

Földtani Közlemény 135/4 (2005) Budapest

A Sándorhegyi Formáció szervetlen geokémiai vizsgálatának eredményei (Pécselyi Tagozat, Nosztori-völgy)

*Inorganic geochemistry of Sándorhegy Formation
(Pécsely Member, Nosztor Valley, Hungary)*

RAUCSIK Béla¹ – HORVÁTH Hajnalka¹ – R. VARGA Andrea²

(12 ábra, 3 táblázat)

Tárgyszavak: bitumenes mészkő, őskörnyezet, késő-juli, Balaton-felvidék
Key words: bituminous limestone, palaeoenvironment, Late Julian, Balaton Highland

Abstract

In this paper, we provide a multi-proxy inorganic geochemical study of the organic-rich limestones of the Sándorhegy Formation (Pécsely Member, Csopak, Nosztor Valley) in NW Hungary embedded in a paleoenvironmental framework.

Limestone samples studied can be subdivided into three lithotypes on the basis of bedding and lamination: (1) thick-bedded limestone, (2) thin-bedded limestone and (3) laminite. Relative to the PAAS, major and trace element enrichment factors show quite uniform distribution pattern of all samples indicating constancy of paleoenvironmental conditions (e.g., terrigenous input, provenance). All of the samples studied are characterized by relatively high enrichment factors of P_2O_5 , Th, Nb, Y and Ba reflecting enhanced primary productivity. Potassium enrichment suggests illitic weathering in semi-arid to arid climate. Patterns of redox-sensitive trace-element concentrations as Al-normalized values together with the results of the V/(V+Ni) ratio and C–S–Fe relationships (e.g., S–TOC plot, Fe_{tot} –TOC– S_{tot} ternary diagram and DOP) indicate that the sediments studied may have accumulated under Fe-limited anoxic (possibly euxinic) condition.

High difference between calculated and measured DOP values clearly shows that the composition of the reactive and pyrite fractions is strongly affected by outcrop weathering. Therefore, the DOP and DTMP values can not be used to interpret the paleoredox condition. On the other hand, a robust increase of the DTMP values suggests variations in (1) sedimentation rate and/or (2) organic carbon reservoir including relative input of terrestrial versus marine organic matter.

Összefoglalás

Dolgozatunkban – őskörnyezeti keretbe illesztve – a Sándorhegyi Formáció szervesanyagban gazdag mészköveinek (Pécselyi Tagozat, Csopak, Nosztori-völgy) részletes szervetlen geokémiai jellemzését mutatjuk be.

A rétegzés típusa alapján a vizsgált mintákat vastagréteges mészkő, vékonyréteges mészkő és laminit csoportokba soroltuk. Litológiától függetlenül valamennyi minta PAAS összetételhez viszonyított, Al-normált fő- és nyomelem dúsulási tényezőjének eloszlása hasonló, amely a vizsgált szelvény kialakulásakor közel állandó környezeti feltételekre (pl. terrigén beszállítás mértéke, lehordási terület típusa) utal. A P_2O_5 , a Th, a Nb, az Y és a Ba nagy dúsulási tényezője megnövekedett elsődleges bioproduktivitást tükröz. A K-gazdagodás illites mállást sugall, arid-szemiarid éghajlati feltételek mellett. Az Al-normált redox-érzékeny nyomelemek koncentrációjának eloszlása, valamint

¹Veszprémi Egyetem, Föld- és Környezettudományi Tanszék, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10,
e-mail: raucsik@almos.vein.hu

²ELTE Kőzettani és Geokémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány P. sétány 1/C,
e-mail: raucsikvarga@freemail.hu

a V/(V+Ni) arány és a C–S–Fe rendszer (S–TOC diagram, Fe_{tot} –TOC– S_{tot} háromszögdiagram, DOP) összefüggései arra utalnak, hogy a vizsgált képződmény felhalmozódása Fe-korlátozott, anoxikus (valószínűleg euxin) körülmények között ment végbe.

Az analitikailag meghatározott és a becsült DOP értékek közötti nagy különbség egyértelműen jelzi, hogy a reaktív- és a pirit-frakció összetételét a felszíni mállás erősen befolyásolta, ezért a DOP és a DTMP viszonyszámok nem használhatók fel a redox körülmények közvetlen jellemzésére. A DTMP arányokban megfigyelhető hirtelen növekedés azonban az üledékképződés sebességében és/vagy az üledékgyűjtőbe kerülő szervesanyag típusában bekövetkező változásra utalhat.

Bevezetés

A földtörténeti múlt óceánográfiai és éghajlati változásairól a tengeri üledékek és üledékes kőzetek fontos információkat hordoznak. Ezek a környezeti változások globálisak vagy lokálisak, valamint periodikusan ismétlődőek vagy eseményszerűek lehetnek. Az üledékgyűjtő medence környezeti viszonyaiban (pl. a medencealjzat morfológiája, az üledék, a pórusvíz és a tengervíz kemizmusa, a tektonikai aktivitás, a lepusztuló kontinentális háttéren uralkodó mállási viszonyok változásai) bekövetkező változások alapvetően befolyásolják a szervesanyag produkcióját és megőrződését alakító tényezőket (EINSELE et al. 1991; ARTHUR & SAGEMAN 1994; BELLANCA et al. 1996). Megfelelő környezeti viszonyok esetén szervesanyagban gazdag üledékek rakódhatnak le (RAISWELL et al. 1988; WEAVER 1989; CALVERT & PEDERSEN 1992, 1993; ALGEO & MAYNARD 2004; CRUSE & LYONS 2004; SCHULTZ 2004). Részletes szerves, illetve szervesetlen geokémiai vizsgálattal lehetőség nyílik arra, hogy feltárjuk a tanulmányozott szervesanyagban gazdag rétegsor kialakulását előidéző környezeti tényezőket, meghatározzuk azok szerepét, valamint modellezzük azok változásait az adott területen.

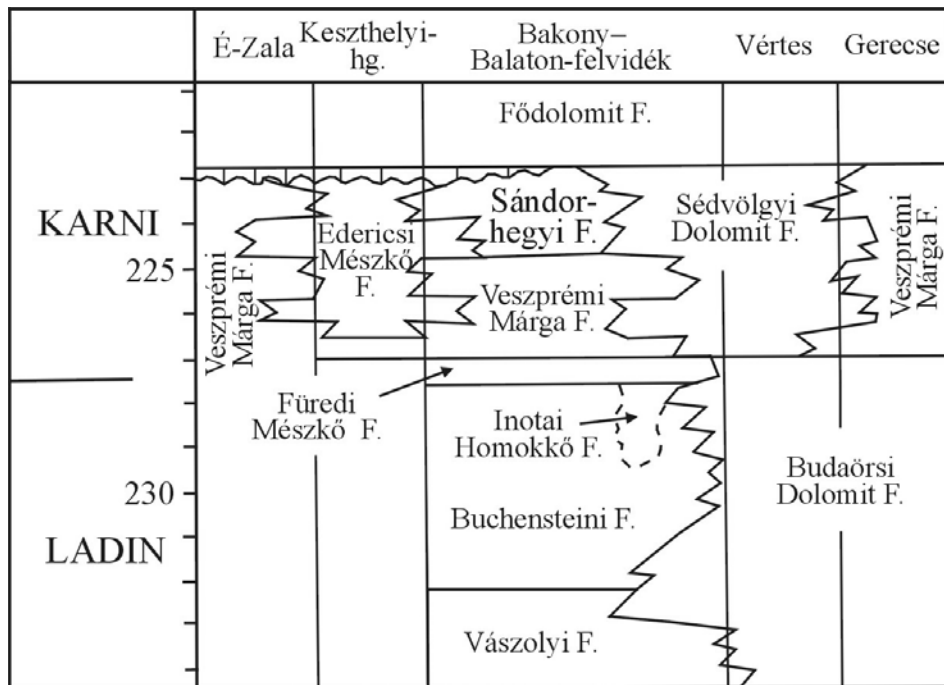
Munkánk során a Balaton-felvidék triász időségi képződményei közül a Sándorhegyi Formáció szervesanyagban gazdag kifejlődésének részletes szervesetlen geokémiai vizsgálatát végeztük el (Pécselyi Tagozat, Nosztori-völgy, Dunántúli-középhegységi egység). A Dunántúli-középhegység szénhidrogén-prognózisához kapcsolódva ezt a képződményt elsősorban szerves geokémiai szempontból vizsgálták, a korábbi anyagfeldolgozás során a szervesetlen geokémiai módszerek háttérbe szorultak (BIHARI et al. 1985). Az elvégzett nyomelem-geokémiai vizsgálatok – színképelemzéses módszerrel – az Pb, a Cu, a Mo és a Ni koncentrációjának meghatározására terjedtek ki. A szerzők a Cu/Mo arány alapján – pontos rétegtani helyzet megjelölése nélkül – redukív környezetben képződött összleteket mutattak ki a felső-triász karbonátos képződmények között.

Kutatásunk a Sándorhegyi Mészki Pécselyi Tagozatának szedimentológiai, kőzettani és paleoökológiai fáciesértelmezése (CSILLAG & HAAS 1993; MONOSTORI 1994; BUDAI & HAAS 1997; CSILLAG 1999; NAGY 1999) tükrében felvázolt öskörnyezeti modell pontosítását, szervesetlen geokémiai kiegészítését célozta meg.

A Sándorhegyi Formáció Pécselyi Tagozatának általános jellemzése

A Balaton-felvidéken a karni korú Sándorhegyi Formáció a Veszprémi Formáció Csicsói Marga Tagozatának uralkodóan márgás kifejlődésű rétegsora és a

Földolomit Formáció karbonátplatform típusú rétegsora közötti mészkő, dolomit, márga összetételű, változatos kifejlődésű közetrétegtani egység (1. ábra). A formáción belül két tagozat különíthető el: a 35–70 m vastagságú Pécselyi Tagozat és a 35–55 m vastagságú Barnagi Tagozat (CSILLAG & HAAS 1993; BUDAI & CSILLAG 1998; CSILLAG 1999).



1. ábra. A Sándorhegyi Formáció rétegtani helyzete HAAS (2004) alapján. Az emeletnevek oszlopában szereplő számok abszolút kor adatok, millió évben kifejezve

Fig. 1 Lithostratigraphic position of the Sándorhegy Formation after HAAS (2004). Geochronological ages are indicated by numbers in the column of stage names

Jellegzetes kifejlődési típusai alapján a Pécselyi Tagozat (késő-juli) két változata különíthető el (BUDAI & CSILLAG 1998; CSILLAG 1999). Balatonhenye és Balatoncsicsó környékén iszapfolyásos, bioturbált, intraklasztos mészkő, rétegmentes, sejtes-üreges dolomit, rétegmentes, helyenként lemezes mészkő, valamint mészmárga és dolomárga közbetelepülések képviselik a tagozatot. Másik változatát vastagpados, onkoidokat, echinodermata- és molluszká-töredéket tartalmazó mészkő, változó vastagságú, márgaközzel tagolt mészkő, márgás mészkő, majd bitumenes mészkő és laminit építi fel. Ez utóbbi kifejlődési típusban gyakoriak a 2–5 mm átmérőjű, szabálytalan alakú pórusok, amelyek túlsós tengervízből kivált szulfátásványok kioldódásával keletkeztek. Ez a változat tanulmányozható a Nosztori-völgyben is, ahol a rétegsor mikropaleontológiai vizsgálatának eredményeként MONOSTORI (1994) hipersalin környezetet jelző ostracoda-faunát határozott meg.

