

Geochemické indikátory hydrogeologicky uzavretých štruktúr v Dunajskej panve; implikácie pre budovanie podzemných zásobníkov plynu

Tomáš Lánczos¹, Ján Milička¹ & Miroslav Pereszlényi²

¹Katedra geochémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; lanczos@fns.uniba.sk

²EURO – GEOLOGIC, a.s. Tomášikova 223/26, 82101 Bratislava II – Ružinov, mperesz@egeo.sk

AGEOS Geochemical indicators of hydrogeologically isolated structures in the Danube Basin; implications for potential gas storage objects

Abstract: One of the key conditions for underground gas storage (UGS) objects establishment is the presence of hydrogeologically isolated structures. These are mainly exhausted hydrocarbon deposits and aquifers in the Cenozoic fill and the basement of the Danube Basin. The geochemical indicators used to determine the aquifer isolation level of potential underground gas storage objects are based on the ratio of stagnant and dynamic water components. The most widely used indicator is the $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ molar ratio, assuming that the HCO_3^- concentration represents the dynamic origin of dissolved rock material by meteoric water and that the Cl concentration is the stagnant marine component. To distinguish these two components of the water in the aquifers the $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ indicator was combined with other parameters, such as $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ and $r\text{Cl}/r\text{Br}$ molar ratios. As for more aquifers of the Danube Basin contain higher amounts of carbon-dioxide we attempted to quantify the influence of the carbon dioxide on the water chemistry. The numerical model simulating rock-marine water interactions under different P_{CO_2} temperature and ion-exchange conditions proved the $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ molar ratio increase caused higher carbon dioxide partial pressure for this purpose. Consequently under the conditions of higher partial carbon dioxide pressure the $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ ratio is indicating a lower isolation level of the structure. Taking in account signs of the higher carbon dioxide pressure based on the numerical model combined with the abovementioned geochemical indicators the most convenient aquifers for UGS establishment were identified within the Slovak part of the Danube Basin. These are located within Badenian sediments in the Trakovice and Sered' areas, due to the presence of hydrogeologically isolated structures buried at depth intervals of 800 to 1150 m below ground level. Other potential convertible aquifers are present in the Lower and Middle Badenian sediments in the Komjatice and Želiezovce Depressions, especially in the following localities: Modrany at 1145 to 1670 m below the surface, Vrábľa approximately up to 2110 m and Zlaté Moravce at 1364 to 1374 m below surface.

Key words: Danube Basin, isolation of hydrogeological structures, underground gas storage objects, geochemical indicators, aquifers, carbon dioxide

1. ÚVOD

V posledných desaťročiach závislosť hospodárstva od zemného plynu v mnohých krajinách sveta dosiahla takú úroveň, že aj krátkodobé obmedzenie jeho dodávok môže narušiť ekonomickú stabilitu. Budovanie podzemných zásobníkov plynu (PZP) je teda stále veľmi aktuálne najmä v krajinách, ktoré sú prakticky celoročne závislé na importe zemného plynu a jeho uskladnení pre zimné obdobie. Takouto krajinou je aj Slovenská republika, kde domáca ťažba plynu už dlhodobo pokrýva menej ako jedno percento vlastnej spotreby.

Na prelome rokov 2008 a 2009 sme boli v Európe svedkami plynovej krízy, ktorej príčinou nebol nedostatok zdrojov zemného plynu, ani technologické problémy pri ťažbe alebo preprave. Dôvodom bol politicko-ekonomický konflikt medzi krajinou dodávajúcou plyn a tranzitnou krajinou. Dodávky plynu boli

zastavené síce len na relatívne krátku dobu, ale v a nevhodnom, teda zimnom období. Veľká časť krajín Európy bola napriek dlhodobým obchodným dohodám odrezaná od potrebných dodávok zemného plynu. Bola to jedna z možných ale reálnych situácií, ktoré jasne poukazujú na význam budovania podzemných zásobníkov plynu pre národné hospodárstvo.

Slovenská republika má v budovaní podzemných zásobníkov zemného plynu (PZP) takmer štyridsaťročnú tradíciu. Ideálnym prostredím pre vybudovanie PZP boli vyťažené ložiská plynu a ropy v pórovitých pieskovochoch neogénnej sedimentárnej výplne v juhovýchodnej časti viedenskej panvy, kde je v niekoľkých samostatných objektoch inštalovaná aktívna náplň asi 2,8 mld. m³ plynu s maximálnym denným výkonom 36 mil. m³. Vo vyťažených ložiskách plynu a ropy, vhodných pre vybudovanie PZP na Slovensku, sú už kapacity značne obmedzené. Perspektívnou alternatívou je vybudovanie PZP

v hlbšie uložených uzavretých hydrogeologických štruktúrach. Výhodou takéhoto riešenia môžu byť veľká uskladňovacia kapacita, dobré režimové vlastnosti pri vtláčaní a následnom odbere plynu a s tým spojené dostatočne vysoké denné výkony.

Nevýhodou PZP tohto typu v počiatočných štádiách budovania je nízky stupeň preskúmanosti štruktúry oproti vyťaženým ložiskám plynu alebo ropy a riziko nedostatočnej hydrogeologickej tesnosti. Okrem geofyzikálnych metód identifikácie vhodných geologických štruktúr je pre ich efektívnu konverziu na objekty PZP jednou z kľúčových podmienok miera hydrogeologickej uzavretosti danej štruktúry. V tomto prípade bola uzavretosť hydrogeologických štruktúr posudzovaná najmä na základe chemického zloženia podzemných vôd a prírodných plynov.

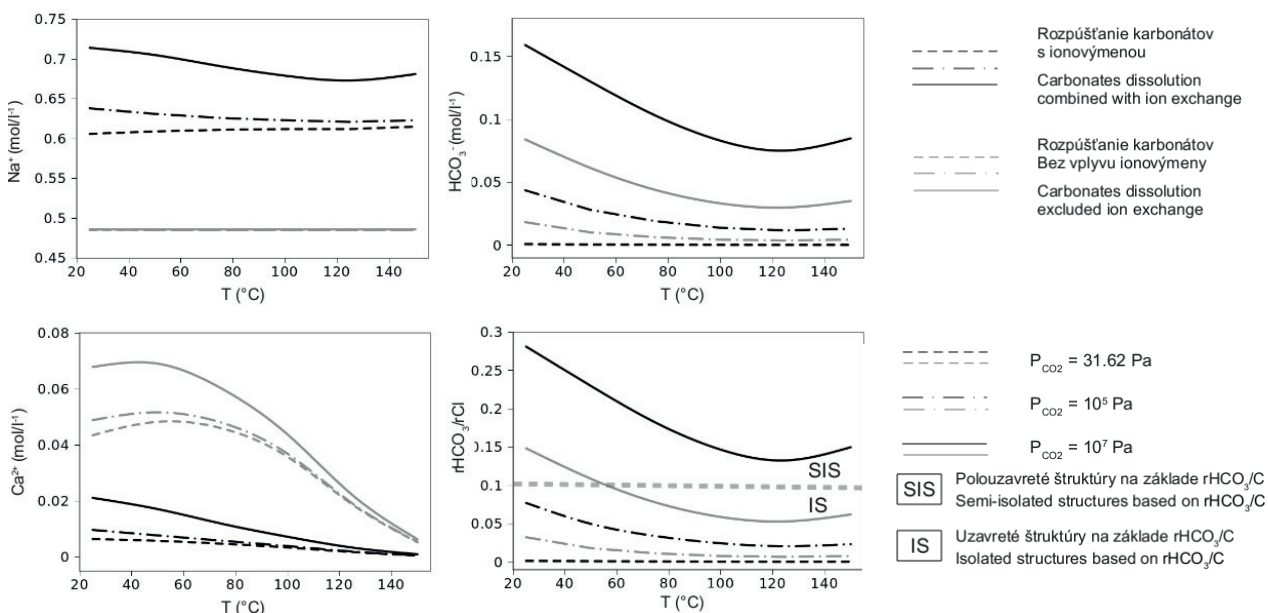
2. DATABÁZA ÚDAJOV

Výsledky prezentované v článku boli získané spracovaním rádovo stoviek analýz chemického zloženia vôd a plynov pochádzajúcich najmä z hlbokých vrtov naftového prieskumu realizovaného v minulosti v Dunajskej panve. Analýzy boli vykonané jednotnou metodikou v laboratóriách ČND/MND Hodonín a ČGÚ Brno. Relatívne najnovšie analýzy pochádzajú z vrtov hydrogeologického prieskumu realizovaného podnikmi IGHP Bratislava a GÚDŠ Bratislava. Protokoly týchto analýz sú zosumarizované v správe (Michalíček, 1992). Údaje boli revidované a usporiadané do jednotnej databázy, z ktorých boli vypočítané jednotlivé hodnotiace koeficienty a geochemické indikátory. Analytické a iné údaje v databáze publikoval Lánzos (2008).

3. INDIKÁTORY UZAVRETOSTI HYDROGEOLOGICKÝCH ŠTRUKTÚR

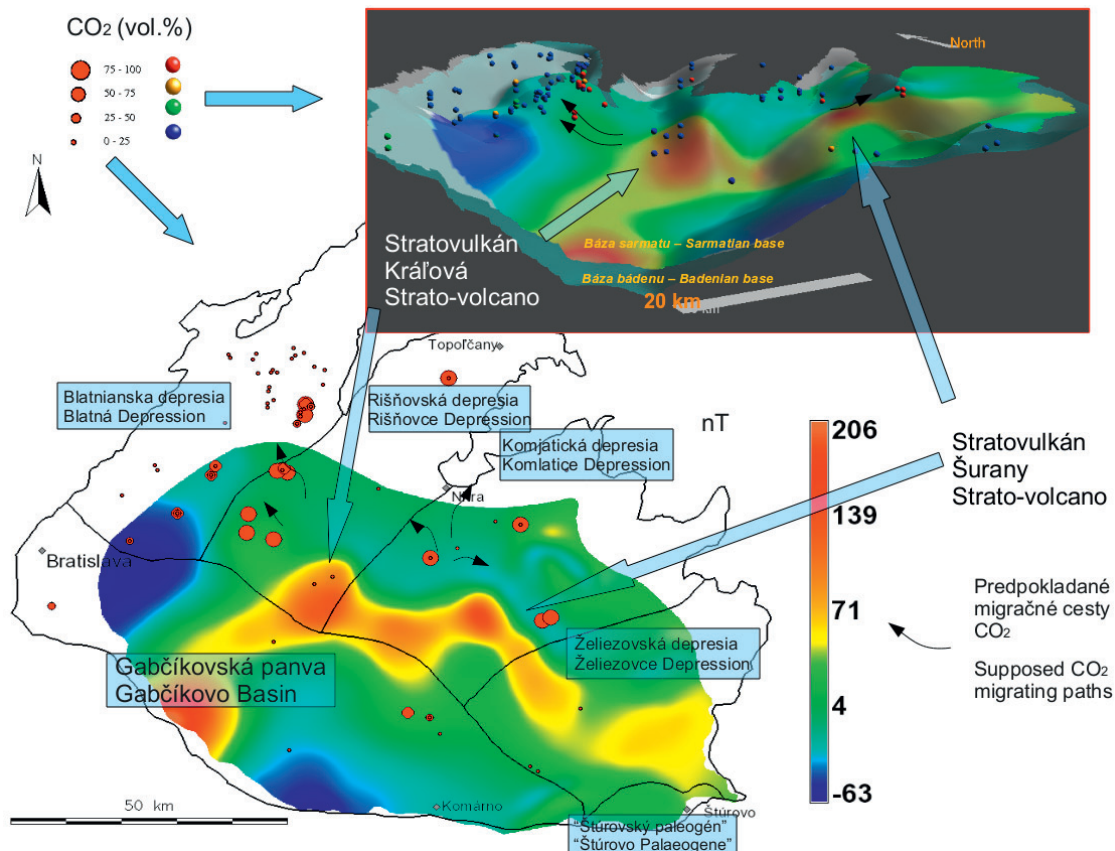
V hydrogeologickej a hydrogeochemickej praxi sa ako tradičný indikátor uzavretosti štruktúr zažilo používanie charakterizačného koeficientu $rHCO_3^-/rCl$ (Franko et al., 1975). Aplikácia tohto koeficientu vychádza z toho predpokladu že anión HCO_3^- je znakom litogénno-meteoritickej zložky vody, t. zn. že pochádza najmä z rozpúšťania karbonátových a aluminosilikátových horninotvorných minerálov infiltrujúcimi zrážkovými vodami, čiže inými slovami označuje mobilnú zložku. Anión Cl^- v uvedenom charakterizačnom koeficiente sa považuje za znak fosílny marinogénnej (stagnantnej) zložky vody. Podľa Franka et al. (1975) hodnoty koeficientu pod 0.1 indikujú uzavretú, interval hodnôt 0.1 až 1 polouzavretú, interval hodnôt 1.0 až 10 polootvorenú a hodnoty vyššie ako 10 otvorenú hydrogeologickú štruktúru.

