Magyarhoni Földtani Társulat
Földtani Közlöny
Hungarian Geological Society

151/2, 211–220., Budapest, 2021

DOI: 10.23928/foldt.kozl.2021.151.2.211

Az alföldi lignitek/barnaszenek biogénmetán-potenciálja – Rock-Eval-adatokon alapuló becslés

VETŐ István

vetoie3840@gmail.com

Biogenic methane potential of lignites/sub-bituminous coals of the Hungarian Great Plain – An assessment based on Rock-Eval data

Abstract

In SE Hungary several hundred of wells crossed up to 1 km thick Late Miocene – Pliocene lacustrine sequence containing numerous lignite and subbituminous coal layers. This work presents a method for assessing the amount of biogenic methane generated in these lignites/coals. Archive Rock-Eval Oxygen Index data are used for assessment.

Keywords: Lake Pannon, CO_2 reduction, acetate, formate, maturation

Összefoglalás

Az Alföldön több száz fúrás harántolta az akár 1 km vastagságot is elérő, számos lignit- és barnaszénréteget tartalmazó felső miocén / pliocén tavi összletet. A cikk a lignit- és barnaszénrétegekben keletkezett biogén metán mennyiségének becslésére szolgáló, archív Rock-Eval Oxigén Index adatokra alapozott módszert mutat be.

Tárgyszavak: Pannon-tó, CO_2 redukció, acetát, formiát, érés

Bevezetés

A lignitben/barnaszénben bakteriális folyamatok során sok biogén metán keletkezik. Ennek egy jelentős része elhagyja a szenet és kedvező körülmények esetén gáztelepet alkot. Az utóbbi 3–4 évtizedben egyre nagyobb figyelem fordult a szénre mint a biogén metán anya- és egyben tárolókőzetére; világszerte sok kutatóintézet és vállalat foglalkozik a szénben történő biogén metánkeletkezéssel, a gáz megkötődésével, kinyerhetőségével és jelentős szénhez kötött biogén metántelepeket fedeztek fel pl. az USA-ban, Ausztráliában és Kínában (többek között BARIC 1993, LAUBACH et al. 1998, VAN VOAST 2003, KANDUC & PEZDIC 2005, CROSDALE et al. 2008, FLORES et al. 2008, ULRICH & BOWER 2008, BROWN 2011, GOLDING et al. 2013)

A hazai mélyműveléses szénbányákban a feltárás és termelés során felszabaduló, súlyos robbanásokat is okozó metánról jelentős ismeretanyag gyűlt össze (FODOR 2006). Jóval kevesebb figyelem fordult a szénhidrogén- és termálvízkutató fúrások által nagy területen, akár több tíz méter összvastagságban és 1–2 km mélységben harántolt felső miocén / pliocén (továbbiakban pannóniai) lignitekre/barnaszenekre mint potenciális gáz anyakőzetekre.

A cikkben a szakirodalom alapján röviden vázolom a Pannon-medence földtani viszonyait, különös tekintettel a Pannon-tó alföldi üledékeire, majd áttekintem a szénből történő biogénmetán-keletkezés geokémiáját. Ezután szén magmintákon mért archív Rock-Eval Oxigén Index (OI) adatok felhasználásával megkísérlem megbecsülni a Tiszapalkonya–I (Tp–I) alapfúrás által harántolt pannóniai szenekben képződött biogén metán mennyiségét. Végül azt vizsgálom, hogy ez a becslési módszer alkalmazható-e az Alföld nagy részét „lefedő" olajkutató fúrások esetében, amelyekből zömmel csak furadékmintákon mért Rock-Eval-adatok állnak rendelkezésre.

Földtani alapok

A következőkben, elsősorban MAGYAR (2010) alapján, leegyszerűsítve foglalom össze a Pannon-medence történetét, kiemelve annak munkám szempontjából legrelevánsabb részeit.

A gyors üledékfelhalmozódással és nagy hőárammal jellemzett Pannon-medence idősebb, középső miocén üledékei egy, a Paratethyshez tartozó tengerben halmozódtak fel. Ennek a tengernek kb. 12 M évvel ezelőtt megszakadt a kapcsolata a Paratethys többi részével, és létrejött a csökkent sós vizű Pannon-tó, amely élete első, kb 2,5 M évnyi szakaszának végére elérte maximális kiterjedését és mélységét, üledékei Magyarország nagyobb részén és az összes szomszéd országban ismertek. Pontosan meg nem határozott ideig tartó „stagnálás" után ez a folyamat visszafordult, és az ős-Duna és más folyók által behordott törmelék felhalmozódása miatt a tó feltöltődött (többek között MAGYAR et al. 2013). A tó a pliocén elején már csak az Alföld magyarországi részétől délre eső, kb. 10 000 km^2-nyi területet fedte el, és a pliocén során teljesen feltöltődött. A feltöltődést követően felhalmozódott folyóvízi üledékek a medence legfelső, legfiatalabb képződményei. Az Alföldön a helyenként 6–7 km vastagságot is elérő neogén összletet (*1. ábra*) főként a tavi és a rájuk települő folyósíksági üledékek alkotják.

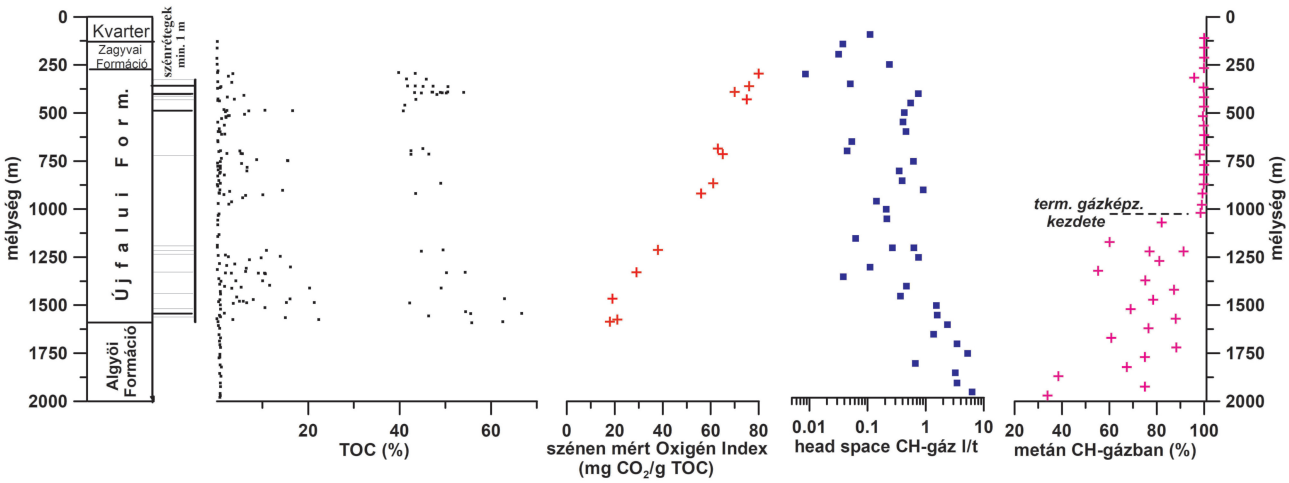
A Pannon-tó előbbiekben vázolt visszahúzódásának megfelelően a tavi összlet felső részén kifejlődött, számos lignitréteggel tagolt deltaüledékekből felépülő Újfalui Formáció az Alföldön északról dél felé haladva fiatalodik.

