

SCHUBERT FÉLIX

**SZÉNHIDROGÉN-TARTALMÚ PALEOFLUIDUM-MIGRÁ-
CIÓ NYOMAINAK REKONSTRUKCIÓJA AZ ALFÖLD
KRISTÁLYOS ALJZATÁBAN, A SZEGHALOM-DÓM
TERÜLETÉN**

PhD értekezés

SZTE ÁSVÁNYTANI, GEOKÉMIAI ÉS KÖZETTANI TANSZÉK

Szeged, 2003

TARTALOM

Tartalom	1
1. Bevezetés	2
Rövidítések	5
2. Geológiai helyzet	7
2.1 A Szeghalom-dóm és környezetének elhelyezkedése	7
2.2. A Békési-medence kialakulása.....	9
2.3. A Szeghalom-dóm szerkezetfejlődése és közettani felépítése	12
3. Minták és módszerek	16
3.1. Mintakészítés	16
3.2. Vizsgálati módszerek	17
4. A vizsgált minták származási helye	40
5. Eredmények	41
5.1 Petrográfia - Szeghalom-Észak.....	41
5.2 Fluidum-zárvány petrográfia, Raman-spektroszkópia, mikrotermometria.....	45
5.3 UV-fluoreszcens-spektroszkópia	78
5.4 ¹ H-MAS-magrezonancia-spektroszkópia.....	82
5.5 Gázkromatográfia	84
5.6 Tömegspektrometria	86
6. Diskusszió	92
6.1 Kőzetváz, a repedésrendszer kialakulása	92
6.2 Szeghalom-Észak	94
6.3 Szeghalom-Nyugat	98
6.4 A kvarc fázis eredete, kora és képződési körülményei.....	101
6.5. Potenciális anyakőzetek	106
6.6. A 180. típusú fluidum	107
6.7. Egyéb CH ₄ -tartalmú fluidum-zárványok elterjedése a Szeghalom-dómon	112
7. Összefoglalás	122
Köszönetnyilvánítás.....	125
Irodalom	126
Mellékletek.....	138
Summary	154

1. Bevezetés

A Föld számos térségéből leírták már metamorf képződményekben előforduló - gazdaságilag hasznosítható mennyiségű - szénhidrogének megjelenését (pl. SALAH ÉS ALSHARHAN, 1998; MUNZ ÉS TÁRSAI, 2002). Ilyen esetekben a szénhidrogén-tartalmú fluidum - a felhajtóerő hatására - a környező üledékes medencéből áramlik felfelé a magas repedezett porozitással rendelkező képződményekbe. Metamorf képződményekben előforduló kőolaj-tartalmú fluidum valóban üledékes medencék szomszédságában elhelyezkedő, kiemelt helyzetű aljzatdómokban fordul elő (MUNZ ÉS TÁRSAI, 2002). A metamorf kőzetekben történő migráció elengedhetetlen feltétele az - uralkodóan - töréses porozitás kialakulása, ami rendszerint tektonikus esemény(-ek)hez kapcsolódik. Üledékes medencékkel határos aljzat-kiemelkedésekben e folyamatok kedvező összehatása folytán műrevaló földgáz- és kőolajtelepek alakulhatnak ki.

A repedésrendszerben vándorolt kőolajra utaló, legkézzelfoghatóbb bizonyítékot a gyakori, makroszkópos mennyiségben is előforduló bitumen nyomok szolgáltatnak, amelyek tájékoztathatnak mind az anyakőzetről és a szervesanyag érettségének mértékéről (LEVINE ÉS TÁRSAI, 1991), mind a kiindulási fluidum összetételéről (VOLK ÉS TÁRSAI, 2000). A repedésrendszerben migrált, szénhidrogén-tartalmú fluidum maradványait - nyitott vagy csak részben zárt rendszer esetén - különböző típusú és működésű, másodlagos hatások érhették, amelyek következtében a kezdeti fluidum összetétele csak részben rekonstruálható. A migráció nyomás és hőmérsékleti körülményeiről illetve annak idejéről a kőolaj szilárd maradványai-ból kevés és gyakran meglehetősen bizonytalan információk szerezhetők. A repedésrendszerben (pórusterben) jelenlévő fluidum nyomai - szerencsés esetben - a fluidumból kiváló ásványokban, fluidum-zárványok formájában őrződhetnek meg (ROEDDER, 1984). Amennyiben a zárványoknak sem összetétele, sem térfogata nem változott meg a bezáródást követően, felhasználhatók a migráló fluidum fizikai és kémiai viszonyainak tisztázására. Ideális esetben e zárványok akár egy milliárd évnél idősebb fluidum-migráció nyomait is képesek megőrizni (DUTKIEWICZ ÉS TÁRSAI, 1998). A zárványtartalmú ásvány, repedéskitöltő szekvenciában elfoglalt helye alapján a fluidum-migráció relatív-, míg a velük kogenetikus/közel kogenetikus, kormeghatározásra alkalmas ásványok révén a fluidumvándorlás abszolút ko-

ra adható meg (WALGENWITZ ÉS TÁRSAI, 1990).

Nem-hasadó, ellenálló, szerkezeti felépítése, valamint csaknem minden földtani környezetben általános előfordulása révén a fluidum-zárványok megőrzésére és vizsgálatára legalkalmasabb ásvány a kvarc. Idiomorf kvarc kristályokba bezáródott, szénhidrogén-tartalmú fluidum-zárványokat elsőként MURRAY (1957) írt le mélyfúrásból származó mintákból Albertában (Kanada). Azóta számos szerző említ idiomorf kvarc kristályokat, amelyek folyékony szénhidrogén fluidumot csapdáztak (pl. RANTITSCH ÉS TÁRSAI, 1999). A Kárpát-medence környezetéből több helyről is említenek hasonló képződményeket, amelyek legismertebb képviselője a „*Máramarosi gyémántnak*” nevezett idiomorf, víztiszta, szénhidrogén-tartalmú kvarc (pl. DUDOK ÉS JARMOLOWICZ-SZULC, 2000). Több szerző kapcsolatot lát a magas szervesanyag-tartalmú képződmények és azokban, illetve szomszédságukban megjelenő intenzív (szénhidrogén-tartalmú) kvarc cementáció között (LEVINE ÉS TÁRSAI, 1991).

Szénhidrogén-tartalmú, fennőtt kvarc kristályok megjelenését említik JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) a Békési-medence északi peremén fekvő Szeghalom-dóm (SzD) aljzat-kiemelkedés repedéseiből. Az országhatáron is túlnyúló Békési-medence alkotja a Pannon-medence délkeleti szektorának jelentős részét. Helyenként a 6000 méteres mélységet is meghaladó medence határait kiemelt helyzetű, paleozóos korú magmás és metamorf kőzetekből felépülő aljzat-kiemelkedések alkotják. E kiemelkedésekhez, valamint a felettük települő üledékes képződményekhez számos szénhidrogén telep kapcsolódik (TELEKI ÉS TÁRSAI, 1994).

A Békési-medence északi peremét alkotó, legnagyobb méretű aljzat-kiemelkedés a Szeghalom-dóm, amelyet paleozóos korú kőzetek, túlnyomórészt gneiszek és amfibolit építenek fel (M. TÓTH ÉS TÁRSAI, 2000), amelyekre - a miocéntől kezdődően - vastag, üledékes összletek települtek. A Szegedi Tudományegyetem Ásványtani, Geokémiai és Közettani Tanszékén több éve folynak kutatások, amelyek a dómot felépítő képződmények premetamorf eredetét (M. TÓTH, 1994) illetve metamorf fejlődéstörténetét (Szederkényi, 1984; M. TÓTH ÉS TÁRSAI, 2000) igyekeznek tisztázni. A metamorf kőzetek repedéseiben kivált ásványok illetve a pre-mezozóos kőzetekre települő üledékes kőzetek komplex stabil izotópos-, ásványkémiai- illetve mikrotermometriai vizsgálatával sikerült körvonalazni a dóm oligocénnél fiatalabb szerkezetfejlődési történetét (Juhász ÉS TÁRSAI, 2002). JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) a

SzD repedéskitöltő ásványait vizsgálva jól definiált repedéskitöltő ásványszekvenciát állapítottak meg. A repedéseket cementáló első makroszkópos méretű ásványfázist víztiszta, fennőtt, idiomorf kvarc kristályok alkotják, amelyek több generációban bezáródott, szénhidrogén-tartalmú fluidum-zárványokat tartalmaznak.

A jelenleg hozzáférhető mélyfúrási maganyagok újrvizsgálatával megkíséreltem lehatárolni, hogy a SzD és környezetének mely területeit érintette a repedéseket cementáló, CH-tartalmú kvarc kiválás, illetve kideríteni vajon a dóm egészére érvényes-e a meghatározott ásványszekvencia. JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) vizsgálataikban - az arra alkalmas fluidum-zárványok kis száma miatt - nem tértek ki a kvarc cementáció hőmérsékleti körülményeinek tisztázására, amit ezért vizsgálataim egyik fő céljául tűztem ki.

Mivel a sztratigráfiai (Juhász és Társai, 2002) és palinológiai (M. Tóth és Társai, 2003) bizonyítékok alapján a CH-tartalmú kvarc fázis kiválási kora bádeninél idősebb, a zárványokba bezáródott fluidum anyaköze nem lehet azonos a jelenleg termelt kőolaj anyaközetével. Mivel ilyen idős kőolajat eddig nem tártak fel a SzD-on, vizsgálatával egy korai CH-tartalmú fluidum-migráció részletei tárhatók fel.

A nagyszámú növekedési zóna mentén bezáródott CH-zárványok - a keveredés miatt - megnehezítik a közvetlen analitikai módszerek (gázkromatográfia, ^1H -NMR-spektroszkópia) alkalmazását, míg a bezáró ásvány zavaró hatása a közvetett módszerek (Raman-, mikro-UV-fluoreszcens-, infravörös-spektroszkópia) alkalmazását korlátozza. Ezen nehézségeket a különböző vizsgálati módszerek eredményeinek kombinálásával, illetve egy új, tömegspektrometrián alapuló módszer alkalmazásával próbáltam meg kiküszöbölni.

A petrográfiai- és az alkalmazott vizsgálati módszerek révén megkíséreltem lehatárolni az azonos/hasonló összetételű illetve érettségű fluidum által érintett részterületeket illetve ahol lehetséges volt, meghatároztam az eltérő fluidum típusok megjelenésének relatív idejét.

Rövidítések

A dolgozatban a gyakran ismétlődő szakkifejezésekre, az angol nyelvű szakirodalomban használatos rövidítéseket alkalmaztam.

T_{hom} = homogenizációs hőmérséklet

T_{mICE} = a jég végső oladási hőmérséklete

T_{nICE} = jég nukleációs hőmérséklet

T_e = eutektikus hőmérséklet

FI = fluidum-zárvány (*fluid inclusion*)

FIA = egy generációs fluidum-zárvány csoport (*fluid inclusion assemblage*) (GOLDSTEIN ÉS REYNOLDS, 1994)

korai/átmeneti/késői P/S/PS FI = elsődleges/másodlagos/pszeudo-másodlagos genetikájú fluidum-zárvány, ami a befoglaló kristály kiválásához (növekedési zónáihoz) képest korai/átmeneti/késői keletkezésű

V = gáz/gőz fázis

L = folyadék fázis

S = szilárd fázis

F_{vap} = a V fázis területe / a fluidum-zárvány területe (a zárványról készült képen mérve)

ÁGK- = a Szegedi Tudományegyetem, Ásványtani, Geokémiai és Közettani Tanszékének mintajele

PI = dominánsan folyékony szénhidrogént tartalmazó fluidum-zárvány (*petroleum inclusion*)

CH_L = standard légköri nyomáson és hőmérsékleten folyékony szénhidrogén

CH_V = standard légköri nyomáson és hőmérsékleten légnemű szénhidrogén

SzD = Szeghalom-dóm

KT = Központi terület (a Szeghalom-dóm Sz-2, -11, -12, -20, -167, -176 és -180. sz. fúrásokat magában foglaló része)

R/G arány = Fluoreszcensintenzitás 650nm/ Fluoreszcensintenzitás 500nm

Sz-É = Szeghalom-Észak

Sz-Ny = Szeghalom-Nyugat

L+V típus = szoba hőmérsékleten dominánsan folyadék fázist valamint kisebb mennyiségű

gáz/gőz fázist tartalmazó fluidum-zárvány, ami $L \rightarrow V$ módon homogenizálódik.

V + L típus = szoba hőmérsékleten dominánsan gáz/gőz fázist valamint kisebb mennyiségű folyadék fázist tartalmazó fluidum-zárvány, ami $V \rightarrow L$ módon homogenizálódik.

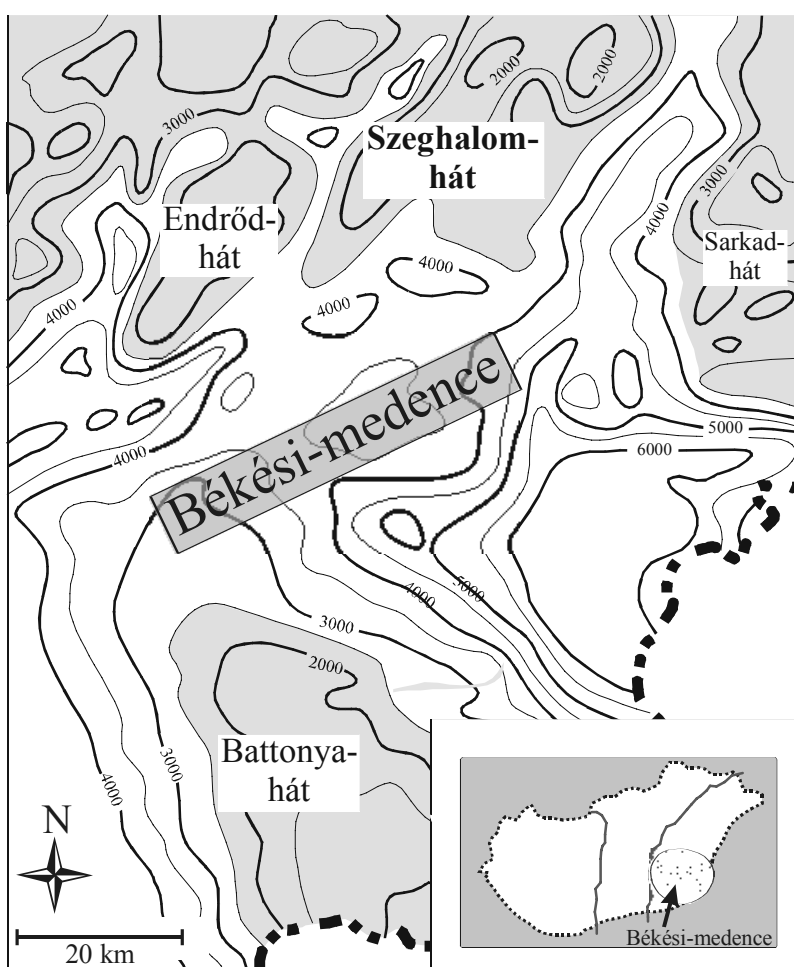
A **víz** kifejezés a dolgozatban az angol szakirodalomban használt brine terminusznak, azaz a litoszférában természetes módon megjelenő, H_2O mellett túlnyomó részben különböző kloridokat tartalmazó elektrolitnak felel meg.

KalcitI $\neq$ **KalcitII** = A JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) által bevezetett, arab számmal jelöltem az adott ásvány repedéskitöltő szekvenciában elfoglalt helyét. Az - általuk nem vizsgált - Sz-Ny-3. sz. fúrásban az eltérő repedéskitöltő ásványokat római számmal jeleztem.

2.1. A Szeghalom-dóm és környezetének elhelyezkedése, szerkezeti jellemzői

A Pannon-medence több, intramontán részmedencéből felépülő, mediterrán típusú, ív mögötti medence rendszer (HORVÁTH, 1988; ROYDEN ÉS TÁRSAI, 1988). E részmedencék legnagyobb mélységet elérő tagja az ország dél-keleti részén fekvő, 3900 km² területű, észak-nyugat-délkeleti irányban húzódó Békési-medence, melynek keleti része az országhatáron túlnyúlva Romániában is folytatódik (2.1.1. ábra). A Békési-medence földrajzilag az Alföld területén fekszik, melynek átlagos tengerszint feletti magassága 100 m.

A Békési-medencét északon, nyugaton és délen neogén képződményekkel fedett, paleozoós- és mezozoós korú magmás és metamorf kőzetekből felépülő hátak határolják. A medencét délen és délnyugaton két, uralkodóan variszkuszi korú, granitoid kőzetekből álló és permo-mezozoós képződményekkel fedett hát szegélyezi (SZALAI, 1977). Geofizikai bélyegei alapján POSGAY ÉS TÁRSAI (1996) a két hátat - több szerző (pl. WERNICKE, 1985; LISTER ÉS



2.1.1. ábra A Szeghalom-dóm és környezete

TÁRSAI, 1989) által leírt - mag komplexum (*core complex*) szerkezethez hasonlónak találta. A medence keleti részén több, kis hát található, melyek egyikét TARI ÉS TÁRSAI (1992) geofizikai módszerekkel vizsgálta és mag komplexumként írta le. Cirkon és apatit *fission track* adatok alapján e keleti, kristályos hátak közül három kiemelkedése a miocénre tehető (18.3-16.7 millió év) (TARI ÉS TÁRSAI, 1999; DUNKL SZEMÉLYES KÖZLÉS).

A hátak mentén a neogén és annál fiatalabb üledékek vastagsága 1000-2600 m között változik, míg a medence közepén meghaladja a 6500 m-es vastagságot is (TELEKI ÉS TÁRSAI, 1994). E nagy vastagságú fiatal képződményeket még egy fúrás sem harántolta, így alattuk az aljzat szerkezete nem ismert. Ezekhez a medenceperemi hátakhoz 17 olaj- és gáztelep kapcsolódik (TELEKI ÉS TÁRSAI, 1994).

2.2 A Békési-medence kialakulása

A medence képződését megelőzően a felső-krétában zajló takaróképződés során alakult ki a Kodru-takaró, amelynek nyomait ROZLOZSNYIK (1931) mutatta ki a romániai Apuseni-hegységben végzett térképezésekor. A medence mai aljzatát alkotó paleozoós- és mezozoós korú kőzetek északi vergenciájú takarós mozgását írta le BLEAHU ÉS TÁRSAI (1981) is a Apuseni-hegység területéről. E tektonikai zónát később geofizikai vizsgálatok (SZEPESHÁZY, 1979), majd petrográfiai megfigyelések (SZEDERKÉNYI, 1984; BALÁZS ÉS TÁRSAI, 1986) alapján nyugat felé is kiterjesztették. SZEPESHÁZY (1971) és PAP (1990) szerint a takarófronttól északra számos helyen fordul elő fordított rétegtani sorrend. Ezekben az esetekben a triász korú üledékes kőzetek a metamorf képződmények alatt helyezkednek el, ami feltételezhetően a takaróképződést előidéző tektonikai aktivitás következménye. A takarófront valószínűleg a Békési-medence alatt is megtalálható. Felső-kréta és paleogén képződményeket eddig nem tártak fel mélyfúrások a Békési-medencében.

A medence gyors süllyedése a középső-felső miocénben kezdődött, valószínűleg a litoszféra tágulásának következtében, ami a Keleti-Kárpátok szubdukciójához kapcsolódó folyamatként zajlott. Az egész Pannon-medencére jellemző, hogy tenziós-transztenziós illetve kompressziós-transzpressziós fázisok váltogatták egymást. Ez, a medence egészének feszültségterét alapvetően meghatározó két folyamat küzdelméből adódott, azaz az Apuliai-mikrokontinens közeledése délről illetve a szubdukciós folyamat váltakozó meglódulása illetve megtorpanása a Déli-Kárpátokban (CSONTOS ÉS TÁRSAI, 1999). Az orogén fázist a litoszféra hülése (és süllyedése) valamint a Pannon-tenger tavi- és tengeri üledékeinek lerakódása követte (SCLATTER ÉS TÁRSAI, 1980; MOLENAAR ÉS TÁRSAI, 1994).

A Pannon-medencében a középső-/felső-miocénben a legjelentősebb deformációs események az oldalelmozdulásos (*strike-slip*) vetőkhöz kötődnek. Az oldalelmozdulásos vetők között lokálisan, ferde tágulási és rövidülési zónák váltakoznak (ROYDEN ÉS TÁRSAI, 1982; ROYDEN ÉS TÁRSAI, 1983; ROYDEN, 1988).

BALLA (1985, 1990) szerint a Pannon-medencében a neogén során egyes kéreg blokkok rotációt végeztek, amit ő az észak-amerikai Szent András oldalelmozdulásos vetőn belüli 30-90°-os, neogén korú rotációs blokkmozgáshoz hasonlónak tart. TELEKI ÉS TÁRSAI (1994) szerint a Békési-medence valószínűleg egy hasonlóan komplex, neogén korú, ferde

extenzió okozta oldalelmozdulásos vetőrendszer része. Feltételezi azonban, hogy a medence ferde kompressziót és rotációt is szenvedett. A Békési-medencében az oldalelmozdulás nagysága nem ismert.

ROYDEN ÉS TÁRSAI (1983), POGÁCSÁS (1985) és RUMPLER ÉS TÁRSAI (1984, 1988) a Pannon-medencében a neogén korú vetőket kis szögű, lisztikus vagy elválasztó (*detachment faults*) vetőknek minősítik. TELEKI ÉS TÁRSAI (1994) egyes esetekben ezeket a korai felsőkréta korú áttolódásokhoz kapcsolódó vetők részleges újraéledésének vélik.

Az Atlanti-típusú, extenziós kontinens szegélyeken kialakuló üledékes rétegsor három részre tagolható:

A Békési-medencében a mezozoós- illetve az azoknál idősebb korú kőzetek képviselik a prerift képződményeket, amit a markáns eróziós diszkordancia bizonyít a paleozoós-mezozoós kőzetek és a középső-miocén-holocén korú medenceüledékek között. A prerift eredetét bizonyítja a paleozoós-mezozoós kőzeteket ért kompressziós, majd extenziós tektonikai hatások, amelyek megelőzték a középső-miocén-holocén korú üledékek lerakódását (TELEKI ÉS TÁRSAI, 1994). A bádeni és szarmata korú kőzetek (16.5-12 millió év) tekinthetők a színrift képződményeknek, míg a posztrift fázist a pannóniai és annál fiatal sorozatok építik fel. A színrift képződmények több helyütt a kiemelt helyzetű, kristályos hátakon is megjelennek (ÁRGYÉLÁN, 2001). ROYDEN (1988) szerint a Pannon-medencében az intenzív riftesedés és extenzió az alsó-miocénben (22 millió éve) kezdődött, majd az aktív tágulás zónája kelet felé mozgott. Így a Békési-medencében az intenzív riftesedés - feltehetőleg - a bádeni- és szarmata időszakokban folyt. A színrift fázisban a medence peremein - a fúrások maganyaga alapján - 0-275 m, míg a medence legmélyebb részein - a geofizikai felvételek

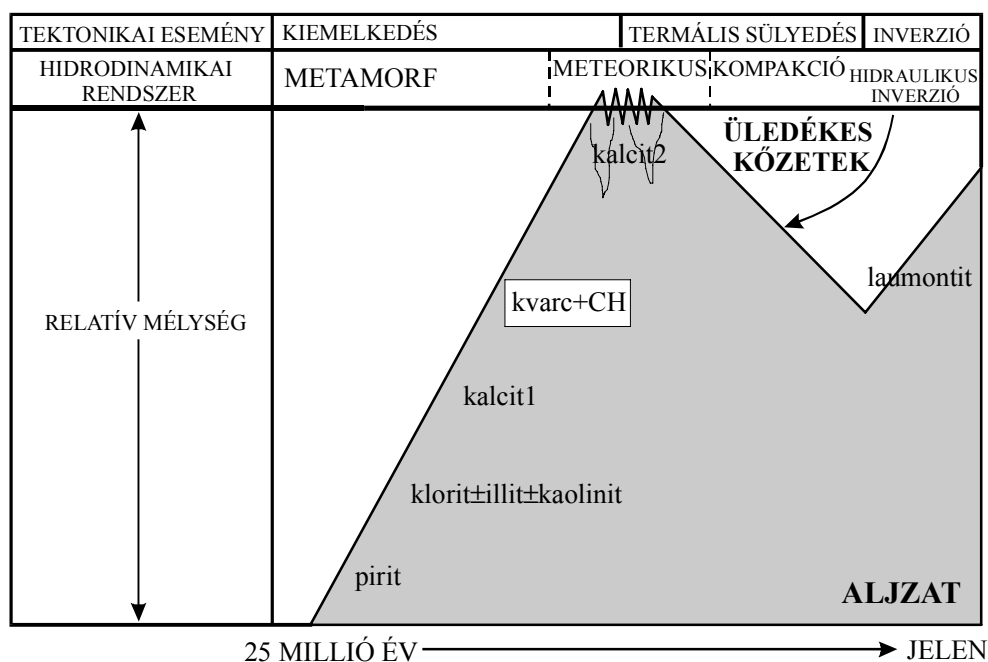
1. **Prerift képződmények**, amelyek a riftesedést megelőzően rakódtak le, illetve kerültek tektonikusan a riftesedő aljzatra.
2. **Színrift képződmények**, amelyek a riftesedéssel egyidejűleg, valamint
3. **Posztrift képződmények**, amelyek a riftesedés befejeződése után rakódtak le.

szerint - kb. 1000 m vastag üledék halmozódott fel sekély tengeri, brakkvízi környezetben. SZENTGYÖRGYI ÉS TÁRSAI (1994) szerint a szarmata képződmények szórványos hiánya pre-pannóniai korú erózióra utalhat. A medence mélyebb, központi részein a szarmata-pannóniai határt egy üledékmentes periódus jellemzi. Míg MATTICK ÉS TÁRSAI (1994) szeizmikus szelvények vizsgálatával kis mértékű illetve semmiféle diszkordanciát nem figyelt meg a pannóniai szelvény bázisán, addig POGÁCSÁS ÉS TÁRSAI (1994) a 12 és 9 millió év közötti időszakból kis mértékű üledékképződést illetve üledékhiányt említ.

A Békési-medence atipikus extenziós medence abból a szempontból, hogy a szinrift üledékek viszonylag kis vastagságúak (általában <1000 m), míg a posztrift üledékek vastagsága eléri a 6000 métert is, az aljzatot alkotó prerift kőzetek felszíne pedig lekerekített, ami az üledékképződést megelőző erózióra utal. A típusos extenziós medencékben rendszerint a szinrift fázisban a legnagyobbak a lokális relief különbségek. Így a meredek normál vetőkkel határolt árkokban nagy vastagságú üledékösszletek rakódnak le.

2.3. A Szeghalom-dóm szerkezetfejlődése

A geofizikai kutatások eredményeinek felhasználásával, valamint a dómot felépítő metamorf- és az azt fedő üledékes kőzetek ásvány- és geokémiai vizsgálataira támaszkodva JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) elkészítették a dóm vertikális mozgásait leíró modellt. Stabilizotópos-, ásvány- és geokémiai, fluidum-zárvány valamint palinológiai vizsgálataik, valamint a



2.3.1. ábra JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) után, módosítva.

geofizikai megfigyelések alapján a 2.3.1. ábrán bemutatott kiemelkedés-süllyedés modellt alakították ki. Az alábbiakban az ő eredményeik ismertetésével vázolom a SzD miocénnél fiatalabb szerkezetfejlődését. A középső-miocénben, a kéreg mélyebb részéből kiemelkedő kristályos hát töréses deformációt szenvedett, ami meredek (80-90°) repedések kialakulását eredményezte. A dóm kiemelkedésével párhuzamosan repedésekben jól meghatározható sorrendben pirit → kaolinit ± illit ± klorit → kalcit1 → kvarc → kalcit2 vált ki. A kalcit1 fázissal bezárólag az addig kivált ásványok mennyisége nagyságrendekkel kisebb, mint az azokat követőké, csupán műszeres vizsgálattal, mikroszkóppal mutathatók ki.

A kiemelkedés során a dóm migráló szénhidrogének zónájába került, aminek nyomai megfigyelhetők a kalcit1 és a kvarc határán illetve elsődleges fluidum-zárványokként a kvarcban. A szénhidrogén anyakőzetének mezozoós, paleogén vagy bádeni képződményt feltételeznek. Az alacsony szén- és oxigén izotóp aránnyal jellemezhető átlátszó- illetve barna

kalcit² - JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) szerint - a nyírási zónák mentén a kiemelkedett helyzetű dóm repedésrendszerébe jutott meteorikus víz jelenlétét jelzi. A kalcit² fázisban megjelenő oligocénnél fiatalabb (*Chenopodiaceae*) illetve miocén növényi pollenek (M. TÓTH ÉS TÁRSAI, 2003) szintén a repedésrendszer felszíni/felszínközeli kapcsolataira és kiemelt helyzetére utalnak. A dóm közelében található törmelékes üledékes kőzetek diagenezisében is megmutatkozik a felszíni víz hatása, erre utal a másodlagos porozitás eloszlása, kaolinit cement, a biotit sziderittel történt helyettesítése. Az extenzió következő lépéseként a Békési-medence és a környező kristályos hátaik süllyedni kezdtek (termális süllyedés), ami intenzív üledékképződést vont maga után. Ezt a repedéskitöltő kvarc és az üledékes kőzetek cement-jébe zárt fluidum-zárványok növekvő homogenizációs hőmérséklete jelzi. A diagenezis késői stádiumában (130 °C; 2-2,5 km mélységben) az alacsony sótartalmú, magas hőmérsékletű fluidum megjelenése a diagenetikus és repedéskitöltő ásványokban új hidraulikus rendszer kialakulását jelzi. Emellett rámutatnak arra, hogy az új hidraulikus rendszer kiépülése együtt jár a CH migrációs utak átalakulásával, amit halvány sárga és kék fluoreszcens színű, másodlagos zárványok megjelenése mutat a repedéskitöltő kvarc, kalcit² és laumontit fázisokban. A pliocén óta tartó tektonikus inverzió következtében a kristályos aljzat dóm repedései újra kinyíltak, ami laumontit kiválásához vezetett.

A Szeghalom-dóm kőzettani felépítése

A Békési-medence északi peremén fekvő Szeghalom-dóm paleozoós korú kőzetekből álló, tektonikailag kiemelt helyzetű hát. Kőzettanilag túlnyomórészt gneisz és amfibolit, alárendelten csillámpala építi fel. SZEDERKÉNYI ÉS TÁRSAI (1991) magasabb fokú kőzeteket kizárólag a dóm központi részéről említenek, míg az északi lejtőről kis fokú metamorf kőzeteket írtak le. Feltételezésük szerint ezek folyamatos átmenetet mutatnak a nagyfokú kőzetek felé, így azokat egy variszkuszi, szinkinematikus antiklinálisként értelmezték.

M. TÓTH ÉS TÁRSAI (2000) szerint a dóm több, egymástól mind premetamorf kiindulási kőzet, mind metamorf fejlődési út tekintetében markánsan elkülönülő egységekből áll. A kőzettani és geokémiai sajátosságok alapján meghúzott határok M. TÓTH ÉS TÁRSAI (2000) vizsgálatai szerint egybeesnek a geofizikai módszerekkel kimutatott zónákkal. A szerzők SzD központi részéről három, markánsan eltérő litológiájú egységet említenek, míg az észa-

ki lejtőt egy litológiai egység alkotja. Egyes fúrások (pl. Sz-180.) mindhárom - egymással tektonikus zónák mentén érintkező - egységet feltárják, míg mások csak egyet (Sz-173.) vagy kettőt (Sz-2.) tárnak fel. A jelenleg szerkezetileg legmagasabb helyzetű amfibolitot, amfibolos biotit gneiszet tartalmazó blokkot gránátos, szillimanitos biotitgneisz követi, amely tektonikus határ mentén eklogit reliktumokat tartalmazó amfibolitra települ.

Amfibolit, amfibol biotit gneisz, biotit gneisz: A dómot alkotó metabázitok normális amfibolitok, Ca-amfibollal, plagioklásszal, kvarccal és járulékos ásványokkal. E kőzetek geokémiai jellege igen változatos, de minden esetben ív mögötti tholeiites eredetre utal (M. TÓTH, 1994A,B), amelyben markánsan elkülönülő horizontokban üledékes képződmények hozzákeveredésére utaló bélyegek figyelhetők meg. Amfibol-plagioklász termométer alapján az összlet 600 °C alatti hőmérsékleten, közepes fokú metamorfózist szenvedett (M. TÓTH ÉS TÁRSAI, 2000). TODD ÉS M. TÓTH (LEADVA) illetve M. TÓTH (1994) 70 darab minta statisztikus feldolgozása alapján az eltérő kiindulási kőzetből keletkezett amfibolitok NyÉNy-KDK-i elrendeződését mutatta ki.

Gránátos, szillimanitos biotit gneisz: A gneisz az amfibolitnál alacsonyabb szerkezeti helyzetben fordul elő. Fő tömegét kvarc, biotit, kétféle földpát és opak fázisok alkotják. Fehér csillám csak nyomokban fordul elő. E magas metamorf fokú biotit gneisz index ásványok formájában szillimanitot és/vagy gránátot tartalmaz. Kiindulási kőzete - a dóm egész területén - nagy valószínűséggel inkább homokkő, mint normális pelit volt (M. TÓTH ÉS TÁRSAI, 2000). SZEDERKÉNYI (1984) premetamorf eredetű reliktkalkáli-földpát klasztokeletkeztetése említi ezekből a kőzetekből. Geokémiaileg mind a gneisz, mind a csillámpala aktív kontinentális szegélyen lerakódott üledékeknek bizonyult (M. TÓTH ÉS TÁRSAI, 2000), termobarometriai számítások és modellezés alapján a metamorfózis maximális hőmérséklete elérte a 700 °C-ot.

Amfibolit (eklogit után): Geokémiai jellege ív mögötti óceáni kérget reprezentáló bazalt, andezitre utal (M. TÓTH, 1994A,B). Az amfibolitban gyakran megjelennek korábbi szimplektites szövet maradványok illetve több mintából M. TÓTH (1995, 1997, 1998) retrográd eklogit írt le. Az eklogit fácies legmagasabb fokú paragenezise klinopiroxén+gránát+rutil+fengit+disztént tartalmaz, $T=600\text{ °C}$ és $p>12\text{ kbar-on}$. A magas nyomású metamorfózist követő - zöldpala fáciesig tartó - hűlést (és dekompressziót) albit- és tremolitban

gazdag szimplektit jelzi. Az ezt követő amfibolit fáciesű felülbélyegzést sötétzöld amfibol, plagioklász (An_{40}) és ilmenit megjelenése jelzi. M. TÓTH (1995, 1997) amfibol-plagioklász termométer alapján a szimplektit fázis képződését $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra, míg a T_{max} -ot $700\text{--}720\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra teszik.