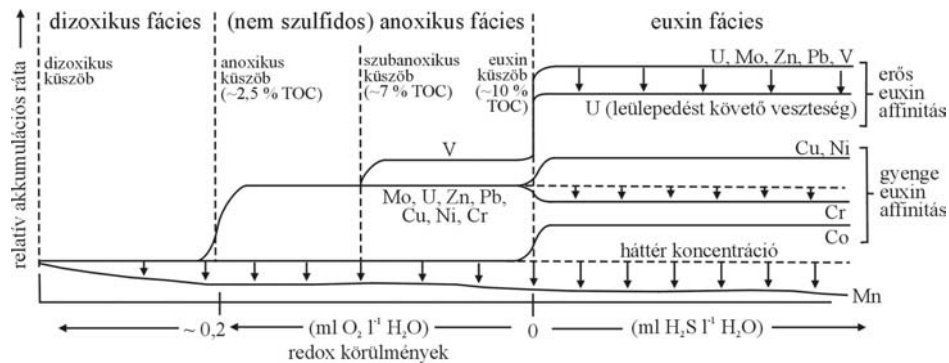
A Sándorhegyi Formáció Pécselyi Tagozatának laminites, bitumenes mészkő változata a szedimentológiai, kőzettani és paleoökológiai fáciesértelmezés alapján (CSILLAG & HAAS 1993; MONOSTORI 1994; BUDAI & HAAS 1997; BUDAI & CSILLAG 1998; CSILLAG 1999; NAGY 1999) időszakosan változó sótartalmú, elzárt, rosszul szellőzött (anoxikus) lagúna környezetben alakult ki, amely a juli végén meginduló kisebb platform-progradáció eredményeként összeszűkült medence-területen fejlődött ki. A szervesanyagban gazdag szakaszokat a baktériumok és algák alkotta szimbiotikus közösség szövetéke, továbbá az időnként megjelenő plankton algák tömeges előfordulása jellemzi. A jellegzetes lemezes szerkezetet a meszes illetve agyagos laminák ciklusos váltakozása eredményezi.

A szervesanyagban gazdag rétegsorok őskörnyezeti viszonyainak feltárása szervetlen geokémiai módszerek segítségével

A szervesanyagban gazdag üledékes kőzetek – leggyakrabban a fekete palák – szervetlen geokémiai vizsgálatának egyik elsődleges célja az üledékképződési környezet (vízoszlop, pórusvíz, aljzaton felhalmozódó üledék legfelső néhány centimétere) redox állapotának jellemzése (RAISWELL et al. 1988; MÜLLER 2002; RIMMER 2004; RIMMER et al. 2004; SCHULTZ 2004). A szakirodalomban kidolgozott módszerek uralkodóan törmelékes rendszerek jellemzését célozták meg (RAISWELL et al. 1988; HUERTA-DIAZ & MORSE 1990, 1992; ALGEO & MAYNARD 2004), azonban megfelelő körültekintéssel a szervesanyagban gazdag karbonátkőzetek (pl. mészkövek, márgák) redox viszonyainak feltárására is alkalmazhatók (BELLANCA et al. 1996).

Az oldott O_2 mennyiségétől függően aerob, dizaerob és anaerob biofáciések különíthetők el, amelyeknek az oxikus, a dizoxikus (szuboxikus) és az anoxikus üledékképződési környezetek felelnek meg (RAISWELL et al. 1988; ALGEO & MAYNARD 2004; SCHULTZ 2004). Az oxikus vagy normál tengeri környezetet a jó oxigén-ellátottság jellemzi. Korlátozott O_2 -szint mellett az üledékképződés dizoxikus redox fáciesben zajlik, ahol az oldott O_2 mennyisége kevés, azonban H_2S nincs jelen. Az anoxikus környezetben belül nem szulfidos (anoxikus) és szulfidos (euxin) alfácies különböztethető meg. Szűkebb értelemben anoxikusnak csak azt az oxigénhiányos környezetet nevezzük, amelyben $<0,2$ ml oldott O_2 van a víz minden literjében, továbbá nem játszódnak le szulfidos reakciók (2. ábra). Euxin körülmények között a vízoszlop nem tartalmaz oldott oxigént, ebben az alfáciesben az oldott H_2S jelenlétében lejátszódó folyamatok kerülnek előtérbe.

Az üledékes környezet redox állapotának szervetlen geokémiai jellemzésére a vas, a mangán, a redox-érzékeny nyomelemek (Mo, V, U, Zn, Ni, Cr, Cu, Pb, Co), a kén és az összes szerves szén (Total Organic Carbon – TOC) mennyisége alkalmazható eredményesen (DEAN & ARTHUR 1989; CALVERT & PEDERSEN 1993; CRUSE & LYONS 2004; RIMMER et al. 2004; R. VARGA 2005).



2. ábra. A redox-érzékeny nyomelemek dúsulásának redox küszöbszintjei ALGEO & MAYNARD (2004) alapján

Fig. 2 Redox threshold scale for redox-sensitive trace element enrichment after ALGEO & MAYNARD (2004)

A redox-érzékeny elemek koncentrációjának értelmezési lehetőségei

A szervesanyagban gazdag üledékekben és üledékes kőzetekben a főelemek közül a vas dúsulása lehet jelentős, ugyanis ez az elem anoxikus környezetben redukálódik, majd pirit formájában halmozódik fel (RAISWELL & BERNER 1985; RAISWELL et al. 1988; CRUSE & LYONS 2004). Ezzel ellentétben az oxikus-dizoxikus környezettől az anoxikus vagy euxin környezet felé haladva a mangán koncentrációja fokozatosan csökken, mert redukzív körülmények között a Mn-oxihidroxidok feloldódnak, a mangán kétvegyértékű formában mobilizálódik. A normál tengeri környezethez viszonyítva (pl. PAAS, „post-Archean Australian average shale” referencia – TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001) ez a folyamat a Mn/Al arány csökkenését eredményezi (CALVERT & PEDERSEN 1993; BELLANCA et al. 1996; ALGEO & MAYNARD 2004; CRUSE & LYONS 2004).

Általános tapasztalat, hogy a bioturbált, szervesanyagban szegény fáciesekben a Mo, a V, az U, a Zn, a Ni, a Cr, a Cu, az Pb és a Co koncentrációját a törmelékes komponensek mennyisége határozza meg, dúsulásuk nem jelentős. Ezzel ellentétben ezek a nyomelemek a laminált, szervesanyagban gazdag képződményekben dúsulnak (CALVERT & PEDERSEN 1993; ALGEO & MAYNARD 2004; CRUSE & LYONS 2004; RIMMER 2004). ALGEO & MAYNARD (2004) eredményei alapján a redox-érzékeny nyomelemek koncentrációját anoxikus környezetben döntően a szervesanyag mennyisége határozza meg, dúsulásuk mértékében azonban lényeges különbségek lehetnek (2. ábra). A nem szulfidos anoxikus fáciesben a Mo, az U, a Zn, az Pb, a Cu, a Ni és a Cr mérsékelt, a V nagyobb mértékű dúsulása figyelhető meg. Euxin környezetben az előbbi elemeken túl a Co dúsulása szintén számottevő lehet, továbbá a nem szulfidos fácieshez viszonyítva – bakteriális reakciók eredményeként – a Cr koncentrációja csökkenhet. Ezek alapján felhalmozódásuk mértéke szerint euxin fáciesben a redox-érzékeny nyomelemek két csoportja különböztethető meg: az anoxikus környezetben tapasztalt szinthez

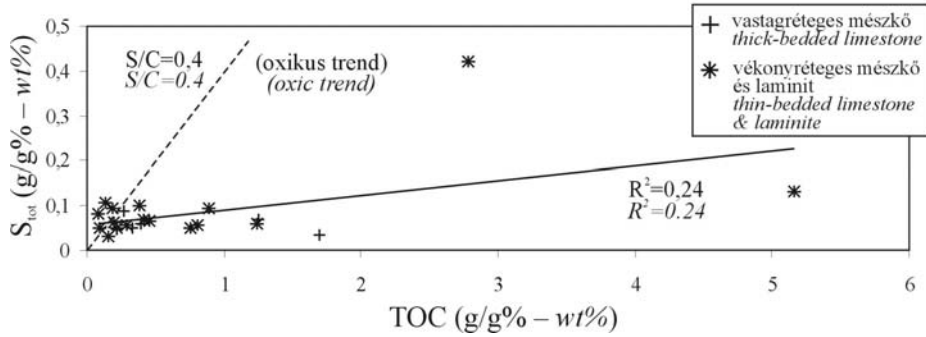
képezt a Cu, a Ni, a Cr és a Co dúsulása kisebb mértékű („gyenge euxin-affinitás”), mint a Mo, az U, a V, a Zn és az Pb dúsulása („erős euxin-affinitás”).

Az őskörnyezet redox viszonyainak jellemzésére a Ni/Co, a V/Cr és a V/(V+Ni) nyomelemarányok szintén felhasználhatók (HATCH & LEVENTHAL 1992; JONES & MANNING 1994; BELLANCA et al. 1996; RIMMER 2004; RIMMER et al. 2004). A Ni és a V uralkodóan a szervesanyaghoz kapcsolódik (porfirin-vázú vegyületek), valamint agyagásványokon adszorbeálódhat, a Cr és a Co mennyiségét döntően a törmelekes frakció határozza meg (RIMMER et al. 2004). A Ni/Co hányados oxikus környezetben <5, dizoxikus körülmények között 5–7 közötti, szuboxikus–anoxikus környezetben >7; a V/Cr hányados oxikus körülmények között <2, dizoxikus fáciesben 2–4,25 közötti érték, szuboxikus–anoxikus környezetben >4,25 (JONES & MANNING 1994). A V/(V+Ni) index 0,46–0,60 közötti értéke dizoxikus, 0,54–0,82 közötti értéke anoxikus, valamint >0,84 értéke euxin környezeti feltételeket sugall (HATCH & LEVENTHAL 1992).

A szerves szén–kén–vas (TOC–S–Fe) rendszer környezetjelző szerepe

A tengeri környezetek redox körülményeinek feltárására széles körben használják a TOC, a kén és a vas mennyiségére épülő diagramokat (LEVENTHAL 1983; BERNER & RAISWELL 1984; RAISWELL & BERNER 1985; RAISWELL et al. 1988; DEAN & ARTHUR 1989). Ezek alapját a bakteriális szulfátredukció folyamata képezi, amely csak oxigén hiányában játszódik le, valamint oldott szulfátot és labilis, könnyen metabolizálható szervesanyagot igényel. A reakció eredményeként keletkezett H₂S a reaktív vas (BERNER 1984) jelenlétében, az üledék-víz határ fölött – a vízoszlopon belül (szingenetikus piritképződés) – vagy az üledékben egyaránt megkötődhet (diagenetikus piritképződés). A kén megkötődésének módját elsősorban a szulfátredukció környezete határozza meg, így a TOC–S–Fe rendszer az egykori üledékképződési környezet oxigén-ellátottságának jellemzésére használható fel (BERNER 1970, 1984; RAISWELL & BERNER 1985; RAISWELL et al. 1988; DEAN & ARTHUR 1989; SCHULTZ 2004).

