

## Furadékminták gáz és illékony komponenseinek vizsgálatához szükséges minta-előkészítési és -feltárási protokoll fejlesztésének eredményei

KÖRMÖS Sándor\*, CZIRBUS Nóra, SCHUBERT Félix

SZTE TTIK Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék, 6722 Szeged, Egyetem utca 2.

\*levelező szerző, email: krmssandor@gmail.com

### *Development of measuring protocol for gas and volatile analysis of drill cuttings*

#### Abstract

Fluid inclusions trapped in drill cores and cuttings may provide essential information about the ancient fluid system. Information can be obtained about the chemical composition and the vertical dimensions of the fluid system as well as the palaeo-fluid contacts by analysing the gas and volatile compounds of those trapped fluid remnants. Logging the extracted gas and volatile compounds over drill section we can represent the profile of hydrocarbon, non-hydrocarbon and further derived parameters. A gas-analyser was built at the Department of Mineralogy, Geochemistry and Petrology, University of Szeged for analysing fluid inclusions by mechanical decrepitation in a low-pressure and high-temperature crushing chamber. The released compounds are analysed by a quadrupole mass spectrometer connected directly to the crushing chambers.

There are indispensable conditions to examine drill cuttings, such as the sample preparation and the crushing procedure for decrepitating the fluid inclusions at high efficiency. For the reproducible, representative and optimal measurement protocol we performed crushing tests on pre-sieved quartz sand and cleaning tests on pre-contaminated quartz sand. According to the results of crushing tests the amount of sample, hits rate and squeezing time, all modify the crushing efficiency but at different ways. Based on our experiments, in order to mechanically decrepitate fluid inclusions at the highest efficiency 0.5–1.0 g amount of sample, at least 50 hits and 1 sec squeezing time must be applied.

Comparing the efficiencies of different cleaning procedures it was verified that cleaning of the highly-contaminated drill cuttings with detergent is necessary to get representative analytical results. However, this cleaning procedure significantly rises the duration of sample preparation and hence the measuring time of the individual samples.

Based on the results of tests performed we have developed a measurement protocol for gas analysis of drill cores and cuttings, furthermore have marked out directions of the potential developments.

*Keywords: gas-analyser, cuttings cleaning procedures, crushing tests, fluid-inclusion stratigraphy*

#### Összefoglalás

A mélyfúrásokból származó fúrómagok, furadékminták anyagában csapdázódott fluidumzárványok gáz és illékony komponens tartalmának vizsgálatával lehetőség nyílik a kőzettestben egykor működött fluidumrendszerek kémiai összetételének megismerésére, azok vertikális kiterjedésének meghatározására, a paleo-fázishatárok lehatárolására. A kiválasztott fúrásszelvény mentén, a kőzetmintákból kiszabadított gázok relatív mennyiségét a mélység függvényében ábrázolva, gázprofilok, illetve ezekből további származtatott paraméterek számíthatók. A Szegedi Tudományegyetem Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén megépített gázanalizátorral a fluidumzárványok mechanikai feltárása („feltörése”) alacsony nyomású – magas hőmérsékletű körülmények között történik. Az így felszabadított gázok azonosítását a törőkamrákhoz csatlakoztatott kvadrupól tömegspektrométerrel végezzük.

A furadékminták vizsgálatának elengedhetetlen feltétele a minták megfelelő előtisztítása, majd a fluidumzárványok hatékony és reprodukálható feltárása, azaz a minta törése. Az optimális mérési protokoll kialakítása céljából, az adatok reprodukálhatósága és megbízhatósága érdekében a műszer törőegységeivel 250–500 µm mérettartományba eső kvarchomok minták töréstesztjeit, és eltérő típusú fúróiszapokkal szennyezett kvarchomok minták tisztítási eljárásait vizsgáltuk meg. A törésteszték eredményei alapján a nagyobb mintamennyiség, a magasabb ütésszám vagy a megnövelt préselési idő eltérő mértékben módosítja az aprózódás hatékonyságát. Vizsgálataink alapján az optimális aprózódás, azaz a legnagyobb számú fluidumzárvány felnyitásához maximálisan 0,5–1,0 g mintamennyiség, minimum 50 db ütésszám és 1 sec ütésenkénti préselési idő szükséges.

A tisztítási eljárások hatékonyságának összehasonlítása során beigazolódtott, hogy a megvizsgált tisztítási módszerek esetében, a minták mosószeres tisztítása a minta-előkészítés időtartamát jelentősen megnöveli, de bizonyos

minták esetében a mosás alkalmazása elkerülhetetlen a megbízható mérési eredmény elérése érdekében. Az elvégzett tesztek eredményei alapján kidolgoztuk a műszer közet- és furadékminták vizsgálatára alkalmazható mérési protokollját, továbbá meghatároztuk a további fejlesztési irányokat.

*Tárgyszavak: gázanalizátor, eltérő furadékminta tisztítási eljárások, töréstesztek, fluidumzárvány-sztratigráfia*

## Bevezetés

Fluidumzárványnak nevezünk — mennyiségtől és méret-től függetlenül — bármilyen egy- vagy többfázisú fluidummaradványt, amely kristályos vagy amorf anyagba bezáródva fordul elő (SCHUBERT et al. 2007). A fluidumzárványok megőrizhetik a csapdázódáskor uralkodó fluidumrendszer fiziko-kémiai tulajdonságait és közvetlen információt nyújthatnak az évmilliókkal korábban lezajlott fluidum-migrációs események körülményeiről. A fluidumzárványok — összetételüket tekintve — leggyakrabban vizes zárványok, amelyek gyakran tartalmaznak különböző szervetlen és szerves gázokat (pl. szén-dioxid, metán, hidrogén, nitrogén, kénhidrogén, kén-dioxid), illetve nagyobb szénatomszámú szénhidrogéneket (SALVI & WILLIAMS-JONES 2003). A fluidumzárványok kémiai összetételének meghatározása roncsolásmentes és roncsolásos (destruktív) analitikai módszerekkel történhet. A legelterjedtebb roncsolásmentes analitikai eljárások közé tartozik a mikrotermometria (a zárványban lejátszódó fázisátalakulások hőmérsékletének meghatározása), a fluoreszcens-, Raman-, illetve Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia vagy a magneses magrezonancia vizsgálatok (MUNZ 2001, SAMSON et al. 2003, HURAI et al. 2015). A roncsolásmentes technológiák hátránya — többek között — azok viszonylag magas kimutatási határa, a Raman spektroszkópia esetében a lézer indukálta fluoreszcencia jelensége. Ezenfelül az adott módszer támasztotta egyedi peremfeltételek szükséges megléte, mint például a mikrotermometria esetében minimális fluidumzárvány-méret vagy a fluoreszcens spektroszkópia alkalmazása során a fluoreszcencia hiánya (SALVI & WILLIAMS-JONES 2003). A teljes (*bulk*) minta roncsolásos analitikai vizsgálatával az alacsony koncentrációban előforduló komponensek kimutatására is lehetőség nyílik, azonban alkalmazása során figyelembe kell venni, hogy a mintában jelenlévő fluidumzárvány-együttesek vizsgálata — az alkalmazott feltérési módszertől függően — akár együttesen is megvalósulhat, amely így a mérés során az eltérő fluidumzárvány-együttesek fluidum tartalmának összekeveredésével járhat (SALVI & WILLIAMS-JONES 2003). A kőzetmintákba zárt fluidumzárványok felnyitását követően, azok kémiai összetételének meghatározása önálló tömegspektrometriás (*Mass Spectrometer* — MS) (BARCLAY et al. 2000, BREWSTER & HALL 2001, PARNEL et al. 2001, DILLEY & NORMAN 2007, LIVSEY et al. 2014), gázkromatográfiával (*Gas Chromatography* — *Mass Spectrometry* — GC-MS) (LISK et al. 1996, VOLK et al. 2002, GEORGE et al. 2002, GEORGE & AHMED 2002) vagy nagyhatékonyságú folyadék-kromatográfiával kapcsolt tömegspektrometriás mérések (*High Performance Liquid Chromatography* — *Mass Spectrometry* — HPLC-MS) (PANG et al. 1998) elvégzésével lehetséges. A legalacsonyabb — akár nanogramm nagyság-

rendű — kimutatási határ a tömegspektrometriás mérési módszerekkel érhető el (NORMAN & MUSGRAVE 1994, SALVI & WILLIAMS-JONES 2003). A közvetett (*off-line*) eljárás során a fluidumzárványok felnyitását követően, az illó komponensek dúsítása (pl. adszorbeálása) történik, majd ezt követően kerülnek a mérőműszerbe (SALVI & WILLIAMS-JONES 2003, GEORGE et al. 2007). A közvetlen (*on-line*) mérés során az illó komponenseket — a felszabadítást követően — dúsítás nélkül, közvetlenül a mérőműszerbe juttatják (ANDREWS & GIBSON 1979, BARKER & SMITH 1986, BRAY et al. 1991, GRANAY et al. 1991, MOORE et al. 2001, SALVI & WILLIAMS-JONES 2003, AHMED & GEORGE 2004, GEORGE et al. 2007).

Különböző rétegtani helyzetben megjelenő kőzetek fluidumzárványainak kémiai összetétele eltérő lehet, amelyeket szelvény mentén vizsgálva az egykori fluidumrendszerre jellemző információkhoz juthatunk. A kőzetminták tömegspektrometriás vizsgálata a nemzetközi irodalom szerint a fluidumzárvány-sztratigráfia (*Fluid Inclusion Stratigraphy* — FIS), amit az olajiparban többek között paleomigráció, záró rétegek vagy paleo-fluidumrendszer fázis-határainak azonosításában alkalmaznak (BARCLAY et al. 2000, BREWSTER & HALL 2001, PARNEL et al. 2001, LIU et al. 2003, LIVSEY et al. 2014, MIRANDA et al. 2013). A geotermikus célú kutatások során a FIS módszer a különböző fluidum források eredményeként kialakult eltérő kémiai összetétel és a komponensekből képzett aránypárok meghatározásával, értelmezésével a felszín alatti víz meteorikus vagy hidrotermás eredetének azonosításában használható (DILLEY & NORMAN 2005). Az ércutatásban a hidrotermális rendszer eredetének és kapcsolatszerének feltérésében nyújthat információt (NORMAN & MUSGRAVE 1994, NORMAN et al. 1996, MOORE et al. 2001, BLAMEY 2012, AZMY & BLAMEY 2013).

Munkánkban a Szegedi Tudományegyetem, Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén működő, destruktív, dúsítást nélkülöző, tömegspektrometriás mérési módszeren alapuló gázanalizátor furadékmintákra kidolgozott minta-előkészítési és -feltérési protokolljának kifejlesztését mutatjuk be. A furadékminták illékony komponenseinek minőségi és mennyiségi összetételére vonatkozó adatok megbízhatósága és reprodukálhatósága érdekében, töréstesztek és tisztítási eljárások eredményeit felhasználva, kidolgoztuk a műszer furadékminták vizsgálatára alkalmazható mérési protokollját. A gázanalizátorral nagyszámú minta gyors mérése végezhető el, ezáltal mód nyílik az egyes mélységintervallumokat reprezentáló furadékminták gáz és illékony komponenseinek fúrászelvény menti összehasonlítására. A szénhidrogén-kutatás során, a kőzetminták szerves geokémiai jellemzésére általánosan alkalmazott Rock-Eval (RE) pirolízis eljárás optimális esetben a minták fúrást követő mielőbbi vizsgálatához használatos.

Mivel a gázanalizátorral vizsgált gáz és illékony komponensek fluidumzárványokban csapdázódtak, így nincsenek kitéve a minta szakszerűtlen vagy hosszú idejű tárolása során bekövetkező oxidatív és evaporatív veszteségnek, amely változások hatással lehetnek a RE pirolízissel kapott adatok megbízhatóságára (HART & STEEN 2015). A RE pirolízishez képest a FIS eljárás mintatárolás szempontjából alacsonyabb igény szintje tovább növeli a módszer szénhidrogén-kutatási célú alkalmazhatóságát.

### Fluidumzárványok közvetlen vizsgálatának kutatástörténeti áttekintése

Az első tudományos értékű fluidumzárvány leírást ABU RAIHAN AL-BIRUNIA közölte a XI. században (KESLER et al. 2013), azonban a fluidumzárványok összetételének meghatározására egészen a XIX. századig várni kellett (ROEDDER 1972, KESLER et al. 2013, HURAI et al. 2015). Fluidumzárványok kémiai összetételének vizsgálatát elsőként DAVY (1822) végezte el, aki — többek között — Selmecebányáról származó ásványok fluidumzárványainak összetételét határozta meg, azok desztillált víz, higany vagy olaj alatti, fűrésszel történt felszabadítását követően. SORBY (1858) vizsgálataival igazolta, hogy a fluidumzárványok döntően vizes zárványok, amit a hőmérséklet növelése során bekövetkező dekrepitációkor felszabaduló gőz kondenzálását és fagyasztását követően határozott meg. KARPINSKY szén-dioxid zárványok vizsgálatát végezte, amely során az ásványszemcséket higanyban őrlötte, majd a felszabaduló szén-dioxidot Ba(OH)<sub>2</sub> oldattal alkotott csapadékából azonosította (HURAI et al. 2015). WRIGHT (1881) kivákuumozott mintatérben termikus dekrepitációt alkalmazott, majd ezt követően vizsgálta a feltárt fluidumzárványok összetételét.

