”-dik reakcióra kifejezve:

$$k_i = A_i \cdot e^{-Ea/RT} \qquad (M1.12c)$$

ahol

A_i az akciókonstans [1/s] (pre-exponential factor);

k_i a reakciósebességi állandó (rate constant);

E_a az aktivációs energia [J/mol];

R a gázállandó [R = 8.314 J/mol·^{o}K];

T a hőmérséklet [^{o}K].

Grafikusan az aktiválási energia értéke a reakciósebességi állandó természetes alapú logaritmusának – $\ln(k_i)$ – 1 / T függvényében való ábrázolásakor nyert egyenes hajlásszögéből, az akciókonstans – $\ln(A_i)$ – pedig az egyenes „y” tengellyel való metszéspontjából számítható.

Amennyiben a ^{12}C és ^{13}C kötésben lévő atomjainak aktivációs energiáit különválasztjuk, az (M1.12b) egyenlet az alábbiak szerint módosul:

$$k_{i\,^{12}C} = A_{i\,^{12}C} \cdot e^{-\frac{E_{a\,^{12}C}}{RT}} \qquad (M1.12d)$$

és

$$k_{i\,^{13}C} = A_{i\,^{13}C} \cdot e^{-\frac{E_{a\,^{13}C}}{RT}} \qquad (M1.12e)$$

Ezek a reakciók időfüggőek:

$$k_i = \left(\frac{1}{t}\right) \cdot \ln\frac{1}{1-x} \qquad ; 0 \le x < 1, \qquad (M1.13)$$

ahol „x” az adott „t” idő alatt a kerogénből képződött metán, etán, propán relatív koncentrációja. Párhuzamos elsőrendű reakciókat feltételezve az „i”-dik párhuzamos reakció reakcióaránya:

$$r_i = \frac{dm_i}{dt} = k_i \cdot (m_{0i} - m_i), \qquad (M1.14)$$

ahol

m_{0i} a szénből képződni képes összes gázmennyiség

m_i az adott t időpontig képződött gáz mennyisége

Meg kell jegyezni azonban, hogy reakciókinetikai szempontból a tört rendű reakciók sem zárhatók ki a modellezésből (TÓTH JÓZSEF személyes közlése).

1.3.1.1.3. A szénhidrogénképződés izotópgeokémiai modelljének alapjai

A metán kerogénből két módon képződhet (ROONEY et al., 1995):
kerogén-$^{12}CH_3 \rightarrow {}^{12}CH_4$ és kerogén-$^{13}CH_3 \rightarrow {}^{13}CH_4$, ahol

$$-{}^{12}kt = \ln \frac{(\text{kerogén-}{}^{12}CH_3)_t}{(\text{kerogén-}{}^{12}CH_3)_0} \qquad (M1.15a)$$

$$-{}^{13}kt = \ln \frac{(\text{kerogén-}{}^{13}CH_3)_t}{(\text{kerogén-}{}^{13}CH_3)_0} \qquad (M1.15b)$$

A fenti egyenletek alapján a kinetikus izotóphatás reciproka:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{{}^{12}k}{{}^{13}k} = \frac{\ln \frac{(\text{kerogén-}{}^{12}CH_3)_t}{(\text{kerogén-}{}^{12}CH_3)_0}}{\ln \frac{(\text{kerogén-}{}^{13}CH_3)_t}{(\text{kerogén-}{}^{13}CH_3)_0}} \quad , \qquad (M1.16)$$

ahol

α a kinetikus izotóphatás ($\alpha > 1$), mely azt fejezi ki, hogy mennyivel több $^{12}CH_4$ képződik, mint $^{13}CH_4$;

$(\text{kerogén-}{}^{12}CH_3)_0$ a metánfelszabadulásra alkalmas csoportok száma a kezdeti időpontban;

$(\text{kerogén-}{}^{12}CH_3)_t$ a metánfelszabadulásra alkalmas csoportok száma a „t” időpontban;

$(\text{kerogén-}{}^{13}CH_3)_0$ a metánfelszabadulásra alkalmas csoportok száma a kezdeti időpontban;

$(\text{kerogén-}{}^{13}CH_3)_t$ a metánfelszabadulásra alkalmas csoportok száma a „t” időpontban.

Elsőrendű reakciók esetén a ^{13}C / ^{12}C arányra átrendezett egyenlet a visszamaradó reaktánsra nézve (RAYLEIGH-egyenlet):

$$R_{s,t} = R_{s,0}\, f^{(\alpha - 1)}, \qquad (M1.17)$$

ahol

$R_{s,0}$ az átalakulás előtti izotóparány a forrásban (szerves anyagban, kerogénben);

α a kinetikus izotóphatás;

f a visszamaradó reaktáns metángenerálásra alkalmas frakciója ($0 \le f \le 1$).

Az egyenlet a felhalmozódó termékre nézve:

$$R_{p,t} = R_{s,0} \frac{(1 - f^{\alpha})}{(1 - f)} \quad , \qquad \text{(M1.18)}$$

ahol

$R_{p,t}$ az izotóparány a végtermékben.

A szerzők a fenti egyenlet helyett közelítő formulát alkalmaztak az egyes gázkomponensek szénizotóparányainak méréséből származó hiba minimalizálása érdekében. A közelítés hibája kisebb, mint 0.1 ‰ a számított $\delta^{13}C$ értékekre. Az így kapott egyenlet a visszamaradó reaktánsra nézve és a $\delta^{13}C$ értékre kifejezve:

$$(\alpha - 1) \ln f = \ln \frac{(10^{-3} \delta_{s,t} + 1)}{(10^{-3} \delta_{s,0} + 1)} \qquad \text{(M1.19)}$$

Mivel α értéke általában 0.9 és 1 közé esik, érdemes helyette ennek 1000-szeresével számolni

$$\varepsilon = 1000 \, (\alpha - 1) \qquad \text{(M1.20)}$$

Az

$$\ln(1 + u) \approx u \qquad \text{(M1.21a)}$$

és

$$\ln[(1 + u) / (1 + v)] \approx u - v \qquad \text{(M1.21b)}$$

helyettesítéseket alkalmazva, amennyiben u, v <<1 az egyenlet a reaktánsra nézve:

$$\varepsilon \cdot \ln f = \delta_{s,t} - \delta_{s,0} \qquad \text{(M1.22)}$$

Ez a közelítés a legtöbb esetben helytálló, mivel a $10^{-3}\delta$ értéke általában kisebb, mint 0.05. Átrendezve az egyenletet és

$$F = 1 - f \qquad (M1.23)$$

helyettesítést alkalmazva, ahol „F" a kerogénben metán generálására alkalmas csoportokból felszabadult metán mennyisége, a reaktánsra nézve az alábbi egyenlet kapható:

$$\delta_{s,t} = \delta_{s,0} + \varepsilon \cdot \ln(1 - F) \qquad (M1.24)$$

Az egyenlet az adott pillanatban keletkező metánra nézve:

$$\delta_{p,i} = \delta_{s,0} + \varepsilon \cdot \ln(1 + \ln(1 - F)) \qquad (M1.25a)$$

és a felhalmozódott metánra nézve:

$$\delta_{p,t} = \delta_{s,0} - \varepsilon \frac{(1-F)\ln(1-F)}{F} \qquad (M1.25b)$$

A két utóbbi egyenlet alapján a $\delta^{13}C_{CH4}$ értékét a $(1 + \ln(1 - F))$, illetve az $[(1 - F) / F] \cdot \ln(1 - F)$ függvényében ábrázolva a kiinduló anyag eredeti $\delta^{13}C$ értéke, mint a kapott egyenes és az ordináta metszéspontja, illetve az „ε" értéke, mint az egyenes meredeksége, meghatározható.

Ha az eredetileg képződött metán egy része elveszett, akkor a $\delta_{s,0}$ értéke a frakcionáción átesett maradék reaktáns $\delta^{13}C$ értékével egyezik meg. Ekkor ennél az „F"-nél a $\delta_{p,t}$ és $\delta_{p,i}$ értéke megegyezik és a részben felhalmozódott metán az eredeti görbével párhuzamos görbét fog adni, de annál jóval pozitívabb lesz.

Az izotópfrakcionáció a kiindulási szerves anyag és az egyedi gázkomponensek között általánosan kifejezve (BERNER et al., 1995):

$$\delta_{Igas} = \left\{ \left[\left(\frac{1}{\alpha_I} \right) \left(\frac{\delta_{Iker}}{1000} + 1 \right) f_I^{\left(\frac{1}{\alpha_I} - 1 \right)} \right] - 1 \right\} 1000 \quad [‰] , \qquad (M1.26)$$

ahol

δ_{Igas} a termelődött gáz izotóparánya ($\delta^{13}C$, vagy δD) [‰];

δ_{Iker} a szerves prekurzor eredeti izotóparánya ($\delta^{13}C$, vagy δD) [‰];

f_I a képződött önálló gázkomponens relatív mennyisége, ($0 \le f \le 1$);

α_I az izotópfrakcionáció mértéke a szerves kiindulóanyag és a képződő gázkomponensek között ($\alpha_I > 1$).

$$\alpha_I = \frac{\delta_{I\,ker} + 1000}{\delta_{Igas} + 1000} \qquad (M1.27)$$

A kerogén érésekor a „k" reakciósebességi állandó hőmérsékletfüggése a ^{12}C és ^{13}C kötésben lévő atomjai külön számítható (ld. M1.12c és d egyenletek). Ezek alapján az „$1 / \alpha$" értéke:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{k_{i\,^{12}C}}{k_{i\,^{13}C}} = \frac{A_{i\,^{12}C}}{A_{i\,^{13}C}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}} \quad , \qquad (M1.28)$$

ahol

$$\Delta E_a = E_{a^{12}C} - E_{a^{13}C} \qquad (M1.29)$$

1.3.1.2. Az egyedi komponensek izotópösszetétele

Az egyes izotópok egymáshoz viszonyított aránya a természetben állandónak tekinthető, de mivel ugyanazon atom különböző izotópjai különböző mértékben képesek beépülni az élőlények szervezetébe és szervetlen anyagokba (pl. karbonátokba), ezért ez az állandóság csak globálisan teljesül.

A különböző földtani körülmények között felhalmozódott szervetlen és szerves anyag izotópösszetétele részint a felhalmozódást megelőző globális és lokális tényezőktől – pl. éghajlattól (AVERY és MARTENS, 1999) és ehhez kapcsolódóan a hőmérséklettől (WHITICAR, 1996), a fotoszintézis típusától (FOGEL és CIFUENTES, 1993), a növényzet jellegétől (WHITICAR, 1996) és más környezeti jellemzőktől, stb. –, részint a betemetődést

követő folyamatoktól – a bakteriális aktivitástól (WHITICAR, 1996), a nyomelemek mennyiségétől (WHITICAR, 1996), a diffúziótól, a környezettel való izotópkicserélődési folyamatoktól és a hő hatására bekövetkező krakkolódás mértékétől – függ, térben és időben egyaránt változik és a betemetődés „pillanatában" csak közelítőleg ismert (1.6. táblázat).

Bár az üledékes kőzetek szerves anyagának, a pórusvíznek, a szerves anyagot magába foglaló kőzetnek és a pórusvízben lévő gázoknak a $\delta^n R$ aránya mérhető, és az ebben a rendszerben végbemenő izotópkicserélődés törvényszerűségei ismertek, gyakorlatilag lehetetlen áttekinteni a rendszerben bekövetkező izotópkicserélődési folyamatokat. Azonban az izotópkicserélődés csak nyugodt körülmények között jelentős, és hosszabb időtartam alatt megy végbe. Ha az izotópkicserélődési folyamatok jelentősen nem befolyásolják a szerves anyag és a belőle képződő gázok $\delta^n R$ értékét, a képződő gázkomponensek izotópösszetétele elvileg a gázok képződésének körülményeire utal. WHITICAR (1996) szerint molekuláris szinten a szenekből felszabaduló szénhidrogének szénizotóp-összetétele a későbbi környezeti hatásokra már nem, vagy csak jelentéktelen mértékben változik.

A szénhidrogének kutatásában leginkább szerepet játszó, a gázok képződési körülményeire utaló szén, hidrogén és nitrogén $\delta^n R$ értékhatárait az 1.5. táblázat tartalmazza.

Egy adott szerves molekulát alkotó szén és hidrogén izotópos összetételét alapvetően az határozza meg, hogy a képződés során a könnyebb izotópok (^{12}C, ^{1}H) energetikailag könnyebben lépnek reakciókba, és így részint könnyebben épülnek be egy nagyobb molekulába (elsődleges frakcionáció), részint könnyebben válnak le egy adott molekuláról (másodlagos frakcionáció).

A fotoszintézis során a $^{12}CO_2$ közel 1.1-szer reakcióképesebb, mint a $^{13}CO_2$ (WHITICAR, 1996), ezért a növényzet a fotoszintézis típusától (C3 és C4 típusú) és a rendelkezésre álló CO_2 $\delta^{13}C$ arányától függően különböző mértékben ugyan – a tengeri alacsonyabb- és magasabbrendű növényzet kiinduló szénizotóparánya kevésbé negatív, mint a szárazföldi növényzeté –, de környezeténél izotóposan könnyebb lesz (elsődleges izotópfrakcionáció – FOGEL és CIFUENTES, 1993). A bioszintézis folyamatában mind molekuláris, mind intramolekuláris szinten további frakcionálódás megy végbe, ennek folyamata azonban kevésbé tisztázott.

organikus és inorganikus kiinduló anyagok	$\delta^{13}C$ [‰ PDB]	δD [‰ SMOW]
tengeri fitoplankton	-13 - -27 [1][1] -17 - -30 [2]	
C3 típusú fotoszintézist megvalósító növények[2]	-22 - -33 [1] -7 - -30 [2] -24 - -34 [3] -28 - -23 [4]	
C4 típusú fotoszintézist megvalósító növények[3]	-8 - -18 [1] -10 - -22 [2] -6 - -19 [3] -22 - -18 [4]	
C3 és C4 típusú fotoszintézist egyaránt megvalósító növények[4]	a C3 és C4 között	
arktikus növények (mohák és zuzmók)	-25 - -21 [5]	
vizek		+20 - -350 [1]
HCO_3^-	-8 - +8 [6]	
tengeri karbonátásványok	-4 - +4 [2] -5 - +5 [6] -2 - +2 [7]	

fosszilizálódott anyagok	$\delta^{13}C$ [‰ PDB]	δD [‰ SMOW]
kőolaj	-20 - -35 [2] -20 - -38 [8]	
túlsós, erősen reduktív környezetben képződő kerogén és olaj	-18 - -21 [9]	
kerogén	-16 - -33 [1]	
recens tengeri üledékek szerves szene	-17 - -28 [2]	
recens nem tengeri üledékek szerves szene	-32 - -24 [2]	
metán eredetű karbonátcement	< -65 [8]	
északi földrész szenei	-22 - -27 [1][5]; -19 - -29 [2]	átlag –110 [1]
déli földrész szenei		átlag –140 [1]

Megjegyzések:

[1] minél hidegebb a víz, annál negatívabb értékű
[2] CALVIN-ciklusú (RuBP karboxiláz) fotoszintézis – főként szárazföldi növények
[3] HATCH-SLACK ciklusú (PEP karboxiláz) fotoszintézis – főként tengeri növények
[4] forró, szárazföldi környezetben
[5] szenek a metagenezis előtt

Hivatkozott irodalom:

[1] WHITICAR, 1996
[2] FUEX, 1977
[3] WAPLES, 1981
[4] HUNT és EMERY, 1969 in FUEX, 1977
[5] GALIMOV, 2000
[6] CODY és szerzőtársai, 1999
[7] WYCHERLEY és szerzőtársai, 1999
[8] GOLD, 1993
[9] GALIMOV, 1973 in WAPLES, 1981

1.6. Táblázat

Néhány organikus és inorganikus, valamint fosszilizálódott anyag átlagos szén- és deutérium-izotóparány értéke

A tapasztalatok azt mutatják, hogy az egyre nagyobb mélységbe kerülő, magasabb hőmérsékletnek kitett szerves anyag bomlása (krakkolódása) során nehéz-szénizotópban gazdagabbá válik (másodlagos izotópfrakcionáció), ami a kerogén $\delta^{13}C$ értékének növekedésében (kevésbé negatív érték) jelentkezik. A termokatalitikus és termikus gázképződés többnyire a C-C, a III. típusú kerogén esetén emellett a C-O kötések felbomlásával jár. Mivel a ^{12}C-^{12}C és a ^{12}C-O típusú kötések felbomlása energetikailag kedvezőbb a ^{12}C-^{13}C és a ^{13}C-O kötések felbomlásánál, ezért a szerves anyag átalakulása során felszabaduló vegyületekben az eredeti szerves anyaghoz képest megnő a könnyű izotóp mennyisége, azaz a $\delta^{13}C$ értéke negatívabb lesz (kinetikus izotóphatás – CHUNG et al., 1988; WHITICAR, 1984). A szerves anyag érése során a felszabaduló gázok izotóposan egyre nehezebbek lesznek, és szénizotóp-összetételüket tekintve egyre kisebb lesz a különbség az őket generáló kerogén szénizotóp-összetételéhez képest. Az aromás vegyületekben gazdagabb szenekből származó gázok izotóp-frakcionációja kisebb mértékű az aromás vegyületekben kevésbé gazdag szapropéles szerves anyagból származó gázokéhoz képest (TISSOT és WELTE, 1978).

Mivel a metán a szervesanyag betemetődése kezdetétől folyamatosan képződik, a kerogénből termikus úton történő felszabadulása több lépésben megy végbe (CHUNG és SACKETT, 1981 – in VETŐ, 1988) és számos forrása lehet, ezért ennek szénizotóparánya csak a gázeredet óvatos becslésére alkalmas. GALIMOV (1988) a szenekből és olajképzésre alkalmas kerogénekből való gázképződéshez szükséges különböző aktivációs energia-eloszlások elvét alkalmazva és ezeknek a metán szénizotóparányára gyakorolt hatását figyelembe véve arra a következtetésre jutott, hogy a metán ^{13}C koncentrációja erősen függ a gázok felhalmozódásának menetétől. A $\delta^{13}C_{CH4}$ értéke részint azt jelzi, hogy a metán az érettség korai, vagy késői szakaszában szabadult-e fel, részint arra utal, hogy egy adott szerves anyagból egy adott érettségi szinten felszabadult metán el tudott-e migrálni és az így felhalmozódott metán szénizotóp-összetétele alapvetően – másodlagos hatások figyelembe vétele nélkül – ezt az érettségi szintet jelzi, vagy migrációja gátolt volt. Ez utóbbi esetben – pl. szeneknél – a metán migrációját és felhalmozódását követően a szénizotóp-összetétele nem egy érettségi szintet, hanem sok érettségi szakaszt együttesen jellemez.

A CO_2 szenének izotóparánya hasonló óvatossággal kezelendő, mivel annak forrása szintén sokféle lehet (ld. 1.5. táblázat). GALIMOV (1988) kutatásai alapján úgy véli, hogy a

metánból redukció útján létrejövő CO_2 közvetve tükrözi annak a szerves anyagnak az izotópösszetétel-arányát, melyből a metán felszabadult.

A gázok eredetének vizsgálata során a homológok arányának, továbbá a homológok szénizotóp-arányainak figyelembe vétele az eredet pontosabb becslését teszik lehetővé. A tapasztalatok azt mutatják (JAMES, 1983, 1990; SUNDBERG és BENNETT, 1983; CLAYTON, 1991), hogy a szingenetikusan képződő nagyobb szénatomszámú gázok – C_2H_6, C_3H_8, iC_4H_{10}, nC_4H_{10}, iC_5H_{12}, nC_5H_{12} – $\delta^{13}C$ értékei a szénatomszám növekedésével egyre kevésbé negatívak, és az érés előrehaladtával a szomszédos homológok $\delta^{13}C$ értékei közötti eltérés csökken. Például eredetileg az n-bután izotóparánya 25 ‰-kel nagyobb $\delta^{13}C$ értékű, mint a szingenetikusan képződő metáné, de az anyakőzet szerves anyaga érettségének növekedésével ez az érték kevesebb, mint 10 ‰-re csökken (HUNT, 1995).

Előfordul, hogy a nagyobb szénatomszámú gázhomológok esetenként az alacsonyabb szénatomszámú homológoknál negatívabb $\delta^{13}C$ értékkel jelennek meg. JAMES (1983) szerint ez leggyakrabban a nagy hőmérsékletet el nem ért paleozóos és mezozóos korú kőzetekből felszabaduló gázok, illetve a III. típusú kerogénből felszabaduló gázok butánja és pentánja, valamint izobutánja és izopentánja esetén fordul elő. Az izotópösszetételben megjelenő ilyen irányú eltérés alapvetően három okra vezethető vissza: gázkeveredésre, több anyakőzetből való együttes gázgenerációra és az anyakőzet szerves anyagának molekuláris inhomogenitására. Ez utóbbi előfordulásának lehetősége esetén ajánlott csak az etán és a propán szénizotóparányát figyelembe venni.

A homológok késői-katagenezis és metagenezis során lejátszódó termális degradációja az eredetre utaló trendszerű összefüggéseket elmossa. A mikrobiológiai degradáció a gázok szénizotóp-összetételét jelentősen megváltoztathatja, és ez szelektív módon az egyes gázkomponensek ^{13}C-ben való dúsulásában jelentkezik (JAMES és BURNS, 1984 – in HUNT, 1995).

Ellentétben a szénizotóp-adatokkal, a hidrogénizotóp-adatok nem mutatnak tisztán érettségfüggést. A ^2H (D) izotóp növényi anyagba történő beépülését alapvetően a növény fajtája és a hőmérséklet befolyásolja. Mivel a zsírsavak sokkal kevésbé kötik meg a D-t, mint a humuszsavak, ezért a képződő I-II. típusú kerogén δD értéke negatívabb lesz, mint a III. típusú kerogéné (WHITICAR, 1986). A gázok, főként a metán δD értékei alkalmasak lehetnek a különböző metanogenezis-típusok, a bakteriális és a korai termogén gázok, a termogén gázok és a geotermikus / hidrotermális gázok, valamint a fúrás közben mesterségesen képződő metán elkülönítésére (pl. WHITICAR, 1986).