Aplikácia tohto charakterizačného koeficientu môže byť značne problematická pokiaľ pôvod aniónov HCO_3^- a Cl^- nezodpovedá predpokladom. Takýto prípad nastáva za podmienok vyšších parciálnych tlakov CO_2 , keď v horninovom prostredí dochádza k zvyšovaniu koncentrácie aniónov HCO_3^- v dôsledku intenzívnejšieho rozpúšťania karbonátov a aluminosilikátov v horninovom prostredí ako aj rozpúšťania samotného CO_2 ako kyseliny uhličitej a jej následnej čiastočnej disociácie. Pokiaľ v systéme dochádza aj k ionovýmenným reakciám katiónov ako produktov rozpúšťacích reakcií, tak dochádza k narušeniu rovnováhy rozpúšťacej reakcie a k jej pokračovaniu, čo spôsobuje ďalšie zvyšovanie koncentrácie HCO_3^- . Tento jav ovplyvňuje hodnoty charakterizačného koeficientu $rHCO_3^-/rCl$ ich zvyšovaním, čo môže v konečnom dôsledku spôsobiť nesprávne závery o uzavretosti štruktúr.



Obr. 1. Výsledky matematickej simulácie rozpúšťania karbonátov (dolomitu a kalcitu) za rôznych parciálnych tlakov CO_2 , teplôt a ionovýmenných procesov.

Fig. 1. Results of mathematical carbonate dissolution simulation (dolomite and calcite) under conditions of different partial pressures of CO_2 , temperature and ion exchange processes.



Obr. 2. Obsahy CO₂ v prírodných plynách Dunajskej panvy vo vzťahu k distribúcii magnetických anomálií. Mapa distribúcie magnetických anomálií spracovaná podľa Šefaru et al. (1987).

Fig. 2. Carbon dioxide contents in natural gases in relation to the magnetic anomalies distribution in the Danube Basin. Map of magnetic anomalies distribution adapted after Šefara et al. (1987).

Za účelom exaktnej kvantifikácie horeuvedených procesov bol zostavený numerický model v prostredí PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999). Model simuluje interakcie morskej vody o chemickom zložení podľa Balla & Nordstroma (1991) s horninovým prostredím za podmienok troch rôznych hodnôt parciálnych tlakov oxidu uhličitého ($P_{\text{CO}_2} = 31,62, 10^5$ a 10^7 Pa) a teplotných podmienok 25 až 100 °C s krokom 25 °C. Parciálny tlak $P_{\text{CO}_2} = 31,62$ Pa zodpovedá jeho priemernej hodnote v atmosfére (Parkhurst & Appelo, 1999) a $P_{\text{CO}_2} = 10^7$ Pa približne zodpovedá maximálnym ložiskovým tlakom plynov v študovaných kolektoroch. Z dôvodov vysokých koncentrácií produktov rozpúšťania boli rovnováhy chemických reakcií v rámci modelu vypočítané na základe Pitzerových viriálnych rovníc (Pitzer, 1979). Ako interakcie s horninovým prostredím za uvedených podmienok boli simulované rozpúšťacie/zrážacie reakcie kalcitu a dolomitu. Simulácia bola opakovaná za podmienok súčasne prebiehajúcej ionovýmeny Ca^{2+} a Mg^{2+} za Na^+ . Na základe výsledkov počítačovej simulácie možno konštatovať že za podmienok parciálneho tlaku oxidu uhličitého 10^5 Pa a teplôt do 50 °C a za parciálneho tlaku 10^7 Pa v celom teplotnom rozsahu je simulovaná hodnota charakterizačného koeficientu $r_{\text{HCO}_3^-}/r_{\text{Cl}^-}$ vyššia ako 0,1, čo by indikovalo polouzavretú hydrogeologickú štruktúru avšak čistý marinogénny pôvod vody zostáva zachovaný počas celého priebehu simulácie (Obr. 1).

Zvýšené hodnoty parciálnych tlakov CO₂ v horninovom prostredí predneogénnych jednotiek Dunajskej panvy sa vyskytujú v okolí Serede a Abrahámu na rozhraní rišňovskej a blatnianskej depresie a na území komjaticej depresie v okolí Pozby, Vrábľa a Mojmíroviec, čo možno vzťahovať na postvulkanické aktivity v okolí pochovaných stratovulkánov Kráľová a Šurany bádenského veku (Obr. 2), ktoré boli lokalizované na základe mapovania magnetických anomálií (Šefara et al., 1987).

Anión Cl⁻ môže pochádzať tiež z rozpúšťania halitu infiltrujúcimi zrážkovými vodami, v takomto prípade však neindikuje fosílnu marinogénnu (stagnantnú) zložku ale litogénno-meteorickú, presnejšie halogénnu (mobilnú) zložku vody. Na rozlíšenie marinogénneho Cl⁻ od halogénneho sa používa charakterizačný koeficient $r_{\text{Cl}^-}/r_{\text{Br}^-}$. V recentnej morskej vode má koeficient $r_{\text{Cl}^-}/r_{\text{Br}^-}$ hodnotu 665 (ten istý hmotnostný pomer Cl⁻/Br⁻ má hodnotu 300). Pri kryštalizácii halitu má Br⁻ tendenciu sa hromadiť v zvyškovej solanke, a vykryštalizovaný halit je oproti morskej vode oň ochudobnený. Z toho vyplýva, že pokiaľ má molárny pomer $r_{\text{Cl}^-}/r_{\text{Br}^-}$ hodnotu vyššiu ako 665, voda sa mineralizovala rozpúšťaním halitu, čiže sa jedná o halogénne vody v zmysle genetickej klasifikácie litogénnych meteorických vôd (cf. Gazda, 1974). Tento genetický typ vody indikuje otvorenú štruktúru. Pokiaľ je táto hodnota nižšia ako 665, tak sa jedná o zvyškovú solanku po kryštalizácii halitu a hodnoty okolo 300

indikujú fosilnú morskú vodu, čiže uzavretú štruktúru. Tento koeficient sa zvykne uvádzať aj graficky ako závislosť Cl/Br od Na/Br (Chi & Savard, 1997). Viacerí autori upozorňujú na problémy s interpretáciou tohto koeficientu, keďže býva ovplyvnený rôznymi procesmi, napr. rozkladom bentosu pri vzniku ropy alebo mobilizáciou Br počas metamorfózy sedimentov v podloží panvy (Pačes, 1983), prípadne miešaním zvyškových solaníek a halogénnych vôd (Chi & Savard, 1997).

Koeficient rCl/rSO_4 sa používa na vyjadrenie ochudobnenia, resp. obohatenia fosilných vôd o sírany. V morskej vode je hodnota pomeru $rCl/rSO_4 = 7$. Ochudobnenie je dôsledkom bakteriálnej redukcie síranov, keď hodnota Cl/SO_4 môže stúpnuť až nad hodnotu 100. Obohatenie môže byť prejavom rozpúšťania sadrovca, resp. anhydritu, čiže znakom sulfátogénnych vôd v otvorených štruktúrach (Pačes, 1983).

4. HODNOTENIE PERSPEKTÍVNYCH LITO-STRATIGRAFICKÝCH JEDNOTIEK

Chemické analýzy podzemných vôd a plynov boli zvlášť hodnotené pre jednotlivé litostratigrafické jednotky: predneogénne podložie, sedimenty karpátu, bádenu, sarmatu, panónu, pontu a dáku. Na základe hodnotenia boli identifikované relevantné štruktúry v predneogénnom podloží a v sedimentoch bádenu a panónu, o ktorých pojednávame nižšie.

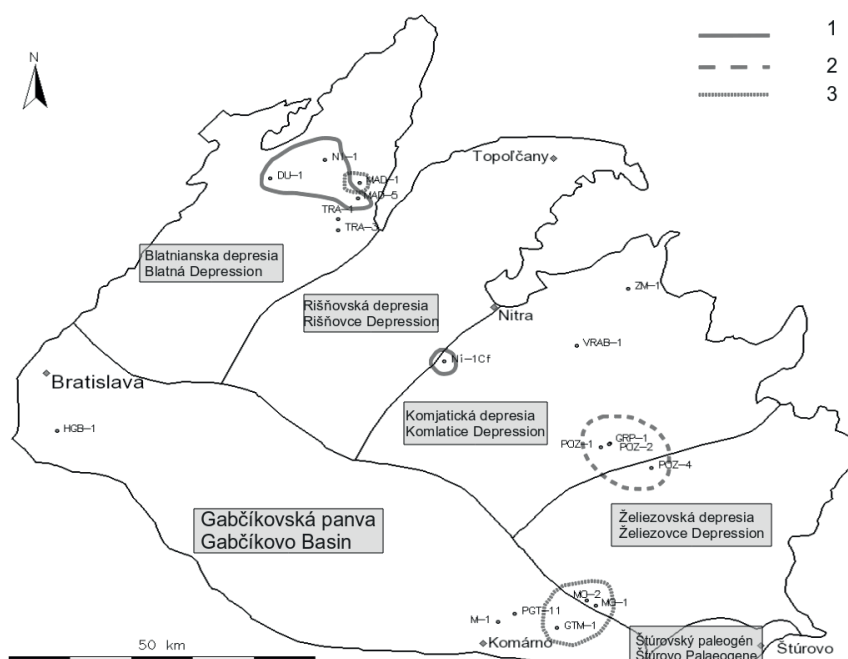
Predneogénne podložie

Predneogénne podložie predstavujú sedimenty paleozoika, mezozoika a paleogénu. Paleozoické horninové prostredie je reprezentované amfibolitmi, aplitickou rulou s kremíťom v oblasti Rusoviec (vrt HGB-1; Bondarenková & Klaučo, 1982), sericitickými a chloritickými fylitmi v oblasti Ivánky

(vrt IV-1; Biela, 1978), permskými až karbonskými arkózovými a drobovými pieskovecami vo vrte ZM-1 pri Zlatých Moravciach (Biela, 1978). Vzorky vôd zo sedimentov mezozoika pochádzajú zo severnej časti blatnianskej depresie (mezozoické sekvencie obalovej jednotky tatrika, krížňanského a chočského príkrovu, prípadne vyšších príkrovov), komjatickej depresie (mezozoická obalová jednotka veporika a chočský príkrov), a juhovýchodnej časti gabčíkovskej panvy (mezozoické sekvencie maďarského stredohoria). Paleogénne sedimenty sú zastúpené vzorkami z vrtovej MO-1 a 2 (Modrany) v paleogénnej sedimentárnej sukcesii budínskeho vývoja v železovskej depresii a z vrtu NI-1 (Nižná) v paleogénnych sedimentoch blatnianskej depresie (Vass, 2002). Lokalizáciu vrtovej odkaľ pochádzajú hodnotené vzorky reprezentujúce predneogénne podložie uvádzame na obr. 3.