A XX. század közepén — többek között — KALYUZHNYYI vagy MASLOVA munkáiban még elterjedt eljárás volt a nagyméretű fluidumzárványok fűrésszel vagy a befoglaló ásvány őrlése, amelyek esetében a zárvány tartalmának elillanását glicerín- vagy higanyfürdő alatt végzett feltárással akadályozták meg (ROEDDER 1972). KHITAROV et al. szárított levegővel történő evaporációt követően adszorbensen kötötte meg a fluidumzárvány illékony komponens-tartalmát (ROEDDER 1972). ELINSON vákuum alá helyezett fémgolyós mozsarat használt a zárványokban csapdázott fluidum kiszabadításához (ROEDDER 1972). Az 1960-as évektől kezdődően a kutatók egyre nagyobb figyelmet fordítottak a fluidumzárványok termikus (BARKER 1965, PIPEROV & PENCHEV 1973, BARKER & SMITH 1986, KESLER et al. 1986) és mechanikus (ROEDDER 1963, ABELL et al. 1970, PETERSILIE & SÖRENSEN 1970, ROEDDER 1972, WELHAN 1988) módon történő feltáráására. A mechanikus feltárást kezdetben kétféle módon végezték, úgymint a mintadarab őrlése (GOGUEL 1963, PETERSILIE & SÖRENSEN 1970, ROEDDER 1972), illetve hidraulikus préselés (ROEDDER 1963, ANDREWS & GIBSON 1979, BRAY et al. 1991). Ezzel párhuzamosan egyre elterjedtebbé vált a mikroszkóp tárgyasztalára szerelhető törőasztal (ROEDDER 1970 és az általa

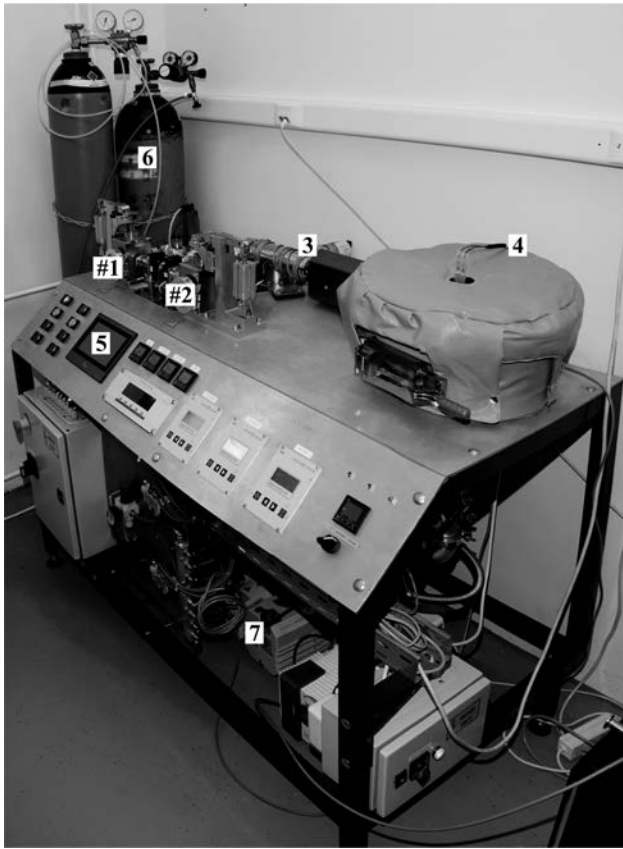
hivatkozott irodalmak), a hűthető-fűthető tárgyasztal (ROEDDER 1962, 1963), valamint az ellenőrzött körülmények között létrehozott, ismert összetételű szintetikus fluidumzárványok (STERNER & BODNAR 1984, BODNAR & STERNER 1985) megjelenése, vizsgálata és azok kalibrációs célú alkalmazása a minél pontosabb eredmények biztosítása érdekében.

Az eltérő feltárási módszerek — termikus dekrepitáció, mechanikus őrlés, hidraulikus préselés — több hatás eredményeképpen gyakran eltérő eredményt szolgáltatnak. Ezt a jelenséget már az 1950-es években felismerték. A termikus dekrepitáció során a magas hőmérséklet hatására olyan kémiai reakciók játszódhatnak le, amelyek felülírhatják a zárványok csapdázta fluidum eredeti összetételét (WAHLER 1956, KESLER et al. 1986 és az általa hivatkozott irodalom, NORMAN & SAWKINS 1987). Az őrléssel történő feltárással a minta felülete jelentősen megnő, amely így a fluidumzárványokból felszabadult összetevők felületi megkötődését eredményezheti (WAHLER 1956, PIPEROV & PENCHEV 1973, BARKER & TORKELSON 1975, NORMAN & SAWKINS 1987). A hidraulikus préselés révén a minta aprítása nem olyan mértékű, mint őrlés során, ezáltal a felületi adszorpció mértéke csökken, habár a fluidumzárvány együttesekből felszabaduló gőzök, gázok mennyisége is alacsonyabb (PIPEROV & PENCHEV 1973). Mindezek mellett a fluidumzárványok illó komponenseinek közvetlen feltáráására — a lehetséges analitikai zavaró hatások közben tartása mellett — a termikus és a mechanikai eljárás egyaránt alkalmazható (NORMAN & SAWKINS 1987).

### A vizsgálatok során alkalmazott eszközök, módszerek

#### A gázanalizátor

A cikkben bemutatott mérésekhez használt gázanalizátor az *1. ábrán* látható. A rendszer egy PFEIFFER PrismaPlus™ QMG220 típusú kvadrupól tömegspektrométerből, ehhez csatlakozó két pneumatikus (mechanikus) törőegységből, illetve a nagy vákuum előállításához szükséges rotációs és turbómolekuláris vákuumszivattyúból áll. A mérések során a felszabadult illó komponenseket az elektronütközéses ionizációt követően az 1–300 m/z (m/z – töltésegységre jutó tömeg) tartományon vizsgálhatjuk. A tömegspektrométert a QUADERA® v4.5 szoftver vezérli. A műszer törőegységei, a tömegspektrométer és a központi váz állandó 100 °C hőmérsékletre felfűtve üzemel, amely az alkalmazott vákuumtechnológia mellett a vizsgált mintán és a műszer fém vázszerkezetén adszorbeált komponensek eltávolítását elősegíti (NORMAN & SAWKINS 1987, BARCLAY et al. 2000). Ez a hőmérséklet kellően alacsony, hogy törés közben a zárványokból felszabaduló szénhidrogének krakolódása ne következzen be (BARCLAY et al. 2000), de elég magas, hogy hatására a zárványokban megemelkedett nyomás elősegítse a fluidumzárványok felnyílását amellel, hogy nem okozza azok kontrollálatlan termális dekrepitációt.



1. ábra. A gázanalizátor. Az alkalmazott jelölések: #1 és #2 – a pneumatikus törőegységek, 3 – a tömegspektrométer, 4 – vákuum tisztítószekrény, 5 – kezelő felület, 6 – nitrogén palack, 7 – vákuum rendszer

Figure 1. The gas analyser. Legends: #1 and #2 – pneumatic crushers, 3 – mass spectrometer, 4 – vacuum chamber, 5 – user interface, 6 – nitrogen cylinder 7 – vacuum system

tációját (KESLER et al. 1986 és az általa hivatkozott irodalom). A minták aprítását végző törők pneumatikus egysége 785 N névleges erő kifejtésére képes. A törők ütésszáma 1–99 db, a törés időtartama, azaz a törő préselési ideje 1–99 ms tartományok között változtatható. A törők tisztítása, azok atmoszferikus nyomásra engedése nitrogén gáz (4.5 minőségű) alkalmazásával történik. Az egyes töröket és a tömegspektrométert vákuum szelepek választják el egymástól, amelyek a törők esetében pneumatikusan, míg a tömegspektrométernél manuálisan (mechanikusan) működtethetők. A mérés „on-line” üzemmódban történik, amely során az egyes törőkben felaprított mintából felszabaduló gőzök-gázok, a szelepek nyitását követően, közvetlenül a tömegspektrométer mérési terébe áramlanak. A kőzetminták vizsgálata történhet előzetes szeparációt követően (pl. ásványfajták, méret stb. szerint), illetve anélkül, ez utóbbi esetben a mintában esetlegesen előforduló fluidumzárványokat együttesen vizsgáljuk. A szerves és szervesen illó komponensek kvalitatív (minőségi) és félkvantitatív (fél-mennyiségi) vizsgálata előzetes kromatográfiás elválasztás nélkül történik.

A műszer észszerű és optimális használatának elengedhetetlen feltétele a minták megfelelő kiválasztása (OHM & HANEFERD 2011), előkészítése, mennyisége és a megfelelő mérési protokoll alkalmazása. A különböző tömegspektro-

metriás mérési eljárások esetében eltérő mintakezelés és minta-előkészítési eljárások alkalmazása (CHANNER et al. 1999, LIU et al. 2003, AHMED & GEORGE 2004, GEORGE et al. 2007), illetve mintamennyiség megválasztása ajánlott (BARKER 1965, ANDREWS & GIBSON 1979, KESLER et al. 1986, BRAY et al. 1991). A gázanalizátor egyedi felépítése és működése miatt — a már említett irodalmi adatok, minta-előkészítési és mérési eljárások mellett — szükségessé vált a műszer önálló, pontos mérési protokolljának kialakítása. Ennek érdekében különböző törési és tisztítási eljárásokat vizsgáltunk meg, és kidolgoztuk a berendezés működéséhez optimális minta-előkészítési és vizsgálati eljárásrendet.

### A törésteszték — a mintamennyiség és az optimális ütésszám meghatározása

A törésteszték elvégzésével lehetőség nyílik a törőegység, a mintamennyiség és az ütésszám meghatározására, amelyek ismeretében kellő bizonyossággal dönthetünk a vizsgált minták reprezentatív és reprodukálható vizsgálatairól. A teszteket Retsch AS200 típusú szitával, 50 Hz frekvencián, 5 perces szitálási idővel és 0–45–63–125–250 µm méretű szitasorral végeztük. A vizsgálatokhoz előzetesen 250–500 µm-es mérettartományra szitált, analitikai tisztaságú kvarchomokot (Molar Chemicals Kft, 0,1–0,8 mm mérettartomány, CAS: 14808-60-7, EINECS: 238-878-4) és a gázanalizátor törőit használtuk 1 másodperces préselési idővel.

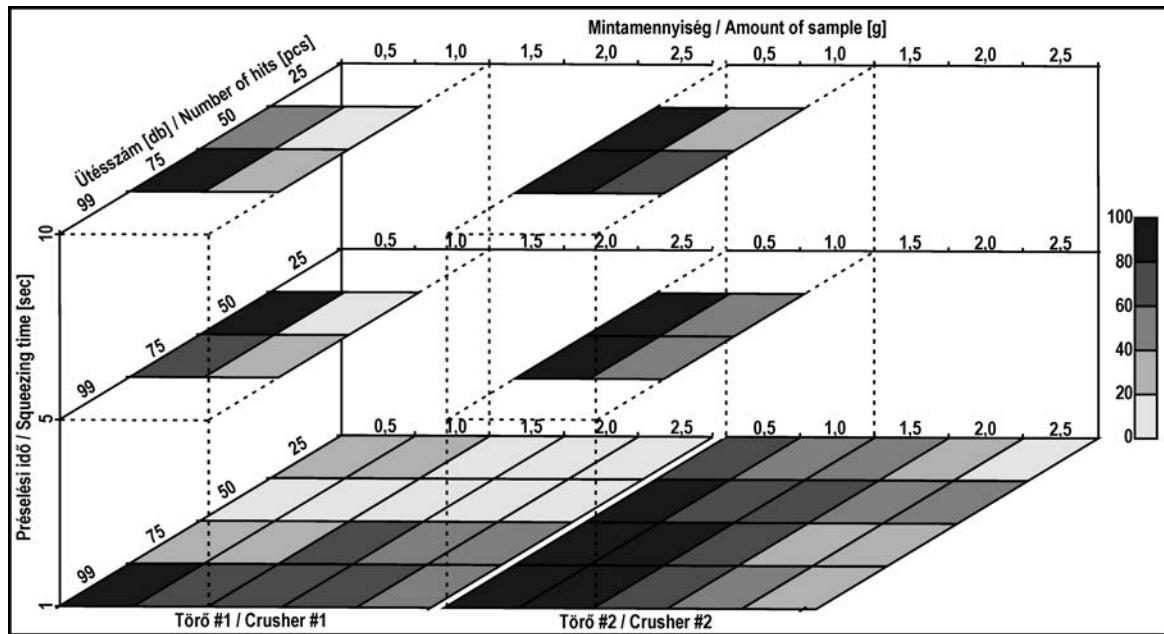
A törési eljárást a törésszám emelésével, illetve növekvő mintamennyiséggel végeztük. A törésszám 25 db ütéssel emelkedett (25–50–75 és 99 db) és az egyes sorozatok alkalmával 0,5–1,0–1,5–2,0 és 2,5 g szitált kvarchomokot törtünk, majd a tört minták újbóli szitálását és az egyes szemcsefrakciók tömegmérését végeztük el. Megvizsgáltuk a tört minta mennyiségének alakulását a préselési idő változtatásával, amit a törőfejek mintán tartásának idejével módosítottunk. Ennek érdekében mindkét törőt 50 db és 75 db ütésszámmal, illetve 1, 5 és 10 másodperces préselési idővel működtettük (2. ábra).

