

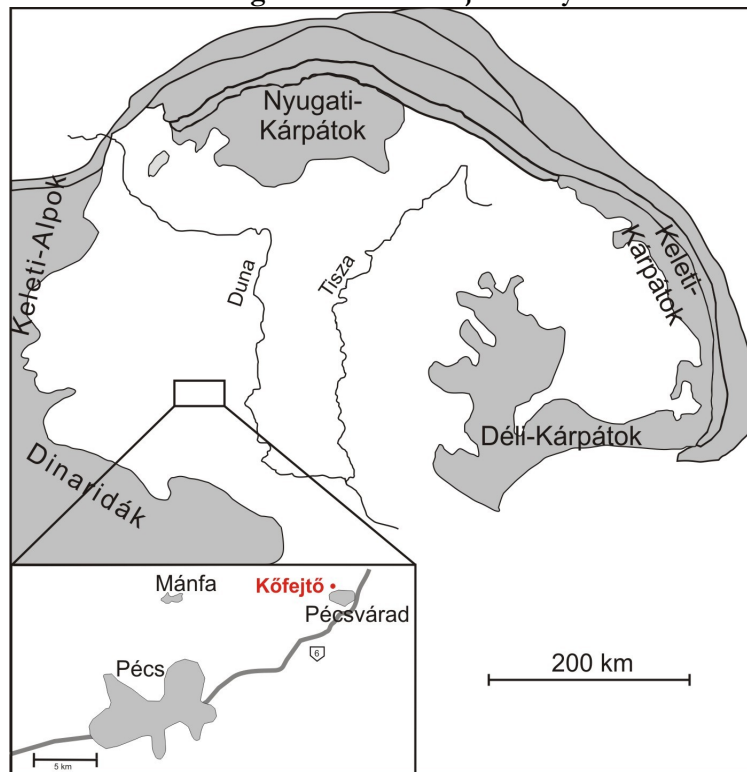
# A HOSSZÚHETÉNYI MÉSZMÁRGA FORMÁCIÓ SZERVES ANYAGÁNAK VIZSGÁLATA

LUKOCZKI GEORGINA<sup>1</sup>

## 1. BEVEZETÉS

Munkám során a Pécsváradtól északra (Kelet-Mecsek) található, felhagyott kőfejtőből begyűjtött minták vizsgálatát végeztem (1. ábra). A kőfejtő az alsó-jura korú Hosszúhetényi Mészmárga Formációt (HMF) tárja fel. A kőzetet a későbbi tektonikai mozgások felgyűrték és a kőzet anyagát repedések szabdalják fel, mely repedéseket kalcit ásványok töltötték ki. A repedéskitöltő kalcit erekből begyűjtött minták vizsgálata során bebizonyosodott, hogy az erek anyagában fluidumzárványok formájában olaj csapdázódott (LUKOCZKI, 2009), amely azt bizonyítja, hogy a repedésrendszerben egykor olaj migrációja zajlott (MUNZ, 2001).

1. ábra. A vizsgált terület földrajzi elhelyezkedése



<sup>1</sup>SZTE TTK Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék

A HMF anyagát érintő korábbi vizsgálatok is kimutatták, hogy számottevő mennyiségű szerves anyagot tartalmaz (RAUCSIK et al., 2002). Ezen vizsgálatok egyik célja a szerves anyag típusának és érettségének meghatározása volt. A márga képződési környezetének rekonstrukciója érdekében VARGA et al. (2002) paleontológiai, RAUCSIK & MERÉNYI (2000), valamint RAUCSIK & VARGA (2008) agyagásványtani vizsgálatokat végeztek.

A munkám célja a márgában található szerves anyag típusának meghatározása vizuális kerogén elemzéssel, valamint érettségének megbecslése vitrinit reflexió méréssel. BARKER & PAWLEWICZ (1994) módszere alapján a betemetődés során elért maximális hőmérsékletre következtetek. Célom ezek alapján megbecsülni, hogy a HMF szolgálhatott-e a kalcit erekben csapdázódott olaj anyakőzetként.

