

A vizes és a víz nélküli pirolízissel meghatározott kinetikai konstansok összehasonlítása

KONCZ István

koncz.istvan38.@gmail.com

Comparison of the kinetic constants determined by hydrous and anhydrous pyrolysis

Abstract

The author gives an overview on the kinetics of thermal alteration of kerogen and the pyrolysis methods used to determine the kinetic constants; i.e., activation energy and frequency factor. The two types of laboratory pyrolysis used to derive kinetic constants for hydrocarbon formation are hydrous isothermal pyrolysis and anhydrous nonisothermal Rock-Eval pyrolysis. In case of sulfur-rich, IIS type kerogen, the results of these two pyrolysis methods carried out on the same source-rock samples are different. The anhydrous pyrolysis method underestimates the thermal alteration compared to the hydrous pyrolysis. The thermal alteration of the Kössen Formation, which contains IIS type kerogen, was modelled using kinetic constants of both hydrous and anhydrous pyrolysis methods determined on the Monterey Formation. According to modeling results, the entire hydrocarbon formation process took place in the vitrinite reflectance interval of 0.36 to 0.42 % corresponding to IIS type kerogen based on kinetic constants from hydrous pyrolysis. However, using the kinetic constants from the anhydrous pyrolysis, the entire hydrocarbon formation process occurred in the vitrinite reflectance interval of 0.69 to 1.18%. Therefore, it can be established that the kinetic constants obtained by hydrous pyrolysis provide results that are consistent with the expected IIS type kerogen. The author suggests that the inconsistency in the results of the two types of pyrolysis methods are due to the presence of water as the polar molecules in water decrease the activation energy, which is necessary to split the carbon-sulfur bonds in kerogen. Understanding the kinetic constants governing kerogen decomposition in source rocks is crucial for accurate basin modeling.

Keywords: *kinetic constants, pyrolysis, IIS type kerogen, Monterey Formation, Kössen Formation*

Összefoglalás

A szerző áttekintést ad a kerogén kinetikájáról és a kinetikai állandók, az aktiválási energia és a frekvenciátényező meghatározására szolgáló pirolízis módszerekről. A laboratóriumi pirolízis két típusa, amelyekből a szénhidrogén-képződés kinetikai állandói származnak, a vizes izoterm és a víz nélküli nem-izoterm Rock-Eval-pirolízis. A kénben gazdag, IIS típusú kerogén esetében az ugyanazon anyakőzetmintán végrehajtott két pirolízis eltérő eredményt ad. A víz nélküli pirolízis a vizes pirolízishez képest alulbecsüli a termikus átalakulást. A szerző a Monterey Formációhoz hasonlóan IIS típusú kerogént tartalmazó Kösseni Formáció termikus átalakulását modellezte a Monterey Formációra vonatkozóan vizes és víz nélküli pirolízissel meghatározott kinetikai állandók felhasználásával. A modellezés eredményei szerint a vizes pirolízisből származó kinetikai konstansok esetén a teljes szénhidrogén-képződés a IIS típusú kerogénnek megfelelő, 0,36–0,42% vitrinitreflexió-tartományban ment végbe. A víz nélküli pirolízisből származó kinetikai konstansok esetén a teljes szénhidrogén-képződés a vitrinitreflexió 0,69–1,18% intervallumában ment végbe. Megállapítható, hogy a vizes pirolízisből származó kinetikai állandók alkalmazásával végzett modellezés eredménye felel meg a IIS típusú kerogénnek. A szerző szerint a poláris molekulákat tartalmazó víz csökkenti a kerogénben lévő szén–kén kötések felszakításához szükséges aktiválási energiát. Az anyakőzetek kerogénjének bomlásához tartozó kinetikai állandók ismerete igen fontos a medencék modellezésében.

Tárgyszavak: *kinetikai állandók, pirolízis, IIS típusú kerogén, Monterey Formáció, Kösseni Formáció*

Bevezetés

A kőolaj és a földgáz szénhidrogénjeinek forrása a vízzel borított felszín alatt lerakódott üledékek és üledékes kőzetek szerves anyaga. A földgáz metánja bakteriális folyamatok révén is létrejöhet a vízben oldott ecetsavból és széndioxidból. Az etán és a nagyobb szénatomszámú gázkomponensek csak a kőzetek szerves anyagának, a kerogénnek a hőbomlása során képződnek a kőolajhoz hasonlóan, azaz termogén eredetűek. Az élő szervezetek által előállított szerves anyagok az üledékképződés kezdeti szakaszában, alacsony hőmérsékleten és kis eltemetődési mélységben végbemenő diagenézis során alakulnak át geopolimernek tekinthető kerogénné. A kerogén igen kisméretű szemcsék, alakzatok formájában, diszperz módon helyezkedik el az üledékes kőzetekben. Ezek az alakzatok egyenként, külön-külön egyetlen óriás molekulát képeznek.

A kerogén atomjai kovalens kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz. A kovalens kötést két atom között megosztott elektronpárok hozzák létre. A kerogénben lévő szén-, oxigén-, nitrogén- és kénatomok kovalens kötésekkel való összekapcsolódásával alakulnak ki a szén–szén (C–C), szén–oxigén (C–O), szén–nitrogén (C–N) és a szén–kén (C–S) kötések. Ezeknek a kötéseknek kötési energiája különböző. (A kötési energia az az energia, amely két atom közötti kötés felszakításához szükséges.) Az említett kötések kötési energiája a következő: C–C és C–O 84 kcal/mol, C–N 72 kcal/mol, C–S 62 kcal/mol. Tehát a szén–kén kötés felszakításához szükséges a legkisebb energia. Ez az oka annak, hogy a jelentős kéntartalommal rendelkező, ún. IIS típusú kerogén termikus hatásra könnyebben bomlik. Ilyen típusú a kerogén a Monterey Formációban Kaliforniában és a Kösseni Formációban Magyarországon.