Umiestnenie bodov v Piperovom grafe reprezentujúcich jednotlivé vzorky vôd pochádzajúcich z predneogénneho podložja panvy (Obr. 4) je zväčša sústredená v rohu reprezentujúcom $Na-Cl$ zložku a zvyšok je viac-menej rovnomerne rozptýlený v kosoštvorci grafu, čo indikuje prevažujúci marinogénny fosilný alebo halogénny typ vôd (v prípade mezozoických a paleozoických kolektorov sa evidentne jedná o infiltrované fosilné marinogénne vody). Rozptyl ostatných bodov na ploche kosoštvorca poukazuje na vplyv miešania s inými genetickými typmi vôd, resp. reakcií s minerálnymi a plynnými fázami horninového prostredia.

Na obr. 5a až c je grafické znázornenie geochemických indikátorov tých vlastností hydrogeologických štruktúr, ktoré majú vzťah k ich otvorenosti vo vzorkách vôd z podložja neogénnej výplne Dunajskej panvy. Hodnoty koeficientu $rHCO_3/rCl < 0.1$ indikujúce uzavreté štruktúry v zmysle Franka (1975) sú dosahované pri súčasných hodnotách celkovej mineralizácie $M > 5$ g.l⁻¹ (Obr. 5c). Podobne, nad touto hodnotou je možné pozorovať v grafe vzťahu koeficientu rCl/rSO_4 a celkovej mineralizácie hodnoty koeficientu $rCl/rSO_4 > 7$, čo v zmysle Pačesa (1983) naznačuje redukciu síranov v uzavretých hydrogeologických

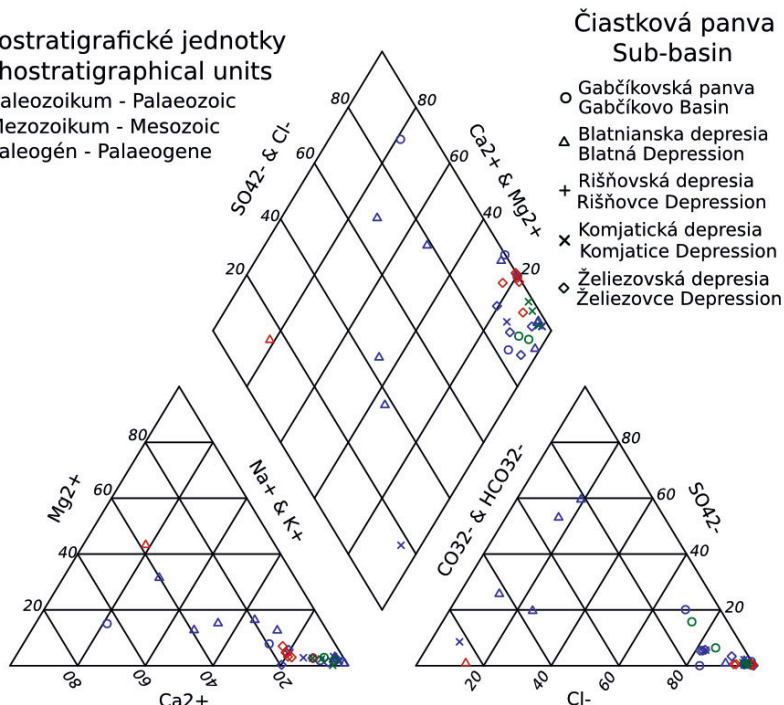


Obr. 3. Lokalizácia vzoriek vôd a plynov v predneogénnom podloží Dunajskej panvy s vyznačením klasifikácie uzavretosti: 1 – oblasti s prítokom litogénnych meteorických vôd (polootvorené štruktúry); 2 – oblasti s prejavmi pôsobenia vyšších parciálnych tlakov CO_2 ; 3 – hydrogeologicky uzavreté štruktúry.

Fig. 3. Localization of water and gas samples in the basement of the Danube Basin with indication of hydrogeological isolation levels: 1 – aquifers with meteoric lithogenic water inflow (semi-open structures); 2 – aquifers influenced by higher partial CO_2 pressure; 3 – hydrogeologically isolated aquifers.

Litostratigrafické jednotky Lithostratigraphical units

- Paleozoikum - Palaeozoic
- Mezozoikum - Mesozoic
- Paleogén - Palaeogene



Čiastková panva Sub-basin

- Gabčíkova panva
Gabčíkovo Basin
- △ Blatnianska depresia
Blatná Depression
- + Rišňovská depresia
Rižňovce Depression
- x Komjatická depresia
Komjatice Depression
- ◇ Želiezovská depresia
Želiezovce Depression

Obr. 4. Piperov graf chemického zloženia vôd v predneogénom podloží Dunajskej panvy.

Fig. 4. Piper's diagram for water samples from the Pre-Neogene basement of the Danube Basin.

štruktúrach (Obr. 5a). Porovnanie vzťahu koncentrácií Na^+ a Cl^- s líniou riedenia morskej vody (Obr. 5b) indikuje riedenie morskej vody. Pozície bodov na grafe závislosti $r\text{Cl}/r\text{Br}$ ku $r\text{Na}/r\text{Br}$ na obr. 5d znamenajú prevahu „zvyškových solaniek“ po kryštalizácii halitu nad rozpúšťaním halitu, avšak odchýlky od linearity tejto závislosti indikujú prítomnosť ďalších procesov, napr. rozklad organickej hmoty bentosu v sedimentoch (Pačes, 1983) alebo miešanie zvyškových solaniek a halogénnych vôd (Chi & Savard, 1997), prípadne obohatenie o Na^+ , napr. v dôsledku ionovýmenných procesov.

Na základe vyhodnotenia údajov je možné označiť dve oblasti kde bola identifikovaná polootevorená – otvorená štruktúra s prítokom litogénnych meteorických vôd (na obr. 3 označená ako **oblasť 1**): sedimenty mezozoika v okolí Dubového (DU-1) a Maduníc (MAD-5), a sedimenty paleogénu okolia Nižnej (NI-1) v severnej časti blatnianskej depresie, druhá oblasť je indikovaná vzorkou z vrtu Ni-Cf (Nitra) na severozápadnom svahu podložia panvy okraja komjaticej depresie. Litogénna meteorická voda priteká pravdepodobne puklinami v mezozoických horninách z okrajových častí panvy. Akumulácia dusíka vo vodách paleogénnych sedimentov identifikovaná vo vrtu NI-1 (80 obj. % N_2) môže pochádzať z nahromadenia vzdušného dusíka transportovaného litogénnymi vodami cez podložné mezozoikum. Je to však iba predpoklad, ktorý by bolo možné dokázať napr. na základe izotopového zloženia N_2 . Sem možno tiež zaradiť vodu v podložných sedimentoch mezozoického veku, ktorá pochádza z vrtu TRA-1 (Trakovice) s celkovou mineralizáciou vyše 6 g.l^{-1} a má približne rovnaké zastúpenie Na-Cl zložky ($S_1(\text{Cl}) = 24,67 \text{ mval\%}$) a Ca-Mg- HCO_3 zložky ($A_2 = 23,05 \text{ mval\%}$) a Ca-Mg- SO_4 ($S_1(\text{SO}_4) = 19,64 \text{ mval\%}$). Na základe pozície týchto vzoriek v Piperovom grafe (Obr. 3) a vysokej hodnoty koeficientu $r\text{Cl}/r\text{Br}$ (Obr. 5d) možno predpokladať významný vplyv rozpúšťania morských evaporitov. Zvýšené

hodnoty A_2 a $S_1(\text{SO}_4)$ indexu naznačujú relatívne vysoký podiel karbonátogénnych a pravdepodobne pôvodne sulfátogénnych vôd, ktorých Ca^{2+} zložka bola vymenená na Na^+ v dôsledku ionovýmenných procesov. Tieto sa pravdepodobne mineralizovali obehom v horninovom prostredí až na bázu triasových súvrství za podmienok vysokého parciálneho tlaku CO_2 , čo indikuje vyššiu mieru otvorenosti tejto štruktúry.

