

A Magyarországon felfedezett földgáz-előfordulások szénhidrogénjeinek genetikája

KONCZ István

koncz.istvan38@gmail.com

Genetics of hydrocarbons of natural gas accumulations, discovered in Hungary

Abstract

The author gives an overview on the processes of gas generation, migration and accumulation, moreover on bacterial and thermogenic methane, which vary in carbon isotope ratios. Carbon isotope ratio data of methane in the discovered gas accumulations indicate that gas fields at shallow depths (<1000 m) contain mainly bacterial methane. It can be established that the percentage of the carbon isotope ratio data indicating the presence of the thermogenic methane is already high in depth interval of 1000 to 1500 m, which suggests the vertical migration of gases. The carbon isotope ratio data of ethane and propane indicate that these gas components were generated mainly by oil-prone kerogen. According to the equivalent vitrinite reflectance (VRE) calculated by carbon isotope ratio difference between ethane and propane can be established that their primary migration took place when the neogene source rocks reached depths greater than 3000 m.

Keywords: carbon isotope ratio, bacterial methane, thermogenic methane, ethane, propane

Összefoglalás

A szerző áttekintést ad a gázképződés, -migráció és -felhalmozódás folyamatairól, továbbá a bakteriális és termogén metánról, amelyek szénizotóparányaikban különböznek. A felfedezett gázfelhalmozódások metánjának szénizotóparányai azt jelzik, hogy a kis mélységben (<1000 m) lévő gáztelepek főleg bakteriális eredetű metánt tartalmaznak. Megállapítható, hogy a termogén metán jelenlétét jelző szénizotóparány-adatok gyakorisága 1000-1500 m mélységintervallumban már nagy, ami a gázok vertikális migrációját jelzi. Az etán és a propán szénizotóparány-adatai arra utalnak, hogy ezek a gázkomponensek főleg olajgeneráló típusú kerogénből képződtek. Az etán és a propán szénizotóparány-különbségéből számított vitrinitreflexió ekvivalens értékek szerint primer migrációjuk akkor ment végbe, amikor a neogén anyaközetek 3000 méternél mélyebbre kerültek.

Kulcsszavak: szénizotóparány, bakteriális metán, termogén metán, etán, propán

Bevezetés

Ennek a tanulmánynak a témakörét a tárolóközetekben felhalmozódott szénhidrogéngázok (metán, etán, propán és butánok) genetikája képezi. A szénhidrogéngázok genetikája a következő kérdésekre keresi a választ: milyen eredetűek, azaz milyen folyamatok során képződtek, továbbá mely anyaközetekben jöttek létre, mielőtt felhalmozódtak.

Az olajszénhidrogénekkal ellentétben, amelyeknél a biomarkerek (fosszilis molekulák) is felhasználhatók a genetikai korrelációkra, az igen egyszerű molekulákból álló szén-

hidrogéngázok genetikai viszonyainak megismerésére elsősorban a szénizotóparányok alkalmasak. A szénizotóparány a szén két stabil (nem radioaktív) izotópjának, a 13 tömegszámú, „nehezebb” C^{13} -nek és a 12 tömegszámú, „könnyebb” C^{12} -nek az aránya, amelyet egy kalibráló anyag (PDB standard) C^{13}/C^{12} arányától mért eltérés ezrelékében (ppt) adnak meg. [A PDB standard egy őslény (*Belemnitella americana*, Pee Dee Belemnite) karbonátos vázrész]. Minél nagyobb negatív értékű a szénizotóparány, a vizsgált anyagban lévő szén izotóposan annál könnyebb. A genetikai viszonyok jellemzésére használatos a szénizotóparányok

mellett a gáz szénhidrogénjeinek C_{2+} tartalma. Ez azonban félrevezető is lehet, mert az igen alacsony C_{2+} tartalom egyaránt jellemzi a bakteriális eredetű és az igen érett termogén gázokat.

A földgáz-előfordulások szénhidrogénjei közül a metán van jelen a legnagyobb koncentrációban. A metán lehet bakteriális és termogén eredetű. A bakteriális eredetű metánt mikrobák állítják elő főleg a vízben oldott szén-dioxidból és a kis szénatomszámú karbonsavakból, például az ecetsavból. A termogén eredetű metán a kőzet szerves anyagának, a kerogénnek a hőbomlása során keletkezik.

