

Furadékelemzések és eredményeik alkalmazása – esettanulmány

KONCZ István

koncz.istvan38@gmail.com

Cutting analyses and application of their results

Abstract

An overview on cutting sampling and analyses is illustrated by a case study. It shows the results of cutting analyses: Rock-Eval data, hydrocarbon gas contents and carbon isotope ratios from cutting gases, biomarker and carbon isotope ratio data of the cutting extracts. The presence, thickness and kerogen types of source rocks were established by Rock-Eval data. Carbon isotope ratios of hydrocarbons in cutting gases indicated kerogen types II/III and III, moreover the presence of bacterial methane in addition to thermogenic one. Carbon isotope ratios of ethane and propane in DST gases show an autochthonous character. Based on biomarkers and carbon isotope ratios of the cutting extracts, it can be established that Pannonian and Middle Miocene extracts are genetically different, moreover hydrocarbon fluid from DST was generated by Middle Miocene source rock, and has an autochthonous character.

Keywords: cutting, cutting gas, cutting extract, biomarker, carbon isotope ratio

Összefoglalás

A szerző áttekintést ad a furadékmintázásról és a furadékanalízisekről. Egy példaként használt fúrásban bemutatja a furadékanalízisek eredményeit: a Rock-Eval-adatokat, a furadékok szénhidrogéngáz-tartalmát és szénizotóparányait, a furadékektaktumok biomarker és szénizotóparány-adatait. A Rock-Eval-adatok segítségével megállapítható volt az anyakőzetek jelenléte, vastagsága és kerogénjeinek típusai. A furadékgázok szénhidrogénjeinek szénizotóparányai II/III és III típusú kerogént jeleztek, továbbá a termogén eredetű metán mellett a bakteriális eredetű jelenlétét. A rétegvizsgálatok gázaiban lévő etán és propán szénizotóparányai autochton jellegre utaltak. A furadékektaktumok biomarkerei és szénizotóparányai alapján megállapítható, hogy az „also” pannóniai és a középső miocén korú ektaktumok genetikailag eltérőek, továbbá a rétegvizsgálatból származó szénhidrogén-folyadékot a középső miocén anyakőzet generálta, és autochton jellegű.

Kulcsszavak: furadék, furadékgáz, furadékektaktum, biomarker, szénizotóparány

Bevezetés

A szénhidrogén-kutató fúrások célja a felhalmozódások (telepek) megtalálása, de ezen túlmenően fontosak a fúrásból származó kőzetek és fluidumok vizsgálata a tágabb szénhidrogén-földtani összefüggések megértése és pontosítása céljából. A felszínre került kőzet származhat hagyományos magfúrásból, oldalfalmintázásból és furadékból. A vizsgálatokra kerülő kőzetanyag minősége az előbb említettek sorrendjében csökken. Annak ellenére, hogy a furadé-

kok, amelyek a fúrási iszaptól a felszínen különíthetők el és mintázhatók, a minőséget tekintve az utolsók, kiemelkedő jelentőségük abban az esetben, ha például az anyakőzetek jelenlétét, vastagságát, szénhidrogén-potenciálját és szerves anyagának minőségét kell megállapítani. A magfúrások többségét jellemzően a tárolókőzetek tulajdonságainak megismerése céljából végzik, és egy-egy fúrásban erre ritkán kerül sor az oldalfalmintázáshoz hasonlóan. Így az anyakőzetek vizsgálatára korlátozottan alkalmasak, pontos információkat szolgáltatnak.

A furadékok mintázása és a minták kezelése, tárolása az elemzéseket megelőzően különböző aszerint, hogy milyen típusú elemzést kívánnak végezni. A Rock-Eval-elemzésekhez viszonylag kis tömegű, 2–5 gramm furadék elegendő, amit a fúrásnál történő mintázáskor meleg vízzel átmosnak, ezt követően megszáritanak, majd zárható műanyag-zacskóba helyezve tárolnak az elemzés kezdetéig. A meleg vizes mosás azt a célt szolgálja, hogy a fúrási iszapot és annak adalékanyagait eltávolítsák a furadékmintából. A szárított állapotban történő tárolás az élő szervezetek (baktériumok, penész) elszaporodását akadályozza meg. Ettől eltérő a mintázás abban az esetben, ha az elemzés célja a furadékmintából tárolás alatt felszabaduló gázok elemzése (headspace analysis from canned cutting). Ilyenkor nagyobb tömegű (1 kilogramm) furadékot zárható fedelű fémedénybe helyeznek, és feltöltik baktericidadalékot tartalmazó vízzel oly mértékben, hogy egy kis (5–10 cm³) légtér maradjon, amelyben a furadékból távozó gázok össze tudnak gyűlni. Az elemzésig történő tárolás úgy történik, hogy a fémedényt a zárófedélre állítják. Ennek a mintázásnak a nagyobb furadéktömege lehetővé teszi, hogy a felgyűlt gáz elemzésén túlmenően belőle szerves oldószerekkel extraktumokat állítsanak elő, és az oldószermentes extraktumot elemezzék.

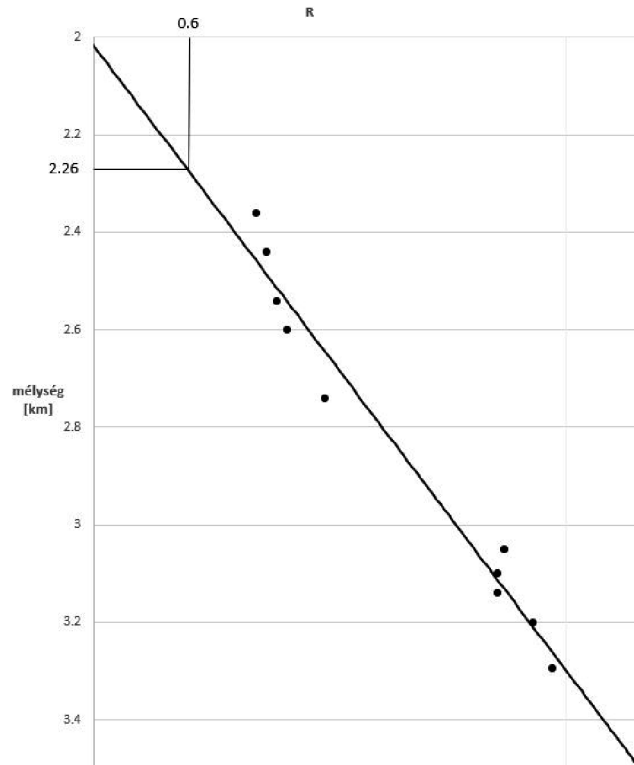
Az Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszt (OKGT) az 1980-as évek elején, az ún. világbanki fúrások kapcsán vezette be a rutinszerű furadékminta-vételezést és -elemzést. Az első, ebbe a körbe tartozó fúrás a Makó–3 volt, amelynek eredményeit publikálták (HETÉNYI et al. 1993). Ennek a tanulmánynak a keretében egy olyan fúrás kerül bemutatásra, mint esettanulmány, melyben megfelelő mennyiségű és minőségű furadékminta-vételezés és -elemzés történt. A Somogy vármegyében, a magyar–horvát határ közelében mélyült, Potony–1 jelű szénhidrogén-kutató fúrás 1500–3625 m intervallumból készültek Rock-Eval-, furadékgáz- és furadéktextraktum- analízisek. Az említett szakaszban „alsó” pannóniai, középső miocén és paleozoos képződmények helyezkednek el.

Vitrinitreflexió mérések

Ahhoz, hogy megfelelően értékelni lehessen a Rock-Eval-analízisek által szolgáltatott szénhidrogén-potenciál (S2) és hidrogénindex (HI) értékeket, szükséges a termikus érettség ismerete. Erre szolgálnak a vitrinitreflexió-mérések. Az üledékekben lévő szerves anyag alakos elemei közül a vitrinit szemcsék reflexióját mérik, és ezek átlagát adják meg (R_o %). Köztudott, hogy a vitrinitreflexió 0,6–1,3% tartománya a kőolajképződés stádiumának felel meg, és ezért is nevezik „kőolajablaknak”.

A vizsgált fúrás 2360–3295 m szakaszából állnak rendelkezésre a furadékok vitrinitreflexió-adatai, amelyeknek intervalluma 0,66–1,02%. A rendelkezésre álló 10 adat lineáris regressziójával előállított összefüggés a mélység (z, km) és a vitrinitreflexió logaritmus (lg R_o) között az alábbi (1. ábra):

$$\lg R_o = 0,228 \times z - 0,737$$



1. ábra. Vitrinitreflexió (R %) – mélység (m) összefüggés

Figure 1. Vitrinite reflectance (R %) vs. depth (m) relationship

Ezen egyenlet szerint a neogén képződmények vitrinitreflexió-tartománya 1500–3530 m mélységintervallumban 0,40–1,17%, továbbá a 0,6% vitrinitreflexiónak, azaz a kőolajablak kezdetének 2260 m mélység felel meg.

