

## Szakmai összefoglaló

OTKA nyilvántartási szám: D 45921

Témavezető neve: Dr. Schubert Félix

Vezető kutató neve: Dr. Hetényi Magdolna

Téma címe: *Paleofluidum fejlődés tér- és időbeli sajátosságai a Szeghalom-dóm és a környező metamorf háta példáján*

A *Paleofluidum fejlődés tér- és időbeli sajátosságai a Szeghalom-dóm és a környező metamorf háta példáján* c. kutatási projekt három, eltemetett metamorf aljzatkiemelkedés (Szeghalom-, Mezősas- és Furta-dóm) fluidummigrációban betöltött szerepét vizsgálta.

Az elmúlt kutatási időszak szakmai összefoglalását az alábbi egységekre bontva közlöm: *1a. Módszertan és műszerfejlesztés, 1b. mesterséges zárványokkal kapcsolatos eredmények, 2a. kutatási területen tapasztalt sajátosságok összefoglalása.*

### *1a. Módszertan és műszerfejlesztés*

Mind a jelen kutatási projekt, mind a tanszékünkön folyó egyéb kutatási témák szempontjából fontos eredménynek tartom, hogy a szóban forgó OTKA pályázat révén lehetőségünk nyílt fluidumzárvány laborunk fejlesztésére, egy kis sebességű vágógép megépítésére. Az alacsony hőmérsékletű és/vagy jól hasadó ásványokban bezáródott fluidumzárványok vizsgálatokor kulcskérdés a kellő körültekintéssel elkészített vastagcsiszolat. A hagyományos vékonycsiszolat-készítési eljárás során fellépő mechanikai- és hőhatások a zárványok üregének plasztikus alakváltozását, ennél fogva a bezárt fluidum sűrűségének (és a származtatott bezáródási hőmérséklet) utólag kideríthetetlen mértékű megváltozását eredményezheti.

A kutatás tervezett programja szerint a lépcsős felfűtésű feltárást alkalmazó tömegspektrometriai módszert szándékoztam továbbfejleszteni és alkalmazni a Szeghalom-dómon általánosan elterjedt, többgenerációs olajzárványok vizsgálatára/jellemzésére. A műszer detektálási tartományának kiterjesztését ( $m/z < 110$  vegyületek vizsgálatához) az ionizáló gáz minőségének változtatásával igyekeztünk elérni. Ennek érdekében természetes szénhidrogén-tartalmú fluidumzárványokon, eltérő műszerbeállítások alkalmazásával a kémiai ionizációt

izobután helyett metánnal végeztük. Jóllehet az ionáram görbe változásai egyértelműen bizonyítják a felszabaduló fluidum jelenlétét, az összetételre utaló spektrumok csupán alacsony molekulatömegek esetén értelmezhetők, ami az ionizáló forrás (és a műszerbállítások) módosítását, újragondolását tette szükségessé. Ezen eljárás sikertelensége miatt a kvarc – a bezáródott fluidum megőrzése szempontjából legkedvezőbb tulajdonságokkal bíró repedéskitöltő ásvány – kristályok szénhidrogén zárványainak tipizálását konfokális lézer szkennig mikroszkóppal (CLSM) végeztem el. E módszer alkalmazásával elsősorban a szénhidrogén zárványok folyadék-gáz arányát ( $\varphi_V$ ) kívántam meghatározni, amely értékkel - homogén bezáródás esetén, ill. a fluoreszcens szín és homogenizációs hőmérséklet értékek ismeretében - az adott fluidumzárvány együttes egyértelműen jellemezhető. Másodsorban a  $\varphi_V$  érték elengedhetetlen input paraméter a bezáródás nyomásának meghatározásakor. A CLSM módszer alkalmazása az ELTE Immunológiai Tanszéke és a Szegedi Biológiai Kutatóközpont együttműködésével valósult meg. A szeghalmi kvarc mintákon végzett mérések egyértelműen bizonyították a módszer használhatóságát.