Ortogneisz: A SzD északi lejtőjét építi fel, amely feltehetően része a SZEPESHÁZY (1973) által említett, az Alföld aljzatában húzódó DNy-ÉK-i csapású ortogneisz övnek. A kőzetet a csillámok helyenként (pl. Sz-11. sz. fúrás) rendkívül kis mennyisége, zónás földpátok valamint nagy méretű, sajátalakú akcesszórius ásványok (apatit, cirkon) jellemzik (ZACHAR ÉS M. TÓTH, 2003). A kőzet magmás eredetét támasztják alá a földpátokban gyakran megjelenő mirmekit zárványok. ZACHAR ÉS M. TÓTH (2001A, B) különböző képződési elméletek figyelembevételével a mirmekit elsődleges, magmás reliktvoltát valószínűsítik. Az ortogneisz sajátos jellemvonása az exotikus eredetű, eltérő metamorf fejlődésre utaló magmás és metamorf xenolitok és xenokristályok nagy mennyisége (ZACHAR ÉS M. TÓTH, 2003; M. TÓTH ÉS ZACHAR, 2003). Az M. TÓTH ÉS TÁRSAI (2000) illetve SCHUBERT ÉS M. TÓTH (2001) által a dóm északi előterében települt Sz-É-2. és Sz-É-11. sz. fúrásokból leírt milonitos nyírási zóna szintén az ortogneisz tektonikusan hatások révén átalakult változata.

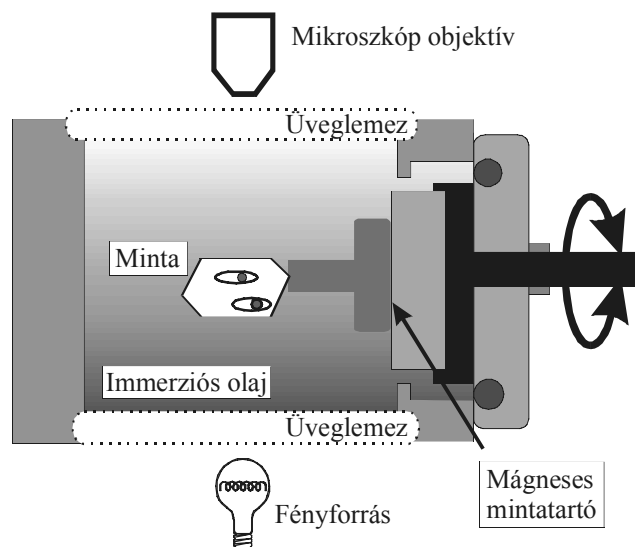
3.1. Mintakészítés

A fluidum-zárvány és UV-fluoreszcens vizsgálatokra kiválasztott kvarckristályokat a repedés faláról eltávolítva mindenekelőtt sósavban, majd desztillált vízben megtisztítottam. A vastagsziszolatokat SHEPHERD ÉS TÁRSAI (1985) útmutatása alapján készítettem. A zárványok felülíródását elkerülendő a minták vékonyításakor mellőztem a gyémánt vágókorong használatát és a teljes mintakészítési folyamat során ügyeltem, hogy hőmérsékletük ne emelkedjen 70 °C fölé. A megtisztított kristályokat - előre elkészített - műgyantatömbbe fűrt üregekbe helyeztem, majd ezt vákuum alatt Struers műgyantával ágyaztam be. A mintákat 4-5 órára 40 °C-ra melegített szárítókemencébe helyeztem. Ezután a műgyanta korongok egyik felét SiC csiszolóporral ($\varnothing$ 100-1200) addig csiszoltam, amíg a beágyazott kristályok kibukkantak. Ezt követően a csiszolt felületet 1 illetve 1/4 μm -es szemcseméretű Struers gyémánt-spray segítségével políroztam. A kapott polírozott felszínt „hagyományos” pillanatragasztóval egy tárgylemezre ragasztottam, majd a mintákat a kellő (500-800 μm) vastagságig csiszoltam, majd a fent említett módon políroztam. Az így kapott műgyanta korongokat acetonban feloldva kaptam meg a mindkét oldalon polírozott kvarc kristályokat. (A mikrotermometriai vizsgálatok rendszerint kb. 200 μm vastagságú csiszolatokon történnek. A 3-4-szer vastagabb csiszolatok készítését az indokolja, hogy a fluidum-zárványok mérete megközelíti a 800 μm -t, így azok a - lényegesen vékonyabb - csiszolatok készítésekor megsemmisülnének.)

A közvetlen analitikai- illetve az ^1H MAS NMR-spektroszkópiai vizsgálatokra kiválasztott kristályokat a fűróiszap eltávolítása után a felszínükre kivált karbonát eltávolítása érdekében fél napra 10 %-os sósavba helyeztem, amit óránként cseréltem. A további külső szerves szennyeződések eltávolításához több napon át tartó CCl_4 fürdőt alkalmaztam, amin az oldószert félnaponta cseréltem. A oldószernyomokat 24 órás, szobahőmérsékletű szárítással távolítottam el. Egyes kristályok felületéről a gondos válogatás és mosás ellenére sem sikerült az összes szennyeződést eltávolítani, ennek korrekcióként történő figyelembe vételére az egyes alkalmazott analitikai eljárások nyújtottak lehetőséget, amelyre később részletesen kitérek. Általánosságban a kristályok nagy része az előkészítés után sem makroszkópikus, sem mikroszkópikus felületi szennyezéseket nem tartalmazott.

3.2. Vizsgálati módszerek

A zárványokban bezárt fluidum vizsgálata a zárvány tartalmának közvetlen analízisével illetve a fluidum kiszabadítása nélkül, közvetett módszerekkel történhet. A (feltárást követő) közvetlen vizsgálatok révén nagyságrendekkel több és pontosabb információ szerezhető a vizsgált fluidum típusról. A hagyományosan alkalmazott közvetlen analitikai módszerek (pl. GC, GC-MS) ellen szól a több generációs zárványokat tartalmazó ásványfázisok vizsgálatakor a feltárást követő fluidum-keveredés. Egyes közvetett eljárások alkalmazásával lehetőség nyílik a kiválasztott FI vizsgálatára és a bezárt fluidum kvalitatív/pszeudo-kvalitatív jellemzésére. A dolgozatban az alábbi közvetett analitikai módszereket alkalmaztam: mikro-Raman-, mikro-UV-fluoreszcens- és ^1H MAS NMR-spektroszkópia, mikrotermometriát.



3.2.1 ábra A spindle stage vázlatos felépítése Anderson után (www.stfx.ca/people/aanderso/spin.html), módosítva.

vetett eljárások alkalmazásával lehetőség nyílik a kiválasztott FI vizsgálatára és a bezárt fluidum kvalitatív/pszeudo-kvalitatív jellemzésére. A dolgozatban az alábbi közvetett analitikai módszereket alkalmaztam: mikro-Raman-, mikro-UV-fluoreszcens- és ^1H MAS NMR-spektroszkópia, mikrotermometriát.

Az előzetes petrográfiai leírás elkészítése (különös tekintettel a FI generációk egymáshoz illetve a kristály növekedési zónáihoz viszonyított elhelyezkedésének meghatározása) során ANDERSON ÉS BODNAR (1993) által ismertetett módosított *spindle stage*-et használtam (3.2.1. ábra).

Raman-mikrospektroszkópia

E spektroszkópai módszer a Raman-szóródás jelenségén alapul, ami során a gáz, folyadék vagy szilárd anyag molekuláira bocsátott gerjesztő (rendszerint monokromatikus) fény hullámhossza a vizsgált anyagra jellemző hullámhosszal eltolódik (BURKE, 1994). Amennyiben egy molekula polarizálhatósága a rotáció vagy vibráció következtében megváltozik a ν frekvenciájú beeső sugárzás szóródó sugárzást eredményez, amelynek legintenzívebb része változatlan frekvenciájú lesz (Rayleigh-szóródás). Emellett megjelennek a ν ger-

jesztő sugárzás frekvenciájánál $\pm \nu$ -val eltérő frekvenciájú, lényegesen kisebb intenzitású jelek (Stokes- illetve anti-Stokes vonalak). Az anti-Stokes vonal mindig lényegesen kisebb intenzitású, általában nem vizsgálják (BURGER, 1999). A módszer elsősorban a kovalens molekulák kvalitatív és kvantitatív vizsgálatára alkalmas. A fluidum-zárványokban gyakran előforduló kloridok (sók) esetében az ionos kötés miatt a módszer nem alkalmazható (I. rendű Raman-jel nincs). Ilyen esetekben a zárványokat (a hűthető-fűthető asztal segítségével) hirtelen megfagyasztva, majd az eutektikumig felmelegítve és azt követően kb. 60 percet -150°C körüli hőmérsékleten tartva a méréshez megfelelően kristályos állapotú sóhidrát növesztethető (BAKKER SZEMÉLYES KÖZLÉS). A sóhidrátot felépítő kovalens kötések révén lehetőség nyílik azok Raman spektroszkópiás vizsgálatára, a zárványban előforduló só(-k) kvalitatív meghatározására. E módszer alkalmazható alacsony sótartalmú, vizes oldatokat bezáró zárványok esetében is, ahol az eutektikus hőmérsékleten csak kis mennyiségű olvadék keletkezik, ami megnehezíti a valós eutektikus hőmérséklet (optikai) megfigyelését, ezáltal az oldott só minőségének meghatározását.

A Raman-spektroszkópia alkalmazását korlátozhatja a gerjesztő lézer indukálta fluoreszcencia, ami nagyságrendekkel meghaladja a spontán Raman-szóródás intenzitását, ezáltal elfedve a Raman-jelet. Fluidum-zárványokat vizsgálva a fluoreszcencia fakadhat a bezáró ásványt szennyező elemektől (pl. átmeneti fémek) illetve a bezáródott fluidum egyes komponenseiből (pl. egyes aromás-, poliaromás szénhidrogénektől). Ezt kiküszöbölendő a CH_2 tartalmú zárványok gerjesztését $632,8\text{ nm}$ -es He-Ne lézerrel végeztem, így csökkenthető volt a fluoreszcenciából fakadó alapvonal emelkedés illetve a nagy energiájú gerjesztő forrás okozta esetleges fotodegradáció (ORANGE ÉS TÁRSAI, 1996). A konfokális optikai felépítés révén lehetővé vált a fókusz síkba állított objektumok mérése. Így kedvező esetben akár a $10\text{ }\mu\text{m}$ -nél kisebb zárványok egyes fázisainak mérésére is lehetőség nyílik.

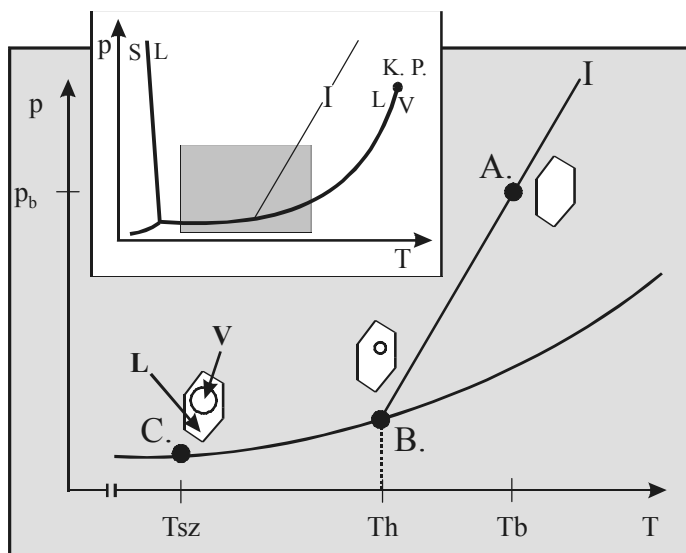
A Raman-spektroszkópiás méréseket egy Olympus BX-40-es mikroszkóphoz csatlakoztatott egysatornás, Dilor-Jobin Yvon mikroszondával, $100\times$ nagyítású, nagy munkatávolságú Olympus objektívvel készítettem. A gerjesztést $\lambda=532,2\text{ nm}$ -es (zöld) lézerrel illetve az esetek döntő többségében - a fent említett okok miatt - 30 mW -os, He-Ne ($\lambda=632,8\text{ nm}$) (vörös) lézerrel végeztem. A spektrumokat, amelyeket 5-ször 30 másodperces felvételi idővel vettem fel egy 15 bit dinamikus tartományú CCD detektor rögzítette.

A mérések megkezdése előtt a műszert szintetikus szilícium segítségével kalibráltam. A detektor $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ pontosságú spektrális felbontást tett lehetővé. A 3-4 mm átmérőjű pont-ra fókuszálható lézersugár segítségével a felszínhez minél közelebb elhelyezkedő zárványokban mind a folyadék-, mind a gáz fázist vizsgáltam. Ahol erre lehetőség nyílt, igyekeztem a méréseket az $5 \mu\text{m}$ -nél nagyobb zárványokon elvégezni. A fluidum-zárványok tartalmának vizsgálatát megelőzően, elsőként a befoglaló ásvány spektrumát rögzítettem. Ezáltal a későbbiekben lehetőségem nyílt a gáz- és folyadék fázisok színekéből a befoglaló ásvány spektrumához tartozó csúcsok elkülönítésére. A gáz fázis vizsgálatakor lehetőleg a zárvány falát érintő buborék középpontjába igyekeztem állítani a fókuszszíkot.

Mikrotermometria

A fluidum-zárványok a bezáró ásvány kiválásakor a rendszerben jelenlévő szilárd és/vagy folyékony és/vagy légnemű és/vagy kritikus állapotú fázisokat csapdázhatnak, azaz információval szolgálhatnak a rendszer kémiai összetételéről, illetve a bezáródás fizikai viszonyairól. Ezen információk a mikrotermometriai mérések (hűtés-fűtés) során a zárványban lejátszódó fázisátmenetek pontos hőmérsékletének meghatározása révén megadhatók illetve számíthatók. Vizes zárványok

homogenizációs hőmérsékletét a bezáródás hőmérsékletének meghatározása érdekében végeztem el. A T_{hom} vizsgálatának elméleti alapjait a 3.2.2. ábrán foglaltam össze, ami egy tetszőleges, L+V típusú, vizes FI viselkedését ábrázolja a bezáródást követő T (és p) csökkenés (pl. exhumáció) során. A mikrotermometriai vizsgálatok az esetek döntő részében - kizárólag akkor szolgáltat-



3.2.2. ábra A homogenizációs hőmérséklet meghatározásának folyamata tetszőleges L+V típusú, vizes zárványon.

nak ésszerű, értelmezhető információkat, amennyiben két alapfeltétel teljesül. Ezek szerint a zárványok bezáródásukat követően zárt rendszerként viselkedtek, azaz 1.) sem összetételük

(*isoplethic*), 2.) sem térfogatuk (*isochoric*) nem változott. Egyes speciális

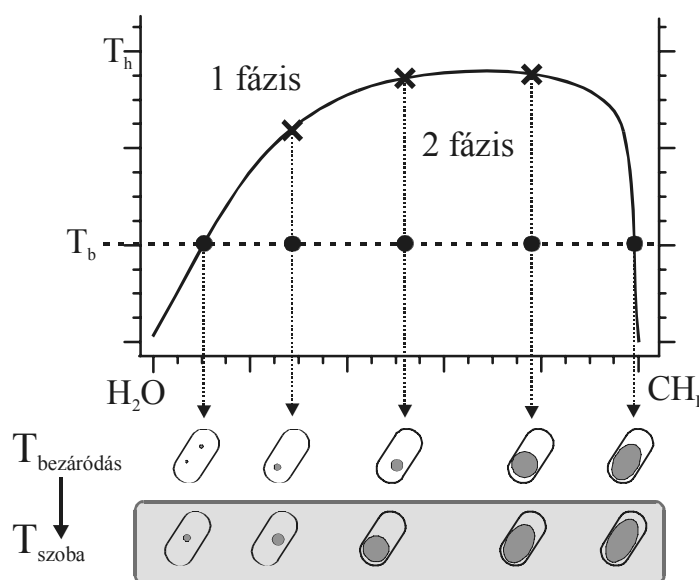
esetekben (pl. egyfázisú, L zárványok mérésekor) a mikrotermometriai vizsgálatokat a bezáró üreg térfogatának mesterséges megnövelése kell hogy megelőzze (GOLDSTEIN ÉS REYNOLDS, 1994).

A 3.2 ábra A pontjában bezáródott fluidumban a nyomás és hőmérséklet az I jelű *isochor* (konstans V) mentén változik, amíg a rendszer el nem éri a L-V fázishatárt, ahol a zárványban megjelenik egy kis méretű buborék (B.). Ezt követően a hőmérséklet csökkenésével (az ábrán szobahőmérsékletig - T_{SZ}) a zárvány belső nyomása a L-V fázishatár mentén csökken, míg a buborék mérete növekszik (C.). A T_{hom} meghatározása során pontosan fordított irányban zajlik le a folyamat.

A buborék „eltűnésének” hőmérséklete (B.) a homogenizációs hőmérséklet (buborékpont). A további fűtés során a zárvány belső nyomása az I isochoron halad, ami mentén a bezáródás is történt. A csapdázódás pontos hőmérsékletének meghatározása a további látható fázisátalakulások híján nem állapítható meg, azaz a T_{hom} minimális T_t jelel (CRAWFORD, 1981).

Amennyiben egy FIA bezáródása

ródása kettő vagy több egymással nem keveredő fluidum fázis jelenlétében történik, a keletkező zárványok eltérő arányban fogják csapdázni az egyes fázisokat (ROEDDER, 1984). CH_L +víz rendszer kétfázisú mezőjében lejátszódó bezáródás folyamata látható a 3.2.3. ábrán. Amennyiben petrográfiai bélyegek alátámasztják a heterogén bezáródást (szélsőségesen változó F_{vap} , három fázisú, L+L+V típusú zárványok), úgy a zárványokban a fázisok mechanikai, „véletlenszerű” keveredése zajlott a csapdázódáskor. A különböző zárványok így szélsőségesen eltérő hőmérsékleten homogenizálódnak, a bezárt fluidumok arányának függ-



3.2.3. ábra H_2O+CH_L rendszer (2 fázisú) bezáródásának elvi vázlata (a V fázist nem tartalmazza). Roedder (1984) után, módosítva.

vényében, a kétfázisú határvonal mentén. Amint ez a 3.3. ábrán látható, az így kapott T_{hom} értékek meghaladják a bezáródás tényleges hőmérsékletét. A T_b -hez legközelebb eső értéket azon zárványok homogenizációs hőmérsékletei adják, amelyek minimális mennyiséget tartalmaznak a másik fázisból (GOLDSTEIN ÉS REYNOLDS, 1994). A „tisztá” CH_L zárványok T_{hom} (ebből kifolyólag a becsült T_b) értékei a kogenetikus, vizes zárványokon mért értékeknél rendszerint alacsonyabbak, ami a szénhidrogén keverékek vízhez viszonyított magasabb kompresszibilitásának következménye (BURRUSS, 1981; RANKIN ÉS TÁRSAI, 1990). A CH-tartalmú fluidum összetételének ismeretében a T_{hom} révén számítható isochor illetve a kogenetikus vizes zárványokon mért bezáródási hőmérséklet metszéspontja kijelöli a bezáródás nyomását (BURRUSS, 1981; MUNZ, 2001; MUNZ ÉS TÁRSAI, 2002).

Többen is megfigyelték (pl. TENTURIER ÉS TÁRSAI, 2001), hogy a CH zárványok falát gyakran nedvesíti vékony, normális fényben rendszerint mikroszkóppal, UV gerjesztés révén sem látható vízfilm, ami a pontos T_{hom} meghatározását megnehezíti.

A mikrotermometriai méréseket a leobeni Montanuniversität Ásvány- és Kőzettani Tanszékén valamint a Szegedi Tudományegyetem Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén LINKAM THMSG600 illetve TMS600 típusú hűthető-fűthető asztallal (*heating-freezing stage*) végeztem, melyek Olympus BX-40 illetve Olympus BX-60-as mikroszkóphoz voltak csatlakoztatva. A zárt mintatartóban végzett méréseket 40X nagyítású Olympus objektívvel végeztem. A 100X nagyítású Olympus objektív használatakor nyitott mintatartót kellett használnom, ilyenkor a mintát - a hőmérsékleti gradiens csökkentése érdekében - egy ezüst fedővel takartam le (ebből kifolyólag a műszert mind a 40X, mind a 100X objektívvel is kalibráltam). A kalibrációt szintetikus (kvarcban bezáródott) fluidum-zárványok segítségével $-56,6$, $0,0$ és 374 °C hőmérsékleten végeztem. A reprodukálhatóságot (ld. később) és a műszerek pontosságát figyelembevéve az alacsony hőmérsékleten végzett vizsgálatok eredményei $\pm 0,2$ °C, míg a magas hőmérsékletűek ± 1 °C pontosságúak.

A kvarcban bezárt zárványokat először alacsony, majd ezt követően magas hőmérsékleten vizsgáltam. Kalcitban befoglalt zárványok esetében először a magas hőmérsékletű vizsgálatot hajtottam végre, ugyanis a kalcit - kiváló hasadási miatt - a víztartalmú zárványok fagyasztásakor maradandó alakváltozáson eshetnek át, amennyiben az F_{vap} értéke alacsony ($<9,1$ vol%) és a $T_{\text{hom}} < 150^\circ\text{C}$ (BODNAR, 2002;

WWW.GEOLOGY.WISC.EDU/~PBROWN/FI.HTML). Az alacsony hőmérsékletű vizsgálatok során a hagyományos eljárást követtem: a mintát először kb. $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtöttem, majd lassan $0,5\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sebességgel melegítettem. A CH_L -tartalmú zárványokkal egy paragenezisbe tartozó „vizes” zárványokon - kis méretük miatt - a jég oladási hőmérsékletét GOLDSTEIN ÉS REYNOLDS (1994) által leírt, ciklusos módszerrel (*cycling*) határoztam meg. A Th ($\text{V} \rightarrow \text{L}$) meghatározását szintén ciklusos módszerrel végeztem azon kis méretű zárványok esetében, ahol az alacsony optikai felbontás miatt a fázisátmenetek nem voltak biztosan meghatározhatók.

Ultraibolya-(UV) fluoreszcens-spektroszkópia

A fluoreszcens mikroszkópia geológiai mintákon történő alkalmazását elsőként GIJZEL (1967) valósította meg, aki spórákat, polleneket és kőszén mintákat vizsgált. Az alábbiakban ismertetem a fluoreszcencia mechanizmusát illetve röviden áttekintem e módszer irodalmát.

Egyes szerves molekulákban gerjesztés révén (pl. UV-fénnyel) az alacsonyabb energiájú pályán elhelyezkedő elektronok magasabb energia szintű orbitálra kerülhetnek. A kiindulási- és a gerjesztett, magasabb energiájú állapot közötti energia-különbséget a molekula a megfelelő frekvenciájú gerjesztő sugárzásból nyeri ($S_0 + h\nu \rightarrow S_1$, h = Planck állandó, ν = a gerjesztő energia frekvenciája). A molekulák elektronjai a gerjesztő elektromágneses sugárzásnak csak meghatározott hullámhosszú komponenseivel léphetnek kölcsönhatásba, mégpedig azokkal, melyek energiatartalma megegyezik az adott molekula valamely gerjesztett állapota és alapállapota közötti energiakülönbséggel (LEMPERT, 1976).

A szerves kémiai anyagvizsgálatok során alkalmazott ultraibolya-spektroszkópia a vizsgált vegyületet annak szelektív abszorpciós tulajdonságai alapján azonosítja. A fluidum-zárványokban bezárt, CH tartalmú fluidum - többek között - a befoglaló ásvány zavaró hatása miatt nem vizsgálható e módszerrel. Helyette a fluoreszcencia révén kibocsátott sugárzást vizsgálják a látható fény (400 - 700 nm) tartományában.

A gerjesztett állapotba került molekulák nyugalmi állapotukba történő visszakerülésük során lejátszódó - fény (foton) kibocsátással járó - folyamat a *fluoreszcencia*. A fénykibocsátás rendszerint a gerjesztés után 10^{-6} - 10^{-9} másodperccel indul meg. Amennyiben a

gerjesztés optimális körülmények között zajlik is le, a fluoreszcencia a nyugalmi állapot felé tartó molekuláknak csak egy fajta „energia-csökkentő mechanizmusa”. Az egyéb folyamatok (pl. fotokémiai polimerizáció, molekulák közötti kölcsönhatások) hatással lehetnek az emisszió intenzitására illetve az emissziós spektrum alakjára, lefutására (KHORASHANI, 1987).

A fluoreszcens viselkedésért felelős atomokat, atomcsoportokat *kromofor* csoportoknak nevezik. E név abból a megfigyelésből származik, hogy egyes képviselőik intenzív abszorpciót mutatnak a 400 nm feletti (a látható fény) tartományban, aminek következtében e vegyületek színesek lesznek (LEMPERT, 1976).

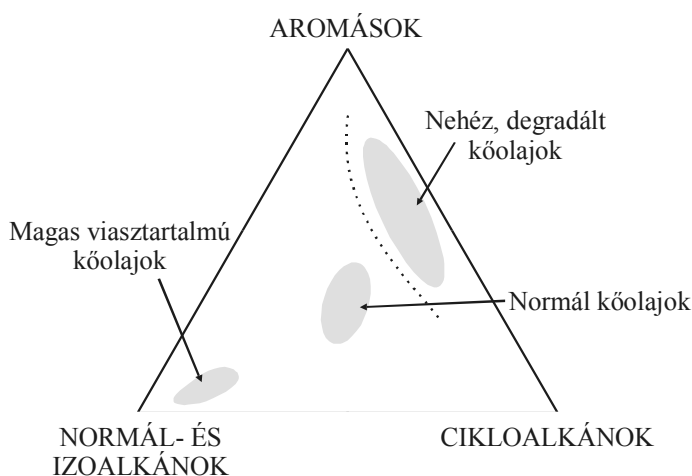
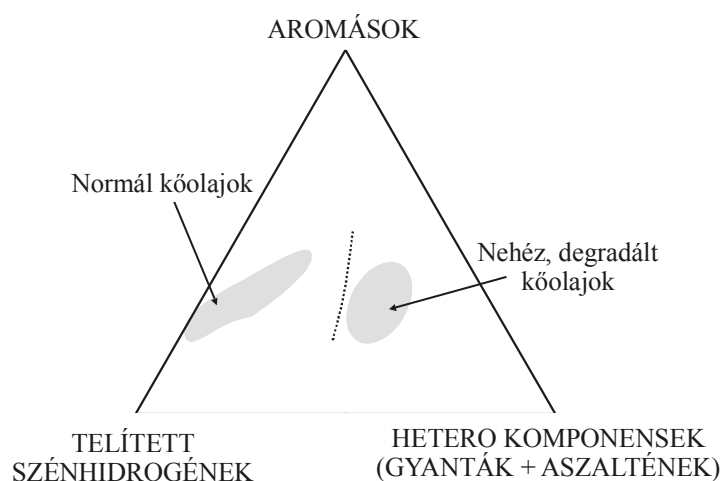
Az elmúlt három évtizedben számos munka foglalkozott a macerátumok illetve anyakőzet extraktumok fluoreszcens tulajdonságaival (pl. HAGEMANN ÉS HOLLERBACH, 1981; OTTENJAN, 1988). A fluoreszcens emissziós szín a megfigyelések alapján információt szolgáltat a szervesanyag érettségéről. E módszernek nagy jelentősége lehet, ha a magasabb rendű növényi szerves anyag hiányzik, ezáltal lehetetlenné téve a vitrit reflexió vizsgálatát (BERTRAND, 1985).

Kőolajok fluoreszcens paramétereinek kvantitatív jellemzésével elsőként GIJZEL (1981) foglalkozott. Megfigyelte, hogy míg a nafténes típusok sárga-, addig a parafinos kőolajok kék fluoreszcens színt mutatnak, valamint, hogy a növekvő érettséggel párhuzamosan a fluoreszcens szín a rövidebb hullámhossz irányába tolódik. HAGEMANN ÉS HOLLERBACH 1985-ben megjelent cikkük óta alkalmazzák a mikrofluoreszcens vizsgálati módszert CH-tartalmú fluidum-zárványok vizsgálatára és azóta a petrográfia egyik alapvető eszközévé vált.

BERTRAND ÉS TÁRSAI (1985) vizsgálatai azt mutatják, hogy az üledékes szervesanyag fluoreszcens viselkedését a benne előforduló kromofor anyagok szerkezete, koncentrációja és a fiziko-kémiai mátrix hatások befolyásolják. Az utóbbiak révén képes az inter- és intramolekuláris hatások révén eloszló, abszorbeált energia látható fény- vagy egyéb energia formájában kicserélődni. Két mechanizmusra mutatnak rá, amelyek révén a kerogén fejlődése során az intenzitás csökkenhet és a fluoreszcens szín a hosszabb hullámhossz irányába tolód-

hat:

1. A kőolajképződés során az alifás szerkezetek felszabadulása és távozása jellemző (elsődleges migráció), miáltal a kerogénben viszonylagosan feldúsul az aromás komponensek aránya. Modellkísérleteik azt bizonyítják, hogy - jóllehet a fluoreszcencia okozója döntően az aromás frakció - a „hígító” telített CH-frakció hiánya a „csillapítás” révén az intenzitás csökkenéséhez vezethet.



3.2.4. ábra A kőolajok osztályozásának két alaptípusa a fő alkotók alapján (TISSOT ÉS WELTE, 1978).

olaj fluoreszcens tulajdonságait leíró irodalom alapján ismertetem.

A kőolajban rendkívül széles határok között változhat a telített, az aromás és a gyan-ta-aszfaltén frakciók aránya. TISSOT ÉS WELTE (1978) a kőolajokat elsődlegesen a szénhidro-gének különböző szerkezeti csoportjainak megoszlása alapján osztályozza: telített szénhid-rogének (normál-, izo- és cikloalkánok), aromások valamint gyanták és aszfaltének (3.2.4. ábra). A kőolajok - rendszerint - döntő mennyiségét kitevő alkánok további felosztásával a

tően az aromás frakció - a „hígító” telített CH-frakció hiánya a „csilla-pítás” révén az inten-zitás csökkenéséhez vezethet.

2. A polimerizáció révén az aro-más vegyületek mérete növekszik. E megnövekedett molekula csopor-tok képesek delokalizálni a gerjesz-tett elektronokat és ezáltal csök-kenteni a fluoreszcencia intenzitá-sát.

Jóllehet a szervesanyagon illet-ve a termelődő kőolajon mért fluo-reszcens spektrális paraméterek (F , $\lambda_{\max}$) az érés előrehaladtával el-lentétes irányban változnak, az egyes - a fluoreszcenciáért felelős -strukturális csoportok szerepe, mű-ködése hasonló. A kromofor vegyü-leteket a szervesanyag- illetve a kő-

csoportosítás pontosítható, ami a normál- és izoalkánok, cikloalkánok és aromások mennyiségét veszi figyelembe (TISSOT ÉS WELTE, 1978).

A kőolaj fő tömegét alkotó csoportok különböző mértékben járulnak hozzá a fluidum fluoreszcens viselkedéséhez. Ezek hatását az alábbiakban foglalom össze:

A. A poláros vegyületek az ún. heteroatomokban (N, O, S) gazdag szénhidrogénekből épülnek fel. A heteroatomokat (NSO) tartalmazó szénhidrogén vegyületek fluoreszkálnak, de az emisszió abszolút intenzitása az aromás vegyületekéhez képest csekély (HAGEMANN ÉS HOLLERBACH, 1985; STASIUK ÉS SNOWDON, 1997). Hasonló következtetésre jutott KHORASANI (1987), aki különböző típusú és érettségű szerves anyagokból extrahálható NSO frakciókat vizsgált. Megállapította, hogy a QF 535 paraméter e frakciókban magas értéket vesz fel, a színek pedig jellegzetes módon a vörös szín felé tolódik el, ami azonban független a vizsgált minták „szerves fácies típusától” illetve azok érettségétől. NSO vegyületekben gazdag illetve szegény bitumenek spektrális tulajdonságait vizsgálva azt állapította meg, hogy egy komplex szervesanyagban a nagy mennyiségben előforduló heteroatomos vegyületek lényegesen csökkentik az emisszió intenzitását. Mindazonáltal az olyan spektrális paramétert, mint a maximális intenzitás hullámhossza az NSO-vegyületek relatív mennyisége nem befolyásolja szignifikánsan. BERTRAND ÉS TÁRSAI (1985) kőolajok fluoreszcens tulajdonságait vizsgálta az aszfaltén frakció leválasztása előtt és után. Megnövekedett intenzitású és a rövidebb hullámhosszak irányába történő eltolódást mutató emissziót tapasztaltak az aszfaltén frakció leválasztása után, ami különösen figyelemreméltó annak fényében, hogy önmagában e frakció nem produkál látható fluoreszcenciát. Ezek alapján feltételezik, hogy az aszfaltén frakció fluoreszcens emisszióhoz történő hozzájárulása molekulák közötti egymásrahatások eredménye.

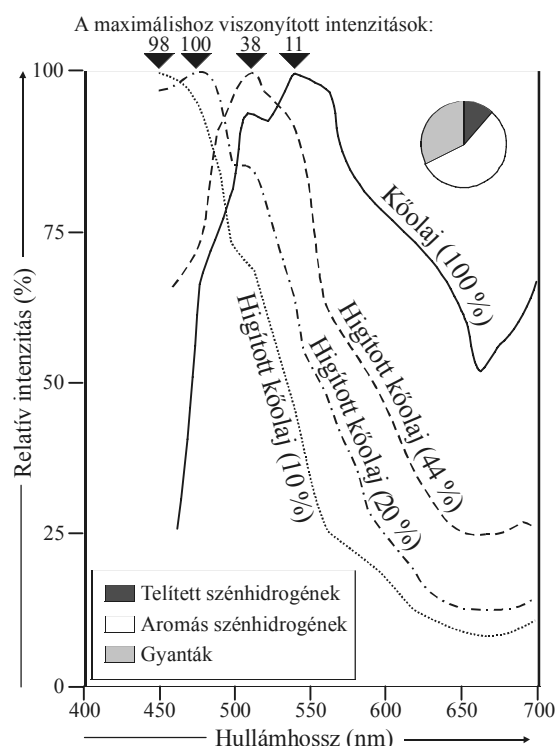
B. A kőolajokban az aromás és poliaromás frakciókban jelenlévő C=C kötésekben lezajló (π^*, π) átmenet felelős a fluoreszcenciáért (LEMPERT, 1976). Mivel az alkén típusú telítetlen vegyületek - instabilitásuk miatt - a természetben csupán ritka, speciális körülmények között fordulnak elő, a fluoreszcenciát kizárólag az összetett, aromás szénhidrogének idézik elő. Az aromás frakció alkánokhoz viszonyított koncentrációjának - illetve az aromás szerkezetek méretének növekedése a csillapítás révén - az aszfaltén frakció viselkedéséhez hasonlóan - csökkenti a fluoreszcens emisszió intenzitását (BERTRAND ÉS TÁRSAI, 1985).

STASIUK ÉS SNOWDON (1997) ismert kémiai összetételű kőolajat tartalmazó mesterséges fluidum-zárványokat hoztak létre NaCl kristályokban, majd a fluoreszcens paraméterek ($\lambda_{\max}$, Q) összetételtől függő változásait vizsgálták. Egyértelmű vörös eltolódást mutattak ki mind az aromás-, mind a NSO tartalmú komponensek koncentrációjának növekedésével. A $\lambda_{\max}$ és Q értékek egyúttal negatív korrelációt mutattak a nC_{17} /prisztán és nC_{18} /fitán termális érettségi mutatókkal.