A termogén folyamatok, amelyek a kerogén hőbomlását, kőolaj és földgáz keletkezését eredményezik, az üledékes medence feltöltődése folyamán mennek végbe, amikor a szerves anyagokban dús képződmények, az anyakőzetek egyre nagyobb mélységbe és egyre magasabb hőmérsékletre kerülnek. A kerogént ért termikus hatás, azaz az érettség jellemzésére általában a vitrinitreflexiót használják. A vitrinitreflexió a kerogénben lévő alakos elemek (macerálok) egyikének, a vitrinitnek a fényvisszaverő képességét fejezi ki, amelyet speciális mikroszkóp segítségével mérnek. A fényvisszaverő képesség, azaz a vitrinitreflexió a termikus érettség növekedésével nő. A vitrinitreflexió csak a termikus hatás mértéke, és nem alkalmas a kerogén átalakulása mennyiségi jellemzőinek meghatározására. A kerogén termikus értelemben éretlennek tekinthető, ha a vitrinitreflexió 0,6% alatti. A vitrinitreflexió 0,6–1,3% tartományát az olajképződés fő fázisának tartják. Meg kell azonban jegyezni, hogy nem minden kerogénből képződik olaj, csak az olajgeneráló típusú kerogénből, amelynek a Rock-Eval-analízisekből meghatározható hidrogén indexe termikusan éretlen állapotban 200 mg/g TOC feletti. (A TOC a kőzet szerves széntartalma.) Ha az olajgeneráló típusú kerogén kéntartalma jelentős, azaz a szerves kén és a szerves szén atomaránya eléri a 0,04 értéket, akkor már 0,3–0,4% vitrinitreflexió

elérésekor a kerogén olajat képes generálni (ORR 1986, BASKIN & PETERS 1992). 1,3–2,0% vitrinitreflexió-tartományban nagy C₂+ tartalmú nedves gáz, 2,0% felett pedig csak metánból álló száraz gáz képződik. A szénhidrogénkutatás számára fontos, hogy meg tudjuk becsülni a képződhetett szénhidrogének mennyiségét. Ez a feladat reakciókinetikai módszerekkel megoldható, ha ismerjük, vagy legalábbis feltételezni tudjuk az üledékes képződmény eltemetődési történetét és az eközben előállt hőmérséklet-viszonyokat, a hőtörténetet.

A továbbiakban bemutatom, hogy milyen nagy különbségeket eredményeznek a medencemodellezésben a vizes és a víz nélküli pirolízissal meghatározott kinetikai állandók.

A kerogén hőbomlásának reakciókinetikája

Kinetikailag elsőrendű reakciók esetében állandó hőmérsékleten a következő egyenlettel számítható ki a termikus átalakulás mértéke (COMER 1992):

$$\ln(c_0/c_t) = k \times t \quad (1)$$

A reakciósebességi állandó (k millió év⁻¹, a továbbiakban mév⁻¹) és a reakció időtartamának (t millió év, a továbbiakban mév) a szorzata megadja a kezdeti koncentráció (c_0) és a t idő elteltével lecsökkent koncentráció (c_t) hányadosának természetes alapú logaritmusát. A kinetikailag elsőrendű reakció azt jelenti, hogy nem két molekula ütközése, hanem az atomoknak a hőmérséklet hatására bekövetkező rezgése idézi elő a reakciót, esetünkben a kerogén hőbomlását, amely többek között a szénhidrogének képződését eredményezi. A képződött termék koncentrációja (c_k) a kezdeti koncentráció és a t idő elteltével lecsökkent koncentráció különbsége: $c_0 - c_t$. A transzformációs vagy átalakulási arány (TR) a képződött termék koncentrációjának (c_k) és a kezdeti koncentrációnak (c_0) a hányadosa: c_k/c_0 . A transzformációs arány számításához a következő lépések vezetnek:

$$TR = c_k/c_0 = (c_0 - c_t) / c_0 = 1 - c_t/c_0 = 1 - [1/(c_0/c_t)] \quad (2)$$

Mivel a c_0/c_t hányados dimenzió nélküli szám, a c_0 egységnyinek vehető. Ezt alkalmazva a (2) összefüggés az alábbi egyszerűbb alakká változik:

$$TR = 1 - c_t \quad (3)$$

Az (1) egyenletből látható, hogy a koncentrációhányados (c_0/c_t) logaritmusának kiszámításához az idő (t) és a reakciósebességi állandó (k) ismerete szükséges. Az idő (t) a vizsgált képződmény eltemetődési történetéből, a mélység–idő összefüggésből és hőtörténetéből, a mélység–hőmérséklet összefüggésből számítható oly módon, hogy a hőtörténetet izotermnek tekintett szakaszokra osztjuk, amely megfeleltethető a mélység–idő összefüggésből adódó időnek. Ez azért szükséges, mert az (1) egyenlet csak állandó hőmérsékletre alkalmazható. Tehát a reakciósebességi ál-

landó (k) értékeit különböző, az izotermnek tekintett szakaszoknak megfelelő hőmérsékleteken ismernünk kell. Erre szolgál az Arrhenius-egyenlet, amely megadja a reakciósebességi állandó (k) és a Kelvin-fokokban kifejezett hőmérséklet (T) közötti kapcsolatot (COMER 1992):

$$k = A \times e^{-E/RT}, \text{ illetve } \ln k = \ln A - E/RT \quad (4)$$

A fenti összefüggésben a reakciósebességi állandó (k mév^{-1}), a frekvenciátényező (A mév^{-1}), az aktiválási energia (E cal/mol), az egyetemes gázállandó ($R=1,987 \text{ cal/mol} \cdot \text{fok}$) és az abszolút hőmérséklet (T Kelvin-fok) szerepel. Az aktiválási energia (E cal/mol) az az átlagos energia feletti energiatöbblet adott hőmérsékleten, amelynek hatására a kerogénben lévő adott kötés átalakulásra képes állapotba jut. A frekvenciátényező (A) azoknak a rezgéseknek a maximális számát jelenti egységnyi idő alatt, amelyek képesek felszakítani az adott kötetet. Az energia faktor ($e^{-E/RT}$) pedig a frekvenciátényező által jelzett maximális számú, bomlást eredményező rezgések azon hányadát jelenti, amelyek meghatározott hőmérsékleten (T) rendelkeznek az adott kötés felszakításához szükséges energiatöbblettel, az aktiválási energiával (E).