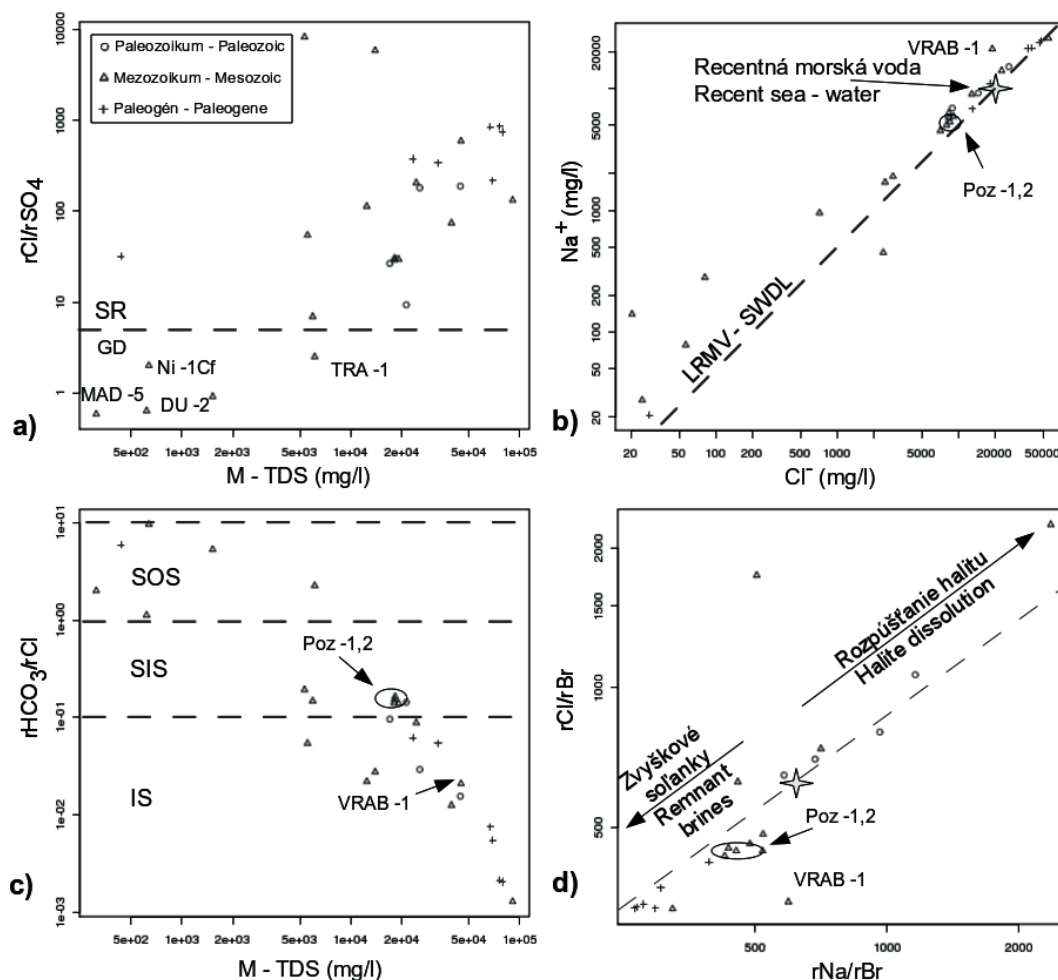
Ako **oblasť 2** na obr. 3 sú vyznačené oblasti pravdepodobného pôsobenia vyššieho parciálneho tlaku CO_2 s výskytom dominantného CO_2 vo vzorkách plynu. Takáto štruktúra s vysokým obsahom CO_2 v podloží sedimentov neogénu výplne Dunajskej panvy sa nachádza v okolí Pozby (Poz-1, 2 a 4) kde boli zistené silne mineralizované ($11-19 \text{ g.l}^{-1}$) vody s obsahom síranov a jodidov do 4 mg.l^{-1} . Podľa ich pozície v Na-Cl rohu kosoštvorca Piperovho grafu (Obr. 4) ako aj ich typu ako základného výrazného Na-Cl typu v zmysle Palmer-Gazdovej klasifikácie a hodnôt $r\text{Cl}/r\text{Br} < 665$ sa dajú tieto vody klasifikovať ako zvyškové solanky po kryštalizácii halitu. Ich hodnoty charakterizačného koeficientu $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ medzi 0.1 a 0.2 (Obr. 5c) indikujú polouzavretú štruktúru, avšak v tomto prípade pôjde skôr o prejav vplyvu zvýšeného parciálneho tlaku CO_2 spôsobujúceho rozpúšťanie karbonátov. Tieto indicie potvrdzujú vyššiu mieru uzavretosti štruktúry ako by to vyplývalo čisto z hodnoty koeficientu $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$. Podobný proces je zjavný aj v mezozoických sedimentoch komjaticej depresie zachytených vo vrtu VRAB-1, kde pôsobenie CO_2 prebieha paralelne s ionovýmennými procesmi, čo sa prejavuje obohatením o Na^+ (Obr. 5b). V tomto prípade však obohatenie o HCO_3^- je menej významné a nedochádza k skresleniu charakterizačného koeficientu $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ (Obr. 5c)

Oblasti s pozitívnymi znakmi hydrogeologickej uzavretosti štruktúr na základe aplikovaných indikátorov sú označené na obr. 3 ako **oblasť 3**. Sem patrí vyznačená oblasť Trakovice–

Madunice na základe chemického zloženia vôd mezozoického podlažia z vrtov MAD-1 a TRA-3. Vzorky vôd z tejto oblasti reprezentujú typické fosílné zriedené marinogénne vody, s hodnotami ukazovateľov $rCl/rSO_4 = 521$ (TRA-3) a 324 (MAD-1) a $rHCO_3/rCl = 0,09$ (TRA-3) a $0,03$ (MAD-1). O ich uzavretosti môže tiež svedčiť ostré rozhranie v chemických vlastnostiach na krátku vzdialenosť (porovnaj s MAD-5 a TRA-1 vyššie), čo je podľa Mazora & Nativa (1995) jedným z poznávacích znakov štruktúr so „stagnantnou podzemnou vodou“, t.j. uzavretej hydrogeologickej štruktúry. V prípade potvrdenia vhodnosti štruktúry ďalšími prieskumnými prácami ju bude možné evidovať a prípadne využívať na zatlačenie tekutých odpadov. Pomerne jednoznačné znaky fosílnych marinogénnych vôd v uzavretých

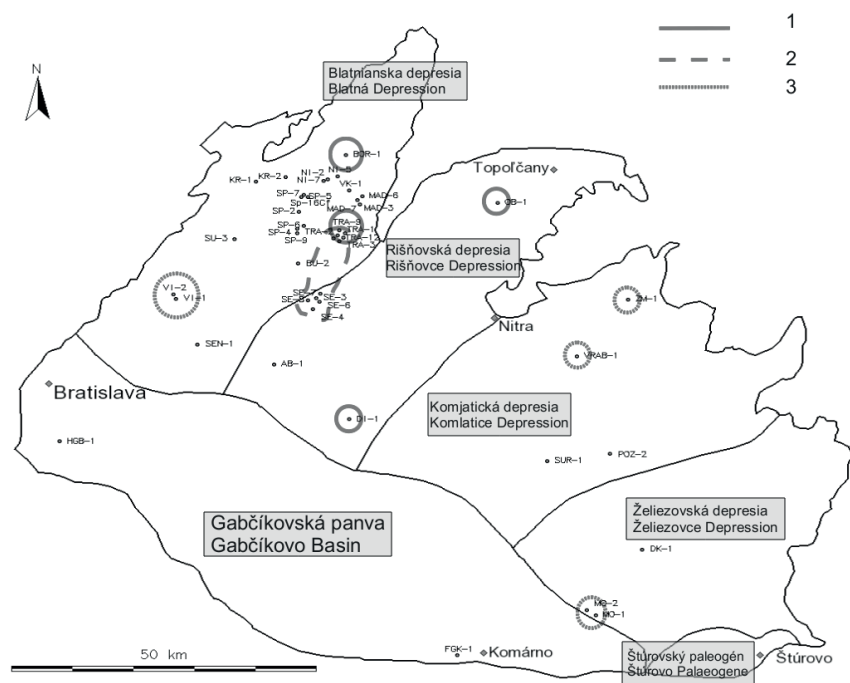
štruktúrach majú vzorky zo sedimentov mezozoika vo vrtoch GTM-1 (Marcelová) a paleogénu v Modranoch (MO-1 a 2).

Vzorky vôd z mezozoických sedimentov zachytených vrtmi M-1 (Komárno) a PGT-11 (Dolný Peter) disponujú znakmi rozpúšťania evaporitov. V prípade vody z vrtu M-1 ide zjavne predovšetkým o rozpúšťanie sádrovca a halitu (pozícia v blízkosti Ca-Mg-SO₄ rohu Piperovho grafu – obr. 4, $S_2(SO_4) = 21,17$, $S_1(Cl) = 20,08$), kým v prípade vrtu PGT-11 skôr o rozpúšťanie halitu ($S_1(Cl) = 83,86$). Rozpúšťanie halitu indikujú vysoké hodnoty rCl/rBr (pre M-1 1745 a pre PGT-11 2244, obr. 5d). Tieto štruktúry možno hodnotiť podľa hodnôt koeficientu $rHCO_3/rCl$ 0,15-0,19 ako polouzavreté, podľa ostatných uvedených geochemických indicií by sa mohlo uvažovať aj o polootevorenej štruktúre.



Obr. 5. Geochemické indikatory vlastností hydrogeologických štruktúr vo vzťahu k ich hydrogeologickej otvorenosti v podlaží Dunajskej panvy: a) vzťah koeficientu rCl/rSO_4 k celkovej mineralizácii (SR – redukcia síranov, GD – rozpúšťanie karbonátov); b) vzťah koncentrácií Na^+ a Cl^- a línia riedenia morskej vody (LRMV); c) vzťah koeficientu $rHCO_3/rCl$ a celkovej mineralizácie indikujúcej otvorenosť hydrogeologických štruktúr (SOS – polootevorené štruktúry, SIS – polouzavreté štruktúry, IS – uzavreté štruktúry); d) vzťah mólových pomerov rCl/rBr a rNa/rBr indikujúci pôvod vysokomineralizovaných vôd.

Fig. 5. Geochemical indicators of the aquifers related to their hydrogeological isolation level in the basement of the Danube Basin: a) relation of the rCl/rSO_4 ratio to the TDS (SR – sulphate reduction, GD – gypsum dissolution); b) relation of Na^+ and Cl^- concentrations and the seawater dilution line (SWDL); c) relation of the $rHCO_3/rCl$ ratio and TDS indicating the aquifer's isolation level (SOS – semi-open structures, SIS – semi-isolated structure, IS – isolated structures); d) relation of the rCl/rBr and rNa/rBr indicating the origin of the highly mineralized waters.



Obr. 6. Lokalizácia vzoriek vôd a plynov v sedimentoch bádenu Dunajskej panvy s vyznačením ich klasifikácie uzavretosti. 1 – oblasti s prítokom litogénnych meteorických vôd (polootvorené štruktúry); 2 – oblasti s prejavmi pôsobenia vyšších parciálnych tlakov CO_2 ; 3 – hydrogeologicky uzavreté štruktúry.

Fig. 6. Localization of Badenian water and gas samples in sediments of the Danube Basin with indication of hydrogeological isolation levels: 1 – aquifers with meteoric lithogenic water inflow (semi open aquifers); 2 – aquifers influenced by higher partial CO_2 pressure; 3 – hydrogeologically isolated aquifers.

Neogénna sedimentárna a vulkanosedimentárna výplň

Bádenské horniny

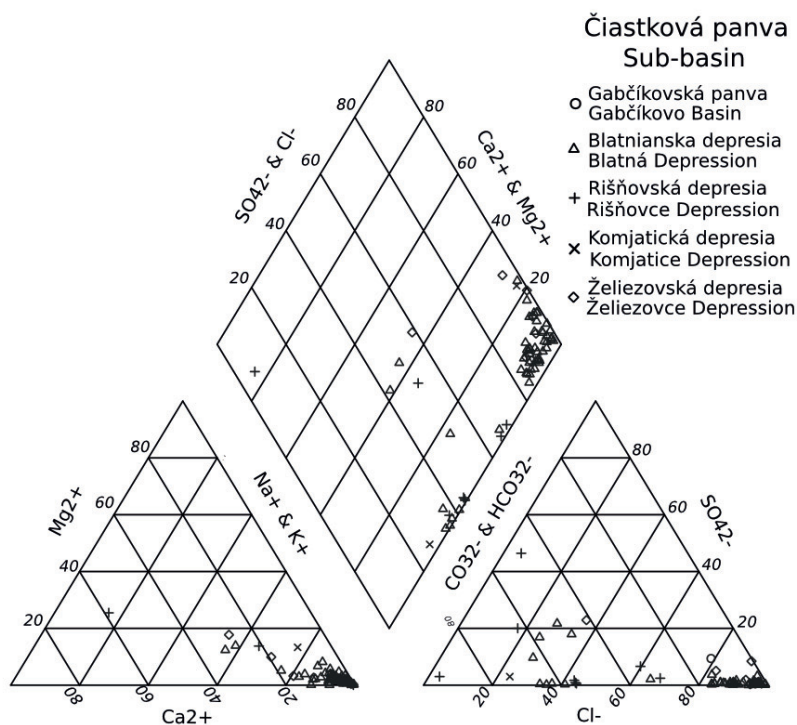
Najväčší počet vzoriek vôd a prírodných plynov v študovanom súbore pochádza zo sedimentov bádenského veku – 72 vzoriek vôd a 88 vzoriek plynov; lokalizácia týchto vzoriek je na obr. 6. Chemické zloženie vôd je znázornené v Piperovom grafe na obr. 7. Podľa priemerných a stredných hodnôt Palmer-Gazdových indexov ako aj Piperovho grafu je zrejماً silná prevaha Na-Cl zložky, s menším zastúpením Na- HCO_3 a Ca-Mg- HCO_3 zložky. Podľa týchto znakov a lineárnej závislosti Na⁺ s Cl⁻ blízkej LRMV (Obr. 9b) možno usudzovať na dominanciu fosilných marinogénnych vôd s ojedinelým výskytom vôd zmiešanej genézy a litogénnych meteorických vôd. Tento predpoklad potvrdzujú aj vysoké priemerné hodnoty koncentrácií I⁻ (16,06 mg.l⁻¹) a Br⁻ (56,14 mg.l⁻¹) a relatívne nízke priemerné koncentrácie síranov (235,9 mg.l⁻¹).

