

Gondolatok a kőolaj gázzá alakulásáról

KONCZ István

koncz.istvan38@gmail.com

Thoughts on the oil to gas conversion

Abstract

According to the results of the pyrolysis experiments carried out on both crude oil and individual compound such as n-hexadecane, oil-hydrocarbons transform into hydrocarbon gases at temperature of higher than 160 °C, and at vitrinite reflectance of higher than 1.5%. Cracking of the oil into gas is retarded by the pressure increase and the effect of water present in natural environments of thermal alterations. Moreover, gases are formed from oil resins and oil asphaltenes, than from the hydrocarbons of the crude oil.

Keywords: oil cracking into gas, pyrolysis experiments

Összefoglalás

Mind a kőolajon, mind egyedi vegyületen, például a normál-hexánon végzett pirolízis-kísérletek eredményei szerint az olaj-szénhidrogének szénhidrogén gázokká alakulnak. Az olaj gázzá krakkolódnása a nyomás növekedése és a termikus változások természetes környezetében jelen lévő víz miatt lassul. A szénhidrogén-gázok inkább az olaj gyantáiból és aszfaltenjeiből képződnek, mint az olaj-szénhidrogénekből.

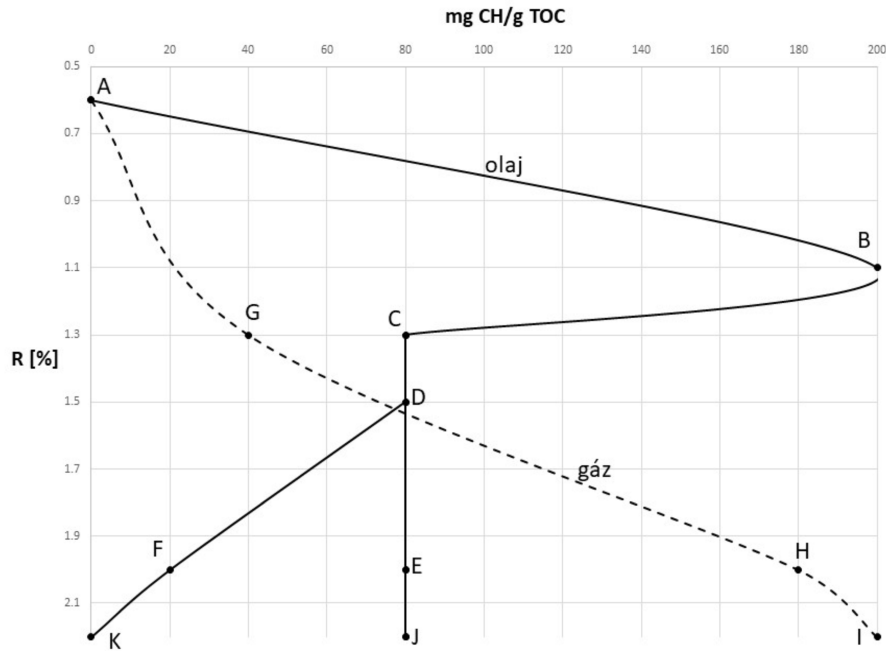
Tárgyszavak: olaj krakkolódnása gázzá, pirolízis-kísérletek

Bevezetés

A szénhidrogén-gáz képződése állandóan végbemenő folyamatnak tekinthető, amely az üledékekben és az üledékes kőzetekben zajlik a vízben oldott szerves anyagok bakteriális átalakulása, valamint a kerogén termikus bomlása folyamán. Alacsony hőmérsékleten és kis mélységben keletkezik a bakteriális eredetű metán. A szerves anyagban dús kőzetek, az anyakőzetek kerogénjének termikus bomlása hozza létre a kőolajat és azokat a szénhidrogén-gázokat, amelyek a metánon kívül a metánnál nagyobb szénatomszámú szénhidrogéneket, C₂₊ komponenseket is tartalmaznak. A metán tehát lehet bakteriális és termogén eredetű, de a C₂₊ gázok és a kőolaj csak termogén eredetű lehet. Kőolaj csak abból a II illetve I típusú kerogénből jön létre, amelynek a Rock-Eval-analízissel megállapított hidrogén-indexe (HI) legalább 200 mg CH/g TOC értékű termikusan éretlen állapotban. Az ilyen típusú kerogénben hosszabb, nagyobb szénatomszámú oldalláncok is vannak, amelyek-

nek a leszakadása olajat eredményez. A 200 mg CH/g TOC alatti hidrogénindexű, III típusú kerogén hőbomlása során a szénhidrogének közül csak szénhidrogén-gáz keletkezik, mert az oldalláncok szénatomszáma kisebb.