Az Újfalui Formáció vastag lignitrétegeket tartalmazó része a Bükkaljai Lignittelepes Tagozat. Az Északi-középhegység előterében a tagozat vastagsága DK felé nő, és 2–5° dőléssel egyre mélyebbre kerül (SZOKOLAI 1984, HÁMOR-VIDÓ et al. 2018). Az Újfalui Formációnak a Tiszapalkonya–I (Tp–I) alapfúrásban (*1., 2. ábra*) 289,2 és 484 m között harántolt, összesen 20,3 m-nyi lignitet tartalmazó része MAGYAR (2010) szerint rétegtanilag megfelel a Bükkábrány és Visonta külfejtéseiben feltárt képződménynek. A Tp–I által 500 m-nél kisebb mélységben harántolt, vastag lignitrétegek DK felé folytatódnak, VITÁLIS (1939) Balmazújváros környékén mélyült vízfúrásokból 170–240 m mélységben harántolt, 14 m vastagságot is elérő lignittelepeket írt le.

A gyors üledékfelhalmozódás és a 4, sőt akár 5 °C/100 m-nél is nagyobb geotermikus gradiens miatt az Újfalui Formáció alsó részén az Alföld egyes területein már barnaszénrétegek vannak. Vitrinit R_0-adatok a Makó–3 (*2. ábra,* HETÉNYI et al. 1993) és a Tp–I (BRUKNER-WEIN & SAJGÓ 1990) esetében, de több más fúrásban is bizonyítják a barnakőszén-állapot (R_0 = 0,35–0,4%) elérését.

1. ábra. A preneogén aljzat mélysége az Alföldön JUHÁSZ (1994) után

Figure 1. *Top of the pre-Neogene basement of the Great Hungarian Plain after JUHÁSZ (1994)*



2. ábra. A Tp–I alapfúrás szervesgeokémiai szelvénye. Litosztratigráfia HAROLD (2017), TOC és szénrétegek HÁMOR (1987), a vékony vonalak min. 1 m, a vastag vonalak 2–6 m vastag szénrétegeket jelölnek, Oxigén Index HETÉNYI (1988), head space gáz adatok VETŐ & BERTALAN-BALOGI (1994) és VETŐ (2014) szerint

Figure 2. *Organic geochemical profile of the Tp-I scientific borehole. Lithostratigraphy after HAROLD (2017), TOC and coal thickness after HÁMOR (1987), the thin and thick lines represent coal layers of min. 1 m and 2–6 m thickness, Oxygen Index after HETÉNYI (1988), head space gas data after VETŐ & BERTALAN-BALOGI (1994) and VETŐ (2014)*

Biogén metán képződése üledékes medencékben

A következőkben elsősorban CLAYPOOL & KAPLAN (1974), WHITICAR (1999) és PARKES et al. (2007) alapján foglalom össze a biogénmetánkeletkezés geokémiáját. Ezek a szerzők átlagos (<1%) TOC tartalmú, sziliciklasztos tengeri üledékeket vizsgáltak, de megállapításaik a tenger méretű és élettartamú Pannon-tó üledékeire is érvényesek.

Az üledékek szerves anyaga a betemetődés során a baktériumok működése és a hőmérséklet növekedése miatt folyamatos átalakuláson megy át, aromatizálódik, C-tartalma növekszik, O- és H-tartalma csökken, és viszonylag kis molekulatömegű szervetlen és szerves komponensek keletkeznek belőle.

Az aerob baktériumok a felhalmozódó üledék pórusvizében oldott kis mennyiségű (néhány ml/l), szabad oxigénnel (O_2) oxidálják a szerves anyagot majd az O_2 elfogyása után az anaerob fermentáló baktériumok alifás savanionokat, elsősorban acetátot (CH_3COO^-) és más szervetlen és szerves ionokat, molekulákat hasítanak le abból. A fermentálók működésével párhuzamosan az ugyancsak anaerob szulfátredukáló baktériumok az acetátot CO_2-é oxidálják. A szulfátkoncentráció kb. 10 mg/l alá csökkenése után – ez max. néhány tíz méteres betemetődéssel be is következik – a szulfátredukálókat a metántermelő baktériumok váltják fel és aktívak maradnak 75–80 °C eléréséig.

Üledékekben, üledékes kőzetekben a biogén metán keletkezésének két fő útja az acetát fermentálása és a szén-dioxid hidrogénnel történő redukciója

A CO_2-nek három fő forrása van: (i) bakteriális szulfátredukció, (ii) acetát és formiát fermentáció és (iii) a kerogén érése.

Az acetátot és a formiátot a fermentáló baktériumok termelik, ill. a hőmérséklet növekedésével előrehaladó érés során a szerves anyagból (továbbiakban kerogén) acetát baktériumok közreműködése nélkül is keletkezik.

H_2 keletkezik részben a kerogénnek az érés/betemetődés kezdetén különösen intenzív aromatizációjával, részben fermentációval.

acetát fermentáció:

$$CH_3COO^- + H_2O = CH_4 + CO_2 + OH^- \quad \text{(1. egyenlet)}$$

formiát fermentáció:

$$HCOO^- + H_2O = CO_2 + H_2 + OH^- \quad \text{(2. egyenlet)}$$

szén-dioxid redukció:

$$CO_2 + 4\,H_2 = CH_4 + 2\,H_2O \quad \text{(3. egyenlet)}$$

A CO_2-t nem csak a hidrogénnel történő redukciója fogyasztja, jelentős része a víz–kőzet kölcsönhatás során Na-bikarbonáttá alakulva a pórusvízben oldódik, ill. autigén karbonátásványokat alkot.

A biogén metán keletkezésében részt vevő anyagok képletét és egyes tulajdonságait az *I. táblázat* tartalmazza.