Obsahy hlavných plynov vo vzorkách plynov reprezentujúcich bádenské vrstvy sú znázornené na ternárnom grafe CO_2 – CH_4 – N_2 na obr. 8. Prevládajúcim prírodným plynom v bádenských sedimentoch Dunajskej panvy je metán, resp. zmes metán-dusík. V ternárnom diagrame sa vyleňuje malá skupina vzoriek s prevládajúcim oxidom uhličitým z vrtovej nachádzajúcich sa väčšinou na východnom okraji blatniánskej depresie (vrty TRA-3, 9 a 8, Trakovice), západnom okraji rišňovskej depresie (vrty SE-5, 3 a 8 Sereď a AB-2, Abrahám) a ojedinele aj zo severu rišňovskej depresie (O-1, Obdokovce) a komjaticej depresie (VRAB-1, Vrábľa).

Na obr. 9 sú prezentované vzájomné vzťahy geochemických indikátorov vo vzťahu k otvorenosti štruktúr v sedimentoch bádenu. Podobne ako tomu je v prípade predneogénneho podložia, aj v tomto prípade znaky uzavretosti – t.j., $r\text{Cl}/r\text{SO}_4 > 7$ a $r\text{HCO}_3/\text{Cl} < 0.1$ sa prejavujú pri hodnotách celkovej mineralizácie vyššej ako 5 g.l⁻¹ (Obr. 9a a 9c). Graf závislosti $r\text{Cl}/r\text{Br}$

a $r\text{Na}/r\text{Br}$ (Obr. 9d) vykazuje v tomto prípade výraznú linearitu, pre väčšinu vôd indikujúcu charakter zvyškovej soľanky po kryštalizácii halitu, s jednou relatívne výrazne vyčlenenou skupinou bodov umiestnenou pod líniou grafu reprezentujúcej vzorky z vrtovej Trak-9 a SE-4, 6 a 7. Táto pozícia indikuje buď obohatenie sodíkom, alebo ochudobnenie o Br, avšak túto istú skupinu nachádzame vyčlenenú nad LRMV v grafe závislosti Na⁺ a Cl⁻, čo potvrdzuje obohatenie o sodík (Obr. 9b). Keďže sa jedná o vody s relatívne vysokou hodnotou celkovej mineralizácie (20-50 g.l⁻¹), hodnotu koeficientu $r\text{HCO}_3/\text{Cl} > 1$ indikujúcu polootvorenú štruktúru pre túto skupinu môžeme hodnotiť ako veľmi vysokú. V tomto prípade je hodnota koeficientu $r\text{HCO}_3/\text{Cl} > 1$ spôsobená obohatením o hydrogenuhličitanový anión, za súčasného obohatenia o sodík, čo môže indikovať rozpúšťanie karbonátov prebiehajúce za súčasnej výmeny kationu vápnika za kation sodíka v roztoku za podmienok vyššieho parciálneho tlaku CO_2 , čo v tomto prípade spôsobuje zníženú spoľahlivosť koeficienta $r\text{HCO}_3/\text{Cl}$ na určovanie otvorenosti hydrogeologických štruktúr. Ako je to zrejme z obr. 9a a c, výskyt tohto typu vôd dobre korešponduje s výskytom plynov s oxidom uhličitým ako dominantnou zložkou (okolie Sereďe a Trakovic).

Takmer všetky vzorky vôd z bádenských sedimentov na základe charakterizačných koeficientov $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ a $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ indikujú uzavreté až polouzavreté štruktúry (Obr. 9a,b), čo je podporené aj vysokými hodnotami celkovej mineralizácie a dominantným zastúpením metánu v zmesi. Niekoľko ojedinelých výnimiek predstavujú vzorky z vrtovej OB-1 (Obdokovce), DI-1 (Diakovce), AB-1 (Abrahám), BOR-1 (Borovce) a TRA-1 (Trakovice). Všetky vzorky vôd z týchto vrtovej sa vyznačujú relatívne nízkymi hodnotami celkovej mineralizácie (0.7 až 7 g.l⁻¹, čo je pre vody zo sedimentov bádenu nízka hodnota), hodnotami $r\text{HCO}_3/\text{Cl} > 1$, $r\text{Cl}/r\text{SO}_4 > 7$, na základe čoho môžeme uvažovať v tomto prípade o otvorenej až polootvorenej štruktúre a prítoku litogénnych meteorických vôd, pravdepodobne

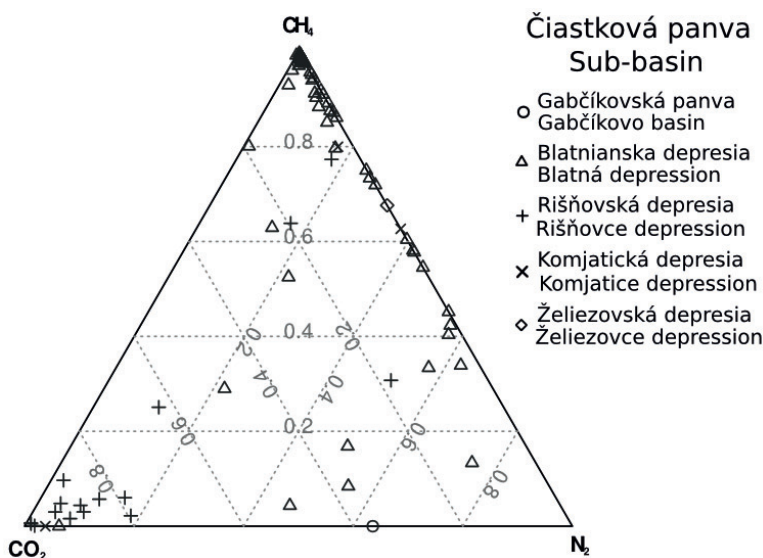


Obr. 7. Piperov graf chemického zloženia
vód v sedimentoch bádenu Dunajskej panvy.
Fig. 7. Piper's diagram for Badenian water
samples in sediments of the Danube Basin.

z karbonátových podložných komplexov. Zvodené štruktúry v bádenských sedimentoch ako celok však vykazujú vysokú mieru uzavretosti. Ako oblasť s výrazným ovplyvnením zloženia marinogénnych vôd procesmi za vysokých parciálnych tlakov CO_2 bola identifikovaná oblasť Trakovice-Sereď (v hĺbke cca. 800 až 1150 m pod povrchom), na rozhraní rišňovskej a blatnianskej depresie (Obr. 6), ktorú napriek vyšším hodnotám charakterizačného koeficientu $r_{\text{HCO}_3}/r_{\text{Cl}}$ možno klasifikovať ako uzavretú štruktúru. Uzavretosť týchto štruktúr dokazuje aj existencia ložiska CO_2 Sereď viazaného na najvyššiu časť strednobádenských bazálnych klastik. Ako perspektívne oblasti môžeme označiť spodno až strednobádenské sedimenty zachytené vo vrtoch MO-1 a 2 (Modrany, 1145 až 1670 m pod povrchom)

v želiezovskej depresii, VRAB-1 (Vráble cca. 2110 m pod povrchom) a ZM-1 (Zlaté Moravce 1364 až 1374 m pod povrchom), v komjatickej depresii a VI-1 a 2 (Višňuk 1530 až 2065 m pod povrchom) na juhu blatnianskej depresie.

Hodnota priemernej pórovitosti pre sedimenty bádenu je 15,4%, hodnoty sú v rozsahu 0,4-31,6%. Hodnota priemernej pórovitosti pre pieskovce je 13,9%, pre íly a silty 16,5%. Celkovo bolo meraných 258 vzoriek v intervale 505-2508,5 m (Pereszlényi et al., 1997). Pieskovce majú dobré až veľmi dobré hodnoty celkovej pórovitosti, čo indikuje dobrý kolektorický potenciál, aj keď boli zaznamenané znaky diagenetickej cementácie.



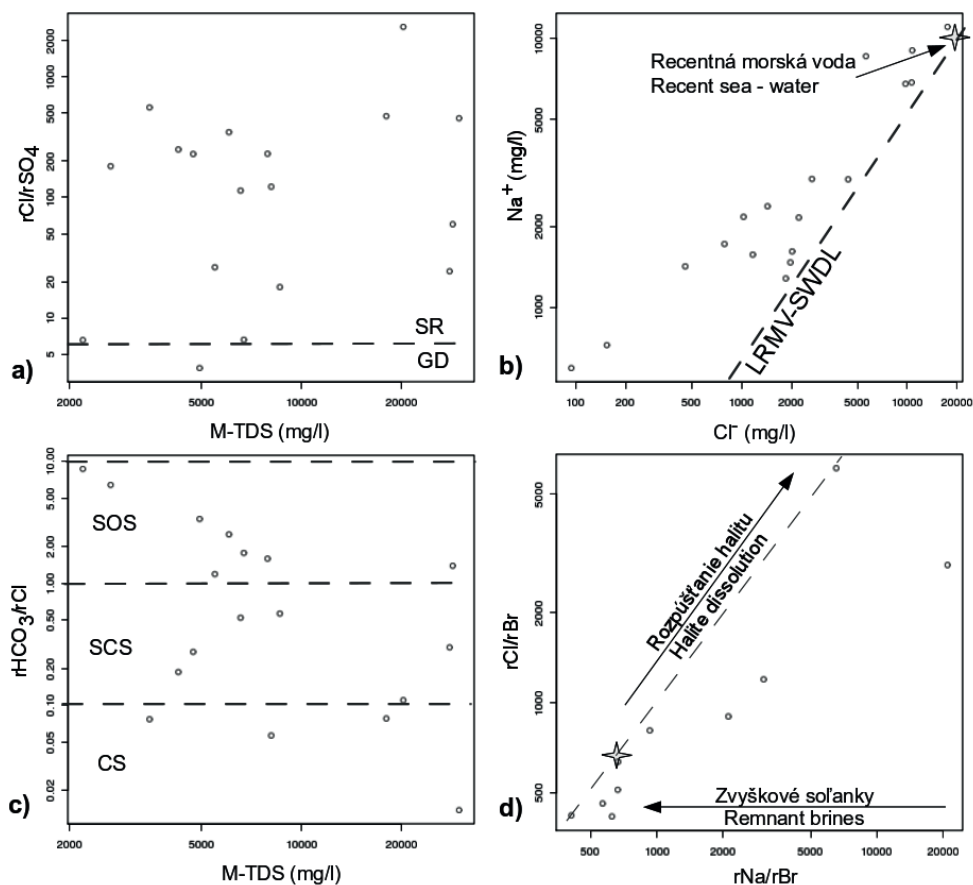
Obr. 8. Obsahy hlavných plynov vo vzorkách
prírodných plynov zo sedimentoch bádenu
Dunajskej panvy.
Fig. 8. Main gases contents in natural gas
samples from Badenian sediments of the
Danube Basin.