A mikrobák működésére nézve a 30–60 °C hőmérséklet-tartomány kedvező. 75–80 °C feletti hőmérsékleteken a mikrobák elhalnak. Az említett tartomány viszonylag kis mélységnek felel meg, ahol a vízben oldott állapotú metánnal együtt a víz kipréselődik a fedőréteg-terhelés hatására, mert a kőzetek áteresztőképessége ezt még lehetővé teszi. A bakteriális eredetű metán izotóposan igen könnyű: szénizotóparánya legalább –50 ppt, illetve ennél nagyobb negatív értékű (RICE & CLAYPOOL 1981). A mikrobák a tápanyagokat szénizotópjait tekintve szelektíve hasznosítják. A vízben oldott állapotú, –6 ppt szénizotóparányú szén-dioxid-elegyből a könnyű szénizotópot (^{12}C) tartalmazókat részesítik előnyben. Az ecetsav esetében a ^{12}C – ^{13}C kötéseket bontják fel először, mert annak kötési energiája kisebb, mint a ^{12}C – ^{13}C , illetve a ^{13}C – ^{13}C kötéseké. Ezt a hatást kinetikai izotópeffektusnak nevezik. A bakteriális eredetű szénhidrogéngázok – ellentétben a termogén eredetűekkel – kevés metán-homológot tartalmaznak: C_{2+} tartalmuk legfeljebb 1%. Az eltemetődés mélységének növekedésével a tárolókba jutott bakteriális gázok megőrződnek, és általában termogén eredetű szénhidrogénnel elegyednek. Tehát előfordulhatnak nagyobb mélységben is bakteriális eredetű metánt tartalmazó gázok, de a metán szénizotóparánya a legtöbb esetben nagyobb, mint –50 ppt, azaz a termogén metán tartományába esik.

A megfelelően nagy szervesanyag-tartalommal rendelkező kőzetekben, az anyakőzetekben képződnek a termogén eredetű szénhidrogének. A termogén eredetű szénhidrogéngázok C_{2+} tartalma jelentős. Az anyakőzetek szerves anyagának, kerogénjének hőbomlása 70 °C-on, a vitrinitreflexióval kifejezett termikus érettség 0,5% értékét elérően kezdődik (WHITICAR 1994). A képződött szénhidrogéngázok szénizotóparányát három tényező határozza meg: a) a kerogén szénizotóparánya, b) a kerogén termikus érettsége, c) a képződött szénhidrogéngáz-komponensek közötti izotópcseré.

A még termikusan átalakulatlan kerogén izotóposan könnyebb (kb. –26 ppt), ha a kerogén típusa olajgeneráló (szapropéles) és nehezebb (kb. –22 ppt), ha a kerogén típusa gázgeneráló (humuszos). A termikus bomlás során keletkező szénhidrogéngázok izotóposan mindig könnyebbek a kerogénnél. 0,9% vitrinitreflexiónak megfelelő érettség esetén az olajgeneráló, I/II típusú kerogénből keletkező metán 14 ppt értékkel könnyebb izotóposan, mint a gázgeneráló, III típusú kerogénből képződött metán (WHITICAR 1994). A III típusú kerogén azért nehezebb izotóposan, mert a szárazföldi, magasabb rendű növényzet az izotóposan nehéz szén-dioxido-

dot használja fel a fotoszintézis során. A I/II típusú kerogén az izotóposan könnyebb vízi szervezetekből jön létre.

Az eltemetődési mélység és a termikus érettség növekedésével a kerogénből képződött szénhidrogéngázok szénizotóparánya növekszik, izotóposan egyre nehezebbé válik. Ez a trend a kinetikai izotópeffektus következménye, amely abból fakad, hogy a szén–szén kötések variációi közül először a könnyebb szénizotópot tartalmazó kötések bomlanak fel, amelyek kötési energiája a legkisebb. Ezt követi az izotóposan nehezebb szénatomokat tartalmazók felbomlása. Ha ismeretes a generáló kerogén típusa, akkor meghatározható az a termikus érettség vitrinitreflexióval kifejezve, amelynek elérésekor a képződött szénhidrogéngázok elhagyták anyakőzeteiket a primer migráció során. Továbbá ha ismert az adott területen a vitrinitreflexió–mélység összefüggés, akkor becsülhető az a mélység, amelyben a szénhidrogéngázok primer migrációja végbement.

A képződött szénhidrogéngáz-molekulák közötti izotópcseré azzal a következménnyel jár, hogy a köztük lévő szénizotóparány-különbségek csökkennek. Minél magasabb a hőmérséklet, illetve minél nagyobb a termikus érettség, annál nagyobb mértékben csökkennek az egyes gázkomponensek közötti szénizotóparány-különbségek (JAMES 1983). Az izotópcseré következtében előálló szénizotóparány-különbség csökkenése független a kerogén típusától, és a vitrinitreflexió–mélység összefüggés ismeretében lehetőség van a primer migrációhoz tartozó mélység becslésére. Az egyedüli kikötés az, hogy a termogén gázkomponensek egyidejűleg, egy és ugyanazon anyakőzetben képződjenek, azaz kogenetikusak legyenek.