A Szeghalom-dóm kvarc anyagú repedésceimentációja végső stádiumának legmarkánsabb eseménye egy kondenzátum összetételű fluidum nagy területen történő megjelenése. E zárvány együttesek mindegyikére jellemző a  $\varphi_V$  értékeiben mutatkozó szélsőséges változás, amit heterogén bezáródás (a gáz- és folyadék fázisok mechanikai keveredésére), vagy a bezáródást követő rekrisztallizáció (*necking down*) okozhat. Míg az előbbi mechanizmus működésének igazolása a bezáródás körülményeinek pontos meghatározását teszi lehetővé, addig az utóbbi hatásának felismerése a földtani tartalom nélküli hőmérsékletváltozás zavaró hatását segít kiküszöbölni. A két folyamat eredményeként teljesen azonos (szélsőségesen szóródó)  $\varphi_V$  értékek alakulnak ki, melyekből nem deríthető ki, hogy melyik folyamat idézte elő. Eddigi ismereteink szerint csupán a rekrisztallizáció révén kialakuló jellegzetes szöveti elemek árulkodtak e mechanizmus működéséről, de e bélyegek a folyamat előrehaladtával „elmosódnak”. A szeghalmi és furtai minták Raman mikrospektroszkópiás vizsgálata egy új megközelítést eredményezett, amellyel bizonyíthatóvá vált a heterogén bezáródás. A módszer alapját a Raman spektroszkópiában rendszerint zavaró hatásként jelentkező fluoreszcencia adja. Megfigyeléseim szerint egyes zárványok folyadék fázisának Raman spektrumára intenzív fluoreszcens háttér rakódik, míg a velük szomszédos, azonos  $\varphi_V$  értékű

zárványok spektrumán ez nem mutatkozik. Közvetett fluoreszcens bizonyítékok alapján a vizsgált kondenzátum zárványok fluoreszcens emisszióját a kis koncentrációban megjelenő aromás/poliaromás komponensek okozzák. Kézenfekvő, hogy a kromofor vegyületek zárványonként eltérő megoszlását a bezáródási körülmények heterogén volta okozta. E megfigyelést és a belőle származtatott megfigyeléseket a Szeghalom-dóm fluidumfejlődéséről szóló, nemzetközi folyóiratban elfogadott cikkben publikáltuk (Schubert et al., 2006).

### *1b. Mesterséges zárványokkal kapcsolatos eredmények*

Az olajzárványok térfogatának meghatározásában a leginkább hibával terhelt állomás a „szeletelés” során keletkező kétdimenziós síkok - lehetőség szerint - legpontosabb lehatárolása, azaz a fluoreszcens pontfelhőben a megfelelő küszöbérték meghatározása. Ennek érdekében a leobeni Montanuniversität Ásvány-Közzettani Intézetével közösen elvégeztük ismert  $\varphi_v$  értékű, mesterséges, fluoreszkáló vizes zárványok kvarcba történő bezárását. Sajnálatos módon a kromofor vegyületként használt fluoreszcein – noha a kísérletet a lehető legalacsonyabb hőmérsékleten végeztük - a bezáródás során olyan mértékű degradációt szenvedett, ami alkalmatlanná tette standardként történő alkalmazását. A továbbiakban a standardok elkészítését - kvarc helyett kálium-dihidrogén-foszfátban – két, egymásra épülő módszer kombinálásával igyekeztem megvalósítani. A fenti vegyszer kristályaiba - alacsony hőmérsékleten – fluoreszkáló vizes zárványokat csapdáztam Kihle és Johansen (1994) által leírt eljáráshoz hasonlóan. Az így előállított zárványok  $\varphi_v$  értékeit két egymástól független módszerrel (Bakker és Diamond (2006), ill. CLSM (pl. Aplin et al. (1999)) meghatározva összehasonlíthatóvá válik a CLSM képalkotás pontossága. Az alacsony hőmérsékletű bezáródás (azaz a gőzfázis kis mérete) miatt e zárványok  $\varphi_v$  értékeire Bakker és Diamond (2006) által leírt térfogatbecslési módszer nem alkalmazható. (Bakker és Diamond (2006) módszerének közvetlen olajzárványokon történő alkalmazása nem megoldott „black oil” típusú fluidum esetében.) A szóban forgó cél elérése érdekében Bakker és Diamond (2006) módszerét kis buborékméretre továbbfejlesztendő, magas nyomású (5 kbar-on) vizes zárványokat csapdáztunk kvarcban, amelyek segítségével a fenti módszer alkalmazhatósága bizonyítható. Jelenleg a két módszer szolgáltatotta adatok összevetését végezzük.