A törés hatékonysága a törést követően mért 250 µm-nél kisebb átmérőjű szemcsefrakciók tömegének és a teljes minta tömegének a hányadosa, annak százalékban kifejezett értéke.

$$X = \frac{\beta + \gamma + \delta + \varepsilon}{\alpha + \beta + \gamma + \delta + \varepsilon} \times 100$$

Ahol [X%] – a törés hatékonysága,  $\alpha$  – a 250–500 µm-es,  $\beta$  – a 125–250 µm-es,  $\gamma$  – a 63–125 µm-es,  $\delta$  – a 45–63 µm-es és  $\varepsilon$  – a 0–45 µm-es szemcsefrakció törést követően mért mennyisége.

Statisztikai módszerekkel (t- és f-próba) megvizsgáltuk a törőnként megfelelő sorozatok korrelációját, azaz hogy a törők azonos sorozatainak törési hatékonyság értékei azonosnak tekinthetőek-e. A kiindulási kvarc szemcsemérete, mennyisége, az ütésszám, a préselési idő és a pneumatikus egységek által kifejtett erő a tesztek során mindig azonos

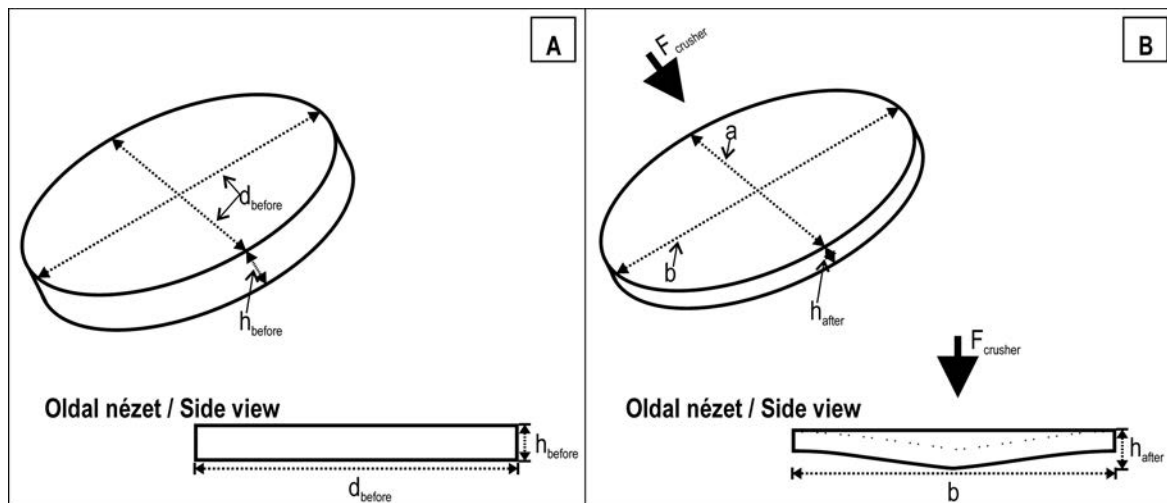


2. ábra. A törésteztek során vizsgált változók és a számított törési hatékonyság értékek. A hatékonyság értékei a százalékos rangsor szerint színezettek  
 Figure 2. The investigated variables during crushing tests and the calculated efficiency values. The efficiencies are colored according to their percent ranking

volt. A vizsgálat során a két törőt függetlennek tekintettük és törőnként a tört kvarcsemcsék adott szemcseméretéhez tartozó mintamennyiség átlagát és szórását vettük figyelembe. Az eljárás során 95%-os és 90%-os konfidencia intervallumon vizsgáltuk az egyes töréses sorozatokat.

A gázanalizátor üzemeltetése során a törők pneumatikus egységének közvetlen mérésére a műszer kialakí-

tása révén nincs lehetőség, ezért azonos anyagú és dimenziójú ólomszeletek préselését végeztük el mindkét törővel, és azok alakváltozását mértük egy darab 10 másodpercig tartó préselést követően. A tömör ólomszeletek magasságát ( $h$ ) és átmérőjét ( $d$ ) mértük, majd azok területét ( $A$ ) és fajlagos nyúlását ( $\epsilon$ ) számoltuk a préselés előtt és után (3. ábra).



3. ábra. Az ólomszeletek sematikus ábrázolva (A) préselés előtt és (B) préselés után. Préselést követően az ólom testdarab alakja igazodik a törőfej kúpos (szaggatott vonallal jelölve) és a mintatartó homorú alakjához

Az alkalmazott jelölések:  $h$  – a testdarab magassága a préselés előtt vagy után az indexnek megfelelően,  $d$  – a testdarab átmérője a préselés előtt,  $a$  és  $b$  – a testdarab tengelyei a préselést követően,  $F_{crusher}$  – a törővel a testdarabra, kifejtette erő iránya

Figure 3. Schematic view of the lead test samples (A) before and (B) after squeezing them. Morphology of the lead test samples were accommodated to the conical shape of crushers (labelled by dashed line) and concave shape of sample holders

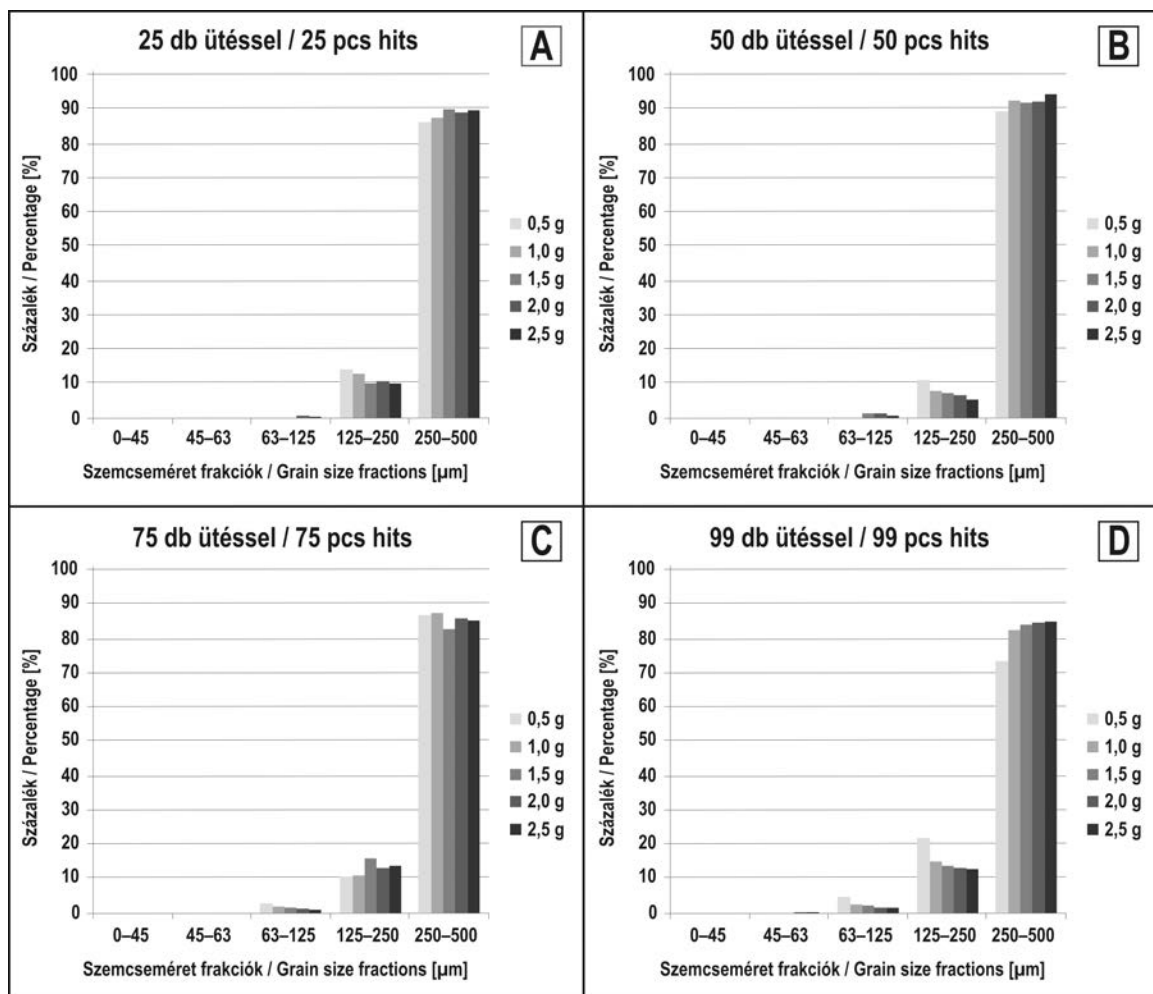
Applied labels are:  $h$  – is the high of the samples before or after squeezing them according to their index,  $d$  – is the diameter of the samples before squeezing them,  $a$  and  $b$  – are the axis of test sample after squeezing them,  $F_{crusher}$  – is the direction of applied force on the test sample by crusher

### A tisztítási eljárások

A kőzetminták kitermelése során alkalmazott öblítő folyadékok az ásványos alkotókkal közvetlenül érintkezve, azok felületén megkötődve, mint szennyezés jelentkeznek. Az adszorbeált komponensek eltávolítása kulcsfontosságú a vizsgálat során. Első lépésként — a törésteszteknél említett — analitikai tisztaságú kvarchomokot MI Swaco KCl vízbázisú polimer és Versaclean MKII olajbázisú fűrészpapkával szennyeztük 80 °C hőmérsékleten 90 percen keresztül. A szennyezett kvarchomok mintákat, azok szennyezését követően, mint a fűrészponton mosott, szárított furadékmintának tekintettük, amelyeket a minta-előkészítés során — a szennyezés típusának megfelelően — vizes vagy mosószeres tisztítás után szárítószekrényben 60 °C hőmérsékleten 24 órán keresztül szárítottuk. A tömegspektrometriás mérést minden egyes sorozatban szennyezetlen, vízbázisú és olajbázisú iszappal szennyezett kvarchomok mintákon végeztük el. Az egyes sorozatoknál a tömegspektrometriás mérést követően a szennyezetlen kvarc tömegspektrometriájának intenzitás értékei alapvonalat képeznek a szennye-

zett minták tömegspektrumainak intenzitás értékeihez képest. A szennyezett és a szennyezetlen kvarchomok minták esetében eltérő minta-előkészítési eljárásokat alkalmaztunk, összesen öt sorozatban. Az „A” sorozatban nem történt minta-előkészítés, a „B” és a „C” sorozatok esetében a tömegspektrometriás mérést rendre 24 órás és 48 órás 100 °C hőmérsékleten és 10<sup>-6</sup> mbar nyomáson vákuumtisztításos előkészítés előzte meg. A „D” és az „E” jelű tesztek alkalmával a mintákat 1% (pH 10–11) és 2% (pH 12–13) töménységű rea-sol® detergens vizes oldatában, VWR típusú ultrahangos fürdőben, 40 °C hőmérsékleten, 30 percen keresztül tisztítottuk. Majd desztillált vizes öblítést követően 6 órán keresztül száradtak 60 °C hőmérsékletre beállított szárítószekrényben, amit 24 órás 100 °C hőmérsékletű és 10<sup>-6</sup> mbar nyomású vákuumtisztítás követett. A mérések során a gázanalizátor egyes számú törőjét 50 db ütőszámmal és ütősenként 1 másodperc préselési idővel használtuk. A felszabaduló illó komponensek tömegspektrumának felvétele az 1–100 m/z tartományon, scanning módban történt.

A kapott tömegspektrumok alapján meghatároztuk a tisztítási arányokat, amely során a megfelelő szennyezett



4. ábra. A szemcseméret eloszlás alakulása a mintamennyiség fél grammos emelésének függvényében, az egyes számú törőben, (A) 25 db; (B) 50 db; (C) 75 db és (D) 99 db ütőszámú sorozatokat követően

Figure 4. The grain size distribution according to the increasing amount of sample at (A) 25 pcs; (B) 50 pcs; (C) 75 pcs and (D) 99 pcs beats rate in the crusher #1

minta tömegspektrumának egyes  $m/z$  értékeihez tartozó intenzitásértékeket a szennyezetlen kvarcminta tömegspektrumának azonos  $m/z$  értékeire normáltuk. Az adatok értelmezésekor a fluidumzárvány-sztratigráfia során vizsgált komponensek legjellemzőbb  $m/z$  értékeit vettük figyelembe (BARCLAY et al 2000, DILLEY & NORMAN 2007). Amennyiben a minták kellő tisztaságúak, akkor az egyes fragmentumokra számított tisztítási arányok értékei egy körüli értékeket vesznek fel.