A S_{tot}–TOC diagramon (3. ábra) az origóból kiinduló és 0,4 meredekségű egyenes jelzi a normál tengeri oxikus-szuboxikus környezetnek megfelelő S/TOC arányt (BERNER & RAISWELL 1984). Ezzel párhuzamos az y-tengelyt ~1,0–1,5 g/g% S-tartalomnál metsző „fekete-tengeri trend” (kis TOC mellett is nagy S-tartalom), amely euxin fáciest jelez (LEVENTHAL 1983). Mindkét lineáris eloszlás olyan C-korlátozott rendszerekre jellemző, amelyekben a szulfát-redukáló baktériumok által képződött H₂S mennyisége együtt változik a jelenlevő labilis szerves szén mennyiségével, valamint a szulfid-S visszatartását a reaktív Fe elérhetősége nem korlátozza (ALGEO & MAYNARD 2004). Ezzel ellentétben számos szervesanyagban gazdag fácies Fe-korlátozott rendszernek felel meg, amelyben a szulfid-S tartózkodási ideje a reaktív Fe – döntően Fe-oxihidroxidok formájában – elérhetőségétől függ. Ez utóbbi esetben a S és a TOC között kevés kapcsolat mutatható ki, továbbá a S/Fe arány viszonylag konstans érték (RAISWELL & BERNER 1985; DEAN & ARTHUR 1989; ALGEO & MAYNARD 2004; SCHULTZ 2004). Ha a S–TOC diagramon a mintapontok a normál tengeri arányt jelző egyenes alatt helyezkednek el, valamint az adatokra illeszthető egyenes lineáris korreláció nélkül (változó TOC-

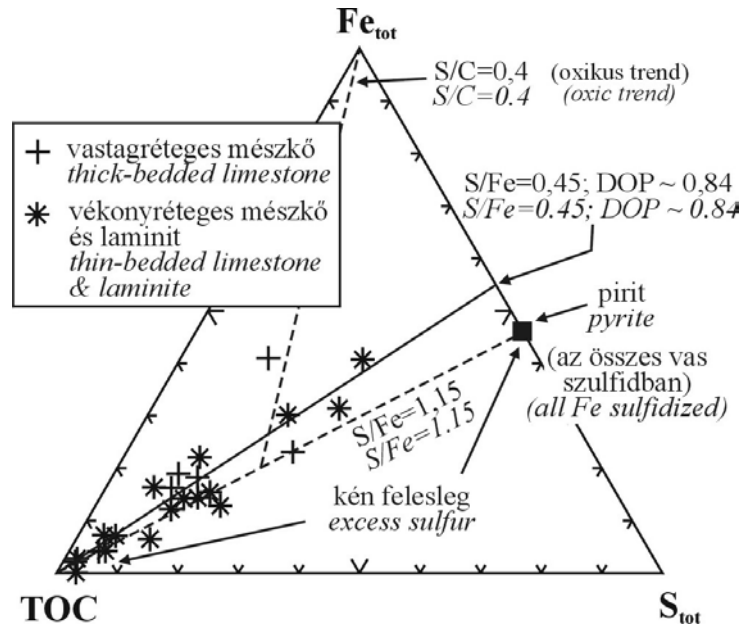


3. ábra. A vizsgált minták TOC-S diagramja (LEVENTHAL 1983)

Fig. 3 TOC versus S plot for the samples studied (LEVENTHAL 1983)

tartalom mellett közel azonos a S-tartalom) pozitív tengelymetszetű, Fe-korlátozott, anoxikus vagy euxin környezeti feltételek állhattak fenn az üledékképződéskor (RIMMER 2004; SCHULTZ 2004).

Hasonló elvi alapokon nyugszik a Fe-TOC-S háromszögdiagram (4. ábra), amely kiküszöbölve a biogén és sziliciklasztos forrásból származó felhígítási hatásokat, egyszerre mutatja az összes piritképzésben résztvevő fázis változását (DEAN & ARTHUR 1989; ARTHUR & SAGEMAN 1994). Ezen a diagramon a Fe-korlátozott piritképződéssel jellemzett üledékek adatai a TOC csúcsból kiinduló,



4. ábra. A vizsgált minták Fe-TOC-S háromszögdiagramja (DEAN & ARTHUR 1989; ARTHUR & SAGEMAN 1994)

Fig. 4 Fe-TOC-S ternary plot for the samples studied (DEAN & ARTHUR 1989; ARTHUR & SAGEMAN 1994)

a Fe–S élhez tartó egyenesek mentén helyezkednek el, állandó S/Fe arányt és változó TOC-tartalmat jelölve. Azokban a Fe-korlátozott rendszerekben, ahol a minták teljes Fe tartalma reaktív, az összes hozzáférhető vas felhasználódik a pirit keletkezéséhez, így az összes adatpont a TOC–pirit egyenes (S/Fe=1,15) mentén helyezkedik el. Ha az összes vastartalomnak csak egy része reaktív, a S/Fe arányt jelző egyenes és a Fe–S él metszéspontja a hozzáférhető vas mennyiségétől függően a Fe csúcs felé tolódik el. A metszéspont helyzete felhasználható a reaktív vas százalékos arányának megbecsülésére (ARTHUR & SAGEMAN 1994; RIMMER 2004; RIMMER et al. 2004).

A szervesanyagban gazdag fáciesek redox viszonyainak jellemzésére az egyik legmegbízhatóbb módszer a „piritesedés mértékét” megadó DOP („degree of pyritization”), arány meghatározása, amely a piritben található vas (HNO₃-oldható vas) és az összes reaktív vas (piritben található vas + HCl-oldható vas) mennyiségének hányadosaként számolható ki (BERNER 1970; RAISWELL et al. 1988). A HCl-oldható Fe-frakció (reaktív vas) a leggyakoribb terrigén Fe-ásványokhoz (hematit, goethit, klorit) kapcsolódó vasat tartalmazza (BERNER 1984). A DOP viszonyszám kis mintaigénnyel és egyszerű analitikai módszerrel (műveletileg meghatározott szekvens kioldás) határozható meg, segítségével a devon és fiatalabb üledékes kőzetek jellemzésére nyílik lehetőség. Normál tengeri, oxikus környezetben a DOP=0,45; 0,46–0,67 közötti DOP érték dizoxikus környezetnek felel meg; a 0,67–0,75 közötti DOP értékek kevésbé rétegzett anoxikus vízoszlopot, a nagy DOP értékek (>0,75) erősen rétegzett anoxikus vízoszlopot jeleznek az üledékképződés során (RAISWELL et al. 1988; RIMMER 2004; RIMMER et al. 2004; SCHULTZ 2004).

A piritesedés mértékéhez hasonlóan HUERTA-DIAZ & MORSE (1990, 1992) kutatásai alapján más redox-érzékeny elem (pl. Mn, Ni, Zn és Cd) piritbe való beépülésének mértéke is felhasználható a redox viszonyok jellemzésére. A DOP analógiájára bevezették a DTMP („degree of trace metal pyritization”) viszonyszámot, amely – százalékban kifejezve – a pirit-fém/(pirit-fém+reaktív-fém) hányados segítségével adható meg. A műveletileg meghatározott szekvens kioldás során a HCl-oldható reaktív-fém frakció (normál korai diagenetikus körülmények között reakcióképes fázis) az amorf és kristályos Fe- és Mn-oxihidroxidokat, -karbonátokat és OH-tartalmú aluminoszilikátokat tartalmazza, a HNO₃-oldható frakció elkülönítése a pirithez kapcsolódó fémek meghatározására alkalmas (HUERTA-DIAZ & MORSE 1990; MORSE & LUTHER 1999). HUERTA-DIAZ & MORSE (1990,1992) eredményei alapján anoxikus üledékekben bizonyos átmenetifémek (Mn, Co és Ni) DTMP aránya a DOP növekedésével párhuzamosan növekszik, ezzel ellentétben a Zn, a Cr és a Cd DTMP értékei növekvő piritesedés mellett is konstansnak tekinthetők.

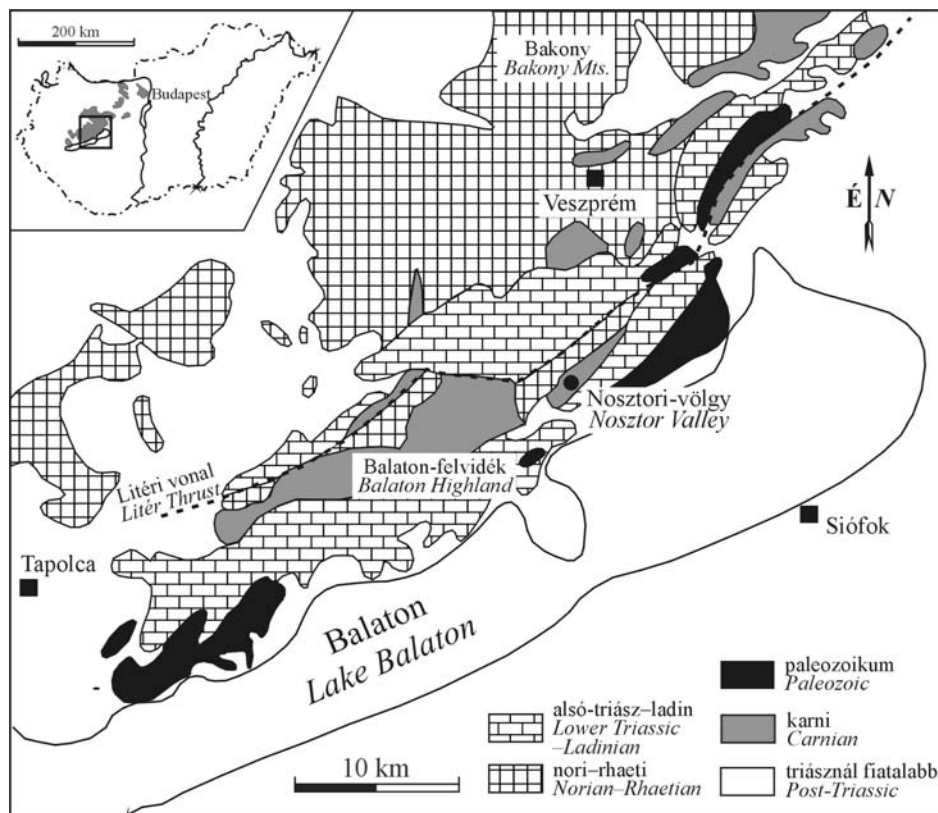
A DOP és a DTMP adatok közötti kapcsolat értelmezésénél azonban nem szabad figyelmen kívül hagyni azt, hogy az átmenetifémek piritbe való beépülését más ásványfázisok (pl. karbonátok, Fe- és Mn-oxihidroxidok) jelenléte, valamint a komplexképzés reakciókinetikája erősen befolyásolhatja, ezért a HUERTA-DIAZ & MORSE (1990, 1992) által megfigyelt összefüggéstől jelentős eltérések lehetnek (MÜLLER 2002). Az átmenetifémek szulfid fázison kívüli mennyiségét az adszorbeáló felületek (pl. szervesanyag, agyagásványok, Fe- és

Mn-oxidok) szintén megnövelhetik, még akkor is, ha kinetikai szempontból a fém-szulfid kiválása a kedvezőbb folyamat (OAKLEY et al. 1980; MORSE & LUTHER 1999; MÜLLER 2002).

Mintagyűjtés

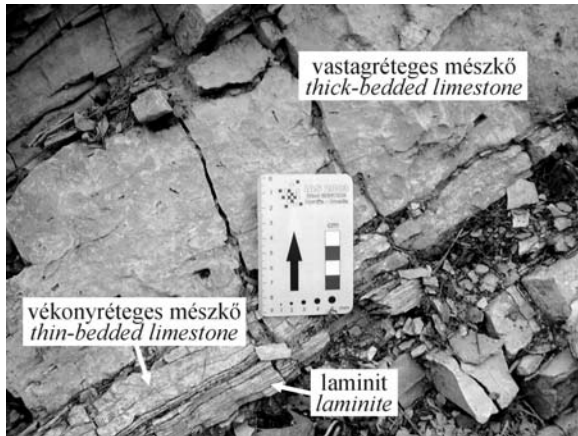
A Sándorhegyi Formáció Pécselyi Tagozatának szervesetlen geokémiai jellemzéséhez a nosztori-völgyi típuszelvényt választottuk ki. A feltárás Csopaktól északra kb. 4 km-re, a 73. számú műút bevégásában, a nosztori autópihenőtől délre található (5. ábra). Az útbevégás teljes szelvényének alsó szakaszát a Pécselyi Tagozatba sorolt különböző rétegzettségű, általában bitumenes mészkövek alkotják (6. ábra).