Panónske horniny

Sedimenty panónu sú v Dunajskej panve prítomné ako *ivánske súvrstvie*, ktoré je vyvinuté v celej Dunajskej panve s výnimkou najsevernejších okrajov a v centre gabčíkovej dielčej panvy dosahuje hrúbku vyše 2000 m. Na báze obvyčajne ležia na okrajoch panvy pieskovce s polohami zlepcov, ktoré do centra panvy prechádzajú do vápnatých ílov. V centre panvy leží v nadloží ílov obzor tzv. "veľkého panónskeho piesku", ktorý smerom na východ vyklíňuje a je nahradený pelitickým vývojom. Nad obzorom "veľkého piesku" sú opäť vápnaté íly, ktoré sa smerom do nadložia striedajú s polohami pieskov. V strede gabčíkovej, ako aj blatnianskej a rišňovskej depresie dominujú vrstvy piesku, kým v železovskej depresii prevládajú vrstvy vápnatého ílu a prachu (Pagáč et al., 1991 ex Vass, 2002; Hruščeký et al., 1996). Panónske sedimenty sa ukládali v delťovom, plytkom kaspibrakickom až delťovom sedimentačnom prostredí.

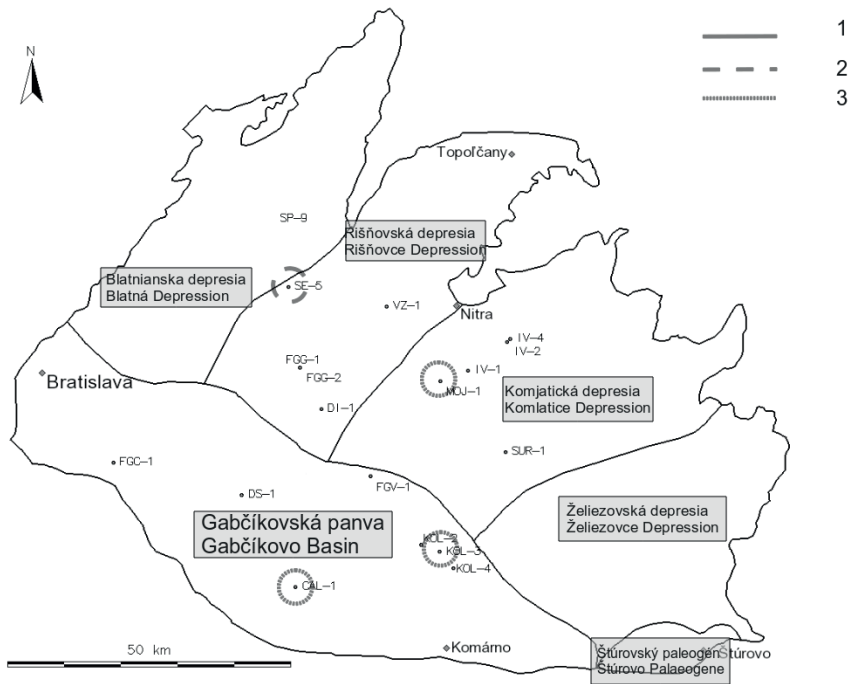
Lokalizácia vrtov z ktorých pochádzajú hodnotené vzorky podzemných vôd a prírodných plynov reprezentujúcich sedimenty panónu je uvedená na obr. 10. Celkový počet hodnotených vzoriek vôd je 17 a plynov 18. Ako je to z distribúcie vzoriek vidieť, oproti vekovo starším stratigrafickým celkom je pre panón typický väčší počet vzoriek z gabčíkovej panvy (Obr. 10), čo je spôsobené subsidenciou centrálnej časti panvy v tomto období a hromadením sedimentov v tomto priestore.

V panónskych sedimentoch pokračuje trend naznačený v sarmatských sedimentoch, t.j. poklesu množstva Na-Cl zložky, ktorý dominuje až po sarmat, a nárastu Na-HCO₃ zložky, ako je to zrejme z Piperovho grafu (Obr. 11). Tento trend sa okrem poklesu Na-Cl zložky vyznačuje aj nižšími priemernými koncentraciami I (3,54 mg.l⁻¹) a Br (20,46 mg.l⁻¹) a zvýšenými koncentraciami HCO₃⁻ (2674 mg.l⁻¹) a SO₄²⁻ (174,54 mg.l⁻¹), čo by mohlo byť prejavom prísunu litogénnych meteorických vôd



Obr. 9. Geochemické indikátory vlastností hydrogeologických štruktúr vo vzťahu k ich otvorenosti v sedimentoch badenu: a) vzťah koeficientu rCl/rSO_4 k celkovej mineralizácii (SR – redukcia síranov, GD – rozpúšťanie karbonátov); b) vzťah koncentrácií Na^+ a Cl^- a línia riedenia morskej vody (LRMV); c) vzťah koeficientu $rHCO_3^-/rCl$ a celkovej mineralizácie indikujúci otvorenosť hydrogeologických štruktúr (SOS – polootvorené štruktúry, SIS – polouzavreté štruktúry, IS – uzavreté štruktúry); d) vzťah mólových pomerov rCl/rBr a rNa/rBr indikujúci pôvod vysokomineralizovaných vôd. Zakrúžkované body reprezentujú vzorky ovplyvnené procesmi pri vyšších parciálnych tlakoch CO_2 .

Fig. 9. Geochemical indicators of the aquifers related to their hydrogeological isolation level in Badenian sediments of the Danube Basin: a) relation of the rCl/rSO_4 ratio to the TDS (SR – sulphate reduction, GD – gypsum dissolution); b) relation of Na^+ and Cl^- concentrations and the seawater dilution line (SWDL); c) relation of the $rHCO_3^-/rCl$ ratio and TDS indicating the aquifer's isolation level (OS – open structures, SOS – semi-open structures, SIS – semi-isolated structure, IS – isolated structures); d) relation of the rCl/rBr and rNa/rBr indicating the origin of the highly mineralized waters. The points in the rings are representing samples influenced by higher partial pressures of CO_2 .



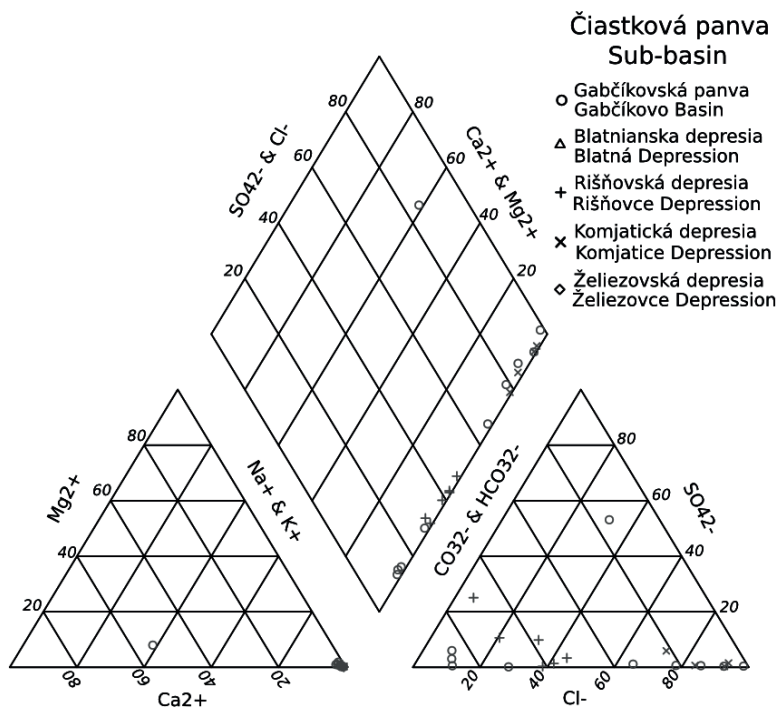
Obr. 10. Lokalizácia vzoriek vôd a plynov v sedimentoch panónu Dunajskej panvy s vyznačením ich klasifikácie uzavretosti. 1 – oblasti s prítokom litogénnych meteorických vôd (polootvorené štruktúry); 2 – oblasti s prejavmi pôsobenia vyšších parciálnych tlakov CO_2 ; 3 – hydrogeologicky uzavreté štruktúry.

Fig. 10: Localisation of Pannonian water and gas samples in sediments of the Danube Basin with indication of hydrogeological isolation levels: 1 – aquifers with meteoric lithogenic water inflow (semi open aquifers); 2 – aquifers influenced by higher partial pressures of CO_2 ; 3 – hydrogeologically isolated aquifers.

z nadložných pontských až pliocénnych sedimentov, alebo prejavom pôvodných synsedimentárnych vôd brakického alebo deltového typu. Na tieto otázky by sa dalo odpovedať štúdiom stabilných izotopov H a O a stanovením veku infiltrácie podľa zastúpenia izotopu ^{14}C vo vzorkách vody.

Na obr. 12 sú uvedené grafické závislosti geochemických indikátorov uzavretosti štruktúr. Vzťah Na^+ ku Cl^- vykazuje relatívne široký rozptyl okolo LRMV (Obr. 12b), čo potvrdzuje významné zníženie podielu fosílnych marinogénnych vôd, čo znižuje použiteľnosť koeficientu $r\text{Cl}/r\text{Br}$ (Obr. 12d). Prítomnosť

síranov nemarinogénneho pôvodu tiež znižuje použiteľnosť koeficientu $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ (Obr. 12a). Prítomnosť relatívne vysokomineralizovaných vôd s významným podielom $\text{Na}-\text{Cl}$ možno však konštatovať vo vzorkách z vrtov CAL-1 (Čalovo), KOL-3 (Kollárovo), MOJ-1 (Mojmírovce) a SE-5 (Sereď). Štruktúry, z ktorých pochádzajú tieto vzorky je možné považovať za uzavreté až polouzavreté, čo je tiež podporené prítomnosťou plynu s dominanciou metánu. Výnimkou je vrt SE-5 s akumuláciou oxidu uhličitého, pod vplyvom ktorého indikuje koeficient $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ zdanlivo polootvorenú štruktúru.