ZHU és szerzőtársai (2000) a $\delta^{15}N$ izotóparányok alapján úgy vélik, hogy a N_2-gázokat eredetük szerint el lehet különíteni (ld. 1.5. táblázat). Véleményük szerint a gáztelepek nitrogénje sok forrásból eredhet, és a különböző eredetű N_2-gázok keveredése okozza a N_2 mennyiségének véletlenszerű változását egymáshoz közel lévő telepek esetén.

1.3.1.3. Gáz-anyakőzet és gáz-gáz korreláció

Számos tényező nehezíti a gázt generáló kerogén típusának és érettségének becslését. Mivel a CO_2 és CH_4 a bakteriális zónától a metagenezisig folyamatosan termelődik, és mivel a gázok egyes komponenseinek vízben való oldhatósága és diffúziós állandója jelentős különbségeket mutat, a vizsgált telepben felhalmozódott gázok összetétele nem csak az anyakőzet(ek) jellegét, hanem a migráció során bekövetkező változásokat – pl. keveredés, frakcionáció, deszorpció, agyagásványok felületén és szerkezetében való megkötődés –, a gázok vízben való oldhatóságának és kiválásának sajátságait és a telepben a feltárásig lejátszódó változásokat – pl. vízkimosás, bakteriális degradáció, különböző eredetű gázok keveredése, a gáztelepből folyamatosan lejátszódó diffúzió – is tükrözi. Földtani folyamatok – főként a kiemelkedés – hatására az oldhatósági viszonyok megváltoznak, és a meteorikus vizekkel való érintkezés lehetővé válik, így önálló telepképződés, olajkiszorítás, telepnövekedés, újbóli bakteriogén metánképződés és telepek bakteriális degradációja következhet be, mely a gáztelep eredeti jellegét teljesen elmoshatja.

Gáztelepek vizsgálatakor alapvetően két kérdésre kell választ találni: milyen anyakőzetből származnak a gázok, és a szervesanyag érettség mely szakaszában szabadultak fel. A kérdésekre a gázok molekuláris összetétele, az egyes gázkomponensek koncentrációi és a stabilizotóp-arányok (WHITICAR, 1994, 1996) együttes vizsgálata alapján lehet válaszolni (ld. 1.5. táblázat).

1.3.1.3.1 Gáz-anyakőzet korreláció

A szénhidrogén-telepek gázai és a gázokat generáló anyakőzetek szerves anyaga közötti kapcsolat vizsgálata részint tapasztalatok alapján felállított egyenletek, részint kísérletek alapján végzett számítások alapján történik, míg a szervesanyag-érettség különböző szakaszában felszabadult gázok elkülönítésére a fent felsorolt tényezők egymáshoz való viszonyának vizsgálata ad lehetőséget.

A vizsgált gázkomponens valamely alkotójának izotóparánya – főként a gáz $\delta^{13}C_{CH4}$ értéke, ritkábban a $\delta^{13}C_{C2H6}$ és $\delta^{13}C_{C3H8}$ és a δD_{CH4} értékek – és a gázt generáló anyakőzet szerves anyagán mért valamely érettségi paraméter – leggyakrabban az R_o érték (STAHL és CAREY, 1975; STAHL et al., 1977; FABER, 1987; BERNER és FABER, 1988; SHEN PING et al., 1988), esetenként más érettségi paraméterek (LOM – JAMES, 1983: a kerogén és belőle képződött metán $\delta^{13}C$ értéke és moláris aránya között tapasztalt kapcsolat alapján felállított érettségi paraméter – SACKETT, 1984) – között összefüggés tapasztalható, mely trendjét tekintve hasonló, azonban az összefüggést jellemző képlet területenként változó. Az összefüggések alapja az, hogy az egyes gázkomponensek szénizotóparányának normál trend szerinti változását okozó kinetikus izotóphatás és az R_o értékben tükröződő szerkezeti- és molekuláris rendeződés (aromatizáció) a szerves anyag érésének diagenetikus és katagenetikus fázisában főként a hőmérséklet függvénye. Feltételezve, hogy a gázképződés elsőrendű reakciók eredménye, és a kinetikus izotóphatás számítható a képződési hőmérsékletek ismeretében, a $\delta^{13}C$ értéke paleotermométerként használható (SUNDBERG és BENNETT, 1981). Ugyanezen elv alapján, a gázképződést kváziegyensúlyi folyamatnak feltételezve a gázhomológok $\delta^{13}C$ arányának különbsége alapján az egyes gázhomológokra érettségi trendeket lehet fektetni (JAMES, 1983).

Szapropéles szerves anyag esetén a kiinduló szerves anyag hasonló jellege miatt az összefüggések jobb egyezést mutatnak, azonban terresztrikus eredetű szerves anyag esetén ilyen jellegű összefüggés felállításával kevésbé megbízható eredmények kaphatóak. Ennek oka, hogy ebben az esetben csak kevés kerogénből szabadulnak fel szénhidrogének, a C_2-C_4 gázok képződése korlátozott, a kinetikus izotóphatás viszonylag kisebb jelentőségű, a felszabadult szénhidrogének nagy része adszorbeálódik a kőzet szerves anyagán, és így részint kevertgáz jelleg alakulhat ki, részint molekuláris és izotópfrakcionáció játszódhat le. Mindemellett a szenek képződésük kiinduló szerves anyaga alapján számos típusba sorolhatóak, és az egyes típusok esetenként jelentősen különböznek egymástól (WHITICAR, 1994).

Bár a különböző modellek között átfedések lehetnek, az 1-1.5 % vitrinitreflexió érték felett (JAMES, 1983; STACH és KOCH, 1974; WHITICAR et al., 1984; FABER, 1987) már jelentős eltérés tapasztalható (WHITICAR, 1994). Időrendbe haladva a kutatók az alábbi összefüggéseket találták helytállónak. STAHL (1977, in WHITICAR, 1994) német felső-karbon és perm kőszenekre adott összefüggése:

$$\delta^{13}C_{CH4}\ [‰] = 8.6 \cdot \log R_o - 28 \qquad (M1.30)$$

Amerikai szenekre CLAYPOOL (in SCHOELL, 1983) az alábbi összefüggést találta helytállónak:

$$\delta^{13}C_{CH4}\ [‰] \approx 15 \cdot \log R_o - 35 \qquad (M1.31)$$

Szapropéles szerves anyag esetén SCHOELL (1983) az alábbi összefüggést tapasztalta:

$$\delta^{13}C_{CH4}\ [‰] \approx 17 \cdot \log R_o - 42 \qquad (M1.32)$$

A STAHL által adott összefüggést (M1.30) FABER (1987) módosította:

$$\delta^{13}C_{CH4}\ [‰] = 13.4 \cdot \log R_o - 27.7 \qquad (M1.33)$$

A szerzők szerint az (M1.30) és (M1.33) képletek alkalmazása a 0.7 % < R_o < 3 % érettségi intervallumban biztosít megfelelő eredményt.

Szapropéles szervesanyag-tartalmú anyakőzet és az abból származó gázok esetén FABER (1987) az alábbi összefüggéseket találta helytállónak:

$$\delta^{13}C_{CH4}\ [‰] = 15.4 \cdot \log R_o - 41.3 \qquad (M1.34)$$

$$\delta^{13}C_{C2H6}\ [‰] = 22.6 \cdot \log R_o - 32.2 \qquad (M1.35)$$

$$\delta^{13}C_{C3H8}\ [‰] = 20.9 \cdot \log R_o - 29.7 \qquad (M1.36)$$

Az egyes összefüggésekhez tartozó korrelációs együtthatók (r) rendre 0.969, 0.915 és 0.908 voltak.

SCHAEFER és LITTKE (1987 – in WHITICAR, 1994) a paraffin / naftén arányt (V) és az izoparaffin / cikloalkán arányt (J) felhasználva próbált az anyakőzet szerves anyagának érettsége és a kondenzátumok érettsége között kapcsolatot felállítani:

$$R_o = 1.8 \cdot \log (V) + 1.0 \qquad (M1.37)$$

$$R_o = 1.1 \cdot \log (J) + 0.84 \qquad (M1.38)$$

SHEN PING és szerzőtársai (1988) a kínai Szecsuán-medence szenes képződményeinek kerogénjére az alábbi összefüggést adták:

$$\delta^{13}C_{CH4}\ [‰] = 8.64 \cdot \log R_o - 32.8 \qquad (M1.39)$$

GALIMOV (1988) alapgondolata az volt, hogy a szerves anyag átalakulásának természetes folyamata során a humuszos és szapropéles szerves anyag esetén különböző aktivációs energiák szükségesek a metán felszabadulásához. A gázok felszabadulásához szükséges elsőrendűnek feltételezett reakciók aktivációs energiáinak eloszlása alapján állított fel modellt a gázok szénizotópösszetétel-változásának becslésére, mely alapvetően különbözött az eddigi tapasztalati képletektől.

$$\delta^{13}C_{CH_4-pi} = \delta^{13}C_{0i} + \left[\frac{c_{0i}}{c_{pi}} \cdot \left(1 - \left(1 - \frac{c_{pi}}{c_{0i}} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \right) - 1 \right] \cdot 10^3 \quad ‰\,, \qquad (M1.40)$$

ahol

$\delta^{13}C_{CH_4-pi}$ a képződött metán izotópösszetétele az i-dik aktivációs energia (E_{ai}) szinten;

$\delta^{13}C_{0i}$ a metán generálására alkalmas kerogén kiindulási szénizotóparánya;

α a kinetikus izotóphatás;

c_{pi} a képződött metán mennyisége az E_{ai} szinten a j-dik hőmérséklet-idő állapotban;

c_{0i} a metán generálására alkalmas kerogén kiindulási szénizotóparánya az E_{ai} szinten a j-dik hőmérséklet-idő állapotban.

$$\frac{c_{pi}}{c_{0i}} = 1 - e^{-t_j \cdot \left(A_i \cdot e^{-\frac{Eai}{R \cdot Tj}} \right)}\,, \qquad (M1.41)$$

ahol

t_j a LOPATIN-féle (1971) adott állapotban eltöltött időtartam;

T_j a tj időtartam alatti hőmérséklet;

E_{ai} az i-dik szinthez tartozó aktivációs energia;

A_i az i-dik szinthez tartozó akciókonstans;

R az egyetemes gázállandó.

Az összefüggés a szerző szerint egzakt módon írja le a metán felszabadulását. Hasonlóképpen a képződő homológok szénizotóparánya is felírható, azonban az általános alak bonyolultsága miatt ennek részletezése a jelen munka keretein belül nem célszerű. GALIMOV véleménye szerint szenek esetén a gázképzésre alkalmas szerves anyag kiindulási $\delta^{13}C_0$-értékét célszerű -30 ‰-nek venni, és a kísérletek során azt tapasztalta, hogy az 1.03 frakcionációs faktorérték (α_c) általánosan használható. A JAMES (1983) által empirikusan meghatározott diagramot a C_2-C_4 homológok aktivációs energiáinak megfelelően kifejezve görbéket kapott a különböző homológokra, mely görbék nagyobb érettségen divergálnak, ami azt jelenti, hogy nagyobb mélységben az egyes komponensek szénizotóparánya közötti különbség nő (~ R_o = 1.95 %-tól). Az empirikus diagrammal eddig a határig a görbék jó egyezést mutatnak. Az érettség magasabb fokán a kisebb molekulasúlyú szénhidrogének maguk is lebomlanak. GALIMOV (1988) szerint a nagyobb mélységben lévő, izotóposan könnyebb metán képződésének alapvetően két lehetősége van: izotóposan könnyű metán adódik az anyakőzetben képződő izotóposan nehezebb metánhoz, vagy a tárolókőzetben az olaj krakkolódása során felszabaduló metán izotóposan könnyű lesz, ha a tárolókőzet elhatárolódik az anyakőzettől. Magasabb hőmérsékeleten ez okozza a metán izotóposan viszonylag könnyebbé válását.

A modell problémája, hogy becsülni kell a t_j és T_j értékeket, melyek meghatározása jelentős bizonytalansággal bír, valamint az A_i értéke sem pontosan meghatározható.

BERNER (1989 – in WHITICAR, 1994) egy kisebb adatmennyiség felhasználásával a metán, etán és propán térfogatszázalékos mennyisége és az R_o értéke között az alábbi kapcsolatokat állapította meg szapropéles típusú anyakőzet esetén:

$$CH_4\ [V\ \%] = 9.1 \cdot \ln (R_o) + 93.1 \qquad (M1.42)$$

$$C_2H_6\ [V\ \%] = -6.3 \cdot \ln (R_o) + 4.8 \qquad (M1.43)$$

$$C_3H_8\ [V\ \%] = -2.9 \cdot \ln (R_o) + 1.9 \qquad (M1.44)$$

Az egyes egyenletekhez tartozó korrelációs együtthatók (r) értékei rendre 0.924, 0.938 és 0.89 voltak.

BERNER (1989 – in WHITICAR, 1994) pirolízisadatok alapján az alábbi összefüggéseket tartotta helytállónak német szenekre:

$$\delta^{13}C_{CH4}\ [‰] = 3.01 \cdot R_o - 31.2 \qquad (M1.45)$$

$$\delta^{13}C_{C2H6}\ [‰] = 3.32 \cdot R_o - 25.9 \qquad (M1.46)$$

JAMES (1990) a gázok és anyakőzeteik közötti korrelációra főként a propán, az izo- és normálbután izotóp-összetételeinek összevetését tartotta alkalmasnak Ezeknek a gázkomponenseknek a szénizotóp-összetétele a migráció során nem változik meg. Abból a feltételezésből indult ki, hogy a nedvesgáz komponensek szénizotóp-összetétele a gázt generáló kőzet érettségétől, az anyakőzet szerves anyagának szénizotóp-összetételétől és a gázok kerogén szerkezetéből történő felszabadulásának mértékétől függ. A III. típusú szerves anyagból származó gázösszetevők szénizotóp-összetétele főként az anyakőzet minőségét tükrözi, míg a II. típusú szervesanyagból felszabaduló gázösszetevők szénizotóp-összetétele főként a szerves anyag érettségtől függ. Mindkét esetben a nedves gázok szénizotóp-összetétele részben forrásuk nedves gáz lebontódása előtti érettségi szintjét örökli. A magasabbrendű szerves anyagból származó gázkomponensek között a szénizotóp-összetételek az alábbi megoszlást mutatják:

$$\delta^{13}C_{nC4H10} < \delta^{13}C_{C3H8} < \delta^{13}C_{iC4H10}$$

A növekvő molekulasúllyal az egyes gázkomponensek szénizotóp-összetétele egyre jobban hasonlít a kiinduló szerves anyag szenének izotóp-összetételére. Mivel a III. típusú kerogén esetén a $\delta^{13}C_{nC4H10}$ értéke főként szervesanyagtípus-függő, ezért ez az érettség becslésére nem alkalmas. Ekkor az etán és propán szénizotóparányai megbízhatóbb információval szolgálnak a szervesanyag-érettséggel kapcsolatban. A propán szénizotóparánya különösen a szapropéles típusú, olajgeneráló szerves anyag esetén alkalmas a gázt generáló szerves anyag érettségének becslésére. Amennyiben az nC_4H_{10} és

iC_4H_{10} szénizotóp-összetétele összefüggést mutat a propánéval, akkor mindhárom alkalmas az érettség becslésére. A késő-katagenezis és metagenezis során, ahol az olajok és a nedves gázok termális lebontódása jelentős, a propán, és az izo- és normálbután $\delta^{13}C$ értéke pozitívabbá válik, így már nem használható a gáz-anyakőzet korrelációra (JAMES, 1983).

CLAYTON (1991), valamint BERNER és szerzőtársai (1992) a gázképződés során történő izotópfrakcionáció modellezésére RAYLEIGH-egyenleteket használtak fel (3.1.1.3 fejezet). Ekkor a szénizotóparány a visszamaradó reaktáns, a folyamatosan képződő reakciótermék és a felhalmozódott reakciótermék függvényében számítható. CLAYTON (1991) bevezette a gázgenerációs index (GGI) használatát, mely az összes képződött gáz és a teljes gázpotenciál hányadosa, és amely szerinte közvetlenül utal a gáz érettségére. Véleménye szerint a kerogén két fő részre osztható, egy főként olajképzésre alkalmas frakcióra és egy főként gázképzésre alkalmas frakcióra. A kerogén gázképzésre alkalmas funkciós csoportjainak $\delta^{13}C$ értéke, a kinetikus izotópfrakcionációs faktor ($k = 1 / \alpha$), valamint a gázképződés mértékének függvényében meghatározta a metán $\delta^{13}C$ értékét mindkét kerogénfrakció esetén, valamint az etán, propán és bután $\delta^{13}C$ értékét a főként olajképzésre alkalmas kerogénfrakció esetén. Pirolízis-kísérletek alapján a metánképzésre alkalmas funkciós csoportok szénizotóparánya a főként olajképzésre alkalmas kerogén esetén -17.5 ‰-kel, a főként gázképzésre alkalmas kerogén esetén -1.4 ‰-kel volt kisebb az összes kerogénhez képest. Ugyanezen érték az etánra -4.9 ‰, propánra -2.2 ‰ és butánra -1.6 ‰ az olajképzésre alkalmas kerogén esetén. A kinetikus izotópfrakcionációs faktorok: 0.9892 metánra – 0.9984 a gázképzésre alkalmas kerogénfrakció esetén –, 0.9919 etánra, 0.9947 propánra és 0.9975 butánra.

BERNER és szerzőtársai (1992) német szenek és gázok közötti kapcsolatot vizsgálva úgy találták, hogy a RAYLEIGH-frakcionációt figyelembe véve a metán szénizotóparánya:

$$\delta^{13}C_{CH_4} = \left\{ \left[\left(\frac{1}{\alpha_c} \right) \left(\frac{\delta^{13}C_0}{1000} + 1 \right) F_c^{\left(\frac{1}{\alpha_c} - 1 \right)} \right] - 1 \right\} 1000 \quad [‰], \qquad (M1.47)$$

ahol

α_c a frakcionációs faktor a szénhidrogén és metán között;

F_c az átalakulásra alkalmas szénhidrogének relatív mennyisége;

$\delta^{13}C_0$ a kiindulási szerves anyag eredeti $\delta^{13}C$ értéke.

A fenti egyenletben a $\delta^{13}C_{CH4}$ és „α_c” konstans értékek, csak az „F_c” értéke változik a szén érettségétől függően. A modell alapján a szén esetén a metánképződés 0.7 %-os vitrinitreflexió-értéknél kezdődik, és 3 % vitrinitreflexió érték körül fejeződik be. Német szenek vizsgálata során a -25 ‰ és -29.5 ‰ közötti $\delta^{13}C_0$ értékek esetén az α_c = 1.003 érték bizonyult megfelelő konstansnak.

ROONEY és szerzőtársai (1995) szintén a RAYLEIGH-modellt használták a metán, etán és propán képződésének modellezésére. Kiindulási elvük az volt, hogy a kerogénben, vagy az olajban a gázok képződése az alifás hidrogénláncok termális krakkolódásának (CHUNG et al., 1988) eredménye, valamint feltételezték, hogy az alifás csoportok termális lebontódása metánná, vagy más könnyű szénhidrogénekké hőmérsékletfüggő elsőrendű reakció. Ez alapján a kerogén → gáz átalakulás a felhalmozódott metán végtermékre nézve:

$$\delta^{13}C_{CH_4} = \delta^{13}C_{0-gpf} - \varepsilon \cdot \frac{(1-F)\ln(1-F)}{F}, \qquad (M1.48)$$

ahol

$\delta^{13}C_{0\text{-}gpf}$ a kerogén gázproduktív csoportjainak eredeti szénizotóparánya;

ε a kinetikus izotópeffektus (ld. M1.20 egyenlet);

F az átalakulás mértéke.

Először a $\delta^{13}C_{0\text{-}gpf}$ intervallumának meghatározása történik az alábbi – CHUNG és szerzőtársai (1988) által meghatározott – a földgáz diagram egyenleteinek átrendezésével kapott egyenletek segítségével:

$$\delta^{13}C_{C2H6} = (1/2) \cdot \delta^{13}C_{CH4} + (1/2) \cdot \delta^{13}C_{0\text{-}gpf} \qquad (M1.49)$$

$$\delta^{13}C_{C3H8} = (1/3) \cdot \delta^{13}C_{CH4} + (2/3) \cdot \delta^{13}C_{0\text{-}gpf} \qquad (M1.50)$$

Ezt követően az „ε” és „F” értékpár meghatározása történik. Az „F” értékét 0 és 1 közötti konstansként kezelve különböző „F” értékekre „ε” és $\delta^{13}C_{0\text{-}gpf}$ értékpárok határozhatóak meg, melyek közül az (M1.49) egyenletnek leginkább megfelelő kiválasztható. Támpontot jelent, hogy az „ε” értéke pár tíz ‰ nagyságrendű (pl. 25 ‰).

Figyelembe véve, hogy az „F” értéke a BURNHAM-féle II. típusú kinetikus modell alapján változik a hőmérséklettel és valamilyen reális felfűtési sebességet feltételezve az „F” intervalluma meghatározható. A gázképződés hőmérsékletét a metán, etán és propán szénizotóparányából, illetve azok szénizotóparányainak különbségeiből ($\delta^{13}C_{C2H6}$ - $\delta^{13}C_{CH4}$; ($\delta^{13}C_{C3H8}$ - $\delta^{13}C_{CH4}$) BURNHAM (1989 – in ROONEY et al., 1995) összetételi kinetikus modellje alapján lehet becsülni. A különböző gázmolekulákat tekintve (pl. CH_4) a felhalmozódott gázok csak egy részét képezik a képződött gázoknak, és annak arányában, hogy az eredetileg képződött gázokból mennyi halmozódott fel, azok izotóparánya a kerogénből felszabadult összes gáz izotóparányától pozitív irányba eltér. A modell alkalmazása a II. típusú kerogén esetén ajánlott.