A jelen projekt kezdeti stádiumában a Szeghalom-dómról származó kalcit<sub>2</sub> fázis (Juhász et al., 2002) másodlagos olajzárványainak UV-fluoreszcens tulajdonságai arra utaltak, hogy a kalcit fázis – a kvarc kristályok döntő részéhez hasonlóan – több, legalább két eltérő (a repedésrendszerben különböző időben migrált) szénhidrogén fluidumot csapdázott. Később bebizonyosodott, hogy a különböző fluoreszcens szín valójában az eltérő mélységben elhelyezkedő szénhidrogénzárványok esetében, a mikroszkóp alatt kialakuló „out-of-focus” jelenség hatására bekövetkező szelektív reflexió eredménye. Az ehhez hasonló hibák, illetve az egyes fluoreszcens fluidum típusok pontos elkülönítése érdekében az eddig olajzárványokon alkalmazott pontmérés helyett minden vizsgált zárvány fluoreszcens paramétereit a zárvány teljes terjedelmében (a  $x-y-\lambda-l$  térben) rögzítettük a BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszékén. Az adott zárványt ezután a maximális intenzitáshoz tartozó spektrummal jellemeztük. A hiperspektrális mikroszkópia alkalmazhatóságát szobahőmérsékleten gázfázist nem tartalmazó (magas nyomáson bezáródott) olajzárványokon vizsgáltam. A módszerrel sikerült bizonyítani, hogy az egyazon kvarc kristály egymást követő növekedési zónáiban a bezárt olaj összetétele nem változott, és az egyes zónákban - a  $\varphi_v$  értékben - megjelenő változás valójában „pillanatszerű” nyomáscsökkenéshez kapcsolódik. E módszert 2005-ben egy nemzetközi konferencián poszter formájában, ill. egy elbírálás alatt lévő cikkben mutattuk be. E módszert alkalmaztam - a kémiai- és biológiai marker vizsgálatot megelőzően - a hasonlóan nagy számú növekedési zónát tartalmazó szeghalmi minta homogenitásának igazolásakor.

## *2. A kutatási területen tapasztaltak összefoglalása*

Amint az a munka során világossá vált a Szeghalom-dóm keleti folytatásában húzóódó Mezősas ill. Furta metamorf aljzatkiemelkedések mintaszám- és minőség szempontjából elmaradnak a Szeghalom-dómon tapasztaltaktól, ami az összehasonlítást megnehezíti, esetenként lehetlenné teszi. A mezősasi területől származó kőzetanyagon a töréses deformáció nyomai csupán kismértékben jelennek meg. A meredek dőlésű repedések csupán 1-2 milliméter szélességűek, a repedést cementáló ásványként kizárólag kalcit jelenik meg. A sokszori próbálkozás után elkészült vastagcsiszolatokon – a bizonytalan genetikájú és rendkívül kisméretű zárványok miatt mikrotermometriai vizsgálat nem volt elvégezhető, emiatt a továbbiakban a Szeghalom- és Furta-hátak összevetésével foglalkozom.

A fent már említett publikációban (Schubert et al., 2006) összefoglaltuk a Szeghalom-dóm miocénnél fiatalabb, repedés cementációjának történetét, ezek egymáshoz való viszonyát, és megadtunk több lehetséges alternatívát, amelyek szerint – az eddigi analitikai vizsgálatok alapján – a dóm feltöltődése bekövetkezhetett.