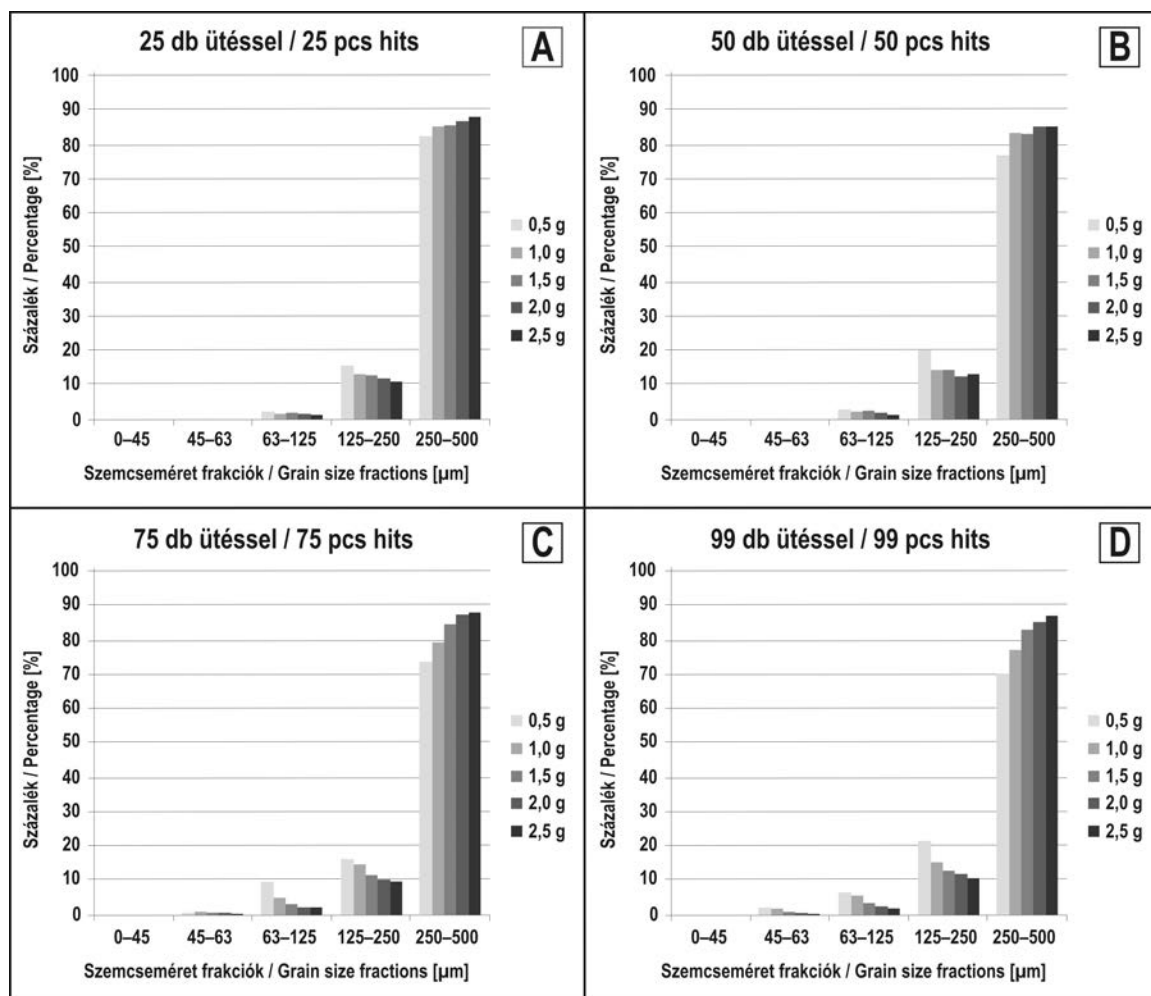
## Eredmények

### A törétesztek

A törétesztek eredményeit — törőnként lebontva — a szemcseméret-eloszlások példáján mutatjuk be, majd a törési hatékonyság alakulását tekintjük át az állandó ütőszám, a mintamennyiség és a préselés időtartama szerint. Ezt követően a törőnként megfelelő sorozatok korrelációját vizsgáljuk meg. Végül a pneumatikus törőegységek közvetett terhelés mérését tárgyaljuk.

Az egyes számú törő használatakor 25 db ütést követően jellemzően a 125–250  $\mu\text{m}$  méretű szemcseméret frakció jelenik meg, azonban a mintamennyiség növelésével, 2,0 g felett, már a 63–125  $\mu\text{m}$  méretű szemcsefrakció is megfigyelhető (4. ábra, A). Az ütőszám emelésével a 63–125  $\mu\text{m}$  méretű szemcseméret 50 db ütést követően 1,5 g mintamennyiség mellett mérhető (4. ábra, B). 75 db ütéssel a 63–125  $\mu\text{m}$  méretű szemcseméret frakció már 0,5 g minta esetében kimutatható (4. ábra, C). Az ütőszám további emelésével az aprózódás mértéke növekszik, azaz 2,0 g mintamennyiség 99 db ütőszámú törésekor már a 45–63  $\mu\text{m}$  méretű szemcseméret frakció is mérhető (4. ábra, D). A kettes számú törőben a 63–125  $\mu\text{m}$  méretű szemcseméret frakció a 25 db ütőszámú sorozat esetében 0,5 g mintamennyiség törését követően azonosítható (5. ábra, A), amelyet követően annak a megjelenése általános marad a további sorozatokban is (5. ábra). A 45–63  $\mu\text{m}$  méretű szemcseméret tartomány 75 db ütést követően már 0,5 g tömegű kvarc törésénél mérhető (5. ábra, C).

Az egyes számú törő használatakor állandó mintamennyiséget használva, fél gramm minta törésénél, a 25–



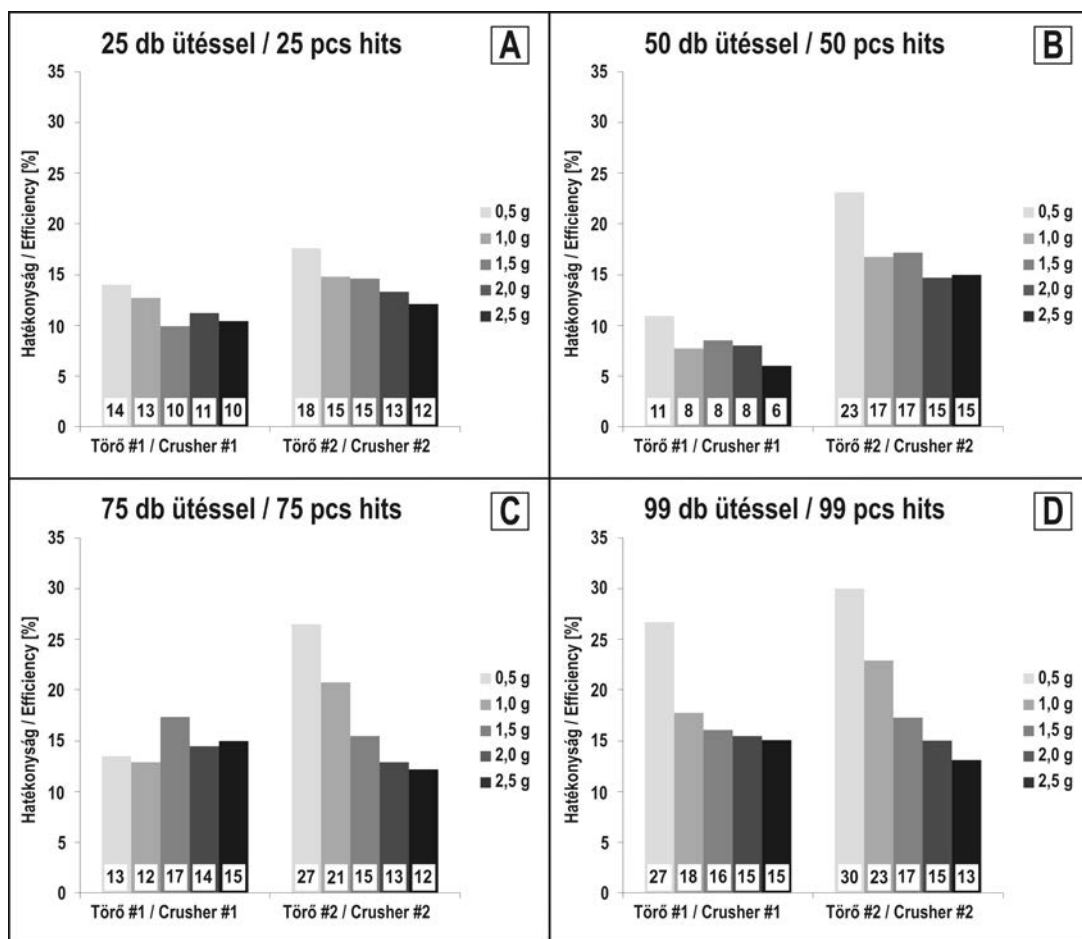
5. ábra. A szemcseméret-eloszlás alakulása a mintamennyiség fél grammos emelésének függvényében, a kettes számú törőben, (A) 25 db; (B) 50 db; (C) 75 db és (D) 99 db ütőszámú sorozatokat követően

Figure 5. The grain size distribution according to the increasing amount of sample at (A) 25 pcs; (B) 50 pcs; (C) 75 pcs and (D) 99 pcs beats rate in the crusher #2

75 db ütésszámú sorozatokban a hatékonyság 11–14%, de a maximális ütésszámú sorozat alkalmával 27% a törés hatékonysága (6. ábra). Az egy grammos mintamennyiségek törésekor az összes ütésszámú sorozatot figyelembe véve a zúzott minta aránya csökkenést mutat — 1–9% hatékonyságkülönbséggel — a fél grammos sorozatokhoz képest. 25 db ütést követően a hatékonyság 13% (6. ábra, A), 50 db ütést követően 8% (6. ábra, B), 75 db ütést követően 12% (6. ábra, C) és 99 db ütést követően 18% (6. ábra, D) a hatékonyság mértéke. A mintamennyiség további növelésével a 25 db ütésszámú sorozatban a 250 µm-nél kisebb szemcseméret frakciók aránya csökken, amely állandó 10–11% hatékonyságot mutat (6. ábra, A). Hasonló csökkenés figyelhető meg az 50 db ütésszámú sorozatban, ahol a mintamennyiség növekedését, rendre a 8%, 8% és 6%-os törési hatékonyság követi (6. ábra, B). Nagyobb mintamennyiséggel és emelkedő ütésszámmal elvégzett sorozatok alkalmával nem mutatkozik lényeges eltérés a hatékonyságban, az 14–17% (6. ábra, C és D). A kettes számú törő esetében a törési sorozatok és azok emelkedő mintamennyiségével állandó csökkenő tendencia rajzolódik ki az aprított kvarcminta-

mennyiségében, így a törés hatékonyságában (6. ábra). A kettes számú törővel 0,5 g és 1,0 g mintamennyiség emelkedő ütésszámú törésekor rendre 18%, 23%, 27% és 30%, illetve 15%, 17%, 21% és 23% törési hatékonyság számítható (6. ábra, A és B). A mintamennyiséget tovább emelve, a törés hatékonysága az ütésszám növelésével nem fokozható 12–17% fölé (6. ábra, C és D).

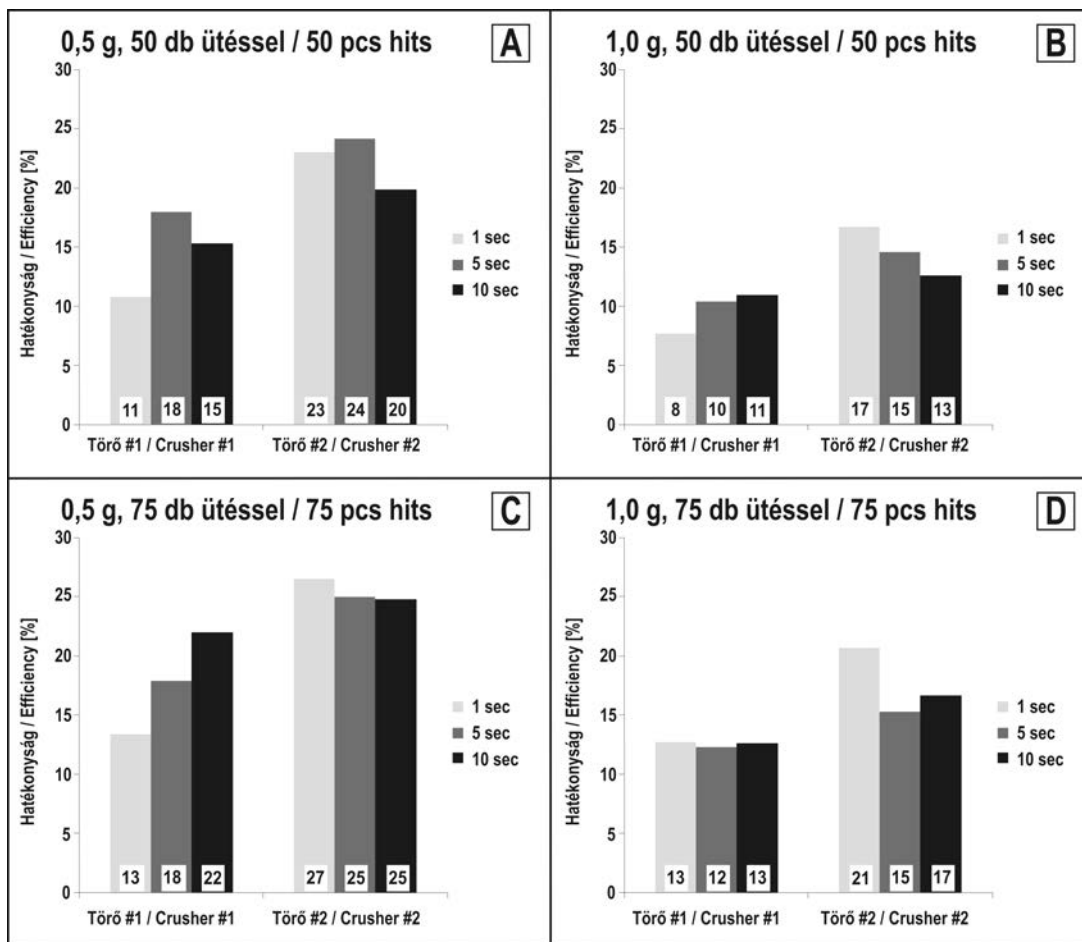
Ezt követően megvizsgáltuk, hogy miként alakul a hatékonyság a préselési idő változásával (7. ábra). Az egyes számú törőnél a törési hatékonyság 50 db ütést követően 0,5 g és 1,0 g szitált kvarchomok használatakor növekszik az egy másodperces préselést követően számított hatékonyságokhoz képest (7. ábra, A és B). A 0,5 grammos sorozat esetében a törés hatékonysága az 1, 5 és 10 másodperces préselési idővel rendre 11%, 18% és 15% (7. ábra, A). Az 1,0 grammos sorozatban ez 8%, 10% és 11% a préselési idő növekedésének függvényében (7. ábra, B). Amikor a 0,5 g mennyiségű mintát 75 db ütessel törtük, akkor a hatékonyság a préselési idő emelésével rendre 13%, 18% és 22% értéket adott (7. ábra, C). Az 1,0 g mennyiségű kvarchomokkal elvégzett teszt alkalmával a hatékonyság az 1 másodpercnél tapasztalt 13%