Rock-Eval-elemzések

A Rock-Eval-elemzések elterjedését megelőzően a szerves anyag feldúsulásával összefüggő anyaközetek jelenlétét a szerves széntartalom (TOC% – total organic carbon) mérések eredményei alapján határozták meg. Az anyaközetek jelenlétéhez a TOC legalább 0,5% értékét kötötték (HUNT & JAMESON 1956, RONOV 1958).

A Rock-Eval-készülékkel végrehajtott mérések eredményeként meghatározható a vizsgált kőzet szénhidrogén-potenciálja (S2 mg CH/g kőzet), amely azt fejezi ki, hogy a kőzet szerves anyagának teljes átalakulása esetén mennyi szénhidrogén képződik. A szénhidrogén-potenciál (S2) és a szerves széntartalom (TOC) hányadosaként kiszámítható a szerves anyag típusát jellemző hidrogénindex (HI mg CH/g TOC). A szerves anyag (kerogén) termikus átalakulása során az S2 nagymértékben, a TOC pedig kevésbé csökken. Ez azt eredményezi, hogy a termikus átalakultság növekedésével a hidrogénindex csökken. Tehát, a hidrogénindexre alapozott kerogéntípus becslése abban az esetben ad jó eredményt, ha a szerves anyag még nem alakult át, vagy termikus átalakultsága alacsony mértékű. Téves az a vélekedés, hogy ha a TOC nagy, akkor az bizonyosan jó anyaközet

I. táblázat. Anyakőzet és kerogén típus kritériumok

Table I. Criteria of source rocks and kerogen types

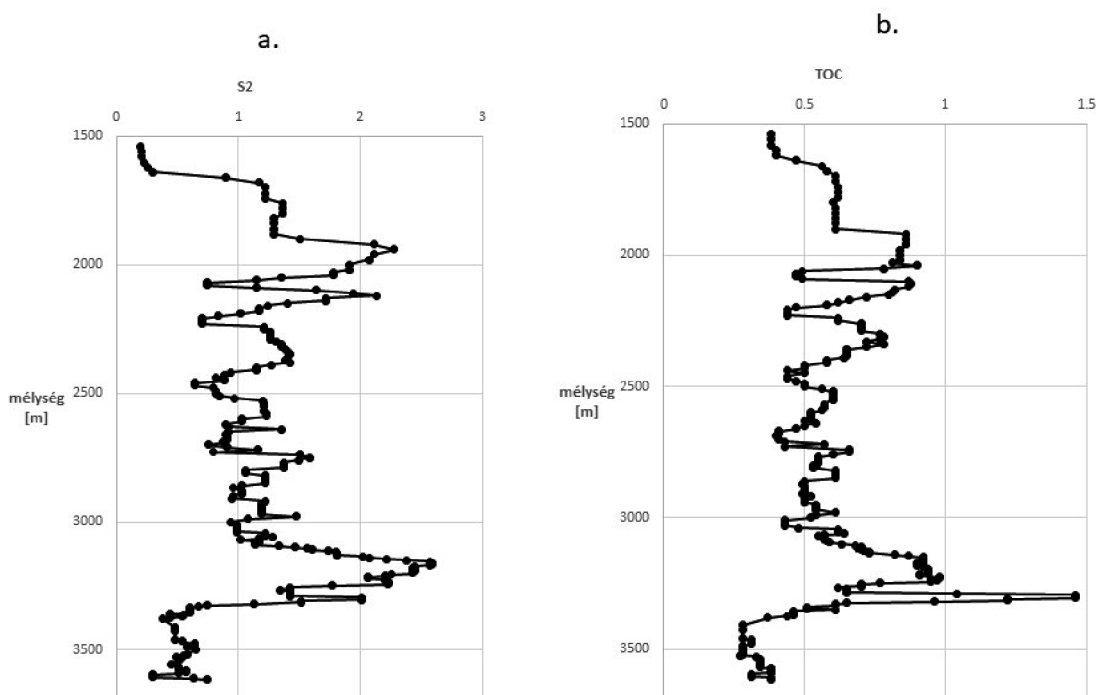
Fokozat	S2	TOC	Kerogén típus	Fő termék	HI
	mg CH/g kőzet	%			mg CH/g TOC
Szegény	< 1,0	<0,5	I	olaj	> 600
Elegendő	1–2,5	0,5–1	II	olaj	300–600
Jó	2,5–5	1–2	II/III	olaj és gáz	200–300
Nagyon jó	5–10	2–4	III	gáz	50–200
Kitűnő	≥ 10	≥4	IV	nincs	< 50

(DEMBICKI 2009). Alacsony mérvű átalakultság (termikus érettség) esetén ugyanazon TOC-értékhez ugyanis a kerogén típusától függően más S2 érték tartozhat: a nagyobb hidrogénindexszel rendelkező, olajgeneráló típusú kerogén esetében az S2 érték nagyobb, mint kis hidrogénindexnél. Nyilvánvalóan nem a TOC, hanem az S2 a mérvadó akkor, ha az anyakőzet jelenlétét kell megállapítani. Az anyakőzet értékelése során alkalmazott, az I. táblázatban szereplő fokozatok az S2, TOC tekintetében a hazai tapasztalatokat veszi tekintetbe. A kerogén típusát jellemző hidrogénindexek (HI) tekintetében szintén az I. táblázat közöl irodalmi adatokat (PETERS & CASSA 1994).

Magyarországon az első Rock-Eval-készüléket az OKGT szerezte be 1983-ban, és a szegedi József Attila Tudományegyetem üzemeltette. Mintegy 3000 pannóniai minta elemzési eredményeiről számoltak be (HETÉNYI 1992). A vizsgált minták főleg magfúrásokból, kisebb részben furadékokból származtak, így egy-egy fúrásra vonatkozó geokémiai szelvényeket nem tudtak előállítani. A Rock-Eval-analízisek

szerint a kerogén típusa gázgeneráló: a hidrogénindexek átlaga 100 mg CH/g TOC körüli. Jólal több, mintegy 7500 mérést végeztek a Geoinform Kft. szakemberei az 1991-ben beszerzett Rock-Eval-készülékkel (PAP & PAP 1997). A vizsgált minták furadékok voltak, és egy-egy fúrásra nézve geokémiai szelvényeket is közöltek. A minták fele „alsó”, illetve „felső” pannóniai, a többi középső vagy alsó miocén és annál idősebb korú volt, egészen a permnel bezárólag. Az „alsó” pannóniai furadékok az említett tanulmányban már 200 mg CH/g TOC feletti, olajgeneráló kerogén jelenlétére utaló hidrogén-indexeket mutattak.

A Potony–1 fúrásban 232 Rock-Eval elemzés készült 1500–3625 m mélység-intervallumban. Ebből eredően a furadékmintázás és -elemzés gyakorisága átlagosan 9 méter/ elemzés. Az általános gyakorlat szerint az elemzés gyakorisága 5 és 10 méter közötti. A szénhidrogén-potenciál (S2) és a szerves széntartalom (TOC) trend-görbéi a 2a. és 2b. ábrán láthatók. A trendgörbék Kriging-eljárással készültek oly módon, hogy a mélység növekedésének sorrendjében öt,



2. ábra. S2 (mg CH/g kőzet) (a) és TOC (%) (b) trendek

Figure 2. Trends of S2 (mg CH/g rock) (a) and TOC (%) (b)

egymást követő S2, illetve TOC érték mediánja szerepel a mélységsorrendben harmadik mélységértéknél. Az S2 trendgörbén (2a. ábra) a legalább 1 mg CH/g kőzet értékkel rendelkezők tekinthetők anyakőzetnek. Ezt figyelembe véve anyakőzet ($S2 \geq 1$ mg CH/g kőzet) és nem anyakőzet ($S2 < 1$ mg CH/g kőzet) szakaszokra lehetett bontani a fúrási profil vizsgált szakaszát. Öt, betűvel jelölt anyakőzettest (A, B, C, D, E) mutatkozott (II. táblázat). A nem anyakőzetek szakaszai (1–6) arab számokkal vannak jelölve. Az egy anyakőzettesten belüli jelentős eltérések miatt az „A” és az „E” jelű test részekre bontása célszerű volt. Az anyakőzettestek az „alsó” pannóniai rétegekhez tartoznak, egyedül az „E4” rész középső miocén. Az azonosított anyakőzettestek, illetve kőzettestrészek többségében az S2 az elegendő fokozatban van (1–2,5 mg CH/g kőzet). A legalább 2,5 mg CH/g kőzetértékek, amelyek a jó fokozatban vannak, egyedül az E2 kőzettestrészen jelentkeztek, ahol már a termikus érettség a vitrinitreflexió 1% értékét elérte. Tehát termikusan éretlen állapotban szénhidrogén-potenciálja a jelenleginél (a mért értékénél) nagyobb lehetett.

