

31. SZERVES KÖZETEK

BALOGH KÁLMÁN

A SZERVES KÖZET FOGALMA

Azokat az üledékes kőzeteket, amelyek főtömegét élőlényektől származó (biogén) alkotórészek teszik ki, *biolitoknak* nevezzük. Ezek kétfélek:

1. *akasztobiolitok* (éghetetlenek): pl. az a mészkő vagy kovapala, amely élőlények szervesen keletkezett részecskéiből álló vázainak vagy vázrészecskéinek halmazából áll;

2. *kausztohiolitok* (éghető): pl. a nagyjából magasabb rendű növények szénült szerves anyagaiból álló *kőszén*. Genetikai összefüggéseik és felhalmozódásuk módja alapján ide soroljuk azonban az alacsonyabb rendű állati és növényi szervezetek anyagának át-

alakulásával létrejött *szénhidrogén-felhalmozódásokat* és mindazokat a *kőzeteket* is, amelyek szórt szerves anyagából oldás, hevítés vagy oxigénmentes térben való szakaszos hőkezelés (pirólízis, krakkolás) segítségével gazdaságosan szénhidrogének állíthatók elő. A természetes szénhidrogének többsége — cseppfolyós vagy légnemű halmazállapota következtében — nem tekinthető ugyan kőzetnek, nagy hézagterefogatú kőzetekben való tárolódásuk folytán mégis kétségkívül a Föld szilárd kőzetövének tartozékai.

Jellemzi a kausztobiolitokat, hogy anyaguknak legalább 10–50 súlyszázaléka elhalt élőlények szerves anyagainak átalakulásából származik. Ezért a kausztobiolitok *szerves kőzeteknek* is nevezhetők.

A SZERVES ANYAG SZÁRMAZÁSA. FOTOSZINTÉZIS, ASSZIMILÁCIÓ, DISSZIMILÁCIÓ

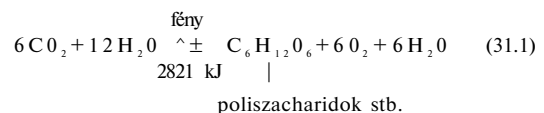
A szerves kőzetek keletkezése végső soron a napsugárzás fotokémiai hatására vezethető vissza. (Ezért szokás a szerves kőzetek elégetésekor felszabaduló energiát fosszilis napenergiának nevezni.) A napenergiát az élőlények életműködése köti meg. Az élő szervezetekben a Föld szinte valamennyi természetes eleme kimutatható. Szervesen keletkezettől mégis alapvetően különböznek, mert:

— testük több mint 99%-át a H, O, C, N, P és S vegyületei alkotják,

— ezek között a víz és a roppant változatos és különleges vegyi tulajdonságú szerves szénvegyületek a leggyakoribbak.

Míg ui. a szerves molekulák zömében — a szilikátok kivételével — többnyire csak 2–3 azonos atom kapcsolódik stabilisan egymáshoz, a C-atomoknak a szerves vegyületeket jellemző kapcsolódási lehetősége e számot nagyságrendileg múlja felül. Például, a karotin egyetlen molekulájában (31.3 ábra: 8) 40 C-atom kapcsolódik közvetlenül egymáshoz, helyenként kettős kötésekkel. A hosszú, gyakran elágazó szénláncú molekulákban azonban a $\text{C}=\text{C}$ kapcsolatokat $\text{C}=\text{N}$ -, $\text{C}-\text{O}$ - vagy $\text{C}-\text{O}-\text{P}$ (csoportok is tartják, és így a szokásos molekulaméreteket jelentősen meghaladó, olykor több mm hosszúságú óriásmolekulák jönnek létre.

Az élő szervezetek anyagainak felépítése a szőlőcukornak zöld (klorofilltartalmú) növényi részeken, napfényenergia hatására történt előállításával kezdődik. Ekkor a légköri CO_2 és a környezetből felszívott H_2O — O_2 -nek a vízmolekulából való felszabadulása közben — szőlőcukorrá alakul, ez pedig poliszacharidokká (keményítő, cellulóz) és más szükséges szerves vegyületté polimerizálódik:



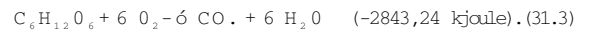
Szerves anyag fotoszintézisére csak a zöld növények képesek, az állatok, a baktériumok és a gombák nem. Csak a zöld növény tudja testének szerves anyagait külső energia (fény) igénybevételével, autotróf módon előállított szőlőcukor, valamint a környezetből fölvevett víz és az abban oldott szervesen keletkezett vegyületek szintézise útján felépíteni. A többi, heterotróf szervezet viszont csak a kész (végeredményben a növényektől származó) szerves anyagok áthasonítására képes. A táplálkozási lánc végigkövetése szerint a növények közvetítésével az állatok is a napfény energiáját hasznosítják.

A szőlőcukornál bonyolultabb szerves vegyületek előállításához szükséges energiát az élőlények saját

(vagy felvett) szerves anyagaik egy részének lebontásával (disszimilációjával) biztosítják. Ennek két módja van: 1. 2a, oxigénmentes (anaerob) környezetben végbemenő erjesztés (fermentáció), 2. a lényegileg lassú égésnek tekinthető (aerob) lélegzés. Ez utóbbira azonban csak akkor kerülhet sor, ha a környezet oxigéntartalma a mai légkör oxigénmennyiségének 1/100 részét — az ún. PASTEUR-szintet — túllépi.

A lélegzésnek — amint azt néhány, oxigénmentes környezetből oxigéndúsba helyezett, jelenkori organizmuson kimutatták — az életfolyamatok gyorsítása szempontjából döntő jelentősége van. Az oxidáció ui. ugyanazon szerves vegyületből 2–3 nagyságrenddel több energiát képes felszabadítani, mint a fermentáció. Például, a

szőlőcukor tejsavas erjedésekor — tehát $C_6H_{12}O_6$ -má való anaerob átalakulásakor — csak 198,55 kJoule, lélegzés útján való teljes oxidációja révén viszont 2843,24 kJoule energia szabadul fel:

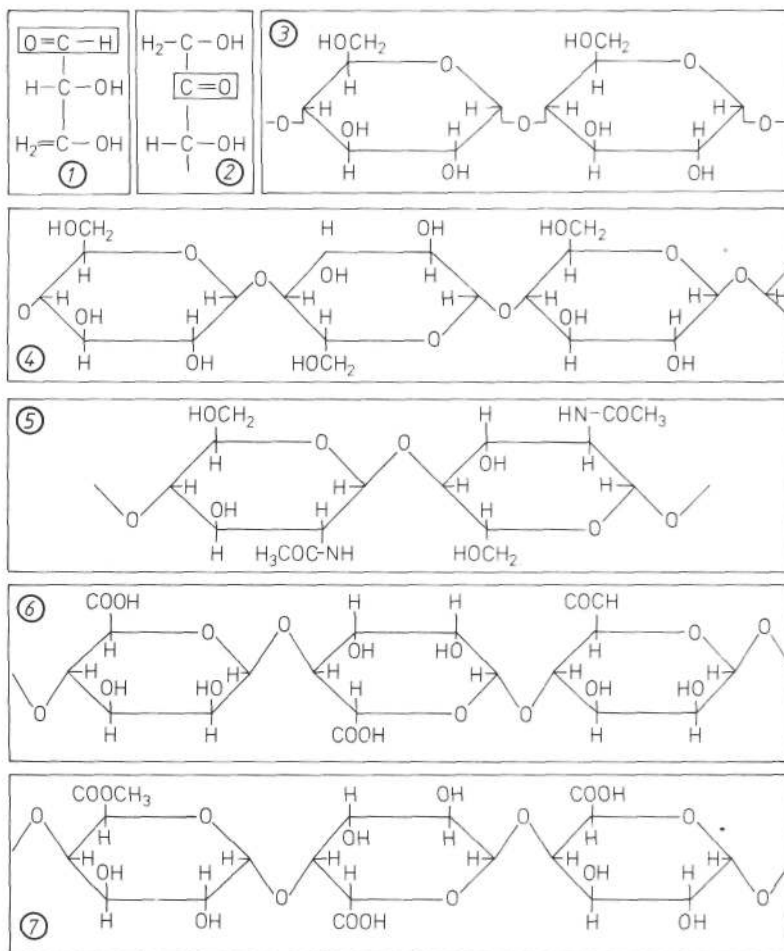


A legidősebb üledékes kőzetek számos sajátossága a Föld ősi légkörének oxigénszegénységét bizonyítja. Az élővilág kialakulásához és ezen át a szerves kőzetképződés lehetőségéhez vezető utat a PASTEUR-szint elérése nyitotta meg. A légköri oxigén mennyiségének idáig és ezen túl — a mai szintig — való emelkedését pedig a növényi fotoszintézis tette lehetővé (I. kötet, 6.2. fejezet).

AZ ÉLŐLÉNYEK LEGFONTOSABB SZERVES ANYAGAI

Ezek — bonyolultságuk növekedésének sorrendjében — a szénhidrátok, a lipidek, a lignin és tannin, az egyszerű és Összetett teherjek.

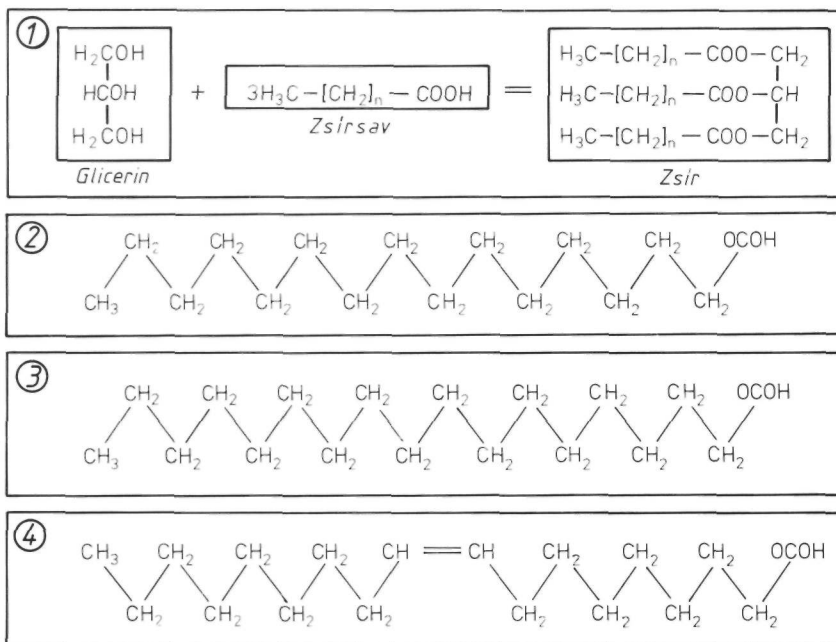
^{a)} ⁴ szénhidrátok közé a növényi és állati szervezetekben $\sim 10^{21}$ $\sim 10^{27}$ C_{atom} s, egyszerű cukrok (monoszacharidok) és azok dl-, tn- vagy pohszachandokat alkotó pohmerjei tartoznak. Bár ezek általános tapasztalati képletük $[C_n(H_2O)_n]$,



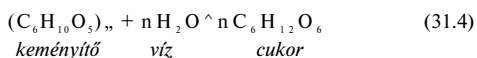
31.1 ábra. Cukrok és poliszacharidok

1. A legegyszerűbb aldehideukor (trioz: $C_3H_6O_3$), a szénlánc végén álló karbonil-gyökkel. — 2. Ketoncukor-lánc kezdete, a láncban belüli $=CO$ gyökkel. — 3. A keményítő $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ amidóz-esoportjainak csatlakozása. — 4. A cellulóz-molekula $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ egy részlete. — 5. A kítin $(C_{12}H_{21}O_4N_4)$ ismétlődő egységei. — 6. Az algasav láncja. — 7. A pektin-lánc néhány egysége.

31.2 ábra. 1. Egy zsírmolekula (triglicerid) képződése glicerinnél és zsírsavból. — 2. Palmitinsav (C₁₆H₃₂O₂). — 3. Sztearinsav (C₁₈H₃₆O₂). — 4. Olajsav (C₁₈H₃₄O₂)



ill. C (H₂O)] alapján a karbónium hidratációs termékeinek látszanak, valójában hidroxil (—OH)-tartalmú, és olykor N-t, sőt S-t is tartalmazó, egyszerű vagy összetett aldehidek és ketonok (31.1 ábra: 1–2). A poliszacharidok zöme sem vízben, sem savakban vagy szerves oldószerekben nem oldódik. Mikroorganizmusok termelte enzimek hatására azonban vízben oldható cukrokká bomlanak le. A számos amilóz-gyűrű láncszerű csatlakozásából álló keményítő (31.1 ábra: 3) azonban savak hatására vízfelvéttel cukrokká esik szét:



A faanyag komplex poliszacharidjainak hidrolizálható csoportját *hemicellulózaak* nevezik; ennek egyik, 5 C-atomos cukrokból (pentózokból: C₅H₁₀O₅) felépült válfaja a pentozán: (C₅H₁₀O₅)_n. A növények legerjedtebb sejtfalanyaga mégis a 2000–8000 monoszacharidból összetett, erős kettőtörésű *cellulóz* [(C₅H₁₀O₅)_n; 31.1 ábra: 4]. Ez a faanyag kb. 60%-át alkotja, és csak bizonyos tengeri algákból és hínárfélékből hiányzik. Hasonló szerkezetű, de N-t is tartalmaz a gombák és izeltlábúak vázanyaga, a *kitin* (31.1 ábra: 5). Hosszú láncú szénhidrátszármazék a barna algák sok —COOH gyököt tartalmazó *algasavja* (31.1 ábra: 6), s a baktériumok, termések, gyökerek, levelek ebből levezethető *pektinje* is (31.1 ábra: 7).

b) A *lipidek* csak zsíroló szerekben (kloroform, szén-tetraklorid, éter, alifás és aromás szénhidrogének, aceton) oldódó szerves anyagok. Ide tartoznak mindenekelőtt a zsírok, olajok és a viaszok.

A *zsírok* állati szervezetben termelődő, páros C-atomszámú trigliceridek, vagyis hosszú láncú zsírsavaknak a háromértékű alkohollal (a glicerinnel) H-kiejtés útján alkotott észterei (31.2 ábra: 1). A *zsírsavak* a hosszú láncú alkánok (kettős kötés nélküli, telített, nyílt szénláncú szénhidrogének) —COOH (karboxil-) gyök(ke)t tartalmazó származékai. A leggyakoribb zsírsav a 16, ill. 18 C-atomot tartalmazó palmitin-, ill. sztearinsav (31.2 ábra: 2–3).

A *növényi olajok* viszont az ugyancsak hosszú láncú, de telítetlen (tehát egy vagy több kettős kötetést tartalmazó) alkénekből eredő olajsavak származékai (31.2 ábra: 4). A zsírok és olajok az élőlények energiatároló anyagai, amelyek a bőr alatti zsírpárnákban,

magvakban, spórákban, termésekben, továbbá bizonyos — hideg és N-szegény vízben tenyésztő — algák testében halmozódnak fel.

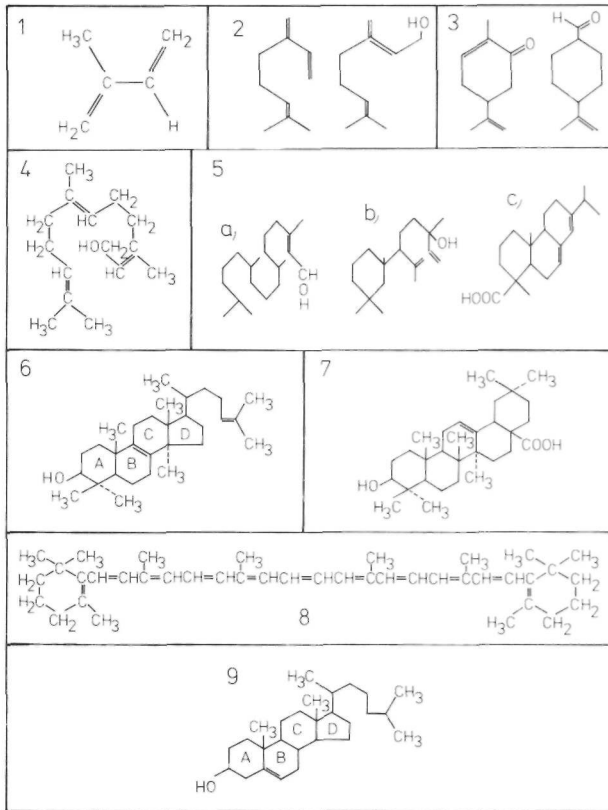
A *viaszok* hosszú és nyílt láncú, telített szénhidrogéneknek és származékaiknak alkoholokkal alkotott észterei, amelyeket a növények védőszervei és a méhfélék mirigyei választanak el. A zsíroktól és olajoktól abban különböznek, hogy a glicerint bennük szterin-sorbeli komplex alkoholok vagy C₁₆–C₃₆ sorbeli, páros szénszámú alifás alkoholok helyettesítik; emellett szénhidrogéneket (főként hosszú láncú, páratlan C-számú alkánokat) is tartalmaznak.

E tulajdonképpeni lipideken kívül a velük rokon, de gyakran más vegyületcsoportokba is besorolható *lipoidoknak* egész sora ismeretes. Ezek között az *izoprenoidok* valamennyijének az 5 C-atomot tartalmazó szénhidrogén, az *izoprén* (31.3 ábra: 1) az alap-egysége, amely kettős kötése révén láncokká és gyűrűkké polimerizálódhat. Két főcsoportjuk van: a *terpenoidok* és a *steroidok*.

A *terpenoidok* izoprén egységei vagy vonalasan, vagy 1–5 szén-gyűrűbe rendeződve csatlakoznak egymáshoz. Az algák, szárazságtűrő növények, sőt bizonyos rovarok illatanyagát adó, aciklikus vagy monociklikus *monoterpének* (C₁₀; 31.3 ábra: 2–3) két, a bizonyos baktériumokban és növényekben jelen lévő a- és diciklikus *szeszkviterpének* (C₁₅; 31.3 ábra: 4) három, a fenyőgyanta (rezin) lényeges részét alkotó a-, di- és triciklikus *diterpének* (C₂₀; 31.3 ábra: 5) négy, a száraz növényekben gyakori mono-, tetra- és pentaciklikus *triterpének* (C₃₀; 31.3 ábra: 6–7) hat, az algák és száraz növények színanyagául szolgáló és olajban oldódó a- és diciklikus *tetraterpének* (C₄₀; 31.3 ábra: 8) pedig nyolc izoprén egységből állanak. Sok izoprén egységből összetett *politerpén* az *Euphorbia*- (kutyatej-) félek és a *Sapotaceák* nyersgumivá szilárduló tejnedve, és valószínűleg a spóra- és pollenszemcsék burkának zömét adó *sporopollenin* is.

A vonalas vagy gyűrűs elrendeződés és a kapcsolódó gyökök minősége szerint a terpenoidok szerkezete a szénhidrogének, az alkoholok, az észterek, az aldehidek, a ketonok, a szerves (karbon-) savak vagy a laktonok szerkezetére emlékeztet. A tetraterpénekhez tartozó *S-karotin* (31.3 ábra: 8) például izoprén egységekből álló, sokszorosan telítetlen szénhidrogéneknek is tekinthető. Az illatos terpének hatóanyaga pedig azok alkoholos, észteres vagy ketonos gyökeiben keresendő.

A kis mennyiségük ellenére minden élő szervezetben fontos közvetítő szerepet betöltő és 6 izoprén egységből összetett *steroidoka*X



31.3 ábra. Izoprenoidok

1. Az izopren-molekula. — 2–8. Terpenoidok: 2. Aciklikus terpének (*mircén, geraniol*). — 3. Monociklikus terpének (*karvon, geraniinsav*). — 4. Egy szeszkviterpén (*farnesol*). — 5. A-, di- és triciklikus diterpének: a) fitol, b) manool, c) abietinsav. — 6. Egy tetraciklikus triterpén (*lanoszerin*). — 7. Egy pentaciklikus triterpén (*oleanin-sav*). — 8. Egy tetraterpén (*β -karotin*). — 9. Egy szteroid (*koleszterin*).

ciklikus jellegük mellett a gyűrűkhöz kötött $-\text{CH}_3$ (metil-) csoportok számának csökkenése különbözteti meg a többnyire pentaciklikus (és csak kisebbrészt tetraciklikus) triterpenoidoktól (31.3 ábra: 9).

Hosszú izoprenoid oldallánc révén, amely négy N-tartalmú pirrol-gyűrűből összetett porfin-maghoz (31.4 ábra: 1) csatlakozik, a zöld növények fotoszintézisét végző, olajban jól oldódó *klorofill* is (31.4 ábra: 2) a lipidek között említhető.

A foszfolipidek vagy foszfátidok, amelyek a növényi és állati sejthártyák két protein-réteg közé fogott, középső lemezét alkotják, főként $=\text{HPO}_4$ gyökük és gyakori $-\text{NH}_2$ csoportjuk révén különböznek a zsírsavaktól (31.4 ábra: 3).

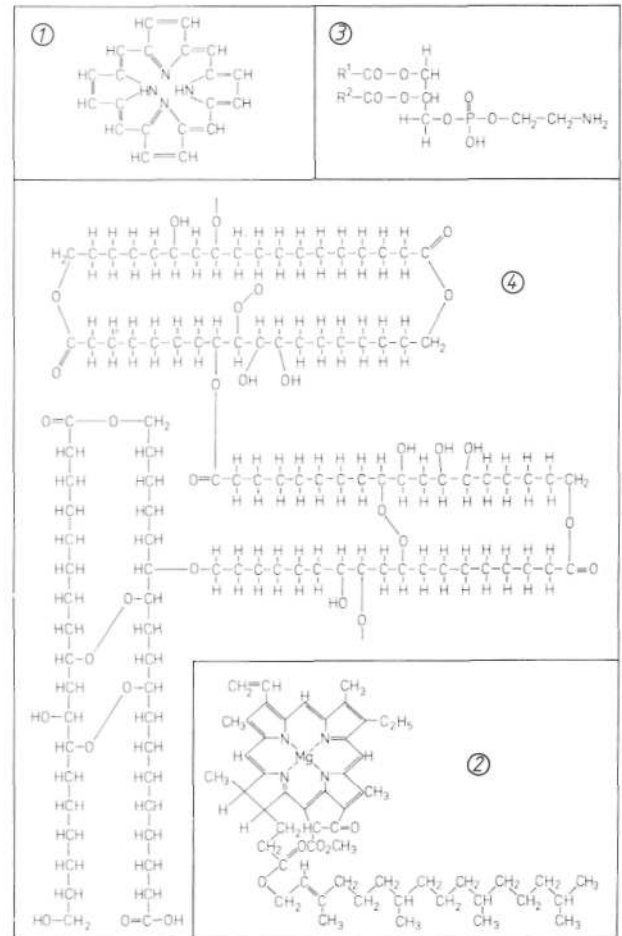
A tágabb értelemben vett lipidekhez sorolható végül a *szuberin* és *kutin*, a növényi testet és a spórákat védő kutikulának és parazövetnek e két fontos alkotórésze. A kutin és a viaszok általában a sejtek külső felületén, a szuberin a sejtfalakon belül képződik. Mind a mikroorganizmusok és enzimek támadásának, mind az oxidációnak és más vegyi hatásoknak képesek ellenállni. Mivel ligninnel, tanninnal, hosszú láncú alifás vegyületekkel (pl. alkoholokkal) társulnak, pontos kémiai szerkezetükre nézve csak föltevések vannak. Fő alkotói azonban zsírsavak és alkoholok polimerizált és keresztbe kötött szerkezetei lehetnek (31.4 ábra: 4).

c) A *lignin* és *tannin* néven összefoglalt, változó összetételű vegyületek a fotoszintézisre képes szervezetekben monoszacharidokból, baktériumokban és gombákban pedig C_2 egységekből képződő, aromás benzolgyűrűk kondenzációs termékei.

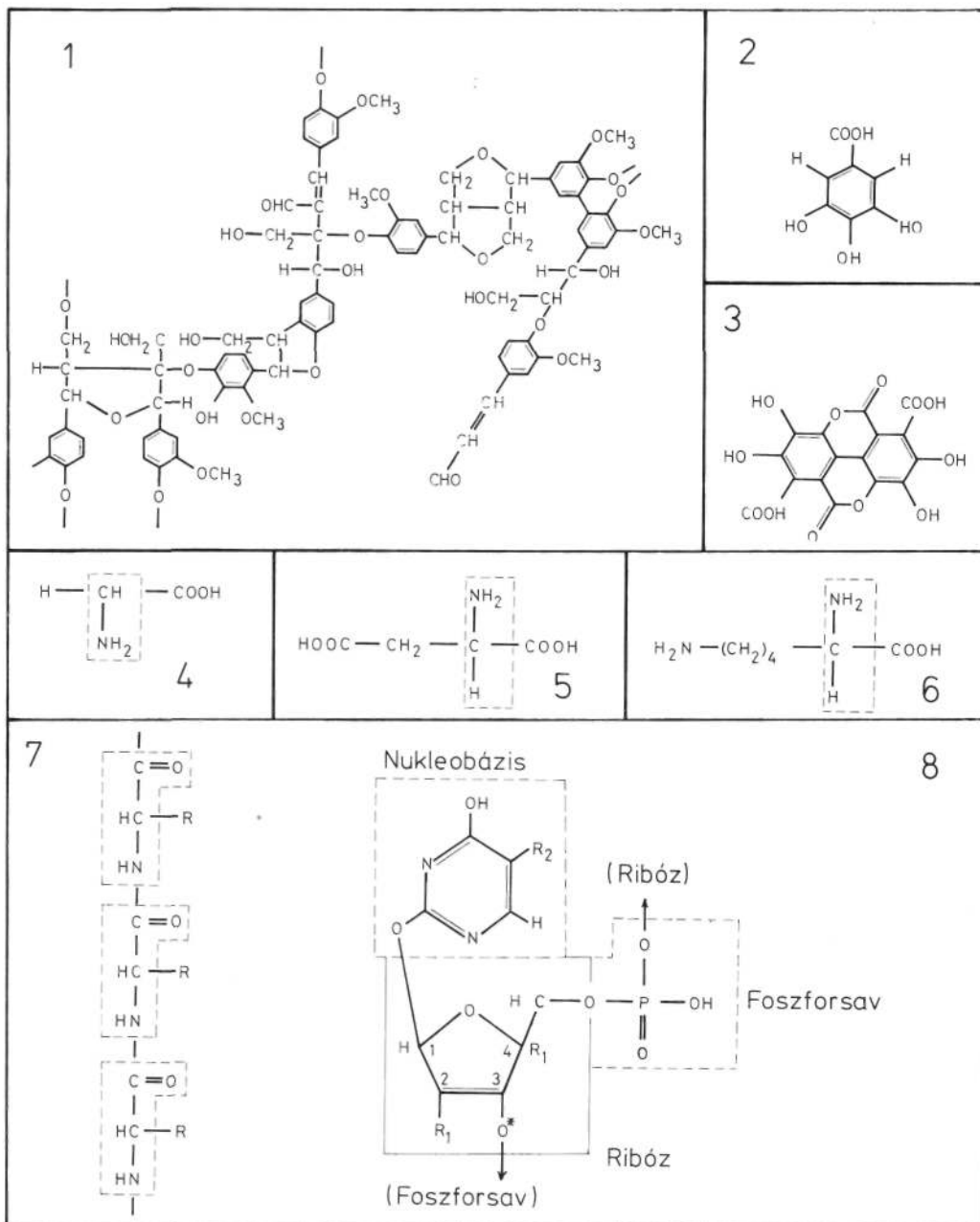
A *lignin* a magasabb rendű növények szilárdító és szállító faszövetek sejtfalanyaga. A száraz faanyag kb. 30%-át teszi ki. Olyan nagy molekulású polimer, amelyet fenil-propán származékokból (különböző aromás alkoholokból) levezethető egységek építenek föl (31.5 ábra: 1; 31.30 ábra). Savakban és a legtöbb szerves oldószerben nem oldódik. A cellulóznál könnyebben oxidálódik, de nem hidrolizálható, és mikroorganizmusoknak is ellenáll. Kis mennyiségben már a mohokban és a páfrány-félékben is jelen van, az egységeikből azonban hiányzik.

A *tannin* („csersav”) a száras növények háncsának és leveleinek védőanyaga; összetétele és viselkedése tekintetében a lignin és a cellulóz között áll. Valamennyi változata a *galluszsav* (31.5 ábra: 2) vagy az *ellagsav* (31.5 ábra: 3) komplex származéka. A növények cseranyagainak oxidatív polimerizációjával keletkezett, vörös vagy sötétbarna, oldhatatlan anyag *neve flobafén*.

d) A *Afehérjék* minden élő sejt, szövet és szerv legfontosabb anyagai, különböző, vízben oldható, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ és $-\text{COOH}$ gyököket tartalmazó, semleges (31.5 ábra: 4), savanyú (31.5 ábra: 5), ill. bázikus (31.5 ábra: 6) aminosavak nagy számszámú polimerjei. A polipeptidekben akár 20 különböző aminosav összesen 150 aminosav-egysége is összekapcsolódhat, láncszerűen (31.5 ábra: 7) vagy gyűrűsen (ciklopeptidek).



31.4 ábra. A porfin-molekula szerkezete. — 2. A klorofill szerkezete, a porfinmaghoz csatlakozó izoprenoid oldallánccal. — 3. A foszfátidok általános szerkezete (R_1 és R_2 : szénhidrogének). — 4. A kutin feltételezett szerkezete



31.5 ábra. 1. Lignin. — 2. Galluszsav. — 3. Ellagsav. — 4–6. Semleges, savas, ill. bázikus jellegű, egyszerű aminosavak. — 7. Aminosav-építőkövekből (keretezve) felépített *polipeptid-lánc* általános szerkezeti képlete különböző más gyökök (R, R', R'') csatlakozásával. — 8. Nukleobázis, ribóz, foszforsav (keretezve), valamint különböző más gyökök (R_1, R_2) összekapcsolódásából álló *nukleotid* [a sejtmagvakban levő deoxiribonukleinsavak (*DNS*) egyetlen alapeleme], amely további molekulák csatlakozásával (nyílak) bővül tovább

A *proteinek* (egyszerű fehérjék) két fő csoportba sorolhatók: /. Tulajdonképpeni fehérjék (szferoproteinek) a következő alcsoportokkal: protaminok, hisztonok, albuminok, globulinok. — 2. Vázfehérjék (szkleroproteinek): keratinok, elasztinok, kollagének.

A *proteidek* (összetett fehérjék) molekulái az aminosav-építőköveken kívül szénhidrátokat, foszforsavat, nukleinsavakat, fémve-

gyületeket, színező anyagokat és lipideket is tartalmaznak. Ezen alkotóik szerint gliko-, foszfo-, nukleo-, fém-, kromato- és lipoproteideket különböztetünk meg (31.5 ábra: 8).

Az egyszerű és összetett fehérjék teljes hidrolízissel alkotóikra (aminosavak, cukrok, heterociklikus bázisok stb.) esnek szét. N-tartalmuk 15–18%; S- és P-tartalmuk pedig 1–2%-ot is elérhet.

A SZERVES ANYAG FENNMARADÁSÁNAK FELTÉTELEI

A szervezet élete csupán addig tart, amíg a disszimilációt az asszimiláció ellensúlyozza. A halál után az atmoszferiliáknak (oxidációnak) szabadon kitett szerves molekulák — baktériumok és/vagy gombák közreműködésével — fokozatosan szervesetlen vegyületekké bomlanak le. A képződő gázok (H_2O , CO_2 , NH_3 stb.) a lég- vagy vízkörbe kerülnek, az ásványi eredetű szilárd maradék pedig vagy helyben marad, vagy a (csapadék)vízben feloldódva eltávozik.

A szerves kötések fennmaradására, ü. üledékes szerves anyagok képződésére csak akkor kerülhet sor, ha:

- az elhalt lények eredeti szerves anyaga elegendő mennyiségben halmozódik fel, és
- ezt a föléje rakódó szervesetlen üledékek az oxigéntől részben vagy teljesen elzárják.

A szerves anyag vagy helyben (a tenyés- vagy élőhelyen), vagy az ép és bomlásnak indult tetemeknek beágyazódás előtti (esetleg utáni) áttelepítődését követően, idegen környezetben temetődik be. Az előbbi esetben *autochton*, az utóbbiban *allochton* felhalmozódásról beszélünk. A kettő között azonban számos (szemiallochton, szemiautochton) átmenet lehetséges. Az autochton szerves anyag vegyi összetétele természetesen közelebb áll a kiinduló élő anyagéhoz, mint a másodlagos hatásoknak inkább kitett allochtoné.

A betemetődésnek viszonylag gyorsnak kell lennie, különben a lég- és vízkörrel közvetlenül érintkező tetemek nagy molekulájú szerves anyagai gyorsan leépülnek. A légköri oxigén kizárása annál tökéletesebb, minél kisebb a tetemetet befedő üledékek permeabilitása. Az efféle, agyagos és finom-aleuritós üledéktakaró alatt olyan lassú átalakulás megy végbe, amely a C-atomokban egyre gazdagabb szénvegyületek keletkezését eredményezi.

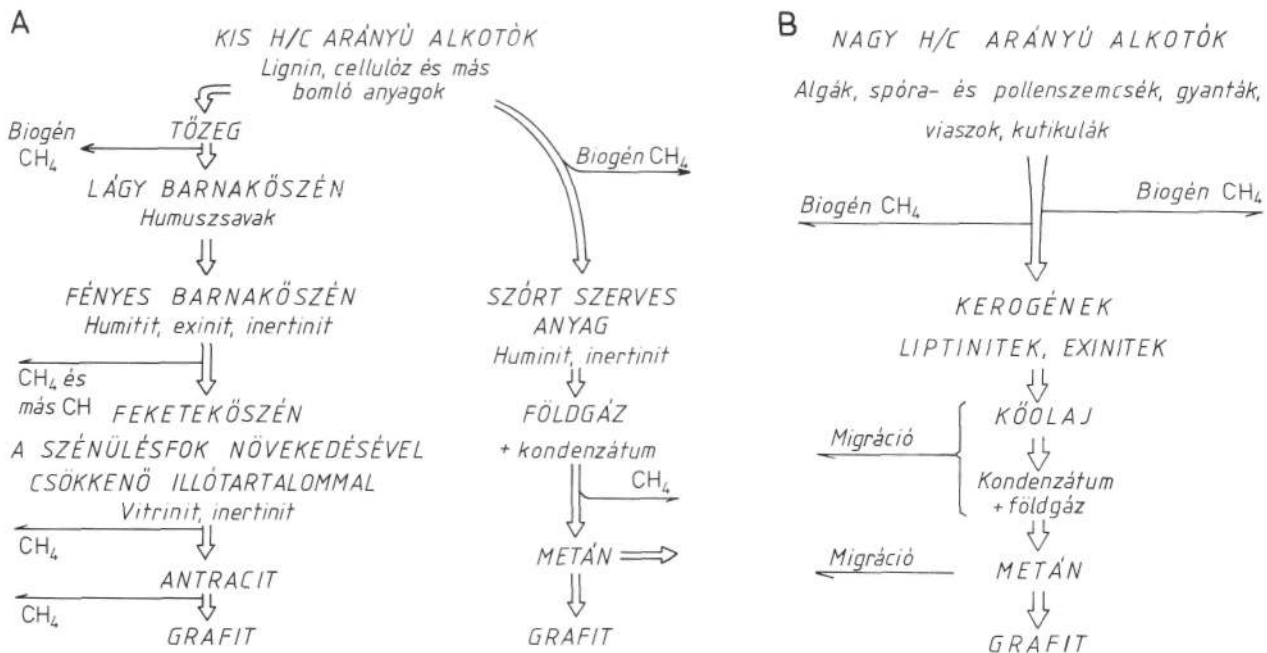
AZ ÜLEDÉKES SZERVES ANYAG KÉPZŐDÉSÉNEK FŐ FÁZISAI

Jellemzi a szerves anyagokat, hogy a betemetődéssel fokozódó hőhatásra szerkezetüket és összetételüket a szervesetleneknél jóval korábban és jóval nagyobb mértékben változtatják meg. Innen van, hogy azokban a mélységekben, ahol a szervesetlen üledékek még csak diagenetikus elváltozásokat mutatnak, azok szerves

anyaga már igen jelentékeny átalakulást szenvedett. A diagenetikus folyamat lerövidülése miatt a szerves anyagoknál a diagenetikus öv és a kiindulási anyag eredeti szerkezetéből már semmit meg nem hagyó metamorfózis öve közé a katagenezis öve helyezkedik el.

31.1. táblázat. Az üledékes szerves anyag átalakulásának szakaszai

SZEDIMENTÁCIÓ		Kezdeti betemetődés BIOPOLIMEREK	Szénhidrátok, proteinek, lipidek, poliszacharidok
DIAGENEZIS	BIOKÉMIAI SZAKASZ	Mikroorganizmusok okozta leépülés BIOMONOMEREK	Cukrok, aminosavak, zsírsavak, alkoholok, fenolok, kinonok, purinok, pirimidinek, szénhidrogének
	GEOKÉMIAI SZAKASZ (mikroorganiz- musok nélkül)	Kondenzáció, polimerizáció GEOPOLIMEREK I.	Nitrogéntartalmú és huminanyagok (kerogének, macerálok)
A könnyen illók távozása, a maradék aromtizálódása GEOPOLIMEREK II.		Kőolaj, feketeköszén (érettebb kerogének és macerálok)	
További gázleadás és kondenzálódás GEOMONOMEREK I.		„Nedves gáz”, antracit	
META- MORFÓZIS	Az összes illók távozása GEOMONOMEREK II.	Grafit	



31.6 ábra. A: A kőszénképződés és a szénüléssel kapcsolatos földgáz-keletkezés vázlata BROOKS (1981) nyomán

B: A szénhidrogénképződés folyamatábrája BROOKS (1981) nyomán

A leülepedett szerves anyag diagenézise biopolimereinek mikroorganizmusok útján biomonomerekre való, *biokémiai lebomlásával* kezdődik. A diagenézisnek a mikroorganizmusok eltűnésével induló későbbi, *geokémiai szakaszában* az igen reakcióképes biomonomerek *geopolimerekké* (kerogénekké, üil. a szénkőzetek *maceráljaivá*) kondenzálódnak. A hőmérséklet betemetődés okozta emelkedésével az *érés* (maturáció) stádiumába jutott geopolimerek fokozatosan leadják könnyen illó alkotórészeit (H₂O, CO₂, SO₂, NH₃, CH₄ és más szénhidrogének), maradékuk pedig tovább aromatizálódik. A folyamat végső, metamorf szakaszában az összes illó rész távozása után csaknem tiszta, kristályos karbónium (grafit) marad vissza (31.1 táblázat).

Azt, hogy az elhalt lények szerves anyagából kőszén, kerogén vagy szénhidrogén képződik-e, elsősorban a fosszilizálódó szerves anyag H/C aránya, mennyisége és az átalakulás kezdeti szakasza oxigénellátottságának mértéke határozza meg.

/. A szénkőzetek legfőbb kiindulási anyaga a cellulóz és a lignin. Keletkezésük (31.6 ábra: AJ a lignin, cellulóz és a magasabb rendű

növényi test egyéb alkotórészei nagyobb tömegeinek jobbra aerob baktériumok közreműködésével történő, CO₂, NH₃, CH₄ és H₂S felszabadulásától kísért, biokémiai bomlásával kezdődik (*tőzegesedés és biokémiai szénülés*). A szénülés *geokémiai fázisában* viszont, lényegében anaerob körülmények között, elsősorban hőhatásra, elemi szénben egyre dúsabb, nagy molekulájú, aromatizálódott és kondenzálódott huminanyagok (31.162. fejezetrész: 31.31 ábra) szilárd halmaza (kőszén), ennek metamorfózisa révén pedig az elemi C hatszöges rendszerbeli kristályaiból álló grafit keletkezik. Mind a kőszéntelep, mind a szórt növényi anyag átalakulását gázok (főleg CH₄, CO₂) és víz képződése kíséri.

2. A szénhidrogének keletkezése főleg alacsonyabb rendű lények (baktériumok, planktonszervezetek), valamint spóra- és pollen-szemcsék cellulóz mellett sok proteint, zsírt és viaszt tartalmazó testének egyszerű lipidekké bomlásával kezdődik. E szigorúan anaerob viszonyok között lezajló, *szaprofikációnak* nevezett folyamat termékei sokkal dúsabbak hidrogénben, mint a lignin és a cellulóz szénülésekor képződő huminanyagok. Nyílt szénláncok a szórt szerves anyag *bituminizációnak* nevezett geokémiai átalakulása során polimerizálódó kerogénekhez kötődnek. (A kerogének keletkezéséhez természetesen a szórt cellulóz és lignin is hozzájárul.) A hőmérsékletnek az anyagok mélyebbre kerülését követő növekedésével azonban a kerogén leszakadó oldalláncai — kőolaj és/vagy földgáz gyanánt — egy kisebb nyomás alatt álló, de nagy hézagterületű tárolókőzet (pl. homokkő, durva aleu(ro)lit, konglomerátum, breccsás mészkő vagy dolomit, sódiapir feletti roskadási breccsa) csapdáiba vándorolnak (31.6 ábra: BJ).

31.2 SZÉNHYDROGÉNEK

SOMFAI ATTILA, VÖLGYI LÁSZLÓ, JÁMBOR ÁRON, BÉRCZI ISTVÁN
ÉS BALOGH KÁLMÁN

31.21 A TERMÉSZETES SZÉNHYDROGÉNEK FONTOSABB FIZIKAI ÉS VEGYI TULAJDONSÁGAI

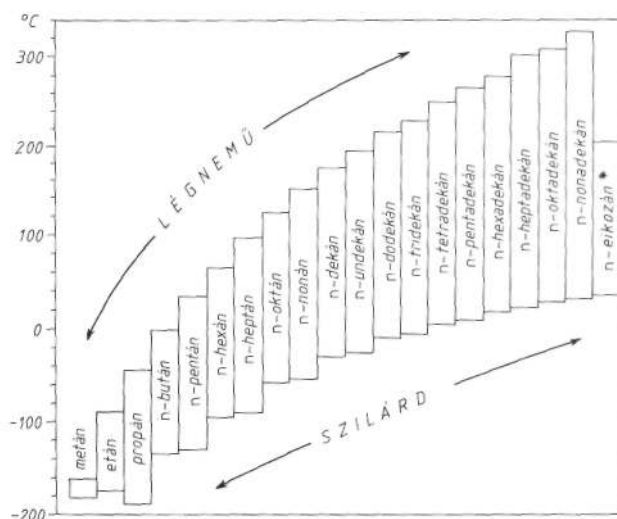
A természetes szénhidrogének sok alkotójú rendszerek, amelyek fázisállapotát összetételük, nyomásuk és hőmérsékletük határozza meg. Alkotóik légköri nyomáson és 20 °C-on mutatott halmazállapota alapján

- kőolajat,
- földgázt és
- szilárd szénhidrogéneket

különböztetünk meg. Az utóbbiak — a gáz és folyadék állapotúakkal szemben — a bezáró közettől független mozgásra (vándorlásra) nem képesek; ezért azal együtt nevezendők meg: *olajpala, kátrányhomok*. Mindezek éghető szénhidrogének keverékén kívül több-kevesebb éghetetlen anyagot is tartalmaznak, sőt számos földgázban, az olajpalában és a kátrányhomokban az utóbbiak vannak többségben.

31.211 A földgáz a földkéregből származó, gáz állapotú anyagok, s ezeken belül különösen a közönséges nyomáson és hőmérsékleten légnemű könnyű szénhidrogének gyűjtőneve.

31.2111 Éghető földgázok. Ezeket a nyílt szénláncú (alifás) szénhidrogének paraffin-sorának



31.44 ábra. Paraffin-homológok (*n*-alkánok) dermedés- és forráspontjának a C-atomok számától való függése

* A forráspont 15 higanymm nyomáson

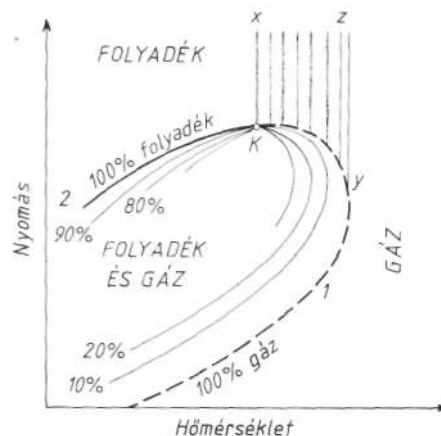
első négy tagja (31.44 ábra), valamint a hidrogén képviseli.

Legnagyobb (70–98%-nyi) mennyiségű az éghető földgázban a metán (CH_4), 1–10%-nyi az etán (C_2H_6). Ha földgáz 12 g/m³ propánt (C_3H_8) és/vagy «-butánt (C_4H_{10}), ill. kevés és 0,739 g/cm³-nél kisebb sűrűségű folyékony szénhidrogént is tartalmaz, *nedves* (zsíros) gázzól, ezek híján *száraz gázzól* beszélünk. A felszín alatt új. a metán mindig, az etán pedig többnyire gáz állapotú; a mélységben általában cseppfolyós propán és ra-bután viszont csak felszínre kerülése után válik gázneművé. A nedves földgáz gáz/folyadék hányadosának értéke 1063–17 800 m³/m³ között ingadozhat.

A földgázt 0,2% H_2S -tartalomig „*édes gáz*”-nak, 0,2% H₂-tartalom fölött „*savanyú gáz*”-nak nevezik. A földgáz kéntartalma sokszor etil-, propil-, butilmerkaptán alakban jelenik meg.

A *merkaptánok* RSH általános képlettel kifejezhető vegyületek, ahol R valamilyen szerves csoportot jelent (pl. etil-merkaptán: $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$).

A kőolajtelepek *kísérő gáza* CH_4 -en kívül nagyobb C-számú alkotókat (etánt, propánt, «-butánt, izobutánt, pentánt, izopentánt, hexánt, heptánt és kevés oktánt) és aromás vegyületeket, pl. toluolt (metilbenzolt: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$) és benzolt (C_6H_6) is tartalmazhat. A kísérő gáz összetétele a hőmérséklet és a nyomás váltakozásakor — amit az üledékes öszlet emelkedése, süllyedése vagy a gáz le-, ill. feláramlása idézhet elő — a fázisgörbe szerint (31.45 ábra) alakul.



31.45 ábra. Egy kétkomponensű rendszer ideális fázisgörbéje PIRSON (1958) nyomán

1. Harmatpont-görbe. — 2. Buborékpont-görbe. — K: Buborékpont (a diagramnak az a pontja, amelynél az anyag folyadék- és gáz-állapotú része egymással egyensúlyban van).

A Kx egyenestől balra a folyadékállapot, a Kx egyenestől jobbra és a harmatpont-görbe alatt a gázállapot mezeje van; a fázisgörbén belüli p/t viszonyok között a folyadék és a gáz együtt fordul elő. A Kx és yz vonalak közötti vonalkázott terület a gázállapot mezejébe tartozik ugyan, de az ide eső szénhidrogén-tárolók kezdeti földgázát a nyomásnak pl. a termelés okozta csökkenésekor „gázcsapadék” (kondenzátum) válthatja föl.

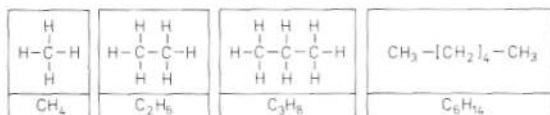
I. ALIFÁS (NYÍLT LÁNCÚ) SZÉNHYDROGÉNEK

1. Alkánok

[Kettős kötés nélküli, telített vegyületek]

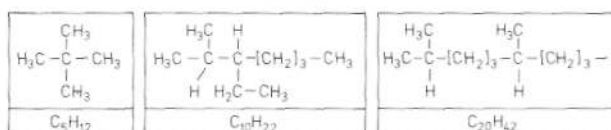
a/ Egyenes szénláncú, normál (n-) alkánok

Parafin-sor: C_nH_{2n+2}



b/ Elágazó szénláncú izealkánok

C_nH_{2n+2}

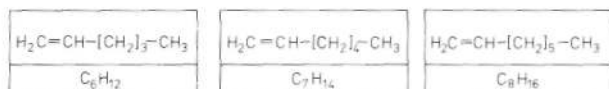


2. Alkének

[Egy kettős kötet tartalmazó, telítetlen vegyületek]

a/ Egyenes szénláncú, normál (n-) alkének

Olefin-sor: C_nH_{2n}



31.46 ábra. Az alifás (nyílt láncú) szénhidrogének szerkezetének áttekintése:

1. sor: metán; etán; propán; n-hexán.

2. sor: izopentán; 2-metil-3-etilheptán; a 2, 6, 10, 14-tetrametil-hexadékan (= „izoprenoid” fitán) egy részlete.

3. sor: n-hexén; n-heptén; n-oktén.

A gáz alakú szénhidrogének kismértékben a mélységi vizekben is oldódnak. 1 m³ víz pl. az olajtelepek hőmérsékletén 2,5–3,5 m³ gázt képes oldani, de már 1 súly%-nyi oldott só is mintegy 5%-kal csökkenti a gázoldó-képességet. A tárolórendszerek vize kb. 17-szer kevesebb gázt old, mint azok olaja.

Ha a földgáz metánon kívül még jelentős mennyiségű inert gázt (CO₂-t vagy N₂-t), H₂-t vagy H₂S-t tartalmaz, akkor *vegyes* (kevert) gáz a neve.

31.2112 Éghetetlen földgázok. Közülük a CO₂ a leggyakoribb. A „száraz szénsav” max. 10%-nyi metánt, ill. etánt, a „nedves szénsav” > 12 g/m³-nyi propánt, ill. «-butánt is tartalmaz.

Csak néhány térf.-%nyi kísérő gáz a hélium (He) és az argon (Ar); a N₂ mennyisége viszont 30–40, sőt 90%-ot is elérhet (31.22242. fejezetrész).

31.212 A kőolaj (fekete olaj) sötétbarna, barnás-vagy zöldesfekete, a víznél könnyebb (0,65–1,00, átlagosan 0,9 g/cm³ sűrűségű), de nagy belső súrlódású (viszkózus) folyadék. Bonyolult elegy, amelynek több mint felét *telített szénhidrogének*, nem egészen 1/3-át az *aromás szénhidrogének* különböző (gyakran kén-, nitrogén- és oxigéntartalmú) fajtái, fennmaradó részét

pedig N-, S-, O-tartalmú, nagy molekulásúlyú, *poli-ciklikus vegyületei* teszik ki.

Ezen alkotók egy része az élő szervezetekből változatlanul átöröklődött, vagy a betemetődés után csak csekély változást szenvedett, ill. egy bonyolultabb vegyület elbomlása után annak jellemző részeként fennmaradt *geokémiai fosszília*. Ilyenek pl. a kolesztán, az aromás szteroidok, a klorofill oldalláncából, ill. magjából (31.4 ábra) eredő izoprenoidok, ill. porfirinek. Az alkotók zöme ugyan nagyobb mértékű átalakulás eredménye; élő anyagokból való származásuk a friss üledékek szerves anyagának az egyre idősebbekévé való összehasonlítása útján mégis kielégítően valószínűsíthető.

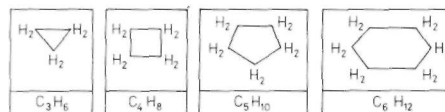
A szénhidrogéneknek a 31.46 és 31.47 ábrán szemléltetett csoportjai közül a kőolajban a *nyílt szénláncú*, de *telítetlen alkének* (olefinek) s a *poli-ciklikus cikloalkének* általában csak kis mennyiségben fordulnak elő.

