

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFOMATIKAI KAR
ÁSVÁNYTANI, GEOKÉMIAI ÉS KÖZETTANI TANSZÉK

A Szegedi Dolomit Formáció kőzeteinek repedéscementáció
vizsgálata Üllés térségében

TDK DOLGOZAT

Készítette
Garaguly István
II. Földtudományi MSc

Témavezető
Dr. Schubert Félix
Egyetemi adjunktus

Szeged

2014. Június 18.

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	2
Bevezetés	4
1. Földtani háttér	5
2. Minták, és vizsgálati módszerek	9
2.1 Mintakiválasztás, és mikroszkópos vizsgálatok.....	9
2.2 Fluidumzárvány mikrotermometria.....	10
2.3 Ultraibolya-(UV) fluoreszcens mikrospektroszkópia	12
2.4 Raman-mikrospektroszkópia	13
3. Eredmények	14
3.1 A vizsgált képződmények petrográfiai jellemzése, hasadékkitöltő fázisok.....	14
3.1.1 Átkristályosodott, fehér dolomiterek.....	16
3.1.2 Tömeges breccsa	16
3.1.3 Nyereg Dolomit.....	17
3.1.4 Térkitöltő dolomittípus.....	18
3.1.5 Víziszta, pátos dolomit.....	19
3.1.6 Fluoreszcens, pátos dolomittípus	19
3.1.7 Sztilolitok	20
3.3 Fluidumzárvány petrográfia, és mikrotermometria	20
3.3.1: A tanulmányban vizsgált zárványegyüttesek nevezéktana	20
3.3.2 Zárványpetrográfia	21
3.3.3 Fluidumzárvány mikrotermometria.....	24
3.4 UV-fluoreszcens mikrospektroszkópia	26
3.5 Szerves anyag Raman-spektroszkópos vizsgálatának eredményei.....	28
4. Diszkusszió	29
4.1 Érszekvencia.....	29
4.2 A repedésrendszerben csapdázódott fluidumok jellemzése	31
4.2.1 A mikrotermometriai eredmények értelmezése	31
4.2.2 Az UV-mikrospektroszkópiai vizsgálatok értelmezése	32
4.3 A nyereg dolomit kialakulási körülményei	34
4.4 A Szerves anyagok érettsége Raman-spektroszkópos eredmények alapján	35
5. Összegzés	37
Köszönetnyilvánítás	39

Irodalomjegyzék	40
Mellékletek	44
<i>I. Függelék.....</i>	<i>44</i>
<i>II Függelék</i>	<i>45</i>
<i>I. TÁBLÁZAT.....</i>	<i>46</i>
<i>II TÁBLÁZAT.....</i>	<i>47</i>

Bevezetés

A mélységi repedezett karbonátos kőzettestek vizsgálata kulcsfontosságú hidrogeológiai, és szénhidrogénföldtani szempontból. A világ művelés alá vont, vagy már letermelt kőolajmezőinek 35%-át természetes módon repedezett karbonátos üledékes rezervoárként tartják számon, az összes ismert készletnek pedig közel fele található ilyen típusú tárolókban. A töredezettség által generálódott porozitás jelentősen megnöveli a kőzetek fluidum áteresztő képességét, ezért fluidummigrációs szempontból is kiemelt szerepet kapnak. (VASS 2013)

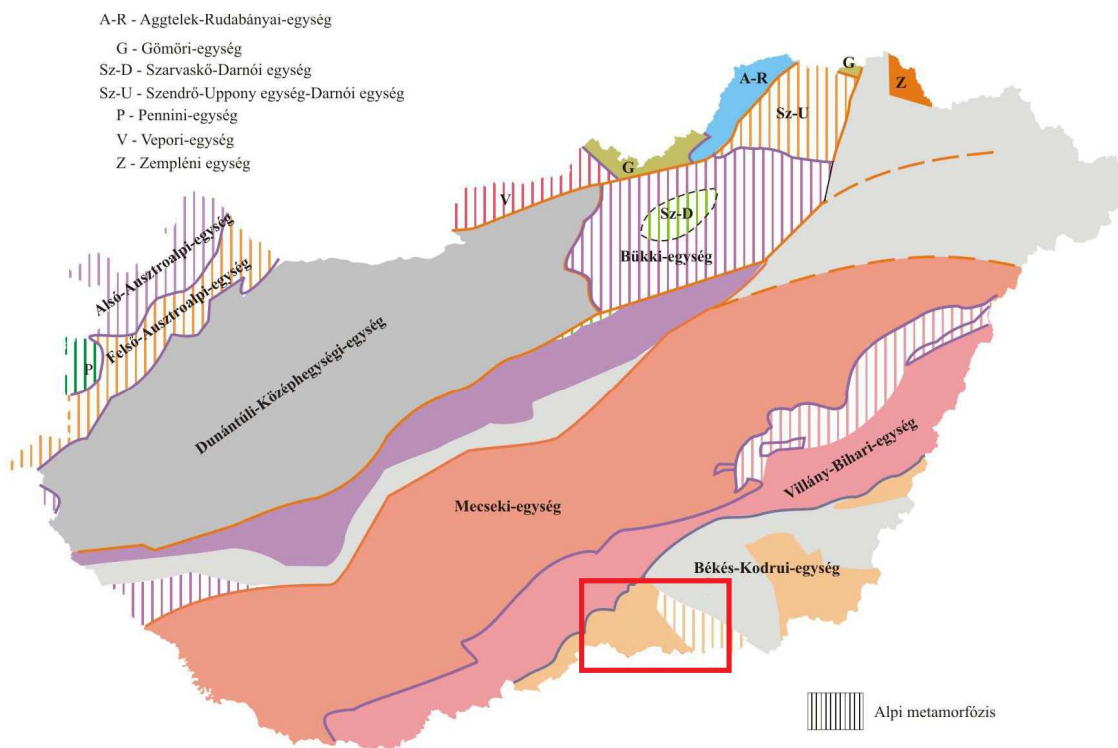
A Szegedi Dolomit Formáció a Szegedi-medence aljzatának legáltalánosabban elterjedt triász képződménye, melyben több szénhidrogéntelep is feltártak (Szeged-Móraváros, Üllés). Nagyfokú töredezettségének, és permeabilitásának köszönhetően jelentős szerepe lehetett a Dél-Alföld több jelentős szénhidrogén telepének kialakulásában. (BÉRCZINÉ et al. 2004; HORVÁTH & MAROS 2012)

Fluidum tároló, és migrációs potenciáljának ellenére több mint 20 éve nem készült részletes petrográfiai tanulmány a képződményről. Az azóta végbement módszertani és technológiai fejlődés indokolja a képződmények újraértékelését. Ezen kutatások egyik első lépcsőfokaként született meg ez a tanulmány.

A dolgozatban vizsgált Üllés környéki kutatófúrások a 70-es évek végén, 80-as évek elején mélyültek. Feltárják, és reprezentálják ezt a rendkívül összetett törésrendszerrel bíró képződményt. Itt egyszerre tanulmányozhatóak a formációra általánosan jellemző képződmények és lokális jelenségek is.

1. Földtani háttér

A Pannon-medence DK-i részének alaphegységi szinten erősen tagolt területét négy, jelenleg is jól elkülöníthető neogén szerkezeti egység építi fel, Ny-ról K-felé haladva a Szegedi-medence, a Makói-árok, a Battonya-Pusztaföldvári-hát és a Békési-süllyedék. A Szegedi-medence, és a Makói-árok között kiemelt helyzetben található az Algyői-aljzatmagaslat. A nagyszerkezeti beosztás szerint (HAAS et al. 2010) az aljzatot a Békés–Kodru-i egység gyűrt takarós szerkezete építi fel (1. ábra). A Szegedi-medence szénhidrogénbányászati jelentőségét mutatja, hogy az itt feltárt kitermelhető kezdeti készlet mind kőolajból, mind földgázból nagyjából az országos készletek egyharmada (JUHÁSZ et al. 1997).



1. ábra A Szegedi-medence helyzete Magyarország nagyszerkezeti egységein belül, piros négyzettel kijelölve a 2. ábrán bemutatott terület. (HAAS 2010 et al. alapján)

Az egyes színek illetve sávozások a különböző aljzati szerkezeti egységeket jelölik.

A medence aljzatának szerkezetét DNy–ÉK-i csapású mezozoos kompressziós szerkezetek (pikkelyek, áttolódások) és azokra merőleges, ÉNy–DK-i csapású kainozoos vetők határozzák meg. Utóbbiak közül meghatározó szerkezeti elem a Hódmezővásárhely–Makói-árok felé lehatároló vető, amelytől ÉK-re az aljzat a tengerszint alá –7000 m mélységig süllyed. A 2500–7000 m vastag neogén üledéksorral kitöltött medence aljzatát gyűrt variszkuszi metamorfitok, perm törmelékes és vulkáni sorozatok, germán jellegű alsó triász sziliciklasztos képződmények, középső-triász platform fáciesű dolomitok alkotják. A

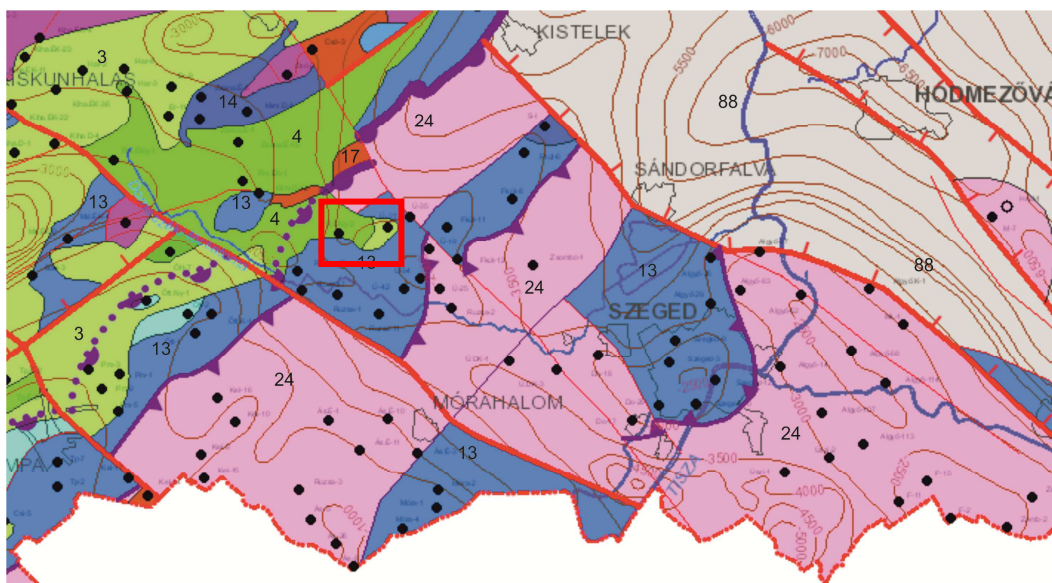
területen a fiatalabb mezozoos képződmények erodálódtak, és az aljzat egyes szerkezeti egységei egymással tektonikus kontaktussal, takaróhatárokkal, illetve vetők mentén érintkeznek. HORVÁTH & MAROS 2012

Az aljzattérkép (HAAS et al. 2010) tanúsága szerint alapvetően takarós szerkezetek meglétével számolhatunk, ahol a metamorf aljzatkomplexum anyaga É-i ÉNy-i vergenciával tolódott a paleo–mezozoos rétegsorra. Itt a Tiszai szerkezeti főegységen belül a takarós-pikkelyes felépítésű Békés–Kodru egység a Villány–Bihari egységre tolódik. A takarós szerkezetű ÉK–DNy-i lefutású szerkezeti pásztákon belül megfigyelhető jelentős különbségek már a haránttörések neogén működésével hozhatók kapcsolatba.

TARI és társai (1999) szerint a területet ért triász utáni deformációs fázisok a következőképpen oszthatóak fel:

- jura riftesedés
- kréta (ausztriai–larámi) ÉNy-i bezáródás és takaróképződés
- paleogén bezáródás (kompressziós szerkezetek)
- kora-miocén csapásmenti elmozdulások, rotációk
- középső-miocén kárpáti–alsó bádai tágulás (riftesedés)
- pannon kompresszió
- pliocén kompresszió

A Szegedi-medence legáltalánosabban elterjedt triász képződménye a középső-triász sekélytengeri sötétszürke breccsás dolomit, mely a Szegedi Dolomit Formáció nevet viseli. Fáciesét tekintve ez egy sekélytengeri peritidális platformkarbonát képződmény. Az összlet alsó harmada erősen breccsás. Elterjedési területének jelentős részén közvetlenül a kristályos aljzatra következik, néhol az alsó triász összletre települ. Fedőjében a Szegedi-medence területén mindenhol jelentős eróziós diszkordanciával települ a neogén sorozat. Álvastagsága a lepusztulás mértékétől és a szegedi valamint az üllési területen kimutatott rétegismétlődések függvényében 20–670 m között változik (BÉRCZINÉ 1986; BÉRCZINÉ et al. 2004). Elterjedését az 2. ábra szemlélteti.



2. ábra A Szegedi-medence aljzatának földtani térképe Magyarország nagyszerkezeti térképén, pirossal bekeretezve a 3. ábrán szereplő terület (HAAS et al., módosított 2010)

Jelkulcs: 3. Senon szárazföldi, sekély és mélytengeri képződmények; 4. albai medence fáciesű márga, és törmelékes lejtő üledékek; 13. középső triász sekélytengeri, sziliciklasztos és karbonátos összlet; 14. alsó triász folyóvízi és delta fáciesű, sziliciklasztos képződmények; 17. permi riolit, 24. kristályos kőzetek tagolás nélkül; 88. nem megfelelően értékelhető vagy ismeretlen medencealjzat

Vitrinitreflexiók és illit-kristályosság vizsgálatok alapján (PÓKA et al. 1987), az üllési terület középső-triász képződményei a száraz gáz képződésének zónáján túl vannak, de a túl nagy, anchi, illetve epimetamorfózisra utaló jelek alapján a vitrinit valószínűleg allochton. A Üllés térségében a középső-triász becsült $T_{\max}$ betemetődési hőmérsékleteke 145-172 °C közötti, amely a recens hőmérsékletekkel ekvivalens. Bitumenológiai vizsgálatok alapján a képződmény bitumenjei allochtonok, szappropéles illetve kevert anyaguak. (PÓKA et al. 1987)

Mivel az összlet már túl van a száraz gáz zónáján, ezért anyagközetként nem jöhet számításba. A középső triász képződmények leülepedésük utáni gyors süllyedéssel valószínűleg a dogger- alsókréta folyamán jutottak először a száraz gáz zónájába. Ezt követően a paleogén üledékek teljes hiánya exhumációt jelez, ebben az időszakban karsztosodási események is feltételezhetők. A terület csak a miocén során indult újra süllyedésnek, amit diszkordánsan települő képződmények jeleznek. Mára a középső-triász rétegsor ismét a száraz gáz zónájában helyezkedik el, de anyagközetként nem vehető számításba. Viszont a dolomitok másodlagos kristályközi porozitása, a nagy fokú töredezettség és a sztililitok sűrűsége miatt a képződmény tároló, és migrációs potenciálja jelentős. (HORVÁTH A., 1990)

Horváth A. (1990) diagenezis-vizsgálatai során három különböző átkristályosodási dolomittípust, egy póruskitöltési dolomittípust, illetve négy hasadékkitöltési és breccsásodási

fázist különített el. Az összlet általa felállított mély eltemetődési fejlődéstörténetének elvi vázlata a következő:

1: Az első átkristályosodási esemény a shabka, vagy sekély eltemetődés zónájában érte a képződményt, ekkor unimodális, aprószemcsés (0,01mm), nem-planáris szövetű dolomit képződött.

2: Első generációs hasadékkitöltésnek nevezte azokat a korai diagenetikus eredetű, pátos, mikropátos, nem fluoreszcens dolomitereket, melyeket a későbbi dolomitosodási fázisok átkristályosítottak.

3: A második generációs eltemetődési átkristályosodás során unimodális, változó szemcsenagyságú (0,01-0,1mm) általában planáris szövetű dolomit képződött, gyakran CCCR jelleggel (*cloudy-centered, clear-rimmed*), azaz a kristályokban egy zavaros magot tiszta továbbnövekedési köpeny vesz körül. Az első generációs korai diagenetikus repedéskitöltést követően alakult ki, annak szövetét átkristályosította.

4: Második generációs hasadékkitöltési fázisnak nevezte azokat az erősen breccsásodott, mátrixanyagként saját közettörmeléket tartalmazó kifejlődéseket, melyek minden esetben megelőzik a harmadik, és a negyedik generációs hasadékkitöltéseket. Ez volt a legintenzívebb breccsásodási fázis.

5: A harmadik generációs hasadékkitöltési fázist zónásan fluoreszcens, hullámos kioltású nyereg dolomit alkotja, mely mindig megelőzi az erősen fluoreszcens negyedik fázist. Gyakran jelenik meg fennőve üregkitöltésként.

6: A negyedik generációs hasadékkitöltés során erősen fluoreszcens pátos, mikropátos, helyenként zónásságot mutató dolomit keletkezett.