C. A telített szénhidrogének elektronjainak a σ pályákról a σ^* pályákra kell emelkedniük a fluoreszcencia létrejöttéhez. A $\sigma \rightarrow \sigma^*$ gerjesztés energiaigénye azonban olyan nagy, amit csak 200 nm-nél jóval kisebb hullámhosszú sugárzás képes előidézni. Ehhez azonban nagyobb energia szükséges, mint amekkorát az ultraibolya vagy a rövid hullámhosszú, látható gerjesztő sugárzás közvetíteni képes (KHORASANI, 1987). Következésképpen a telített szénhidrogének a fent vázolt műszerbeállítások mellett, azaz a FI-ok hagyományos fluoreszcens vizsgálata során nem játszanak közvetlen szerepet az emisszió létrejöttében.

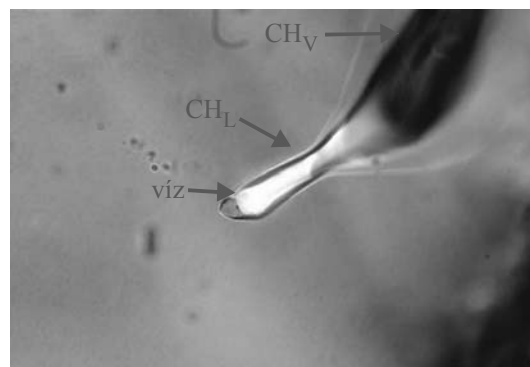
BERTRAND ÉS TÁRSAI (1985) ugyanazon (alkán-, aromás- és gyanta frakciókat tartalmazó) kőolaj mintákat alkánok hozzáadásával különböző arányban hígítottak, majd az így kapott keverékek emissziós spektrumát illetve azok intenzitását vizsgálták. Megfigyeléseik azt mutatták, hogy az önmagában nem vagy csak igen kis mértékben fluoreszkáló alkán frakció arányának növekedésével (növekvő hígítás) a fluoreszcencia intenzitása növekszik és a színek a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el (3.2.5. ábra).

A múlt század 80-as éveitől számos kutató alkalmazta a mikro UV-fluoreszcenspektroszkópiát CH_L típusú fluidum-zárványokon (pl. MCLIMANS, 1987; PRADIER ÉS TÁRSAI, 1987; BURRUSS, 1991). Az UV gerjesztés hatására jelentkező fluoreszcencia napjainkban is



3.2.5. ábra Telített szénhidrogének hígító hatása a természetes kőolaj fluoreszcens paramétereire. BERTRAND ÉS TÁRSAI (1985) után, módosítva.

széles körben alkalmazott módszer a CH_L tartalmú zárványok kimutatása illetve az egyes generációk elkülönítése során. Jóllehet a mai napig nyitott kérdés maradt, hogy alkalmazható-e az emissziós szín szabad szemmel történő meghatározása - akár csak kvalitatív értelemben is - az egyes CH_L tartalmú FIA-ek elkülönítésére (pl. OXTOBY, 2002; GEORGE ÉS TÁRSAI, 2002). A problémát jól szemlélteti a 3.2.6. ábrán látható CH_L tartalmú, 3 fázisú zárvány (a kép összetett (UV + normál) fényben készült). A buborék felett elhe-



3.2.6. ábra Három fázisú fluidum-zárvány, az erős fluoreszcencia miatt „kifehéredő” CH fluidummal

lyezkedő vékony CH_L réteg kékes színű fluoreszcens színt bocsát ki, míg ugyanazon fluidum nagyobb vastagságban (néhány μm -rel távolabb) fehéret. Ennek oka azonban nem kémiai inhomogenitásban keresendő, hanem a magasabb *kromofor vegyület* koncentrációnak és ezáltal az intenzívebb (fényesebb) emisszióban (OXTOBY, 2002). Az emberi színérzet a szín-telítettség-fényesség „komponensekből” adódik össze. A rendkívül fényes színt fehérnek látjuk, ami valójában egy szín - nagy fényesség révén - történő kifakulása. A gyakran említett fehér „szín” tehát nem hordoz genetikai/összetételbeli információt a bezárt fluidumról, sőt az egyes FIA-ek összehasonlítását is megakadályozza (OXTOBY, 2002). Az emissziós szín spektrométer révén történő detektálásával kiküszöbölhető a vizsgálatot végző személy szubjektív szín meghatározásából illetve a magas intenzitás, valós színt elfedő hatásából eredő félreértelmezés.

Az elmúlt másfél évtizedben több próbálkozás is történt a zárványokba bezáródott CH -tartalmú fluidum kvalitatív jellemzésére a fluoreszcencia időtartamának meghatározása révén (MCLIMANS, 1987). Különböző érettségű kőolajminták fluoreszcenciájának időtartama a növekvő érettséggel (csökkenő API értékkel) csökkenő tendenciát mutat, míg a fluoreszcencia időtartama az emisszió hullámhosszának növekedésével emelkedik (MCLIMANS, 1987). Napjainkban is folynak kísérletek, amelyek a nanomásodpercnyi időtartam alatt lejátszódó fluoreszcens emisszió és a CH fluidum különböző fizikai-kémiai tulajdonságai (pl. sűrűség, pszeudokvalitatív összetétel) kapcsolatát igyekeznek feltárni (WANG ÉS MULLINS, 1994).

Az UV-gerjesztés során a CH fluidum fluoreszcens viselkedésében bekövetkező változás több szerző által megfigyelt jelenség (pl. TEICHMULLER ÉS OTTENJANN, 1977; OTTENJANN, 1985). PIRONON ÉS PRADIER (1992) CH-tartalmú FI-ok spektrális paramétereinek változását vizsgálta folyamatos fűtés illetve UV-besugárzást követően. Természetes körülmények között, kvarc kristályokba záródott CH-fluidum QF 535 értéke 60 perces 365 nm-es UV-sugárzást illetve 150 °C feletti hőmérsékletű kezelést követően mutat némi változást (QF 535=0,35→0,4). Szilvin kristályokba, mesterségesen bezárt CH-fluidum QF 535 értéke már 30 percnyi UV-sugárzás illetve 50 °C hőmérsékletű fűtést követően eltér a kiindulási állapottól. A dolgozatban vizsgált CH FI-ok fluoreszcens paramétereit a mikrotermometriai mérések előtt végeztem, a fluoreszcens spektrum felvétele során a zárványokat 2 percnél rövidebb időtartamú UV-sugárzás érte, így a spektrális paramétereket módosító mesterséges hatások kizárhatók.

STASIUK ÉS SNOWDON (1997) ismert kémiai összetételű kőolaj felhasználásával szénhidrogén tartalmú fluidum-zárványokat hoztak létre kőolajban. A zárványokban bezáródott eltérő összetételű szénhidrogének fluoreszcens viselkedését vizsgálták azt kiderítendő, hogy mely komponensek, milyen mértékben határozzák meg az észlelt emissziós spektrumot. Megfigyeléseik szerint az $L_{\max}$ és R/G spektrális paraméterek értékeinek fokozódó csökkenése ($\lambda_{\max}$ csökkenése = kék eltolódás) figyelhető meg az

- összes szénhidrogén / gyanták + aszfaltének arány növekedésével, illetve
- a telített frakció koncentrációjának növekedésével.

A fent említett paraméterek értékeinek progresszív növekedését tapasztalták azonban ($\lambda_{\max}$ növekedése = vöröseltolódás)

- az aromás komponensek-, illetve
- a gyanták és aszfaltének arányának növekedésével.

Az UV-gerjesztés hatására kibocsátott sugárzásból több spektrális paraméter számítható, amelyekkel a zárványokban bezáródott CH-fluidum jellemezhető (GUILHAUMOU, 1990; STASIUK ÉS SNOWDON, 1997). E paraméterek a következők:

- I. F - teljes emissziós fluxus,
- II. $\lambda_{\max}$ - maximális intenzitáshoz tartozó hullámhossz,

III. R/G (vörös/zöld) arány (Q) - a fluoreszcens spektrum 650 és 500 nm hullámhossznál mért intenzitásainak hányadosa.

IV. QF 535 - a fluoreszcens spektrum 535-750 nm illetve a 430-535 nm hullámhosszak közé eső területek hányadosa. ($QF\ 535 = I_{535-750nm} / I_{430-535\ nm}$).

I. Az F paraméter értéke függ a vizsgált zárvány alakjától, nagyságától illetve annak felszín alatti mélységétől (GUILHAUMOU, 1990). Mivel e paraméter értékét a fluoreszcenciát előidéző komponensek hatásán kívül számos egyéb tényező is befolyásolja a továbbiakban használatát mellőzöm. A másik három paraméter értékét a fent említett tényezők nem befolyásolják.

II. A maximális intenzitáshoz tartozó hullámhossz - az alkalmazott műszerbeállítások következtében - több esetben csak határértékként volt megadható, ugyanis a valós maximum helye az alkalmazott szűrők révén vizsgálható hullámhossz-tartományon (450-700 nm) kívül esett (ezt a közölt értékeken jeleztem).

III. STASIUK ÉS SNOWDON (1997) vizsgálatai alapján a Q értéke a legalkalmasabb spektrális paraméter a bezárt fluidum sűrűségének meghatározására (ismert referencia-fluidum megléte esetén). A Q értéke a sűrűség változásával megegyező irányban nő vagy csökken. A termális érettség jelző paraméterek tanúsága szerint a Q értéke az érettség növekedésével csökkenő tendenciát mutat.

IV. A QF 535 hányados értékét a II. pontban említett okok miatt nem volt lehetőség rögzíteni.

Jóllehet egyes szerzők (pl. NEDKVITNE ÉS TÁRSAI, 1993) kísérletekkel igazolták, hogy a FI-ba bezáródott kőolaj aromás komponensekben feldúsul a bezáródó fluidumhoz képest, ami a fluoreszcens paraméterek - ténylegeshez viszonyított - eltolódását eredményezi. PIRONON ÉS PRADIER (1992) szabad és mesterségesen csapdázott kőolaj fluoreszcens paramétereinek összevetéséből hasonló vörös eltolódást állapított meg. Ők a befoglaló ásvány- (szilvin) illetve a zárványokba - a CH mellett - bezáródott vizes oldatban lévő klorid ionok polarizáló hatásának tulajdonítják a spektrális paraméterek különbségeit.

KIHLE (1995) ugyanazon mintában elhelyezkedő, azonos fluoreszcens viselkedést mutató, másodlagos FIA-eket vizsgált FLEEMS módszerrel (*fluorescence excitation and*

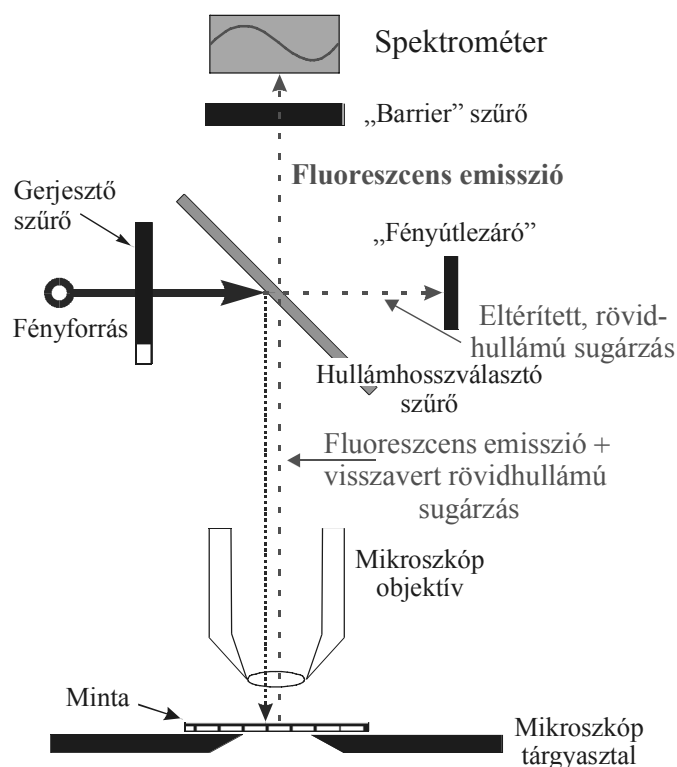
emission micro-spectrometry). Megfigyelte, hogy a hagyományos (egyidejű) fluoreszcens technikával vizsgálva megegyező tulajdonságú FIA-ek FLEEMS eljárással meghatározott paraméterei (optimális gerjesztés és -emisszió, Stoke eltolódás) különbözőek.

KIHLE ÉS KARLSON (IN PREP.) ismert összetételű CH-keveréket csapdáztak fluidum-zárványokként mesterségesen növesztett kristályokban. A zárványokban bezáródott és a kiindulási CH keverék összetételét vizsgálva arra a következtetésre jutottak, hogy a zárványokban a telítettekhez képest a poláros komponensek feldúsulása játszódik le a bezáródás során. KARLSEN ÉS TÁRSAI (1993) tesztből származó kőolaj illetve az azt csapdázó zárványokból kiszabadított fluidum összetételét hasonlították össze. Vizsgálataik azt mutatták, hogy az egy- és két-gyűrűs aromás illetve a telített komponensekhez képest a bezáródott fluidumban feldúsulnak a poliaromás- és poláros (főleg gyanták) komponensek. A poláros komponensek feldúsulását a töltéssel rendelkező ásványfelszíneken történő, szelektív adszorpcióval magyarázzák. A poláros- és poliaromás frakciók arányának túlbecsülését (a látszólagos vöröseltolódást) elkerülendő a mikrofluoreszcens mérések során az adott FIA emissziós értékei közül a legrövidebb hullámhosszú értéket vettem mérvadónak, amit a CIE diagramokon zöld nyíllal jelöltem.

A fluoreszcens mikroszkóp felépítése

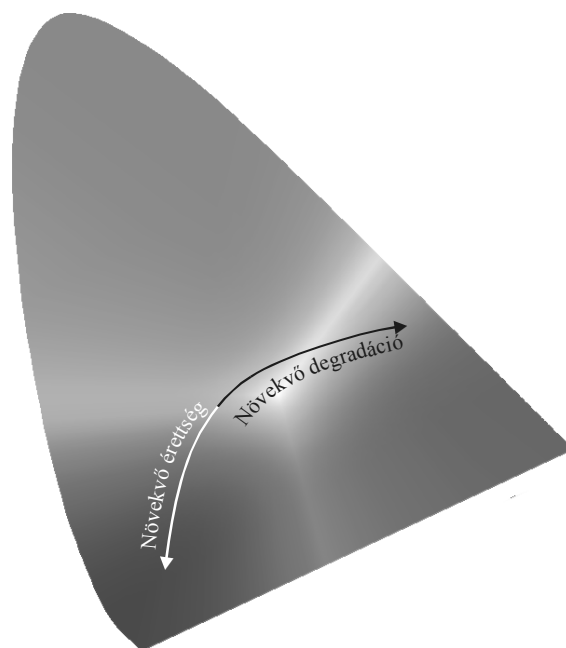
A fluoreszcens mikroszkóp vázlatos felépítését és működési elvét a 3.2.7. ábra szemlélteti. CH-tartalmú fluidum-zárványok vizsgálatakor rendszerint 365 vagy 405 nm hullámhosszú gerjesztő forrást alkalmaznak, amelyek a gerjesztő higanyív lámpa spektrumának fő csúcsai.

A CH-fluidumot tartalmazó FI-ok vizsgálatát egy Leitz mikroszkóphoz csatlakoztatott, Leitz MPVII spektrométerrel végeztem. A



3.2.7. ábra Az UV fluoreszcens mikroszkóp-spektrométer működésének vázlata Burruss (1991) után, módosítva.

mérés során alkalmazott Leica A-jelű szűrőblokk 340-380 nm-es hullámhosszú gerjesztő- és 425 nm-es záró (*barrier*) szűrőt tartalmaz, így az emissziós színkép rögzítésére 450 nm felett nyílt lehetőség (BURRUSS, 1991). A PI-ok fluoreszcens színét a CIE (1931) „színpatkón” ábrázoltam (3.2.8. ábra). Egy szín a sugárzó forrás és a megfigyelőben általa kiváltott inger eredője. A CIE (Commission Internationale de L'Éclairage), a Nemzetközi Világítástechnikai Bizottság 1931-ben meghatározta a standard forrás és megfigyelő, valamint a színt leíró mennyiségek mérésének módszerét. A forrást a - jelen esetben - 450 és 700 nm közötti tartományban felvett spektrális eloszlás jellemzi. A standard megfigyelő által észlelt színt három elsődleges szín függvényében fejezhető ki. A CIE rendszerében az elsődleges színeket (*tristimulus*) - gyakorlati okokból - nemvalós színértékek helyettesítik (X, Y, Z). Ezek alapján két szín akkor nevezhető azonosnak, ha a tristimulus értékeik megegyeznek (MCLIMANS, 1987). A tristimulus értékek felhasználásával a kiszámíthatók a színérték koordináták (x,y,z), amelyekkel a szín és fényerősség leírható. Ezeket az $x=X/(X+Y+Z)$ formula adja meg, ami az y és z értékekre hasonló módon számítandó.



3.2.8. ábra A CIE (1931) színpatkó, a CH_L fluoreszcens színének lehetséges változási irányjaival.

A színértékek és a szín viszonyát a „színpatkó” mutatja meg. A görbén belül a spektrum minden színe megtalálható.

A mérés során az x, y, z értékek és a maximális intenzitáshoz tartozó hullámhosszon túl, ahol lehetséges volt az R/G értékeket is rögzítettem .

1H MAS NMR-spektroszkópia

ALLČGRE (1961) alkalmazta elsőként az NMR-spektroszkópiát fluidum-zárványok összetételének meghatározására. Kvarccal kitöltött repedésekben megjelenő zárványok vizs-

gálatakor H_2O molekulák protonjaira utaló jeleket figyelt meg. A 80-as években többen is használtak különböző NMR-technikákat zárványokban csapdázott fluidumok összetételének vizsgálatakor. POTY ÉS TÁRSAI (1987) kísérleteik során a H_2O jel ^1H NMR-spektrumon történő eltolódását figyelték meg, amelynek okát a H_2O molekulák környezetének (pH, sóartalom) változásával magyarázták, illetve ezen változások kimutatására vélték alkalmasnak.

Az NMR-spektroszkópia zérustól eltérő magspinnel rendelkező atommagot tartalmazó elemek, illetve vegyületek vizsgálatára alkalmas (BURGER, 1999). Működése a mágneses mag és a külső mágneses tér közötti kölcsönhatáson alapul. A magok mágneses momentuma a külső mágneses térnek megfelelő irányítottságot vesz fel és a külső mágneses tér irány, mint tengely körül kering. E keringést az egyes magokra (izotópokra) jellemző ún. giromágneses tényező határozza meg. A külső mágneses tér hatására a magot körülvevő elektronfelhőben diamágnesesség generálódik, ami a mag helyén megváltoztatja a külső mágneses tér értékét. Az elektronfelhő magra gyakorolt árnyékoló hatása a molekula kémiai kötéseinek függvénye. Ugyanazon atommag különböző vegyületekben, tehát más-más elektronfelhő által körülvéve különböző rezonanciafrekvenciával jelentkezik. A rezonancia-frekvenciának az elektronhéj szerkezetétől (illetve az ezt meghatározó kémiai szerkezettől) függő változása a

$$\delta = \frac{\nu_m - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_i} \cdot 10^6$$

kémiai eltolódás (δ). A δ dimenzió nélküli értékét, amelyet ppm-ben adnak meg a egyenlet definiálja, ahol ν_m a minta-, ν_{TMS} a TMS rezonancia-frekvenciája és ν_i a műszer frekvenciája. A rezonancia-frekvenciát befolyásoló, a külső mágneses tér elektronfelhő révén történő árnyékolásának mértéke az ún. árnyékolási tényező, ami egy, az elektronszerkezettől

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_k (1 - \sigma)$$

függő, dimenzió nélküli állandó. A rezonancia-abszorpciót az alábbi egyenlet írja le:

ahol γ az atommag giromágneses tényezője, H_k a külső mágneses tér erőssége, σ az árnyékolási tényező. Az árnyékolási tényező relatív, valamilyen standardra vonatkoztatott érték. ^1H -NMR-spektroszkópiában referencia-anyagként leggyakrabban tetrametil-szilánt (TMS) alkalmaznak.

Míg az oldatok NMR-vizsgálata során az anizotróp hatások (pl. árnyékoló hatás, dipólus-dipólus kölcsönhatás) a gyors, molekuláris mozgások miatt kiátlagolódnak, addig a kristályos anyag molekuláinak különböző orientációja okozta anizotróp kölcsönhatások a jelek kiszélesedését eredményezik. E jelromlás a minták a mágneses tér irányával $54,74^\circ$ -ot bezáró tengely körül (*magic angle spinning* - MAS) történő gyors (2000-4000 Hz) pörgetésével csökkenthető.

A fluidum-zárványokban bezáródott CH-tartalmú fluidum szilárd fázisú NMR-vizsgálata a Veszprémi Egyetem Szilikát- és Anyagmérnöki Tanszékének NMR Laboratóriumában, Varian UNITY 300 típusú készüléken, Doty XC5 szilárdfázisú mérőfejjel történt. Az ideális frekvencia elérése érdekében a nagyobb kristályok kis mértékű aprítására volt szükség. A ZrO_4 rotor kiegyensúlyozására vízmentesített kvarcot használtunk.

Az eredmények feldolgozását MestRe-C 2.3a programmal végeztem. A kapott spektrumot a vonalszélesedéssel megegyező exponenciális függvénnyel szoroztam meg. A csúcs alatti terület kiszámítását megelőzően az alapvonal-korrekciót manuális igazítással végeztem.

Közvetlen teljes analízis

A FI-okban csapdázott CH-tartalmú fluidum „valós” kémiai összetételét különböző destruktív módszerek alkalmazásával kaphatjuk meg, pl. gázkromatográf (GC), tömegspektrométer (MS), gázkromatográf-tömegspektrométer (GC-MS) (MUNZ, 2001). A vizsgálat során a bezáró ásványból kiszabadított, vizsgálandó folyadékot és/vagy gázt az alkalmazott készülékbe kell juttatni. Ez történhet a csapdázott fluidum előzetes feltárásával (*off-line*) (pl. KARLSEN ÉS TÁRSAI, 1993; KIHLE, 1995; GEORGE ÉS TÁRSAI, 1997) vagy a műszer mintatartójában történő kiszabadítással (*on-line*) (pl. BURRUSS, 1987; McLIMANS, 1987; MUNZ ÉS TÁRSAI, 1999b). Az *on-line* vizsgálatok fő előnye, abban rejlik, hogy a könnyű komponensek felvételére is lehetőség nyílik, míg az *off-line* eljárás során a kis koncentrációban előforduló komponensek feldúsíthatók; ezek esetleg az *on-line* mérés során nem meg sem jelennek (SAJGÓ SZEMÉLYES KÖZLÉS). FI-ok esetében a destruktív analitikai módszerek alkalmazását két tényező nehezíti:

1. Amennyiben a vizsgált ásványfázisban több CH generáció záródott be, úgy a vizs-

gálat egy keverék összetételét tükrözi, az egyes FIA-ekben bezárt fluidum típusának és mennyiségének függvényében. Hasonló problémát okozhat a vizsgált fázison szubszekvens ásványok kiválása, amelyek zárványok formájában szintén tartalmazhatnak szerves vegyületeket.

2. Az analízisben megjelenhet az ásványok felszínén adszorbeálódott rendkívül komplex összetételű, szerves alkotókat is tartalmazó fűrőiszap illetve a vizsgált ásványokat tartalmazó üregben, repedésben jelenlévő, mai szerves fluidum. Az ásványok gondos tisztítása illetve az azt megelőző és követő ásványfázisok eltávolítása kulcsfontosságú az értékelhető eredmény érdekében (KARLSEN ÉS TÁRSAI, 1993; GEORGE ÉS TÁRSAI, 1997).

Gázkromatográfia

Feltárás

A feltárást és a gázkromatográfiás (*off-line*) vizsgálatokat a Szegedi Tudományegyetem Juhász Gyula Tanárképző Főiskolai Karának Kémia Tanszékén végeztük, Viskolcz Béla irányításával. Pyrex-üvegből készült vákuumkészülékben a kristályainkat (mintánként 5-10 db-ot) 30 percig kb. 400 °C-on hevítettük. A kristályokat a feltárás után mikroszkóp alatt ellenőriztük, ahol megállapítható volt, hogy az alkalmazott körülmények között a zárványok „kinyíltak”, roncsolódtak. A zárványokból felszabaduló gázokat, gőzöket egy cseppfolyós nitrogénnel hűtött fallóban 25 µl nagy tisztaságú CCl₄-ban fogtuk fel.

Gázkromatográfia (off-line)

A fent ismertetett módon készített ampullákat légmentesen lezártuk, majd HP 7960 típusú gázkromatográfban analizáltuk. Nagy tisztaságú nitrogén vivőgáz, és lángionizációs detektor alkalmazása mellett, egy speciálisan szénhidrogénekhez kifejlesztett kapillároszlopon (Supelco RTX-1, l = 50 m) végeztük az elválasztást.

A kromatogramokon a várakozással ellentétben, csak néhány csúcs jelent meg. A főként C₅-C₈ szénhidrogén frakciókon kívül a magasabb szénatom számú homológokra semmiféle jel nem utalt. A többször elvégzett (megismételt) feltárás alapján megállapítható volt, hogy a zárványokból kiszabaduló, igen kis mennyiségű CH-keverék a vákuumkészülék különböző - általában a tefloncsapok kevésbé fűtött - helyein rakódott le, így az ilyen vagy eh-

hez hasonló klasszikus feltárási eljárásokkal nem lehetséges a minták összetételének, még kvalitatív tisztázása sem.

Összhangban a korábbi vizsgálatokkal (JOCHUM ÉS TÁRSAI, 1995), arra a következtetésre jutottunk, hogy a zárványok roncsolását, *in situ*, az analitikai készülék adagolójában - *on-line* módon - kell végrehajtani.

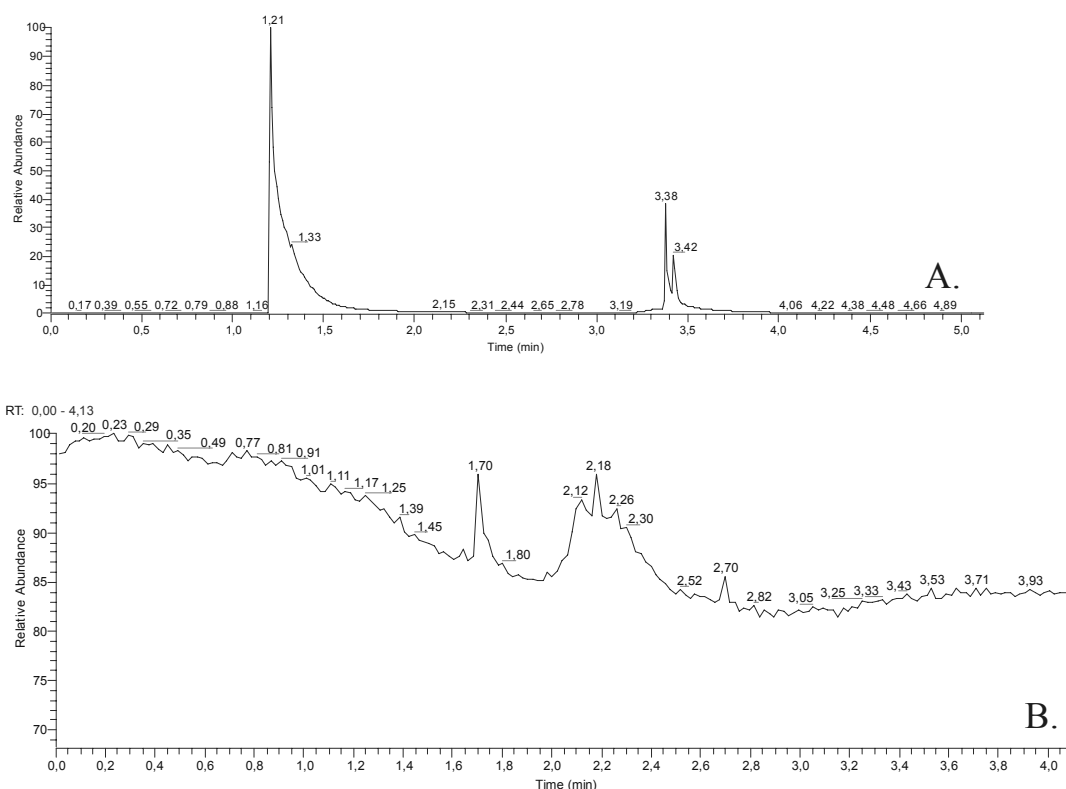
Gázkromatográfia (on-line)

A gázkromatográf mintaterében történő feltárás és mérés az MTA Geokémiai Kutató Laboratóriumában, Sajgó Csanád vezetésével történt. A vizsgálatokat egy számítógépvezérelt, lángionizációs detektorral felszerelt, Fisons 8360 gázkromatográf illetve Quantum MSSV-1 termikus analizátor rendszer felhasználásával végeztük. Ez utóbbi, pirolízis egységet használtuk fel a zárványokban csapdázódott fluidum felnyitására (*decrepitation*). Az üveg kapillárisba helyezett 3-6 kvarc kristályt a műszerbe helyezve 25°C/perc sebességgel 530 °C-ra fűtöttük fel, majd két percig tartottuk ezen a hőmérsékleten. A fűtés során kiszabaduló fluidum a kvarc kolonna cseppfolyós nitrogén fürdőbe helyezett szakszán csapdázódott. A fűtés befejeztével cseppfolyós nitrogén csapdát eltávolítottuk. A feltárás hidrogén áramban történt, tehát a kiszabaduló termékeket a vivőgáz gyorsan a csapdába söpörte. A kapilláris kolonnaként 30 m hosszú, 0,22 mm belső átmérőjű, 0,5 µm filmvastagságú, DB-1 (Crosslinked Methyl Silicone Gum - fused silica) típust használtunk. A split értékét mérésenként változtattuk.

Tömeg spektrometria (MS)

A tömegspektrometria egyaránt szolgál szerves és szervetlen anyagok minőségi (kvalitatív) és mennyiségi (kvantitatív) elemzésére. Egyike a legáltalánosabban használható és legjobb kimutatási képességű analitikai eljárásoknak, ugyanakkor specifikus is. Alkalmazásának egyik korlátja, hogy csak a gázhalmazállapotú, vagy a mérőberendezésben gázzá alakítható vegyületek mérésére alkalmas. Zárványokban csapdázott fluidum vizsgálatokor gyakran alkalmazott módszer (pl. MUNZ, 2001). Szénhidrogén tartalmú fluidumok vizsgálatát rendszerint gázkromatográffal kombinált változatával végzik, amelynek segítségével általában csupán nyomokban előforduló biológiai markervegyületek kimutatása és mennyi-

ségi analízise is elvégezhető (MURRAY, 1957; VOLK ÉS TÁRSAI, 2002). A módszer alkalmazása során azonban a minták teljes analízise történik, ami jelen esetben nem célravezető. A SzD repedéskitöltő ásványainak korábbi vizsgálata ugyanis (JUHÁSZ ÉS TÁRSAI, 2002) kimutatta, hogy a zárványok bezáródása több generációban, eltérő összetételű fluidum jelenlétében történt. A fluidum keveredést elkerülendő a kvarc kristályokat a tömegspektrométer mintaterében programozottan hevítettük és eközben folyamatosan detektáltuk a képződő ionokat.



3.2.9. ábra Az ionáram változása az idő függvényében „tisztá” (A.) illetve szennyeződéseket tartalmazó (B.) minta esetében.

Tömegspektrométer felhasználásával olyan eljárást dolgoztunk ki, amely a derivatográfiára hasonlít, azonban ezesetben nem a minta tömegében bekövetkező változást detektáltuk, hanem az ionáram változást. A mintákat a tömegspektrométerbe helyezés után programozottan fűtöttük fel, így a kristályokon, vagy a repedésekben maradt szennyezéseket rögtön elkülöníthetők, a zárványokból csak magasabb hőmérsékleten kiszabaduló CH-vegyületektől. A kristályokat 30-60 s-os várakozás után 110 °C-ra melegítettük, majd újabb 30-60 s-os várakozás után 310 °C-ra. Közben folyamatosan a készülék időfelbontásának határán belül 0.5

másodpercenként vettük fel a tömegspektrumokat. Így ezzel az időfelbontással az $M < 600$ tömegű molekulaionokat vizsgáltuk (max. $C_{42}H_{86}$). Az 3.2.9. ábrán a teljes ionáramot ábrázoltuk a programozott felfűtés idő függvényében, „jól letisztított” és optikai szennyeződéseket tartalmazó minta esetében. Az eljárás előnye, hogy a teljes ionáram segítségével megállapítható, mikor nyílik ki a zárvány, és információkat kaphatunk arról, ha egy mintában többféle zárvány található. A kristályok külső szennyezései így jól elkülöníthetők a mérendő CH-zárványoktól.

Jól látható, hogy a „tisztá” kristályról egészen $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet eléréséig csak elhanyagolható ionáram származik, míg az 1,21 percnél jelentkező maximum az első zárvány felhasadását jelenti. A későbbi 3,4 percnél jelentkező ionáram maximumok egy feltételezhetően egy másik zárványból később kiszabaduló fluidumra utalnak. A zárványok hasadásakor mérhető ionáram 2-3 nagyságrenddel haladja meg az alapvonalnál mért ionáram értéket, így az esetlegesen a felületről csak magasabb hőmérsékleten deszorbeálódó anyagok zavarása okozta mérési hibák elenyészők. A „szennyezett” kristály esetében folyamatosan magas ionáram mellett is jól észlelhetőek a zárványokból 1,7 illetve 2,2 perc körül felszabaduló ionáram, bár itt nem tekinthetünk el teljes mértékben a szennyezésből származó zavaró hatástól. Az egyes kiértékelések során a szennyezésből származó háttérrel sikerült kivonni a zárványok kinyílása utáni spektrumokból.

A magasabb szénhidrogén homológok csökkenő tenziója miatt a zárványok felhasadásakor keletkező spektrumok időben változnak. Ennek oka az, hogy az illékonyabb, kisebb tömegű komponensek hamarabb elpárolognak, míg a nehezebbek csak később jelennek meg a gáztérben mérhető mennyiségben. Ezt szemléltetik a 3.2.9.A. ábra 1,21 perces csúcsa körül felvett tömegspektrumok, amely sorozat a 3.2.10. ábrán látható. A különböző minták tömegspektrumainak összehasonlításánál különös gondot fordítottunk az összetevők tenziókülönbségéből fakadó torzítások kiküszöbölésére. Ezért az egyes zárványok jellemzésekor az ionáram csúcsok alatti spektrumok összegét (vagy átlagát) vettük figyelembe.