II. GYÜRŰS SZÉNHYDROGÉNEK

1. CIKLOALKÁNOK (NAFTÉNEK)

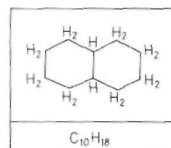
[Kettős kötés nélküli telített vegyületek]

a Monocikloalkánok: C_nH_{2n}

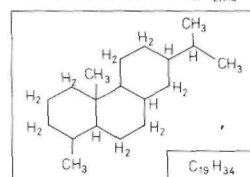


b Diczikloalkánok:

C_nH_{2n-2}



c Triczikloalkánok: C_nH_{2n-4}

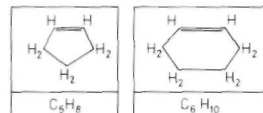


2. CIKLOALKÉNEK

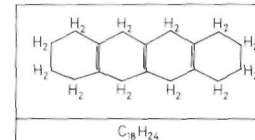
[Egy kettős kötet tartalmazó gyűrűkkel]

a Monocikloalkének:

C_nH_{2n-2}



b Tetracikloalkének: C_nH_{2n-12}

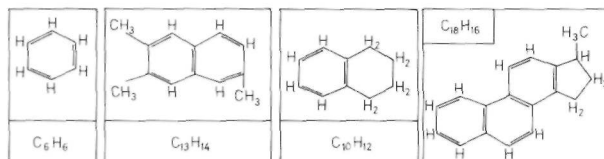


3. AROMÁSÁK

[Három kettős kötet tartalmazó benzolgyűrűkkel]

a Egyszerű aromás CH-ek

b Cikloalkános aromás CH-ek



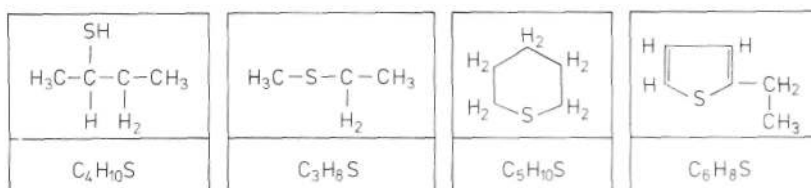
31.47 ábra. A gyűrűs szénhidrogének szerkezetének áttekintése, néhány példával:

1. sor: c-propán; c-bután; c-pentán; c-hexán.

2. sor: dekahidronaftalin (dekalin); fichtelit.

3. sor: ciklopentén; ciklohexén; n-tetraciklohexén.

4. sor: benzol; trimetil-naftalín; tetrahydronaftalin (tetalin); metil-ciklopentano-fenantren.



31.48 ábra. A kőolajok néhány egyszerű kénvegyülete:

2-butántiol; 2-tiobután; tiociklohexán; etiltiofen.

Az *olefinek* egy kettős kötést tartalmazó, alifás szénhidrogének; tapasztalati képletük $[\text{C}_n\text{H}_{2n}$ vagy $(\text{CH}_2)_J$ a naftenekeivel egyezik. Kis C-számú képviselik (az etilén: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, a propilén: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, s a butilén: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) közönséges p/t viszonyok között gázneműek, a közepes C-számúak folyékonyak, a többiek pedig szilárd állapotúak. Nagy reakcióképességük következtében a természetben ritkák.

Az összetételt uraló telített szénhidrogének az egyes láncú n-alkánok (*paraffinok*) s a velük azonos tapasztalati képlettel ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) rendelkező, de elágazó láncú *izoalkánok*, valamint a kettős kötés nélküli, egyszerű és összetett gyűrűket alkotó cikloalkánok (*naftének*) között oszlanak meg. Az ezekhez keveredő *aromás szénhidrogének* vagy 3 kettős kötést tartalmazó benzolgyűrűkből, vagy benzolgyűrű(k)höz kapcsolódó naftényűrűkből tevődnek össze (31.47 ábra). E vegyületeket a benzolgyűrűk száma szerint nevezik mono-, di- vagy triaromásnak (31.49 ábra). Tovább bonyolítja azonban a kőolaj összetételét, hogy e csoportok alapvegyületeit igen változatos oldalláncú izomerjeik és azok származékai kísérik, sőt a csoportok

egy-egy tagjai egymáshoz is kapcsolódhatnak. A több széngyűrűs (policiklikus) vegyületekhez nyílt szénláncok csatlakozhatnak, s a vegyületek H-jét különböző — a paraffin-sor tagjaiból egy H-atom elvonásával képezett — alkil-gyökök (metil: $-\text{CH}_3$; etil: CH_2CH_3 —; propil: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ — stb.) helyettesíthetik.

Az n-alkánok homológ sorából az 5 és 40 közötti, az izoalkánok közül a 6–8, a naftének közül pedig az 5–10 C-számúak és azok származékai a leggyakoribbak.

A kőolaj kisebb hányadát *kén-, oxigén-, nitrogén- és fém-tartalmú* (heteroatomos) szénhidrogén-származékok alkotják. Csaknem mindig tartalmaz azonban a kőolaj oldott állapotú földgázokat (metánt, etánt, propánt, butánt, sőt kénhidrogént) is.

A kőolajban a C és H után a *kén* a leggyakoribb — átlagosan 0,65 súly%-ban jelenlevő, de olykor 5–6 súly%-ot is elérő — elem. Ez a paraffin típusú kőolajokban nyílt láncú mono- vagy diszulfidokhoz (merkaptánokhoz), a nafténekben pedig mono- vagy policiklikus tiofenekhez kötődik (31.48 és 31.49 ábra). A kén részint az élő anyag fehérjéiből, részint az üledék eredeti szulfattartalmából származik. A karbonátos kőzetekből nyert kőolaj általában több kenet tartalmaz, mint a szilikátos üledékekből származó. A szilikátos kőzetek Fe-tartalma ui. a kenet pirit alakjában a kőzetben tartja, a karbonátok bitumentartalma pedig szerves vegyületekhez kapcsolódik.

A kőolaj 2–3 súly%-ot elérő oxigéntartalmának uralkodó része különböző zsír-, izoprenoid- és nafténsavak, olykor aromás kötésű fenol és származékai alakjában jelenik meg. Mindössze 0,094 súly%-nyi átlagos m'/roge'ntartalma pedig főként a benzol- és piri-dingyűrű összekapcsolódásával létrejött, korábban csak élő szervezetekből ismert kinolinhoz (31.50 ábra) és metilkinolinhoz, valamint a 13 és 16 C-számú ciklikus aminokhoz és a klorofillal rokon, több piri-dingyűrűből álló, amellet Fe-, Mg- és V-atomokat is tartalmazó porfirinekhez fűződik. E vegyületek jelenléte a kőolaj (és általában a szénhidrogének) szerves eredetének megítélése szempontjából döntő fontosságú.

A n-pentánban vagy n-heptánban való oldódás, ill. kicsapódás útján elkülöníthető, 500–1200 molekulásúlyú *gyanták* és 1000–10000 molekulásúlyú aszfaltének az aromás vagy nafténes-aromás szénhidrogén-sorok természetes végső tagjai. Olyan igen bonyolult felépítésű vegyületek, amelyek policiklikus és heteroatomos (O, N, S) magjaihoz különféle oldalláncok is csatlakoznak.

A kőolaj hamujából, füstgázaiból vagy a legnehezebb frakciójának kiizittása után hátramaradt petróleumkocszból kimutatott számos nyomelem (Si, Fe, Ti, Ca, Mg, Mn, V, Ni, Na, K, P, Li, Al, Cu, Pb, Au, Ag, Sn, Mo, Cr, Co, As, Ba, Sr, Zn, Cl stb.) zöme nem ásványi, hanem szervesen kötött alkotórész; egy részük kétségkívül az olajképződés alapjául szolgáló lények testéből származik.

Nagyobb mélységekből olykor víziszta vagy világosbarna, kicsiny (0,739–0,779 g/cm³) sűrűségű, csekély viszkozitású, <7–9 C-számú, folyékony szénhidrogéneket nyernek, amelyek a tárolókörzet magas hőmérséklet- és nyomásviszonyai között még gáz állapotúak. Az ilyen keveréket *gázcsapadéknak*, *párlatnak*, *kondenzátumnak*, *könnyű olajnak* nevezik.

Tap. képlet	Mono-aromásak	Di-aromásak	Tri-aromásak	Kénes aromásak	
$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$					Benzotiofenek
$\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$					
$\text{C}_n\text{H}_{2n-10}$					
$\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$					Dibenzotiofenek
$\text{C}_n\text{H}_{2n-14}$					
$\text{C}_n\text{H}_{2n-16}$					
$\text{C}_n\text{H}_{2n-18}$					Naftobenzotiofenek
$\text{C}_n\text{H}_{2n-20}$					

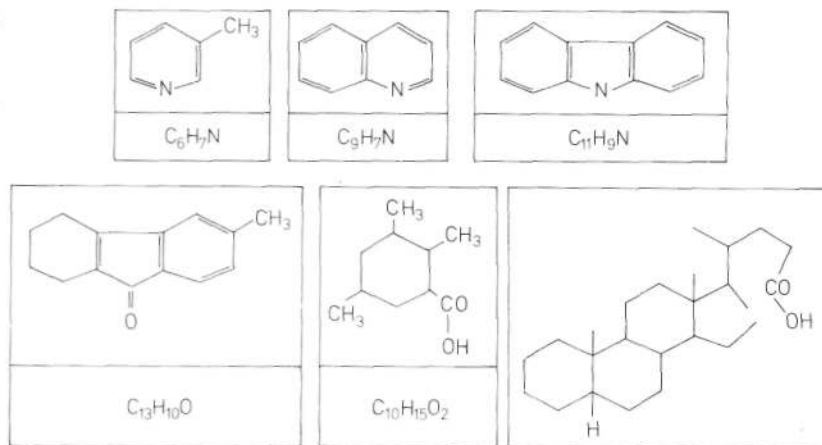
1 2 3

31.49 ábra. A kőolajok egyszerű aromás (1), nafténes aromás (2) és kénes aromás (3) vegyületei vázának áttekintése, a csatlakozó H-atomok és alkilgyökök elhagyásával, TISSOT—WELTE (1978) nyomán

31.50 ábra. A kőolajok néhány egyszerűbb N- és O-tartalmú vegyülete:

1. sor: Metilpiridín; kinolin; karbazol.

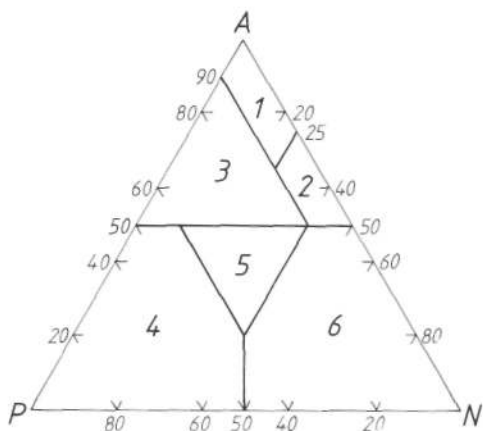
2. sor: Metilfluoren; trimetil-ciklohexánsav; az 5- β -kolán-sav (szteroidsav) váza.



A kőolaj szakaszos desztillációval elkülönített fő alkotói (benzin, gázolin, Diesel-olaj, kenőolaj, aszfalt) között gázkromatográfia és

tömegspektrometria segítségével idáig kimutatott önálló vegyületek száma 295.

A természetes kőolaj ultraibolya fényben — összetételétől függően — világoskék-től a vörösig változó fényt áraszt (fluoreszkál). — Szagát könnyen illó alkotórészei határozzák meg. Nehéz frakcióinak kéntartalmú vegyületei bűzössé, O-tartalmú alkotói szúrós szagúvá, az aromás szénhidrogének kellemes illatúvá teszik. A metán és az etán szagtalan; de a propán és főként az n-bután enyhén fokhagyma szagúvá teszik. A legtöbb kőolaj azonban — az 5–9 szénszámú szénhidrogénektől — benzin szagot nyer. A 10–12 szénatomszámú vegyületekben gazdag kőolajok pedig petróleum szagúak.



31.51 ábra. A TISSOT—WELTE-féle kőolajtipusok mezői háromszögdiaqramban:

A: Aromás szénhidrogének és NSO-vegyületek. — P: Paraffinok (n- és izoalkánok). — N: Naftének (cikloalkánok).

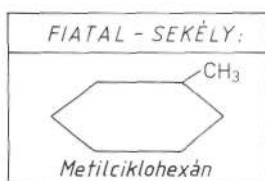
1. és 2. Degradált nehéz kőolajok. — (1. Aromás-aszfaltos kőolajok. — 2. Aromás-nafténes kőolajok.) — 3. Átmeneti aromás kőolajok. — 4. Paraffinos kőolajok. — 5. Paraffinos-nafténes kőolajok. — 6. Nafténes kőolajok.

1 atm (101,325 kPa) nyomáson, 210 °C feletti lepárlással elkülöníthető vegyületsportjaik mennyisége alapján TISSOT—WELTE (1978) a kőolajokat két fő csoportba osztja. Mind a *telített*, mind az *aromás főcsoporton* belül további 3–3 kőolajtypust különböztet meg (31.51 ábra). Ez az osztályozás *paraffinok* alatt az n- és izoalkánok, naftének alatt a mono- és policikloalkánok együttesét érti; *aromások* néven pedig az összes aromás gyűrűs szénhidrogént foglalja össze, azok valamennyi (kondenzált és heteroatomos) fajtájával (tehát a rezinekkal és aszfalténekkal) együtt. Szerzői a kéntartalmat is figyelembe veszik (31.17 táblázat).

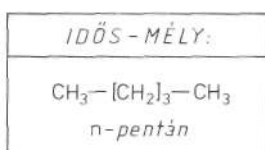
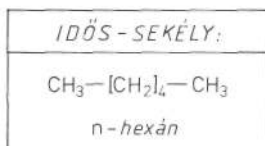
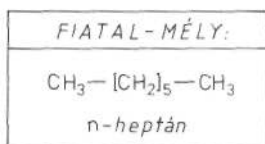
31.17. táblázat. A kőolajok TISSOT—WELTE (1978)-féle osztályozása

Az alkotók kőolajon belüli részaránya 210 °C feletti hőmérsékleten		A kőolaj		
		típusa	kéntartalma	
$T > 50\% > ARA$	$N < P > 40\%$	Paraffinos	< 1%	
	$N \leq 40\% \geq P$	Paraffinos-nafténes		
	$40\% < N > P$	Nafténes		
$T \leq 50\% \leq ARA$	$P > 10\%$	Átmeneti aromás	> 1%	
	$P \geq 10\%$	$N \leq 25\%$		Aromás-aszfaltos
		$N \geq 25\%$		Aromás-nafténes

T: Telített szénhidrogének. — ARA: Aromás szénhidrogének, rezinek és aszfalténekek együtt. — P: Paraffinok. — N: Naftének.



31.52 ábra. Nem-degradált kőolajok domináns szénhidrogénjének változása a mélység és a földtani kor függvényében BIEDERMAN (1978) szerint



A paraffinos kőolajok kis mennyiségű aromás tagjainak többsége mono- és diaromás; rezin- és aszfalténtartalmuk < 10%; ezért fajsúlyuk is kicsiny: < 0,85.

A paraffinos-nafténes kőolajok 25–40%-nyi aromás szénhidrogént, ezen belül 5–15%-nyi rezint és aszfaltént tartalmaznak. Sűrűségük és viszkozitásuk közepes.

A paraffinos és paraffinos-nafténes kőolajokat többnyire nem-tengeri, tengerparti és deltaüledékekben keletkezettnek vélik.

A nafténes típusba részint éretlen (fiatal), részint az előző két csoport kőolajának bakteriális degradációja révén (tehát kis mélységben) képződött, < 20% paraffintartalmú kőolajok viszonylag ritka előfordulásai tartoznak.

Az átmeneti aromás kőolajok 40–70%-nyi aromás szénhidrogéneken belül — aminek legnagyobb része tiofenzármazék — néha 10–30%-nál is több aszfaltént tartalmaznak; ezért fajsúlyuk általában > 0,85.

Az aromás—nafténes és aromás aszfaltos kőolajok csekély paraffintartalma, nagy fajsúlya, 25–60% közötti aszfalténtartalma azoknak más kőolaj típusok bakteriális degradációjából való származását tanúsítja. A mintegy 25%-nyi vagy még több rezint, de < 1% kenet tartalmazó aromás-nafténes, nehéz kőolajok valószínűleg paraffinos vagy paraffinos-nafténes kőolajokból erednek. Az igen viszkozus, sőt szilárd, 1–9%-nyi kenet, 30–60%-nyi aszfaltént tartalmazó aromás-aszfaltos kőolajok pedig feltehetően az átmeneti-aromás típusból keletkeztek. A kátrányhomokok kőolajának túlnyomó része e két utóbbi típusba tartozik.

31.22 A SZÉNHI-DROGÉNEK KÉPZŐDÉSE

Bármily magától értetődőnek tűnik is, hogy a szénhidrogén-keletkezést a mocsárgáz szemünk előtt történő keletkezésének mintájára, elhalt élőlények bomlásából származtassuk, ennek lefolyását illetően a kutatásnak három fő nehézséggel kell megküzdenie:

A kőolaj összetételében mutatkozó különbségek lényegileg két különböző folyamatra vezethetők vissza: 1. A szerves anyagnak a betemetődéssel arányos (de természetesen a geotermikus viszonyok alakulásával is összefüggő) termális érése, amely a kőolaj alkánokban való dúsulását, nehéz alkotóinak csökkenését eredményezi, és a metánképződés felé halad. Ennek következtében a fiatal és kis mélységű nafténes, ül. paraffinos-nafténes kőolajokat nagyobb mélységben paraffinos típusúak váltják fel (31.52 ábra). — 2. A nagyobb mélységből felszínközébe került telepek kőolajának bakteriális bomlása és oxidációja, amely a paraffin tartalom csökkenésére, ill. az aszfaltének mennyiségének növekedésére vezet (TISSOT—WELTE 1978).

31.213 Az olajpala, a kátrányhomok és a természetes aszfalt szerves anyagai.

Az olajpala olyan szürke, fekete, zöld, barna vagy vöröses színű, lemezes-leveles szerkezetű, de egyébként agyagra vagy agyagos aleurolitra emlékeztető kőzet, amelynek szervesanyag-tartalmára rendszeresen csak szaga és feltűnően kicsiny térfogatsúlya utal. 5–80 súly%-nyi, szilárd állapotú szerves anyaga humin- és zsírsavakból, valamint közepes és nagy C-számú aromás vegyületekből áll; elemi összetételében a C-n és a H-n kívül az O, az N és S is részt vesz. Az olajpala olyan anyakőzet, amelyben a kőolaj és földgáz anyagát adó (egyébként szórt) szerves anyag kőzetalkotó mennyiségben halmozódott fel. Igazolja ezt a belőle hőkezeléssel nyerhető palaolaj és éghető gáz, valamint a szerves oldószerekkel (kerogének hátrahagyása mellett) kioldható bitumen.

A fekete vagy sötét szürkésfekete színű kátrányhomok 10–20%-nyi szerves anyagát 20–40 C-számú, sok heteroelemet tartalmazó vegyületek uradják, amelyek a felszín közelébe került tárolókőzetek fluidumának oxidációja révén keletkeztek és szilárd vagy gél állapotúak (31.272. fejezetrész).

A természetes aszfalt aszfalténjei stabilis kolloid állapotú, 100–300 °C-on olvadó, magasabb hőfokon kocszosodó, benzolban és kloroformban oldható, 1,0 körüli sűrűségű, C és H mellett kevés N-t és O-t, sőt anorganikus alkotókat is tartalmazó, gyakran nagy fém-tartalmú vegyületek.

/ Szórt eloszlású szénhidrogént csaknem minden üledékes kőzet tartalmaz, és a nagy kőolaj- és földgáztelepek túlnyomó többsége is olyan tengeri üledékekhez kötődik, amelyek nem lépték át a katagenézis alsó határát. Az is tény azonban, hogy a betemetődésük helyén maradt kőszéntelepekkel szemben a mélybeli p/t viszonyokra, oldási, adszorpciós, katalitikus, mikrobiológiai és egyéb hatásokra sok-

kai érzékenyebb szénhidrogének elvándorolnak „anyakőzet”-ükből, és olyan kőzetekben (olykor pl. kristályospalák vagy magmatitok repedésrendszerében) halmozódnak fel, amelyek eredeti szervesanyag-tartalmából ez a másodlagos felhalmozódás nem vezethető le. A tárolók szénhidrogénjének anyakőzetét tehát — többnyire közvetett úton — csak valószínűsíteni lehet.

2. Ősmeradványoknak a szénhidrogénekben való ritkasága folytán az eredeti szerves anyag természete sokáig rejtve maradt, és az sem volt egyértelmű, miért képződik a szerves anyagból egyszerű kőszén, máskor pedig kőolaj vagy földgáz.

3. Ezzel szemben már 1856-tól kezdve sikerült különböző szénhidrogéneket szervesetlen vegyületekből előállítani, és ez számos szénhidrogén-kémikust még ma is a kőolaj és földgáz szerves eredetével való szembeállításra készítet.

A szénhidrogének származtatása tekintetében tehát a kutatók két, egyenlőtlen erejű táborra oszlanak. A geológusok túlnyomó többsége a biogén eredet híve; egyes szakemberek azonban vitatják a szénhidrogének szerves eredetét.

31.221 Szervesetlen keletkezési elméletek. Számos változatuk HOFER (1906), CLARKÉ (1924) és KERTAI (1972) adatainak kiegészítésével az alábbiak szerint csoportosítható:

/ *A magmás elmélet hívei* azon az alapon kerestek kapcsolatot a vulkáni tevékenység és a szénhidrogének képződése között, hogy egyes vulkáni kőzetekben kőolaj- és paraffin-nyomokat találtak. — 2. *A kozmikus származtatás szószólói* (pl. SZOKOLOV 1889) a bolygók és egyes meteoritok szénhidrogén-nyomából kiindulva, a Föld világegyetemből származó örökségének tartják a szénhidrogéneket. — 3. *A karbid-acetilén elméletet* BERTHELOT alapozta meg, aki 1856-ban elsőül állított elő metánt H_2S -nek és CS_2 -nek izzó részcsövön való átvezetésével. Feltételezte ui., hogy a földkéreg mélyén alkáli fémek léteznek, és ezek CO_2 -vel az ott uralkodó magas hőmérsékleten karbidokká alakulnak. Az utóbbiak vízzel acetilénné (C_2H_2) vegyülnék, ez $900^\circ C$ -on benzollá (C_6H_6) polimerizálódik; a benzol pedig H-vesztéssel más szénhidrogének képződésének forrása lesz. *Mengyelejev* (1877) és mások a vasmeteoritokban is gyakori vaskarbidnak vízzel (és savakkal) való érintkezéséből, vagy acetilén és hidrogén (nikkel-katalizátor jelenlétében való) egymásra hatásából származtatta a természetes szénhidrogéneket. — 4. A kijevi PoRFIREV-iskola viszont az olivin szerpentinesedésével igyekszik kapcsolatba hozni a kőolaj keletkezését. CseKAUUKnak (1971) ui. $CaCO_3$, $MgSO_4$, C, H_2O , SiO_2 és FeO felhasználásával $1227-1427^\circ C$ -on és $40-60$ kbar nyomáson olyan szénhidrogén-keveréket sikerült előállítani, amely a paraffinsornak a metántól az *n*-heptánig terjedő tagjaiból állt. Erre támaszkodva PoRFIREV (1971, 1974) fölteszi, hogy a felsőköpenynek vasoxidot, vizet és széndioxidot is tartalmazó, ultrabázikus kőzeteiben, a kis hullámsebességű GUTENBERG ÖV hőmérsékleti viszonyai között, a természetes kőolajával azonos összetételű és a környező köpenyanyaggal termodinamikai egyensúlyban levő keverékek képződnek. Ezeknek a hőmérséklettől függően alakuló frakciói vízzel és más fluidumokkal együtt, gázos oldatok alakjában a kisebb hőfokú és nyomású, felszínközeli övek felé vándorolnak, majd polimerizálódva és cseppfolyósodva, önálló fázisokként különülnek el oldószerüktől. E folyamat érvényét PoRFIREV az újproterozóikum kezdetéig vezeti vissza.

— 5. A leningrádi KUDRJAVCEV (1951) szerint a magmás és metamorf kőzetekben, piroklasztikumokban, a különféle magmás érc-képződményekben és a vulkáni gázokban észlelt szénhidrogén-előfordulások valamennyijének autochtonnak (tehát szervesetlen eredetűnek) kell lennie, mert a szénhidrogén-telepek és feltételezett

anyakőzeteik szerves anyagainak eltérései következtében azok közvetlen összefüggését nem tekinti bizonyítottnak. A szénhidrogének mélységi eredete mellett szól ellenben lelőhelyeik zömének nagy törésvonalak mentén való elhelyezkedése. — 6. KOZACSOK (1977) kísérletére támaszkodva (aki CO_2 -ből és vízgőzből, vasoxid katalizátor alkalmazásával, nagy nyomáson etánt és propánt állított elő), DOLENKO (1977) a globális tektonikai mozgás következtében nagy mélységbe kerülő litoszféra-lemezek víz- és széndioxid-tartalmából eredezteti a szénhidrogéneket. — 7. *A szemiorganikus elméletek* viszont szerves anyag és szervesetlen tényezők kölcsönhatásából vezetik le azokat. Fölteszik pl., hogy a felszín alatti vizekből radioaktív hatásra felszabaduló hidrogén a kőzetekben levő szerves vagy szervesetlen C-vel egyesül szénhidrogénné. PRATT (1934) a kőolajoknak a tengeri üledékek szerves anyagával szembeni, $1-8\%$ közötti *H*-többletét vulkáni működéssel kapcsolatban felszabaduló hidrogénné az „öskőolaj”-ba való belépésével indokolja. KROPOTKIN *et al.* (1971) viszont úgy vélik, hogy a szénhidrogének alkotórészei ugyanúgy származhatnak a földköpenyből, mint az üledékek szerves anyagából, vagy az utóbbi és a köpeny eredetű hidrogén egymásra hatásából.

A szervesetlen elméleteknek az a gyöngéjük, hogy (az egyébként kifogástalan) laboratóriumi kísérletek feltételei és kiinduló anyagai nagyon eltérnek a szénhidrogén-előfordulások p/t viszonyaitól és anyagaitól; ezért kénytelenek a szénhidrogén-képződést olyan mélységekbe helyezni, amelyek viszonyait ellenőrizni nem tudjuk. Figyelmen kívül hagyják továbbá a szénhidrogéneknek az élő szervezetekre jellemző szerves vegyületeit, az üledékes kőzetekből a magmás és metamorf kőzetekbe való vándorlás lehetőségét, és azt is, hogy az utóbbiak szénhidrogénkincse csekély töredéke csupán az üledékes kőzetekének. Szervesetlen tényezőkkel (hőmérséklet, nyomás, magmás benyomulás, felszálló hévizek, radioaktivitás, katalizátorok stb.) természetesen szerves származtatás esetén is számolnunk kell. *E tényezők kizárólagossága azonban a Föld történetének csak az élő szervezetek kialakulása előtti szakaszában képzelhető el.* De a prebiológiai időszaknak az üledékekbe átkerült szénvegyületei 3 milliárd év alatt oly mértékű biológiai, diagenetikus és termikus átalakuláson mehettek keresztül, hogy fennmaradásuk esélye a minimumra csökkent. Ezért — bár az élő anyag kifejlődéséhez szükséges első karbóniumforrást VINOGRADOV (1953) is a kristályos kőzetek finom eloszlású, abiogén grafitjában keresi — az üledékek szerves anyagát mégis általában az egykori élőlények testéből származtatja.

31.222 A szénhidrogének biogén keletkezése

31.2221 A biogén elmélet bizonyítékai. A szénhidrogén-telepek túlnyomó többsége olyan sekélytengeri, tavi és deltaüledékekben jelenik meg, amelyeknek még a telepekkel szomszédos, „meddő” részletei is $0,5-3,5\%$ -nyi szerves anyagot (egyebek közt $>0,05\%$ -nyi szénhidrogént is) tartalmaznak.

Már a 19. sz. végén észrevették, hogy a skóciai és észak-amerikai olajpalák sok, részben már elbontott *alga-*, *gomba-*, *spóra*, *pollen-* és *baktérium-maradványt* zárnak magukba. Később mások kőolajokból mutattak ki — azok megszűrésével vagy centrifugálásával — *foraminiférákat*, *radioláriákat*, *diatomákat*, *rovartestekből származó hártyákat*, *spóra-*, *alga-* és *gombamaradványokat*. Bár azt a tény, hogy bizonyos baktériumok hatására különböző növényi vagy állati eredetű szerves vegyületekből szénhidrogének keletkezhetnek, már több mint 100 éve ismerték, mégis meglepő volt, hogy BASTIN (1926) és utána sokan mások több km mélységből származó kőolajokban és peremi vizekben *élő baktériumokat* is találtak. Ezek nyilván a friss tengeri iszap gazdag és változatos baktérium-tenyészetének a mélyben uralkodó nagy nyomást és hőmérsékletet is elviselő mohikánjai, amelyek többsége zsírsavakból való szénhidrogén-fejlesztésre vagy -felhalmozásra képes (ZOBELL 1946).

Bár e tények együttese nagymértékben alátámasztja a szénhidrogének biogén eredetének először HENKEL (1925) által megpendített, majd ENGLER (1908) és ARHANGELSKIJ (1927) által kifejlesztett elméletét, azt mégis a szerves kémiai és szénizotóp-vizsgálatok tették — számos „geokémiai fosszília” kimutatásával — úgyszólván vitathatatlanná. Míg TREIBS (1934) a levélzöld s az állati vérfestékek legfontosabb alkotórészeit (a 32—33 C- és 36—38 H-atomszám mellett még N-atomot pirrolgyűrűs kötésben tartalmazó *porfirinek*) mutatta ki különböző kőolajoknak lepárlás utáni aszfalt-maradékából, mások *hormonokat* és *koleszteriniket* találtak abban, s a kőolajok, ül. a zsírok és olajok összetételének hasonlóságát, a kőolajok ¹³C/¹²C izotóparányának, nyomelem-társulásának, valamint optikai aktivitásának az élőlények szerves vegyületeihez hasonló voltát hangsúlyozták. A Mexikói-öböl szerves anyagban dús üledékeiben SMITH (1954) által kimutatott és — a betemetődéssel arányosan — fokozódó kőolaj-jelleget mutató szénhidrogének holo-pleisztocén korát radiokarbon módszerrel igazolták.

Ezért a 60-as évekig a kőolajképződés lényegét sokan az élő szervezetekben jelenlévő és a betemetődés után csak keveset változó *szénhidrogének közvetlen* — bár szelektív — *felhalmozódásában* látták. Jóllehet ennek lehetősége valóban fennáll, számos észlelet cáfolta annak kizárólagosságát. Kimutatták pl., hogy a kőolajokban gyakori, 3—14 közötti C-számú, könnyű szénhidrogének sem az élőlényekben, sem a recens üledékekben nem fordulnak elő. DUNTON—HUNT (1962) szerint a mai üledékekből hiányzó, 4—8 C-számú szénhidrogének mennyisége a miocéntól a prekambriumig az üledékek korával növekszik. Az élőlényekre és a jelenkori üledékekre jellemző, 15-nél nagyobb, páratlan C-számú «-paraffinok viszont mind a

prekvarter üledékekben, mind a valódi kőolajokban a betemetődési mélység, ül. a földtani kor növekedésével egyre inkább háttérbe szorulnak. Különbségeket találtak továbbá az üledékes kőzetek kioldható (*bitumenes*) és szerves oldószerekben oldhatatlan (*kerogénes*) alkotói között is, egyrészt azok összetétele, másrészt kromatográfiai viselkedése tekintetében. Ráadásul PHILIPPI (1965) a Los Angeles-i és Ventura-medencebeli kőolajképződés maximumát e medencék 115 °C körüli hőmérsékletű mélységeiben állapította meg. Mindez a szénhidrogén-képződésnek a *kőszenek keletkezéséhez hasonló*, átalakulások jellegét valószínűsítette, aminek formáját a kiindulási szerves anyag minősége mellett az üledékösszetlen belüli hőhatások erőssége és időtartama alakítja ki.

31.2222 A szénhidrogének alapanyagainak felhalmozódása. A kőszénképződéshez hasonlóan, a szénhidrogének keletkezésének is az arra alkalmas szerves maradványok felhalmozódása és betemetődése az alapfeltétele. A szénhidrogén-képződés lehetőségét tehát

- a szervesanyag-felhalmozódás környezete,
- a szerves anyag minősége és mennyisége,
- a medencefenék fölötti víztest mozgásállapota,
- a betemetődő üledék mennyisége és szemcsézete,
- a szerves és szervesetlen szemcsék mennyisége és kölcsönhatása,
- a víztest és az üledék redoxviszonyai,
- a bakteriális tevékenység intenzitása, és
- a földrajzi-ösföldrajzi helyzet változása

határozza meg.

Bár bizonyos mennyiségű, de kis C-atomszámú szénhidrogén cellulózból, ligninből, keményítőből és cukorból is képződhet, s a magasabb C-számú, N- és S-tartalmú szénhidrogének egy része fehérje- és lignin-származék lehet, a szénhidrogének keletkezésében mégis a növényi és állati zsíroknak, olajoknak és viaszoknak lehet legnagyobb szerepük (*31.18 táblázat*). Az ezeket előállító lények nagy tömegben való termelődését és felhalmozódását, testük halál utáni bomlás-termékeinek részleges fennmaradását leginkább a tengereknek és beltengereknek a szárazulatokkal szomszédos, peremi részei teszik lehetővé; itt ui. nemcsak a biológiai produktivitás, hanem a szerves üledék-képződés is nagymérvű. Az itt betemetett szerves anyag zömét többnyire a fito- és zooplankton, meg a bentosz szervezetei szolgáltatják, beleértve ebbe a tengerfenék igen gazdag és változatos (az iszapfelszín 1 g-jában több százezer, sőt több millió példányt számláló) baktériumflóráját is; igen jelentős lehet továbbá a szél és a folyók által a szárazföldről besodort állati és növényi részek, spóra- és pollenszemcsék mennyisége. Ezek szerves vegyületcsoportjainak átlagos megoszlását a *31.19 táblázat* szemlélteti. Tengerparti delták kiugróan nagy szervesanyag-tartalma részint a

31.18. táblázat. A szénhidrogének keletkezésében szerepet játszó szerves vegyületsoportok elemi összetétele

Szerves anyagok	Elemi összetétel (súly%)				
	C	H	S	N	O
Szénhidrátok	44	6			50
Fehérjék	53	7	2	16	22
Lignin	63	5	0,1	0,9	31
Lipidek	80	10			10
Kőolaj	82—87	12—15	0,1—5	0,1—5	0,1—2

folyók hordalékából, részint a sós vízbe kerülő édesvízi lényeknek a tömegpusztulásából származik. A trópusi esőerdőkből érkező, „fekete vízi folyók” (Rio Negro, Amazonas, Kongó) nagy mennyiségű, oldott állapotú humuszanyagát a tengervíz kicsapja, 100—400 km-ig sötétebbre színezve a torkolat vidékét. A szélnek a szervesanyag-szállításban való fontosságára a ROMÁN (1974) által a Fekete-tenger Ny-i peremének üledékeiben kimutatott pollen hatalmas mennyisége és a különböző pollentípusoknak a parttávolság függvényében való megoszlása utal. A lerakódó szerves anyag minősége természetesen a belőle keletkező szénhidrogén összetételére is befolyással van. *Humuszanyagokból pl. inkább naftén, a tengeri biomasszából pedig inkább paraffin bázisú kőolaj képződhet.*

Tengeri környezetek *biológiai produktivitását* (vagyis a bizonyos idő alatt termelt biomassza mennyiségét) főleg a fény, a hőmérséklet és az ásványi tápanyagok (különösen a foszfátok és nitrátok) mennyisége befolyásolja. Ezért az élő anyag termelődése részint a vízoszlop felső 60—80 m-ében, részint a partközében a legélénkebb. A partközeli víz biológiai termékenysége kb. kétszer akkora, mint a nyílt óceáné. Ezért a szénhidrogén-képződés szempontjából a szárazulati padkák (selfek) élettársulásainak van a legnagyobb jelentőségük.

Akár az autochton (tehát a fenékiszapban vagy az afeletti vízrétegekben keletkező), akár az allochton (tehát a tenger más részeiről vagy a szárazföldről

besodort, vagy leülepedés után újból áthalmozott) szerves maradványok megőrződése szempontjából *döntő fontosságú a leülepedés helye fölötti vízréteg mozgatottsága, a betemetődés sebessége és az iszaplakók tevékenysége.* Élénk vízmozgás ui. fenékeróziót eredményez, a finomabb szemcsék kimosásával durvítja az üledék szemcsenagyságát, s ezen keresztül csökkenti a szerves anyagnak a szerves szemcsék felületére való tapadását, erősíti a durvább üledék megnövekedett pórusterében, ül. az üledék feletti vízoszlopban folyó gázcserét, és így meggyorsítja ezek szerves vegyületeinek lebomlását. A szerves anyagban dús szuszpenziók kis sűrűségük miatt nehezebben ülepednek le; ezért lesüllyedésük fordítva arányos a víztest energiaszintjével. A vastagabb víztesteknek áramlásokkal a csendesebb vízrések felé sodródó szerves anyaga útközben könnyen oxidálódik, vagy baktériumok bontják azt el (MEADEE/ al. 1975; MILLIMAN *et al.* 1975). Egyéb feltételek teljesülése esetén tehát *az alacsonyabb energiaszint általában kedvezőbb a szénhidrogén-képződésre.*

Kívánatos, hogy a *betemetődő üledék szemcsézete* közép- és finomszemcsés legyen. A szerves anyagban való gazdagság nem függök ugyan valamilyen különleges közetfácieshez, mégis inkább finomszemű üledékekben gyakori. Ez a kisebb szemcséknek a tömegükhöz képest nagy felület eredményezte nagyobb adszorpcióképességével (lényegében tehát az üledék agyagásvány-tartalmával) függ össze (HUNT 1963).

A tengervíz szerves anyagának lebegő, ill. oldott részét 0,4—0,8 µm lyukméretű szita segítségével lehet elkülöníteni. A szerves anyag mennyiségét általában annak szerves karbóniumtartalmával fejezik ki. Ezért a tengervíz (vagy az üledék) teljes szervesanyagmennyisége helyett többnyire annak teljes szerves szén (Totál Organic Carbon = TOC) mennyiségét adják meg a víz (ill. a közet) súlyszázalékában. Ennek a szitán fennmaradó hányada a POC (Farticulate Organic Carbon = szemcsés szerves szén); átszűrhető hányada pedig a DOC (úissolved Organic Carbon = oldott szerves szén). MENZEL és RYTHOR (1970) szerint a POC/DOC aránya az óceánokban 200—300 m alatti mélységben gyakorlatilag azonos; e mélység fölött azonban a POC mennyisége egyenesen, a DOC-é pedig fordítva arányos a szerves anyag termelődésével. *A szerves anyag képződésének és elbomlásának körfolyamata tehát főleg a felszínközeli vízrétegre korlátozódik, a mélyebb vizek szerves anyaga kevésbé vesz részt abban.*

31.19. táblázat. Az üledékgyűjtők főbb autochton és allochton szerves anyagainak átlagos megoszlása

Élőlények és szerves anyagok	Főbb alkotók (súly%)		
	Lipidek	Fehérjék	Szénhidrátok
Zöld növények	2	7	75
Humusz	6	10	77
Fitoplankton	11	15	66
Zooplankton	15	53	5
Baktériumok	20	60	20

Az ásványi részecskék (főleg az agyag- és karbonát-ásványok) leülepedésükkor különböző szerves anyagokat (aminosavakat, cukrokat, fenolokat stb.) ragadnak magukkal a tengervízből (BADER *et al.* 1960; CHAVE 1970; DEGENS 1970). Ez az adszorpció az oldott szerves anyagnak (DOC) szemcséssé (POC-ka) alakulását jelenti. BREGER (1963b) szerint a tengervíz szervesanyag-tartalmának zöme olykor eleve nagy molekulású komplexekből áll. Különösen fontos azonban, hogy a vízben oldódó vagy hidrolizálható szénhidrátokkal, fehérjékkel és származékaikkal szemben vízben többnyire oldhatatlan lipidek az ülepedés során a szemcsés szerves anyaghoz (POC) kötődnek, mert ez az üledék anyaközzé válását jelentősen megkönnyíti. A Mexikói-öböl fiatal üledékein végzett C-izotópos vizsgálatok azt valószínűsítik, hogy a szerves és szervesetlen anyag együttes kiválását és az üledékbe való beépülését az azok kölcsönhatása következtében fellépő adszorpció, koaguláció és elszigetelődés teszi lehetővé.

A szerves és szervesetlen részecskék ülepedési sebességének a szerves anyag megőrződésében kulcsszerepe van. Gyors felhalmozódás esetén a tengervíz oxigén- és szulfáttartalmának az üledékbe jutása és ezzel az üledék szervesanyag-tartalmának oxidációja is lecsökken. Állandó szervesanyag-ellátást feltételezve, az üledék szervesanyag-koncentrációja fordítva arányos az ásványi részecskék mennyiségével. Arányukat azonban számos más tényező (pl. az ásványi szemcsék mérete, a víz mélysége, a vízzel való érintkezés időtartama, a fenékvíz mozgottsága, az ásó-fúró szerkezetek mechanikai és a heterotrófok biokémiai tevékenysége) is befolyásolja. Ezért a lerakódott üledék mennyiségének növekedésével annak szervesanyag-koncentrációja — maximális értékének elérése után — csökken. Jól példázta ezt a Niger deltája, ahol a finomszemcsés üledékek (a folyóvíz autochton és allochton szerves anyagban való bősége ellenére) a szervesetlen törmelék nagy mennyiségének gyors leülepedése következtében, átlagosan csak 0,3–0,8 térfogat%-nyi szerves anyagot tartalmaznak.

A leülepedett szerves anyag megőrződésének feltételei között igen fontos az iszap és a fenékvíz redoxpotenciáljának alakulása. Szerves anyagok nagyobb tömegének CO_2 és H_2S termelődésére vezető bomlása egymagában is az oxigén-koncentráció csökkenését, redukciós környezet kialakulását, ezen keresztül a szerves anyagokból táplálkozó aerob lények háttérbe szorulását és rothadó iszap (*szapropélit*) kialakulását eredményezi.

A *szapropél* fekete, klorofill-származékokban és más instabilis szerves vegyületekben gazdag, gélszerű anyag, amely tavakban és tengermedencékben kizárólag anaerob baktériumok hatására, a szerves törmelék lebontása révén képződik. A rendesen nagyobb C-tartalmát és gyakori finomrétegzettségét az $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ határnak a

vízfenék fölötti elhelyezkedése és az ásó-fúró és iszapfaló szerkezetek hiánya magyarázza. A nyomelemek közül benne különösen a V, Ni és a Mo gyakori.

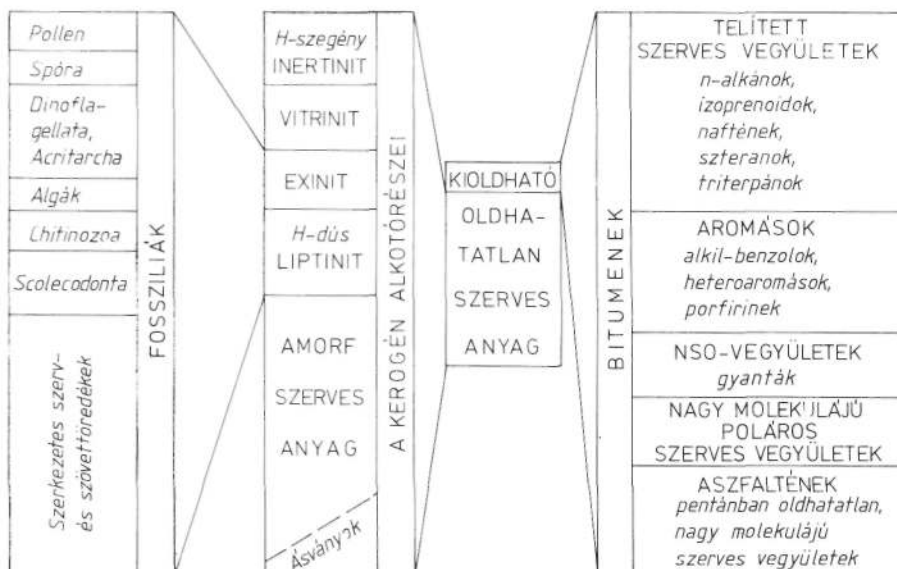
Szapropélben gazdag üledékek, azaz *szapropélit*ek, ott keletkeznek, ahol a vertikális vízkörzést erős haloklin akadályozza, vagy ahol a mélységi víz feláramlása és a termoklin magas helyzete következtében dús planktontenyésztet jön létre. Ez utóbbi a víz (O_2 -tartalmának felhasználása és a lesüllyedő tetemek szerves anyagának oxidációja révén már kb. 50 m felszín alatti mélységtől kezdve több száz m vastag oxigénhiányos vízréteg kialakulását eredményezi. Az oxigénhiány kedvező geomorfológiai körülmények között *teljes anoxiába* csaphat át, és ez a felülről érkező szerves anyag vízfenéki feldúsulását okozza. A szerves anyag halál utáni pusztulása a hullámszásnak kitett, felszínközeli vizekben a legerősebb. Ezért igen lényeges, hogy ásványszemcsékre tapadt maradékoknak milyen vastag és mennyi oxigént tartalmazó vízoszlopon kell áthaladniuk, és ezt az utat mennyi idő alatt teszik meg. Oxigénben dús leszálló vagy fenékáramok pusztító hatása természetesen megakadályozza a szerves iszap kialakulását.

Nagy szerepe van a szerves anyag fennmaradásában a vízoszlop és az iszap *bakteriális aktivitásának*, vagyis annak, hogy az adott fény-, redox és pH-viszonyok a szerves anyagot gyorsabban bontó aerob, vagy az azt lassabban pusztító anaerob baktérium-tenyésztetnek kedveznek-e. Különösen nagy a szulfátokat mérgező H_2S -sé alakító kénbaktériumok, valamint a szénhidrogéneket termelő vagy felhalmozó baktériumok jelentősége.

A jelenkori üledékes környezetek tanulmányozása (EMERY 1963, 1965) azt mutatja, hogy a szerves anyagok felhalmozódására a kontinentális padkák csendes vízzel borított részei, a lagúnák, a folyótorkolatok és a korlátozott vízáramlású medencék a legalkalmasabbak, mert a felsorolt tényezők összeszővődése itt (pl. a Kaliforniai-öbölben és a Karib-tenger térségében, Észak-Kanada partjain, valamint az eurázsiai selfnek Norvégia és a Tajmir-félsziget közötti részén) a legkedvezőbb. Alkalmassá lehet azonban szervesanyag-felhalmozódásra a kontinentális lejtő felsőbb része is, ahol a leülepedő agyag és márga kötőereje ellensúlyozza a szerves anyag hígulását. A szerves anyag mennyisége azonban a mélytenger irányában csökken; lejtőalji felhalmozódása leginkább a magasabb helyzetű üledékek víz alatti csúszása által jön létre.

A földtörténet folyamán a tengervíznek mind az előnyomulásai, mind a visszahúzódásai nyomán létrejöhetnek olyan — az édes- és sósvízi fáciesek átmeneteivel jellemzett — környezetek, amelyek különösen kedveztek a szerves anyag felhalmozódásának. Nem ta-

31.53 ábra. Az üledékes kőzetek hintett szerves anyagainak áttekintése BROOKS (1981a) nyomán



gadható azonban a tipikusan tengeri környezetek jelentősége sem. Szerves anyagban gazdag üledékek a múltban is mindig ott képződtek, ahol megfelelő volt a szervesanyag-utánpótlás, viszonylag csendes a víz, az uralkodóan finom szemcsésű ásványi részecskék pedig jobbára redukív viszonyok között üledtek le.

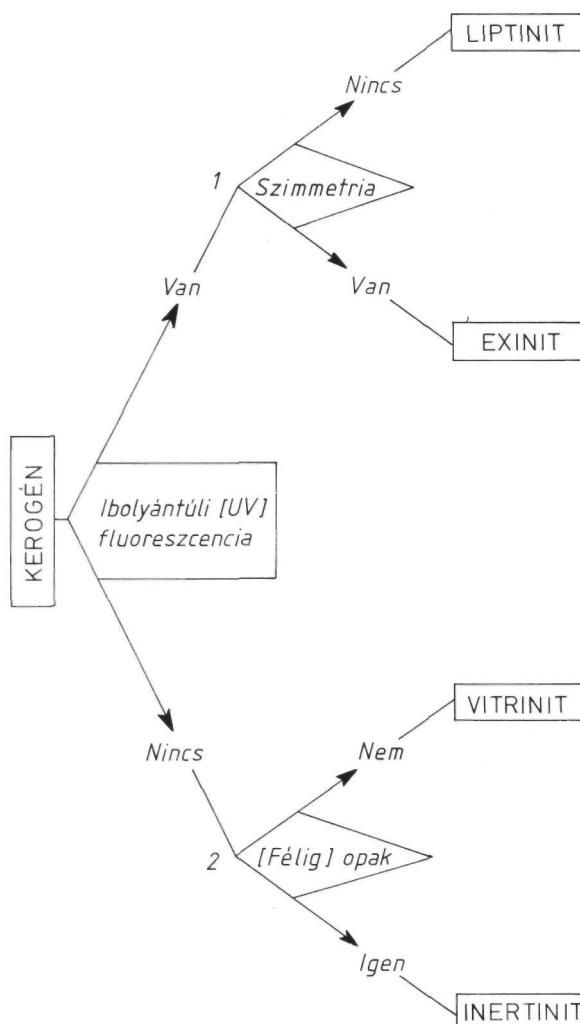
31.2223 A kőolaj keletkezése azoknak az átalakulási folyamatoknak az egyik állomása, amelyeken az üledékeknek a p/t viszonyok változására igen érzékeny hintett szerves anyaga a betemetődés fokozódása során keresztülmegy.

31.22231 A kerogén. Az üledékek hintett szerves anyaga kétféle, de rendszerint együtt előforduló alakban jelenik meg (31.53 ábra):

a) Nem-oxidáló ásványi savakban, bázisokban és szerves oldószerekben oldhatatlan, 1,22–1,51 g/cm³ sűrűségű, olajimmerzióban 1,50–1,73 törésmutatójú, szilárd, a huminanyagokhoz hasonlóan sötétbarnás színű kerogén (31. fejezet). Ez a minták szénhidrogén-tartalmának kloroformos kivonása után visszamaradó, bonyolult összetételű, nagy molekulásúlyú, közönséges hőmérsékleten stabilis, heterogén polimer minden földtani időszak üledékeiben jelen van, és éretlen állapotban azok teljes szerves anyagának (TOC) több mint 95%-át teszi ki (DEGENS 1965).

Az üledékes kőzetek gyakran tartalmaznak határozott alakú és szerkezetű, szerves anyagú mikrofossziliákat (spóra- és pollenszemcsék, dinoflagelláták, acritarchák, kutikulák, sporangium-töredékek, apró szövetmaradványok). Ezek a kerogén alakos alkotórészeinek minősülő részecskék az összes kerogénmennyiségnek csak néhány százalékát teszik ki.

b) Szerves oldószerekkel kivonható, s az oldószert világosbarnára színező bitumen (31. fejezet). Ez a telített szénhidrogének és származékaik, aromás vegyületek, O-, N- és S-tartalmú, nagy molekulájú, poláros szerves vegyületek, valamint pentánban oldhatatlan „nehéz” aszfaltének keverékéből álló anyag, amely a TOC-nak



31.54 ábra. A kerogéntípusok mikroszkópi elkülönítésének elve (in BROOKS 1981a):

1. Áteső és fluoreszcens fényben, — 2. Áteső és visszavert fényben.

31.20. táblázat. A TISSOT—WELTE (1978)-féle kerogén alaptípusok átlagos atomarányai a szénhidrogénképződési fővek kezdetén

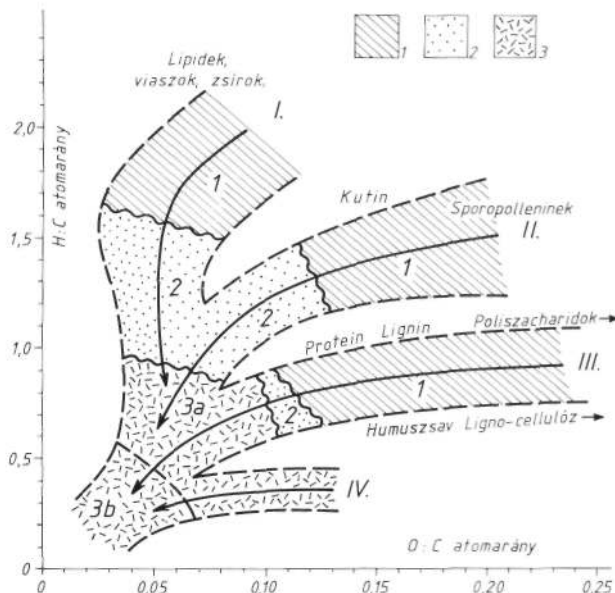
Szénhidrogénképződési főv	Atomarányok					
	H/C			O/C		
Kőolajablak	1,45	1,25	0,80	0,05	0,08	0,18
Nedves földgáz öv	0,70	0,70	0,60	0,05	0,05	0,08
Száraz földgáz öv	0,50	0,50	0,50	0,05	0,05	0,06
Kerogéntípus	I.	II.	III.	I.	II.	III.