BERNER és FABER (1996) a II. típusú kerogén nyitott rendszerű, száraz, folyamatosan regisztrált pirolízise során a $\delta^{13}C_{CH4}$, $\delta^{13}C_{C2H6}$ és $\delta^{13}C_{C3H8}$ értékek és a vitrinitreflexió közötti kapcsolatot vizsgálva ötöd-, illetve hatodfokú polinomiális egyenleteket illesztett a pontokra. Metánra nézve az egyenlet a

$$\delta^{13}C_{CH4} = - 4.0613 \cdot R_o^5 + 34.924 \cdot R_o^4 - 113 \cdot R_o^3 + 171.26 \cdot R_o^2 - 111.86 \cdot R_o - 20.735 \quad (M1.51)$$

alakban írható fel, a regressziós koefficiens (r^2) értéke 0.9997 volt. Etánra nézve:

$$\delta^{13}C_{C2H6} = 7.4991 \cdot R_o^6 - 81.906 \cdot R_o^5 + 354.73 \cdot R_o^4 - 772.76 \cdot R_o^3 + 881.75 \cdot R_o^2 - 482.97 \cdot R_o + 60.083 \qquad (r^2 = 0.9954) \qquad (M1.52)$$

Propánra nézve:

$$\delta^{13}C_{C3H8} = - 2.0174 \cdot R_o^6 + 8.294 \cdot R_o^5 + 14.76 \cdot R_o^4 - 126.87 \cdot R_o^3 + 236.04 \cdot R_o^2 - 165.11 \cdot R_o + 3.875 \qquad (r^2 = 0.9947) \qquad (M1.53)$$

Ez utóbbi egyenlet 0.6 és 2.0 %-os vitrinitreflexió értékek között volt helytálló. A vizsgált kerogén $\delta^{13}C_0$ értéke -30 ‰ volt. A kapott egyenleteket ezután általánosították más $\delta^{13}C$ kiindulóértékű kerogénekre is:

$$\delta^{13}C_{CH4}^* = \delta^{13}C_{CH4} + [30 - | \delta^{13}C_{II} |] \qquad (M1.54)$$

$$\delta^{13}C_{C2H6}^{*} = \delta^{13}C_{C2H6} + [30 - | \delta^{13}C_{II} |] \quad (M1.55)$$

$$\delta^{13}C_{C3H8}^{*} = \delta^{13}C_{C3H8} + [30 - | \delta^{13}C_{II} |] \quad (M1.56)$$

Az egyenletekben a $\delta^{13}C_{CH4}$, $\delta^{13}C_{C2H6}$, $\delta^{13}C_{C3H8}$ értékek az (M1.51-M1.53) egyenletek alapján számolt értékek és a $\delta^{13}C_{II}$ értéke a vizsgált II. típusú kerogén valódi kiindulási szénizotóparánya.

A III. típusú kerogén ugyanilyen jellegű vizsgálata során az $1.5 < R_o < 2.5$ érettségi intervallumon a felszabaduló metánra, etánra és propánra a

$$\delta^{13}C_{CH4} = 3.6848 \cdot R_o - 31.292 \qquad (r^2 = 0.9707) \quad (M1.57)$$

$$\delta^{13}C_{C2H6} = 3.987 \cdot Ro - 26.901 \qquad (r^2 = 0.9837) \quad (M1.58)$$

$$\delta^{13}C_{C3H8} = 4.903 \cdot R_o^3 - 21.033 \cdot R_o^2 + 30.436 \cdot R_o - 36.164 \qquad (r^2 = 0.9782) \quad (M1.59)$$

egyenleteket találták helytállónak, és ezt kivetítették az $R_o = 0.6$ % értékig. Az így kapott eredményeket összehasonlították más kísérleti eredményekkel, és ez alapján a modellt megfelelőnek találták. Az egyenletek általános alakban az alábbiak:

$$\delta^{13}C_{CH4}^{*} = \delta^{13}C_{CH4} + [22 - | \delta^{13}C_{III} |] \quad (M1.60)$$

$$\delta^{13}C_{C2H6}^{*} = \delta^{13}C_{C2H6} + [22.4 - | \delta^{13}C_{III} |] \quad (M1.61)$$

$$\delta^{13}C_{C3H8}^{*} = \delta^{13}C_{C3H8} + [22.8 - | \delta^{13}C_{III} |] \quad (M1.62)$$

Az egyenletekben a $\delta^{13}C_{CH4}$, $\delta^{13}C_{C2H6}$, $\delta^{13}C_{C3H8}$ értékek az (M1.57-M1.59) egyenletek alapján számolt értékek és a $\delta^{13}C_{III}$ értéke a vizsgált III. típusú kerogén valódi kiindulási szénizotóparánya.

ZHU és szerzőtársai (2000) kutatásai szerint a $\delta^{15}N$ izotóparány szintén segíti a N_2 eredetének pontosabb meghatározását (ld. 1.5. táblázat). Tapasztalataikat röviden összefoglalva az alábbi megállapításokat tették:

- Az atmoszférikus eredetű N_2 $\delta^{15}N$ értéke 0 ‰ (standard), az R_A értéke 38-40, közel 3 milliárd éve változatlan, nem tekinthető jelentős N_2 forrásnak gáztelepek esetén.
- Az éretlen és korai katagenetikus ($R_o < 0.6$) szerves anyagból származó N_2 $\delta^{15}N$ értéke -19 – -10 ‰ közötti, az R_A értéke kicsi, jelentős forrásnak tekinthető.
- Az érett és nagyon érett ($0.6 < R_o < 2$) szerves anyagból származó N_2 $\delta^{15}N$ értéke -10 – -2 ‰ közötti, az R_A értéke az előzőnél magasabb, kevertebb jelleget mutat, jelentős forrásnak tekinthető.
- A metagenetikus, túlérett ($R_o > 2$) szerves anyagból származó N_2 $\delta^{15}N$ értéke +4 – +18 ‰ közötti, jelentős forrásnak tekinthető.
- Az üledékes kőzetek ammónium-tartalmú agyagásványainak – pl.: NH_4^+-szmektit, NH_4^+-illit, NH_4^+-csillámpala – $\delta^{15}N$ értéke +1 – +4 ‰ közötti, jelentős forrásnak tekinthető.
- A radioaktív anyagok bomlástermékei nincsenek jelentős mennyiségben jelen a gáztelepekben.
- Az evaporitok N-tartalmú sóásványainak $\delta^{15}N$ értéke +4 ‰, azonban szintén nem lehetnek jelentős N_2-források.
- A magmás kőzetek $\delta^{15}N$ értéke -5 – +13 ‰ közötti, és nem tekinthetőek jelentős forrásnak.
- A mélykéreg, vagy köpeny kigőzölgéséből származó N_2 $\delta^{15}N$ értéke -2 – +1 ‰ közötti, hasonlóan a légköri N_2-hez, mivel a légköri N_2 nagy része ilyen eredetű. Az ilyen eredetű N_2 mélyvetőkön keresztül tud a csapdaszerkezetekbe vándorolni (KROOSS et al., 1995).

A gáz és „anyakőzete” közötti kapcsolatra utalhat a nemesgázok egyes izotópjainak jelenléte is. Mivel a He rendelkezik a legkisebb effektív átmérővel, a kőzeteken keresztül ez a gáz diffundál a legkönnyebben, ezért leggyakrabban ennek a gáznak és izotópjainak jelenlétét vizsgálják. Azonban napjainkban a technika fejlődésével egyre nagyobb teret nyer más nemesgáz-izotóparányok vizsgálata is. Az 1.7. táblázat a nemesgázok eredet szerinti elkülönítésének lehetőségeit mutatja be.

A radioaktív és köpenyeredetű nemesgázok elkülönítésére szolgál a ^3He / ^4He arány (R) és a ^4He / ^{40}Ar arány. Jelentős mennyiségű köpenyeredetű ^3He tartalommal rendelkező gázokat találtak Kamcsatkán (KAMENSKY et al., 1976 – in POREDA et al., 1988) és Japánban (WAKITA és SANO, 1983 – in POREDA et al., 1988). A ^3He / ^4He arány alapján

elvileg el lehet különíteni a földköpenyből diffundáló ($R / R_A < 0.1$) és a tektonikus kéregelvékonyodáshoz kapcsolódó ($R / R_A > 0.2$) ^{3}He feláramlást (OXBURGH et al., 1986). A $^{38}Ar / ^{36}Ar$ arány, valamint a $^{40}Ar / ^{36}Ar$ arány a légköri és radiogén eredetű gázok elkülönítését teszi lehetővé. A $^{40}Ar / ^{36}Ar$ arány alapján meg lehet határozni a légköri – $^{40}Ar / ^{36}Ar = 295.5$ – és a ^{40}K radioaktív bomlásából származó – $^{40}Ar / ^{36}Ar = 800$ – gázok mennyiségét. A növekvő $^{40}Ar / ^{36}Ar$ arány a radiogén bomlástermékként képződő ^{40}Ar jelenlétének növekedésére utal. Ha a $^3He / ^4He$ arány és a $^{40}Ar / ^{36}Ar$ között nem mutatható ki összefüggés, akkor a ^{40}Ar köpenyeredete nem valószínű. A $^{20}Ne / ^{36}Ar$ arány szintén felhasználható a képződési környezet elkülönítésére (BATTANI et al., 2000).

Mivel a ^{3}He köpenyeredetű, ezért a CO_2 és a ^{3}He arány közötti összefüggés (ld. 1.7. táblázat) a CO_2 köpenyeredetére utalhat. A tapasztalatok szerint (WYCHERLEY et al., 1999), ha a CO_2 mennyisége és a $CO_2 / ^3$He arány között jó a korreláció, akkor a CO_2 nagy valószínűséggel köpenyeredetű. Hasonlóképp, ha a $CO_2 / ^3$He arány magas ($>10 \cdot 10^9$ moláris arány) és az R értéke alacsony, a CO_2 karbonát bomlásának terméke lehet, míg a közepes és alacsony $CO_2 / ^3$He arány ($2\text{-}10 \cdot 10^9$ moláris arány) és magas R érték a CO_2 köpenyeredetét mutatja (POREDA et al., 1988).

A tapasztalatok arra utalnak, hogy a földgázok He-tartalma és a szénhidrogéntároló kőzet kora között, továbbá az esetek többségében a He és N_2 mennyisége között is statisztikai kapcsolat van (TISSOT és WELTE, 1978; HUNT, 1995). Általában a nagy ^{3}He-tartalmú földgázok jelentős N_2-tartalommal is rendelkeznek (GOLD és HELD, 1987). Ez a N_2 gáz nagy mélységű eredetére utal. A He / N_2 arány gyakran állandó egy földgázprovincián belül (PHILIPPI és REINECKE, 1982; YONETANI, 1985; KONCZ – in VETŐ, 1988; GOLD és HELD, 1987), azonban az egyes medenceterületek között az arányban nagyságrendnyi különbségek tapasztalhatóak. Ha a N_2 a levegőből származik, akkor az N_2 / Ar arány a levegőhöz hasonló, ha a N_2 a szerves anyag denitrifikációjának eredménye, akkora a N_2 / Ar arány jóval nagyobb, mint a levegő ugyanezen aránya. Az értelmezés során figyelembe kell venni, hogy a vízben oldott gázból vett minta N_2 / Ar aránya jóval kisebb lehet az önálló gázfázishoz képest, mivel az Ar vízben való oldódása jóval nagyobb, egyensúlyi állapotban, ha a N_2 és Ar is a levegőből származik a levegő hasonló arányával

Eredet (tiszta forrásból)	$^{3}He / ^{4}He$	R / R_A	$^{4}He / ^{40}Ar$	$^{21}Ne / ^{22}Ne$	$^{38}Ar / ^{36}Ar$	$^{40}Ar / ^{36}Ar$	$^{20}Ne / ^{36}Ar$	$CO_2 / ^{3}He$ moláris arány
légköri	$1.39\text{-}1.4 \cdot 10^{-6}$ [1] $1.41 \cdot 10^{-6}$ [2] $1.38 \cdot 10^{-6}$ [3]	1		0.029 [4]	0.188 [4]	295.5 [4, 5]	0.57 [4]	
radioaktív bomlás üledékes kőzetekben	$n \cdot 10^{-8}$ [1] $2.8 \cdot 10^{-8}$ [4]	≤ 0.04	10-20			800 [5]		
köpeny eredetű (magmás is ide tartozik)	$1.1\text{-}1.4 \cdot 10^{-6}$ [1] $1.12 \cdot 10^{-5}$ [4]	> 0.08 < 0.1 [2] [1] > 0.2 [2] [2]	1-2					$2\text{-}10 \cdot 10^{9}$ [6] $2\text{-}7 \cdot 10^{9}$ [7]
vegyes eredetű		$6 < R / R_A < 10$						
karbonát bomlása	alacsony							$>10 \cdot 10^{9}$ [6]

Megjegyzések:

[1] földköpenyből diffundáló
[2] tektonikus kéregelvékonyodáshoz kapcsolódó

Hivatkozott irodalom:

[1] WYCHERLEY és szerzőtársai, 1999
[2] OXBURGH és szerzőtársai, 1986
[3] BATTANI és szerzőtársai, 2000
[4] BALLENTINE és szerzőtársai, 1991
[5] GOLD és HELD, 1987
[6] POREDA és szerzőtársai, 1988
[7] SHERWOOD LOLLAR és szerzőtársai, 1997

1.7. Táblázat

A nemesgázok izotópösszetételének szerepe a gázok eredetének becslésében

egyezik meg. Az ilyen esetekben – pl. a mélyebben fekvő biogén gáztelepek esetén – a ^{40}Ar forrása a ^{40}K radioaktív bomlása is lehet.

Összefüggés tapasztalható a $\delta^{13}C_{CH4}$ és a N_2 / CH_4 arány között is. Az izotóposan könnyű CH_4 a tapasztalatok szerint nagy N_2 és kis CH_4 mennyiség mellett jelentkezik.

1.3.1.3.2. A gázképződés egyes fázisaiban felszabadult gázok elkülönítése

A gázképződés egyes fázisaiban felszabadult gázok elkülönítése leginkább a gázkomponensek különböző izotóparányai és a C_{2+} gázkomponensek mennyisége alapján lehetséges.

STAHL (1977) a $C_1 / \Sigma C_n$ arányt ábrázolta a $\delta^{13}C_{CH4}$ függvényében a termogén gázok elkülönítése céljából. BARNARD (1978 – in HUNT 1995) úgy vélte, hogy a bakteriális és a termális gázok egymástól való elkülönítésére a $C_1 / (C_2 + C_3)$ – $\delta^{13}C_{CH4}$ diagram alkalmasabb. Hasonlóan SCHOELL (1980, 1983) a C_{2+} %-os mennyiségét ábrázolta a $\delta^{13}C_{CH4}$ függvényében, és véleménye szerint az ábra alapján el lehet különíteni a termális metánt a bakteriogén metántól, valamint a humuszos és szapropéles forrásokat. Emellett SCHOELL (1983, 1993 – in HUNT, 1995) több medence – Kaliforniai-öböl, Német Molasz-medence, a Bécsi-medence és a Pó-medence – gázainak példáján bemutatva a $\delta^{13}C_{CH4}$ és $\delta^{13}C_{C2H6}$, valamint a $\delta^{13}C_{CH4}$ és δD_{CH4} diagramok – ún. genetikai diagramok – együttes használatát javasolta a gázeredet elkülönítésére. A δD_{CH4} - $\delta^{13}C_{CH4}$ diagramon több száz gázelemzés eredményeként genetikailag már több gáztípus elkülönítését tartotta lehetségesnek, és ez az ábrázolásmód alkalmas volt egyben a gázok érettségének jellemzésére is, mivel az érettséggel mind a δD_{CH4}, mind a $\delta^{13}C_{CH4}$ értékek jelentősen csökkennek. Emellett ezen a diagramon lehetséges a bakteriális gázok két típusának elkülönítése is. WHITICAR (1984) módosította a BERNARD diagramot (BERNARD et al., 1978; FABER és STAHL, 1984).

A CO_2 redukciója szénizotóp-arányát tekintve könnyebb, a metil-típusú erjedés izotóposan nehezebb metánt eredményez. Az így képződött metán $\delta^{13}C$ értéke azonban mindig negatívabb - 60 ‰-nél. A CO_2 redukciójával keletkezett metán és a kiindulási CO_2 szénizotóparánya között 70 +/-10 ‰ különbség tapasztalható, míg a metil-fermentáció során képződő CH_4 és a CO_2 között ez a különbség 50 +/-10 (JENDEN és KAPLAN, 1986). A δD értéke szárazföldi eredetű szerves anyagból keletkezett metán esetén -200 ‰-nél pozitívabb, a tengeri eredetű szerves anyagból keletkezett metán esetén - 200 ‰-nál

negatívabb (SCHOELL, 1983). A metiles erjedéssel felszabaduló metán deutérium-tartalmának megítélésében azonban jelentős eltérések vannak az egyes szerzők között (SCHOELL, 1988).

A $\delta^{13}C_{CO2}$ és $\delta^{13}C_{CH4}$ közötti összefüggések magas hőmérsékleten helytállóak, továbbá diagenetikus viszonyok között az izotópfrakcionáció figyelembe vételével a bakteriális metánképződés két lehetséges módjának elkülönítésére alkalmasak. A karbonátredukció során az

$$\alpha_{CO2\text{-}CH4} = (\delta^{13}C_{CO2} + 10^3) / (\delta^{13}C_{CH4} + 10^3) \qquad (M1.63)$$

értéke 1.05 és 1.1 közé, míg acetát fermentáció esetén ez az érték 1.035 és 1.06 közé, termogén gáz esetén < 1.03 és 1.001 közé esik (WHITICAR, 1990).

Szulfátszegény, sekély, édesvízi környezetben a δD_{CH4} értéket, mint a bakteriogén képződés egyik jellemzőjét óvatosan kell kezelni, mivel a hasonlóan a CO_2-redukcióhoz az acetát-fermentáció során képződő metán hidrogénjének jelentős része is a környező vízből származik. Ez alapján a δD_{CH4} értéke független a metagenezis módjától, azonban erősen függ a környező víz δD értékétől. Ezt támasztják alá laboratóriumi kísérletek is (WALDRON et al., 1999), melyek eredményeként az acetát-fermentáció esetén az alábbi összefüggés adódott:

$$\delta D_{CH4} = 0.444_{(+/- 0.03)} \cdot \delta D_{H2O} - 321_{(+/-4)} \ [‰] \qquad (r = 0.986) \qquad (M1.64)$$

Mások (in WALDRON et al., 1999) az alábbi egyenletet tartják általános érvényűnek:

$$\delta D_{CH4} = 0.656 \cdot \delta D_{H2O} - 286 ‰ \qquad (M1.65)$$

JENDEN és KAPLAN (1986 – in COLEMAN et al., 1988) acetát-fermentáció esetén az alábbi összefüggést találta helytállónak:

$$\delta D_{CH4} = 0.143 \cdot \delta D_{H2O} - 393 \qquad (M1.66)$$

A fent leírt összefüggések azonban függenek a metánképződés vizes közegének eredetétől is, azaz, hogy a víz tengeri, vagy édesvízi környezetből származik-e. A tapasztalatok

szerint az édesvízi környezetben képződő CH_4 kevesebb D-t tartalmaz a tengeri környezetben képződött CH_4-hoz képest (SCHOELL, 1980, 1984 – in COLEMAN et al., 1988).

A CO_2-redukcióval keletkező bakteriogén metán deutérium tartalmára – amennyiben a H a vízből származik – esetén NAKAI és szerzőtársai (1974 – in COLEMAN et al., 1988) és SCHOELL (1980 – in COLEMAN et al., 1988) az alábbi összefüggést adták:

$$\delta D_{CH4} = \delta D_{H2O} - 160 \text{ (+/- 10)} \qquad (r = 0.986) \qquad (M1.67)$$

A szenes kőzetekben a felszabaduló gázok egyharmada közvetlenül a szerves anyagból, míg kétharmada közvetett módon, a szenekben képződött és adszorbeálódott kőolajok krakkolódása során közvetett módon keletkezik. A szénizotóp-összetétel alapján el lehet különíteni mind a kerogénből és a szénből közvetlen, mind a kőolaj krakkolódásával közvetett módon képződő gázokat, mivel az előző két esetben képződött gáz izotóposan nehezebbé válik a szerves anyag érése során, míg az utóbbi esetben a keletkezett gáz az érettség növekedésével nem mutat izotóposan jelentős változást (HUNT, 1995). A szén 20 %-nak átalakulása szénhidrogénné a szenek $\delta^{13}C$ értékének kevesebb, mint 1 ‰-nyi növekedését eredményezi (WHITICAR, 1996).

A gázok „eredetének" becslésében segíthet az N_2, He, Ar, $\delta^{15}N$, $\delta^{13}C_{CH4}$ és δD_{CH4} közötti összefüggések ábrázolása. Különösen a metánból mért δD_{CH4} értékek segíthetnek az egyes termogén gázok (korai katagenetikus, katagenetikus, késői katagenetikus, metagenetikus) és a bakteriális gázok felismerésében, ezeknek a korai termogén gázoktól való elkülönítésében, illetve a termogén és abiogén (geotermikus, vagy hidrotermális) gázok, valamint a fúrás során képződő metán megkülönböztetésében (WHITICAR, 1990).

1.3.1.3.3. Gáz–gáz és gáz–olaj korreláció

Gázösszetételét tekintve homogén telepek esetén a metán szénizotóp-összetétele és a gáz fő komponenseinek koncentrációja között kapcsolat mutatkozik (COLEMAN et al., 1988), ha a gázkomponensek egymáshoz viszonyított aránya közel állandó. Az ilymódon kapott összefüggés azonban erősen függ a mintavételtől. A gáz-gáz korreláció az egyes gázkomponensek szénizotóp-arányainak összevetésével megbízhatóbban oldható meg,

mivel szingenetikus gázoknál az egyes gázkomponensek $\delta^{13}C$ értékei összefüggést mutatnak.

Szapropéles szerves anyag esetén a $\delta^{13}C_{C2H6}$ és $\delta^{13}C_{C3H8}$ értékek között FABER (1987 – in WHITICAR, 1994) az alábbi összefüggéseket találta helytállónak:

$$\delta^{13}C_{C3H8}\ [‰] = 0.93 \cdot \delta^{13}C_{C2H6} + 0.55 \qquad (M1.68)$$

WHITICAR (1994) a FABER (1987) által az egyes szénhidrogén-komponensek szénizotóparánya és a szerves anyag érettsége között felállított összefüggések (M1.34-M1.36) átrendezésével az alábbi egyenleteket kapta:

$$\delta^{13}C_{C2H6}\ [‰] = 1.47 \cdot \delta^{13}C_{CH4} + 28.41 \qquad (M1.69)$$

$$\delta^{13}C_{C3H8}\ [‰] = 1.36 \cdot \delta^{13}C_{CH4} + 26.35 \qquad (M1.70)$$

$$\delta^{13}C_{C3H8}\ [‰] = 0.93 \cdot \delta^{13}C_{C2H6} + 0.08 \qquad (M1.71)$$

Ez utóbbi egyenlet jó egyezést mutat a FABER által adott (M1.68) egyenlettel.