Az anyakőzetek a tárolókőzeteknél nagyobb szervesanyag-tartalommal rendelkező képződmények. A bakteriális eredetű metánnak nincs kitüntetett anyakőzete, mert a pelitokban és a homokkővekben egyaránt jelen lévő, vízben oldott szén-dioxidból és karbonsavakból jön létre mikrobák révén. A bakteriális működéshez a vízre vonatkoztatva a legalább 0,5% szerves széntartalom-egyenérték elegendő (RICE & CLAYPOOL 1981). A 30–60 °C hőmérséklet, illetve 0,6–1,2 km eltemetődési mélység jellemző a bakteriális működésre. A termogén eredetű szénhidrogéngázok anyakőzetei a legalább 1% szerves széntartalommal rendelkező pelitok. A szénhidrogéngázok minden kerogéntípusból képződnek, ha olyan mélységbe kerülnek, ahol a kerogén termikus érettsége legalább 0,5–0,6% vitrinitreflexiónak megfelelő. Ez az érettség a hazai neogén képződményekben akkor jön létre, ha az eltemetődés eléri a 2,0–2,6 km mélységet. A jelentősebb gázképződés 2,0% vitrinitreflexiónak megfelelő érettségig tart, ami 4,8–5,2 km mélységet jelent a hazai neogén képződményekben.

A szénhidrogéngázok vízben és olajban oldott állapotban képesek migrálni, ellentétben az olajszenhidrogénnel, amelyek csak a víztől elkülönült fázisban migrálnak. A szénhidrogéngázok vízben való oldhatóságára, jellemző, hogy 100 °C-on és 200 bar nyomáson (hazai viszonyok között 2000 méter mélységnek megfelelő állapotban) 1 tonna vízben 2,71 normál m^3 metán, 1,31 nm^3 etán és 0,41 nm^3 propán képes oldódni (NAMIOT & BONDAREVA 1963). Abban

az állapotban, amelyben még nincs túlnyomás, az egyensúlyi (hidrosztatikus) viszonyok az uralkodók 2,6 km-nél kisebb mélységben. Az ilyen körülmények között képződött, bakteriális eredetű metán vízben oldva képes migrálni (KONCZ 2021). A bakteriális metánt tartalmazó telepek általában ott alakultak ki, ahol a medencerész kiemelkedett, és a fiatal üledékek erodálódtak (KONCZ 2019). Az inverzió és az azt követő erózió nyomáscsökkenést idézett elő, ami lehetővé tette a vízben oldott metán gázfázisba kerülését. Ebből gyanítható, hogy a víz bakteriális eredetű metántartalma nem lehetett jelentős, nem érte el az adott hőmérsékleten és nyomáson a metán vízben való oldhatóságát. A másik lehetőség a szabad gázfázis kialakulására és a gáztelep létrejöttére az, ha a vízbe termogén eredetű metán kerül, és ezzel megnöveli a víz gáztelítettségét. A termogén eredetű szénhidrogén-gázok képződése már abban a stádiumban megy végbe, amelyben gátolt a tömörödés, és a pelitek túlnyomásosak: a képződött szénhidrogén-gázok nem tudják elhagyni anyaközeteket. Ennek az a következménye, hogy az izotóposan nehezebbek, a kevésbé érettek keverednek az izotóposan könnyebbekkel, az érettebbekkel. Ez a keveredés addig tart, amíg a túlnyomás mértéke olyan nagyra válik, hogy az anyaközetek felrepednek, és a primer migráció végbe tud menni.

A Magyarországon 1985-ig felfedezett készlet nagyobb hányada, 60%-a gáz (VÖLGYI et al. 1985). A gázokban azonban a szénhidrogének kivül szén-dioxid és nitrogén is van. Ha a szén-dioxid és a nitrogén együttesen 30% alatti a gázban, akkor a gáz szénhidrogénekben dúsnak tekinthető. Az e feletti inert-tartalommal rendelkező gázok inertben dús elnevezéssel illethetők. A szén-dioxid jelentősebb ($\geq 20\%$) koncentrációi azt jelzik, hogy a szén-dioxid nagy része főleg a karbonátok regionális metamorfózisából származik (KONCZ 1983). A 10% feletti nitrogéntartalom nagy része származhat a termikusan igen érett szénből (LUTZ et al. 1975), továbbá a szilikátokban kötött ammóniumionok magas hőmérsékleten végbemenő átalakulásából (BOIGK et al. 1976). Az összes felfedezett gázkészlet 72%-a szénhidrogénekben dús. A szénhidrogéndús gázok 18%-a bakteriális metánt tartalmaz. A Magyarországon felfedezett, bakteriális metánt tartalmazó telepek készlete a második legnagyobb készletű olajtelep, a Nagylengyel olajmező készletnagyságrendjébe esik.