5%-nyi, de alacsony hőmérsékleten is mozgásképes hányada, zömében a kerogén érés közbeni átalakulásának terméke.

Az élő test anyagai közül betemetődés után többnyire csak a védelmi szerepet betöltő, a mikrobiológiai és vegyi hatásokkal szemben leginkább ellenálló vegyületeknek van esélyük szinte változatlan formában való fennmaradásra (*sporopolleninek, viaszok, gyanták, kutinok, lignin- és poliszacharid-származékok*). Ezenkívül azonban — geokémiai fossziliák gyanánt — a lebomló növényi és állati festékek és anyagcseretermékek egyes igen jellemző alkotórészei (telített szénhidrogének, porfirinek, izoprenoidok, karotinooidok, terpánok, szteránok) is gyakran kimutathatók (31.212. és 31.2221. fejezetrészek).

Az üledékes szerves anyag alkotói közül — viszonylagos mennyiségénél és hevítésre szénhidrogén-leadó

képességénél fogva — a *kerogén* a legfontosabb. Ezért felépítésének megállapítása sokirányú, beható kutatás tárgya. Ennek során kombináltan alkalmazzák a szerves közetan optikai módszereit át- és ráeső, közönséges, ibolyántúli és vörösninenni fényben. Ezekkel elkülönített részeket kvantitatív friziko-kémiai elemzése szerint a kerogének a szénközetek macerálcsoportjával (31.121. fejezetrész) rokon alkotókat tartalmaznak; tulajdonságaikat, kőolaj- és/vagy földgázleadó képességüket pedig ezek részaránya határozza meg (31.54 ábra). A TISSOT—WELTE (1978) által ennek alapján megkülönböztetett három fő kerogéntípust (31.20 táblázat) BROOKS (1981a) még egy negyedikkel egészítette ki (31.55 ábra):



31.55 ábra. A kerogéntípusok termális fejlődési irányának (nyilak) ábrázolása VAN KREVELEN-diagramban BROOKS (1981a) és TISSOT—WELTE (1978) vázlatai alapján:

I. Liptinit-, II. exinit-, III. vitrinit-, IV. inertinit-típusú kerogén. — A nyilak az érési folyamatnak a hőmérséklet emelkedésétől függő irányát jelzik.

1. Diagenetikus öv (főleg CO₂ és H₂O képződésével). — 2. Katagenetikus öv (a kőolajképződés fő öve). — 3. Földgázképződési öv. — 3a. Átmeneti zóna (kevés kőolajjal kevert „nedves földgáz”). — 3b. Metagenetikus öv (a „száraz földgáz” — CH₄ — képződésének zónája).

A kiinduló szerves anyagok H:C/O:C arányai csak közelítő pontosságúak.

a) *Liptinites típus*, amelynek nagy hidrogéntartalma alifás láncokban való gazdagságának, aromás vagy O-tartalmú vegyületekben való szegénységének tulajdonítható. Finomszemcsés vagy amorf anyagát főként lipidekből és olyan szerves anyagokból (pl. fehérjékből) eredeztetik, amelyek bakteriális hatásra lipidekké esnek szét. Mivel N- és H-tartalma jóval nagyobb, mint az azonos érettségi fokú kőszéné, S-tartalma kicsiny, és a tavi alginitekben a leggyakoribb, általában algaeredetűnek tartják.

b) *Exinites típus*, a liptinitékénél kisebb, de még mindig nagy H-tartalommal, az alifás láncok mellett lényeges mennyiségű cikloalkánnal, aromás gyűrűvel és O-tartalmú funkciós csoporttal. Ez és nagyobb kéntartalma redukáló jellegű tengeri üledékek szerves anyagából való származását valószínűsíti.

c) *Vitrinites típus*, amelynek kis H- és nagy O-tartalma, túlsúlyban levő aromás vegyületei és O-tartalmú funkciós csoportokkal áthidalt, rövid alifás láncai lignines faanyagból való keletkezésre utalnak (*telinit, kollinit, vitrodetrinit*).

d) *Inertinites típus*, amelynek átlátszatlan, fekete, nagy C- és kis H-tartalmú szemcséi elsősorban faanyagból származnak, a szénülés legkezdetén száraz környezetben oxidálódott. Keletkezését gyakran erdőtüzeknek tulajdonítják.

Pirolízises vizsgálatok szerint a legtöbb kőolaj a liptinites típusból nyerhető (31.56 ábra). Az exinites típus jó kőolaj-, földgáz- és kondenzátum-képző. A vitrinites kerogén csak kevés kőolaj, de sok (bár a liptinit- és exinitnél kisebb mennyiségű) földgáz leadására képes. Az inertinites típusnak még a CH₄-potenciálja sem számottevő.

31.22232 A hintett szerves anyag mélységi átalakulása. A frissen leülepedő szerves anyagnak az élő szervezet vegyületeihez még nagyon hasonló összetétele a lerakódás után jelentősen megváltozik. Ha a bezáró üledék pórustere hosszú ideig tartalmaz O_2 -t, szervesanyag-tartalma gyakorlatilag megsemmisülhet. Ha viszont a pórustér O_2 -tartalma hamarosan elfogy, vagy — anoxikus fenékvíz esetén — már eleve sem tartalmazott O_2 -t, a diszperz szerves anyag szapporré alakul (31.2222. fejezet). A lerakódott üledék legfelső néhány méterében lezajló *szaprofrikáció* során az élő anyag bonyolult biopolimerjei kisebb szerves egységekké (monomerekké) bomlanak le. *Mindezen változások a szerves diagenézis korai szakaszát jellemzik.*

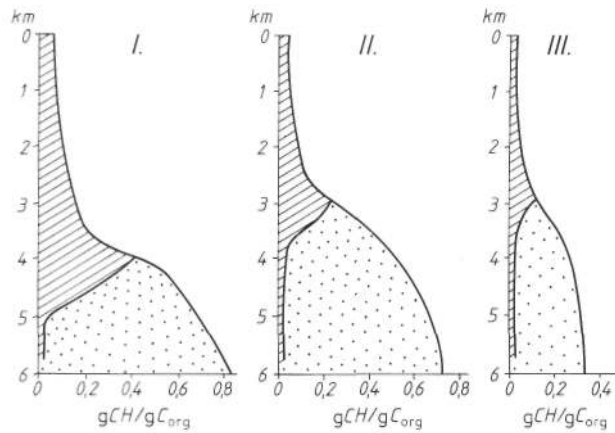
Mivel a szerves anyag megsemmisülése az oxigénellátottság mértékétől függ, az oxidatív jellegű, vörös színű, kontinentális kőzetek, amelyek autigén ásványtársaságát a hematit, limonit, goethit, a mangán-oxidok, a kaolinit, a kaolinites hidrocsillám vagy az Al-oxidok és -hidroxidok jellemzik, a szénhidrogénképződés szempontjából kedvezőtlenek. Kedvező geofáciést jelentenek viszont a szürke színű törmeléken és karbonátos rétegsorok, amelyeket a glaukonit, foszforit, sziderit, dolomit autigén keletkezése tüntet ki. A szerves anyag elbomlása durvaszemű üledékben nagyobb mérvű, mint a finom szeműben.

A szerves diagenézis késői — VASSZOJEVICS *et al.* (1969) által már protokatagenetikusként nevezett — szakasza a bezáró üledék litifikációja alatt és/vagy után, de csak a kb. $50^\circ C$ -nak megfelelő betemetődési mélységig lezajló, az előbbieknél lényegesen hosszabb időt igénylő, kisebb intenzitású változásokat öleli fel. Ennek során az anaerob péletek monomerjeinek átalakulása az összefoglalóan kerogéneknek nevezett geopolimerek felé halad (31.57/a és 31.57/b ábra). Ez utóbbiak kőzetbeli képződésének két fő forrása van: a) a palinomorfák, algák, szövetmaradványok, gyanták, vitrinitek stb. diagenézis közben is fennmaradt, elsődleges biopolimerjei; b) a hőbomlás során képződött monomerek kondenzációja és/vagy polimerizációja révén másodlagosan kialakult termékek.

A szerves anyag diagenézise közben végbemenő *kémiai reakciók* BROOKS (1981a) szerint a következőképpen csoportosíthatók:

1. a sajátos C—C kötések szétválása [pl. a klorofill (31.4 ábra: 2) molekula porfirin- és fitol-molekulára való bomlása];
2. a telítetlen C—C kötések számának csökkenése (pl. az olefinek alkánokká alakulása; egyszerű C-gyűrűk, ü. kereszt-kötések képződése);
3. egyes gyökök (pl. —COOH, —CH₃, —NH₂, —OH, —S vagy —SH) elvesztése CO₂, CH₄, NH₃ vagy N₂, H₂O, S vagy H₂S kilépése közben;
4. H-atomoknak a molekulák közötti újraelosztása;
5. policikloalkánok és aromás vegyületek képződése;
6. izomerek kialakulása.

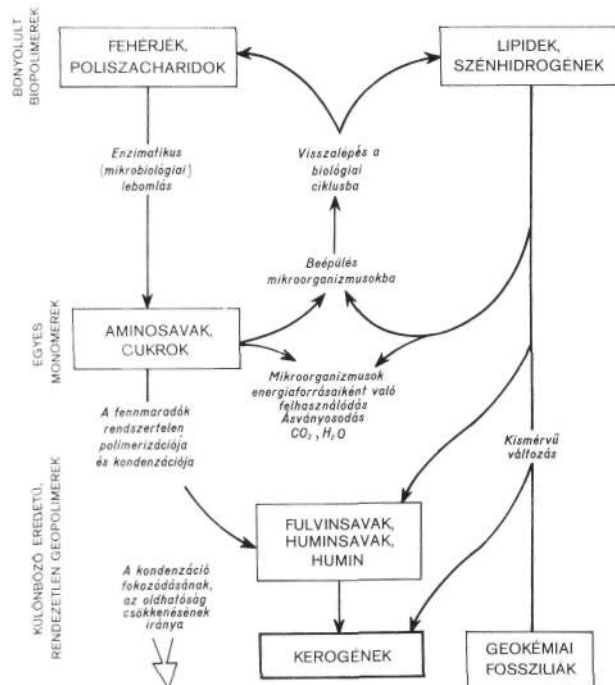
E folyamatok eredményeként a biopolimereknek a bakteriális degradáció során szétesett és a mikroorganizmusok által föl nem használt alkotórészeiből előbb részt hidrogénben dús, nyílt C-láncú lipidek, részint



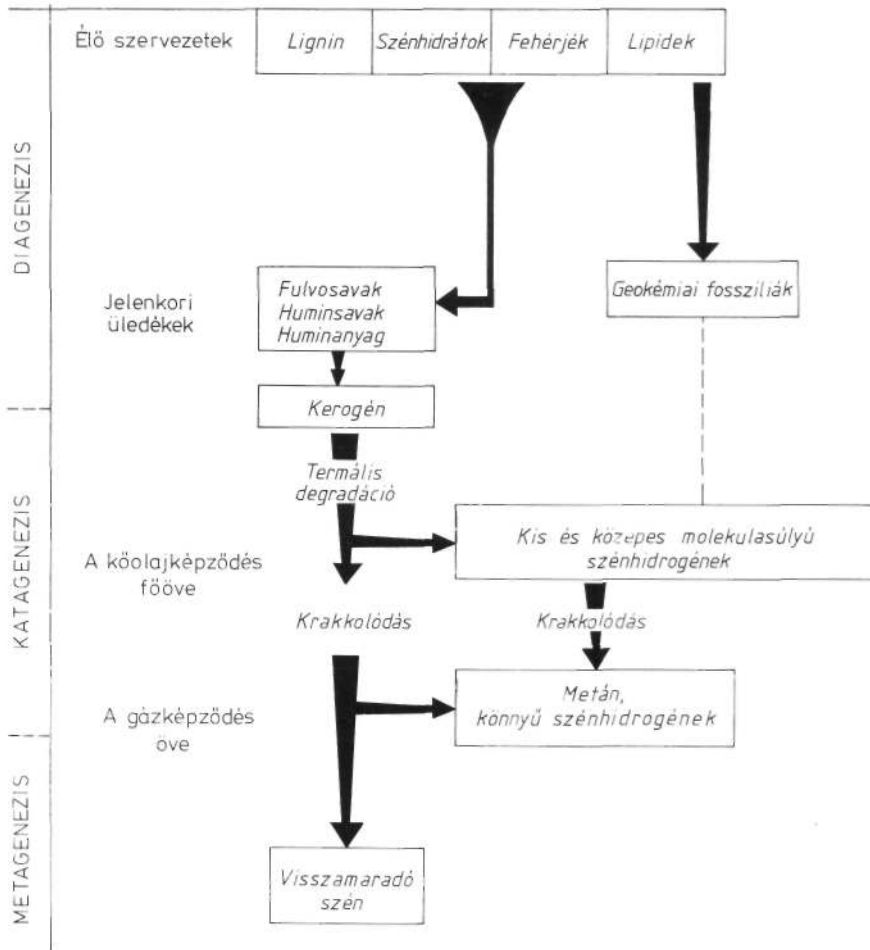
31.56 ábra. A különböző kerogéntípusok kőolajleadó (vonalkázás), ill. földgázleadó (pontosítás) képessége a betemetődési mélység függvényében

I. Liptinit. — II. Exinit. — III. Vitrinit.

barna színű fulvin- és huminsavak keletkeznek (31.1443. fejezet); majd az utóbbiak oldhatatlan kerogénekké kondenzálódnak, amelyekbe egyes lipid- és szénhidrogénláncok is beépülnek (31.58 ábra). Mellettük azonban — *geokémiai fossziliák* gyanánt (31. fejezet) — kis mennyiségű, de tipikusan állati vagy növényi eredetű molekulák (alkánok, zsírsavak, szteránok, izoprenoidok, porfirinek) is fennmaradhatnak az üledékben.



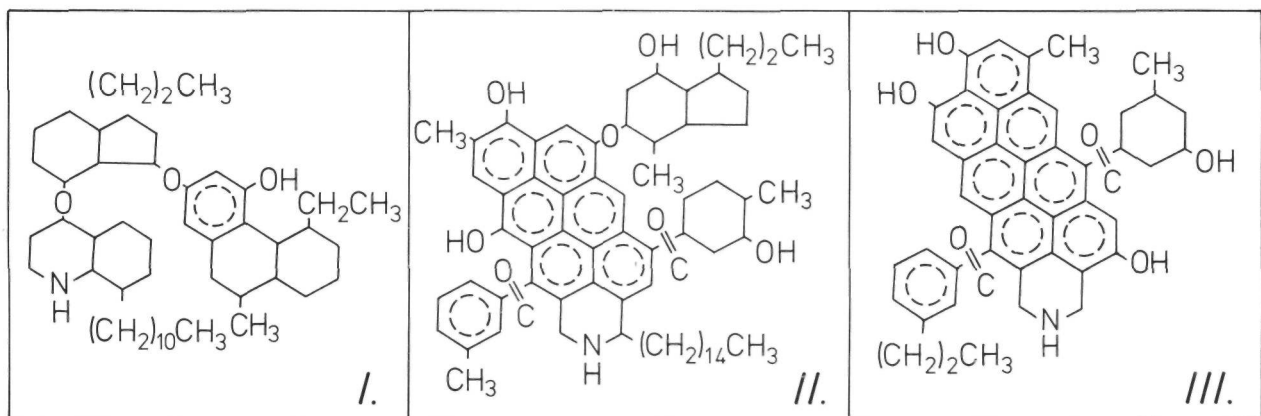
31.57/a ábra. A szerves anyag fizikai és kémiai átalakulásának folyamata a betemetődés során TISSOT—WELTE (1978) nyomán



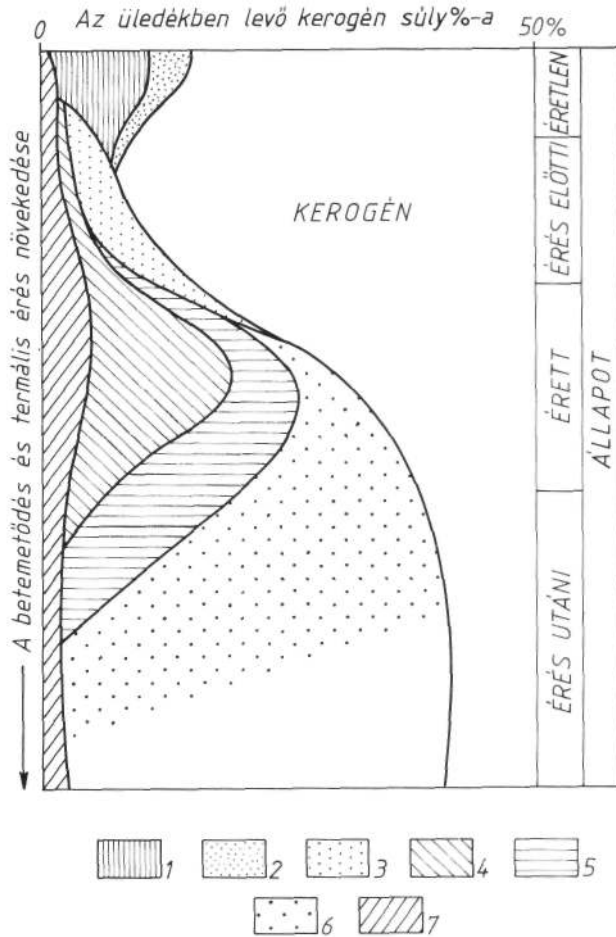
31.57/b ábra. A szerves anyagok szénhidrogénné alakulásának vázlata, TISSOT—WELTE (1978) nyomán

Hogy ez valóban így történik, azt a kerogének progresszív hőbomlásakor azokról leszakadó szénláncoknak feltételezett biológiai elődeikből könnyen levezethető volta is bizonyítja. A tengeri és tavi fitoplankton zöme 14–20 közötti páros C-számú, telítetlen zsírsavakból áll; ezek leülepedés után kerogénné polimerizálódnak. *Holocén üledékek* hevítésekor azok kerogénjeiből izoprenoid szénhidrogéneket, C_{14} – C_{28} szénszámú zsírsavakat és porfirineket, továbbá zömmel páros C-számú, C_{5} – C_{30} közötti «-paraffinokat sikerült

előállítani. Az *eocén kori Green River Formáció* (USA) algamaradványokban igen gazdag olajpalái a pirolízis kezdetén még csak izobutánt és izopentánt, nagyobb hőmérsékleten azonban már 4–12 közötti, páros és páratlan C-számú, zömmel egyenes láncú, telített szénhidrogéneket adnak le, kevés izo- és cikloalkán kíséretében. A hosszú alkil-láncok leszakadása után visszamaradt kerogén anyag viszont aromás vagy hidroaromas gyűrűkké kondenzálódik.



31.58 ábra. A köoolajképződés szempontjából legfontosabb kerogéntípusok szerkezeti elemeinek vázlata
I. Liptinites típus. — II. Exinites típus. — III. Vitrinites típus.



31.60 ábra. A kerogén és a kerogénszármazékok súly%-os mennyiségének változása a betemetődéssel járó termális érés folyamán. — Vázlat BROOKS (1981a) nyomán

1. Biológiailag termelő metán. — 2. „Proto-kerogén”. — 3. A rezinekből származó korai kondenzátum. — 4. Kőolaj. — 5. Kondenzátum és nedves gáz. — 6. Termális metán. — 7. CO₂, H₂O stb.

téleti vagy szöveti elváltozást. Csupán tömörödik, porozitása és permeabilitása csökken, pórusvizének sótartalma emelkedik, és közel jut a telítettséghez. Ezzel szemben a szerves diagenezis alsó határának átlépésével a *katagenezis* zónájába jutott kerogének az „érés reakciók” egész sorozatán mennek keresztül. Ennek következtében belőlük — növekvő termális stabilitású maradék hátrahagyása közben — folyékony és gáznevelő szénhidrogének, meg CO₂ és víz szabadulnak fel (31.59, 31.60 ábra). Érésük abban áll, hogy a hőmérséklet emelkedésével fokozódó termális degradációjuk eredményeként a H-atomok addigi eloszlása megszűnik, az új eloszlás kialakulásával számos C—C kötés elszakad, s a geopolimerekről a mélységgel növekvő illékonyaságú és H-tartalmú vegyületek válnak le. Ennek megfelelően a katagenetikus öv felső, PUSEY (1973) által *folyadékablaknak*, VASSZOJEVICS *et al.* (1969) által *kőolajképződésifővnek* nevezett részében

a kerogén progresszív evolúciója során főleg *kőolaj*, mélyebb részében pedig *könnyű szénhidrogének* sora, *kondenzátum*. majd *nedves földgáz* (31.211., 31.212. fejezettrész) képződik. A kőolajat már a folyadékablakban is kísérő termális metán mennyisége a mélység felé egyre növekszik. A szerves anyagok tömeges felhalmozódásának katagenetikus fejlődése növekvő szénülésszintű feketekőszén-fajták keletkezésére vezet, amit folyékony szénhidrogén«*yomok* mellett főleg *termális metán* (31.10 és 31.57 ábra) képződése kísér. A katagenezis az alifás szénláncoknak a kerogénből való eltűnésével, a kőolajképződés szinte teljes megszűnésével, a kerogén-alapegységek újrendeződésével s a feketekőszén antracitosodásának megkezdődésével ér véget.

Az üledékes szerves anyag fejlődésének *metagenetikus* (VASSZOJEVICS—TIMOFEJEV 1979 szerint apogenetikus) *szakasza* a szervesetlen üledék anchimetamorfózisának felel meg. Ez utóbbit az agyagásványok közberetegzett vízének elvesztése, azok kristályossági fokának emelkedése, a goethitnek vízvesztés útján hematitá váló alakulása, a töréses palásság, a nyomási oldódás és az átkristályosodás megjelenése és ennek következtében az eredeti kőzetszövet és szerkezet átalakulásának megindulása jellemzi. A szerves anyag metagenezisét viszont az idáig fennmaradt geopolimer-alapegységek megbomlása, s H-atomoknak azokról való leszakadása tünteti ki, ami folyékony fázis nélküli „szárazföldgáz”(CH₄), N₂, CO₂, H₂S, elemi kén, szenes maradék, üll. antracit képződését hozza magával (*Berta Rogers-I. fúrás*, Anadarko-medence, USA: talpmélysége 9583 m).

A zöldpala és amfibolit fáciesű, *valódi metamorfózis* kezdetét a kerogének maradékának grafitá alakulása, ill. az antracit metaantracitosodása jelzi (31.59 ábra).

A hintett szerves anyag tehát — termális evolúciós modelljének (31.10 ábra) megfelelően — a betemetődés során *három fő geokémiai folyamaton* megy keresztül:

1. *A diagenetikus stádiumot* CO₂ és H₂O alakban történő O-vesztés, az O/C arány csökkenése, a H/C arány lassú változása, polikondenzáció, az oldhatóság csökkenése jellemzi. E stádium *éretlen* (immaturus) szakaszában a mikrobiológiai aktivitás biogén metán, *érés előtti* (prematuros) szakaszában a kerogének kialakulása termális CH₄, nedves gázok és heteroatomos (N, S, O) összetevőket is tartalmazó korai kondenzátum képződését eredményezi. A gázok gyakorisága miatt a szerves diagenezis övét „*felső földgázzóna*” néven is említik.

2. *A katagenezis stádiumában* a szerves érés gyors H-vesztéssel, a H/C arány hirtelen csökkenésével, de az O/C arány csak kis mértékű megváltozásával járó folyamatai uralkodnak. Bár az érett kerogénnek és a korábban képződött N-, S- és O-vegyületeknek kedvező körülmények között is kb. csak egy része alakul át kőolajá, *a katagenetikus öv felső részében* képződő, közepes és kis molekulású, folyékony szénhidrogéneknek a mennyisége általában felülmúlja a gáz állapotúakét. (Vitrinites kerogénből való származás esetén azonban a gázok mennyisége nagyobb.) A létrejött szénhidrogének elegyének nincs határozott összetétele; benne azonban olyan, 15–30 C-atomszámú s a geokémiai fossziliákra emlékeztető vegyületek is előfordulnak, amelyek vagy „szabad molekulák” gyanánt, vagy kerogénekhez kötődve (de most azokról leszakadva) a diagenetikus övből öröklődtek át.

A *katagenetikus* öv mélyebb részében mind a maradék-kerogén, mind a már kialakult nehezebb szénhidrogének egyre több C—C kötésének megszakadása folytán a szénhidrogén-elegyben a könnyű szénhidrogéngázok jutnak túlsúlyra. A folyamat kinetikájából és a kerogén előrehaladott szerkezetéből következően ezek között hamarosan a metán válik uralkodóvá (31.59 ábra). A reakciók sorozatát az atomi arányok megváltozása jellemzi: a kőolaj H/C aránya 1,5–2,0 között van; a tiszta metáné 4,0. A kerogén maradékának H/C aránya viszont a katagenézis végéig kb. 0,5-ig csökken (TISSOT—WELTE 1978).

3. A *metagenézis stádiumában* a kerogén H/C aránya a nulla felé közeledik. A leglabilisabb alkotóitól már a katagenézis folyamán megszabadult kerogén szerkezete teljesen átrendeződik. E folyamat kezdeti, *metagenetikus* szakaszában a kerogén — némi metánon kívül — más jelentősebb mennyiségű szénhidrogént leadni már nem képes. Nagy mennyiségű metán csak a nagy mélységbe került anyaközetek és kőolajtelepek szénhidrogénjeinek krakkolódásával (szét-darabolódásával) keletkezhet („*alsó földgázzóna*”).

A metán felszín alatti előfordulásának maximális mélységét mindaddig nem sikerült meghatározni, hiszen ez — átlagos geotermikus gradienssel és a metán 550°C-nál is nagyobb bomlási hőmérsékletével számolva — több 18–19 km mély fűrészt igényelne. A metán mélységi eloszlását azonban kéntartalmú vegyületek jelenléte is befolyásolja, mert az ezekből származó elemi kén vagy szulfát a metánt — H₂S fejlődése közben — karbóniummá, ill. CO₂-dá alakítja. Ezt a *Berta Rogers-I.* fűrés alján tapasztaltak igazolják.

A szerves anyag szénhidrogén-termelő képességét illetően megállapítható:

a) Bármilyen szerves anyagból képződhet földgáz, ha megfelelő időre megfelelő mélységbe kerül; több-kevesebb kőolaj azonban csak meghatározott típusú szerves anyagokból keletkezik. Jól példázta ezt a kőszén, amelynek földgázképző képességét KARWEIL (1956) geokémiai vizsgálatain kívül a Nyugat-Európa karbon kőszéntelepeinek szomszédságában levő hatalmas földgáz-előfordulások igazolták. Ezenkívül pedig kőszénekhez kapcsolódó, ipari jelentőségű kőolajtelepeket is találtak (31.1623. fejezet-rész). A kőszének mérsékelt kőolajképző képessége a vitrinít típusú kerogénekéhez hasonló. A nehezebb szénhidrogéneknek a kőszénből való elvándorlását egyébként annak erős adszorpciós képessége is megnehezíti.

b) Az a szénhidrogénmennyiség, amelyet valamely képződmény kerogénje egyáltalán leadhat, a *képződmény genetikai potenciálja*. Ennek pirolízissel megállapítható számszerű értéke a kerogén mennyiségétől és típusától függ. Az utóbbit a szerves anyag származása és a mikrobiológiai degradáció foka határozza meg.

c) A kerogénből ténylegesen képződött kőolaj és földgáz mennyiségének, ill. a kerogén genetikai potenciáljának a viszonyszámát

átalakulási aránynak, nevezzük. Ez a genetikai potenciálnak az adott földtörténeti körülmények közötti megvalósulását kifejező érték ugyancsak pirolízissel határozható meg.

31.22233 A nyomás, a hőmérséklet és az idő szerepe. A szénhidrogénképződés lehetőségét a rendelkezésre álló szerves anyag típusa és mennyisége mellett annak éréstörténete határozza meg.

A *nyomásnak* az érésre gyakorolt hatását nehéz megítélni, mert értéke a betemetődés során a hőmérsékletével együtt növekszik, s a mélységgel arányos hidrosztatikus nyomást részben a kőzet fluidumtartalmának hő okozta kiterjedése is növeli. A nyomás szerepét a kaliforniai Ventura-medencében végzett vizsgálatok negatív eredménye alapján többnyire alárendeltnek tartják. Általában csak a szerves érés kezdő szakaszára s a kerogén egyes optikai sajátosságaira kifejtett hatását ismerik el (TING 1981). Ezzel szemben a Párizsi-medence agyagos képződményeiben nagy nyomáson a heteroatomos összetevők (a gyanták és aszfaltének) mennyiségének csökkenését észlelték.

A *szerves anyagok átalakulásában a hőhatás nagyságának és tartamának van döntő szerepe*. Ezt nemcsak a kőolajkutatók gyakorlata, hanem algakon, pollen- és spóraszemcséken, a kerogéneken és a kioldható szerves anyagokon végrehajtott szimulációs kísérletek tömege is igazolja (BROOKS 1970, 1981a, b; BOSTICK 1979; STUERMER *et al.* 1978; stb.).

A rövid időtartamú, de magas hőmérsékletű laboratóriumi kísérletek egyébként igen értékes eredményei mégsem vihetők át minden további nélkül az összehasonlíthatatlanul hosszabb földtani idők alatt, alacsonyabb hőfokon és lassúbb hőmérséklet-emelkedés közben lezajlott, természetes szerves érési reakciókra. Joggal emeli ki BROOKS (1981a), hogy a kísérleti érlelés és a természetes szerves érés termékei hasonlíthatnak ugyan egymásra, a kétféle folyamat közötti különbségeknek és szerves maradékának az összetétele és szerkezete között mégis jelentős különbségek vannak. *A laboratóriumban hevített szerves anyag mindig alacsonyabb szerves érési szintet mutat, mint az ugyanazon hőfokon földtani időközön át maradt földtani minta.* Az extrapolációból eredő tévedéseket felsorolva, SNOWDEN (1979) is nyomatékkal hangsúlyozza: a földtani hőmérsékletek és más paraméterek számítását nem szabad a pirolízis kinetikai adataival helyettesíteni. A földkéreg zárt vagy erősen lefojtott rendszereiben uralkodó magas hőmérsékletek és nyomások alatt végbemenő termodinamikai folyamatok ui. nehezen modellezhetők, s a szénhidrogénképződés más összetevői sem rekonstruálhatók tökéletesen. Ez

31.21. táblázat. A földkéreg egyes nagy egységein és a hazánkban észlelt rendes és reciprok geotermikus gradienstértek átlagai

Földtani egységek	m/°C	°C/m	°C/km
Szárazulati táblák	33	0,030	30
Régi pajzsok	125	0,008	8
Vulkáni területek, fiatal medencék	10,3	0,097	97
A skóciai self	45,4	0,022	22
Nagymélységű fűrészek (USA, SZU)	32,2—56,5	0,031—0,018	31—18
Hazai mélyebb fűrészek	25	0,040	40
A magyarországi átlag	18	0,055	55

azt jelenti, hogy az üledékes szerves anyagföldtani térben és időben történt átalakulása csak közelítően ismerhető meg.

A jelenkori kéreghőmérsékleti jellemzők értéke — amelynek alakulása a kőzetek hővezető képességétől, a konduktív hőfluxustól és a rajtuk keresztülráamló vizek hőmérsékletétől függ — mind földtani egységeként (31.21 táblázat), mind ugyanazon egységen belül, a mélység függvényében jelentősen ingadozik (31.61 ábra). Ezek közül a geotermikus gradiens (áTjáh) a földkéreg °C-okban kifejezett hőmérsékletének a neutrális zónán túli, 1, 100 vagy 1000 m-enkénti emelkedését kifejező érték. Fordítottja — a reciprok geotermikus gradiens (dh/dT) — viszont azt fejezi ki, hogy az évi középhőmérséklettel jellemzett neutrális zónán túl mekkora függőleges távolságban emelkedik a hőmérséklet 1 °C-kal.

A kontinensek és óceánok hőárama, amelynek átlagát 1,5 ucal/cm²s⁻¹-re becsülik, az óceáni hátságoktól távolodva csökken. Kicsiny az értéke a hideg kéreglemezeket elnyelő mélytengeri (szubdukciós) árkokban; nagy az ív mögötti medencékben és a mély kéreghasadékok mentén, ahol a forró köpenyanyag, ill. a belőle származó magma fölemelkedik. A szénhidrogén-előfordulások 75%-a azokra a nagyobb lemezeket szegélyező self-medencékre esik, amelyek aljzata a kontinentális és óceáni kéreg közötti átmenetet képviseli. E peremi medencék a szerves anyag termeléséért és

geotermikus állapotuk kedvező volta miatt oly előnyös helyzetben vannak, hogy a Föld jövőbeli kőolajkészletének zömét ezek töltelékében remélik feltárni.

PUSEY (1973)-nak 12 mezozoos és terciér óriásmező mintáin végzett ESR (31.2343. fejezet rész) mérései szerint a folyékony szénhidrogénfázis következetesen a 65–150°C-ú őshőmérsékleti intervallumhoz kötődik ugyan, de a helyi geotermikus gradienstől függően 820–5250 m közötti mélységben helyezkedik el. Ezen belül a nagyobb szénhidrogén-felhalmozódások 50%-a 2 km-nél kisebb mélységbe, 40%-a 2–3 km közé esik, és csak kb. 10%-a van 3 km-nél mélyebben. BROOKS (1981a) szerint a kőolajkészletek 5,2 km-nél mélyebb/lírásokkal aligha gyarapíthatók. 4 km-től kezdve a földgáz részarányának a kőolajjal szembeni növekedésére lehet számítani. 5,2 km-nél nagyobb mélységből a szerves érés törvényei szerint csak földgáz várható.

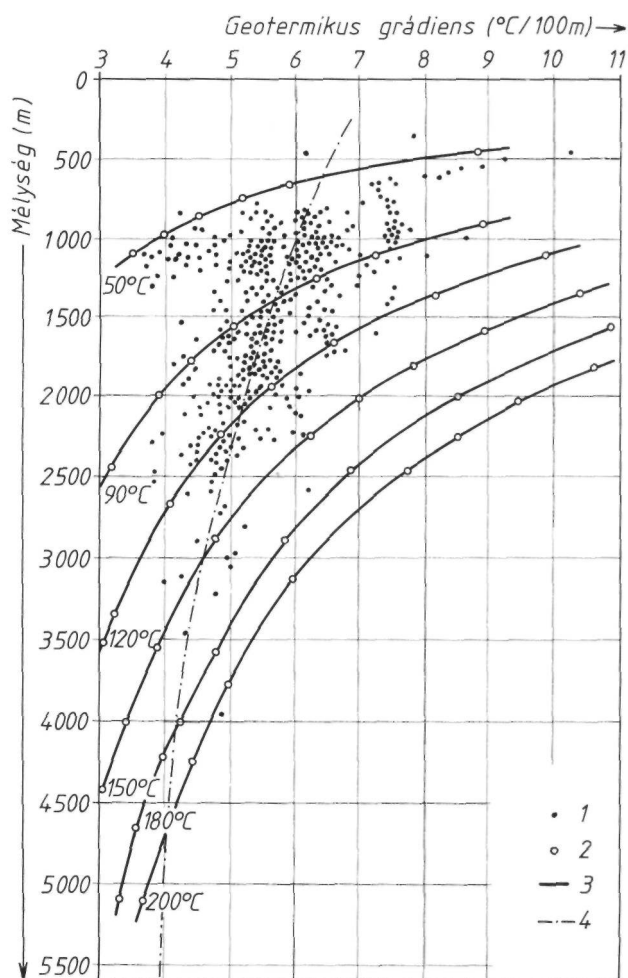
A szénhidrogénkészletek medencetípusok szerint változó mélységét azok hőáram-különbségei magyarázzák. A kontinenseket szegélyező kelet-ázsiai, közép-iráni, kaliforniai és más fiatal medencék kis mélységű, de jelentős kőolajkészletei minden bizonnyal a medencetölték idősebb részéből vándoroltak mai helyükre. Minél nagyobb a szerves érés határain belül fekvő törmelékeny összlet hőárama, annál inkább számíthatunk arra, hogy benne — a kőolajfelhalmozódás üledéktani és szerkezeti feltételeinek teljesülése esetén — nagy kőolajkészlet tárolódik.

A betemetődő és közötté váló üledék mindenkori hőmérsékletét a befogadó medence süllyedésének mértéke szabja meg. Minél mélyebbre kerül az üledék, hőmérséklete — a geotermikus viszonyok függvényében — az idő múlásával annál inkább emelkedik. Ha a süllyedés megáll, akkor az üledék hőmérséklete sem változik; sőt — a medencefenék emelkedése és az azzal párosult lepusztulás eredményeként — az üledék újból alacsonyabb hőmérsékletű szintekbe kerülhet. Az üledék hőfokának ezt az időben lezajló változását az üledék hőtörténetének nevezzük.

A hőtörténet lefolyása azonban nem mindig egyszerű, mert azt rendkívüli hőtermelő vagy hőelvonó folyamatok (pl. nagyobb magmás tömegeknek az üledékbe nyomulása, az üledéknek vastag lávatarakóval való befedődése, hidrotermális működés, tektonikus mozgások okozta hőmérséklet-emelkedés, a felszínalatti vízárak rétegtömörödés vagy szerkezetalakulás okozta irányváltozásai) jelentősen befolyásolhatják.

A betemetődő üledékre ható hőmérséklet, az üledékes medence süllyedéstörténetének egyidejű figyelembevételével, az üledék szórt szerves anyagának vitrinitreflexió vizsgálatával becsülhető (31.141. fejezet rész), ha a reflektogramban az üledékek durvább szemcséjébe zárt, idősebb vitrinit a színszedimentációs vitrinittel jól elkülönül (KARWEIL 1956). Jó értékeket adhat azonban a WALTER-féle (1973) ESR (electron spin resonance) módszer vagy a homogenizációs hőmérsékletmérés is (CURRIE–NWACHUKWU 1974).

A kőolajképződéshez szükséges reakcióhő értéke tehát a katagenezisnek a reakciókinetikai törvények szerint alakuló jeleiből (a vitrinitreflexió értékeiből, a



31.61 ábra. A geotermikus gradiens mélység szerinti ingadozása nagyalföldi mélyfúrásokban VÖLGYI (1979) szerint

1. Tényleges adat. — 2. Izoterma-szerkesztési pont. — 3. Izoterma. — 4. Az átlagos gradiensváltozás vonala.

spóra- és pollenszemcsék elszíneződéséből, az ESR-értékekből stb.) kiszámítható. A szénhidrogénképződés kezdetének vagy fő fázisának a földtani idejét azonban nem mindig lehet világosan meghatározni, jóllehet igen fontos lenne azt a csapdaképződés idejével összehasonlítani. A szénhidrogénképződéshez szükséges „fűtési időtartam”-ot (CONNAN 1974; HUNT 1975) ui. — a hőhatásnak a leülepedést követő kezdete miatt — még az anyakőzet korának ismeretében is csak becsülni lehet. Ennek ellenére, az azonos geotermikus gradiensű, de különböző korú képződmények szerves anyagainak átalakultsági fokát mélység szerint összehasonlítva kitűnt, hogy míg a kb. 400 millió éves devon korú kőzetekben a kőolajképződés fő fázisának kezdetéhez 50 °C hőmérséklet is elegendő volt, a jurán belül ehhez már 70 °C, a terciären belül pedig 90—120° szükséges (31.62 ábra). A folyamatosan süllyedő (tehát jelenleg maximális hőmérsékletű) fiatal medencékben AMMOSZOV *et al.* (1975, 1977) a fő kőolajzóna felső határául vehető vitrinitreflexió-értékhez ($i^*m_0 = 0,5\%$) az átlagosnak tekinthető 65 °C helyett 95 °C-ot rendelnek. A magasabb hőmérséklet sieteti a szerves anyag szénhidrogénné érését, és kiegyenlíti a korkülönbségeket.

Mindezek alapján széles körben terjedt el az a nézet, hogy a szerves anyag érési sebessége a hőmérséklet emelkedésével exponenciális, a földtani idő terjedelmével pedig lineáris összefüggésben van.

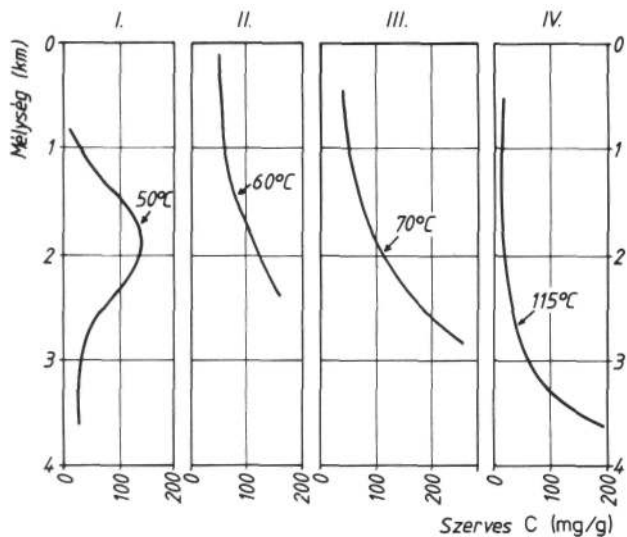
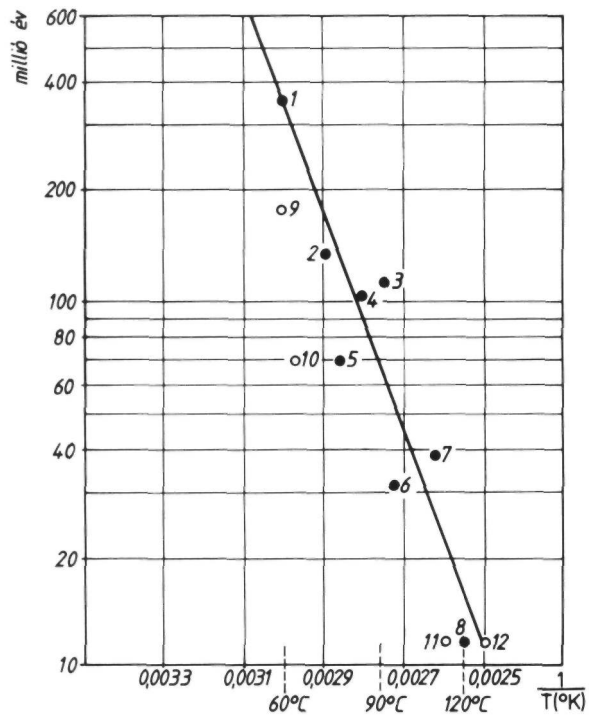
31.22234 Hőmérséklet-idő modellek. Az idő szerves érésre gyakorolt hatásának felismerése óta számos kísérlet történt, hogy annak a hőmérséklettel egyidejű hatását számszerűen is megállapítsák. Sokáig hátráltatta azonban ezt a munkát a szénülési folyamat egészét átfogó mérőszámok hiánya.

A szénülésszok kifejezésére alkalmazott mérőszámok közül (31.59 ábra) a BTU (British Thermal Unit) a szerves anyag oxigéndús atmoszférában való elégetésekor keletkező hőmennyiség egysége (1 BTU = 1,05506 J = 2,252 cal).

A VM% (Folatil Matériái) az illó anyagok részarányának kifejezője, az oxigén kizárással 950 °C-ra hevített szerves anyag %-os súlyvesztése.

Az először STAPLIN (1969), majd AMMOSZOV *et al.* (1969, 1977) és ROVNINA (1981) által is alkalmazott TAI (Thermal Alteration Index) olyan tapasztalati skála, amely a szerves anyag alakos részeinek (főleg a levélkütikulának és pollenszemcséknek) áteső fényben megfigyelhető s a szénülésszoktól függő szín- és szerkezetváltozásain alapul. Használták azonban ezenkívül kőszekenél a nedvességtartalom, a fix-karbon, kőszenekből és üledékből kivont szénhidrogéneknél a hidrogéntartalom és a vitrinitreflexió (31.141. fejezet) értékeit is.

A BTU és a nedvességtartalom azonban csak alacsony, a VM-skála pedig csak magas szénülésszok esetén alkalmazható, és 31% feletti értékei csak humuszkőszenekre érvényesek. A vitrinitreflexió módszerét egyrészt a vitrinitnek a humuszkőszeken kívül az érettebb üledékekben való gyakorisága, másrészt a szubbitumenes és bitumenes kőszén határvonaláig való kiterjesztése és az illóértékekkel való korrelálhatósága közkedveltette ugyan, a vitrinit elődjét



31.62 ábra. A kőolajképződési főfázisok hőmérsékleti küszöbértékeinek változása különböző medencék különböző korú üledékeiben CONNAN (1974) szerint:

Fent: 1. Amazonas-medence. — 2—3. Akvitániai-medence. — 4. Rio de Oro (El Aouin terület). — 5—6. New Zealand (Duala- és Taranaki-medence). — 7. Camargue-medence (Franciaország). — 8. Sulu-vidék (Sabah). — 9. LOUIS-TISSOT (1967) adatai. — 10. ALBRECHT (1969) adatai. — 11—12. PHILIPPI (1965) adatai.

Len: 1. Felső-devon (350 × 10⁶ év): Kelet-Szahara. — II. Alsó-júra (180 × 10⁶ év): Párizsi-medence. — III. Óharmadidőszak (35 × 10⁶ év): Nyugat-Afrika. — IV. Újharmadidőszak (10 × 10⁶ év): Los Angelesi-medence.

jelentő huminit azonban a szerves diagenézis övében (0,5%-nál kisebb értékek esetén) már nem adott biztos eredményt. A szerves érés egészét tehát csak több — egymást részben átfedő — skála segítségével lehetett jellemezni. Az ebből eredő nehézségeket HOOD

et al. (1975) a szerves metamorfózis szintjét (Level of Organic Metamorphism) egyetemesen kifejező LOM-skála bevezetésével küszöbölték ki.

A LOM-skálát egy egyenletesen süllyedő és nagyobb geotermikus zavarok nélküli új-zélandi medence SUGGATE (1959) által közölte, s a földes-fás barnakőszéntől a metaantracitig minden kőszénfajtát magába foglaló kréta-tercier üledéksorára alapozták. A skála fokozatai a felszíntől a metamorfózis kezdetéig a betemetődési mélységgel lineáris összefüggésben vannak, s a szerves átalakulás többi jellemzőire kölcsönösen átszámíthatók. (A 7–7,5 közötti LOM-érték pl. a szubbitumenes és bitumenes kőszének — európai szóhasználat szerint a fénytelen és fényes barnakőszének — határvonalául elfogadott 0,5%-os vitrinreflexiónak, 1 l-es BTU és 47%-os VM értéknek felel meg: 31.59 ábra.)

Az utolsó 30 évben közölt hőmérséklet-idő diagramok többsége a Ruhr-vidéki kőszénmedencére KARWEIL (1956) által kidolgozott nomogram mintájára a betemetődés mértékének, a geotermikus adatoknak és az időnek a szerves érettség valamelyik jelzőszámával való kapcsolatát igyekszik ábrázolni.

A KARWEIL-féle nomogram (31.63 ábra) a logaritmikusan beosztott x-tengelyre rámerített s az illótartalommal arányos Z átszámítási értékekhez, valamint az y-tengelyre lineárisan rámerített hőmérséklet-értékekhez (ill. a 4°C/100 m-es geotermikus gradienssel számított betemetődési mélységekhez) tartozó betemetődési (érés) időtartamokat" tünteti fel 10 és 300 millió év között. A nomogramról a

betemetődési mélységek és időtartamok ismeretében az illók %-ával kifejezett szénülési fok, a szénültség, a földtani kor, a betemetődési mélységek és időtartamok ismeretében pedig — a Z átszámítási érték segítségével — az a hőmérséklet is leolvasható, amelynek a kőszén anyaga egykor ki volt téve.

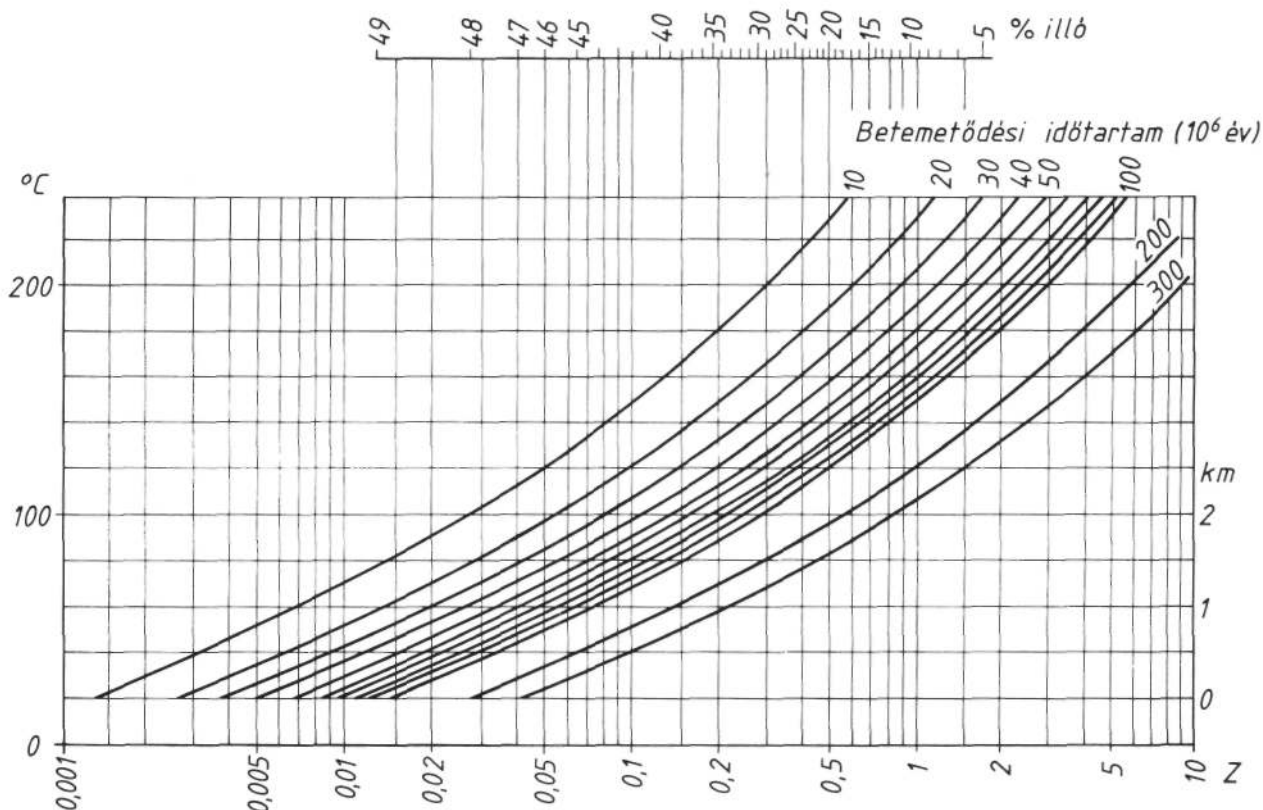
KARWEIL azonban azzal, hogy az érési folyamat egészére egyforma, 8,4 kcal/mol-nyi aktivációs energiát tételezett föl, az időnek a hatását a hőmérséklettel szemben túlértékelt. Ezt BOSTICK (1973) a nomogram módosításával, HOOD et al. (1975) pedig különböző, 8,4–55 kcal/mol közötti aktivációs energiák föltételezésével próbálta korrigálni. — TISSOT (1969) és CONNAN (1974) a kőolajképződéshez szükséges aktivációs energiát 11–14 kcal/mol-nak találták, jóllehet ez a laboratóriumi körülmények között nem elegendő a C—C, ü. C—O kötések felbontásához.

Ennyi balsiker után a hőmérséklet-növekedés és a szerves érési időtartama közötti összefüggést az elsőrendű reakciókra érvényes ARRHENIUS-féle egyenletből kiindulva, elsősorban LoPATiNNAK (1971), majd LAPLANTE-nak (1972) és MoMPERNEK (1972) sikerült megvilágítani.