Szenes típusú szerves anyag esetén a BERNER (1989 – in WHITICAR, 1994) által vélt összefüggés:

$$\delta^{13}C_{CH4}\ [‰] = 0.76 \cdot \delta^{13}C_{C2H6} - 10.8\ , \qquad (M1.72)$$

mely a WHITICAR (1994) által a BERNER-féle szénizotóparányok és a szerves anyag érettsége között felállított összefüggések (M1.45-M1.46) rekombinációjával előállított

$$\delta^{13}C_{CH4}\ [‰] = 0.91 \cdot \delta^{13}C_{C2H6} - 7.7 \qquad (M1.73)$$

egyenlettel jó egyezést mutat.

CHUNG és szerzőtársai (1988) a gáz-gáz és gáz-olaj közötti kapcsolatok vizsgálatára az ún. „földgáz-diagramot” (natural gas plot) vezették be. Ennek alapelve az, hogy a gázok ideális esetben a szerves anyag irreverzibilis termális bomlásának eredményeképp képződnek, és ezek szénizotóp-összetételét a képződésük során a kinetikus izotóphatás

határozza meg. Amennyiben a gázok ^{13}C atomjainak eloszlása a gázmolekulákban véletlenszerű, minden gáz ugyanolyan reakciók eredményeképp képződik a gázképződés során, minden gáz esetén az eredeti kiindulási molekula szerkezetileg ugyanolyan, a gázok nem képződnek kondenzációs reakciók eredményeképp (izotópegyensúlyi reakciók is kizárva a gázképződés során és után a szénhidrogének között), és a gázképződés minden fázisában az előző négy feltételezés érvényes, akkor a szénhidrogénekből felszabaduló gázkomponensek $\delta^{13}C$ értéke és a képződő molekulák szénatomszámának reciproka – „C_n" esetén 1 / n – között közel lineáris összefüggés mutatkozik, mely összefüggés alapja a

$$\delta^{13}C_n = \frac{\left[\delta^{13}C_m + (1-n)\cdot\delta^{13}C_p\right]}{n} \qquad (M1.74)$$

egyenlet. Átrendezve az egyenletet:

$$\delta^{13}C_n = -\frac{1}{n}\cdot\left(\delta^{13}C_p - \delta^{13}C_m\right) + \delta^{13}C_p \ , \qquad (M1.75)$$

ahol

C_n a gázkomponensek képződésének alapjául szolgáló szénhidrogénlánc szénatomszáma;

C_m az a „C_n" részét képező szénlánc, mely az összeköttetést jelenti „C_n" és a kerogénmolekula között, és a feldarabolódás után a „C_n" szélső részévé válik; ez a molekularész a kinetikus izotópeffektus értelmében izotóposan könnyű;

C_p a felszabadult gázmolekula további szénatomjainak száma.

Véleményük szerint a földgáz-diagram alapján nem csak a gáz-gáz és gáz-olaj közötti kapcsolatok vizsgálhatóak, hanem becsülni lehet a gázok eredetét és érettségét, következtetni lehet a gázok keveredésére, illetve a gázokat ért másodlagos hatásokra.

1.3.1.3.4. Gázokat ért másodlagos hatások megjelenése az izotópösszetételben

A gázokat ért másodlagos hatásokra – pl. gázkeveredés, migráció, diffúzió során bekövetkező frakcionáció, bakteriális oxidáció, agyagásványok felületén és szerkezetében történő megkötődés, stb. – bekövetkező változások az egyes gázok izotópösszetételében

tükröződnek. A másodlagos hatásokról és azok vizsgálatáról WHITICAR (1994) ad áttekintést. Átvéve az általa adott összefoglalást, a különböző eredetű gázkomponensek keveredését BERNER (1989) vizsgálta, a migráció közben lejátszódó frakcionációt MAY és szerzőtársai (1968), COLOMBO és szerzőtársai (1969), STAHL (1977), COLEMAN és szerzőtársai (1977), FUEX (1980), THOMPSON (1979) és LEYTHAUSER és szerzőtársai (1980, 1984) vizsgálták, míg az oxidáció hatását a $\delta^{13}C_{CH4}$ értékére BARKER és FRITZ (1981), SCHOELL (1983), WHITICAR és FABER (1986), valamint WHITICAR (1992), a δD_{CH4} értékére COLEMAN és társai (1981) vizsgálták.

A gázok keveredése részint a migráció során, részint a gáztelepekben uralkodó egyensúlyi állapot megbomlásával utólagosan is megtörténhet. A gázok keveredése utalhat, hogy a metán és etán izotóparányában fennálló összefüggés, miszerint a metán szénizotóparánya 5-10 ‰-kel könnyebb az etánénál, nem lesz jellemző. Például, ha biogén gáz keveredik más termogén gázzal, akkor a metán szénizotóparánya, függően a biogén gáz mennyiségétől negatívabbá válik, de az etán szénizotóparánya nem változik. További megfigyelés, hogy a gázok keveredése esetén az egyes telepek között a C_2-C_4 komponenseinek szénizotóp-összetétele különböző kell, hogy legyen.

Alapvető kérdés a kerogén krakkolódása – elsődleges krakkolódás – és az olaj krakkolódása – másodlagos krakkolódás – során keletkező szénhidrogén gázok elkülönítése. PRINZHOFER és HUC (1993) szerint két kiválasztott egymást követő gázkomponens $\delta^{13}C$ értékének különbsége – $\delta^{13}C_i - \delta^{13}C_j$ – és hányadosuk természetes alapú logaritmusa – $\ln(C_i / C_j)$ – közötti összefüggés alapján lehetséges az elsődleges és másodlagos krakkolódás – $C_2H_6 - C_3H_8$, illetve $CH_4 - C_2H_6$ esetén –, továbbá a tisztán termogén és a kevert eredetű gázok elkülönítése. A C_2 / C_3 arány eltérő viselkedést mutat az elsődleges és másodlagos migráció során, illetve a C_1 / C_2 arány konstans az elsődleges, de jelentős mértékben nő a másodlagos krakkolódás során. Ez alapján az $\ln(C_2 / C_3)$ az $\ln(C_1 / C_2)$ függvényében ábrázolva információtartalommal bír. A $(\delta^{13}C_{C2H6} - \delta^{13}C_{C3H8})$ – $(\ln (C_2 / C_3)$ diagramon a pirolízis során fejlődött gázokra illesztett egyenes meredeksége a krakkolódás jellegére utal, míg a $(\delta^{13}C_{CH4} - \delta^{13}C_{C2H6})$ – $(\ln (C_1 / C_2)$ diagram alapján az érettségi trendtől való eltérés a gázok keveredésére, vagy elszivárgására utal, mivel a szivárgó gáz metánban dúsabb és izotóposan könnyebb, mint a visszamaradó gáz.

A különböző eredetű gázkomponensek keveredését BERNER és FABER (1988) vizsgálta két ismert összetételű és ismert izotópösszetételű gáz, mint kiinduló komponensek esetén, és erre matematikai modellt állított fel. Kiindulva abból, hogy a

szénhidrogén kevert jellege felismerhető a különböző gázok izotópösszetétele alapján, a különböző gáztípusok izotóp- és kémiai összetételét feltételezve, valamint becsülve ezek mennyiségét, a két komponens keveredésének mértéke megállapítható. Az általuk adott összefüggés:

$$\delta^{13}C_{K_{mix}} = \frac{\delta^{13}C_{R(K_1-cal)} \cdot A_{R(K_1-cal)} + F \cdot \delta^{13}C_{R(K_2-cal)} \cdot A_{R(K_2-cal)}}{A_{R(K_1-cal)} + F \cdot A_{R(K_2-cal)}}, \qquad (M1.76)$$

ahol

K metán, etán, vagy propán (bármelyik, bármelyikkel lehet);

1, 2 az első, vagy második gázkomponens;

$\delta^{13}C_{R(..-cal)}$ a számított szénizotóp-összetétel értéke a FABER (1987 – in WHITICAR, 1994) által megállapított (M1.34-M1.36) egyenletek alapján;

F a komponensek közötti eltérés (adott komponensből a másikhoz viszonyítva hányszoros mennyiség van jelen, függően az anyakőzet szénhidrogén-generáló képességétől) ($F = 0\text{-}10^3$);

$A_{R(..-cal)}$ az egyes gázkomponensek relatív aránya: $\frac{C_i}{\sum_{i=1}^{3} C_i}$ az R_o függvényében kifejezve, ahol a szükséges segédegyenletek az (M1.42-M1.44) egyenletek voltak.

SCHOELL (1983) a migráció során a metán szénizotóp-összetételében bekövetkező változást nem tartja jelentősnek. Ebből következik, hogy ha a metán szénizotóp-összetétele megváltozik a migráció során, akkor az a migráció során bekövetkező gázkeveredésre utal. A szerző szerint a metánnak fontos szerepe van a migrációban. A nagy mélységben képződött késő-katagenetikus, metagenetikus CH_4 átmigrálva az olajképződési zónán a gáz-folyadék egyensúlynak megfelelően elszállíthat C_{2+} komponenseket, és ezek a komponensek a gáz nedvességét növelik (Makaham-delta, Niger delta, Mississippi delta). A CO_2 – mint kioldószer – az elsődleges migrációban, míg a CH_4 főként a másodlagos migrációban tölt be jelentős szerepet. A kisebb mélységben lejátszódó migráció során a gáz nedvességtartalma csökken, mivel a kisebb áteresztőképességű, nem konszolidált üledéken való átmigrálás közben azok a nagyobb szénatomszámú szénhidrogéneken megkötődhet, illetve azok szerkezetében csapdázódhat. Esetenként a C_5 szénhidrogének

retrográd kondenzációja is lejátszódhat alacsonyabb nyomáson – szeparációs migráció (SILVERMAN, 1971 – in SCHOELL, 1983). A kisebb mélységekben lejátszódó folyamatok eredményeként a kialakuló szárazgáz izotóposan könnyebb lesz (-50 – -40 ‰), míg a mélyből feláramló szárazgáz izotóposan nehezebb (-40 – -35 ‰).

A diffúzió az egyes molekulák BROWN-mozgása következtében fellépő traszportációs folyamat. A diffúzió következtében folyamatos az újrarendeződés a fluidumokban és kis mértékben a szilárd anyagban is. A diffúzióval történő transzport mértéke a fluidumokban összefügg a vegyületek koncentrációs gradiensével FICK első törvénye alapján:

$$J = - D \cdot \mathrm{grad}C \,, \qquad (M1.77)$$

ahol

J a diffúziós fluxus [kg / m · s];

D a diffúziós koefficiens [m^2 / s];

C térfogati koncentráció [kg / m^3].

A törvény kis koncentrációkra és kis koncentrációs gradiensekre érvényes. A diffúziós transzportfolyamat anyagmérleg egyenlete FICK második törvénye szerint:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (M1.78)$$

Üledékes kőzetekre a diffúziós egyenlet a

$$J = -D_{eff} \cdot \mathrm{grad}C_{fajlagos} \qquad (M1.79)$$

alapján módosul, ahol

D_{eff} az effektív diffúziós koefficiens;

$C_{fajlagos}$ a diffundáló anyag fajlagos térfogati koncentrációja [kg / m^3 egység].

A $C_{fajlagos}$ és a D_{eff} értéke az alábbi alakban számítható:

$$C_{fajlagos} = \Phi \cdot C_{fluidum} \qquad (M1.80)$$

$$D_{eff} = D_{fluidum} / \tau \quad , \qquad (M1.81)$$

ahol

Φ a porozitás;

τ a geometriai faktor, azaz a tiszta folyadékhoz képest a mobilitás milyen mértékben csökken a póruscsatornák tortuozitása miatt.

A törvények feltételezik, hogy az egyéb hatások, mint pl. a mágneses, gravitációs, nyomás- és hőmérsékletgradiens hatása elhanyagolható.

A diffúzió két szinten játszódhat le, részint diffúzióval gázok távozhatnak az anyakőzetekből – migrációs folyamat –, részint a telepekben felhalmozódott gázok diffundálhatnak a telepekből, megváltoztatva annak összetételét. ZHANG és KROOSS (2001) laboratóriumi kísérleteik alapján a metán vizes közegen keresztül, diffúzióval történő elsődleges migrációja során bekövetkező frakcionációt jelentősnek tartják. Agyagos kőzetek (shale) vizsgálata során úgy találták, hogy a diffúzió során a metán $\delta^{13}C$ értéke az anyakőzetből felszabaduló metánhoz képest jelentősen csökken. Minél nagyobb a diffúziós közeg (zárókőzet) TOC tartalma, annál nagyobb mértékű a frakcionáció (a kísérletek alapján 1.3 ‰ és 3.15 ‰ közötti). Az izotópfrakcionáció mértéke fordítottan arányos a diffundált gáz mennyiségével, azonban erős frakcionációs hatás csak a gáz egy kis részénél jelentkezett.

BOTZ és szerzőtársai (1996) szerint CO_2 - CH_4 párok frakcionációja általában kisebb, mint az eddig különböző üledékes kőzetekben tanulmányozott gázok közötti termodinamikus egyensúly, továbbá izotópkicserélődés 200 ^oC alatti hőmérsékleten nem várható. A szerzők az édesvízi környezetekben lejátszódó bakteriális metanogenezis során fellépő izotópfrakcionációt vizsgálták.

WELHAN (1988) a CO_2 és CH_4 közötti frakcionációt vizsgálva arra a következtetésre jutott, hogy a -18 – -15 ‰ közötti szénizotóparány-értékek nagy hőmérsékleten (600-800 ^oC) a molekulák között lejátszódott egyensúlyi reakciók eredménye is lehet.

SCHOELL szerint (1983) a metán oxidációja során a metán izotóposan nehezebbé válik és a C_{2+} vegyületek aránya növekszik, esetenként a nagy N_2-tartalom mellett izotóposan nehéz metán és izotóposan könnyű CO_2 jelenik meg. Az oxidáció általában

nem játszik jelentős szerepet, kivéve egyes tengeri üledékekben nyomokban jelen lévő metánban.

A bakteriogén CH_4 és a vele előforduló CO_2 szénizotóp-arányában összefüggés mutatkozik. A CO_2-redukció esetén, először kevés CO_2 redukálódik bakteriális hatásra metánná. Először izotóposan nagyon könnyű, majd a folyamatos metanogenezis esetén izotóposan egyre nehezebb CH_4 képződik és ezzel együtt a CO_2 is izotóposan egyre nehezebbé válik. Izotóposan könnyű CH_4 és CO_2 ott van, ahol a víz viszonylag gyorsan kimossa a képződött gázokat (COLEMAN et al., 1988).

A földgáz és diszperz gáz iC_4 / nC_4 aránya kis mélységben 1 feletti, és a mélység növekedésével értéke 1 alá csökken. A bután izomerek aránya függ a kiindulási szerves anyagtól és az ásványi mátrixtól is. Egyes agyagásványok – pl. montmorillonit – jelenléte elősegíti az iC_4 képződést (BRUKNERNÉ és VETŐ, 1986a – in VETŐ, 1988). A felszabaduló szénhidrogének jelentős hányada adszorbeálódhat a diszperz kerogén felületén (SANDVIK et al., 1992)

Bakteriális lebontódás – a gázkeveredéshez hasonlóan – szintén eredményezheti a nedvesgáz-komponensek eredeti szénizotópos jellegének eltűnését, főként a propán és bután gázok esetén. A mintavétel helytelen volta is, főként a bután esetén jelentős – 4 ‰-et meghaladó – mértékű eltérést okozhat a valódi $\delta^{13}C$ értéktől.

Az agyagásványok felületén és szerkezetében történő szénhidrogén megkötődés – bár viszonylag kevés vizsgálatot végeztek e témakörben – szintén hatással lehet a szénizotóp-összetételre (TÓTH JÓZSEF személyes közlése).

1.3.2. Gázok eredetének vizsgálata analógiák alapján

A világ számos területén tártak fel kevertgáz telepeket, melyek anyakőzetei többé-kevésbé ismertek. Ezen földtani szituációk, mint analógiák figyelembe vehetőek a terület gázainak vizsgálatakor (JENDEN et al., 1988; JENDEN et al., 1993, STAHL et al., 1977). Az analógiák által feltárt genetikai kapcsolatok azonban lokális jellegűek, és az esetenként adódó trendszerű kapcsolatok csak regionális léptékben értelmezhetőek, mivel a medencéket kitöltő üledékes összletek szerves anyaga is csak jellegében hasonló (széntípusok, kerogéntípusok), éréstörténete viszont lokálisan változik.

1.3.3. Gázok eredetének vizsgálata a meglévő adatok újraértékelésével és értelmezésével

Harmadik lehetőségként a meglévő információk összegzése, elemzése és a terület egészének egységes rendszerként (petroleum system) való értelmezése adódik. Ennek lépései: a meglévő földtani, geofizikai és geokémiai információk összegyűjtése, összegzése és ezekből egységes adatbázis felépítése, a fellépő adatbizonytalansági kérdések kezelése, az adatrendszer adott szempontok szerinti szűrése és végül trendszerű kapcsolatok keresésével és az információk új szempontok szerinti értékelésével az egyes telepek gázai, továbbá a gázok és anyakőzeteik közötti kapcsolatok felismerése. Összehasonlítva az előzőekben említett analógiákkal, az így felállított trendek lokális tényezőkre vetíthetőek, így egyes telepek önmagukban is vizsgálhatóvá válnak a terület egészének ismeretében. A disszertáció elkészítését megelőző anyaggyűjtés és irodalmi összefoglalás során számos adatmegbízhatósági és a kiselemszámú mintákra vonatkozó statisztikai kérdés vetődött fel, melyek megválaszolása mind a paraméterszámításokban, mind a rendelkezésre álló adatok feldolgozásában és értelmezésében új, az eddigieknél megbízhatóbb lehetőséget biztosít a szénhidrogénkutatással foglalkozó szakemberek számára, kiegészítve az eddigi ismeretanyagot.

1.4. Hivatkozott irodalom

AINSWORTH, N.R., BURNETT, R.D., KONTROVITZ, M.: Ostracod colour change by thermal alteration, offshore Ireland and Western UK, Mar. Petrol.Geol., 1990, vol. 7., pp. 288-297.

ALPERN, B.: Un example intéressant de houilification dans le bassin Lorrainet ses prolongements, Adv. Org. Geochem., Pergamon Press, Oxford, 1966, pp. 129-145

American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard test method for microscopical determination of the reflectance of vitrinite in a polished specimen of coal, Annual book of ASTM standards: gaseous fuels; coal and coke, 1992, sec. 5, vol. 5.05, D 2798-91, pp. 303-306.

ANDRESEN, B., THRONDSEN, T., RÅHEIM, A., BOLSTAD, J.: A comparison of pyrolysis products with models for natural gas generation, In: RICE, D.D., SCHOELL, M. (eds): Processes of natural gas formation, Chem. Geol. Special Issue, 1995, vol. 126, pp. 261-

280.

AVERY, G.B., MARTENS, C.S.: Controls on the stable carbon isotopic composition of biogenic methane produced in a tidal freshwater estaurine sediment, Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, vol. 63. (7/8), pp. 1075-1082.

BALLENTINE, C.J., O'NIONS, R.K., OXBURGH, E.R., HORVATH, F., DEAK, J.: Rare gas constraints on hydrocarbon accumulation, crustal degassing and groundwater flow in the Pannonian Basin, Earth and Planetary Science Letters, 1991, vol. 105., pp. 229-246.

BARKER, C.E., PAWLEWICZ, M.J.: An empirical determination of the minimum number of measurements needed to estimate the mean random vitrinite reflectance of disseminated organic matter, Org. Geochem., 1993, vol.20., No. 6., pp. 643-651

BARNARD, P.C., COOPER, B.S., FISHER, M.J.: Organic maturation and hydrocarbon generation in the Mesosoic sediments of the Sverdrup Basin, Arctic Canada, 4th International Palynology Conference, Lucknow, 1976, pp. 581-588.

BATTANI, A., SARDA, P., PRINZHOFER, A.: Basin scale natural gas source, migration and rapping traced by noble gases and major elements: the Pakistan Indus basin, Earth and Planetary Science Letters, 2000, vol. 181, pp. 229-249.

BATTEN, D.J.: Use of transmitted light microscopy of sedimentary organic matter for evaluation of hydrocarbon source potential, 4th International Palynology Conference, Lucknow, 1976

BAXBY, M., PATIENCE, R.L., BARTLE, K.D.: The origin and diagenesis of sedimentary organic nitrogen, J. of Petr. Geol., 1994, vol. 17 (2), pp. 211-230.

BEHAR, F., KRESSMANN, S., RUDKIEWICZ, J.L., VANDERBROUCKE, M.: Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking, Org. Geochem., 1992, vol. 19 (1-3), pp. 173-189.

BEHAR, F., VANDENBROUCKE, M., TEERMANN, S.C., HATCHER, P.G., LEBLOND, C., LERAT, O.: Experimental simulation of gas generation from coals and marine kerogen, In: RICE, D.D., SCHOELL, M. (eds): Processes of natural gas formation, Chem. Geol. Special Issue, 1995, vol. 126, pp. 247-260.

BELLÁNÉ PELSŐCZI, M.: Szénkőzetek, In: BALOGH, K. (ed): Szedimentológia III., Akadémia, Budapest, 1992, pp. 219-267.

BERNER, U., FABER, E.: Maturity related mixing model for methane, ethane and propane, based on carbon isotopes, Org. Geochem., 1988, vol. 13. (1-3), pp. 67-72.

BERNER, U., FABER, E., STAHL, W.: Mathematical simulation of the carbon isotope

fractionation between humitic coals and related methane, Chem. Geol., 1992, vol. 94, pp. 315-319

BERNER, U., FABER, E., SCHEEDER, G., PANTEN, D.: Primary cracking of algal and landplant kerogens: kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane, In: RICE, D.D., SCHOELL, M. (eds): Processes of natural gas formation, Chem. Geol. Special Issue, 1995, vol. 126, pp. 233-246.