A reakciósebességi állandó (k) meghatározásához a kinetikai állandók, az aktiválási energia (E) és a frekvencia tényező (A) ismerete szükséges. A legtöbb esetben az említett egyetlen kinetikai konstans-pár (E, A) elegendő ahhoz, hogy az általa meghatározott reakciósebességi állandó segítségével a termikus átalakulások mértéke ismertté válhasson. Mivel a kerogénben több különböző típusú kötés van az atomok között, amelyek különböző aktiválási energiát igényelnek, bizonyos esetekben célszerű az aktiválási energiák eloszlását alkalmazni.

A kinetikai konstansok meghatározására szolgáló módszerek

A kinetikai konstansok kísérleti meghatározására a pirolízisvizsgálatok szolgálnak, amelyeket a természetes folyamatok hőmérséklet-tartományát jóval meghaladó, magasabb hőmérsékleteken hajtanak végre. A természetes folyamatok hőmérséklet-tartományában ugyanis millió év nagyságrendű időkeretben mennek végbe a termikus átalakulások. Aból a célból, hogy jóval rövidebb idő alatt ismeretté válhassanak a termikus átalakulások leírására alkalmas kinetikai konstansok, magasabb hőmérsékleteken kell a vizsgálatokat elvégezni. Alapvetően két pirolízismódszer használatos: az izoterm vizes pirolízis (VP) és a nem-izoterm Rock-Eval-pirolízis (RE). Mindkét módszer esetében fontos, hogy a vizsgálatra kerülő kőzet kerogénje termikus értelemben éretlen, átalakulatlan legyen. Továbbá a vizsgálatot megelőzően a kőzetből el kell távolítani a már jelen lévő szénhidrogéneket szerves oldószerekkel végrehajtott extrahálással.

A vizes pirolízist zárt rendszerben, nyomásálló acéltartályban végzik a víz kritikus hőmérséklete (373°C) alatti $260\text{--}365^\circ\text{C}$ tartományban (LEWAN 1985). A vizsgálat izo-

term-mérések sorozatából áll, amelyeknek során mérik a kőzet kerogénjének és bomlástermékeinek, az olajnak és az extrahálható bitumennek a koncentrációját. Egy meghatározott és állandónak tartott hőmérsékleten az említett koncentrációk időbeni változása segítségével, az (1) egyenlet alkalmazásával megállapítják az adott hőmérsékletre vonatkozó reakciósebességi állandót (k). A különböző, állandó hőmérsékleten végrehajtott vizsgálatok eredményeként kapott reakciósebességi állandókat használják fel a (4) egyenlet felhasználásával a kinetikai állandók, az aktiválási energia (E) és a frekvenciátényező (A) meghatározására. A reakciósebességi állandók természetes alapú logaritmus az abszolút hőmérséklet reciproka ($1/T$) függvényében lineáris összefüggést ad, amelynek meredekségéből (E/R) az aktiválási energia, tengelymetszetéből a frekvenciátényező természetes alapú logaritmus ($\ln A$) határozható meg. Megfigyelhető volt, hogy sem a képződött olajban, sem a létrejött bitumenben nem voltak észlelhetők a szénatomok közötti kettős kötéssel rendelkező telítetlen szénhidrogének, ellentétben a víz nélküli pirolízis vizsgálatokkal (LEWAN 1997). Víz jelenlétében ugyanis a vízből származó hidrogén szabad gyökök megakadályozzák a telítetlen szénhidrogének keletkezését (LEWAN 1994). Ez a tény arra utal, hogy a víz jelenléte a pirolízisvizsgálatokban olyan szénhidrogének képződését eredményezi, amelyek a természetes viszonyok között létrejöttetekhez hasonlóak.

A víz nélkül, nyitott rendszerben a nem-izoterm pirolízist (RE) Rock-Eval-készülékkel végzik állandó felfűtési sebesség mellett. A vizsgálandó kőzetet előzetesen extrahálják szerves oldószerekkel annak érdekében, hogy a már jelen lévő szénhidrogéneket eltávolítsák. Ekkor a vívőgáz (hélium) áramában 300°C felett csak a kerogén bomlásából származó szénhidrogének jelentkeznek $300\text{--}600^\circ\text{C}$ tartományban, amelyeknek koncentrációja a pirolízis-hőmérséklet növekedése során egy S2 elnevezésű, maximummal rendelkező görbét ad. Ezt a kísérleti görbét közelítik meg számításokkal oly módon, hogy rögzített értékű, $10^{12}\text{--}10^{14} \text{ sec}^{-1}$ nagyságrendű frekvenciátényező mellett próbálgatással megállapítják azt az aktiválási energiát, amelynek alkalmazásával a kísérleti és a számított S2 görbe a legjobb egyezést mutatja (UNGERER 1984, ESPITALIÉ et al. 1988). A számítások gyors végrehajtására a Lawrence Livermore Kinetics (LLNL) program használható. A legtöbb esetben egyetlen aktiválási energia is kielégítő egyezést eredményez. Bizonyos esetekben azonban lehetséges, hogy az aktiválási energiák eloszlását szükséges alkalmazni. Ajánlják elvégezni a pirolízist különböző, $1\text{--}50^\circ\text{C/perc}$ tartományban lévő felfűtési sebességekkel, de bizonyítható volt, hogy az egyetlen felfűtési sebességgel végrehajtott pirolízis eredménye nem különbözik lényegesen a több felfűtési sebességgel végrehajtottak eredményeitől (PETERS et al. 2015). A vizes pirolízissel ellentétben a víz nélküli Rock-Eval-pirolízis folyamán képződött szénhidrogének között telítetlen szénhidrogének is vannak, amelyek a pirolízistermékekből készült gázkromatogramokon kettős csúcsok formájában mutatkoznak. A normálalkán mellett közvetlenül az ugyanakkora szénatomszámú telítetlen alkén jelentkezik.