Eszerint a krogének termális átalakulása a

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (31.6)$$

egyenlet szerint megy végbe, ahol k a reakciósebességi állandó, A egy gyakorisági tényező, e a természetes logaritmus alapszáma, E_a a kcal/mol-okban kifejezett aktivációs energia, R a gázállandó, T



31.63 ábra. Az idő, a hőmérséklet és a szerves érettségnek az illótartalomra mért foka közötti összefüggés kifejezésére szolgáló KARWEIL-féle (1956) nomogram

Z = az illótartalommal arányos átszámítási érték.

pedig a °K-ban kifejezett (abszolút) hőmérséklet. LOPATIN alapon-dolata az volt, hogy — a szerves érés folyamatait elsőrendű reakcióként kezelve — azok lefolyását egy T kezdőhőmérséklettel kiindulva, várhatóan a hőmérséklet emelkedésének azok a 10°C-os értékközei határozzák meg, amelyek határán az éresi reakciók sebessége megkétszereződik. Az aktivációs energiának így kiszámított értékeit a vesztfáliai Münsterland-1. sz. magfúrásból szerzett tapasztalati értékekkel összehasonlítva, LOPATIN (1971) a hőmérsékletnek minden 10°C-os emelkedésénél valóban az E megduplázódását észlelte. Ennek alapján egy olyan hőmérséklet-idő index (x ; az amerikai irodalomban $TTI = \text{Tempera türe- } T^{\text{ime}} / \text{ndex}$) bevezetését indítványozta, amelynek logaritmus a vitrinitreflexió (Rm_0) 1,1 és 5% közötti értékeivel igen jó lineáris korrelációban van:

$$\log x = 0,77 Rm_0 + 0,4062 \quad (31.7)$$

$$Rm_0 = 1,301 \log x - 0,5282. \quad (31.8)$$

A x (= TTI) értékét LOPATIN (1971) a következőképpen határozza meg:

$$x = t_1 y_1 + t_2 y_2 + t_3 y_3 + \dots + t_n y_n \quad (31.9)$$

ahol $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ az az idő, amit az üledék rendre 50–60 °C, 60–70 °C, 70–80 °C, ill. 220–230 °C közötti hőmérsékleten, millió években számítva eltöltött. A y pedig egy folytonosan megkétszereződő szorzószám, amelynek értékét LOPATIN (1971) a rendszere null-pontjául választott 100–110°C között (tehát y_0 -nál) $2^n = 1$ -nek vette, vagyis az e szakaszban lejátszódó érest tartotta egységnyi sebességűnek. A y egyéb értékeiről a 31.22 táblázat tájékoztat.

LOPATIN (1971) a múltbeli felszíni hőmérsékletet és geotermikus gradienst a maival azonosnak tételezte föl. Az üledékes medence hőmérsékletének időbeli változását pedig 10°C-os szakaszokra bontotta, és minden egyes szakaszhoz hozzárendelte az azon való áthaladáshoz szükséges időt. Egy-egy 10 °C-os szakaszon való áthaladás alatt az éresi sebesség állandóságával, a rákövetkező magasabb hőmérsékletű szakaszon belül pedig szintén állandó, de kétszeres éresi sebességgel számolt. Minden 10 °C-os szakaszhoz egy 2^n Ai hőimpulzust rendelt hozzá, ahol n a 100–110 °C-os, nulladik intervallumtól számított szakasz sorszáma, At pedig a szakaszon való áthaladáshoz szükséges idő 10^6 években. Az f -edik intervallumhoz tartozó érettségváltozás tehát:

$$M_f = 2^n t_{at} \quad (31.10)$$

A szerves anyag teljes érettségi fokát az egyes szakaszokra kiszámított hőimpulzusok összege jelzi:

$$TTI = \sum y^n 2^n t_{at} \quad (31.11)$$

LOPATIN tehát a szerves anyag nem-izotermális átalakulását izotermális átalakulások sorozatára bontva, azt ezen utóbbiak összegével határozta meg.

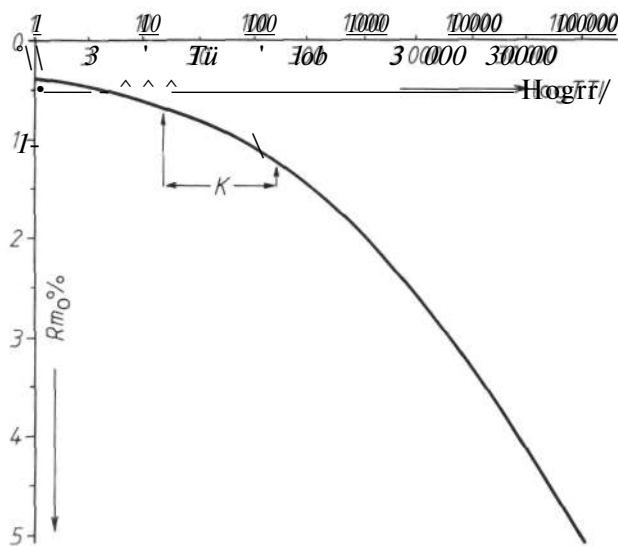
LOPATIN 1971-es módszerének lelkes fogadtatását az a remény indokolta, hogy segítségével a harántolt üledéksor hőtörténetéről hosszadalmas laboratóriumi vizsgálatok nélkül és már egyetlen fúrás alapján képet lehet alkotni, s a fúrás környékén remélhető szénhidrogéntelepek helyzetét, jellegét, valószínű anyagzetét és kialakulási idejét illetően jóslásokba lehet bocsátkozni. Mások (pl. NERUCHEV—PARPAROVA 1972; GOLICIN 1973; KARPOV *et al.* 1975) azonban túl nagyra találták a módszert terhelő elhanyagolásokat. Ezért kétségbevonták annak lehetőségét, hogy a szénhidrogénképződés sebessége 10 °C-onként megduplázódik, de a 10 °C-os hőmérsékletközökben — az ARRHENIUS-képletet követő elsőrendű reakciók mintájára — állandó marad. Más szavakkal: *azt kifogásolták, hogy LOPATIN (1971) a reakciósebesség $y = r^n$ koeficiensében az r*

31.22. táblázat. A szerves érés hőmérsékleti szakaszaihoz tartozó LOPATIN-féle szorzószámok

A hőmérsékleti intervallumok		A hőmérsékleti tényező értéke $\gamma = r^n = 2^n$	
terjedelme °C	sorszáma n		
30—40	—7	γ_{-1}	$2^{-7} = 0,0078$
40—50	—6	γ_0	$2^{-6} = 0,0156$
50—60	—5	γ_1	$2^{-5} = 0,0313$
60—70	—4	γ_2	$2^{-4} = 0,0625$
70—80	—3	γ_3	$2^{-3} = 0,125$
80—90	—2	γ_4	$2^{-2} = 0,25$
90—100	—1	γ_5	$2^{-1} = 0,5$
100—110	0	γ_6	$2^0 = 1$
110—120	1	γ_7	$2^1 = 2$
120—130	2	γ_8	$2^2 = 4$
130—140	3	γ_9	$2^3 = 8$
140—150	4	γ_{10}	$2^4 = 16$
150—160	5	γ_{11}	$2^5 = 32$

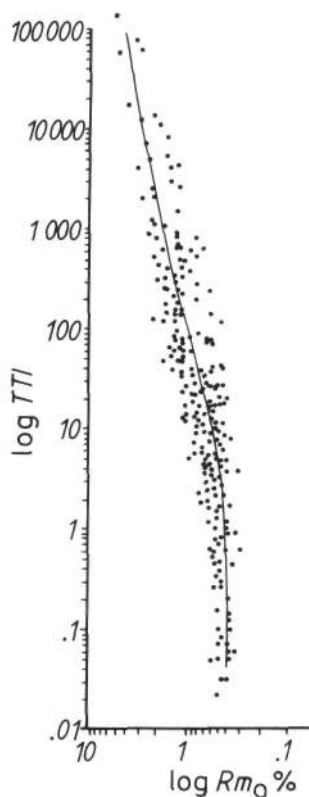
értékét mindig 2-nek vette. PRICE (1976) szerint a szénhidrogénképződés elsőrendűségét azért nem lehet elfogadni, mert közbülső termékei reakcióvíz jelenlétében hamarosan kvázi-egyensúlyba kerülnek. A szénülési átalakulások üteme 1 millió év eltelte után NERUCSEV (1979) szerint is lelassul. Figyelmen kívül hagyja e modell az üledékek tömörödéséből eredő vastagságváltozásokat; a szelvény által átfogott teljes földtani időtartamra a jelenlegi hőáramlásúséggel és felszíni (tengerfenéki) átlaghőmérséklettel számol, s a különböző üledéktípusok hővezetési különbségeit sem veszi tekintetbe. *E hibák azonban STEGENA—HORVÁTH (1983) szerint viszonylag könnyen javíthatók.*

Annak valószínűsítése, hogy a jogos kifogások ellenére a LOPATIN-féle r érték valóban közel áll 2-höz (tehát a szerves anyag termális érésének sebessége



31.64 ábra. A $\log TTI$ és a vitrinitreflexió ($Rm_0\%$) közötti nem-lineáris összefüggés WAPLES (1980) szerint

K = Kőolajablak.



31.65 ábra. A *TTI* index és a vitrinitreflexió logaritmusai közötti, közel lineáris összefüggés WAPLES (1980) szerint

10°C-onként kb. megkétszereződik), WAPLES (1980) nevéhez fűződik, aki e célból 31 különböző földtani helyzetű fúrás 402 mintájának érettségi adatait vizsgálta meg. A vitrinitreflexió (Rm_0) és a $\log TTI$ között nem talált ugyan lineáris összefüggést (31.64 ábra), ezzel szemben a $\log Rm_0$ és a $\log TTI$ közötti korreláció a

$$\log Rm_0 = 0,2645 \log TTI - 0,4841 \quad (31.12)$$

képlet szerint tűrhetően lineárisnak bizonyult (31.65 ábra). A szénhidrogénképződési fő övek határait jelző (és *TAI* értékekre is átszámítható) $7?m_0$ -értékeknek e

módosított összefüggés szerinti *TTI*-határértékeit a 31.23 táblázat tartalmazza.

A LOPATIN—WAPLES-féle hőmérséklet-idő diagram szerkesztésekor annak függőleges tengelye mentén az átfűrt képződmények relatív korát, közettani felépítését és a fúrólukban mért hőmérsékleti adatait ábrázoljuk mélységarányosan (31.66 ábra). A vízszintes tengelyen e rétegoszloptól (vagyis a jelentől) távolodva a földtani egységek radiometrikus korát tüntetjük fel millió években. Ezután minden egység legnagyobb mélységéből a föllette levő egységek vastagságát fordított (a legfiatalabbtól az idősebbek felé haladó) sorrendben kivonva megállapítjuk, hogy azok alsó határa a vízszintes tengelyen jelölt időpontokban milyen mélységben volt. Az így nyert sülljedéstörténeti képbe a fúrásban észlelt hőmérsékletekből kiindulva, s a képződmények hővezető képességét is nagy vonalakban tekintetbe véve, 10 °C-onként berajzoljuk a feltételezett „paleoizotermák”-at. Ezt követi annak az időnek a leolvasása, amit a kiválasztott üledék egy-egy 10 °C-os hőmérsékleti intervallumban eltöltött. Ezen idők és az egyes hőmérsékleti intervallumokhoz tartozó γ -értékek szorzatait (31.24 táblázat) a szénhidrogénképződési fő övek x -értékeivel (31.23 táblázat) összevetve, jó közelítéssel megállapítható, hogy az átfűrt, anyakőzet jellegű üledékek

- elérték-e már a kőolajképződés fő övét,
- mettől meddig tartózkodtak abban,

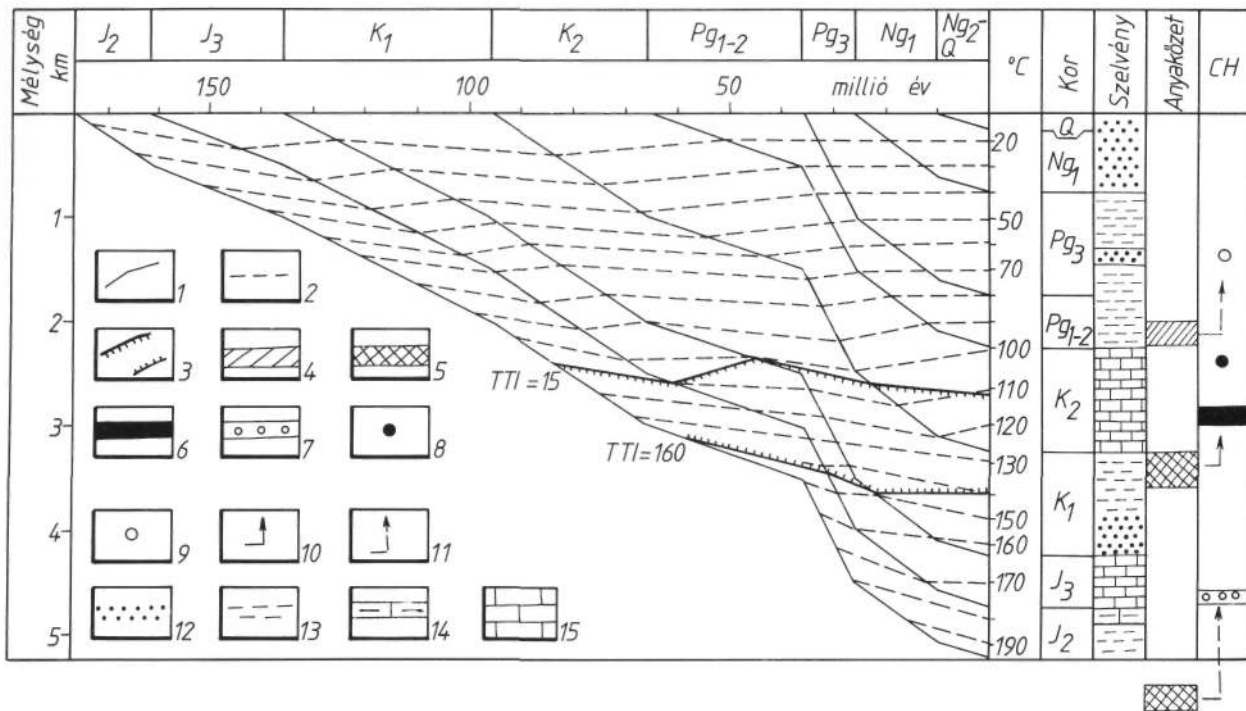
31.23. táblázat. A szénhidrogénképződési fő övek határaihoz tartozó *TTI* és Rm_0 értékek*

Fázis	<i>TTI</i>	Rm_0
A kőolajképződés kezdete	15	0,65
A kőolajképződés csúcsa	75	1,00
A kőolajképződés vége	160	1,30
A könnyű kőolajelőfordulás határa (40° <i>API</i> -sűrűségig)	~ 500	1,75
A könnyű kőolajelőfordulás határa (50° <i>API</i> -sűrűségig)	~ 1 000	2,0
A nedvesgáz (kondenzátum) határa	~ 1 500	2,2
A száraz metánelőfordulás határa	65 000	4,8
Folyékony kőelőfordulás a Lone Star Baden I. fúrásban	972 000	> 5,0

* STEGENA—HORVÁTH (1983) szerint.

31.24. táblázat. A 31.20 ábra J_2 képződménye talpának *TTI*-értékei

Hőmérsékleti intervallum (°C)	A „fűtési idő” (10 ⁶ év)			γ	<i>TTI</i>
	kezdet	vége	tartama		
50—60	139,5	128	11,5	0,0313	0,360
60—70	128	121,5	6,5	0,0625	0,406
70—80	121,5	110	11,5	0,125	1,437
80—90	110	99	11	0,25	2,75
90—100	99	91	8	0,5	4
100—110	91	83	8	1	8
110—120	83	76	7	2	14
120—130	76	69	7	4	28
130—140	69	58	11	8	88
140—150	58	36	22	16	352



31.66 ábra. A LOPATIN-féle idő-hőmérséklet diagram (balról) szerkesztése egy a középső-júra óta folyamatosan, de nem állandó sebességgel süllyedő medencében mélyített egyetlen fúrás adatai alapján (jobbról) — vázlatosan. — Szerkesztette: VETŐ ISTVÁN

1. A képződménycsoportok betemetődési görbéi. — 2. A fúrásban mért hőmérsékletek alapján a földtani korokra feltételezett geozotermák. — 3. A kőolajképződési ablaknak megfelelő TTI-értékek (15, ill. 160) izovonalai. — 4. Föltételezett anyakőzet. — 5. Tényleges anyakőzet. — 6. Kőolajtelep. — 7. Földgáztelep. — 8. Kőolajnyom. — 9. Földgáznyom. — 10. Migrációs irány. — 11. Föltételezett migráció. — 12. Homok(kő). — 13. Agyag(kő). — 14. Marga. — 15. Mész(kő).

— a rétegsor melyik tagja lehet a fúrás közben észlelt kőolaj-és/vagy földgáztelep feltételezett, ill. valóságos anyaköze.

A TTI-értékek felhasználásával szénhidrogén-genetikai öveket kijelölő térképek is készíthetők.

Ha pl. a 31.66 ábra szerinti fúrás felső-kréta karbonátösszetételének tetején nehéz kőolajnyomot, alján pedig könnyű kőolajtelepet, a felső-júra karbonátjaiban metántelet, az oligocén homokkőben metánnymot találtak, akkor a LOPATIN—WAPLES-féle diagram azt jelzi, hogy:

- az alsó-kréta pélit talpa kb. 45 millió, teteje kb. 21 millió éve lépett a kőolajablakba, és felső része jelenleg is abban tartózkodik;
- a felső-kréta alján levő könnyű kőolajtelepnek tehát az alsó-kréta pélit lehet a tényleges anyaköze, s a teleppé váló felhalmozódás ideje a pliocénre és a kvarterre tehető;
- a paleogén pélit nem jutott a kőolajképződés övébe, ezért csak potenciális anyaközetnek tekinthető;
- az oligocén homokkő földgáz-nyoma a Pg_2 képződményből eredhet;
- a felső-júrában talált száraz földgáztelep anyaközetét a fúrás által el nem ért, idősebb vagy tektonikailag mélyebb helyzetbe került üledékekben kell keresnünk.

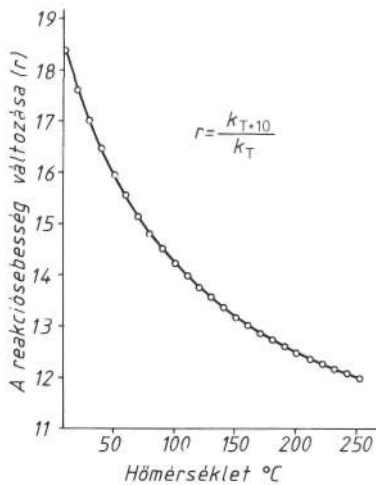
A reakciókinetikai ellenérvek hatása alatt LOPATIN (1976) úgy módosította módszerét, hogy az *aktivációs energia értékét* a hőmérséklettől függetlenül, a szerves és egész folyamán állandónak (41,84 kJ/mól) vette. Ezzel elismerte, hogy a reakciósebesség 10°C -onkénti változása a hőmérséklet növekedésével csökken, tehát elmarad a korábban feltételezettől. Ezért az ezúttal

már 50°C -tól, mint nullponttól számított hőmérsékleti határokat úgy változtatta meg (31.25 táblázat), hogy azok — az E_a érték kétszereződése helyett — a *reakciósebesség duplázódását jelezzék*. Ilyen körülmények között a reakciósebesség/hőmérséklet viszonyát a 31.67 ábra nem-lineáris függvényvonala fejezi ki. Az így módosított TTI értékek és a vitrinreflexió között a

$$\log 7?m_0 = 0,4762 \log f 777; - 1,1638 \quad (31.13)$$

31.25. táblázat. A reakciósebesség állandó (41,84 kJ/mol) aktivációs energia melletti megkétszereződésének megfelelő hőmérsékletek ($^\circ\text{C}$)

LOPATIN (1976)	KONCZ (1983a)
50	50
65	65,8
80	81,6
100	99,8
120	120,0
145	142,5
170	167,2
200	196,2
230	228,6



31.67 ábra. A szerves átalakulás 10°C -onkénti sebességváltozásának (r) csökkenése a hőmérséklet emelkedésével az aktivációs energia feltételezett állandósága esetén (KONCZ 1983a)

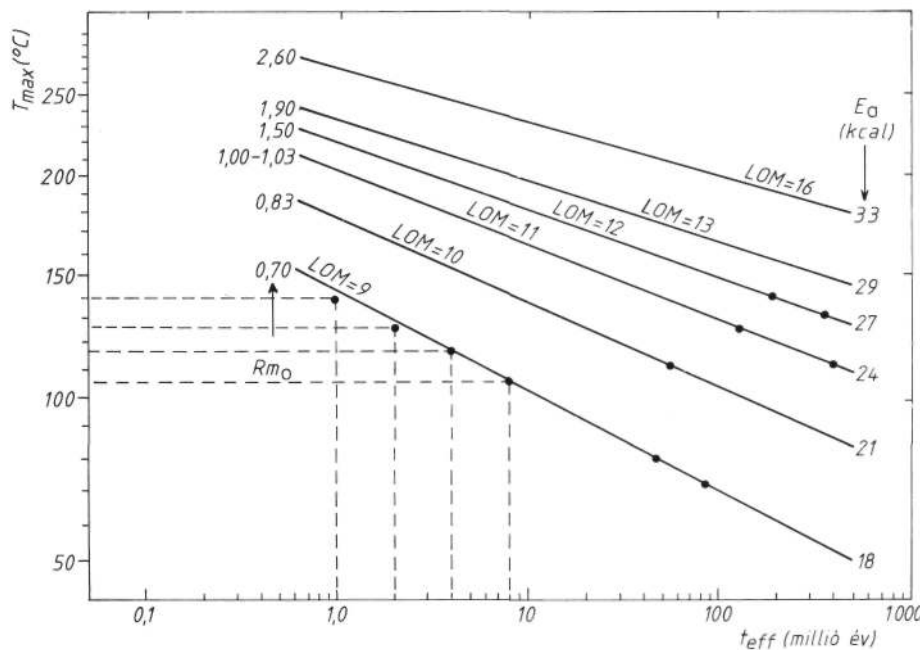
összefüggés áll fenn. — Elfogadta továbbá LOPATIN (1976) azt a már KARWEIL (1956) óta ismert tényt is, hogy a hőtörténet során elért maximális hőmérsékletnek az érettség maximális foka felel meg; tehát *hiába nő bizonyos határon túl az a földtani idő, amelyet a szerves anyag egy bizonyos hőmérsékleten eltölt, az érettség foka nem változik* (31.63 ábra).

KONCZ (1983a) szerint a jelenkori kontinentális lejtők és lábazatok üledékeinek Dow (1978) által felvázolt hőtörténetét a $0,6-2,0$ i/m_0 -ok közötti érési intervallumban a LOPATIN 1976-OS módszerrel viszonylag jól megközelíti.

A hőmérséklet-idő probléma másféle, de ugyancsak grafikus megközelítése származik HOOD *et al.* (1975)-től. Ők a feltételezett anyaközet (31.22234. fe-

jezetrészt) hatékonyságát annak az összefüggésnek az alapján ítélik meg, amely az üledék mért vagy számított érettségi szintje, a betemetődés során elért legnagyobb hőmérséklete (T_{max}), valamint az ennél 15°C -kal alacsonyabb hőmérséklet elérése óta eltelt *hatékony fűtési ideje* (t_{eff}) között szerintük valóban fennáll.

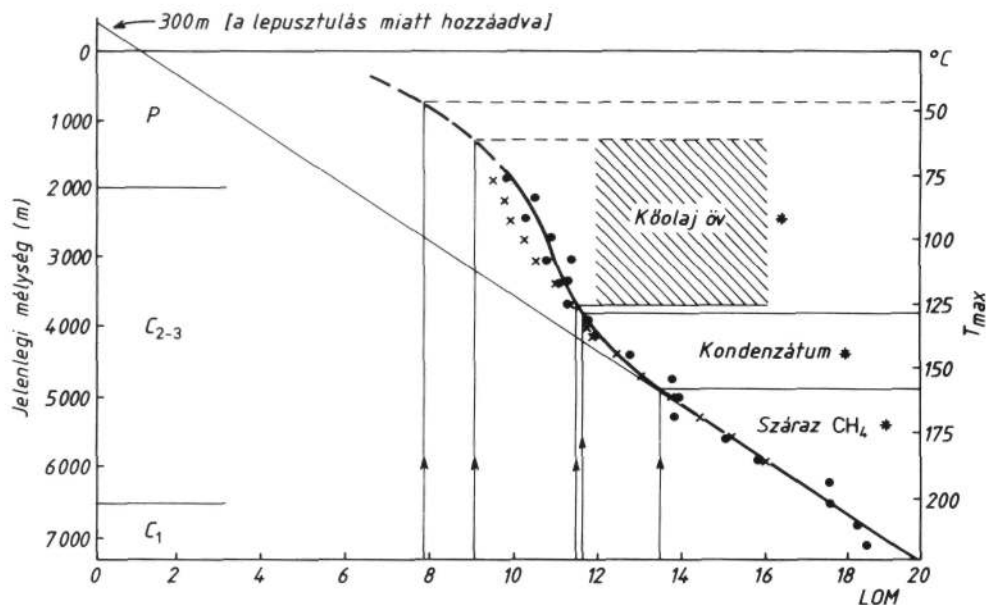
Ha pl. egy 150 millió éve keletkezett üledék hőmérséklete 100 millió év alatt 120°C -ra emelkedett, és további 50 millió év alatt $120-135^\circ\text{C}$ -os hőmérsékleten volt, akkor ez az utolsó 50 millió év a hatékony fűtési idő. Egyenletesen süllyedő medencében a T az üledék jelenlegi legnagyobb mélységének hőmérsékletével egyenlő. Bizonyos t_{eff} értékhez tartozó T_{max} értékből kiindulva, a T_{max} érték minden 10°C -nyi emelkedésének feleannyi, minden 10°C -nyi csökkenésének pedig kétszeres t érték felel meg. A vetületi pontok kb. egy egyenesen fekszenek, ami a szerves átalakulás LOM-, ill. Rm_0 -egységekben kifejezett szintjének körülbelüli állandóságát sejteti. A különböző egyenesek természetesen különböző LOM- (ill. Rm_0 -) szintet jelölnek; dőlésszögük pedig az aktivációs energia (E_a nagyságát fejezi ki (31.68 ábra). Az elkerülhetetlen pontatlanságok következtében a LOM-értékeknek ezt a t -re alapozott meghatározását azonban HoODék maguk is csak becslésre alkalmas, viszonylagos eszköznek tekintik. A grafikonról leolvasott LOM-értékek ui. az i/m_0 -értékekből számított LOM értékektől több-kevesebb rendszerességgel eltérnek. Ezzel szemben, ha a LOM-skálát és a képződ-mények mélységét, ill. maximális hőmérsékletét ábrázoló koordináta-rendszerben (31.69 ábra) a mért vitrinitreflexiókból kiszámított LOM-értékeket tüntetjük fel, s az így kapott görbére a szénhidrogénképződési övek határainak LOM-értékeit rávetítjük, akkor a diagramon a rétegsornak az érési övekbe tartozó részei elég pontosan kijelölhetők. A LOM/mélység görbének az egyenestől eltérő lefutását, ami egyébként a PuSEY-féle (1973) ESR/mélység görbe alakját másolja, az magyarázza, hogy kicsiny aktivációs energia (kis LOM-értékek) esetén a betemetődés teljes ideje sokkal nagyobb szerepet játszik a szerves érésben, mint a hőmérséklet. Az érés magasabb szintjén viszont a két hatás kiegyenlítődik.



31.68 ábra. A 15°C -os hőmérséklet-közökre vonatkozó effektív fűtési idő (t_{eff}) és a maximális hőmérséklet (T_{max}) viszonyát kifejező HOOD *et al.* (1975)-féle diagram

Az érettségi fokot a föltüntetett LOM- (ill. Rm_0 -), valamint aktivációs energia (E_a) értékek jelzik.

31.69 ábra. A T_{max} és t_{eff} diagram alapján számított (x), ill. a ténylegesen mért vitritreflexióból meghatározott (·), s a maximális betemetődéstől lineárisan függőnek feltételezett LOM-értékek, valamint a képződmények mélysége és maximális hőmérséklete (T_{max}) közötti összefüggés az Anadarko-medence (USA) permkarbon rétegsorában, a szénhidrogén-képződési fő övek kijelölésével (HOOD *et al.* 1975)



Fokozatosan sülyedő medencék rétegsoraiban VE-TŐ *et al.* (1982), a DK-Alföld neogénjén belül pedig SZALAY (1983) azt tapasztalták, hogy a HOOD *et al.* módszerrel becsült szénhidrogénképződési övek határai jobban megegyeznek az $^{79}m_0$ -mérések alapján kijelöltekkel, mint a LOPATIN—WAPLES módszerrel (a főntebb felsorolt elhanyagolások mellett) kapottak. *Valószínű tehát, hogy e módszerek alkalmazhatósága* — az említettek kivül a helyi viszonyok sokfélesége miatt — *medencetípusonként is változik.*

A kőolajképződés évmilliókat igénylő folyamat. Még a „gyors” kőolajképződés is 5—10 millió évig tart, a lassúbbak időtartama 100 millió év. A Kárpát-medence belsejének pannóniai anyakőzeteiből (a teljes üledéksor vastagsága > 3 km, a sülyedés mértéke helyenként évi 5 mm-nél, a geotermikus gradiens pedig a km-enkénti 50 °C-nál is nagyobb) 5—9 millió év alatt fejlődött ipari mennyiségű kőolaj. Hasonló sebességű a kőolaj-képződés Indonézia és Kalifornia mio-pliocén vagy a Vörös-tenger környékének és a dél-atlanti térségnek kréta üledékeiben. A lassan sülyedő táblákon (pl. Észak-Szaharának a mezozoikum és a terciar folyamán évi 0,25 mm sebességgel betemetődő paleozóos üledékeiben vagy a Párizsi-medence 0,5—1,5 mm/év betemetődési sebességű jura kőzeteiben) viszont a kőolajképződés 100 millió évet igényelt.

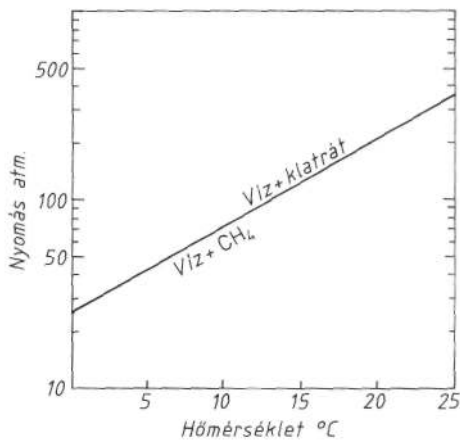
A jelenleg ismert kőolaj- és földgázmezők túlnyomó része az utolsó 100 millió évben, lényegileg a kréta és a harmadidőszak kontinensperemi és deltaüledékeiből képződött. Ide tartoznak még azok a szénhidrogénmezők is, amelyek nagy táblák triász, jura, esetleg paleozóos üledékburkának az utolsó 100 millió évben betemetődött képződményeiből származnak. Annak ellenére, hogy a felszín közelébe került paleozóos üle-

dékek szénhidrogén-tartalma azóta már többnyire elszőkött, az Urál közeléből, Közép-Ausztráliából, a Nyugat-Szaharából, Algériából, paleozoikumban képződött telepeket is ismerünk.

31.2224 A földgázok keletkezése. Gázvegyületek — mennyiségükből, a hőmérséklettől és a nyomástól függően — oldott, gáz vagy szilárd (hidrát-) alakban található az üledékekben. Rendesen a metán az, amelynek mennyisége akár gáz-, akár hidrátfázis képződésének megindításához elegendő. E fázisokhoz azonban többnyire más gázok is csatlakoznak.

Az üledékek gázai két osztályba sorolhatók: 1. Vízben jól oldódók (CO_2 , H_2S , NH_3). — 2. Vízben kevésbé oldódók (N_2 , O_2 , CH_4 , C_2H_6 , 4He , ^{40}Ar , Kr , Xe , ^{222}Rn). E gázok eloszlása és izotóppozitívumai a diagenetikus reakciók és a vándorlási folyamatok együttes hatását tükrözi.

31.22241 Szénhidrogén-gázok. Ametó (« CH_4 »), a leggyakoribb gáz alakú szénhidrogén, a kőolajkeletkezés és -átalakulás minden fázisában jelen van. A tisztán mikrobiológiai hatásra, az édesvízi vagy tengeri iszapba temetődött növényi és állati hullákból redukciós viszonyok között keletkezett, jelenkori *moscárgáz* a túlnyomó metán, kevés oxigén, több széndioxid és sokszor a metánéval vetekedő mennyiségű nitrogén keveréke, amelyből a nagyobb számszámú szénhidrogének hiányzanak. A biogén metán csak képződési helyének kis permeabilitású réteggel való befedődése esetén halmozódik fel telepszerűen. Jól záró fedőréteg esetén azonban telepei — a Pó-medencében tapasztaltak szerint — 4 km mélységben is fennmaradnak. A Japán plio-pleisztocén rétegeiből (0,5—2,7 gáz:víz arány mellett) termelt, 90%-os, vízzel

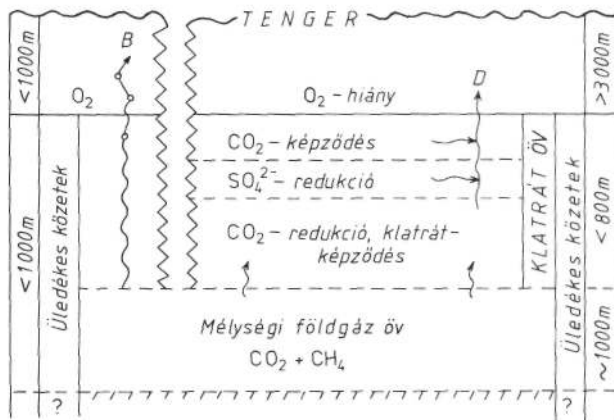


31.70 ábra. A víz és a metán fázisdiagramja (HAMMOND 1978)

vegyes metán, vagy Kelet-Szibéria, ill. a Mackenzie-delta gázhidrátja biogén eredetűnek tekinthető.

A gázhidrátok [klatrátok: $(\text{CH}_4)_8(\text{H}_2\text{O})_{46}$] szilárd vegyületek; bennük a befogadó H_2O molekulák rács-szerkezetét azok a gázmolekulák állandósítják, amelyek az állandóan fagyott felső talajréteg ellenállása révén kialakult nagy nyomás sajtolt a rács bizonyos pontjaira. A gázhidrát kialakulásához a nagy nyomáson és kis hőmérsékleten kívül a pórúsvízben feloldhatónál lényegesen nagyobb metánmennyiség is szükséges (31.70 ábra).

HAMMOND (1978) szerint nagy tömegű metánnak klatrát alakban való felhalmozódása mélytengeri üledékekben is lehetséges: a fölfelé mozgó gázbuborékok ui. a hideg fenékvíz által lehűtött és a vastag vízoszlop miatt nagy pórúsnomású, legfelső üledékrétegbe érve gázhidráttá alakulnak. A gázhidrátos öv alsó határa idővel újabb



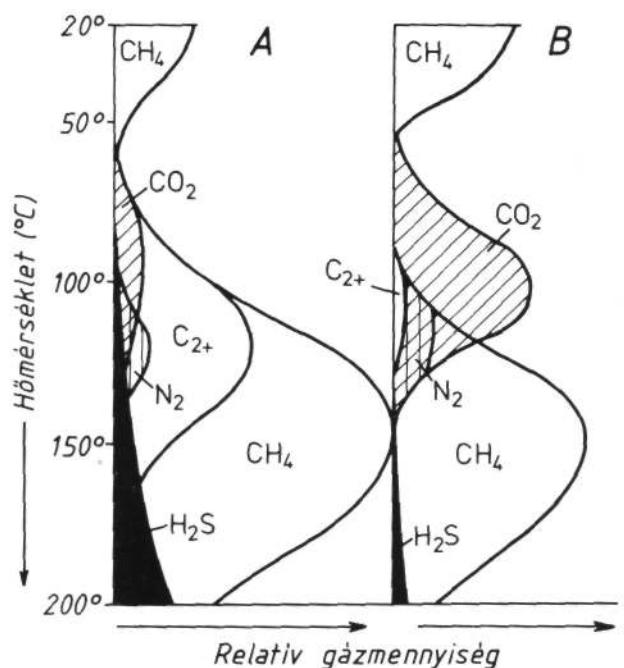
31.71 ábra. A mélytengeri klatrát-képződés vázlata oxigénhiányos, nagy nyomású, hideg vízfenéken, ahol a képződő gázoknak csak igen kis hányada diffundál (D) a tenger vizébe. — HAMMOND (1978) nyomán

A rajz bal oldala olyan kis mélységű, kis nyomású és meleg tengerrészt mutat be, amelynek viszonylag vékony üledékein át a képződő gázok buborékai (B) a klatrát-képződés lehetősége nélkül távoznak a tenger vizébe.

gázmennyiség hozzáadódásával lefelé vándorolhat, míg ennek a mélységgel növekvő hőmérséklet határt nem szab. Az üledék hidrát-tartalmú, buborékmentes felső, ül. buborékos alsó részét elválasztó, s a képződmény belső szerkezetétől független határfelület szeizmikus és akusztikus módszerekkel jól kimutathatónak bizonyult pl. a Blake- és a Külső Bahama-hátság területén.

1 m³ földgázhidrát annyi sűrített metánt tárol, amennyinek a térfogata 1 légköri nyomáson 170m³ lenne. Még fontosabb, hogy az üledék pórusait eltömő gázhidrát önmagát folytonosan megújító gátként állja útját a nagyobb mélységekből feláramló földgáznak. Ezért a mélytengeri üledékekbe zárt földgáz mennyiségét egyes kutatók a hagyományosan becsült földgázkészletek hatszorosára (1 milliárd km³-nél is többre) teszik (31.71 ábra).

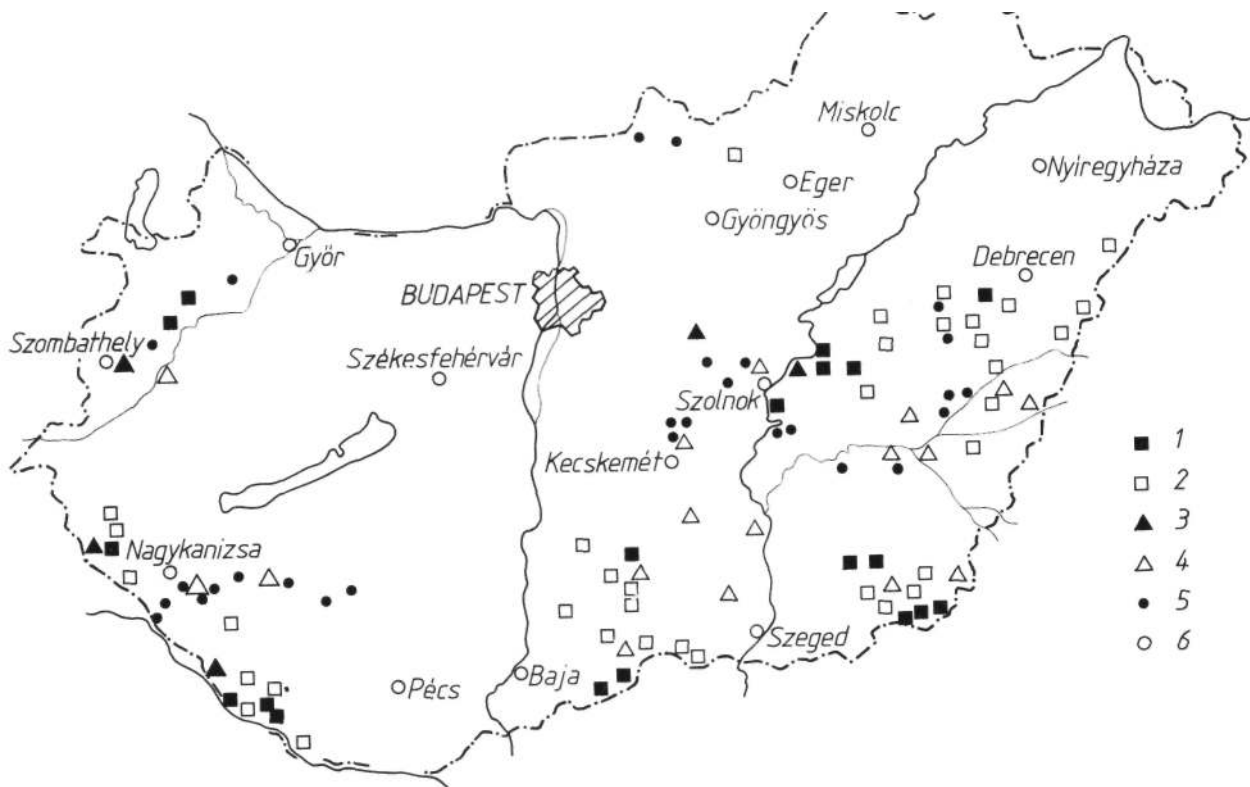
A Föld metánkészletének 80%-a valóban kata- és metagenetikus eredetű: a nedves és száraz földgáz övből származik (31.72 ábra). Főtömege — akár



31.72 ábra. Finomszemű szaropéles (A), ill. huminites (B) anyagok mélybesüllyedésekor keletkező földgázok viszonylagos mennyisége HUNT (1972) szerint (vázlatosan)

C₂₊ = Etán + az etánnál nagyobb C-atomszámú szénhidrogének.

szaropéles, akár huminites kiinduló anyag esetén — a 150 °C körüli hőmérsékletnek megfelelő mélységben, termális degradációval, abiogén úton keletkezik. Biogén vagy termogén eredetét szénizotóp-vizsgálatokkal lehet eldönteni. A biogén CH₄ ui. lényegesen több ¹³C izotópot tartalmaz, mint a termogén metán, amelynek ¹³C/¹²C aránya az érés előrehaladásával az anyakőzet kerogenjenek izotóparányához közeledik. Ezért a biogén metán ¹³C[^]_{DB} mérőszáma (31.2322. fejezet-rész) ALEKSEJEW (1977) szerint - 55 és -95‰, a termogéné pedig - 36 és - 58‰ között mozog.



31.73 ábra. Magyarország földgázlelőhelyei

1. Hasznosított lelőhelyek. — 2. Kis készletű lelőhelyek. — 3. Nagy nitrogéntartalmú, jelenleg nem hasznosított földgáz. — 4. Nagy CO₂-tartalmú, jelenleg nem hasznosított földgáz. — 5. Jelenleg nem hasznosított CO₂-készletek. — 6. Fontosabb települések.

A részint neogén, részint mező-, ill. paleozóos kőzetekben tárolódó magyarországi földgázok (31.73 ábra) — a $\delta^{13}C_{PDB}$ értékeken kívül a földgáz CO₂-tartalmát s a bezáró üledék mélységét és vitrinreflexióját is figyelembe véve — KONCZ (1983b) szerint négy csoportba oszthatók (31.74 ábra):

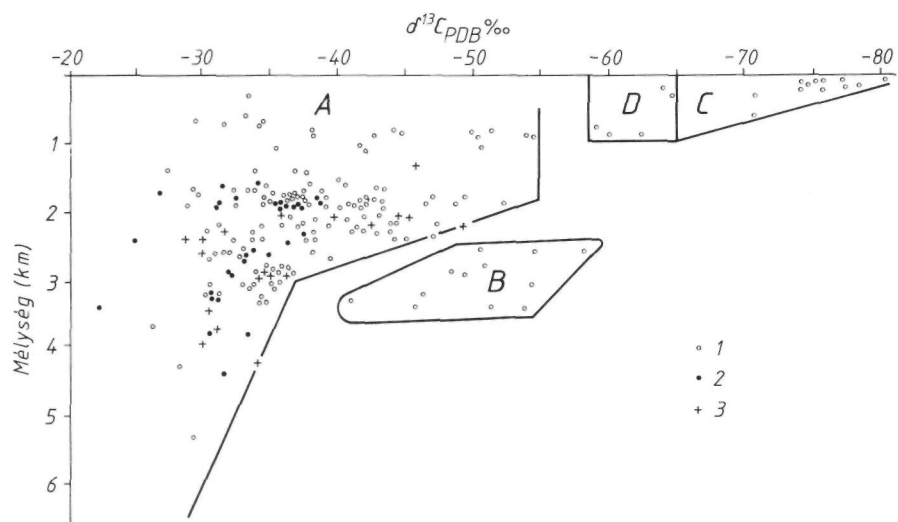
A) humuszos-szapropéles eredetű, termogén metán, -22 és -55‰ közötti,

B) szapropéles eredetű, termogén metán, -40 és -60‰ közötti,

C) biogén metán, -65 és -81‰ közötti,

D) bio- és termogén metán keveréke, -59 és -65‰ közötti $\delta^{13}C_{PDB}$ értékkel.

Az A) csoportbeli (túlnyomórészt neogén) földgázok $\delta^{13}C_{PDB}$ értéke hazánkban is a mélység és a hőmérséklet növekedése szerint emelkedik. Az izotóparány növekedése azonban gyakran a CO₂ igen nagy koncentrációjával társul. Ezért KONCZ (1983b) a földgázaink 60 térfogatszázaléknál nagyobb CO₂-tartalmát különböző (paleo- és mezozóos) karbonátok hőbomlásából származtatja.



31.74 ábra. A magyarországi földgáz-típusok (A—D) KONCZ (1983b) szerint

1. Neogén. — 2. mezozóos. — 3. paleozóos kőzetben tárolódó földgázok.

Metán a kőszén termális átalakulása révén is keletkezik: a kőszéntelepek mindig tartalmaznak metánt, ami a kőzet gáztartalmának 80–90%-át teszi ki (31.1. fejezet). A kőszén etán- és propántartalma ennél általában két nagyságrenddel kisebb; a maradékot CO, CO₂ és N₂ alkotja. — A Rajna-Ems vidéki és a groeningeni (Hollandia) földgázoknak és a közeli kőszénbányák bányalégjének a szénizotópokra is kiterjedő összehasonlítása kétségtelenné tette azoknak a felső-karbon kőszénből való keletkezését; ez pedig nagy lépést jelentett a szénülési és szénhidrogénképződési folyamatok közötti párhuzamok megvonása felé (GEDENK—HEDEMANN—RÜHL 1964; TEICHMÜLLER 1962; KOZLOV 1960).

A nehezebb szénhidrogén-gázok (etán, propán és a butánok) gyakorlatilag csak a diagenezis végén és a katenezis során, részint közvetlenül kerogénből, részint a kőolaj termikus degradációjával keletkeznek. A késő-diagenetikus földgázokban több az *i*-bután az *n*-butánnál; ez utóbbi a katenezis során kerül túlsúlyba. Az *i*-bután/*n*-bután arány — ha kevésbé is, mint a metán stabilis C-izotóp aránya — felhasználható a földgáz és anyakőzete korrelációjához.

31.22242 Egyéb földgázok koncentrációjuk sorrendjében: a N₂, a CO₂, a H₂S, a *nemesgázok* és a H₂.

Aföldgáz N₂-tartalma egyesek szerint termikusan, a kerogénből keletkezik. Mivel a kísérletek során a nitrogén NH₃ alakjában szabadul fel a kerogénből, fölmerül a kérdés, mi okozza a N₂-nek az ammóniából való kilépését. GUSZEVA—FAJNGERS (1973) a SZU-beli előfordulásoknál a vörös tárolókőzetek vasoxid-tartalmának oxidáló hatását tételezi fel. Hasonlóan vélekedik GETZ (1978) is. ROHRBACK *et al.* (1983) szerint viszont az NH₃ H-tartalma a telítetlen vegyületek hidrogénezésére, ül. az O-tartalmú szerves vegyületek redukálására fordítódik; ennél fogva a vörös kőzetek vasoxidjának nincs szerepe a N₂ képződésében.

Kis mélységű tárolók esetén föltehető volna, hogy a N₂ a légköri gázoknak felszínközeli vizekben való oldódása révén kerül az üledék szemcséi közé, és ott az oxigénnek mikroorganizmusok általi elfogyasztása következtében válik uralkodóvá. Ellene szól ennek, hogy a felszín alatti gázok N₂/Ar hányadosa többnyire sokkal nagyobb, mint a levegőé (83,6). Szükségszerű tehát, hogy legalább az Ar-hoz viszonyított N₂-többletet más (szerves vagy juvenilis) eredetűnek tartjuk. A Kola-félszigeti kristályos kőzetekből nyert földgáz 24–40%-os N₂-tartalmát általában juvenilis, a vele társult argont és héliumot pedig radioaktív eredetűnek vélik. VETŐ I. szóbeli közlése szerint azonban a szilikátokból — azok zöldpala fáciesű átalakulásakor — is sok N₂ szabadulhat fel. Egyes hazai földgáz-előfordulások 10–45% közötti N₂-tartalmának genetikai értelmezését annak egy telepen belüli nagy szórása nehezíti meg.

A *széndioxid* a szénhidrogénképződés több fázisában (31.55 ábra), de anorganikus úton is keletkezhet. Vízben való — s a környezeti nyomással fokozódó — oldékonysága folytán, szivárgó vizekkel a földkéregnek csaknem minden részét átjárja.

A *szerves eredetű* CO₂ fiatal tengeri üledékekben mikrobiológiai hatásra is létrejöhet, és hidrogénkarbonát alakjában oldódik a rétegvizekben. Mennyisége azonban csak gyors betemetődés esetén jelentősebb. Lényegesen nagyobb mennyiségben szabadul fel a katenezis övébe került kerogénből. Kapcsolódhat azonban kőolajfelhalmozódások bakteriális degradációjához is.

A CO₂ *szervetlen keletkezése* vagy vulkáni és utó-vulkáni működéshez, vagy karbonáttartalmú kőzetek metamorfózisához kapcsolódik. CO₂-nek vulkáni gázokban, gőzökben, savanyúvizekben való jelenlétét már régen felismerték. Az alaszakai fumarolák gázainak 53%-a CO₂. Kalcit, klorit és kvarc együttesének zöldpala fáciesű átalakulásakor (megfelelő hőmérsékleten) tremolit, víz és CO₂ keletkezik, s az epidotnak kalcitból és kaolinitből, földpátból és csillámból, avagy — víz és kalcit jelenlétében — anortitból való képződését is CO₂ kilépése kíséri (KERTAI 1967). A mélységi magmás kőzetekből és metamorfitokból származó CO₂ azok kristályközi terében halmozódik fel.

Hogy a jelentősebb CO₂-telepek nem szerves eredetűek, hanem karbonátásványok hőbomlása révén keletkeztek, azt SILVERMAN—EPSTEIN (1958), LÁNG (1959) és mások természetes CO₂-gázok, ül. szénhidrogének, kőszének és a kísérő kőzetek ¹³C/¹²C arányának összehasonlításával is alátámasztották.

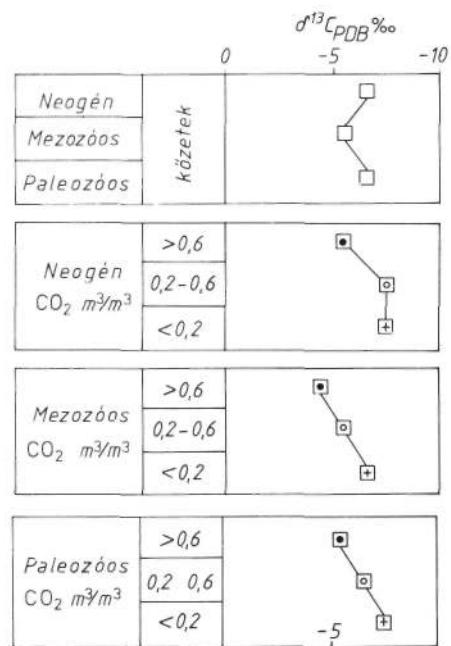
A vizsgált CO₂-gázok ¹³C mennyiségét ui. a mellékkőzetek karbonátjával egyezően, a kőszenekénél és a szénhidrogénekénél azonban lényegesen nagyobbak találták. Hasonló eredményekre vezettek a hazai vizsgálatok is (KERTAI 1966a, 1972); sőt ezek révén annak lehetősége is felvetődött, hogy a Mátra-hegységbeli Tiribesi akna barnakőszén-telepében észlelt CO₂-betörés gáza sem a kőszénből, hanem posztvulkáni exhalációból származik. A gázelemek és a vulkáni hegységek közelsége sok külföldi szerzót a CO₂ és a magmás működés elsődleges összefüggésének feltételezésére ösztönözt. A hazai CO₂-telepek többsége azonban az egykori vulkáni központoktól távol, metamorf aljzat és felső-kréta-paleogén korú „alföldi flis” fölött helyezkedik el. Készletük más üledékes aljzatú területek CO₂-telepeinek közel 4-szerese, a magmás aljzatúakénak pedig kb. 18-szorosa; területi egybeesésnél pedig a vulkáni működést viszonylag hosszú idő választja el CO₂-telepeink kialakulásától. Ezért KERTAI (1966a, 1972) a magyarországi CO₂-felhalmozódásokat uralkodóan metamorf eredetűnek minősíti; KONCZ (1983b) pedig a kéreg nagyobb mélységeiből származtatja (31.75 ábra). A CO₂-nek azonos korú öszleten belül a mélyebb, a szénhidrogéneknek pedig a magasabb helyzetű tárolókhoz, ül. ugyanazon tároló esetén annak mélyebb részeihez való kötődését e gáz nagyobb fajsúlya és viszonylag kisebb diffúzióképessége magyarázza. Természetesen a CO₂-nek metamorfitokból való keletkezését is hosszú idő választja el a felhalmozódástól.