A felszíni feltárás kőzetanyagából 23 mintát gyűjtöttünk, ezek közül 6 világoszürke, belső szerkezet nélküli mészkő, amely dm-vastagságú padokat alkot; 8 szürke, vékonyréteges (cm-nagyságrendű rétegzettséget mutató), bitumenes



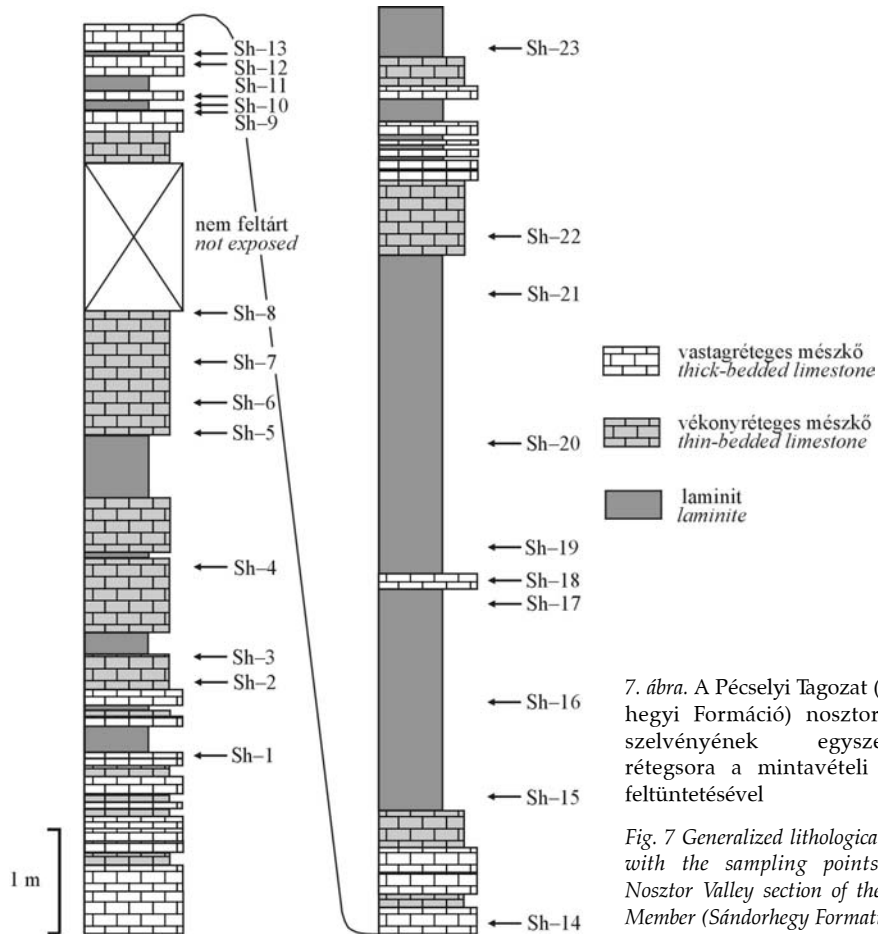
5. ábra. A Balaton-felvidék egyszerűsített földtani térképe a mintagyűjtés helyének feltüntetésével (NAGY 1999 alapján)

Fig. 5 Simplified geological map of the Balaton Highland and sample locality (modified after NAGY 1999)



6. ábra. A Pécselyi Tagozat (Sándorhegyi Formáció) nosztori-völgyi szelvényének jellegzetes kőzet-típusai

Fig. 6 Main lithotypes from the Nosztor Valley section of the Pécsely Member (Sándorhegy Formation)



7. ábra. A Pécselyi Tagozat (Sándorhegyi Formáció) nosztori-völgyi szelvényének egyszerűsített rétegsora a mintavételi pontok feltüntetésével

Fig. 7 Generalized lithological column with the sampling points of the Nosztor Valley section of the Pécsely Member (Sándorhegy Formation)

mészke; valamint 9 sötétszürke, bitumenes, lemezes mészke (laminit). A tanulmányozott szelvény egyszerűsített rétegsorát a 7. ábra mutatja be.

A minták kiválasztásakor törekedtünk arra, hogy a begyűjtött kőzetanyag – a felszínen bekövetkező utólagos mállási (oldódás, oxidáció) folyamatok ellenére – üde legyen. A kőzetek felületén kialakult néhány mm vastag átalakulási kérget minden esetben eltávolítottuk. Ennek ellenére a szervesanyagban gazdag, bitumenes képződmény kémiai összetételének értelmezésekor a felszíni oxidációs folyamatok esetleges módosító hatását nem szabad figyelmen kívül hagyni. Ezek a folyamatok elsősorban a TOC-tartalom csökkenését, valamint a szulfidásványok (uralkodóan pirit) oxidációját eredményezik. Ez utóbbi folyamat a piritben kötött Fe bizonyos részének oxidokká, illetve oxihidroxidokká alakulásához, valamint vízdoldható szulfátok képződésén keresztül a S részleges mobilizációjához vezet.

Mintaelőkészítés, analitikai módszerek

A Sándorhegyi Formáció Pécselyi Tagozatát (Csopak, Nosztori-völgy) képviselő kőzetminták szervesetlen geokémiai vizsgálatát – tudományos diákköri munkaként – HORVÁTH Hajnalka végezte el a Veszprémi Egyetem Föld- és Környezettudományi Tanszékén.

A teljes kőzetminták fő- és nyomelemösszetételét röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF) módszerével határozta meg. A mérések Philips PW 2404 típusú készülékkel, vákuum közegben, Rh anód alkalmazásával készültek (analizátor kristály: LiF200, PE002-C GE, 111-C, PX1; detektor: szcintillációs duplex gázátáramlásos; kollimátor: 27 mm, 37 mm). Az XRF vizsgálatokhoz – 15 perces őrleést követően – 1,6 g porított mintát 0,4 g bórsav kötőanyaggal és spektráltiszta etil-alkohollal homogenizált, majd pasztillázott. A kimutatási határok (ppm) az adott paraméterek mellett a következők: SiO₂: 211, TiO₂: 17, Al₂O₃: 207, Fe₂O₃: 18, MnO: 5, MgO: 30, CaO: 35, Na₂O: 43, K₂O: 25, P₂O₅: 6, S: 6, Cr: 5, Co: 2, Ni: 2, Cu: 2, Pb: 2, Th: 1, Zn: 2, Rb: 1, Sr: 1, Y: 1, Zr: 1, Nb: 1, Ba: 10, V: 5. A mérések szórása a főelemekre 3–6 relatív% (Na₂O: 10 relatív%), a nyomelemekre 3–7 relatív% (Nb: 8 relatív%, Cr: 9 relatív%).

Az összes szerves szén (TOC) mennyiségének meghatározásához ~0,4 g porított kőzetmintát cc. HCl-oldattal karbonátmentesített, majd homokfürdőn szárazra párolt. Az előkészítést követően a TOC meghatározása kvarccsónakban, 0,01–0,02 g preparátum felhasználásával, három párhuzamos mérésorozat elemzésével történt. A mérések Zellweger Analytix TOC 2100 típusú készülékkel, 680 °C kemencehőmérséklet alkalmazásával készültek (integrálási idő: 355 s; injektálási sebesség: 0,454 mm/s).

A műveletileg meghatározott szekvens kioldásos frakciók elkészítéséhez 0,5 g porított kőzetmintához 50 ml 5N HCl-oldatot adott, majd 24 óra múlva az oldatot lombikba (100 ml) szűrte, ezt követően a szűrőpapír háromszori mosása után a lombikot kétszer desztillált vízzel jelre töltötte (I. frakció). A sósavas feltárást követően az oldási maradékot folyamatos keverés mellett, két órán keresztül 10 ml cc. HNO₃-val kezelte, majd az így kapott oldatot lombikba (100 ml) szűrte, a

szűrőpapír háromszori mosása után a lombikot kétszer desztillált vízzel jelle töltötte (II. frakció).

Az egyes frakciók kémiai összetételének (Zn, Pb, Bi, Co, Cd, Ni, Ba, Mn, Fe, Cr, Cu, Ag) meghatározását induktív csatolású plazma-atomemissziós spektrometriás módszerrel (ICP-AES) végezte. A mérések Perkin Elmer Optima 2000 DW típusú készülékkel (porlasztó teljesítmény: 0,8 l/perc, plazma argon: 15 l/perc, külső argon: 0,2 l/perc), axiális leképezéssel, WinLAB 32 szoftvervezérléssel és értékeléssel készültek. Az analitikai mérőgörbe elkészítése sokelemes standard alkalmazásával történt. Az adott paraméterek melletti kimutatási határok (*10-3 ppm) a következők: Zn: 1,8; Pb: 42; Bi: 34; Co: 7; Cd: 27; Ni: 15; Ba: 4; Mn: 1,4; Fe: 6,2; Cr: 7,1; Cu: 9,7; Ag: 7. A mérések szórása kisebb, mint 1 relatív% (Fe: 0,3 relatív%).

A szeretlen geokémiai vizsgálat eredménye

A vizsgált minták fő- és nyomelemösszetétele

A nosztori-völgyi feltárásból kiválasztott kőzetek XRF módszerrel meghatározott fő- és nyomelemkoncentrációit, valamint a TOC adatokat az *I. táblázat* tartalmazza. A normál tengeri környezetben kialakult, finomszemcsés üledékes kőzetek átlagos kémiai összetételét jelző referenciaként – a törmelékes kőzetek és a fekete palák geokémiai vizsgálatában elterjedt módon (R. VARGA 2005) – az archaikum utáni ausztrál agyagkő (PAAS, „post-Archean Australian average shale”) átlagos összetételét használtuk (TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001). A véges összeg-hatás elkerülésére, továbbá a finomszemcsés üledékes kőzetekben megfigyelhető, az immobilis nyomelemek és az Al_2O_3 koncentrációja közötti – az esetleges genetikai különbségeket elfedő – pozitív korreláció hatásának kiküszöbölése érdekében a PAAS-hez viszonyított, Al-normált dúsulási tényezőket határoztuk meg (R. VARGA 2005).

Valamennyi minta jellegzetes kémiai bélyege a nagy CaO-tartalom (51,50–56,34 g/g%). Ez 91,9–100 g/g% lehetséges maximális $CaCO_3$ -tartalomnak felel meg azzal a közelítéssel, hogy a CaO teljes mennyisége a karbonát (kalcit) fázishoz kapcsolódik. Kőzettani értelemben így valamennyi minta a mészkő (esetleg agyagos mészkő) kategóriába tartozik. A vizsgált minták további általános jellemzője a kimutatási határ közeli, vagy számos esetben a kimutatási határ alatti Rb-, Pb-, Cr- és Co-tartalom (*I. táblázat*).

A vastagréteges mészkő, a vékonyréteges mészkő és a laminit csoportokba sorolt minták PAAS összetételhez viszonyított, Al-normált fő- és nyomelem dúsulási tényezőinek eloszlását a 8. és a 9. ábrák mutatják be. A dúsulási tényezők litológiától függetlenül azonos általános eloszlást mutatnak, amely arra utal, hogy a vizsgált szelvény kialakulásakor közel állandó környezeti feltételek uralkodtak. Lényeges változás sem a terrigén beszállítás mértékében, sem a lehordási terület jellegében nem mutatható ki. A rétegzésben megfigyelhető váltakozás üledékképződési, illetve diagenetikus bélyeg, amelyhez nem kapcsolódik a kémiai összetétel lényeges megváltozása.