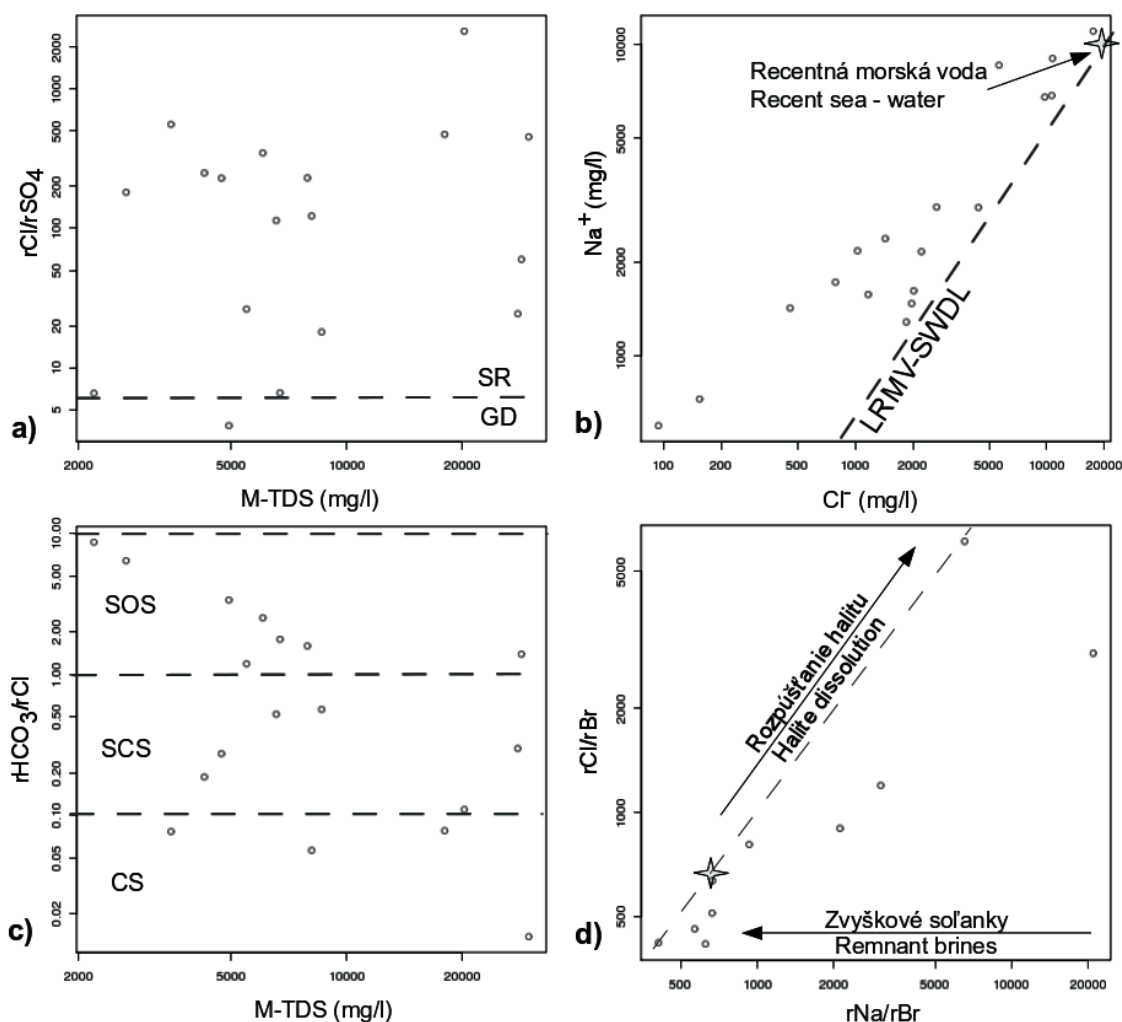
Obr. 11. Piperov graf chemického zloženia vôd v sedimentoch panónu Dunajskej panvy.
Fig. 11. Piper's diagram for Pannonian water samples in sediments of the Danube Basin.

5. ZÁVERY

Identifikácia uzavretosti štruktúr na základe geochemických indícií spočíva v správnej identifikácii imobilnej a dynamickej zložky média (v zmysle Mazora & Nativa, 1995), ktoré vyplňa póry v horninovom materiáli kolektora štruktúry a procesov prebiehajúcich medzi médiami a horninovým materiálom štruktúr. Médium môže byť prírodný plyn, ropa alebo podzemná voda.

Pre sedimenty v morskem vývoji neogénnej výplne Dunajskej panvy (karpat až spodný panón) sa ako typická imobilná zložka podzemných vôd vyskytuje fosílna marinogénna voda, ktorá sa vyznačuje vysokou celkovou mineralizáciou (od 20 do 60 g.l⁻¹,

ojedinele nad 100 g.l⁻¹) a hodnotami Palmer-Gazdovho indexu $S_1(\text{Cl}) > 80$ c.z.l%. Ich marinogénny charakter je podložený aj hodnotou charakterizačného koeficientu $r\text{Cl}/r\text{Br}$ menšou alebo blízkou 665. V podloží panvy sa tento typ vody môže vyskytovať aj ako voda infiltrovaná do prostredia mezozoických karbonátov, kryštalinika alebo paleozoických hornín. Ako dynamickej zložka v neogénnych sedimentoch a ich podloží sa vyskytuje meteorická litogénna voda, t.j. pôvodne zrážková voda infiltrovaná do horninového prostredia, ktorého chemické zloženie sa vyvíjalo v dôsledku interakcií s horninovým materiálom vo zvodnenom prostredí. Dôležitou plynnou dynamickej zložkou je CO_2 , ktorý rozpúšťaním vo fosílny marinogénny vode zvyšuje jeho reaktivitu s karbonátovými minerálmi. Paralelne



Obr. 12. Geochemické indikátory vlastností hydrogeologických štruktúr vo vzťahu k ich otvorenosti v sedimentoch panónu: a) vzťah koeficientu $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ k celkovej mineralizácii (SR – redukcia síranov, GD – rozpúšťanie karbonátov); b) vzťah koncentrácií Na^+ a Cl^- a línia riedenia morskej vody (LRMV); c) vzťah koeficientu $r\text{HCO}_3^-/r\text{Cl}$ a celkovej mineralizácie indikujúci otvorenosť hydrogeologických štruktúr (SOS – poloopené štruktúry, SIS – polouzavreté štruktúry, IS – uzavreté štruktúry); d) vzťah mólových pomerov $r\text{Cl}/r\text{Br}$ a $r\text{Na}/r\text{Br}$ indikujúci pôvod vysokomineralizovaných vôd. Fig. 12. Geochemical indicators of the aquifers related to their hydrogeological isolation level in the Pannonian sediments of the Danube Basin: a) relation of the $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ ratio to the TDS (SR – sulphate reduction, GD – gypsum dissolution); b) relation of Na^+ and Cl^- concentrations and the seawater dilution line (SWDL); c) relation of the $r\text{HCO}_3^-/r\text{Cl}$ ratio and TDS indicating the aquifer's isolation level (SOS – semi-open structures, SIS – semi-isolated structure, IS – isolated structures); d) relation of the $r\text{Cl}/r\text{Br}$ and $r\text{Na}/r\text{Br}$ indicating the origin of the highly mineralized waters.

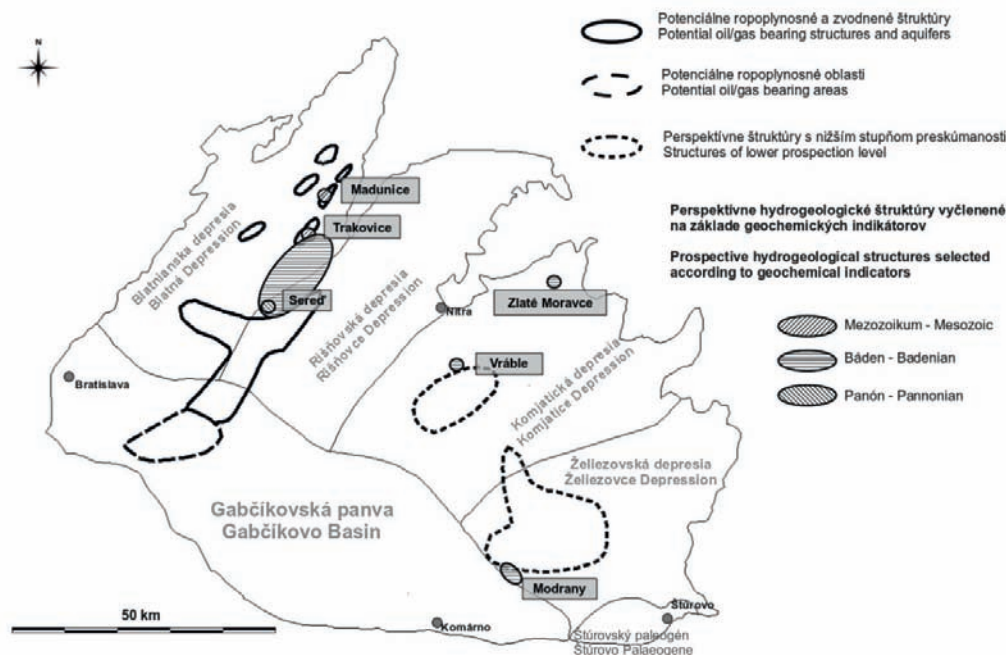
prebiehajúca výmena iónov Ca^{2+} v roztoku za Na^+ narušuje rovnováhu rozpúšťacích reakcií s karbonátmi a spôsobuje intenzívnejšie rozpúšťanie karbonátov. Tieto procesy sa prejavujú obohatením o sodíkové ióny a hydrogénuhlíčanové anióny, ako to bolo pozorované najmä v prípade štruktúry Sered' s ložiskovou akumuláciou CO_2 . Tento proces bol modelovaný a overovaný aj počítačovou simuláciou v prostredí PHREEQC.

Na určovanie uzavretosti štruktúry pre fosilne marinogénne vody sa osvedčila aplikácia kombinácie charakterizačných koeficientov. Charakterizačný koeficient $r\text{HCO}_3^-/r\text{Cl}^-$ je založený na vplyve prínosu HCO_3^- aniónu infiltrujúcimi litogénnymi meteorickými vodami. Jeho zvyšujúca sa hodnota vyjadruje zvyšujúci sa stupeň otvorenosti štruktúry (Franko, 1975). Charakterizačný koeficient $r\text{Cl}^-/r\text{SO}_4^{2-}$ je založený na pomere molárnych koncentrácií Cl^- a SO_4^{2-} v morskej vode, ktorý sa rovná 7. Nižšie hodnoty indikujú rozpúšťanie sádrovca alebo anhydritu, teda litogénnu meteorickú vodu (otvorenú štruktúru), hodnoty vyššie ako 7 bakteriálnu redukciu síranov v redukčnom prostredí, teda uzavretú štruktúru (Pačes, 1983). Vyššie spomenutý koeficient je podľa Pačesa (1983) vhodný na rozlíšenie zvyškových solaniek po kryštalizácii halitu (uzavreté štruktúry) od rozpúšťania halitu (litogénne meteorické vody, teda znak otvorenej štruktúry). Ukázalo sa vhodným tieto koeficienty dávať do vzťahu s hodnotami celkovej mineralizácie, prítomnosťou CO_2 a koeficient $r\text{Cl}^-/r\text{Br}^-$ aj s koeficientom $r\text{Na}^+/r\text{Br}^-$. Rozpúšťacie reakcie karbonátových minerálov a paralelne prebiehajúce ionovymenné procesy spôsobujú zvýšenie hodnoty charakterizačného koeficientu, čím klamne indikujú polouzavreté až otvorené štruktúry. Tento jav je možné identifikovať okrem zaznamenatej prítomnosti CO_2 vo vzorkách plynu

aj zvýšenou hodnotou celkovej mineralizácie na grafe závislosti celkovej mineralizácie a koeficientu $r\text{HCO}_3^-/r\text{Cl}^-$ a obohatením o Na, ktoré je možné identifikovať na grafe závislosti Na^+ a Cl^- alebo na grafe závislosti $r\text{Cl}^-/r\text{Br}^-$ od $r\text{Na}^+/r\text{Br}^-$ odklonom hodnôt od linerárnej regresnej priamky pre oba grafy typickej pre neoplyvnené fosilne marinogénne vody.