A *kénhidrogén* a felszín közelében szulfátok mikrobiológiai redukációjával keletkezik, de nagyobb része kénné oxidálódik, vagy fémszulfidokká alakul. A katagenetikus öv kénhidrogénje az anyakőzet kerogénjének termális átalakulásából, tárolókőzetben pedig a

kőolajjal érintkező szulfátok magas hőmérsékletű redukciójából, ill. a kőolaj kéntartalmú vegyületeiből származik. Nagyobb mennyiségű kénhidrogént főleg a karbonátos, ill. evaporitos környezetben keletkezett földgáz tartalmaz, mivel az ilyen anyagokzetek kerogenje és a belőle keletkezett kőolaj kénben egyaránt gazdag, másrészt az evaporitok biztosítják a rétegvíz szulfáttartalmát.

A H₂S-tartalom általában a mélységgel együtt nő (31.52 ábra). Nagy mélységű paleozóos mészkőtárolókban sok H₂S társul száraz metánnal (Ohio, Indiana, Illinois, Michigan államok az USA-ban; irkutszki kambiumi dolomitok a SZU-ban). LE TRAN (1972) szerint a H₂S képződése az Akvitániai-medencében a diszperz szerves anyag hőbomlása során csak 170 °C-on, tehát jóval a metánképződés fő övének 140 °C-os hőmérséklete felett következett be.

A reakcióképtelen „nemes gázok” (⁴He, Ne, ⁴⁰Ar, Kr, Xe, ²²²Rn) közül a hélium a ²³⁵U és a ²³²Th radioaktív bomlásának eredménye. Átlagosnál nagyobb a He mennyisége vulkáni gázokban és gőzökben, egyes hévizekben; észlelték azonban kőolajmezők, sőt kőszéntelepek gázaiban is. Ez utóbbiakban való megjelenése atomátmérője kicsinségével magya-



31.75 ábra. A magyarországi tárolóközetek (fent), ill. az azokban tárolt, különböző koncentrációjú CO₂-gázok átlagos C-izotóp arányai KONCZ (1983b) szerint

31.26. táblázat. Néhány hazai földgáz argon- és nitrogéntartalma*

Kor	Szerkezet és szint	Kút száma	Talp (m)	Ar	N ₂	Az Ar-nal arányos atm. N ₂	Organogén N ₂	Ar-többlet ^x	
									térfogatszázalék
Alsó-pannóniai	Lovászi Pusztaföldvár/Békés	348	1147	0,0156	3,22	1,30	1,9	0,6	
		34	1778	0,0126	2,56	1,05	1,5		
		80	1778	0,0255	1,53	2,13	0,6		
		24	1777	0,0028	0,83	0,23	0,4		
		57	1785,5	0,0020	0,60	0,17	0,4		
	Alsó Földvár	13	1788	0,0480	1,81	4,01	2,5	2,2	
		11	1718	0,0300	3,80	2,50	1,3		
		29	1716	0,0168	3,90	1,40	2,5		
		Felső Földvár Battonya	86	1637	0,0210	8,06	1,75		6,3
			10	1029	0,0175	5,11	1,46		3,6
Pusztaszőlős Kelet	42	1033	0,0160	4,37	1,33	3,0	6,0		
	25	1033	0,0945	1,90	7,90	0,2			
	63	1034	0,0575	4,60	4,80	0,2			
Felső-pannóniai	Mihályi	12	1077	0,0440	5,68	3,68	2,0		
	Görgeteg-Babócsa F	5	1318	0,1112	24,45	9,30	15,1		
Miocén	Heresznye Vízvár	6	1046	0,0490	16,50	4,09	12,4		
		20	1937,5	0,0138	11,20	1,15	10,0		
Oligocén	Mezőkeresztes	48	1326	0,0255	11,43	2,13	9,3		

* Az N₂-, ill. Ar-többlet a levegőbeli N₂/Ar arány értéke (= 83,6) alapján számolva, GRÁF—TÓTH (1966) nyomán.

^x N₂-ben kifejezve.

rázható, ami lehetővé teszi az üledékburok magasabb részeibe való vándorlását és a szénhidrogénnel együttes felhalmozódását. Pegmatit-telérekben származik a battonyai, texasi és franciaországi gránitok repedésrendszerében tárolt (>1%-nyi, tehát már ki-termelésre érdemes mennyiségű) hélium. Colorado és Kansas gazdag He-telepei viszont csak üledékes kőzetek Th- és U-ásványainak bomlásából vezethetők le.

Az argon — amelynek 40-es tömegszámú, leggyakoribb izotópja a ^{40}K radioaktív bomlásával keletkezik — kis mennyiségben a hazai szénhidrogén-gázokat is kíséri (31.26 táblázat; GRÁF-TÓTH 1966). Bár a He-től függetlenül képződik, a szénhidrogének $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ hányadosa mégis 7-nek vehető.

A hidrogén (H_2) kis mennyiségben csaknem minden mélyfúrás és felszín alatti víz gázaiban jelen van. Mégis keveset tudunk róla, mert meghatározását a hagyományos gázanalízisek nem írják elő. Régebben csak vulkáni gázokból ismerték: míg a Vezúv gázának csupán 0,015%-át alkotja, a Hawaii-szigeteken 8%-os részarányát is észlelték. Az erősen szórt, kis mennyiségű H_2 -nyomokat radioaktív eredetűnek tartják. Üledékes kőzetek H_2 -je viszont bakteriális tevékenység terméke lehet; de mivel a hidrogén a keletkezés pillanatában rendkívül vegyülőképes, a többnyire jelenle-

vő O_2 -vel vízzé, CO_2 -vel pedig metánná és vízzé alakul. ZINGER (1962) a Volga alsó folyását kísérő paleozoos kőzetek rétegvize gáztartalmának 43%-nyi oldott H_2 -jét, GUREVICS (1967) pedig a Kuznyeckimedence kőszéntelepei gázának 20%-ot is elérő H_2 -tartalmát a kőszén szénüléséből származtatja. NECSA-EVA (1968) viszont Nyugat-Szibéria szénhidrogén-telepeiből említette a következő H_2 -koncentrációkat:

Földgáztelepekből	0,9%
Gázcsapadéktelepekből	6,0%
Kőolajtelepekből	11,0%

A H_2 -koncentráció az anyakőzet szervesanyag-tartalmával együtt növekedett.

A szénhidrogénekhez kapcsolódó H_2 -felhalmozódás főbb lehetőségei HAWKES (1972) szerint:

a) Szabad H_2 keletkezik mélytengeri környezetben, Fe^{2+} -tartalmú ásványok szerpentinésedésekor, a víz disszociációja révén, és az — a többi alkotórészhez viszonyítva nagy diffúziósebessége következtében — folyamatosan fölfelé diffundál. A szerpentinésedés természetesen szárazföldi körülmények között is termel H_2 -t.

b) Az üledékes kőzetek biogén anyagából felszabaduló H_2 az érési folyamat egyik terméke. A H/C arány fontos mérőszáma a szénhidrogén-keletkezés egyes fázisainak (DOTT-REYNOLDS 1969; FORSMAN 1963; 31.32 és 31.36 ábra).

31.23 A KŐOLAJOK ANYAKÖZETE

Kőolaj-anyakőzetnek az az üledékes kőzet minősül, amelynek az ásványi résszel együtt lerakódott szerves anyaga hőhatásra kőolajat ad le, ül. erre volt vagy lesz képes. De míg egy kőolajat le nem adott, éretlen anyakőzetet viszonylag könnyen föl lehet ismerni, azt, hogy az érett anyakőzetből mennyi kőolaj távozott már el, nagyon nehéz megállapítani.

Azt az üledéket, amelyik szerves anyagának CH-tartalma még részben megvan, lehetséges (*potenciális*), azt pedig, amelyből a keletkezett szénhidrogén elvándorolt és másutt halmozódott fel, tényleges (*effektív*) anyakőzetnek nevezzük. Alkalmas földtani környezetben az üledékes kőzetnek nagy része potenciális anyakőzetnek számít ugyan, genetikai potenciáljuk azonban igen eltérő lehet. Hogy egy kőzet anyakőzetnek tekinthető-e, arra

- a szénhidrogénképződésre alkalmas szerves anyag mennyisége,
- a szerves anyag genetikai típusa és érettsége,
- a kőolaj és a kőzet szerves anyaga közötti korreláció alapján lehet következtetni.

31.231 A C_{org} és a szénhidrogénképző szerves anyag mennyisége. A mintegy 7000 elemzésen alapuló TRASK—Wu (1930)-féle szabály szerint a

C_{org} (=TOC; 31.2222. fejezet rész) mennyisége az argillitek, aleuritok és homokkövek között 4:2:1 arányban oszlik meg. Bár a legjobb anyakőzetek C_{or} értéke 12 súly%-nál is nagyobb lehet, a péltites anyakőzetek átlagos TOC-tartalma BROOKS (1981a) szerint 0,5–2,0, a karbonátosaké pedig 0,2–0,6 súly% közötti (31.27 táblázat). De — mint azt már a kerogéntípusok áttekintése (31.22231. fejezet rész) is tanúsította — a szerves anyag össz mennyiségénél is fontosabb annak típusa. Ezért TISSOT—WELTE (1978) a TOC-minimumok jelentőségét csak annak a kritikus szintnek a kijelölésében látja, amelyet a belőlük képződő kőolajmennyiségnek az elsődleges vándorlás megindulásáig el kell érnie. Az agyagos kőzetekben ez a minimum azért nagyobb, mert többségük sok — kőolajképzésre alkalmatlan — terrigén huminitet, vitritet, ül. inertinitet tartalmaz. Ezzel szemben a karbonátok túlnyomóan alga-eredetű, amorf C_{org} -ja azonban az agyagokénál sokkal nagyobb kőolajpotenciállal rendelkezik. Ezért egy 0,6%-nyi algás TOC tartalmú üledék sokkal jobb anyakőzet lehet, mint az, amelynek 4%-nyi TOC-a főleg szemifuzinites és inertinites kerogénhez kapcsolódik. Az anyakőzet-jelleg megállapítása tehát főként attól függ, hogy a teljes kerogénen belül mennyi a kőolajjá alakítható anyag

31.27. táblázat. Különböző medencék eltérő típusú üledékeinek átlagos C_{org} -tartalma

Eredet	Kőzettípus	Elemzések száma	Szerves C súly%	Szerzők
60 medence 200 előfordulása	Agyagpalák Karbonátok	791 281	1,65 0,18	HUNT 1961
Különböző helyekről vett minták	Agyagpalák Aleurolitok Karbonátok	nagyon sok	0,90 0,45 0,20	VASSZOJEVICS <i>et al.</i> 1967
18 üledékes medence anyakőzeti	Agyagpalák és aleurolitok Karbonátos palák Karbonátok	418 97 118	2,16 1,90 0,67	Francia Kőolaj Intézet (nem publikált adatok)
9 anyakőzet-előfordulás	Nincs megadva		0,53—3,67	PHILIPPI 1965

mennyisége. Ugyanezen okból az említett TOC-értékek a száraz földgáz öv metagenetikus állapotú üledékeire már nem érvényesek, hiszen azok kőolajjá alakítható szerves anyagukat már korábban elveszítették.

MACKENZIE–QUIGLEY (1988) szerint a jó minőségű anyakőzet (pl. a Szezi-öböl cenomán korú Brown Limestone-ja) kerogénjének 90%-a is átalakulhat folyékony szénhidrogénné. Kedvező kerogénmennyiség és -minőség esetén a keletkezett folyékony szénhidrogén 80%-a vándorol el az anyakőzetből. Ha óvatosságból a két koefficiens szorzatának a felét vesszük, az is 0,36-ot tesz ki. A jó minőségű kerogénnek tehát több mint 30%-a képes kőolajként elhagyni az anyakőzetet.

Az egyes szénhidrogén-formációk minimális TOC értékei medencénként különbözőek. Az adszorpciós viszonyok alapján BALÁZS—KONCZ (1975) által számított magyarországi alsó határérték pl. a pélites képződményekre RONO (1958) által megállapított 0,5%-nak kb. a fele (0,27%). A nagyalföldi neogén péliteknek a Gulf Coast-belihez hasonló, 0,6—0,8% körüli C_{org} átlagai általában kisebbek, mint más medencékben. Az anyakőzetek kőolajképző hatásfoka általában elég alacsony. A kaliforniai Santa Fé Springs kőolajmező szénhidrogénkincsét pl. a föltételezett anyakőzet összes szerves anyagának kb. 4%-ából keletkezettnek vélik (HUNT 1978).

Az effektív anyakőzetek C_{org} mennyisége szempontjából HUNT—JAMIESON (1956) szerint: (1) a bitument (vagyis a szerves oldószerekben — éter, széntetraklorid, benzol — könnyen oldható, a kőolajnak csak a nehéz frakcióit tartalmazó szénhidrogéneket), (2) a tárolókőzetben is előforduló aszfaltos komplexeket, (3) a szerves oldószerekben oldhatatlan kerogént, ül. a pirobitumen jellegű anyagokat kell tekintetbe venni.

A hazai gyakorlat szerint az

$$\text{összes } C_{org} = S_{K'} + S_{N'} \quad (31.14)$$

ahol $S_{K'}$, a kloroformban oldható autochton α -bitumen relatív C-tartalmát [vagyis az α -bitumen elemi analitikával meghatározott C-tartalmának (C_K) és a kőzet összes bitumenje C-tartalmának (S_K) a hányadosát] jelenti, $S_{N'}$ értéke pedig az

$$S_{N'} = C_T - W \quad (31.15)$$

összefüggésből számítható, ahol C_T a karbonátmentesített kőzet kloroformban nem oldható szerves anyagának a C-tartalma, M pedig a kőzet HCl-ben oldhatatlan része.

31.232 A szerves anyag genetikai típusa és érettsége. Mivel a különböző származású szerves anyagok szénhidrogén-potenciálja nem egyforma (31.22231. fejezet rész), típusaik és érettségük meghatározása az anyakőzet várható szénhidrogén-produkciója szempontjából különösen fontos. A meghatározást szolgáló eljárások (31.28 táblázat): a következőképpen csoportosíthatók.

31.2321 A szerves kőzettani vizsgálat a huminites és szapropéles anyagok — főleg a lignitben dús, szárazföldi növénymaradványok s a lipidekben dús planktonszervezetek, baktériumok, spóra- és pollenszemcsék, valamint az amorf szerves anyagok s a fluoreszkáló kerogéntípusok (31.22231. fejezet rész) — megoszlását fénymikroszkópban elemezve következtet a szerves anyag származására. A hőbomlási (/hermai alteration) index, a TAI, a spóra- és pollenszemcsék és más mikrofosztiliák áteső fényben észlelt színváltozásait az anyag termális átalakulásával hozza összefüggésbe, és így az érettségi fok megállapítását célozza.

A szerves anyag érettségének növekedését ma mégis legáltalánosabban a vitrinitreflexió (31.141. fejezet rész) értékeivel jellemzik, bár a különböző kerogéntípusú üledékek „kőolajablak”-ait egymástól kissé eltérő vitrinitreflexió értékek határolják (31.29 táblázat).

31.28. táblázat. A szervesanyag-tanulmányozás módszerei és azoknak az anyakőzet-meghatározás szempontjából való megbízhatósága*

A vizsgálat		A szerves anyag			Kőolaj és anyakőzet közötti korreláció
módszere	célja	mennyisége	típusa	érettsége	
MIKROSZKÓPIA Áteső fényben Visszavert fényben UV-fluoreszcencia	} A kerogén típusának és érettségi fokának megállapítása	++	++++	+++	
		+	++	++++	
		++	++++	++	
SZERVES GEOKÉMIA Elégetés Elemi analízis Izotóp analízis Pirólízis	A TOC megállapítása Az elemi összetétel megállapítása A $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$ és $\delta^2\text{H}$ megállapítása Gyors tájékozódás	++++ ++ — +++	— +++ +++ ++/+++	— +++ ++ ++/+++	+ / ++
Gázkromatográfia (GC) és tömegspektrografia (MS)	} A könnyű szénhidrogének (C_{1-20} és C_{2-8}) A kioldható szerves anyag (EOM) és a szénhidrogének } kimutatása Az <i>n</i> -alkánok Az izoprenoidok A szteránok és triterpánok Az aromás vegyületek A porfirinek és nyomelemek	+	++	+++	+ / ++
		++	+	++	+ / ++
		—	+++	+++	+ / ++
		—	++	++	+ / ++
		—	+ / ++	++	+++
		—	++	++	+++
		—	—	+	+++
FIZIKOKÉMIA Infravörös spektroszkópia Ibolyántúli spektroszkópia Nukleáris mágneses rezonancia (NMR) Elektron-spin rezonancia (ESR) TG és DTA	} Az EOM és a szénhidrogének } jellemzése A kerogén A kerogén és az EOM	—	++	++	} ++
—		++	++		
—		++	++	} ++	
—		—	—		
—		++	+++	} +	
—		+	+		
—	+	++			
		+++	++	++	

* BROOKS (1981a) és TISSOT – WELTE (1978) adatainak egyeztetésével.

+ Gyenge; ++ Elég jó; +++ Jó; ++++ Igen jó.

Fluoreszcens mikroszkóppal a kőzet H-dús alkotóit igyekeznek felismerni.

31.2322 A kerogén geokémiai vizsgálata az elemi összetétel megállapításán, IR, folyadék- és gázkromatográfias, valamint tömegspektrográfiai vizsgálatán, továbbá a C, az S és a H izotóparányainak rögzítésén kívül a pirólízist öleli fel.

31.23221 Az elemi összetétel alapján megállapítható VAN KREVELEN-féle kerogéntípusok nemcsak a diagenezis, hanem még a katagenezis stádiumában is tájékoztatnak a kiindulási szerves anyag, az azt létrehozó leülepedési környezet és a képződött szénhidrogének jellege felől (31.55 ábra; 31.2223. fejezet rész).

31.23222 A szén stabilis izotópjai a különböző szénvegyületekben különböző arányokban fordulnak

elő. A szerves anyagok „nehéz” és „könnyű” C-izotópjainak arányát az egységes vonatkozási alapul szolgáló PDB-standard (a dél-karolinai Pee Dee Formáció belemnites-maradványai) izotóparányához viszonyítva, ‰-ekben szokás megadni:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = \frac{1000(R - R_s)}{R_s} = 1000 \cdot \left(\frac{R}{R_s} - 1 \right), \quad (31.16)$$

ahol R a vizsgált minta, R_s pedig a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ aránya. Negatív(abb) $^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ érték tehát a ^{12}C izotóp, pozitív(abb) $^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ érték pedig a ^{13}C dominanciáját jelzi.

A kerogén ^{13}C értéke elsősorban biológiai elődei- nek ^{13}C értékétől függ (DEGENS 1969; GALIMOV 1980). DEGENS (1965) szerint (31.76 ábra) a recens tengeri algák ^{13}C értéke azért nagyobb, mint a légköri CO_2 -re utalt szárazföldi növényeké (s az ezekből származó kőszéné), mert a tengervíz ^{13}C -ben gazdag

CO₂-jét asszimilálják. A ¹²C izotóp mennyisége a kerogénben és a kőolajban is 6–10%-kal nagyobb, mint az élő szervezetben. E jelenség magyarázata SILVERMAN (1964) és GALIMOV (1973) szerint a következő:

A biogén anyagok stabilis szénizotóparánya kémiai szerkezetük-től függ. Az alifás láncok és metoxil-csoportok kevesebb, a karbonil-, karboxil-, fenol- és amin-csoportok viszont több ¹³C-t tartalmaznak. Ezért a lipidekben több a ¹²C, mint a szénhidrátokban és a proteinekben.

A szerves diagenézis folyamán — a ¹³C-ben gazdag funkció-csoportok leszakadása és a lipidek polimerizációja következtében — a felszínközeli üledékekben a ¹²C viszonylagos dúsulása tapasztalható. Az üledékes szerves anyaghoz képest ¹²C-ben 30–50%-kal gazdagabb biogén metán eltávozásáért nem befolyásolja külön-szebben a kialakuló kerogén izotóppozícióját, mert az ugyanakkor képződő CO₂ viszont ¹³C izotópban gazdagabb lesz, mint az üledé-kes szerves anyag. A ¹²C–¹³C kötés a szerves érés folyamán kb. 8%-kal gyorsabban szakad fel, mint a ¹³C–¹²C kötés. Ezért a mélységben képződő metán több könnyű szénizotópot fog tartal-mazni, mint a visszamaradó kerogén, amelyben a ¹³C-izotópok mennyisége megnő. Az érés előrehaladásával képződő CH₄ izotóp-aránya szükségszerűen közeledik a kerogénéhez (STAHL 1975; TISSOT –WELTE 1978).

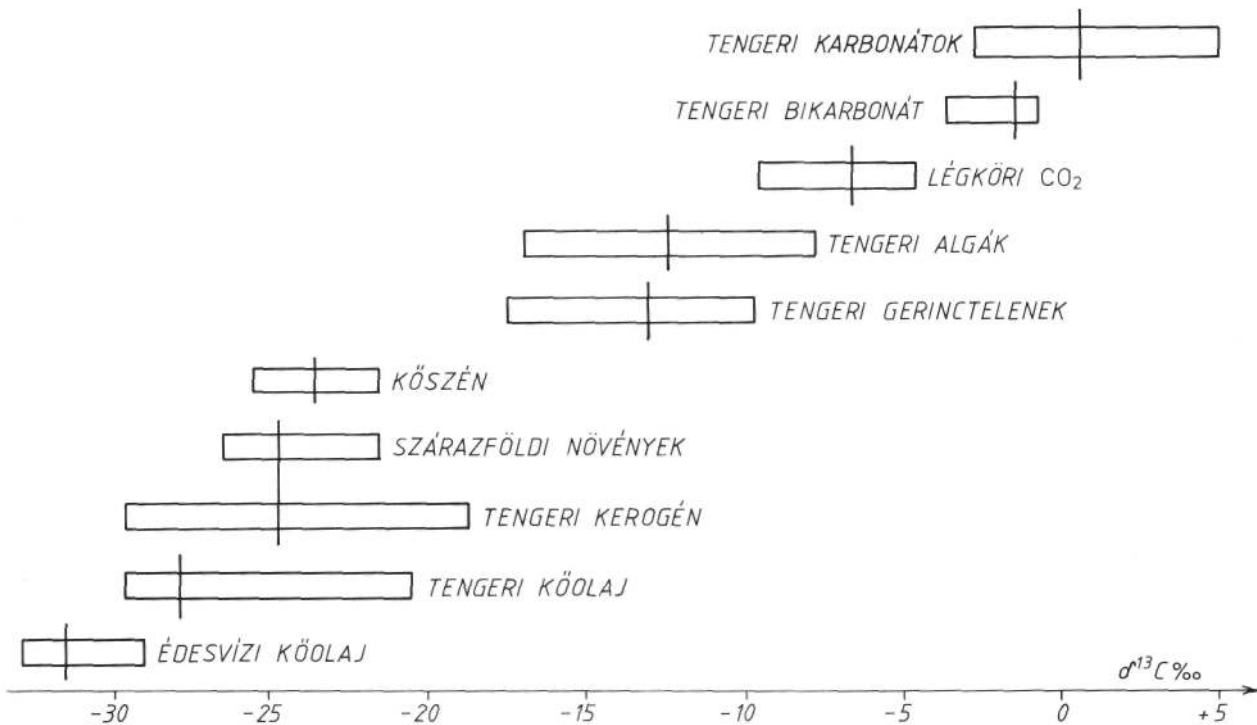
A stabil C-izotópok megoszlása és értelmezése kö-rül azonban jelenleg zavar van. A fenti tapasztalati adatok ui. főleg az É-i félgömb karbon kőszenes össze-leteire érvényesek. Újabbban azonban ezekkel éppen ellentétes — főleg a déli féltekéről származó — adatot közöltek. A jelenkori ⁵¹³C-értékek magyarázatának a fosszilis ⁸¹³C értékekre való átvitele tehát óvatosságot igényel.

31.29. táblázat. A különböző kerogéntípusok szénhidrogén-genetikai állapotaihoz tartozó vitrinitreflexió értékek ingadozása (TISSOT–WELTE, 1978)

Vitrinit-reflexió	Kerogéntípusok		
	I	II	II
0,5	Éretlen öv	Éretlen öv	Éretlen öv
1,0	Kőolaj öv	Kőolaj öv	Kőolaj öv
1,5	Kondenzátum és nedves gáz öv		
2,0			
2,5	Száras gáz öv		

Pontozott vonal: a kőolajképződés csúcspontja.

A biogén, a termális és a kevert eredetű metán megkülönböztetésére SCHOELL (1980, 1984) a ¹³C értékek és a deutérium-koncentrációk sorozatvizsgálatát ajánlja. A termális eredetű, gáz alakú szénhidrogének deutériumtartalma a katagenezissel nő, s a száraz földgázban éri el maximumát. A deutériumtartalom



31.76 ábra. Különböző szerves anyagok C-izotóp arányai és azok középértékei (DEGENS in GRASSELLY 1971)

növekedésének ez a ^{13}C értékekéhez hasonló trendje tehát az anyakőzet és a kőolajtárolók érettségének a kifejezője. Korlátozza azonban e módszer használatát a 5D erős fáciesfüggése.

A prekvarter üledékek, kőszenek, ill. kőolajok S^{13}C értékeinek a földtani kortól való függését vizsgálva DEGENS (1965) a következőket állapította meg:

A sekélytengeri üledékek szórt szerves anyagának a ^{13}C értéke a kor növekedésével a jelenkori selfekéhez képest 4–14%-kal kisebb. Ennek oka jelenleg élénk vita tárgya.

A kőszenek ^{13}C -je, a földtani kor, ill. a diagenézis előrehaladásától függően, csak kismértékben ingadozik a mai szárazföldi növények – 25%-os átlaga körül. Ezt részint fő kiindulási anyaguk (a lignin) lényegi azonossága, részint a szénülés folyamán ebből képződő, de fordított izotóparányú CH_4 , ill. CO_2 mennyiségének ki egyenlítettége magyarázza. [A kőolajok ^{13}C értékei általában a tengeri plankton lipidjeinek ^{13}C értékeivel egyeznek; ezen belül azonban a predevontól az alsó-karbonig, s a triásztól a terciérig kisméretű emelkedés, a felső-karbon és a triász között pedig némi csökkenés tapasztalható (GRASSELLY 1971).] Ezen ingadozásokat a lég- és vízkör CO_2 -nyomásának, ill. hőmérsékletének változásai okozhatják. Az atmoszféra CO_2 -nyomásának emelkedésekor, ill. hőmérsékletének csökkenésekor ui. nő a vízben oldott CO_2 mennyisége; a megnövekedett karbonátoldó képességű vízből az élő szervezetek kevesebb karbonátkomplexet képesek felhasználni, és ez szerves anyaguk ^{13}C értékének csökkenését eredményezi. A hőmérséklet emelkedése, ill. a légköri CO_2 -nyomás csökkenése viszont a folyamat megfordulását s a ^{13}C érték viszonylagos emelkedését idézi elő.

31.23223 Az időrabló és költséges extrahálást mellőző **pirolízis** a kőzetminta vagy szerves koncentrátum inert atmoszférában való hevítése útján nyert szerves termékek gyakran gázkromatográfiával (GC) vagy gázkromatográfia és tömegspektrográfia együttes (GC–MS) alkalmazásával történő analízise. Legegyszerűbb eszköze a terepi használatra is alkalmas ROCK–EvAL-féle készülék (ESPITALIÉ *et al.* 1977; BARNARD *et al.* 1981), amellyel egyetlen analízisből meghatározható: a) a kőzet szénhidrogén-potenciálja, ill. érettségi foka, b) kimutathatók a szénhidrogének

kis mennyiségei, c) kijelölhetők a szerves fácies különbségei alapján megvonható közethatórok. Segítségével gyorsan megállapítható a kőzet $HI = S_2/C_{oi}$ hidrogén-, valamint $OI = S_3/C$ oxigén-indexe és ezek hányadosa (S_2/S_3), amelyek alapján – pozitív indikációk esetén – a kőzet „nagyon jó”, „jó”, „közepesen jó” vagy „gáz-anyakőzet” minősítést nyerhet. (S_2 a pirolízissel felszabadítható szénhidrogén, S_3 pedig a pirolízis folyamán felszabaduló CO_2 mennyisége.) Meghatározható továbbá a kőzet jelenlegi szabad szénhidrogéntartalma (S^{\wedge} és produktivitási indexe [$PI = SJ(S_1 + S_2)$]). Néhány hazai olajpala ROCK–EvAL-mérőszámait a 31.30 táblázat, különböző mélységű minták mérőszámainak grafikus értékelési módját a 31.77 ábra szemlélteti. Bár e módszer hasznos és gyors geokémiai információkkal szolgál, alkalmazhatóságát különböző kerogéntípusok keveredése vagy karbonátos kőzetek jelenléte korlátozza. Ezért a pirolízissel kapott tájékoztatást más módszerek alkalmazásával is ellenőrizni kell.

31.2323 Az extraktumok geokémiai vizsgálata a könnyű szénhidrogének, az EOM (a kioldható szerves anyag) és a szénhidrogének, az «-alkánok, az izoprenoidok, az aromás vegyületek, valamint a szteránok és triterpánok mennyiségét és arányát kívánja rögzíteni.

31.23231 A könnyű szénhidrogének részaránya. Ezek az élő szervezetekben és a felszíni üledékekben csak nyomokban mutatózó, C_2 – C_8 szénszámú vegyületek az érett kőolajnak kb. 30%-át teszik ki (HUNT *et al.* 1980). Világos tehát, hogy az üledék betemetődése nyomán, hőhatásra keletkeznek. BAILEY–EVANS–MILNER (1974) szerint pl. a nyugat-kanadai üledékek könnyű szénhidrogénje

– éretlen állapotban - - nagyon kevés gazolinon (C_4 – C_7) kívül főként metánból áll;

31.30. táblázat. A hazai olajpalák szerves anyagainak evolúciós állapotát jellemző ROCK–EvAL-féle mérőszámok átlaga*

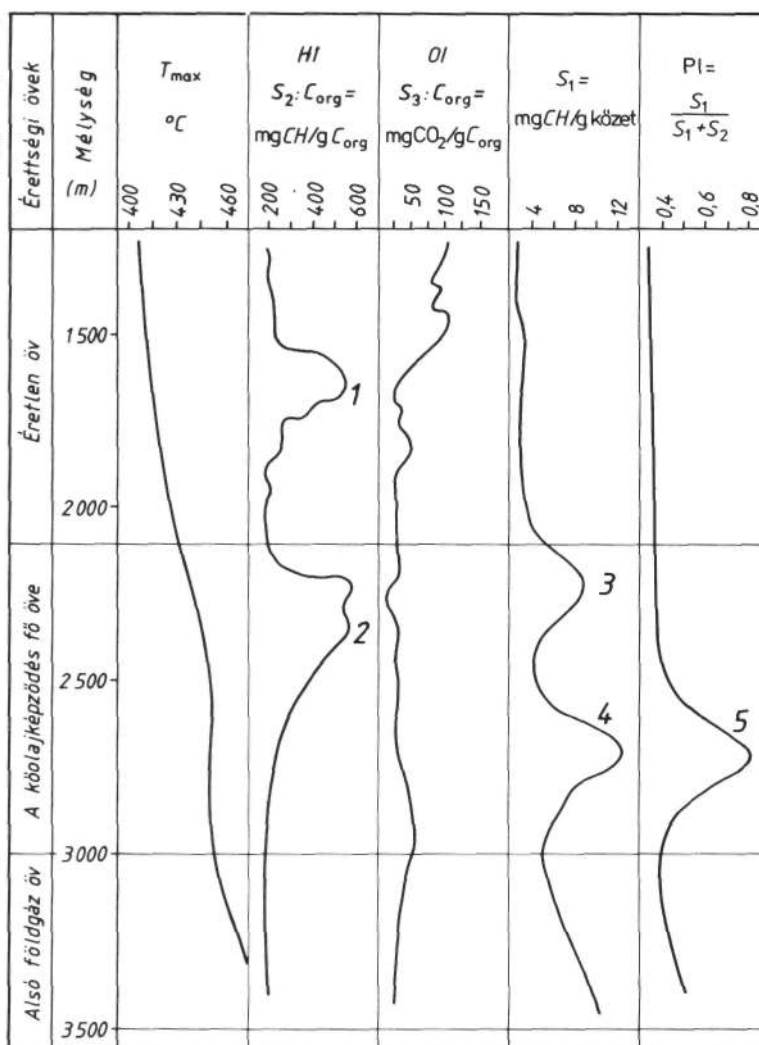
	T_{\max} (°C)	S_1	S_2	S_3	$S_1 + S_2$	S_2/S_3	PI
		kg/t kőzet					
Pula (Put-7)	442	5,09	160,90	10,24	165,99	15,71	0,03
Gérce (Gét-2)	429	6,75	42,73	4,93	49,48	8,67	0,14
Várkesző (Vkt-1)	425	8,73	48,36	7,56	57,09	6,40	0,15
Várpalota (meddőhányó)	425	3,46	27,72	4,17	31,18	6,65	0,11
Mecsek (Vadászkúti völgy)	432	0,55	18,94	2,05	19,49	9,24	0,03
Mátraszele (MSz-168)	428	0,43	8,79	1,30	9,22	6,76	0,05
Mátranovák (Mn-192)	432	0,19	1,46	0,86	1,65	1,70	0,12
Homokterenyé (Ht-197)	431	0,27	3,05	1,46	3,32	2,09	0,08

* HETÉNYI (1984) szerint.

31.77 ábra. Kőolaj-anyakőzet értékelés ROCK-EVAL-féle készülékkel (pirolízises módszer)

1. Éretlen anyagkőzet. — 2. Érett anyagkőzet. — 3–4. Kőolajindikációk. — 5. Kőolajfelhalmozódás (-telep).

HI= hidrogénindex. — OI= oxigénindex. — PI= produktivitási index.
— S_1 = a kőzet szabad CH-tartalma. — S_2 = a pirolízissel felszabadított CH-tartalom. — S_3 = a pirolízissel felszabadított CO_2 -tartalom. — C_{org} = a kőzet szerves széntartalma.



— az érett állapotú „nedves földgáz” nagy mennyiségű C_2-C_3 szénhidrogén mellett sok gázolint (C_4-C_7) tartalmaz;

— a metagenetikus földgázt „termális metán” alkotja, nagyon kevés vagy semmi gázolinnal.

Hidrogénben dús (tehát liptinites és exinites) kerogént tartalmazó üledékek kb. 100-szor több normál könnyű szénhidrogént szolgáltatnak, mint az ugyanazon felszínalatti hőmérsékletű, de hidrogénben szegény kerogént tartalmazók. E nagy mennyiségű különbség ellenére a hasonló hőtörténetű elsődleges telepek könnyű szénhidrogén-frakciójának összetétele — kerogénjeik típusától függetlenül — igen hasonló. Az éretlen üledékek viszonylag kicsiny, de paraffindús könnyű szénhidrogénkészleteit valószínűleg a kompaktációs víz kiűző hatása hozza létre. A betemetődés fokozódásával a szénhidrogének mennyisége nő, de mivel 77–82 °C hőmérsékleten (a kőolajképződés kezdetén) főleg kis szénszámú, aliciklikus vegyületek (ciklopentán, ciklohexán) keletkeznek, a paraffinok mennyisége minimális lesz. 80–110 °C között azon-

ban ismét az «-alkánok (paraffinok) képződése kerül előtérbe. Mindebből THOMPSON (1979) arra következtet, hogy egy adott felszínalatti hőmérsékleten a kerogéntípustól függetlenül képződő könnyű szénhidrogének hasonlósága a képződési reakciók hasonlóságának a következménye.

HUNT *et al.* (1980) részletesebb vizsgálatai azt mutatják, hogy a C_6-C_8 szénszámú szénhidrogénekben belül azok különböző szerkezetű fajtáinak koncentrációja a Mexikói-öböl partjain az elterjedési mélységétől függően változik, s ennek legvalószínűbb oka a képződési mechanizmusnak az érési mélységtől függő változásaiban keresendő. A terner C-atomot tartalmazó könnyű szénhidrogének mennyisége ui. a 115 °C-nak, a kvaterner C-atomot tartalmazóké viszont csak a 150 °C-nak megfelelő mélységben növekszik lényegesen. Ennek okát ők abban látják, hogy a szerkezeti átrendeződés során a C-ionok a fiatalabb üledékekben még jelenlevő, nagyszámú szabad gyökből nagyobb hőenergia közlése esetén lépnek ki. Ezzel lényegesen a C-ionoknak az idősebb üledékek már korábban kialakult kerogénjéből való távozásához lényegesen kevesebb hőenergia szükséges.

31.23232 Az EOM mennyisége. A kioldható és legalább 15 C-atomot tartalmazó szerves anyag (*EOM* = üxtractable Organic Matériái) mennyiségét PHILIPPI (1957) és BARKER (1974) még az anyakőzet minősége *közvetlen* jelzőjének tekintette. TISSOT–WELTE (1978) az *EOM* abszolút értékét annak a *TOC* mennyiségéhez való arányával helyettesíti. Az így létrehozott

$$\frac{EOM_{re}}{EOM_{re}} = \frac{CH + Gyanta + Aszfaltén}{TOC} = \frac{\text{bitumenarány}}{\text{bitumenarány}} \quad (31.17)$$

(ha nincs elvándorlás, ill. krakkolódás), a szerves anyag kőolajjá alakulása mértékének a kifejezője, a

$$\frac{CH}{TOC} = \text{szénhidrogénarány} \quad (31.18)$$

pedig a szerves anyag szénhidrogénekké való alakulásának a mérőszáma. A bitumenarány értéke rendszerint 20–200 mg/gC_{org}, a szénhidrogénarányé pedig 10–150 mg/gC_{org} között van. A (31.16) képletben szereplő alifás és aromás szénhidrogének, a gyanta és az aszfaltén-frakció mennyiségét oszlopkromatográfiával határozzák meg.

Hasonló a TISSOT–WELTE-féle bitumenarányhoz a SZU-ban használatos *bitumenkoefficiens* (3.); ez azt

fejezi ki, hogy az üledék kloroformmal kioldható bitumentartalma (C_{BA}) hány %-a az összes C_{or}-nak;

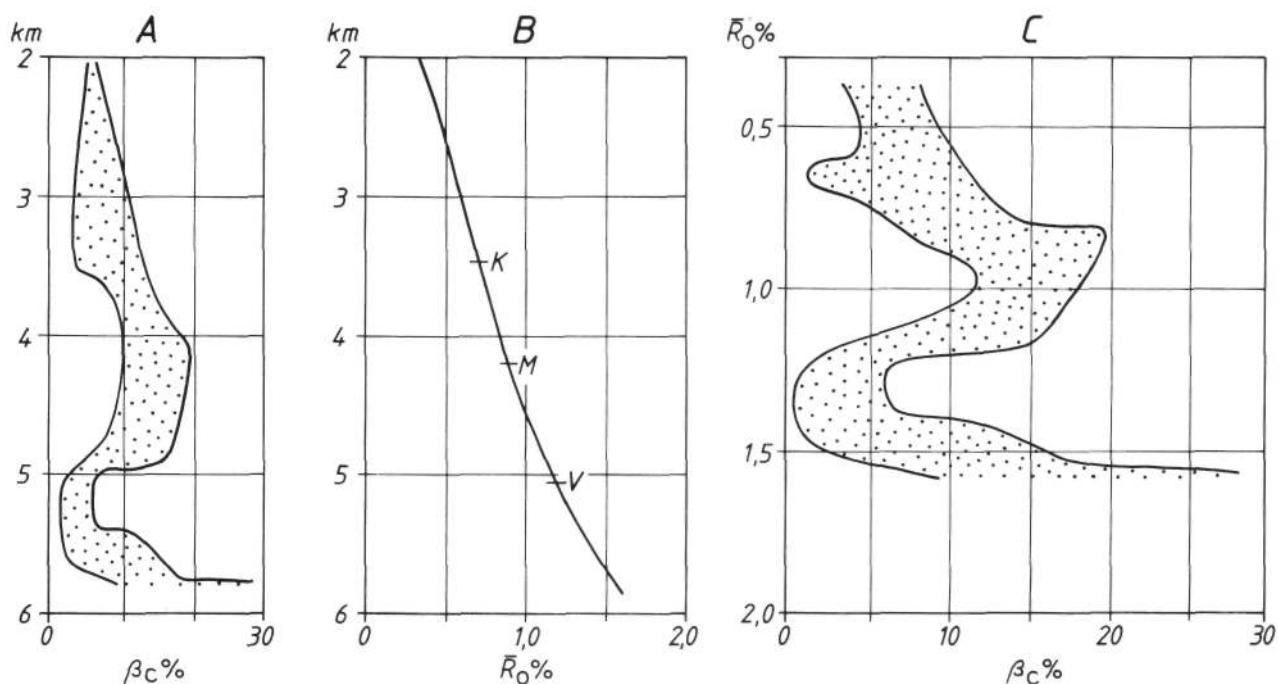
$$\beta_C = \frac{C_{BA} \cdot 100}{C_{org}} \quad (31.19)$$

Használatának az a feltétele, hogy a számításba vett kloroformos bitumen autochtón legyen; elve pedig az, hogy a kerogén bomlásával a bitumenképződés is előrehaladván, a hányados értéke növekszik; a kőolajképződés főzónájában maximumot ér el, majd a migráció következtében csökken. Segít tehát megállapítani a kőolaj képződés kezdetét és fő övét, valamint az ún. migrációs övet.

A hazai legmélyebb (5842,5 m-es) mélyfúrás — a hódmezővásárhelyi Hód-1. — magjain SAJGÓ (1980) által mért p_c-értékek kétmaximumos megoldása (31.78 ábra) azonban a vitrinitreflexión alapuló beosztásoktól eltérően azt a látszatot kelti, mintha itt egymás fölött két — mintegy 400 m függőleges távolságban lévő — kőolajképződési öv lenne. A vitrinitreflexió értékek alapján azonban csak a 3450–5050 m közötti, felsőbb P_c-maximum tekinthető a kőolajképződési öv jelzőjének. Az 5450–5842,5 m közötti második maximumot ellenben az ugyanitt jelentkező 1,41–1,5%-os β_C -értékek inkább az alsó földgázozónába utalják. A kettős maximum értelmezése tehát még további megvilágítást igényel.

Az *EOM* elemi analízise a

$$\frac{C + H \text{ súly\%}}{N + O + S \text{ súly\%}} \quad (31.20)$$



31.78 ábra. A és B: A β_C bitumenkoefficiens, ill. a R_0 vitrinitreflexió mélység szerinti változásának, valamint C: a β_C és R_0 összefüggésének (burkoló) görbéi a Hód-1. sz. mélyfúrásban SAJGÓ (1980) szerint

A B ábra a kőolajképződés vitrinitreflexió szerinti határainak SAJGÓ által közölt értékeit is föltünteti:

K: A kőolajképződés kezdete. — M: Annak maximuma. — V: A kőolajképződés vége.

hányados megállapítását célozza, mert ennek 1,5-öt meghaladó értéke effektív anyakőzetre utaló, autochton típusú A-bitument jelez.

Hasonló következtetéseket tesz lehetővé a kőzet-szemcséken erősebben adszorbeálódó, heteroatomokban gazdag és ienuol-aceton-raetanol (BAM~) elegyben való oldással megállapítható BAM-bitumentartalomnak a kloroformmal kioldotthoz való arányítása.

31.23233 A CPI érték (Carbon Preference Index) azt fejezi ki, hogy a C_{24} – C_{34} n-alkánok között a páratlan vagy a páros szénszámúak vannak-e többségben (BRAY—EVANS 1961). Ennek meghatározásával a hosszú láncú n-alkánok megoszlásának az érés alatti változását lehet nyomon követni. Éretlen anyakőzetben a

$$CPI = 1/2 \frac{C_{25} + C_{27} + \dots + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + \dots + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + \dots + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + \dots + C_{34}} \quad (31.21)$$

hányados értéke 4 körül van. A bituminizáció fokozódásával azonban a páros C-számúak mennyisége növekszik, és a kőolajképződés fő fázisában a CP/-érték 1 felé tolódik el.

Bár az 1,5-nél nagyobb C/V-értékek viszonylagos éretlenséget jeleznek, kicsiny C/7-értékek mégsem feltétlenül utalnak nagyobb érettségre. A karbonátos és evaporitos éretlen üledékek CP/-értéke gyakran kisebb, mint 1. A szerves érés előrehaladott stádiumában, amit egyre kisebb molekulatömegű alkánok képződése kísér, a CPI-érték többé nem használható.

31.23234 Az izoprenoidok és n-alkánok hányadosa az érés folyamán csökkenvén, alkalmas e folyamat előrehaladásának jelzésére. A kőolajképződés csúcspontján ez az érték ugyan eléggé állandó, de azon túlhaladva, tovább csökken (RASHID 1979). A kőolajtelepek biodegradációját viszont az /i-alkánok mennyiségének csökkenése, erős hatás esetén teljes eltűnése kíséri (CONNAN 1984).

31.23235 Szteránok és triterpánok — mint az élő szervezetek szteroidjaiból és triterpenoidjaiból dia-genetikusan képződő és azokkal közel rokon kémiai fossziliák, a kerogén, ill. a kőolaj eredetéről, érettségéről és a kőolaj migrációjáról tájékoztatnak (MACKENZIE *et al.* 1980).

31.2324 A szerves anyag fiziko-kémiai vizsgálata az EOM és a szénhidrogének, ill. a kerogén vöröseninenni és ibolyántúli spektrumainak, a nukleáris mágneses, ill. az elektron spin rezonancia mértékének, valamint a TG- és Z>r⁴-adatoknak a kiértékelésére irányul.

31.23241 Az infravörös spektrumok (IR) a kére-gének lényeges kémiai alkotórészeiről igen kis mennyiségek esetén is kvantitatív tájékoztatást nyújtanak. Segítségükkel a szerves érés különböző fokozatai (a karbonil- és karboxil-, majd a telített szénhidrogén-csoportok eltűnése, az aromás csoportok képződése és eltűnése, a hidroxil- és más csoportok kialakulása) követhetők nyomon. Segítséget nyújt pl. a tengeri planktonra jellemző egyenes láncú szénhidrogének mennyiségének megállapításához. Más mód-szerekkel együtt tehát egy adott medencén belül *előmozdítja az előfutár-vegyületek azonosítását, a szerves érés szintjének, a kőolaj-potenciálnak és az anyakőzetnek a megállapítását.*

31.23242 ANMR és PMR módszerek közül az első (a nukleáris mágneses rezonancia) eredményei nem megbízhatóak. A második (a /?roton mágneses rezonancia) azonban — amely a kőolajtartalmú üledéksorból kinyert aromás szénhidrogénekben bel-ül az aromás protonoknak a mélység függvényében növekvő %-os mennyiségét állapítja meg, ALEXANDER *et al.* (1980) szerint alkalmas a kőolaj érettségének kifejezésére.

31.23243 Az ESR módszer (Elektron Spin itesonance) az ellentétes perdületű, pár nélküli elektronok mágneses momen-tumváltozásainak előidézéséhez szükséges elektromágneses energia frekvenciájából következtet az atomok és molekulák finomszerke-zetére. Változó szerencsével alkalmazták az anyakőzet szerves érettségének meghatározására (MARCHAND—CONARD 1980). A módszer azon alapszik, hogy a kerogénből keletkezett szabad gyök-ök száma a betemetődéssel a kondenzátum-gáz állapotig nő, az-után csökken. Gátolja azonban alkalmazhatóságát, ha / . a szabad gyökökben bővelkedő kerogének (pl. vitrinit) mellett másfajta kerog-ének (pl. exinitek, liptinitek) is vannak, 2. ha a hőhatásra átalakult szerves anyag szabad gyökeinek bemérését fémek nyomelemek aka-dályozzák, 3. ha az érés hosszú földtani időt vett igénybe, s a szerves anyag már posztumusz állapotban van (BROOKS 1981a, b).

31.23244 A termális gravimetria (TG) és a dif-ferenciális termikus analízis (DTA) jó eredménnyel használható a kerogén és az EOM jellemzésére. A TG-méréseknél a hevítés kezdetén tapasztalt nagy súlyvesztés utáni az oxigénezett termékek eltávozása, tehát oxigénben gazdag kerogén (vitrinit ?) okozza. A későbbi nagy súlyvesztések viszont erős szénhidrogén-vesztésre és hidrogéndús kerogénekre (liptinit, exinit) utalnak. A TO-elemzéssel nyert kerogén-osztályozás erősen emlékeztet az elemi analízisen alapuló VAN KREVELEN-féle osztályozásra; amellet a kü-lönböző kerogén típusok betemetődés utáni szerves érésének követé-sére is felhasználható.

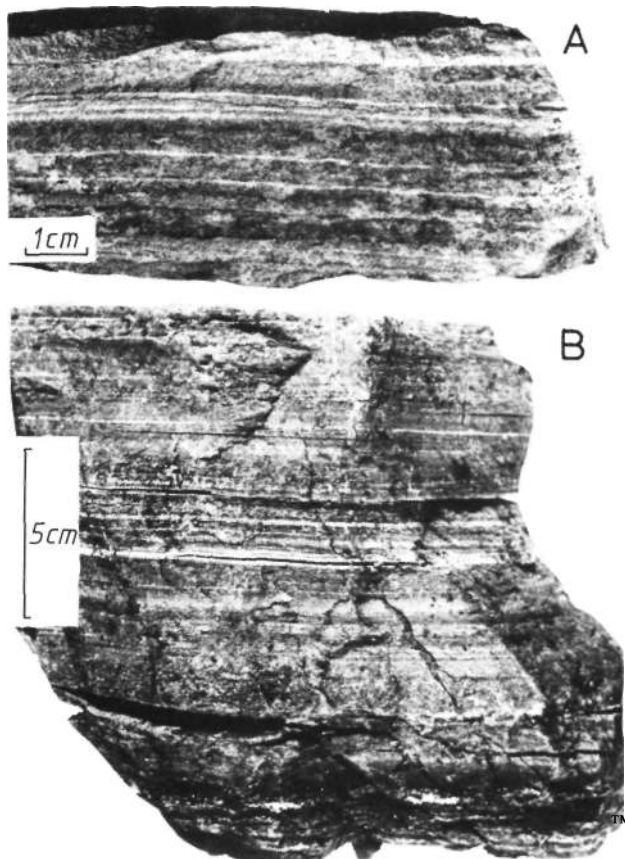
31.233 A szénhidrogének és a kőzet szerves anyaga közötti korreláció az anyakőzet felisme-résének legtárgyszerűbb eszköze. Egyesek szerint a pontos korreláció 30—40 tulajdonság összevetését igényli. A legfontosabb vizsgálati módszerek: a HAM-PEL-féle desztilláció, a gáz- és oszlopkromatográfia, az NMR-módszer. Az értékelésnél óvatosságra int, hogy vándorlásuk során a szénhidrogének összetétele föld-tani, fizikai és kémiai hatásokra változásokat szenved. A kőolaj fajsúlya és aszfalténtartalma pl. kizárandó a korrelációs eszközök sorából, mert az eredeti összetevők egy része a gravitációs elkülönülés, a víz kimosó hatása, a biodegradáció, az érés és a dezaszfaltizáló-dás során kiesik vagy átalakul. HUNT (1979) a követ-kezőket tekinti a korreláció biztos jelzőinek:

- szén-számú vegyületek megoszlása,
- a C₂ és C₁₀ szén-számú szénhidrogének aránya,
 - az M-paraffinok megoszlása,
 - a szteroidok és triterpánok, valamint ezek aromás összetevőinek viszonya,
 - a kőolajfrakció ¹³C-tartalma,
 - az optikai forgatóképesség,
 - a kőolaj vanádium/nikkel aránya.