A metán szénizotóparány-adatai

A rétegvizsgálatokból származó 1900 értékelt adat -85 ppt értéktől -23 ppt értékig terjed. A bakteriális eredetű metán tartományába (≤ -50 ppt) az adatok 22%-a esik. A vízfázisból származó gázok 90%-a izotóposan igen könnyű (≤ -70 ppt), és a felszínközeltől kezdődően 800 m mélyséig fordul elő. A bakteriális eredetű metán szénizotóparány-tartományába eső adatok mélység szerinti eloszlására jellemző, hogy az adatok fele 1500 méternél kisebb mélységből származik, továbbá 3000 méternél nagyobb mélységben csak mindössze 3% részarányban fordul elő.

Az I. táblázat tartalmazza mélységintervallumonként

I. táblázat. A szénizotóparány-intervallumok mélységintervallumok szerinti eloszlása

Table I. Distribution of the carbon isotope ratio intervals according to the depth intervals

Mélység (m)	>(-50)	Gyakoriság %			
		szénizotóparány ppt			
		-59 min.	-50 max.	$\leq (-60)$	$\leq (-50)$
0–999	22	33	45	78	
1000–1499	69	26	5	31	
1500–1999	82	17	1	18	
2000–2499	83	16	1	17	
2500–2999	88	7	5	12	
3000–3499	94	5	1	6	
≥ 3500	96	4	0	4	

külön-külön a különböző szénizotóparány-intervallumokba eső adatok arányát. Látható, hogy a bakteriális metánra jellemző intervallumban (≤ -50 ppt) lévő adatok 0–999 m mélységintervallumban 78% gyakoriságúak, és a mélység növekedésével csökkenő tendenciát mutatnak. 3500 m-nél nagyobb mélységben részarányuk mindössze csak 4%. A termogén eredetű metánra jellemző intervallumba (> -50 ppt) eső adatok már 1000–1499 m mélységben jelentős hányadot (69%) képviselnek. Ez azt jelzi, hogy a vertikális migráció révén kis mélységbe kerülhetett a nagyobb mélységben képződött metán.

A mélység növekedése irányában észlelt, ismertetett tendenciák két alapvető okra vezethetők vissza. Egyrészt a képződött bakteriális eredetű metánra jellemző szénizotóparány-intervallumokba eső adatok aránya azért csökkenhet, mert a termogén folyamatokban létrejött metán a gázban lévő metán szénizotóparányát növeli, izotóposan nehezebbé teszi. Így a bakteriális és a termogén eredetű metán elegyének izotóparánya egyre inkább a termogéntartományba kerül, noha a bakteriális eredetű metán még jelen van, csak a szénizotóparányból már nem látszik. Másrészt a vertikális migráció révén a termogén eredetű metán kisebb mélységbe kerül, ahol a bakteriális eredetű metán képződése zajlik.

Az etán és a propán szénizotóparány-adatai

Az etán és a propán érdemi koncentrációi a termogén folyamatok során a kerogén átalakulása során jönnek létre, a bakteriális eredetű gázok szénhidrogénjei között alig fordulnak elő. 419 szénizotóparány-adat állt rendelkezésre az etánt illetően. Az izotóposan legkönnyebb etán szénizotóparánya $-47,1$ ppt, az izotóposan legnehezebbé $-16,8$ ppt. A 404 propánra vonatkozó szénizotóparány-adatok minimális értéke $-41,1$ ppt, maximális értéke $-12,6$ ppt.

Tapasztalati összefüggéseket hoztak létre az egyes szénhidrogén-gáz-komponensek szénizotóparányai és a vitrinit-reflexióval kifejezett termikus érettség között aszerint, hogy milyen volt, lehetett a generáló kerogén típusa. Az olajgene-

ráló típusú (I–II) kerogénből képződött etán szénizotóparánya (dC2 ppt) és a vitrinitreflexió (R%) közötti tapasztalati összefüggés az alábbi (FABER 1987):

$$dC2 = 22,6 \times g R - 32,2 \quad (1)$$

A gázgeneráló típusú (III) kerogénből keletkezett etán szénizotóparánya és a vitrinitreflexió közötti összefüggés a következő (BERNER 1989):