BERNER, U., FABER, E.: Empirical carbon isotope/maturity relationship for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open system pyrolysis, Org. Geochem., 1996, vol. 24 (10/11), pp. 947-955.

BERTRAND, R., HÉROUX, Y.: Chitinozoan, Graptolite and Scolecodont Reflectance as an Alternative to Vitrinite and Pyrobitumen Reflectance in Ordovician and Silurian Strata, Anticosti Island, Quebec, Canada, AAPG Bulletin, 1987, vol. 71., No. 8., pp. 951-957.

BOTTRELL, S.H., CARR, L.P., DUBESSY, J.: A nitrogen-rich metamorfit fluid and coexisting minerals in slates from North Wales, Minerological Magazine, 1988, vol. 52, pp. 451-457.

BOTZ, R., POKOJSKI, H-D., SCHMITT, M, THOMM, M.: Carbon isotope fractionation during bacterial methanogenesis by CO2 reduction, Org. Geochem, 1996, vol. 25 (3/4), pp. 255-262.

BOUDOU, J.P., ESPITALIÉ, J.: Molecular nitrogen from coal pyrolysis: Kinetic modelling, In: RICE, D.D., SCHOELL, M. (eds): Processes of natural gas formation, Chem. Geol. Special Issue, 1995, vol. 126, pp. 319-334.

BROWN, H.R., COOK, A.C., TAYLOR, G.H.: Variations in the properties of vitrinite in isometamorphic coal, Fuel, 1964, vol. 43., pp. 111-124.

BUCHARDT, B., LEWAN, M.D.: Reflectance of Vitrinite-Like Macerals as a thermal maturity Index for Cambrian-Ordovician Alum Shale, Southern Scandinavia, AAPG Bulletin, 1990, vol. 74., No.4., pp. 394-406.

BUISKOOL TOXOPEUS, J.M.A.: Selection criteria for the use of vitrinite reflectance as a maturity tool, In: BROOKS, J. (ed): Petroleum geochemistry and exploration of Europe, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1983, pp. 295-307.

BUSTIN, R.M., CAMERON, A.R., GRIEVE, D.A., KALKREUTH, W.D (eds): Coal Petrology, Its principles, methods and applications, Geol.Assoc. of Canada Short Course Notes, Victoria, 1983, vol. 3., pp. 89-117.

CHUNG, H.M., GORMLY, J.R., SQUIRES, R.M.: Origin of gaseous hydrocarbons in

subsurface environments: Theoretical considerations of carbon isotope distribution, In.: SCHOELL, M. (ed): Origins of Methane in the Earth, Chem. Geol. Special Issue, 1988, vol. 71. (1/3), pp. 97-104.

CLAYTON, C.: Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen, Mar. Petrol. Geol., 1991, vol. 8, pp. 232-240.

CLAYTON, J.L., KONCZ, I.: Geochemistry of Natural Gas and Carbon Dioxide in the Békés Basin – Implications for Exploration, In.:TELEKI, P.G. et al (eds): Basin Analysis in Petroleum Exploration, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994, pp. 187-199.

CLAYTON, J.L., KONCZ, I., SPENCER, C.W.: Tótkomlós-Szolnok (.) Petroleum System of Southeastern Hungary, In: MAGOON, L.B., DOW, W.G. (eds): The petroleum system – from source to trap, AAPG Memoir 60., 1994, pp. 587-598.

CLAYTON, J.L., SPENCER, C.W., KONCZ, I., SZALAY, Á.: Origin and migration of hydrocarbon gases and carbon dioxide, Békés Basin, southeastern Hungary, Org. Geochem., 1990, vol. 15. (3), pp. 233-247.

CODY, J.D., HUTCHEON, I.E., KROUSE, H.R.: Fluid flow, mixing and the origin of CO2 and H2S by bacterial suphate reduction in the Mannville Group, southern Alberta, Canada, Mar. Petrol. Geol., 1999, vol. 16., pp. 495-510.

COLEMAN, D.D., LIU, C.L., RILEY, K.M.: Microbial methane in the shallow Paleozoic sediments and glacial deposits of Illinois, U.S.A., In.: SCHOELL, M. (ed): Origins of Methane in the Earth, Chem. Geol. Special Issue, 1988, vol. 71. (1/3), pp. 23-40.

CORREIA, M.: Relations possibles entre l'etat de conservation des elements figures de la matiere organique (microfossiles palyniplanctologiques) et l'existence de gisements d'hydrocarbures, Rev. Inst. Franç. Pétrole, 1967, vol. 22., pp. 1285-1306.

CORREIA, M.: Diagenesis of sporopollenin and other comparable organic substances: application to hydrocarbons research, In: BROOKS, J. et al. (eds): Sporopollenin, Academic Press, New York, 1971, pp. 569-620.

CRAMER, B., KROOSS, B.M., LITTKE, R.: Modelling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: a reaction kinetic approach, Chem. Geol., 1998, vol. 149., pp. 235-250.

DAVID, P., FERMONT, W.J.J.: Application of colour image analysis in coal petrology, Org. Geochem., 1993, vol. 20., pp. 747-758.

DEATON, B.C., NESTELL, M., BALSAM, W.L.: Spectral Reflectance of Conodonts: A Step Toward Quantitative Color Alteration and Thermal Maturity Indexes, AAPG Bulletin,

1996, vol. 80., No. 7., pp. 999-1007.

DEMBICKI, H.: An interlaboratory comparison of source rock data, Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, vol. 48., pp. 2641-2649.

DOW, W.G.: Kerogen studies and geological interpretations, J. Geochem. Exploration, 1977, vol. 7., pp. 79-99.

EPSTEIN, A.G., EPSTEIN, J.B., HARRIS, L.D.: Conodont Color Alteration - an Index to Organic Metamorphism, U.S. Geol. Survey Professional Paper 995, 1977, pp. 1-27.

ERDMAN, J.G.: Relations controlling oil and gas generation in sedimentary basins, Proc. 9th World Petr. Congr., 1975, 2., pp. 139-148.

ESPITALIÉ, J., LA PORTE, J.L., MADEC, M., MARQUIS, M., LE PLAT, P., PAULET, J., BOUTEFEU, A.: Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leut degré d'évolution, Pev. l'Inst. Français Pétrole, 1977, vol. 32 (1), pp. 23-42.

ESPITALIÉ, J., UNGERER, P., IRWIN, I., MARQUIS, F.: Primary cracking of kerogens. Experimenting and modeling C1, C2-C5, C6-C15 and C15+ classes of hydrocarbons formed, Org.Geochem, 1988, vol. 13. (4-6), pp. 893-899.

FANG, H., JIANYU, C.: The cause and mechanism of vitrinite reflectance anomalies J. Petr. Ge ol., 1992 vol.15, No 4, pp. 419-434.

FEAZEL, C.T., ARAM, R.B.: Interpretation of discontinuousvitrinite reflectance profile: discussion, AAPG Bulletin, 1990, vol. 74 (1), pp. 91-93.

FEDOR, F.: Optical methods for measuring the thermal maturity of organic matter - a review, 2nd International Conference of Ph.D students, Section: Engineering Sciences, University of Miskolc, Hungary, 8-14. August, 1999, pp. 41-53.

FEDOR, F.: Szén-körfolyamat a hidroszféra - bioszféra - atmoszféra - litoszféra rendszerben - új modell, Doktoranduszok fóruma, 1999. november 5., Miskolc, pp. 29-34.

FEDOR, F., HÁMOR-VIDÓ, M.: Reflectance of Collotelinite Used as a Geothermometer, In: LAKATOS, I. (ed): Progress in Mining and Oilfield Chemistry, Vol. 2., Novelties in Enhanced Oil and Gas Recovery, Akadémia, Budapest, 2000, pp. 303-314

FEDOR, F., HÁMOR-VIDÓ, M.: Statistical analysis of vitrinite reflectance data – a new approach, Int. J. of Coal Geology, (elfogadva 2002, megjelenés alatt)

FOGEL, M.L., CIFUENTES, L.A.: Isotope fractionation during primary migration, In.: ENGEL, M.H., MACKO, S.A. (eds): Organic Geochemistry: Principles and Applications,

Plenum Press, New York, 1993, pp. 73-100.

FUEX, A.N.: The use of stable isotopes in hydrocarbon exploration, J. Geochem. Exploration, 1977, vol. 7., pp. 155-188.

GALIMOV, E.M.: Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks, In.: SCHOELL, M. (ed): Origins of Methane in the Earth, Chem. Geol. Special Issue, 1988, vol. 71. (1/3), pp. 77-96.

GALIMOV, E.M.: Carbon isotope composition of Antarctic plants, Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, vol. 64. (10), pp. 1737-1739.

GETZ, F.A.: CH4/N2-ration in Northwest German Basin, Erdöl und Kohle, 1981, Bd. 34. (11), p. 508.

GOLD, T.: The Origin of Methane (and Oil) in the Crust of the Earth, U.S.G.S. Professional Paper 1570, The Future of Energy Gases, 1993, pp. 1-32.

GOLD, T, HELD, M.: Helium-nitrogen-methane systematics in natural gases of Texas and Kansas, J. of Petrol. Geol., 1987, vol 10. (4), pp. 415-424.

GOODARZI, F.: Chitinous fragments in coal, Fuel, 1984, vol. 63., pp. 1504-1507.

GOODARZI, F.: Dispersion of optical properties of graptolite epiderms with increased maturity in early Paleozoic organic sediments, Fuel, 1985, vol. 64, pp. 1735-1740.

GOODARZI, F.: Reflected light microscopy of chitinozoan fragments, Mar. Petrol. Geol., 1985, vol. 2., pp. 72-78.

GOODARZI, F.: Comparison of reflectance data from various macerals from sub-bituminous coals, J. of Petr. Geol., 1987, vol. 10., pp. 219-226.

GOODARZI, F., STASIUK, L.D., LINDHOLM, K.: Graptolite reflectance and thermal maturity of Lower and Middle Ordovician shales from Scania, Sweden, Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar, Stockholm, 1988, vol. 110, Pt. 3, pp. 225-236.

GRAYSON, J.F.: Relationship of palynomorph translucency to carbon and hydrocarbons in clastic sediments, In: ALPERN, B. (ed): Petrographie de la matiere organique des sediments, relations avec la paleotemperature et le potentiel petrolier, Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1975, pp. 261-273.

GUTJAHR, C.C.M.: Carbonisation measurements of pollen-grains and spores and their application, Leidse geol. Meded., 1966, vol. 38., pp. 1-29.

GUTJAHR, C.C.M.: Introduction to incident-light microscopy of oil and gas source rocks, In: VAN DER BERT, W, FELIX, R. (eds): Geol. Mijnbouw, special issue in honour of J. D. de Jong, 1983, vol. 62, pp. 417-425.

HALL, A.: Ammonium in granits and its petrogenetic significance, Earth Science Reviews, 1999, vol. 45., pp. 145-165.

HELSEN, S., DAVID, P., FERMONT, W.J.J.: Calibration of Conodont Color Alteration using Color Image Analysis, J. Geol., 1995, vol. 103, pp. 257-267.

HETÉNYI, M.: Methods for measuring the thermal maturity of organic matter in diagenesis stage, Acta Minerologica-Petrografica, Szeged, XXIX. 1987-1988, pp. 107-118.

HOFFKNECHT, A: Micropetrographische, organisch-geochemische, mikrothermometrische und mineralogische Untersuchungen zur Bestimmung der organischen Reife von Graptolithen-Periderm, Göttingen Arb. Geol. Paläont., 1991, Nr. 48., pp. 1-98.

HOLCZHACKER, K., KONCZ, I., FISCH, I.: A stabilszénizotóparány-adatok felhasználási lehetőségei, Kőolaj és Földgáz, 1981, 14. (114) évf., 6. szám, pp. 178-187.

HORSFIELD, B., SCHENK, H.J., MILLS, N., WELTE, D.H.: An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas: componential and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis, Org. Geochem., 1992, vol. 19. (1-3), pp. 191-204.

HOUSEKNECHT, D.W., WEESNER, C.M.B.: Rotational reflectance of dispersed vitrinite from the Arkona basin, Org. Geochem., 1997, vol. 26., No. 3-4., pp. 191-206.

HUNT, J.M.: Petroleum Geochemistry and Geology (2nd edition), W.H. Freeman and Co., New York, 1995, p. 1-741.

ICCP: The new vitrinite classification, Fuel, 1998, vol. 77., No. 5., pp. 349-358.

JACOB, H.: Petrologie von Asphaltiten und asphaltischen Pyrobitumina, Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 1967, vol. 20., No. 6., pp. 393-400.

JACOB, H.: Disperse Solid Bitumens as an Indicator for Migration and Maturity in Prospecting for Oil and Gas, Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 1985, vol. 38., No. 8., p. 365.

JACOB, H., HILTMANN, W.: Disperse, feste Erdölbitumina als Maturitäts-Indikatoren im Rahmen der Erdöl-/Erdgas-Prospektion, Geol. Jahrbuch Reihe D, Hannover, 1988, pp. 3-37.

JALSOVSZKY, GY.: A Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia előnyei és legfontosabb alkalmazásai, Magyar Kémikusok Lapja, 1999, vol. 54., No. 4., pp. 169-172.

JAMES, A.T.: Correlation of Natural Gas by Use of Carbon Isotopic Distribution Between Hydrocarbon Components, AAPG Bulletin, 1983, vol. 67, pp. 1176-1191.

JAMES, A.T.: Correlation of Reservoired Gases Using the Carbon Isotopic Compositions of Wet Gas Components, AAPG Bulletin, 1990, vol. 74 (9), pp. 1441-1458.

JENDEN, P.D., KAPLAN, I.R.: Comparison of microbial gases from the Middle America Trench and Scripps Submarine Canyon: implications for the origin of natural gas, Applied Geochemistry, 1986, vol. 1, pp. 631-646.

JENDEN, P.D., KAPLAN, I.R., POREDA, R.J., CRAIG, H.: Origin of nitrogen-rich natural gases in the California Great Valley: Evidence from helium, carbon and nitrogen isotope ratios, Geochim. Cosmochim. Acta, 1988, vol. 52, pp. 851-861.

JENDEN, P.D., DRAZAN, D.J., KAPLAN, I.R.: Mixing of thermogenic natural gases in Northern Appalachian Basin, AAPG Bullentin, 1993, vol. 77 (6), pp. 980-998.

JOHNS, R.B. (ed): Biological markers in the sedimentary record, Elsevier, Amsterdam, 1986

KATZ, B.J., PHEIFER, R.N., SCHUNK, D.J.: Interpretation of discontinuous vitrinite reflectance profile, AAPG Bulletin, 1988, vol. 72, pp. 926-931.

KILBY, W.E.: Vitrinite reflectance measurement – Some technique enhancement and relationship, Int. J. of Coal Geology, 1991, vol. 19., pp. 201-218.

KOCH, J.: Upper limits for vitrinite and bituminite reflectance as coalification parameters, Int. J. of Coal Geology, 1997, vol. 33, pp. 169-173.

KONCZ, I.: The stable carbon isotope composition of the hydrocarbon and carbon dioxide components of hungarian natural gases, Acta Minerologica-Petrographica, XXVI/1, Szeged, 1983, p. 33-49.

KONCZ, I.: A Jászsági neogén medence szervesgeokémiai adatainak összefoglalása és értelemezése, kézirat, MOL Rt, 1989

KROOSS, B.M., LEYTHAEUSER, D., SCHAEFER, R.G.: Light hydrocarbon diffusion in a caprock, In.: SCHOELL, M. (ed): Origins of Methane in the Earth, Chem. Geol. Special Issue, 1988, vol. 71. (1/3), pp. 65-76.

KROOSS, B.M., LEYTHAEUSER, D., SCHAEFER, R.G.: The Quantification of Diffusive Hydrocarbon Losses Through Cap Rocks of Natural Gas Reservoirs – A Reevaluation, AAPG Bulletin, 1992, vol. 76 (3), pp. 403-406.

KROOSS, B.M., LEYTHAEUSER, D., LILLACK, H.: Nitrogen-rich natural gases – qualitative and quantitative aspects of natural gas accumulation in reservoirs, Erdöl und Kohle, 1993, Bd. 46 (7/8), pp. 271-276.

KROOSS, B.M., LITTKE, R., MÜLLER, B., FRIELINGSDORF, J., SCHWOCHAU, K., IDIZ, E.F.:

Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter: implications on the dynamics of natural gas accumulations, In: RICE, D.D., SCHOELL, M. (eds): Processes of natural gas formation, Chem. Geol. Special Issue, 1995, vol. 126, pp. 291-318.

KVALHEIM, O.V.& CHRISTY, A.A., TELNÆS, N., BJØRSETH, A.: Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution, Geochim. Cosmichim Acta, 1987, vol. 51., pp. 1883-1888.

LAW, B.E., NUCCIO, V.F., BARKER, C.E.: Kinky vitrinite well profiles: evidence of paleopore pressure in low permeability, gas-bearing sequences n Rocky Mountain foreland basins, AAPG Bulletin, 1989, vol. 73, No.8, pp. 999-1010.

LEGALL, F.D., BARNES, C.R., MACQUEEN, R.W.: Thermal maturation, burial history and hotspot development, Paleozoic strata of Southern Ontario - Quebec, from conodont and acritarch colour alteration studies, Bull. Can. Petrol. Geol., 1981, vol. 29., No. 4., pp. 492-539.

LEYTHAEUSER, D., SCHAEFER, R.G., YUKLER, A.: Role of Diffusion in Primary Migration of Hydrocarbons, AAPG Bulletin, 1982, vol. 66 (4), pp. 408-429.

LO, H.B.: A quantitative fluorescence technique for evaluating thermal maturity: Instrumentation and examples, Org. Geochem., 1987, vol. 11., No. 5., pp. 371-377.

LO, H.B.: Identification of indigenous vitrinites for improved thermal maturity evaluation, Org. Geochem, 1992, vol. 18., No. 3., pp. 359-364.

LOPATIN, N.V.: Temperature and geologic time as factors in coalification (in Russian), Izv. Akad. Nauk CCCP, seriya geologicheskaya, 1971, No. 3., pp. 95-106.

MANGO, F.D.: The origin of light hydrocarbons, Geochim. Cosmochim. Acta, 2000, vol. 64 (7), pp. 1265-1277.

MANGO, F.D., ELROD, I.W.: The carbon isotopic composition of catalytic gas: A comparative analysis with natural gas, Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, vol. 63. (7/8), pp. 1097-1106.

MANN, U., HANTSCHEL, T., SCHAEFER, R.G., KROOSS, B., LEYTHAEUSER, D., LITTKE, R., SACHSENHOFER, R.F.: Petroleum migration: Mechanisms, Pathways, Efficiencies, and numerical Simulations, In: WELTE, D.H., HORSFIELD, B, BAKER, D.R. (eds): Petroleum and Basin Evolution, Springer, 1997, pp. 403-520.

MARSHALL, J.E.A.: Quantitative spore colour, J. Geol. Soc. London, 1991, vol. 148., pp. 223-233.

MARSHALL, R.J., MURCHINSON, D.G.: Dispersion of the optical properties of carbonized vitrinites, Fuel, 1971, vol. 50, pp. 4-22.

MASTALERZ, M., BUSTIN, R.M., ORCHARD, M., FORSTER, P.J.L.: Fluorescence of conodonts: implications for organic maturation analysis, Org.Geochem., 1992, vol. 18., No. 1., pp. 93-101.

Methods for the petrographic analysis of bitumenous coal and anthracite, Part 1: Vocabulary, International Standard (2nd edition), ISO 7404-1:1994(E), pp. 1- 4.

Methods for the petrographic analysis of bitumenous coal and anthracite, Part 5: Method of determning microscopically the reflectance of vitrinite, International Standard (2nd edition), ISO 7404-5:1994(E), pp. 1-13.

MUKHOPADHYAY, P.K., DOW, W.G. (eds): Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter - Applications and Limitations, ACS Symposium Series 570, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1994, pp. 1-295.

NÖTH, S., RICHTER, D.D.: Infrared spectroscopy of Triassic conodonts: a new tool for assessing conodont diagenesis, Terra Nova, 1992, vol. 4., pp. 668-675.

OTTENJANN, K., TEICHMÜLLER, M., WOLF, M.: Spectral fluorescence measurement of sporinits in reflected light and their applicability for coalification studies, In ALPERN, B. (ed): Petrographie de la matiere organique des sediments, relations avec la paleotemperature et le potentiel petrolier, Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1975, pp. 49-67.

OXBURGH, E.R., O'NIONS, R.K., HILL, R.I.: Helium isotope ratios in sedimentary basins, Nature, 1986, vol. 324, pp. 632-635.

PALLASSER, R.J.: Recognising biodegradation in gas/oil accumulations through the $\delta^{13}C$ compositions of gas components, Org. Geochem., 2000, vol. 31., pp. 1363-1373.

PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M.: The biomarker guide, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632, 1993, pp. 210-252.

PHILIPPI, G.T.: On the depht, time, and mechanism of petroleum generation, Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, vol. 29., pp. 1021-1049.

POREDA, R.J., JEFFREY, A.W.A., KAPLAN, I.R., CRAIG, H.: Magnetic helium in subduction-zone natural gases, In.: SCHOELL, M. (ed): Origins of Methane in the Earth, Chem. Geol. Special Issue, 1988, vol. 71. (1/3), pp. 199-210.

PRICE, L.C., BARKER, C.E.: Supression of vitrinit reflectance in amorphous rich kerogen – a major unrecognized problem, J. of Petr. Geol., 1985, vol. 8., No.1., pp. 59-84.

PRINZHOFER, A.A., HUC, A.Y.: Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases, In: RICE, D.D., SCHOELL, M. (eds): Processes of natural gas formation, Chem. Geol. Special Issue, 1995, vol. 126, pp. 281-290.

RADKE, M., GARRIGUES, P., WILLSCH, H.: Methyled dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the Handil field, Indonesia, Org. Geochem., 1990, vol. 15., no. 1., pp.17-34.

RADKE, M., HORSFIELD, B., LITTKE, R., RULLKÖTTER, J.: Maturation and petroleum generation, In: WELTE, D.H., HORSFIELD, B, BAKER, D.R. (eds): Petroleum and Basin Evolution, Springer, 1997, pp. 169-229.