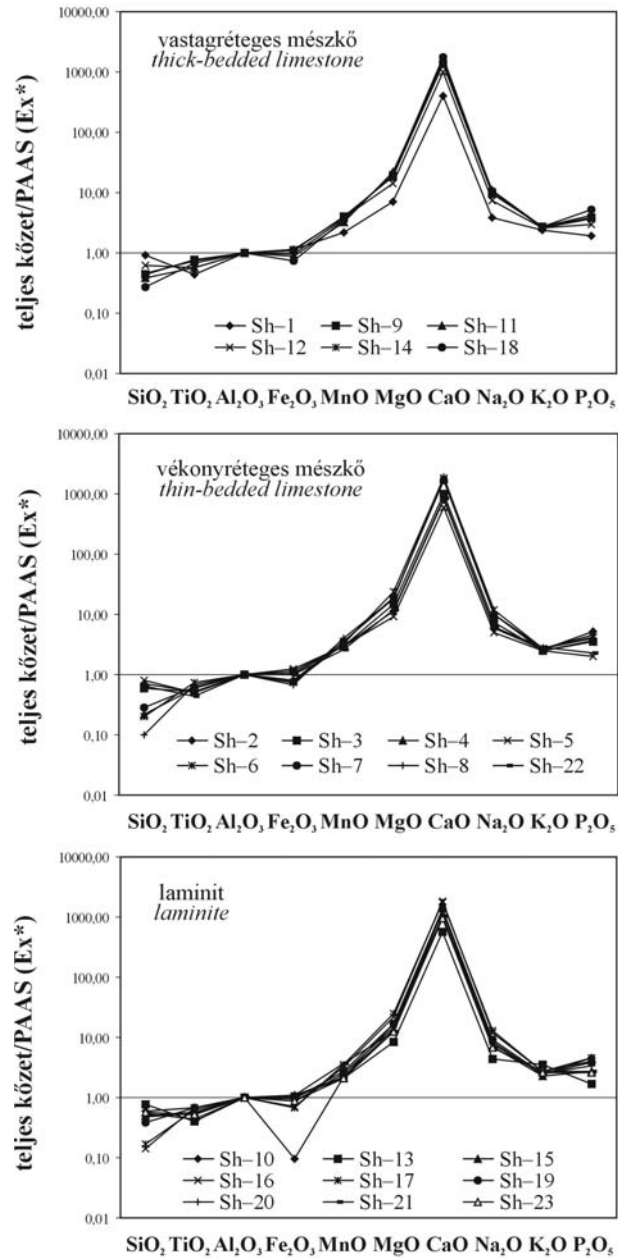
I. táblázat A Pécselyi Tagozat (Sándorhegyi Formáció) nosztori-völgyi szelvényéből vizsgált minták összetétele (főelemek és TOC: g/g%; nyomelemek: ppm). Jelmagyarázat: p: helyzet; LOI: izzítási veszteség; TOC: összes szerves szén; LoD: kimutatási határ alatt

Table I Composition of the samples studied (major elements and TOC in wt%, trace elements in ppm) from the Nosztor Valley section of the Pécsely Member (Sándorhegy Formation). Legend: p position (in cm); LOI loss on ignition; TOC total organic carbon; LoD lower of detection limit

p (cm)	Sh-1 185	Sh-2 247	Sh-3 280	Sh-4 372	Sh-5 487	Sh-6 525	Sh-7 563	Sh-8 601	Sh-9 791	Sh-10 801	Sh-11 809
SiO ₂	5,50	2,26	1,55	0,32	3,38	0,29	0,46	0,13	0,81	1,58	0,70
TiO ₂	0,04	0,03	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02
Al ₂ O ₃	1,83	0,97	0,80	0,44	1,29	0,43	0,49	0,39	0,56	0,79	0,54
Fe ₂ O ₃	0,71	0,35	0,31	0,12	0,55	0,11	0,13	0,09	0,21	0,03	0,16
MnO	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	1,50	1,27	1,35	0,93	1,40	1,19	1,08	0,85	1,19	1,57	1,38
CaO	51,50	53,73	54,43	53,54	53,75	54,86	56,34	52,39	53,05	54,66	53,69
Na ₂ O	0,44	0,37	0,38	0,28	0,40	0,33	0,31	0,25	0,34	0,43	0,38
K ₂ O	0,85	0,49	0,39	0,23	0,63	0,23	0,24	0,21	0,30	0,37	0,29
P ₂ O ₅	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
S	0,09	0,09	0,11	0,05	0,09	0,06	0,05	0,03	0,05	0,42	0,07
LOI	38,42	42,17	41,72	42,02	39,18	43,05	42,22	44,12	41,63	39,30	42,14
SUM	100,93	101,79	101,10	97,97	100,75	100,59	101,36	98,50	98,19	99,22	99,39
TOC	0,27	0,19	0,13	0,09	0,89	0,20	0,22	0,16	0,33	2,78	1,25
Rb	10	3	LoD	LoD	6	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD
Sr	462	482	533	616	471	618	353	403	192	607	459
Ba	93	83	89	146	62	111	114	131	15	44	139
Pb	4	4	7	4	5	5	5	4	LoD	8	3
Th	15	12	15	13	12	9	11	14	9	10	16
Zr	36	29	29	26	32	26	24	24	27	31	25
Nb	8	8	8	8	9	8	9	9	9	9	9
Y	9	7	5	5	7	5	7	4	6	7	6
V	84	37	34	40	32	21	12	18	6	66	28
Cr	13	11	10	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD
Cu	14	13	13	11	14	11	10	8	11	9	10
Co	5	2	3	3	4	3	LoD	2	4	2	LoD
Ni	16	19	19	12	26	14	13	14	13	20	12
Zn	41	36	26	28	27	23	26	29	29	27	25
V/(V+Ni)	0,8	0,7	0,6	0,8	0,6	0,6	0,5	0,6	0,3	0,8	0,7

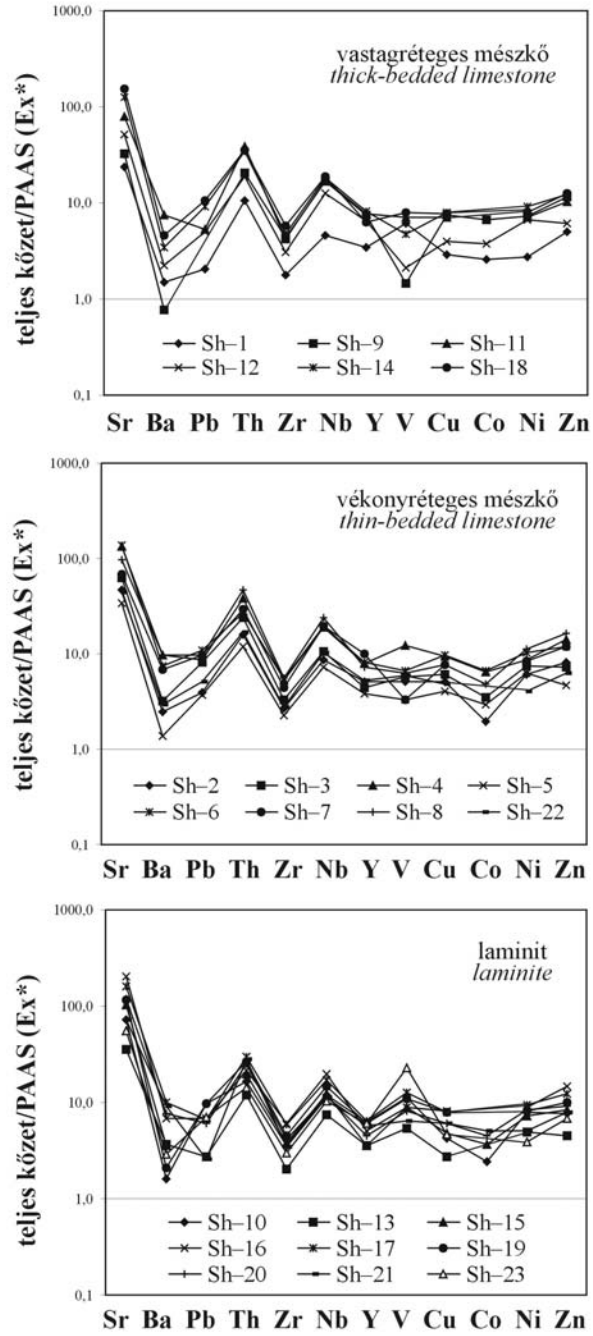
A PAAS összetételhez viszonyítva valamennyi minta SiO₂ és TiO₂ dúsulási tényezője kisebb, a Fe₂O₃ dúsulási tényezője közel azonos érték; a MnO, a MgO, a CaO, a Na₂O, a K₂O és a P₂O₅ mennyiségében különböző mértékű dúsulás figyelhető meg (8. ábra). A nyomelemek eloszlását – kivéve a korábban részletezett Rb és Cr mennyiségét – szintén jelentős, de különböző mértékű dúsulás jellemzi (9. ábra).

A dúsulási tényezők közül a CaO és a Sr dúsulása a legjelentősebb, amely a minták karbonátkőzet jellegére vezethető vissza. Hasonló módon a MgO nagy



8. ábra. Archaikum utáni ausztrál agyagkő (PAAS – TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001) összetételhez viszonyított főelem dúsulási tényezők. $Ex^* = (Cx \text{ minta} / CAI \text{ minta}) / (Cx \text{ PAAS} / CAI \text{ PAAS})$, ahol Cx az elem koncentrációja, CAI az Al koncentrációja

Fig. 8 Enrichment factors for major elements relative to the post-Archean Australian average shale (PAAS – TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001). $Ex^* = (Cx \text{ sample} / CAI \text{ sample}) / (Cx \text{ PAAS} / CAI \text{ PAAS})$ where: Cx is concentration of the element and CAI is the concentration of Al₂O₃



9. ábra. Archaikum utáni ausztrál agyagkő (PAAS – TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001) összetételhez viszonyított nyomelem dúsulási tényezők (Ex*)

Fig. 9 Enrichment factors (Ex*) for trace elements relative to the post-Archean Australian average shale (PAAS – TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001)

dúsulási tényezője, továbbá az alkálifémek dúsulása a minták agyagásványos összetételével (szmektit-tartalom), illetve dolomittartalmával függhet össze (CSILLAG & HAAS 1993). Üledékes környezetben a TiO_2 , a P_2O_5 , valamint a Th, a Zr, a Nb és az Y mennyiségét leggyakrabban a törmelékes frakció, azon belül a nehézasványok aránya határozza meg (R. VARGA 2005). A Pécselyi Tagozat vizsgált képződményeiben a TiO_2 -dal ellentétben a P_2O_5 a PAAS-hez képest dúsul, továbbá a Th, a Nb és az Y dúsulása sokkal jelentősebb, mint a Zr dúsulása. Ez arra utal, hogy a TiO_2 és a Zr koncentrációját uralkodóan a törmelékes komponensek határozzák meg, azonban a P_2O_5 , a Th, a Nb és az Y mennyiségét elsősorban nem ezek befolyásolják. Ez utóbbi négy elem, valamint a Ba nagy dúsulási tényezője megnövekedett bioproduktivitásra utal, ugyanis ezek az elemek – különösen szervesanyagban gazdag kőzetekben – az autigén foszfát- (P_2O_5 , Th, Y, Nb), illetve baritképződés (Ba) során dúsulnak (MIŁODOWSKI & ZALASIEWICZ 1991; DYMOND et al. 1992; BELLANCA et al. 1996; ALGEO & MAYNARD 2004). Ez az eredmény szervesanyagban gazdag kőzetekhez köthető, aki a Pécselyi Tagozat szervesanyagban gazdag kőzeteinek kialakulását baktériumok és algák tömeges megjelenéséhez köti. Az Pb, a V, a Cu, a Co, a Ni és a Zn (redox-érzékeny nyomelemek) jellegzetes dúsulása a vizsgált minták bitumenes jellegével hozható kapcsolatba, ezáltal az üledékképződési környezet típusáról hordoz információkat (ld. később).