Az eredetileg nem gázhalmazállapotú minták gázállapotba hozatala leggyakrabban hevítéssel történik. Gyakoribb, hogy a gázokat különböző részecskékkal (elektronok, ionok, atomok) történő bombázással ionizálják, de lehet az ionizáció kémiai reakció eredménye is.

Kémiai ionizáció (CI)

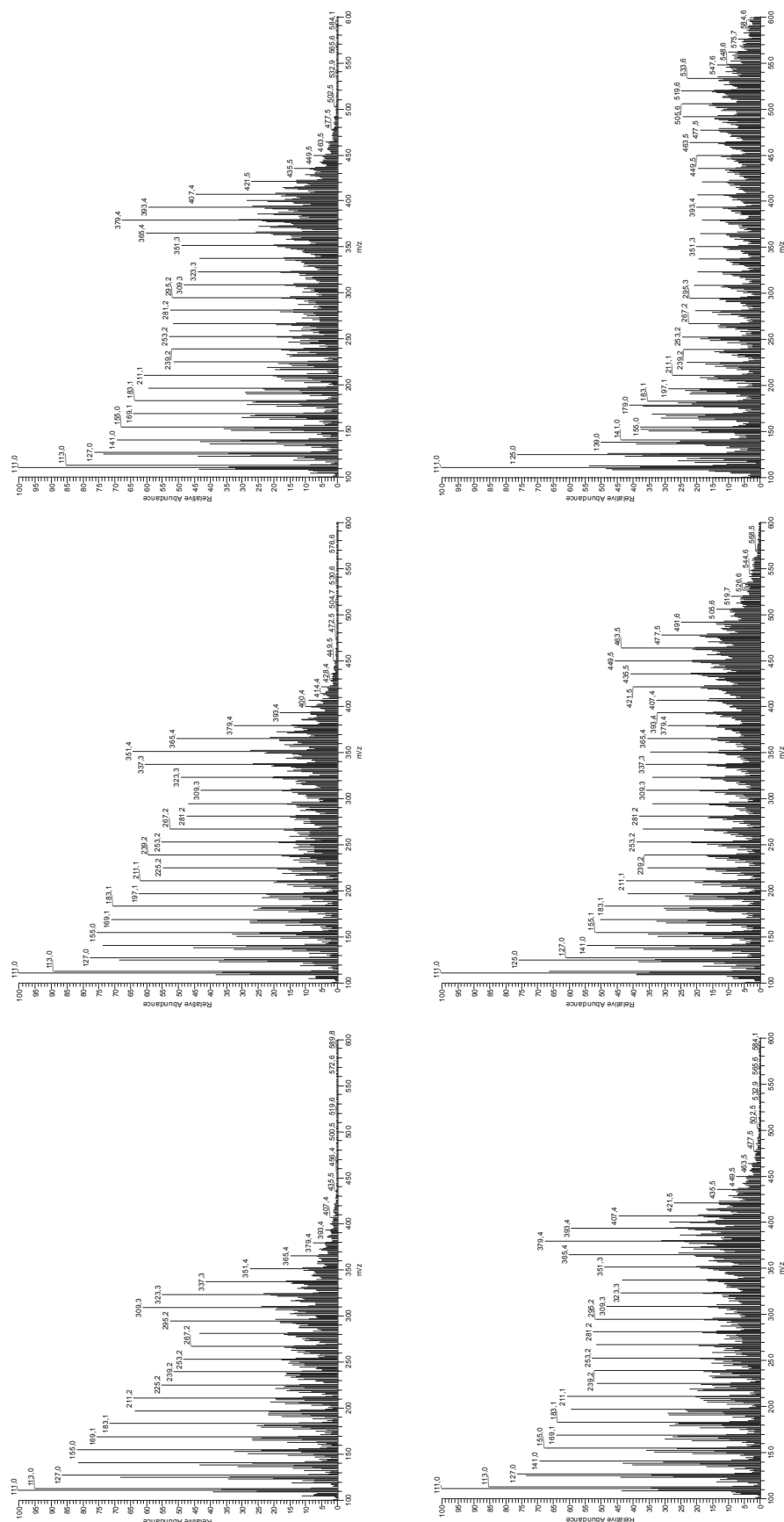
A mintáink esetében szükség van arra, hogy a viszonylagosan nagy molekulatömegű anyagok és a sok komponens miatt, hogy az elektronütközéses ionizációnál keletkező rengeteg fragmens számát csökkentsük. Ilyenkor ún. „kíméletesebb” ionizációs eljárásokat kell alkalmazni. A kémiai ionizáció (CI *chemical ionization*) céljából a mérendő mintát az elektronforrásba belépése előtt „reagensgázzal” hígítottuk. Az elektronokkal való ütközés nem a vizsgálandó minta, hanem a reagensgáz molekuláit ionizálja. Az így keletkezett primer ionok ütközése a vizsgálandó molekulákkal vezet a szekunder ionok képződéséhez. Így alakul ki a stabilis plazma. Ennek ionjai a minta molekuláival kölcsönhatásba lépve okozzák különböző folyamatokban azok ionizálódását:

A folyamatot CH_4 reagensgáz és egy MH mintamolekula példáján az alábbi egyenletek szemléltetik (BURGER, 1999):

1. primer ionképződés: $\text{CH}_4 + e^- = \text{CH}_4^+ + 2e^-$ (esetleg CH_3^+ is képződik)
 2. szekunder-ion képződés: $\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 = \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3$
 $(\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2)$
 3. szekunder ion reakciója az MH molekulával
 - a) proton transzfer : $\text{CH}_5^+ + \text{MH} = \text{CH}_4 + \text{MH}_2^+$
 - b) hidrogén absztrakció $\text{CH}_3^+ + \text{MH} = \text{CH}_4 + \text{M}^+$
 $(\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{MH} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}^+)$
 - c) töltésátvitel $\text{CH}_4^+ + \text{MH} = \text{CH}_4 + \text{MH}^+$
- útján eredményezik annak ionizációját.

Ha a vizsgálat célja molekulatömeg meghatározása, kis energiájú reagensre van szükség. Ezt szolgáltatja pl. az izobután reagensgáz, amelyből képződő tercier- C_4H_9^+ primer ion hatására domináns mértékben a molekulaion keletkezik. Kísérleti körülményeink között az olajainkból hidrogén absztrakcióval képződött a megfelelő szénhidrogén molekulatömegénél egyel kisebb számú molekulaion. Az izobután zavaró hatása miatt a spektrumok $m/z > 120$ felett értelmezhetők.

A zárványokban csapdázódott fluidumok felvételét megelőzően a mérések során al-



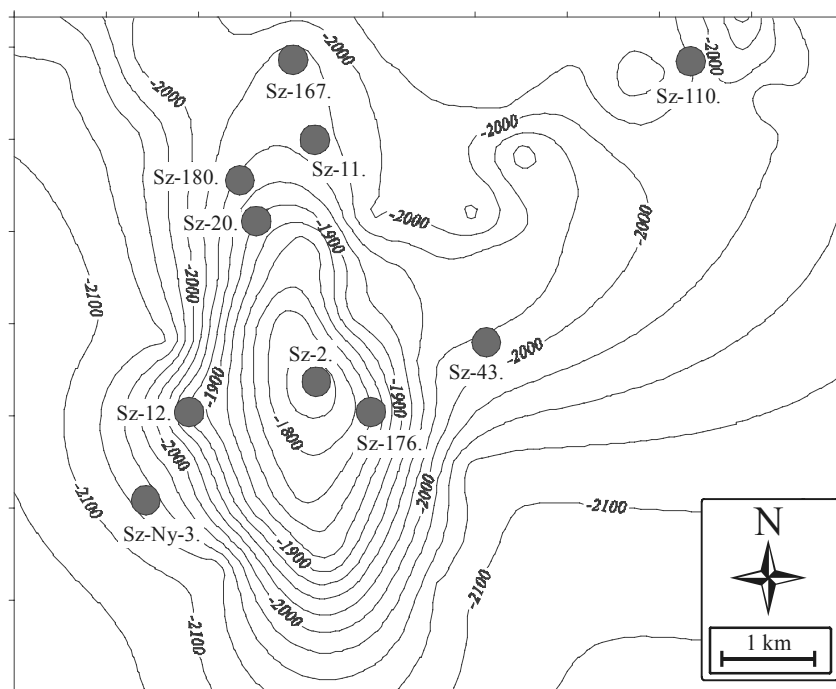
3.2.10. ábra A komponensek tenzió-különbségéből fakadó, időben eltérő tömegspektrumok.

Az első és hatodik felvétel között 16 másodperc telt el.

4. A vizsgált minták származási helye

Az ÉÉNY-DDK-i csapásiránnyal jellemezhető Szeghalom-dómot a kőolaj-termelési tapasztalatok alapján Telep1 és Telep2 mezőkre osztják. A dolgozatban vizsgált 12 fúrásból kettő (Szeghalom-É-2. és -11. sz.) a dóm északi előterében, egy (Sz-110. sz.) a Telep 1, míg kilenc (Sz-2., -11., -12., -20., -43., -167., -176., -180., -Ny-3. sz.) a Telep 2 területére esik (4.1. ábra).

A vizsgált minták jelét, származási helyét, az elvégzett vizsgálatokat összefoglaló táblázat a Mellékletek c. fejezetben található.



4.1. ábra A vizsgált mintákat feltáró mélyfúrások elhelyezkedése a Szeghalom-dómon

5.1. Szeghalom-É-2. és -11. sz. fúrás

A SzD központi területének illetve a repedéskitöltő ásványfázisok részletes közettani-geokémiai ismertetésével számos tudományos munka és publikáció foglalkozott (pl. M. TÓTH, 1994; M. TÓTH ÉS TÁRSAI, 2000; JUHÁSZ ÉS TÁRSAI, 2002). A dolgozat során az ő eredményeiket használok fel. A SzD északi előterében megjelenő milonitos nyírási zónát eddig nem említették, ezért ennek rövid petrográfiai, mikroszerkezeti jellemzőit itt ismertetem.

A SzD északi előterében mélyült Sz-É-2. és Sz-É-11. sz. fúrások az üledékes kőzetek alatt 100 métert meghaladó vastagságban (szakaszos mintavétellel) tárják fel a metamorf aljzat képződményeit. Az előbbi 161, míg az utóbbi 116 m vastagságban tárta fel a pre-mezozóos, kristályos aljzatot. A kőzetoszlop az egyes mélység-tartományokban markánsan eltérő megjelenésű kőzetekből épül fel, amelyek eltérő genetikájú (és korú?) tektonikus események egymásrahatása révén képződtek (SCHUBERT ÉS M.TÓTH, 2001).

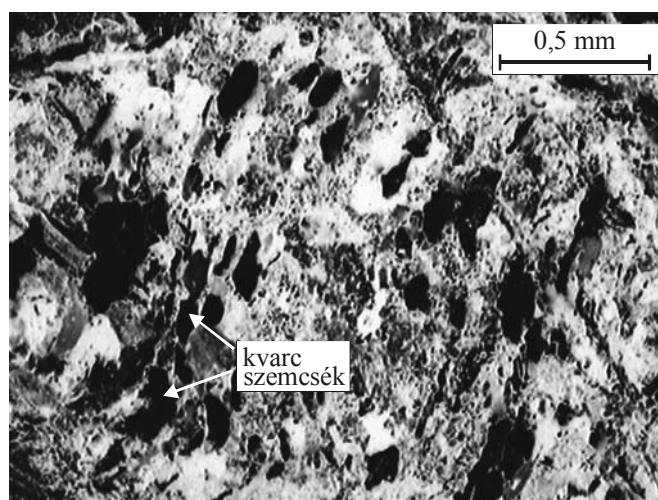
Az egyes mélységszintekben eltérő mértékben tektonizált összlet kiindulási kőzete feltehetőleg azonos, kétféle földpátot, biotitot és/vagy muszkovitot tartalmazó ortogneisz (WHO). A feltárt szakaszon a mélység növekedésével folyamatos változás figyelhető meg az alábbi paraméterekben:

- a mátrixban megjelenő biotitot folyamatos átmenettel klorit váltja fel,
- a kloritot muszkovit helyettesíti,
- csökken az átlagos szemcseméret,
- a gránát utáni pszeudomorfózák mennyisége csökken, majd teljesen eltűnik,
- a foliációval párhuzamos opak szemcsék mennyisége növekszik,
- az intenzíven gyűrt gneiszes foliációt milonitos foliáció váltja fel.

E bélyegek alapján a feltárt kőzetoszlop nagy vonalakban egy felső, nyírás által enyhén érintett, egy átmeneti és egy alsó milonitos egységre osztható, amely utóbbi tisztán milonitos szövetet mutat.

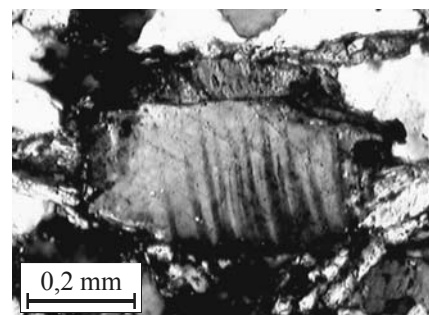
A felső zónát alkotó kőzetek erősen zavart, több helyütt nem folytonos foliációját vöröses barna ill. sötétzöld biotit határozza meg, ami helyenként kinkesedett mikroszerkezetet mutat. A biotitot részben klorit helyettesíti illetve néhol a c kristálytani tengelyre közel merőleges síkok mentén karbonát lencsék tartalmaz. A földpát klasztok rendszerint erősen szericitesedtek, gyakran folyamatos kioltást mutatnak a peremektől a mag felé. A leggyako-

ribb akcesszórius fázisokként apatit, cirkon és turmalin jelenik meg, amelyek idiomorf-hipidiomorf alakúak. Az apatit szemcsék mérete eléri a 400 μm -t. Mindhárom szerkezeti egységben - jóllehet különböző mennyiségben - megjelennek nagyméretű, izometrikus, döntően klorit, kvarc és karbonát ásványokból álló pszeudomorfózák. Ezek némelyikének magjában kisméretű



5.1.1. ábra Gránát pszeudomorfója görbült zárványsorokkal (negatív kép).

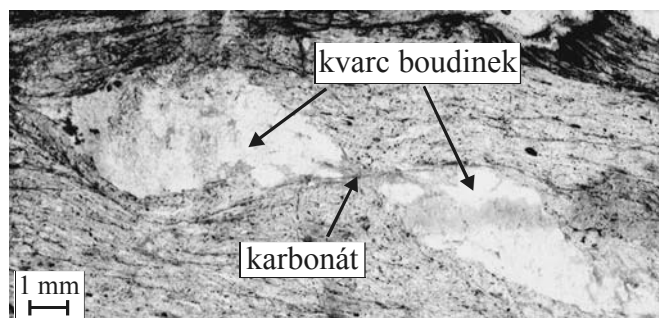
(~300 μm) gránát reliktumok örözdtek meg. A kvarc szemcsék általában S-alakú sorokba rendeződve fordulnak elő (5.1.1. ábra). A földpát klasztok némelyike a szemcse egyes részében V alakú deformációs ikerlemezeket tartalmaz, amelyek a szemcse közepe felé elvékonyodnak (5.1.2. ábra) (PASSCHIER ÉS TROUW, 1996). Mind a növekedési-, mind a deformációs ikerlemezek gyakran hajlottak.



5.1.2. ábra V-alakú, enyhén hajlott deformációs-lemezek földpátban.

Az átmeneti zónából származó kőzetminták közepes szemcseméretű földpátot és kvarcot tartalmaznak. A biotitot csaknem teljes mértékben klorit helyettesíti. A mikroszerkezetet dominánsan az S_2 milonitos foliáció ha-

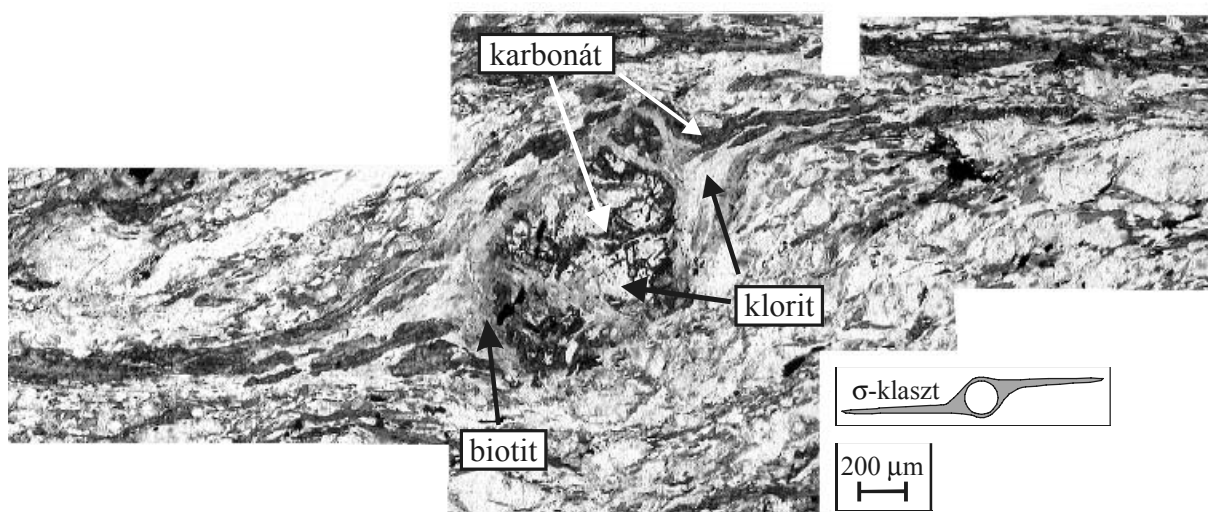
tározza meg, míg az S_1 gneiszes foliáció már csak nyomokban jelenik meg. Nagyszámú szigmoidális ásvány aggregátum jelenik meg, amelyek magját földpát klasztok, míg a szárnyait rekrisztallizálódott kvarc alkotja. A kvarc gyakran formáz rekrisztallizálódott és erősen megnyúlt lencséket, szalagokat, amelyeket általában filloszilikát kötegek határolnak. Néhol nagyméretű, boudinage szerkezetű kvarc szemcsék az S_2 foliációval közel párhuzamos irányba rendeződve fordulnak elő (5.1.3. ábra). A klasztok repedései illetve a közöttük



5.1.3. ábra Kvarc boudinage, a két klaszt között karbonátból álló nyakkal.

húzódó nyakat karbonát tölti ki. A S_2 foliáció mentén sávokba rendeződve gyakran jelenik meg szubmikroszkópos szemcseméretű, sötétbarna színű karbonát.

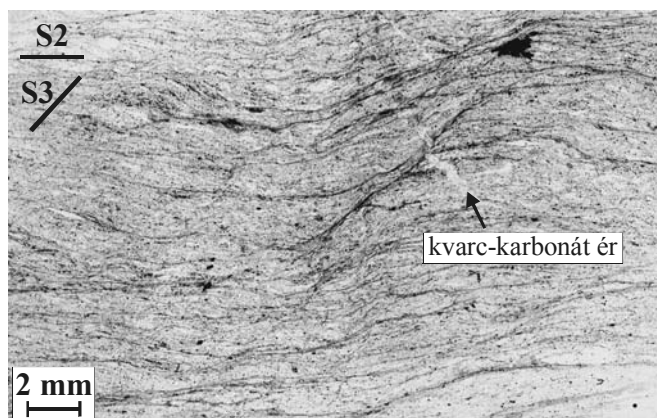
A fent említett gránát pszeudomorfózákat ritkán finomszemcsés, asszimetrikus ásványagregátum szegélyezi (5.1.4. ábra). Az egykori gránát szegélyét biotit alkotja, míg a szárnyakat belül klorit, míg kívül karbonát alkotja. Az akcesszórius elegyrészek megegyeznek a



5.1.4. ábra Burkolt porfiroklaszt, amelynek szárnyait rekrisztallizálódott klorit-karbonát halmazok alkotják (összetett mikrofotó).

felső zónából említettekkel, jóllehet az apatit szemcsék mérete kisebb, alakjuk lekerekített, töredezett.

A alsó zónából származó kőzetek túlnyomórészt kvarcból és kloritból állnak. Az S_1 gneiszes foliációra utaló nyomok nem jelennek meg, míg a folytonos S_2 foliációt összefüggő klorit kötegek alkotják. A fő (S_2) foliációt gyakran magas fokú deformációra utaló nyírási kötegek szelik át (S_3), amelyet finom szemcsés kvarc és/vagy klorit és/vagy karbonát tölt ki (5.1.5. ábra). Az S_2 foliációval párhuzamosan gyakran jelennek meg halványzöld deformált csillám lemezek (*mica fish*), amelyek mérete eléri a 3



5.1.5. ábra A legalsó zónában megjelenő S/C szerkezetet mutató milonit

mm-t. A csillámlemezek hasadási vonalaival párhuzamosan helyenként opak ásványokból álló sávok figyelhetők meg.

Mindhárom zónában megfigyelhetők a milonitot produkáló nyírást követő deformációs esemény(-ek) mikroszerkezeti bélyegei. Több kézipéldányon éles határral érintkezik a üde milonit kohézív breccsával. A finom szemű karbonát által cementált breccsában a szomszédos milonit darabjai jelennek meg. Több helyütt erősen unduláló kioltású, felaprózódott kvarc szemcsék csokoládétábla-szerű szerkezetet alkotnak. A finom szemű karbonátos mátrixban elhelyezkedő szemcsék eredetileg boudinage szerkezetet formáztak (5.1.6. ábra). A kvarc fragmentumok helyenként rendkívül nagy számú, másodlagos fluidum-zárványok ál-



5.1.6. ábra Kvarc boudinage, amely a duktilis deformációt követően csokoládétábla-szerűen összetöredezett (összetett mikrofotó).

tal kijelölt síkokat tartalmaznak. Az S_2 foliációt gyakran szelik át 1-1,5 mm szélességű, meredek dőlésű repedések, amelyek fala egyenetlen határral találkozik a mellékkőzettel. Az erek minden esetben teljes mértékben cementáltak, kitöltetlen üregek, pórusok mikroszkóppal sem láthatók. A mellékkőzet átalakulás optikailag nem figyelhető meg e repedések mentén. A repedéseket kitöltő ásványok mindkét fűrásban, azok minden szintjében azonos sorrendben követik egymást, habár arányuk változó: pirit → kvarc → különböző karbonát fázisok.

5.2. Fluidum-zárvány petrográfia, Raman-spektroszkópia, mikrotermometria

A zárványok petrográfia leírását két fő szempont szerint készítettem:

- elsőként meghatároztam a kogenetikus fluidum-zárvány együtteseket illetve azok genetikai kapcsolatát a bezáró ásvány növekedéséhez képest,
- ezt követően jellemeztem az egyes FIA-t (zárványok alakját, méretét, a kristálytani irányokhoz viszonyított elhelyezkedésüket, a bezárt fluidum fázisok számát, színüket, a F_{vap} értékét).

A Sz-Ny-i és Sz-É-i területről származó minták kivételével összefoglalóan elmondható, hogy a rendszerint viszonylag nagyméretű CH_L -tartalmú zárványokat nagyságrendekkel kisebb méretű és számú vizes zárvány kíséri. A zárványok általában csoportosan fordulnak elő, de a CH_L zárványok gyakran egyesével, a többi zárványtól viszonylag távol, elkülönülten is megjelennek. A Telep 1 területéről előkerült kristályok több fázisban váltak ki, amit a gyakori párhuzamos, irányított összenövés révén megjelenő „jogar” forma, valamint a kristályokban előforduló nagyszámú növekedési zóna bizonyít.

A fluidum-zárványok a bennük szobahőmérsékleten előforduló fázisok és azok összetétele alapján négy típusba sorolhatók:

- I.** típus: kétfázisú, V+L típusú, uralkodóan CH tartalmú-,
- II.** típus: kétfázisú, L+V típusú, uralkodóan CH tartalmú-,
- III.** típus: kétfázisú, L+V típusú uralkodóan vizet tartalmazó-,
- IV.** típus: összetett, háromfázisú ($L_{CH}+L_{aq}+V$), CH- és víztartalmú zárvány.

A fenti besorolás alapján az egyes fúrásban előforduló típusokra a következőkben az alábbi jelölést alkalmazom, pl. **I./180.** = a Sz-180. sz. fúrásból előkerült kétfázisú, túlnyomórészt szénhidrogént tartalmazó, V+L típusú zárvány (FIA). Amennyiben egy mintában több azonos típusú, különböző generációs FIA fordul elő, ott a típust jelző római szám után kis betűvel különítettem el őket, pl. **IIa./11.** = a Sz-11. sz. fúrásból előkerült túlnyomórészt szénhidrogént tartalmazó, korai, L+V típusú FIA.

Az egyazon mintában (kvarc kristályban) előforduló különböző összetételű, helyenként több generációban bezáródott fluidum típusokból eredő félreértések elkerülése érdekében az eredmé-

nyeket fúrásonként foglaltam össze. Elsőként az egyféle- (Sz-180., -20., -167., -43., -110. sz. fúrások), ezt követően az összetett, különböző összetételű CH_L -zárványokat tartalmazó- (Sz-2., -12., -176., -11. sz. fúrások), majd végül a CH_L -fázist nem tartalmazó minták (Sz-Ny-3., Sz-É-2., Sz-É-11. sz. fúrások) FI petrográfiai leírását ismertetem.

A petrográfia fejezetben említett fluoreszcens színek csupán tájékoztató jellegűek, a spektrumok pontos jellemzését a 5.3. fejezetben foglaltam össze.

Szeghalom-180. sz. fúrás

A fúrás nagy vastagságban harántolt biotit gneiszet, amely fennőtt kvarc kristályokkal részben, vagy teljesen kitöltött repedéseket tartalmazó. A fúrás maganyagának átvizsgálása során a kőzetoszlop több pontjáról is begyűjtöttem repedéskitöltő kvarc kristályokat. Ezeket elsőként természetes és UV-fény alatt binokuláris mikroszkóppal, majd *módosított spindle stage* segítségével vizsgáltam. Az előzetes vizsgálatok alapján egy breccsa zónából (2011 m) (ÁGK-4644) és egy, a zavartalan gneiszből (2020 m) (ÁGK-4648) származó mintából származó kvarc kristályokból készített mindkét oldalán polírozott vastagsziszolatokat vizsgáltam. A kiválasztott két mintában előforduló kvarc kristályokat - hasonlóságuk miatt - együtt jellemzem. A meredek, gyakran zezugos lefutású falakkal határolt repedésekben a kristályok c tengelyükkel mind a fallal párhuzamosan, mind arra közel merőleges helyzetben megjelennek. Méretük nem haladja meg a 8 mm-t, rendszerint 2-5 mm nagyságúak. Átlátszóak, alakjuk idiomorf, gyakran bipiramisos habitusúak. A kristályok lapjainak felszíne rendszerint egyenletes, sima; ablakszerű továbbnövekedés nem figyelhető meg rajtuk.

A mintákban háromféle FI típus fordul elő: 500 μm -es nagyságot elérő, kétfázisú, színtelen ill. UV-fényben kékes színnel fluoreszkáló L fázisú **I./180.** ill. **II./180.** típusú, valamint kétfázisú, színtelen, nem fluoreszkáló L+V (**III./180.**) típusú. A kvarc kristályokat UV-fény alatt vizsgálva az **I./180.** és **II./180.** típusba tartozó zárványok L fázisa kis intenzitású, kékes színű fluoreszcens színt bocsát ki. A **III./180.** típusú zárványok általában 8-10 μm nagyságúak, a 15 μm -t nem haladják meg. Számuk lényegesen kisebb, mint az **I./180.** és **II./180.** típusba tartozóké, L fázisuk nem fluoreszkál. A **III.** típusú zárványok mellett, velük egy növekedési zónában **I.** és/vagy **II.** típusú zárványok is megjelennek. A **I./180.** és **II./180.** típusokra jellemző színtelen L fázis miatt a zárvány falát esetlegesen nedvesítő vízfilm jelenlétének kimutathatósága bizonytalan.

Az **I./180.** típusú, nagyméretű zárványokat magas reflexió jellemezi, alakjuk megnyúlt, ujjsze-

rúen elágazó illetve ágas-bogas, helyenként negatív kristályformát mutatnak. Az **I./180.** típus $F_{vap}=0,8-0,9$ körüli, az **II./180.** típusé erősen változó. Az **I.** és **II.** típusba tartozó, kisebb méretű zárványok alakja rendszerint izometrikus, egyes kristályokban kis méretű, elszórt, zsúfolt csoportokban, míg másokban kusza, gyakran hajlott, egymást látszólag keresztező síkokba rendeződve fordulnak elő. Helyenként megnyúlt, fogasléc alakú, **II.** típusú zárványok jelennek meg, amelyek - a fókuszsíkot változtatva - kis kiterjedésűnek, laposnak tűnnek. A kisebb mérettartományba eső zárványok F_{vap} értékei erősen változóak, a V dominánstól a L domináns típusig terjednek. Több nagyobb méretű zárványon is megfigyelhető „lefűződés“ (*necking down*) ill. elcsúcsosodó elvégződés.

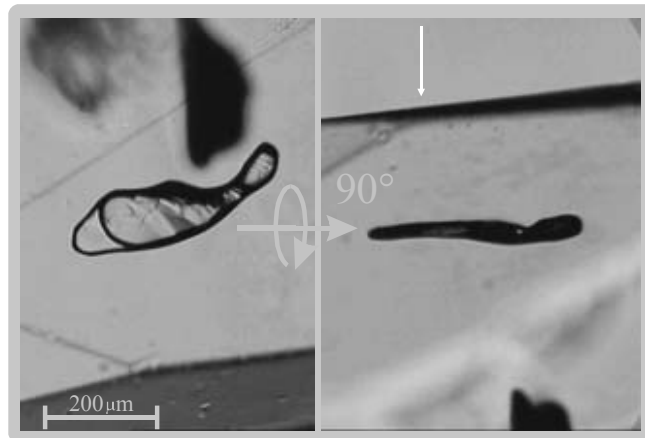
A zárványok egymáshoz és a befoglaló ásványhoz viszonyított relatív korának, genetikai típusának meghatározása érdekében a kiválasztott kristályokat a csiszolás-polírozás előtt és után is megvizsgáltam normál- és UV-fény alatt *spindle stage* segítségével. Néhány esetben a Raman-spektroszkópiás vizsgálatot csak a *spindle stage* alkalmazásával megfelelő pozícióba állított zárványon lehetett elvégezni. A vizsgálatok eredményei a következők:

- Egyes kvarc kristályok növekedésük során idiomorf kalcit kristályokat zártak magukba. (Ezek feltételezhetően meg-egyeznek JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) szerint csupán elektron mikroszkóppal megfigyelhető kalcit I fázissal.)

- Eldönthetővé vált, hogy a több helyütt megjelenő, barna színű, egyfázisú zárványnak tűnő képződmények valójában repedések, amelyek sötét színét csupán a szelektív reflexió okozza.

- Az 500 μm -t is elérő, nagyméretű, **I./180.** típusú zárványok vastagsága kiterjedésükhöz képest lényegesen kisebb. A minták forgatásával láthatóvá vált, hogy e lapos zárványok általában a kristályt határoló prizma illetve romboéder lapokkal párhuzamosan helyezkednek el (5.2.1. ábra). A fehér nyíl a zárvánnyal párhuzmos futású prizma lapot jelöli.

- A nagyszámú, apró zárvány által „kirajzolt“, gyakran görbült, látszólag metsző síkokról a for-



5.2.1. ábra I. típusú FI, két, egymásra merőleges metszetben. A második képen a fehér nyíl a kristályt határoló prizma lapot jelöli.

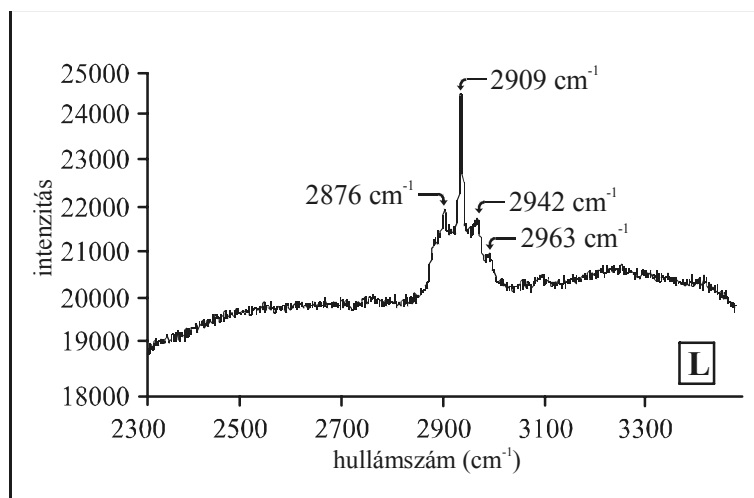
gatas során nyilvánvalóvá vált, hogy feltételezhetően a korábbi kvarc kristályban keletkezett repedések behegedésekor, a fent ismertetett zárványok csapdázta fluidum jelenlétében záródtak be. A zárványsorok (síkok) néhol csak kis területen figyelhetők meg; a kristály belsejében kezdődnek és kisebb-nagyobb távolságon belül meg is szűnnek. Az ilyen előfordulás erősen megnehezíti a FIA genetikai meghatározását különösen azon esetekben, amikor a kristály lapjai sérültek vagy teljesen hiányoznak. Mivel e kristályokban nem volt megfigyelhető egyértelmű, jól fejlett növekedési zónasság, a zárványok genetikai viszonyainak meghatározása érdekében kapcsolatot kerestem a FI síkok és a kristálytani irányok között. Amennyiben a zárványsíkok párhuzamosak a kristály valamely lapjával, akkor elsődleges keletkezésűnek tekinthetők (ROEDDER, 1984; GOLDSTEIN ÉS REYNOLDS, 1994). 20 zárványsíkot vizsgáltam, amelyek egymással bezárt szögeinek értékei bimodális eloszlást mutatnak 38° illetve 60° körül. Ezek megfelelnek a kvarc kristály c tengelye és a romboéder lapok illetve a prizma lapok egymással bezárt szögeinek (ANDERSON ÉS BODNAR, 1993). A forgatás során több, egymással párhuzamos zárványsík-részlet is megfigyelhető. Ezek alapján feltételezhető, hogy a zárványok korábbi kvarc kristályok felszínén, több generációban csapdázódtak, így elsődleges keletkezésűeknek minősülnek.

E mintákban gyakran megjelennek szelektív reflexió által láthatóvá vált repedések, amelyek a kristály „külső” éleitől indulnak. Ehhez hasonló repedések több fúrásban is előfordulnak. Valódi fluidum-zárványok e repedések mentén nem csapdázódtak, így nem dönthető el, hogy töréses esemény vagy mesterséges hatás (a fúrás vagy a mintakészítés) során alakultak-e ki.