A vizes és a víz nélküli pirolízis módszerek eredményeinek összehasonlítása

A vizes (VP) és a víz nélküli (RE) pirolízis eredményeinek összehasonlítására azok a vizsgálatok alkalmasak, amelyeket ugyanazon képződmény mintáin végeztek mindkét módszerrel. A vizes pirolízis a kerogén kéntartalmától függetlenül egymástól eltérő kinetikai konstansokat (E , A) eredményez (LEWAN & RUBLE 2002). A kéntartalom növekedésével az aktiválási energia csökken (HUNT et al. 1991). Az 5% szerves ként tartalmazó kerogén esetében az aktiválási energia 52 kcal/mol, 11% esetén, amely a Monterey-kerogénre vonatkozik, jóval kisebb, 34 kcal/mol. Meg kell jegyezni, hogy a kerogén kéntartalma helyett jobb lett volna a kerogén szerves kén–szén atomarányát közölni. A Kösseni Formáció kerogénjének kéntartalma a Rezi–1 fúrásban eléri a 6–10% értéket (VETŐ et al. 2000). A víz nélküli pirolízis esetében nincs számottevő különbség a kerogén típusai között, és a kerogén kéntartalmával sem mutatható ki összefüggés. A kénben gazdag, IIS típusú kerogén átalakulását a víz nélküli pirolízis módszerrel végrehajtott mérések alábecsülik, mert nagyobb aktiválási energiát eredményeznek, mint a vizes pirolízissal végrehajtottak.

A kénben gazdag, IIS típusú kerogénnel rendelkező Monterey Márga Formációból származó kőzet vizes pirolízisével (VP) meghatározott kinetikai konstansok a következők (LEWAN 1989): E 34,3 kcal/mol, $\ln A$ 48 mév^{-1} . A Monterey Fm. felszíni kibúvásából származó kőzet víz nélküli pirolízisének S2 kísérleti görbét 42–56 kcal/mol intervallumban lévő aktiválási energia eloszlással közelítették meg, a frekvenciátényező $1,2 \times 10^{12} - 2,7 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ intervallumú volt (JARVIE 1991). A következőkben sorra kerülő számítások megkönnyítése céljából az aktiválási energia eloszlásában szereplő hányadok alkalmazásával kiszámítottam az aktiválási energia súlyozott átlagát, amely 50 kcal/mol értékűnek adódott. A frekvencia tényezőt 10^{13} sec^{-1} értékűnek vettem, ami megfelel $\ln A$ 61 mév^{-1} értéknek.

A (4) egyenlet segítségével kiszámítottam mindkét pirolízis esetében a reakciósebességi állandót 45 °C-on ($k_{45^\circ\text{C}}$) az előzőekben említett kinetikai konstansok alkalmazásával.

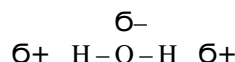
módszer	E (kcal/mol)	$\ln A$ (mév^{-1})	$k_{45^\circ\text{C}}$ (mév^{-1})
VP	34,3	48	2×10^{-3}
RE	50,0	61	2×10^{-8}

Látható, hogy a vizes pirolízis reakciósebességi állandója 5 nagyságrenddel nagyobb, mint ugyanazon hőmérsékleten a víz nélkülié. Az, hogy a vizes pirolízis reakciósebességi állandója ilyen nagy a víz nélkülihez képest, a víz jelenlétének tulajdonítható.

A víz feltételezett szerepe

A vonatkozó szakirodalomban nem találtam arra utalást, hogy a víz milyen módon hat a kerogén termikus átalakulására. Véleményem szerint a víz hatása annak következménye lehet, hogy a víz poláris molekula, amelyben a pozitív és a

negatív elektromos töltés súlypontja nem esik egybe. Ezt az alábbi módon lehet szemléltetni:



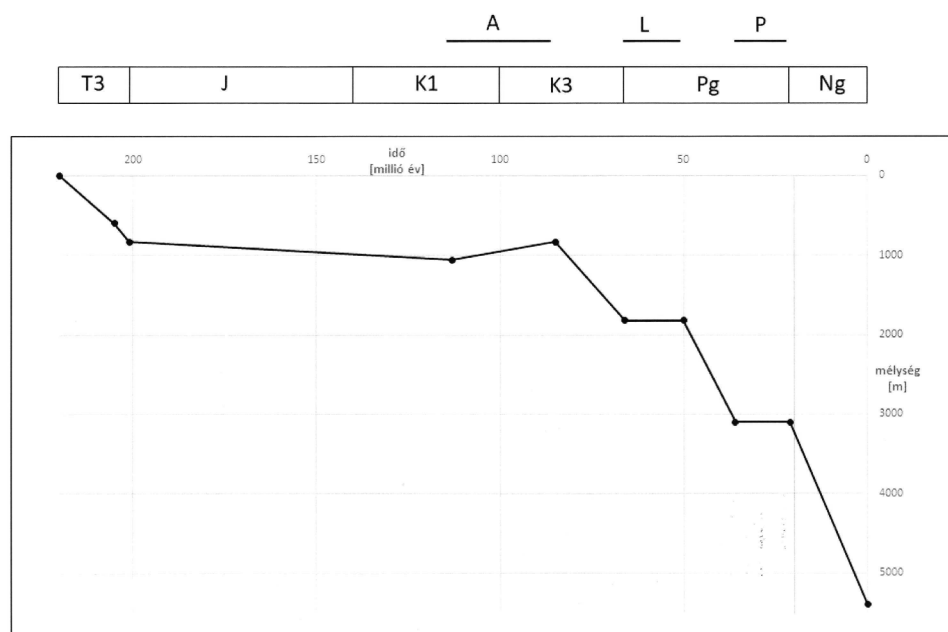
Az oxigénatom részlegesen negatív, a hidrogénatomok részlegesen pozitív töltésűek a vízmolekulán belül.