$$dC2 = 3,32 \times R - 25,9 \quad (2)$$

A propánra vonatkozóan csak az olajgeneráló típusú (I–II) kerogén vitrinitreflexiója és a propán szénizotóparánya (dC3 ppt) közötti tapasztalati összefüggés ismeretes (FABER 1987):

$$dC3 = 20,9 \times lg R - 29,7 \quad (3)$$

A termogén szénhidrogéngáz-képződés csaknem teljes egészében a 0,5–2% vitrinitreflexió-intervallumnak megfelelő érettségtartományban megy vége. Az olajgeneráló típusú kerogénből keletkezett etán szénizotóparánya –25,4 ppt 2,0% vitrinitreflexiónál az (1) összefüggés szerint, a gázgeneráló típusú kerogénből képződött pedig 0,5% vitrinitreflexiónál –24,2 ppt a (2) összefüggés alapján. Tehát a –25,4 ppt és az ennél nagyobb negatív értékű, izotóposan könnyebb, olajgeneráló típusú kerogénhez tartozó etán elkülönül a –24,2 ppt és az ennél kisebb negatív értékű, izotóposan nehezebb, gázgeneráló típusú kerogénhez tartozó etántól. A két említett szénizotóparány-érték (–25,4 és –24,2 ppt) közöttiek az olaj- és gázgeneráló típusú kerogén közötti, átmeneti, II–III típusú kerogénhez tartozhatnak. A II. táblázat etánra vonatkozó részéből kiderül, hogy az etán zöme, 67%-a az olajgeneráló, I–II típusú kerogénből képződhetett. Az átmeneti (II–III) és a gázgeneráló, III típusú kerogénhez az adatok 15, illetve 18%-a rendelhető. Az olajgeneráló, I–II típusú kerogénből keletkezett propán szénizotóparánya 2,0% vitrinitreflexiónál –23,4 ppt a (3) összefüggés szerint. Tehát, a –23,4 ppt-nél kisebb negatív értékű, izotóposan könnyebb propán az olajgeneráló típusú kerogénből képződhetett. Feltételezhető az etán analógiájaként, hogy a –23,4 ppt-nél kisebb negatív értékű, izotóposan nehezebb propán az átmeneti (II–III) és a III típusú kerogénből jöhetett létre.

II. táblázat. Az etán és a propán szénizotóparány-intervallumai a kerogéntípusok szerint

Table II. Carbon isotope ratio intervals of ethane and propane according to the kerogen types

Kerogén-típus	dC2 ppt		%
	min.	max.	
I–II	≥ –25,4		67
II–III	–25,3	–24,3	15
III	≥ –24,2		18
	dC3 ppt		%
I–II	≤ –23,4		66
II–III, III	≥ –23,3		34

A II. táblázat propánra vonatkozó része azt mutatja, hogy a propán zöme, 66%-a olajgeneráló típusú kerogénből képződhetett. Figyelemre méltó, hogy az etán esetében 67%, a propánnál ehhez igen közeli, 66% azoknak az adatoknak a gyakorisága, amelyek arra utalnak, hogy az említett komponensek olajgeneráló típusú kerogénből keletkezettek.

A szénhidrogéngáz-komponensek szénizotóparány-különbségeinek adatai

Az érdemi koncentrációban jelen lévő etán és a propán komponensek csak termogén eredetűek lehetnek. Az etán és a propán szénizotóparányának (dC2, illetve dC3 ppt) különbsége alkalmas arra, hogy megbecsüljük az őket generáló kerogén termikus érettségét vitrinitreflexió formájában ($R_{2\%}$) kifejezve az alábbi egyenlet szerint (JAMES 1983):

$$lg R_2 = -0,0692 \times (dC3 - dC2) + 0,1315 \quad (4)$$

Ha az anyakőzet kerogénjének termikus érettsége elérte a vitrinitreflexió 1,35% értéket, az etán és a propán szénizotóparány-különbsége zérus. Ebből következik, hogy a (4) egyenlet a vitrinitreflexió 1,35% értékéig alkalmazható, azaz magában foglalja az olajképződés intervallumát.