6. ábra. A törés hatékonyságának alakulása az egyes törőknek megfelelően a mintamennyiség fél grammos emelésének függvényében, (A) 25 db; (B) 50 db; (C) 75 db és (D) 99 db ütésszámú sorozatokat követően. Az oszlopdiagramokon a törési hatékonyság egész számmal kerekített százalékos értékei olvashatók

Figure 6. The crushing efficiency according to the increasing amount of sample at (A) 25 pcs; (B) 50 pcs; (C) 75 pcs and (D) 99 pcs beats rate in the crushers. The efficiency values are written on the bar graphs as rounded integers





7. ábra. A törés hatékonyságának alakulása a préselés időtartamának növelésével, 50 db ütést követően (A) 0,5 g és (B) 1,0 g mintamennyiséget alkalmazva, illetve 75 db ütessel (C) 0,5 g és (D) 1,0 g mintamennyiséget használva mindkét törő esetében. Az oszlopdiagramokon a hatékonyság egész számra kerekített százalékos értékei olvashatók

Figure 7. The crushing efficiency according to the squeezing time at 50 pcs beats rate with (A) 0.5 g and (B) 1.0 g amount of sample, furthermore, at 75 pcs beats rate with (C) 0.5 g and (D) 1.0 g amount of sample in the crushers. The efficiency values are written on the bar graphs as rounded integers

értéktől nem mutat jelentős eltérést, 12%, illetve 13%-ot ér el a préselési idő növelésével (7. ábra, D).

A kettes számú törő használatakor a fentiekől eltérő eredményeket kaptunk. 50 db ütés és 0,5 g mintamennyiség esetén a törés hatékonysága 1 másodpercnél 23%, amely érték a préselési időt emelve 24%-ot mutat, majd 20%-ra csökken (7. ábra, A). Egy gramm mennyiséget 50 db ütésszámmal törve a törés hatékonyság értéke rendre 17%, 15% és 13% (7. ábra, B). A 75 db ütésszámú sorozatot vizsgálva a törési hatékonyság értékei rendre 27%, 25% és 25%, illetve 21%, 15% és 17%-os értékeket vesznek fel (7. ábra, C és D). Az utóbbi sorozatoknál a préselési idő növelésével közel állandó törési hatékonyság értékeket kaptunk, 25% és 16% körül. Amennyiben a hatékonyság függvényében állítunk sorrendet az egyes törési ciklusok és azok mintamennyiségei között (1. táblázat és 2. ábra), akkor kitűnik, hogy a 80% vagy a feletti normatív hatékonyság mindösszesen 12 sorozat esetében teljesül a megvizsgált 55 sorozatból.

Amennyiben a törőket egy adott mintasorozat mérésre alkalmával párhuzamosan használjuk, szükséges megállapítani, hogy törőnként mely sorozatok — ütésszám, minta-

mennyiség és préselési idő — korrelálhatóak egymással. Emiatt indokolttá vált a törési hatékonyság értékeinek statisztikai alapú (t- és f-próba) vizsgálata. A 25 db ütést követően a 0,5 g-os, 2,0 g-os és 2,5 g-os, a 75 db ütés után az 1,0 g-os, és 1,5 g-os, míg a 99 db ütéssel ismételt a 1,5 g-os, 2,0 g-os és 2,5 g-os sorozatok tekinthetők azonosnak 5% szignifikancia szinten. Amennyiben a szignifikancia szintet 0,1 értékben választjuk meg, akkor az eddigiek kiegészülnek a 25 db ütésszámú sorozat 1,0 g-os és a 99 db ütésszámú sorozat esetén további kettő, a 0,5 g-os és 1,0 g-os sorozatokkal. Összességében 20–20 sorozat törését követően a két törő között mindösszesen 8 sorozat esetében van jelentős azonososság 5% szignifikancia szinten, és további 3 sorozat tekinthető szignifikánsan azonosnak 10% szignifikancia szint mellett.

A gázanalizátor fejlesztése több ütemben valósult meg, így a műszer kezdetben csak egy törő egységgel volt szerelve. A műszerfejlesztés során utólag beépített második törőegység és a törőnként eltérő törési hatékonyságok ismeretében felmerült a kérdés azok eltérő működéséről, így a törők eltérő hatékonyságú üzemeléséről. A gázanalizátor

**I. táblázat.** A számított törési hatékonyságok százalékos sorrendje. A sorozatok jelölésénél rendre a törőegység – préselési idő – ütészám – mintamennyiség jelölést követtük

**Table I.** Percent ranking of calculated crushing efficiencies. The labels of series are in order of crusher – squeezing time – beating rate – amount of sample

Rangsoros normatív hatékonyság / Percent ranking [%]	Sorozat / Series	Rangsoros normatív hatékonyság / Percent ranking [%]	Sorozat / Series	Rangsoros normatív hatékonyság / Percent ranking [%]	Sorozat / Series
100,0	#2-1-99-0,5	65,4	#2-10-75-1,0	30,9	#2-1-75-2,0
98,1	#1-1-99-0,5	63,6	#1-1-99-1,5	29,0	#1-1-75-1,0
96,3	#2-1-75-0,5	61,8	#2-1-75-1,5	27,2	#1-10-75-1,0
94,5	#2-5-75-0,5	60,0	#1-1-99-2,0	25,4	#1-1-25-1,0
92,7	#2-10-75-0,5	58,1	#1-10-50-0,5	23,6	#2-10-50-1,0
90,9	#2-5-50-0,5	56,3	#2-5-75-1,0	21,8	#1-5-75-1,0
89,0	#2-1-50-0,5	54,5	#1-1-99-2,5	20,0	#2-1-75-2,5
87,2	#2-1-99-1,0	52,7	#2-1-99-2,0	18,1	#2-1-25-2,5
85,4	#1-10-75-0,5	50,9	#1-1-75-2,5	16,3	#1-1-25-2,0
83,6	#2-1-75-1,0	49,0	#2-1-50-2,5	14,5	#1-10-50-1,0
81,8	#2-10-50-0,5	47,2	#2-1-25-1,0	12,7	#1-1-50-0,5
80,0	#1-5-50-0,5	45,4	#2-1-25-1,5	10,9	#1-1-25-2,5
78,1	#1-5-75-0,5	43,6	#2-5-50-1,0	9,0	#1-5-50-1,0
76,3	#1-1-99-1,0	41,8	#1-1-75-2,0	7,2	#1-1-25-1,5
74,5	#2-1-25-0,5	40,0	#2-1-50-2,0	5,4	#1-1-50-1,5
72,7	#1-1-75-1,5	38,1	#1-1-25-0,5	3,6	#1-1-50-2,0
70,9	#2-1-99-1,5	36,3	#1-1-75-0,5	1,8	#1-1-50-1,0
69,0	#2-1-50-1,5	34,5	#2-1-25-2,0	0,0	#1-1-50-2,5
67,2	#2-1-50-1,0	32,7	#2-1-99-2,5		

üzemeltetése során a törők pneumatikus egységének közvetlen mérésére a műszer kialakítása révén nincs lehetőség, ezért azonos anyagú és dimenziójú ólomszeletek préselését végeztük el mindkét törővel, és azok alakváltozását mértük egy darab 10 másodpercig tartó préselést követően. A megvizsgált ólomszeletek átlagos magassága 2,6 mm, amelyek szórása 0,04 mm volt, azok átlagos átmérője 6,6–6,7 mm,

0,05 mm-es szórással. Az ütést követően a tesztdarabok minden mért dimenziója megváltozott. Az átmérők egy ellipszis tengelyének megfelelően 0,16 és 0,20 mm-rel megnyúltak. A nyúlás mértékéből és az eredeti átmérőkből számított fajlagos nyúlás, 0,024–0,030 értéket mutat mindkét törő esetében (II. táblázat). Az ólomszeletek préselését követően, azok felszínén megjelenik a törőfejek csúcsának

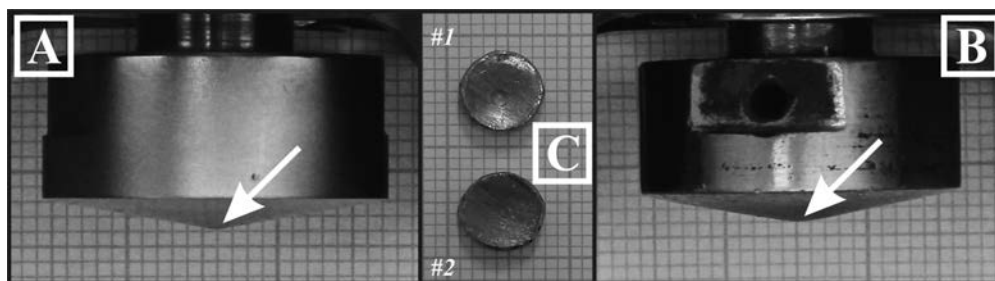
**II. táblázat.** Az ólom mintadarabok méretei és azok alakváltozása

**Table II.** Morphological parameters of the lead test samples

Letöltés táblája of samples	Törő #1	$h_{utána} / h_{előtte}$ [mm]	Átl. $h_{utána} / \text{average } h_{előtte}$ [mm]	$h_{utána} / h_{előtte}$ [mm]	Átl. $h_{utána} / \text{average } h_{előtte}$ [mm]	$\Delta h$ [mm]	$d_{utána} / d_{előtte}$ [mm]	$d_{utána} / d_{előtte}$ [mm]	$\Delta d$ [mm]	$A_{utána} / A_{előtte}$ [mm <sup>2</sup> ]	$A_{utána} / A_{előtte}$ [mm <sup>2</sup> ]	$\epsilon$
1/1	Törő #1	2,60	2,625	2,82	2,825	0,22	6,72	6,88	0,16	141,87	149,56	0,024
1/2		2,66		2,82		0,16	6,72	6,92	0,20			0,030
1/3		2,60		2,82		0,22	6,72	6,88	0,16			0,024
1/4		2,64		2,84		0,20	6,72	6,92	0,20			0,030
2/1	Törő #2	2,56	2,615	2,76	2,790	0,20	6,62	6,78	0,16	137,68	145,27	0,024
2/2		2,66		2,82		0,16	6,62	6,82	0,20			0,030
2/3		2,58		2,76		0,18	6,62	6,78	0,16			0,024
2/4		2,66		2,82		0,16	6,62	6,82	0,20			0,030

Az egyes adatok számításának menete:  $\Delta h = (h_{utána} - h_{előtte})$ ;  $\Delta d = (d_{utána} - d_{előtte})$ ;  $A_{előtte} = r^2 \pi$ ;  $A_{utána} = ab\pi$ ;  $\epsilon = \Delta d / d_{előtte}$ . Ahol h - a tesztdarab magassága a préselés előtt vagy után az indexnek megfelelően,  $\Delta h$  - a tesztdarab magasság változása, d - a tesztdarab átmérője a préselés előtt vagy után az indexnek megfelelően,  $\Delta d$  - a tesztdarab átmérőjének változása, A - a tesztdarab területe a préselés előtt vagy után az indexnek megfelelően, r - a tesztdarab keresztmetszetének sugara, ab - a tesztdarab keresztmetszetében a féltengelyek szorzata,  $\pi$  - konstans,  $\epsilon$  - fajlagos nyúlás

The used equations for calculating:  $\Delta h = (h_{after} - h_{before})$ ;  $\Delta d = (d_{after} - d_{before})$ ;  $A_{before} = r^2 \pi$ ;  $A_{after} = ab\pi$ ;  $\epsilon = \Delta d / d_{before}$ . Where, h - the high of the sample before or after squeezing it according to their index,  $\Delta h$  - the high difference, d - the diameter of the samples before or after squeezing it according to their index,  $\Delta d$  - the diameter difference, A - the area of the samples before or after squeezing it according to their index, r - the radius of the sample before squeezing, ab - the multiplication of the half axis after squeezing,  $\pi$  - a constant,  $\epsilon$  - the specific elongation



8. ábra. A gázanalizátor egyes számú (A), kettes számú (B) törőjének a feje és a deformált ólom mintadarabok a törők morfológiai negatívjaival (C)

Figure 8. The heads of crushers at (A) crusher #1, (B) crusher #2 and (C) the deformed lead samples with the crusher head prints

morfológiai negatívja (8. ábra). Az egyes számú törőt alkalmazva annak feje jellegzetes, 1 mm átmérőjű pontban intenzívebben deformálja az ólomszeletet, ezzel szemben a kettes számú törő feje nem hagyott dominánsabb nyomot a mintadarabon, az egyenletesen homorú alakot vett fel (8. ábra, C). A törőfejeket összehasonlítva (8. ábra, A és B) elmondható, hogy az egyes számú törő feje kúposabb alakú, mint a kettes számú törőé.