A poláris molekula létrejötte a molekulán belül az egymáshoz kapcsolódó atomok eltérő elektronegativitásának következménye. Az elektronegativitás annak az erőnek a mértéke, amellyel a molekulában lévő atom a kovalens kötést létesítő elektronokat magához vonzza. Az atomok elektronegativitása kiszámítható vegyületeik képződési hőjéből. PAULING szerint a hidrogén elektronegativitása a képződési hőből számítottan 2,1 kcal/mol, az oxigéné ennél jóval nagyobb, 3,5 kcal/mol (*Természettudományi lexikon*, 2. kötet, 286. o.). A víz – poláris molekula lévén – a kerogénben lévő kötések elektronrendszerét befolyásolja, és ezáltal a kötés felszakításához szükséges aktiválási energiát csökkenti, ami a reakciósebességi állandót megnöveli. A szén–szén kötések elektronrendszere szimmetrikus, a poláris vízmolekulák nem tudják lényeges mértékben befolyásolni a szén–szén kötések elektronrendszerét, így a hőbomlást sem könnyítik meg: a vizes és a víz nélküli pirolízis eredményeiből meghatározott kinetikai konstansok lényegesen nem különböznek. A szén–kén kötések esetében az elektronrendszer nem szimmetrikus, a kén nagy elektronegativitása miatt a kénatom körül egy relatíve negatív pólus alakul ki. A poláris vízmolekulák így a szén–kén kötés elektronrendszerét tovább torzítják, ami azt eredményezi, hogy a szén–kén kötések könnyebben felbomlanak. Így a vizes pirolízis eredményeiből meghatározott kinetikai konstansok ugyanazon hőmérsékleten nagyobb reakciósebességi állandóhoz vezetnek.

A Kösseni Formáció termikus átalakulásának modellszámításai a vizes (VP) és a víz nélküli (RE) pirolízissel meghatározott kinetikai konstansokkal

Az olaj–anyagkőzet korreláció eredményei szerint Magyarország második legnagyobb készletű olaj-előfordulását, a Nagylengyel olajmező szénhidrogénjeit a Kösseni Fm. generálta (KONCZ 1990, 2016; CLAYTON & KONCZ 1994). A Rezi–1 fúrásban 200–254 m mélységben a Kösseni Fm. szerves kén–szén atomaránya a 0,04 értéket meghaladja, ezért IIS típusú kerogént tartalmaz (KONCZ 2021). A szintén IIS típusú kerogént tartalmazó Monterey Formációban a szerves kén–szén atomarány 0,044 (ORR 1986, BASKIN & PETERS 1992). A Rezi–1 fúrásban a Kösseni Fm. 200 méternél mélyebben fekvő, alsó része kitűnő anyagkőzet: szénhidrogén-potenciálja, a Rock-Eval-készülékkel meghatározott S2 átlagértéke 50 kg/tonna kőzet, hidrogénindex-átlaga 700 mg CH/g TOC. és TOC átlaga 7% (KONCZ 2021).

Modellszámításokat végeztem a Kösseni Fm. kerogénje termikus átalakulási folyamatának megismerése céljából. A



1. ábra. A Kösseni Formáció fekvésének eltemetődési története (T3 – felső triász, J – jura, K1 – alsó kréta, K3 – felső kréta, Pg – paleogén, Ng – neogén, A – ausztriai orogén esemény, L – larámi orogén esemény, P – pireneusi orogén esemény)

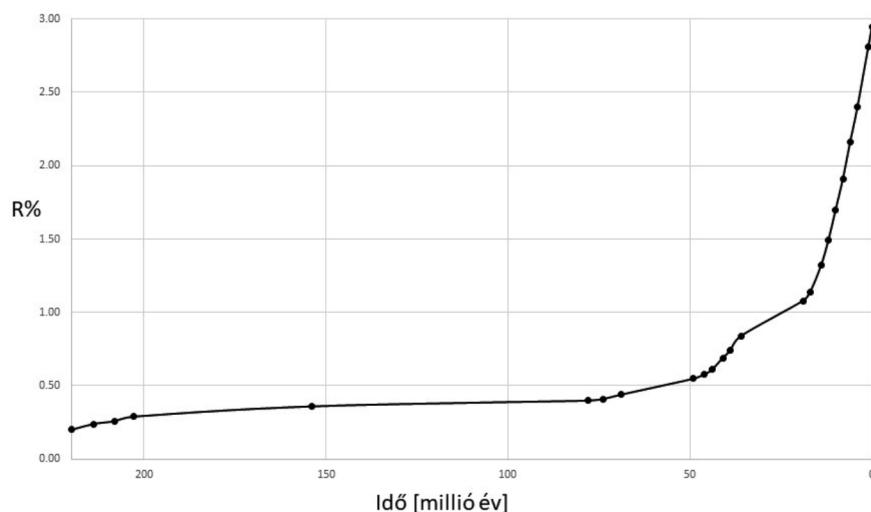
Figure 1. Burial history of the bottom of Kössen Formation (T3 – Upper Triassic, J – Jurassic, K1 – Lower Cretaceous, K3 – Upper Cretaceous, P – Paleogene, Ng – Neogene, A – Austrian orogenic event, L – Laramide orogenic event, P – Pyrenean orogenic event)

formáció fekvésének feltételezett eltemetődési történetét a Bak–Nova-árok helyzetében vizsgáltam (CLAYTON & KONCZ 1994, KONCZ 2021). A Kösseni Fm. ugyanis itt éri el a legnagyobb eltemetődési mélységet. A feltételezett eltemetődési történetet az 1. ábra szemlélteti. A 830 m vastagnak feltételezett Kösseni Fm. fekvése a feltételezés szerint jelenleg 5390 m mélységben lehet. A kréta időszakban lezajlott ausztriai orogén esemény (113–85 millió év) során a 230 m vastagságú jura és alsó kréta képződmények teljes mértékben erodálódtak, így a rétegsorban a triászra közvetlenül a felső kréta üledékek települtek. A paleogén időszak kezdetén történt larámi (66–50 millió év) és a paleogén időszak végén lezajlott pireneusi (36–21 millió év) orogén események során csak üledékképződési szünetet feltételeztem. A neogén és az ennél fiatalabb üledékek vastagságát 2290 méternek vettem.