Raman-spektroszkópia

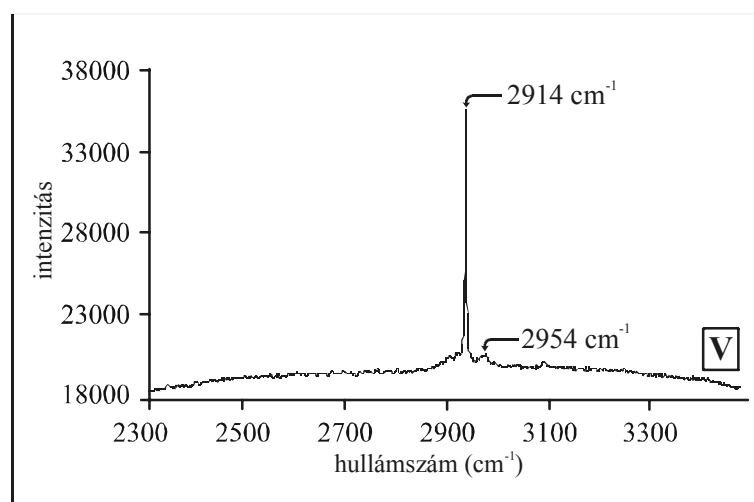
A vizsgálatokat nagy méretű, a kristály felszínéhez közel elhelyezkedő zárványokon végeztem. A gerjesztés során fellépő fluoreszcencia kiküszöbölése/csökkentése érdekében gerjesztő forrásként vörös, He-Ne lézert ($\lambda=632,8$ nm) használtam.

Az II./180. típusú zárványok esetében a fluoreszcens háttér minden csúcsot elfedett. A I./180. típusú zárványokban, ahol a fluoreszkáló L fázis mennyisége kisebb, lehetőség nyílt értékelhető Raman színek felvételére (5.2.2a. és 5.2.2b. ábra). A V fázis uralkodóan metánból (2914 cm^{-1}) áll, alárendelt mennyiségben tartalmaz ezenkívül etánt (2953 cm^{-1}). A L fázis színeként a magas fluoreszcens háttérből 2909 cm^{-1} megjelenő markáns csúcs a L fázisban oldott metánra utal. A L fázisban rendre 2876 , 2942 és 2963 cm^{-1} -nél megjelenő csúcsok alkánok és cikloalkánok metil- és



5.2.2a. ábra I./180. típusú FI L fázisának Raman-spektruma

metilén csoportjainak szimmetrikus illetve asszimmetrikus megnyúlási rezgéseire utalnak. A **III.**/180. típusú zárványok L és V fázisáról a kis méret miatt együttes felvétel készült. Ezen a 2918 cm^{-1} csúcs a metánra, míg a két összeolvadó csúcs a víz jellegzetes $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ között jelentkező,



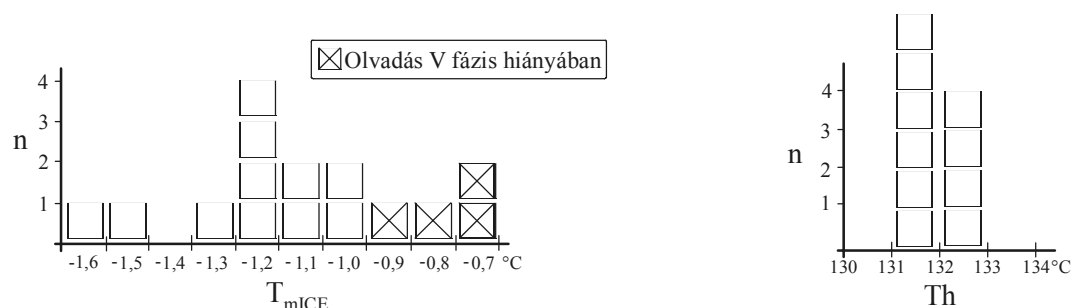
5.2.2b. ábra I./180. típusú FI V fázisának Raman spektruma

megnyúlási vibrációjára utal (DUBESSY ÉS TÁRSAI, 2001)

Mikrotermometria

Mikrotermometriai mérésekhez elegendő számú vizes zárványt tartalmazó FIA-t az ÁGK-4644. mintában találtam. **III.** típusú FI-k az ÁGK-4648. minta kristályaiban kis számban (1-2 db), elkülönülve fordultak elő. A kis mennyiség miatt e zárványokon mérhető értékeket nem tartom

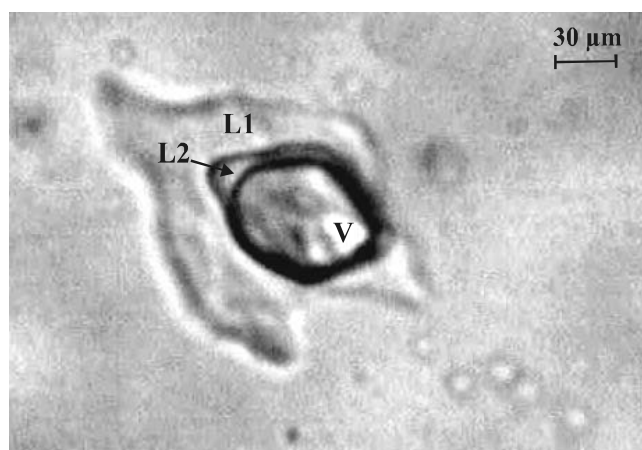
reprezentatívnak, a mért értékeket nem közlöm. A III./180. típusú zárványokban a L fázis -36 és -43 °C között fagyott meg (T_n). A további hűtés során újabb fázisátalakulás (a jég rekrisztallizációján kívül) nem játszódtott le. A mintákat fűtve a szilárd fázis $-1,6$ és $-0,7$ °C között olvadt meg



5.2.3. ábra Az ÁGK-4644. sz. minta III./180. típusú zárványainak T_{mICE} és T_h értékei

véglegesen (T_{mICE}), ami 2,74-1,23 súly% NaCleq-nak felel meg. A T_n és T_{mICE} értékek (5.2.3. ábra), valamint a Raman spektroszkópia alapján a zárványok feltehetőleg túlnyomórészt vizet tartalmaznak. A hűtést követő melegítés során az olvadék első megjelenésének hőmérséklete (T_e) nem volt megfigyelhető. Ennek elsődleges oka a viszonylag magas T_{mICE} értékekből feltételezhető alacsony sótartalom, ami kis mennyiségű eutektikus olvadékot eredményez (GOLDSTEIN ÉS REYNOLDS, 1994), amelynek megjelenése nehezen figyelhető meg. Ezenkívül a minták vastagságából fakadó alacsony optikai felbontás is megnehezítette a kis mennyiségű terméket produkáló fázisátalakulás megfigyelését.

A I./180. és II./180. típusú zárványokban bezáródott fluidum - az esetek egy részében - a hűtés és az azt követő fűtés során bonyolult és nagyszámú fázisátalakuláson megy át (5.2.4. ábra). A hűtés során a F_{vap} folyamatos csökkenése figyelhető meg, amit -77 °C körül egy új folyadék fázis (L_2) megjelenése követ (5.2.4. ábra). A fűtés során a L_2 fázis -63 °C körül homogenizálódik ($L_1+L_2+V \rightarrow L+V$). Számos zárványban nem figyelhető meg a hűtés során második L fázis megjelenése. Ezekben sötét színű,



5.2.4. ábra Hűtés során (-89 °C) megjelenő második L fázis (ÁGK-4648)

tűs S fázis kiválása következik be, ami a fűtés során -12 °C körül „tűnik el”. E fázisátalakulást kö-

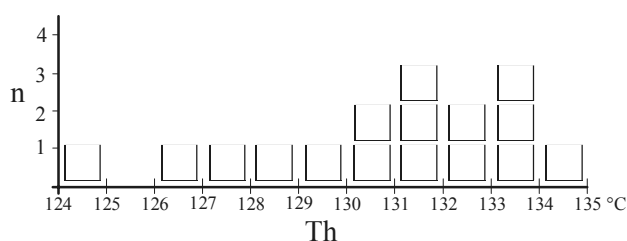
vetően a zárványokban sötét pontok formájában $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ körüli hőmérsékleten új szilárd fázis jelenik meg, amelyek $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ felett ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$ körül) homogenizálódnak. E szilárd fázis kialakulása nem minden zárványban figyelhető meg.

A **III./180.** típusú vizes zárványok

homogenizációs hőmérsékletei a 131 és $133\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5.2.3. ábra), míg a **II./180.** CH_L -zárványoké 124 és $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ között változtak (5.2.5. ábra).

Az ÁGK-4648. sz. minta kvarc kristályaiban - mikrotermometriai mérésekhez szükséges mennyiségben - kizárólag **I./180.** és **II./180.** típusú zárványok fordultak elő. 9 darab, **II./180.** típusú zárvány fűtésekor $T_{\text{hom}} = 130$ és $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ között változó értékeket adódtak

Mivel a hasonló habitusú, de $500\text{ }\mu\text{m}$ -t meghaladó méretű zárványok kizárólag az **I./180.** típusba tartoznak és e zárványok mennyisége sokszorosa az **II./180.** típusénak, feltételezhető, hogy a kis méretű, L+V típusú CH-zárványok a nagy, V+L típusúak feldarabolódása (*necking down*), a befoglaló ásvány utólagos átkristályosodása során alakultak ki.

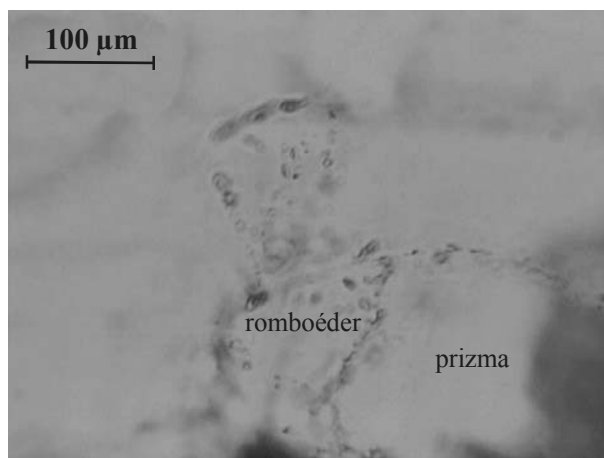


5.2.5. ábra Az ÁGK-4648. sz. minta **II./180.** típusú zárványainak T_h értékei

Szeghalom-20. sz. fúrás

Az előzetes petrográfiai vizsgálat alapján a további vizsgálatokra az ÁGK-4921. jelű, 2064 méterből származó mintát választottam. A kvarc kristályok és a bezárt fluidum-zárványok típusainak habitusa, elrendeződése meg egyezik a Sz-180. sz. fúrásból leírtakkal. A kristályok forgatásakor (*spindle stage*) megfigyelhetők a korábban kivált kvarc kristályok (5.2.6. ábra), amelyeket az élek mentén csapadózott FI-k rajzolnak ki (*ghost quartz*).

Az ÁGK-4921. sz. mintában háromféle

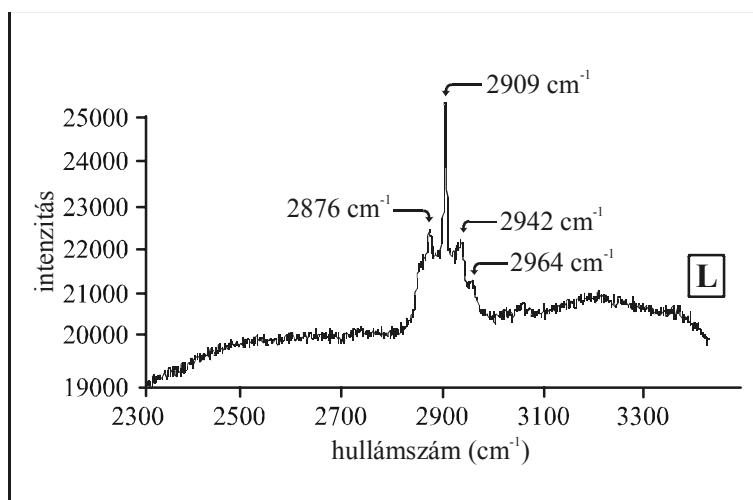


5.2.6. ábra Korai kvarc kristály (*ghost quartz*) a Sz-20. sz. fúrásból, amelyet az élek mentén bezáródott P FI-ok rajzolnak ki. (ÁGK-4921).

FI típus fordul elő: kétfázisú, szintelen, kékes fluoreszcens színű L fázisú I./20. ill. II./20., valamint kétfázisú, szintelen, nem fluoreszkáló III./20. típusú. A III./20. típusba tartozó zárványok rendkívül kis számban fordulnak elő (1-2 darab) ugyanazon növekedési zónában, így nem alkotnak mikrotermometriai mérésekhez elegendő, reprezentatív FIA-t. Az I./20. típusú zárványok mérete néhány esetben eléri a 1 mm-t. A I./20. típusú zárványok gyakran a Sz-180. sz. fúrásból ismert hernyószerű- illetve negatív kristályformájúak. Gyakori az I. és II. típusú zárványok megjelenése ugyanazon növekedési zónákban. A kékes fluoreszcens emisszióval jellemezhető zárványok ebben a fúrásban is sokszorosan meghaladják a nem fluoreszkáló (vizes) zárványok mennyiségét.

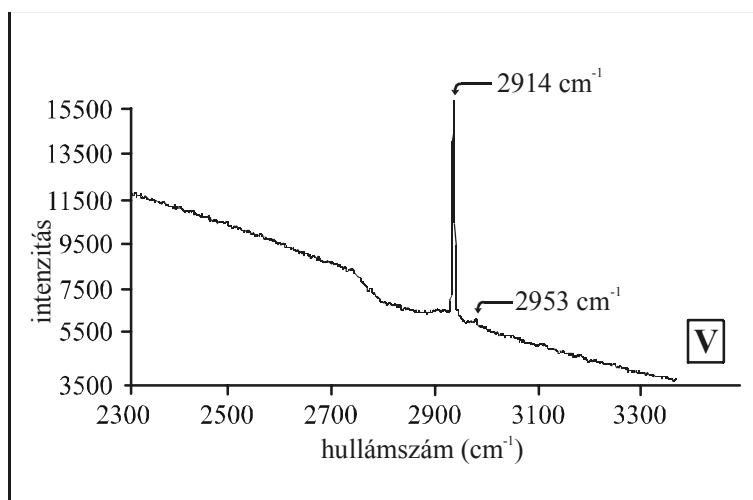
Raman-spektroszkópia

Alkalmazására kizárólag a I./20. típusú zárványok esetében nyílt lehetőség. A L és V fázisról készített spektrumok az 5.2.7a. és 5.2.7b. ábrán láthatók. A L fázis spektrumából az oldott metánon (2902 cm^{-1}) kívül, alkán- ill. cikloalkán környezetben megjelenő



5.2.7a. ábra I./20. típusú FI L fázisának Raman-spektruma

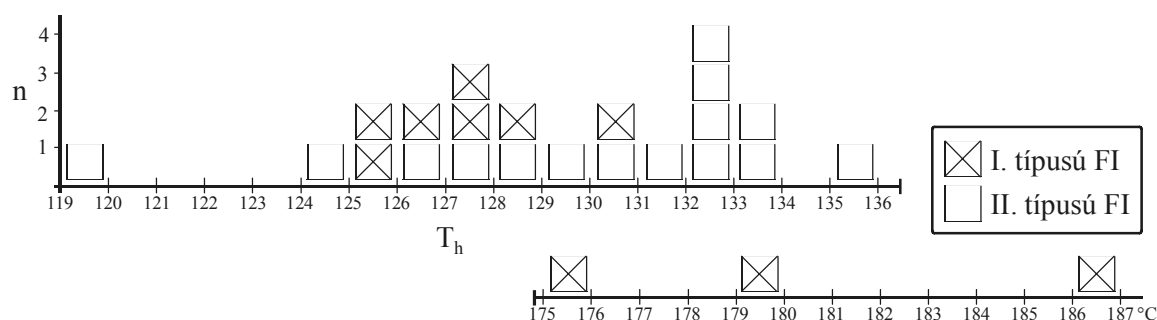
metil és metilén csoportok (2876 , 2942 , 2963 cm^{-1}) jelentlétére lehet következtetni. A V fázist dominánsan metán, alárendelt mennyiségben etán alkotja. A vizes zárványok mérete ($<10\text{ }\mu\text{m}$) és elhelyezkedésük (a felszíntől távol, a kristály belsejében) nem tette lehetővé vizsgálatukat.



5.2.7. ábra I./20. típusú FI V fázisának Raman-spektruma

Mikrotermometria

A mintában előforduló nem fluoreszkáló zárványokban bezárt L fázis -40 és $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ között hir-



5.2.8. ábra A I./20. és II./20. típusú zárványok T_h értékeinek gyakorisági hisztogramja.

telen szilárdult meg, majd teljes mértékben -5 és $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ között olvadt meg. Ezek alapján feltételezhetőleg a **III.** típusba sorolhatóak. A vizes zárványok kis méretük és csekély számuk miatt mikrotermometriai vizsgálatokra nem alkalmasak. A hűtés és az azt követő fűtés során gázhidrát képződése nem volt megfigyelhető, így a V fázis összetételéről nincs pontos információ. A II./20. típusú zárványok $V \rightarrow L$ irányú homogenizációja 119 és $136\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten következett be, kiemelkedő gyakorisággal 132 és $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ között (5.2.8. ábra). Az I./20. típusúak 125 és $187\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten a V fázisba homogenizálódtak (5.2.8. ábra). A $L \rightarrow V$ típusú homogenizáció pontos értéke rendszerint nehezen határozható meg. Jelen esetben a zárványok lapos alakja megkönnyítette a homogenizáció hőmérsékletének meghatározását, mindazonáltal az értékek minimális T_{hom} -ként kezelendők.

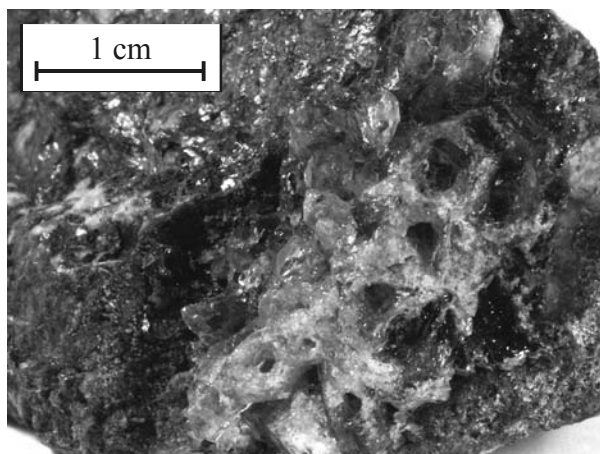
Szeghalom-167. sz. fúrás

A fúrómagokban igen nagy számban jelennek meg kvarc kristályokat tartalmazó, meredek dőlésű repedések. A kristályok mérete nem haladja meg a 9 mm-t, áttetszők, több esetben barnás árnyalatúak. A kristályok gyakran a 5.2.9. ábrán látható üreges, prizmalapokkal határolt formában jelennek meg.

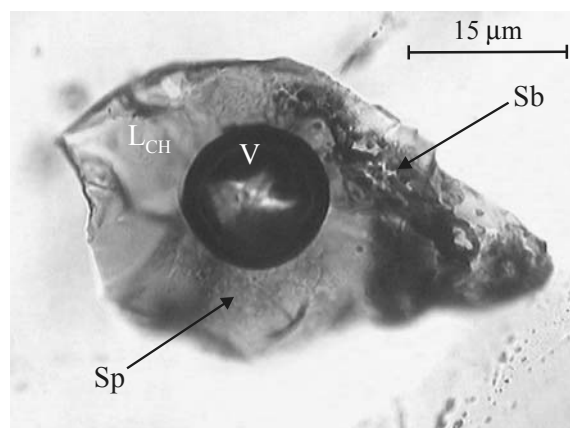
A kristályokban nagy számban előforduló zárványok túlnyomó többsége síkok mentén záródott be. Ezek a *spindle stage* segítségével végrehajtott megfigyelések szerint korábbi kvarc generációk lapjai- és élei mentén váltak ki. A zárványok az alábbi három típusba oszthatók:

- A II./167. típusú ($L+V\pm S$) zárványok mérete eléri a 80 μm -t. A L fázis normál fényben barna színű, UV-fényben kékeszöldes színnel fluoreszkál, míg a V fázis színtelen. A F_{vap} értéke 0,3-0,4 körüli.

Szobahőmérsékleten több zárvány L fázisában is megjelenik egy ágas-bogas, dendrites, amorf ill. tús habitusú, áttetsző szilárd fázis (S_p). Keresztezett nikollokkal e szilárd fázis kettőtörően viselkedik, így jól megfigyelhető korlátozott, csoportokba rendeződött előfordulása. Hűtésekor az S_p fázis mennyisége rohamosan növekszik, míg 0 °C alatt a teljes L fázist kitölti. A S_p fázist tartalmazó zárványok mellett más növekedési zóna II. típusú zárványai sárgásbarna, tömeges megjelenésű S fázist tartalmaznak (S_b). Bizonyos esetekben az S_b fázis a zárvány térfogatának számottevő részét foglalja el (5.2.10. ábra), míg ugyanazon FIA más zárvényaiban csupán apró (3-6 μm) pöttyök formájában jelenik meg. Az S_p fázis színtelen, áttetsző, tús megjelenése és kis mennyisége miatt a $S/L+V$ arány nem volt meghatározható az egyes zárványokban. Ugyanazon FIA-hoz tartozó II./167. típusú zárványokban az S_b fázis - L és V fázisokhoz viszonyított - mennyisége széles határok között változik. Az S_b fázis mennyiségé-



5.2.9. ábra Üreges kvarc kristályok a Sz-167. sz. fúrásból.

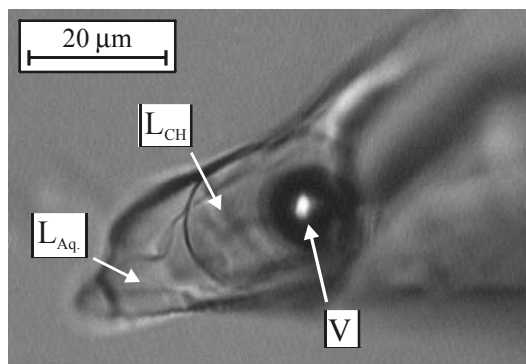


5.2.10. ábra Kétféle S fázist tartalmazó II./167. típusú zárvány

nek véletlenszerű változása heterogén bezáródásra utal (*accidental phase*).

- A **III./167.** csoportba a **II./167.** típusúaknál lényegesen kisebb méretű (max. 15 μm), de azokkal együtt, ugyanazon növekedési zónában megjelenő zárványok tartoznak. Ezek szintelen L és V fázisokkal jellemezhetők, amelyek UV-fényben nem fluoreszkálnak.

- A **IV./167.** típusú zárványokban a **II./167.** és **III./167.** típusokban megjelenő fluidum csapdázódott, eltérő mennyiségben. Három fázisúak ($L_{CH}+L_{aq}+V$), ahol a szintelen V fázist barna színű, kékeszöldes színnel fluoreszkáló L_{CH} -s, majd ezt egy szintelen, a zárvány belső falát bevonó (nedvesítő), UV-sgerjesztésre nem reagáló L_{aq} fázis övez (5.2.11. ábra).



5.2.11. ábra IV. típusú FI a Sz-167. sz. fúrásból

Raman-spektroszkópia

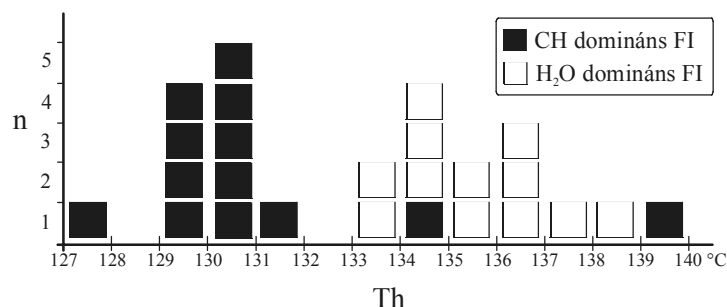
A CH_L fázis rendkívül intenzív fluoreszcens viselkedése következtében Raman-spektroszkópiával nem vizsgálható. (BAKKER SZEMÉLYES KÖZLÉSE szerint hasonlóan intenzíven fluoreszkáló L fázisban „úszó” buborék összetételének vizsgálata bizonyos esetekben eredményes lehet, amennyiben a buborék (a L fázishoz viszonyítva) kellően nagy méretű és szorosan a zárvány belső falához tapadt. Ezen mintán e módszer nem volt alkalmazható.) A vizes zárványok L és V fázisáról készült szinképen 2909 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs a vízben oldott metán szimmetrikus megnyúlási rezgésére utal (GUILLAUME ÉS TÁRSAI, 2003), míg a 2917 cm^{-1} helyzetű csúcs a V fázist alkotó metánt jelzi.

Mikotermometria

A Sz-167. sz. fúrásból származó kvarc kristályok több generációs elsődleges zárványokat tartalmaznak. A korai kvarc kristályok élei, lapjai mentén bezáródott FIA-kben vizes és CH tartalmú FI-k egyazon FIA-n belül is megjelennek. Az általános megfigyelésnek megfelelően a vizes zárványok mérete lényegesen kisebb, mint a CH tartalmúaké, azonban ugyanazon növekedési zónában szétszórtabban fordulnak elő, mint a Sz-20. és -180. sz. fúrásban.

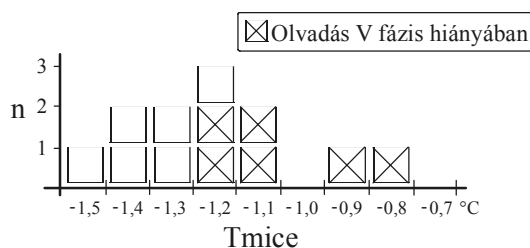
A vizes zárványok $V \rightarrow L$ irányú homogenizációt mutatnak. A T_{hom} értékei szűk interval-

lumban változnak, 133-139 °C között (5.2.12. ábra). A hűtést követő melegítés során a jég olva-



5.2.12. ábra CH- illetve H₂O-domináns fluidum-zárványok T_h értékei

dása több esetben a V fázis hiányában, hirtelen következett be (5.2.13. ábra). A jég metastabil állapotból (V fázis hiányában) történő, hirtelen olvadás esetén a T_{mICE} -ből számított sótartalom alulbecsüli a valós értéket (WILKINSON ÉS TÁRSAI, 1998). A V fázis jelenlétében bekövetkező olvadás T_{mICE} értékei (-1,5 és -1,2 között, ami 2,57 -2,07 wt% NaCl_{eq}-nek felel meg) jelen esetben csupán kis mértékben alacsonyabbak (a maximális eltérés 0,7 °C).



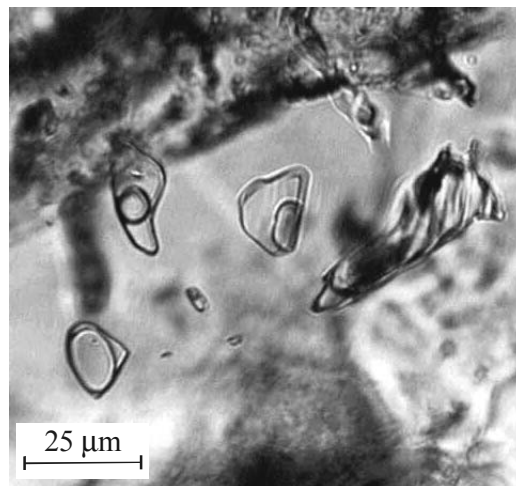
5.2.13. ábra A H₂O-domináns fluidum-zárványok T_{mICE} értékei

A vizes zárványokkal azonos FIA-ben előforduló CH tartalmú zárványok 128-140 °C, döntő részük (kb. 80%) 129-132 °C között, a L fázisba homogenizálódik (5.2.12. ábra).

A zárványok fűtése során az S_p fázis 55-57 °C közötti hőmérsékleten, a L fázisba homogenizálódott.

Szeghalom-110. sz. fúrás

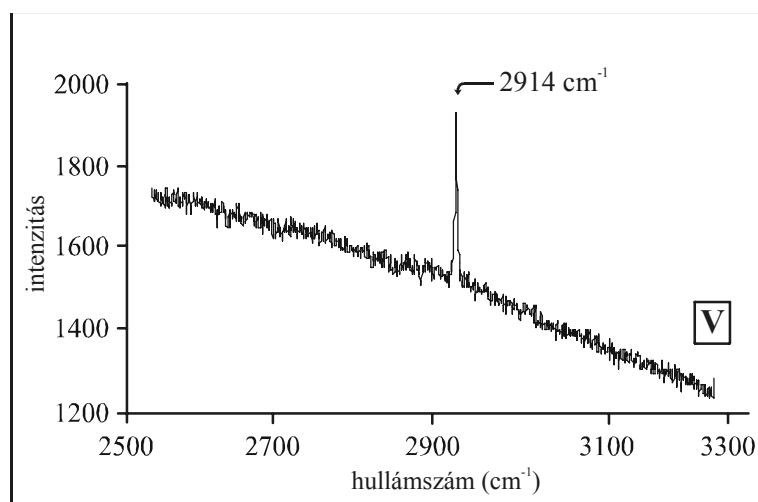
A Sz-110. sz. fúrásból, egy fúrómag 2 cm hosszúságú repedéséből kb. 5 g mennyiségű, 1 mm-t meg nem haladó méretű kvarc kristályt sikerült ki-gyűjtenem. A kis anyagmennyiség nem volt elegendő vastagsziszolat készítésére. A kristályokat előkészítés (polírozás) nélkül, tisztítás után vizsgáltam mikroszkóppal normál- és UV-fényben. A mintákban kb. 300 μm nagyságot elérő, **I.** típusú FI-ok mellett - ugyan-azon FIA-n belül - max. 30 μm nagyságú, **II.** típusú zárványok jelennek meg (5.2.14. ábra). A szintelen L és V fázis mindkét típus esetében hasonló; a L UV-gerjesztés hatására kis intenzitású, kékes fluoreszcens szint bocsát ki. A minta-előkészítés hiányában a FIA genetikai típusa nem határozható meg „teljes” biztonsággal, de a zárványok síkbeli elrendeződése illetve e síkok kifutása a kristályt határoló lapokig a másodlagos eredetet valószínűsíti.



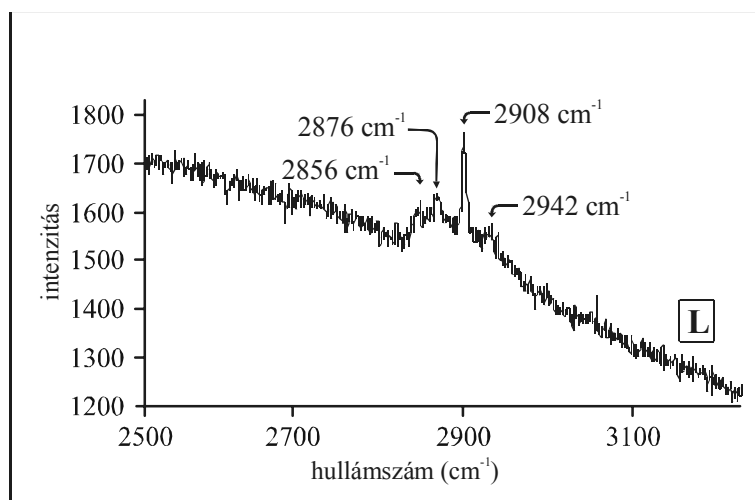
5.2.14. ábra Eltérő F_{vap} értékű CH zárványok a Sz-110. sz. fúrásból

Raman-spektroszkópia

Néhány kristály kellően egyenletes, sima lapja alatt, a felszíntől pár 100 μm távolságban elhelyezkedő zárványokon lehetőség nyílt Raman-mikroszonda alkalmazására. A V fázisról készült spektrumon a fluoreszcens háttérből 2914 cm^{-1} hullámszám értéknél élesen kiugró csúcs jelentke-



5.2.15a. ábra Raman-spektroszkópiás felvétel **II.**/110. típusú zárvány V fázisáról

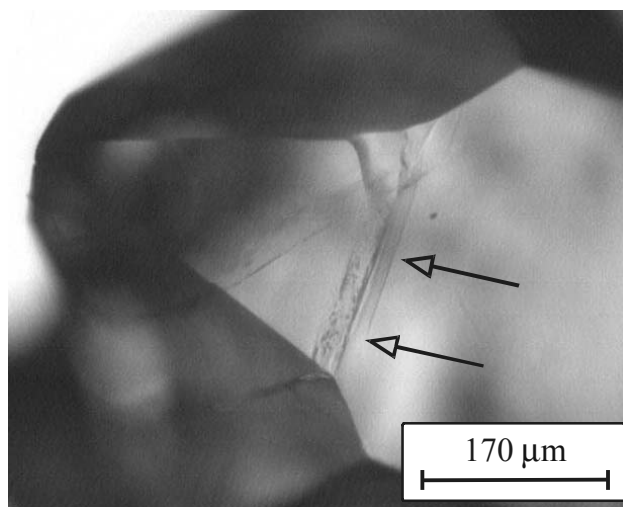


5.2.15b. ábra Raman-spektroszkópiás felvétel **II./110.** típusú zárvány *L* fázisáról zik (5.2.15a. ábra). A *L* fázis színeképén a 2900 cm^{-1} hullámszám környékén megjelenő, intenzív fluoreszcencia által zavart alapvonalból kissé kiemelkedő púpon 2856 , 2876 , 2908 és 2942 cm^{-1} detektálhatók csúcsok (5.2.15b. ábra), amelyek az oldott metánra, valamint a alkán- és cikloalkán környezetű metil- és metilén-csoportokra utalnak. .

Szeghalom-43. sz. fúrás

E fúrásban a repedések falán 1-2 mm nagyságú kvarc kristályok fordulnak elő. A repedések faláról begyűjthető kristályok darabszámban és méretben - a többi fúrásokhoz képest - lényegesen kisebb anyagmennyiséget képviselnek (~30 kristály). A kristályokat csiszolás-polírozás nélkül vizsgáltam binokuláris- és közettani mikroszkóppal. A kristályok víztiszták, gyakran bipiramisos habitusúak.

Az enyhén barnás árnyalatú, (kékeszöld színnel) intenzíven fluoreszkáló L fázisú **II.** típusú fluidum-zárványok rendszerint csoportba rendeződve, helyenként **III.** típusú zárványokkal együtt jelennek meg. Esetenként a két fent említett típus által csapdázott fluidum együtt, **IV.** típusú zárványként figyelhető meg. A zárványok mérete nem haladja meg a 30 μm -t. Gyakoriak a cakkozott szélű FI-ok. Részben a minta-előkészítés hiánya miatt, biztosan lehatárolható FIA-t nem



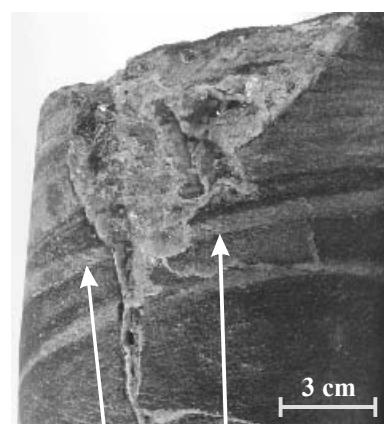
5.2.16. ábra Másodlagos genetikájú, **II./43.** típusú FI-ok definiálta FIA.

találtam és a FI-ok genetikai típusa sem volt meghatározható. Néhány kristályban a lapokig kifutó, fluoreszkáló FI-ok definiálta sík látható, amelyek nagy valószínűséggel másodlagos zárványként CH-tartalmú fluidumot csapdáztak. (5.2.16. ábra).