Az anyakőzet-minősítési módszerek megbízhatósága felől a 31.28 táblázat tájékoztat.

31.24 AZ OLAJPALA

A szénhidrogének potenciális anyakőzeteinek sorában — viszonylag nagy szervesanyag-tartalmuk értékesíthetősége folytán — kiemelkedő jelentőségük van az olajpaláknak. Az olajpala („alginit”) technológiai szempontból olyan finom szemű üledékes kőzet,



31.79/a ábra. A: Olajpala a Gérce-2. sz. térképező fúrás 60,5 m-éből.
— Foto: PELLÉRDY L.-NÉ

A mm nagyságrendű, meszes-agyagos, ill. opálos finomrétegek váltakozását bitumentül sötétre festett, sima réteglap zárja.

B: A szarvaskői II. sz. barnakőszéntelep (miocén) alginites fedőrétege. — Foto: RADÓCZ GYULA

Sokáig a kőzet redukálóképességét tartották az anyakőzet-azonosítás legfontosabb ismérvének, azon az alapon, hogy a szénhidrogén-képződésnek fontos feltétele a redukív környezet, a szaropél- és a gytja-fácies. Az anyakőzet-kutatás úttörője, TRASK (1936) a nitrogéntartalom és a redukálóképesség hányadosát vélte legjellemzőbbnek. Kevésbé jellemzőnek találta a C- és N-tartalom, valamint az illók és a redukálóképesség hányadosát (az ún. volatilizációs fokot). Csökkenteni azonban módszerének használhatóságát, hogy a szerves szén egy része (pl. ferri- és szulfátionok közreműködésével, pirit képződése közben) abiogén úton is oxidálódhat. Helytálló maradt azonban az a feltevése, hogy a legjobb anyakőzetek a sok szerves anyagot tartalmazó, megfelelő nyomás- és hőmérsékleti viszonyok közé jutott pélites üledékek közül kerülnek ki.

amelyből 400—600 °C közötti pirolízissel sötétzöld színű, paraffindús „nyers palaolaj” párolható le, oldószerekkel pedig 0,5—4%-nyi bitumen oldható ki. Kőzetanilag a pélit és a kőszén közötti átmenetnek tűnik; eredete és szerves anyagának a kőszéntől eltérő jellege, továbbá halványszürke, halványzöld, esetleg halványbarna színe és gyakori lemezessége azonban mind a szenes agyagtól, mind az agyagos kőszéntől megkülönbözteti. Szerves anyagban gazdag részletei gyakran viaszos tapintásúak. Ezek mállása nagyon lassú, és a kerogéntartalommal fordítva arányos. A feltárás homlokán kiéggő szénpalákat sötétebb színűk, mállékonyságuk, ridegségük, kisebb tömörségük, szabad szemmel is látható szerves anyagaik alapján lehet felismerni. Az olajpalák többsége viszont lemezeselevelésű agyagra vagy aleuritra emlékeztet. Nagy szervesanyag-tartalmukra általában csak feltűnően kicsiny (0,9—1,6 g/cm³) térfogatsúlyuk és a friss törési felületen érezhető, enyhe petróleumszag utal (31.79/a és 31.79/b ábra).

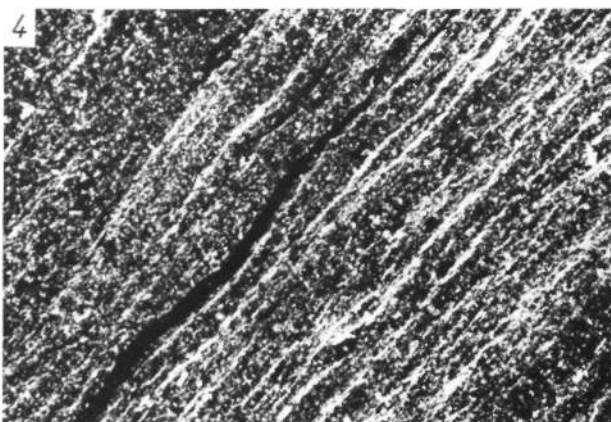
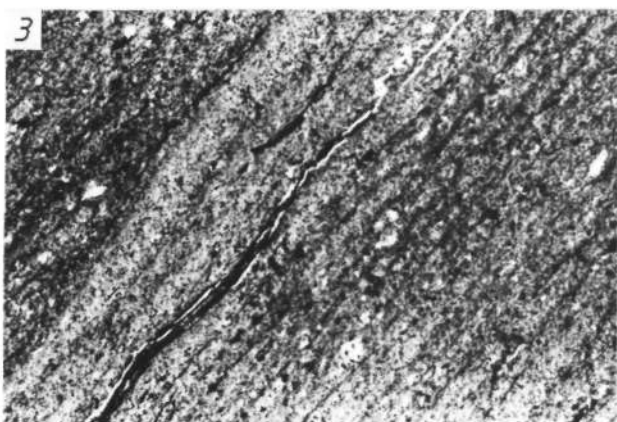
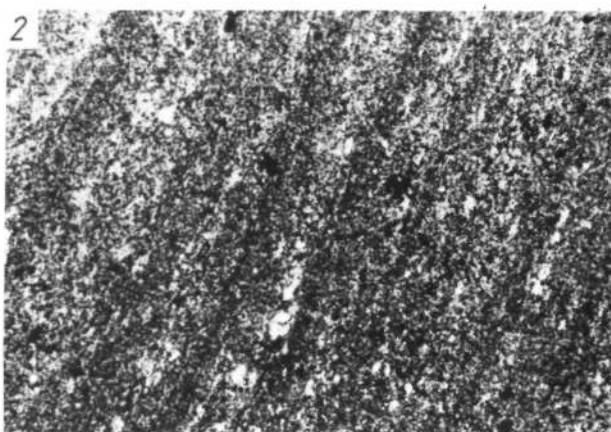
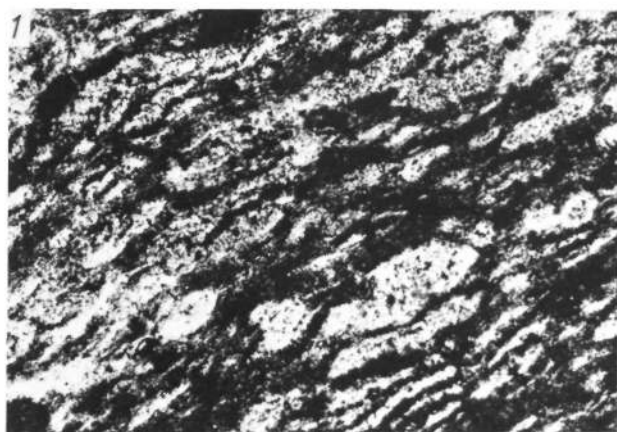
Az olajpala a többi pélites kőzettől csak mesterségesen határolható el. A nemzetközi gyakorlat a következő megkülönböztetéseket alkalmazza:

A kőzetből lepárolható palaolaj súly%-a

Szerves anyagban gazdag pélites kőzet	0,1—2 %
Gyenge minőségű olajpala	2—10%
Közepes minőségű olajpala	10—20%
Jó minőségű olajpala	20—34%

A *kennel-pala* (vagyis a kennel-kőszén és az agyag közötti átmenet) és a jó minőségű olajpala tulajdonságait egyesítő kőzetet *éggőpalának* nevezik. Ez már alacsony hőfokon (gyufával, égő papirossal) is könnyen meggyújtható, és bűzös füst fejlesztése közben, kormozó lánggal, nagy mennyiségű hamu hátrahagyásával ég el.

A szerves anyagban gazdag pélitek jelentősége abban van, hogy / felismerésük esetleges olajpala-előfordulás nyomára vezethet;



31.79/b ábra. Pula-i és gercei olajpalák vékonycsiszolati képe. — Foto: RAVASZ CSABA, 1974

1. Meszes alginit bituminites, átkristályosodott opálba ágyazott *Botryococcus-lelepek* és diatoma páncéldarabokkal. Pula, Put-3. sz. fúrás, 15,5–16 m; 1 N. — 59 x.

2. Meszes opalit finomhomokos, kőzetlisztes és agyagos, valamint kovás-dolomitos-mészkiötörmelék finomrétegeinek váltakozása. — Gerce, Gét-1. sz. fúrás, 58,5–59,6 m; 1 N. — 23,9 x.

3. Agyagos opalit, gyengén átkristályosodott opál, agyag és bituminit finomrétegeinek váltakozásával. Gerce, Gét-1. sz. fúrás, 39,2–39,4 m; 1 N. — 23,9 x.

4. Ua., mint a 3. — 2 N. — 23,9 x.

2. különleges fáciesviszonyokat bizonyítanak, amelyek pontosabb teszt az ősföldrajzi kép megrajzolását.

Számos vizsgálat tanúsága szerint sok neogén olajpala kőolajtartalma a *Botryococcus braunii* KÜTZIG nevű zöld (vagy zöldesbarna) planktonalga testének bomlásából származik. Ennek a szakirodalomban sokféle névvel illetett, de ma is sok tóban és lagúnában élő szervezetnek néhány tized- és 1 mm közötti méretű maradványai ui. időnként igen nagy tömegben halmozódhatnak föl a péltés szemcsenagyságú, szervesetlen alkotórészek rovására. Kőzetből kiszabadított maradványai 5–6%-nyi hamut tartalmazó, egyébként éghető, melegítés hatására olajat és éghető gázt leadó szerves anyagból állanak. A *Botryococcus braunii* mellett más algák (pl. diatomák), szélhordta spóra- és pollenmaradványok is gyakori alkotói az olajpala szerves anyagának (31.80 ábra). Az idősebb olajpalák szerves vegyületeinek ugyancsak algák és palinomorfák a fő forrásai. Mindezek zöldesszürke, műanyagyszerű, haj-

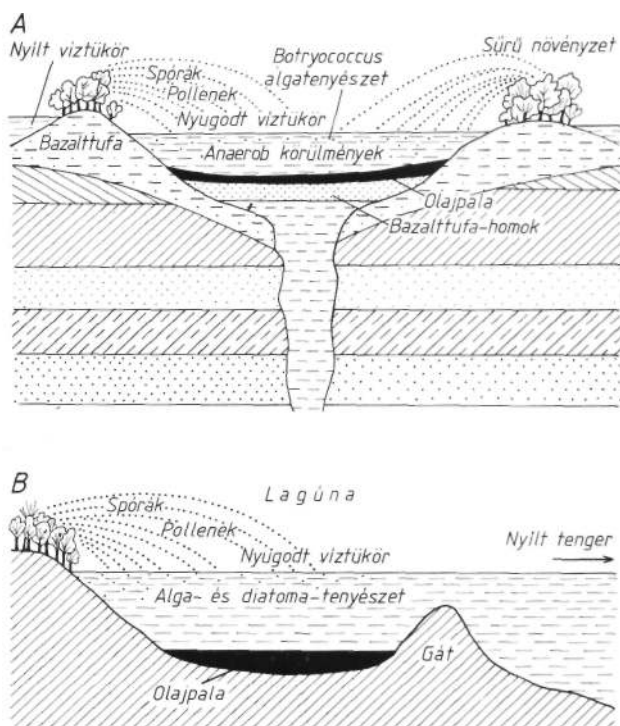
lékony halmazai humin- és zsírsavakból, továbbá közepes és nagy C-számú aromás vegyületekből állanak. Súly%-os összetételük:

C...75–85%	O... 3–7%
H...10–12%	N...0,5–3%
S... 0,9–5,5%	

Ennek megfelelően a palaolajban is rendszeresen sok a viasz, az N-, O- és S-tartalmú vegyület, a szerves sav, továbbá a szuszpendált szilárd szemcse.

Az olajpala a kannel- és boghead-kőszéntől nagy olajleadó képességével tér el.

Az olajpala szerves oldószerekkel (benzol, alkohol, metilalkohol, széntetraklorid) kioldható részét bitumoidnak vagy bitumennek, a lepárlás utáni cseppfolyós terméket *palaolajnak*, a légneműt *pala-gáznak* nevezik. A kioldás után a kőzetben visszamaradó szerves anyag neve *kerogén*, a kiégetett kőzeté pedig *palakoksz*. Lepárláskor a kerogén szénhidrogénekké bomlik le.



31.80 ábra. Olajpala-képződés vulkáni kráterben (A), ill. lagúnában (B) SOLTÍ (1985) szerint

Az olajpalák szerves anyag — amely a kőzetnek 5—95 súly%-át teheti ki — lényegében környezetük péltés kőzeteivel azonos. Kvarc és földpátok mellett jelentős mennyiségű különféle agyagásványt (szmektitet), kalcitot és dolomitot, sőt evaporitokat is tartalmazhatnak. A pirit — sokszor csak kis mennyiségben, de — minden olajpalában jelen van. A Green River-i olajpalákban mintegy három tucatnyi autigén szulfát-, klorid- és foszfát-ásvány jelenlétét állapították meg, a karbonátok túlsúlyával (YEN—CHILINGARIAN 1976). Karbonátok azonban az olajpaláknak csak egyik típusát jellemzik, a másiktól teljesen hiányoznak.

A menilitpalákhoz hasonló, batiális viszonyok között keletkezett olajpalák ritkák. Az olajpalák túlnyomó többsége sekély, stagnáló vízű, eutroflázódott, partmenti, beltengeri vagy tavi medencékben képződött. E helyeken a szerves anyag jelentős mennyiségének időnkénti felhalmozódása kíséri. Ezt az üledékgyűjtőben a víz hőmérséklet vagy sótartalom szerinti rétegzettsége miatt bekövetkező oxigénhiány teszi lehetővé. Az algák nagyarányú elszaporodásának egyik alapvető feltétele az üledékgyűjtő vizének tápanyag-gazdagsága, másika pedig a kedvező éghajlat. Ezt a tápanyag-gazdagságot az egyidejű vagy megelőző vulkáni tevékenység által szolgáltatott, az adott éghajlaton könnyen mobi-

lizálódó, általában vulkáni üveghez kötött nyomelemek (K, P, Na, Ca, Mg, B stb.) viszonylag nagy koncentrációban való beszállítódása is okozhatja. Az algatenyészet elburjánzását azonban más tényezők (pl. medenceperemi üledécsapkák, előüleptető medencérezek, sűrű növényzet, a lepusztulási terület alacsony domborzati energiája, a szállító erők csekély volta, a tápanyagdús óceáni mélyvizek feláramlása) is elősegíthetik.

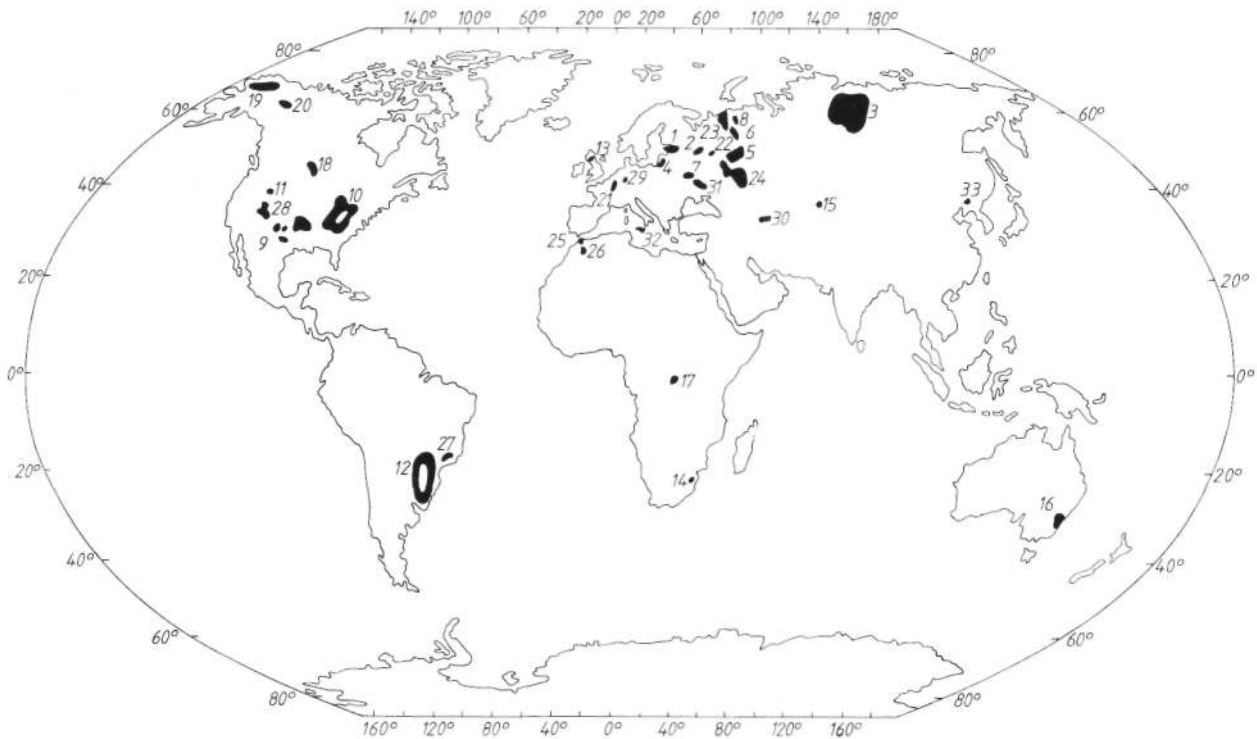
A szervesen törmelékszállítás és az algák elhalása többnyire évszakonként változó intenzitású folyamat. Ennek következtében alakul ki az olajpalák gyakori lemez, leveles szerkezete, 2—4 különböző összetételű (pl. algában, szervesen péltben, diatomitban, mészbzen gazdag) és rendszerint eltérő (0,1—5 mm) vastagságú váltakozásával. E szerkezet megmaradásának elengedhetetlen feltétele az üledék/víz határnak a hullámbázis alatti helyzete, ami nagy kiterjedésű medencéknél 50 m-nél nagyobb vízmélységet is jelenthet.

Kevésbé szigorú feltétele az olajpala konzerválódásának a friss üledéknek az O_2/H_2S határ alatti elhelyezkedése. Ezt a Green River Formáció tavi olajpalái esetében a bentosz hiánya jelzi. A szerves anyag lebontását részint a víz/üledék határ O_2 -szegénysége, részint az algaanyagoknak a bakteriális működést gátló vegyületei akadályozzák meg. Ha e vegyületek koncentrációja a küszöbérték fölé emelkedik, akkor a bakteriális lebontás megszűnik.

Az olajpala-telepek gyakran kiváló megtartású ősmaradványokat zárnak magukba a halak, kétéltűek, hullólk, emlősök, továbbá a rovarok, ül. más izeltlábúak köréből.

Az olajpala-telepeknek *három fő típusa* (tengerparti, beltengeri, tavi) különíthető el. A tengerparti lagúnákban kisebb kiterjedésű és sok vékony telepet tartalmazó telepösszletek képződtek. A kontinentális táblákra transzgredáló, hígsós, édes, esetleg túlsós vízű beltengeri medencéket hatalmas kiterjedésű, soktelepes összletek jellemzik. A kontinensbelseji kisebb (rendszerint édesvízű) tavakban pedig többnyire egyetlen kis méretű, de vastag telep fejlődött ki. A tengerpartok és a kisebb édesvízű tavak telepei gyakran kőszéntartalmú rétegsorokhoz (általában azok legfelső részéhez) kapcsolódnak. Kapcsolódásukat a kőszénmedence süllyedésének a felgyorsulása okozta, mert a kimélyült medence még mindig gazdag tápanyagellátása a plankton nagy mértékű elszaporodását eredményezte, és a környezet a törmeléksapkaként működő láperdővel együtt megteremtette az olajpala képződésének lehetőségét.

A változó feltételek teljesülése esetén olajpalatelepek a trópusitól a mérsékelt-hűvös éghajlatig mindenütt kialakulhatnak. Természetesen a meleg klíma általában kedvezőbb az algák életműködésére; tengeri tele-



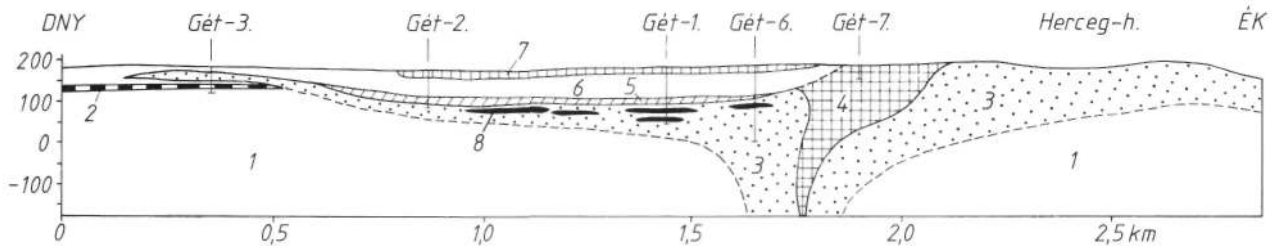
31.81 ábra. A Föld legjelentősebb olajpala-előfordulásai

1. Észtország (O₁). — 2. Vologdai-medence, SZU (O₁). — 3. Lenai-medence, SZU (O). — 4. Liepajai-medence, Litvánia (O—S). — 5. Izsevi-medence, SZU (D₃). — 6. Izmái-medence, SZU (D₃). — 7. Pripjatyí-medence, SZU (D₃). — 8. Uszai-medence, SZU (D₃). — 9. Mississippi-medence, USA (C₃). — 10. Pennsylvániai-medence, USA (C₃). — 11. Phosphoria Formáció, USA (P). — 12. Irati, Uruguay–Paraguay–Brazília (P). — 13. Közép-Skócia (P). — 14. Dél-Afrika (P). — 15. Jeniszej-vidék, SZU (P). — 16. Sydney, Ausztrália (P). — 17. Stanleyville, Kiszangani-medence, Kongó (Mz). — 18. Saskatchewan, Kanada (Mz). — 19. ÉNy-Alaszka, USA (T–J). — 20. Kelet-Alaszka, USA (T–J). — 21. Elzász, Franciaország (J). — 22. Kosztrovi-medence, SZU (J). — 23. Pecsora-medence, SZU (J). — 24. Volga-medence, SZU (J). — 25. Tanger, Marokkó (K). — 26. Tímadít-medence, Marokkó (K). — 27. Paraíba-völgy, Brazília (Tercier). — 28. Green River Formáció, USA (E). — 29. Messel, Németország (E). — 30. Karatau, SZU (Pg). — 31. Harkov–Lesznai-medence, SZU (O₁–M₁). — 32. Kelet-Szicília (M). — 33. Fu-sun, Kína (M₁).

péknél viszont a csapadékbőségnek kisebb a jelentősége.

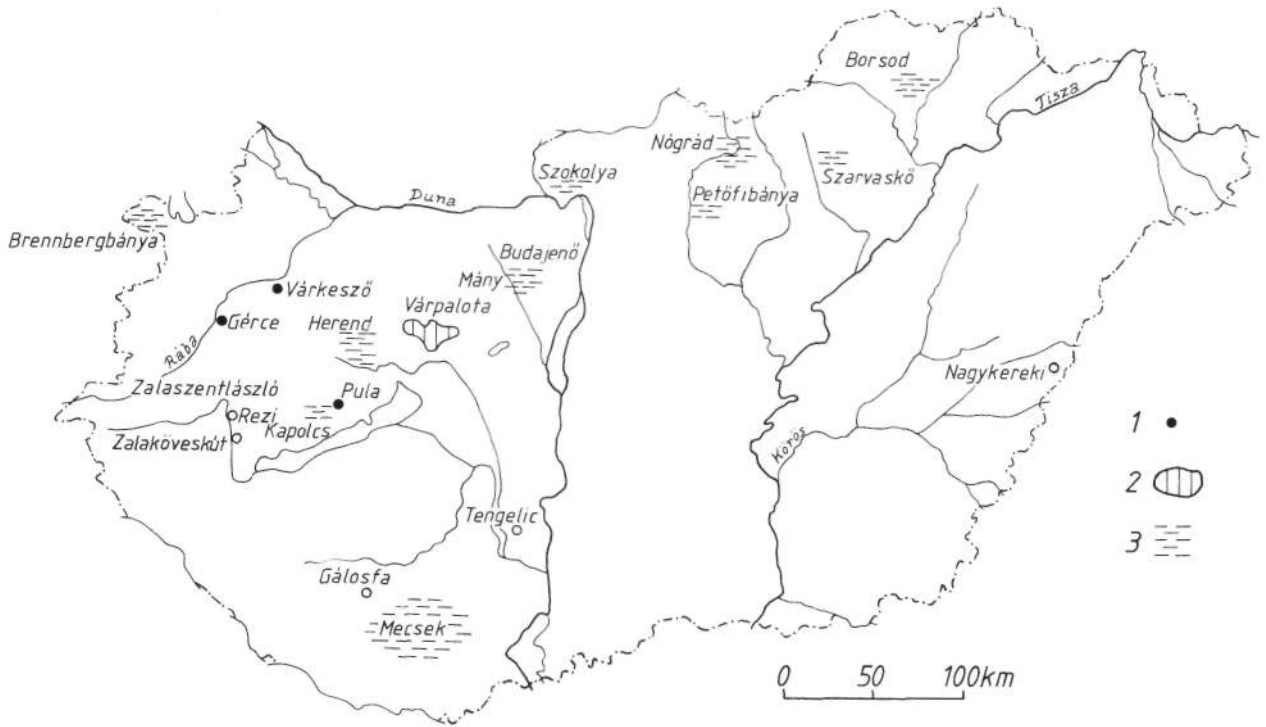
Egyes szerzők újabban arra törekednek, hogy a sok, és sokféle helyi névvel ellátott olajpala-változatot egységes szempontok szerint osztályozzák. A *torhanit* nevet pl. az édesvízi (kőszénnel társult, vastagtelepes), a *tasmanitot* a tengerparti vékonytelepes, a *tulajdonképpeni olajpala* elnevezést pedig a nagy beltavak (pl. az észak-amerikai Green River) soktelepes kőzettípusára javasolják (YEN–CHILINGARIAN 1976). Egyelőre azonban szinte minden nagyobb előfordulás olajpalájának külön neve van (pl. *coorongit*, *balkaszit*, *alaszkit*, *kukkerszil*, *alginit* stb.).

Olajpala az ópaleozóikumtól a jelenkorig a földtörténetnek szinte minden szakaszában képződött, és telepei minden kontinensen megtalálhatók (31.81 ábra). Hazánkból a dunántúli felső-pannóniai bazaltok kicsiny, kb. 0,2–2 km² közötti alapterületű krátertaivaiban (31.82 ábra), valamint a Mecsek, a Várpalotai- és a Nógrádi-medence 1–2 nagyságrenddel nagyobb miocén lagúnáiban keletkezett telepek és indikációk méltóak említésre (31.83 ábra), bár az utóbbiak gyakorlati jelentősége jelenleg nem nagy. A várpa-



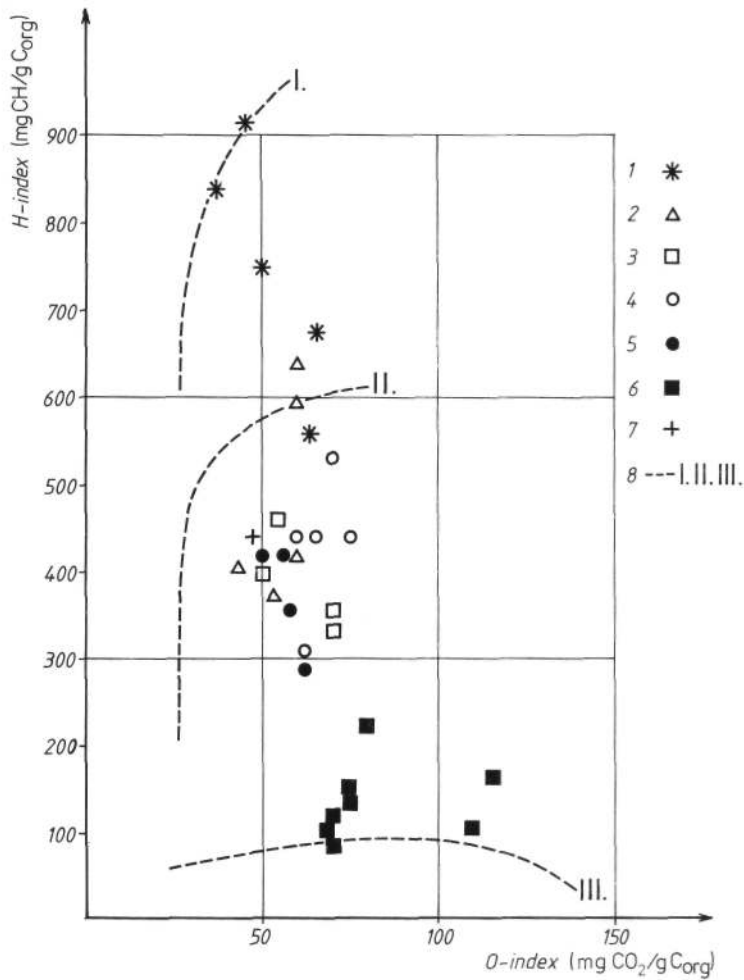
31.82 ábra. A gércsi bazaltkráteret kitöltő felső-pannóniai képződmények földtani szelvénye SOLTÍ in JÁMBOR—SOLTÍ (1976) szerint

1. Agyag és aleurit. — 2. Szénés agyag-betelepülés az 1.-ben. — 3. Bazalttűt. — 4. Tömör és salakos bazalt. — 5. Diatomás, ostracodás, alginites aleurit, alján bazalthomokkal. — 6. Kőzetlisztes alginit, alginites aleurit. — 7. Mészmarga, alginites mészmarga. — 8. Agyagmárgás diatomit.



31.83 ábra. Magyarországi olajpala-telepek és indikációk (JÁMBOR—SOLTI 1980)

1. Krátertavi (maar-típusú) felső-pannóniai telepek. — 2. Lagúna-típusú miocén telepek. — 3. Lagúna-típusú miocén indikációk.



31.84 ábra. A hazai olajpala-telepek és indikációk szerves anyagának típusai a H- és O-index alapján HETÉNYI (1984) szerint

1. Pula. — 2. Gércse. — 3. Várkesző. — 4. Várpalota. — 5. Mátraszele. — 6. Mátranovák és Homokterenyé. — 7. Mecsek. — 8. Az I-, II- és III-típusú kerogén evolúciós sávjainak elméleti lefutási iránya.

lotai bádeni korú barnakőszéntelep fedőjét alkotó, átlagosan 45 m vastagságú és kb. 50 km²-en át nyomozható, lemez, diatomitos olajpala-összlet kevésbé jó minőségű ugyan, de mintegy 2 milliárd tonnát tesz ki. A lényegesen jobb minőségű szarvaskői előfordulás viszont (a már lefejtett ottngi korú, 2. sz. barnakőszéntelep fedőjében) kicsiny — 50—80 cm-es vastagsága és kis kiterjedése miatt — valószínűleg nem lesz kiaknázható (JÁMBOR—SOLTI 1976, 1980).

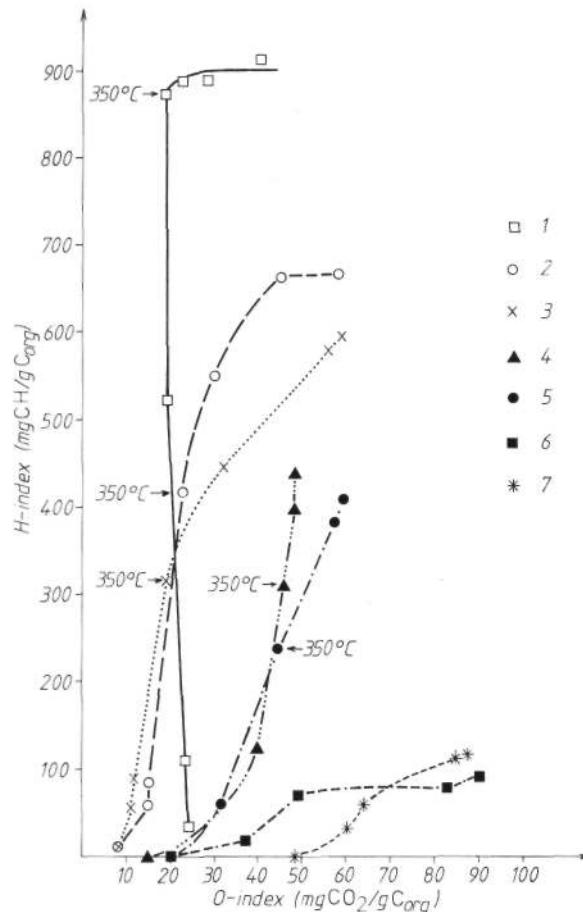
HETÉNYI (1983, 1984) szerint a hazai olajpala (alginitek) és olajpala-indikációk szerves anyagai a *H*-index (mgCH/gC) és *O*-index (mgCO₂/gC_{org}) alapján, a TISSOT—WELTE-féle kerogéntípusokhoz (31.20 táblázat) hasonlóan, három mezőben helyezkednek el (31.84 ábra). A krátertő-jellegűek közül a 13,4% átlagos C_{ar}-tartalmú pulai olajpala az /., a gércei és várkeszői a //. típusba tartozik. A lagúna jellegűek közül a várpalotai, a mátrászelei és mecseki olajpala //., a homokterenyei és mátránováki — egyébként nem algás — indikáció pedig ///. típusú.

Az I. típusú (alginites) olajpala laboratóriumi degradáció során nyert (és 500°C-on 14%-ot is elérő) palaolaj zöme alifás jellegű; kerogénjének kiindulási anyagai tehát főként zsírsavak lehetnek. Pirolízissel a pulai kerogénnek 85—90%-a, a várkeszőinek és a várpalotainak kb. 70%-a volt szénhidrogénné alakítható. A különböző előfordulások mintaanyagából előállított palaolaj mennyisége és alifás jellege a mintáknak az evolúciós diagramban (31.85 ábra) elfoglalt helyzete szerint az I. típustól a III. (vitrites) típus felé haladva csökkent, aromás jellegük viszont kismértékben fokozódott.

A hazai olajpala energetikailag nem hasznosítható ugyan, de a hő- és hangszigetelő gyapot gyártásban, kerogénben szegényebb fajták (Gérce) pedig enyhén lúgos pH-juk, 6,6—9,8%-nyi humusz-, valamint kedvező N-, S- és mikroelem-tartalmuk folytán különösen a savanyú homoktalajok javítására eredménnyel alkalmazhatók.

Európa legnevezetesebb olajpala az ordoviciumi tengeri összletbe települt, észtországi *kukkerszit*, amely ma is jelentős méretű bányászat tárgya. A múlt században az erdélyi *Stájerlak-Anina* liász korú feketőkőszéntelepeinek kíséretében lévő olajpala olajtermelés céljából éveken át termelték. Jugoszláviából az *Alekszinác* melletti oligocén, Csehszlovákiából a *Kladno* melletti miocén cypriszes pala, Németországból pedig *Messel* eocén olajpala-telepe érdemel említést. Jelentős kiterjedésű olajpala-telepek ismeretesek Nyugat-Európa (Franciaország, Luxemburg, Belgium, Németország) epikontinentális kifejlődésű jura összletéből is.

A Föld legnagyobb méretű olajpala-telepeit a Szovjetunióban (Észtország, Szentpétervár környéke), az USA-ban, Kanadában és Braziliában találták (31.81 ábra). Ezek legjobb minőségű részein kisebb-nagyobb bányák is voltak, ill. vannak. Korábban számottevő gyakorlati jelentősége volt az ÉK-kínai Fu-Sun, a kvantungi Maoming és az ausztráliai Sydney melletti telepeknek is. Leművelésüket a ma még gazdaságosabb kőolajtermelés, ill. a kőolajáraknak a II. világháború utáni alacsonyossága azonban átmenetileg visszafordította.



31.85 ábra. A hazai olajpala szerves anyagainak evolúciójának laboratóriumi szimulálás alapján (HETÉNYI 1984)

1. Pula. — 2. Várpalota. — 3. Várkesző. — 4. Mecsek. — 5. Mátrászele. — 6. Mátránovák. — 7. Homokterenye.

HUGHES (1978) szerint a feltárható készletek 2/3-a az USA-ban, 1/5-e Braziliában található. Leggazdagabb Wyoming, Utah és Colorado államok eocén korú *Green River Formációja*, amelynek telepei 5—700 m vastagságú, folyamatos szelvényekben nyomozhatók 3600 km²-en át. Ezek időnként kiszélesedő, majd összefüggő zsongorodó, tavi-sós-síksági környezetben lerakódott üledékei algákban gazdag és szegény lemezek varv-szerű váltakozásából állanak. Egyes mintáik 14%-nyi szerves anyagot tartalmaznak. A jobb minőségű minták kerogénje a cement szerepét tölti be. A 86%-nyi szerves anyag hozzávetőleges megoszlása:

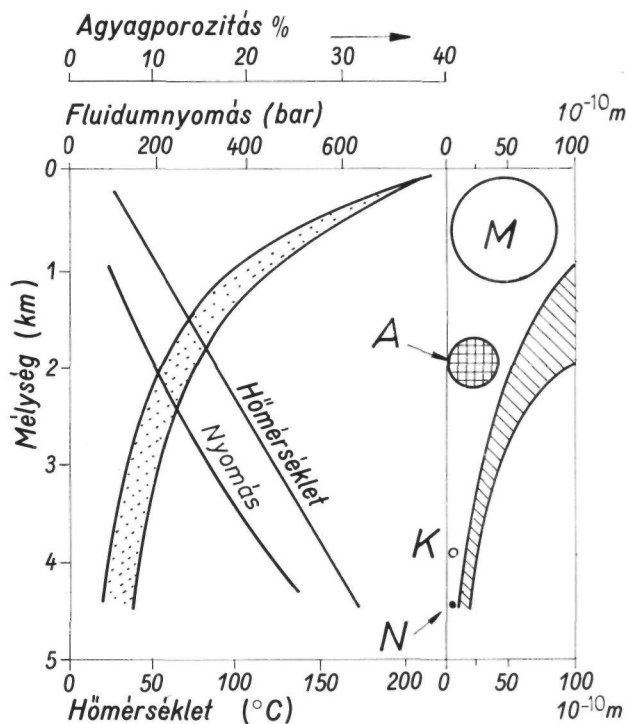
Karbonátok	50 súly%	Kvarc	10 súly%
Földpátok	19 súly%	Analcim	5 súly%
Agyagásványok	15 súly%	Pirit	1 súly%

ÉNy-Európa kimmeridge-i agyagjának tengeri eredetű olajpala *kokkolit* eredetű varvok építik föl. Ezek nagy mélységbe süllyedt részleteit tekintik az északi-tengeri kőolaj anyaközetének.

Az olajpala olajkészletét a kőolaj jelenleg ismert készleteinek (31.32 táblázat) 600-szorosára becsülik. Értékesítésüket a nagyméretű pala-lepárlás költségsége és környezeti kihatásai nehezítik.

31.25 A SZÉNHIIDROGÉNEK VÁNDORLÁSA

Mivel a szénhidrogén-előfordulások többsége nagy hézagterfogatú, de diszpergált szerves anyagban szegény kőzetekben helyezkedik el, már régen világossá vált, hogy azoknak a víznél jóval kisebb sűrűségű kőolaja és földgáza nem helyben képződött, hanem szerves anyagban gazdagabb, anyakőzetjellegű üledékekből vándorolt a felhalmozódás helyére. Gáz- vagy cseppfolyós állapotú összetevőiknek a finomszemcsés anyakőzetből a szomszédos porózus vagy repedezett kőzetekbe való távozását *elsődleges migrációnak* nevezzük. Az anyakőzetből kiszabadult szénhidrogéneknek a viszonylag jó átteresztőképességű kőzeteken, ill. repedésrendszereken át a felhalmozódás helyéig (szélső esetben a felszínig) való továbbvándorlása a *másodlagos migráció*. Ez a magasabb nyomáspotenciálú helyekről az alacsonyabb potenciálúak felé irányuló mozgás mindaddig tart, amíg valamilyen impermeabilis képződmény annak útját nem állja, s a fluidumok csapdába nem kerülnek, vagy felszínre nem jutnak. A migráció — akár gyors, akár lassú vízáramláshoz kapcsolódva — általában vizes közegben zajlik le. A földgáz, a kőolaj és a víz a tárolón belül sűrűsége szerint



31.86 ábra. A szénhidrogének másodlagos vándorlásának tényezői TISSOT—WELTE (1978) szerint

Balról, pontosva: agyagporozitás. — Jobbról, vonalkázva: az agyag pórusainak, ill. néhány szervesanyag részecskéinek átmérője.

M = micella. — A = Aszfalten-molekula. — K = Komplex gyűrűs molekula. — N = n-alkán molekula.

igyekszik rétegződni. Ezért a kőolaj telepeket többnyire *gázsapka* fedi, a rétegvíz pedig alattuk helyezkedik el. Ennek bekövetkeztét laboratóriumi kísérletekkel igazolták. Ha a szénhidrogén-telepet hegyszerszerkezeti erők felszínre vagy annak közelébe emelik, anyaguk újbóli, *harmadlagos migrációja*. — a szénhidrogének nagy részének elszökésén és maradékának oxidációján keresztül — a telep pusztulását eredményezi.

31.251 Az elsődleges vándorlás alatt az anyakőzet kerogénjéből kiváló szénhidrogén-alkotóknak az anyakőzetből a tárolóig való mozgását értjük, ahol a kőolaj és a földgáz már cseppekben, zsinórokban vagy folyamatosan összefüggő fázisban gyűlik össze. Az elsődleges vándorlásban részt vevő szénhidrogének molekulásúlya 16 (metán) és > 5000 (aszfaltén), molekulaátmérője pedig $3,8 \times 10^{-9}$ m és 5×10^{-10} m között ingadozik; míg a vízmolekuláé $3,2 \times 10^{-10}$ m, a CO_2 -é pedig $3,3 \times 10^{-10}$ m. E molekuláknak az anyakőzet vízzel telt pórusain való áthatolására (áramlására, diffúziójára) hat a hőmérsékletnek a mélységgel 250–300 °C-ig, a kőzetben levő gázokat és folyadékokat terhelő fluidumnyomásnak (amit helytelenül képződmény-, réteg-, kőzet-, formáció- vagy tárolónyomásnak is neveznek) kb. 1400 at-ig (132292,4 kPa-ig) való emelkedése, valamint a pórusvíz sótartalmának általános növekedése. Mindezt figyelembe véve, a szénhidrogének kapilláris vándorlásának a következő lehetőségei vannak (31.86 ábra):

1. *Kolloid és micellás oldatok képződése* (BAKER 1967; MEINSCHEN 1959; CORDELL 1972, 1973). A kolloid oldatok diszpergált részecskéinek átmérője 10^{-9} – 10^{-6} m. Az olyan kolloid oldatot, amelynek diszpergált anyaga hidrofób és hidrophil részeket tartalmazó, poláros szerves molekulák rendezett halmazából áll, micellásnak nevezzük. Az efféle oldatokban történő vándorlás azonban csak alacsony hőmérsékleten, kb. 2 km mélységig lehetséges (31.63 ábra). Karbonátos kőzetekben azonban a szénhidrogénekhez kapcsolódó szerves savaknak a pórusvíz Ca^{2+} és Mg^{2+} ionjain oldhatatlan sók alakjában való leköttődése megakadályozza a micellaképződést. Agyagos kőzetekben pedig az agyagásványok és a szerves molekulák felületaktív részeinek azonos töltése, vagy a szerves anyagok az agyagásványokon való adszorpciója gátolja meg azt. Mivel a micellák csak homokon és tiszta aleuritron képesek áthatolni, a migráció ezen módja csak a kőolajképződés kezdeti fázisára szorítókozó jelenség lehet. Ha az elsődleges vándorlás kizárólag micellás oldatok útján történne, akkor a micellák képzésére elsősorban alkalmas N-, S- és O-tartalmú vegyületeknek minden kőolajban dúsulniuk kellene. Ezt azonban eddig csak egyes, kis mélységekből származó kőolajokban tapasztalták (TISSOT—WELTE 1978).

2. *Molekuláris oldatok keletkezése*. A kőolaj nagyszámú és változatos alkotóinak vízoldhatósága igen különböző, de még a viszonylag legjobban oldódó könnyű szénhidrogéneké is csak néhány tucat, ill. 1740 ppm között van. A vízoldhatóság mértéke a C-szám növekedésével előbb gyorsan, majd lassan csökken. Noha PRICE (1973, 1976) szerint a vízhőmérséklet emelkedése növeli oldhatóságukat, a szállítódás ezen módja — a könnyű szénhidrogénekre korlátozódva

— a Föld kőolajkészletének csak néhány százalékánál érvényesülhetett.

3. *A kőolajnak földgázban való eloszlása.* SOKOLOV *et al.* (1963) szerint 1 milliárd m³ földgáz 400 °C-on 1–8 millió t kőolajat képes „oldva” szállítani. A gyanták és aszfaltének migrálása azonban így módon nem lehetséges.

4. *Szénhidrogénbuborékok és folyamatos kőolajfázis keletkezése.* A gáz- vagy folyadék-buborékokat a felhajtó erő hajtja át az anyakőzet szűk és vízzel telt pórusain. Áthaladásukat mindaddig semmi nem akadályozza, míg átmérőjük a pórusátmérővel azonos, vagy annál kisebb. A nagyobb buborékok azonban csak eltorzulva képesek a póruskapukon áthaladni, s ehhez a felhajtóerőnek felül kell múlnia a torzulásukat akadályozó felületi feszültséget. A felhajtó erő fokozza a könnyű szénhidrogéneknek a kerogenből való s a molekulatérfogatot növelő leszakadása. A mélység és a tömörülés növekedésével egyre szűkülő pórustér nagy részét kitöltő, és az ásványzemcsékhez tapadása miatt mozdulatlan víz természetesen gátolja a migrációt. Mivel egy kőolajcseppnek $< 10^{-8}$ m átmérőjű póruson való áthaladásához > 240 bar nyomás szükséges, az egyes buborékok alakjában történő vándorlás csak töredezett kőzetben játszhat jelentősebb szerepet.

HUNT (1973) és DICKEY (1975) szerint azonban a tömörödés előrehaladtával a szabad és a kötött pórusvíz aránya folytonosan csökken, a kőolajrészecskék viszont — az idegen anyagoknak a jégképződésnél és más kristályosodási folyamatoknál tapasztalt kizáródásához (kifagyásához) hasonló módon — a pórustérben maradnak. Ezért nemcsak a pórusfolyadék kőolajkoncentrációja nő, hanem a pórusfal is víznedvesből olajnedvesé válhat.

Ez végül is összefüggő olajszálak kialakulását s a szénhidrogén folyamatos vándorlását eredményezi. Mivel ennek bekövetkezése az anyakőzet bitumenekben való gazdagságát és mozgékony vízben való szegénységét feltételezi, az elsődleges migráció ezen módja csak mélyen eltemetett, vagy nagyon gazdag anyakőzetben és csak a kőolajképződés csúcspontján képzelhető el.

Az elsődleges vándorlás legfontosabb tényezői: a kőolajképződés, a kőzetek tömörödése, az ozmotikus nyomás, a montmorillonit illitté alakulása, a diffúzió és a fluidumok hő okozta kiterjedése.

A tömörödés csökkenti a kőzet porozitását, áteresztőképességét és elektromos vezetőképességét; növeli a sűrűségét és szeizmikus sebességét, s mindig fluidum-leadást eredményez. Az üledékek (kőzetek) porozitásának a betemetődési mélység növekedésével csökkenő értéke jó megközelítéssel a következő képlettel fejezhető ki:

$$P = P_0 e^{-c} \quad (31.22)$$

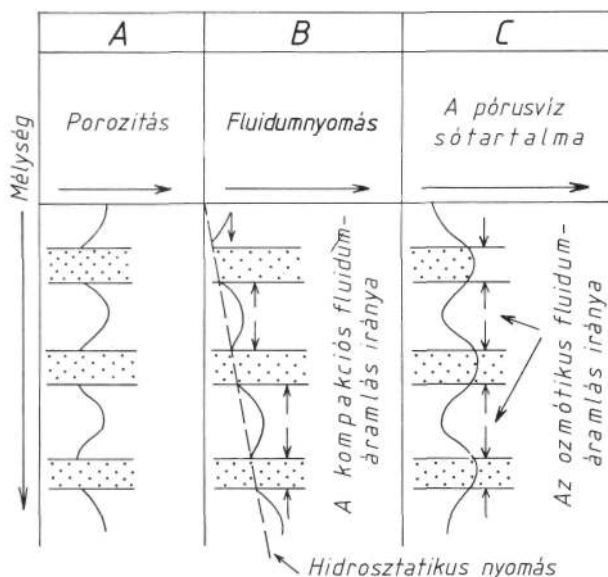
ahol P a porozitás y mélységben; P_0 a porozitás a felszínen (vagyis a betemetődés előtt: $y = 0$); c egy állandó; e a természetes logaritmus alapszáma.

A fluidum kiszorulásának iránya az üledéksor felépítésétől függ. Viszonylag vékony agyagrétegekkel tagolt, jó áteresztőképességű, homokos üledékben főleg horizontális irányú áramlás jön létre. Vastag agyagösszletek esetén azonban az áramlás a nagyobb fokú tömörödés miatt vertikális irányú lesz. Korábban úgy vélték, hogy a szénhidrogének anyakőzetből való, vízzel együtt történő kiszorulásának a tömörödés a közvetlen oka. Karbonátos kőzetekben azonban, a korai közettéválás folytán, a kompaktió okozta fluidum-áramlás már viszonylag kis mélységben megszűnik. 3–3,5 km alatti mélységek agyagos képződményeiben pedig, ahol még jelentős mennyiségű szénhidrogén képződik, de a víztartalom a kompaktió következtében már kicsiny, és a pórusok $1-2,5 \times 10^{-9}$ m átmérőjét a tapadóvíz még tovább csökkenti, a nagy átmérőjű szénhidrogén

molekulák migrációját nem lehet kizárólag a tömörödés rovására írni.

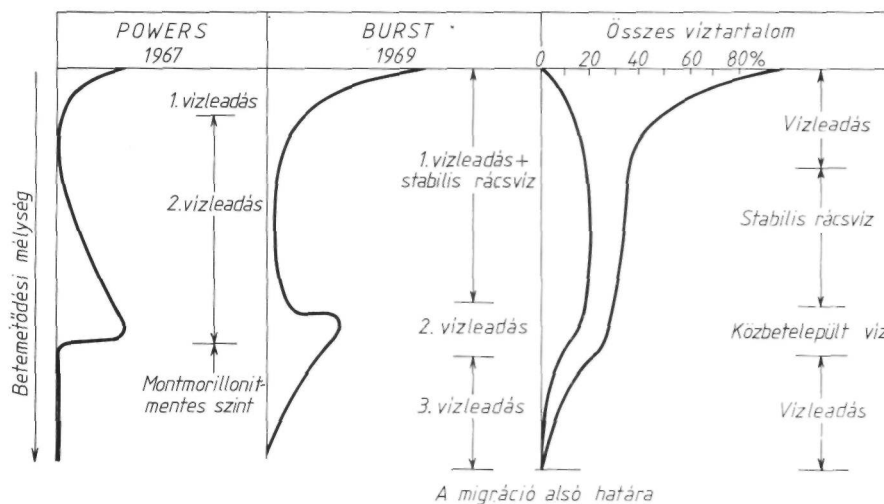
Az ozmózis két különböző koncentrációjú (só)oldat oldószerének a két oldatot elválasztó, félígáteresztő hártján a koncentrációkülönbség kiegyenlítődéskéig tartó átszivárgása. Félígáteresztő hártjaként viselkednek a különböző sókoncentrációjú pórusvízzel átitott rétegek közé települt agyagrétegek is. A rétegsor pórusvízének sókoncentráció-különbségei ozmotikus átszivárgást okoznak, hiszen a sótartalom általában a mélység felé nő. HEDBERG (1964) szerint az agyagok Cl⁻ iontartalma a porozitás csökkenése, tehát az agyagrétegek külső határlapjai irányában emelkedik. Ezért az ezt kiegyenlíteni törekvő ozmotikus szivárgás is az agyagréteg szomszédsága felé irányul. A fluidumok ozmotikus szivárgásának iránya megegyezik a kompaktió okozta áramlás irányával (31.87 ábra).