A Furta környéki fúrások maganyagában jóllehet rendszerint kis méretű, de több mintában is megjelenő fennőtt kvarc fázis jelenik meg. A magminta-nyereség területi és mennyiségi megoszlása rendkívül eltérő. A repedések mentén jelentkező kinematikai indikátorok, a repedéskitöltő ásványok minősége és sorrendje, valamint ez utóbbiakban csapdázódott fluidumzárványok komplex vizsgálata alapján összefoglalásként kijelenthető, hogy megalapozott az a korábbi feltételezésünk, miszerint egyes szomszédos metamorf aljzatkiemelkedések egymástól - bizonyos bélyegek tekintetében - markánsan eltérő posztmetamorf fejlődésen estek át, bennük eltérő fizikai körülmények között, különböző összetételű fluidum rezsimek uralkodtak. A különbségek említésekor természetesen nem hagyható figyelmen kívül a Szeghalom- és Furta-dóms helyenként markánsan eltérő közettani felépítése, amit pl. a Furtán igen elterjedt, vörös színű dolomit repedéskitöltés jelez. Ez feltételezhetően az itt nagy számban megjelenő bázisos-, ultrabázisos xenolitok átalakulásának hozzájárulásával kialakult, „kőzet-domináns” rendszer terméke. E magnézium-tartalmú ásványfázis - miként a fenti xenolitok – teljesen ismeretlenek a Szeghalom-dóm repedésrendszerében. A karbonátos anyagú ásványlépcsők több fúrásban is feltolódásos mozgásra utalnak, míg a Szeghalom-dómon kizárólag normál vetők mentén történt mozgás tapasztalható. A mennyiségüket tekintve domináns cementásványok szekvenciája mindkét területen hasonló, habár szembeötlő a pollentartalmú, pervazív, szeghalmi kalcit<sup>2</sup> fázissal párhuzamosított karbonát eltérő habitusa és kis mennyisége. Az idiomorf, szénhidrogén-tartalmú kvarc fázis markánsan eltér a szomszédos dóm hasonló anyagú cement fázisától. A Szeghalmon csupán elvétve megjelenő vizes zárványok Furtán helyenként dominánssá válnak a zárvány-együttesekben. Ennek köszönhetően a kis anyagmennyiség ellenére a nagyszámú és jó minőségű homogenizációs és jégolvadási hőmérsékletek alapján a kvarc cementációt okozó vizes fluidum hőmérséklete és sótartalma jól becsülhető. A bezáródott folyékony szénhidrogének szempontjából a furtai minták lényegesen egyhangúbbak a Szeghalmon tapasztaltaknál; mindössze két eltérő jellegű szénhidrogén típus különíthető el. A

heterogén bezáródású, kondenzátum jellegű szénhidrogén fluidum rendkívül hasonlít a Szeghalom-dóm kvarc anyagú cementációja során utolsóként megjelent fluidum típushoz [ $T_h(LLV \rightarrow LV) = -62$  és  $-60$  °C között (Furta) ill.  $-65$  és  $-60$  °C között (Szeghalom)]. Ezt támasztják alá az ezekkel egykorú, azonos jégolvadási hőmérsékletet (sótartalmat) mutató vizes zárványok [ $T_m(Ice) = -1,5$  °C (Furta) ill.  $-1,6$  és  $-0,8$  °C között (Szeghalom)]. Ugyanakkor a kimutathatóan magasabb bezáródási hőmérséklet [ $T_{bezáródás} = 142-155$  °C (Furta) ill.  $120-135$  °C (Szeghalom)], ill. a nitrogén megjelenése az olajzárványok gázfázisában markáns eltérést jelez (esetleg a furtai kondenzátum magasabb érettségére utal). A keleti kutatási terület sajátos, másutt ismeretlen jellegzetessége a fluidum szekvenciában nem teljesen ismert helyzetű (minden kétséget kizáróan azonban a kvarc cementációt követő), másodlagos zárvány együttest létrehozó, döntően széndioxidot tartalmazó fluidum megjelenése. A Szeghalom- és Furta-dómok paleofluidum fejlődése a kezdeti hasonlóság után, markánsan eltérő módon folytatódott. E fejlődéstörténet röviden az alábbiakban foglalható össze: I. a kvarc cementáció Furtán – mind a vizes szülőfluidum-, mind a vele egyidejű szénhidrogén fluidum tekintetében – hasonló a Szeghalom késői repedés cementációjához, II. ezt követően a Furta-dóm repedésrendszerének kései fejlődéstörténete elkülönül a nyugati szomszédján tapasztaltaktól (beheggedt, töréses alakváltozás nyomai, széndioxid-domináns fluidum megjelenése).