#### Tisztítási eljárások

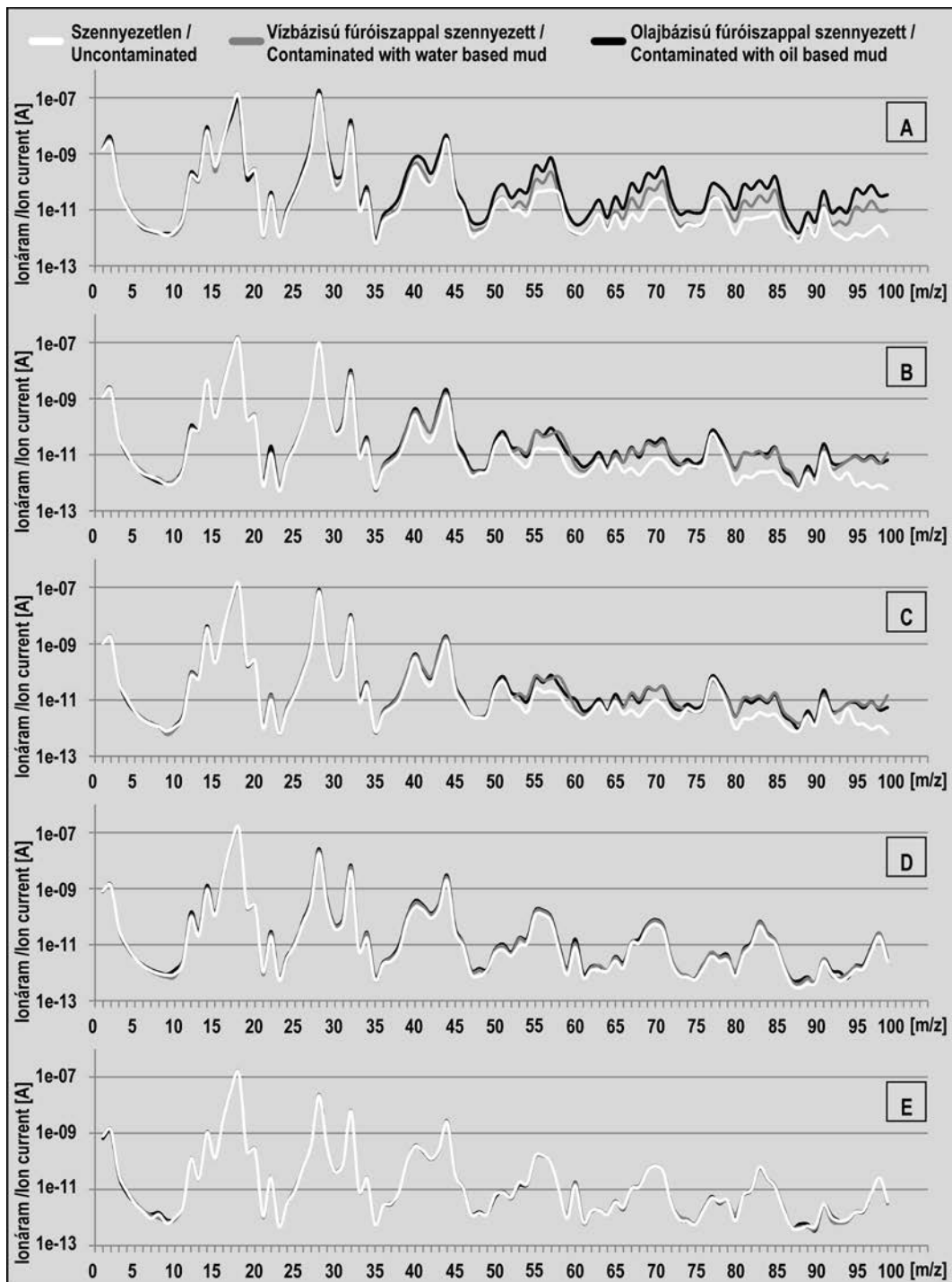
A minta-előkészítést nélkülöző minták tömegspektrumainak töltésegységre jutó tömeg szerinti intenzitás értékei folyamatos emelkedést mutatnak a szennyeztelen kvarcmin-tától, a vízbázisú fúróiszappal szennyezett mintákon keresztül az olajbázisú fúróiszappal szennyezett kvarcmin-táig. Ezek alapján az erőteljesebb szennyezésnek kitett minták azonos fajlagos tömegű értékeihez tartozó ionáram-intenzitás értékei nagyobb intenzitással jelentkeznek (9. ábra, A). A vákuumtisztítási eljárások eredményeképpen a szennye-zett mintákból mért tömegspektrumok intenzitás-értékei- nek eltérése csökken (9. ábra, B és C), azok a 35 m/z értéke-ig egyre inkább a tiszta kvarc tömegspektrumához hasonlí- tanak. A szennyezett és szennyeztelen minták megfelelő értékeinek hányadosából képzett tisztítási arányokat is figyelembe véve (10. ábra és III. táblázat), a magasabb m/z értékek esetében is csökkenés mutatkozik a vákuumtisztí- tásos eljárást alkalmazva, illetve annak időtartamát növelve. A megfelelő tömegspektrumok esetében további intenzitás- beli különbségek csökkenése figyelhető meg, amennyiben a minták előkészítését lúgos mosási eljárással egészítjük ki. Mindezek következményeképpen a szennyezett minták tö- megpektruma egybeesik a tiszta kvarc tömegspektrumával (9. ábra, D és E). Az egyes fragmentumokra számított tisztítási arányok értékeiben lényeges különbségek mutat- koznak a fúróiszapp típusoknak megfelelően (10. ábra). A vízbázisú fúróiszappal szennyezett minták esetében számí- tott tisztítási arányok egy körül ingadoznak (10. ábra, A), ezzel szemben az olajbázisú iszappal szennyezettek eseté- ben ez nem teljesül (10. ábra, B). Az arány szignifikánsan 5–10-szeres, illetve 5–30-szoros eltérést mutat az eltérő szennyezéseknek megfelelően a magasabb m/z értékek esetében. A számított vízbázisú és olajbázisú tisztítási arányok értékei egyhez közelítenek, amennyiben a vákuum-

tisztítási eljárást mosással egészítjük ki. A leghatékonyabb tisztítás a 2% töménységű (pH 12–13) rea-sol® detergens vizes oldatának alkalmazásával érhető el (9. és 10. ábra).

#### Az eredmények értelmezése

A vizsgálatok során alkalmazott kvarcminta a kőzetmin- ták polimineralikus ásványos összetételét tekintve egysze- rűsítésnek számít, azonban számos lelőhelyről, mélyfúrás- ból származó kőzetminta megfelelő közelítésének tekint- hető. A töréskereszt elvégzésének a célja az optimális törés- szám és a mintamennyiség meghatározása volt, mivel e két paraméter ismerete jelentősen befolyásolja a törés során a minta aprózódásának a mértékét, ennél fogva a vizsgált min- tában jelenlévő fluidumzárványok felnyílásának a valószí- nűségét. Ugyanakkor megmutatják, hogy nagyobb anyag- mennyiség alkalmazása (amely reprezentatívabb a vizsgált ásványos összetevőre, kőzetre, mélységre stb.) és ezzel egy- idejűleg a magasabb ütésszám használata valóban több könnyen illó komponens felszabadítását eredményezi-e a fluidumzárványokból.

A töréskereszt alkalmazásával az azonos ütésszámú sorozatok esetében jellemző a magasabb törési hatékonyság a 0,5 g-os és 1,0 g-os sorozatokban, valamint a vizsgált kvarc mintamennyiségének növelésével közel állandó törési haté- konyság érhető el (2. és 4–6. ábrák). Az aprózódott kvarc mennyiségének csökkenése mellett maximálisan 2–3% el- térés figyelhető meg a törési hatékonyságban a mintameny- nyiség emelését követve (6. ábra). Amennyiben a haté- konyság függvényében állítunk fel sorrendet az egyes törési ciklusok és azok mintamennyiségei között (2. ábra, és I. táblázat), akkor nyilvánvalóvá válik, hogy — bár a két törő alkalmazásakor eltérő mértékben — az ütésszám emelése pozitívan, míg a mintamennyiség növelése negatívan hat a törés hatékonyságára (2. és 6. ábrák). Az azonos ütésszámú sorozaton belül a mintamennyiség növelése csökkenti a hatékonyságot, amelyre hatással van a minta tömörödése. Az ütések során az ismétlődő aktív és nyugalmi periódusok alatt a szemcsék kis mértékben elcsúszhatnak egymáson, amely révén azok tovább aprózódnak, ami az egyre csökkenő szemcseméret megjelenésével igazolható (4. és 5. ábra). A növekvő mintamennyiséggel és a csökkenő szem-



**9. ábra.** A tisztítási eljárásokat követően mért tömegspektrumok, ahol a mintát (A) előkészítés nélkül; (B) 24 órás vákuumtisztítási előkészítést követően; (C) 48 órás vákuumtisztítási előkészítést követően; (D) 1% töménységű és (E) 2% töménységű rea-sol® detergens vizes oldatos mosást és 24 órás vákuumtisztítási kezelést követően vizsgáltuk

*Figure 9.* The registered mass spectras at (A) without sample preparation, then using (B) 24 hours and (C) 48 hours vacuum cleaning. Thereafter, washing the samples with (D) 1% concentration and (E) 2% concentration of rea-sol® detergent solution and applying 24 hours vacuum cleaning

csemérettel a szemcsék egyre szorosabban illeszkednek, azaz a szemcsék egymáson történő elmozdulásának a lehetősége csökken, ami a magasabb ütésszámú sorozat végére a tesztminta tömörödésében („pasztillázódásában”) nyilvánul meg. Emiatt az aprózódás egy adott ütésszámot követően blokkolódik.

A törőnként eltérő törési hatékonyság értékekben hasonlóság mutatkozik abban a tekintetben, hogy a kezdetben megfigyelhető növekvő hatékonyság a préselési idő növelésével tovább nem fokozható. Az ütésszám, a mintamenyiség és a törési idő folyamatos növelésével csupán 1–2% törési hatékonyság változás érhető el (7. ábra, B és D).