A TOC értékek trendgörbéje (2b. ábra) az S2 trend alapján meghatározott anyakőzetszakaszokban általában legalább 0,5%. A TOC 1% feletti értékei, amelyek már a jó fokozatot képviselik (I. táblázat), nagyobb gyakorisággal az E2 és E4 kőzettestrészekben mutatkoznak. A hidrogénindex (HI) értékek az anyakőzetszakaszokban 200 mg CH/g TOC fölé emelkednek, de a 300 mg CH/g TOC értéket nem érik el, azaz a II/III típusú kerogénnek felelnek meg (I. táblázat).

A kiválasztott kritériumok ($S2 \geq 1$ mg CH/g kőzet, $TOC \geq 0,5$ tömeg%) alkalmasak arra, hogy meg lehessen ítélni az egyes szakaszok homogenitását (II. táblázat). Az $S2 \geq 1$ mg CH/g kőzet kritérium szerint elég jól elkülönülnek az anyakőzetek a nem anyakőzetektől: az anyakőzetekben 65–100% a legalább 1 mg CH/g kőzet szénhidrogén-potenciállal rendelkezők aránya, ugyanez az arány a nem anyakőzetekben jóval alacsonyabb, 0–42% intervallumú. Az S2 kritérium szerint 100% értékkel rendelkeznek az A1, A2,

E2, E3 és E4 jelű anyakőzetek, így homogénnek tekinthetők. A legkevésbé homogén a D jelű anyakőzet (65%). A nem anyakőzetek közül a leginkább homogén (0%) a 2 és az 5 jelű.

A $TOC \geq 0,5\%$ kritérium szerint is jól elkülönülnek az anyakőzetek a nem anyakőzetektől: az anyakőzetekben a legalább 0,5% szerves széntartalommal rendelkezők aránya 69–100%, ugyanez a nem anyakőzetekben 0–55% intervallumú. A 100% értékkel rendelkezők ugyanazok az anyakőzetek, mint az S2 kritérium szerintiék. A legkevésbé homogén anyakőzet ez esetben is a D jelű anyakőzet (69%). A nem anyakőzetek közül egyedül a 2 jelű rendelkezik 0% értékkel.

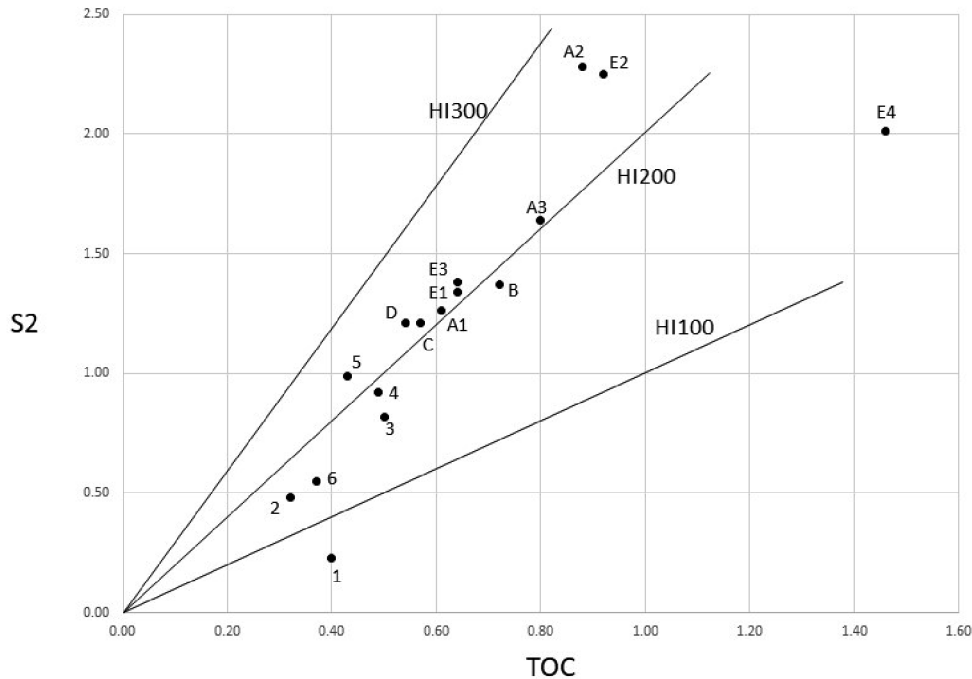
A hidrogénindex (HI) nem szerepelhetett anyakőzet-kritériumként, mert a szénhidrogén-potenciállal (S2) és a szerves széntartalommal (TOC) mint mennyiségi jellemzőkkel szemben a szerves anyag minőségét, a kerogén típusát jelzi. A legalább 200 mg CH/g TOC értékű hidrogénindex-értékekkel rendelkezők aránya azonban értékes információ (II. táblázat). Mint az várható volt, az anyakőzeteket jellemző intervallum (0–100%) alig tér el a nem anyakőzeteket jellemzőtől (0–80%). Feltűnő, hogy a fúrási profilban az egyedüli középső miocén anyakőzet (E4) 0% értékkel rendelkezik: azaz hidrogénindexe 200 alatti. Ennek az eltérésnek nem lehet oka a magasabb termikus érettség, hiszen a hozzá közeli E2 anyakőzet termikus érettségétől alig tér el (I. ábra). Ezek szerint az E4 anyakőzet gázgeneráló típusú kerogént tartalmaz. A $HI \geq 200$ értékekkel rendelkezők aránya az A2 és E2 jelű anyakőzetekben 100%. Tekintettel arra, hogy az E jelű anyakőzettest mélységhelyzetében a termikus érettség magas, 1% körüli, termikusan éretlen állapotban hidrogénindexeik nagyobbak lehetnek.

Az egyes szakaszokhoz rendelt, egymáshoz tartozó S2 és TOC mediánértékeket szemlélteti a 3. ábra. Látható, hogy az anyakőzetekhez tartozó pontok a 0,5% TOC és az 1 mg CH/g kőzet S2 értékek feletti tartományban vannak. Az ábrán szereplő, 200 mg CH/g TOC vonalhoz viszonyított helyzetükből megállapítható, hogy a B és az E4 jelű anyakőzetek kivételével

II. táblázat. Szakaszok mediánértékei

Table II. Median values of sections

Kor/fácies	Szakasz	Mélység (m)	Ro %	Medián			S2≥1 %	HI≥200 %	TOC≥0,5 %	CII gáz ng/g kőzet	C3-C4/C1-C4%
				S2	HI	TOC					
AP	1	1500-1660	0,40-0,44	0,23	58	0,40	11	0	22	7	0
AP	A1	1680-1900	0,44-0,50	1,26	210	0,61	100	79	100	14	0
AP	A2	1920-1980	0,50-0,52	2,28	236	0,88	100	100	100	14	0
AP	A3	2000-2190	0,52-0,58	1,64	205	0,80	87	52	83	16	0
AP	2	2200-2230	0,58-0,59	0,48	146	0,32	0	0	0	30	18
AP	B	2240-2410	0,59-0,65	1,37	198	0,72	89	44	94	35	20
AP	3	2420-2520	0,65-0,69	0,82	173	0,50	9	9	55	36	20
AP	C	2530-2610	0,69-0,72	1,21	204	0,57	70	50	80	33	27
AP	4	2620-2730	0,72-0,77	0,92	207	0,49	42	58	50	50	50
AP	D	2740-2990	0,77-0,88	1,21	222	0,54	65	73	69	85	57
AP	5	3000-3040	0,88-0,90	0,99	214	0,43	0	80	20	57	57
AP	E1	3045-3130	0,90-0,95	1,34	210	0,64	83	72	83	102	59
AP	E2	3135-3245	0,95-1,01	2,25	261	0,92	100	100	100	474	65
AP	E3	3250-3285	1,01-1,03	1,38	217	0,64	100	88	100	1052	71
KM	E4	3290-3320	1,03-1,05	2,01	125	1,46	100	0	100	1217	70
	6	3325-3625		0,55	149	0,37	5	15	23	49	39



3. ábra. A TOC (%) és az S2 (mgCH/g kőzet) mediánértékek
 Figure 3. Median values of TOC % and S2 (mg CH/g rock)

az összes többi a 200 mg CH/g TOC feletti tartományban van. A nem anyakőzetek többsége a HI=200 mg CH/g TOC-alatti tartományban helyezkedik el az 5 jelű kivételével.