Feltételeztem, hogy a földtörténeti régmúltban is a jelenlegi, 42 °C/km geotermikus gradiens volt jellemző, továbbá a felszíni hőmérséklet 10 °C volt. A jelenlegi geotermikus gradiens alkalmazására azért került sor, mert nem találtam a vizsgált területre vonatkozó hőáramadatokat a neogén előtti időszakra nézve. A termikus átalakulásokat 10 °C-os izoterm lépcsőkben számítottam, ami a hozzátartozó vastagságot tekintve 238 métert jelent. A reakciókinetikai számításokban a 10 °C fokos izoterm-szakaszokhoz tartozó hőmérsékletként az aktuális hőmérséklet-intervallum középértékét használtam: például 10 és 20 °C közöttinél 15 °C-ot stb. A 10 °C-os, izotermnek tekintett szakaszokban a reakciósebességi állandót a (4) egyenlettel számítottam. Az izoterm-szakaszokhoz tartozó időt, amely szükséges volt a termikus átalakulás (1) egyenlet szerinti számításához, a mélység–földtani idő összefüggésből, az eltemetődési történetből nyertem.

A kerogént ért termikus hatás megismerése céljából 10 °C fokenként kiszámítottam a vitrinitreflexió értékét a Kösseni Fm. fekvésére vonatkozóan az EASY%Ro-módszerrel (SWENEY & BURNHAM 1990). A számított vitrinitreflexió és a földtani idő (millió év) kapcsolatát a 2. ábra szemlélteti. A számítások szerint a Kösseni Fm. fekvését jelen időszakban 2,95% értékű vitrinitreflexió jellemzi. A kőolajképződés fő fázisának tekintett 0,6–1,3% vitrinitreflexió-tartomány földtani időtartománya 44–14 millió év, az eocéntől a neogén időszakig terjedő. A 2% feletti vitrinitreflexió-tartományt 6 millió éve érte el. A modellszámítások helyességét, az alkalmazott modell alkalmasságát a termikus folyamatok leírására oly módon lehet megállapítani, hogy a modellel számított vitrinitreflexiót összehasonlítjuk a mért vitrinitreflexióval. A mért vitrinitreflexió 2500 m mélységben 0,60%, a számított vitrinitreflexió 2460 m mélységben (43 millió évnél) 0,64%. A mért vitrinitreflexió 3000 méter mélységben 0,80–1,00%, a számított vitrinitreflexió 3009 m mélységben (37 millió évnél) 0,80% (CLAYTON & KONCZ 1994). A közölt adatokból látható, hogy a számított vitrinitreflexió értékei jól megközelítik a mért értékeket.

A Monterey Fm. kerogénjére vonatkozóan rendelkezésre állnak a vizes pirolízissel (VP) meghatározott kinetikai konstansok (E 34,3 kcal/mol, ln A 48 mév⁻¹), továbbá a víz nélküli pirolízissel (RE) mértek (E 50 kcal/mol, ln A 61 mév⁻¹). A szerves kén–szén atomarány hasonlósága alapján indokolt az említett kinetikai állandók alkalmazása a Kösseni Formációra. A 3. ábra szemlélteti a mindkét pirolízis módszerrel kapott TR-értékeket a Kösseni Fm. fekvésére vonatkozó vitrinitreflexió függvényében. Látható, hogy a vizes pirolízisnek megfelelő TR-tartomány (0,04–0,99) 0,36–0,42% vitrinitreflexió-tartományban jelentkezik. A víz nélküli pi-



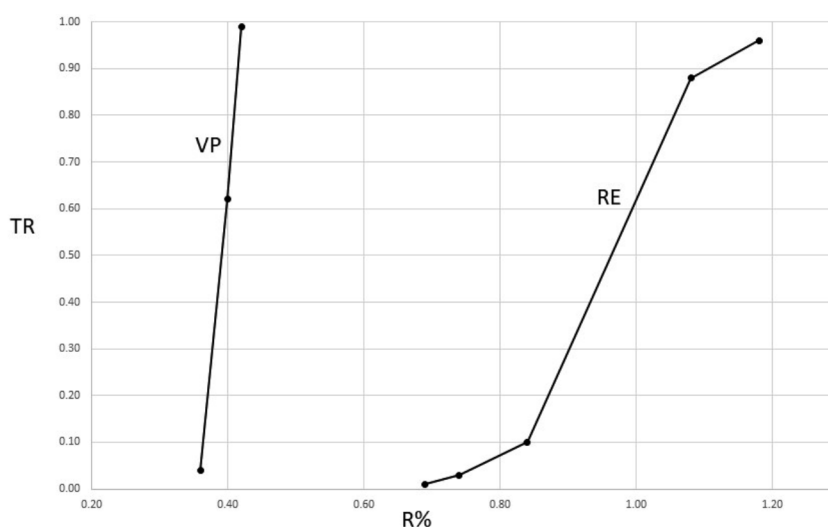
2. ábra. Vitrinitreflexió (R%) – idő (millió év) összefüggés

Figure 2. Vitrinite reflectance (R%) versus time (million years) relationship

rolízisnek megfelelő TR-tartományhoz (0,01–0,96) 0,69–1,18% vitrinitreflexió-tartomány tartozik. Megállapítható, hogy a Kösseni Fm. kénben dús, IIS típusú kerogénje tulajdonságainak a vizes pirolízis kinetikai konstansaival számított átalakulási arányok felelnek meg: a IIS típusú kerogén esetében az olajképződés megindulása 0,3% vitrinitreflexiónál már bekövetkezik (BASKIN & PETERS 1992). A 4. ábra szemlélteti a mindkét pirolízis módszerrel kapott átalakulási arányokat a földtani idő (mév) függvényében. Látható, hogy a vizes pirolízis kinetikai állandóval számított 0,04–0,99 átalakulási arány 154–73 millió évnél felel meg: eszerint a termikus átalakulások a jura – alsó kréta – felső kréta időszakban mentek végbe. A víz nélküli pirolízis kinetikai konstansaival számított 0,01–0,96 átalakulási arány 41–17 millió év intervallumban alakult ki, ami a paleogén–neogén időszaknak felel meg. Az 5. ábra az átalakulási arány és a Kösseni Fm. fekvésének mélysége közötti kapcsolatot mutat-