## 2. FÖLDTANI HÁTTÉR

A Mecsek hegység a jurában a Tiszai-egység részeként a kontinens déli peremén, a Tethys északi selfjén helyezkedett el. A sinemuri korai szakaszában egyrészt a kéreg süllyedése, másrészt a globális vízszintemelkedés miatt nőtt a vízmélység a területen. Emiatt a terrigén anyag forrásterülete távolabb került, s a mélyebb vízi környezetben márgás rétegek rakódtak le ott, ahol korábban lápok borították a területet. Így az uralkodó üledékképződési környezet egy nyílt, mélyebb medence lett, ahol finom terrigén törmelék és pelágikus biogén karbonátos iszap halmozódott fel együtt, ami által foltos márga alakult ki. A kőzet mállott felszínén bioturbációra utaló foltokat lehet találni, ezért szokták a fáciest foltos márgának (allgäui fácies) nevezni. Képződése a selfperem mélyebb részén, a vihar hullámbázis alatt mehetett végbe (HAAS, 1994), s a Mecseki Kőszén Formációra települt márgás rétegekből (Vasasi Márga Formáció, ún. fedőmárga) fokozatos átmenettel fejlődött ki. Az összletben felfelé haladva fokozatosan nő a mésztartalom és erősödik a foltosság (VARGA, in BÉRCZI & JÁMBOR 1998).

A foltos márga pontos korának meghatározása nehéz, mivel hiányoznak belőle a rétegtanilag értékelhető faunaelemek, valamint azért, mert a fedőmárgából fokozatos átmenettel jönnek létre a meszes márgából álló legalsó rétegek. A Magyar Rétegtani Bizottság Jura Albizottsága a Hosszúhetényi Mészmárga formációt a sinemuri felső és a plienschichi alsó részébe sorolta (HAAS, 1994).

A Hosszúhetényi Mészmárga Formáció három tagozatra osztható: Kerékhegyi Tagozat (alsó tagozat – foltos mészmárga csoport), Disznólukaki Tagozat (középső tagozat – plienschichi első rétegcsoport) és a Szénárokai Tagozat (felső tagozat – plienschichi második rétegcsoport) (VARGA, in BÉRCZI & JÁMBOR 1998; GYALOG, 2005).

RAUCSIK & MERÉNYI (2000) vizsgálataik eredményeként megállapították, hogy a HMF relative proximális, mély, külső self környezetben rakodhatott le. RAUCSIK & VARGA (2008) vizsgálataik eredményeként a Mecseki Szén és a Vasasi Márga nedves-szubtrópusi éghajlatától (rhaetitől sinemuriig) a pliensbachi formációk monszunszerű felszázaz éghajlata felé tartó éghajlatváltozást mutattak ki.

### 3. MINTÁK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Terepbejárások során a felhagyott kőfejtőből a HMF anyagából két mintát vettem. Az ezekből készített két darab polírozott felületi csiszolaton az Eötvös Loránd Geofizikai Intézetben egy mikrofotométerrel felszerelt Leica DMRX optikai mikroszkóppal végeztem vizuális kerogén analízist a szerves anyag tipizálásához, valamint vitrinit reflexió méréseket a szerves anyag érettségének megállapításához. A mérések 50x-es nagyítású olajimmerziós objektív használatával történtek. Az immerziós olaj törésmutatója szobahőmérsékleten 1,518. A standardnak használt üvegprizma olajban mért reflexiója  $R_o\% = 0,683$ . Az  $R_o\%$  a merőlegesen ráeső nem polarizált fény macerálról történő visszaverődésének mértékét fejezi ki ( $R$  = reflexió,  $o$  = olaj) a standardon mérthez képest. A vizsgálatok 546 nm-es (zöld), normál, nem poláros fényben és gerjesztő kék fényben történtek.