Furadékgáz-analízisek

A bevezetésben részletezett módon mintázott és tárolt furadékok légteréből vett gázminta elemzéseiből megadható volt a furadék szénhidrogén-gáz koncentrációja (nanogram CH/g kőzet) és a C3–C4/C1–C4 arány (%). A furadék szénhidrogén-gáz koncentráció értékeinek, valamint a C3–C4/C1–C4 arányoknak a trendgörbéit a 4a. és 4b. ábra szemlélteti.

A furadékok szénhidrogén-gáz-tartalmát főleg a termikus érettség befolyásolja. Látható a 4a. ábrán, hogy a furadékok szénhidrogén-gáz-koncentrációja 1670 m mélységben, ahol a vitrinitreflexió igen alacsony (0,44%), még csak 10 egység, de 2720 m-ben, ahol a vitrinitreflexió jóval nagyobb (0,76%), már a 100 egységet is eléri. Az alsó szakasz (3090–3330 m) gázkoncentrációi már 100 illetve 1000 egység feletti, ahol a magas érettség (0,93–1,05 %) mellett csak anyakőzetek (E1, E2, E3, E4) vannak.

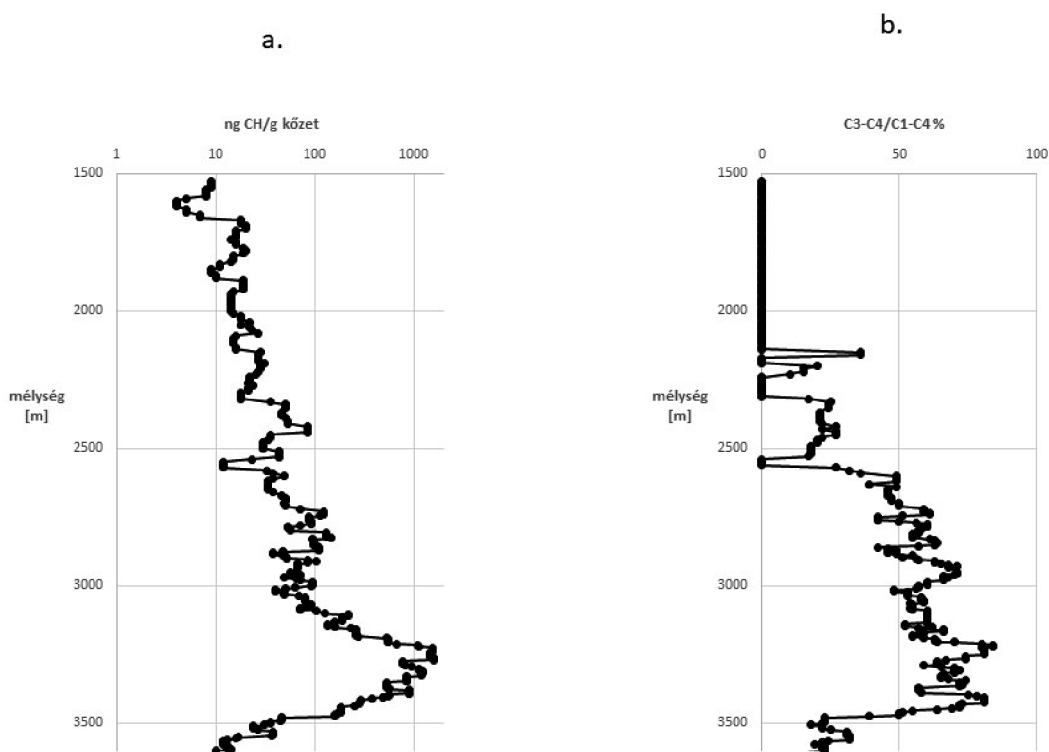
A C3–C4/C1–C4 arány (%) 2140 m mélységig zérus: azaz a termikus érettség olyan alacsony ($R_o < 0,56\%$), hogy az A jelű anyakőzetekből C3–C4 gázkomponensek még nem képződtek (4b. ábra). 2720 m mélységtől kezdődően azonban, ahol a vitrinitreflexió jóval nagyobb ($R_o > 0,76\%$), a C3–C4/C1–C4 arány már az 50%-ot is eléri.

Az S2 értékek alapján megállapított szakaszokra megadhatók a furadék szénhidrogén-gáz-koncentrációinak és a C3–C4/C1–C4 arányoknak a II. táblázatban szereplő mediánér-

tékei, amelyeknek összetartozó adatpárjait az 5. ábra szemlélteti. A pontok három csoportot képeznek (III. táblázat).

Látható, hogy az 1. csoport, amelynek mélység- és vitrinitreflexió-intervalluma 1500–2190 m, illetve 0,40–0,58%, nem tartalmaz metánhomológokat, és a gázkoncentráció alacsony. A 2. csoport mélységintervalluma 2200–3130, illetve 3325–3625 m, vitrinitreflexió-tartománya 0,58–0,95%. Ebben a csoportban a metánhomológok már jelen vannak, és magas koncentrációt érnek el. A 3. csoportban (3130–3320 m; 0,95–1,05%) csak anyakőzetek (E2, E3, E4) szerepelnek, továbbá mind a metánhomológok, mind a gázkoncentrációk a fúrési profil vizsgált szakaszát tekintve maximumot mutatnak.

A fúrési iszappal felszínre kerülő szénhidrogén-gázok is furadékgáznak tekinthetők. A fúráshoz telepített műszerkabin folyamatosan rögzíti az iszapból kiváló gázok szénhidrogén-tartalmát. Így készül az iszap-gáz szelvény. Vannak olyan helyzetek, amikor a közvetlen környezetéhez képest nagy gáztartalom jelentkezik. Ezeket az indikációkat nevezik formációgázoknak. Formációgázok mutatkozhatnak az anyakőzet szakaszokon kívül is a tárolóképes nem anyakőzet szakaszokban, amelyekben később a rétegvizsgálatokat (DST) hajtják végre. A vizsgált fúrásban 2096–3379 m intervallumban 20 esetben észleltek formációgázt, főként az anyakőzetszakaszokban. A műszerkabin a szénhidrogén-gáz folyamatos mérésén kívül elemzi a formációgázok szénhidrogén-eloszlását, megadják a metánhomológok arányát (C3–C5/C1–C5 %). A mélység függvényében a 6. ábra szemlélteti a metánhomológok arányát. Látható, hogy a 2096–2574 m intervallumból származó négy formációgáz egyáltalán nem tartalmaz metánhomológokat az ebbe a szakaszba tartozó anyakőzetek (A3, B, C) alacsony termikus

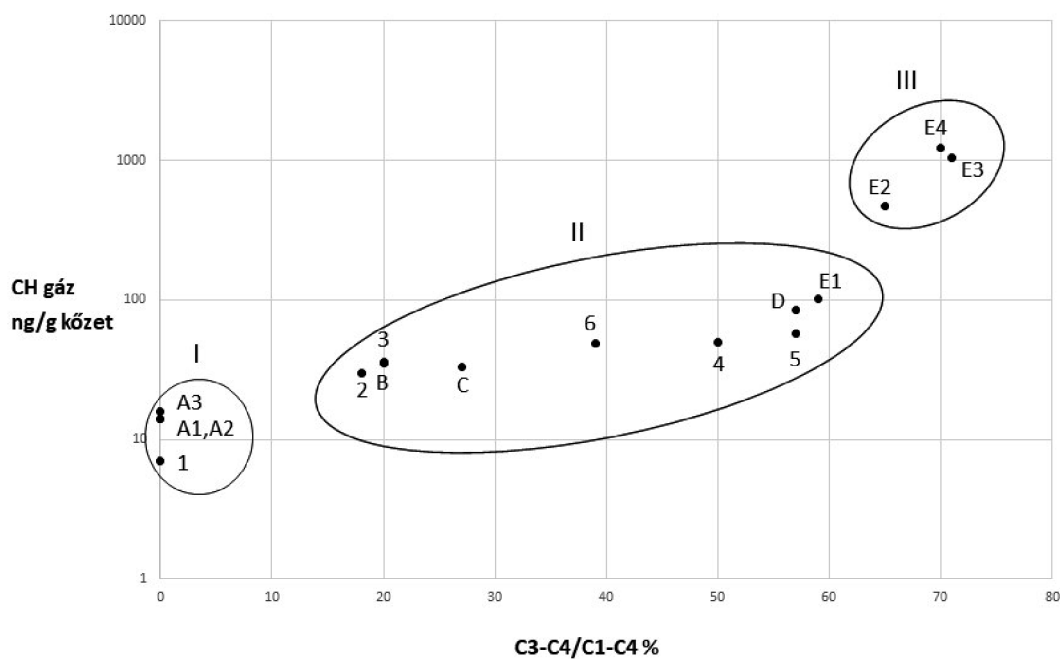


4. ábra. A furadékok szénhidrogén-gáz-tartalmának (ng CH-gáz/g kőzet) (a) és a metán-homológoknak (C3-C4/C1-C4 %) (b) a trendjei
 Figure 4. Trends of hydrocarbon gas contents (ng CHgas/g rock) (a) and methane homologues (C3-C4/C1-C4 %) in cuttings

érettsége miatt, amit a vitrinitreflexió 0,55–0,71% intervalluma jellemez. Ezt követően, a nagyobb mélységek irányában a metánhomológok aránya fokozatosan nő, és az E2, E4 jelű anyagközetekben éri el maximumát (25–26%).