ROBERTS, S., TRICKER, P.M., MARSHALL, J.E.A.: Raman spectroscopy of chitinozoans as a maturation indicator, Org.Geochem., 1995, vol. 23., No. 3., pp. 223-228.

ROONEY, M.A., CLAYPOOL, G.E., CHUNG, H.M.: Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons, In: RICE, D.D., SCHOELL, M. (eds): Processes of natural gas formation, Chem. Geol. Special Issue, 1995, vol. 126, pp. 219-232.

SAJGÓ Cs.: Biológiai markervegyületek hazai alkalmazása a szénhidrogén kutatásban, Kandidátusi értekezés, Budapest, 1993

SAJGÓ, Cs.: Generation temperatures of crude oils, In: LAKATOS, I. (ed): Progress in Mining and Oilfield Chemistry vol.1. – Challenges of an Interdisciplinary Science, Akadémia Kiadó, Budapest, 1999, pp.191-198.

SANDVIK, E.I., YOUNG, W.A., CURRY, D.J.: Expulsion from hydrocarbon sources: the role of organic absorption, Org. Geochem, 1992, vol. 19 (1-3), pp. 77-87.

SCHIMMELMANN, A., LEWAN, M.D., WINTSCH, R.P.: D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS and III, Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, vol. 63. (22), pp. 3751-3766.

SCHOELL, M.: Genetic caracterization of natural gases, AAPG Bulletin, 1983, vol. 67., pp. 2225-2238.

SCHOELL, M.: Multiple origins of methane in the Earth, In.: SCHOELL, M. (ed): Origins of Methane in the Earth, Chem. Geol. Special Issue, 1988, vol. 71. (1/3), pp. 1-10.

SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M.: Use of biological markers in petroleum exploration, In: JOHNS, R.B (ed.): Biological markers in the sedimentary record, Elsevier, New York, 1986, pp. 261-291.

SEIFERT, W.K, MOLDOWAN, J.M., ALBRECHT, P., PHILP, R.P. (eds): Biological Markers in

Sediments and Petroleum, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992

SHERWOOD LOLLAR, B., BALLENTINE, C.J., O'NIONS, R.K.: The fate of mantle-derived carbon in a continental sedimentary basin: Integration of C/He relationships and stable isotope signatures, Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, vol. 61. (11), pp. 2295-2307.

SMITH, P.M.R.: Spectral Correlation of Spore Coloration Standards, In BROOKS, J. (ed): Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe, Blackwell, Oxford, 1983, pp. 289-295.

SNOWDON, L.R.: Natural gas composition in a geological environment and the implications for the processes of generation and preservation, Org. Geochem., 2001, vol. 32, pp. 913-931.

SOMFAI, A., VÖLGYI, L., JÁMBOR, Á., BÉRCZI, I., BALOGH, K.: Szénhidrogének, In: BALOGH, K. (ed): Szedimentológia III., Akadémia, Budapest, 1992, pp. 268-345.

STACH, E., MACKOWSKY, M. TH., TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R., TAYLOR, G.H., CHANDRA, D: Stach's textbook of coal petrology (2nd edition), Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 1975, p. 1- 428.

STAHL, W.J., CAREY, B.D.: Source rock identification by isotope analyses of natural gases from fields in the Val Verde and Delaware Basins, West Texas, Chem. Geol., 1975, vol. 16. pp. 257-267.

STAHL, W.J., BOIGK, H., WOLLANKE, G.: Carbon and nitrogen isotope data of Upper Carboniferous and Rotliegend natural gases from North Germany and their relationship to the maturity of the organic source material, In: CAMPOS, R., GONJI, J. (eds): Adv. Org. Geochem. 1975: Enadisma, 1977, pp. 539-559.

STAPLIN, F.L.: Sedimentary organic matter, organic metamorphism and oil and gas occurrence, Bull. Can. Petrol. Geol., 1969, vol. 17., pp. 47-66.

STAPLIN, F.L.: Determination of thermal alteration index from color of exinite (pollen, spores), In: STAPLIN, F.L., DOW, W.G,. MILNER, C.W.D., O'CONNOR, D.I., POCOCK, S.A.J., VAN GIJZEL, P., WELTE, D.H., YÜKLER, M.A. (eds.): How to Assess Maturation and Paleotemperatures, SEPM Short Course Number 7., 1982, pp. 7-13.

STEVENS, C.M.: Atmospheric methane, In.: SCHOELL, M. (ed): Origins of Methane in the Earth, Chem. Geol. Special Issue, 1988, vol. 71. (1/3), pp. 11-22.

SUNDBERG, K.R., BENNETT, C.R.: Carbon isotope paleothermometry of natural gas, Adv. Org. Geochem. 1981, 1983, pp. 769-774.

Színmérés: Másodlagos fényforrások CIE színösszetevőinek meghatározása

spektrofotometriás módszerrel, MSZ 9619/3-75 szabvány, 1975

Színmérés: Másodlagos fényforrások CIE színösszetevőinek meghatározása spektrofotometriás módszerrel, Kiegészítés, MSZ 9619/3-75 K szabvány, 1978

TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R.: Das Inkohlungsbild des niedersächsischen Wealdenbeckens, Z. dt. Geol. Ges., 1950, vol. 100., pp. 498-517.

THOMPSON-RIZER, C.L.: Some optical characteristics of solid bitumen in visual kerogen preparations, Org.Geochem., 1987, vol. 11., No. 5., pp. 385-392.

TING, F.T.C., SITLER J.A.: Comparative studies of the reflectivity of vitrinite and sporinite, Org.Geochem., 1989, vol. 14., No. 3., pp. 247-252.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H.: Petroleum Formation and occurrence, 1st edition, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1978, pp. 1-538.

TRICKER, P.M., MARSHALL, J.E.A., BADMAN, T.D.: Chitinozoan reflectance: a Lower Paleozoic thermal maturity indicator, Mar. Petrol.Geol., 1992, vol. 9., pp. 302-307.

UNGERER, P., BEHAR, F., VILLALBA, M., HEUM, O.R., AUDIBERT, A.: Kinetic modelling of oil cracking, Org. Geochem., 1988, vol. 13 (4-6), pp. 857-868.

UNOMAH, G.I., EKWEOZOR, C.M.: Application of vitrinite reflectance in reconstruction of tectonic features in Anambra Basin, Nigeria: Implication for petroleum potential, AAPG Bulletin, 1993, vol. 77, No. 3, pp. 436-451.

VAN GIJZEL, P.: - Polychromatic UV - fluorescence microphotometry of fresh and fossil plant substances with special reference to the location and identification of dispersed organic material of rocks, In: ALPERN, B. (ed): Petrographie de la matiere organique des sediments, relations avec la paleotemperature et le potentiel petrolier, Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1975, pp. 67-93.

VAN GIJZEL, P.: Transmittance Color Index (TCI) of Amorphous Organic Matter: New Thermal Maturity Indicator for Hydrocarbon Source Rocks, Correlation with Mean Vitrinite Reflectance and Thermal Alteration Index (TAI), (abstract), AAPG Bulletin, 1989, vol. 73., p. 1177.

VAN KREVELEN, D.W.: Coal: Typology-Chemistry-Physics, Constitution, Elsevier, Amsterdam, 1961

VETŐ, I.: A földgáz geokémiája (A szakirodalom értékelt összefoglalása), MÁFI, Budapest, 1988

VETŐ, I.:Tengeri üledékes kőzetek szervesanyagát ért anaerob bakteriális degradáció kvantitatív vizsgálata, (nagydoktori értekezés), Budapest, 1993

WALDRON, S., LANSDOWN, D.M., SCOTT, E.M., FALLICK, A.E., HALL, A.J.: The global influence of the hydrogen isotope composition of water on that of bacteriogenic methane from shallow freshwater environments, Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, vol. 63. (15), pp. 2237-2245.

WAPLES, D.: Organic geochemistry for exploration geologists, Burgess Publishing Company, 1981, pp. 1-151.

WAPLES, D.W.: Maturity modeling: Thermal indicators, hydrocarbon generation, and oil cracking, In: MAGOON, L.B., DOW, W.G. (eds): The Petroleum System – From Source to Trap, AAPG Memoir 60, 1994, pp. 285-306.

WAPLES, D.W.: The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: constrains from experimental and empirical data, and from thermodynamics, Org. Geochem., 2000, vol. 31, pp. 553-575.

WELHAN, J.A.: Origins of methane in hydrothermal systems, In.: SCHOELL, M. (ed): Origins of Methane in the Earth, Chem. Geol. Special Issue, 1988, vol. 71. (1/3), pp. 183-198.

WHEALEN, J.K., THOMPSON-RIZER, C.L.: Chemical Methods for Assessing Kerogen and Protokerogen Types and Maturity, In: ENGEL, M.H., MACKO, S.A. (eds): Organic Geochemistry, Principles and Applications Plenum Press, New York, 1993, pp. 289-353.

WHITICAR, M.J.: Correlation of Natural Gases with Their Sources, In: MAGOON, L.B., DOW, W.G. (eds): The petroleum system – from source to trap, AAPG Memoir 60., 1994, pp. 261-283.

WHITICAR, M.J.: Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases, Int. J. of Coal Geol., 1996, vol. 32, pp. 191-215.

WHITICAR, M.J.: Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane, Chem. Geol., 1999, vol. 161, pp. 291-314.

WHITICAR, M.J., FABER, E., SCHOELL, M.: Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation – isotope evidence, Geochim. Cosmochim. Acta, 1986, vol. 50. pp. 693-709.

WILKINS, R.W.T., WILMSHURST, J.R., HLADKY, G., ELLACOTT, M.V., BUCKINGHAM, C.P.: Should fluorescence alteration replace vitrinit reflectance as a major tool for thermal maturity determination in oil exploration?, Org.Geochem., 1995, vol. 22., No. 1., pp. 191-209.

WYCHERLEY, A., FLEET, A., SHAW, H.: Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins, Mar. Petrol. Geol., 1999, vol. 16. pp. 489-494.

XU, G.: Methane-rich fluid inclusions in the Proterozoic Zn ± Pb ± Ag deposit at Dugald River, NW Queensland: potential as an exploration guide, Applied Geochemistry, 2000, vol. 15, pp. 1-12.

ZHU, Y., SHI, B., FANG, C.: The isotopic compositions of molecular nitrogen: implications on their origins in natural gas accumulations, Chem. Geol., 2000, vol. 164., pp. 321-330.

2. Kiselemszámú minták statisztikai vizsgálata

(kiegészítés a disszertáció 3.1. fejezetéhez)

2.1. Az adatfeldolgozás során előforduló statisztikai fogalmak

A vizsgálatok során leggyakrabban előforduló skála- és helyparamétereket a 2.1. táblázat tartalmazza.

helyparaméter	**formula**	**kapcsolódó skálaparaméter**	**formula**
medián [med]	$med_n = x_{\frac{n+1}{2}}$, ha n páratlan $med_n = \frac{\left[x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1}\right]}{2}$, ha n páros	medián közepes eltérés [d]	$d_{emp} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\lvert x_i - med_n\rvert$
		medián abszolút eltérés [MAD]	$MAD = med(\lvert x_i - med_n\rvert)$
átlag [m]	$m = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$	empirikus szórás [σ]	$\sigma_{emp} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - m)^2}$
		közepes eltérés	$m_d = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\lvert x - m\rvert$
leggyakoribb érték [Mn]*	$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{x_i}{(\varepsilon_{n-1}^2) + (x_i - M_{n-1})^2}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{(\varepsilon_{n-1}^2) + (x_i - M_{n-1})^2}}$	dihézió [ε]*	$\varepsilon_n^2 = \frac{3\sum_{i=1}^{n} \frac{(x_i - M_n)^2}{\left[\varepsilon_{n-1}^2 + (x_i - M_n)^2\right]^2}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\left[\varepsilon_{n-1}^2 + (x_i - M_n)^2\right]^2}}$
		határozatlanság [U]	$U_{k,n} = \varepsilon\left\{\prod_{i=1}^{n}\left[1 + \left(\frac{x_i - M_{k,n}}{k\varepsilon}\right)^2\right]\right\}^{\frac{1}{2n}}$, alapértékben k = 2

*A leggyakoribb érték és a dihézió un. „ping-pong iteráció" révén állítható elő, minek során az iteráció első lépésekor a kiinduló értékek: $M_1 = m$ and $\varepsilon_1 = \sqrt{3}/2\ [\max(x_i) - \min(x_i)]$

2.1. Táblázat

A statisztikai vizsgálatok során használt hely- és kapcsolódó skálaparaméterek

További, a vizsgálatok során előforduló statisztikai fogalmak:

maximum ($\max(x_i)$):	az adatsor maximuma
minimum ($\min(x_i)$):	az adatsor minimuma
mintaterjedelem:	$\max(X_i) - \min(X_i)$
interkvartilis intervallum:	50%-os konfidenciaszinthez tartozó intervallum
alsó kvartilis (q_a):	az adatok egynegyede kisebb az alsó kvartilishez tartozó x értéknél

felső kvartilis (q_f): az adatok egynegyede nagyobb az alsó kvartilishez tartozó x értéknél

interkvartilis félterjedelem (q): $$q = \frac{q_f - q_a}{2}$$

interszextilis intervallum: 66,7%-os konfidenciaszinthez tartozó intervallum

alsó szextilis (Q_a) az adatok egyhatoda kisebb az alsó szextilishez tartozó x értéknél

felső szextilis (Q_f): az adatok egyhatoda nagyobb az alsó szextilishez tartozó x értéknél

interszextilis félterjedelem (Q): $$Q = \frac{Q_f - Q_a}{2}$$

korrelációs együttható (r): $$r = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x}) \cdot (x'_i - \bar{x'})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x'_i - \bar{x'})^2}}$$

csúcsosság (kurtosis): $$\left(\frac{n \cdot (n+1)}{(n-1) \cdot (n-2) \cdot (n-3)} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{x_i - m}{\sigma} \right)^4 \right) - \frac{3(n-1)^2}{(n-2) \cdot (n-3)}$$

A „csúcsosság” az adott eloszlás normáleloszlástól való eltérését méri. A normáleloszlás csúcsosságának értéke 0.

ferdeség (skewness): $$\frac{n}{(n-1) \cdot (n-2)} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{x_i - m}{\sigma} \right)^3$$

A ferdeség a vizsgált eloszlás szimmetricitására utal, amennyiben értéke jelentősen eltér a 0 értéktől, a vizsgált eloszlás asszimmetrikus.

variancia (V): szórásnégyzet

Az M2 – 1. ábrán „Lehetséges kieső értékek” néven értett értékek:

- Az átlaghoz tartozó, $m +/- 3 \cdot \sigma_{emp}$ határokon kívül eső mért értékek és ezek százalékos aránya a teljes mintához képest

- A mediánhoz taartozó, med +/- $2 \cdot S_m$ határokon kívül eső mért értékek és ezek százalékos aránya a teljes mintához képest, ahol $S_m = \frac{MAD}{F^{-1}(0,75)}$
- A leggyakoribb értékhez tartozó, az Mn +/- $2 \cdot S_z$ határokon kívül eső mért értékek és ezek százalékos aránya a teljes mintához képest, ahol $S_z = \frac{\varepsilon}{F^{-1}(0,75)}$

2.2. A KOLMOGOROV-SZMIRNOV (K-S) illeszkedésvizsgálat

A tapasztalati és a feltételezett elméleti eloszlásfüggvények illeszkedésének vizsgálatára, a mintának az elméleti eloszláshoz való illeszkedésének eldöntésére szolgáló eljárás az illeszkedésvizsgálat. Az olyan illeszkedésvizsgálatot, ahol csak az eloszlás jellege – az eloszlásfüggvény típusa – adott és az eloszlásfüggvény paramétereit a mintából kell becsülni, becsléses illeszkedésvizsgálatnak nevezik. Amennyiben az illeszkedésvizsgálat annak megállapítására irányul, hogy az adott minta Normál(GAUSS)-eloszlású-e normalitásvizsgálatról lehet beszélni. A statisztikában sokféle normalitáspróba létezik (pl. KOLMOGOROV-SZMIRNOV próba, ANDERSON-DARLING teszt, SHAPIRO-WILK teszt, grafikus illeszkedésvizsgálat, „χ^2" próba – pl. D'AGOSTINO és STEPHENS, 1986; LUKÁCS, 1996), melyek közül a kiselemszámú mintákra vonatkozóan az alábbi három vizsgálati lehetőség volt áttekintve.

A grafikus próba alapelve, hogy egy adott eloszlástípusba tartozó adatsor az eloszlás inverzének függvényében ábrázolva, amennyiben a hipotézis helyes volt az egyenest fog adni (hasonlóan az exponenciális függvény logaritmusos rendszerben való ábrázolásához). Tehát ha a mérési eredmények GAUSS-eloszlástípusba tartoznak, akkor azokat az inverz GAUSS-eloszlás függvényében ábrázolva az értékek egy egyenesbe kell, hogy essenek. A grafikus próba előnye, hogy könnyen áttekinthető és értelmezhető. Az egyenes regressziója segít az illeszkedés pontosságának becsléséhez. A grafikus tesztek nem „erős" próbák, azaz csak az illeszkedés gyors becsléséhez alkalmazhatóak.

A legismertebb és gyakran automatikusan alkalmazott normalitáspróba a „χ^2" próba. Azonban kis elemszámú minták esetén ez a próba két okból nem ajánlott: részint kiinduló feltétele, hogy az elemszám elég nagy legyen (n > 100) és emellett megkívánja, hogy a részintervallumok száma se legyen kicsi. Általában az tanácsolható, hogy egy

részintervallumba ne essék 10 elemnél kevesebb. Emellett a részintervallumokra osztás önkényesen jellege is a próba ellen szól.

„Erősebb", kis elemszámú mintákra alkalmazható próba a KOLMOGOROV-SZMIRNOV próba. A KOLMOGOROV-SZMIRNOV próba az empirikus kumulatív eloszlás függvény (F_E) és az elméleti kumulatív eloszlásfüggvény (F_O) közötti maximális távolság elvére épül. A próba gyakorlati kivitelezését egy példa illusztrálja a tolnanémeti Tn-2 sz. fúrás 545.7 méteréből vett szervesanyag mintán elvégzett vitrinitreflexió mérések esetén (2.2. Táblázat, 2.1. ábra). A leíró statisztikai elemzés egy részlete a 2.3. táblázatban olvasható.

A nullhipotézis szerint a minta eloszlásfüggvénye ismert (F_O) és ez hasonlítható össze a becsült empirikus eloszlásfüggvénnyel (F_E), mely sorbarendezett n pont esetén (X_1, X_2, ..., X_n) az alábbi módon lehet meghatározni:

$$E_N = \frac{n(i)}{N}, \qquad (M2.1)$$

ahol n(i) érték kisebb, mint X_i és N a mintaméret. Az (M2.1) egyenlet egy un. „léptető függvény", mely a sorbarendezett minta minden eleméhez $\frac{n(i)}{N}$ értéket rendel (2.2. táblázat). Az elméleti és empirikus eloszlásfüggvény közötti maximális távolság

$$D = \max_{1 \le i \le N} \left(F(X_i) - \frac{i}{N} \right) \qquad (M2.2)$$

egyenlettel definiálható, ahol az $F(X_i)$ a próbának alávetett eloszlás elméleti kumulatív gyakorisági függvénye, melynek folytonosnak és teljesen definiáltnak kell lennie, azaz mind a hely-, mind a skálaparaméterének ismertnek kell lennie (SACHS, 1984). A KOLMOGOROV-SZMIRNOV tesztre MILLER (1956) pontosan meghatározott kritikus értékeket adott n =10 től 100-ig az α = 0.1, 0.05, 0.01 szignifikancia szintekre és az alábbi egyenlettel lehetővé tette más α értékekre is a kritikus érték számítását:

$$K_{(\alpha)} = \sqrt{(-0.5) \cdot \ln\left(\frac{\alpha}{2}\right)}, \qquad (M2.3)$$

sorba-rendezett minta	E_N (1)	ΣE_N (2)	$\frac{(i-0.5)}{N}$ (3)	$F^{-1}(X)$ (4)	standardizált értékek (5)	F(X) (6)	ABS(F(X)-ΣE_N(i)) (7)	X' (8)
1.84	0.03333	0.03333	0.01667	-2.12804	-2.14367	-0.04127	0.07461	1.84195
1.9	0.03333	0.06667	0.05000	-1.64485	-1.66315	0.03503	0.03163	1.90228
1.93	0.03333	0.10000	0.08333	-1.38300	-1.42289	0.07179	0.02821	1.93498
1.99	0.03333	0.13333	0.11667	-1.19182	-0.94236	0.17229	0.03896	1.95885
1.99	0.03333	0.16667	0.15000	-1.03643	-0.94236	0.17229	0.00563	1.97825
1.99	0.03333	0.20000	0.18333	-0.90273	-0.94236	0.17229	0.02771	1.99495
2.01	0.03333	0.23333	0.21667	-0.78350	-0.78219	0.21675	0.01659	2.00984
2.03	0.03333	0.26667	0.25000	-0.67449	-0.62201	0.26685	0.00018	2.02345
2.05	0.03333	0.30000	0.28333	-0.57297	-0.46184	0.32206	0.02206	2.03612
2.05	0.03333	0.33333	0.31667	-0.47704	-0.46184	0.32206	0.01127	2.04810
2.07	0.03333	0.36667	0.35000	-0.38532	-0.30166	0.38145	0.01478	2.05955
2.07	0.03333	0.40000	0.38333	-0.29674	-0.30166	0.38145	0.01855	2.07061
2.08	0.03333	0.43333	0.41667	-0.21043	-0.22158	0.41232	0.02102	2.08139
2.08	0.03333	0.46667	0.45000	-0.12566	-0.22158	0.41232	0.05435	2.09198
2.08	0.03333	0.50000	0.48333	-0.04179	-0.22158	0.41232	0.08768	2.10245
2.08	0.03333	0.53333	0.51667	0.04179	-0.22158	0.41232	0.12102	2.11288
2.12	0.03333	0.56667	0.55000	0.12566	0.09877	0.53934	0.02733	2.12336
2.12	0.03333	0.60000	0.58333	0.21043	0.09877	0.53934	0.06066	2.13394
2.13	0.03333	0.63333	0.61667	0.29674	0.17886	0.57098	0.06236	2.14472
2.14	0.03333	0.66667	0.65000	0.38532	0.25895	0.60216	0.06450	2.15578
2.15	0.03333	0.70000	0.68333	0.47704	0.33904	0.63271	0.06729	2.16723
2.2	0.03333	0.73333	0.71667	0.57297	0.73947	0.77019	0.03686	2.17921
2.21	0.03333	0.76667	0.75000	0.67449	0.81956	0.79377	0.02710	2.19189
2.22	0.03333	0.80000	0.78333	0.78350	0.89965	0.81585	0.01585	2.20550
2.24	0.03333	0.83333	0.81667	0.90273	1.05982	0.85539	0.02205	2.22039
2.24	0.03333	0.86667	0.85000	1.03643	1.05982	0.85539	0.01128	2.23708
2.25	0.03333	0.90000	0.88333	1.19182	1.13991	0.87284	0.02716	2.25648
2.26	0.03333	0.93333	0.91667	1.38300	1.22000	0.88877	0.04457	2.28035
2.35	0.03333	0.96667	0.95000	1.64485	1.94078	0.97386	0.00719	2.31305
2.36	0.03333	1.00000	0.98333	2.12804	2.02087	0.97835	0.02165	2.37338