A mintákat tisztítás után epoxy gyantába (ARALDIT AY 103 és REN HY 956 5:1 arányú keveréke) ágyaztam, ezután lecsiszoltam és lepolíroztam.

Mikroszkóposan a különböző maceráltípusokat reflexiójuk alapján lehet megkülönböztetni egymástól. A vitrinithez viszonyítva az inertinit reflexiója magasabb, a lipitinité pedig alacsonyabb. Azért a vitrinitet használják reflexiómérés alapján a szerves anyag érettségi szintjének meghatározásához, mert a három típus közül ennek a reflexiója változik a legegységesebben az érettség növekedésével (TAYLOR et al., 1998).

## 4. EREDMÉNYEK

### 4.1. A kőzetváz jellemzése

A Hosszúhetényi Mészmárga anyagából 2 mintán végeztem vizuális kerogén elemzést és vitrit reflexió méréseket a márgában található diszperz szerves anyag vizsgálatához. A macerálok azonosítását TAYLOR et al. (1998) munkája alapján végeztem.

#### 4.1.1. Vizuális kerogén analízis

A vizsgált mintákban a vitrit típusú macerálok közül a telinitet (*1. táblázat*) lehetett megkülönböztetni megnyúlt formája, szürke színe és sima felülete révén. Méretük általában 10-50  $\mu\text{m}$  között változik. A mintákban a szerves anyagnak kb. 5 %-át teszi ki a vitrit.

1. táblázat Macerál csoportok és a főbb macerálok

| Macerál csoport | Macerál   |
|-----------------|---|
| Vitrit          | Telinit<br>Kollinit<br>Vitrodetrinit  |
| Liptinit        | Sporinit<br>Kutinit<br>Rezinit<br>Alginit<br>Liptodetrinit                        |
| Inertinit       | Mikrinit<br>Makrinit<br>Szemifuzinit<br>Fuzinit<br>Szklerotinit<br>Inertodetrinit |

Forrás: Taylor et al., 1998

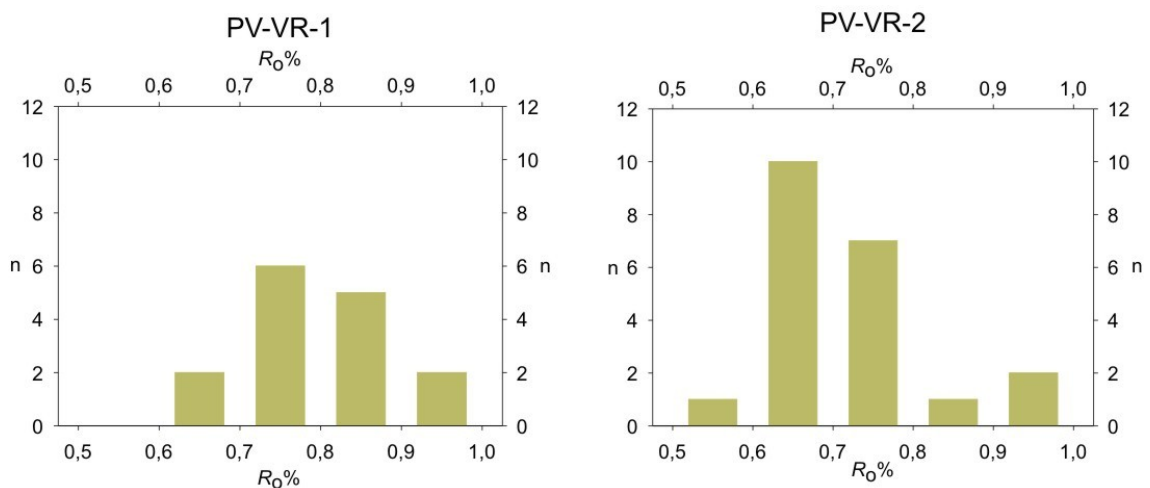
A liptiniket a vitrinithez képest az alacsonyabb reflexiója és gerjesztett fénynél okkersárga fluoreszcens színe alapján lehet elkülöníteni a nem fluoreszkáló vitrinittől. A mintákban nagy mennyiségben fordul elő liptodetrinit, ami olyan liptinit, amit kis szemcseméret jellemez, ezért a csoporton belüli elkülönítés nehézkes. Erős fluoreszcenciája alapján megkülönböztethető a mintákban alginit. Alacsony reflexiója, gyenge barna fluoreszcenciája és alaktalan megjelenése alapján el lehet különíteni a mintákban bituminitet is, valamint enyhe vöröses színű belső reflexe alapján rezinit is. A mintákban a liptinit a szerves anyagnak kb. 80-90 %-át teszi ki.