A formáció gázokból ún. isotube gázmintát került laboratóriumba, amelyből mérték a metán és az etán szénizotóp-

arányát. A szénizotóparányok minimuma és maximuma a metán esetében –60,13 és –41,09, az etánnál –31,54 és –25,40 ppt (IV. táblázat). (Az etánra vonatkozó szénizotóparány-adatok 3188–3400 m szakaszból állnak rendelkezésre.) A metán –50 ppt-nél kisebb (azaz nagyobb negatív értékű) szénizotóparányai azt jelzik a C és 4 szakaszokban, valamint



5. ábra. A metán-homológok (C3-C4/C1-C4 %) és a szénhidrogén-gáz-tartalom (ng gáz CH/g kőzet) mediánértékei
 Figure 5. Median values of methane homologues (C3-C4/C1-C4 %) and hydrocarbon gas contents ng CH gas/g rock)

III. táblázat. A metán-homológok (C3-C4/C1-C4 %) és a szénhidrogén-gáz-tartalom (ng CH/g kőzet) mediánértékeinek csoportjai

Table III. Groups of median values of methane homologues (C3-C4/C1-C4 %) and hydrocarbon gas contents ng CH gas/g rock)

csoport	C3-C4/C1-C4 (%)	ng CH gáz/g kőzet	szakaszok
I	0	7-16	A1, A2, A3; 1
II	18-59	30-102	B, C, D, E1; 1, 2, 3, 4, 5, 6
III	65-71	474-1217	E2, E3, E4

az E3 anyakőzetben (3257 m), hogy a jelen lévő metán nagy része nem termogén, hanem bakteriális eredetű: a mikrobák egykori, jóval kisebb mélységben végbemenő működésének nyomait őrzik. A legtöbb esetben azonban a bakteriális eredetű metánnal elegyedő termogén metán oly mértékben megnöveli a metánelegy szénizotóparányát, hogy az már a termogén tartományba (> -50 ppt) esik, így közvetlenül nem, csak számítások révén deríthető fel a bakteriális metán jelenléte. A metánhomológok, így az etán is csak termogén eredetű lehet, mert a mikrobák működése során nem képződik.

A termogén eredetű szénhidrogén-gázok szénizotóparányai az érettség növekedésével növekednek, azaz izotóposan egyre nehezebbé válnak. Ezt a hatást *kinetikai izotópeffektus*nak nevezik. Ennek hátterében az áll, hogy az izotóposan könnyebb szénatomok közötti (^{12}C - ^{12}C) kötés energiája kisebb, így kevesebb energiával bontható fel, mint a ^{12}C - ^{13}C vagy ^{13}C - ^{13}C kötések. Ennek következményeként a szerves anyag (kerogén) termikus bomlása során először (kismérvű érettségnél) a könnyű szénizotópban dúsabb szénhidrogén-gázok keletkeznek, majd az érettség növekedésével dúsulnak fel a nehezebb szénizotópot tartalmazók. Az értékelést az teszi bonyolulttá, hogy a képződött szénhidrogén-gázok

szénizotóparányát nemcsak az érettség, hanem a szerves anyag (kerogén) típusa is befolyásolja. Rendelkezésre állnak korrelációkon alapuló olyan tapasztalati összefüggések, amelyek egyes komponensekre vonatkozóan úgy adnak meg egyenleteket, hogy azokat meghatározott kerogén típusúhoz kötik (FABER 1987, BERNER 1989). FABER az olajgeneráló, I-II típusú kerogénből képződött etánra nézve a következő összefüggést adta meg:

$$\lg Ro = (dC2 + 32,2) / 22,6 \quad (1)$$

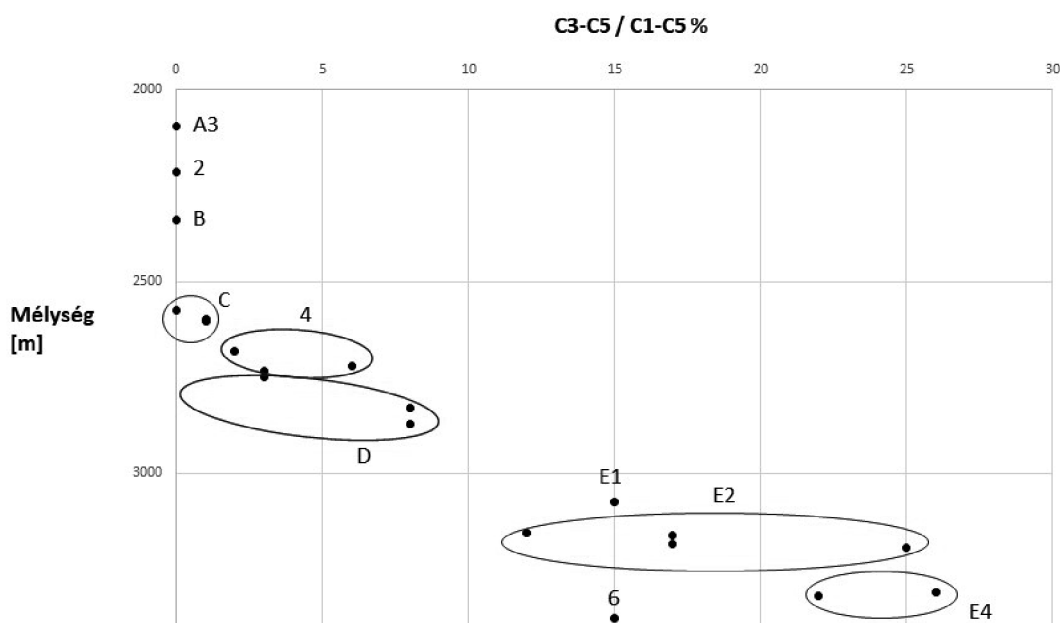
(A dC2 az etán szénizotóparánya, ppt, az Ro a vitrinitreflexió, %.)

Berner a gázgeneráló, III típusú kerogénből keletkezett etánra az alábbi összefüggést adta meg:

$$Ro = (dC2 + 25,9) / 3,32 \quad (2)$$

Ha a kerogén típusa ezek valamelyikének megfelel, akkor az etán mért szénizotóparányából ki lehet számítani a neki megfelelő ekvivalens vitrinitreflexiót. Az etán érettségének ilyen módon történő becslése azért lényeges, mert összevethető a fúrési profilban mért vitrinitreflexiók értékeivel. Ha az etán vitrinitreflexió-ekvivalense közel azonos a fúrési profilban megismert vitrinitreflexiókkal, akkor az etán vertikális értelemben autochtonnak tekinthető. De ha az etán vitrinitreflexió-ekvivalense jóval nagyobb, mint a fúrásban mért vitrinitreflexió, akkor az etán vertikális migráció révén kerülhetett alacsonyabb termikus érettségű környezetébe. A kérdés az, hogy az etán szénizotóparányai alapján milyen típusú kerogénből képződött.

Az etán (1) és (2) összefüggésekkel számított szénizotóparányait a V. táblázat tartalmazza a vitrinitreflexióval kifejezett termikus érettség függvényében. Látható, hogy



6. ábra. A metán-homológok (C3-C5/C1-C5 %) és a mélység (m) kapcsolata a formációgázokban

Figure 6. Relationship between methane homologues (C3-C5/C1-C5 %) and depth (m) in formation gases