A metán biogén keletkezésének intenzitása, ill. a biogén metán és a termikus CH-gázok keletkezésének idő és térbeli viszonya sok tényezőtől – a felhalmozódó szerves anyag koncentrációja és típusa, a lerakó víz kémizmusa, külö-

I. táblázat. A biogén metán keletkezésében részt vevő anyagok képlete, tömege, mmol-nyi és mol-nyi mennyiségei

Table I. *Reactants and products of biogenic methane formation - formules, masses, amounts in mmol and mol*

	Képlet	mmolnyi mennyiség (mg)	mol-nyi térfogat normál állapoton
Acetát	CH_3COO^-	59	
Formiát	$HCOO^-$	45	
Hidrogén	H_2	2	22,41 liter
Hidroxil	OH^-	17	
Metán	CH_4	16	22,41 liter
Szén-dioxid	CO_2	44	22,41 liter
Víz	H_2O	18	

nösen is a szulfáttartalma, nutriensek (foszfor és nitrogén) és reaktív vasásványok mennyisége, a betemetődés sebessége és időtartama, valamint a geotermikus grádiens – függ. A metán biogén keletkezése igen nagy, akár 60‰-t is elérő C-izotóp frakcionációval jár, míg a termikus metán esetében ez a frakcionáció jóval kisebb (többek között SCHOELL 1988). Ezért a stabil C- izotóp arányok ismeretében a tisztán biogén és a tisztán termikus metán többnyire jól elkülöníthető; a biogén metán δ^{13}C-je általában –55‰-nél negatívabb.

Az acetát fermentációjával keletkező metán δD–je általában jóval negatívabb a CO_2 redukciójával keletkezőénél. Eléggé általánosan elfogadott magyarázat (WHITICAR 1999) szerint ezt az okozza, hogy az acetát metil (CH_3) -csoportjában lévő hidrogén és a pórusvíz izotóposan jóval nehezebb hidrogénje között nincsen izotópcsere, míg a CO_2 redukcióját „végző" H_2 és a pórusvíz hidrogénje között ez jelentős.

HUNT (1995) szerint a termikus metán képződése már a biogén metánkeletkezés befejeződése előtt, kb. 60 °C elérésekor megkezdődik.

A Pannon medencében 50–65 °C hőmérséklet elérésével, tehát még a biogén metánkeletkezés befejeződése előtt megkezdődik a metán és a C_{2-5} gázok termikus keletkezése. HETÉNYI et al. (1993) szerint a Makó–3 1450 m-nél mélyebbről vett furadékmintáiból állás közben felszabadult CH-gáz (head space gáz) több mint 1%-a propán és bután (lásd később *4. ábra*), ezért a korai szénhidrogéngáz-képződés zónájának tetejét erre a mélységre teszik. A Pannon-medence magyarországi részén öt, végig maggal mélyített alapfúrás mintáiból felszabadult head space gázban a C_{2-4} komponensek mennyisége 680–1250 m mélység alatt, ill. 0,33–0,37% vitrinit R_0 elérésekor nyomnyiról hirtelen 10% fölé emelkedik, jelezve a korai termikus gázképződés megindulását (többek között KÁRPÁTI et al. 1999, VETŐ 2014).

Biogén metán keletkezése szenekben

Széntelepes összletekben a biogén metán keletkezése kvalitatíve ugyanolyan, mint átlagos TOC-tartalmú sziliciklasztos tengeri üledékekben. Azonban az a tény, hogy a szénrétegek képviselik az összlet teljes TOC-tartalmának igen nagy hányadát, pl. a Tp–I által harántolt Újfalui Formáció esetében kb 70%-át, sokban átírja a biogén metánkeletkezés általánosan elfogadott szcenárióját.

HETÉNYI (1988) megállapította, hogy a diagenezis és a korai katagenezis során a szén OI-e lineárisan csökken az érettség növekedésével.

A medence süllyedésekor a 75–80 °C-nál nagyobb hőmérsékletet elért szenekben megszűnik a biogén metán keletkezése, majd a medence kiemelkedése/lehűlése során újra elkezdődhet. A kiemelkedés során keletkező biogén metánt másodlagos jelzővel illeti a szakirodalom (többek között SCOTT et al. 1994). Szénhez kötött metánt (Coal Bed Methane, CBM) főként invertált medencékből, gyakran csak néhány száz méter mélységben lévő szénrétegekből termelnek. FLORES et al. (2008) a Powder River-medence (Wyoming, USA) 165 szénhez kötött metánt termelő fúrásának gázát vizsgálta; ezek közül 122 fúrás 300 m-nél kisebb mélységből termel és csupán 43 mélyebbről, max. 6–700 m-ből.

A két legjelentősebb CBM-felhalmozódást a Powder River-medence paleocénjében, ill. a San Juan-medence (New Mexico, USA) felső krétájában tárták fel, mindkettőből zömmel másodlagos biogén metánt termelnek (FORMOLO et al., 2008).

Ezért a szénből történő biogén metánkeletkezéssel foglalkozó gazdag szakirodalom (pl. WARWICK et al. 2008) megállapításait óvatosan szabad csak alkalmazni az Újfalui Formáció lignitjeire, barnaszeneire (továbbiakban szenek), amelyek még nem vagy csak alig kezdtek kiemelkedni (BALÁZS et al. 2017)

Mennyi biogén metán keletkezhetett pannóniai szenekben? – Rock-Eval-pirolízissel mért Oxigén Indexre alapozó becslés

Magyarország biogén metán felhalmozódásaival – közöttük a több milliárd m^3-es kunmadaras–tatárülési gázmezővel és a 30 milliárd m^3-es hajdúszoboszlói gázmező nagyon jelentős biogénmetán-tartalmával – akárcsak közvetve is foglalkozó publikációk (HOLCZHACKER et al. 1981, KONCZ 1983, CLAYTON et al. 1990, BALLENTINE et al. 1991, KONCZ & ETLER 1994, VETŐ et al. 2004, VETŐ 2014, HAROLD 2017, BARTHA et al. 2019) nem vagy alig vették számba a nagy tömegű kerogént képviselő, mélyen települő pannóniai szeneket mint az ismert vagy még felfedezésre váró biogén gáztelepek lehetséges anyakőzeteit.

Meg kell jegyezni, hogy a C- és H-izotóp-összetétele alapján a kunmadaras–tatárülési gázmező metánja (δ^{13}C –56,5‰, δD –240,5‰) és a hajdúszoboszlói gázmező fölé telepített nagyhegyesi kút termálvízében oldott metán (δ^{13}C –63,97‰, δD –224,53‰) is CO_2-redukciós úton keletkezett (VETŐ et al. 2004).

Munkámban bemutatok egy módszert az Alföldön nagy területen kifejlődött pannóniai szenekben végbement biogén metánkeletkezés nagyságrendjének megbecsülésére. A módszer a szénhidrogén-kutatás során rutinszerűen használt Rock-Eval-pirolízis által mért Oxigén Indexen alapul.

A CO_2 lehetséges forrásai közül a szulfátredukciót nem veszem figyelembe. Bár ezt az elhanyagolást a Pannontónak a tengerekénél valószínűleg jóval kisebb szulfáttartalma is indokolja, még fontosabb az, hogy a betemetődés első néhány tíz méterében a szulfátredukcióval keletkező CO_2 mennyisége eltörpül a szénből fermentációval, ill. érés-sel keletkező CO_2 mennyiségéhez képest.