A vizsgált mintákban az inertinitek csoportjába tartozó macerált is találtam, melyek mérete kb. 20  $\mu\text{m}$ , és a szerves anyagnak kb. 5-10 %-át adják.

#### 4.1.2. Vitrinit reflexió mérések

A vitrinít reflexió mérések eredményeként a PV-VR-1 jelű minta esetén 15 mérés alapján  $R_0\%=0,791$  átlagértéket, a PV-VR-2 esetén 19 mérés alapján  $R_0\%=0,688$  kaptam. A mérés eredményeként kapott értékek megoszlása a 2. ábrán látható.

2. ábra. A vitrinít reflexió mérések során kapott értékek hisztogramjai



## 5. DISZKUSSZIÓ

### 5.1. A szerves anyag típusa és felhalmozódási környezete

A szerves anyag, illetve az azt felépítő macerálok vizsgálati alapján az üledékképződési környezet jellegét meg lehet határozni (TISSOT & WELTE, 1984; TAYLOR et al., 1998).

A vizuális kerogén elemzés során a különböző macerálokat vizsgáljuk. A macerálokat három osztályba lehet sorolni: liptinit, vitrinit és inertinit.

A vizsgált mintákban a diszperz szerves anyag túlnyomó hányadát liptinit alkotja. Ezek közül főként alginit és feltehetőleg planktoni eredetű liptodetrinit, valamint bituminit található a mintákban. A bituminit valószínűleg algák és zooplanktonok bakteriális bomlásterméke (TAYLOR et al., 1998). Ezek alapján tengeri üledékképződési környezet feltételezhető, azonban a mintákban vitrinit, azaz szárazföldi eredetű szerves anyag is található. A vitrinitek közül a telinitet lehetett azonosítani, mely a magasabb rendű szárazföldi növényi anyag sejtfalából őrződik meg (TAYLOR et al., 1998). A liptinitek közül a mintákban található rezinit is, melynek fő prekursorai valószínűleg a gyanták és a viaszok, melyek szintén szárazföldi eredetre utalnak (TAYLOR et al., 1998). Mivel ezek mennyisége alárendelt a tengeri eredetű szerves anyaghoz képest, olyan tengeri üledékképződési környezet feltételezhető, amely összeköttetésben állt a szárazfölddel. Ez alapján a kerogén típusa kevert, főleg II. típusú (tengeri eredetű), de III. típusú kerogén (szárazföldi eredetű) is hozzájárul a szerves anyag összetételéhez. Ez a megállapítás összhangban van RAUCSIK et al. (2002) által a márga szerves anyagból Rock-Eval pirolízis alkalmazásával, valamint biomarker elemzéssel meghatározott kerogén típusal.

RAUCSIK et al. (2002) vizsgálták a Kelet-Mecsekben a felszínen is megjelenő alsó-jura korú kőzetekben a kén/teljes szerves szén arányát (S/TOC) is, amely az alsó-pliensbachi kőzetekre 0,4-es értéket adott, ami normál tengeri környezetet jelöl.