IV. táblázat. Az isotube gázmintákból mért szénizotóparányok

Table IV. Carbon isotope ratios measured from isotube gas samples

Szakasz	Mélység (m)	Ro %	Szénizotóparány ‰				VRE %	VRE-Ro %
			C1 mért	C1 ekv.	C1 mért-C1 ekv.	C2		
C	2597	0,72	-56,43					
C	2604	0,72	-60,13					
4	2682	0,75	-55,40					
E2	3188	0,98	-47,18	-37,85	-9,33	-27,23	1,66	0,68
E2	3220	0,99	-46,16					
E2	3230	1,00	-42,81	-39,15	-3,66	-29,15	1,36	0,36
E2	3240	1,00	-45,31	-39,49	-5,82	-29,65	1,30	0,30
E3	3257	1,01	-50,83	-40,78	-10,05	-31,54	1,07	0,06
E3	3260	1,01	-41,09	-38,33	-2,76	-27,94	1,54	0,53
E3	3280	1,03	-52,34					
E4	3300	1,04	-42,06	-39,06	-3,00	-29,01	1,38	0,34
E4	3311	1,04	-45,99	-39,32	-6,67	-29,39	1,33	0,29
E4	3319	1,05	-48,75	-39,76	-8,99	-30,05	1,24	0,19
E4	3320	1,05	-46,23	-39,21	-7,02	-29,24	1,35	0,30
6	3340	1,06	-48,66	-40,44	-8,22	-31,04	1,13	0,07
6	3360	1,07	-45,97					
6	3374	1,08	-45,66	-38,13	-7,53	-27,64	1,59	0,51
6	3376	1,08	-46,21	-40,25	-5,96	-30,76	1,16	0,08
6	3380	1,08	-42,47	-36,60	-5,87	-25,40	2,00	0,92
6	3381	1,08	-43,15	-39,01	-4,14	-28,94	1,39	0,31
6	3400	1,09	-48,66	-40,44	-8,22	-31,04	1,13	0,04

ugyanazon érettségnél a gázgeneráló típusú (III) kerogénből képződött után izotóposan jóval nehezebb az olajgeneráló típusú (I–II) kerogénből keletkezett. Ennek oka az, hogy a gázgeneráló típusú kerogén az üledékekbe behordódott szárazföldi, magasabb rendű növényzetből származik, amely az atmoszférában lévő szén-dioxidot használja fel anyagcserejében. Az atmoszféra szén-dioxidja izotóposan nehéz, –7 ppt szénizotóparánnyal rendelkezik (DEGENS 1969). Az olajgeneráló kerogén viszont a vízben élő planktonok működésének eredményeként alakul ki, amelyek lipidekben gazdagok. A lipidek a kőolaj-szénhidrogének forrásai, és izotóposan könnyűek (uo.). Az után képződésekor a szerves anyag izotóp-összetétele játszik döntő szerepet abban, hogy milyen lesz az után szénizotóparánya: az izotóposan nehezebb kerogénből (III) képződött után izotóposan nehezebb lesz, mint az izotóposan könnyebb kerogénből (I–II) keletkezett.

A vizsgált fúrásban az után szénizotóparánya –31,54 és –25,40 ppt értékhatárú intervallumban van, izotóposan jó-

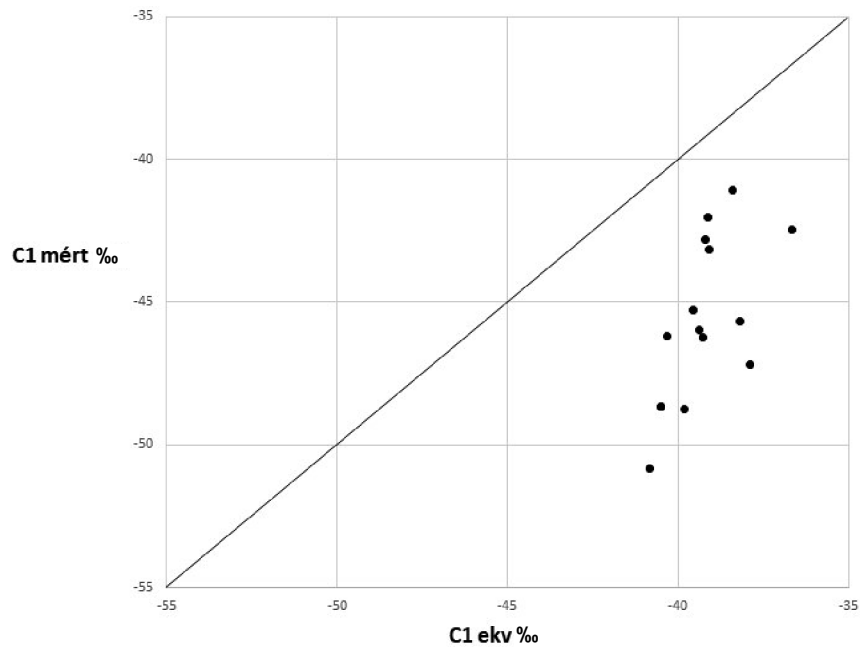
val könnyebb, mint a gázgeneráló típusú kerogénből képződött után: azaz esetünkben az után olajgeneráló típusú kerogénből keletkezett. Az olajgeneráló típusú kerogénre vonatkozó (1) jelű összefüggés alapján kiszámítható az után vitrinitreflexió-ekvivalense, VRE % (IV. táblázat). Ha ezeket összehasonlítjuk a megfelelő mélységértékekhez tartozó vitrinitreflexió-értékekkel, kiderül, hogy az után ekvivalens vitrinitreflexiója minden esetben nagyobb, mint a hozzátartozó mért vitrinitreflexió. E kettő különbsége (VRE-Ro %) 0,04–0,92% intervallumú (IV. táblázat). Ez az intervallum elég nagy, és azt jelentheti, hogy a generáló kerogén típusa változó: bizonyos esetekben az olajgeneráló típushoz közeli, máskor a gázgeneráló felé közelítő. Az észlelt szisztematikus különbség arra enged következtetni, hogy a vizsgált fúrásban az után generáló kerogén típusa az olajgeneráló és a gázgeneráló közötti, II/III típusú lehetett. Ezt a feltevélezt alátámasztják az anyakőzetszakaszok Rock-Eval-analíziseinek hidrogénindexei, amelyek zömmel (66%) 200–300 mg CH/g TOC közöttiek. A 152 anyakőzet-szakaszba eső furadékból mindössze 2 hidrogénindexe esett 300 mg CH/g TOC érték fölé.

A metánról eddig még nem esett szó, mert a vizsgált fúrás profiljában több olyan eset volt (2597, 2604, 2682, 3254, 3280 m), amikor a metán szénizotóparánya (< –50 ppt) arra engedett következtetni, hogy a jelenlévő metánelegy jelentős része nem termogén, hanem biogén (bakteriális) eredetű. Általában a termikus érettség növekedésével megnő az esélye annak, hogy a képződött termogén eredetű metán és a jelen lévő biogén eredetű metán elegye már olyan szénizotóparányt eredményez, amelyik közvetlenül nem utal a biogén metán jelenlétére: a szénizotóparány –50 ppt-nél kisebb

V. táblázat. Az után szénizotóparánya és termikus érettsége

Table V. Carbon isotope ratio and thermal maturity of ethane

Ro %	Szénizotóparány ‰	
	Kerogén típus	
	I-II	III
0,6	-37,21	-23,90
1,0	-32,20	-22,60
1,3	-29,62	-21,60
2,0	-25,40	-19,30



7. ábra. A metán számított (C1 ekv ‰) és mért (C1 mért ‰) szénizotóparányai

Figure 7. Measured (C1 ‰) and calculated (C1 ekv ‰) carbon isotope ratios of methane

negatív érték. A biogén metán jelenlétének kiderítése céljából az alábbi összefüggéssel ki lehet számítani az olajgeneráló kerogénből keletkezett etánnal kogenetikus (azonos termikus érettségű) metán szénizotóparányát (dC1 ekv):

$$dC1_{ekv} = 0,68 * dC2 - 19,33 \quad (3)$$

A 7. ábra szemlélteti a kogenetikus metánnak megfelelő vonaltól számottevő eltéréseket mutató mért szénizotóparány-értékeket: a jelen lévő metán izotóposan könnyebb a kogenetikus metánnál. Ez az eltérés a biogén eredetű metán jelenlétéből ered. Az eltérések intervalluma elég széles (2,76–10,05), ami azt jelezheti, hogy a termogén és biogén metán aránya eléggé változó: függ a bakteriális aktivitás valamikori mértékétől, és attól, hogy ehhez képest mennyi termogén metán képződött.

Ismeretes olyan becslési módszer a szénhidrogén-gázok termikus érettségére vonatkozóan, amelyik az előzőktől eltérően független a kerogén típusától (JAMES 1983). Ennek a módszernek az esetében a gázkomponensek mért szénizotóparányai közötti különbséget kell a számításban alkalmazni az alábbi egyenlet szerint:

$$\log VRE \% = -0,0692 * (dC3-dC2) + 0,1315 \quad (4)$$

A különbségek az érettség (hőmérséklet) növekedésével csökkennek annak következtében, hogy a gázkomponensek közötti izotópcseré annál nagyobb mértékű, minél nagyobb

az érettség és a hőmérséklet. Az izotópcseré csökkenti a gázkomponensek között eredetileg létező szénizotóparány-különbségeket. Fontos kikötés, hogy a gázkomponenseknek kogenetikusnak kell lenniük.