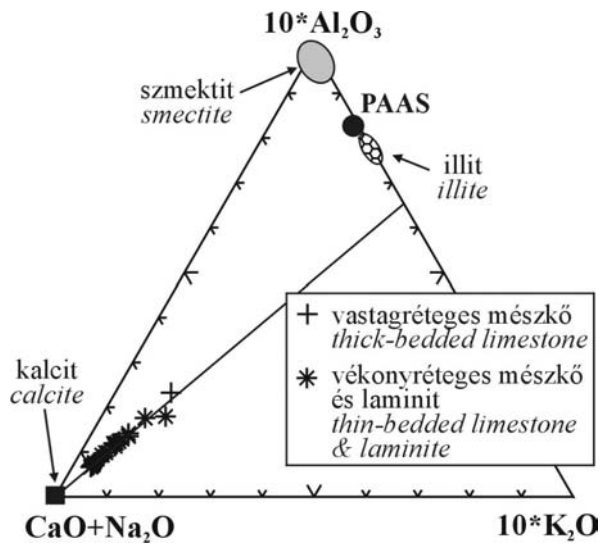
Litológiától függetlenül néhány minta (Sh-1, Sh-2, Sh-3, Sh-5, Sh-13 és Sh-22) SiO_2 dúsulási tényezője kiugróan nagy, ezzel párhuzamosan a többi főelem dúsulása – a szelvény egyéb mintáihoz képest – kisebb mértékű. Ez az eloszlás a törmelékes frakció nagyobb arányával nem magyarázható, valószínűleg a diagenetikusan mobilizálódott biogén kova inhomogén dúsulásának eredménye.

A biogén kova kémiai összetételt módosító hatása következtében a minták terrigén anyagának jellemzésére a $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ háromszögdiagram alkalmazható (HUTCHEON et al. 1998). A jelentős CaO -tartalom következtében valamennyi mintapont a $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$ csúcs közelében helyezkedik el (10. ábra). Az adatsorra illesztett egyenes megközelítőleg a $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$ csúcsból indul ki, valamint a $10^* \text{Al}_2\text{O}_3 - 10^* \text{K}_2\text{O}$ él a PAAS összetételhez képest a $10^* \text{K}_2\text{O}$ csúcs felé eltolódva metszi, azaz – az Al-normált dúsulási tényezőkhöz hasonlóan (8. ábra) – K-gazdagodást jelez.

A tengeri üledékes kőzetek K-gazdagodása leggyakrabban illit keletkezésére vezethető vissza, amely egyrészt a lehordási területen a szilikátok arid-szemiarid viszonyok közötti mállásakor (mérsékelt kontinentális hidrolízis) jöhet létre, másrészt a betemetődéssel párhuzamosan a szmektit illitesedésének eredménye lehet (WEAVER 1989; HUTCHEON et al. 1998). VICZIÁN (1987) kutatásai alapján a dunántúli-középhegységi karni medenceüledékekben a szmektit-illit agyagásvány-együttes jelenik meg. Az illit/szmektit kevert szerkezetű agyagásványok duzzadóképeségét felhasználva a rétegsor maximális betemetődési hőmérsékletét 60–80 °C-ban határozta meg. Ez azt sugallja, hogy az általunk vizsgált képződmény terrigén komponensének PAAS-hez viszonyított K-gazdagodása nem késői diagenetikus eredetű (betemetődési), hanem elsődleges – a lehordási területtel összefüggő – folyamat eredménye lehetett. Ez a Pécselyi Tagozat szervesanyagban gazdag képződményeinek keletkezésekor – a korábbi szedi-

10. ábra. A $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ háromszögdiagram (HUTCHEON et al. 1998). A referenciák összetétele BAILEY (1984, 1988), NEMECZ (1973) és TAYLOR & MCLENNAN (1985) munkáiból származik

Fig. 10 $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ ternary plot (HUTCHEON et al. 1998). Data for standards come from BAILEY (1984, 1988), NEMECZ (1973) and TAYLOR & MCLENNAN (1985)



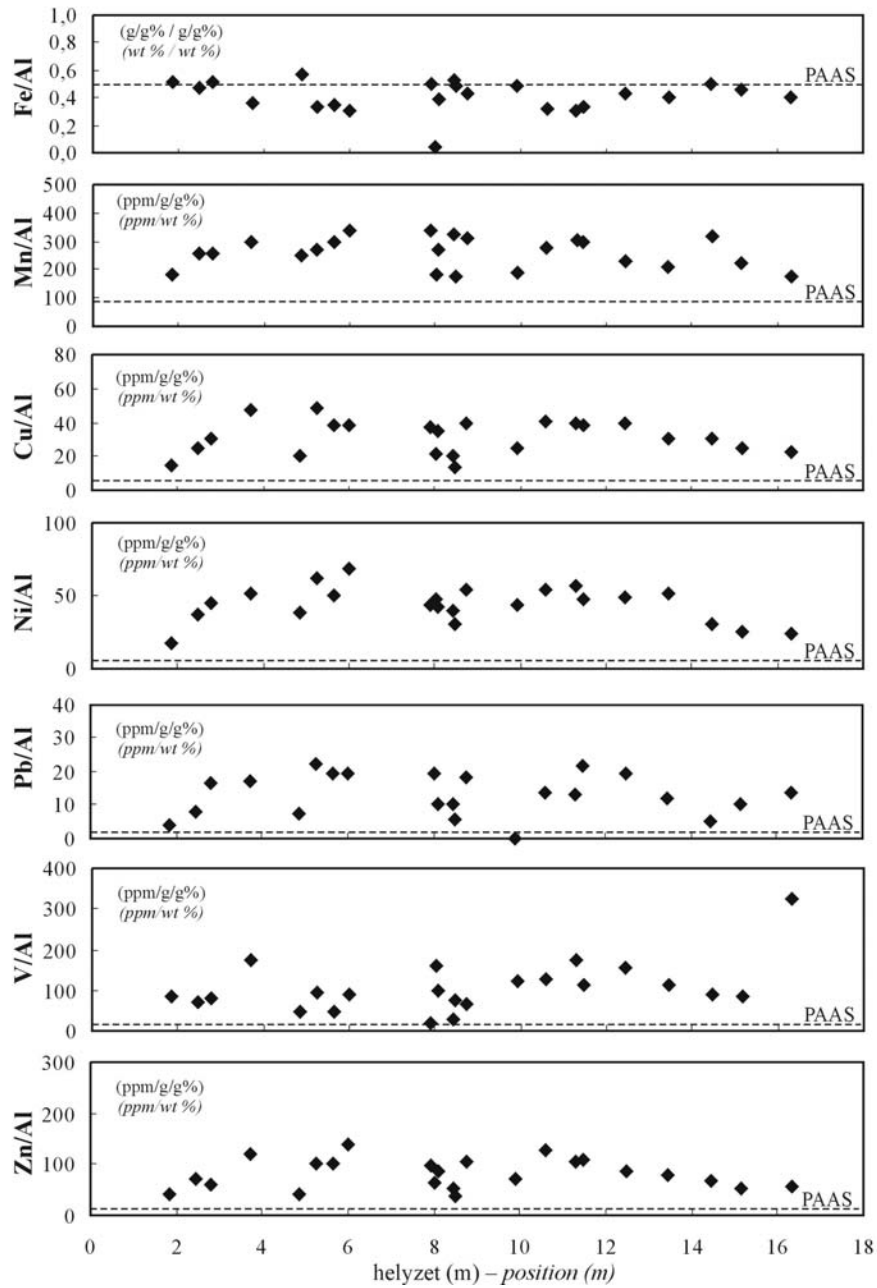
mentológiai és paleoökológiai megfigyelésekkel összhangban (CSILLAG & HAAS 1993; MONOSTORI 1994; CSILLAG 1999; NAGY 1999) – arid-szemiarid klímát tükröz.

Az őskörnyezeti viszonyok jellemzése a redox-érzékeny elemek segítségével

A legfontosabb redox-érzékeny elemek Al-normált koncentrációjának szelvényszerinti változását a 11. ábra mutatja be. A normál tengeri, oxikus környezetnek megfelelő PAAS elemarányokhoz képest a Pécselyi Tagozat vizsgált mintáiban – litológiától függetlenül – nem mutatható ki Fe/Al dúsulás, ezzel ellentétben a Mn/Al, a Cu/Al, a Ni/Al, az Pb/Al, a V/Al és a Zn/Al arány jelentősen dúsul. A redox-érzékeny nyomelemek dúsulása oxigénhiányos környezetet (anaerob biofácies) jelez, amely megerősíti a korábbi őskörnyezeti modell eredményeit (CSILLAG & HAAS 1993; MONOSTORI 1994; CSILLAG 1999; NAGY 1999).

Az uralkodóan törmelékes forrásból származó Fe_2O_3 mennyiségét szervesanyagban gazdag, karbonátos kőzetekben a diagenetikus vasásványok (pirit, Fe-oxidok és oxihidroxidok) keletkezési aránya határozza meg (RAISWELL & BERNER 1985; RAISWELL et al. 1988; CRUSE & LYONS 2004). Annak ellenére, hogy a Pécselyi Tagozat vizsgált mintáiban a redox-érzékeny nyomelemek kiemelkedő dúsulása redukzív környezeti feltételeket tükröz, a Fe/Al arány az oxikus környezetnek megfelelő szinten maradt. Ez arra utalhat, hogy a diagenetikus ásványképződés során a Fe elérhetősége korlátozott volt, amely a terrigén törmelékszállítás lecsökkenésére vezethető vissza a késő-juli karbonátos üledékgyűjtőben (CSILLAG & HAAS 1993; CSILLAG 1999; NAGY 1999).

A normál tengeri környezethez viszonyítva a Mn/Al arány jelentős növekedése látszólagos ellentmondásban van az oxigénhiányos, redukzív környezetre jellemző geokémiai megfigyelésekkel (CALVERT & PEDERSEN 1993; ALGEO & MAYNARD 2004; CRUSE & LYONS 2004), azonban ez az üledékgyűjtő medence karbonátos



11. ábra. A redox-érzékeny elemek Al-normált koncentrációja a Pécselyi Tagozat nosztori-völgyi szelvényében. A szaggatott vonalak a PAAS referencia megfelelő fém/alumínium koncentrációját jelölik (TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001)

Fig. 11 Al-normalized redox-sensitive element concentrations in the Nosztor Valley section of the Pécsely Member. Dashed lines indicate the metal/aluminium concentration ratios for PAAS standard (TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001)

jellegét figyelembe véve könnyen feloldható. A vizsgált rétegsor kialakulásakor a redukzív körülmények között feloldódott Mn-oxihidroxidok kétvegyértékű formában mobilizálódott mangántartalma valószínűleg nem távozott el az adott üledékes rendszerből, hanem a karbonátképződés során a Ca^{2+} -ionokat helyettesítve a kalcit kristályrácsába épült be (BELLANCA et al. 1996).

Összehasonlítva a Cu/Al, a Ni/Al, az Pb/Al, a V/Al és a Zn/Al hányadosokat, lényeges eltérést figyelhetünk meg az adott redox-érzékeny nyomelemek dúsulásának mértékében (11. ábra). A Cu, a Ni és az Pb Al-normált koncentrációaránya (ppm/g/g%) általában 20–50 közötti érték, ezzel ellentétben a V és a Zn megfelelő aránya 100–150 körüli. Figyelembe véve ALGEO & MAYNARD (2004) megfigyeléseit (2. ábra), ez a különbség szulfidos anoxikus, azaz euxin környezetet tükröz a Pécselyi Tagozat szervesanyagban gazdag képződményeinek felhalmozódásakor. Az euxin környezetet erősíti meg több mintában a Co dúsulása is (8. ábra), valamint valószínűleg ezzel magyarázható a Cr igen kicsi, többnyire a kimutatási határ alatti koncentrációja (1. táblázat). A redox-küszöbszintektől (2. ábra) az Pb/Al hányados dúsulásának mértéke tér el, amely a vizsgált mintákban a „gyenge euxin-affinitású” elemekkel (Cu, Ni) mutat rokonságot. Ez a különbség valószínűleg az üledékgyűjtőbe jutó ólomtartalmú ásványok korlátozott mennyiségére vezethető vissza. Hangsúlyozni kell azonban azt, hogy a vizsgált karbonátos rendszer átlagos TOC-tartalma jóval kisebb (1. táblázat), mint a modell kidolgozásakor tanulmányozott törmelékes kőzeteké (fekete palák). Az eltérő összetétel következtében a két szervesanyagban gazdag kőzettípus geokémiai tulajdonságai között így számos – kevésbé ismert – eltérés állhat fenn.