A tanulmány azonban leszögezi, hogy fentiekén kívül több lokális jellegű, nehezen besorolható hasadékkitöltési fázis is lehetett, és a sztilolitosodás is több fázisban zajlott. Az első két dolomitosodási-átkristályosodási fázison kívül ismert egy harmadik, mélyeltemetődési dolomit típus is, amely polimodális, változó szemcsenagyságú (0,01-1mm), nem-planáris, gyakran poikilites szövetű dolomitot hozott létre. Ez mindig az erősen átdolgozott breccsákban jelenik meg, és relatíve magas hőmérsékletet, és mély eltemetődést jelez. Továbbá a nyereg dolomit típus megjelenik póruskitöltési-átkristályosodási genetikával is, a hasadékkitöltő fázisokon kívül. (HORVÁTH A., 1990)

A Szegedi Dolomit Formáció repedéskitöltő ásványfázisai közül a legjellegzetesebb, és legáltalánosabban elterjedt képződmény az úgynevezett nyereg dolomit (HORVÁTH A.,

1990,) amely 0,2-2mm méretű hajlott kristálylapokkal, és hullámos kioltással jellemezhető. Megjelenése mindenképpen 50 °C fölötti hőmérsékletet, de leginkább 100°C fok fölötti keletkezési hőmérsékletet, és mélybetemetődési környezetet jelez. Gyakran kapcsolódik szénhidrogén előfordulásokhoz, vagy epigén-hidrotermás ércesedésekhez (RADKE & MATHIS, 1980; WARREN, 2000; SPOTL & PITMAN 1998)

2. Minták, és vizsgálati módszerek

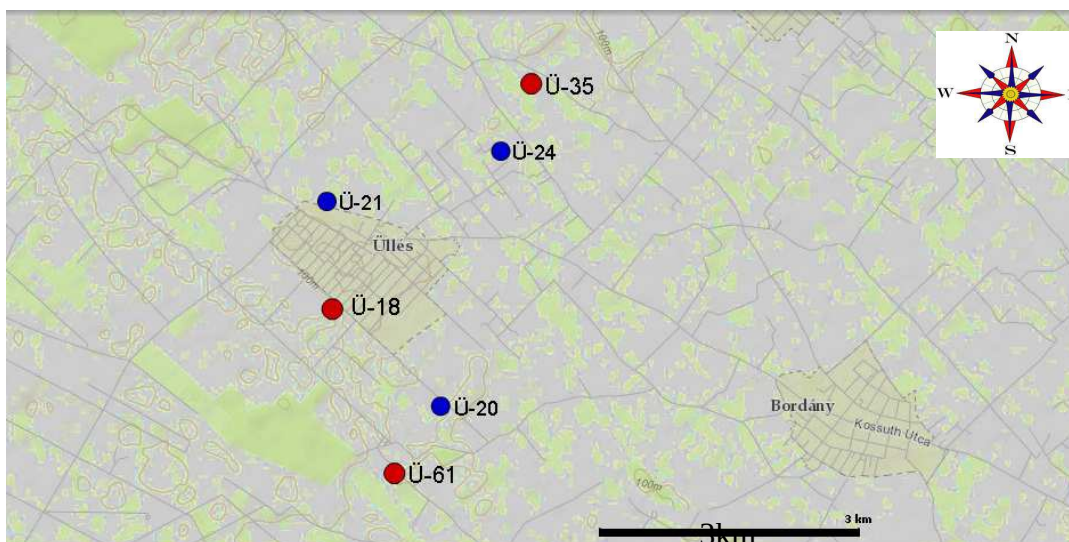
2.1 Mintakiválasztás, és mikroszkópos vizsgálatok

A tanulmány elkészítése során három Üllés környéki szénhidrogénkutató fúrás magmintáit vizsgáltam. A vizsgálatokhoz – a kútkönyvek előzetes áttekintése után – a leginkább töredezett, repedésekkel és vetősíkokkal legjobban átjárt mintákat választottuk ki, hogy a repedésgenerációk legszélesebb skálája képviselve legyen. A megmintázott fúrások helyzetét a 3. ábra mutatja. A kiválasztott fúrómagok általános ismertetését az 1. táblázat tartalmazza. A kézipéldányok makroszkópos vizsgálata, és további szelekció után öt mintából vékonycsiszolatok készültek, melyek mikroszkópi leírásán kívül, azok kombinált karbonátfestési eljárással történő vizsgálatát is elvégeztem, EVAMY (1963) módszerét alkalmazva. Az Üllés-35/5-ös mintából két oldalán polírozott vastagsziszolat készült a mikrotermometriai vizsgálatokhoz, melyek során különös figyelmet fordítottam a nyeregdolomit generáció vizes-, és olajzárványainak vizsgálatára.

A petrográfiai feldolgozás SZTE Ásványtani- Geokémiai és Kőzettani Tanszékén, Nikon FXA és Olympus BX-41 típusú mikroszkópokkal történt. A későbbi fluidumzárvány illetve UV-fluoreszcens vizsgálatokat a higanygőzlámpával és U-MNU-2 szűrővel felszerelt Olympus BX-41-n végeztem el.

Fúrás, és minta jele:	Mélység	Minta rövid leírása:	Vékonycsiszolat
Üllés-18			
8. mag:	2583-2585m	Breccsásodott dolomit, saját kötőanyagú dolomitbreccsa, fehér dolomiterekkel.	X
Üllés-35			
4. mag:	2914-2917m	Dolomit, dolomitbreccsa, vetősíkokkal, fehér pátos dolomitfészkekkel.	X
5. mag:	2997-3000m	Dolomit, fehér pátos dolomiterekkel, likacsokkal.	XX
Üllés-61			
3. mag:	3042-3045m	Dolomit, többgenerációs dolomitos repedéskitöltésekkel.	X
4. mag:	3045-3048m	Dolomit, saját kötőanyagú dolomitbreccsa, fehér, és rózsaszínű dolomiterek	
5. mag:	3048-3051 m	Saját kötőanyagú dolomitbreccsa, fehér és rózsaszínű dolomiterekkel.	X

1. táblázat. A vizsgált fúrómagok áttekintő táblázata.



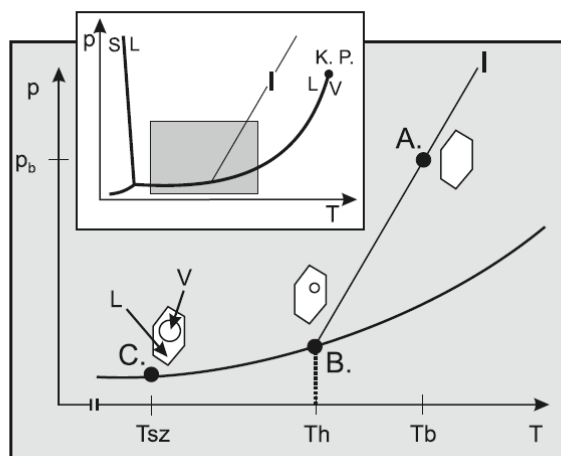
3. ábra: A vizsgált fúrásponthelyzetét a piros pontok jelölik, a területen ismert termometria vizsgálatok (PÓKA et al. 1987) helyzetét a kék pontok jelölik.
(<http://loczy.mfgi.hu/flexviewer/furas/>)

2.2 Fluidumzárvány mikrotermometria

A kristályokban csapdázódott fluidumzárványok információval szolgálhatnak a rendszer kémiai összetételéről, illetve a bezáródáskori fizikai viszonyokról. A mikrotermometria mérések során a fázisok között hűtés-fűtés hatására lejátszódó fázisátmenetek hőmérsékletének ismeretéből következtethetünk ezekre a fizikai-kémiai viszonyokra. A fluidumzárványok mikrotermometria mérése jó közelítési lehetőséget kínál a repedéskitöltő ásványok kiválási hőmérsékletének meghatározásához. Az elsődleges kétfázisú fluidumzárványok homogenizációs hőmérséklete (T_h) a csapdázó ásvány kiválásának minimális hőmérsékletét adja. A mikrotermometria mérések csak akkor szolgálnak értelmezhető eredményekkel, ha teljesül két alapfeltétel: 1: kémiai összetételük nem változott a bezáródás kora óta (isoplethic), 2: térfogatuk, így sűrűségük azonos a bezáródás óta (isochoric) (GOLDSTEIN 2003).

A homogén bezáródású fluidum fázisdiagramját, és a fázisdiagram nevezetes pontjait a 4. ábra szemlélteti. Az ábra A-pontjában, adott p-T viszonyok között csapdázódott fluidum hűlése során a zárványban uralkodó nyomás az I-jelű isochor mentén változik, amíg a rendszer el nem éri a B-ponttal jelzett fázishatárt, ahol a zárványban nukleálódik egy buborék. Ezt követően a rendszer belső p-T viszonyai a folyadék-gőz fázishatárt jelző vonal mentén változnak a C-ponttal jelzett szobahőmérsékletig, miközben a zárványban jelenlévő buborék mérete folyamatosan növekszik. A homogenizációs hőmérsékletek meghatározásának vizsgálata során fordított irányban játszódik le a folyamat. A zárványokat a buborék „eltűnésének” hőmérsékletéig fűtve meghatározható a zárványhoz tartozó isochor, amely

homogén módon csapdázódott, azonos összetételű, és sűrűségű zárványok esetén azonos lesz. A B-vel jelölt „buborékpont” a zárvány homogenizációs hőmérséklete, amely megfelel a minimális bezáródási hőmérsékletnek. (DIAMOND, 2003)



4. ábra A fluidumzárványokban lejátszódó homogenizáció magyarázó vázlata, fázisdiagrammal, isochorral, illetve a fázisátmenetek nevezetes pontjaival.

Ha a bezáródáskor egymással nem keveredő fluidumok voltak jelen a pórusterben, akkor a zárványok heterogén bezáródásúak, és szélsőségesen eltérő folyadék-buborék arányokkal, valamint homogenizációs hőmérsékletekkel fognak rendelkezni. Ilyen esetekben a tényleges bezáródási hőmérsékletet azok a zárványok fogják legjobban közelíteni, amelyek minimális mennyiséget tartalmaznak a másik fázisból (GOLDSTEIN & REYNOLDS, 1994)

A fluidumzárványok genetikájukat tekintve három csoportba sorolhatóak (GOLDSTEIN 2003): elsődleges, másodlagos és álmásodlagos. Elsődlegesek azok a fluidumzárványok, amelyek a kristály növekedése során záródtak be. Másodlagosak azok a zárványok, amelyek a kristály növekedése után jöttek létre, azok repedéseinek behegedése révén. Álmásodlagosak azok a zárványok, amelyek a mikrorepedések beforrása során keletkeztek, de a kristály még tovább növekedett kialakulásuk után. (GOLDSTEIN, 2003)

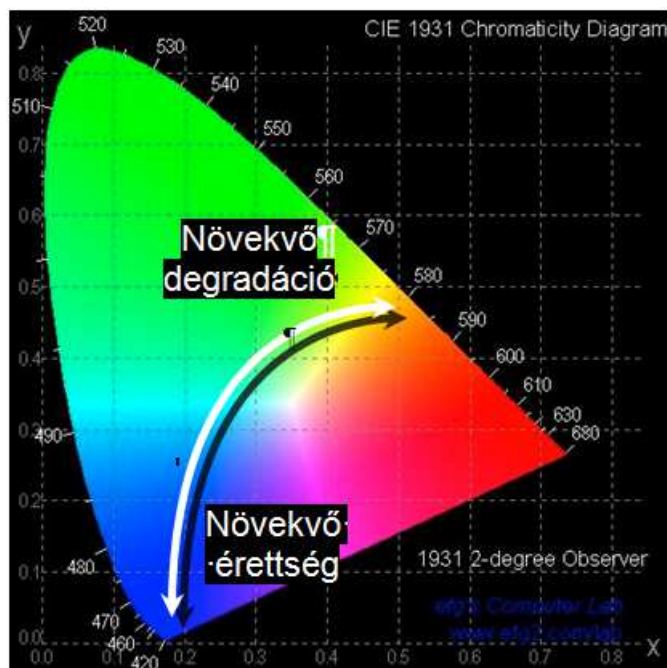
A fluidumzárványok vizsgálatához és mikrotermometriai mérésekhez mindkét oldalán polírozott vastagcsiszolat készült. A mikrotermometriai mérésekhez egy Olympus BX41-es mikroszkópra szerelt Linkam THMSG-600 hűthető-fűthető tárgyasztalt használtunk. A műszer kalibrálása kvarcba zárt szintetikus fluidumzárványokkal, ezüstfedővel fedett mintatartóban történt $-56,6$, $0,0$ és $374,0$ °C-on. A mérések pontossága $\pm 0,1$ °C 0 °C alatt és ± 1 °C 0 °C fölött.

2.3 Ultraibolya-(UV) fluoreszcens mikrospektroszkópia

A szerves anyagok fluoreszcens mikroszkópos vizsgálata széleskörűen elterjedt módszer. Egyes szerves molekulákban UV fénnel történő gerjesztés hatására az alacsonyabb energiájú pályán elhelyezkedő elektronok magasabb energiaszintű pályára kerülhetnek. A kiindulási, és a gerjesztett állapot közötti különbséget a molekula a megfelelő frekvenciájú gerjesztő sugárzásból nyeri. A molekulák elektronjai a gerjesztő elektromágneses sugárzásnak csak meghatározott hullámhosszú komponenseivel léphetnek kölcsönhatásba, mégpedig azokkal, melyek energiatartalma megegyezik az adott molekula valamely gerjesztett állapota és alapállapota közötti energiakülönbséggel (LEMPERT, 1976). A gerjesztett állapotba került molekulák nyugalmi állapotukba történő visszakerülésük során lejátszódó fénykibocsátással járó folyamat a fluoreszcencia. Fluidumzárványok vizsgálatakor a fluoreszcencia révén kibocsátott sugárzást vizsgálják a látható fény (400-700 nm) tartományában. A fluoreszcens viselkedésért felelős atomokat, atomcsoportokat kromofor csoportoknak nevezik. A fluoreszcens emissziós szín alapján következtethetünk a szerves anyag érettségére. Megfigyelések alapján a nafténes típusok inkább sárga, ezzel szemben paraffinos kőolajok kék fluoreszcens színt mutatnak, és a növekvő érettséggel párhuzamosan a fluoreszcens szín a rövidebb hullámhossz irányába tolódik el. (GIJZEL, 1981)

Az UV-gerjesztés hatására kibocsátott sugárzásból több spektrális paraméter számítható, amelyekkel a zárványokban bezáródott szénhidrogén-fluidum jellemezhető (STASIUK & SNOWDOWN, 1996). Ezen paraméterek közül jelen tanulmányban két paramétert számítottunk, melyek a maximális intenzitáshoz tartozó hullámhosszt ($\lambda_{\max}$) és a vörös/zöld arány (Q), ami a fluoreszcens spektrum 650, és 500 nm-es hullámhosszához tartozó intenzitásértékek hányadosa.

A különböző zárványegységek közötti fluoreszcens különbségének könnyebb értelmezésének érdekében minden mért spektrum paramétereit áttanszformáltuk CIE-1931 koordinátákká. A CIE-1931 „színpatkón” az emberi szem által érzékelt színek ábrázolhatóak, a három elsődleges szín átszámított paramétereinek alapján (5. ábra). A CIE rendszerében az elsődleges színeket nem valós (tristimulus) értékek helyettesítik, melyek közül a hagyományos derékszögű koordináta rendszerben történő ábrázoláshoz elegendő az x és az y értékeket felhasználni. Két szín akkor nevezhető azonosnak, ha a tristimulus értékeik megegyeznek (McLIMANS, 1987).



5.ábra A CIE színpatkón ábrázolható színek. Az olajzárványok fluoreszcens színe általában a fehér nyíllal jelzett sávban mozog. A növekvő termikus érettséggel inkább a kék szín felé tolódik, míg a növekvő degradációval a vörös felé tolódik a fluoreszcens szín.

(<http://www.efg2.com/Lab/Graphics/Colors/Chromaticity.htm>)

A szénhidrogén tartalmú fluidumzárványok, és a fluoreszkáló dolomitkitöltés UV-spektroszkópos vizsgálatát az SZTE Ásványtani Geokémiai és Közettani tanszékén egy higanygőzlámpával és U-MNU-2 szűrőkockával felszerelt Olympus BX-41 típusú mikroszkóppal végeztem. A szűrőblokk egy 360-370 nm-es gerjesztő, és egy 400 nm-es záró (barrier) szűrőt tartalmaz. A spektrumokat a látható fény tartományában 400 nm fölött egy OceanOptics QE65000 típusú spektrométerrel rögzítettem. A mérések során lehető legjobb jel-zaj arányt igyekeztem elérni.