A Rock-Eval-berendezés (ESPITALIÉ et al. 1986) egyik korai változata, a Rock-Eval II méri a kőzetből a pirolízis során 390 °C-ig keletkező CO_2 mennyiségét. Ennek a kőzet TOC-tartalmához viszonyított és mg CO_2/g TOC alakban kifejezett értéke az Oxigén Index (OI). Az 1980-as évek végéig a Szegedi Egyetem Ásványtan–Geokémiai és Kőzet-

tani Tanszéke Hetényi Magdolna által irányított laboratóriumában Rock-Eval II-vel vizsgálták számos hazai CH-kutató fúrás és a tudományos céllal, végig maggal mélyített Tp–I alapfúrás mintáit.

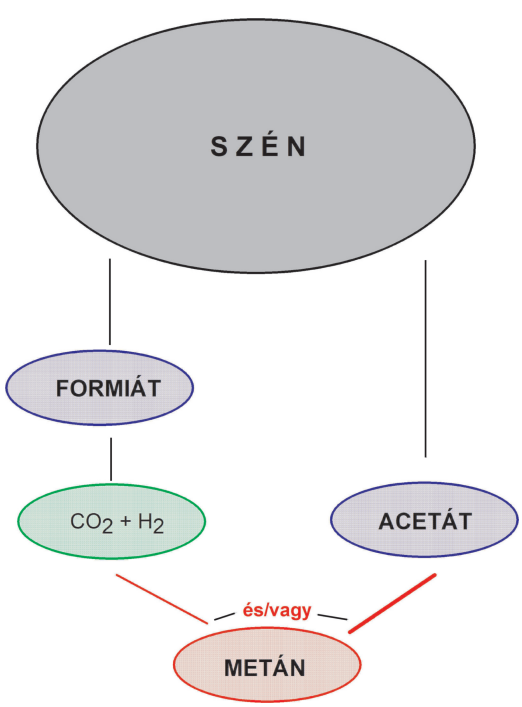
A Rock-Eval-pirolízis során végbemenő CO_2-keletkezés „megfelel" a kerogénből a betemetődés során történő CO_2, ill. formiát ($HCOO^-$), acetát és más alifás savanion keletkezésének, t.i. valamennyi alifás savanion „tartalmaz" CO_2-t.

Az acetát fermentáció és a CO_2 redukció egymás mellett végbemenő folyamatok, de míg az előbbi nem igényel H_2-t, utóbbinak feltétele külön H_2-forrás. H_2 keletkezik közvetlenül a kerogén aromatizációja során, de szenek esetében Flores et al. (2008) szerint a formiátfermentáció (2. egyenlet) még fontosabb forrása a H_2-nek.

A 3. egyenlet szerint egy CO_2-molekula redukciójához négy H_2-molekula szükséges. Ezért ha a H_2-t kizárólag a formiát széthasítása (2. egyenlet) biztosítja, akkor egy metánmolekula CO_2 redukciós keletkezéséhez a kerogénből négy formiátmolekulának kell felszabadulnia. Az acetát hasításával (1. egyenlet) történő metánkeletkezéshez viszont nincs szükség hidrogénre.

Tehát az OI ugyanakkora csökkenése négyszerannyi biogén metán keletkezésének felel meg acetát széthasítása esetében, mintha kizárólag a 2., majd a 3. egyenlet szerinti úton, CO_2 redukciójával történik. Mindezt a *3. ábra* szemlélteti.

Azonban a kerogénből közvetlenül vagy az acetát, ill. a formiát hasításával keletkező CO_2 egy jelentős része gázként vagy bikarbonátként a pórusvízben oldódik, ill. a víz–kőzet kölcsönhatás során karbonátásványok (kalcit, dolomit, sziderit) formájában a mellékkőzetekben és a szénben kiválik.



3. ábra. A szénből történő biogén metánkeletkezés legfontosabb lépései Flores et al. (2008) után módosítva

Figure 3. *The main steps of biogenic methane generation from coals modified after Flores et al. (2008)*

Varsányi et al. (1997) sokban hasonló módon értelmezték a dél-alföldi felszín alatti vizek bikarbonát-tartalma és egyes szerves komponensei keletkezését, a közöttük lévő kapcsolatokat.

A becslést a korai termikus gázképződés kezdetéig keletkezett biogén metánra korlátozom, mert acetát és nagyobb szénszámú alifás anionok, pl. propionát ($C_2H_5COO^-$) termikus úton is keletkeznek kerogénből (pl. Franks et al. 2001) és ennek figyelembevétele nem kezelhető bonyodalmakkal járna. Ezt az óvatosságot Varsányi et al. (1997, 2002) eredményei is indokolttá teszik; ők jelentős mennyiségű (max. 7,5 mmol/l) propionátot találtak több dél-alföldi termálkút vízében.

Kárpáti et al. (1999) szerint a Pannon-medence magyarországi részén öt 1,2–2,0 km-es, maggal mélyített alapfúrásban 50–67 °C hőmérséklet, ill. 0,33–0,37%-nyi vitrinit R_0-nak megfelelő érettség elérésekor mutatható ki diszperz C_{2-5} gázok jelenléte, ami jelzi, hogy a bezáró üledékben már nagy valószínűséggel megindult a termikus CH-gázok keletkezése.

Rock-Eval-mérésre alapozott becslés a Tp–I alapfúrás példáján

A Tp–I alapfúrást 1984–1985-ben mélyítették végig magvétellel, 1987,8 m-ben felső miocén üledékekben állt le. A harántolt, uralkodóan sziliciklasztos neogén összlet szerves geokémiai jellemzőit a *2. ábra* és a *II. táblázat* mutatják. Gyakoriak az egy-két dm vastagságú szénrétegek, a min. 1 m vastagságúak zöme a 294,6–489,1 és az 1160–1591,4 m közötti intervallumokban fejlődött ki. Környezetükben gyakoriak a néhány %, max. 20% TOC-t tartalmazó, 1–2 dm vastag, szenes agyag, huminites agyag néven leírt közbetelepülések. Az 53 mintán, főként szénmintákon mért vitrinit R_0 290 m és 1980 m között 0,2-ről 0,57%-re nő (Laczó I. mérései in Brukner-Wein & Sajgó 1990).