Az 1. ábra mutatja be egy 400 mg CH/g TOC hidrogén-indexű, szénhidrogén-potenciálú, II típusú kerogén esetén a termogén gáz- és olajképződés folyamatát a vitrinitreflexió függvényében. Ennek a szénhidrogén-potenciálnak fele (200 mg CH/g TOC) olaj, a másik fele gáz (200 mg CH/g TOC). A gázképződést szaggatott vonallal jelöltem A kerogént ért termikus hatás jellemzésére a vitrinitreflexió (R_v %) szolgál. (A vitrinitreflexió a szerves anyag alakos elemei egyikének, a vitrinitnek a fényvisszaverő képességét jelenti, amely a termikus érettség növekedésével nő.) Az olajképződés kezdete a kénben szegény kerogén esetében a vitrinitreflexió 0,6% értékéhez rendelhető. Meg kell azonban jegyezni, hogy kénben dús, IIS típusú kerogén esetében az olajképződés már a vitrinitreflexió 0,3–0,4% értékénél megkezdődik (BASKIN & PETERS 1992). Az AB szakaszban



1. ábra. Az anyaközetekben lévő olaj-szénhidrogén és szénhidrogén-gáz koncentrációk (mg CH/g TOC) változása a vitrinitreflexió (R%) növekedésével (AB - olajképződés, BC - az olaj primer migrációja, CDEJ - a primer migráció utáni olajmaradék, DFK - az olaj gázzá alakulása, AG - olajjal asszociált gázok, GH - nedves gázok, HI - száraz gázok)

Figure 1. Alteration of oil-hydrocarbon and hydrocarbon gas concentrations (Mg CH/g toc) in source rocks with increasing vitrinite reflectance (R%) (AB - oil formation, BC - primary migration of oil, CDEJ - oil residue after primary migration, DFK - oil cracking into gas, AG - oil-associated gases, GH - wet gases, HI - dry gases)

képződik a kőolaj, amely a vitrinitreflexió 0,6–1,1% intervallumának felel meg. A BC szakaszt az olaj primer migrációja uralja az 1,1–1,3% vitrinitreflexió-tartományban, amelyben az olaj koncentrációja csökken az anyaközetekben. Az AB és BC szakaszoknak megfelelő változások megfigyelhetők voltak a délkelet-alföldi és a Dráva-süllyedékek területén (SZALAY & KONCZ 1980). A vitrinitreflexió 0,6–1,3% tartományát nevezik a kőolajképződés fő fázisának. A primer migrációt követően az olajkoncentráció állandósul a CD szakaszban, mert a primer migráció nem teljesen üríti ki az anyaközetek kőolajtartalmát. A D ponttól kezdődően két szakasz jelzi az alternatívákat. Az egyik lehetőség az olaj megmaradása a DEJ szakaszban, ha az olaj-szénhidrogének nem krakkolódnak. A másik az olaj gázzá krakkolódásának megfelelően egyre csökkenő olajkoncentrációt mutat a DFK szakaszban 1,5% vitrinitreflexiótól kiindulván. A szénhidrogén-gáz az AG szakaszban olajjal asszociált gáznak tekinthető, amelyet jelentős C_{2+} -tartalom jellemez. A vitrinitreflexió 1,3–2,0% intervallumának megfelelő GH szakaszt a nedves gáz képződés fő fázisának tekintik, amelyben a C_{2+} -tartalom az előzőnél már kisebb.