2.4 Raman-mikrospektroszkópia

Ez a spektroszkópai módszer a Raman-szórás jelenségén alapul, ami során a gáz, folyadék vagy szilárd agyag molekulákra bocsátott gerjesztő fény hullámhossza – az anyagon történő rugalmatlan szóródás hatására – a vizsgált anyagra jellemző hullámhosszal eltolódik. A módszer elsősorban a kovalens molekulák kvalitatív és kvantitatív vizsgálatára alkalmas. Az Raman-spektrumokon az anyagon belüli szerkezeti vagy összetételbeli különbségek miatt kialakuló eltérések jól vizsgálhatók. A spektrumok fázisazonosításra alkalmasak, míg egyes szórási sávok spektrális paraméterei alapján fizikai és kémiai tulajdonságok számolhatóak. (VÁCZI et al, 2011)

Az elmúlt évtizedekben számos olyan tanulmány látott napvilágot, amely kapcsolatot mutatott ki a szerves anyagok Raman-spektrális paraméterei és a szerves anyag termikus

érettsége között (JEHLICKA et al. 2003; ZHOU et al. 2014; LIU et al. 2014). A szerves anyagok elsődleges karakterisztikus csúcsai hozzávetőlegesen 1350cm^{-1} (D-csúcs) és 1580 cm^{-1} (G-csúcs) hullámszámok körül jelentkeznek. A D csúcsokat elsősorban a rendezetlen szerkezetű szerves anyag okozza, míg a G csúcsok az anyagon belüli rendezett grafitos szerkezetre utalnak. A növekvő termikus érettséggel párhuzamosan ezen csúcsok paramétereiben is jelentős változások következnek be. Ezen paraméterek a csúcspozíció, a félérték-szélesség, a csúcsintenzitás és a csúcs alatti terület.(JEHLICKA et al 2003)

A növekvő termikus érettséggel a D csúcs értéke a kisebb hullámszám tartományba tolódik el. Ennél fogva a G és a D csúcs közötti távolság növekszik az érettséggel. Ezzel párhuzamosan a félérték-szélességek mindkét csúcs esetében jelentősen csökkennek. További változás hogy a két csúcs egymáshoz viszonyított intenzitás aránya is növekszik, ami a D csúcs G-hez viszonyított erősödését jelent. A fenti paraméterek önállóan csak viszonylag nagy érettségű szerves anyagok esetén alkalmazhatóak biztonsággal, tapasztalati úton meghatározott érettség-tartományok között. (JEHLICKA et al. 2003; ZHOU et al. 2014; LIU et al. 2014)

A szerves anyagok Raman-spektrumának meghatározása Thermo DXR Raman Mikroszkóp segítségével történt. A mérések során 532 nm hullámhosszú lézert használtunk 5mW gerjesztő energiával. A spektrumok felvétele automatikus adatgyűjtéssel 80-as jel/zaj arányig, 2 perces mérési időtartammal, $100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ közötti hullámhossztartományban történt. A mérési eredmények feldolgozására a PeakFit v4.12 programot használtuk, amely során a spektrumok simításához Savitzky-Golay algoritmust, elemzésükhöz pedig Gaussi dekonvolúciós módszert választottunk.

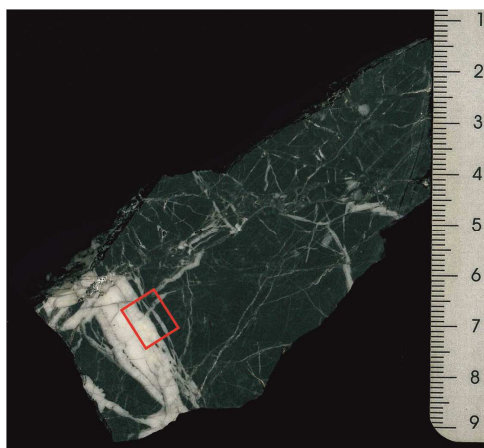
3. Eredmények

3.1 A vizsgált képződmények petrográfiai jellemzése, hasadékkitöltő fázisok

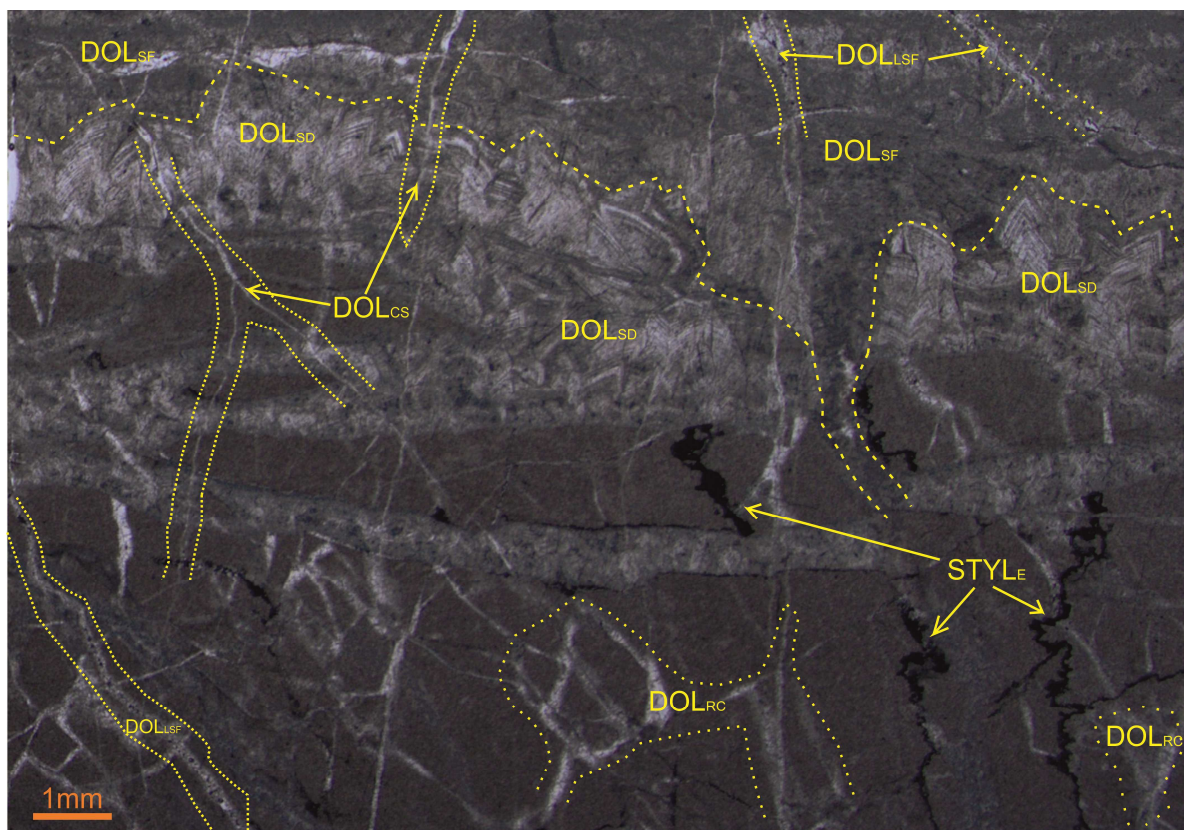
A magmintákat szemügyre véve először azok általánosan szürke színe, és töredezettsége tűnik fel (6. ábra). Az erősen breccásodottól a szinte teljesen érintetlen kőzetekig többféle átmenet jelenléte is megfigyelhető. Például Üllés 61-esfúrás három vizsgált, egymást követő magmintáján megfigyelhető fokozatos átmenet az enyhén repedezett kőzetektől, az erősen töredezett, breccás kőzetszövetig, azt a benyomást kelti, hogy egy vetőzóna mag, illetve sérült zónáját (STORTI et al. 2003) szemléljük. A dolomitok szövete a legtöbb mintában mikrites-mikropátos rétegzetlen mudstone illetve wackestone, de egy mintában (Üllés-35/4-es minta) peloidos packstone szövet is megfigyelhető. Több helyen erős

átkristályosodottság nyomai látszanak. UV-lámpa alatt rejtett szerkezetek is megfigyelhetők. Több olyan törés is megfigyelhető, amelyben kettő, vagy többféle különböző hasadékkitöltés van. A mikrotörés-rendszer összetettségének bemutatását szolgálja a 7. ábra.

A kőzetek híg sósavval nem, vagy csak nagyon enyhén reagáltak. Kombinált (alirazin-red, és K-ferricianid) karbonátfestési eljárással egyik minta sem bizonyult festhetőnek, ami alapján a karbonát kizárólag dolomit, ami nem tartalmaz jelentős mennyiségű vasat.



6. ábra Szürke, több repedésgenerációt tartalmazó dolomit (Ü-35/5-ös magminta) Piros négyzettel a 4. képen kinagyított terület.

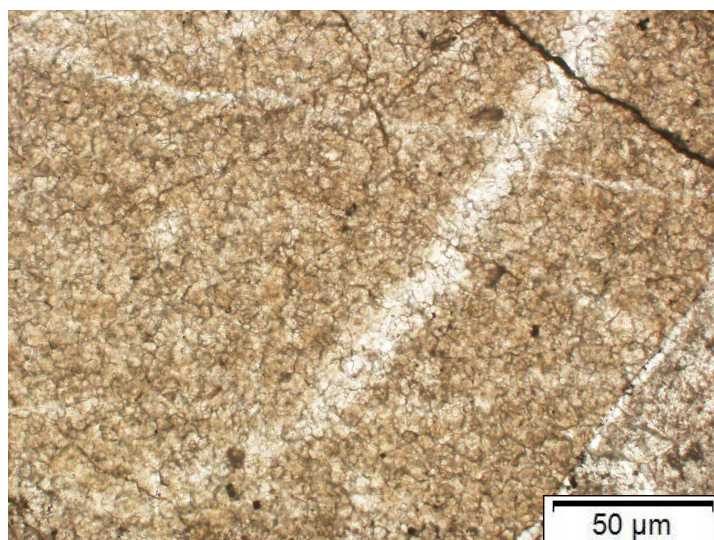


7. ábra Néhány hasadékkitöltési generáció egymáshoz való viszonya az Ü-35-ös fúrás 5. számú magmintájának példáján. (A 6. ábrán pirossal kiemelt rész nagyított képe)

Jelkulcs: DOL_{RC}: átkristályosodott, fehér dolomiterek; STYL_E: korai sztilolitok; DOL_{SD}: nyereg dolomit; DOL_{SF}: térkitöltő dolomit; DOL_{CS}: víztiszta pátos dolomittípus; DOL_{LSF}: fluoreszcens pátos dolomittípus;

3.1.1 Átkristályosodott, fehér dolomiterek

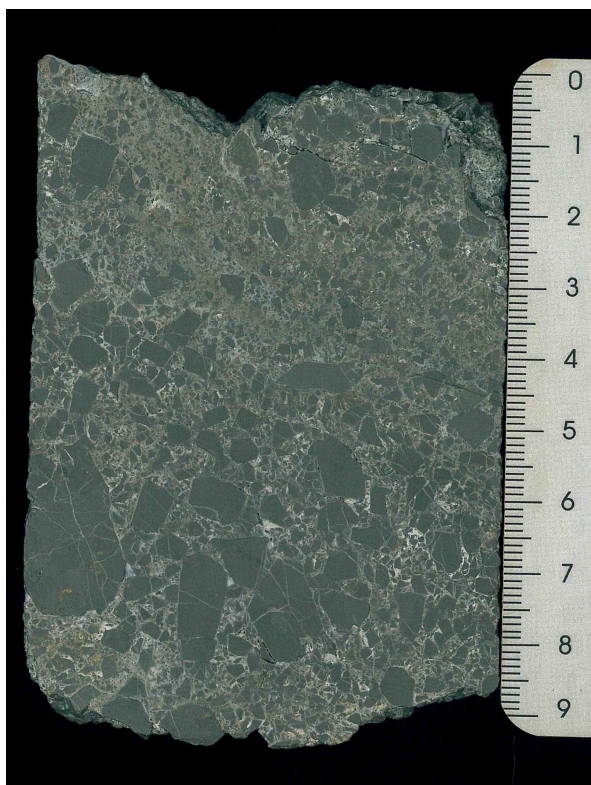
A breccsák klasztjaiban megfigyelhető egy korai fehér, mikropátos dolomitcementtel kitöltött repedésgeneráció(8. ábra). Ezek mikroszkópi képén látható, hogy az alapkőzet kristályival azonos orientációt, és kioltást vettek fel a kristályok. Gyakran csak apró foszlányokban maradtak meg a nem töredezett kőzetben is. Megkülönböztetésüket leginkább a szürke alapkőzethez viszonyított világosabb színük segíti. Az ebbe a csoportba sorolt repedéskitöltések között is sejthető további korrelálhatóság, de az erős átkristályosodás miatt ez több helyen bizonytalan.



8. ábra korai diagenetikus átkristályosodott fehér dolomitér mikropátos dolomitban.

3.1.2 Tömeges breccsa

A magszakaszok többségében megfigyelhető egy erősen töredezett fázis, mely mátrixanyagaként főként saját kőzetörleményét, kőzetlisztjét tartalmazza (9. ábra). A klasztok szemcseméret eloszlása széles skálán mozog, előfordulnak enyhén lekerekített kavicsok is. A mátrixban gyakran keresztülfutnak sztilolitok, melyek körülölelnek egy-egy klasztot. A breccsa klasztjain belül gyakran megfigyelhetőek a korai, átkristályosodott dolomiterek, de más repedéskitöltéseket nem sikerült megfigyelni a klasztokon belül.



9. ábra Az üllés 18-as fúrás magmintájának tömeges breccsája

3.1.3 Nyereg Dolomit

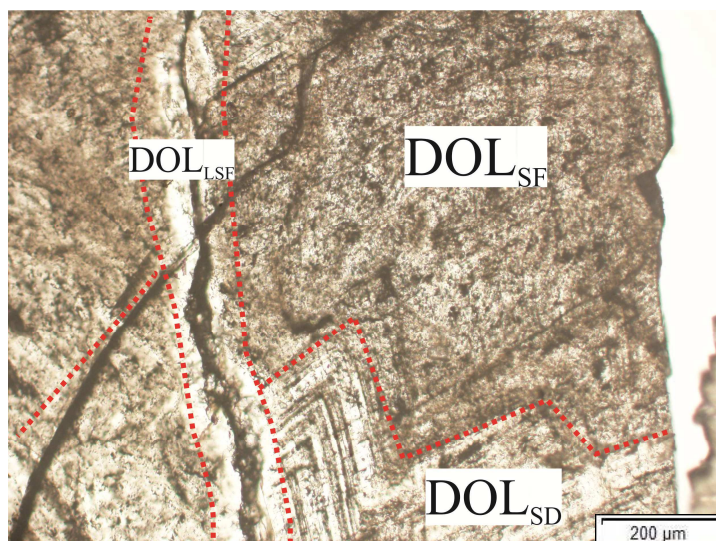
Fehér, pátos, 0,2-1,5mm-es kristálméretű, szintaxiális repedéskitöltő dolomit típus(10. ábra). Görbült kristálylapokkal rendelkezik, de a lapok torzultsága kristályonként eltérő. Van ahol egészen szabályos romboéderes, máshol nagyon eltorzult. A kioltás is a torzultság függvényében változó, unduláló. A kristályok többségében elkülöníthető egy zárványdús mag, mely opak szerves anyag maradványokat is tartalmaz. Az opak anyag az alapkőzettel való érintkezés zónájában dúsul. A zavaros, zárványdús mag körül megfigyelhető egy tisztább, zónás szegély, mely a milliméteres szélességet is elérheti. A szegély zónában sötétebb, zárványdúsabb fázisok váltakoznak tiszta, kevesebb, de nagyobb méretű zárványokat tartalmazó sávokkal. A „tisztább” sávokban az alap kristálytól eltérő kioltású, karbonátos szilárd zárványok vannak. Általában a zárványokban ritkább, tiszta zónák a szélesebbek, egy-egy ilyen zóna, akár 100 mikrométer szélességű is lehet. A zavaros sávok sárgás fluoreszcenciája okozza a „zónás” fluoreszcenciát. Ez a képződmény minden olyan mintában (Ü-35/5, Ü-61/3, Ü-61/5) a tömeges breccsát követően kialakult üregekben jelenik meg, ahol azzal együtt volt tanulmányozható.



10. ábra Nyereg dolomit típus mikroszkópos képe, melyen jól látható a zárványdús mag, és a tiszta szegély (keresztezett nikol állás 20X nagyítás)

3.1.4 Térkitöltő dolomittípus

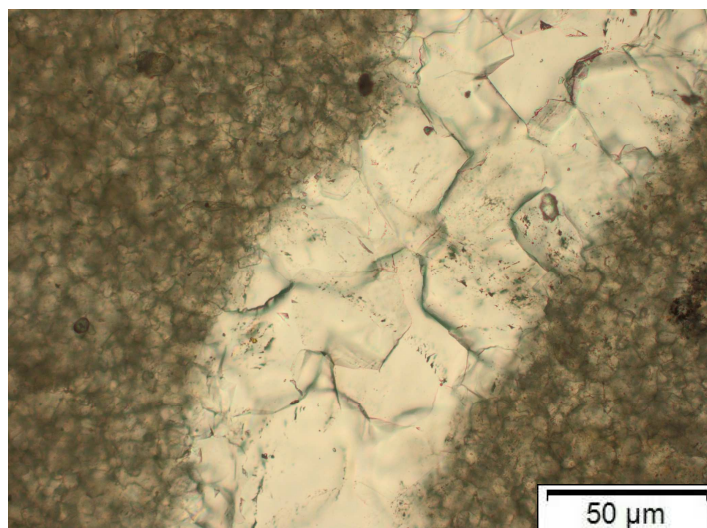
A nyereg dolomittal kitöltött repedéseket elvető repedésekben, illetve azok belső felén figyelhető meg (11. ábra). Ez egy tömeges megjelenésű, nem-planáris dolomittípus. Belső kristálytani orientációt nem sikerült megfigyelni. Keresztezett nikol-állásnál megfigyelhető, hogy az egész repedés egyszerre olt ki. A képződmény sok apró 5 μm-nél kisebb zárványt, és opak, amorf szerves anyagot is tartalmaz.