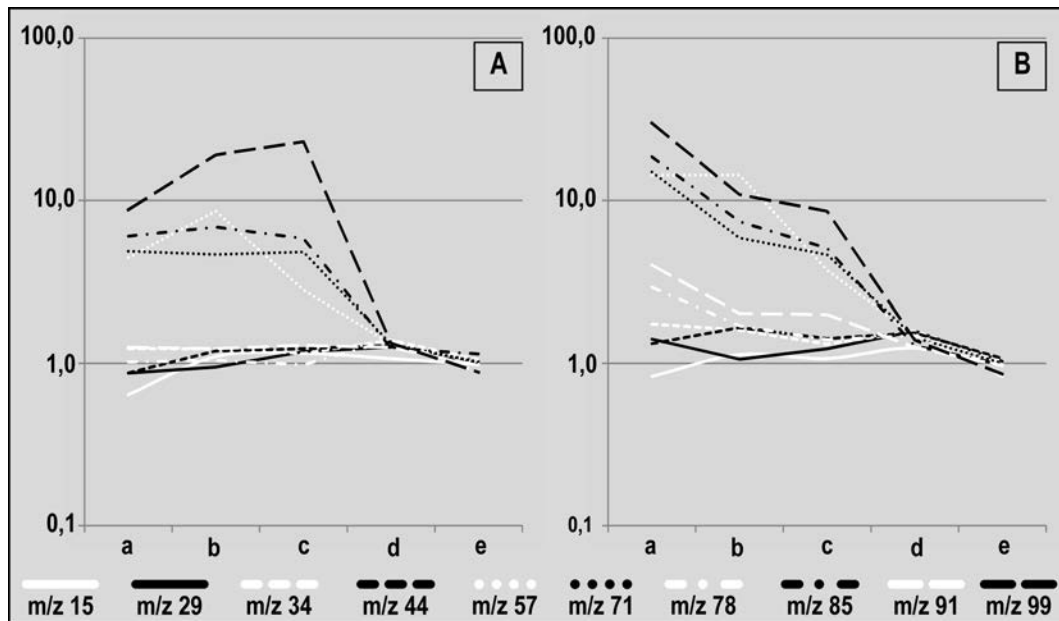
### III. táblázat. A tisztítási arányok a sorozatoknak megfelelően

**Table III.** The calculated cleaning proportions for water based and oil based ratios. The labels in the header are according to the applied cleaning procedures

Sorozat / Series	A		B		C		D		E	
	Tisztítási arányok / Cleaning proportions									
	Vizes / WBM	Olajos / OBM	Vizes / WBM	Olajos / OBM	Vizes / WBM	Olajos / OBM	Vizes / WBM	Olajos / OBM	Vizes / WBM	Olajos / OBM
15	0,64	0,83	1,10	1,13	1,15	1,07	1,07	1,24	0,98	0,98
29	0,87	1,41	0,95	1,06	1,18	1,23	1,26	1,48	1,03	1,01
34	1,23	1,74	1,23	1,60	1,15	1,31	1,39	1,58	1,05	1,03
44	0,87	1,32	1,19	1,66	1,23	1,42	1,29	1,54	1,01	1,07
57	4,42	14,26	8,59	14,34	2,81	3,72	1,31	1,47	1,02	1,03
71	4,85	14,96	4,63	5,86	4,81	4,62	1,31	1,44	1,02	1,00
78	1,02	2,92	1,04	1,70	0,98	1,40	1,39	1,48	0,88	0,83
85	6,01	18,54	6,83	7,38	5,82	5,06	1,24	1,28	1,14	0,98
91	1,25	3,99	1,23	2,02	1,29	1,99	1,25	1,25	0,97	0,97
99	8,73	29,92	19,06	10,85	22,97	8,55	1,33	1,39	0,88	0,86

(A) minta-előkészítés nélkül; (B) 24 órás vákuumtisztításos előkészítést követően; (C) 48 órás vákuumtisztításos előkészítést követően; (D) 1%-os és (E) 2%-os rea-sol® oldatos tisztítást és 24 órás vákuumtisztításos kezelést követően.

(A) – without sample preparation, then using (B) – 24 hours and (C) – 48 hours vacuum cleaning. Thereafter, washing the samples with (D) – 1% concentration and (E) – 2% concentration of rea-sol® detergent solution and applying 24 hours vacuum cleaning. The used abbreviations are WBM – for contamination of water based mud and OBM – for contamination of oil based mud



**10. ábra.** A III. táblázat m/z értékeire számított (A) vízbázisú és (B) olajbázisú tisztítási arányok.

Az abcissa tengely jelölései: a – minta-előkészítés nélkül, b – 24 órás vákuumtisztításos előkészítést követően, c – 48 órás vákuumtisztításos előkészítést követően, d – 1% töménységű és e – 2% töménységű rea-sol® detergens vizes oldatos mosást és 24 órás vákuumtisztításos kezelést követően

**Figure 10.** The calculated cleaning proportions for (A) water based ratios and (B) oil based ratios.

Legend of axis is according to the applied cleaning procedures: a – without sample preparation, then using b – 24 hours and c – 48 hours vacuum cleaning. Thereafter, washing the samples with d – 1% concentration and e – 2% concentration of rea-sol® detergent solution and applying 24 hours vacuum cleaning

Általánosan elmondható, hogy az egyes számú törőt hosszabb préselési időtartammal működtetve — alacsony mintamennyiség esetén — a hatékonyság mértéke fokozható. A kettes számú törő esetében a törés hatékonysága a törésszám, a mintamennyiség és a törésidő növelésével nem emelhető (7. ábra). Az eltérő szemcseméret-eloszlások (4. és 5. ábra) és a törési hatékonyságok (2. és 6–7. ábra, I. táblázat) alapján, azonos feltételek mellett a két törő eltérő határfokon üzemel, ami hatással lehet a felrepesztett fluidumzárványok mennyiségére.

Az ólom tesztarabok préselését követően azok magasságában bekövetkezett változás a mintatartó homorú és a törőfej domború alakja, továbbá a morfológiai paraméterek mérési módszere miatt mutat eltérést (3. ábra, és II. táblázat). A tesztminta alakja a préselődés során igazodott a törőfej és a mintatartó formájához, amelyek értelmében a préselés mértéke nem azonosítható az ólomminták függőleges tengelyének irányában (3. ábra). Az átmérők mentén bekövetkező azonos mértékű fajlagos nyúlás alapján megállapítható, hogy a törők pneumatikus egységének működése során a minta-

darabokra átadott erők nagysága azonos (II. táblázat). A törőfejeket összehasonlítva (7. ábra, A és B) elmondható, hogy az egyes számú törő feje kis mértékben kúposabb alakú, mint a kettes számú törőé. A törőfejek szemmel látható, kis mértékű eltéréseit feltehetőleg a gázanalizátor többlépcsős fejlesztése, így a gyakoribb használatból eredő mechanikai deformáció, kopás okozza, amely révén a kopottabbnak tekinthető kettes számú törő feje egyenletesebben tölti ki a mintatartóban rendelkezésre álló teret. A törésteszek eredményének tükrében a törőfejek kismértékben eltérő alakja jelentős hatással van a minta aprózódásának mértékére.

Mindazonáltal a kvarcscemcséken azonos ütésszámmal, mintamennyiséggel és préselési idővel elvégzett törésteszek alapján a pneumatikus törőegységeknek eltérő a törési hatékonysága. A törési hatékonyságok különbözőségét a törőfejek eltérő mértékű koptatottsága okozza. Ezek értelmében az eltérő törőfejekkel szerelt törőegységek felváltva történő alkalmazása még hosszabb mintasorozat, azaz nagyobb mintaszám esetében sem javasolt, mivel a felrepsztható fluidumzárványok mennyisége szoros kapcsolatban áll a zúzott minta mennyiségével, azaz a törési hatékonysággal.

A tömegspektrométer ipari felhasználása széleskörű, azonban az önálló tömegspektrometriás mérési módszeren alapuló fluidumzárvány-sztratigráfia leginkább a geotermikus és a szénhidrogén iparban terjedt el. Bármely fúrás technológiai eljárás során a felfúrt kőzet felszínre hozatalakor úgynevezett fúróiszapot, azaz öblítő közeget alkalmaznak, amely lehet gáz, gőz, hab vagy folyadék állapotú (GROWCOCK & HARVEY 2005). Ezek közül a legelterjedtebben alkalmazott a folyékony öblítő közeg, amelyek két fő csoportba tartoznak, víz-, illetve olajbázisú iszapok. Az utóbbi fúróiszap típusát, annak a vízbázisú iszappal szembeni jobb kenőképessége, hőtürelmese és egyes kőzettípusokkal (kősó, anhidrit, agyag) szembeni alacsonyabb reaktivitása miatt alkalmazzák (DARLEY & GRAY 1988). Mélyfúrás során felaprított kőzet a fúróiszappal közvetlenül érintkezve elkerülhetetlenül szennyezést szenved, amelynek hatása eltérő a használt fúróiszap típusától és az adott kőzet ásványos alkotóinak kémiai és fizikai tulajdonságaitól függően. Mindezek értelmében a kőzetminta szennyezettségének minimalizálása vagy annak megszüntetése lényeges analitikai szempont, mivel tömegspektrometriás mérési eljárással akár nanogramm mennyiségű komponens kimutatására is lehetőség nyílik (NORMAN & MUSGRAVE 1994, SALVI & WILLIAMS-JONES 2003). A szennyezett minták vizsgálatával — célirányosan — a szemcsék felületén a szennyező oldatokból megkötött komponensek mérhetőségét, továbbá a minta tisztíthatóságát határoztuk meg. A minta-előkészítés során vákuumtisztítási eljárást alkalmazva, illetve annak időtartamát növelve a fúróiszappal szennyezett minták esetében az adszorpció mértéke csökkenthető, viszont a minta felületi szennyezettsége nem szüntethető meg teljes mértékben. A minták előkészítését lúgos mosási eljárással kiegészítve, a szennyezett és a szennyezetlen minták tömegspektrumain látható intenzitáskülönbség további csökkentése érhető el. A leghatékonyabb eljárás a 2% töménységű rea-sol® detergens vizes oldatával biztosított, aminek a segítségével az eredetileg szennyezett minták tömegspekt-

ruma — a megvizsgált m/z értékekre — átlagosan 97–99% pontossággal megegyezik a szennyezetlen minta tömegspektrumával (9. és 10. ábra, III. táblázat).

## Összefoglaló következtetések

Munkánk során a Szegedi Tudományegyetem, Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén többlépcsős fejlesztési projekt keretében elkészült gázanalizátor furadékmintákra kidolgozott módszertani fejlesztését mutattuk be.

A törésteszek elvégzésével meghatároztuk az egyes törők hatékonyságát, ezzel összefüggésben a mérésekhez szükséges optimális mintamennyiséget és ütésszámot. A tesztek alapján a tömegspektrometriás mérési eljárás alapuló gázanalizátor alkalmazása során — a törőfejek jelenlegi kialakítása mellett — a kettes számú törőt alkalmazzuk. A furadékminta törésének fokozásához szükséges vizsgálati anyagmennyiség 0,5–1,0 g, a mérések időtartamát is figyelembe véve a zárványok felnyitásához szükséges a minimum 50 db ütésszám és az egy másodperces préselési idő. A gázanalizátorral elvégzett tömegspektrometriás mérést megelőzően a minták mosószeres, majd vákuumtisztítási kezelése elengedhetetlen a minta felületén megkötődött szerves vagy szervetlen eredetű szennyezők megfelelő mértékű eltávolításához, amely így növeli az egy mintára fordított fajlagos vizsgálati idő hosszát és költségét.

Azonos alakú törőfejek alkalmazásával lehetőség nyílik a törőegységek felváltva történő alkalmazására, amely nagyobb mintaszám esetében jelentősen lerövidíti a minták vizsgálatának az idejét. A törőfejek eltérő mértékű mechanikai kopása hatással van a törés hatékonyságára, amelynek értelmében elkerülhetetlen a hatékonyság időszakos ellenőrzése, továbbá a törőfej kopófelületének „újragondolása” és helyettesítése például wolfram-karbiddal.

A megvizsgált minta-előkészítési és mérési eljárásokat felhasználva a kőzetmintákban csapódzó fluidumzárványok gáz- és illékonyanyag-tartalmának kémiai összetétele és azok fúrásszelvény mentén történő változásának összehasonlítása a tömegspektrometriás mérési eljárás alapuló gázanalizátor felhasználásával megvalósítható. A megvizsgálható kőzetminták mintavételezése, azok kitermelést követő kezelése vagy tárolása nem befolyásolja a kőzetmintákba zárt fluidumzárványok kémiai összetételét. Ennek megfelelően, számos terület vizsgálata során — függetlenül a fúráspontok mélyítésének időpontjától — plusz információt biztosít a paleo-fluidumrendszer kémiai összetételéről, fázishatárokról vagy migrációról. Mindezen felül, a fúrómagokkal ellentétben a furadékminták általánosan rendelkezésre állnak a mélyfúrások kivitelezése során, amelyek vizsgálata gyorsan, akár több fúráspontra — medence léptékben — is kivitelezhető.

## Köszönetnyilvánítás

A gázanalizátor felhasználói ezúton is köszönik Dr. MILOTA Katalin, KISS Károly és Dr. RICZA Tamás (MOL

Nyrt.) megértő támogatását és segítségét a berendezés Orsolyának és egy anonim olvasónak a kézirat bírálata építési periódusában. Köszönettel tartozunk Dr. GYÖRI során végzett munkájáért.