A kőolaj gázzá alakulása

A mélység és a hőmérséklet növekedésével általában csökken a kőolaj sűrűsége és növekszik a gáz-olaj arány

(TISSOT & WELTE 1984). Ez a tapasztalat, továbbá az anyaközetekben keletkezett olaj koncentrációjának a primer migráció következtében előállt csökkenése az 1. ábra BC jelű szakaszában vezethetett ahhoz a feltételezéshez, hogy a képződött olaj gázzá alakul, krakkolódik mind az anyaközetekben, mind a tárolóközetekben (HUNT 1979, TISSOT & WELTE 1984, BARKER 1990, WAPLES 1994). Ennek a folyamatnak a végtermékei a metán és a grafit.

Zárt rendszerben végeztek pirolízis-kísérleteket kőolajokon és normál-alkánokon, mint például a normál hexadekán (FORD 1986, PEPPER & DODD 1995). Az egyik ilyen kísérlet aranyból készült kapszulában végezték 340 °C-ig lepárolt aromásokban gazdag, Venezuelából származó Boscan- és paraffinokban dús, Szumátrából származó Pematang-olajjal 335–540 °C hőmérséklet-tartományban, 9 MPa nyomáson (UNGERER et al. 1987). A Boscan-olajban 54% volt a nem szénhidrogén, gyantákból és aszfalténekből álló rész, a Pematang-olajban ezek 25,5%-ot tettek ki. A hőbomlás menetét a C_{13+} , C_6 – C_{13} komponensek koncentrációjának időbeli követésével vizsgálták. Feltételezték, hogy a reakció kinetikailag elsőrendű a kerogenbomláshoz hasonlóan. Meghatározták a kísérleti eredmények alapján az Arrhenius-törvényben szereplő kinetika állandókat, az aktiválási energiát (E kcal/mol) és az akciókonstant (A sec^{-1}). Az Arrhenius-törvény a reakciósebességi állandó (k) és a Kelvin-fokokban kifejezett hőmérséklet (T) között állapít meg összefüggést:

$$\ln k = \ln A - E/RT$$

ahol az R az egyetemes gázállandó, amelynek értéke 1,987 kcal/mol.

Az olaj-szénhidrogének molekulatömegéhez közelebb álló C₁₃₊ komponensek bomlására nézve a következő kinetikai állandókat kapták:

$$\text{Boscan-olaj: } E = 64,8 \text{ kcal/mol } A = 2,81 \times 10^{16} \text{ sec}^{-1} \ln A = 69 \text{ mév}^{-1}$$

$$\text{Pematang-olaj: } E = 69,4 \text{ kcal/mol} \\ A = 5,09 \times 10^{17} \text{ sec}^{-1}, \ln A = 70 \text{ mév}^{-1}$$

Az olajgeneráló típusú kerogénre a következő kinetikai konstansok jellemzőek: E = 50 kcal/mol, lnA = 61 mév⁻¹. Annak érdekében, hogy szemléletes legyen a különbség a különböző kinetikai állandók között, kiszámoltam a reakciósebességi állandókat. 120 °C hőmérsékleten az olajgeneráló típusú kerogén reakciósebességi állandója 0,0539 mév⁻¹. Számításaim szerint ezt a reakciósebességi állandót a Boscan-olaj 179 °C-on, a Pematang-olaj 205 °C-on éri el. Látható, hogy a nagyobb gyanta-aszfaltén tartalmú, aromásokban dús Boscan-olajhoz alacsonyabb hőmérséklet, a jóval kisebb gyanta-aszfaltén tartalmú, paraffinokban dús Pematang-olajhoz magasabb hőmérséklet tartozik. Az olaj krakkolódása kezdetének hőmérsékletére 160 °C értéket kaptak.

Szintén zárt térben, az MSSV (microscale sealed vessel) technikával végeztek pirolízis-vizsgálatokat egy paraffinokban gazdag és egy aromásokban dús olajjal (SCHENK et al. 1997). A paraffinokban gazdag olaj kinetikai állandói a kísérletek eredményei alapján a következők: E = 71 kcal/mol, A = 4 × 10¹⁹ min⁻¹, illetve lnA = 72 mév⁻¹. Az aromásokban dús olaj kinetikai állandói: E = 67 kcal/mol, A = 2 × 10¹⁸ min⁻¹, illetve lnA = 69 mév⁻¹. A paraffinokban gazdag olaj gázzá alakulása kezdeti hőmérséklete 180 °C, az aromásokban dús olajé 170 °C. Az előzőekhez hasonlóan kiszámítottam azt a hőmérsékletértéket, amelyen a vizsgált olajok reakciósebességi állandója azonos értékű az olajgeneráló típusú kerogén 120 °C-hoz tartozó reakciósebességi állandójával. Ezek az általam számított hőmérsékletértékek a paraffinban gazdag olajnál 210 °C, az aromásokban dús olajnál 196 °C értékűnek adódtak. A cikk szerzői megállapították, hogy valószínűtlen az olaj gázzá alakulása 160 °C alatti hőmérsékleten, bármilyen is legyen az olaj típusa, és bármekkora is legyen a geológiai felmelegedés sebessége.