A duzzadó agyagásványokat tartalmazó kőzetek dehidratációja jelentős vízmennyiség felszabadulását eredményezi. A montmorillonit pl. a kristályrácsának lemezeit négy molekula vastagságban burkoló és egyébként jól kötött vizet csak elektrosztatikus káliumbefogás révén, vagy akkor veszíti el, ha a betemetődéssel járó hőmérséklet-emelkedés mobilizálja a vízmolekulákat, és eközben illitté alakul át. Ez a folyamat BURST (1969) és POWERS (1967) szerint általában 1500–1800 m mélységnél kezdődik, és kb. 3600 m-nél (a „montmorillonit-mentes szint” felső határán) fejeződik be (31.88 ábra). A montmorillonit-rácsból kilépő víz szabad pórusvízzé válásával egyidejűleg a kőzet effektív porozitása és permeabilitása is megnő, a rétegterhelési nyomás pedig a szemcsék közé került vizet kiszorítja, úgyhogy a teljes vízmennyiség kiszorulása után visszamaradó illit térfogata a montmorillonitnak éppen a fele lesz. A kötött víz sűrűsége (1,4 t/m³) — a dipól vízmolekuláknak a szilárd ásványi részecskék felületén való irányított és sűrű elhelyezkedése miatt — jóval nagyobb, mint a szabad vízé (1,0 t/m³). Ezért a deszorpció során felszabaduló víz térfogata 40%-kal nő. Az agyagkőzet pórusvízének tényleges növekedése tehát az üledékképződési környezettől függően igen változó montmorillonittartalom függvénye. Nagy kezdeti montmorillonittartalom esetén az illitesedés következtében fel-



31.87 ábra. Homokkal (pontozva) váltakozó agyagrétegek porozitásának (A) és fluidumnyomásának (B) megoszlása és az ennek következtében meginduló tömörödéses fluidumáramok iránya (B). — Az agyagrétegek vízben oldott sótartalmának megoszlása folytán fellépő ozmotikus fluidumáramok iránya (C)

Vázlat HOBSON (1977) nyomán.



31.88 ábra. Agyagok vízleadási képességének alakulása a mélység függvényében

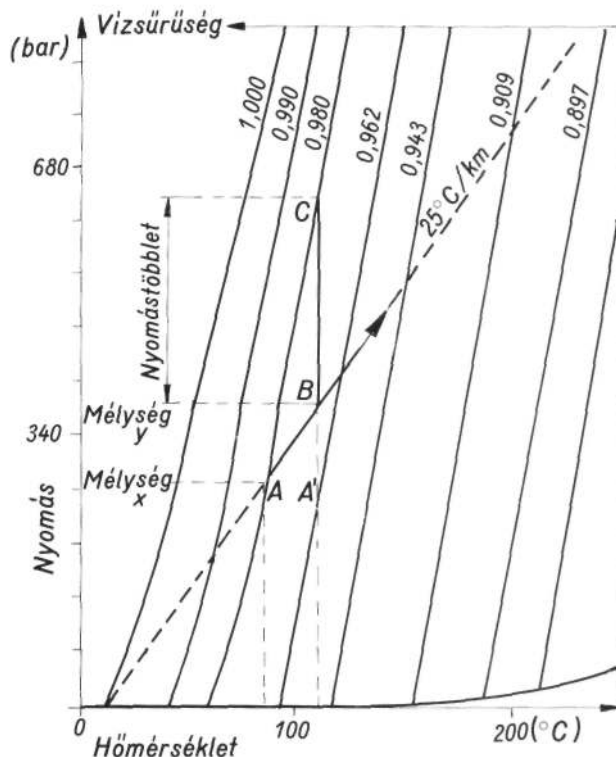
Vázlat POWERS (1967) és BURST (1969) nyomán.

szabaduló víz mennyisége is jelentős; ez pedig — az illitedési és a szénhidrogén-képződési folyamat mélységének egybevágása esetén hathatósan segítheti az elsődleges vándorlást.

A szénhidrogének diffúziója a magasabb koncentrációjú, ill. vegyi potenciálú helyek felől a kisebb koncentrációjú, ill. vegyi potenciálú helyek felé irányul. A diffúzió szerepe egyébként csak a metánnál és etánnál fontos; a C-szám emelkedésével csökken. Ezért a diffúzió-nak nem annyira az elsődleges migrációban, mint inkább a kialakult szénhidrogéntelemek tönkremenetelében van jelentősége.

Az anyakőzetben nagy tömegben képződött fluidumok hőkiterjedése — az adott mélységhez tartozó hidrosztatikus nyomást felülmúló túlnyomás következtében — nagy mélységben levő agyagokban is mikrorcpedéseket hoz létre (SNARSKY 1962; TISSOT—PELÉT 1971). A víz termális expanzióját szemléltető nyomás/hőmérséklet diagramon (31.89 ábra) a vízsűrűség izovonalain kívül a 25 °C/km-es geotermikus gradiens vonalát is feltüntetve, a következők állapíthatók meg:

Szabad áramlás (nyílt rendszer) esetén a fluidumok nyomása és hőmérséklete a geotermikus gradiensnek megfelelően alakul. Olyan lezárt tárolóban (vagy anyakőzetben) azonban, amely úgy kerül x mélységből y mélységbe, hogy vizének sűrűsége konstanssá válik, de hőmérséklete emelkedik, a víz nyomása nem a geotermikus gradiens ($A-B$) szerint, hanem az $A-C$ sűrűségi izovonalnak megfelelően fog változni. Az ilyen zárt rendszeren belüli hőmérséklet-növekedésnél tehát a nyílt rendszerben tapasztalt $A'-B$ nyomásnövekedéshez a $B-C$ nyomástöbblet adódik hozzá. Ennek nagysága pedig attól függ, hogy az elszigetelt réteg eredetileg milyen betemetődési mélységben volt, majd a további süllyedés és betemetődés folyamán mennyit nőtt a hőmérséklete. SNARSKY (1962) szerint 3100 m mélységben az agyagok víztartalmának hőkiterjedésből adódó nyomása legalább 750 bar, ami 2,4-szer nagyobb a hidrosztatikus nyomás értékénél, sőt — zárt rendszerrel lévén szó — a geostatikus nyomását is meghaladja. A kőolajok hőkiterjedése 5-ször, a földgázoké 20-szor nagyobb a vízénél. Erősen tömörödött kőzetekben tehát az elsődleges migráció legvalószínűbb módja az lehet, hogy az anyakőzetben kialakult lokális fluidumtúlnyomás hajszárpredéseket idéz elő, amelyek lehetővé teszik a szénhidrogén kiáramlását. Ha azután a túlnyomás ennek következtében a küszöbérték alá csökken, a repedések a rétegerhelés hatására lezárulnak. E folyamat a földtörténet folyamán többször megismétlődhet. Mivel ez a mechanizmus nem igényel vízkiáramlást, a szénhidrogének folyamatos gáz- vagy olajfázisban áramolhatnak. A repedések felnyílásakor bekövetkező gyors nyomáscsökkenés a túlnyomás alatt még gázállapotú, több alkotós szénhidrogén-rendszerek fázisváltozását eredményezheti. [Egyes kutatók azonban — pl. NEOLIA (1980) — az anyakőzet repedései mentén történő migrációt már másodlagosnak tekintik.]



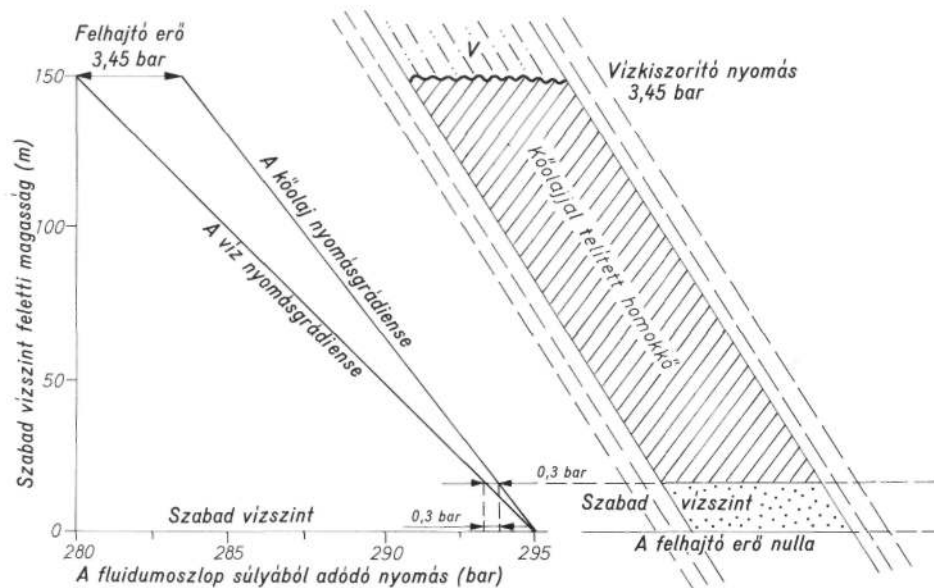
31.89 ábra. A víz nyomás/hőmérséklet/sűrűség-diagramja 25 °C/km geotermikus gradiens mellett, nyílt és zárt rendszerben, BARKER (1972) szerint

Az elsődleges vándorlás kora és mélysége a szénhidrogén-képződés korától és mélységétől függ. 1000—1500 m-nél kisebb mélységben, és fiatal korú migrációval sehol nem keletkeztek jelentős szénhidrogén-előfordulások. Mezozoos és terciér kőzetekben az el-

31.90 ábra. Sztatikus állapotú kőolajtárolóban érvényesülő felhajtóerő

SMITH (1966) szerint

V = Vízrel telített aleurit-test.



sődleges vándorlás általában 1500–3500 m mélységben következett be. Mélyen eltemetett premezozóos képződményekből azonban sokkal későbbi szénhidrogén- (főleg gáz-) képződés is lehetséges: a groeningeni perm korú képződményekben tárolt, de karbon kőszekből származó földgáz pl. a mezozoikum folyamán, tehát akkor keletkezett, amikor a kőszételepek 4–6 km mélységre betemetődtek.

31.252 A másodlagos vándorlás a folyamatos fázist alkotó szénhidrogénnek a víztartalmú kőzetek pórusain, repedésein és vetőzónáin át a felhajtó- és a hidrodinamikai erő következtében a kőolaj- vagy földgázcsapdában való felhalmozódásig végzett mozgása. Ez a mozgás ugyan közvetlenül nem figyelhető meg, módjára azonban laboratóriumi kísérletek és a tárolók megnyitása után végzett mérések és megfigyelések alapján nagy biztonsággal következtethetünk. A tárolókon belül ui. két fő eset lehetséges:

(1) *Hidrosztatikus viszonyok* esetén a tárolóban nincs vízáramlás, mert az egymással közlekedő közetpórusokban helyet foglaló, homogén víztest bármely pontjára nehezedező és a felette levő vízoszlop magasságával arányos hidrosztatikus nyomás a felhajtóerővel egyensúlyt tart. Mivel a felhajtóerő a fluidum sűrűségének a függvénye, a víz és a szénhidrogén keverékéből a vízzel nem elegyedő szénhidrogén hidrosztatikus viszonyok között is kiszabadulni, és a nagyobb nyomású, mélyebb szintek helyett a kisebb nyomású, többnyire magasabb szintekben elhelyezkedni törekszik. Ez azt jelenti, hogy *hidrosztatikus viszonyok esetén a másodlagos vándorlásnak az egymással nem elegyedő víz- és szénhidrogén-fázis közötti sűrűségkülönbséggel arányos felhajtóerő (úszóképesség) a fő mozgatója*. Ennek egy folytonos szénhidrogén-szálon, ül. -oszlopon belül függőlegesen fölfelé növekvő értékét a víz-, ill. a szénhidrogénoszlop súlyából adódó nyomásgradiensek közötti, s a szabad vízszint felett különböző függőleges magasságokban megállapítható nyomáskülönbségek fejezik ki. A szabad vízszint az a mélység, amelyen

a fluidumtartalmú kőzettest víze megnyitása után megállapodik. Mivel e mélységben mind a víz, mind a szénhidrogén nyomása a fluidum-oszlop súlyából adódó nyomással egyenlő, a szabad vízszintet a felhajtóerő nullpontjának tekintik. A fluidumok nyomásgradiensek hajlásszöge (a) a következő képletből számítható:

$$\operatorname{tg} \alpha = 1/10R, \quad (31.23)$$

ahol R a folyadék sűrűsége. Mivel a víz sűrűsége 1, a kőolajé ellenben 0,77, azok fluidumnyomásának különbsége (vagyis a felhajtóerő) a kőzettest magasabb részében annak ellenére növekedni fog, hogy a szabad vízszint feletti fluidumnyomás abszolút értéke a mélység csökkenésével maga is csökken. A 31.90 ábrán bemutatott példában a felhajtóerő egy 150 m magasságú kőolajoszlop tetején 3,45 bar.

A másodlagos migráció bekövetkezésének megfelelő magasságú szénhidrogén-szál kialakulása a feltétele. E kritikus kőolajoszlop magassága (homokkőveknél 0,3–3 m, karbonátokban 1–2,5 m) BERG (1975) szerint:

$$z_0 = \frac{2T^1 - L - \frac{L}{r_p}}{g(\rho_v - \rho_o)}, \quad (31.24)$$

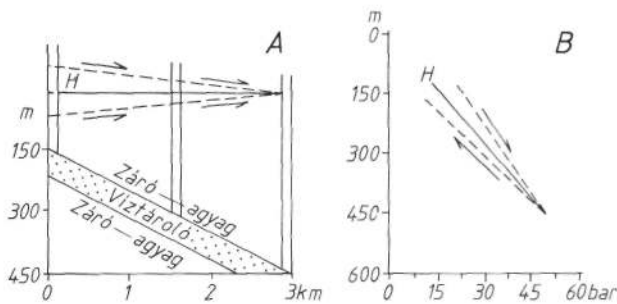
ahol y = a kőolaj/víz határ felületi feszültsége, r_p = póruskapu sugara, r = a pórus sugara, g = a gravitáció gyorsulása, ρ_v = a víz sűrűsége, ρ_o = a kőolaj sűrűsége.

A felhajtóerő gradiense kőolaj és víz esetében általában 0,023 bar/m, gáz-víz rendszereknél pedig 0,05–0,1 bar/m.

A felszín alatti vizek sűrűségét általában a nyomás, a hőmérséklet és az oldott sók mennyisége befolyásolja. A felszín alatti kőolaj és gázkonzenzárum sűrűsége az oldott gáztartalom, a hőmérséklet és a nyomás függvénye. A felszín alatti földgáz sűrűségét annak átlagos molekulatömege, a felszín alatti nyomás és hőmérséklet, valamint a kompresszibilitási tényező határozza meg.

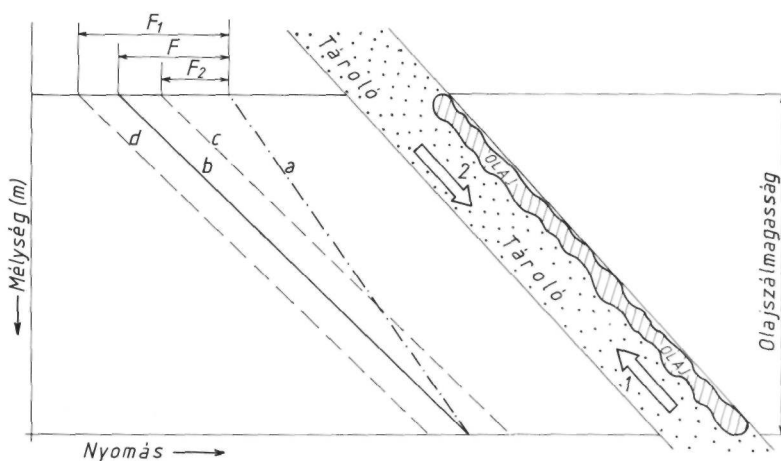
(2) *Hidrodinamikai hatások* attól függően változtatják meg a felhajtóerőt és a migrációs potenciált a hidrosztatikus állapothoz képest, hogy a fluidum áramlása a kőzettest dőlését követi-e, vagy azzal ellentétes. Dőlés mentén lefelé történő vízáramlás esetén ui. a nyomás/mélység függvény vonalának a hajlásszöge nagyobb, ellenkező esetben pedig kisebb lesz, mint hidrosztatikus állapotban (31.91 ábra).

Ezért a réteg emelkedésének irányában áramló víz esetében, egy csapadózott kőolajoszlop tetején a víz- és az olajfázis közötti nyomáskülönbség nagyobb lesz, mint hidrosztatikus helyzetben. A



31.91 ábra. Egy artézi vízrendszer potenciálfelszíne (A). — Ugyanannak nyomás/mélység diagramja hidrodinamikai hatás esetén. SCHOWALTER (1979) nyomán

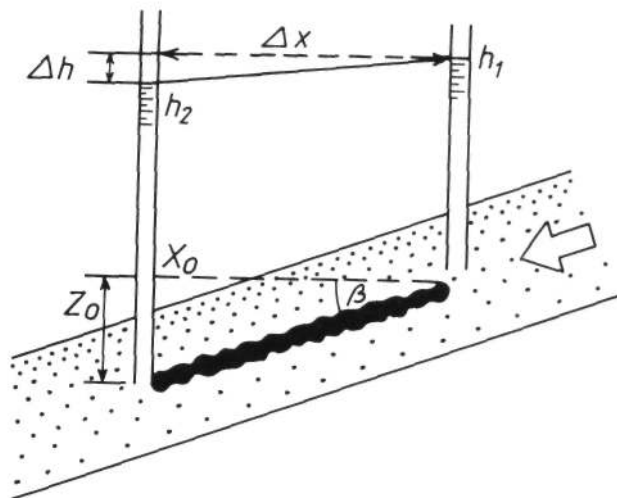
H = hidrosztatikus egyensúly. — A nyílak a hidrodinamikai áramlás irányát jelzik.



31.92 ábra. A felhajtóerőre gyakorolt hidrodinamikai hatás állandó magasságú kőolajtest esetén (Petrol. Research Corp.)

a: Sztatikus olajnyomás-grádiens. — b: Sztatikus víznyomás-grádiens. — c: Hidrodinamikai víznyomás-grádiens lefelé irányuló áramlás (2) esetén. — d: Hidrodinamikai víznyomás-grádiens felfelé irányuló (1) áramlás esetén.

F: Felhajtóerő sztatikus víznyomás esetén. — F₁: Felhajtóerő felfelé irányuló vízármlás (1) esetén. — F₂: Felhajtóerő lefelé irányuló (2) vízármlás esetén.



31.93 ábra. A kőolajmigráció megindulásához szükséges kritikus kőolajoszló-magasság (Z₀) vízármlás esetén, BERG (1975) nyomán

Z₀ = A kőolajoszló függőleges magassága. — X₀ = Ugyanannak a vízszintes vetülete.

— α = A kőolajtest átlagos dőlésszöge. — h₁ és h₂ = A fúrásokban észlelt fluidumszint.

— Δh = A h₁ és h₂ különbsége. — Δx = A kutak távolsága.

réteg dőlése mentén lefelé tartó vízármlás viszont csökkenti az olaj- és vízfázis közötti nyomáskülönbséget. Lefelé irányuló vízármlás tehát csökkenti, felfelé tartó vízármlás pedig növeli a felhajtóerőt és a migrációs potenciált (31.92 ábra).

Vízármlás esetén a kőolaj-migráció megindulásához szükséges kritikus olajoszló-magasság:

$$Z_0 = \frac{2\gamma \left(\frac{1}{r_x} - \frac{1}{r_p} \right)}{g(\rho_v - \rho_o)} \pm \frac{\rho_v}{\rho_v - \rho_o} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta x} \cdot X_0, \quad (31.25)$$

ahol Δh/Δx a potenciális felszín dőlése, x₀ pedig a kőolajoszló vízszintes vetülete (31.93 ábra).

A kőolajszálnak vagy a földgázbuboréknek a víztartalmú közetben való áthatolását a kapillaris erő gátolja. Ennek kritikus értéke (Pd) a PURCELL-féle képlet szerint a szénhidrogén/víz határfelületi

feszültségével (γ) és a szénhidrogén (ill. a víz) nedvesítési szögének (θ) cosinusával egyenes, a pórusokhoz kapcsolódó legnagyobb pórusbejárat (póruskapu) sugarával (R) pedig fordított arányban van:

$$Pd = 2\gamma \cos \theta / R. \quad (31.26)$$

Ez az érték egyúttal a szénhidrogén-szál áttörési erejének minimuma.

A kőolaj/víz rendszer határfelületi feszültségét egyebek közt a kőolaj vegyi összetétele, oldott gáztartalma, a felületaktív anyagok mennyisége és típusa befolyásolja. Légköri nyomáson és 21 °C hőmérsékleten a kőolajok és a velük kapcsolatos vizek közötti felületi feszültség 0,013–0,035 N/m (vagyis 13–35 dyn/cm) között van; értéke a hőmérséklet növekedésével általában csökken. A nyomásváltozás a határfelületi feszültséget csak kis mértékben módosítja.

A metán/víz rendszer határfelületi feszültsége rendes nyomáson és hőmérsékleten 0,07 N/m. Értéke a vízben levő felületaktív anyagok s a gázban oldott nehezebb szénhidrogének mennyisége szerint változik. A nyomás vagy hőmérséklet növekedésével a földgáz/víz határfelületi feszültsége csökken.

A nedvesítő képesség a nedvesítő folyadék és a szilárd test elválasztásához szükséges munkával mérhető; geometriailag pedig a szénhidrogén/víz érintkezési felületének a közet- vagy pórusfallal bezárt „nedvesítési szög”-ével fejezhető ki. Fluidum/közet rendszerekben 0°–90° közötti nedvesítési szög esetén a közet víznedves. Ha azonban a nedvesítési szög > 90°, a közet olajnedves, és ez elősegíti a kőolaj-vándorlást. A vízi üledékek általában víznedvesek, a vasas-

Típus		Forma	
Tömörödéses			
Szerkezeti			
Litológiai	Faciológiai		
	Diagenetikus		
Rétegtani	Ösföldrajzi határ	alatti	
		fölötti	
	Települési		

31.95 ábra. A hazánkban gyakori szénhidrogén-csapdák rendszere (SOMFAI 1976b, 1981 nyomán)

neteket jelző eróziós diszkordanciák mentén tapasztalható litológiai változások gátolják meg a szénhidrogének továbbvándorlását. Azonban a tároló- és zárókőzetek találkozásának általában csak az olyan kombinációi jelentenek jó szénhidrogén-csapdát, amelyek tárolótestei (akár üledékképződési vagy kompaktációs, akár tektonikus, ill. ösföldrajzi okokból) a vízszintes-től eltérő helyzetben vannak.

A felszín alatti kőolaj- és földgáztelepek feltárása annak feltételezésével indult meg, hogy azok rétegboltozatok tetővidékének nagy hézagterefogatú rétegeiben foglalnak helyet. Ezt részint a felszíni szénhidrogén-szivárgások közelében mélyített kutak, részint a vízkutatási célból már i. e. 1700 évvel a kínaiak által végzett kezdetleges kézifúrások adatai valószínűsítették. Ezen az alapon az első kőolajkutat Európában SZEMJONOV mérnök mélyítette 1846-ban Baku, Amerikában pedig DRAKE „ezredes” 1859-ben a pennsylvaniai Titusville mellett. A kutatási tapasztalatok szaporodásával a szénhidrogéntepek képződésének négy alapfeltételét

- az anyakőzet szervesanyag-tartalmában,
- a tárolókőzet likacsos vagy repedezett voltában,
- a kőolaj és földgáz elillanását megakadályozó fedőkőzet és
- a csapdázódásra alkalmas pozitív redőalakulat jelenlétében

állapították meg. E feltételek ma is érvényesek, csupán a felhalmozódásra alkalmas szerkezeti formák (szénhidrogén-csapdák) száma bővült azóta jelentékenyen. Ezeknek hazai viszonylatban jelenleg használt rendszerét a 31.95 ábra szemlélteti.

Az ipari értékű kőolaj- és földgázelfordulások legkisebb egysége a *telep*, vagyis a tárolókőzet kőolajjal és/vagy földgázzal telített, egységes nyomásrendszerbe tartozó része. Van földgáztelep, földgázcsapadéktelep, telítetlen és telített (vagyis földgázcsapdás) kőolajtelep. A telep – kiterjedése és szénhidrogén-tartalma szerint – kicsiny, nagy vagy óriási. A telep elhelyezkedhet néhány m-re a felszíntől, de még 6–8 km mélységben is tárnak fel ipari értékű szénhidrogéntepeket. A felszín alatti telepek többnyire nem egyediek, hanem egy-egy szénhidrogénmező több egymás fölötti vagy melletti rétegében, hasonló vagy eltérő litológiai, rétegtani és szerkezeti körülmények között található. A több mezőt magába foglaló, nagy kiterjedésű földtani egységet regionális övnek (provinciának) nevezzük.

31.261 A kőolaj és a földgáz felhalmozódásának általános feltételei. A földkéreg különböző részeinek szénhidrogénpotenciálja igen eltérő. Egyes területeken nagy mennyiségű szénhidrogén képződött és halmozódott fel, másutt nyomokban sincs kőolaj vagy földgáz. A földtani egységek szénhidrogén-potenciálját fejlődéstörténetük határozza meg.

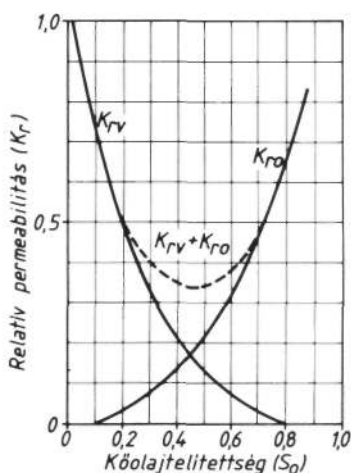
A legnagyobb kőolaj- és földgázelfordulások üledékes medencékhez kötődnek. Egy üledékes medence akkor reményteljes szénhidrogénföldtani szempontból, ha üledékösszetének kora, vastagsága, közettani kifejlődése, hegység szerkezete, szervesanyag-tartalma

és hőtörténete megfelel a szénhidrogén-képződés és -felhalmozódás feltételeinek, ha van benne megfelelő anya- és tároló-kőzet, valamint csapda.

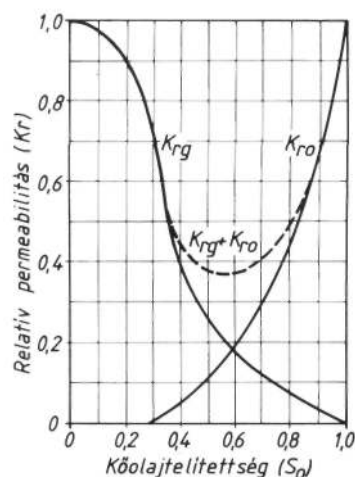
Üledékes kőzetek nagy vastagságban való felhalmozódását a befogadó medencének a környezetéhez viszonyított süllyedése teszi lehetővé. A felhalmozódott üledék minőségét végső soron a medence környezetének felépítése és morfológiája, az üledékgyűjtő fizikai és kémiai folyamatai, élővilágának összetétele és bősége, feltöltődésének transzgressziós vagy regressziós jellege határozza meg.

31.2611 A tárolókőzet porozitása és átbozsátóképessége.

Kedvező szerkezeti helyzetben, típusától és korától függetlenül, az anyakőzet és a természetben előforduló valamennyi permeábilis kőzet szolgálhat szénhidrogének tárolókőzetéül. A legalkalmasabb és leggyakoribb tárolók többsége üledékes kőzetekben található. A törmelékes kőzetek közül elsősorban azok az — általában nagy elsődleges porozitású, jól osztályozott — homok-, homokkő- és konglomerátum-rétegek jönnek számításba, amelyek vertikális és horizontális kiterjedése is nagy. Ilyenek a folyóvizek alsó szakaszának homok(kő)leplei, a sivatagi sóstavak homoklerakódásai, a litorális és szublitóralis régió karbonátos és törmelékes rétegei, a deltamoklok és selfek homokjai, a tengeralatti törmelék-kúpok proximális lerakódásai. A kiékelődő, egymásba fogazódó, lencsés és vertikálisan ismétlődő „szendvics”-telepek viszont csak kevés szénhidrogént tartalmaznak. A karbonátos kőzetek hézagterefogata származhat kristály-, ül. szemcseközi porozitásból, de lehet repedéses, üreges, fosszília- és zátony- vagy zá-



31.96 ábra. Homok átlagos relatív permeabilitása kőolajjal (K_{ro}) és vízzel (K_{rv}) szemben a kőolajtelítettség (S_o) függvényében, $1,04-1,08 \mu\text{m}^2$ permeabilitás-értékek között (TISSOT—WELTE 1978)

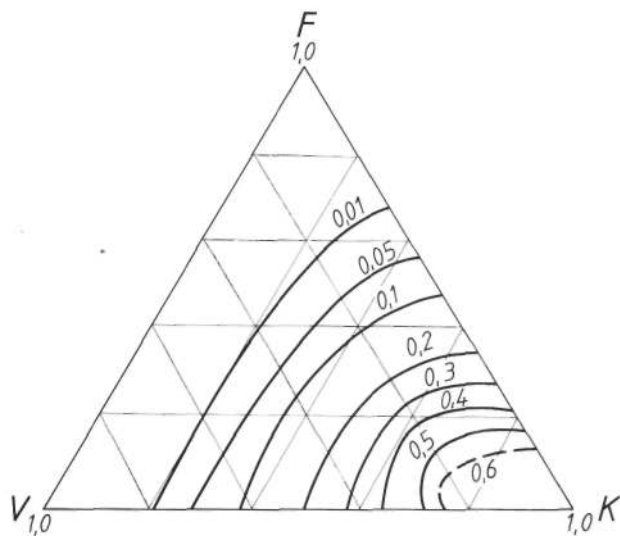


31.97 ábra. Homok átlagos relatív permeabilitása földgázzal (K_{rg}) és kőolajjal (K_{ro}) szemben a kőolajtelítettség függvényében, $11-200 \mu\text{m}^2$ permeabilitás-értékek között (TISSOT—WELTE 1978)

tonytörmelék-porozitás is. Mátrixporozitás esetén a pórusok nagysága és átteresztőképessége kicsiny. Hasadék-, csatorna- és üreg-porozitás alkalmával ugyanez nagy lehet. Rétegeik nagy területen egységes kifejlődése következtében helyenként a vegyi üledékekhez és a kőszénhez is nagy szénhidrogén telepek kötődnek. Az üledékes medencék aljzatát felépítő *magmás és metamorf kőzetek* repedéses és mállott — gyakran helyben maradt sajátanyagú törmelékekkel is borított — felső részei kedvező körülmények között szintén feltöltődhetnek a medence üledékes anyakőzeteiből származó szénhidrogénnel, a többnyire kis mátrixporozitás miatt azonban nagy telepek kialakítására általában alkalmatlanok.

A szénhidrogén-kutatás ma már elképzelhetetlen a mélyfúrási anyag fáciesének részletes elemzése és a tárolókőzetek őskörnyezeti viszonyainak a modellezése nélkül, mert ennek eredményei mind a kiaknázás, mind a továbbkutatás módját meghatározzák. A szénhidrogén-bányászat sikere a csapdák morfológiáján kívül a porozitás csapdán belüli megoszlásától függ.

Az ipari értékű tárolók porozitása $2,5-30\%$, túlnyomórészt azonban $10-20\%$ között mozog. A porozitásnak elsősorban a tárolt szénhidrogén mennyisége szempontjából van jelentősége; a termelés viszont a tárolókőzetnek m^2 -ben kifejezett fluidumvezető képességétől (permeabilitásától) függ. Mivel a tárolókőzetben többnyire $2-3$ különböző viszkozitású fázis áramlik egyszerre, és ezek mindegyikének áramlása hatással van a másikéra, a kőzet tényleges (effektív) átteresztőképessége a jelenlevő többi fluidum mennyiségétől is függ. Ennek értékét kétfázisú rendszerekben a 31.96 és 31.97 ábra, háromfázisú rendszerekben a

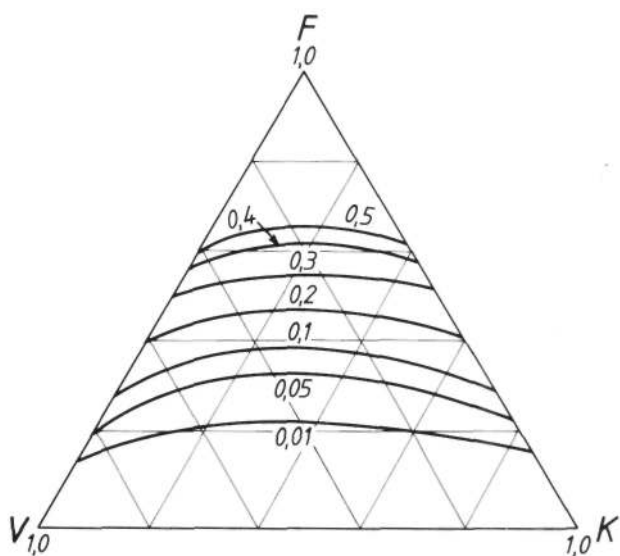


31.98 ábra. A kőolajjal szembeni relatív permeabilitás háromfázisú fluidumáramban, PIRSON (1958) nyomán

F = Földgáz, — V = Víz, — K = Kőolaj.

31.98 és 31.99 ábra diagramjai alapján határozhatjuk meg. Az üledékes tárolókőzet átbecsátóképesége egyébként a tömörödés következtében többnyire iránytól függő: horizontális irányban nagyobb, mint függőlegesen.

A cementásványok a pórustér és főleg a póruskapuk szűkítésével csökkentik a porozitást és permeabilitást. Ez a potenciális szénhidrogéncsapda részleges vagy teljes meddőségét eredményezheti. Homokköveknek a diagenetikus agyagásványok, mészköveknek a karbonátok a leggyakoribb cementanyagai. Ha



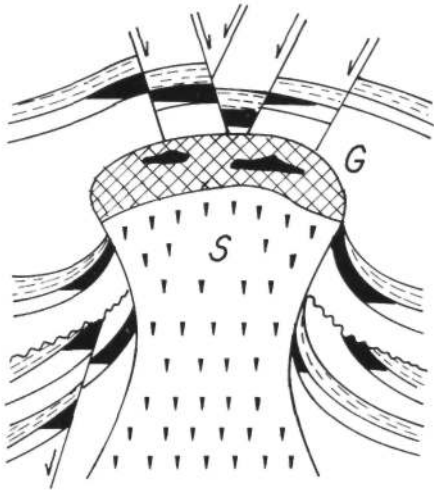
31.99 ábra. A földgázzal szembeni relatív permeabilitás háromfázisú fluidumáramban, PIRSON (1958) nyomán

F = Földgáz, — V = Víz, — K = Kőolaj.

azonban a szénhidrogén még a cementálódás kezdetén behatol a pórusokba, megakadályozhatja a további cementációt. Ezért Szaúd-Arábia, Qatar és Abu Dhabi kőolajban gazdag mészhomokjainak pórusait csak vékony cementszegély béleli. Ugyanezen homok kőolajat nem tartalmazó, felszíni és felszínalatti részleteinek pórusait viszont csaknem teljesen második generációs cement tölti ki. A kőolaj/víz határ alatti diagenetikus cementációnak különösen a másodlagosan megbillent csapdákra van kedvezőtlen hatása. Vadózus kioldódás viszont számos homokkő, karbonát és evaporit porozitását jelentősen megnöveli. Zátonymészkövek dolomitósodása — a kőzettér fogat csökkentése révén — emelheti a már cementezett kőzet porozitását, és annak tektonikus összetöredezése is 10%-os pórustér-növekedést eredményezhet (Irak, Irán). Az északi-tengeri *Ekofisk-mező* magában véve kis permeabilitású kréta kőzete egy felnyomuló kősdiaipír hatására összetöredezve vált nagy kiterjedésű, kitűnő tárolókőzetté.

31.2612 A tömörödés hatása a tárolókőzetre és a csapdaképződésre.

A kőzetek tömörödése nemcsak a szénhidrogének elsődleges és másodlagos vándorlását, hanem a tárolókőzetek sajátságait és a csapdaképződés módját is jelentősen befolyásolja. A kompakció mértéke általában a mélységgel nő. Ennek következtében az üledék porozitása a mélységgel többnyire csökken, sűrűsége viszont nő. A kompakció okozta porozitáscsökkenést azonban a kőzeteknek a mélységi anyagvándorlás folytán kialakuló s a tárolódás szempontjából előnyös másodlagos porozitása mérsékli. A vízzel telített kőzetek porozitása pedig csak akkor csökken, ha a víznek eláramlási lehetősége van. A homokok és homokkövek kvarcsezemcséi a nyomással szemben „rugalmasan” viselkednek, az összenyomódó agyagrétegek viszont maradandó alakváltozást szenvednek, sok vizet adnak le, és így atektonikusan is átalakíthatják a bezáró rétegek települési formáit. Ennek hatása különösen a medencealjzat tömörödésre már képtelen kiemelkedéseit vagy a sódiapírokat fedő, „települt” vagy „áboltozatok” kialakulásában jelentkezik (31.100 ábra). Az egyenetlen domborzatú medencefeneketre transzgradáló fiatal üledék az aljzat árkaiban lényegesen nagyobb vastagságú lehet, mint azok környezetében. Ilyenkor a fájlagos terhelésnek az üledéktöbbletből adódó nagyobb értéke az árkok továbbcsüllyedését, ül. süllyedésüknek a magasabb helyzetű aljzattömbökhöz mért, viszonylagos meggyorsulását eredményezheti. A fellépő nyíróerők következtében az árkok szélein olyan, ún. „növekvő vetődések” keletkeznek, amelyek az árkok belseje felé homorúak, s amelyek mentén az egykor összetartozó rétegek elvetési magassága lefelé növekszik. A vetőmenti mozgás az eltemetett szárnyon a rétegek



31.100 ábra. Sótést fölötti települt boltozat kőolajcsapdái (fekete) LEVORSEN (1956) szerint
S = Kősótest. — G = Gipszkalap.

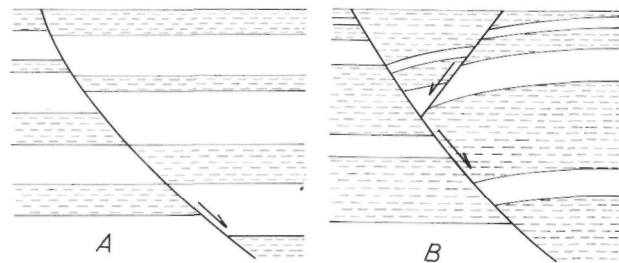
lehajlását (flexuráját), vagy egy újabb vetősík menti „becsúszását” eredményezheti (31.101 ábra). Nagy jelentőségűek a csapdázódás szempontjából az evaporitrétegek közetnyomás, fajsúlykülönbség és tektonikai erőhatások következtében támadt és a fedő összleteket átdőfő redőinek (diapírjainak) oldalait és tető részét kísérő réteghajlások 31.101 ábra: A) és a sótestek fölötti üledékekben kialakult, sugárirányú törések. A differenciális nyomás következtében folyóssá vált és a nyomáscsökkenés irányába nyomuló „agyagdiapír”-ok általában csak felboltozzák, de nem törnek át a fedő kőzeteket, vagy felszínig hatoló vetőket eredményezve, *iszapvulkánokat* hoznak létre.

31.2613 A fluidumok tárolón belüli elhelyezkedése. A szénhidrogének a tároló pórusait vagy repedésrendszerét kitöltő vizén át vándorolnak a telepbe, s a víztartalom zömét kisebb fajsúlyuknál fogva annak peremére és talpára szorítják. Vékony vízfilm (*tapadóvíz*) borítja azonban a kőzetszemcséket a telepen belül is. A fluidumok tárolón belüli elrendeződését a felhajtóerő, a pórustér relatív telítettsége, a környezeti és a kapillaris nyomás, a tároló hidrodinamikai állapota, porozitása és anyagi összetétele határozza meg. Ha egy telep kőolajat és földgázt is tartalmaz, a tároló legmagasabb helyén a *földgázsapka* helyezkedik el, középpütt van a *kőolajtest* és legalul a *víz*. „Szabad” földgáztelepben a víz közvetlenül a gázfázis alatt található. Minden kőolaj tartalmaz több-kevesebb földgázt. Gázsapka akkor alakul ki, ha a telep körülményei között annak földgáza nem képes a kőolajban maradéktalanul feloldódni. A telep fluidumai a légkörinél magasabb nyomáson és hőmérsékleten vannak a telepen. Az egyes fázisok határa nyugalmi helyzetben vízszintes felület; a telep alatti víz-

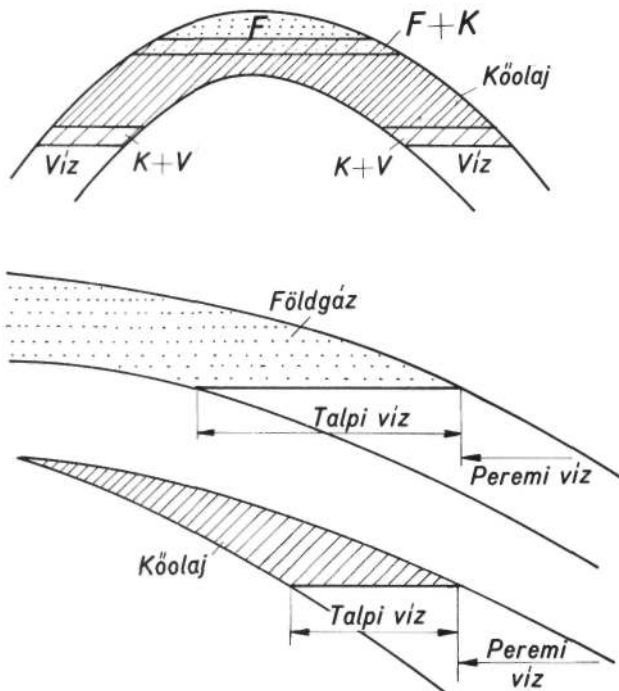
áramlás vagy litológiai okok azonban ferde vagy szabálytalan fázisfelületet eredményezhetnek.

A fázisok elkülönülése nem éles, hanem a rendszer fizikai tulajdonságaitól függő vastagságú átmeneti zónával elválasztott. A fluidumsűrűségekből és a kőzetek kapillaris tulajdonságaiból levezethető, hogy a földgáz-kőolaj és a földgáz-víz közötti átmeneti öv cm (legfeljebb dm) nagyságrendű, míg a kőolaj és a víz fázis átmeneti övének vastagsága sokszor 10 m körül van.

A tárolókőzet pórusait, repedéseit kitöltő, áramlásra képes vizet *szabad víznek*, ennek a szénhidrogénfázis alatti részét *talpi víznek*, a fázishatáron kívüli részét *peremi víznek* nevezik (31.102 ábra). Ha a tároló vize az üledékes medence permeábilis rétegein át beszívargó, de lényegileg légköri eredetű víz, akkor



31.101 ábra. Lefelé növekvő vetődés (A). — Ugyanaz becsúzással (B)

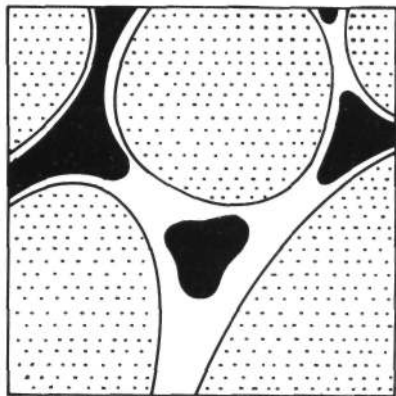


31.102 ábra. Különböző fluidumok tárolón belüli elhelyezkedése
F = Földgáz. — F + K = A földgáz és kőolaj közti átmeneti öv. — K + V = A kőolaj és a víz átmeneti öve.

kezdeti oxigéntartalma a szulfidokat szulfátokká oxidálja, CO_2 -tartalma pedig hidrogénkarbonátokat hoz létre. A peremi víz szulfát- és hidrogénkarbonát-tartalma tehát felszíni eredetre utal. Származhat azonban a szabad víz annak a tengervíznek a kőzetszemcsékre tapadt maradékából is, amelyből a szemcsék leülepedtek. A NaCl-ben és egyéb ásványi anyagokban dús szabad vizet sokan „fosszilis tengervíz”-nek vélik. A legtöbb tároló szabad vize mégis kevert (*felszíni + fosszilis*) eredetű lehet, amit kloridokat, szulfátokat és hidrogénkarbonátokat vegyesen tartalmazó összetételük bizonyít. A kőolajtelepekkel összefüggő vizekre jellemző ezenkívül a H_2S , valamint biogén anyagok, bróm, jód, ammónia jelenléte.

A telep kötött vize a kőzetszemcsék felületén adszorbeálódott és kapillárisán fogva tartott víz. Ennek mennyisége általában 10–30%, szélső esetben 50–60%. A kötött víztartalomnak azért van nagy jelentősége, mert:

- a kötött víz mennyisége a kőzet szemcseméretével negatív, porozitásával és átteresztőképességével pozitív korrelációban van;
- a kötött víz csökkenti a telep szénhidrogénnel kitölthető terét;
- oldott ásványi anyaga kedvezőtlenül befolyásolhatja a tároló kémiai és fizikai tulajdonságait;

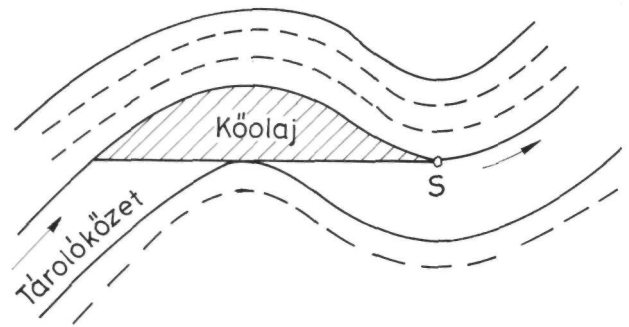


31.103 ábra. A kőolaj (fekete) és a víz (fehér) elhelyezkedése a kőzet pórusaiban (vázlatosan)

– a szemcsékre tapadó vízhártya nem kőzet/kőolaj, hanem kőolaj/víz kapcsolatot biztosít (31.103 ábra);

– a tároló nyomásának a szénhidrogén-termelés hatására bekövetkező csökkenésekor a kötött vízből kiváló kristályok csökkenthetik az átbecsátóképességet.

Amikor a kőolaj vagy a földgáz kiszorul az anyakőzetből, akkor azok előbb a tárolókőzet határán halmozódnak fel. A tárolón át a fedőkőzetig tartó, összefüggő fázisban végbemenő vándorlásuk pedig akkor következik be, amikor a szénhidrogén felhajtóereje meghaladja a vízkiszorító nyomás értékét. A fedőkő-

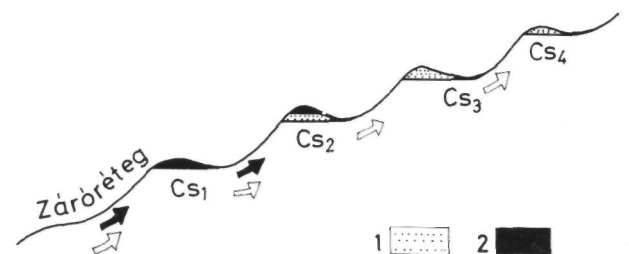


31.104 ábra. Szerkezeti csapda, amelynek nagyságát a túlsordulási pont (S) helyzete határozza meg (SCHOWALTER 1979)

zet alatt felhalmozódó szénhidrogén oldalasan továbbvándorol a fedőkőzet emelkedése irányába. Ennek során a kapilláris erő kisebb-nagyobb, izolált kőolajfoltokat tart vissza a tárolóban. Földgázlefüződés általában nem maradnak fenn, mert ezek vízben oldódva, hamarosan szétszóródnak.

A tárolókőzet heterogenitása esetén annak átbecsátóképessége sem lesz egyenletes. Az ilyen kőzetben mozgó szénhidrogén tömege és sebessége az útvonal bonyolódása folytán fokozatosan csökken, és mozgása végül is megszűnik. Ha azonban a szénhidrogén utánpótlódása folyamatos, a csapda feltöltődése addig tart, amíg a fázishatár el nem éri a túlsordulási pontot, amelyen a később érkező szénhidrogén egy másik csapda felé továbbvándorol (31.104 ábra).

Ha a szénhidrogén vándorlása folyamatos, akkor az első nagyobb csapda feltöltődése után a kőolaj és a földgáz megoszlása (differenciált csapdázódása) következik be. Gussow (1954) szerint egy migrációs útvonal mentén először a legmélyebb csapda töltődik fel, és ezt fokozatosan követi az egyre magasabbak feltöltődése (31.105 ábra). Az ilyen csapdasorozatban a két fázis együttes áramlása esetén a legmélyebb csapdát földgáz, a legmagasabbat kőolaj tölti ki. Ennek az a magyarázata, hogy az alsóbb csapdába került földgáz az alatta felhalmozódó kőolajat a túlsordulási ponton át a magasabb csapdába kényszeríti, a föld-



31.105 ábra. A kőolaj és földgáz elkülönülése egyre magasabb helyzetű szerkezeti csapdák (Cs_1 – Cs_4) felé irányuló szénhidrogén-vándorlás esetén (Gussow 1954)

1. Kőolaj. — 2. Földgáz.

gáz elfogytával pedig a magasabb csapdáknak maga a kőolaj válik kiszorító tényezővé.

A differenciált csapdázódásnak egy másik esete az olyan, ferde helyzetű tárolón belül alakul ki, amelynek különböző, egymás feletti részeit csökkent permeabilitású gátak választják el egymástól (31.106 ábra). Ilyenkor azonban — az előbbi eset fordítottjaként — a litológiai csapdák tetején helyet foglaló földgáz szökik el előbb annak következtében, hogy a felhajtó erő még a csapdának a túlsordulási pontig való feltöltődése előtt meghaladja a földgázra jellemző vízszorítási nyomást. Ily módon — az előbbi eset fordítottjaként — a legfelső csapdát csak földgáz, a legalsót pedig csak kőolaj fogja kitölteni.

Nagyon bonyolulttá teheti a szénhidrogének elhelyezkedését, ha egy migrációs övön belül a szerkezeti és a litológiai csapdák váltakoznak egymással. A kőolaj- és földgázképződés mélysége, a hőmérséklettől való függése és ideje ugyancsak jelentősen befolyásolja a fluidumok megoszlását, hiszen a kőolaj alacsonyabb, a földgáz magasabb hőfokon képződik, és az utóbbinak későbbi keletkezése mélyebb fekvésű földgáztelepeket eredményezhet.

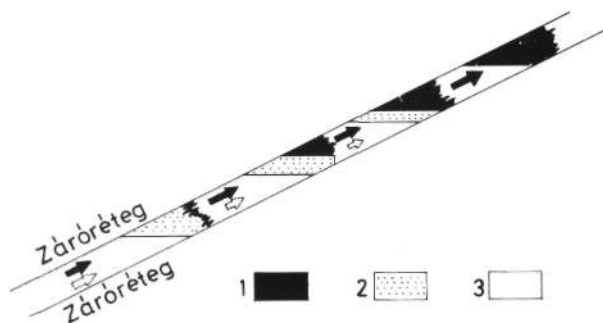
HOBSON (1961) és SILVERMAN (1965) szerint a szénhidrogéneknek a másodlagos migráció és a differenciált csapdázódás során bekövetkező vegyi változásai az olajfázis vándorlásának kizárólagossága esetén viszonylag kicsinyek. Nagy változást eredményez azonban az együttesen vándorló kőolaj és földgáz *szeparációs migrációja*. Ennek egyik formája földgáz- és kőolajtartalmú csapdából a kisebb nyomású helyre továbbvándorolt földgáz retrográd kondenzációja, melynek során a gázfázisból földgáz és a mélyebb telepben hátramaradt „anyaolaj”-étől jelentősen eltérő összetételű kőolaj válik ki. Gázsapkás kőolajtelep esetében a záróréteg kis mértékű repedezettsége teszi lehetővé a földgáz megszökését, és a hátramaradt kőolajtól való elkülönülését, ami a litológiai csapdák belüli differenciálódáshoz hasonló helyzetet eredményez (31.106 ábra).