A rendelkezésre álló 369 adat eloszlását a III. táblázat tartalmazza. Az eloszlásból látható, hogy az etán és a propán döntő többségét, 83%-át a legalább 0,8% vitrinitreflexiónak megfelelő termikus érettségű kerogén generálta. Kérdés, hogy – neogén anyakőzeteket feltételezve – milyen mélységnek felel meg az említett termikus érettség. Ehhez ismerni kell a vitrinitreflexió és a mélység összefüggését. A vitrinitreflexió logaritmus (lg R%) és a mélység (z km) között a következő összefüggés van: ahol az m (%/km) a vitrinitreflexió mélységgradiense és a $lg R_{z=0}$ a vitrinitreflexió felszíni értékének (0,18) logaritmus:

$$lg R\% = m (\%/km) \times z (km) + lg R_{z=0}$$

A vitrinitreflexió mélységgradiense a mély neogén medencékben 0,20–0,22%/km. Az említett gradiensekkel számolva a legalább 0,8% vitrinitreflexióval rendelkező anyakőzetek mélysége 2,9–3,2 km. Tehát, az etán és a propán döntő többsége primer migráció révén akkor távozott anyakőzeteikből, amikor azok legalább 2,9–3,2 km mélységben voltak. Ebben a mélységtartományban az anyakőzetek túlnyomásosak, és a szénhidrogéngázok távozása az anyakőzetek felrepedése során következik be (SZALAY 1982, KONCZ 2021).

A IV. táblázat tartalmazza az R_2 értékek mediánjait és a legalább 0,8%-ot elérő R_2 értékek gyakoriságát (%) különböző mélységintervallumokban. Látható, hogy az R_2 értékek eloszlására jellemző medi-

III. táblázat. Az R_2 értékek intervallumainak eloszlása
Table III. Distribution of the R_2 intervals

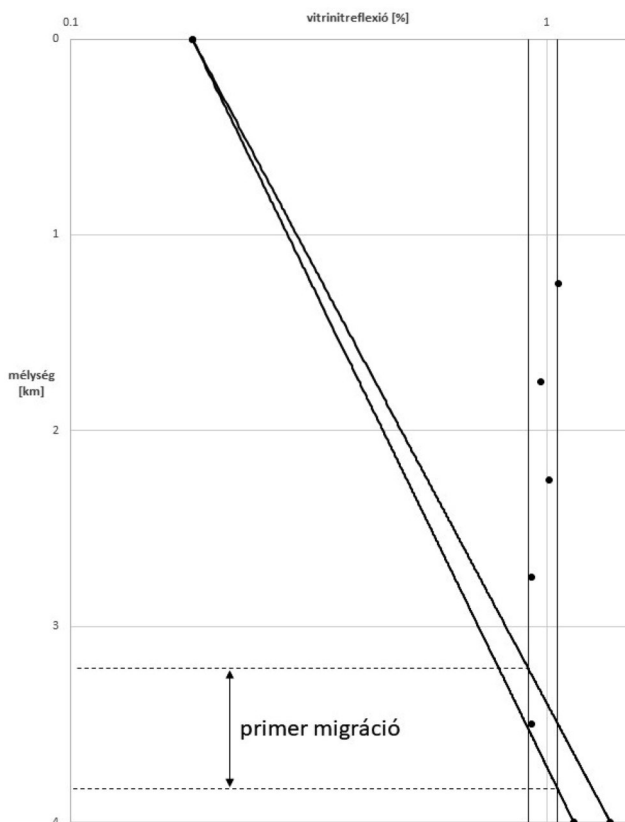
R_2 (%)	%
0,50–0,59	5
0,60–0,69	4
0,70–0,79	8
0,80–0,89	19
0,90–0,99	21
1,00–1,09	16
1,10–1,19	17
1,20–1,29	7
>1,30	3

IV. táblázat. R_2 mediánértékek különböző mélységtartományokban

Table IV. R_2 median values in the various depth intervals

Mélység (m)	R_2 medián (%)	%
		$R_2 \geq 0,8$ %
1000–1499	1,06	82
1500–1999	0,97	77
2000–2499	1,01	88
2500–2999	0,93	80
3000–4000	0,93	75

án- és gyakoriságvértékek a különböző mélységintervallumokban gyakorlatilag nem változnak: a mediánok 0,93–1,06%, a gyakoriságok 75–88% intervallumúak. Ez a tény minden valószínűség szerint a vetőkön keresztül végbemennő, vertikális migráció miatt állhatott elő a 3000 m-nél kisebb mélységtartományokban. Az 1. ábra az R_2 mediánértékeket szemlélteti a hozzájuk tartozó mélységintervallumokban. A mély neogén medencékre jellemző 0,20, illetve 0,22%/km meredekségű vitrinitreflexió–mélység összefüggések alapján megállapítható, hogy a szénhidrogén-gázok primer migrációja nagy valószínűséggel akkor következhetett be, amikor a neogén anyaközetek 3,2–3,9 km mélységet értek el. Az ábrából az is látható, hogy a 3000–4000 m intervallum szénhidrogén-gázai vertikális értelemben autochtonnak tekinthetők: azaz ott képződtek, ahol fel is halmozódtak.