(1) E_N a gyakoriság;

(2) ΣE_N a kumulatív gyakoriság;

(3) grafikusan könnyebben megoldható az [(i-0.5) / N] értékek ábrázolása, mint az [i / N] értékeké, azonban a K-S teszt az [i / N] értéket használja, ahol az „i" egy adott elem kummulatív gyakorisága és „N" a mintaméret;

(4) A standard normál elsozlásból számított inverz GAUSS-függvény értékek;

(5) Standardizált függvényértékek $\left[\frac{(x-m)}{\sigma}\right]$, ahol „m" a minta átlaga és „σ" az empirikus szórása;

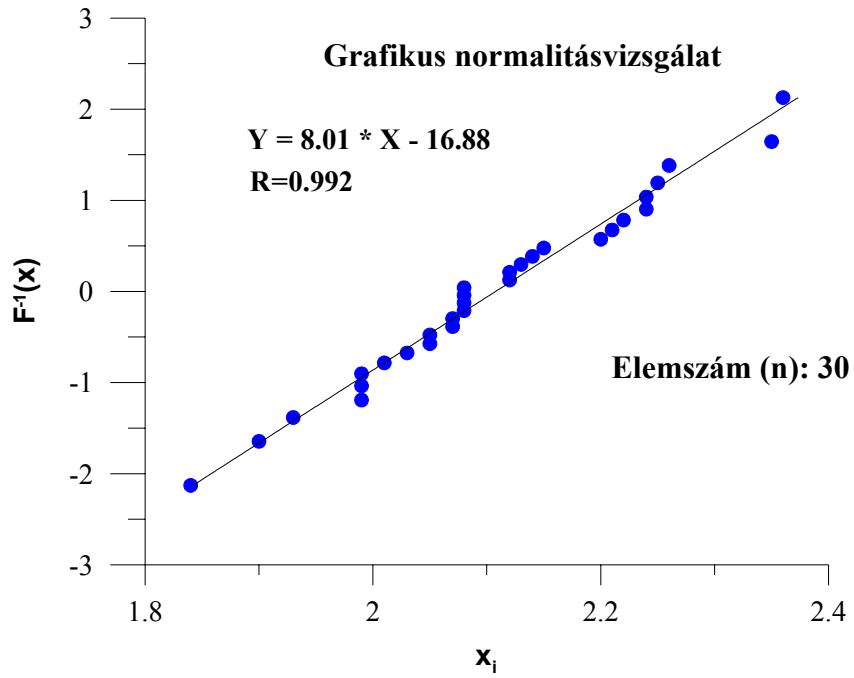
(6) Az (M2.4) egyenlet alapján számított Gauss-eloszlásfüggvény értékek;

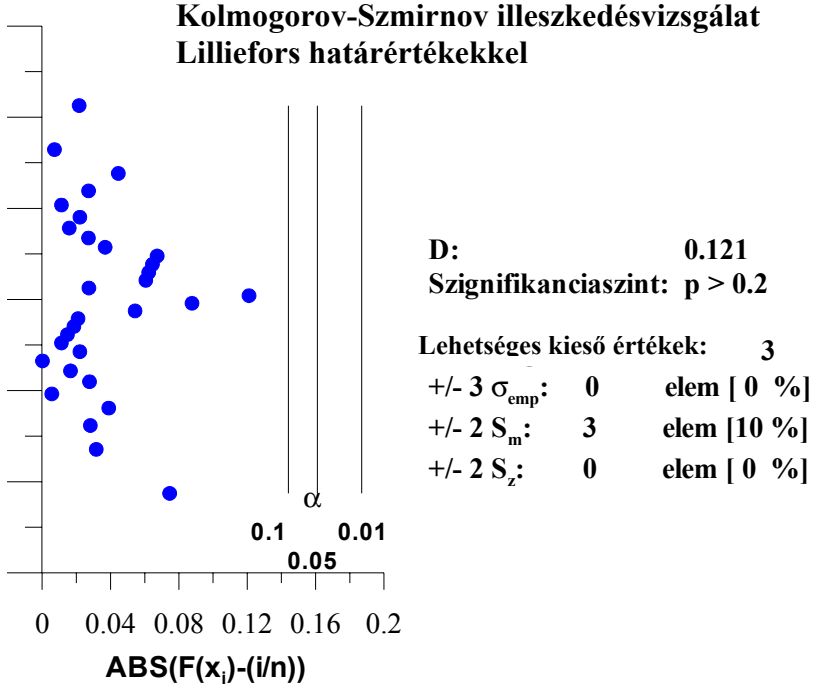
(7) A K-S teszt értékei, a K-S teszt „D" értéke ezen értékek maximuma;

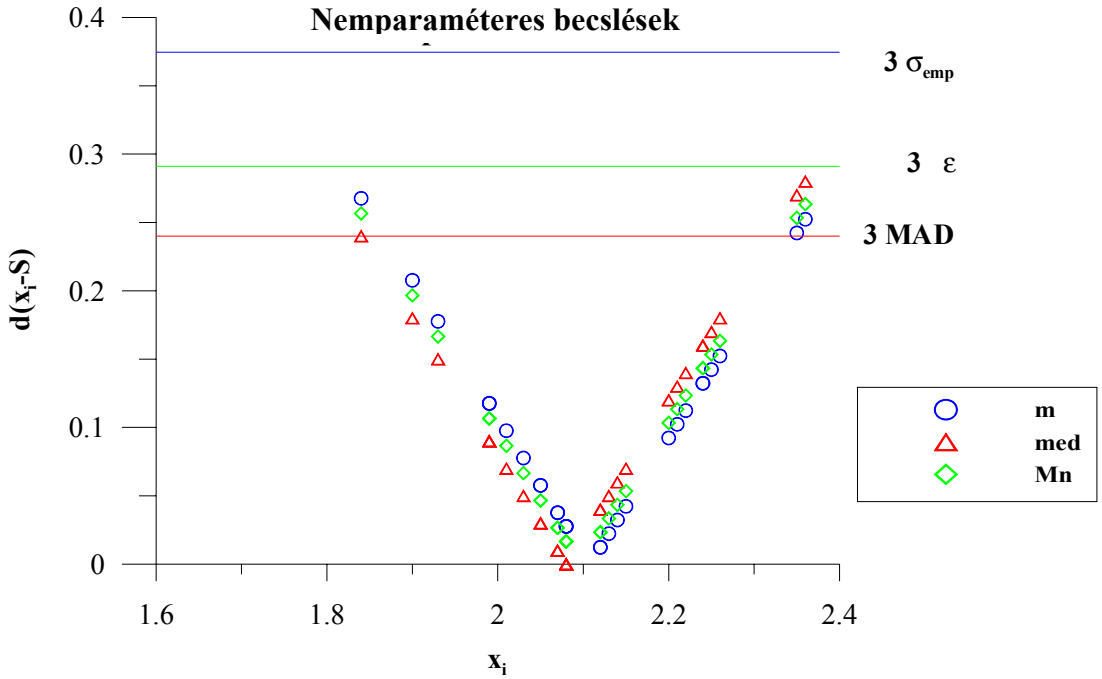
(8) a számított elméleti „x" értékek – Excel® INVERZ.NORM((i - 0.5) / N) függvény – abban az esetben, ha a minta elemei egy standard Gauss-eloszlású, adott kumulatív gyakoriságú függvény elemei lennének;

2.2. Táblázat

Példa a KOLMOGOROV-SZMIRNOV teszt gyakorlati végrehajtására a Tn-2 sz fúrás 545.7 méteréből végzett vitrinitreflexió-mérésből származó adatokra







Minta jele: Tolnanémeti Tn-2
Mélység: 545.7 m
Kor: Jura
Mérést végezte: Hámorné Vidó M.
Elemzést végezte: F. Fedor
Elemzés időpontja: 2001.07.30.
Megjegyzés: túlérett minta

2.1. ábra

A Tn-2 sz. fúrás 545.7 méteréből származó szerves anyagra vonatkozó vitrinitreflexió adatok statisztikai elemzése

Statisztikai értékek			
m(X)	2.10767	σ(X)	0.12486
		m_d	0.09884
med(X)	2.08000	MAD	0.08000
		d_{emp}	0.09700
Mn(X)	2.09660	ε	0.10156
		iterációs lépések száma	17
m(X')	2.10767	σ(X')	0.12434
N	30		
max(X_i)	2.36000		
min(X_i)	1.84000		
q_U	2.20750	q	0.08625
q_L	2.03500		
V	0.01559		
csúcsosság	-0.17319		
ferdeség	0.07873		

AZ ILLESZKEDÉSVIZSGÁLAT EREDMÉNYE	
D	0.1210
LILLIEFORS-féle szignifikanciaszint	p > 0.2
K-S szignifikanciaszint (MILLER)	p > 0.1
r	0.99159
regressziós egyenlet	Y=8,01x-16,88

2.3. Táblázat

A Tn-2 sz. fúrás 545.7 méteréből származó DOM mintán végzett reflexiómérések leíró statisztikai elemzésének egy részlete

GAUSS-eloszlás esetén, ha a paramétereket a mintából becsülték a KOLMOGOROV-SZMIRNOV teszt kritikus értékei nagyon konzervatívnak bizonyultak. Erre az esetre LILLIEFORS (1967) adott pontos megoldást, melyet a 2.4. táblázat mutat.

A GAUSS-eloszlásfüggvénynek ($F_G(X_i)$) nem létezik analítikus megoldása, ezért például az alábbi közelítő formulával számítják:

$$F_G(X) \cong 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}}[a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + a_4 y^4 + a_5 y^5]e^{\frac{-x^2}{2}}, \qquad (M2.4)$$

ahol

$$y = \frac{1}{1 + 0{,}2316419X} \qquad (M2.5)$$

és

a_1 = + 0.225836846

a_2 = - 0.252128668

a_3 = + 1.25969513

a_4 = - 1.287822453

a_5 = + 0.94064607

elemszám	LILLIEFORS szignifikanciaszintekhez tartozó $D = \max\lvert F_O(X) - F_E(X)\rvert$ határértékek					elemszám	KOLMOGOROV-SZMIRNOV szignifikanciaszintekhez tartozó $D = \max\lvert F_O(X) - F_E(X)\rvert$ határértékek		
	.2	.15	.1	.05	.01		.1	.05	.01
10	0.215	0.224	0.239	0.258	0.294	10	0.32260	0.36866	0.45662
11	0.206	0.217	0.230	0.249	0.284	11	0.30829	0.35242	0.43670
12	0.199	0.212	0.223	0.242	0.275	12	0.29577	0.33815	0.41918
13	0.190	0.202	0.214	0.234	0.268	13	0.28470	0.32549	0.40362
14	0.183	0.194	0.207	0.227	0.261	14	0.27481	0.31417	0.38970
15	0.177	0.187	0.201	0.220	0.257	15	0.26588	0.30397	0.37713
16	0.173	0.182	0.195	0.213	0.250	16	0.25778	0.29472	0.36571
17	0.169	0.177	0.189	0.206	0.245	17	0.25039	0.28627	0.35528
18	0.166	0.173	0.184	0.200	0.239	18	0.24360	0.27851	0.34569
19	0.163	0.169	0.179	0.195	0.235	19	0.23735	0.27136	0.33685
20	0.160	0.166	0.174	0.190	0.231	20	0.23156	0.26473	0.32866
21						21	0.22617	0.25858	0.32104
22						22	0.22115	0.25283	0.31394
23						23	0.21645	0.24746	0.30728
24						24	0.21205	0.24242	0.30104
25	0.149	0.153	0.165	0.180	0.203	25	0.20790	0.23768	0.29516
26						26	0.20399	0.23320	0.28962
27						27	0.20030	0.22898	0.28438
28						28	0.19680	0.22497	0.27942
29						29	0.19348	0.22117	0.27471
30	0.131	0.136	0.144	0.161	0.187	30	0.19032	0.21756	0.27023
30 felett	$\frac{0.736}{\sqrt{N}}$	$\frac{0.768}{\sqrt{N}}$	$\frac{0.805}{\sqrt{N}}$	$\frac{0.886}{\sqrt{N}}$	$\frac{1.031}{\sqrt{N}}$	31	0.18732	0.21412	0.26596
						32	0.18445	0.21085	0.26189
						33	0.18171	0.20771	0.25801
						34	0.17909	0.20472	0.25429
						35	0.17659	0.20185	0.25073
						felett	$\frac{1.224}{\sqrt{N}}$	$\frac{1.358}{\sqrt{N}}$	$\frac{1.628}{\sqrt{N}}$

2.4. Táblázat

A LILLIEFORS (1967), valamint a MILLER (1956) által a különböző szignifikanciaszintekhez rendelt kritikus értékek (D)

Az (M2.4) egyenletben leírt formula nagyon pontos számításra ad lehetőséget, a valós $F_G(X_i)$ értékektől mérhető különbsége kisebb, mint $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ (STEINER, 1990). A teszt gyakorlati végrehajtása során a nullhipotézis – a minta GAUSS-eloszlású – elutasítandó egy adott szignifikanciaszinten (α), adott elemszám esetén akkor, ha a „D" értéke nagyobb, mint az erre az esetre a 2.3. táblázatból leolvasható kritikus érték. Az adott példában:

D = 0.121

N = 30

A Lilliefors-féle kritikus értékek:

$\alpha = 0.05$	0.161	elfogadva
$\alpha = 0.1$	0.144	elfogadva
$\alpha = 0.2$	0.131	elfogadva

A fenti adatok alapján a Tn-2 sz. fúrás minden vizsgált szignifikanciaszintre elfogadható, azaz a minta GAUSS-eloszlásúnak tekinthető. Általánosan kifejezve minél nagyobb az α értéke, annál nagyobb a GAUSS-eloszlás valószínűsége, mivel annál kisebb az elméleti és empirikus eloszlásfüggvények közötti különbség (D).

A grafikus próba során az adott minta gyakorisági értékeiből az eredeti minta átlaga és szórása segítségével un. elméleti függvényértékek számíthatóak. Belátható, hogy ezek az elméleti függvényértékek a KOLMOGOROV-SZMIRNOV próba során használt függvényértékekkel egyeznek meg (2.2. táblázat 9. oszlopának X' értékei) és ezeket az inverz GAUSS-léptékű koordinátarendszerben ábrázolva egyenes kapható, mely egyenes elméletben megegyezik (azonban numerikus pontatlanság miatt kismértékben eltér) az eredeti mintára illesztett regressziós egyenessel. Így a korrelációs együttható (r) mérőszáma annak, hogy az adott eloszlás elfogadható-e GAUSS-eloszlásnak, vagy sem.

2.3. Hivatkozott irodalom

SACHS, L: Applied statistics – A handbook of techniques (2nd ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1984, pp. 330-332

STEINER, F: A geostatisztika alapjai (The bases of geostatistics), Tankönyvkiadó, Budapest, 1990, pp. 1-363

LILLIEFORS, H.W.: On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown, J. Am. Stat. Assoc., 1967, vol. 64, pp. 399-402

MILLER, L.H.: Table of percentage points of Kolmogorov statistics, J. Am. Stat. Assoc., 1956, vol. 51. pp.111-121

D'AGOSTINO, R. B.; STEPHENS, M. A.: Goodness-of-Fit Techniques, Marcel Dekker, Inc.: New York., 1986

LUKÁCS, O.: Matematikai statisztika, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1996, pp. 291-353

3. Példa a 3.1.2 és 3.1.3. alfejezetekben leírt számításokra

A mellékletben az Ab-D-1 sz. fúrás példáján keresztül kerülnek bemutatásra a 3. fejezet 3.1.2, valamint 3.1.3. alfejezeteiben szereplő számítások. Az Ab-D-1 sz. fúrásnak a későbbi számítások szempontjából legfontosabb jellemzőit a 3.1. táblázat tartalmazza.

$Q\text{-}Pa_{3\text{-}t}$ [m]	**$Q\text{-}Pa_{3\text{-}v}$ [m]**	**$Pa_{2\text{-}t}$ [m]**	**$Pa_{2\text{-}v}$ [m]**	**$Pa_{1\text{-}t}$ [m]**	**$Pa_{1\text{-}v}$ [m]**	**$gl_{számított}$ [m / °C]**	**T_{Pa3} [°C]**	**T_{Pa2} [°C]**	**T_{Pa1} [°C]**	**R_o mérések száma**
730	730	1290	560	3130	1840	17.05	42.8	75.7	183.6	22

t talp
v üledékvastagság
gl geotermikus lépcső

3.1. Táblázat

Az Ab-D-1 sz. fúrás legfontosabb jellemzői a későbbi számítások szempontjából

3.1 Üledékképződési sebességek számítása

Az üledékképződés sebességének meghatározása az alábbi egyenlet alapján történt:

$$v_j = \frac{\Delta Z_j}{\Delta t_j} \qquad \left[\frac{m}{\text{millió év}}\right], \qquad \text{(M3.1)}$$

ahol

ΔZ_j j = 1 esetén $\Delta Z_1 = Z_{Pa3}$ – a kvarter-pliocén korú összlet vastagsága;

j = 2 esetén $\Delta Z_2 = Z_{Pa2} - Z_{Pa3}$ – a felső-pannon korú összlet vastagsága;

j = 3 esetén $\Delta Z_3 = Z_{Pa1} - Z_{Pa2}$ – az alsó-pannon korú összlet vastagsága;

Δt_j j = 1 esetén $\Delta t_{Q\text{-}Pa3}$ = 5.2 m év;

j = 2 esetén Δt_{Pa2} = 3.7 m év;

j = 3 esetén Δt_{Pa1} = 3.1 m év.

Az időintervallumok (Δt_j) GYALOG (1996) alapján kerültek meghatározásra. Az (M3.1) egyenlet alapján az egyes korokra az üledékképződési sebességek:

$$v_1 = v_{Q-Pa_3} = \frac{\Delta Z_{Q-Pa_3}}{\Delta t_{Q-Pa_3}} = \frac{730}{5.2} = 140.38 \qquad \left[\frac{m}{\text{millió év}}\right], \qquad \text{(M3.2a)}$$

$$v_2 = v_{Pa_2} = \frac{\Delta Z_{Pa_2}}{\Delta t_{Pa_2}} = \frac{1290 - 730}{3.7} = 151.35 \qquad \left[\frac{m}{\text{millió év}}\right], \qquad \text{(M3.2b)}$$

$$v_3 = v_{Pa_1} = \frac{\Delta Z_{Pa_1}}{\Delta t_{Pa_1}} = \frac{3130 - 1290}{3.1} = 593.55 \quad \left[\frac{\text{m}}{\text{millió év}}\right] \quad . \qquad \text{(M3.2c)}$$

3.2 Az üledékképződés teljes időtartamának számítása

Az üledékképződés időtartamának meghatározása az adott példában az Ab-D-1 sz. fúrás 2406 m mélységére történt. Ebben a mélységben az előzőleg meghatározott gl érték alapján a hőmérséklet 141.1 ^{o}C-nak adódott, míg az innen vett minta szervesanyagán mért R_o érték 0.55 % volt.

A fúrásonként meghatározott üledékképződési sebességek (v_1, v_2 és v_3) ismeretében az adott fúrásban becsülhető az üledékképződés teljes időtartama az adott mélységre (t):

$$t = \left(\sum_{j=1}^{3} \Delta t_{j-1} \right) + \frac{Z - Z_{j-1}}{v_j} \quad , \qquad \text{(M3.3)}$$

ahol

Z a vizsgált mélység (ebben az esetben 2406 m);

j index, mely azt jelzi, hogy a vizsgált mélység melyik korba esik, j = 1 esetén Pa_3, vagy fiatalabb, j = 2 esetén Pa_2, j = 3 esetén Pa_1 korú;

Z_{j-1} j =1 esetén 0, j = 2 esetén Z_{Pa3}, j = 3 esetén Z_{Pa2} (üledékösszlet mélysége);

v_j, Δt_j az (M3.1) egyenletben adott, az adott korra jellemző üledékképződési sebesség és időtartam értékek.

Az egyenlet alapján a 2406 m-es mélységre számított üledékképződési idő ($t_{2406\ m}$) millió évben kifejezve:

$$t_{2406} = \Delta t_{Pa_3} + \Delta t_{Pa_2} + \frac{2406 - Z_{Pa_2}}{v_{Pa_1}} = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \frac{2406 - Z_2}{v_3} =$$
$$= 5.2 + 3.7 + \frac{2406 - 1290}{593.55} = 10.78 \qquad [\text{millió év}] \quad . \qquad \text{(M3.4)}$$

3.3. Az üledékképződési sebesség számítása periódikus üledékképződést feltételezve

Az üledékképződést periodusos jellegűnek feltételezve, a periodusok egyenlő időtartamából kiindulva az üledékképződési sebesség az adott korra például az alábbi alakban írható fel:

$$v_{j-per} = v_j + A \cdot \sin\left(\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot B}{\Delta Z_j}\right) \cdot f(Z)\right), \qquad (M3.5)$$

ahol

A az üledékképződés sebességének ingadozása (amplitúdó);

B az üledékképződés periodusainak száma;

$$f(Z) = \frac{\Delta Z_j}{B} \cdot \left(\frac{Z - Z_{j-1}}{\frac{\Delta Z_j}{B}} - \text{EGÉSZ}\left(\frac{Z - Z_{j-1}}{\frac{\Delta Z_j}{B}} \right) \right) \quad , \qquad (M3.6)$$

ahol

Z az adott mélység;

EGÉSZ(..) az adott hányados értéke lefelé kerekítve egészértékre.