Az Újfalui Formáció legaljáról, az 1582–1591 m közötti beszűrőzött mélységszakaszból a lyukba beáramlott termálvíz 1065 l/m^3 metánt tartalmazott. Ez a 9 méter vastag szakasz homokkőből és 3 vékony rétegben kifejlődött, összesen 0,85 m vastag szénből épül fel. Az egyik szénréteg a

II. táblázat. A szénrétegek összvastagsága és a belőlük max. 1 km mélységre süllyedésükig keletkezett biogén metán min. mennyisége a Tp-I alapfúrásban harántolt Újfalui Formáció 9 mélységintervallumában

Table II. *Total thickness of the coal layers and minimal amounts of biogenic methane generated by them during their burial to max. 1 km depth in 9 depth intervals of the Újfalu Formation, Tp-I scientific corehole*

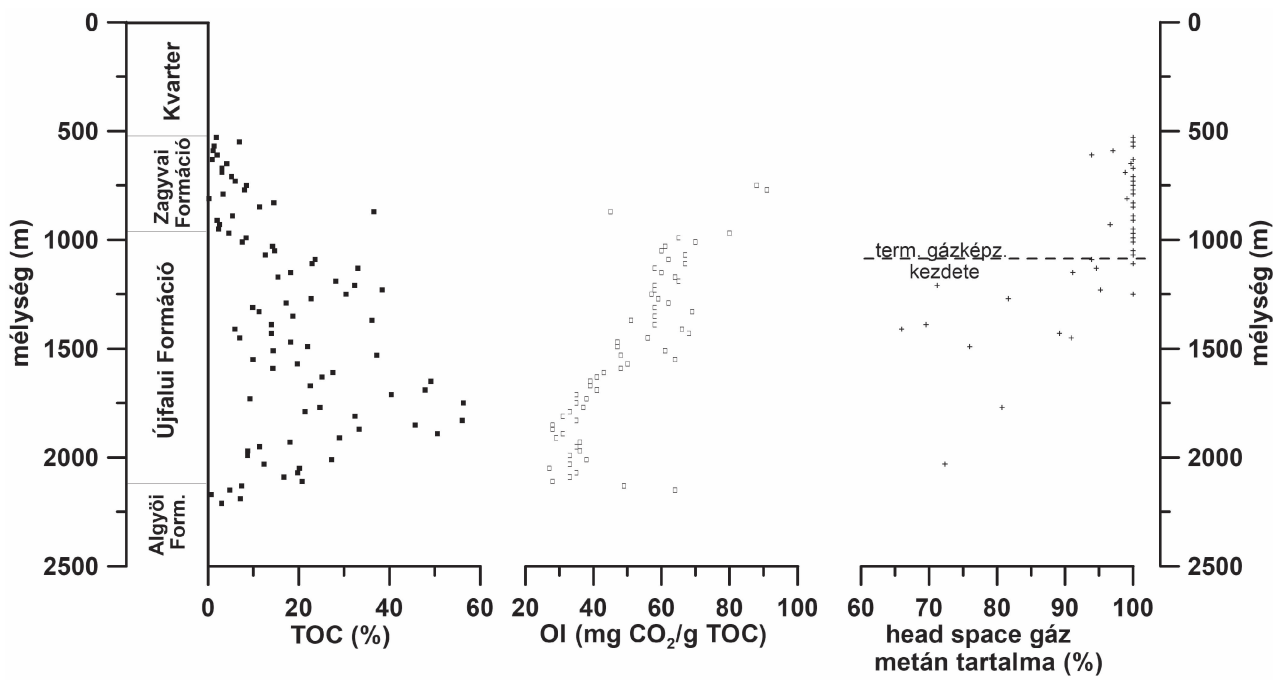
	Mélységköz (m–m)	Szénrétegek összvastagsága (m)	10 km sugarú körben keletkezett metán min. mennyisége (millió m^3)
1.	289,2–433,4	20,3	1600
2.	433,4–577,6	7,2	1702
3.	577,6–721,8	2,9	1143
4.	721,8–866,0	1,2	662
5.	866–1010	2,6	1844
6.	1010,0–1155,3	nincs szénréteg	
7.	1155,3–1300,7	6,4	5042
8.	1300,7–1446,0	7,3	5753
9.	1446,0–1591,4	12,2	9616

fúrás közben összetöredezett; a szénszemcsék mellett barna dolomitszemcséket is említ a terepi leírás. Valószínűnek tartom, hogy ez a nyilván autigén dolomit a szénből felszabadult CO_2 és a szénhamu alkotói közötti kölcsönhatás terméke.

HETÉNYI (1988) a mélység és a 13 szénmintán mért OI között kitűnő negatív korrelációt (r^2=0,99) talált, a 294,6 és 1586 m közötti intervallumban az OI 80-ról 20 mg CO_2/g TOC-re csökken (*4. ábra*). A termikus gázképződés a pelitek head space gázának összetétele szerint nagy valószínűséggel már 1010 m mélységben megkezdődik, míg feljebb a head space CH-gáz gyakorlatilag metánból áll, 1010 m mélységre betemetődő, 1 g TOC-t tartalmazó szénből 33,24 mg CO_2 szabadult fel. Az ezzel sztöchiometriailag egyenértékű acetát 59/44 × 33,24 mg = 44,57 mg, amiből arányosan 16,92 ml biogén metán keletkezhetett.

A 2. és 3. egyenlet szerint egy mmolnyi, vagyis 45 mg formiátból 1/4 mmolnyi, vagyis 5,6 ml metán keletkezik CO_2 redukcióval. Így a 294,6-ról 1010 m mélységre betemetődő, 1 g TOC-t tartalmazó szénből 4,23 ml biogén metán keletkezhetett.

Az 1010 m-nél kisebb mélységben harántolt szénrétegekből mindkét utat követve (a mélység és az OI közötti



4. ábra. A furadékminták TOC-tartalma, Oxigén Indexe és a head space CH-gáz metántartalma a Makó–3 fúrás által harántolt Újfalui Formációban és fedőjében HETÉNYI (1988) és HETÉNYI et al. (1993) szerint

Figure 4. *TOC, Oxygen Index and methane content of the head space HC-gas of the cuttings taken from the Újfalu Formation and its cover in the oil well Makó–3 after HETÉNYI (1988) and HETÉNYI et al. (1993)*

1010 m-nél nagyobb mélységben már csak kevesebb mint 90%-a metán (VETŐ 2014 és *2. ábra*).

Az OI és a mélység közötti kitűnő negatív korrelációnak megfelelően 1010 m-ben az OI 46,76 mg CO_2/g TOC, tehát a 294,6 és 1010 m közötti intervallumon áthaladó, 1 g TOC-t tartalmazó szénből 80–46,76=33,24 mg CO_2 vagy azzal sztöchiometriailag egyenértékű formiát/acetát szabadult fel.

Az 1. egyenlet szerint egy-egy acetát (tömege 59) ionból és víz- (tömege 18) molekulából egy-egy CO_2- (tömege 44) és metán- (tömege 16) molekula és egy OH^-- (tömege 17) ion keletkezik. A megfelelő mmolnyi mennyiségek 59 és 18 mg, ill. 44, 16 és 17 mg.

A két gáz, a CO_2 és a metán mmol-nyi mennyiségeinek térfogata normál állapotban egyformán 22,41 ml (*I. táblázat*).

Az 1. egyenlet szerint 1 mmol-nyi, vagyis 59 mg acetátból 1 mmol-nyi, vagyis 22,41 ml metán keletkezik.

A Rock-Eval-pirolízis eredményei szerint a 294,6-ról kitűnő negatív korrelációnak megfelelően arányban) kevesebb metán keletkezhetett.

A tőzegállapottól a 294,6 m-ig történt betemetődés során is keletkezett a szénből biogén metán; azonban mennyiségét ezt az utat követve nem lehet megbecsülni.