### Irodalom — References

- ABELL, P. I., DRAFFAN, G. H., EGLINTON, G., HAYES, J. M., MAXWELL, J. R. & PILLINGER, C. T. 1970: Organic analysis of the returned lunar sample. — *Science* **167**, 757–759. <https://doi.org/10.1126/science.167.3918.757>
- AHMED, M. & GEORGE, S. C. 2004: Changes in the molecular composition of crude oils during their preparation for GC and GC-MS analyses. — *Organic Geochemistry* **35**, 137–155. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2003.10.002>
- ANDREWS, F. F. & GIBSON, E. K. 1979: Release and analysis of gases from geological sample. — *American Mineralogist* **64**, 453–463.
- AZMEY, K. & BLAMEY, N. J. F. 2013: Source of diagenetic fluids from fluid-inclusion gas ratios. — *Chemical Geology* **347**, 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.04.011>
- BARCLAY, S. A., WORDEN, R. H., PARNELL, J., HALL, S. M. & STERNER, S. M. 2000: Assessment of fluid contacts and compartmentalization in sandstone reservoirs using fluid inclusions: an example from the Magnus oil field, North Sea. — *AAPG Bulletin* **84**, 489–504. <https://doi.org/10.1306/c9ebce2d-1735-11d7-8645000102c1865d>
- BARKER, C. G. 1965: Mass spectrometric analysis of the gas evolved from some heated natural minerals. — *Nature* **205**, 1001–1002. <https://doi.org/10.1038/2051001a0>
- BARKER, C. & SMITH, M. P. 1986: Mass spectrometric determination of gases in individual fluid inclusions in natural minerals. — *Analytical Chemistry* **58**, 1330–1333. <https://doi.org/10.1021/ac00298a013>
- BARKER, C. & TORKESTON, B. E. 1975: Gas adsorption on crushed quartz and basalt. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**, 212–218. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90173-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90173-8)
- BLAMEY, N. J. F. 2012: Composition and evolution of crustal, geothermal and hydrothermal fluids interpreted using quantitative fluid inclusion gas analysis. — *Journal of Geochemical Exploration* **116–117**, 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.03.001>
- BODNAR, R. J. & STERNER, S. M. 1985: Synthetic fluid inclusions in natural quartz. II. Application to PVT studies. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1855–1859. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90080-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90080-8)
- BRAY, C. J., SPOONER, E. T. C. & THOMAS, A. V. 1991: Fluid inclusion volatile analysis by heated crushing, on-line gas chromatography; applications to Archean fluids. — *Journal of Geochemical Exploration* **42**, 167–193. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(91\)90066-4](https://doi.org/10.1016/0375-6742(91)90066-4)
- BREWSTER, C. & HALL, D. 2001: Deep, geopressured gas accumulation and Fluid Inclusion Stratigraphy (FIS) signatures: exploration implications from the lower Miocene trend, Gulf of Mexico. — *Houston Geological Society Bulletin* **43**, 27–33.
- CHANNER, D. M. DER., BRAY, C. J. & SPOONER, E. T. C. 1999: Integrated cation-anion/volatile fluid inclusion analysis by gas and ion chromatography; methodology and examples. — *Chemical Geology* **154**, 59–82. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(98\)00124-7](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(98)00124-7)
- DARLEY, H. C. H. & GRAY, G. R. 1988: *Composition and properties of drilling and completion fluids*. — Gulf Professional Publishing, Houston, USA (ISBN: 0-87201-147-X), 654 p.
- DAVY, H. 1822: On the state of water and aeriform matter in cavities found in certain crystals. — *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **112**, 367–376. <https://doi.org/10.1098/rstl.1822.0028>
- DILLEY, L. M. & NORMAN, D. I. 2005: Using fluid inclusion stratigraphy analyses to distinguish producing wells from non-producing wells in the Coso Geothermal Field, California — *Proceedings World Geothermal Congress* 1–6.
- DILLEY, L. M. & NORMAN, D. I. 2007: *Fluid Inclusion Stratigraphy, A new method for geothermal reservoir assessment*, Energy Research and Development Division, Final project report. — CEC-500-2013-064, New Mexico Institute of Mining and Technology, California Energy Commission, 106 p.
- GEORGE, S. C. & AHMED, M. 2002: Use of aromatic compound distributions to evaluate organic maturity of the Proterozoic middle Velkerri Formation, McArthur Basin, Australia. — In: KEEP, M. & MOSS, S. J. (eds): *The Sedimentary Basins of Western Australia 3: Proceedings of the Petroleum Exploration Society of Australia Symposium*, Perth, WA., 253–270.
- GEORGE, S. C., LISK, M., EADINGTON, P. J. & QUEZADA, R. A. 2002: Evidence for an early, marine-sourced oil charge to the Bayu Gas-Condensate Field, Timor Sea. — In: KEEP, M. & MOSS, S. J. (eds): *The Sedimentary Basins of Western Australia 3. Proceedings of the Petroleum Exploration Society of Australia Symposium*, Perth, WA., 465–474.
- GEORGE, S. C., VOLK, H. & AHMED, M. 2007: Geochemical analysis techniques and geological applications of oil-bearing fluid inclusions, with some Australian case studies. — *Journal of Petroleum Science and Engineering* **57**, 119–138. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.10.010>
- GOGUEL, R. 1963: Die chemische Zusammensetzung der in den Mineralen einiger Granite und ihrer Pegmatite eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **27**, 155–181. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90056-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90056-5)
- GRANEY, J. R., KESLER, S. E. & JONES, H. D. 1991: Application of gas analysis of jasperoid inclusion fluids to exploration for micron gold deposits. — *Journal of Geochemical Exploration* **42**, 91–106. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(91\)90061-x](https://doi.org/10.1016/0375-6742(91)90061-x)
- GROWCOCK, F. & HARVEY, T. 2005: Drilling fluids. — In: ASME Shale Shaker Committee, *Drilling Fluids Processing Handbook*, Gulf Professional Publishing, Elsevier, Burlington, USA (ISBN: 0-7506-7775-9), 15–68. <https://doi.org/10.1016/b978-075067775-2/50003-2>
- HART, B. S. & STEEN, A. S. 2015: Programmed pyrolysis (Rock-Eval) data and shale paleoenvironmental analyses: A review. — *Interpretation* **3/1**, SH41–SH58. <https://doi.org/10.1190/INT-2014-0168.1>
- HURAI, V., HURAIÓVÁ, M., SLOBODNIK, M. & THOMAS, R. 2015: *Geofluids, Developments in Microthermometry, Spectroscopy, Thermodynamics, and Stable Isotopes*. — Elsevier (ISBN: 978-0-12-803241-1), 490 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803241-1.09979-2>
- KESLER, S. E., BODNAR, R. J. & MERNAGH, T. P. 2013: Role of fluid and melt inclusion studies in geologic research. — *Geofluids* **13**, 398–404. <https://doi.org/10.1111/gfl.12055>
- KESLER, S. E., HAYNES, P. S., CREECH, M. Z. & GORMAN, J. A. 1986: Application of fluid inclusion and rock-gas analysis in mineral exploration. — *Journal of Geochemical Exploration* **25**, 201–215. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(86\)90014-2](https://doi.org/10.1016/0375-6742(86)90014-2)

- LISK, M., GEORGE, S. C., SUMMONS, R. E., QUEZADA R. A. & O'BRIEN, G. W. 1996: Mapping hydrocarbon charge histories: detailed characterisation of the South Pepper oil field, Carnarvon Basin. — *Australian Petroleum Production & Exploration Association Journal* **36**, 445–464. <https://doi.org/10.1071/aj95024>
- LIU, K., EADINGTON, P. & COGHLAN, D. 2003: Fluorescence evidence of polar hydrocarbon interaction on mineral surfaces and implications to alteration of reservoir wettability. — *Journal of Petroleum Science and Engineering* **39**, 275–285. [https://doi.org/10.1016/s0920-4105\(03\)00068-8](https://doi.org/10.1016/s0920-4105(03)00068-8)
- LIVSEY, A., CARMODY, S. & RAHARJA, M. 2014: The use of fluid inclusion information to understand hydrocarbon charge history in the Sokang through, East Natuna Basin. — *Proceedings, Indonesian Petroleum Association, Thirty-Eight Annual Convention & Exhibition, IPA14-G-362*, 362–379.
- MIRANDA, J. A., HALL, D. L., O'BRIEN, G. W., PHUKHAO, W., GOLDIE DIVKO, L. M., CHAO, J. C., CAMPI, M. J., EID, R. & TINGATE, P. R. 2013: *Fluid Inclusion stratigraphy in the Gippsland Basin: Implications for geological carbon storage*. — Department of Primary Industries, Victoria, Australia (ISBN: 978-1-74326-408-9), 60 p.
- MOORE, J. N., NORMAN, D. I. & KENNEDY, B. M. 2001: Fluid inclusion gas compositions from an active magmatic-hydrothermal system: a case study of the Geysers geothermal field, USA. — *Chemical Geology* **173**, 3–30. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(00\)00265-5](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(00)00265-5)
- MUNZ, I. A. 2001: Petroleum inclusions in sedimentary basins: systematics, analytical methods and application. — *Lithos* **55**, 195–212. [https://doi.org/10.1016/s0024-4937\(00\)00045-1](https://doi.org/10.1016/s0024-4937(00)00045-1)
- NORMAN, D. I., MOORE, J. N., YONAKA, B. & MUSGRAVE, J. 1996: Gaseous species in fluid inclusions: a tracer of fluids and indicator of fluid process. — *Proceedings: Twenty-First Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford Geothermal Program, Workshop Report SGP-TR-151, Stanford University, Stanford, California, 233–240.
- NORMAN, D. I. & MUSGRAVE, J. A. 1994: N<sub>2</sub>-Ar-He compositions in fluid inclusions: Indicators of fluid source. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58/3**, 1119–1131. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90576-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90576-2)
- NORMAN, D. I. & SAWKINS, F. J. 1987: Analysis of volatiles in fluid inclusions by mass spectrometry. — *Chemical Geology* **61**, 1–10. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90020-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90020-9)
- OHM, S. E. & HANEFERD, H. 2011: Drilling conditions making wells unsuitable for fluid inclusion studies on drill cuttings. — *AAPG Bulletin* **95**, 537–558. <https://doi.org/10.1306/08181010035>
- PANG, L. S. K., GEORGE, S. C. & QUEZADA, R. A. 1998: A study of the gross composition of oil-bearing fluid inclusions using high performance liquid chromatography. — *Organic Geochemistry* **29**, 1149–1161. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(98\)00135-1](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(98)00135-1)
- PARNELL, J., MIDDLETON, D., HONGHAN, C. & HALL, D. 2001: The use of integrated fluid inclusion studies in constraining oil charge history and reservoir compartmentation: examples from the Jeanne d'Arc Basin, offshore Newfoundland. — *Marine and Petroleum Geology* **18**, 535–549. [https://doi.org/10.1016/s0264-8172\(01\)00018-6](https://doi.org/10.1016/s0264-8172(01)00018-6)
- PIPEROV, N. B. & PENCHEV, N. P. 1973: A study on gas inclusions in minerals. Analysis of the gases from micro-inclusions in allanite. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**, 2075–2097. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90009-4)
- PETERSILE, I. A. & SÖRENSEN, H. 1970: Hydrocarbon gases and bituminous substances in rocks from the Ilímaussaq alkaline intrusion, South Greenland. — *Lithos* **3**, 59–76. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(70\)90088-5](https://doi.org/10.1016/0024-4937(70)90088-5)
- ROEDDER, E. 1962: Studies of fluid inclusions I: Low temperature application of dual-purpose freezing and heating stage. — *Economic Geology* **57**, 1045–1061. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.57.7.1045>
- ROEDDER, E. 1963: Studies of fluid inclusions II: Freezing data and their interpretation. — *Economic Geology* **58**, 167–211. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.58.2.167>
- ROEDDER, E. 1970: Application of an improved crushing microscope stage to studies of the gases in fluid inclusions. — *Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* **50/1**, 41–58.
- ROEDDER, E. 1972: Composition of fluid inclusions. — *United States Geological Survey Professional Paper* **440-JJ**, Washington, 199 p.
- ROEDDER, E., INGRAM, B. & HALL, W. E. 1963: Studies of fluid inclusions III: Extraction and quantitative analysis of inclusions in the milligram range. — *Economic Geology* **58**, 353–374. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.58.3.353>
- SALVI, S. & WILLIAMS-JONES, A. E. 2003: Bulk analysis of volatiles in fluid inclusions. — In: SAMSON, I., ANDERSON, A. & MARSHALL, D. (eds): *Fluid inclusions: Analysis and Interpretation*. — Mineralogical Association of Canada, Canada, Short Course Series **32**, (ISBN 0-921294-32-8), 247–278.
- SAMSON, I., ANDERSON, A. & MARSHALL, D. 2003 (eds) *Fluid inclusions: Analysis and Interpretation*. — *Mineralogical Association of Canada, Short Course Series* **32**, Vancouver, British Columbia, 370 p.
- SCHUBERT, F., KÓTHAY K., DÉGI, J., M. TÓTH, T., BALI, E., SZABÓ, Cs., BENKÓ, Zs. & ZAJACZ, Z. 2007: A szakirodalomban használt fluidum- és olvadékszárványokkal kapcsolatos kifejezések és szimbólumok szótára. — *Földtani Közlöny* **137/1**, 83–102.
- SORBY, H. C., 1858. On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. — *Quarterly Journal of the Geological Society of London* **14**, 453–500. <https://doi.org/10.1144/GSL.JGS.1858.014.01-02.44>
- STERNER, M. S. & BODNAR, R. J. 1984: Synthetic fluid inclusions in natural quartz I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2659–2668. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90314-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90314-4)
- VOLK, H., GEORGE, S. C., KILLOPS, S. D., LISK, M., AHMED, M. & AW QUEZADA, R. 2002: The use of fluid inclusion oils to reconstruct the charge history of petroleum reservoirs — an example from the Taranaki Basin. — *New Zealand Petroleum Conference Proceedings, Publicity Unit, Crown Minerals, Ministry of Economic Development, Wellington, New Zealand*, 221–233.
- WAHLER, W. 1956: Über die in Kristallen eingeschlossenen Flüssigkeiten und Gase. — *Gechemica et Cosmochemica Acta* **9**, 105–135. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(56\)90064-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(56)90064-3)
- WELHAN, J. A. 1988: Methane and hydrogen in mid-ocean-ridge basalt glasses: analysis by vacuum crushing. — *Canadian Journal of Earth Sciences* **25**, 38–48. <https://doi.org/10.1139/e88-004>
- WRIGHT, A. W. 1881: On the gaseous substances contained in the smoky quartz of Branchville. — *American Journal of Science* **123**, 209–216. <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-21.123.209>