### 5.2. A szerves anyag érettsége

A macerálok kémiai és fizikai tulajdonságai széles skálán változnak, amely tulajdonságokat az érettség is befolyásolja, ezért alkalmas a vitrinit reflexió az érettségi állapot meghatározására (TISSOT & WELTE, 1984). A betemetődés során a macerálok optikai tulajdonságai változnak, melyet főleg a

növekvő reflexió mutat. A vitrinit reflexióképessége nem változik jelentősen oxidáció hatására (TAYLOR et al., 1998), amely fontos tulajdonság, mivel az általam vizsgált minták a felszínről származnak.

A mérések eredményeként kapott reflexió értékek alapján a kőzet az olajképződés szakaszába eljutott (olajablak:  $0,5 - 0,7 \% < R_o < 1,3 \%$ , a szerves anyag típusától függően, TISSOT & WELTE, 1984).

A szerves anyag érettségére a lipitinek fluoreszcens színe alapján is lehet következtetni. A látható fluoreszcencia aromás szerkezetek, valamint nitrogén, kén és oxigén tartalmú (NSO-) vegyületek jelenlétét jelzik (BERTRAND et al., 1986, STASIUK & SNOWDON, 1997). A kerogén evolúciója során azért csökken a fluoreszcencia intenzitása, mert az érés során a kerogénből elsősorban az alifás szerkezetek távoznak el, ennek megfelelően az aromás szerkezetek viszonylagosan feldúsulnak a kerogénben (BERTRAND et al., 1986). A fluoreszcencia tehát az éretlen kőzetekben a legintenzívebb és folyamatosan csökken a diagenezis és a katagenezis során, s az olajablak végére teljesen megszűnik. A katagenezis során az UV-gerjesztés hatására kibocsátott fény hullámhossza a vörös irányába tolódik el (TISSOT & WELTE, 1984). Az általam vizsgált mintákban a lipitinit fluoreszcens színe okkersárga, ami szintén arra utal, hogy a mintában a szerves anyag az olajképződés szakaszába elért.

A RAUCSIK & VARGA (2008) által közölt Rock-Eval pirolízis alkalmazásával meghatározott  $T_{max}$  értékek, valamint a RAUCSIK et al. (2002) által végzett biológiai marker vizsgálatok eredményei szintén arra utalnak, hogy a szerves anyag az evolúciója során eljutott az olajablakba. A Rock-Evallal meghatározott teljes szerves szén tartalom (TOC) nagyon alacsony.

### 5.3. Maximális betemetődés hőmérséklete

Az érettségi paraméterek vizsgálatának (pl. a vitrinit reflexió) célja a felfűtés fokának meghatározása, amely a kőzetet a maximális betemetődés során érte. BARKER & PAWLEWICZ (1994) vitrinit reflexió értékek segítségével felállított egyenlete alapján megbecsülhető a kőzetet ért maximális hőmérséklet ( $T_{peak}$ ). A módszert VRG-nek, azaz vitrinit reflexió geotermométernek nevezték el.

A  $T_{peak}$ -et a következő képlet segítségével határozták meg:

$$T_{peak} = (\ln R_o \% + 1,68) / 0,0124,$$

ahol  $R_o \%$  a macerálra merőlegesen ráeső nem polarizált fény visszaverődésének mértéke egy standardhoz viszonyítva. Ezek alapján az átlagos reflexió értékekből a PV-VR-1 és PV-VR-2 mintákra a következő  $T_{peak}$  értékek adódtak:

$$\begin{array}{ll} \text{PV-VR-1: } R_o\% = 0,791 & T_{\text{peak}} = 117 \text{ }^\circ\text{C} \\ \text{PV-VR-2: } R_o\% = 0,688 & T_{\text{peak}} = 106 \text{ }^\circ\text{C} \end{array}$$

RAUCSIK et al. (2002) a márga karbonátjaiban stabil izotóp összetétel vizsgálat segítségével becsülte a karbonátos cementáció kikristályosodása során uralkodó hőmérsékleti viszonyokat. Az alacsony  $\delta^{18}\text{O}$  értékek arra utalnak, hogy a karbonát kikristályosodása magas hőmérsékleten történt.