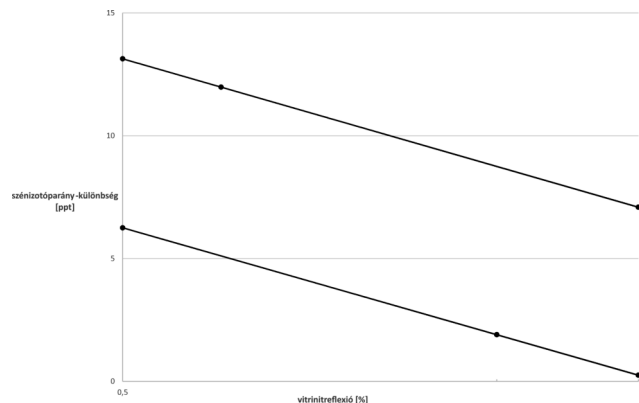


1. ábra. A primer migráció mélységtartománya
Figure 1. Depth interval of the primary migration

A metán és az etán szénizotóparányainak ($dC1$, illetve $dC2$ ppt) különbsége is alkalmasnak látszik arra, hogy a következő összefüggés segítségével megbecsüljük a szénhidrogén-gázokat generáló anyaközetek termikus érettségét [vitrinitreflexió (R_1 %) formájában kifejezve] a primer migráció idején (JAMES 1983):

$$\lg R_1 = -0,0687 \times (dC2 - dC1) + 0,601 \quad (5)$$

A fenti összefüggés csak abban az esetben szolgáltat jó eredményt, ha a metán csak termogén eredetű, és az etánnal, illetve a propánnal kogenetikus. A továbbiakban kiderül, hogy a metán általában tartalmaz bakteriális (nem termogén) eredetű metánt is. Egy példán keresztül szemléltethető a bakteriális metán jelenlétének következménye (2. ábra). A 2. áb-



2. ábra. A példának megfelelő R_1 és R_2 értékek

Figure 2. R_1 és R_2 values corresponding to the example

rán a vízszintes tengelyen a vitrinitreflexió 10-es alapú logaritmus szerepel. Legyen egy gáz metánjának szénizotóparánya $-44,18$ ppt, az etáné $-32,20$ ppt és a propáné $-30,30$ ppt. A (4) összefüggés az etán és a propán szénizotóparány-különbsége (1,90 ppt) alkalmazásával 1,0% R_2 értéket ad. Az (5) összefüggés a metán és az etán szénizotóparány-különbsége (11,98 ppt) alapján 0,6% R_1 értéket eredményez, jóval (0,4%-kal) alacsonyabban, mint a szigorúan termogén eredetű komponensekkel számított R_2 . Ezt a számottevő különbséget az okozza, hogy a metán nemcsak termogén, hanem bakteriális eredetű metánt is tartalmaz. Érdemes megemlíteni, hogy az etánnal és a propánnal kogenetikus metán szénizotóparánya $-40,95$ ppt lenne a mért és a bakteriális metánt is tartalmazó metánelegy $-44,18$ ppt értékével szemben. Így kogenetikus esetben a metán és az etán szénizotóparány-különbsége nem a mért 11,98 ppt, hanem csak 8,75 ppt.

Az ugyanazon adathalmazhoz tartozó R_2 és R_1 adatok eloszlása lényegesen különbözik. Míg a legalább 0,8% értékű R_2 adatok gyakorisága 83%, addig a legalább 0,8% értékű R_1 adatoké csak 10%. Ez a nagy eltérés az R_1 adatok számításakor figyelembe vett, metánra vonatkozó mért szénizotóparány-értékeknek tulajdonítható, amelyek a bakteriális metán jelenléte miatt jóval nagyobb negatív értékek.

Mivel csak az R_1 értékét befolyásolja a bakteriális eredetű metán jelenléte, az $R_2 - R_1$ különbség a bakteriális eredetű metán jelenléte mértékének tekinthető. Az ugyanazon gáz-

V. táblázat. R_2 - R_1 értékek eloszlása

Table V. Distribution of R_2 - R_1

R_2 - R_1 (%)	%
0,03–0,09	3
0,10–0,19	8
0,20–0,29	10
0,30–0,39	11
0,40–0,49	10
$\geq 0,50$	59

mintához tartozó R_2 és R_1 értékek különbségének eloszlását az V. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a legkisebb említett különbség (0,03–0,09%) gyakorisága mindössze csak 3%: ennyi tekinthető olyanoknak, amelyben a metán kogenetikus az etánnal, a metán pedig nem tartalmaz bakteriális eredetű metánt. A legalább 0,5% értékű R_2 - R_1 gyakorisága igen nagy, 59%.