11. ábra A nyereg dolomit(DOL_{SD}), a térkitöltő dolomit (DOL_{SF}) és a fluoreszcens pátos dolomittípus (DOL_{LSF}) egymáshoz való viszonya

3.1.5 Víztisza, pátos dolomit

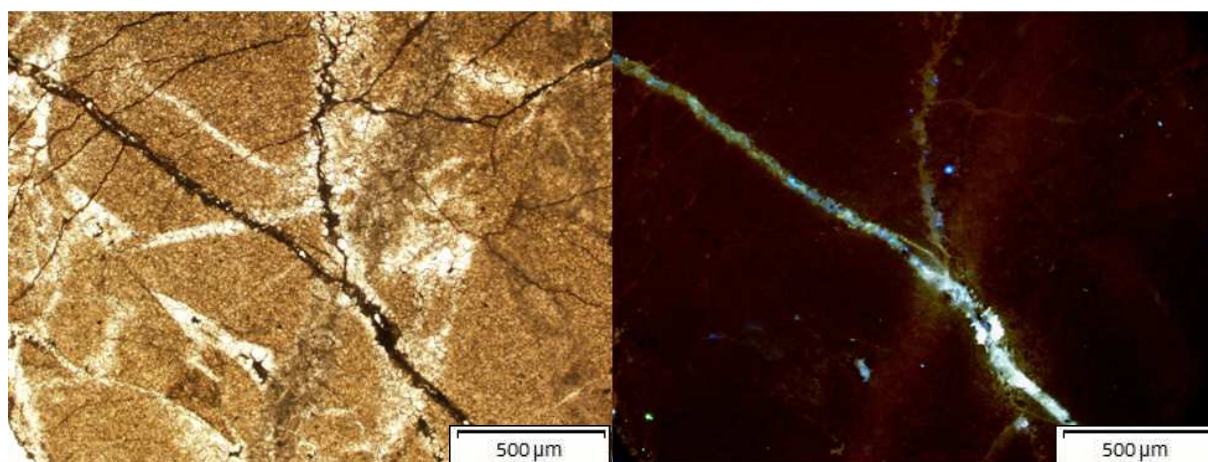
Ez a hasadékitöltő típus egy fehér, víztisza pátos, mikropátos dolomittípus (12 ábra). Gyakran megtalálható a nyereg dolomit, és a térkitöltő dolomit generációt keresztező repedésekben, illetve az alapkőzetben is. Zárványokat csak igen ritkán tartalmaz, azok is leginkább másodlagos, egykori töréssíkok behegedésével keletkezett zárványegyüttesek.



12 ábra Víztisza pátos dolomitér

3.1.6 Fluoreszcens, pátos dolomittípus

Kristályai hasonlóak az előző pátos, mikropátos dolomit típushoz, de ennek kristályai UV-lámpa alatt sárgás fluoreszcenciát mutatnak, és kristálylapjaik között nagy arányban tartalmaznak amorf, opak szerves anyagot. Helyzetüket tekintve az összes korábban felsorolt képződményt keresztüljárják, azokat felülíró repedésrendszerben váltak ki (13. ábra).



13. ábra A fluoreszcens, pátos dolomittípus normál, és UV-mikroszkópos képe

3.1.7 Sztilolitok

A megfigyelt sztilolit típusok mindegyike szuturás, fűrészfogas lefutású sztilolit (14. ábra). Szinte minden megfigyelt előfordulásukhoz opak, amorf jellegű szerves anyag, illetve pirit felhalmozódás is kapcsolódik. A többi képződményhez való viszonyuk alapján legalább két csoportra bonthatóak. Az első csoportot a legtöbb repedéskitöltő fázis harántolja (7. ábra), gyakran figyelhetők meg breccsák klasztjain belül. A másik csoportot azok a sztilolitok alkotják, melyek a legtöbb repedéskitöltő fázist felülírják. Gyakran ölelnek körül breccsásodott klasztokat, metszenek nyereg dolomit, és tiszta pátos dolomitereket. Az utolsó, fluoreszcens, pátos dolomittípushoz való viszonyuk kérdéses, mivel egy-egy sztilolit gyakran folytatódik ilyen repedések formájában, illetve hal el rajtuk, de olyan esetek is vannak, ahol átmetszik ezeket az ereket.



14. ábra opak szervesanyagot tartalmazó sztilolit

3.3 Fluidumzárvány petrográfia, és mikrotermometria

3.3.1: A tanulmányban vizsgált zárványegyüttesek nevezéktana

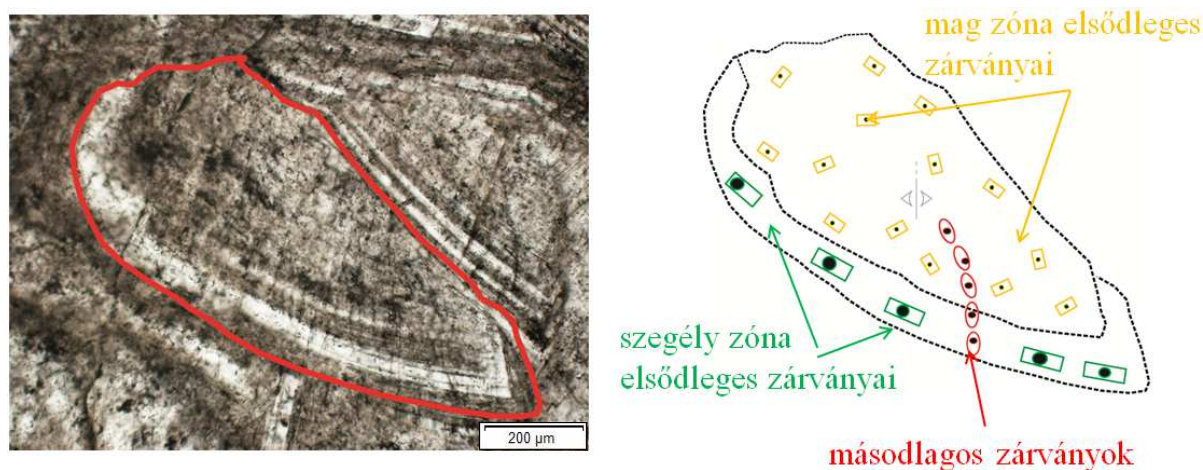
Megfigyeléseim során több ásványfázisban is sikerült elkülöníteni elsődleges, és másodlagos zárványegyütteseket. Összetételüket tekintve előfordulnak vizes, és szénhidrogén tartalmú zárványok is. BURRUSS (2003) a szénhidrogéntartalmú zárványok megnevezésére az „olajzárvány” (petroleum inclusion) elnevezést javasolja, ezért a dolgozatban is ezt a megnevezést alkalmazom. A dolgozathoz mellékelt adattáblákon, és a dolgozat néhány pontjában az egyes fluidumzárvány együtteseket a domináns fluidum angol betűjelével (HC - szénhidrogén, AQ - vizes) fogom jelölni. Ezt követően alsó indexben a bezáró repedéskitöltő dolomittípus betűkódja fog szerepelni, majd az alsó indexet követően, ahol ez szükséges

további betűjellel jelzem a vizsgált zárványegyüttes ásványon belüli helyzetét (C-mag zóna, R-szegély zóna, S-másodlagos együttes). Ez utóbbi különösen a nyereg dolomit típusnál kap majd hangsúlyt. Így például a HC_{SD}R betűkód azt jelenti, hogy: olajzárvány, a nyereg dolomit szegély zónájából. Az UV-mikrospektroszkópiai mérések eredményeit a mellékletek fejezet 1. táblázata tartalmazza, a mikrotermometriai mérések eredményi pedig a mellékletek 2. táblázatában szerepelnek.

3.3.2 Zárványpetrográfia

3.3.2.1 Nyereg dolomit

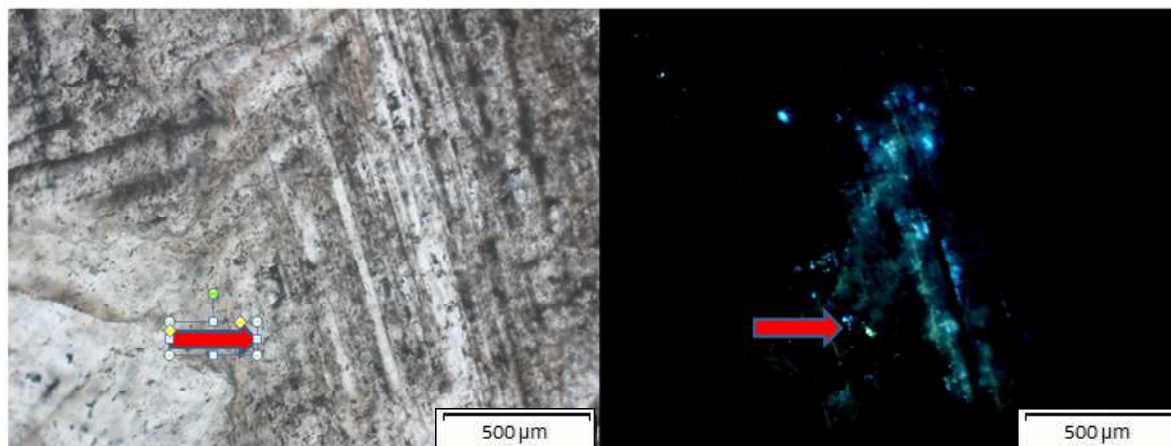
A 3.1.3-as pontban leírt nyereg dolomitról készült képen (10. ábra) jól látható, hogy elkülöníthető egy zavaros mag, és egy viszonylag tiszta szegély. A két zóna különbségének oka a bennük csapdázott zárványok morfológiai különbsége. Mindkét zónában előfordulnak elsődleges vizes és olajzárványok, amelyek feltehetően kogenetikusak egymással, azaz egyszerre, azonos körülmények között csapdázódtak. Az elsődleges zárványegyütteseken kívül megfigyeltünk még egy másodlagos olajzárvány együttest is, amely a kristály kialakulását követően kialakult, egykori repedések beforrásával jöttek létre. A nyereg dolomit zárványegyütteseinek egymáshoz való viszonyát a 15. ábra szemlélteti.



15. ábra a nyereg dolomit típusban megfigyelt zárványegyüttesek helyzetének áttekintő vázlata.

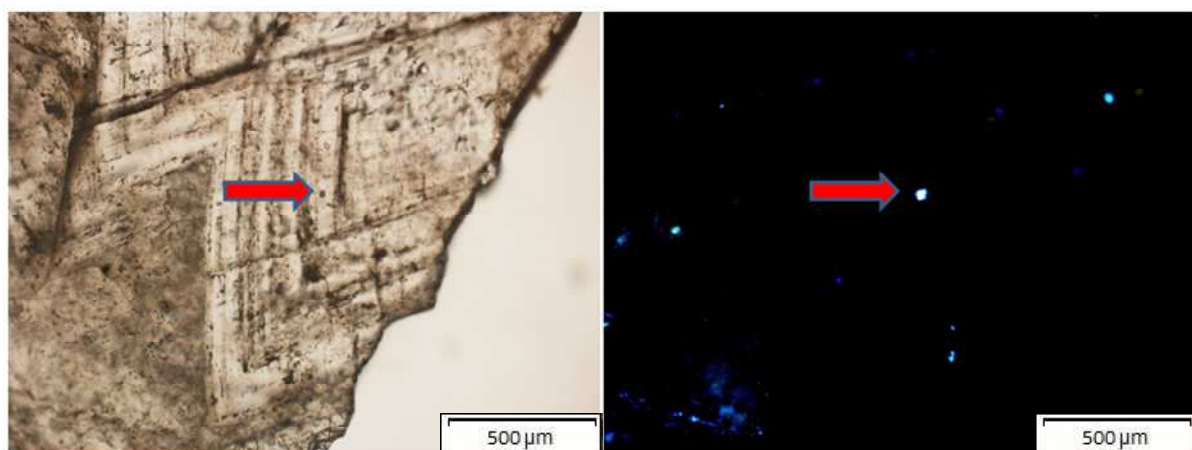
A vizes zárványok általában kétfázisúak (folyadék-gőz) de előfordulnak egy fázisúak is (folyadék). Az olajzárványok esetében a szénhidrogén intenzív fluoreszcens színe miatt csak elvétve sikerült megfigyelni a harmadik (folyékony víz) fázist, ezért ezek is túlnyomórészt két fázist (folyékony olaj-gőz) tartalmaznak, de jelentős a metastabil, csak folyadék fázist tartalmazó olajzárványok részaránya is.

A zárványdús, zavaros, magban található zárványok általában kisméretűek (max 10 μm), és túlnyomórészt szabálytalan alakúak. Néhol megfigyelhető növekedési zónásság, ahol relatíve több a negatív kristályformájú zárvány. Gyakoriak a szilárd, opak szerves anyagot tartalmazó zárványok is, de olyan zárványt, ahol víz, és/vagy gőz lett volna együtt szilárd fázissal, nem sikerült megfigyelni. A vizes zárványok tengerében fluoreszkáló olajzárványok is megjelennek, melyek rendszerint a „felhősebb” növekedési zónákhoz kapcsolódnak (16. ábra).



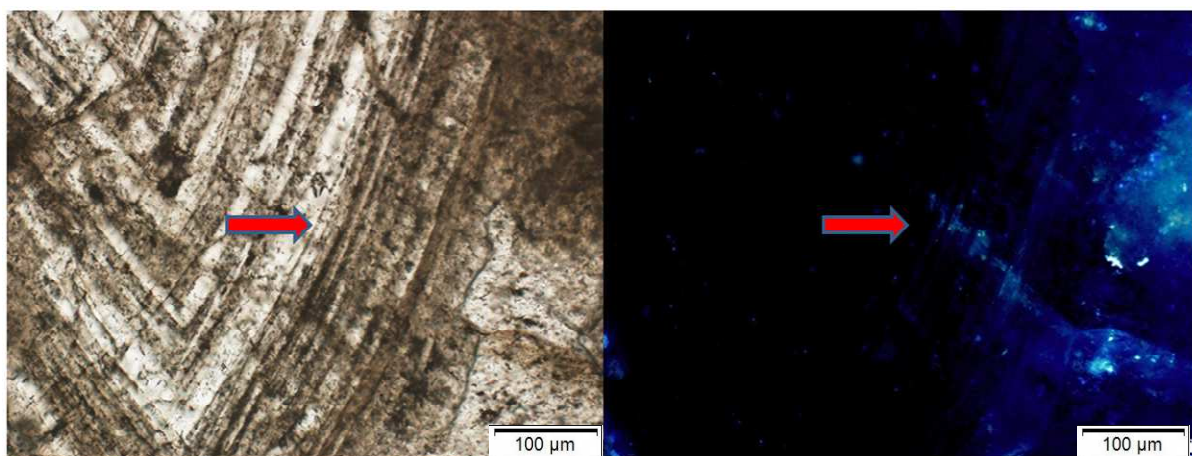
16. ábra A nyereg dolomit zárványdús mag zónája normál és UV fényben. A nyilak az azonos pontokra mutatnak.

A tiszta, áttetsző szegély zóna kogenetikus vizes, és olajzárványai is nagyobb méretűek, mint a mag zónában megfigyelhetők. A zárványok alakja túlnyomórészt szabályos, negatív kristályforma, de a szegélyen is megfigyelhetők vékony zavarosabb növekedési zónák. A zavaros zónák apró zárványai inkább szabálytalan alakúak. A szegély zóna vizes zárványainak száma a maghoz viszonyítva kisebb, de méretük akár több tíz μm is lehet (19. ábra). Az olajzárványok ehhez hasonlóan akár a 20-30 μm méretet is elérhetik, de rendszint 5-10 μm közöttiek. Mind a vizes, mind az olajzárványok többségében kétfázisúak (L-V), de előfordulnak metastabilis, csak folyadék fázist tartalmazó zárványok is. Az olajzárványokban esetlegesen jelenlévő vékony vízhártyát nem sikerült megfigyelni. Az olajzárványoknak a bezáró ásványhoz hasonló kettőtörésük miatt először gyakran csak a gőz fázis volt megfigyelhető, de a polarizátor fogatásával, illetve UV fény alatt kirajzolódtak a zárványok határai. További lényeges megfigyelés, hogy a szegélyzóna olajzárványai általában nagy, egyedi zárványok, szemben a mag zóna tömegesebb megjelenésével (17. ábra).