Az adott (2406 m) mélységre nézve és első közelítésben az alsó-pannon korban két periódust figyelembe véve:

B = 2

$$f(Z) = \frac{\Delta Z_j}{B} \cdot \left(\frac{Z - Z_{j-1}}{\frac{\Delta Z_j}{B}} - \text{EGÉSZ}\left(\frac{Z - Z_{j-1}}{\frac{\Delta Z_j}{B}} \right) \right) = \frac{\Delta Z_3}{2} \cdot \left(\frac{Z - Z_2}{\frac{\Delta Z_3}{2}} - \text{EGÉSZ}\left(\frac{Z - Z_2}{\frac{\Delta Z_3}{2}} \right) \right) =$$

$$= \frac{1840}{2} \cdot \left(\frac{2406 - 1290}{\frac{1840}{2}} - \text{EGÉSZ}\left(\frac{2406 - 1290}{\frac{1840}{2}} \right) \right) = 920 \cdot \left(\frac{1116}{920} - \text{EGÉSZ}\left(\frac{1116}{920} \right) \right) =$$

$$= 920 \cdot (1.213 - 1) = 920 \cdot 0.213 = 196 \ \ [\text{m}] \qquad (M3.7)$$

A fenti egyenlet jelentése, hogy az alsó-pannon korra eső két – durva közelítésként egyenlő időtartamú – periódusból az adott mélység esetén (2406) az egyik periódust teljes mértékben (920 m), míg a másik periódusból 196 m üledék képződését kell figyelembe venni az ülepedési sebesség, illetve az üledékképződés időtartamának számításakor.

Ismerve az átlagos üledékképződési sebességet az adott korra ($v_j = v_3 = 593.55$ [m / millió év]) kiindulásként $A = 100$ [m / millió év] amplitúdót (jelentése: az adott időszakon belül a legkisebb üledékképződési sebesség $v_{min} = 493.55$ m / millió év, a legnagyobb üledékképződési sebesség $v_{max} = 693.55$ m / millió év) figyelembe véve az alábbi üledékképződési sebesség írható fel az adott mélységre:

$$v_{j-per} = v_j + A \cdot \sin\left(\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot B}{\Delta Z_j}\right) \cdot f(Z)\right) = 593.55 + 100 \cdot \sin\left(\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot 2}{1840}\right) \cdot 196\right) = 690.86$$

[m / millió év] . (M3.8)

A fenti egyenlet jelentése, hogy periodicitást feltételezve az adott mélységben az átlagosnak feltételezett üledékképződési sebességet jelentős mértékben meghaladó sebességgel célszerű számolni (transzgressziós fázis – nagyobb mértékű üledékképződés).

3.4. Az üledékképződés teljes időtartamának számítása periodikus üledékképződés esetén

Az üledékképződés időtartama:

$$t_{j-per} = \left(\sum_{j=1}^{3} \Delta t_{j-1}\right) + \frac{f(Z)}{v_{j-per}} + \text{EGÉSZ}\left(\frac{\frac{Z - Z_{j-1}}{\Delta Z_j}}{B}\right) \cdot \frac{\Delta t_j}{B}$$

$$= 5.2 + 3.7 + \frac{196}{690.86} + \text{EGÉSZ}\left(\frac{\frac{2406 - 1290}{1840}}{2}\right) \cdot \frac{3.1}{2} = \quad \text{(M3.9)}$$

$$= 8.9 + 0.284 + \text{EGÉSZ}(1.213) \cdot 1.55 = 8.9 + 0.284 + 1 \cdot 1.55 = 10.73 \quad \text{[millió év]}$$

3.5. A $TTI_{Pa\text{-}m}$ számítása

Az időintervallum – hőmérsékletkülönbség közötti közvetett összefüggés a

$$G_j = \frac{\Delta t_j}{\Delta T_j} \quad \left[\frac{\text{millió év}}{^{o}\text{C}}\right], \qquad \text{(M3.10)}$$

ahol

Δt_j az egyes korokra eső időtartamok (ld. M3.1 egyenlet);

T_j j = 1 esetén $T_{Pa3 - Pa2 \text{ határ}}$;

j = 2 esetén $T_{Pa2 - Pa1 \text{ határ}}$;

j = 3 esetén $T_{Pa1 - \text{prepannon aljzat határ}}$;

ΔT_j $T_j - T_{j-1}$

alakban írható fel. A fenti összefüggés alapján – feltételezve, hogy egy adott koron belül az üledékképződés egyenletes volt – becsülhető egy vizsgált réteg hőtörténete, azonban ebben az esetben az, hogy a geotermikus lépcső (geotermikus gradiens) értéke időben változó érték, nincs figyelembe véve.

Az Ab-D-1 sz. fúrás esetén például a földtörténeti korok határára számolt hőmérséklet értékeket az 3.1. táblázat tartalmazza. A felső-pannon és pliocén korok határán a számított hőmérséklet 42.82 ^{o}C. A Δt_j, azaz a pliocén és kvarter korok együttes időtartama 5.2 millió év. Az eddig leírtak szerint a 42.82 ^{o}C változás 5.2 millió év alatt felhalmozódott üledékösszletre vonatkoztatva egyenletesen osszlik el. Ez alapján 1 ^{o}C-nyi hőmérsékletváltozáshoz

$$G_{Q-Pa_3} = \frac{5.2}{42.82} = 0.1214 \left[\frac{\text{millió év}}{^{o}\text{C}}\right] \qquad \text{(M3.11a)}$$

érték tartozik, azaz 1 ^{o}C hőmérsékletnövekedéshez 0.1214 millió év alatt felhalmozódott üledékösszlet kapcsolható. Feltételezve, hogy 30 ^{o}C-ig nem történik jelentős változás az üledékösszletben lévő szerves anyagban, kiszámítható az az üledékmennyiség, mely eddig a hőmérséklethatárig felhalmozódott. Gyakorlatilag nem a 0 ^{o}C-ot kellene a ΔT_j számításakor kiindulópontnak venni venni, azonban a 0 ^{o}C, vagy 20 ^{o}C, mint kiindulópont, durván ezred nagyságrendű hibát okoz a $TTI_{Pa\text{-}m}$ értékében a számítás során, mely hiba

elhanyagolható a földtörténeti korok határára megállapított hőmérséklet, illetve az időskálán alapul vett időtartamok pontatlanságához képest, mint ahogy az a példán látszik. A felső-pannon, valamint alsó-pannon korokra számított G_j értékek:

$$G_{Pa_2} = \frac{\Delta t_{Pa_2}}{\Delta T_{Pa_2-Pa_3}} = \frac{3.7}{75.66-42.82} = \frac{3.7}{32.84} = 0.1127 \quad \left[\frac{\text{millió év}}{^{o}\text{C}}\right] \quad , \qquad (\text{M3.11b})$$

$$G_{Pa_1} = \frac{\Delta t_{Pa_1}}{\Delta T_{Pa_1-Pa_2}} = \frac{3.1}{183.58-75.66} = \frac{3.1}{107.92} = 0.0287 \quad \left[\frac{\text{millió év}}{^{o}\text{C}}\right] \quad . \qquad (\text{M3.11c})$$

A $TTI_{Pa\text{-}m}$ számításakor 10 ^{o}C hőmérsékletintervallumokat figyelembe véve a kvarter-pliocén kor üledékei esetén 10 ^{o}C hőmérsékletváltozáshoz 1.214 millió év, a felső-pannon kor üledékei esetén 1.127 millió év, az alsó-pannon kor üledékei esetén 0.287 millió év rendelhető. A hőmérséklethatárokat figyelembe véve az alábbi becslés tehető az adott mélységre vonatkozóan:

1. az alsó-pannon kor végére a vizsgált üledékréteg

$$\Delta T_1 = \Delta T_{Pa_1-Pa_2} = T_{2406\,m} - T_{Pa_1-Pa_2} = 141.1 - 75.7 = 65.4 \qquad [^{o}C] \qquad (\text{M3.12a})$$

hőmérsékletet ért el;

2. a felső-pannon korban a vizsgált üledék további:

$$\Delta T_2 = \Delta T_{Pa_2-Pa_3} = T_{Pa_1-Pa_2} - T_{Pa_2-Pa_3} = 75.7 - 42.8 = 32.9 \qquad [^{o}C] \qquad (\text{M3.12b})$$

hőmérsékletemelkedést szenvedett el;

3. a kvarter-pliocén üledékösszlet felhalmozódása további

$$\Delta T_3 = \Delta T_{Q-Pa_3} = T_{Pa_2-Q-Pa_3} - 0 = 42.8 - 0 = 42.8 \qquad [^{o}C] \qquad (\text{M3.12c})$$

hőmérsékletemelkedést szenvedett el.

A fent leírtak alapján az adott mélységben a szerves anyag 65.4 ^{o}C hőmérsékletértékig az alsó-pannon üledékképződési sebességgel, 65.4 - 98.3 ^{o}C hőmérsékletértékek között a felső-pannon üledékképződési sebességgel és 98.3 - 141.1 ^{o}C között a kvarter-pliocén korokban uralkodó üledékképződési sebességgel halmozódott fel. Az ílymódon kiszámított időértékeket a 3.2. táblázat tartalmazza.

ΔT	0-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110	110-120	120-130	130-140	140-150
$\mathbf{2^n}$	0.003906	0.007813	0.015625	0.03125	0.0625	0.125	0.25	0.5	1	2	4	8	16
$\mathbf{t_n}$	0.862	0.287	0.287	0.287	0.669	1.127	1.127	1.141	1.215	1.215	1.215	1.215	0.135
n	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4

3.2. Táblázat

A $TTI_{Pa\text{-}m}$ számítása az adott mélységre

A Lopatin-féle TTI számítást követve az adott fúrás adott mélységére az alábbi $TTI_{Pa\text{-}m}$ (módosított TTI) érték számítható:

$$TTI_{Pa-m} = \sum_{n_{min}}^{n_{max}} 2^n \cdot t_n = 0.003906 \cdot 0.862 + ... + 16 \cdot 0.135 = 21.4 \qquad (M3.13)$$

3.6. A $TTI_{Pa\text{-}mi}$ számítása

A nullpontot 105 ^oC-nak véve a disszertáció (D.17) egyenlete az alábbi alakban írható fel:

$$\lg(\lambda) = 1.746 \cdot (\lg T)^2 - 3.4048 \cdot \lg T - 0.25104 \qquad r^2 = 1, \qquad (M3.14)$$

mely λ-t (reakciószám) kifejezve az alábbi, könnyebben kezelhető alakban is kifejezhető:

$$\lambda(T) = 10^{1.746 \cdot (\lg T)^2 - 3.4048 \cdot \lg T - 0.25104}. \qquad (M3.15)$$

A 3.3. táblázat tartalmazza a $TTI_{Pa\text{-}mi}$ számítások során használt, az 50 ^oC, illetve a 105 ^oC nullponthoz számított hőmérsékletértékeket.

A λ értékét célszerű tizedére csökkenteni, így az integrál alatti terület és a lépcsős függvény alatti terület összevethetővé válik (D – 15 / a-b ábra). Az így kapott egyenlet általános alakban felírva:

$$\frac{\lambda(T)}{10} = \frac{10^{a \cdot (\lg T)^2 + b \cdot \lg T + c}}{10} \qquad (M3.16)$$

50 °C, mint nullpont					105 °C, mint nullpont				
T	**lg(T)**	**2^n**	**fv(T)**	**λ(T)**	**T**	**lg(T)**	**2^n**	**fv(T)**	**λ(T)**
50	1.6990	1	-0.011	0.9756	28.65	1.46	0.03125	-1.505	0.03125
65.8	1.8182	2	0.316	2.0682	40.85	1.61	0.06250	-1.204	0.06247
81.6	1.9117	4	0.606	4.0368	54.3	1.73	0.12500	-0.903	0.12501
99.8	1.9991	8	0.905	8.0425	69.32	1.84	0.25000	-0.602	0.25002
120	2.0792	16	1.203	15.9534	86.15	1.94	0.50000	-0.301	0.49997
142.5	2.1538	32	1.500	31.6477	105	2.02	1.00000	0.000	0.99996
167.2	2.2232	64	1.795	62.3043	126.062	2.10	2.00000	0.301	2.00003
196.2	2.2927	128	2.106	127.5595	149.531	2.17	4.00000	0.602	4.00005
228.6	2.3591	256	2.419	262.3176	175.612	2.24	8.00000	0.903	8.00002
					204.519	2.31	16.00000	1.204	16.00014

$fv(T) = 1.746 \cdot (lgT)^2 - 3.4048 \cdot lgT - 0.25104$

$\lambda(T) = 10^{fv(T)}$

3.3. Táblázat

Különböző nullpontok esetén a reakciósebesség megduplázódásához tartozó T értékek

Az egyes hőmérsékletintervallumokra számítható integrál értéke általános alakban felírva:

$$\int_{T_i}^{T_{i+1}} \frac{10^{a\cdot(lgT)^2+b\cdot lgT+c}}{10}\,dT = \frac{1}{10}\cdot\int_{T_i}^{T_{i+1}} (10^{a\cdot(lgT)^2+b\cdot lgT})\cdot 10^c\,dT = \frac{1}{10}\cdot 10^c\cdot\int_{T_i}^{T_{i+1}} 10^{a\cdot(lgT)^2+b\cdot lgT}\,dT = \quad \text{(M3.17)}$$

$$= 10^{c-1}\int_{T_i}^{T_{i+1}} T^{a\cdot lgT+b}\,dT$$

mivel

$$10^{a\cdot(lgT)^2+b\cdot lgT+c} = (10^{a\cdot(lgT)^2+b\cdot lgT})\cdot 10^c = (10^{lgT\cdot(a\cdot lgT+b)})\cdot 10^c = \quad \text{(M3.18)}$$

$$= ((10^{lgT})^{(a\cdot lgT+b)})\cdot 10^c = T^{(a\cdot lgT+b)}\cdot 10^c$$

A 40.85 °C hőmérséklet eléréséhez szükséges időtartamot egységesen a 28.65 – 40.85 °C közötti hőmérsékletintervallumhoz tartozó integrálértékkel szorozva – az egyszerűsítés a $TTI_{Pa\text{-}mi}$ értékét jelentősen nem befolyásolja – a $TTI_{Pa\text{-}mi}$ értéke az alábbi módon számítható:

$$TTI_{Pa-mi} = \sum_{i=1}^{9}\left(\left(10^{-0.25104-1}\int_{T_i}^{T_{i+1}} T^{1.746\cdot lgT-3.4048}\,dT\right)\cdot\Delta t_i\right). \quad \text{(M3.19)}$$

Az Ab-D-1 sz. fúrás 2406 m mélységére a $TTI_{Pa\text{-}mi}$ értékének kiszámításához a 3.4. táblázat mutatja a kiinduló adatokat.

$T_{Q\text{-}Pa3}$ [^oC]	T_{Pa2} [^oC]	T_{Pa1} [^oC]	T [^oC]	G_{Pa1}	G_{Pa2}	$G_{Q\text{-}Pa3}$	ΔT_1 [^oC]	ΔT_2 [^oC]	ΔT_3 [^oC]	$\Sigma\Delta T_1$ [^oC]	$\Sigma\Delta T_2$ [^oC]	$\Sigma\Delta T_3$ [^oC]
				[millió év /10 ^oC]								
42.8	75.7	183.6	141.11	0.287	1.127	1.215	65.45	32.84	42.82	65.45	98.30	141.11

3.4. Táblázat

Kiinduló adatok a $TTI_{Pa\text{-}mi}$ számításához ezen melléklet 2.5 fejezet alapján

A táblázatban a $T_{Q\text{-}Pa3}$, T_{Pa2}, T_{Pa1} hőmérsékletek az adott fúrásra számított geotermikus lépcső alapján az egyes korok határára számított hőmérsékletértékek, a T az adott mélységre ugyanilyen módon számított hőmérsékletérték, a $G_{Q\text{-}Pa3}$, G_{Pa2}, G_{Pa1} értékek az (M3.11a-c) egyenlet alapján számított értékek, a ΔT_1, ΔT_2, ΔT_3 értékek a különböző korokhoz tartozó hőmérsékletintervallumok, a $\Sigma\Delta T_1$, $\Sigma\Delta T_2$, $\Sigma\Delta T_3$ értékek pedig az adott mélységtől a jelen felé az egyes korok határára számított értékek, azaz az adott példában a vizsgált, jelenleg 2406 m mélységben lévő üledéket 65.45 ^oC hőmérsékletig az alsó-pannon kor, 65.45 és 98.3 ^oC hőmérsékletek között a felső pannon kor, efelett a kvarter-pliocén korok üledékei fedték. Az ez alapján számított Δt_i értékeket a 3.5. táblázat tartalmazza.

T határok [^oC]	40.85 alatt	40.85-54.3	54.3-69.32	69.32-86.15	86.15-105	105-126.06	126.06-149.53	149.53-175.61	175.61-204.52
ΔT intervallumok	40.85	13.45	15.02	16.83	18.85	21.06	23.47	26.08	28.91
integrálérték	0.0765	0.1221	0.2728	0.6112	1.3689	3.0583	6.8155	15.1445	33.5717
i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Δt_i [millió év]	1.173	0.386	0.756	1.896	2.182	2.558	1.828		

3.5. Táblázat

Az adott mélységbeli $TTI_{Pa\text{-}mi}$ értékének kiszámításához szükséges adatok

A fenti táblázat alapján számított $TTI_{Pa\text{-}mi}$ értéke:

$$TTI_{Pa-mi} = \sum_{i=1}^{9}\left(\left(10^{-0.25104-1}\int_{T_i}^{T_{i+1}} T^{1.746\cdot\lg T-3.4048}\,dT\right)\cdot\Delta t_i\right) = \qquad \text{(M3.20)}$$

$$= 0.0765\cdot 1.173 + ... + 6.8155\cdot 1.828 = 24.77$$

A 3.6. táblázat tartalmazza a két különböző módon (ld. M 2.5 és M 2.6 fejezetekben leírtak) számított TTI értékeket az Ab-D-1 sz. fúrás adott mélységeire, valamint összehasonlításként a WAPLES (1980) által leírt, az R_o és a TTI közötti összefüggésből számított TTI értékeket.

mélység [m]	R_o [%]	t [millió év]	$\Sigma\Delta T_1$ [°C]	$\Sigma\Delta T_2$ [°C]	$\Sigma\Delta T_3$ [°C]	TTI_{Pa-m}	TTI_{Pa-mi}	TTI_{L-W}
2406.0	0.550	10.7802	65.45	98.30	141.11	21.437	24.773	79.97
2462.0	0.560	10.8746	68.74	101.58	144.40	27.818	27.377	83.05
2551.0	0.590	11.0245	73.96	106.80	149.62	37.845	31.447	92.67
2652.0	0.630	11.1947	79.88	112.73	155.54	59.974	41.879	106.35
1310.0	0.500	8.9337	1.17	34.02	76.83	0.259	1.603	65.46
1517.0	0.430	9.2824	13.31	46.16	88.97	0.574	2.676	47.69
1605.0	0.490	9.4307	18.48	51.32	94.13	0.602	3.496	62.74
1656.0	0.440	9.5166	21.47	54.31	97.13	0.601	3.971	50.05
1704.0	0.470	9.5975	24.28	57.13	99.94	0.599	4.414	57.48
1757.0	0.580	9.6868	27.39	60.23	103.05	1.153	4.903	89.40
1912.0	0.570	9.9479	36.48	69.33	112.14	2.929	7.800	86.19
2108.0	0.830	10.2782	47.98	80.82	123.64	6.578	11.907	189.76
2208.0	0.620	10.4466	53.84	86.69	129.50	9.402	15.560	102.84
2261.0	0.600	10.5359	56.95	89.79	132.61	12.165	18.031	96.00
2355.0	0.550	10.6943	62.46	95.31	138.12	17.501	22.402	79.97
2402.0	0.510	10.7735	65.22	98.06	140.88	21.019	24.587	68.24
2453.0	0.550	10.8594	68.21	101.06	143.87	26.802	26.959	79.97
2521.0	0.570	10.9740	72.20	105.04	147.86	34.467	30.038	86.19
2579.0	0.610	11.0717	75.60	108.45	151.26	43.447	34.339	99.39
2800.0	0.700	11.4440	88.56	121.41	164.22	109.764	57.013	132.69
2908.0	0.650	11.6260	94.90	127.74	170.56	163.078	67.710	113.57
3001.0	1.030	11.7827	100.35	133.20	176.01	247.524	77.688	298.60

3.6. Táblázat

A TTI_{Pa-m}, TTI_{Pa-mi} és TTI_{L-W} értékek az Ab-D-1 sz. fúrás azon üledékei esetén, ahol R_o méréseket is végeztek

4. A migráció vertikális komponensének becslése

A migráció vertikális komponensének becslése

Az anyakőzetek jelenkori mélységének becsléséhez részint a szenes kőzetek esetére felírt – $\delta^{13}C_{CH4}$ és R_o közötti – tapasztalati összefüggések (M1.30, M1.31, M1.33, M1.39, M1.45, M1.60), részint az R_o és a mélység közötti összefüggés ismerete szükséges. Feltételezve, hogy a gázok nem helyben képződtek, valószínűnek tűnik az érettebb szerves anyagra felírt (D.14) összefüggés, mely átalakítható az alábbi módon:

$$R_{o-sz} = 10^{1.469\cdot10^{-9}\cdot Z^2\cdot T^{0.5}-0.1862} = 10^{a\cdot\frac{Z^{2.5}}{gl^{0.5}}-0.1862} = \frac{10^{c\cdot Z^{2.5}}}{10^{b}}, \qquad (M4.1)$$

ahol

$a = 1.469 \cdot 10^{-9}$;

$b = 0.1862$;

$c = \frac{a}{gl^{0.5}}$.

A fenti egyenletből Z az alábbi módon fejezhető ki:

$$10^{b} \cdot R_{o-sz} = 10^{c\cdot Z^{2.5}}, \qquad (M4.2)$$

és ebből

$$Z = \left(\frac{\lg(10^{b} \cdot R_{o-sz})}{c}\right)^{0.4} . \qquad (M4.3)$$