HORSFIELD et al. (2006) szerint a betemetődés és így a hőmérséklet növekedésével az 1. egyenlet szerinti, tehát acetáthasításos út jelentősége növekszik. Ezért valószínű, hogy a mélység és így a hőmérséklet növekedésével kezdetben inkább a 2. és 3. egyenlet szerinti minimális, majd egyre inkább az 1. egyenlet szerinti maximális keletkezéssel kell számolni. Ezzel összhangban VETŐ et al. (2004) egy kivétellel csak 1400 m-nél mélyebben találtak az acetáthasítással keletkezőre jellemző C- és H-izotópos összetételű oldott metánt alföldi termálvizekben.

Óvatosságból a keletkezett biogén metán mennyiségét úgy becsülöm, mintha kizárólag formiátból lehasított H_2 és CO_2 közötti reakcióval keletkezett volna.

A becsléshez az Újfalui Formáció 1010 m feletti és alatti részeit 5, ill. 4 egyenlő vastagságú intervallumra bontottam (*II. táblázat*). Az egyes intervallumokban lévő szénrétegek összes vastagságát a *II. táblázat* tartalmazza.

Vegyük példának a 866–1010 m közötti 5. intervallumot, és tételezzük fel, hogy a benne lévő szénrétegekből csak CO_2 redukcióval keletkezett metán a 2. és 3. egyenletek szerint.

1) A szénrétegek 866 m-nél mélyebbre temetődtek be, tehát valamennyiükre jellemző, hogy 1 g TOC-t tartalmazó anyagukból a 4,23 ml legalább négyötöde, vagyis 3,34 ml metán keletkezett. Az intervallumban lévő szénrétegeket egyszerűsítés céljából úgy kezelem, mintha azok az intervallum közepén lennének, ezért úgy számolok, hogy még a 4,23 ml tizede, vagyis még 0,423, összesen 3,763 ml metán képződött az 1 g TOC-t tartalmazó anyagukból.

2) Úgy tekintem, hogy a Tp–I köré írható 10 km sugarú, tehát 314 km^2 területű körben 866 és 1010 m között egységesen 2,6 m összvastagságú szén van, aminek a térfogata 314 × 2,6 = 816,4 millió m^3. A szénrétegek száraz sűrűségét 1,29 t/m^3-nek tekintve tömegük 1053 millió tonna. A szénrétegek TOC-tartalmát egységesen 46%-nak tekintve a 1053 millió t szénben 485 millió t a TOC tömege. Ha 1 g TOC-ből 3,763 ml metán keletkezett, akkor 485 millió t-ból 485 × 3,763, vagyis 1844 millió m^3 metán keletkezett.

Ugyanilyen úton becsülöm a 4., 3., 2. és 1. intervallumokban keletkezett metán mennyiségét, csupán a 4,23 ml metán héttizedével, öttizedével, háromtizedével, ill. egytizedével és az egyes intervallumokban lévő szénrétegek összes vastagságával számolok.

A 7., 8. és 9. intervallumok szénrétegeiben a termikus gázképződés kezdetéig keletkezett biogén metán mennyiségét ugyanígy becsülöm, csupán a g TOC-re eső teljes 4,23 ml-el számolok.

A szénrétegekben keletkezett biogén metán mennyiségének a becslését azért merem kiterjeszteni a Tp–I alapfúrás körüli 10 km-es sugarú körre, mert a tőle DNy-ra, ill. KÉK-re 10, ill. 18 km távolságra lemélyített Mobil Erdgas-Erdöl Tiszakeszi Tk–1 és a HHEN Tiszavasvári Tiv–6 fúrások nagy vastagságban harántoltak szénrétegekkel tagolt képződményeket.

A Tk–1 furadékmintáin 1200-tól 2144 m-ig 5 méterenként végeztek Rock-Eval-méréseket (MBFSz Adattár 1032/4). 1210 és 2065 m között a TOC-tartalom zömmel nagyobb 1%-nál, és vannak 10%-nál is több TOC-t tartalmazó minták, amelyek nagy valószínűséggel szénrétegeket jeleznek.

A Tiv–6 fúrás Harold (2017) értelmezése szerint 402 m mélységben érte el az Újfalui Formációt és 546 és 1273 m között több lignitréteget harántolt.

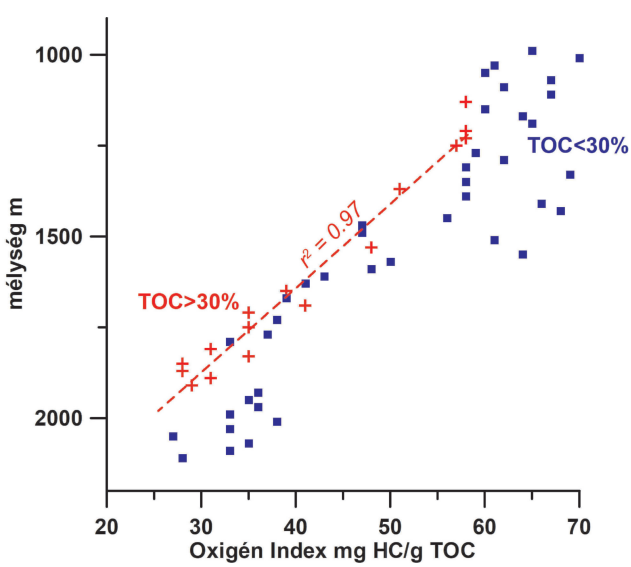
Természetesen furadékmintákon végzett Rock-Eval-mérések alapján nem lehet meghatározni a szénrétegek vastagságát, a vékonyabb szénrétegeket pedig azonosítani sem lehet.

Ki lehet-e terjeszteni az OI-re alapozó becslést a medence más részeire?

Az Újfalui Formációt a hazai olajkutató fúrások zöme is harántolta. Ezek közül ismereteim szerint a Makó–3 esetében történt a legrészletesebb szerves geokémiai vizsgálat.

Az Újfalui és a fedőjében települő Zagyvai Formáció furadékmintáin 20 méterenként mérték a Rock-Eval-paramétereket, a vitrinit R_0-t és a head space gáz összetételét (*4. ábra*). A furadék gyakran 30, sőt akár 50%-ot is elérő TOC-tartalma alapján a szénrétegek az Újfalui Formáció jelentős alkotói, anyaguk nyilván feldúsult a furadékban.

Hetényi (1988) a Tp–I fúrásban megfigyelthez hasonló, de csupán jó negatív korrelációt (r^2 = 0,81) talált az Újfalui Formáció esetében az OI és a mélység között. A *5. ábrán* külön tüntettem fel a 30%-nál több, ill. kevesebb TOC-t tartalmazó mintákat. A 30%-nál több TOC-t tartalmazó, uralkodóan nyilván szénből álló minták esetében az OI és a mélység közötti negatív korreláció már kitűnőnek mondható (r^2 = 0,97), míg a kisebb TOC-tartalmú minták esetében a korreláció szemmel láthatóan jóval gyengébb, és a minták OI-je általában jelentősen nagyobb a szomszédságukból vizsgált, 30%-nál több TOC-t tartalmazó mintákénál.