Komplikovanejšia situácia nastáva v prípade synsedimentárnych vôd brakického až deltového charakteru (vrchný panón, pont až pliocén), kde môže byť odlišenie litogénnej meteorickej zložky od synsedimentárnej dosť obtiažne. V týchto prípadoch je vhodné aplikovať štúdium stabilných izotopov kyslíka a vodíka tiež rádioaktívneho izotopu ^{14}C čím sa dá určiť pôvod vody a vek jej infiltrácie.

Celkovo možno pre neogénnu sedimentárnu výplň Dunajskej panvy konštatovať, že najnádejnejšie hydrogeologické štruktúry vhodné na budovanie podzemných zásobníkov plynu možno predpokladať v sedimentoch bádenu a to ako z hľadiska miery uzavretosti štruktúr, tak aj z hľadiska hĺbky pochovania, najmä v oblasti Trakovíc a Serede v hĺbke 800 až 1150 m pod povrchom. Nádejnými štruktúrami sa tiež javia spodno až strednobádenské sedimenty v komjatickej a železovskej depresii (Modrany, 1145 až 1670 m pod povrchom, Vráble cca. 2110 m a Zlaté Moravce 1364 až 1374 m pod povrchom). Zoznam a hlavné charakteristiky najnádejnejších štruktúr sú prehľadne uvedené v tab. 1. Priestorovú lokalizáciu vo vzťahu k potenciálnym perspektívnym štruktúram vhodných pre budovanie podzemných zásobníkov plynu a výskytu uhľovodíkov v Dunajskej panve podľa Milička et al. (2005) uvádzame na obr. 13. Uzavreté hydrogeologické štruktúry v bližšom alebo širšom okolí Serede by bolo možné tiež využiť na zatlačenie vyťaženeho



Obr. 13. Lokalizácia štruktúr potenciálne vhodných pre budovanie podzemných zásobníkov plynu na základe geochemických parametrov indikujúcich ich stupeň hydrogeologickej uzavretosti v Dunajskej panve (podľa Milička et al. 2005).
Fig. 13. Localisation of aquifers potentially appropriate for conversion to underground gas storage objects based on geochemical parameters indicating their hydrogeological isolation in the Danube Basin (according to Milička et al. 2005).

Tab. 1: Zhrnutie a vlastnosti najnádejnejších štruktúr potenciálne vhodných na budovanie podzemných zásobníkov plynu v Dunajskej panve.
Tab. 1: Summarization and properties of most prospective structures for conversion to underground gas storage objects in the Danube Basin.

Lokalita Locality	Čiastková depresia Local depression	Hĺbka Depth (m)	Litostratigrafická jednotka Lithostratigraphic unit	Pórovitosť Porosity
Trakovice – Madunice	blatnianska	1400 – 1475	mezozoikum Mesozoic	priemer (average): 3,1 % rozsah (range): 0,1 – 9,6 %
Sereď – Trakovice	blatnianska – rišnovská	800 – 1150	báden Badenian	
Modrany	železovská	1145 – 1670	báden Badenian	priemer (average): 15,4 % rozsah (range): 0,4 – 31,6 %.
Vráble	komjatická	cca. 2100	báden Badenian	
Zlaté Moravce	komjatická	1364 – 1374	báden Badenian	
Sereď	rišnovská	637 – 640	panón Pannonian	priemer (average) – 22,9 % rozsah (range): 0,2 – 37,0 %.

CO₂ v rámci konverzie ložiska CO₂ Sereď. Pre tento účel by bolo možné využiť uzavretú štruktúru v panónskych sedimentoch identifikovanú vo vrte SE-5, uzavreté štruktúry v bádenských sedimentoch identifikované v oblasti Trakovíc, prípadne tektonicky ohraničenú štruktúru v mezozoických sedimentoch identifikovanú vo vrtoch TRA-3 a MAD-1 v hĺbke cca. 1400 až 1475 m pod povrchom. Spotrebúvanie CO₂ reakciami s karbonátovým horninovým prostredím tejto štruktúry by teoreticky mohlo do istej miery navýšiť jej uskladňovaciu kapacitu.

Podakovanie: Príspevok vznikol vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0389/10.

Literatúra

- Ball J.W. & Nordstrom D.K., 1991: WATEQ4F—User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey Open-File Report 90-129, 185 p.
- Biela A., 1978: Hlboké vrty v zakrytých oblastiach vnútorných Západných Karpát. *Regionálna Geológia Západných Karpát*, 10, 224 p.
- Bondarenková Z. & Klaučo S., 1982: Rusovce – vrt HGB, dokončovacie a likvidačné práce na geotermálnom vrte, vyhľadávaci prieskum, Bratislava, IGHP, Manuskript, Geofond, arch. č. 53790, 36 p.
- Franco O., Gazda S. & Michalíček M., 1975: Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 230 p.
- Gazda S., 1974: Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a ich genetická klasifikácia. In: Leško B. (Ed.): Materiály z III. Celoslovenskej geologickej konferencie, Sekcia hydrogeológia, SGÚ, Bratislava, 43-50.
- Chi G. & Savard M.M., 1997: Sources of basinal and Mississippi Valley type mineralizing brines: mixing of evaporated seawater and halite-dissolution brine. *Chemical Geology*, 143, 121-125.
- Hrušický I., Šefara J., Masaryk P. & Lintnerová O., 1996: The structural and exploration potential of the Slovak part of the Danube basin. In: Wessely G. & Liebl W. (Eds.): Oil and Gas in Alpidic Trustbelts and Basins of Central and Eastern Europe. American Association of Petroleum Geologists, Special Publication, 5, 417-429.
- Lánczos T., 2008: Geochemia podzemných vôd a plynov v Dunajskej panve vo vzťahu k identifikácii štruktúr potenciálne vhodných pre budovanie podzemných zásobníkov plynu. Dizertačná práca, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Bratislava, 180 p.
- Mazor E. & Nativ R., 1995: Short Communication – Stagnant groundwater stored in isolated aquifers: implications related to hydraulic calculations and isotopic dating – Reply. *Journal of Hydrology*, 154, 409-418.
- Michalíček M., 1992: Hydrogeology and geochemistry of waters and gases in the Danube Basin. Internal Report, VVNP, Bratislava, 86 p.
- Milička J., Pereszlényi M. & Lánczos T., 2005: Hydrogeochemické zhodnotenie chemických analýz podzemných vôd z vrtovej ropného prieskumu v Dunajskej panve, časť II. *Podzemná voda*, 11, 1, 78-89.
- Pačes T., 1983: Základy geochemie prírodných vod. Academia, Praha, 300 p.
- Parkhurst D.L. & Appelo C.A.J., 1999: User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, 312 p.
- Pereszlényi M., Masaryk P., Slávik M., Pereszlényiová A., Vitáloš R., Pagáč I., Zelman J. & Milička J., 1997: Podrobná analýza geologických a geofyzikálnych podkladov a výber lokalít pre PZP. Slovenský plynárenský priemysel, š.p., úloha TR: K06-125-179, 113 p.

- Pitzer K.S., 1979: Theory-Ion interaction approach. In: Pytkowicz R.M. (Ed.): Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, v. 1. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 157-208.
- Šefara, J., Bielik, M., Bodnár, J., Čížek, P., Filo, M., Gnojek, I., Grecula, P. & Halmešová, S., 1987: Štruktúrno-tektonická mapa vnútorných Západných Karpát pre účely prognózovania ložísk – geofyzikálna interpretácia. Geofyzika Brno, SGÚ Bratislava, Uránový Průzkum Liberec, Manuscript, archív Geocomplex a.s., Bratislava, nestr., 61 príl.
- Vass D., 2002: Litostratigrafia Západných Karpát: Neogén a budínsky paleogén. Štátny geologický ústav D. Štúra, Bratislava, 202 p.

Summary: This paper presents the evaluation of several hundred water and gas samples mainly originating from deep wells of former hydrocarbon prospecting in the Slovak part of the Danube Basin. Individual analyses were evaluated on the basis of several different geochemical indicators and graphical methods.

Due to the limited capacity of existing underground gas storage objects (UGS) in exhausted gas deposits in Slovakia there is a demand to find new objects potentially convenient for gas storage. One prospective region is the Danube Basin. This study focuses on the identification of isolated aquifers in Cenozoic sediments and the basement in the Danube Basin. This is mainly established by the chemical composition of the groundwater and associated natural gases. The most often applied geochemical indicator is the $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ molar ratio based on the assumption that the HCO_3^- concentration represents the dynamic component and the Cl^- concentration the stagnant or marine one. Since the HCO_3^- concentration is controlled by dissolved minerals and CO_2 , higher partial pressures of CO_2 will result in higher HCO_3^- concentrations. However, such increases limit the application of the $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ indicator, especially for isolated structures with high CO_2 partial pressure, as is evident in large volumes of carbon dioxide originating from volcanic activity. A numerical model simulating rock-marine water interactions was carried out to prove this assumption for processes under the conditions of $P_{\text{CO}_2} = 31.62, 10^5$ and 10^7 Pa and at temperatures of $T = 25$ to 100 °C. The dissolution and precipitation of calcite and dolomite with and without simultaneous ion exchange of Ca^{2+} and Mg^{2+} to Na^+ were mathematically simulated within the rock – water interaction. According to this simulation, the $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ ratio exceeds 0.1 under the following conditions: $P_{\text{CO}_2} = 10^5$ Pa; $T < 50$ °C and also by $P_{\text{CO}_2} = 10^7$ Pa and all simulated temperatures. Even though the value of 0.1 indicates a semi-open structure according to Franko (1975), the original marine character of the water did not change. Another problem of $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ interpretation is connected with the dissolution of carbonates and simultaneous ion exchange. This can cause an increase in the values of the $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ molar ratio, thus indicating apparently semi isolated/open aquifers. Such a situation can be identified by increased CO_2 concentrations and also by the simultaneous increase of $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$, TDS, and Na^+ concentration values.

The $r\text{HCO}_3/r\text{Cl}$ indicator was combined with other parameters, such as $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ or $r\text{Cl}/r\text{Br}$ molar ratios to ensure a more precise assessment of the isolation level of the aquifers. The interpretation of the $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ ratio is based on its comparison with the value of $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ for marine water which is equal to 7. Lower values indicate gypsum or anhydrite dissolution by infiltrated meteoritic water characteristic of open aquifers while higher values indicate bacterial reduction of the sulphate anion as is typical in rather isolated aquifers (Pačes, 1983). The $r\text{Cl}/r\text{Br}$ molar ratio is used to distinguish a water solution residue originating from halite precipitation (isolated aquifer) from water with dissolved halite (non

isolated aquifer). The correlation of these last mentioned geochemical parameters with the values of total dissolved solids (TDS), carbon dioxide concentrations and their relationship with $r\text{Cl}/r\text{Br}$ and $r\text{Na}/r\text{Br}$ was found to be very useful.

According to the obtained results, the most convenient aquifers are located within Badenian sediments in the Trakovice and Sered' areas, due to the presence of hydrogeologically isolated structures buried at depth intervals of 800 to 1150 m below ground level. Other potential convertible aquifers are present in the Lower and Middle Badenian sediments in the Komjatice and Želiezovce depressions, especially in the following localities: Modrany at 1145 to 1670 m below the surface, Vrábľa approximately up to 2110 m and Zlaté Moravce at 1364 to 1374 m below surface.