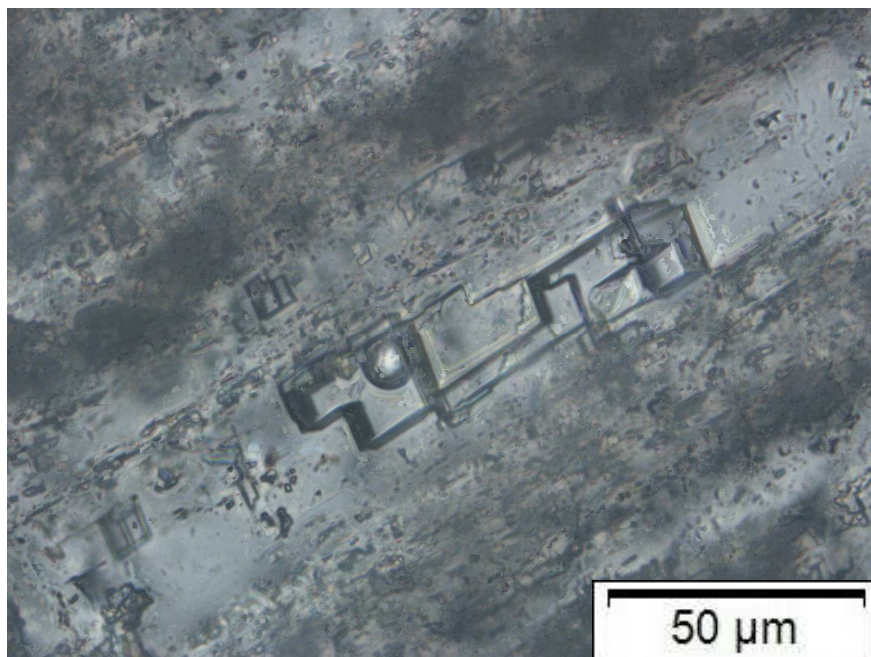


17. ábra A nyereg dolomit tiszta szegély zónája normál és UV fényben. A nyilak az azonos pontokra mutatnak.

A nyereg dolomit tartalmaz még egy, harmadik típusú olajzárvány együttest is, mely behegedt törési síkok nyomvonalán volt megfigyelhető. Következésképpen ez egy másodlagos genetikájú olajzárvány generáció(18. ábra). A vele kogenetikus vizes zárványok megfigyelését megnehezítette a kristályok eleve nagy zárványsűrűsége.



18. ábra Ugyanazon terület normál és UV megvilágítású képe. A jobb oldali képen kirajzolódik egy repedés menti másodlagos olajzárvány együttes. A kép jobb oldalán a térkitöltő dolomit erős fluoreszcenciája látható.



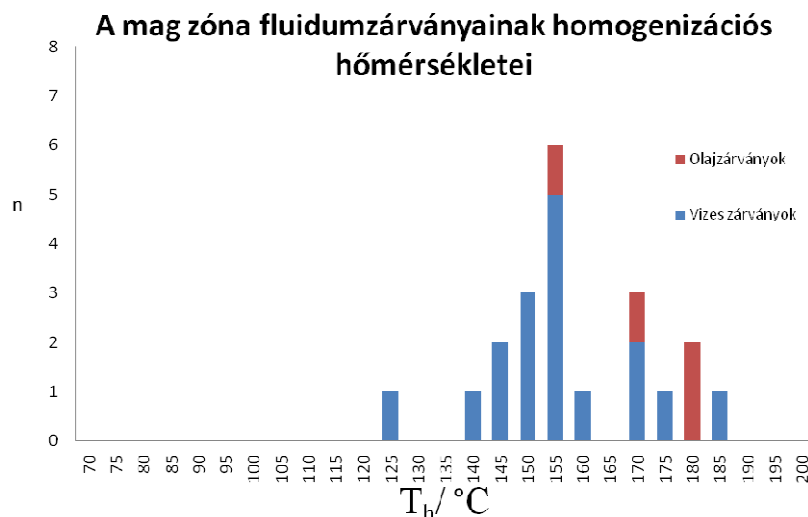
19. ábra Nagyméretű, kétfázisú vizes zárvány a nyereg dolomit szegély zónájában

3.3.2.2 A térkitöltő dolomittípus zárványpetrográfiaja:

Ez az ásványfázis rendkívül zavaros, zárványdús belső szövettel jellemezhető. Megtalálhatóak mind az olaj, mind a vizes zárványok, melyeknek többsége kétfázisú (folyadék-gőz), de előfordulnak egy fázisú zárványok is. Minden zárvány szabálytalan alakú. A vizes zárványok valamivel kisebbek, mint a kogenetikus olajzárványok. A nagy zárványsűrűség, és a növekedési zónák hiánya miatt nehéz a pontos genetikai besorolás, de feltételezhetően elsődleges zárványokról van szó. Itt is megfigyelhetők szilárd bitumenzárványok, de hozzá kapcsolódóan más fázist nem figyeltem meg.

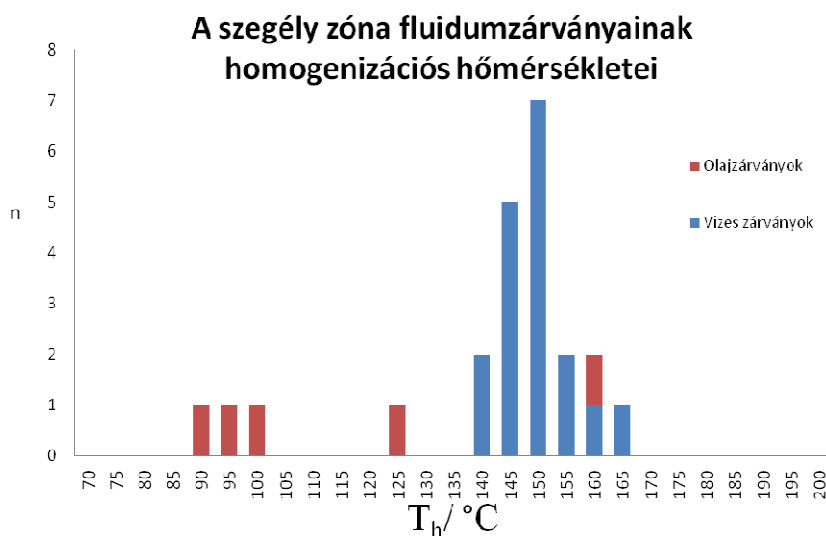
3.3.3 Fluidumzárvány mikrotermometria

A nyereg dolomit mag zónájának vizes, és olajzárványainak homogenizációs hőmérsékleteit az 20. ábra szemlélteti. Jól látható hogy a vizes zárványok T_h értékei széles tartományban szóródnak (127-186 °C), de a legtöbb zárvány 145 és 160 °C között homogenizálódott. A kogenetikus olajzárványok homogenizációs hőmérsékletei 158-184 °C között voltak, ami átfedést mutat a vizes zárványok magasabb értékeivel.



20. ábra A nyereg dolomit mag zónájának vizes, és olajzárványainak homogenizációs hőmérséklete.

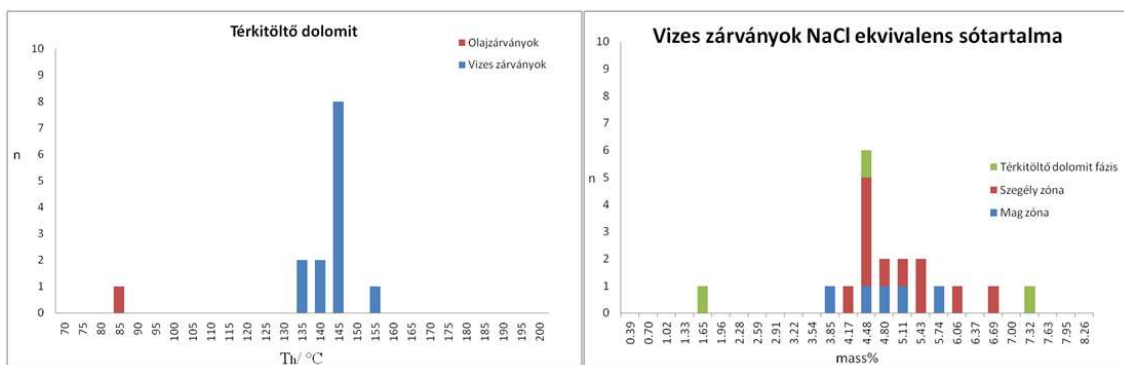
A nyereg dolomit szegély zónájában a vizes zárványok egy sokkal szűkebb hőmérsékleti tartományban homogenizálódtak 140 és 168°C között, a velük kogenetikus olajzárványok pedig alacsonyabb hőmérsékleten (21. ábra). A két darab lemért másodlagos olajzárvány 131, és 134 °C-on homogenizálódott.



21. ábra A nyereg dolomit szegély zónájának vizes, és olajzárványainak homogenizációs hőmérséklete.

A térkitöltő dolomit típus vizes zárványai 138-158 °C között homogenizálódtak. Ez hozzávetőlegesen 10 °C-al alacsonyabb átlagértéket mutat, mint a nyereg dolomit mag, és szegély zónájának átlagértékei. Ebből a zónából csak egy olajzárványt sikerült lemérni, amelynek T_h értéke 89 °C (22. ábra).

A végső jégolvadási hőmérsékletekből számított NaCl egyenértékű sótartalmak többsége 4,4-5,4 m/m% között ingadozott (22. ábra).

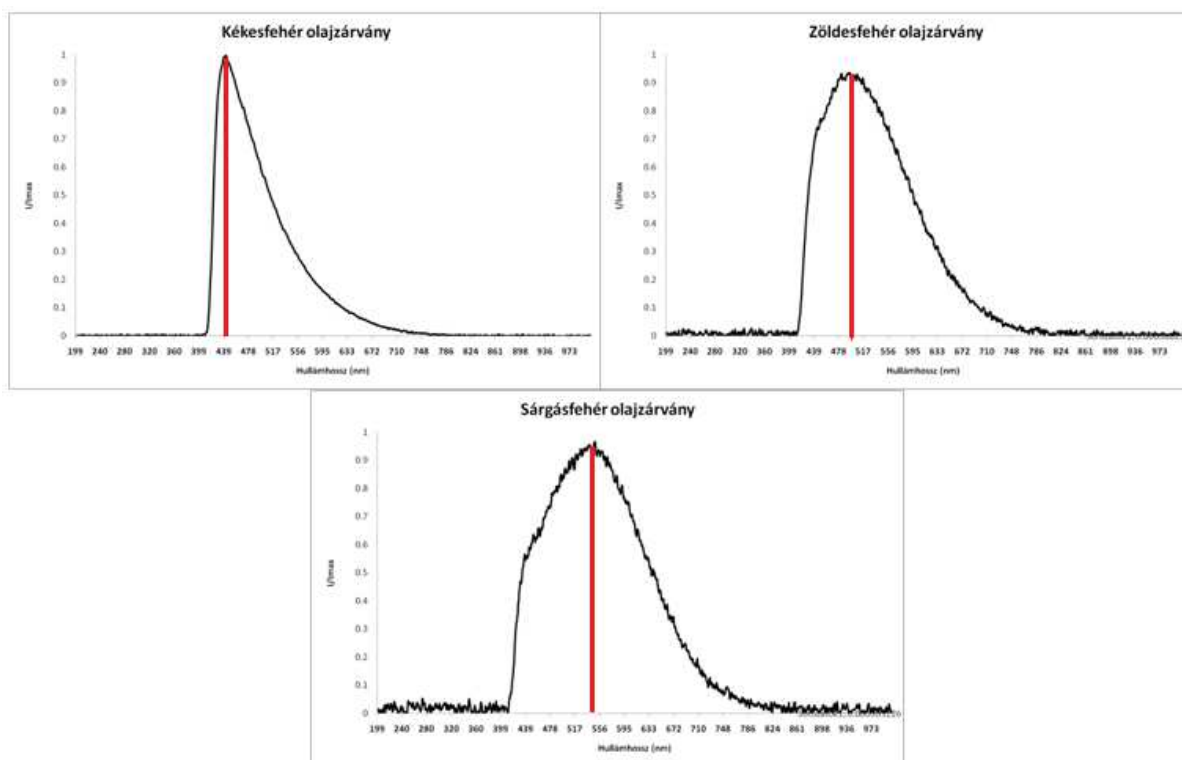


22. ábra A térkitöltő dolomit fázisban mért homogenizációs hőmérsékletek, és az összes vizes zárványon mért végső jégolvadási hőmérsékletekből számított sótartalom.

3.4 UV-fluoreszcens mikrospektroszkópia

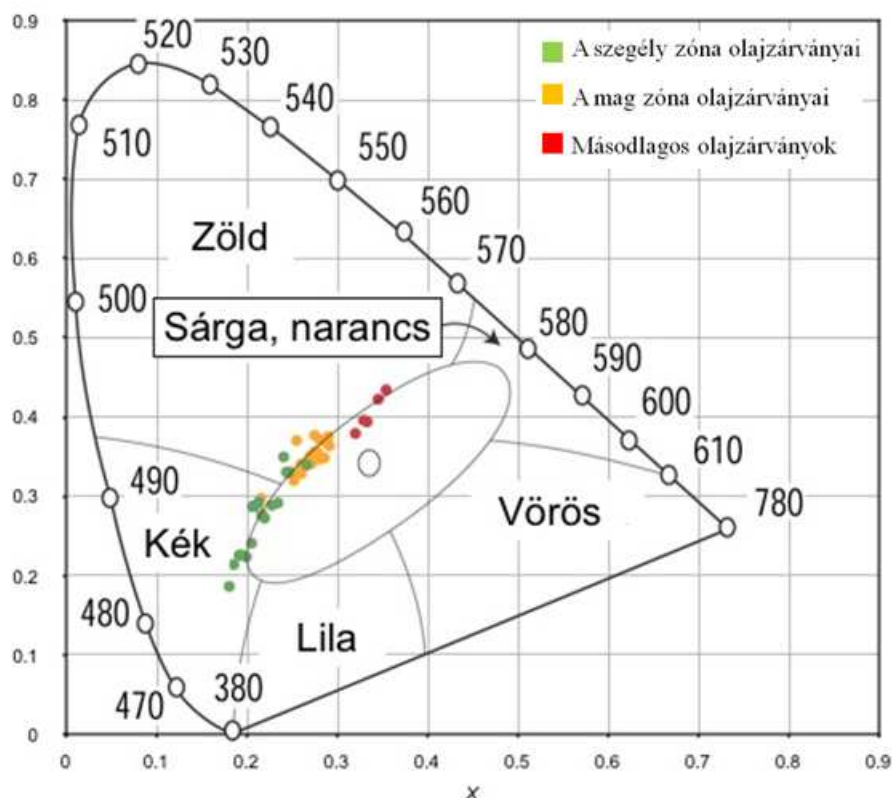
Az UV fluoreszcens mikrospektroszkópai vizsgálatok révén lehetővé vált a különböző helyzetű olajzárvány együttesek szín alapján történő megkülönböztetése. A zárványok mért és számított fluoreszcens paramétereit az I. Tábla tartalmazza.

Fluoreszcens szín alapján a vizsgált olajzárványok három csoportba sorolhatóak. Túlnyomórészt zöldesfehér színnel fluoreszkáltak a nyereg dolomit mag zónájának olajzárványai. Kékesfehér fluoreszcens színt mutattak a nyereg dolomit szegélyén, és a térkitöltő dolomittípusban csapdázódott zárványok. Sárgásfehér színt mutattak a nyereg-, és a térkitöltő dolomitban egyaránt megjelenő másodlagos olajzárványok. A különböző színű olajzárványok jellegzetes spektrumait a 23. ábra mutatja. A számított paraméterek közül a $\lambda_{\max}$ azaz a maximális intenzitáshoz tartozó hullámhossz a kékesfehér olajzárványok esetén 436-491 nm között szóródott, de a legtöbb esetben 440-460 nm között volt. A zöldesfehér zárványok esetében a $\lambda_{\max}$ leginkább 485-500 nm között csoportosult, míg a másodlagos, sárgásfehér olajzárványok esetében 535-540 nm közötti tartomány adta a csúcs pozíciók zömét. A Q (vörös/zöld arány) a kékesfehér olajzárványok esetében 0,12-es érték körül csoportosult, a zöldesfehéreké 0,23, míg a sárgásfehér zárványok esetében 0,46 volta mért értékek módusza, és mediánja is.



23. ábra Az eltérő színű olajzárványok fluoreszcens spektrumai. Az x tengelyen a mért hullámhossz értékek 200-1000 nm közötti tartományban láthatók, az y tengelyen pedig az intenzitást jelöltem.

A jobb áttekinthetőség, valamint a különbségek hatékonyabb értelmezhetőségének érdekében a mért paramétereket áttaszformáltuk CIE koordinátákká. Az x, y, és z koordináta értékeket az I Tábla tartalmazza. A koordináták közül az x és az y értékeket derékszögű koordináta rendszerben ábrázolva jól elkülönülnek a különböző színű olajzárvány együttesek (24. ábra). A nyereg dolomit szegély zónájának x értékei 0,18-0,24 között y értékei 0,18-0,34 közötti tartományban mozogtak. A mag zóna olajzárványainak x koordinátái 0,24-0,29 közötti, y koordinátái 0,27-0,37 közötti tartományban csoportosultak. A másodlagos olajzárványok x koordinátái 0,32-0,35 között voltak y értékei pedig 0,38-0,43 között jelentkeztek.