A szemektit  $\rightarrow$  illit átalakulás hőmérsékletfüggő, ezért az átalakultságból következtetni lehet arra a hőmérsékletre, amelyet a vizsgált öszlet a betemetődés során elért ( $T_{\text{peak}}$ ). RAUCSIK & VARGA (2008) VICZIÁN (1994) módszere alapján ezt a hőmérsékletet a Hosszúhetényi Mészmárga esetében 15 minta vizsgálata alapján 130-150  $^\circ\text{C}$ -nak becsülték, ami némileg magasabb, mint a VRG-vel kapott hőmérséklet. A két módszer szolgáltatotta  $T_{\text{peak}}$ -ek közötti különbség igazolása, illetve pontosítása a további minták VRG méréseinek elvégzését követeli meg.

#### 5.4. Az olajzárványokban bezáródott fluidum eredete

A vizsgálatok során felmerült a kérdés, hogy mely kőzet lehetett a kalcit erek zárványaiban megtalálható olaj forrása. Három formáció merült fel, mint lehetséges anyakőzet. Ezek a Hosszúhetényi Mészmárga Formáció, az Óbányai Aleurolit Formáció, valamint a Mecseki Kőszén Formáció. RAUCSIK et al. (2002) vizsgálták a Kelet-Mecsek alsó-jura korú képződményeinek szerves anyag típusát és mennyiségét és megállapították, hogy az alsó-jura korú foltos márga egyes részei, mint például a pécsváradi felhagyott kőfejtőben fellelhető HMF is tartalmaz érett szerves anyagot, azonban a teljes szerves szén mennyisége alacsony. Az alsó-toarci Óbányai Aleurolit Formáció részét képező Réka-völgyi feketepala nagy mennyiségű szerves anyagot tartalmaz, azonban a szerves anyag a vizsgált mintákban éretlen, tehát nem képződhetett belőle olaj. Feltételezhető azonban, hogy lehet a képződménynek olyan része, amely a betemetődés során nagyobb mélységekbe is eljutott, ezért ott a szerves anyag érettsége magasabb szintet is elérhetett. A fent említetteken kívül lehetséges anyakőzetként felmerül a Mecseki Kőszén is, ugyanis a kőszének kialakulása során képződhetnek szénhidrogének, azonban a kőszének szénhidrogén generáló potenciálja alacsony (TISSOT & WELTE, 1984). A három felmerült lehetséges anyakőzet közül a szerves anyag tulajdonságai, valamint közelsége alapján a HMF a leginkább valószínűsíthető anyakőzet. Mind a zárványokban található olaj, mind az említett kőzetek szerves anyagának molekuláris geokémiai módszerekkel történő vizsgálatával lehetne fényt deríteni arra, hogy ezek a kőzetek lehettek-e az olaj forrásai, vagy valahonnan máshonnan került az olaj a HMF repedésrendszerébe.



## 6. ÖSSZEFOGLALÁS

A HMF-ben található szerves anyag legnagyobb részét tengeri eredetű liptinit alkotja, ami alapján a kerogén II. típusú, de a vitrinit jelenléte alapján a felhalmozódási környezet kapcsolatban állhatott a szárazfölddel.

A vitrinit reflexió értékek alapján a márga eljutott az olajképződés szakaszába (olajablak). A betemetődés során elért maximális hőmérséklet 106-117 °C lehetett.

A HMF a szerves anyaga típusa és érettsége alapján szolgálhatott a repedésrendszerben migráló olaj anyakőzeteként, ennek pontosabb bizonyításához azonban biológiai marker vizsgálat szükséges.