Vitrinitreflexió-értékeket közöltek az olaj gázzá alakulása kezdetére vonatkozóan (LEWAN & PAWLEWICZ 2017). Az olaj gázzá alakulása kezdetéhez 0,01 értékű átalakulási arányt (TR) rendeltek. Víz nélküli rendszerben az olaj gázzá alakulásának kezdetéhez 1,5% vitrinitreflexió tartozik (SCHENK et al. 1997). Víz jelenlétében ez az érték magasabb, 1,7% (TSUZUKI et al. 1999). Ez utóbbi, az előzőnél nagyobb vitrinitreflexió-érték annak tulajdonítható, hogy az olaj víz jelenlétében nagyobb termikus stabilitással rendelkezik (HESP & RIGBY 1973). Az 1. ábrán a primer migrációt követően visszamaradt olajnak megfelelő D ponttól kezdődően tüntettem fel az olaj gázzá alakulásának kezdetét és az ennek megfelelő, 1,5% értékű vitrinitreflexiót.

A legtöbb szénhidrogén-folyadékra alkalmazott termikusérettség-jelző paraméter már nem alkalmazható a termikusan igen érett szénhidrogén-folyadékok, például a gáz-kondenzátumok esetében. Ilyen esetekben használhatók a bakteriális és termális hatásokkal szemben igen ellenálló diamondoid szénhidrogének, amelyeket alkalmaznak találtak arra, hogy az olaj gázzá alakulásának folyamatát jelezzék (DAHL et al. 1999).

Az olaj gázzá alakulását túlnyomást létrehozó, illetve túlnyomást növelő folyamatnak tartják (BARKER 1990, OSBORNE & SWARBRICK 1997, SWARBRICK & OSBORNE 1998). A kételyeik azzal voltak kapcsolatosak, hogy a nyomás hatását az olaj gázzá alakulását illetően kevésbé vizsgálták.

Az olaj gázzá krakkolódását tehát 160 °C feletti hőmérsékleten, 1,5% feletti vitrinitreflexió-értékeken tartják valószínűnek a kísérletek eredményei alapján. Feltűnő, hogy a nyomást, valamint a víz jelenlétének hatását nem vagy csak igen kevesen vizsgálták.

Észrevételek és ellenérvek a kőolaj gázzá alakulásával kapcsolatban

Akadnak olyan tapasztalatok és kémiai vagy fizikai alapelvek, amelyek kétségessé teszik a kőolaj gázzá alakulását, illetve annak a pirolízis-kísérletek eredményeiből következő mértékét.

200–250 °C hőmérsékletű kőzetekből származó mintákban az olaj-szénhidrogének (C₁₅₊) jelentős koncentrációját észlelték (PRICE et al. 1979). A szerzők megállapították, hogy „a fűrészből származó néhány adat ellentmond a jelenleg elfogadott szerves geokémiai hipotéziseknek, amelyek a szénhidrogének keletkezésére és termikus bomlására vonatkoznak”. Egy másik fűrészből származó kőzetekben, amelyek hőmérséklete 300 °C volt, szintén észleltek olaj-szénhidrogéneket (PRICE 1982). A Makó-2 fűrés 4807–4815 m mélységben lévő szakaszából, amelynek hőmérséklete 200 °C volt, 0,8337 t/m³ sűrűségű, 55% atmoszférikus desztillációs maradékú olaj került a rétegvizsgálat során a felszínre. Az említett tények arra engednek következtetni, hogy az olaj gázzá alakulása 200–300 °C hőmérséklet-intervallumban nem teljes mértékig vagy egyáltalán nem ment végbe.