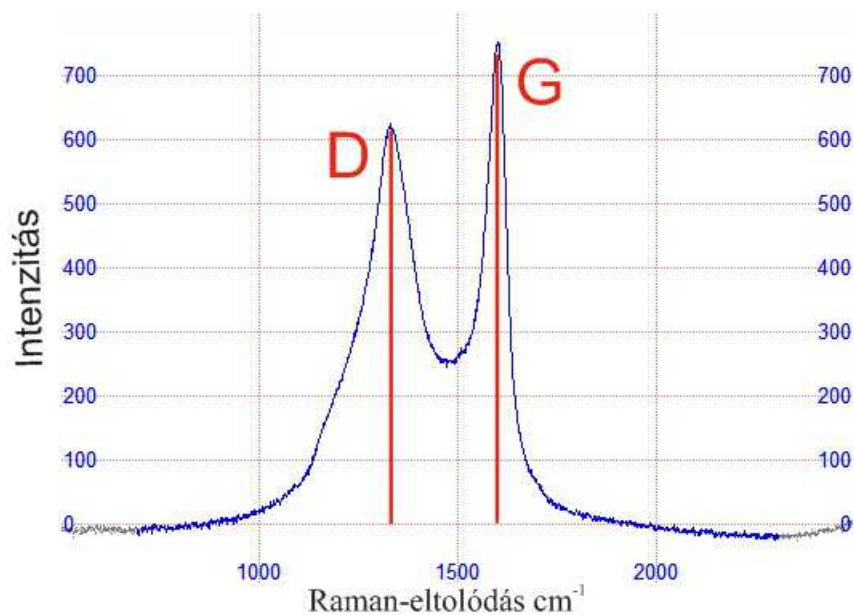


24. ábra A vizsgált olajzárvány együttesek számított paramétereinek CIE-1931 színpatkó diagramja.

3.5 Szerves anyag Raman-spektroszkópos vizsgálatának eredményei

Méréseinket az Ü-18; Ü-35; és az Ü-61 jelű fúrások magmintáiból készült polírozott csiszolatokon végeztem. A vizsgálatok során a sztílitokban, és a fluoreszcens, pátos dolomiterekben felhalmozódott, valamint a nyereg dolomitban szilárd zárványok formájában jelenlévő opak szerves anyagok Raman-spektrumait vettük fel. Összesen 34 spektrum került kiértékelésre. A vizsgált minták spektrális paramétereiben nem mutatkozott jelentős különbség, annak tekintetében, hogy melyik dolomit típusból származtak, ezért az adataikat a későbbiekben együttesen tárgyalom.

Elmondható hogy megjelenik a szerves anyagokra jellemző D-, és G-csúcs is. A D-csúcsok pozíciója $1331\text{--}1342\text{ cm}^{-1}$, a G-csúcsok pozíciója $1595\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$ hullámszámok között jelentkezett. A két csúcspozíció közötti különbség $263\text{--}269\text{ cm}^{-1}$ között szóródott. A két csúcs egymáshoz viszonyított intenzitás hányadosa (I_D/I_G) $0,72\text{--}0,9$ közötti értékeket adott. Egy a vizsgált szerves anyagról készült tipikus Raman-spektrum látható a 25. ábrán.



25. ábra A mintákban vizsgált szerves anyagok jellegzetes Raman-spektruma, melyen megfigyelhető a D-, és G-csúcs

4. Diskusszió

4.1 Érszekvencia

A makroszkópos és áteső, valamint UV megvilágítású mikroszkópos vizsgálatok alapján felállítható a képződmények elvi sorrendje. Megfigyeléseim során több HORVÁTH A. (1990) által besorolt hasadékkitöltő fázis is beazonosíthatónak bizonyult, ezeket felhasználtam, és kiegészítettem az üllési területre vonatkozóan. A hasadékkitöltő generációk, breccsásodás, és a sztilolitok elvi sorrendjét a 26. ábra szemlélteti.

A képződmények kialakulásuk sorrendjét tekintve a következők:

- 1: Az első repedéskitöltési generációt a korai, betemetődési dolomitosodás során átkristályosodott, később kialakult klasztokban is megtalálható átkristályosodott dolomiterek alkotják. (26. ábrán DOL_{RC})
- 2: Az intenzív breccsásodási fázist megelőzően volt egy sztilolitosodási esemény, melynek a korai átkristályosodott erekhez való viszonya kérdéses. Feltehetően ez is több fázisra bontható, és mind kompakciós, mind tektonikus eredetű sztilolitok is megtalálhatóak, de ezek pontos lehatárolása a nagyfokú töredezettség, és átkristályosodás miatt nehézkes. (26. ábrán STYL_E)
- 3: A második törési generációt erősen átdolgozott, saját anyagú, dolomit-törmelék mátrixú, helyenként némi lekerekítettséget is mutató tömeges megjelenésű breccsák alkotják.

Ezek nagy valószínűséggel vetőbreccsák, melyek általános elterjedtségét a képződményen belül már HORVÁTH A. (1990)(26. ábrán DOL_{MB})

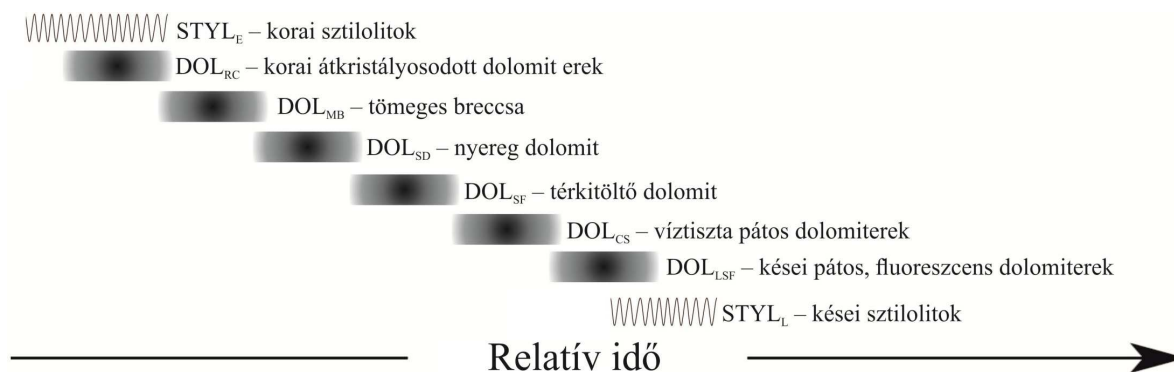
4: Azonos képződési fázisba soroltam vizsgált minták fennőtt, növekedési zónásságot mutató romboéderes, illetve nyereg dolomit típusokat, mivel azok a helyenként hasonló kioltásuk, a megelőző, és követő ásványfázisok miatt hasonló helyzetben képződhettek. Az enyhén görbült kristálylapú romboédertől a szabályos nyereg alakig sokféle átmenet lehetséges a szakirodalom szerint is, azaz nincs egzakt definíció (RADKE & MATHIS 1980). A képződmény korábbi megfigyelések (HORVÁTH A. 1990) és saját eredményeim alapján is minden esetben az intenzív breccsásodást követően kialakult üregekben, repedésekben jelenik meg. (26. ábrán DOL_{SD})

5: A negyedik hasadékkitöltési generációt a zavaros belső szövetű, nem-planáris térkitöltő dolomit típus alkotja. (26. ábrán DOL_{SF})

6: Az ötödik hasadékkitöltési fázist víztiszta, pátos dolomitcement alkotja, mely megfigyelhető mind a nyereg-, mind pedig a térkitöltő dolomit fázist harántoló repedésekben. (26. ábrán DOL_{CS})

7: A hatodik típusú repedésgenerációba azokat a pátos dolomitokat soroltam, melyek UV-fluoreszcenciát is mutatnak, és kristálylapjaik között szilárd bitumenmaradványokat is tartalmaznak. (26. ábrán DOL_{LSF})

8: Az utolsó repedésgenerációval egy időben, vagy azt követően volt egy második sztilolitosodási fázis. Ez több korábbi képződményt is felülbélyegez, konkrét példákat a 3., 4., és 6. pontban leírt képződmények felülírására láttunk, így feltehetően a többi köztes fázisnál is fiatalabbak. (26. ábrán $STYL_L$)



26. ábra A megfigyelt képződmények relatív sorrendje

Jelkulcs: DOL_{RC} : korai átkristályosodott dolomit erek; DOL_{MB} : tömeges breccsa; $STYL_E$: korai sztilolitok; DOL_{SD} : nyereg dolomit; DOL_{SF} : térkitöltő dolomit; DOL_{CS} : víztiszta pátos dolomiterek; DOL_{LSF} : kései pátos, fluoreszcens dolomiterek; $STYL_L$: kései sztilolitok

Fontos kiemelni, hogy elvi vázlat csak a három fúrás között egymással, vagy az előzetesen leírt típusokkal korrelálható generációkat tartalmazza. Több olyan megfigyelt képződmény is van, amelyek lokális jellegüknél fogva, vagy a kevés ismeret miatt nem voltak besorolhatóak.

4.2 A repedésrendszerben csapdázódott fluidumok jellemzése

4.2.1 A mikrotermometriai eredmények értelmezése

A vizsgálataim során három elsődleges vizes zárványegyüttes, három a vizes zárványokkal kogenetikus olajzárvány együttes, valamint egy másodlagos olajzárvány együttes vizsgálatát végeztem el. Az olajzárványok mikrotermometriai vizsgálatának értelmezéséhez elengedhetetlen a velük kogenetikusan kialakult vizes zárványok T_h értékeinek ismerete. Ennek megfelelően az azonos zárványpertográfiai viszonyok között csapdázott vizes, és szénhidrogén zárványegyüttesek vizsgálata során kapott homogenizációs hőmérsékleteket párosával célszerű értelmezni. Ezt a célt szolgálják a 20., és 21. ábra diagramjai.

A nyereg dolomit mag, és szegély zónájának vizes zárványainak T_h diagramjain megfigyelhető különbség, hogy a zavaros mag zónában nagyobb volt az értékek szórása. Szélsőségesen eltérő T_h esetén akár heterogén bezáródásra is következtethetnénk (GOLDSTEIN & REYNOLDS, 1994), de mivel a zárványok túlnyomó többsége egy viszonylag szűk tartományban homogenizálódott, és a kiugró értékek száma relatíve alacsony, így valószínűbb hogy a mintázás sűrűségében keresendő az eltérések oka. A nyereg dolomit különböző növekedési zónái között gyakoriak jelentős fizikai-kémiai különbségek. Megfigyelték, hogy a zavarosabb részekben a zárványok térfogatsűrűsége valamelyest magasabb, mint a tiszta növekedési zónákban (RADKE & MATHIS, 1980). Eredményeim alapján ezt a megállapítást sem cáfolni, sem megerősíteni nem tudom.

A térkitöltő dolomit generáció vizes zárványainak T_h értékei hozzávetőlegesen 10 °C-al alacsonyabb átlag értéket adtak, mint a nyereg dolomitban mértek. Amennyiben feltételezzük, hogy a két ásványfázis kialakulása között a nyomásviszonyok nem változtak, valamint hogy azonos összetételűek, úgy ez 10 °C-al alacsonyabb környezeti hőmérsékletet, és a fluidum nagyobb sűrűségét jelentené, de ennyi ismeret birtokában csak a minimális bezáródási hőmérséklet adható meg, ami egyenlő a homogenizáció hőmérsékletével. A három vizes zárványegyüttes NaCl ekvivalens maximális sótartalmai között jelentős különbség nem figyelhető meg. (22. ábra)

Az egyidejűleg csapdázódó vizes és olajzárványok T_h értékei közül az utóbbi általában alacsonyabb, amit az olajnak a vízhez viszonyított magasabb kompresszibilitásának, valamint a zárványok metán domináns gőzre való alultelítettségének tulajdonítanak (BURRUSS 1981). A vizes-, és olajzárványok T_h értékei közötti különbség arányos a fluidumok metán domináns gőzre való telítettségével (TSENG & POTTORF 2002)

Feltételezve, hogy az alacsony számú mérési eredmény kellően reprezentálja az olajzárvány együttesek T_h értékeit, és hogy az olajzárványok kémiai összetétele, a metántartalmat kivéve hasonló volt egymáshoz, a következő megállapítások tehetőek:

1: A mag zóna olaj-, és vizes zárványainak T_h értéke átfedésben van egymással, ami alapján a T_h értékek és a tényleges bezáródási értékek közötti különbség minimális lehet. Feltételezhető, hogy a bezáródás idején a pórusfluidumok közel telítettek lehettek metánra, de nem túltelítettek, mivel az szélsőségesen eltérő T_h értékeket eredményezett volna. Tehát a 155-180 °C között átfedő T_h értékek megfelelhetnek a T_{trap} értékeknek.

2: A szegély zóna olajzárványainak T_h értéke általában jóval alacsonyabb, mint a vele kogenetikus vizes zárványok T_h értéke, ami alapján arra következtethetünk, hogy bezáródáskor a fluidumok metánra alultelítettek voltak. Az olajzárványokkal egyidejűleg bezáródott vizes zárványok mindig tartalmaznak bizonyos mennyiségű metánt (MUNZ, 2001). HANOR (1980) szerint ilyen esetekben a vizes zárványok T_{trap} -je, és T_h -ja közötti különbség 5-10 °C a meredek isochorok miatt. Ezek alapján a csapdázódás hőmérséklete valahol a 145-175 °C közötti tartományban lehetett.

3: A térkitöltő dolomit típus rendkívül kevés mérési eredménye a nyereg dolomit szegély zónájához hasonló körülményeket sejtet.

4: Mivel a másodlagos olajzárványokkal kogenetikus vizes zárványokat nem sikerült megfigyelni, ezért ezek T_h értékeiből nem lehet a metántelítettségre, vagy a csapdázódás hőmérsékletére vonatkozó következtetéseket levonni.

4.2.2 Az UV-mikrospektroszkópai vizsgálatok értelmezése

Vizsgálataim során 42 olajzárvány UV-fluoreszcens spektrumát rögzítettem, amelyek zárványpetrográfiai szempontból négy csoportba sorolhatók. UV-fluoreszcens színük alapján a térkitöltő dolomit típus olajzárványai nagy hasonlóságot mutattak a nyereg dolomit szegély zónájának kékesfehér fluoreszcenciájú zárányaival. A nyereg dolomit mag zónájának zárványai zöldesfehér fluoreszcens színt mutattak, míg a másodlagos olajzárvány együttesek sárgásfehér színnel rendelkeztek.

A nyers olajok fluoreszcens színét leginkább az aromás, és az alifás összetevők egymáshoz viszonyított aránya határozza meg. Az $\lambda_{\max}$ értékek, és a termikus érettség között pozitív korrelációt fedeztek fel, míg a Q(Vörös/Zöld) érték és a sűrűséggel korrelálhatóak(STASIUK & SNOWDON 1997).

A fentiek alapján feltételezhető, hogy a mag zóna zöldesfehér fluoreszcenciát mutató, túlnyomóan szabálytalan alakú olajzárványaiban egy alacsonyabb termikus érettségű, és alacsonyabb sűrűségű olaj csapdázódott, mint a szegély, és a térkitöltő dolomit kékesfehér zárványaiban. Tehát a magtól a szegély felé növekvő érettség, és a paraffinos elegyrészek részarányának növekedése valószínűsíthető. A korábbiaktól eltérő, másodlagos genetikájú sárgásfehér olajzárványok lényegesen magasabb vöröseltolódása, és magasabb $\lambda_{\max}$ értékei alacsonyabb termikus érettségre, és alacsonyabb sűrűségre utalnak.

A mag és a szegély zóna olajzárványai közötti fokozatos átmenetet sejteti a CIE diagram(24. ábra), ami arra utal, hogy az idő előrehaladtával, a fiatalabb képződményekben fokozatosan egyre nagyobb érettségű olajok jelentek meg. Az előzőektől markánsan eltérő, relatíve alacsonyabb termikus érettségű olajok csapdázódtak a másodlagos zárványokban.

Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy a bezáró ásvány felszíne gyakran töltéssel bír, aminek hatására a poláros komponensek feldúsulhatnak a zárványokban (KARLSEN et al. 1993; STASIUK & SNOWDON 1997). Ezáltal a zárványok az eredeti nyersolajokhoz képest vöröseltolódást mutathatnak, így nem teljes mértékben reprezentálják az eredeti fluidumot. Ez okozhatja poláros- és poliaromás frakciók részarányának túlbecsülését. Ezt alapul véve az is elképzelhető, hogy a megváltozó zárványcsapdázódási feltételek okozzanak látszólagos összetételbeli különbséget két zárványegyüttes között. Mivel a nyereg dolomit típusok görbült kristálylapjainak kialakulásában is jelentős szerepet játszik a szelektív adszorpció, melyet kristálylapok piro-elektromos jelenségeinek, töltéskülönbségeknek, és eltérő Eh-pH viszonyoknak tulajdonítják(RADKE & MATHIS 1980), ezért az is elképzelhető, hogy egyes növekedési zónák között, illetve a kristálylapok, és élek között ez kimutatható összetételbeli különbségeket okozzon egy-egy zárványegyüttesen belül. Ugyanakkor a szegély és a mag zóna közötti különbségek olyan markánsak, hogy valószínűleg nem ilyen okokra vezethetők vissza.