## 7. FELHASZNÁLT IRODALOM

- BARKER, C.E. - PAWLEWICZ, M.J., 1994: *Calculation of vitrinite reflectance from thermal histories and peak temperatures*. In: Mukhopadhyay, P. K., Dow, W.G. (Eds.) ACS Symposium Series 570, Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter, Applications and Limitations, Chap. 14. 216-229.
- BERTRAND, P. - PITTON, J.-L. - BERNAUD, C. 1986: *Fluorescence of sedimentary organic matter in relation to its chemical composition*. Organic Geochemistry 10., 641-647.
- GYALOG L. (szerk.) 2005: *Magyarország fedett földtani térképéhez (egységek rövid leírása) 1: 100 000*. Magyar Állami Földtani Intézet Térképmagyarázói
- HAAS J. 1994: *Magyarország földtana – Mezozoikum*, ELTE egyetemi jegyzet, 92-104.
- LUKOCZKI G. 2009: *A repedezett Hosszúhetényi Mész márga Formáció szerves anyagának és cementációtörténetének vizsgálata Pécsvárad határában* Diplomamunka, SZTE TTK Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék
- MUNZ, I.A. 2001: *Petroleum inclusions in sedimentary basins: systematics, analytical methods and applications*. Lithos 55, 195-212.
- RAUCSIK, B. - MERÉNYI, L. 2000: *Origin and environmental significance of clay minerals in the Lower Jurassic formations of the Mecsek Mts, Hungary*. Acta Geologica Hungarica, Vol. 43/4. 405-429.

- RAUCSIK, B. - VARGA, A. 2008: *Climato-environmental controls on clay mineralogy of the Hettngian-Bajocian successions of the Mecsek Mountains, Hungary: An evidence for extreme continental weathering during the early Toarcian oceanic anoxic event*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 265, 1-13.
- RAUCSIK, B. - VARGA, A. - HARTYÁNYI, Z. - SZILÁGYI, V. 2002: *Changes in facies, geochemistry and clay mineralogy of a hemipelagic sequence (Pliensbachian-Toarcian, Mecsek Mts., S Hungary) - A possible palaeoenvironmental interpretation*. Geologica Carpathica, Proceedings of the XVII. Congress of Carpathian-Balkan Geological Association Bratislava, September 1st-4th 2002 and Guide to Geological Excursions
- 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, Volume 12, Issue 3, 229-241.
- G.H. TAYLOR - M. TEICHMULLER - A. DAVIS - C.F.K. DIESSEL - R. LITTKER - P. ROBERT, 1998: *Organic petrology*. Berlin & Stuttgart, Gebrüder Borntraeger, 704 p.
- TISSOT, B. - WELTE, D.H. 1984: *Petroleum formation and occurrence*. 2nd ed.: New York, Springer-Verlag, 699 p.
- VARGA Z., in BÉRCZI I. - JÁMBOR Á. (szerk.) 1998: *Magyarország geológiai képződményeinek rétegtana*. 326-327. MOL Rt. - MÁFI kiadvány, Budapest
- VARGA A. - SZAKMÁNY GY. - RAUCSIK B. - KEDVES M. - JÓZSA S. 2002: *Eocén calcrete kavicsok a nyugat-mecseki miocén konglomerátumból*. Földtani Közlöny, 132/1, 57-82.
- VICZIÁN I. 1994: *A szemektit-illit átalakulás függése a hőmérséklettől*. Földtani Közlöny. 124/3. 367-379.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom Dr. Schubert Félixnek munkám során nyújtott sok segítségével, Dr. Raucsik Bélának és Varga Andreának azért, hogy felhívták a figyelmünket a pécsváradi kalcit erekre és, hogy rendelkezésemre bocsátották a terület földtani hátterének megismeréséhez nagy segítséget nyújtó publikációikat, Hámorné Dr. Vidó Máriának a vitrint reflexió mérések során nyújtott segítségével, valamint az SZTE TTIK Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék dolgozóinak.