Az előzőek alapján indokoltan állítható, hogy a bakteriá-

lis eredetű metánvagyon jóval nagyobb kell, hogy legyen, mint a metán –50 ppt-nél kisebb szénizotóparány-értékei alapján becsült készlet.

Következtetések

A metán, etán és a propán szénizotóparányai alapján a következő megállapítások tehetőek.

Az izotóposan könnyű, bakteriális eredetű metán az adatok 22%-ában van jelen, de jelenléte nagyobb gyakoriságú lehet, mert a termogén eredetű metán szénizotóparány-tartományában is jelen lehet a bakteriális eredetű metán.

Az etán és a propán szénizotóparányai arra engednek következtetni, hogy jelentős részük (66-67%) olajgeneráló típusú kerogénből keletkezett.

Az etán és a propán szénizotóparány-különbségéből számított termikus érettség (vitrinitreflexió) alapján e gázok döntő többsége akkor hagyta el neogén anyaközetét, amikor azok legalább 3000 m mélységben voltak.

Irodalom – References

- BERNER, U. 1989: Entwicklung und Anwendung empirischer Modelle für die Kohlenstoffisotopenvariationen in Mischungen thermogener Erdgase. – *Ph.D. dissertation*, T.U. Clausthal, FRG.
- BOIGK, H., HAGEMANN, H. W., STAHL, W. & WOLLANKE, G. 1976: Isotopenphysikalische Untersuchungen zur Herkunft und Migration des Stickstoffs nordwestdeutscher Erdgase aus Oberkarbon und Rotliegend. *Erdöl und Kohle Petrochem* **29**, 103–112.
- FABER, E. 1987: Zur Isotopengeochemie gasförmiger Kohlenwasserstoffe. – *Erdöl Erdgas und Kohle* **103**, 210–218.
- JAMES, A. T. 1983: Correlation of natural gas by use of carbon isotope distribution between hydrocarbon components. – *AAPG Bulletin* **67**, 1176–1191. <https://doi.org/10.1306/03b5b722-16d1-11d7-8645000102c1865d>
- KONCZ, I. 1983: The stable carbon isotope composition of the hydrocarbon and carbon dioxide components of Hungarian natural gases. – *Acta Mineralogica-Petrographica* (Szeged) **26/1**, 33–49.
- KONCZ I. 2019: A Battonya–Pusztaföldvár gerinc szénhidrogén-rendszerei. – *Bányászati és Kohászati Lapok – Bányászat – Kőolaj és Földgáz* **152/2–3**, 33–38.
- KONCZ I. 2021: A szénhidrogének primer migrációja. – *Földtani Közlemény* **151/1**, 51–64. <https://doi.org/10.23928/foldt.kozl.2021.151.1.51>
- LUTZ, M., KAASSCHIETER, J. P. & VAN WIJKE, D. H. 1975: Geological factors controlling gas accumulations in the Mid-European Basin. In: *Proc. 9th World Pet. Cong. Tokyo, London: Applied Science Publ.*, Vol. II, 93–103.
- NAMIOT, A. YU. & BONDAREVA, M. M. 1963: *Rastvorimosf Gazov v Vode pod Davleniem. (Solubility of gases in water under high pressures)*. – Gostoptekhizdat, Moscow, 148.
- RICE, D. D. & CLAYPOOL, G. E. 1981: Generation, Accumulation and Resource Potential of Biogenic Gas. – *AAPG Bulletin* **65**, 5–25. <https://doi.org/10.1306/2f919765-16ce-11d7-8645000102c1865d>
- SZALAY Á. 1982: A rekonstrukciós szemléletű földtani kutatás lehetőségei a szénhidrogén-perspektívák előrelépésében a DK-alföldi neogén süllyedékek területén. – *Kézirat*, kandidátusi értekezés.
- WHITICAR, M. J. 1994: 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**, 261–284. <https://doi.org/10.1306/m60585c16>
- VÖLGYI L., SZERECZ F., HAJDÚ D., KURUCZ B., MÉSZÁROS L., NÉMETH G., FÖLDEÁK P.-né, SZENTGYÖRGYI K.-né, HORVÁTH R., KOVÁCS Zs., TORMÁSSY NÉ VARGA É., DALLOS E.-né, NAGY M.-né & SZÜCS L. 1985: Magyarországi kőolaj- és földgáz-előfordulásai (1935–1985). – *Kutatási jelentés*, GEOS, Budapest. – Magyar Állami Földtani, Geofizikai és Bányászati Adattár.

Kézirat beérkezett: 2023.02.15.