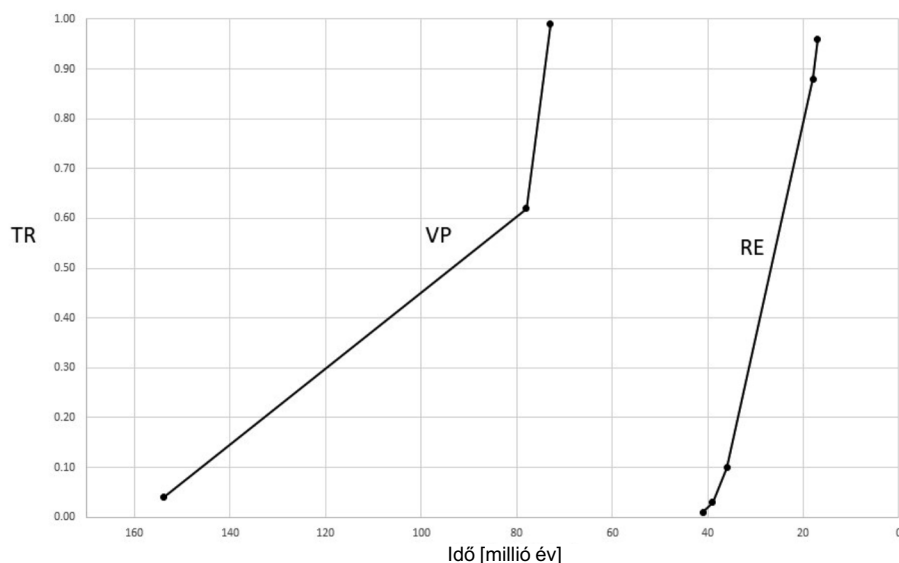
ja be. A vizes pirolízis kinetikai konstansaival számított 0,04–0,99 tartományú átalakulási arányoknak 953–1455 m eltemetődési mélység, a víz nélküli pirolízis kinetikai állandóval számított 0,01–0,96 tartományú átalakulási arányoknak viszont 2643–3536 m eltemetődési mélység felel meg. A vizes és a víz nélküli pirolízis átalakulási arány tartományainak 50–70 °C, illetve 120–160 °C hőmérséklet-tartományok felelnek meg.

Összefoglalva megállapítható, hogy a kénben dús kerogén esetében, mint amilyen a Kösseni Fm. kerogénje, a vizes pirolízissel meghatározott kinetikai állandókkal végzett modellszámítások adhatnak csak a valósághoz közeli képet a kerogén termikus átalakulására vonatkozóan. A kerogén hőbomlása természetes viszonyok között víz jelenlétében megy végbe, ezért a vizes pirolízis áll közel a természetes viszonyokhoz. A víz nélküli pirolízis a természetes körülményeket éppen a víz hiánya miatt nélkülözi.



3. ábra. Átalakulási arány (TR) – vitrinitreflexió (R%) összefüggés (VP – vizes pirolízis, RE – víz nélküli pirolízis)

Figure 3. Transformation ratio (TR) versus vitrinite reflectance (R%) relationship (VP – hydrous pyrolysis, RE – anhydrous pyrolysis)



4. ábra. Átalakulási arány (TR) – idő (millió év) összefüggés (VP – vizes pirolízis, RE – víz nélküli pirolízis)

Figure 4. Transformation ratio (TR) versus time (million years) relationship (VP – hydrous pyrolysis, RE – anhydrous pyrolysis)

Következtetések

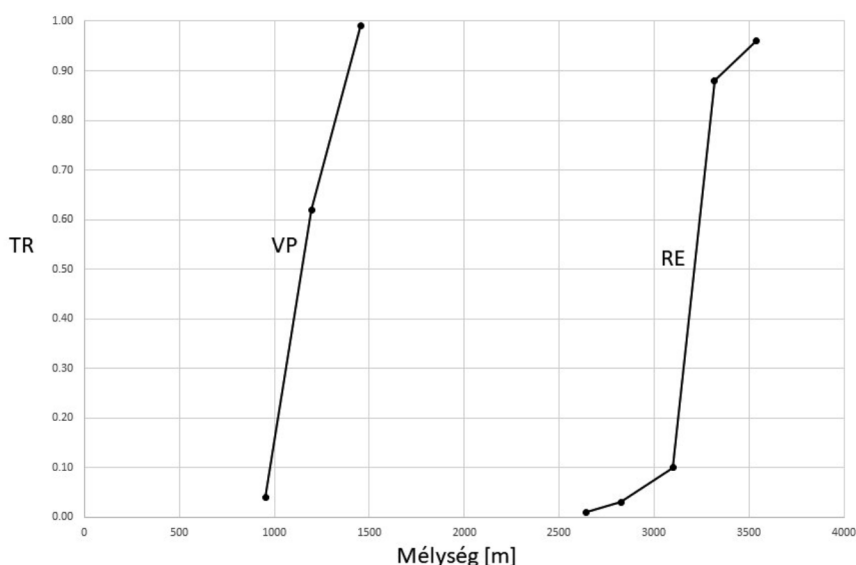
A vizes és a víz nélküli pirolízissel ugyanazon képződmény mintáin meghatározott kinetikai konstansok összehasonlítása és a Kösseni Fm. kerogénjének termikus átalakulásával kapcsolatos modellszámításaim eredményei a következő megállapításokra vezettek:

1) A két különböző módszerrel kapott kinetikai állandók a kénben dús, IIS típusú kerogén esetében lényegesen különböznek. A vizes pirolízissel meghatározott kinetikai állandókból számított reakciósebességi állandó ugyanazon hőmérsékleten jóval nagyobb, mint a víz nélküli pirolízissel meghatározott kinetikai állandókból számított reakciósebességi állandó.