5. ábra. Az OI mélységgel való csökkenése a Makó–3 fúrásban harántolt Újfalui Formáció 30%-nál több, ill. kevesebb TOC-t tartalmazó furadékmintáiban

Figure 5. *Decrease of OI with depth in cuttings with TOC content above and below 30%, Újfalu Formation, oil well Makó–3*

A TOC-ben szegényebb furadékminták nyilván jelentősebb mértékben állnak pelites, homokos kőzetanyagból. A pelites, homokos üledékek kerogénje főként a szárazföldről behordott növényi anyagból képződött, ezért nagyobb az oxigéntartalma, mint a szén kerogénjének, amely a mocsárerdők helyben felhalmozódott, kevésbé oxidált anyagából alakult ki

Az a tény, hogy a Makó–3 30%-nál több TOC-t tartalmazó, uralkodóan szénből állónak tekinthető furadékmintáiban is kitűnő negatív korrelációt találunk az OI és a mélység között,

valószínűsíti, hogy a Tp–I szénrétegeire kidolgozott becslési módszer nemcsak a Tp–I szűk környezetében, hanem az Alföld, sőt az egész medence más területein is alkalmazható.

Több, mint kérdéses, hogy a korábban lemélyített szénhidrogén- és termálvízkutató fúrásokból vett, évtizedek óta levegőn tárolt mag- és furadékszén mintákon mért OI releváns lenne-e.

Megoldást csak a korábban lemélyített fúrásokból frissen vett szén oldalfal minták Rock-Eval-vizsgálata jelenthet. Ez természetesen lecsökkenti a számításba vehető fúrások körét.

Következtetések

A Tp–I alapfúrás által harántolt szénrétegekre az Oxigén Index ismeretében becsülhető a mai napig belőlük keletkezett biogén metán minimális mennyisége.

A becslési módszer elvben kiterjeszthető az Újfalui Formáció egész kifejlődési területére. Ehhez ismerni kell (i) a szénrétegek vastagságát/mélységét, valamint (ii) a szén OI-e és a mélység közötti összefüggést.

Javaslatok a becslés területi kiterjesztésének esetére

A szénhidrogén- és termálvízkutató fúrások archív lyukgeofizikai szelvényeinek szénre kihegyezett értékelésével meg kell állapítani a szénrétegek vastagságát.

Frissen vett szén oldalfal mintákon meg kell mérni az OI-t.

Köszönetnyilvánítás

A cikk megírását az tette lehetővé, hogy HETÉNYI Magdolna felismerte az Oxigén Index érettségmutató szerepét.

A LEMBERKOVICS Viktorral, SZALAY Árpáddal és VARSÁNYI Irénnel folytatott eszmecserék nagyban segítették a cikk megírását. SZTANÓ Orsolyának köszönöm tartalmi és formai szerkesztői megjegyzéseit, nagy hasznára váltak a cikknek. Köszönöm BARTHA Attila és egy anonim lektor kérdéseit, továbbgondolásra sarkalló kritikai megjegyzéseit.

Irodalom – References

BALÁZS, A., MAGYAR, I., MATENCO, L., SZTANÓ, O., TŐKÉS, L. & HORVÁTH, F. 2017: Morphology of a large paleolake: analysis of compaction in the Miocene–Quaternary Pannonian Basin. – *Global and Planetary Change* 171, https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2017.10.012

BALLENTINE, C. J., O'NIONS, R. K., OXBURGH, E. R., HORVÁTH, F. & DEÁK, J. 1991: Rare gas tracing of hydrocarbon accumulation, crustal degassing and groundwater flow in the Pannonian Basin. – *Earth and Planetary Science Letter* **105,** 229–246. https://doi.org/101016/0012-821X(91)90133-3

BARIC, G. 1993: Coal-bed hydrocarbon characteristics of the Vrbak – Benkovica exploration locations. – *NAFTA* **44,** 543–554.

BARTHA, A., BALÁZS, Á. & SZALAY, Á. 2019: On the tectono-stratigraphic evolution and hydrocarbon systems of extensional back-arc basins: inferences from 2D basin modelling from the Pannonian basin. – *Acta Geodetica et Geophysica* **53/3,** 369–394. http://dx.doi.org/10.1007/s40328-018-0225-0

BROWN, A. 2011: Identification of source carbon for microbial methane in nonconventional gas reservoirs. – *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **95,** 1321–1338. https://doi.org/10.1306/01191110014

BRUKNER-WEIN, A. & SAJGÓ, CS. 1990: Diagenesis in Neogene coal sequence. A study on soluble organic matter. – *Organic Geochemistry* **16,** 219–227. https://doi.org/10.1016/0146-6380 (90)90042-X

CLAYPOOL, G. E. & KAPLAN, I. R. 1974: The origin and distribution of methane in marine sediments, – In: KAPLAN, I. R. (ed.): *Natural Gases in Marine Sediments.* Plenum Press, New York, 99–139. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2757-8_8

CLAYTON, J. L., SPENCER, C. W., KONCZ, I. & SZALAY, Á. 1990: Origin and migration of hydrocarbon gases and carbon dioxide, Békés Basin, southeastern Hungary. – *Organic Geochemistry* **15,** 233–247. https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90002-H

CROSDALE, P. J., MOORE, T. A. & MARES, T. E. 2008: Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biologically-sourced gas reservoir. – *International Journal of Coal Geology* **76,** 166–174. https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.04.004

ESPITALIÉ, J., DEROO, G. & MARQUIS, F. 1986: La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. – *Revue de l'Institut Francais du Pétrole* **41,** 73–89.

FLORES, R. M., RICE, C. A., STRICKER, G. D., WARDEN, A. & ELLIS, M. S. 2008: Methanogenic pathways of coal bed gas in the Powder River Basin, United States: The geologic factor. – *International Journal of Coal Geology* **76,** 52–76. https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.02.005

FODOR B. 2006: Magyarország szénhezkötött metánvagyona. – *Földtani Közlöny* **136,** 573–590.

FORMOLO, M., MARTINI, A. & PETSCH, S. 2008: Biodegradation of sedimentary organic matter associated with coalbed methane in the Powder River and San Juan Basins, USA. – *International Journal of Coal Geology* **76,** 86–97. https://doi.org/10.1016/ j.coal.2008.03.005

FRANKS, S. G., DIAS, R. F., FREEMAN, K. H., BOLES, J. R., HOLBA, A., FINCANNON, A. L. & JORDAN, E. D. 2001: Carbon isotopic composition of organic acids in oil field waters, San Joaquin Basin, California, USA. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65,** 1301–1310. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00606-2

Golding, S. D., Boreham, C. J. & Esterle, J. S. 2013: Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters: A review. – *International Journal of Coal Geology* **120,** 24–40. https://doi.org/10.1016/j.coal2013.09.001

Harold Zs. 2017: Északkelet-Alföld szénhidrogén rendszereinek elemzése egy kétdimenziós numerikus szelvény eredményei alapján. – *MSc diplomadolgozat*, ELTE Általános és Alkalmazott Földtani Tanszék, 140 p.