Raman-spektroszkópia az erős fluoreszcencia-, *mikrotermometriai* mérés az arra alkalmas FIA hiánya miatt nem volt elvégezhető.

Szeghalom-2. és -12. sz. fúrás

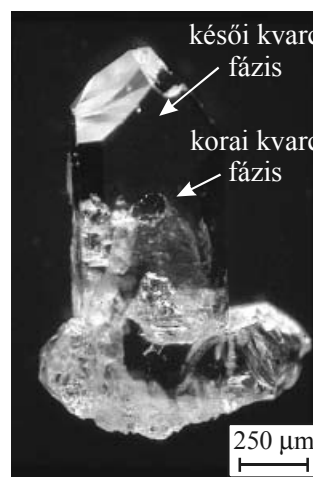
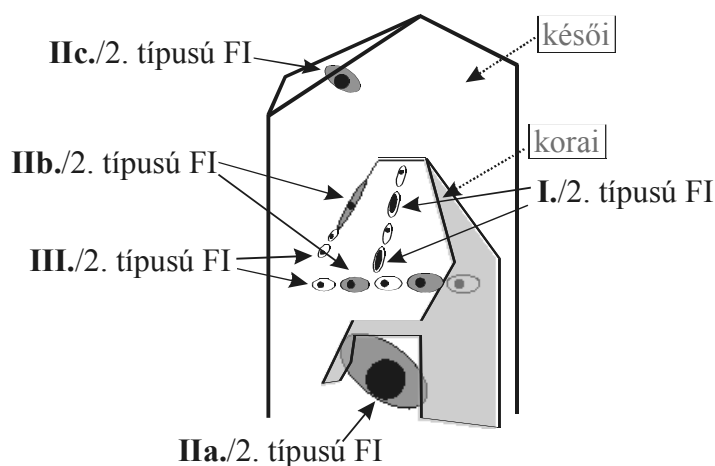
A Sz-12. sz. fúrás maganyagából származó minták mind közettani-, mind fluidum-zárvány petrográfiai tekintetben megegyeznek a Sz-2. sz. fúrás mintáival, ezért a továbbiakban a két fúrást együtt jellemzem. A Sz-2. sz. fúrás a SzD legmagasabb szerkezeti helyzetű „pontján”, míg a Sz-12. tőle DNy-ra mélyült, nagy vastagságban harántolva gránátos biotitgneiszet, amfibolgneiszet illetve amfibolitot. A vizsgált fúrómagokban több mélység szintben találtam különböző ásványokkal kitöltött repedéseket, amelyek 80-90 °-os átlagos dőlésű, konjugált repedéspárokat alkotnak. A repedések szélessége erősen változó, helyenként 2-3 cm-es zsebszerű üregeket alkotnak, amelyek többgenerációs ásványkitöltéseket tartalmaznak (5.2.17. ábra). A kvarc kristályok rendszerint közvetlenül a repedés falára váltak ki, míg néhol a repedés falát burkoló kloritra települtek.



zavartalan metamorf foliáció

5.2.17. ábra Zsebszerű üreg, fennőtt kvarc kristályokkal.

A kristályok több generációban, élesen eltérő fluidum típusokat zártak be. Néhány kristályban



5.2.18. ábra Az I., II. és III. típusú zárványok előfordulása a Sz-2. sz. fúrás egy reprezentatív mintáján

tíznél is több növekedési zóna különíthető el a c kristálytani tengelyre merőlegesen elhelyezkedő síkon. A kristályok belső, legidősebb részében amőba alakú ill. megnyúlt, L+V típusú ($F_{vap}=0,2-0,3$) 300 μm -t elérő, barna színű L- és szintelen V fázissal jellemezhető zárványok helyezkednek

el (IIa./2.) (5.2.18. ábra). Néhány kristályban e típus több, egymást követő növekedési zónában is megjelenik. A L fázis UV-fényben intenzív, zöldeskék fluoreszcens színt bocsát ki. Jóllehet számos zóna tartalmaz elszórtan vizes zárványokat, csupán két növekedési zónában találtam mikrotermometriai mérésekre alkalmas FIA-t (III./2. típus). E két FIA nem egyazon kristályban található, ezért egymáshoz viszonyított koruk nem határozható meg. Mivel mindkettő növekedési zónák mentén vált ki, feltételezhető, hogy a kristály növekedéséhez képest átmeneti, elsődleges keletkezésűek. Ezek mérete nem haladja meg a 15 μm -t. A mintákban egy harmadik zárvány típust is megjelenik (I./2.), amelyek F_{vap} értéke 0,9 körüli. Ezek mindkét fluidum fázisa szintelen, a L fázis gerjesztéskor kis intenzitással, kékes színnel fluoreszkál. Míg a belső (idősebb) zónákban a II./2. típus dominál, addig a külsők felé a két csoport aránya - hirtelen átmenettel - megfordul, az I./2. típus javára. Kizárólag az ÁGK-1131. sz. mintában egyik növekedési zónájában - vizes zárványokkal együtt - jelenik meg „egyidejűleg” a I. és II. típusú FI. Miután a ÁGK-1131.sz. mintában még csak elenyésző számban fordulnak elő I./2 típusú zárványok, az ÁGK-1134. jelűben pedig már általánosan elterjedtek feltételezhető, hogy az előbbi a kvarc cementáció (és a CH-tartalmú fluidum-migráció) korábbi eseményeit rögzítette.

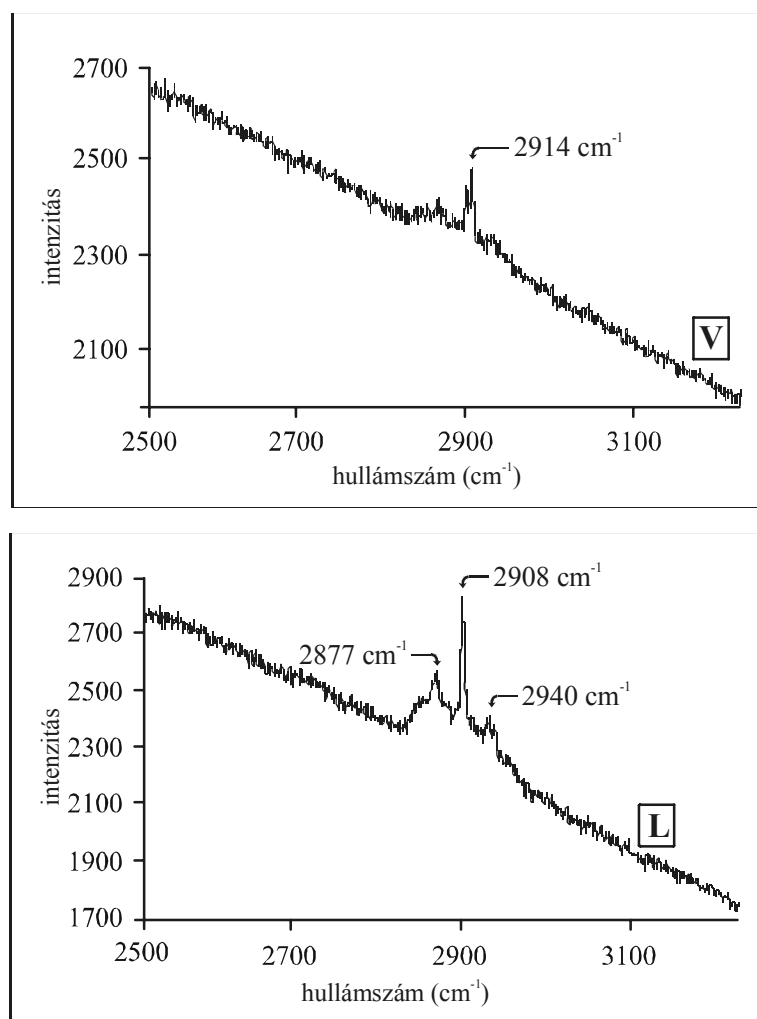
A II./2. típusú zárványok némelyikében szintelen, dendritszerű szilárd fázis jelenik meg, ami keresztezett nikolállásnál kettőstörően viselkedik. Más zárványokban hasonló S fázis 0 °C körüli hőmérsékleten jelenik meg.

Raman-spektroszkópia

A II./2. típusú zárványok fluidumának pszeudokvalitatív összetétele az erős fluoreszcencia, a III./2. csoportba tartozókét a kis méret és a kristály felszínétől való távoli (mély) elhelyezkedés miatt nem volt meghatározható. A I./2. típusú zárványok vizsgálata, jóllehet intenzív fluoreszcens háttérrel, de értékelhető eredményt adott. A detektált komponensek csúcsai a 2900 cm^{-1} körül jelentkező „púpon” helyezkednek el, 2877, 2910, 2944 és 2963 cm^{-1} hullámszám értékeknél (5.2.19. ábra), amelyek csúcsok a metánon kívül alkánok, cikloalkánok jelenlétére utalnak.

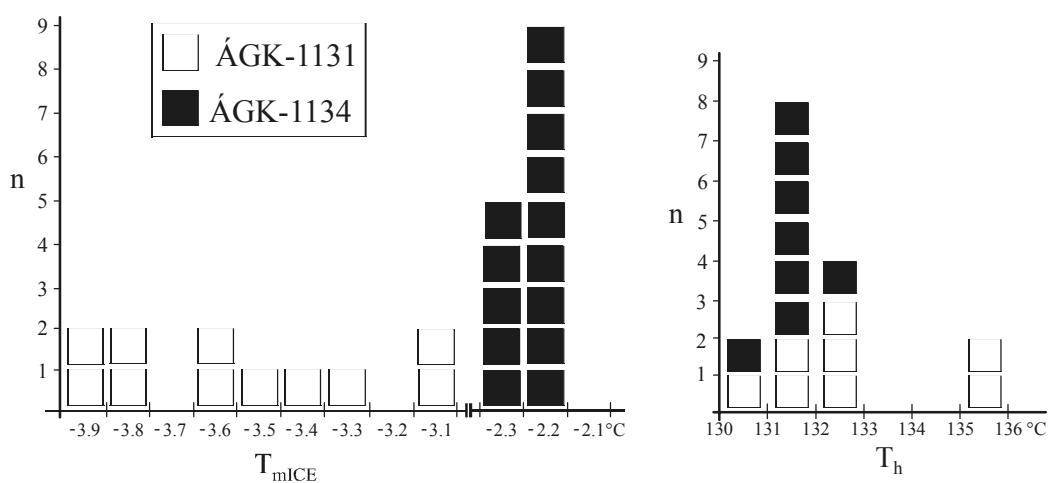
Mikrotermometria

A Sz.-2. sz. fűrés két mintájának vizes zárványainak végső olvadási hőmérséklete $T_{\text{mICE}} = (-3,1) - (-3,9) ^\circ\text{C}$ (ÁGK-1131; 11 db) és $T_{\text{mICE}} = (-2,2) - (-2,3) ^\circ\text{C}$ (ÁGK-1134; 14 darab) között



5.2.19. ábra A **I./2.** típusú zárvány V és L fázisainak Raman-spektrumai

változik (5.2.20. ábra). Ez 5,11-6,3 (ÁGK-1131) illetve 3,71-3,87 (ÁGK-1134) súly% NaCl_{eq.}-nek felel meg (BODNAR, 1992). A homogenizációs hőmérséklet 117,1-149,8 °C (ÁGK-1131) illet-



5.2.20. ábra A **III./2.** típusú zárványok T_{mICE} és T_h értékeinek eloszlása

ve 130,7-132,9 °C (ÁGK-1134) között változik.

A korai **II./2.** típusú zárványokban hűtéskor 10 °C körüli hőmérsékleten szintelen, dendritszerű szilárd fázis képződése indul meg (S_p), ami fűtéskor ~21 °C-on $S \rightarrow L$ módon homogenizálódik. A szobahőmérsékleten jelenlévő S fázis a fűtés során 96 °C körül homogenizálódott a L fázisba.

Szeghalom-176. sz. fúrás

A Sz-176. sz. fúrásban több 10 m-en figyelhetők meg széles repedések, amelyek falán nagy számú és -méretű kvarc kristály helyezkedik el. A ~13 mm-t elérő kristályokban a - helyenként - tíznél több növekedési zóna szabad szemmel is felismerhető, amelyek mentén ill. esetenként közöttük rendkívül nagy számú FI csapdázódott. Ezek két típusba sorolhatók:

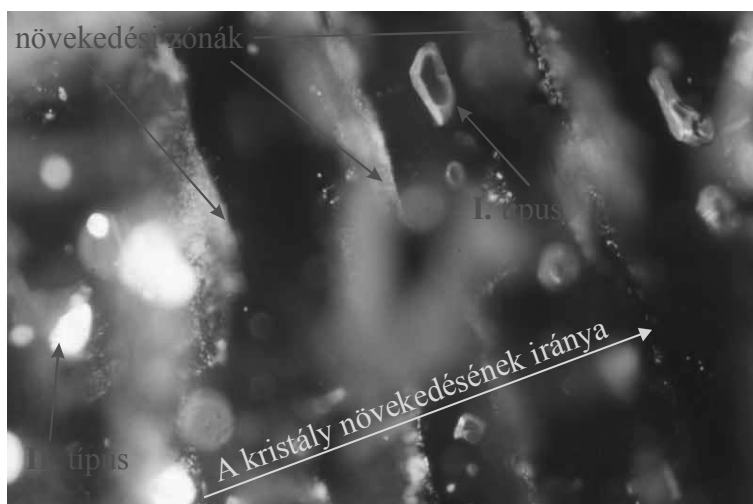
- **II./176.** Halvány barna színű L- és szintelen V fázist tartalmazó, L+V típusú zárványok, amelyekben az F_{vap} értéke 0,2-0,3 között változik. A L fázis UV-gerjesztés hatására intenzív, zöldekék színnel fluoreszkál. A zárványok alakjuk leggyakrabban negatív kristályformát mutat, méretük eléri a 150 μm -t.

- **I./176.** E csoportba szintelen fázisokat tartalmazó, V+L típusú zárványok tartoznak. $F_{vap} = 0,8-0,9$ körüli A L fázis UV-fényben kis intenzitású, kékes színt bocsát ki. A zárványok alakja változó, gyakran negatív kristályformájúak, de gyakoriak a félgömbben végződő henger és a szabálytalan, amőba alakúak is. Ez utóbbiak mérete a legnagyobb, eléri az 500 μm -t; rendszerint meghaladják a **II./176.** típusúak méretét.

A kristálytani c tengelyre merőleges síkban készült minták vizsgálatával ill. a *spindle stage* alkalmazásával megállapítható,

hogy a korábbi növekedési zónákban a **II./176.** típusú zárványok

uralkodnak, majd a külső zónák felé ezeket felváltják a **I./176.** típusúak (5.2.21. ábra). Az átmenet a két típus között nem folytonos, számos **II.** típusú PI-t tartalmazó zónát minden átmenet és egyéb változás nélkül **I.** típusú zárványokat tartalmazó zónák váltanak fel. A vastagsziszolatok elforgatásával jól megfigyelhető a nagyszámú zárvány által alkotott síkok egymással párhuzamos futása. 22 polírozott vastagsziszolat petrográfiai leírása során - a számos CH-tartalmú FI mellett - csupán 1-2 **III.** típusú zárványt találtam, amelyek különböző növekedési zónákban helyezkedtek el, így nem alkottak mikrotermometriai mérésekhez megfelelő FIA-t.

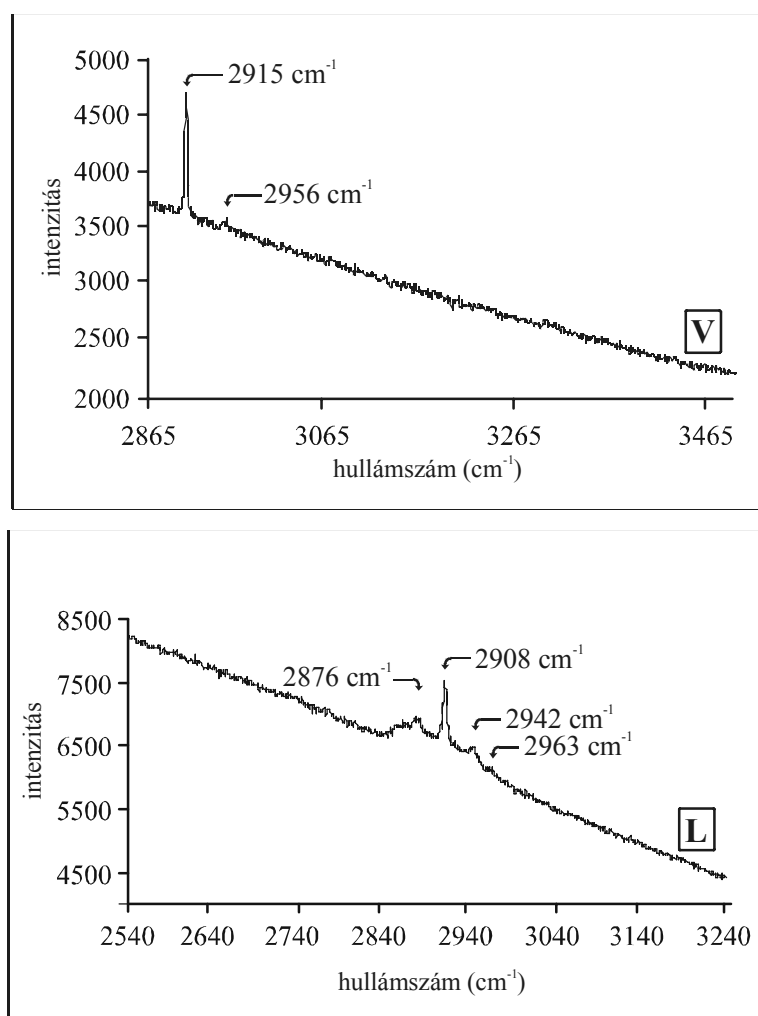


5.2.21. ábra **I./176.** és **II./176.** típusú FI-ok eloszlása a növekedési zónákban

A **II./176.** és **I./176.** típusú CH-zárványok egymással és a kristály külső lapjaival párhuzamos növekedési zónák mentén történt kiválása több generációban keletkezett, elsődleges eredetet valószínűsít.

Raman-spektroszkópia

A Raman-szóródás adta jelet nagyságrendekkel meghaladó intenzitású fluoreszcencia megakadályozta a **II./176.** típusú zárványok kvalitatív jellemzését. A kisebb intenzitással fluoreszkáló **I./176.** típusú zárványok azonban értékelhető színeképet adtak, habár a spektrumokat ez esetben is terheli az intenzív fluoreszcens hatás (5.2.22. ábra). A V fázis felvételén markáns csúcs jelenik meg 2915 cm^{-1} hullámhossznál. A L fázis színeképén a CH-tartalmú fluidumokról készült Raman-felvételekre jellemző, az alapvonalból kiemelkedő „púpon“, viszonylag kis intenzitású csúcsok



5.2.22. ábra A **I./176.** típusú zárvány V és L fázisainak Raman-színeképe

figyelhetők meg 2876, 2908, 2942 és 2963 cm^{-1} -nél, amely megegyeznek a Sz-180. sz. fűrásból leírtakkal.

Mikrotermometria

A I./176. típusú zárványok L fázisában a minta hűtésekor $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól tüá alakú, szilárd részecskék jelennek meg. A hőmérséklet csökkenésével a tűk mennyisége növekszik, majd a L fázis egészét átszövik. A melegítés során a szilárd fázis utolsó darabjai $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on homogenizálódnak a L fázisba. A tűk eltűnésével párhuzamosan a V fázis felszínén sötét pontok jelennek meg, amelyek $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on homogenizálódnak. A homogenizáció iránya, azaz hogy $\text{S} \rightarrow \text{L}$ vagy $\text{S} \rightarrow \text{V}$ fázisátalakulás történt-e nem volt megfigyelhető. A $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ feletti homogenizáció illetve a S fázis metán-tartalmú buborék szegélyén történő megjelenése alapján e szilárd fázist feltehetően gázhidrát alkotja, ami a zárványok falát nedvesítő (jelen esetben optikailag nem megfigyelhető) L_{aq} fázis jelenlétét valószínűsíti.

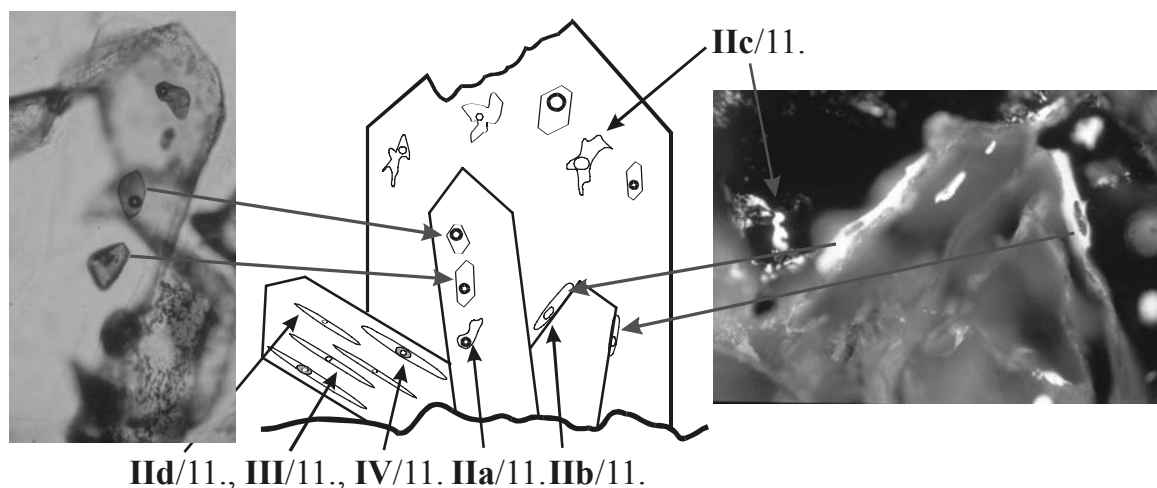
A L+V típusú CH-zárványok (II./176.) hűtése során $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ körüli hőmérsékleten áttetsző, tús S fázis válik ki a L fázisból, aminek mennyisége a hűtés előrehaladtával növekszik. E tús részecskék $\text{S} \rightarrow \text{L}$ típusú homogenizációja $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ körül játszódik le.

Szeghalom-11. sz. fúrás

A kvarc kristályok mérete a Sz-11. sz. fúrásban nem haladja meg az 10 mm-t, általában 5-6 mm nagyságúak. Több helyütt megfigyelhetők makroszkópos méretű, csupán prizmalapokkal határolt, belül üreges kristályok. Az általam vizsgált magszakaszon a fúrás ortogeniszet harántolt, amelybe kb. 30 cm szélességben amfibolit csípődött be. Noha fennőtt kvarc kristályok kis számban az ortogneisz jól fejlett repedéseiben is előfordulnak, CH_L FI-ket tartalmazó kvarc kristályok csupán az amfibolitból kerültek elő.

A fluidum-zárvány vizsgálatokhoz az ÁGK-4982 sz. minta 2-3 cm-t elérő üregeiből származó kristályokat használtam fel. A kvarc kristályok c kristálytani tengelyére merőlegesen készített csiszolatokban számos növekedési zóna különíthető el, amelyeket max. 4 μ m nagyságú CH-zárványok alkotnak.

A legkorábban kivált kvarc fázis barnás árnyalatú, míg a többi, azt követő generációk szinte lenek. A barna színű, korai fázisban kizárólag **IIa./11.** típusú, sötétbarna színű folyadék- és szintelen gázfázissal jellemezhető zárványok fordulnak elő. E zárványok alakja gyakran negatív kristályformát mutat (5.2.23. ábra). A F_{vap} kb. 0,3. Dominánsan vizet tartalmazó zárványt e FIA-ben nem találtam. Elhelyezkedésük, méretük lapján korai elsődleges eredetűeknek minősülnek. A **IIa./11.** tí-



5.2.23. ábra Az ÁGK-4982. sz. minta különböző CH_L tartalmú FI együtteseinek elrendeződése

pusú zárványok némelyikében 20 °C alatt szilárd, szintelen, dendritszerű fázis képződik (S_p), amelynek mennyisége a hőmérséklet csökkenésével nő. A S fázis szintelen, áttetsző habitusa mi-

att annak a többi fázishoz viszonyított mennyiségi különbségei az egyes zárványokban nem voltak meghatározhatók. Egyes zárványokban a S_p fázison kívül egy további S fázis is megfigyelhető (S_b), ami sötét színű, $<4\ \mu\text{m}$ átmérőjű pontokat alkot. Ezek egyazon FIA némelyik zárványában megjelennek, míg másokból teljesen hiányoznak. Az egyenetlen előfordulás a S_b fázis véletlenszerű bezáródását (*heterogeneous trapping*) tételezi fel.

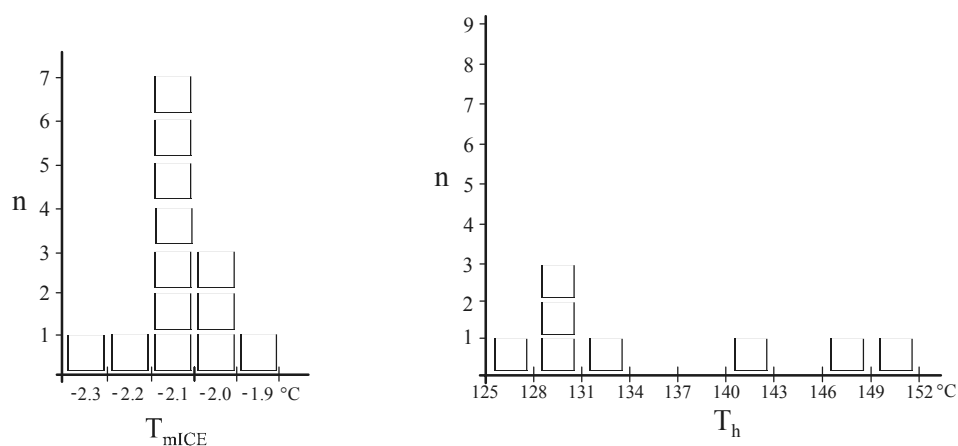
Jóllehet a zárványok abszolút mérete nem bizonyítja a FIA genetikai típusát (GOLDSTEIN ÉS REYNOLDS, 1994), a befoglaló kristályhoz viszonyított méretük az elsődleges eredetet valószínűsíti.

A korai, barna színű kvarc kristályok lapjai mentén a következő fázis kiválásának megindulásakor nagyméretű, barnásvöröses színű CH- (átmeneti elsődleges) zárványok záródtak be (**IIb./11.**) (5.2.23. ábra). Ezt követően zöldes fluoreszcens színű, max. $30\ \mu\text{m}$ nagyságú, **IIc./11.** típusú zárványok csapdázódtak a kristályok külső zónáiban. E zónákban a zárványok néhol síkok mentén, másutt csoportokban - látszólag minden szabályosság, szerkezeti bélyeghez köthető rendezettség nélkül jelennek meg, amely bélyegek alapján késői elsődlegesnek minősítem őket. Hasonlóan kusza, kisebb síkok szerinti elrendeződés figyelhető meg a Sz-180. sz. fúrás mintáiban, ahol - a kristályok forgatása során - a kusza síkok egykori, egymás mellett elhelyezkedő kristályok lapjait rajzolják ki. A kristályok növekedési zónáit metsző, egyértelműen másodlagos genetikájú zárványok alkotják a legfiatalabb CH_L fázist tartalmazó FIA-t. E másodlagos, **IId./11.** típusú zárványokkal egyidejűleg **III.** és **IV.** típusú zárványok záródtak be. A **IV.** típusú zárványok egyértelműen bizonyítják a zárványokat befoglaló repedés heterogén fluidum (szénhidrogén+víz) jelenlétében történt bezáródását.

Mikrotermometria

Az ÁGK-4982b jelű mintából vizes FIA, repedés behegedésekor bezáródott (másodlagos) zárványok formájában jelenik meg. A mikrotermometriai mérések során 16 darab **III./11.** típusú zárvány T_{mICE} és T_{hom} értékeit határoztam meg. A hűtést követően a zárványok -2 és $-2,3\ ^\circ\text{C}$ között olvadtak meg. $L \rightarrow V$ típusú homogenizációjuk $126-150\ ^\circ\text{C}$ között következett be (5.2.24. ábra). Nyolc zárvány homogenizációs hőmérséklete a bezáródást követő rekrisztallizáció hatására megváltozott térfogat miatt nem volt vizsgálható.

A minták fűtése során az S_p fázis $35\ ^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékleten homogenizálódik a L fázis-



5.2.24. ábra A másodlagos genetikájú, **III./11.** típusú FIA T_{mICE} és T_h értékeinek eloszlása.

ba (S→L). Az S_b fázis mérete a fűtés során nem változik és a zárványok V→L típusú homogenizációját követően is változatlan marad. A melegítés hatására a L fázisban bekövetkező konvekciós áramlások következtében a sötét pontok rezegni kezdenek, ami kétségtelenné teszi, hogy valóban a zárványban elhelyezkedő S fázist képviselnek.

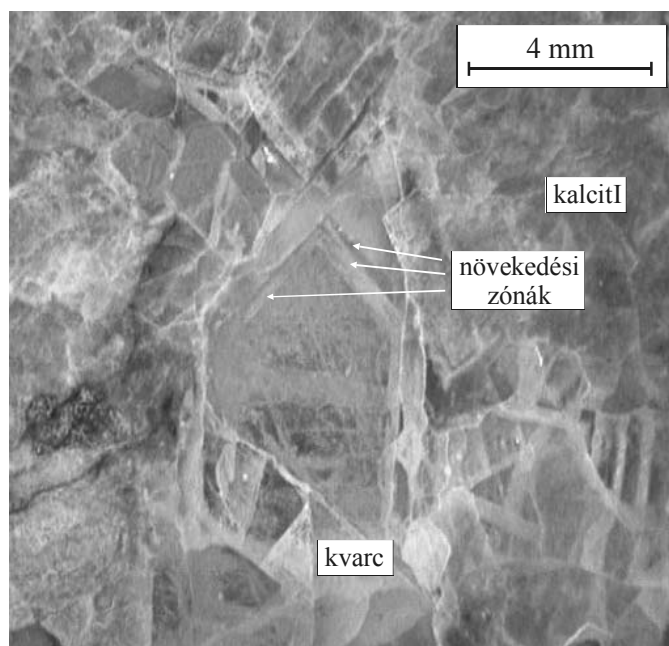
Szeghalom-Nyugat-3. sz. fúrás

Az ÁGK-5335. sz. minta túlnyomó részét egy szillimanitos biotitgneisz mellékkőzetben felnyílt, majd utólag - különböző ásványok által - teljes mértékben kitöltött repedés alkotja. A fúrómag palástjához viszonyítva 75-90°-os dőlésű repedés vastagsága 1,8-2,2 cm között változik. A repedés mellékkőzettel érintkező oldalán a biotit erősen kloritosodott, a mellékkőzet gneiszes szövete itt irányítatlanná válik. E fúrásból származó mintákat JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) munkájukban nem tárgyalták, ezért itt röviden ismertetem a repedéskitöltő ásványszekvenciát.

Binokuláris mikroszkóp alatt a repedést kitöltő első ásványfázis jól fejlett, 15-20 mm-t is elérő, euhedrális, néhol áttetsző, fehéresszürke kristályokkal jellemezhető kvarc fázis képviseli (5.2.25. ábra). A kristályok minden irányban, a repedés faláról fennőtt elhelyezkedést mutatnak. A vastagsziszolatokban így a kristálytani c tengellyel párhuzamos és merőleges metszetek is előfordulnak. Ez az előfordulás megkönnyíti a kvarckristályokban előforduló fluidum-zárvány generációk relatív korának és egymáshoz való viszonyának elkülönítését.

A repedéskitöltés túlnyomó részét kitevő kalcit (kalcitI) fázis a kvarcot követően vált ki. E kalcit sárgásbarna színű, túlnyomórészt rendkívül finomszemcsés megjelenésű. A kvarcok euhedrális kifejlődése minden kétséget kizáróan bizonyítja a kalcit fázist megelőző, nyílt térben történt kiválást.

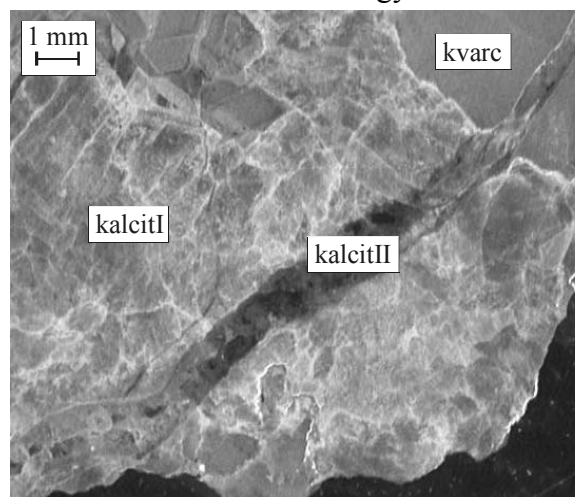
A kalcitI fázist nyomokban megjelenő pirit kiválása követte. A pirit kristályok nem tömeges, hanem inkább hintett foltok formájában fordulnak elő, amelyek átmérője max. 6-8 mm. Amint az az 5.2.26. ábrán látható a kvarc, majd a kalcit kiválását egy, az eret meredek szögben metsző repedés kialakulása követte. Az újonnan felnyílt repedést szintén kalcit töl-



5.2.25. ábra Fennőtt kvarc és az azt követő kalcitI fázis.

ti ki (kalcitII). E repedés, amelynek vastagsága 1-2 mm a mellékközetben, az főér közvetlen szomszédságában elhal.

A sárgásbarna kalcitI fázis több helyen éles határ mentén érintkezik egy színtelen/fehéres színű, áttetsző, „kristályos” kalcit fázissal. A színtelen kalcit - szöveti bélyegek alapján - a sárgásbarna kalcitot követően vált ki. Nem zárható ki, hogy ez megegyezik a meredek repedések mentén kivált kalcitII-vel. Ebben helyenként JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) által a SzD központi területéről leírt barna elszíneződés jelenik meg, ami folyamatosan megy át a színtelen kalcitba. Mikrotermometriai vizsgálatra alkalmas fluidum-zárványok az euhedrális kvarc illetve az utolsó töréses esemény során keletkezett repedéseket kitöltő kalcitII fázisban fordulnak elő.