2) Modellszámításaim eredményei szerint a IIS típusú kerogént tartalmazó Kösseni Fm. termikus átalakulása már alacsonyabb termikus érettség esetén is jóval nagyobb mértékű, ha a vizes pirolízisből kapott kinetikai állandókkal számoltam, mint amelyet a víz nélküli pirolízisből származó kinetikai konstansok alkalmazásával nyertem.

3) Elképzelésem szerint a poláris molekulákból álló víz szerepe abban mutatkozik meg, hogy – különösen a IIS típusú kerogén esetében – a szén–kén kötések felszakításához szükséges aktiválási energiát csökkenti, és ezzel megnöveli a reakciósebességet.

4) A medencemodellzés eredményei csak akkor helytállóak, ha az adott kerogénnek megfelelő kinetikai állandókat alkalmazzuk.



5. ábra. Átalakulási arány (TR) – mélység (m) összefüggés (VP – vizes pirolízis, RE – víz nélküli pirolízis)

Figure 5. Transformation ratio (TR) versus depth (m) relationship (VP – hydrous pyrolysis, RE – anhydrous pyrolysis)

Irodalom – References

- BASKIN, D. K. & PETERS, K. E. 1992: Early Generation Characteristics of a Sulfur-Rich Monterey Kerogen. – *AAPG Bulletin* **76**, 1–13. <https://doi.org/10.1306/bdff874a-1718-11d7-8645000102c1865d>
- CLAYTON, J. L. & KONCZ, I. 1994: Petroleum Geochemistry of the Zala basin, Hungary. – *AAPG Bulletin* **78/1**, 1–22. <https://doi.org/10.1306/bdff9000-1718-11d7-8645000102c1865d>
- COMER, J. B. 1992: Thermal Alteration. – *The Society for Sedimentary Geology (SEPM), Geochemistry of Organic Matter in Sediments and sedimentary rocks (SC2)*. <https://doi.org/10.2110/scn.92.27.0073>
- ESPITALIÉ, J., UNGERER, P. & IRWIN, I. 1988: Primary cracking of kerogens. Experimenting and modeling C₁, C₂-C₅, C₆-C₁₅ and C₁₅₊ classes of hydrocarbons formed. – *Organic Geochemistry* **13**, 893–899. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90243-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90243-4)
- HUNT, J. M., LEWAN, M. D. & HENNET, J. C. 1991: Modeling Oil Generation with Time-Temperature Index Graphs Based on the Arrhenius Equation. – *AAPG Bulletin* **75/4**, 795–807. <https://doi.org/10.1306/0c9b2853-1710-11d7-8645000102c1865d>
- JARVIE, D. M. 1991: Factors affecting Rock-Eval kinetic parameters. – *Chemical Geology* **93**, 79–99. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90065-y](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90065-y)
- KONCZ I. 1990: Nagylengyel és környéke kőolaj-előfordulásainak eredete. – *Általános Földtani Szemle* **25**, 55–82.
- KONCZ I. 2016: A nagylengyeli nehézolaj triász eredetének bizonyítékai. – *Bányászati és Kohászati lapok – Bányászat – Kőolaj és Földgáz* **149/5–6**, 2–5.
- KONCZ I. 2021: Anyaközet-tulajdonságok és termikus átalakulások a Kösseni Formációban. – *Földtani Közlöny* **151/2**, 201–211. <https://doi.org/10.23928/foldt.kozl.2021.151.2.201>
- LEWAN, M. D. 1985: Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. – *Philosophical Transactions of the Royal Society* **315**, 123–134. <https://doi.org/10.1098/rsta.1985.0033>
- LEWAN, M. D. 1989: Hydrous pyrolysis study of oil and tar generation from Monterey shale containing high sulfur kerogen. – *American Chemical Society National Meeting Symposium on Geochemistry*.
- LEWAN, M. D. 1994: Assessing Natural Oil Expulsion from Source Rocks by Laboratory Pyrolysis. – In: MAGOON, L. B. & DOW, W. G. (eds): *The Petroleum system – from source to trap*. *AAPG Memoir* **60**, 201–210. <https://doi.org/10.1306/m60585c11>
- LEWAN, M. D. 1997: Experiments on the role of water in petroleum formation. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3691–3723. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(97\)00176-2](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00176-2)
- LEWAN, M. D. & RUBLE, T. E. 2002: Comparison of petroleum generation kinetics by isothermal hydrous and nonisothermal open-system pyrolysis. – *Organic Geochemistry* **33**, 1457–1475. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(02\)00182-1](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(02)00182-1)
- ORR, W. L. 1986: Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. – *Organic Geochemistry* **10**, 499–516. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90049-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90049-5)
- PETERS, K. E., BURNHAM, A. K. & WALTERS, C. C. 2015: Petroleum generation kinetics: Single versus multiple heating-ramp open-system pyrolysis. – *AAPG Bulletin* **99/4**, 591–616. <https://doi.org/10.1306/11141414080>
- SWEENEY, J. J. & BURNHAM, A. K. 1990: Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. – *AAPG Bulletin* **74/10**, 1559–1570. <https://doi.org/10.1306/0c9b251f-1710-11d7-8645000102c1865d>
- UNGERER, P. 1984: Models of petroleum formation: how to take into account geology and chemical kinetics. – In: DURAND, B. (ed.): *Thermal Phenomena in Sedimentary Basins*. Technip, Paris, 235–246.
- VETŐ, I., HETÉNYI, M., HÁMOR-VIDÓ, M., HUFNAGEL, H. & HAAS, J. 2000: Anaerobic degradation of organic matter controlled by productivity variation in a restricted basin. – *Organic Geochemistry* **31**, 439–452. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(00\)00011](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(00)00011)

Kézirat beérkezett: 2024. 02. 15.