OXTOBY (2002) szerint a kékes fluoreszcens szín tapasztalható kromofor vegyületekben szegény anyakőzetből képződött olajokban, alacsony termikus érettség mellett is, így a különbségeket akár az eltérő anyakőzet is okozhatja.

Ahhoz hogy kiderüljön, mi okozza a mag és a szegély zóna zárványegyütteseinek közötti eltérő színeket, és milyen anyakőzetből származhatnak a csapdázódott szénhidrogének, biomarker vizsgálatok elvégzésére lenne szükség.

Ugyanakkor a vizsgált zárványegyüttesek fluoreszcens tulajdonságait összevetve az üllési területen jelenleg is termelt nyersolaj fluoreszcens paramétereivel – melyet SZABÓ és társai. (2012) vizsgáltak – figyelemreméltó hasonlóság mutatkozik. A közeli telepből napjainkban is termelt nyersolaj $\lambda_{\max}$ értéke 548 nm, a vörös/zöld aránya pedig 0,54. Ezek összevetve az általunk vizsgált három zárványegyüttes paramétereinek közül leginkább a másodlagos olajzárványok értékeihez hasonlatosak, melyek $\lambda_{\max}$ értéke 535-540 nm között, vörös/zöld arányuk pedig 0,44-0,51 között szórt. A nyersolaj számított CIE koordinátái $x=0,36$; és $y=0,42$, az általunk vizsgált másodlagos olajzárványok x koordinátái pedig 0,32-0,35 között voltak míg y értékei 0,38-0,43 közötti tartományban jelentkeztek. Így a fluoreszcens paraméterekben mutatkozó átfedés alapján valószínűsíthető, hogy az általunk leírt másodlagos olajzárvány együttes nagyon hasonló az üllési területen a Keceli Bazalt Formációból jelenleg is termelt kőolajhoz. Ennek a nyersolajnak az anyakőzete biomarker vizsgálatok alapján az Endrődi Márga Formáció (SZABÓ et al. 2009). Ez alapján valószínűsíthető, hogy az általunk vizsgált másodlagos olajzárványok jóval fiatalabbak a késő-miocénnél, mivel a Keceli Bazalt Formáció repedéseiben velük rokonítható olajzárványok, és nyersolaj is a legfiatalabb eseményekhez kapcsolható (SZABÓ et al. 2009.)

Az, hogy a három megfigyelt olajzárvány együttes UV-fluoreszcens spektrumaiban ilyen markáns különbségek mutatkoznak (23, 24. ábra), a szénhidrogén fluidumok összetételének különbözőségeire utal. Így a homogenizációs hőmérsékletekben jelentkező különbségeket sűrűségbeli eltérések is indokolhatják, még ha minden olajzárvány-együttes hasonló hőmérsékleten és nyomáson is csapdázódott.

4.3 A nyereg dolomit kialakulási körülményei

A nyereg dolomit egy gyakori repedés kitöltő-, és helyettesítési dolomit típus, mely emelkedett hőmérsékletet, és mély eltemetődési környezetet jelez (RADKE & MATHIS 1980; WARREN 2000). Észak-Amerikában több jelentős repedezett, karbonátos szénhidrogéntelephez kapcsolódóan leírták, olyan környezetben, ahol a vető mentén áramló, az alapkőzet rétegvizeitől jelentősen eltérő, annál magasabb hőmérsékletű hipersalin vizekből vált ki. Ezek közül több esetben is valószínűsíthető, hogy a vető menti pozitív hőmérsékleti anomália okozott egy kényszerített érlelési folyamatot („forced

maturation”)(DAVIES & SMITH 2006). A nemzetközi szakirodalomban gyakran csak „hidrotermális” dolomitként definiálják. Ugyanakkor MACHEL (2002) rámutat, hogy a „hidrotermális” megnevezést gyakran helytelenül használják, ugyanis nyereg dolomit képződéséhez nem feltétlenül szükséges emelkedett hőmérsékletű fluidum áramlása. Kialakulása háromféle környezetben lehetséges: 1: advekciós áramlásokból, 2: korábbi dolomitok átkristályosodása révén, 3: termokémiai szulfát-redukció melléktermékeként. Ezek közül csak az első, és az utolsó variáció esetén van mód emelkedett hőmérsékletű”hidrotermális” áramlások kialakulására (MACHEL 2002).

ZHANG és társai (2009) az általam vizsgált zárványdús maggal, és tiszta továbbnövekedési szegéllyel rendelkező nyereg dolomitokhoz nagyon hasonló repedéskitöltések részletes geokémiai vizsgálata során arra a következtetésre jutottak, hogy a mag, és a kéreg rész két, időben elkülönülő, eltérő vetőműködéshez kapcsolódó, eltérő kémiai összetételű és eredetű fluidumból váltak ki. A két zóna között korrodált zónát is észleltek. DONG és társai (2013) olyan hidrotermális eredetű nyereg dolomitot vizsgáltak, melynek belső-, átmeneti-, és külső zónája között jelentős különbség mutatkozott a zárványok homogenizációs hőmérséklete, és stabilizotópos összetétele között. Ők szintén arra a következtetésre jutottak, hogy az eltérő növekedési zónák különböző fluidummigrációs események eredményeként jöttek létre.

Nem mutatkozott jelentős különbség az elsődleges vizes zárványok homogenizációs hőmérsékletei, és sótartalmai között, így valószínűleg a vizes zárványok is hasonló kémiai összetételűek. Így az egyetlen mérhető, kémiai összetételbeli különbségre utaló adat a mag, és a szegély zóna olajzárványai közötti markáns különbség.

Mérési eredményeink, és az irodalmi analógiák alapján feltételezhető, hogy az általunk vizsgált nyereg dolomit mag, és szegély zónája közötti különbségeket azok szerves anyag tartalma, és talán a nyomelem, vagy stabilizotópos összetétele okozhatja, mint ahogy a karbonátok lumineszcenciát is leggyakrabban a szerves anyag-, vagy a nyomelem tartalom okozza.

4.4 A Szerves anyagok érettsége Raman-spektroszkópos eredmények alapján

Több tanulmány is (ZHOU et al. 2014; LIU et al. 2013) olyan egyenleteket dolgozott ki, amellyel a szerves anyag Raman-spektrumának D és G csúcspozíciójának különbsége ($W_D - W_G$), valamint a D- és G-csúcsok intenzitásának arányából (I_D/I_G) úgynevezett Raman-reflexió számítható, ami korrelálható az ugyanazon mintákon mért optikai alapú reflexió

mérésekkel. Attól függően hogy milyen típusú szerves anyagon történik a reflexió mérés jelentős különbségek adódhatnak. (JEHLICKA et al 2003)

Mivel az általunk vizsgált amorf szerves anyagok – megjelenési formájuk és helyzetük miatt – nagy valószínűséggel úgynevezett szilárd bitumenek, ezért olyan szakirodalmi analógiát kerestünk, amely bitumenek Raman-spektrumokból számított reflexiójával foglalkozik. Bár a szilárd bitumenek prekursorait tekintve különbözhetnek a kőszéntől, de a termikus érés során a Raman-spektrumokon végbemenő változások nagyon hasonlóak. (JEHLICKA et al 2003; LIU et al. 2013)

A szilárd bitumenek különböző szénhidrogének keverékei, melyek kialakulhatnak az anyakőzetekben kőolajképződés melléktermékeként, illetve a migráció során különböző hatásokra (termikus átalakulás, fluidum migráció, oxidáció) úgynevezett rezervoár bitumenek formájában is megjelenhetnek. A rezervoár bitumenek gyakran halmozódnak fel repedésekben, pórusokban. Feltehetően az általunk vizsgált minták is rezervoár bitumenek. (SUÁREZ-RUIZ 2012)

A szilárd bitumenek reflexió mérését, a vitrinit-reflexióhoz hasonlóan alkalmazzák azok termikus érettségének meghatározására. Számos tanulmány mutatott ki korrelációt a vitrinit-reflexió, és a bitumen-reflexió között, azonban mivel a bitumenek összetétele igencsak heterogén, ezért az így meghatározott korrelációs egyenletek is csak fenntartásokkal kezelhetők. (SUÁREZ-RUIZ 2012; ZHOU et al. 2014; LIU et al. 2013).

A szakirodalom áttekintése után a ZHOU és társai (2014) által kidolgozott reflexió-számítási egyenleteket választottuk, mivel tanulmányukban kifejezetten szilárd bitumenek reflexió vizsgálatát végezték ($BR_O\%$) természetes eredetű minták mesterséges felfűtésével és az e-során bekövetkező változásokat vizsgálták. Az általuk kidolgozott egyenletek közül a D és a G csúcs csúcspozíciójának különbségén alapuló 1,5-3,5%-os reflexió értékek között használható jól, míg a két csúcs intenzitásának hányadosán alapuló egyenlet 3%-os reflexió felett ajánlott. Ezek az egyenletek a következők:

1. egyenlet: $BR_O = 0,0626 \times (W_D - W_G) - 13,17$

2. egyenlet: $BR_O = 5,64 \times I_D/I_G - 0,745$

A fenti egyenletekbe behelyettesítve a szerves anyagok Raman-spektrumainak paramétereit az első egyenlettel 3,3-3,66% közötti reflexió értékeket számítottunk, míg a második egyenletbe behelyettesítve 3,35-4,47% között szórtak az eredmények.

Ezeket az eredményeket összevetve a területen korábban mért reflexió értékekkel (PÓKA et al.1987) az állapítható meg, hogy az általunk vizsgált bitumenek érettsége nem vág egybe a PÓKA és társai által vizsgált bitumenek reflexió értékeivel (ezek 0,8-1,1% körül voltak), azonban figyelemre méltó a hasonlóság az általuk vizsgált vitrinitek reflexió értékeivel (ezek 3,33-4,4R₀% értékek között voltak)

PÓKA és társai (1987) akkori vizsgálataikat illit-kristályossági és kromatográfus vizsgálatokkal kiegészítve arra a következtetésre jutottak, hogy az általuk vizsgált szerves anyagok mindegyike allochton. Ezt a következtetést a bitumenek összetétele illetve a vitrinitek extrém magas termikus érettsége alapján vonták le.

Ha elfogadjuk azokat a széles körben elfogadott összefüggéseket, miszerint az azonos környezetből származó bitumen-, és a vitrinit-reflexiók szoros kapcsolatban vannak egymással, továbbá hogy mindkét paraméter vizsgálható, és közelíthető a tárgyalt Raman-spektroszkópia alapú módszerekkel, akkor megerősíthetők a 27 évvel ezelőtt publikált extrém magas vitrinit-reflexió értékek, de kérdésessé válnak a bitumenek érettségére vonatkozó eredmények.

Tovább növeli a kérdések számát, hogy nem ismerjük pontosan korábbi reflexió-mérések során vizsgált szerves anyagok közetszöveten belüli helyzetét. Így ha a PÓKA és társai (1987) által leírt nagy érettségű allochton vitrinitekről azt feltételezzük, hogy azok leülepedés közben, áthalmozódással kerültek a kőzetbe, míg a szintén általuk leírt allochton bitumenek későbbi migrációs folyamatok melléktermékei – és jóval alacsonyabb az érettségük –, akkor az általunk kapott Raman-spektroszkópia alapú eredmények tűnnek kiugrónak. Ezek a kiugró értékek azt is sejtethetik, hogy a kőzeteket valamilyen lokális felfűtés érte. A kérdések tisztázásához mindenképpen további vizsgálatok szükségesek.

5. Összegzés

Megfigyeléseim alapján sikerült felállítani egy relatív sorrendet a vizsgált fúrómagmintákon megjelenő különböző deformációs bélyegek között. Összesen hat repedéskitöltési, és két sztilolitosodási fázist sikerült elkülöníteni. Azonban fontos megjegyezni, hogy valószínűleg még további repedésgenerációk is megjelennek, melyek pontos besorolásához további vizsgálatok szükségesek.

A nyereg dolomit mag és szegély zónájában levő zárványok becsült csapdázódási hőmérséklete egybevág a vizsgált terület hasonló korú mintáinak korábbi termometriai vizsgálatának eredményeivel, valamint a recens réteghőmérsékletekkel.

A nyereg dolomit, és a térkitöltő dolomit fázis mikrotermometriai, és UV-mikrospektroszkópos vizsgálati eredményei alapján megállapítható, hogy a repedésrendszerben időben egymástól elkülönülve, legalább három, különböző összetételű szénhidrogén generáció is megjelent, ám ezek pontos elkülönítése –leginkább az alacsony mintaszámnak köszönhetően – további részletes vizsgálatokat igényel.

Az Üllési területen jelenleg is termelt nyersolajok fluoreszcens paramétereit összevetve az általunk vizsgált három olajzárvány együttes paramétereivel valószínűsíthető, hogy a másodlagos olajzárványok anyaga megegyezik a jelenleg is termelt kőolajjal, amelynek anyakőzete az Endrődi Márga Formáció.

Az alkalmazott kvalitatív kémiai vizsgálati módszerek alapján az egyetlen jelentős eltérés a nyereg dolomit mag és szegély zónája között, az azokban csapdázódott olajzárvány együttesek összetételében mutatkozott. Így a jelentős morfológiai eltérések pontosabb megállapításához további vizsgálatok szükségesek.

A több repedéskitöltő ásványfázishoz, és a sztilolitokhoz is kapcsolható opak szerves anyagok Raman-mikrospektroszkópos vizsgálati eredményei alapján a vizsgált szerves anyagok mindegyike hasonló termikus érettségű. Ugyanakkor a spektrális paraméterekből számított reflexió értékek egybevágóak a képződményből korábban mért vitrinit-reflexió értékekkel, de nem egyeznek a képződményben ismert bitumenek érettségével.

Eredményeink alapján érdemes lehet további vizsgálatokat folytatni, azokat kiterjeszteni a Szegedi-medence nagyobb területére, ugyanis egy rendkívül összetett fejlődéstörténetű területről van szó, mely hidrogeológiai, és szénhidrogénföldtani szempontból is igen jelentős.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Schubert Félixnek a dolgozatom megírása során nyújtott magas szintű szakmai segítségért illetve, hogy mindvégig figyelemmel kísérte munkámat, folyamatosan támogatva azt.

Köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Raucsikné Dr. Varga Andreának és Dr. Raucsik Bélának, amiért a figyelmembe ajánlották a Szegedi Dolomit Formációt mint lehetséges kutatási terület, és munkám során is hasznos tanácsokkal láttak el.

Köszönetet szeretnék mondani hallgatótársamnak, Király Attilának a szerves anyagok Raman-spektroszkópos vizsgálata során nyújtott segítségért.

Köszönöm az SZTE Ásványtani, Geokémiai és Közöttani tanszékének és minden munkatársának, hogy munkámhoz magas szintű technikai és szellemi háttérrel biztosítottak.

És végül, de nem utolsó sorban köszönöm a MOL Nyrt.-nek, hogy a kutatáshoz szükséges mintákat a rendelkezésemre bocsátották.

Irodalomjegyzék

BÉRCZINÉ MAKK A. 1986: Mesozoic formation types of the Great Hungarian Plain.- Acta Geol. Hungarica 29/3-4, 261-282

BÉRCZINÉ MAKK A., KONRÁD GY., RÁLISCHNÉ FELGENHAUER E., TÖRÖK Á. 2004: Tiszai Egység, In: HAAS J.(szerk.): Magyarország geológiája, Triász,Eötvös Kiadó, Budapest

BURRUSS, R. C. 1991: Practical aspects of fluorescence microscopy of petroleum fluid inclusions. In: C.E. Barker, O.C. Kopp (Eds.), Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects. SEPM Short Course 25, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa. pp 1–7.

BURRUSS, R. C. 2003: Petroleum fluid inclusions, an introduction. In: I. M. Samson, A. J. Anderson and D. D. Marshall (Eds.), Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineralogical Association of Canada, pp. 159–174.

CAROZZI, A.V., and von BERGEN, D., 1987, Stylolitic porosity in carbonates: A critical factor for deep hydrocarbon production: Journal of Petroleum Geology, v. 10, p. 267–282, doi:10.1111/j.1747-5457.1987.tb00946.x.

DAVIES R. GRAHAM and SMITH B. LANGHORNE Jr., Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview, 2006. AAPG Bulletin, V. 90, No. 11, P. 1641-1690.

DIAMOND, L. W. 2003: Systematics of H₂O inclusions. In I. M. Samson, A. J. Anderson, D. D. Marshall (Eds.), Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation, pp. 55–79. Mineralogical Association of Canada

DONG ShaoFeng, CHEN DaiZhao, QING HaiRuo, JIANG MaoSheng & ZHOU XiQiang, 2013: In situ stable isotopic constraints on dolomitizing fluids for the hydrothermally-originated saddle dolomites at Keping, Tarim Basin. Chinese Science Bulletin, 58, 2877-2882 [PDF].