5.2.26. ábra A kalcitII és a korábbi repedéskitöltő fázisok viszonya

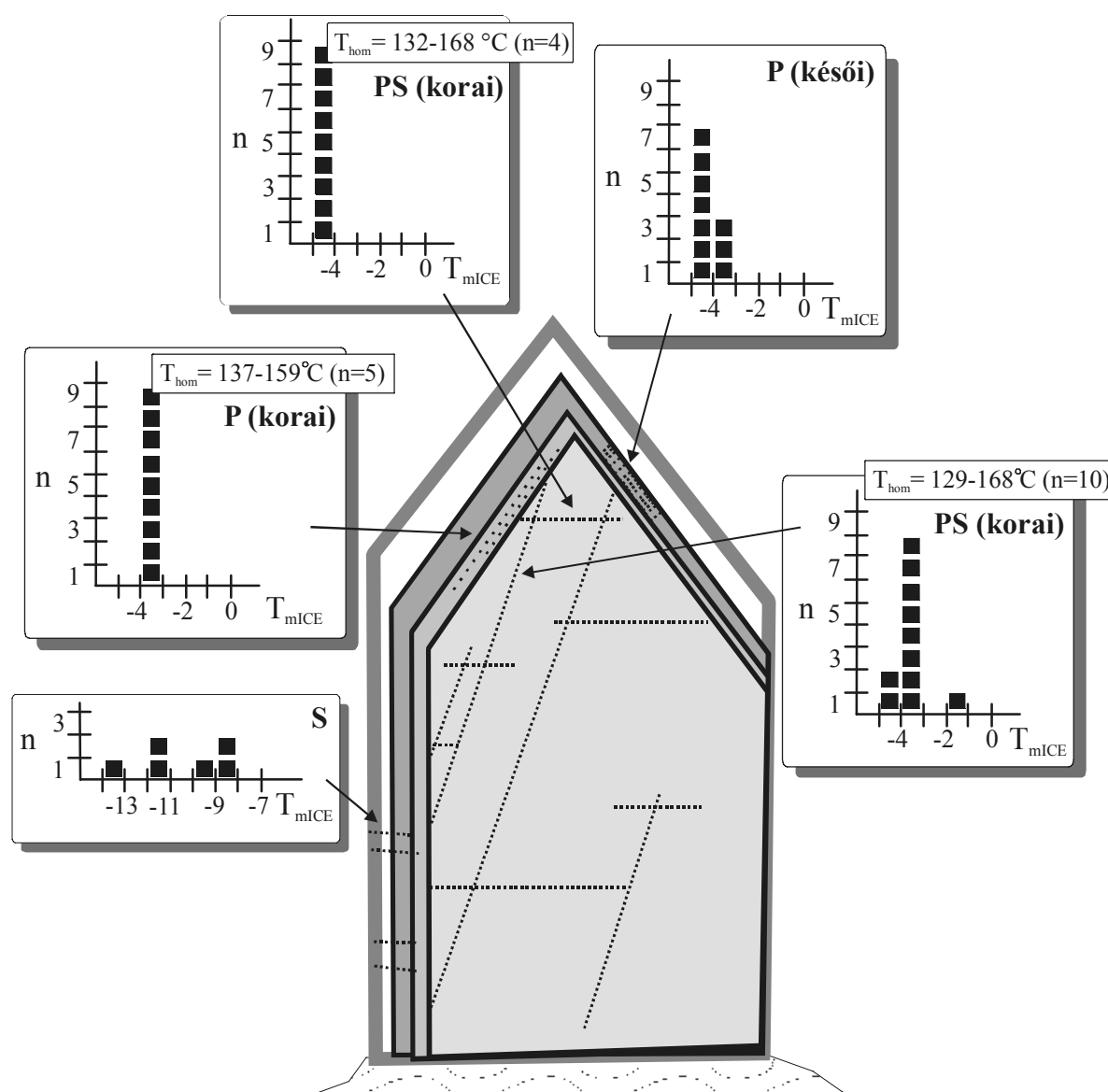
Fluidum-zárvány petrográfia

Kvarc fázis

A kvarc kristályok rendkívül nagy számú fluidum-zárványt tartalmaznak, amelyek előfordulása zónákhoz kötődik. A kristályok legtöbbször elkülöníthető egy belső, a nagy fluidum-zárvány sűrűség miatt sötét mag és egy azt körülvevő, lényegesen tisztább szegély. E két zónát egy átmeneti sáv választja el.

A zárványok csapdázta fluidum összetétele rendkívül hasonló, függetlenül attól, hogy a kristály kialakulása során mikor záródtak be. Raman spektrometria és a zárványok alacsony hőmérsékletű viselkedése túlnyomórészt H₂O-tartalmú L és zömében CH₄-tartalmú V fázisra utal. A zárványok - az őket befoglaló zónától függetlenül - a III. típusba tartoznak. Méretük eléri az 50 µm-t.

A belső (legkorábbi) kvarc fázis számos, egymást metsző, a kristály határáig kiterjedő és ott elvégződő, zárványok révén kirajzolódó síkot tartalmaz (5.2.27. ábra). A síkok hely-



5.2.27. ábra A kvarc fázisban megjelenő, különböző genetikájú FI együttesek és a hozzájuk tartozó T_h , T_{mICE} értékek gyakorisági hisztogramjai

zetének - *spindle stage* segítségével történt - térbeli összehasonlítása azt a feltételezést erősítette meg, hogy a kvarc kristályokat átszövő síkok nem korábbi kristálygenerációk lapjai mentén (a síkok lefutása nem párhuzmos a kristálylapokkal), hanem a kristály kialakulását követően keletkezett repedésekben váltak ki. Ezen bélyegek alapján a zárványok pszeu-domásodlagos eredetűek, egykori repedések beforradásával egyidejűleg csapdázódhattak (ROEDDER, 1984). A korai kvarc generáció e síkok mentén megjelenő zárványait habitusuk, összetételük hasonlósága alapján ugyanazon FIA-be sorolom. A belső kristályban három zár-ványban a L és V fázisok mellett bipiramisos habitusú, idiomorf, Raman aktív S fázis jele-

nik meg. Hasonló szilárd zárványok figyelhetők meg helyenként a kvarc fázisban. Ilyen ket-
tős előfordulás ROEDDER (1984) alapján a zárványok elsődleges genetikáját bizonyítaná. A
lehetséges elsődleges eredet tisztázása illetve megfelelő mennyiségű zárványokból a bezáró-
dás fizikai-kémiai viszonyainak felderítése további vizsgálatokat igényel.

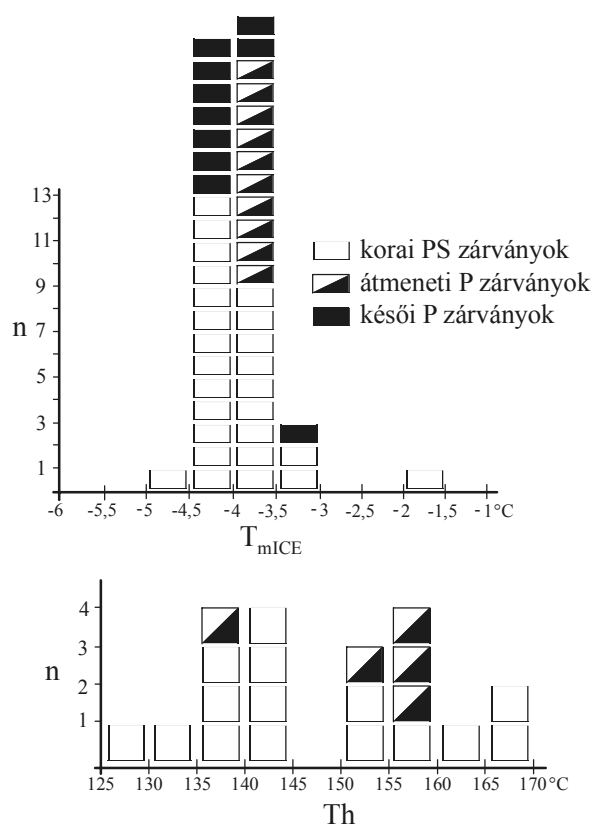
Mindkét, a kezdeti kvarc fázist követő növekedési zóna tartalmaz a romboéder lapok-
ra merőleges illetve párhuzmos helyzetű FI síkokat. Ezek minden esetben elvégeződnek az
adott zóna határán és nem hatolnak be a korábbi vagy a későbbi zónákba. GOLDSTEIN ÉS
REYNOLDS (1994) alapján e FIA-k késői elsődleges genetikájúak.

Egyes kristályok külső növekedési zónáiban 10 μm -nél kisebb, két fázisú zárványok
jelennek meg. A síkok metszik a külső növekedési zónákat, de nem követhetők a kristály
magjában. A fenti bélyegek alapján e FIA
másodlagos eredetű, a kvarc kristály kiválá-
sát követően záródott be.

Mikrotermometria

A korai PS valamint az átmeneti és
késői P zárványok T_{mICE} és T_{hom} értékei a
5.2.28. ábra mutatja be. A kvarc fázisban
előforduló FI-okra általánosan jellemző,
hogy kis méretük, a falra tapadó buborék, va-
lamint a homogenizációt követő metastabil
viselkedés miatt a T_{hom} számos esetben nem
volt meghatározható. A késői elsődleges
FIA-ból egyáltalán nem sikerült meghatároz-
ni homogenizációs hőmérséklet-értékeket. A
korai PS és a korai P FIA néhány zárványá-
ban az alacsony hőmérsékletű vizsgálatok

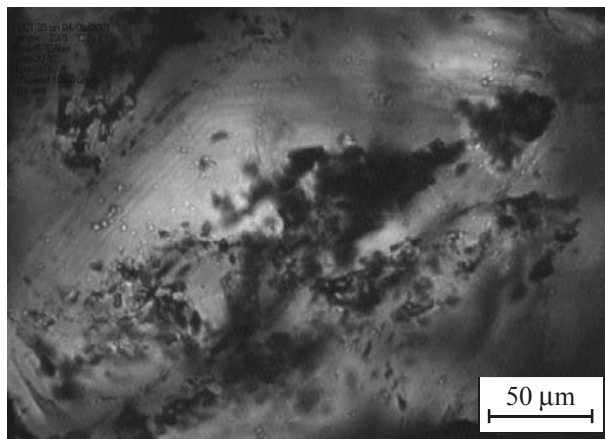
során megfigyelhető volt az első olvadékképződés hőmérséklete. A T_e a PS zárványokban -
33 és -36 $^{\circ}\text{C}$ között változik, míg a korai elsődlegesekben -29 $^{\circ}\text{C}$.



5.2.28. ábra A kvarc fázisban megjelenő
FIA-k összesített T_{mICE} és T_{hom} értékei.

KalcitII fázis

A repedéskitöltő kalcitII fázisban a fluidum-zárványok a kalcit kristályok belső részében fordultak elő, míg a kristályok külső része tiszta, szinte teljes mértékben zárványmentes volt. A fluidum-zárványoknak a befoglaló kristály növekedéséhez viszonyított „korát” a növekedési zónák alapján határoztam meg (GOLDSTEIN ÉS REYNOLDS, 1994). A 5.28. ábrán láthatók az egymással párhuzamos, a romboéder és a csiszolat síkjának metsződéséként kialakuló, rombuszalakú növekedési vonalak. A kristályok magjában előforduló zárványokat befoglaló üregek általában a tér mindhárom irányában jól fejlettek, amelyekből gyakran hosszabb-rövidebb nyúlványok ágaznak ki. A zárványok elhelyezkedése nem kapcsolódik sík mikroszerkezethez. Ezek alapján e FIA-t elsődleges (primary) eredetűnek tekintem, amelyek a repedéskitöltő kalcittal egykorúak.



5.2.29. ábra Elsődleges FIA a kalcitII rombuszalakú növekedési zónáin belül.

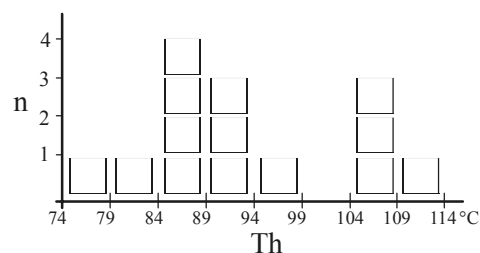
A vizsgált zárványok mérete nem haladja meg a 12 μm -t, de rendszerint 10 μm -nél kisebbek. Kivétel nélkül **III.** típusúak. UV-fény alatt a zárványokban bezáródott fluidum nem fluoreszkált. A zárványokat befoglaló kalcit magas fluoreszcenciája azonban megakadályozta a folyadék- ill. a gázfázis Raman-mikroszondás vizsgálatát. A repedés kis vastagságából fakadó csekély anyagmennyiség, valamint a környező kvarc kristályokban előforduló nagyszámú fluidum-zárvány zavaró hatása miatt a zárványok szerves folyadékokban (pl. benzín) történő kiszabadítása (*crashing stage analysis*) sem adott megbízható információt a zárványok V fázisának összetételéről.

Mikrotermometria

Elsőként a homogenizációs (V $\rightarrow$ L) hőmérséklet meghatározását végeztem el. Víz-tartalmú rendszert feltételezve (alacsony F_{vap} érték esetén) a zárványok felnyílása (*decrepitation*) nagyobb valószínűséggel következik be az alacsony hőmérsékletű (fagyasztásos) vizsgálat során. A zárványok fűtését megelőzően az egyes zárványokról felvételt készítettem

annak érdekében, hogy ellenőrizhető legyen, vajon nem szenvedtek-e maradandó térfogatváltozást. Az ismételt T_{hom} mérések eredményei a műszer hibahatárán belül maradtak (ld. Mellékletek). A fűtés után az F_{vap} értéke nem változott, jóllehet ilyen kis méretű zárványokon ez - a mikroszkóp és a kamera felbontóképessége miatt - nehezen határozható meg pontosan. Mind az alacsony, mind a magas hőmérsékletű vizsgálatokat ciklusos módszerrel végeztem. A homogenizációs hőmérséklet értékei 74 °C és 110 °C között változtak.

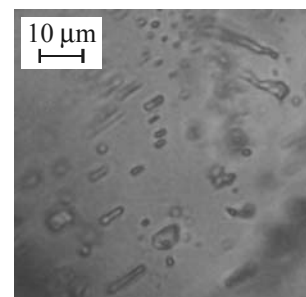
A zárványok mindegyike a folyadék fázisba homogenizálódott. A homogenizációs hőmérsékleteket a 5.2.30. ábra mutatja. A hűtés során a zárványok - 45 °C körüli hőmérsékleten fagytak meg. E hőmérséklet arra utal, hogy a folyadék fázis jelentős részét feltehetően víz alkotja. A zárványok a fagyasztást követő melegítés során (-3 °C körüli hőmérsékleten) felnyíltak, további vizsgálatokra alkalmatlanná váltak.



5.2.30. ábra A kalcitII fázis P zárványain mért T_{hom} értékek eloszlása.

Szeghalom-É-2. sz. fúrás

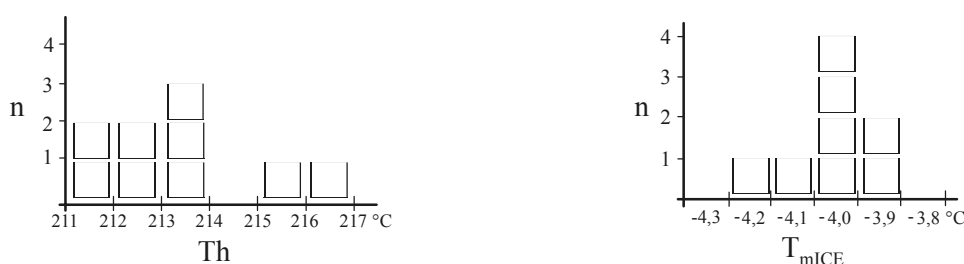
A Sz-É-2. sz. fúrás a SzD-tól északra húzódó nyírási zónában mélyült. A vizsgált minták - a fúrás által feltárt nyírási zóna - legmélyebb szerkezeti helyzetű részéből, milonitokból származnak. E kőzetben az S_2 foliációt 1-1,5 mm széles, kitöltött repedések szelik át. Az erek falán - az első repedéskitöltő fázisként megjelenő - piritre vagy közvetlenül a mellékkőzetre 500 μm -nél kisebb, idiomorf kvarc kristályok váltak ki. Bennük helyenként (kristályonként 1-3 db) 3 μm -nál kisebb fluidum-zárvány záródott be, amelyek képződési módja, genetikája bizonytalan. A zárványok kis mérete miatt azok további vizsgálatára nem volt lehetőség. A kvarc fázist követve - a repedést teljes mértékben cementálva - kalcit vált ki. E kalcit fázisban elkülöníthetők FIA-k, amelyek **III.** típusú, 10 μm -nél kisebb, sík mentén elhelyezkedő zárványokat tartalmaznak (5.2.31. ábra). Mivel a képen látható zárványok nem köthetők egyértelműen növekedési zónához és síkba rendeződve fordulnak elő, a FIA-t másodlagos eredetűnek tekintetem.



5.2.31. ábra
Másodlagos FIA
kalcitban

Mikrotermometria

Elsőként a zárványok T_{hom} értékeit határoztam meg, amelyek 211 °C és 216 °C között változtak (9 zárványon mérve) (5.2.32. ábra). Minden zárványon háromszor végeztem el a mérést,



5.2.32. ábra Az S_2 foliációt metsző ér, kvarc fázist követő kalcitjának másodlagos genetikájú FI együttesén mért T_{hom} és T_{mICE} értékek (ÁGK-5009. sz. minta)

majd a F_{vap} értékeiket összehasonlítottam a mérések előtt (szobahőmérsékleten) készített felvételeken mérhető értékkel. Ezek alapján, valamint az - ismételt mérésekből kapott - azonos ($\Delta T_{\text{hom}} < 1,5$ °C) T_{hom} értékek alapján a zárványok a fűtés során nem szenvedtek maradandó alakváltozást.

A L fázis fagyasztását követően a végső olvadási hőmérsékletet határoztam meg. A -40 °C kö-

rüli fagyási ill. a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ körüli végső olvadási hőmérséklet alapján a L fázis feltehetően uralkodóan vízből áll. A V fázis összetétele nem ismert. A T_{mICE} $-3,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $-4,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ között változtak, ami 6,3-6,74 súly% NaCl_{eq} -nek felel meg (BODNAR, 1992).

5.3. Mikro-UV-fluoreszcens-spektroszkópia

A Vizsgálati módszerek c. fejezetben ismeretett okok miatt a zárványokon szabad szemmel megfigyelhető fluoreszcens szint csupán a CH_L -tartalmú zárványok elkülönítésére és kvalitatív jellemzésére alkalmaztam. Az egyes FIA-k pontosabb elkülönítésére, genetikai és érettségbeli differenciálására az emisszió spektrométerrel történő detektálása szükséges. A 3.2. fejezetben ismeretett műszerbeállításokkal a Sz-180. (ÁGK-4644), Sz-110., Sz-167., Sz-2. (ÁGK-1131), Sz-12. (ÁGK-4958), Sz-11. (ÁGK-4982) sz. fúrásokból származó minták fluoreszcens spektrumát rögzítettem.

A fluoreszcens spektrum felvételekor a szín (xyz), a λ_{max} és a Q (származtatott) paraméterek értékeit is meghatároztam, ahol erre lehetőség nyílt (ld. Mellékletek). Némelyik FI λ_{max} értéke a gerjesztő filter által megszabott - vizsgálható - tartományon kívülre (alacsonyabb hullámhosszra) esett. Ilyen esetekben a vizsgált tartományban tapasztalt maximális intenzitás helyét (hullámhosszát) rögzítettem, dőlt betűvel jelölve. A FI-ok D65/2°-hoz viszonyított fluoreszcens színét a CIE (1931) „színpatkón” ábrázoltam (5.3.1-5.3.6. ábra).

Az ÁGK-4644. sz. mintában V+L típusú zárványokon határoztam meg a gerjesztés hatásár fellépő fluoreszcencia spektrális paramétereit (5.3.1. ábra). E típus vizsgálatát megnehezítette, hogy az emisszió intenzitása gyakran nem érte el a spektrométer észlelési határát illetve az emisszió maximális intenzitása a spektrum vizsgálható tartományán kívül (rövidebb hullámhosszra) esett. Hasonló nehézségek merültek fel a Sz-110. sz. fúrásból származó, másodlagos genetikájú V+L ill. L+V típusú zárványok vizsgálatakor (5.3.2. ábra). Itt a R/G arány az esetek nagy részében nem volt meghatározható.

A Sz-167. sz. fúrásból származó minták L+V típusú, elsődleges CH_L -tartalmú zárványai - az intenzív emisszió révén - kiválóan alkalmasak voltak az emisszió spektrumának rögzítésére illetve a színekéből származtatott paraméterek rögzítésére (5.3.3. ábra).

Az ÁGK-1131. sz. minta (Sz-2.) kvarc kristályának legbelső zónájában elhelyezkedő FI-ok (korai elsődleges) illetve a következő növekedési zóna kiválásakor, a korábbi kristály falán csapdázódott FI-ok (késői elsődleges) fluoreszcens színét rögzítettem (5.3.4. ábra). Mind a korai, mind a késői FIA L+V típusú.

Fluoreszcens spektrum felvétele a Sz-12. sz. fúrás egy, 11 növekedési zónát tartalmazó kvarc kristályából készült. A 5.3.5. ábra két szomszédos növekedési zóna (FIA)

zárványainak emissziós színét mutatja. A vizsgált kristályokban L+V ill. V+L típusú FI-ok egyaránt előfordulnak. Mivel az egyes kristályok egymáshoz viszonyított kora nem ismert, az ÁGK- 4958. sz. mintában mért zárványokat - a teljes kvarc fázis kiválására vonatkoztatva - átmeneti elsődleges típusként értelmeztem.

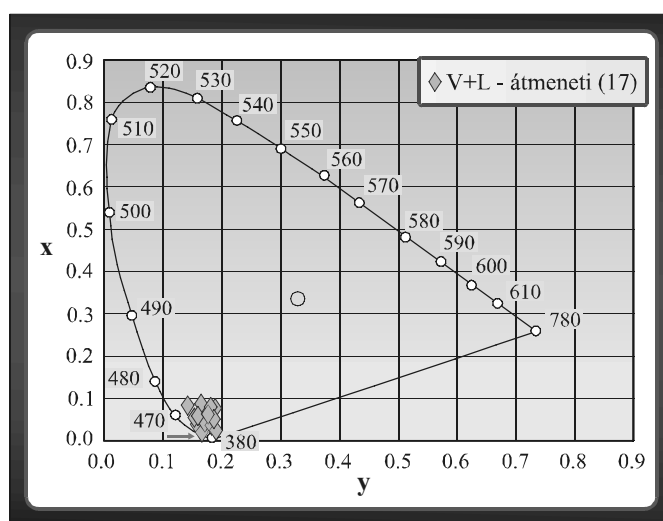
Az ÁGK-4982. sz. minta egyedülállóan sokféle PI-t tartalmaz, amelyek eltérő genetikai típusokba sorolhatók. A könnyebb áttekinthetőség kedvéért összefoglalom a 5.3.6. ábrán bemutatott PI zárványok genetikai típusait:

IIa/11. - korai elsődleges

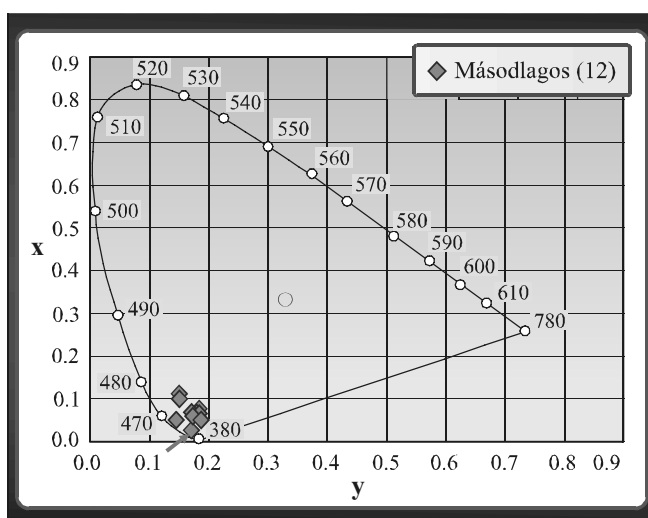
IIb/11. - átmeneti elsődleges

IIc/11. - késői elsődleges

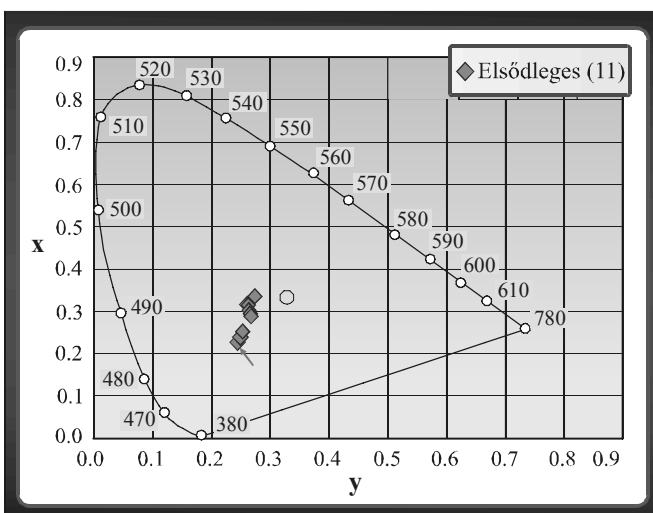
IId/11. - másodlagos



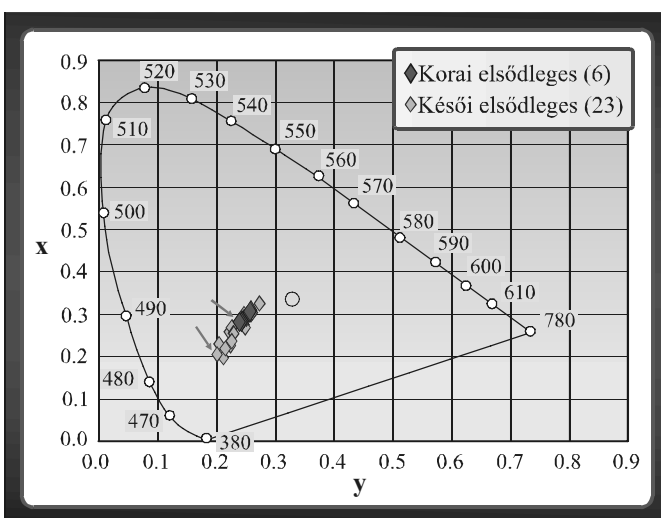
5.3.1. ábra Sz-180. sz. fűrés (ÁGK-4644)



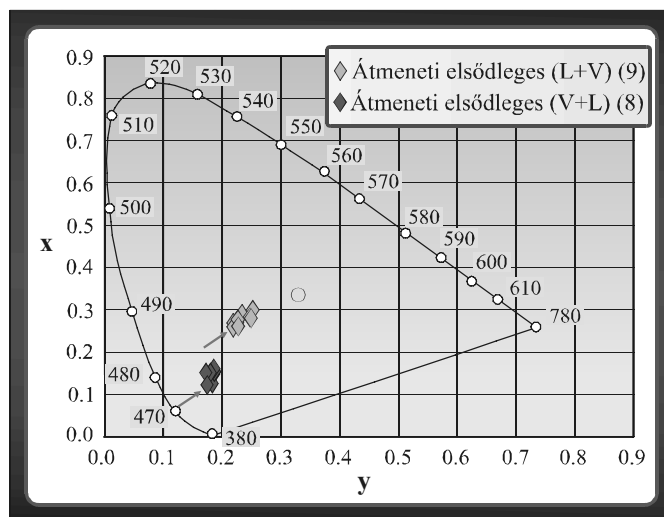
5.3.2. ábra Sz-110. sz. fűrés



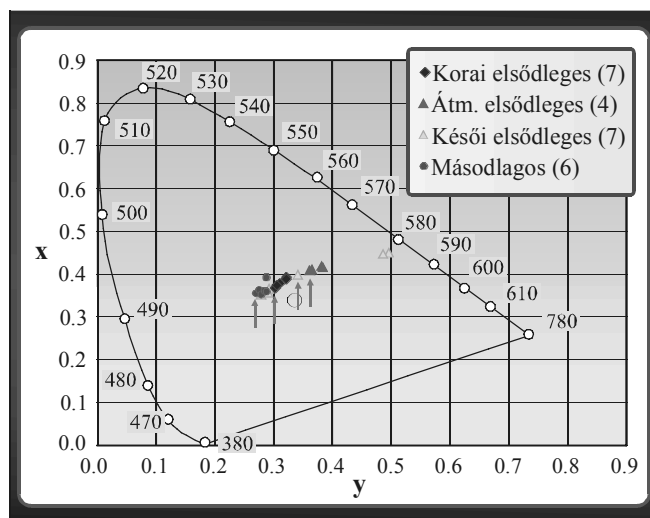
5.3.3. ábra Sz-167. sz. fűrés



5.3.4. ábra Sz-2. sz. fűrés (ÁGK-1131.)



5.3.5. ábra Sz-12. sz. fűrés (ÁGK-4958.)



5.3.6. ábra Sz-11. sz. fűrés (ÁGK-4982.)

5.4. Mágneses magrezonancia-spektroszkópia (NMR)

A SzD központi területén mélyült 3 fűrés repedés kitöltő kvarc kristályain történt ¹H-MAS-NMR-spektroszkópiás vizsgálat. A 5.4.1. ábra a három vizsgált minta NMR-spektrumain (ld- Mellékletek) megjelenő csúcsok helyét és intenzitásarányát foglalja össze.

	H ₂ O	CH(?)	CH ₂ (I _{CH2})	CH ₃ (I _{CH3})	$\frac{I_{CH2}/2}{I_{CH3}/3}$
	csúcspozíció (ppm)				
Sz-2.	4,9	2,1	1,4	0,95	3
Sz-167.	4,8	2	1,3	0,9	7,5
Sz-180.	4,8	-	1,2	0,8	2,25

5.4.1. ábra A három vizsgált minta NMR-spektrumán megjelenő csúcsok.

A **Sz-180.** sz. minta spektrumán a 4,8 ppm (H₂O) mellett 1,2 ppm (CH₂) és 0,8 ppm-nél (CH₃) jelennek meg csúcsok. A CH₂-CH₃ arányt DEREPPE ÉS TÁRSAI (1994) alapján az

$$\frac{\frac{I_{CH2}}{2}}{\frac{I_{CH3}}{3}}$$

formula szerint számítottam, ahol I a csúcs alatti területet jelöli. Ez az érték a Sz-180. sz. minta esetében ~2,25. A csúcs alatti területek értékének pontosabb meghatározása a felvétel minőségének javításával lenne megoldható. Egyéb komponensek (pl. aromások) jelenlétére utaló csúcs a spektrumon nem jelentkezik.

A **Sz-167.** sz. fűrésből származó kristályokról készített ¹H-NMR-spektrum csúcsai megegyeznek a Sz-180. sz. minta felvételén láthatókkal. Egy új csúcs jelenik meg 2 ppm-nél, ami a 1,4 ppm és 2,1 ppm (DEREPPE ÉS TÁRSAI, 1994) illetve 1,3 ppm és 3,3 ppm (BURGER, 1999) között jelentkező CH (metin) csoport protonjaira utalhat. A CH₂-CH₃ arány 7,5 körüli.

A **Sz-2.** sz. minta spektrumán a H₂O, CH₄, CH₂ és CH₃-re utaló csúcsok mellett szintén megjelenik 2 ppm körül egy kis intenzitású csúcs. A CH₂-CH₃ arány körülbelül 3.

A spektrumokon 4,7-4,8 ppm között következetesen felbukkanó csúcs a kristályok által bezárt H₂O jelenlétére utal (DEREPPE ÉS TÁRSAI, 1994). Ennek döntő mennyiségét nagy valószínűséggel a H₂O-domináns zárványok (III. típus) teszik ki.

A 0 ppm-hez közeli, intenzív jel CH_4 jelenlétét bizonyítja. Mivel a TMS szintén 0 ppm-nél jelenik meg, a CH_4 mennyiségének pontos meghatározására jelen esetben nincs lehetőség. A metán mennyisége az egyes mintákban olyan nagy, hogy a TMS jelenlétéből származó jel számottevően nem befolyásolja az egyes minták közti összehasonlítást (DOMBI SZEMÉLYES KÖZLÉS). Mindazonáltal a $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ csúcsokhoz viszonyítva a metán mennyisége markáns eltérést mutat. A három mintában a metán mennyisége az alábbiak szerint nő: Sz-167. < Sz-2. < Sz-180.

5.5. Gázkromatográfia (*on-line*)

A készülékben történő, termikus feltárás nem-szelektív természete miatt az előzetes petrográfiai leírásra támaszkodva, az (optikai bélyegek alapján) egyféle CH_L fluidumot bezáró zárványokat tartalmazó mintákat választottam ki. Ezek a Sz-43., -167. és -180. sz. fúrásokból származó kvarc kristályok voltak. (A Sz-43. sz. fúrás mintáinak felvétele nem adott értékelhető eredményt, ezért a továbbiakban nem említem.) A bemért anyagmennyiség 80 mg és 200 mg között változott.

A zárványokban bezárt szerves fluidum feltárását fűtés hatására bekövetkező dekrepitáció révén végeztük (ROEDDER, 1984). BODNAR ÉS TÁRSAI (1989) kvarcban előforduló azonos összetételű, de különböző méretű zárványokat vizsgáltak abból a szempontból, hogy mennyiben befolyásolja a méret a zárványok felülíródását. Vizsgálataik azt mutatták, hogy $\sim 1 \mu\text{m}$ -es átmérőjű zárványok tízszer akkora belső nyomásnak képesek ellenállni, mint a $100 \mu\text{m}$ -t elérő méretűek. A próbafelvételek alátámasztották SAJGÓ (SZEMÉLYES KÖZLÉS) azon feltételezését, miszerint a kisebb méretű zárványokban bezárt fluidum magasabb hőmérsékleten éri el a befoglaló ásvány repesztéséhez szükséges belső nyomást, mint a nagyobb méretű FI-ok. Így a felnyílást megelőzően - feltételezhetően - nagyobb mértékű pirolizisen esnek át, míg a hamarabb felnyíló (nagyobb) zárványok anyaga rövidebb ideig van kitéve a magas hőmérséklet degradáló hatásának és rövidebb idejű fűtést követően a nitrogéncsapdába kerül. Ezen feltételezések igazolása érdekében a két vizsgált fúrásból - binokuláris mikroszkóp alatt - két kristály csoportot különítettem el. Az N(nagy)-jelű csoportba $100 \mu\text{m}$ -t meghaladó méretű zárványokat tartalmazó kvarc kristályokat válogattam össze. A K(kicsi)-jelű csoportba azon kristályokat soroltam, amelyekben kizárólag $100 \mu\text{m}$ -nél lényegesen kisebb, hagyományos binokuláris mikroszkóppal el nem különíthető méretű zárványok fordultak elő. Mivel a csoportokat „nyers” kvarc kristályokból alakítottam ki - jóllehet törekedtem arra, hogy sima, egyenletes lapokkal határolt kristályokból válogassak - teljes bizonyossággal nem zárható ki, hogy a K-csoportban is előfordulnak nagyméretű zárványok.