Az VI. táblázat tartalmazza a rétegvizsgálatokból (DST) származó gáz szénhidrogén-komponenseinek szénizotóparányait, valamint az etán és a propán szénizotóparány-különbsége alapján a (4) egyenlettel számított vitrinitreflexió-ekvivalenst (VRE %). (A formációgázokból vett isotube minták esetében a propán szénizotóparánya nem volt mérhető kis koncentrációja miatt.) Látható, hogy az ekvivalensértékek (1,13 és 0,90%) közel esnek a mért vitrinitreflexió-értékekhez (1,09 és 1,11%). Ez azt jelenti, hogy ebben az esetben a szénhidrogén-gázok autochton helyzetűek, a közvetlen közeli anyakőzetből származnak. Az etán izotóposan nehezebb, mint az isotube gázok esetében, ami arra utal, hogy a kerogén típusa már a gázgenerálóhoz (III) állt közel. Ez alapján feltételezhető, hogy a rétegvizsgálatok szénhidrogén-gázait a középső miocén anyakőzet (E4) generálta. Ez az anyakőzet ugyanis közel azonos érettség mellett jóval kisebb hidrogén-indexű (gázgeneráló típusú), mint a vele közvetlenül érintkező „alsó” pannóniai anyakőzet (E3). Az etánnal és a propánnal kogenetikus metán számított szénizotóparánya ez esetben is kisebb negatív értékű, izotóposan nehezebb (–32,90 és –34,81 ‰), mint a gázban jelen lévő metán (–37,49 és –40,09 ‰), vagyis a biogén metán itt is jelen van.

VI. táblázat. A rétegvizsgálatok szénhidrogén-gázainak szénizotóparányai

Table VI. Carbon isotope ratios of hydrocarbon gases from DSTs

Mélység (m)	Szénizotóparány ‰			Ro %	VRE %
	metán	etán	propán		
3389	-37,49	-24,92	-23,77	1,09	1,13
3433	-40,09	-25,39	-22,83	1,11	0,90

VII. táblázat. A furadékestraktumok és a rétegvizsgálatokból származó szénhidrogén-folyadék biomarkerei és szénizotóparányai

Table VII. Biomarkers and carbon isotope ratios from cutting extracts and fluids from DSTs

Mélység (m)	Kor	Szakasz	Minta	Csoport	Biomarker		Szénizotóparány ppt	
					OL	H/S	SAT	ARO
2940	AP	D	furadék	A	0,02	27,56	-27,65	-26,66
3000	AP	5	furadék	A	0,11	10,46	-26,72	-25,20
3140	AP	E2	furadék	A	0,05	14,52	-27,37	-25,60
3200	AP	E2	furadék	A	0,08	11,13	-27,43	-26,62
3270	AP	E3	furadék	A	0,10	4,51	-27,39	-25,55
3295	KM	E4	furadék	B	1,55	1,13	-24,96	-23,97
3315	KM	E4	furadék	B	2,62	0,79	-23,96	-23,32
3360	KM	6	furadék	B	0,40	2,20	-24,60	-23,94
3389	KM	6	CH-folyadék	B	0,59	0,70	-24,85	-22,96

Furadékestraktumok vizsgálatai

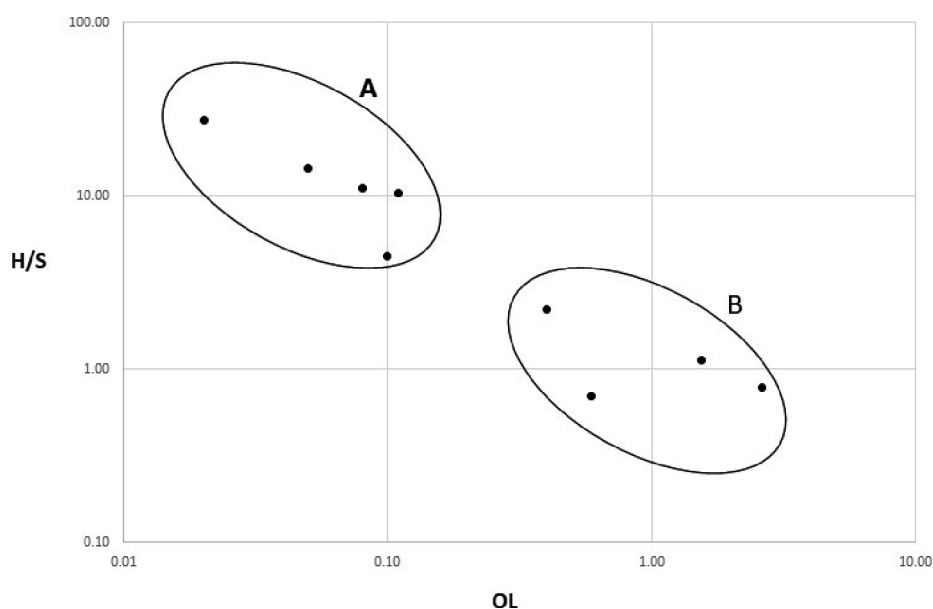
Az olaj-anyakőzet korrelációk segítségével meg lehet állapítani, hogy a felhalmozódások olaj szénhidrogénjei melyik anyakőzetben képződtek. Ehhez a korrelációhoz szükségesek az anyakőzetben lévő olaj szénhidrogének biomarker-analízisei és szénizotóparány-mérései. Ugyanis a biomarker-elemzésekből származó paraméterek, például az oleanán-hopán arány (OL/H), a hopánok és a szteránok aránya (H/S), továbbá a telített (SAT) és aromás (ARO) frakciók szénizotóparányai jellemzik az olaj szénhidrogének eredetét, és függetlenek a termikus érettségtől. Az olaj-anyakőzet korrelációban nélkülözhetetlenek a furadékok extraktumai, mert magfúrásokat és oldalfalmintázásokat ritkán végeznek.

A vizsgált fúrás furadékaiból extraktumok készültek, amelyeket biomarker- és szénizotóparány-vizsgálatoknak

vetettek alá. Az „alsó” pannóniai korú (D, 5, E2, E3) és a középső miocén üledékekből (E4, 6), valamint az egyik rétegvizsgálat szénhidrogén-folyadékából állnak rendelkezésre az említett analízisek eredményei (VII. táblázat). A 8. ábrán látható, hogy az OL és H/S adatok két csoportot képeznek. Az „A” csoport az „alsó” pannóniai furadékok extraktumaiból, a „B” csoport a középső miocén furadékok extraktumaiból és a szénhidrogén-folyadékból áll. Az „alsó” pannóniai furadékok extraktumaira alacsony OL és a magas H/S értékek jellemzőek. A középső miocén furadékok extraktumait és a szénhidrogén-folyadékot viszont magas OL és az alacsony H/S érté-

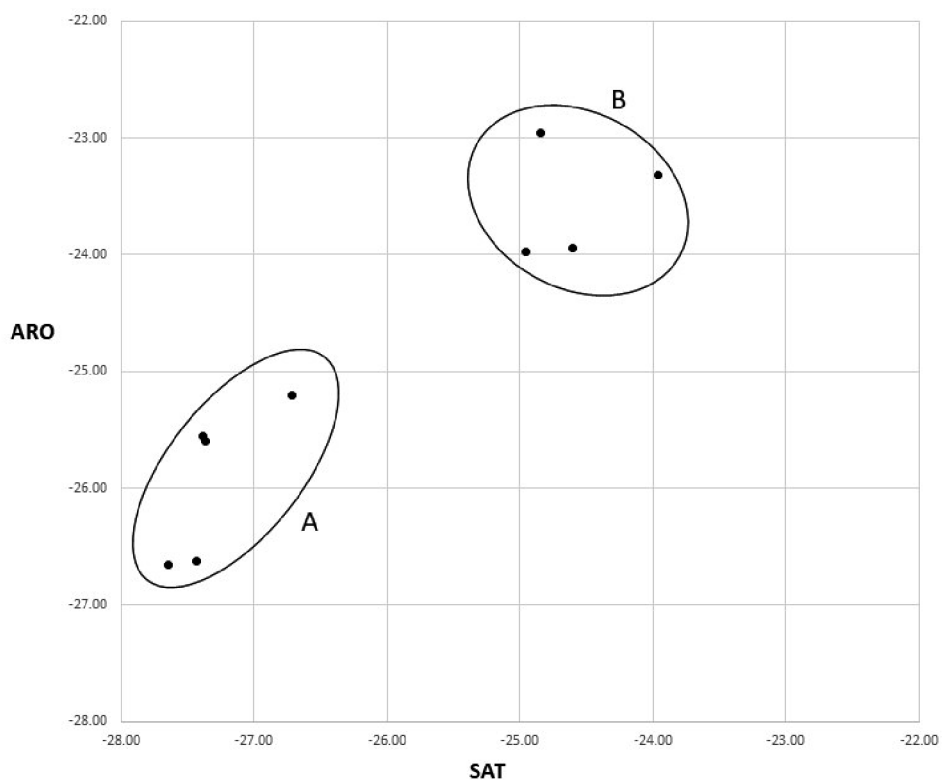
kek jellemzik. A telített (SAT) és az aromás (ARO) frakció szénizotóparányait bemutató 9. ábrán szintén ugyanaz a két csoport mutatkozik. Az „A” csoportot képező „alsó” pannóniai korú extraktumok izotóposan könnyebbek, mint a „B” csoportot alkotó középső miocén extraktumok és a szénhidrogén-folyadék. Az adatok szerint a szénhidrogén-folyadékot a középső miocén anyakőzet (E4) generálta.