A nosztori-völgyi szelvény kőzeteiben a Co és a Cr kis koncentrációja miatt az őskörnyezet redox viszonyainak jellemzésére a Ni/Co, a V/Cr és a V/(V+Ni) nyomelemarányok közül csak a V/(V+Ni) index tekinthető megbízhatónak. Ez a vizsgált mintákban 0,3–0,9 között változik (1. táblázat), azonban a minták többségében 0,6–0,8 közötti, amely uralkodóan anoxikus (részben dizoxikus) környezetnek felel meg (HATCH & LEVENTHAL 1992).

A TOC–S_{tot}–Fe_{tot} kapcsolat értelmezése

A Pécselyi Tagozat bitumenes mészkőmintáinak TOC- és S-tartalma a szervesanyagban gazdag törmelékes kőzetekhez képest egyaránt kicsi, általában 1 g/g% alatti, illetve 0,05–0,1 g/g% közötti érték (1. táblázat), amely a karbonát-ásványok felhígító hatásának eredménye. A vizsgált minták összetételét a S–TOC diagramon (3. ábra) ábrázolva megállapítható, hogy az oxikus környezetre jellemző S/C=0,4 egyenes alatt tömörülő mintapontok gyakorlatilag független S–TOC eloszlást tükröznek. Az adatokra illesztett egyenes ($r^2=0,24$) tengelymetszete pozitív, ezért a vizsgált minták képződésekor Fe-korlátozott, anoxikus környezet állhatott fenn.

A piritben kötött Fe százalékos arányának megbecsülésére az Fe_{tot}–TOC–S_{tot} diagramot alkalmaztuk (DEAN & ARTHUR 1989; ARTHUR & SAGEMAN 1994). A Pécselyi Tagozat vizsgált mintáit képviselő adatsorra illesztett egyenes a TOC csúcából kiindulva az Fetot–Stot élt ~0,45 S/Fe aránynál metszi (4. ábra), amely megerősíti a feltételezett Fe-korlátozott üledékképződési környezetet. A

metszéspont helyzete alapján (figyelembe véve a kisebb TOC értékekhez tartozó nagyobb szórást) a vas ~84%-a (80–85%) található a piritben, ez ~0,84 (0,80–0,85) DOP értéknek felel meg. A $DOP > 0,75$ értékek erősen rétegzett anoxikus vízoszlopot jeleznek az üledékképződés során (RAISWELL et al. 1988; RIMMER 2004), ezért a Pécselyi Tagozat nosztori-völgyi rétegsorának lerakódásakor az üledékképződés és a korai diagenézis Fe-korlátozott, anoxikus környezetben mehetett végbe.

A DOP és a DTMP viszonyszámok értékelése

A műveletileg meghatározott szekvens kioldásos frakciók ICP-AES módszerrel meghatározott fémtartalmát a *II. táblázat* tartalmazza. A Pécselyi Tagozat szervesanyagban gazdag kőzeteiből kiválasztott 23 minta közül a sósavas feltárást követően 17 mintából állt rendelkezésre oldási maradék, ezért a DOP és a DTMP értékek meghatározására csak ezekből nyílt lehetőség (*III. táblázat*). A szerves kioldásos I. frakcióban a Zn-, a Cu- és az Pb-koncentráció általában a kimutatási határ alatti (*II. táblázat*), ezért a DTMP viszonyszámok ezekre az elemekre értelmezhetetlenek. A teljes kőzetből meghatározott nyomelemösszetétel alapján (*I. táblázat*) különböző koncentrációban mindhárom elem kimutatható a vizsgált mészkőmintákból, ezért feltételezhető, hogy mennyiségüket elsősorban a szervesanyaggal képzett komplexek befolyásolják.

Eredményeink alapján a DOP értékek 1–37% között ingadoznak, illetve több mintában értelmezhetetlenek (nincs pirit-frakció, azaz HNO_3 -oldható maradék). Az analitikailag meghatározott (*III. táblázat*) és az $\text{Fe}_{\text{tot}}\text{-TOC-S}_{\text{tot}}$ diagram (*4. ábra*) alapján becsült DOP értékek közötti nagy különbség felhívja a figyelmet arra, hogy az Fe_{tot} mennyisége és a különböző oldhatóságú fázisok aránya nem tükrözi az üledékképződési környezet elsődleges bélyegeit. Ez a nosztori-völgyi szelvény mintáiban a felszíni oxidációs folyamatok következtében a pirit átalakulásának következménye lehet, amely a HNO_3 -oldható szulfid-fázis csökkenésén és – ezzel párhuzamosan – az oxidok és oxihidroxidok (másodlagos reaktív-fázis) mennyiségének növekedésén keresztül a DOP jelentős csökkenését idézte elő. Ezt támasztja alá HÁMORNÉ VIDÓ M. (szóbeli közlés) korábbi tapasztalata is, aki a nosztori-völgyi szelvény 30 cm mélységből vett mintáiban a pirit jelentős mértékű oxidációját figyelte meg.

A DTMP arányok a DOP értékektől független eloszlást tükröznek (*III. táblázat*). Ez az eloszlás – a szelvényben elfoglalt helyzetnek megfelelően – határozott, éles ugrást mutat. A Bi, a Co, a Cd, a Ni, a Cr és az Ag DTMP értékei a rétegsor középső (~8 m) szakaszától válnak értelmezhetővé és – a Cr kivételével – kevéssé változnak (*12. ábra*). Ez az eloszlás nem magyarázható a felszíni mállási folyamatokkal; valószínűleg elsődleges, az üledékképződés körülményeit érintő változást tükröz. A felszíni oxidációs folyamatok következtében – a DOP értékekhez hasonlóan – a vizsgált minták DTMP értékeit sem célszerű az üledékképződési környezet redox viszonyainak közvetlen jellemzésére felhasználni. A Bi, a Co, a Cd, a Ni, a Cr és az Ag DTMP viszonyszámaiban megfigyelhető relatív változás azonban az üledékképződés sebességében, illetve az üledékgyűjtőbe kerülő szervesanyag típusában bekövetkező változásra utalhat (CRUSE & LYONS 2004). A

II. táblázat. A nosztori-völgyi minták reaktív (I. frakció) és pirit (II. frakció) fázisának fémkoncentrációi (ppm). Jelmagyarázat: LoD: kimutatási határ alatt

Table II Metal concentrations (in ppm) in the reactive (fraction I) and pyrite (fraction II) phase for Nosztor Valley samples. Legend: LoD lower of detection limit

I. frakció										
minta	Fe	Zn	Pb	Bi	Co	Cd	Ni	Cr	Cu	Ag
SH-1	1506	LoD	LoD	63	LoD	LoD	LoD	6	LoD	LoD
SH-2	528	LoD	22	29	LoD	LoD	LoD	2	LoD	LoD
SH-3	307	LoD	15	3	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	0,5
SH-4	40	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD
SH-5	601	LoD	30	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD
SH-6	59	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD
SH-7	76	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD
SH-8	38	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD
SH-9	352	202	LoD	459	127	164	133	564	LoD	217
SH-10	510	LoD	LoD	286	125	154	130	565	LoD	203
SH-11	155	LoD	LoD	250	126	158	127	559	LoD	203
SH-12	816	LoD	LoD	219	125	152	131	553	LoD	206
SH-13	1330	LoD	LoD	445	156	51	182	787	LoD	244
SH-15	354	LoD	LoD	320	158	49	182	764	LoD	244
SH-19	302	LoD	LoD	312	155	50	184	771	LoD	245
SH-21	645	LoD	LoD	310	157	48	185	776	LoD	259
SH-22	700	LoD	LoD	287	157	49	182	763	LoD	254
II. frakció										
minta	Fe	Zn	Pb	Bi	Co	Cd	Ni	Cr	Cu	Ag
SH-1	263	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	3	8	LoD	LoD
SH-2	294	LoD	21	LoD	3	LoD	3	LoD	LoD	LoD
SH-3	122	LoD	LoD	LoD	1	LoD	9	LoD	LoD	LoD
SH-4	8	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD
SH-5	353	LoD	LoD	LoD	3	LoD	18	LoD	LoD	3,33
SH-6	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD
SH-7	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD
SH-8	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD	LoD
SH-9	74	LoD	667	553	803	779	1024	909	747	562
SH-10	75	LoD	688	569	796	747	1019	899	641	564
SH-11	2	LoD	673	570	799	737	1023	881	575	563
SH-12	77	LoD	650	565	798	737	1015	878	537	565
SH-13	72	LoD	808	681	863	672	1116	1061	720	697
SH-15	97	LoD	797	647	857	665	1118	1042	688	707
SH-19	33	LoD	749	661	859	661	1112	1028	681	717
SH-21	40	LoD	1016	865	897	632	1218	1390	1353	1086
SH-22	44	LoD	981	901	901	621	1203	2597	1372	1023

III. táblázat. A DOP és a DTMP viszonzyszámok

Table III DOP and DTMP values

minta	DOP (%)	DTMP (%)						
		Pb	Bi	Co	Cd	Ni	Cr	Ag
SH-1	15	-	-	-	-	-	57	-
SH-2	36	49	-	-	-	-	-	-
SH-3	28	-	-	-	-	-	-	-
SH-4	16	-	-	-	-	-	-	-
SH-5	37	-	-	-	-	-	-	-
SH-9	17	-	55	86	83	88	62	72
SH-10	13	-	67	86	83	89	61	73
SH-11	2	-	69	86	82	89	61	73
SH-12	9	-	72	86	83	89	61	73
SH-13	5	-	60	85	93	86	57	74
SH-14	1	-	-	-	-	-	-	-
SH-15	21	-	67	84	93	86	58	74
SH-19	10	-	68	85	93	86	57	75
SH-20	1	-	-	-	-	-	-	-
SH-21	6	-	74	85	93	87	64	81
SH-22	6	-	76	85	93	87	97	80
SH-23	3	-	-	-	-	-	-	-

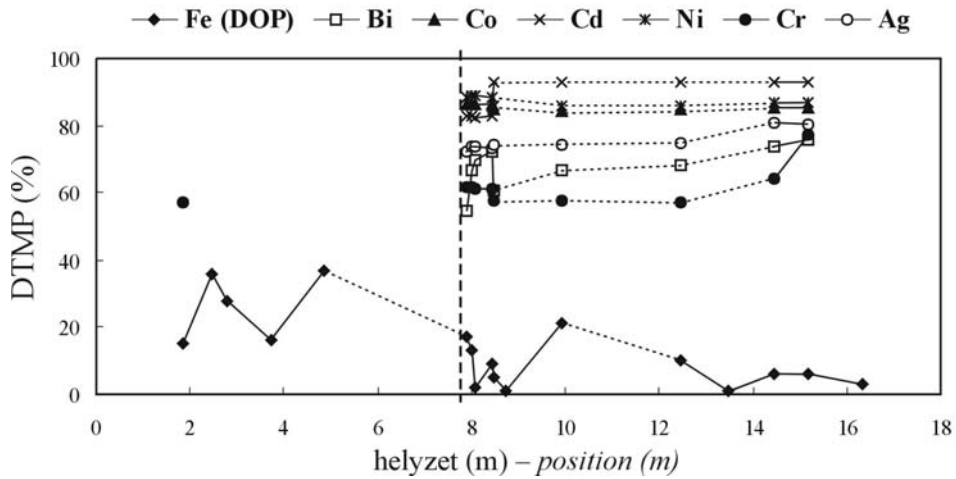
nosztori-völgyi szelvényben sem az üledékképződés sebességét, sem a megőrződött szervesanyag típusát nem vizsgáltuk, ezért a rendelkezésünkre álló adatokból a DTMP értékekben tapasztalható hirtelen változás oka nem adható meg.

Összefoglaló következtetések

A Sándorhegyi Formáció szervesanyagban gazdag kifejlődésének szervesetlen geokémiai jellemzéséhez a nosztori-völgyi szelvényből (Pécselyi Tagozat, Csopak) vastagréteges mészkő, vékonyréteges mészkő és laminit csoportokba sorolt mintákat vizsgáltunk.