A petrográfiai vizsgálatok alátámasztották azt a korábbi feltételezést, hogy mikrotermometriai vizsgálatokra kizárólag a Szeghalom-dóm késői kalcit fázisa alkalmas. A valós migrációs hőmérséklet meghatározásra alkalmas vizes zárványok (amelyekből a bezáródáskori gáztelítettségre lehetne következtetni) hiányában a bezáródás hőmérsékleteként, az olajzárványok homogenizációs hőmérséklete ( $T_h(L \rightarrow V) = 120-130$  °C) minimális bezáródási hőmérsékletnek tekintendő.

Az elmúlt 3 éves kutatómunka egyik legfontosabb eredményének tartom, hogy az előzetes programnak megfelelően választ tudtunk adni arra a közel egy évtizede nyitott kérdésre, hogy a Szeghalom-dóm repedéseit cementáló ásványokban vajon tényleg egy (vagy több), a jelenleg az aljzat repedéseiből termelt olajnál idősebb szénhidrogén fluidum csapdázódott-e, ahogy ezt a korábbi részletes vizsgálatok kimutatták (Juhász et al., 2002). A Berni Egyetem, ill. a CSIRO Petroleum (Ausztrália) intézetek közreműködésével lehetőség nyílt egy arra alkalmas szénhidrogén-zárvány generáció – kémiai- és biológiai marker összetételének

vizsgálatára (a kis anyagmennyiség és/vagy az egyazon kristályban megjelenő több olajzárvány generáció minden más esetben meghiúsította a mérés elvégzését). Ezen túlmenően a fenti laborban elkészült két, a Szeghalom-dómról származó, a MOL NyRt. által rendelkezésünkre bocsátott olajminta komplex vizsgálata. Mivel e rendkívül költséges méréseket az előzetes vizsgálatok szolgáltatja információkra támaszkodva indítottuk el, az adatok feldolgozottsága még közel sem teljes, ezért ezek publikálására még nem volt mód. Az eddigi eredmények az alábbiakban foglalhatók össze. A normál alkánok eloszlása mindhárom minta esetében hasonló (C14-17 körüli maximummal, ill. a magasabb szén atomszámok felé mutató viszonylag egyenletes csökkenéssel). A jelentős mennyiségű kéntartalmú aromás komponensek prisztán/fitán arányhoz viszonyított mennyisége alapján (pl. [prisztán/fitán]/[dibezotiofén/fenantrén]) tengeri karbonátos anyagok valószínűsíthető mindhárom minta esetében. A mindhárom mintában kimutatott oleanán ± lupán tartalom a virágos növényekre utaló biológiai markerként a minták krétánál fiatalabb anyagoké utal. Az aromás vegyületekből számított érettségi paraméterek alapján a zárványokban bezáródott olaj alacsonyabb érettségű, mint a jelenleg az aljzat repedésrendszeréből termelt fluidum. Ez alátámasztja azt a korábbi modellt (amit az olajzárványok összetételének időbeli változása is sugallt), hogy a Szeghalom-dóm repedésrendszerének feltöltődése fokozatosan történt, amint a szomszédos süllyedő medencében az anyagok mind mélyebb helyzetbe kerültek. A legértetlenebb, korai olajokat tehát zárványként bezáródva, míg a legértettebbeket a jelenlegi repedésrendszerben találjuk.

A fentiekből kitűnik, hogy a szénhidrogén-tartalmú fluidumzárvány együttesek vizsgálata az eredmények esetleges gazdasági hasznosításán túl kiemelkedő fontosságú lehet egy adott terület paleohidrologiai fejlődésének rekonstrukciója során. A leggyakoribb repedéskitöltő ásványok vizes szülőfluidumból történő kiválásuk során rendszerint víz-domináns zárványokat csapdáznak. Az évtizedek óta bevett  $T_h$  ill.  $T_m(lce)$  adatok rögzítése azonban gyakorta nem elégséges az egyes fluidum migrációs események elkülönítésére (a  $T_h$  értékek esetében a többirányú vertikális mozgásokhoz kapcsolódó kiválás bezáródási korának hiánya, míg a  $T_m(lce)$  adatok már kis mennyiségű gáz jelenlétében képződő gáz-hidrát okozta sótartalom-túlbecslés miatt fenntartással kezelendők). Miként ezt az elfogadott publikációban (Schubert et al., 2006) részleteztük, - a lényegesen több komponensből felépülő - folyékony szénhidrogén zárványok vizes zárványokkal egyidejű megjelenése az

egyres fluidum migrációs események lényegesen részletesebb rekonstrukcióját teszik lehetővé.