31.2614 A tároló fluidumnyomása. A tároló kőzetét a felette levő kőzettömeg és az abban elhelyezkedő fluidumok súlyának összege terheli. A fedőkőzetek geosztatikus nyomásának (p_k) értéke (I. kötet, 12.3. fejezet):

$$p_k = \rho_k \cdot g \cdot h_k, \quad (31.28)$$

ahol ρ_k a vízzel telített fedőkőzet átlagsűrűsége, g a gravitációs gyorsulás a vizsgált helyen, h_k pedig a fedőkőzetek vastagsága. A geosztatikus nyomásgrádiens értéke általában 10 m-enként 2,3 bar.

Természetesen a tároló kőzet pórusaiban, repedéseiben és üregeiben levő fluidumok is nyomás alatt vannak. Ez a nyomás (p_f) a felszínnel összeköttetésben



31.106 ábra. Kőolaj és földgáz elkülönülése ugyanazon tároló litológiai gátakkal elválasztott, különböző magasságú részeiben (SILVERMAN 1965)

1. Földgáz. — 2. Kőolaj. — 3. Litológiai gát.

$$p_h = 0,1 \cdot \rho_v \cdot g \cdot h_v, \quad (31.29)$$

levő tárolókban (31.107 ábra) hidrosztatikus, mert a tároló bármely pontján megegyezik az ezen pont és a nyugalmi (piezometrikus) vízszint függőleges távolságának megfelelő vízoszlop nyomásával:

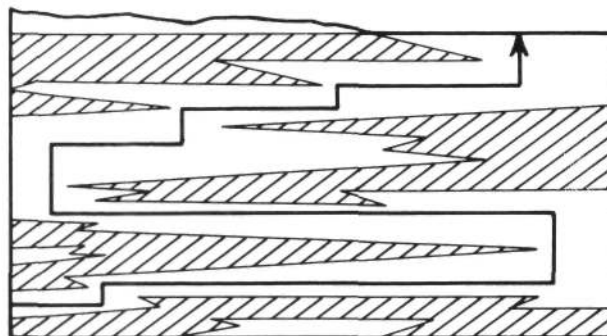
$$p_h = 0,1 \rho_v g h_v, \quad (31.29)$$

ahol ρ a víz átlagsűrűsége az üledékösszetétel hőmérsékletének alapján, g a gravitációs gyorsulás, h pedig a vízoszlop magassága. A hidrosztatikus nyomásgrádiens értéke 10 m-enként 1,0 bar.

Túlnyomásos a tároló, ha fluidumnyomása nagyobb, **elégelen nyomású** a tároló, ha fluidumnyomása kisebb a hidrosztatikus értékénél. Túlnyomás általában azokban a zárt tárolókban alakul ki, amelyeknek nincs peremábilis kapcsolatuk hidrosztatikus nyomású tárolórendszerrel, fluidum távozását a kőzet korlátozott átvezetőképessége fokozatosan lefékezi;

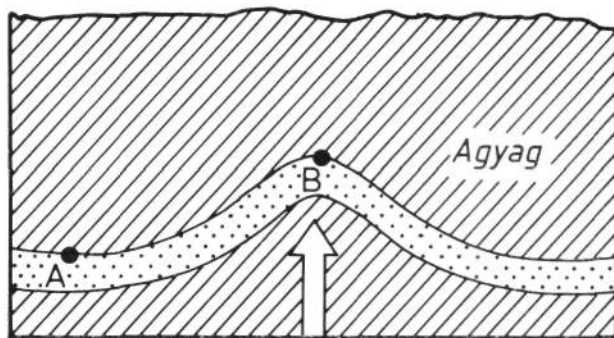
a) ha a teljesen zárt tárolóban rekedt fluidum a fedőkőzet sztatikus terhelésének egy részét — a tárolókőzet tömörödése folytán — átveszi;

c) ha a rétegek horizontális erőpár hatására diapirszerű mozgás-



31.107 ábra. A fluidumok mozgása a felszínnel regionális összeköttetésben levő tárolóban

Fehér: Homok. — Vonalkézva: Vizzáró kőzet.

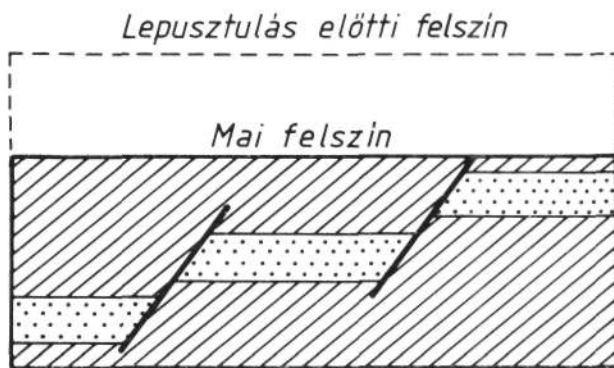


31.108 ábra. Agyag- vagy sódiapír által szakadás nélkül meghajlított tároló kisebb mélységű B pontján a mélyebb A pontnak megfelelő (túl)nyomás keletkezése

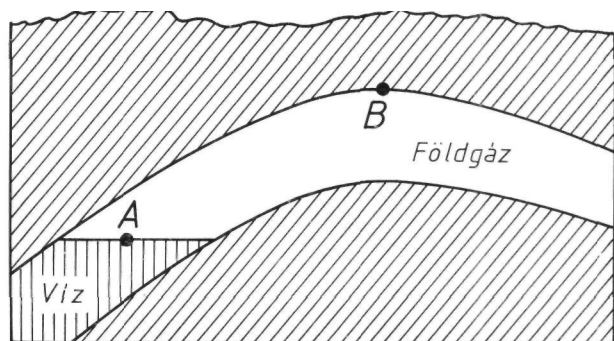
sal (vagy beroskadással) és/vagy oldalirányú elnyíródással válaszolnak;

d) ha só- vagy agyagdiapír gyors felemelkedése a felette levő tárolóréteget törés nélkül fölfelé hajlítja (31.108 ábra) úgy, hogy a rétegben tárolt nagyobb nyomású szénhidrogének a kisebb mélységnek megfelelő, kisebb nyomású környezetbe kerülnek;

e) ha a gyors lepusztulás eredményeként kialakult felszín a fluidumok nyugalmi (piezometrikus) szintje alá kerül (31.109 ábra);



31.109 ábra. A fedő gyors lepusztulása révén felszínközelsébe kerülő tárolóban uralkodó fluidumnyomás az új helyzetnek megfelelőnél nagyobb lesz



31.110 ábra. A szénhidrogéntest nagy etázsmagassága esetén a tároló B tetőzónájában uralkodó nyomás alig kisebb, mint az A pontban. A B ponton tehát a helyzetének megfelelőnél nagyobb (túl)nyomás van

f) ha a tárolónak nagy a szénhidrogén-víz határ és a tároló legmagasabb pontja közti függőleges etázsmagassága, s a szénhidrogénnek (különösen a földgáznak) a vízénél lényegesen kisebb nyomásgradiense következtében a tároló tetőzónájában a nyomás nem sokkal kisebb, mint a fázishatáron, vagyis jelentős relatív nyomástöbblet lép fel (31.110 ábra);

g) ha egy magasabb szerkezeti helyzetben levő és eredetileg hidrosztatikus nyomású tárolóba egy alsóbb tárolóból (vetősík mentén, vagy elszerecséltlenedett fúráson keresztül) szénhidrogén vagy víz fejtődik át (31.111 ábra);

h) ha a montmorillonitnak a betemetődéssel járó nyomás- és hőmérsékletváltozás következtében illté váló alakulása kapcsán felszabaduló víz a tároló zártsága következtében nem tud eltávozni; ilyenkor a víztartalom nemcsak a tárolóban, hanem a tároló feletti agyagban is jelentősen megnövekedik (POWERS 1967; BURST 1969); mivel pedig a folyadékkal telített pórusokban a hővezetés rosszabb, mint a kőzetsemeceken át, az ilyen típusú túlnyomásos tárolók fölött a hőmérsékleti gradiens is megnövekszik; MAGARA (1975) szerint azonban a montmorillonit dehidratációja — bár fontos tényezője lehet a túlnyomás kialakításának — mégis csak másodlagos jelentőségű;

i) ha a belső erők működésével kapcsolatban termodinamikai folyamatok révén a pórusfluidum térfogata megnövekszik, és a fluidumfelesleg távozását a csapda rossz átteresztőképessége megakadályozza (BARKHR 1972; HEDBERG 1974; MAGARA 1976); a kőzet és a fluidumok hőtágulása közötti nagyságrendi különbség van, ráadásul a mélységbeli szénhidrogének térfogata a hőbomlás során eredeti értékének 2–3-szorosára növekedhet.

Elégtelen fluidumnyomás zárt és nyitott tárolóban is kialakulhat:

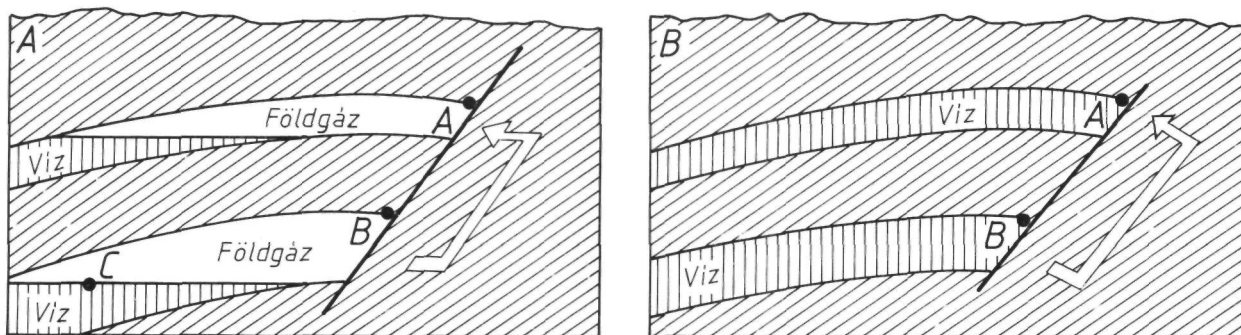
a) ha hidrosztatikus környezetben a felszín a nyugalmi szint fölött van, s az adott hely nyomásgradiense kisebb a hidrosztatikus nyomásgradiensnél,

b) ha tektonikus erők a rétegek függőleges irányú beroskadását eredményezik, vagy ha egy tároló a lezáródását követően úgy kerül mélyebb helyzetbe, hogy közben megőrzi az eredeti helyzetének megfelelő, alacsony nyomását;

c) ha orogén erők hatására támadt kőzetfellazulás és pórusnövekedés következtében a pórusretet kitöltő fluidumok nyomása eredeti értékük alá csökken;

d) ha az eredetileg hidrosztatikus vagy túlnyomásos tárolókban a fluidumnyomás a letermelés következtében csökken (ez különösen a földgáztelepeknél ölthet jelentős mértéket).

Összefoglalva: mind az elégtelen, mind a túlnyomás kialakulásának általában előfeltétele a **tároló lezáródása és izolálódása**. Bekövetkezhet ez üledékképződési okokból (ha pl. a tárolásra alkalmas kőzettestet vastag agyag- vagy evaporitréteg takarja be, vagy ha a tárolóréteg permeabilitását kémiai vagy szerves üledék helyenkénti közbeiktatódása rontja), továbbá diagenetikus avagy hegységszerkezeti hatásokra. A diagenetikus lezáródás azonban többnyire lassú folyamat, hiszen a tömörödés bizonyos fázisáig a tároló peremi része, vagy később át nem eresztővé váló fedőkőzete még permeabilis, és kezdetben még a vetősíkok sem záródnak tökéletesen. A tároló átbocsátóképességét módosító tényezők sorában jelentős szerepe van a CaSO_4 -ásványok vízfelvételének, ill. vízleadásának, ami térfogatuk 30–40%-os változását eredményezhe-



31.111 ábra. Szénhidrogén (A), ill. víz (B) vetődésmenti átfertődése magasabb helyzetű tárolóba

ti. A félig áteresztő agygrétegeknek ionvisszatartó, valamint fluidumokat adszorbeáló képessége azoknak impermeabilissá válását okozhatja. Jelentősen ronthatja a tároló kőzet átbocsátóképességét a víz karbonáttartalmának nyomáscsökkenés hatására történő kicsapódása. A tárolón át vagy abból kiáramló vizek nyomásváltozásai és ioncseréi só-, esetleg agyagrézecskek, vagy más ionizálatlan anyagok lerakásával csökkenthetik a permeabilitást.

A Pannóniai-medence üledékei lényegileg három nyomásrendszer között oszlanak meg (SOMFAI 1976b):

1. a felső-pannóniai és annál fiatalabb üledékek *hidrosztatikus nyomásrendszere*;

2. az alsó-pannóniai homokkőösszetel fokozatos grádiensű, de helyenként igen magas nyomásértékekkel jellemzett, *felső túlnyomásos öve*;

3. az alsó-pannóniai mészmárga szint, vagy az ezt helyettesítő

összetel alatti rétegek ugrásszerű grádiensváltással jelentkező, *alsó túlnyomásos öve*.

A felső túlnyomásos zóna alatt rendszerint az alsó öv is túlnyomásos; ennek fordítottja azonban nem mindig igaz. A miocén vagy az alsó-pannóniai alapkonglomerátumában kialakult alsó túlnyomásos övhöz azok közvetlen kristályospala fekvője is hozzátartozik. A medencén belül sok kisebb-nagyobb, zárt tárolórendszer helyezkedik el.

Az alsó-pannóniai homokkő-tárolók túlnyomása elsősorban azok elsődleges, üledékképződési eredetű elagyagosodásának a következménye. Ezenkívül tömörödés okozta vertikális kompresszió, a fluidumok hőtágulása, végül diagenetikus és fizikokémiai folyamatok is befolyásolták annak kialakulását.

Az alsó túlnyomásos öv létrejöttéért elsősorban a tárolók magas hőmérséklete felelős, de nem becsülendő le a vertikális összenyomódás hatása sem.

A túlnyomás a mélység felé nő. A felső, ül. az alsó túlnyomásos öv nyomásgrádiensének fokozatos, ül. ugrásszerű növekedését az üledékképződés változásának fokozatos, ill. ugrásszerű jellege magyarázza (SOMFAI 1976b).

31.27 A HARMADLAGOS VÁNDORLÁS

A jól záródó csapdák szénhidrogénje földtanilag hosszú időn át is helyén maradhat. A csapdák megsérülésekor azonban a vízben oldódó földgázok könnyen eltávoznak a telepől. Ez az oka annak, hogy a szénhidrogénmezők közelében a vizek sok oldott gázt tartalmaznak. A kőolaj molekuláit azonban — vízben való oldhatatlanságuk következtében — csak erősebb vízáramlás ragadja magával.

A későbbi hegységszerkezeti mozgások során megsérült vagy tönkrement csapdából elszökött szénhidrogénnek újabb csapdáig, vagy a felszínig tartó mozgását a harmadlagos vándorlás fogalomkörébe szokás utalni. E mozgásfajta megkülönböztetésének azonban inkább csak elvi jelentősége van, hiszen a felszínig hatoló szivárgás — akár közvetlenül, akár a csapda túlsordulási pontján való áthaladás révén — másodlagos migrációval is létrejöhet, anélkül, hogy a kialakult felszíni előfordulások anyagát élesen meg lehetne különböztetni egymástól. A felszínre került szénhidrogének maradéka ui. a légkörrel való közvetlen érintke-

zés következtében — java részük elillanása vagy bakteriális lebontása után — oxidálódik, és sűrűn folyó vagy szilárd állapotú, nagy molekulásúlyú szénhidrogén-származékokká alakul. Bonyolítja a helyzetet, hogy a felszínről beszivárgó, oxigéntartalmú vizek hatásának kitett, viszonylag kis mélységben fekvő szénhidrogén-telepek anyaga is hasonló átalakuláson mehet keresztül anélkül, hogy ő maga felszínre került volna. A képződési mechanizmus e különbségei ellenére is genetikailag összeköti azonban ezen előfordulásokat keletkezésük felszíni vagy felszínközeli jellege, s az anyagukra gyakorolt hatások, meg a kialakult képződmények hasonlósága. Ha úgy fogjuk fel, hogy a „harmadlagos vándorlás”-nak a könnyen illók elosztása, ill. a felszíni tényezőknek a szénhidrogén feletti érvényesülése a lényege, akkor szinte közömbössé válik, hogy ezt a hatást a szénhidrogén fölfelé vándorlása, avagy az oxigéndús felszíni vizek beszivárgása okozza-e. Ennek következtében a felszíni szénhidrogén-előfordulások aktív és fosszilis példáinak kapcsán

tárgyaljuk a felszín alatti *kátrányhomok-telepeket* is, amelyek létrejöttének magyarázatát éppen a felszíni előfordulások anyagának hasonlósága tette lehetővé.

31.271 Felszíni aktív szénhidrogén-előfordulások. A folyékony és gáznemű szénhidrogének vagy felszínig hatoló vetőrendszereken, rátalálási és diszkordanciafelületeken át találják meg a tárolórétegtől a felszínig vezető utat, vagy a tárolórétegük búvik felszínre. Gyakran forrásokhoz vagy iszapvulkánokhoz kapcsolódnak, amelyek vizében a kőolaj cseppek, a földgáz buborékok alakjában jelentkeznek. A forrásvíz beszívargása vagy elpárolgása után a kőolaj besűrűsödik, és nehéz szénhidrogénekben gazdag, viszkózus vagy szilárd anyaggá alakul. Ha viszont folyóvízbe kerül, baktériumok hamarosan lebontják. A száraz sivatagokban felszínre kerülő földgázt az erős párolgás miatt nehéz észrevenni.

Különösen nagy méretű felszíni szénhidrogénszivárgásokat ismerünk Baku környékéről, Venezuelából, Kaliforniából, Trinidad szigetéről és Közép-Kelet számos pontjáról. A 600 m átmérőjű trinidad Pitch Laké (aszfalttó) kör alakú mélyedése pl. kb. 25 millió tonnányi, max. 40 m bányászott vastagságú aszfalttömeget tartalmaz; a kibányászott mennyiség utánpótlódását a fekvő mio-pliocén rétegek nehéz kőolajának felszínre szivárgása jelenleg is biztosítja. Számos világhírű felszíni kőolaj- és földgázszivárgás, szuroktó, bitumenes üledék és tengervízen úszó aszfalttábla van továbbá Közép-Keleten.

Földgázt és földgázos vizet hoznak felszínre az *iszapvulkánok* (II. kötet, 17.73 ábra: B). Ezeknél a gáztartalmú porózus rétegekkel váltakozó, képlékeny agygrétegek az alattuk levő, kisebb fajsúlyú kőtelepek törésekkkel és gyűrődésekkel kapcsolatos, diapír-szerű mozgásának hatására a felszínig nyomulnak, miközben a repedéseken át felszínre áramló földgáz iszapot, vizet, közettörmelékét, esetleg kőolajat ragad magával, szivárgást vagy folyást eredményez, vagy szökőkútszerűen folyamatosan, vagy megszakításokkal lövell a magasba, és felszínre jutása helyén iszapkúpot épít. A Föld legmagasabb (400 m-t is elérő) iszap vulkánjai a Kaszpi-tó Ny-i szélén, Baku környékén vannak. Egy részük gáztartalma hatalmas fáklyaként folyamatosan ég.

31.272 Felszíni és felszínközeli fosszilis szénhidrogén-előfordulások (kátrányhomokok). Ezek aszfalttal, bitumennel vagy „nehéz olaj”-jal átitatott kőzetekhez fűződnek. Szerves anyaguk vagy az üledék kötőanyagát alkotja, vagy a kőzet pórusait, repedéseit, üregeit tölti ki. Elsősorban bitumenes homokokról vagy bitumenes mészkövekről, esetleg (mint a bükkalji Tardon) likacsos vulkáni tüfákról van tehát szó.

Az ilyen előfordulások keletkezéséről a közelmúltig igen eltérő nézetek uralkodtak: 1. A kis mélységű tárolók nehéz szénhidrogénje tulajdonképpen a katalízis övéig el nem jutott, „éretlen olaj”. 2. A kőolaj-tartalmú réteg fedőkőzetének folyamatos lepusztulását követő nyomáscsökkenés folytán az illékony alkotók eltávoztak, és ez a nehéz szénhidrogének viszonylagos feldúsulását, majd oxidáció útján történt megszilárdulását eredményezte. 3. A telep szerves anyagai az üledékekkel együtt lerakódtak (tehát áthalmozott) bitumenből vagy aszfaltból származnak, s a telepet a későbbi erózió hámozta ki betemetődött helyzetéből.

Az effajta telepekről jelenleg a következőket mondhatjuk:

Kátrány/iomoknak (bitumenes vagy aszfaltos homoknak, ü. homokkőnek) nevezünk minden olyan, homokos tárolókőzethez kötött szénhidrogén-előfordulást, amelynek 0,930 t/m³ feletti sűrűségű „nehéz olaj”-át hagyományos termelési technológiával folyékony vagy gáznemű állapotban felszínre hozni nem lehet. A szakirodalom e homokkővekkel együtt emlékezik meg a bitumenes mészkő- és dolomit-előfordulásokról is. E látszólagos következtetlenséget mindezek genetikai és teleptani azonossága indokolja.

A „nehézolaj”-előfordulások a hagyományos szénhidrogén készletek fogytával a 2000-es évek elejének fontos energiaforrásaivá válhatnak. Jelenleg ismert földtani készletük — CARRIGYnek 1980-ban az egész Földre készített becslése szerint — 692 milliárd m³, ami (0,9659 t/m³ átlagsűrűséggel számolva) 666 Gt szénhidrogénnek felel meg. Ez pedig több mint 8-szorosa a Föld bizonyítottan ismert, hagyományos módszerekkel kitermelhető, 81,6 Gt-nyi kőolajvagyonának (ERDMAN—PETTY 1980), és 4,45—2,67-szerese (sőt a legpesszimistább becslés szerint is 1,45-szöröse) ugyanezen kőolaj-kategória reménybeli készletének, amelyet PERRODON (1980) szerint az ezzel foglalkozó szerzők 2/3-a 150—250 Gt-ra, 1/3-a pedig 150—150 Gt-ra becsül.

E hatalmas vagyon 93,8%-a — szinte példátlan összpontosítással — Nyugat-Kanada (43,3%) és a venezuelai Orinoco övezet (50,5%) között oszlik meg. Az athabaskai kátrányhomok kőolajkincsét a Föld legnagyobb termelt kőolajmezeje — a Szaúd-Arábiában levő Ghawar mező — készletének négyeszeresére becsülik. Egy-két nagyságrenddel kisebb előfordulások ismeretesek még a Szovjetunió, az Egyesült Államok és Madagaszkár területén; ezek összvagyonja a Föld készletének 3%-át teszi ki csupán, a fennmaradó 3,2% zöme pedig Nyugat-Afrikára esik (31.112 ábra; 31.31 táblázat).

BEZKROVNIJ *et al.* (1975) szerint e gígaszi lelőhelyek nagy kiterjedésű lepusztulási övezetek előterében fekszenek. A tároló- és anyakőzetek kora a karbontól a neogénig terjed. A tárolókőzetek 25—30%-os porozitása és 1—10 um²-nyi áteresztőképessége igen kedvező. A sok földpátot és közettörmelékét tartalmazó, éretlen homokkővek hatalmas ösdeltákban halmozódtak fel oly módon, hogy a tengeri előtér finomabb szemcséjű, de szerves anyagban rendkívül dús üledékei a szárazföld felől érkező durvább törmelékekkel változatos módon összefogazódnak. A tengeri üledé-



31.112 ábra. A Föld jelentősebb bitumenes homokkő előfordulásai DEMAISON (1977) nyomán

1. Melville-szigetek. — 2. Athabasca, Cold Lake; Wabasca, Peace River. — 3. Hill Creek, Sunnyside, Asphalt Ridge, Pear Springs. — 4. Tar Triangle, Circle Cliffs. — 5. Santa Margarita. — 6. Edna, Sisquoc. — 7. Santa Rosa. — 8. Orinoco. — 9. Trinidad. — 10. Flore Dome (Szengál). — 11. Dél-Nigéria. — 12. Bemolanga. — 13. Derna-Tataros (Erdély). — 14. Selenizza. — 15. Cseil-Dag. — 16. Melkessz. — 17. Sziligir. — 18. Olenek.

kékben képződött szénhidrogének oldalirányú migrációs távolságát 20–40 km-re becsülik (DEMAISON 1977). A rétegtani vagy szerkezeti csapdáknban felhalmozódott szénhidrogéneket jellemzi:

- a könnyű (benzin) frakció, s ezen belül is az n-alkánok jelentelen mennyisége vagy teljes hiánya;
- a N-, S- és O-tartalmú (tehát nem szénhidrogén jellegű) szerves vegyületek, továbbá az aszfaltének magas részaránya;
- az 50°C-on 10^3 – 10^4 cSt-t, szobahőmérsékleten 10^5 – 10^6 cSt-t elérő, nagy viszkozitás (SILVERMAN 1978).

A jelenleg uralkodó felfogás szerint kátrányhomok általában akkor képződik, ha az alacsony (< 90 °C) hőmérsékletű, oxigénben és baktériumokban gazdag csapadékvíz beszivárgás közben közepes fajsúlyú kőolajjal kerül érintkezésbe. A víz a könnyebben oldható, könnyű aromás szénhidrogéneket magával ragadja, a többi szénhidrogént (elsősorban az alkánokat) pedig baktériumok oxidálják. A képződő nehéz kátrány átszövi a kőolaj és a víz érintkezési övét, és lassanként az egész tárolót elfoglalja. Az egyidejűleg képződő C_0_2 biokémiai eredetét ^{12}C -ben való viszonylagos gazdagsága igazolja. A kátrányhomokok túlnyomórészt medenceszegélyeken vagy felszínközeli szénhidrogéncsapdáknban találhatóak, ahol a csapadékvíz beszivárgását tektonikai törések könnyítik meg.

A nehézőlaj-telepek kialakulásában tehát két tényező játszik főszerepet (SILVERMAN 1978):

1. A szénhidrogénben szegény, nagy viszkozitású anyag biodegradációval, az érett kőolaj oxidációjával jön létre. Ennek lehetőségét kísérletek bizonyítják, amelyek során a baktériumokkal beoltott, erősen szellőztetett kőolaj már 26 óra alatt gyakorlatilag teljesen elvesztette «-alkánjait (MECHALAS–MEYERS–KOLPACK 1973).
2. Megfelelő anyakőzet esetén azonban eleve folyadék-fázisú szénhidrogének és aszfaltének instabilis keveréke képződik, amelyből az aszfaltének kiválnak. Az így létrejött aszfalttelepeket lényegesen nagyobb n-alkán tartalmuk különbözteti meg a biodegradációs eredetű telepektől.

A kátrányhomokok „nehéz olaj”-ának keletkezésére vonatkozó régebbi elképzelések tehát az új megismerések fényében jelentékenyen módosulnak. A kis n-alkántartalmú végterméket nem tekintik többé „éretlen kőolaj”-nak, bár éretlen kőolajat is érhet degradáció, s az erősen viszkózus végtermék migrációképtelensége annak helyben történt felhalmozódását még megmagyarázná.

Nem teljesen fedi a mai elképzeléseket az elmélet sem, miszerint a kátrányhomokok bitumenje felszíni kőolajszivárgások beszáradás utáni áthalmazódásával keletkezett. Bár az oxidatív degradáció felszínközéiben is lejátszódhat, de itt nem a szénhidrogén-felhalmozódáshoz tartozó víztest, hanem az atmoszfér-

31.31. táblázat. A Föld nagyobb bitumenes homokkő előfordulásainak főbb jellemzői*

Ország	Az előfordulás		A tárolóközet			Az anyaközet kora	A migráció		A medence típusa
	neve	kezdeti földtani készlete 10 ⁹ m ³	minősége	kora	leülepedési környezete		ideje	távolsága (km)	
Venezuela	Orinoco Guanoco	350,0 0,086	} Homok(kő)	K ₁ —O1 H	Delta Folyómeder	O1 Mz	M—H ?	100—200 ?	Előtéri ?
Kanada	Athabasca Gold Lake Peace River Wabasca Melville-szigetek	146,0 43,0 14,6 10,52 n.a.	} Homok(kő)	K ₁ T	} Delta	} K ₁ C?	} K ₂ ?	400 200 80 150 ?	} Előtéri
Szovjet-unió	Melkessz Sziligir Olenek Cseil-Dag	20,0 1,85 1,14 0,003	Homok(kő) és dolomit Mész(kő) ? Homok(kő)	P E P M	Folyóvíz és delta ?}	D—C E E ?	} ? }	150 ? ?	Előtéri ? Előtéri ?
USA	Tar Sand Triangle Pear Springs Sunnyside Circle Cliffs Asphalt Ridge	2,57 0,57 0,35 0,16 0,15	} Homok(kő)	} Pg E Pg E	} Delta	Pg E Pg E	K ₂ Ng K ₂ Ng	150 40 40 150 20	Előtéri } Hegyközi Előtéri Előtéri
	Edna Santa Rosa Sisquoc Santa Margarita	0,021 0,008 0,007 0,003	Homok(kő) és konglomerátum } Homokkő	Pl T ₃ Pl M	Tengerpart Folyóvíz ? Sekélytenger	M P ₂ (?) M M	} ? }	} ? }	Előtéri } ?
1	Bemdanga	0,25	Homok(kő)	J ₁	Delta	J ₂₋₃	K ₁	}	}
2	Flore Dome	0,10		O1	Sekélytenger	E(?)			
3	Asphalt Lake	0,28		M		K ₂ —O1 (?)			
4	Abeokute Form.	n.a.		K ₂	Tengerpart és folyóvíz	?			
5	Selenizza	0,053		M	Sekélytenger és delta	?			
6	Felsőderna	0,004		Pl	Folyóvízi	E,O1			

1 = Malgas Köztársaság. 2 = Szenegál. 3 = Trinidad. 4 = Nigéria. 5 = Albánia. 6 = Románia.
* DEMAISON (1977), CARRIGY (1980), MOSSOP et al. (1982) nyomán.

ra lehet az átalakulási folyamat megindítója és közvetítője.

A vízben viszonylag könnyen oldódó könnyű alkotórészek szelektív kioldódása is jelentős lehet. A Kiskunhalas ÉK-i mezőben már a feltárás kezdetén megállapítható volt, hogy a kőolaj oldott állapotú „kevertgáz” tartalma a mező peremei felé csökken. Ennek egyik lehetséges magyarázata az aktív víztest gázkioldó hatása. A víz/olaj határ körzetében — különösen baktériumokat tartalmazó és oxigénben dús rétegvizek esetében — ui. olyan bitumenes kiválások

képződhetnek, amelyek e tárolók hidrodinamikai arculatát teljesen megváltoztatják (DEMAISON 1977).

Nyugat-Kanada kátrányhomok telepei (Peace River, Wabasca, Athabasca, Lloydminster, Coleville) egyetlen óriási, előtér jellegű, alsó-kréta ősdelta egymástól elkülönült részei, amelyek felső-devon és triász képződmények Ny felé lejtő, lepusztított térszínére települnek (31.113 és 31.114 ábra). A telepek a termikus érettség geokémiai megállapított felső határától jelentős távolságban vannak. Anyaközetnek az alsó-kréta mindössze 1–2%-nyi szerves anyagot tartalmazó, de nagy kiterjedésű petijtjeit tekintik. Az olaj Ny-ról K-re növekvő sűrűsége igazolni látszik VIGRASS (1968) feltevését,

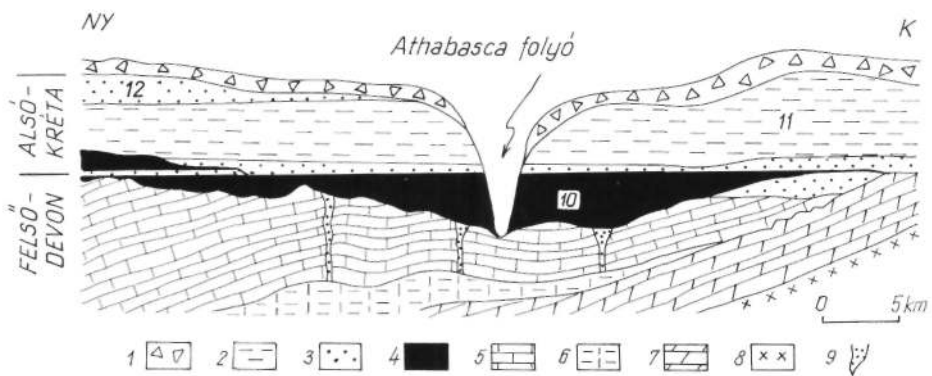
31.113 ábra. A nyugat-kanadai Alberta állam bitumenes homokkő övezetének vázlatos lelőhely-térképe

1. Kréta bitumenes homok. — 2. Kréta nehéz kőolaj. — 3. Karbonátos tárolókőzet kis felszín alatti mélységben. — 4. Athabasca. — 5. Wabasca. — 6. Peace River. — 7. Cold Lake. — 8. Lloydminster. — (Mossop *et al.* 1982 nyomán.)



31.114 ábra. Az Athabasca folyó körzetének vázlatos földtani szelvénye TEITZ—YOUNG (1982) nyomán

1. Glaciális üledék. — 2. Palás agyag. — 3. Homok. — 4. Bitumenes homok. — 5. Mész-kő. — 6. Só. — 7. Dolomit. — 8. Gránit. — 9. Kréta előtti karsztosodási nyomok. — 10. McMurray Formáció. — 11. Clearwater Formáció. — 12. Grand Rapids Formáció.

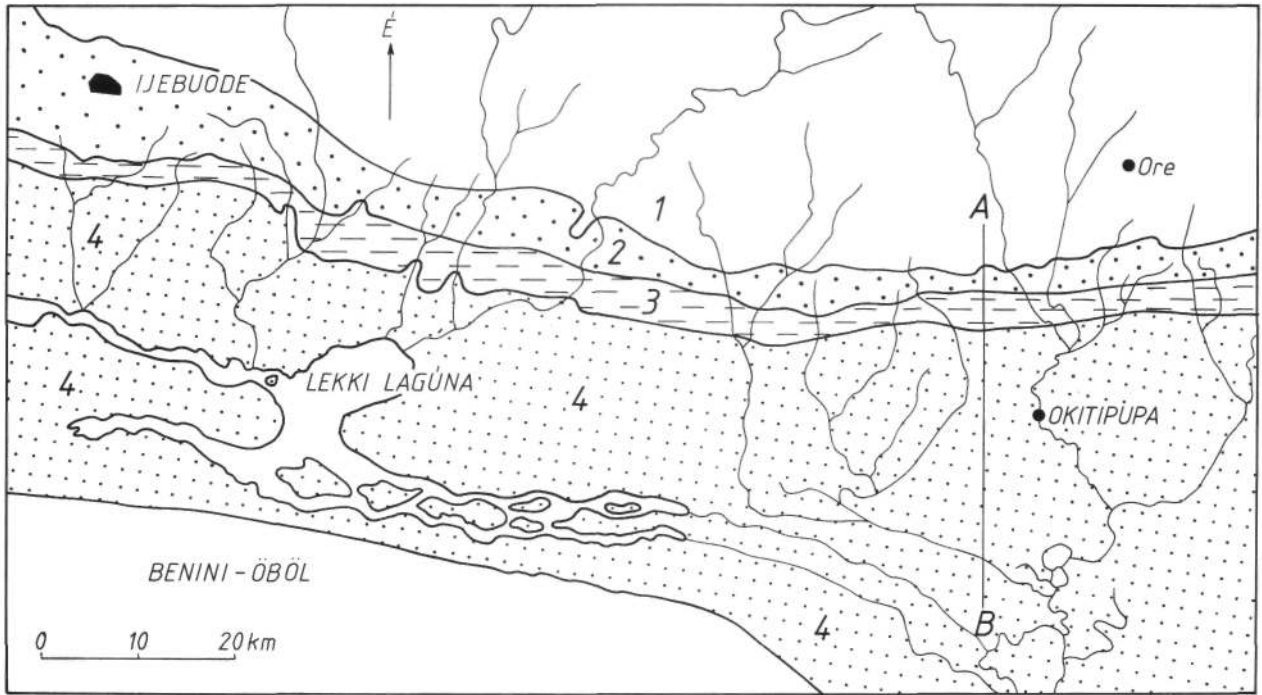


miszerint a micelláris oldatban Ny-ról K-re vándorló szénhidrogének kiválását a rétegvíz sótartalmának növekedése idézte elő.

Dél-Nigéria bitumenes homokját (31.115 ábra) az Afrikai-pajzs metamorfizmainak lepusztulási felszínére transzgredáló felső-kréta-beli Abeokuta Formáció D felé dőlő rétegsora zárja magába (ADEGOKE *et al.* 1974). Felső része tisztán tengeri eredetű palás agyag betelepüléseket tartalmaz. Ny-ról K felé a formáció 120 m-ről 50 m-nyire vékonyodik, és egyre durvább szemcséjű lesz. Alsó-eocén

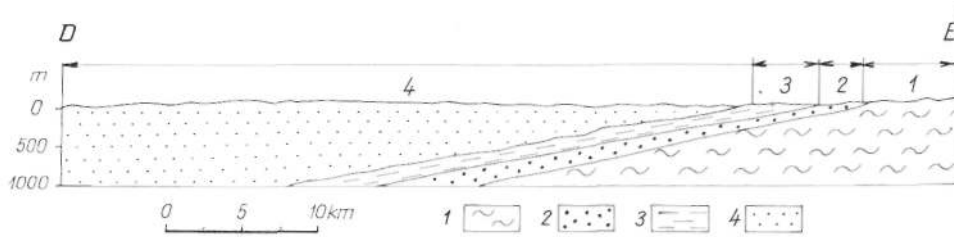
korú agyag fedi, erre mio-pliocén és negyedidőszaki homok következik (31.116 ábra). A kb. 25–30%-os porozitású, helyenként teljesen laza tárolókőzet bitumen-telítettsége 60–70%. A migráció valószínű irányja: D->E.

Szenegál viszonylag kis területi kiterjedésű bitumenes homokkőve (Flore Döme) 60–80 mély parti vizek feke alatt 320–340 mélységben van. Tárolókőzete paleocén mészkő- és dolomitra települt, 20–30 m vastag, 30–35%-os porozitású, oligocén korú for-



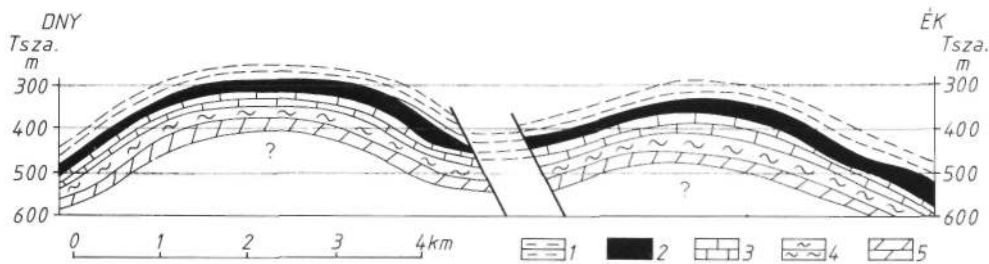
31.115 ábra. A dél-nigériai bitumenes homokkő-kibúvás vázlatos földtani térképe ADEGOKE *et al.* (1974) nyomán

1. Prekambriumi metamorfitek. — 2. Bitumenes homokkő, kavicsos homokkő (Abeokuta Formáció). — 3. Agyag, palás agyag (Imo Formáció). — 4. Homok-agyag (Coastal Sand Formáció).



31.116 ábra. A dél-nigériai bitumenes homokkő-előfordulás vázlatos földtani szelvénye ADEGOKE *et al.* (1974) nyomán

1. Prekambriumi metamorfitek. — 2. Bitumenes homokkő, kavicsos homokkő (Abeokuta Formáció). — 3. Agyag, palás agyag (Imo Formáció). — 4. Homok és agyag.



31.117 ábra. A szenegáli Flore Dome bitumenes homokkő-előfordulás vázlatos földtani szelvénye

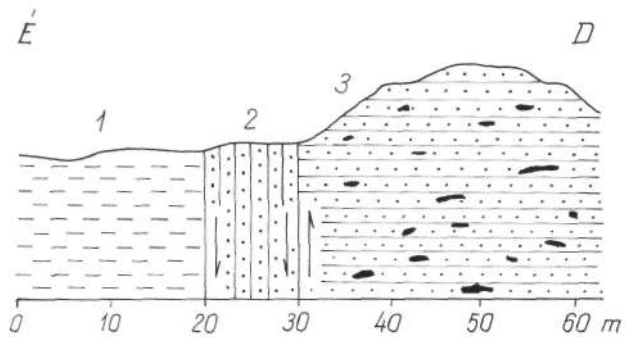
1. Oligo-miocén agyag. — 2. Oligocén bitumenes homok. — 3. Paleocén mészkő. — 4. Paleocén márga. — 5. Paleocén dolomit.

miniferás homok, amelyet oligo-miocén agyag fed. A valószínűleg vetővel elválasztott kettős boltozatot alkotó tárolószervezet víz/olaj fázishatára bizonytalan (31.117 ábra). Az aromás vegyületekben dús bitumen viszkozitása a kísérletek szerint 100°C -on 2×10^{12} Pa.s-re csökken, és ez a termikus kitermelés lehetőségét veti fel.

A kaliforniai Santa Cruz közelében levő, miocén korú Santa Margarita Formáció alsó néhány dekaméterének homokkővét a nagy bitumentartalom helyenként annyira plasztikussá teszi (31.118 ábra), hogy ezek a kevésbé vagy egyáltalán nem bitumenes kísérő kőzeteket valósággal átdöfik.

Nagy kiterjedésük és jelentős vastagságuk következtében egyes karbonátos összletek bitumenkészlete is tekintélyes lehet: Melekeszsz, Sziligr (Szovjetunió); Carbonate Triangle (Kanada; 31.31 táblázat).

Az erdélyi Felső-Derna és Tataros környékének „aszfalt-telepe” (IFJ. NOSZKY 1950), a Rézhegység ortogneisz tömegének Ny-i peremére települt pannóniai rétegek alsó harmadában helyezkedik el, szeszélyesen változó, 8–20%-nyi szervesanyag-tartalommal. Hazánkban csupán a bükkalji Tárd község miocén riolitufája tartalmaz jelentéktelen bitumennyomokat (MAJZON 1940).



31.118 ábra. Bitumenes homokkő-injekció a Santa Cruz és a Santa Margarita Formáció tektonikus érintkezésén (a santa cruzi nagy kőfejtőben, Kalifornia)

1. Santa Cruz Agyagkő Formáció. — 2. Santa Margarita Bitumenes Homokkő Formáció törés mentén lefelé mozgó része. — 3. A Santa Margarita Formáció bitumenes kitöltésű feregáratokkal.

31.28 A FOLD KŐOLAJ- ES FÖLDGÁZKÉSZLETE

A szénhidrogéneket az emberiség régóta ismeri és használítja.

A svájci cölöpépítmények faoszlopait már kb. 7000 évvel ezelőtt aszfalttal tartósították. Indiában már 5000 évvel ezelőtt használtak építési célokra aszfaltot. Egyiptomban, Perzsiában, Föníciában és Kínában már jóval időszámításunk előtt kőolajjal világítottak. Az

ókori görögök és rómaiak a kőolajat kocsikenőcsként, meggyújtva pedig hadi célokra alkalmazták, de szerepet kapott a vallási szertartásokban és a gyógyításban is. Széles körű felhasználására azonban csak a robbanómotor feltalálása után, a 20. sz. elején került sor. Ma már az iparilag fejlett országok szénhidrogénekből fedezik energiaszükségletük 60–70%-át. A petrokémia hallatlan fejlődése pedig lehetővé tette, hogy a szénhidrogének mesterséges származékai életünk csaknem minden területére behatoljanak. A szénhidrogének és



31.119 ábra. A Föld már huzamosabban termelt (1), valamint fejlesztés alatt álló (2) szénhidrogén-előfordulásai HALBOUTY (1981) szerint

31.32. táblázat. A Föld kimutatott kőolaj- és földgázkészletei 1989. jan. 1-jén*

Ország	Kőolaj (Gt)	Földgáz (Gm ³)
USA	3,572	5301
Mexikó	7,362	2119
Kanada	0,914	2693
Venezuela	8,124	2895
Más dél-amerikai államok	1,341	1672
Egyesült Királyság és Norvégia	2,093	3065
Más Ny-európai államok	0,356	2600
Szovjetunió	7,959	42475
Lengyelország	} 0,250	} 821
Magyarország		
Kelet-Németország		
Románia		
Jugoszlávia		
Más K-európai államok		
Líbia	2,899	728
Algéria	1,070	2951
Nigéria	2,171	2407
Tunézia	0,232	80
Egyiptom	0,594	325
Más afrikai államok	0,613	683
Szaúd-Arábia	34,500	5012
Kuvait	12,436	1203
Osztott övezet	0,763	348
Irán	12,694	14000
Irak	13,417	2690
Arab Emírségek	12,893	
Más közel-keleti államok	1,888	11103
Kína	3,226	898
Indonézia	1,106	2367
Más ázsiai államok	1,424	3977
Ausztrália és Új-Zéland	0,215	471
Összesen	134,513 Gt	112 884 Gm ³

* A *Kőolajipari Tájékoztató*, 1990, 1–2 szerint.

a hozzájuk kötött egyéb anyagok a mai civilizáció legfontosabb nyersanyagai és energiaforrásai.

A Föld feltárt kőolajkészletének 75%-a, a földgázkészletének 68%-a 9 nagy területen (provinciában) összpontosul (31.119 ábra). Bolygónk kimutatott kőolajkészlete MASTERS–ROOT–DIETZMANN 1983. évi tanulmánya szerint (1. a *Kőolaj- és Gázipari Tájékoztató* 1984, 1–2. számát) 103 Gt, de még további 46 Gt hagyományosan kitermelhető kőolaj felfedezésére lehet 95%-os, 78 Gt-éra pedig 5%-os valószínűséggel számítani (31.32 táblázat). Ugyanők a jelenlegi gazdaságossági szintet el nem érő, „kimutatott” kőolajmennyiséget 324 Gt-ra, a még föl nem fedezett „gazdaságtalan” tartalékot pedig — 95%-os valószínűség mellett — 89 Gt-ra becsülik.

A Föld „igazolt” földgázkészletei 1983. I. 1-jén HOUGH szerint 88 billió m³-t tettek ki. MEYERHOFF (1979) szerint azonban még további 125 billió m³ földgáz és 18 milliárd földgázpárlat vár felfedezésre.

A kőolaj- és földgázfelőfordulások provinciákhoz kötöttsége igen bonyolult folyamatok eredménye; ezért annak minden igényt kielégítő, egységes magyarázata mindmáig hiányzik. Az e kérdéssel foglalkozók a jelenségeknek csupán egy-egy oldalát ragadták meg. BORISZOV (1959) pl. olyan nagyszerkezeti öveket lát bennük, ahol a szénhidrogénre perspektivikus üledékösszlet vastagsága nagy szélsőségek között, hirtelen változik, és a szénhidrogének az üledék kivékonyodási zónáiban gyűlnek össze. BROD (1960) szerint hidrodinamikai tényezők jelölik ki a felhalmozódási övezetek helyét a vízáramlások fő útvonalaiból kieső területek csapdáiban. Annak okát, hogy a kőolaj- és földgázképződés zöme a mezozoikumra és a neogénre esik (31.33 táblázat), egyesek abban látják, hogy a hőmérsékletnek a hercíniai orogenezist követő, világméretű emelkedése továbbvándorlásra készítette a korábban létrejött felhalmozódásokat. Hatással lehetnek a Föld hőtörténetére a késő-mezozóos, valamint harmadidőszaki bazaltömlések is. Mások szerint az óriásmezők kialakulása a kontinensek szegélyzónáihoz fűződik. A

31.33. táblázat. Az óriás kőolajlelőhelyek és készleteik földtani kor szerinti megoszlása

Földtani kor	Az óriásmezők	
	száma	készlete (10 ⁹ m ³)
Pleisztocén–pliocén	20	1,09
Miocén–oligocén	178	12,60
Eocén–paleocén	38	6,36
Mezozóikum	158	54,20
Paleozóikum	152	8,15
Összesen	546	82,40

földkéreg mélytöréseinek, a lemeztektonika szubdukciós övezeteinek szénhidrogén-generáló szerepére a szerves és szervetlen elméletek hívei egyaránt hivatkoznak. A Szibériai-pajzs fiatal mélytöréseitől távolodva valóban ugrásszerűen csökken a szénhidrogén-

telepek száma. A 20–30 km szélességű töréses övek szerkezetalakító szerepén kívül a törésmenti hőáramoknak a kőzetek szerves anyagaira gyakorolt hatása mozdíthatja elő a kőolaj- és földgáztelepek kialakulását.

31.29 MAGYARORSZÁG KŐOLAJ- ÉS FÖLDGÁZTELEPEI

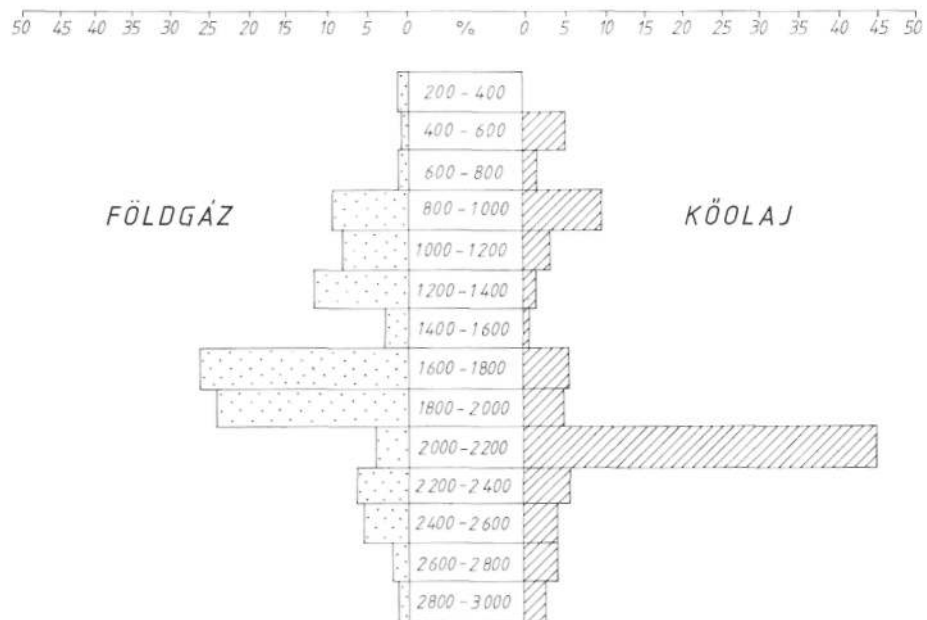
Hazánkban eddig 160 kőolaj- és földgáz-előfordulást tártak fel. Ezek nagy többsége kicsiny, néhányuk (*Nagylengyel, Algyő*) azonban közepes méretű. Kőolajtermelésünk világviszonylatban jelentéktelen ugyan, Európában is csak a 13. helyen állt (*31.34 táblázat*). Gáztermelésünk jelentősége nagyobb, mint

a kőolajé. Az országterület 82,8%-a olyan fiatal (felsőkréta-pannóniai) üledékekkel 2 km átlagos és 6–7 km legnagyobb mélységig kitöltött medence-alakulat, amelynek kb. 150 000 km³-nyi szervesanyag-tartalmú üledéke a geotermikus viszonyok kedvezése folytán sok helyütt már 1600–1800 m mélységben eléri a

31.34. táblázat. Az európai államok 1989. évi becsült kőolajtermelése*

Ország	Mt	Ország	Mt
Szovjetunió	608,00	Olaszország	4,40
Egyesült Királyság	92,00	Magyarország	1,90
Norvégia	75,00	Franciaország	3,20
Románia	9,00	Görögország	0,90
Jugoszlávia	3,50	Ausztria	1,50
Nyugat-Németország	3,80	Bulgária	0,28
Albánia	3,00	Lengyelország	0,13
Spanyolország	1,10	Csehszlovákia	0,13
Hollandia	3,90	Kelet-Németország	0,06
Dánia	5,40		

* A *Kőolajipari Tájékoztató*, 1990, 1–2 szerint.



31.120 ábra. A Nagyalföld szénhidrogén-készletének tárolómélység szerinti megoszlása (SOMFAI 1976a)