Eredményeink alapján valamennyi minta PAAS összetételhez viszonyított, Al-normált fő- és nyomelem dúsulási tényezőjének eloszlása hasonló, amely a vizsgált szelvény kialakulásakor közel állandó környezeti feltételekre (pl. terrigén beszállítás mértéke, lehordási terület típusa) utal. A terepen megfigyelhető eltérő makroszkópos bélyegek – a teljes kőzet kémiai összetételének lényeges megváltozása nélkül – az üledékképződés jellegének, illetve a diagenezisnek a hatását tükrözik.

A P_2O_5 , a Th, a Nb, az Y és a Ba nagy dúsulási tényezője (magnövekedett bioproduktivitás), a $CaO+Na_2O-Al_2O_3-K_2O$ háromszögdiagram eredménye (K-gazdagodás, arid-szemiarid klíma), a redox-érzékeny nyomelemek dúsulása



12. ábra. A DTMP értékek eloszlása a Pécselyi Tagozat nosztori-völgyi szelvényében
 Fig. 12. Distribution patterns of DTMP values in the Nosztor Valley section of the Pécsely Member

(oxigénhiányos környezet), a $V/(V+Ni)$ index és a $TOC-S_{tot}-Fe_{tot}$ rendszer feltárt összefüggései (erősen rétegzett anoxikus vízoszlop) megerősítik a korábbi őskörnyezeti modellt (CSILLAG & HAAS 1993; MONOSTORI 1994; BUDAI & HAAS 1997; CSILLAG 1999; NAGY 1999). A szervesetlen geokémiai vizsgálat eredményeként azonban néhány környezeti tényező pontosítást is sikerült megvalósítanunk:

(1) a vas mennyisége és eloszlása (dúsulási tényező, Fe/Al arány, $Fe_{tot}-TOC-S_{tot}$ kapcsolat) alapján az üledékképződés és a korai diagenézis során a Fe elérhetősége korlátozott volt, amely a terrigén törmelék szállítás lecsökkenésére vezethető vissza a késő-juli karbonátos üledékgyűjtőben;

(2) a redox-érzékeny nyomelemek (Cu/Al , Ni/Al , Pb/Al , V/Al és Zn/Al arány) eltérő mértékű dúsulása, valamint a Co és a Cr koncentrációja szulfidos anoxikus, azaz euxin környezetet tükröz a Pécselyi Tagozat szervesanyagban gazdag képződményeinek felhalmozódásakor.

A nosztori-völgyi szelvény mintáiban a felszíni oxidációs folyamatok következtében az analitikailag meghatározott és az $Fe_{tot}-TOC-S_{tot}$ diagram alapján becsült DOP értékek között nagy a különbség, ezért a DOP és a DTMP viszonyszámok nem használhatók fel az üledékképződési környezet redox viszonyainak közvetlen jellemzésére. A rétegsor középső részén (~8 m) a Bi , a Co , a Cd , a Ni , a Cr és az Ag DTMP arányaiban megfigyelhető relatív változás azonban az üledékképződés sebességében, illetve az üledékgyűjtőbe kerülő szervesanyag típusában bekövetkezett változásra utalhat.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki BUDAI Tamásnak, FÖLDINÉ POLYÁK Klárának, HARTYÁNI Zsuzsannának, HÁMORNÉ VIDÓ Máriának és PÓSFAI Mihálynak a kutatás különböző fázisaiban nyújtott segítőkész munkájukért, valamint értékes elméleti

és gyakorlati tanácsaikért. SZAUER Mihályné, ANDRIKÓ Lászlóné, BAKOS Józsefné, MERÉNYI László technikusokat, IMRE Kornélia PhD hallgatót és AUGUSZTINY Zoltán tudományos segédmunkatársat a laboratóriumi munkák során nyújtott segítségükért illeti köszönet.

Ezzel a tanulmánnyal a szerzők HLAIVAY József professzor emlékének szeretnének tisztelegni, aki tanszékvezetőként megteremtette a kutatás intézményi feltételeit.

Irodalom – References

- ALGEO, T. J. & MAYNARD, J. M. 2004: Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. – *Chemical Geology* 206, 289–318.
- ARTHUR, M. A. & SAGEMAN, B. B. 1994: Marine black shales: depositional mechanisms and environments of ancient deposits. – *Annual Reviews on Earth and Planetary Sciences* 22, 499–661.
- BAILEY S. W. 1984: Crystal chemistry of the true micas. – In: BAILEY S. W. (Ed): Micas. – *Reviews in Mineralogy* 13, 13–66.
- BAILEY S. W. (Ed) 1988: Hydrous phyllosilicates. – *Reviews in Mineralogy* 19, 725 p.
- BELLANCA, A., CLAPS, M., ERBA, E., MASETTI, D., NERI, R., PREMOLI SILVA, I. & VENEZIA, F. 1996: Orbitally induced limestone/marlstone rhythms in the Albian–Cenomanian Cismon section (Venetian region, northern Italy): sedimentology, calcareous and siliceous plankton distribution, elemental and isotope geochemistry. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 126, 227–260.
- BERNER, R. A. 1970: Sedimentary pyrite formation. – *American Journal of Sciences* 268, 1–23.
- BERNER, R. A. 1984: Sedimentary pyrite formation: an update. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 605–615.
- BERNER, R. A. & RAISWELL, R. 1984: C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. – *Geology* 12, 365–368.
- BIHARI D., DARIDÁNE TICHY M., DUDKO A. & HORVÁTH I. 1985: A Dunántúli Középhegység szénhidrogénprognózisa. Összefoglaló jelentés, 2. rész. – Kézirat, Magyar Állami Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest, 153 p.
- BUDAI T. & CSILLAG G. 1998: A Balaton-felvidék középső részének földtana. – *A Bakony természettudományi kutatásainak eredményei* 22, Zirc, 118 p.
- BUDAI, T. & HAAS, J. 1997: Triassic sequence stratigraphy of the Balaton Highland, Hungary. – *Acta Geologica Hungarica* 40/3, 307–335.
- CALVERT, S. E. & PEDERSEN, T. F. 1992: Organic carbon accumulation and preservation in marine sediments: how important is anoxia? – In: s, J. W. (Eds): Organic Matter: Productivity, Accumulation and Preservation in Recent and Ancient Sediments. – Columbia University Press, New York, 231–263.
- CALVERT, S. E. & PEDERSEN, T. F. 1993: Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. – *Marine Geology* 113, 67–88.
- CRUSE, A. M. & LYONS, T. W. 2004: Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales. – *Chemical Geology* 206, 319–345.
- CSILLAG G. 1999: Sándorhegyi Formáció. – In: BUDAI T, CSÁSZÁR G., CSILLAG G., DUDKO A., KOLOSZÁR L. & MAJOROS Gy.: A Balaton-felvidék földtana. – MÁFI kiadvány, Budapest, 71–75.
- CSILLAG G. & HAAS J. 1993: Sándorhegyi Formáció. – In: HAAS J. (Szerk): Magyarország litosztratigráfiai alapegységei, Triász. – MÁFI kiadvány, Budapest, 71–73.
- DEAN, W. E. & ARTHUR, M. A. 1989: Iron-sulfur-carbon relationships in organic-carbon-rich sequences. I. Cretaceous Western Interior Seaway. – *American Journal of Sciences* 289, 708–743.
- DYMOND, J., SUESS E. & LYLE, M. 1992: Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity. – *Paleoceanography* 53, 163–181.
- EINSELE, G., RICKEN, W. & SEILACHER, A. 1991: Cycles and Events in Stratigraphy – Basic Concepts and Terms. – In: EINSELE, G., RICKEN, W. & SEILACHER, A. (Eds): Cycles and Events in Stratigraphy. – Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3–19.

- HAAS J. (Szerk.) 2004: Magyarország geológiája, Triász. – Eötvös Kiadó, Budapest, p. 18.
- HATCH, J. R. & LEVENTHAL, J. S. 1992: Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA. – *Chemical Geology* 99, 65–82.
- HUERTA-DIAZ, M. A. & MORSE, J. W. 1990: A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. – *Marine Chemistry* 29, 119–144.
- HUERTA-DIAZ, M. A. & MORSE, J. W. 1992: Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2681–2702.
- HUTCHEON, I., BLOCH, J., DE CARITAT, P., SHEVALIER, M., ABERCROMBIE, H. & LONGSTAFFE, F. 1998: What is the cause of potassium enrichment in shales? – In: SCHIEBER, J., ZIMMERLE, W. & SETHI, P. S. (Eds): *Shales and Mudstones*. Schweizerbartische Verlagbuchhandlung, Stuttgart, 107–128.
- JONES, B. & MANNING, D. A. C. 1994: Comparison of geochemical indices used for the interpretation of the paleoredox conditions in ancient mudstones. – *Chemical Geology* 111, 111–129.
- LEVENTHAL, J. S. 1983: An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as an indicator of environments of deposition. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 133–138.
- MCLENNAN, S. M. 2001: Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. – *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2, 2000GC000109, 24 p.
- MILODOWSKI, A. E. & ZALASIEVICZ, J. A. 1991: Redistribution of rare earth elements during diagenesis of turbidite/hemipelagite mudrock sequences of Llandovery age from central Wales. – In: MORTON, A. V., TODD, S. P. & HAUGHTON, P. D. W. (Eds): *Development in Sedimentary Provenance Studies*. – Geological Society of London Special Publication 57, 101–124.
- MONOSTORI, M. 1994: Ostracod evidence of the Carnian Salinity Crisis in the Balaton Highland, Hungary. – *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen* V. 193/3, 91–96.
- MORSE, J. W. & LUTHER III, G. W. 1999: Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63/19-20, 3373–3378.
- MÜLLER, A. 2002: Pyritization of iron and trace metals in anoxic fjord sediments (Nordasvannet fjord, western Norway). – *Applied Geochemistry* 17, 923–933.
- NAGY, Zs. R. 1999: Platform-basin transition and depositional models for the Upper Triassic (Carnian) Sándorhegy Limestone, Balaton Highland, Hungary. – *Acta Geologica Hungarica* 42/3, 267–299.
- NEMECZ, E. 1973: Agyagásványok. – Akadémiai Kiadó, Budapest, 507 p.
- OAKLEY S. M., DELPHEY C. E., WILLIAMSON K. J. & NELSON P. O. 1980: Kinetics of trace metal partitioning in model anoxic marine sediments. – *Water Research* 14, 1067–1072.
- RAISWELL, R. & BERNER, R. A. 1985: Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. – *American Journal of Science* 285, 710–724.
- RAISWELL, R., BUCKLEY, F., BERNER, R. A. & ANDERSON, T. F. 1988: Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. – *Journal of Sedimentary Petrology* 58, 812–819.
- RIMMER, S. M. 2004: Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). – *Chemical Geology* 206, 373–391.
- RIMMER, S. M., THOMPSON, J. A., GOODNIGHT, S. A. & ROBL, T. L. 2004: Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian–Mississippian marine black shales: geochemical and petrographic evidence. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 215, 125–154.
- R. VARGA A. 2005: Az öskörnyezeti viszonyok és a leholdási terület jellemzése a törmelékes üledékes kőzetek geokémiai vizsgálatának segítségével: áttekintés. – *Földtani Közlöny* 135/3,
- SCHULTZ, R. B. 2004: Geochemical relationships of Late Paleozoic carbon-rich shales of the Midcontinent, USA: a compendium of results advocating changeable geochemical conditions. – *Chemical Geology* 206, 347–372.
- TAYLOR, S. R. & MCLENNAN, S. M. 1985: *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. – Blackwell Scientific Publications Ltd., 312 p.
- VICZIÁN, I. 1987: Agyagásványok Magyarország üledékes kőzeteiben. – kézirat, Akadémiai doktori értekezés, Budapest. 205 p.
- WEAVER, C. E. 1989: *Clays, Muds, and Shales*. – Elsevier, Amsterdam. 819 p.