EVAMY, B. D. 1963: The application of a chemical staining technique to a study of dedolomitisation. *Sedimentology*, v. 2, pp. 164-170.

GIJZEL 1967: Autofluorescence of fossil pollen and spores with special reference to age determination and coalification. *Leidse Geol. Meded.* 40: 263-317."

GOLDSTEIN, R. H., REYNOLDS, T. J. 1994: Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM Short Course, 31. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, 199 pp.

HAAS J., BUDAI T., CSONTOS L., FODOR L., KONRÁD GY. 2010: Magyarország prekainozoos földtani térképe 1:500 000 – Földtani Intézet kiadványa.

HANOR, J. S., 1980: Dissolved methane in sedimentary brines: potential effect on the PVT properties of fluid inclusions. *Economic Geology*, 75, 603–617."

HORVÁTH A. 1990: Szedimentáció- és diagenézis- vizsgálatok D-alföldi szénhidrogénkutató fúrások anizuszi dolomit (Szegedi terület) és nagyharsányi mészkő (Bácskai terület) képződményein. – Doktori értekezés, kézirat, ELTE, Budapest.

HORVÁTH Z.; MAROS GY. 2012: Szegedi-medence szénhidrogén koncessziós terület: Komplex érzékenységi és terhelhetőségi vizsgálati tanulmány – Magyar Bányászati és Földtani Hivatal, Budapest

JEHLICKA, J.; URBAN, O.; POKORNY, J. 2003: Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks. *Spectrochim. Acta A*. 2003, 59, 2341-2352

JUHÁSZ E., KUMMER I. et al. 1997: Magyarország szénhidrogén potenciálja az 1995. december 31-i állapotra – Készült a Magyar Állami Földtani Intézet és az Eötvös Loránd Geofizikai Intézet „Szénhidrogén potenciál felmérés és medenceanalízis” c. közös projektje keretében, a Magyar Geológiai Szolgálat közreműködésével.

KARLSEN, D.A., NEDKVITNE, T., LARTER, S.R. AND BJORLYKKE, K. 1993: Hydrocarbon Composition of Authigenic Inclusions – Applications to Elucidation of Petroleum Reservoir Filling History. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3641–3659.

LIU, DEHAN; XIAO, XIAN MING; TIAN, Hui; Min, YuShun; Zhou, Qin; Cheng, Peng; Shen, JiaGui. 2013: Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications; - *Chinese Science Bulletin* vol. 58 issue 11 April 2013. p. 1285 – 1298

MACHEL, H.G., and LONNÉE, J., 2002, Hydrothermal dolomite - a product of poor definition and imagination. *Sedimentary Geology*, v. 152, p. 163-171.

MCLIMANS, R. K., 1987: The application of fluid inclusions to migration of oil and diagenesis in petroleum reservoirs. *Applied Geochemistry*, 2, 585–603."

MCLIMANS, R. K., 1991: Studies of reservoir diagenesis, burial history, and petroleum migration using luminescence microscopy. In: C. E. Barker, O. C. Kopp (Eds.), Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects. SEPM Short Course 25, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa. pp. 97–106.

MUNZ I.A., 2001: Petroleum inclusions in sedimentary basins: systematics, analytical methods and applications. *Lithos* 55, 195–21

OXTOBY, N. H. (2002): Comments on: Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours. *Applied Geochemistry*, 17, 1371–1374."

PÓKA T., ÁRKAI P., SAJGÓ CS., HORVÁTH Z. A, TÓTH M.N., VÖLGYI L.(1987): Thermal history of Mesozoic basement in Pannonian Basin (S-Hungary) – *Acta Geol. Hung.* 30/1-2. 197-229.

RADKE, B.M., MATHIS, R.L., 1980. On the formation and occurrence of saddle dolomite. *Journal of Sedimentary Petrology* 50 (4), 1149–1168.

ROEDDER, E. 1984: Fluid inclusions. *Reviews in mineralogy*, vol. 12 Mineralogical Society of America, 644 p. SIBLEY, D.F., GREGG J.M., 1987. Classification of dolomite rock textures. *Journal of Sedimentary Petrology* 57, 957–965.

SZABÓ, B., HETÉNYI, M., SCHUBERT, F., MILOTA, K., M. TÓTH, T.; 2009: Repedezett bazalt anyagú szénhidrogén rezervoárok Üllés-Bordány térségében. In: M. Tóth, T. ed.: *Magmás és metamorf képződmények a Tiszai Egységben*. GeoLitera, p. 307-323.

SZABÓ B., SCHUBERT F., VOLK H. AHMED M., 2012: Fluid Inclusion Analysis as Additional Tool for Comprehension of Petroleum Systems: A Case Study from the Pannonian Basin (Hungary)

SPOTL, C., AND PITMAN, J.K., 1998, Saddle (baroque) dolomite in carbonates and sandstones: a reappraisal of a burial-diagenetic concept, in Morad, S., ed., *Carbonate Cementation in Sandstones: International Association of Sedimentologists, Special Publication* 26, p. 437–460.

SUÁREZ-RUIZ ISABEL , 2012: Organic Petrology: An Overview – In book: *Petrology - New Perspectives and Applications*

STASIUK, L. D., SNOWDON, L. R. 1997: Fluorescence micro-spectrometry of synthetic and natural hydrocarbon fluid inclusions: Crude oil chemistry, density and application to petroleum migration. *Applied Geochemistry*, 12, 229–241.

STORTI, F., BILLI, A., SALVINI, F., 2003. Particle size distributions in natural carbonate fault rocks: insights for non-self similar cataclasis. *Earth and Planetary Science Letters* 206, 173–186.

TARI G., DÖVÉNYI P., DUNKL I., HORVÁTH F., LENKEY L., STEFANESCU M., SZAFIÁN P., TÓTH T. 1999: Lithospheric structure of the Pannonian basin derived from seismic, gravity and geothermal data. *In: Durand, B., Jolivet, L., Horváth, F., Séranne, M. (eds.) The Mediterranean Basins: tertiary Extension within the Alpine Orogen. Geological Society, London, Special Publications*, 156, p. 215–250

TSENG, H.-Y., POTTORF, R.J. 2002: Fluid inclusion constraints on petroleum PVT and compositional history of the Greater Alwyn-South Brent petroleum system, northern North sea. *Marine and Petroleum Geology*, 19, 797–809."

VASS I. 2013: Aljzati fluidum-tárolók komplex repedéshálózat vizsgálati módszeren alapuló hidrodinamikai és hőtranszport modellezése – Doktori (PhD) értekezés, SZTE, Szeged

WARREN, J.K., 2000, Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations: *Earth-Science Reviews*, 52, 1-81.

ZHANG JUNATO, HU WENXUAN, QIAN YIXIONG, WANG XIAOLIN, CAO JIAN, ZHU JINGQUAN, QING LI, XIAOMIN XIE. 2009, Formation of saddle dolomites in Upper Cambrian carbonates, western Tarim Basin (northwest China): Implications for fault-related fluid flow[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2009, 26(8): 1428-1440.

ZHOU, Q.; XIAO, X.; PAN, L.; TIAN, H. 2014: The relationship between micro-Raman spectral parameters and reflectance of solid bitumen. *International Journal of Coal Geology* vol. 121 January 1, 2014. p. 19-25

<http://www.efg2.com/Lab/Graphics/Colors/Chromaticity.htm>

<http://loczy.mfgi.hu/flexviewer/furas/>

Mellékletek

I. Függelék

Kutatómunkám során három Üllés környéki kutatófúrás, összesen hat darab magmintájának feldolgozását végeztem el. A mintákat a MOL Nyrt biztosította, melyeknek kiválasztását – témavezetőmmel közösen – annak szolnoki magraktárában végeztük.

A makroszkópos, és mikroszkópos kézipéldány leírást követően öt darab vékonycsiszolat, valamint egy darab két oldalán polírozott vastagcsiszolat készült, melyeknek polarizációs mikroszkóppal történő vizsgálatát önállóan végeztem.

A szénhidrogén-tartalmú zárványok mikrotermometriai vizsgálatához szükséges ismereteket egyetemi speciálkollégiumokon sajátítottam el, így ezeket a vizsgálatokat is önállóan végeztem.

Az UV-mikrospektroszkópos vizsgálatokat – témavezetőm módszerismereti bevezetését követően – szintén önállóan végeztem el.

A Raman-spektroszkópos vizsgálatokhoz szükséges alapismereteket tanszéki speciálkollégiumon sajátítottam el.

A kutatómunka során minden alkalmazott módszerhez szükséges, és szakirodalom áttanulmányozását önállóan végeztem.

Az irodalmi ismeretek bővülésével, és a vizsgálati eredmények folyamatos értelmezésével párhuzamosan, lépésről-lépésre, önállóan, de folyamatos és széleskörű szakmai konzultáció mellett jelöltem ki a következő kutatási irányokat és módszereket

II Függelék

2014 májusában a Szegedi Tudományegyetemen bemutatásra került diplomamunkám címe: „*A Szegedi Dolomit Formáció repedéskitöltő karbonátjainak petrográfiai és geokémiai vizsgálata Üllés térségében*”. Témavezetője Dr. Schubert Félix.

Diplomamunkám folyamatos kutatómunka eredménye, melynek előzményeként jelen tanulmány szolgált. TDK dolgozatom lezárását követően további kutatási irányként a nyereg dolomit és a térkitöltő dolomit típus részletesebb petrográfiai vizsgálatát jelöltem ki. Következő lépésként a fent említett ásványfázisok pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatát végeztem el. Célunk az volt, hogy meghatározzuk a két dolomit típus közötti, valamint a nyereg dolomit eltérő megjelenésű növekedési zónái közötti különbségeket.

A munka során visszaszórt elektron képek, valamint a röntgensugarak energiadiszperzív vizsgálatával (EDS) készült elemtérképek elkészítése, és értelmezése történt meg.

A főelem-térképek elemzésénél különös figyelmet fordítottam a karbonátokra jellemző, egymással izomorf helyettesítési párokat alkotó kationok eloszlási vizsgálatára. Így a Ca, Mg, Fe és Mn elemek egymáshoz való relatív dúsulását vizsgáltam. Továbbá az EDS kép alapján a kristályon belüli sűrűségkülönbségeket írtam le.

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok eredményeit összevettem a TDK dolgozatban is ismertetett mikrotermometriai és UV-mikrospektroszkópos vizsgálatok eredményeivel, és azokból a kialakulási környezet geokémiai viszonyaira vonatkozó következtetéseket vontam le.

I. TÁBLÁZAT

Zárványegyüttes	fázisok	Lmax(nm)	Q(650nm/500nm)	x	y	z
HCsF	L+V	471	0.08	0.21	0.29	0.51
HCsF	L+V	474	0.09	0.21	0.29	0.50
HCsDR	L	441	0.07	0.19	0.21	0.60
HCsDR	L	436	0.08	0.18	0.19	0.63
HCsDR	V+L	444	0.08	0.19	0.23	0.58
HCsDR	L+V	441	0.1	0.19	0.23	0.58
HCsDR	L+V	439	0.12	0.20	0.22	0.58
HCsDR	L+V	442	0.12	0.21	0.24	0.55
HCsDR	L+V	462	0.12	0.22	0.28	0.51
HCsDR	L+V	492	0.12	0.24	0.35	0.41
HCsDR	L+V	447	0.15	0.22	0.27	0.51
HCsDR	L	467	0.15	0.23	0.29	0.48
HCsDR	L	484	0.15	0.25	0.33	0.42
HCsDR	L	485	0.15	0.24	0.33	0.43
HCsDR	L	457	0.16	0.23	0.29	0.47
HCsDR	L+V	485	0.23	0.27	0.34	0.39
HCsDC	L	478	0.1	0.22	0.30	0.49
HCsDC	L	457	0.11	0.22	0.28	0.51
HCsDC	V+L	500	0.14	0.25	0.37	0.37
HCsDC	L	485	0.16	0.25	0.33	0.42
HCsDC	L+V	483	0.17	0.25	0.33	0.42
HCsDC	L+V	483	0.18	0.25	0.33	0.42
HCsDC	L	501	0.18	0.28	0.38	0.35
HCsDC	L+V	475	0.19	0.25	0.32	0.43
HCsDC	L	483	0.21	0.26	0.34	0.40
HCsDC	L	482	0.22	0.26	0.33	0.41
HCsDC	L+V	491	0.22	0.27	0.35	0.38
HCsDC	L	482	0.23	0.26	0.34	0.40
HCsDC	L	491	0.23	0.27	0.36	0.37
HCsDC	L	506	0.23	0.28	0.37	0.35
HCsDC	L	493	0.24	0.28	0.36	0.37
HCsDC	L+V	498	0.25	0.28	0.37	0.35
HCsDC	L	487	0.26	0.27	0.34	0.39
HCsDC	L	492	0.28	0.28	0.35	0.37
HCsDC	L	505	0.3	0.29	0.36	0.34
HCsDC	L+V	503	0.31	0.29	0.38	0.33
HCsDC	L	491	0.32	0.29	0.35	0.37
HCsDS	L+V	534	0.44	0.33	0.40	0.27
HCsDS	L	536	0.46	0.32	0.38	0.30
HCsDS	L+V	539	0.46	0.35	0.42	0.23
HCsDS	L	541	0.49	0.33	0.39	0.27
HCsDS	L	540	0.51	0.35	0.43	0.21

Az UV-mikrospektroszkópiai mérések eredményei

II TÁBLÁZAT

Zárványegyüttes	Alak	Th (°C)	Tn(buborék) (°C)	Tm (°C)	Tn(jég) (°C)
AQ _{SD} C	Negatív kristályforma	127.0			
AQ _{SD} C	Szabálytalan	142.0			
AQ _{SD} C	Szabálytalan	146.0		-2.9	
AQ _{SD} C	Szabálytalan	147.0	126.0		
AQ _{SD} C	Negatív kristályforma	151.0	90.0		
AQ _{SD} C	Negatív kristályforma	153.0	70.0	-2.2	
AQ _{SD} C	Szabálytalan	154.0			
AQ _{SD} C	Negatív kristályforma	155.0	85.0		
AQ _{SD} C	Negatív kristályforma	156.0		-3.4	
AQ _{SD} C	Negatív kristályforma	157.0		-3.0	
AQ _{SD} C	Negatív kristályforma	157.0	107.0		
AQ _{SD} C	Szabálytalan	159.0	85.0		
AQ _{SD} C	Negatív kristályforma	160.0	76.0		
AQ _{SD} C	Negatív kristályforma	170.0			
AQ _{SD} C	Szabálytalan	174.0			
AQ _{SD} C	Negatív kristályforma	178.0	162.0		
AQ _{SD} C	Negatív kristályforma	186.0	100.0	-2.7	
AQ _{SD} R	Szabálytalan	140.0			
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	144.0	78.0		
AQ _{SD} R	Szabálytalan	147.0			
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	148.0	70.0		
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	148.0	78.0		
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	148.0	70.0		
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	149.0	63.0	-2.7	-40.0
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	150.0	146.0	-2.6	-44.0
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	150.0		-3.1	
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	151.0		-2.9	
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	152.0			
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	153.0	73.0	-3.2	-40.0
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	153.0	38.0		
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	155.0	179.0	-2.7	-45.0
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	157.0	89.0	-2.4	-43.0
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	157.0	102.0		
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	159.0	146.0	-2.6	-44.0
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	162.0	107.0	-4.0	-44.0
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	165.0	110.0	-3.7	-46.0
AQ _{SD} R	Negatív kristályforma	168.0	95.0	-3.2	-44.0
AQ _{SF}	Szabálytalan	138.0	46.0		
AQ _{SF}	Szabálytalan	139.0			
AQ _{SF}	Szabálytalan	143.0	54.0		
AQ _{SF}	Szabálytalan	144.0	68.0	-4.5	-44.0
AQ _{SF}	Szabálytalan	146.0	56.0		
AQ _{SF}	Szabálytalan	147.0	47.0	-2.6	-44.0

AQ _{SF}	Szabálytalan	147.0	82.0		
AQ _{SF}	Szabálytalan	147.0			
AQ _{SF}	Szabálytalan	149.0	108.0		
AQ _{SF}	Szabálytalan	149.0	67.0		
AQ _{SF}	Szabálytalan	149.0	78.0		
AQ _{SF}	Szabálytalan	157.0	139.0	-0.9	-43.2
HC _{SDC}	Szabálytalan	158.0	67.0		
HC _{SDC}	Negatív kristályforma	174.0	63.0		
HC _{SDC}	Negatív kristályforma	183.0			
HC _{SDC}	Szabálytalan	184.0	78.0		
HC _{SDR}	Negatív kristályforma	92.0	32.0		
HC _{SDR}	Negatív kristályforma	99.0	51.0		
HC _{SDR}	Szabálytalan	101.0	60.0		
HC _{SDR}	Negatív kristályforma	129.0	84.0		
HC _{SDR}	Szabálytalan	164.0	132.0		
HC _{SDS}	Szabálytalan	131.0	101.0		
HC _{SDS}	Szabálytalan	134.0	93.0		
HC _{SF}	Szabálytalan	89.0	40.0		

A fluidumzárvány mikrotermometriai mérések eredményeinek összefoglaló táblázata