A kémiai egyensúly változásával összefüggő Le Chatelier-elv szerint a nyomás emelkedése gátolja azokat a folyamatokat, amelyek térfogat-növekedéssel járnak (ERDEY-GRÚZ 1963). Az alacsony hőmérsékletű pirolízis-kísérleteknél tapasztalták, hogy a krakkolódás sebessége csökken a nyomás növekedésével (DOMINE & ENGUEHARD 1992). A vitrinitreflexió-értékek különbséget mutattak a hidrosztatikus és a túlnyomásos esetekben: a vitrinitreflexió növekedése a mélységgel kisebb mérvű volt a túlnyomásos szakaszokban (CARR 1999). Ez annak a következménye, hogy a vitrinit termikus bomlása gázzá térfogat-növekedéssel járó folyamat, és ezért a nyomás normálistól eltérő megnöve-

kedése gátolja a vitrinit átalakulását, fényvisszaverő képességének növekedését. A nyomás növekedése azonban nem csak a vitrinit átalakulását késlelteti, hanem a szerves anyag termikus átalakulását is (MCTAVISH 1998, ZOU & PENG 2001). A nyomás hatásának vizsgálata céljából végeztek pirolízis-kísérleteket olajjal és normál hexadékanál (UGUNA et al. 2016). Három kísérletet hajtottak végre víz jelenlétében 175, 500 és 900 bar nyomáson, és meghatározták az olaj gázzá alakulására jellemzőnek tartott gázhozamot. A nyomás növekedésével egyre kisebb gázhozamot kaptak mind az olaj, mind a hexadékan esetében. Ez az eredmény egyértelműen azt támasztja alá, hogy a nyomás növekedése gátolja az olaj-szénhidrogének gázzá alakulását.

A víz hatását illetően már említésre került, hogy lassítja az olaj gázzá alakulását, víz jelenlétében az olaj-szénhidrogének termikus stabilitása nagyobb (TSUZUKI 1999, HESP & RIGBY 1973). A vizes pirolízis-kísérletekben a gázhozam kisebb volt, mint a víz nélküliekben. Megfigyelhető volt, hogy nehezebb (>C₂₀) normál-alkánokban dúsult fel az olaj, és ezért sűrűbbé, nagyobb viszkozitásúvá, kevésbé mozgásképesé vált a szénhidrogén-folyadék fázis (UGUNA et al. 2016). Ebben az esetben, víz jelenlétében ahelyett, hogy a szénláncok elhasadtak volna kisebb részekre a krakkolódnak megfelelően, a szénláncok összekapcsolódtak. Ez annak tulajdonítható, hogy érvényesült a Le Chatelier-elv, amely szerint a nyomás növekedése elősegíti a térfogatcsökkenéssel járó átalakulásokat, a térfogat-növekedéssel járókat pedig gátolja.

Említettem, hogy a termikus érettség növekedésével csökken az olaj sűrűsége és nő a gáz-olaj arány. Ebből azonban nem következik az olaj gázzá alakulása, hiszen az *I. ábrán* látható, hogy a BC szakaszban az anyaközetekben az olaj primer migrációja miatt csökken az olaj koncentrációja, de emellett a gázképződés intenzíven növekszik. A tárolóközetek kőzetfizikai paraméterei a mélység és a termikus érettség növekedésével olyan irányban változnak, hogy hézagterfogatok és átteresztőképességük nagymértékben csökken. Ez azzal a következménnyel jár, hogy csak egyfázisú áramlást tesznek lehetővé (SHANLEY et al. 2004). A tárolóközet hézagterében a gáztelítettség olyan nagy, hogy az olaj már nem képes mozogni, és csak a gáz áramlik. Ezért előfordulhat, hogy a fúrásban csak gáz jelenik meg azt a látszatot keltve, hogy olaj már nincs is

jelen. A szénhidrogén-folyadék fázis egyre sűrűbbé, nagyobb viszkozitásúvá válik következtében, hogy a szénhidrogén-gáz fázis a nyomás és a hőmérséklet növekedésével egyre több könnyű olaj-szénhidrogént képes magában tartani (PRICE et al. 1983). Nem elhanyagolható tény az sem, hogy a gáz alakú szénhidrogének viszkozitása nagyságrendekkel kisebb az olajénál: így a gázok könnyebben tudnak mozogni.