A VII. táblázatban felsorolt minták 19–28 szénatomszámú normál-alkánjainak szénizotóparányait szemlélteti a 10. ábra. Ez esetben is ugyanaz a két csoport jelentkezett. Az „A” csoportot képező „alsó” pannóniai extraktumok normál-alkánjai izotóposan könnyebbek, mint a „B” csoportot alkotó, középső miocén extraktumok és a szénhidrogén-folyadék normál-alkánjai. Itt is az állapítható meg, hogy a szénhidrogén-folyadék a középső miocén anyakőzetben képződött szénhidrogénekből áll, és autochton helyzetű.



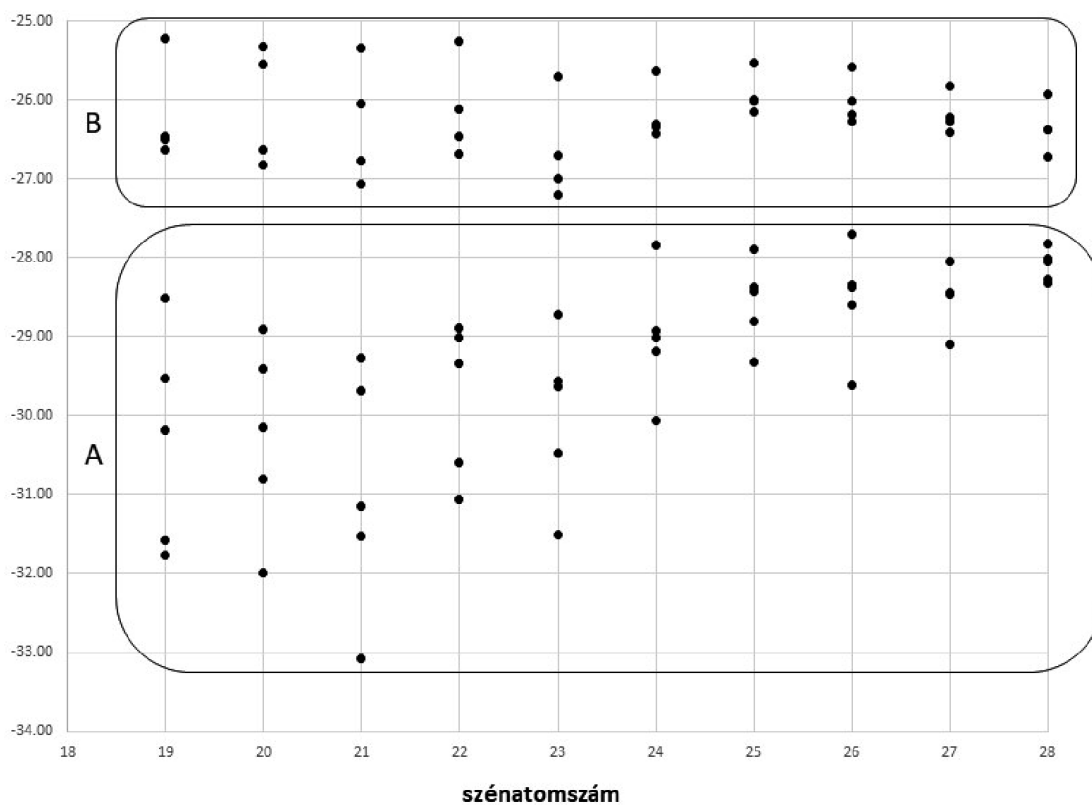
8. ábra. A furadékestraktumok biomarkerei (H/S - hopán-szterán arány, OL - oleanán-hopán arány; A - „alsó” pannóniai, B - középső miocén)

Figure 8. Biomarkers of cutting extracts (H/S - hopanes to steranes ratio, OL - oleanane to hopane ratio; A - Pannonian, B - Middle Miocene)



9. ábra. A telített (SAT ppt) és aromás (ARO ppt) frakciók szénizotóparánya (A - „alsó” pannóniai, B - középső miocén)
 Figure 9. Carbon isotope ratios of saturated (SAT ppt) and aromatic (ARO ppt) fractions (A - Pannonian, B - Middle Miocene)

szénizotóparány



10. ábra. A 19-28 szénatomszámú normál-alkánok szénizotóparánya (A - „alsó” pannóniai, B - középső miocén)
 Figure 10. Carbon isotope ratios of normal alkanes of 19 to 28 carbon number (A - Pannonian, B - Middle Miocene)

Összegzés

A vizsgált fúrásban a furadékelemzések eredményei alapján a következők voltak megállapíthatók. A Rock-Eval- adatok segítségével megismerhetővé vált az anyakőzetek jelenléte, vastagsága és kerogénjének típusa. A furadékgázoknak minősíthető formációgázok szénizotóparányai lehetővé tették, hogy becsülhető legyen a szénhidrogén-gázokat generáló kerogén típusa, amely az olajgeneráló és a gázgeneráló közötti átmenetet (II/III) képviseli. Továbbá megállapítható volt, hogy a rétegvizsgálatból származó szénhidrogén-gáz autochton helyzetű: ott van jelenleg is, ahol képződött. A furadékelemek biomarker- és szénizotóparány-

adatai arra utaltak, hogy a rétegvizsgálat szénhidrogén-folyadékát a középső miocén anyakőzet hozta létre: a szénhidrogén-folyadék autochton helyzetűnek minősíthető.

A furadékok vizsgálati nélkülözhetetlenek tekinthetők az alábbi területeken:

- az anyakőzetek jelenlétének, vastagságának megismerése, kerogénjük típusának becslése,
- a furadék- és formációgázok szénhidrogénjeinek szénizotóparányai alapján a generáló kerogén típusának és termikus érettségének becslése,
- a furadékelemek biomarker- és szénizotóparány-mérései felhasználásával a felhalmozódások és indikációk olaj-szénhidrogénjei anyakőzetének megállapítása.

Irodalom – References

- BERNER, U. 1989: Entwicklung und Anwendung empirischer Modelle für die Kohlenwasserstoffisotopenvariationen in Mischungen thermogener Erdgase. – *Ph. D. dissertation, T.U. Clausthal, FRG*
- DEMBICKI, H. jr. 2009: Three common source rock evaluation errors made by geologists during prospect or play appraisals. – *AAPG Bulletin* **93/3**, 341–356. <https://doi.org/10.1306/10230808076>
- DEGENS, E.T. 1969: Biogeochemistry of Stable Carbon Isotopes. – In: EGLINTON, G. & MURPHY, M. T. J. (eds): *Organic Geochemistry*, Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York.
- FABER, E. 1987: Zur Isotopengeochemie gasförmiger Kohlenwasserstoffe. – *Erdöl Erdgas und Kohle* **103**, 210–218.
- HETÉNYI, M. 1992: Organic geochemistry and hydrocarbon potential of Neogene sedimentary rocks in Hungary. – *Journal of Petroleum Geology* **15**, 87–96. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1992.tb00867.x>
- HETÉNYI, M., KONCZ, I. & SZALAY, Á. 1993: Organic geochemical evaluation of the Makó-3 borehole. – *Acta Geologica Hungarica* **36/2**, 211–222.
- HUNT, J. M. & JAMIESON, G. W. 1956: Oil and organic matter in source rocks of petroleum. – *AAPG Bulletin* **40**, 477–488. <https://doi.org/10.1306/5CEAE3E8-16BB-11D7-8645000102C1865D>
- JAMES, A. T. 1983: Correlation of Natural Gas by Use of Carbon Isotopic Distribution between Hydrocarbon Components. – *AAPG Bulletin* **67/7**, 1176–1191. <https://doi.org/10.1306/03B5B722-16D1-11D7-8645000102C1865D>
- PAP, I. & PAP, S. 1997: Rock-Eval measurements in the Pannonian basin. – *Kőolaj és Földgáz* **30/11**, 289–298.
- PETERS, L. B. & CASSA, M. R. 1994: Applied Source Rock Geochemistry. – In: MAGOON, L. B. & DOW, W. G. (eds): *The petroleum system – from source to trap*. *AAPG Memoir* **60**, 93–117. <https://doi.org/10.1306/M60585C5>
- RONOV, A. B. 1958: Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to the presence of petroleum). – *Geochemistry* **5**, 497–509.
- Kézirat beérkezett: 2023. 07. 01.