Hámor T. 1987: Összefoglaló jelentés a Tiszapalkonya–I alapfúrásról. – *Kézirat,* MBFSz Adattár 1040/6

Hámor-Vidó M., Kovács J., Farics É., Sebe K., McIntosh R. W., Barczikayné Szeiler R. & Püspöki Z. 2018: Magyarországi szénelőfordulások földtani, teleptani, szerkezeti és vízföldtani adottságai. – In: Püspöki Z. (szerk.): *A hazai szénvagyon és hasznosítási lehetőségei.* Magyar Bányászati és Földtani Szolgálat, Budapest, 29–84.

Hetényi, M. 1988: Methods for measuring the maturity of organic matter in diagenesis stage. – *Acta Mineralogica–Petrographica, Szeged* **29,** 107–118.

Hetényi, M., Koncz, I. & Szalay, Á. 1993: Organic geochemical evaluation of the Makó–3 borehole. – *Acta Geologica Hungarica* **36,** 211–222.

Holczhacker, K., Koncz, I. & Fisch, I. 1981: A stabilszénizotóparány-adatok felhasználási lehetőségei. – *Kőolaj és Földgáz* **114,** 178–187.

Horsfield, B., Schenk, H. J., Zink, K., Ondrak, R., Dieckmann, V., Kallmeyer, J., Mangelsdorf, K., di Primio, R., Wilkes, H., Parkes, R. J., Fry, J. & Cragg, B. 2006: Living microbial ecosystems within the active zone of catagenesis: Implications for feeding the deep biosphere. – *Earth and Planetary Science Letters* **246,** 55–69. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.03.040

Hunt, J. 1995: *Petroleum Geochemistry and Geology.* – Freeman, San Francisco, 740 p.

Juhász Gy. 1994: Magyarországi neogén medencerészek Pannon s.l. üledéksorának összehasonlító elemzése. – *Földtani Közlöny* **124,** 341–365.

Kanduc, T. & Pezdic, J. 2005: Origin and distribution of coalbed gases from the Velenje basin, Slovenia. – *Geochemical Journal* **39,** 397–409. https://doi.org/10.2343/geochemj.39.397

Kárpáti, Z., Sajgó, Cs., Vető, I., Klopp, G. & Horváth, I. 1999: Organic matter in thermal waters of the Pannonian Basin – A preliminary report on aromatic compounds. – *Organic Geochemistry* **30,** 701–712. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00006-6

Koncz, I. 1983: The stable carbon isotope composition of the hydrocarbon and carbon dioxide components of Hungarian natural gases. – *Acta Mineralogica–Petrographica, Szeged* **26,** 33–49.

Koncz, I. & Etler, O. 1994: Origin of oil and gas occurrences in the Pliocene sediments of the Pannonian Basin. – *Organic Geochemistry* **21,** 1069–1080. https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90070-1

Laubach, S. E., Marrett, R. A., Olson, J. E. & Scott, A. R. 1998: Characteristics and origins of coal cleat: a review. – *International Journal of Coal Geology* **35,** 175–207. https://doi.org/10.1016/ S166-5162(97)00012-8

Magyar I. 2010: A Pannon-medence ősföldrajza és környezeti viszonyai a késői miocénben. – *GeoLitera*, Szeged, 140 p.

Magyar, I., Radivojević, D., Sztanó, O., Synak, R., Ujszászi, K. & Pócsik, M. 2013: Progradation of the paleo-Danube shelf margin across the Pannonian Basin during the Late Miocene and Early Pliocene. – *Global and Planetary Change* **103,** 168–173. https://doi.org/10.1016/ j.gloplacha.2012.06.007

Parkes, R. J., Wellsbury, P., Mather, I. D., Cobb, S. J., Cragg, B. A., Hornibrook, E. R. & Horsfield, B. 2007: Temperature activation of organic matter and minerals during burial has the potential to sustain the deep biosphere over geological timescales. – *Organic Geochemistry* **38,** 845–852. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.12.011

Schoell, M. 1988: Multiple origins of methane in the Earth. – *Chemical Geology* **71,** 1–10. https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90101-5

Scott, A. R., Kaiser, W. R. & Ayers, W. B. Jr. 1994: Thermogenic and secondary biogenic gases, San Juan Basin, Colorado and New Mexico – Implications for coalbed gas producibility. – *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **78,** 1186–1209.

Szokolai Gy. 1984: Lignitkutatási eredmények a Mátra–Bükkalján. – *Földtani Kutatás* **27,** 31–35.

Ulrich, G. & Bower, S. 2008: Active methanogenesis and acetate utilization in Powder River Basin coals, United States. – *International Journal of Coal Geology* **76,** 25–33. https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.03.006

Van Voast, W. A. 2003: Geochemical signature of formation waters associated with coalbed methane. – *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **87,** 667–676.

Varsányi, I., Matray, J.-M. & Ó. Kovács, L. 1997: Geochemistry of formation waters in the Pannonian Basin (Southeast Hungary). – *Chemical Geology* **140,** 89–106. https://doi.org/10.1016/ S0009-2541(97)00045-4

Varsányi, I., Matray, J-M., Kárpáti, Z. & Ó. Kovács, L. 2002: Carbon forms in formation waters from the Pannonian Basin (Southeast-Hungary). – *Chemical Geology* **189,** 165–182. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00103-1

Vető I. 2014: Biogén metán a Pannon medence üledékeiben és felszínalatti vizeiben. – In: Pál-Molnár E. (szerk.): *Medencefejlődés és geológiai erőforrások*, GeoLitera 99–108.

Vető I. & Bertalan–Balogi M. 1994: A hazai hévizes zóna kőzeteinek szerves anyaga (mennyiség, típus, érettség). – In: Magyar Hidrológiai Társaság (szerk.): *Kárpát-medence vízkészlete és vízi környezetvédelme* **I,** 249–257.

Vető, I., Futó, I., Horváth, I. & Szántó, Zs. 2004: Late, deep fermentative methanogenesis as reflected by the H-C-O-S isotopy of the methane-water system in deep aquifers of the Pannonian Basin (SE Hungary). – *Organic Geochemistry* **35,** 713–723. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.02.004

Vitális I. 1939: *Magyarország szénelőfordulásai.* – Röttig-Romwalter, Sopron, 407 p.

Warwick, P. D., Breland, F. C. Jr. & Hackley, P. C. 2008: Biogenic origin of coalbed gas in the northern Gulf of Mexico coastal plain. – *International Journal of Coal Geology* **76,** 119–137. https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.05.009

Whiticar, M. J. 1999: Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. – *Chemical Geology* **161,** 291–314. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3

Kézirat beérkezett: 2020. 12. 22.