A pirolízis-kísérletekben gyakran vizsgáltak olajokat, amelyek több-kevesebb nem szénhidrogén, gyanta és aszfalten komponenset tartalmaztak. Kísérleti bizonyíték van arra, hogy a gyanta-aszfalten alkotórészek hőbomlást szenvednek, miközben könnyű olaj és gáz képződik (ORR 1986). Ez annak következménye, hogy a gyanta-aszfalten komponensek termikus stabilitása kisebb, mint az olaj-szénhidrogéneké. Így nem lehet tudni, hogy mennyi gáz képződött a nem szénhidrogénekből, és mennyi az olaj-szénhidrogénekből.

A termikusan igen érett szénhidrogén-folyadékok esetében a diamondoid szénhidrogéneket az olaj gázzá alakulása folyamatának jelzésére alkalmasnak találták (DAHL et al. 1999). A diamondoid szénhidrogének tetraédres szerkezetűek, amely a gyémánt kristályrácsához hasonlítanak. Innen kapták a nevüket is. Szerintem a diamondoid szénhidrogének csak a termikus érettségre utalnak, de nincs oksági összefüggés a diamondoid szénhidrogének jelenléte és az olaj gázzá alakulása között.

Következtetések

Az olaj gázzá alakulása valószínűleg végbemegy, de nem olyan mértékű, mint ahogy azt a pirolízis-vizsgálatok eredményeiből várni lehetne. Az olaj gázzá alakulásával kapcsolatban figyelembe kell venni a következőket:

- 1) a nyomás növekedése és a természetes közeget képző víz jelenléte gátolja az olaj gázzá alakulását
- 2) nagyobb mélységekben, amelyek megfelelnek az olaj gázzá krakkolódnak, a kőzetfizikai paraméterek olyan kedvezőtlenekké válnak, hogy az olaj nem képes mozogni, csak a gáz
- 3) az olaj gyanta-aszfalten komponenseiből könnyebben képződik gáz, mint a termikusan stabilabb olaj-szénhidrogénekből.

Irodalom – References

- BARKER, C. 1990: Calculated Volume and Pressure Changes During the Thermal Cracking of Oil to Gas in Reservoirs. – *AAPG Bulletin* **74**, 1254–1261. <https://doi.org/10.1306/0C9B247F-1710-11D7-8645000102C1865D>
- 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/BDF874A-1718-11D7-8645000102C1865D>
- CARR, A. D. 1999: A vitrinite reflectance kinetic model incorporating overpressure retardation. – *Marine and Petroleum Geology* **16**, 355–377. [https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(98\)00075-0](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(98)00075-0)
- DAHL, J., MOLDOWAN, M., PETERS, K., CLAYPOOL, G., ROONEY, M., MICHAEL, G., MELLO, M. & KOHNEN, M. 1999: Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural cracking. – *Nature* **399**, 54–56. <https://doi.org/10.1038/19953>