A fluidum- és olvadékszárvány szakterületen dolgozó kollégákkal folytatott konzultációk során merült fel az igény egy konszenzuson alapuló, magyar terminusz rendszer kialakítására. E munka alapját L. W. Diamond a berni „Rock-Water Interaction” kutatócsoport professzora által 2003-ban összeállított szöveget alkotja, amelyet kiegészítettünk a hazai kutatásban még nem mindennapinak tekinthető vizsgálati módszerek rövid ismertetésével. A Földtani Közleányhöz közlésre benyújtott terminusz gyűjtemény jelenleg kiadás alatt áll. Az esetleges módosítások, kiegészítések ill. bővítések érdekében – a megjelenést követően – e munka a Szegedi Tudományegyetem Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékének honlapján bővíthető formában lesz megtalálható.

A fent említett eredmények mellett említésre méltónak tartom kollégámmal, Dr. M. Tóth Tivadarral közösen, a Szegedi Tudományegyetem Ásványtani Tanszékén tartott két rövidkurzus (*A fluidumzárvány mikrotermometria alapjai és alkalmazási lehetőségei alacsony hőmérsékletű rendszerekben* ill. *Számítógépes programok alkalmazási lehetőségei fluidumzárvány vizsgálatokban* c. kurzusok) megszervezését. A Dr. Ronald J. Bakker, a leobeni Montanuniversität Ásvány- és Kőzettani Intézetének professzora által tartott elméleti és gyakorlati rendezvényen az SZTE hallgatóin kívül, az ELTE és a kolozsvári BBTE hallgatói is szép számmal képviseltették magukat.

Említésre méltónak ítélem, hogy társ témavezetőként részt vehettem tanszékünk két hallgatójának témavezetésében. Fintor Krisztián és Dabi Gergely, akik a Tiszai nagyszerkezeti egység egyes képződményeiben kialakult repedések komplex ásvány-kőzettani- és paleofluidum vizsgálatát végezték el, a 2005. évi OTDK versenyen 2. illetve 4. helyezést értek el. Emellett 2006-tól részt veszek Szabó Barbara *Alsó-pannóniai korú bazaltvulkanizmus és szubszekvens szénhidrogén migráció Üllés-Bordány térségében* témájú doktori dolgozatának témavezetésében.

Aplin A. C., Macleod G., Larter S. R., Pedersen K. S., Sorensen H., Booth T. 1999. Combined use of confocal laser Scanning Microscopy and PVT simulation for estimating the composition and physical properties of petroleum in fluid inclusions. *Marine and Petroleum Geology* 16 97-110.



Bakker R. J., Diamond L. W. 2006. Estimation of volume fractions of liquid and vapor phases in fluid inclusions, and definition of inclusion shapes. *American Mineralogist* 91 635-657.

Juhász A., Tóth T. M., Ramseyer, K., Matter, A. 2002. Connected fluid evolution in fractured crystalline basement and overlying sediments, Pannonian Basin, SE Hungary. *Chemical Geology* 182 91-120.

Kihle J., Johansen H. 1994. Low-temperature isothermal trapping of hydrocarbon fluid inclusions in synthetic crystals of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . *Geochemica and Cosmochemica Acta* 58 (3), 1193-1202.

*A kutatási projekt keretében készült, elfogadott publikációk:*

Schubert, F., Kóthay, K., Dégi, J., M. Tóth, T., Bali, E., Szabó, Cs., Benkó, Zs., Zajacz, Z.: A fluidum- és olvadékszárvány irodalomban használt kifejezések és szimbólumok szótára. *Földtani Közlöny*.

Schubert, F., Diamond, L. W., Tóth, M. T.: Fluid inclusion evidence of petroleum migration through a buried metamorphic dome in the Pannonian Basin, Hungary. *Chemical Geology*.