- DOMINE, F. & ENGUEHARD, F. 1992: Kinetics of hexan pyrolysis at very high pressures, application to geochemical modeling. – *Organic Geochemistry* **18**, 41–50. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90142-K](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90142-K)
- ERDEY-GRÚZ, T. 1963: *A fizikai kémia alapjai*. – Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 743 p.
- FORD, T. J. 1986: Liquid phase thermal decomposition of hexadecane: Reaction mechanisms. – *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **25**, 240–243. <https://doi.org/10.1021/i100022a010>
- HESP, W. & RIGBY, D. 1973: The geochemical alteration of hydrocarbons in the presence of water. – *Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrochemie Brennstoff-Chemie* **26**, 70–76.
- HUNT, J. M. 1979: *Petroleum geochemistry and geology*. – Freeman, San Francisco, 617 p.
- LEWAN, M. D. & PAWLEWICZ, M. J. 2017: Reevaluation of thermal maturity and stages of petroleum formation of the Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas. – *AAPG Bulletin* **101/12**, 1945–1970. <https://doi.org/10.1306/01251716053>
- McTAVISH, R. A. 1998: The role of overpressure in the retardation of organic matter maturation. – *Journal of Petroleum Geology* **21**, 153–186. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1998.tb00652.x>
- 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)
- OSBORNE, M. J. & SWARBRICK, R. E. 1997: Mechanism for Generating Overpressure in Sedimentary Basins: A Reevaluation. – *AAPG Bulletin* **81**, 1023–1041. <https://doi.org/10.1306/522B49C9-1727-11D7-8645000102C1865D>
- PEPPER, A. S. & DODD, P. J. 1995: Simple kinetic models of petroleum formation. Part II. Oil-gas cracking. – *Marine and Petroleum Geology* **12/3**, 321–340. [https://doi.org/10.1016/0264-8172\(95\)98382-F](https://doi.org/10.1016/0264-8172(95)98382-F)
- PRICE, L. C. 1982: Organic geochemistry of core samples from an ultra-deep well (300 °C, 7 km). – *Chemical Geology* **37**, 215–228.
- PRICE, L. C., CLAYTON, J. L. & RUMEN, L. L. 1979: Organic geochemistry of a 6.9 kilometer Deep Well, Hinds Country, Mississippi. – *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions* **29**, 352–370. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(81\)90001-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(81)90001-2)
- PRICE, L. C., WENGER, L. M., GING, T. & BLOUNT, C. W. 1983: Solubility of crude oil as a function of pressure and temperature. – *Organic Geochemistry* **4/3–4**, 201–221. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(83\)90042-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(83)90042-6)
- SCHENK, H. J., DI PRIMIO, R. & HORSFIELD, B. 1997: The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oil of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis. – *Organic Geochemistry* **26/7–8**, 467–481. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00024-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00024-7)
- SHANLEY, K. W., CLUFF, R. M. & ROBINSON, J. W. 2004: Factors controlling prolific gas production from low-permeability sandstone reservoirs: Implications for resource assessment, prospect development, and risk analysis. – *AAPG Bulletin* **88**, 1083–1121. <https://doi.org/10.1306/03250403051>
- SWARBRICK, R. E. & OSBORNE, M. J. 1998: Mechanism that generate abnormal pressures: an overview. – In: LAW, B. E., ULMISHEK, G. F. & SLAVIN, V. I. (eds): *Abnormal pressures in hydrocarbon environments*. *AAPG Memoir* **70**, 13–34.
- SZALAY Á. & KONCZ I. 1980: Szénhidrogén-képződési és migrációs folyamatok a délkelet-alföldi és a Dráva süllyedékekben. – *Kőolaj és Földgáz* **13/6**, 177–186. <https://doi.org/10.1306/M70615C2>
- TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. 1984: *Petroleum formation and occurrence*. – 2nd ed., New York, Springer-Verlag, 720 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-87813-8>
- TSUZUKI, N., TAKEDA, N., SUZUKI, M. & YOKOI, K. 1999: The kinetic modeling of oil cracking by hydrothermal pyrolysis experiments. – *International Journal of Coal Geology* **39**, 227–250. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(98\)00047-0](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(98)00047-0)
- UGUNA, C. N., CARR, A. D., SNAPE, C. E. & MEREDITH, W. 2016: Retardation of oil cracking to gas and pressure induced combination reactions to account for viscous oil in deep petroleum basins: Evidence from oil and n-hexadecane pyrolysis at water pressures up to 900 bar. – *Organic Geochemistry* **97**, 61–73. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.04.007>
- UNGERER, P., BEHAR, F., VILLALBA, M., HEUM, O. R. & AUDIBERT, A. 1987: Kinetic modelling of oil cracking. – *Organic Geochemistry* **13/4–6**, 857–868. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90238-0](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90238-0)
- WAPLES, D. W. 1994: Maturity Modeling: Thermal Indicators, Hydrocarbon generation, and Oil Cracking. – In: MAGOON, L. B. & Dow, W. G. (eds): *The petroleum system – from source to trap*, *AAPG Memoir* **60**, 285–306.
- ZOU, Y. R. & PENG, P. 2001: Overpressure retardation of organic matter maturation: a kinetic model and its application. – *Marine and Petroleum Geology* **18**, 707–713. <https://doi.org/10.1306/M60585C17>

Kézirat beérkezett: 2025. 02. 06.