A 5.5.1. ábrán bemutatott paramétereken megfigyelhető, hogy az esetek döntő többségében az olefin/parafin arány a K-jelű csoportban lényegesen magasabb értéket mutat, mint az N-jelűben. A Sz-167. minta esetében az olefinek mennyisége azonban még a N-csoportban is igen magas. A prisztán/fitán arány szintén nagy különbségeket mutat az egyes

minták K- és N-cso-

portjai között, noha a

K- és N-csoport között

az eltérés jellege -

mindkét minta eseté-

ben - azonos.

	Sz-180.K	Sz-180.N	Sz-167.K	Sz-167.N
oC2/nC2	0,16	0,24	0,84	0,76
oC3/nC3	0,4	-	1,95	1,41
oC4/nC4	5	0,42	3,38	1,88
oC15/nC15	2,17	0,2	0,82	1,04
izobután/bután	5,8	1,23	1,62	0,88
izobután/butilén+bután	0,97	0,87	0,37	0,3
pr/ph	0,28	0,62	0,44	0,69

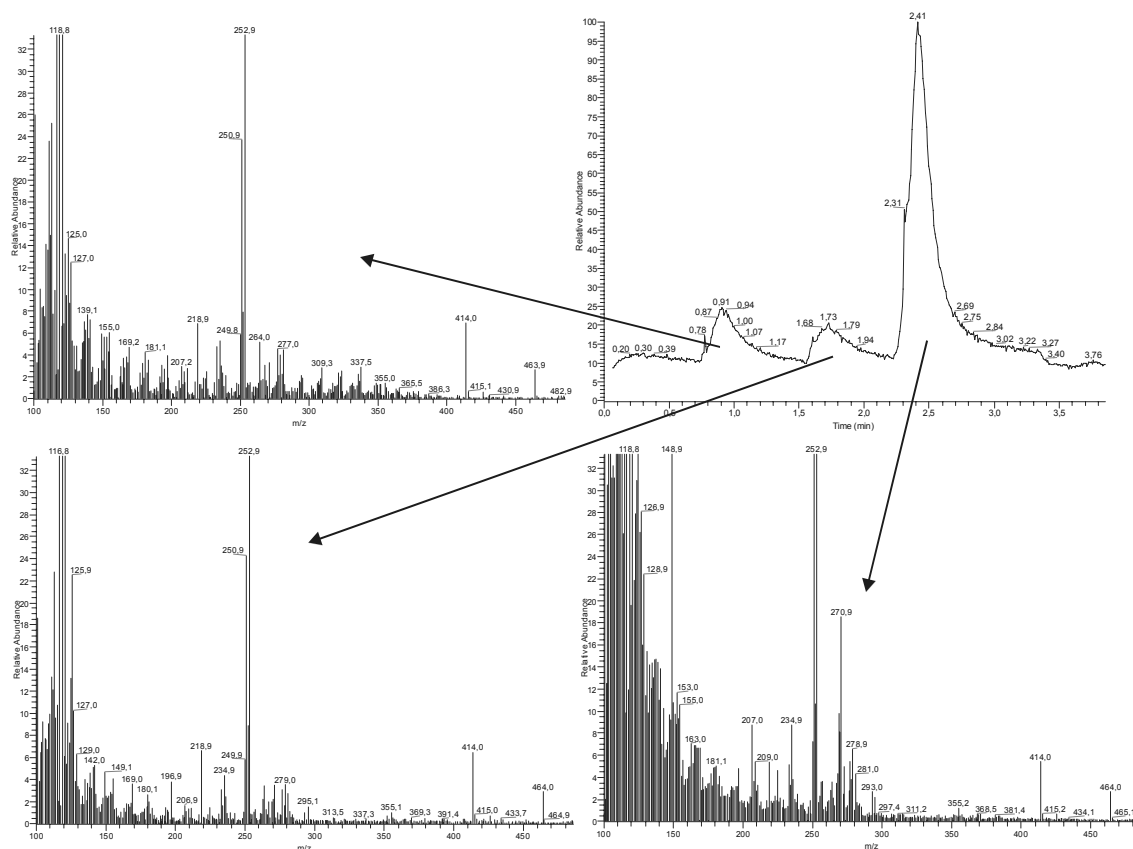
5.5.1. ábra Az alkalmazott feltárási eljárás során bekövetkező pirolizáció hatása a gázkromatogramokból számított komponensek arányainak némelyikén bemutatva.

5.6. Tömegspektrometria

A PI-ok tömegspektrometriás vizsgálatának eredményeit az eddigi követett rendszerben közlöm, azaz elsőként az egy- (Sz-167., -43., -180., -110. sz. fúrások), majd ezután a többféle (Sz-176., -2., -11. sz. fúrások) CH-fluidumot tartalmazó minták felvételét ismertetem.

A spektrumok lefutásáról általánosságban megállapítható, hogy azokon kisebb csoportok követik egymást, amely csoportok maximális csúcsainak különbsége 14 (CH_2 csoport), ami megfelel a szénhidrogén homológok közötti molekulatömeg-különbségnek. Az egyes csoportok maximális csúcsainak m/z értéke minden esetben megfeleltethető egy telített nyíltláncú szénhidrogén összegképletének. A csoportokat általában bizonyos tömegszámoknál hiányzó vagy rendkívül kis intenzitású csúcsok választják el egymástól, ezek rendszerint $M_{\text{max}}+3$ -nál jelentkeznek. A különböző tömegspektrumokban megtalálható legnagyobb molekula tömegek, a spektrumok lefutása és a csúcsok relatív intenzitása alapján a mintáinkat jól elkülönülő csoportokra oszthatjuk.

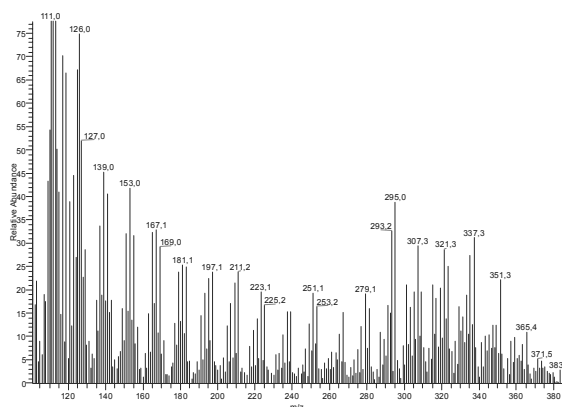
A Sz-167. sz. fúrásból származó kvarc kristály felfűtése során három alkalommal kö-



5.6.1. ábra A Sz-167. sz. fúrás mintájának tömegspektrumai

vetkezett be számottevő ionáram emelkedés. Az egyes ionáram maximumokhoz tartozó integrált tömegspektrumok az 5.6.1. ábra láthatók. A 1. és 2. maximumhoz tartozó spektrumok erősen hasonlítanak egymáshoz az $m/z=207$ -ig tartó csökkenő intenzitás, majd a 219, 235 és 253-as csúcsok emelt intenzitása illetve a 253-at követően az intenzitás csökkenésének alakja valamint egyes karakterisztikus csúcsok (pl. 414, 464) tekintetében. A második maximum alacsonyabb intenzitása folytán egyes csúcsok kevésbé jól fejlettek, de arányaik és helyzetük hasonlósága szembeötlő. A harmadik maximum lefutása illetve a nagyobb és kisebb intenzitású csúcscsoportok helyzete hasonló a másodikéhoz, de megjelennek a korábbiakból nem tapasztalt, nagy intenzitású csúcsok (pl. 207, 209, 271), míg mások relatív intenzitása csökken (pl. 219). Markáns eltérés az első illetve második-harmadik felvétel között, hogy míg az utóbbiakban a $m/z=300$ -nál éles határ húzható a magas és alacsony csúcsintenzitások között, addig az elsőben ez a határ kitolódik $m/z=350$ környékére.

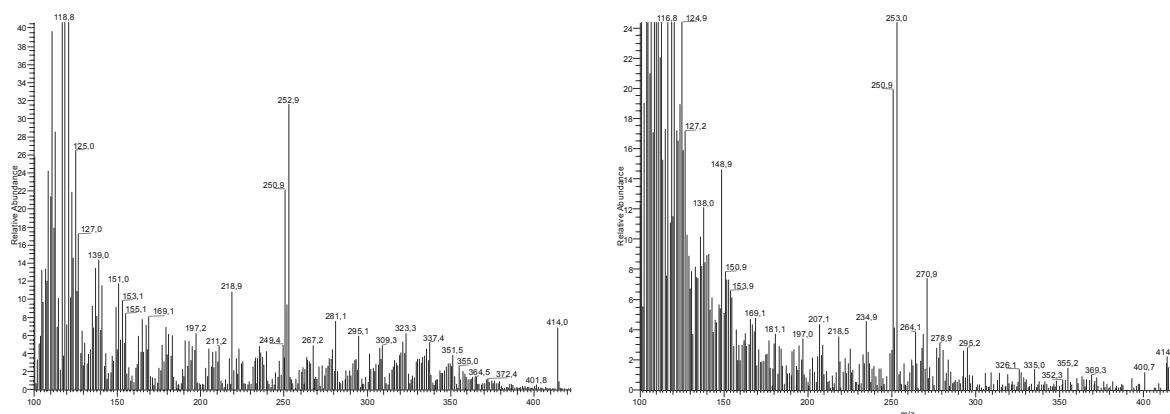
A Sz-43. sz. fűrés mintájának ionáramában egy maximum tapasztalható, amelynek tömegspektruma a kezdeti intenzitás-csökkenést követően $m/z=290-340$ körül éri el helyi maximumát (5.6.2. ábra). Feltűnő a többi felvételen megfigyelhető 253-nál jelentkező, rendkívül intenzív csúcs viszonylag kis magassága. A második maximumot követően a spektrum hirtelen elvégződése az $m/z>380$ komponensek hiányára utal.



5.6.2. ábra A Sz-43. sz. fűrés mintájának tömegspektruma

A Sz-180. sz. fűrés ionáram diagramján jelentkező két, jól elkülönülő maximumhoz eltérő lefutású és alakú tömegspektrumok kapcsolódnak (5.6.3. ábra). Az elsőben kb. $m/z=235$ -ig csökkenés mutatkozik, ami a 253-nál robbanásszerűen kiugró csúcscsoporttal kezdődik, majd 323 környékén éri el helyi maximumát. A második maximumban a kezdeti csökkenést után $m/z=207$ -től kb. 279-ig egy platószerű kiemelkedés jelenik meg, amelyet 253 és 271-nél két csúcscsoport tör át.

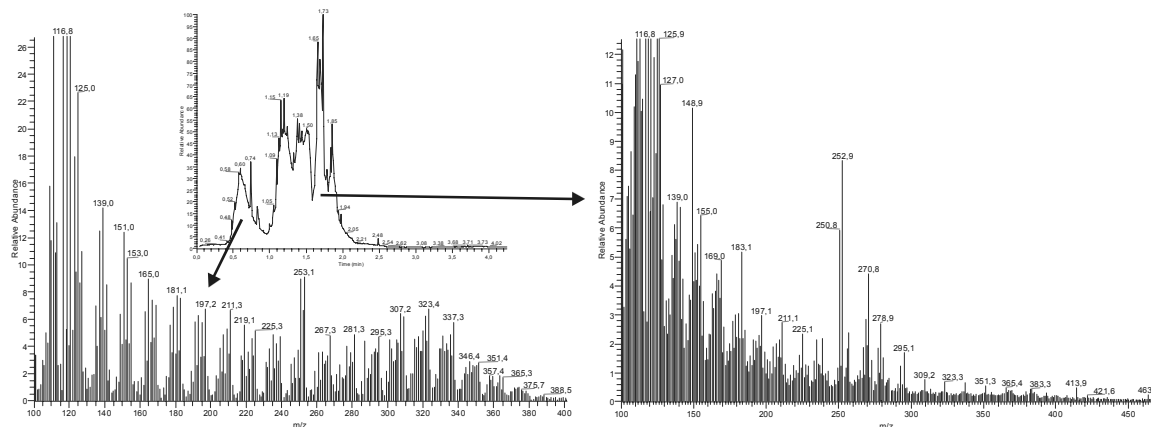
A Sz-110. sz. minta felfűtésekor - az 5.6.4. ábra látható - számos zárvány felnyílására utaló, többcsúcsú ionáramgörbét kaptunk. Az első csúcs spektrumán - a 253-as, kiugró csúcstól eltekintve - $m/z=235$ -ig csökkenés mutatkozik, amely alacsony intenzitás $m/z=295$ -



5.6.3. ábra A Sz-180. sz. fűrásból származó minta tömegspektruma (1. és 2. ionáram maximum).

ig megmarad. A 307-től 337-ig megfigyelhető platót ezután ismét csökkenés követi. Az ionáramgörbe maximumánál felvett spektrumon a csúcsok exponenciális csökkenést mutatnak, amit $m/z=271-295$ között jelentkező intenzitás-emelkedés illetve a 253-nál kiugró csúcscsoport szakít meg.

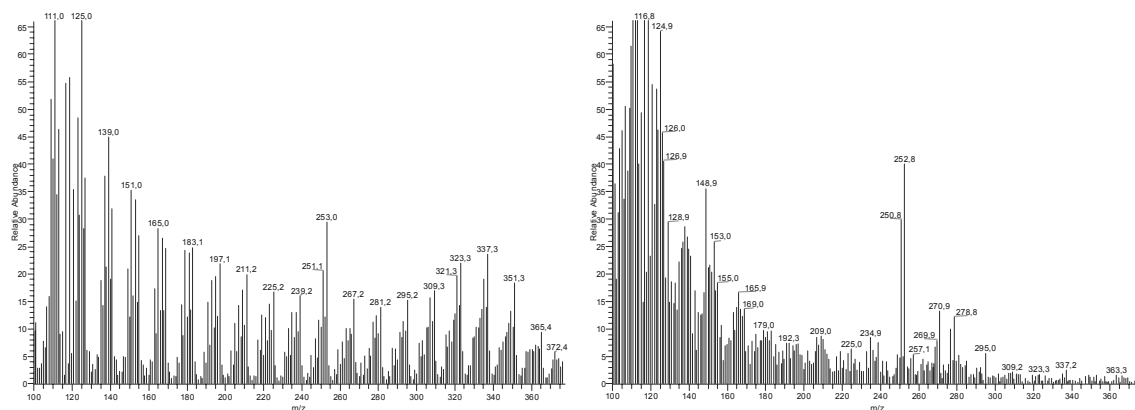
A Sz-176. sz. minta ionárama két maximumot formáz, amelynek első tagja $m/z=337$ -



5.6.4. ábra A Sz-110. sz. fűrás mintájának ionárama és a két jelölt csúcshoz tartozó tömegspektrum

nél egy lokális maximummal rendelkezik (5.6.5. ábra). A kezdeti, növekvő molekulatömeggel párhuzamos intenzitás-csökkenés $m/z=281$ után vált át emelkedésbe. A második csúcshoz tartozó spektrum lényegesen meredekebb, „gyorsabb” a kisebb tömegű komponensek csökkenése. A csúcsok lefutása exponenciális jellegű, amelyből a $m/z=253, 271, 278, 295$ -ös csúcsok emelkednek ki.

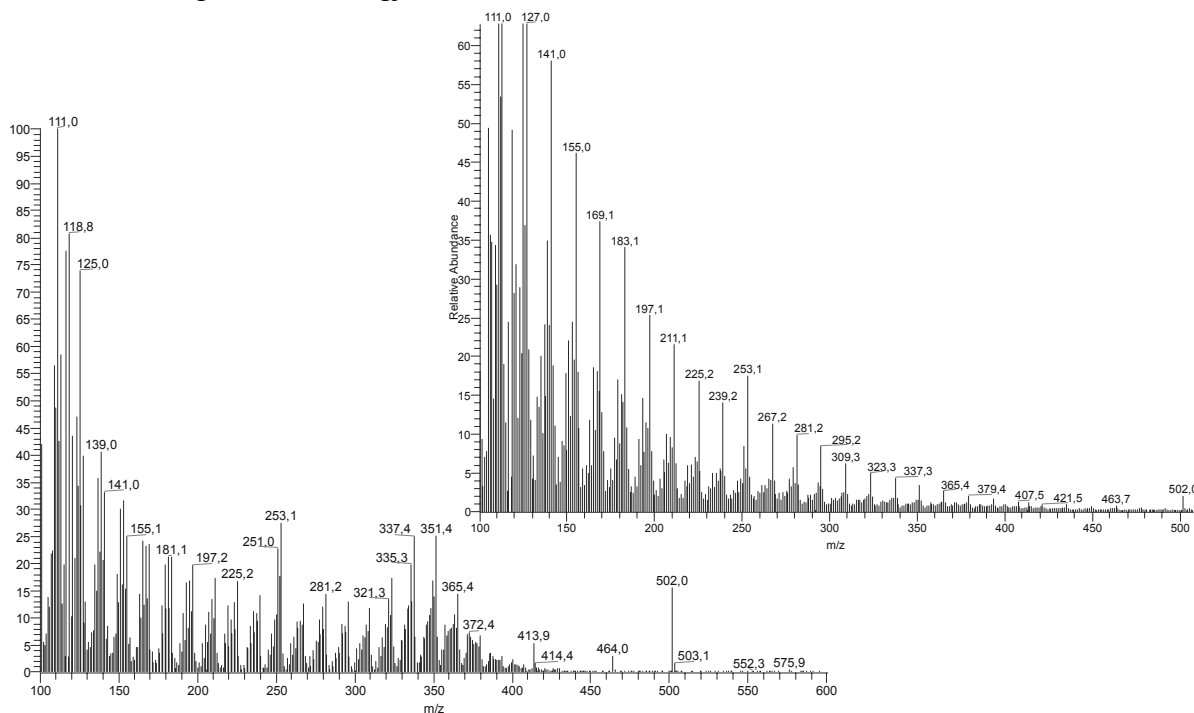
A Sz-2. sz. fűrás kristályainak vizsgálata során két, intenzív felnyílás detektálható



5.6.5. ábra A Sz-176. sz. fűrés mintájának két maximális ionáram-emelkedéséhez tartozó tömegspektrumok.

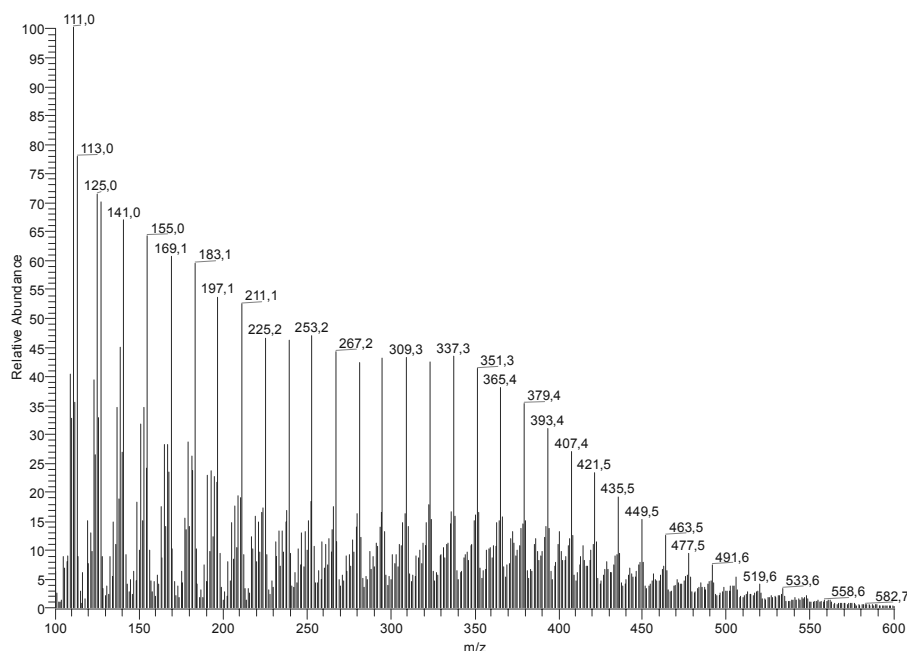
(5.6.6. ábra). Ezek spektrumainak lefutása élesen eltér egymástól. Míg az első maximumhoz tartozó spektrum a kezdeti csökkenést követően $m/z=350$ környékén egy lokális maximumot vesz fel, addig a második maximumban felvett, integrált spektrum egyenletes, exponenciális formájú csökkenést mutat.

A Sz-11. sz. fűrásból származó minta ionáram-görbéjén két - időben - jól elkülönülő csúcsához markánsan eltérő tömegspektrumok tartoznak. A első maximumban kapott spektrumban (5.6.7. ábra) feltűnő a nagy molekulatömegű komponensek bősége, illetve a 600-as molekulatömegű alkotók megjelenése. Az alkánok csúcsainak kezdeti intenzitás-csökkenése

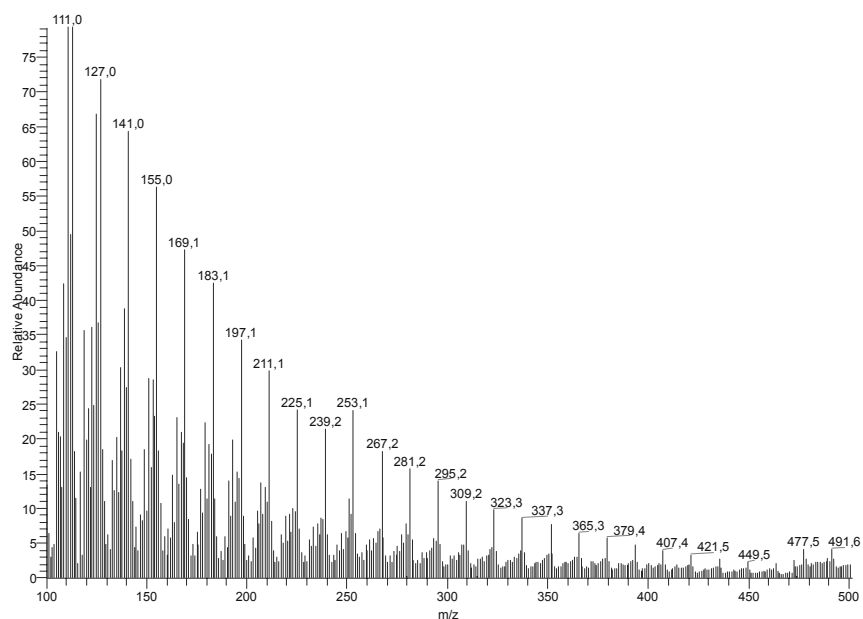


5.6.6. ábra A Sz-2. sz. fűrés mintájának tömegspektrumai, 1. és 2. maximum.

az $m/z=225$ -351 közötti tartományban megáll, majd újra csökkenni kezd, de még 500-as molekulatömeg felett is detektálhatók komponensek. A második maximumhoz tartozó tömegspektrum élesen eltér az előbb említettől (5.6.8. ábra). A markáns, exponenciális intenzitás-csökkenés folytonos, helyi maximumok nem jelennek meg. A felvétel során 500-nál magasabb molekulatömegek nem detektálhatók. A nehezebb komponensek relatív mennyisége élesen eltér (kisebb) az első maximumban tapasztaltaktól.



5.6.7. ábra A Sz-11. sz. fűrés mintájának első ionáram-maximuma alatti integrált, tömegspektrum.



5.6.8. ábra A Sz-II. sz. fűrés mintájának második ionáram-maxiuma alatti, integrált tömegspektrum.

6. Diszkusszió

6.1. Kőzetváz, a repedésrendszer kialakulása

A SzD-ot (s. str.) felépítő képződmények meredek (80-90°) repedéseiben JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) szerint klorit az elsőként kivált ásványfázis. Az általuk vizsgált minták újra-vizsgálata, valamint a SzD-ról rendelkezésre álló valamennyi fűrőmag repedéseinek petrográfiai leírásával a dóm teljes területére érvényesnek tartom e megfigyelésüket. A kloritos síkokon rendkívül gyakori az elmozdulásra utaló vetőlépcsők megjelenése, amelyek - a fűrőmagok irányítottsága híján - rendszerint a vető- és nyírási síkokon történt elmozdulás létéről adnak információt. A klorittal borított mozgási síkokon keletkezett ásványlépcsők - a magok irányítatlan volta ellenére - információval szolgálnak a vetőműködésről. M. TÓTH ÉS TÁRSAI (2000) nagyszámú kloritos síkon a mozgás során keletkezett ásványlépcsők vizsgálatával a meredek repedések mentén normál vetős mozgást mutattak ki.

SZÜCS (2001) a SzD-ról (s. str.) származó fűrőmagokon (amfibolit) nagyszámú mezo- és mikrorepedés relatív csapás és dőlésszög meghatározását végezte el. Vizsgálatai azt mutatták, hogy a megegyező ásványkitöltésű, meredek repedések konjugált repedéspárokat alkotnak, amelyek 60°-os szöget zárnak be egymással. E konjugált repedéspár mellett, lényegesen kisebb számban további, enyhe dőlésű (5-15°) repedéssorozat figyelhető meg. A SZÜCS (2001) által vizsgált 130 repedésben az enyhe dőlésűeket laumontit tölti ki, ellenben kvarc és kalcit nem figyelhető meg bennük. Helyenként a meredek dőlésű repedések, enyhe dőlésű síkok mentén történt elmozdulása észlelhető.

Mindemellett a Sz-2. sz. fűrő mintáin helyenként egyértelműen megfigyelhető a metamorf foliáció zavartalan folytatódása a meredek dőlésű, felnyílt repedés két oldalán, ami a repedés menti minimális elmozdulásra ill. annak teljes hiányára utal (*ld. 5.2.17. ábra*). Laboratóriumi modellkísérletek során gyakran megfigyeltek egyidejűleg megjelenő extenziós és nyírással repedéseket. NELSON (1985) véleménye szerint hasonló szerkezetek kialakulása-kor mindhárom főfeszültség (σ_1 , σ_2 , σ_3) kompressziós természetű. A konjugált, meredek dőlésű repedésrendszer a maximális feszültség (σ_1) vertikális elhelyezkedésére enged következtetni. JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) ALBU ÉS PÁPA (1992) hivatkozva a SzD kialakulását extenziós rezsimhez kötik. A SzD központi részéről előkerült kvarc kristályok LAWN ÉS TÁRSAI (1975) osztályozása szerint Mode II típusú, konjugált repedésrendszerben váltak ki. A Sz-43.

és -110. sz. fúrásokban a kis anyagmennyiség miatt a kristályokat befoglaló repedés irányítottasága és alakja nem ismert.

Az „általános” repedéskitöltő ásványszekvencia elterjedése

Az M. TÓTH (1991) és JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) által a fő repedéskitöltő ásványokra (kvarc-kalcit-laumontit) meghatározott szekvencia - az általam vizsgált fúrások eredményeivel kiegészítve - a SzD teljes központi területére érvényes. A Sz-110. és -43. sz. fúrásokban a rendkívül kis méretű maganyagban csupán a kvarc fázis volt megfigyelhető. A Sz-É-2. és -11. sz. fúrásokban az ásványszekvencia jóllehet hasonló a KT-en megfigyeltékhez, de az egyes fázisok több szempontból sem párhuzamosíthatók a központi területről származókkal. A Sz-Ny-3. sz. fúrásban a kvarc fázis képződési hőmérséklete, CH-tartalmú fluidum illetve az azt követő kalcitI habitusa hasonlóságot mutat a KT-en találtakkal, míg a kalcitII fázis a dómról eddig nem ismert, magas hőmérsékletű karbonátos esemény hatását jelezi a repedésrendszerben.

A fennőtt kvarcot tartalmazó repedések az egyes fúrásokban - többek között a feltártaságtól függően - hosszabb-rövidebb szakaszon jelennek meg. Az ugyanazon fúrás különböző mélység-tartományaiból származó kristályok előzetes petrográfiai leírása arra enged következtetni, hogy a kristályok habitusa illetve a bezárt fluidum típusa nem mutat változást egyazon fúráson belül. Ez alól csupán a Sz-11. sz. fúrás képez kivételt, ahol mind az ortogneisz-, mind a tektonikusan becsípett amfibolit repedéseiben megjelennek kvarc kristályok, CH-tartalmú zárványok azonban kizárólag az amfibolit repedéseiből kerültek elő.

6.2. Szeghalom-Észak

Az intenzív deformáció következtében a SzD északi előteréből vizsgált kőzetek kevés információt őriztek meg metamorf fejlődéstörténetükről. A fúrások által feltárt összlet felső zónájában megjelenő zónás földpát szemcsék, valamint a nagy méretű, idiomorf akcesszórius fázisok (apatit, cirkon) a SzD északi részét alkotó metamorfitek intrúzív magmás eredetét valószínűsítik (M. TÓTH ÉS TÁRSAI, 2000). Ezen ortogneiszre jellemzők a gyakran megjelenő - különböző típusú - mafikus xenolitok (eklogit, gránátos amfibolit, amfibolit $\pm$ magmás reliktekkel) (M. TÓTH ÉS ZACHAR, 2003). ZACHAR ÉS M. TÓTH (2003) ultramafikus és felzikus xenolitok maradványait is leírják, míg a xenokristályok alapján különböző felzikus protolitokat feltételeznek. A gránát utáni klorit- és karbonát-tartalmú pszeudomorfózák szövete és ásványos összetétele megegyezik M. TÓTH ÉS TÁRSAI (2000) által említett, a SzD-on több helyütt megjelenő gránát reliktumokon megfigyelttel, jóllehet az e pszeudomorfózákban megőrződött, kvarc zárványsorok által kirajzolódó hólabda szerkezet a gránátok metamorf eredetére utal. A két fúrásban megfigyelt ásványos összetétel és mikroszerkezeti bélyegek - a SzD északi előterében, a Sz-É-2. és -11. sz. fúrások által feltárt részen - homogén ortogneisz (metagranodiorit) litológiát tükröznék.

A nyírási zóna legalsó tartománya felé mutató jelentős szemcseméret-csökkenés különböző deformációs mechanizmusok hatásának következménye. Ezek - adott ásványra vonatkozó intenzitása - elsősorban a deformáció mértéke és a hőmérséklet függvényében változnak. Egyes ásványok adott körülmények között töréses alakváltozást szenvednek (pl. földpát, részben a muszkovit), míg a kvarc szemcsék - különböző dinamikus rekristallizációs folyamatok hatására - plasztikusan deformálódnak. A két fúrás által feltárt nyírási zóna legalsó zónájában a *csillámhalak*, aszimmetrikus burkolt porfiroklasztok és az S_3 nyírási kötegek dominánsan nem-koaxiális deformációt jeleznek (RAMSEY ÉS HUBER, 1984). A muszkovit lemezkék a csillámhalak képződése során töréses és krisztalloplasztikus deformációs mechanizmusok kombinációjával képződnek (LISTER ÉS SNOKE, 1984). Mikroszkópi mérettartományban az S_3 síkok viszonylag nagy távolságban követik egymást (vékonycsiszolatonként 2-4 köteg). Alakjuk és elrendeződésük alapján az S_2 és S_3 foliációs síkok S/C szerkezetet alkotnak (LISTER ÉS SNOKE, 1984). Az S-C síkok időbeliségét több szerző is tárgyalta (pl. BERTHÉ ÉS TÁRSAI, 1979; PLATT ÉS VISSERS, 1980; VERNON ÉS TÁRSAI, 1983).

BERTHÉ ÉS TÁRSAI (1979) szerint a két síkrendszer egyidejűleg alakul ki, míg mások (pl. VERNON ÉS TÁRSAI, 1983) szerint az S síkok az egyes deformációs fázisok eredőjeként jönnek létre, majd ezt követően az előrehaladó deformáció hatására a korábbi foliációt metsző C síkok alakulnak ki. Mivel a vizsgált mintákban a C síkok egyértelműen harántolják az S₂ foliációt, a síkok egymást követő kifejlődését valószínűsítem és az S₂-S₃ terminológia használatát részesítem előnyben. PASSCHIER (1991b) az S/C szerkezet gyakori megjelenését említi erősen foliált, extenziós milonitokban. Az S₂ foliáció S₃ síkokhoz viszonyított lényegesen nagyobb száma és fejlettsége alapján a kőzet LISTER ÉS SNOKE (1984) által javasolt terminológia szerint I. típusú. Mivel a nyírási zóna határai a fűrőmagokon nem voltak megfigyelhetők a BERTHÉ ÉS TÁRSAI (1979a, b) által javasolt, a nyírási kötegek definiálta foliáció pontosabb meghatározása nem volt elvégezhető. Az S₃ síkok mentén rendszerint klorit±kvarc±karbonát ásványok jelennek meg, ami alátámasztja MCCAIG (1987) megfigyeléseit, amely szerint a nyírási kötegek által meghatározott klivázs retrográd metamorf körülményekre utal. A duktilis nyírási zónák keletkezését és fejlődését elősegítő kigyengülés számos esetben a fluidum-migráció és -infiltráció által érintett zónákban játszódik le (INGLES ÉS TÁRSAI, 1999). KERRICH ÉS KAMINENI (1988) szerint a meteorikus víz a kéreg gyengeségi zónái (vetők, nyírási zónák) mentén 10-15 km mélységbe is képes lehatolni. Az ellenállóbb ásványfázisok (pl. földpát) hidratációja feltehetőleg jelentős hatással volt a vizsgált terület gyengülési folyamataira is. A mélységgel csökkenő szemcseméret által növekvő aktív felület elősegíthette a további hidratációs gyengülési folyamatokat. A nyírási zóna felső tartományában a földpát→csillám átalakulás a fő hidratációs reakció, míg a biotit→klorit folyamat intenzitása a mélyebb zónák felé növekszik. A mélység növekedésével a klorit→muszkovit helyettesítés dominál. Mindhárom reakció térfogatcsökkenéssel jár (WINTSCH ÉS TÁRSAI, 1995), ami a nyírási zóna felé mutató további fluidum migrációt tesz lehetővé (RUMBLE ÉS SPEAR, 1983). A földpátokat helyettesítő filloszilikát ásványok növekedése közismert jelenség meteorikus víz uralta deformációs zónákban (WINTSCH ÉS TÁRSAI, 1995). A földpát mennyiségének rovasára lejátszódó, agyagásványt produkáló átalakulás a granitoid kőzetek gyengülését eredményező egyik legintenzívebb folyamat. A nukleáció és rekristallizáció során orientáltan megjelenő filloszilikátok tovább csökkenthetik a kőzet szilárdságát (*strength*).

Az átmeneti zónában gyakorta megjelenő gránát utáni pszeudomorfózákat vékony

biotit szegély veszi körül, míg a klasztokat övező finomszemű klorit-karbonát szárnyakból teljesen hiányzik. Ezen elrendeződés a gránátot helyettesítő klorit szinkinematikus rekrisztallizációjára utal, így a szerkezet σ típusú, burkolt porfiroklasztoknak tekinthető (PASSCHIER ÉS TROUW, 1996), amelynek szárnyai eltérő magasságban helyezkednek el a klaszt két oldalán (*stair-stepping*, σ -type mantled porphyroclast). A biotit megjelenése a klaszt körül, illetve hiánya a rekrisztallizálódott szárnyakból a deformáció biotit izográd alatt történt hőmérsékletére utal. Hasonló ásványos összetételű, de deformációt nem szenvedett szerkezetek több helyütt előfordulnak a SzD északi részén (M. TÓTH ÉS TÁRSAI, 2000).

Karbonát megjelenése az S_2 foliációval párhuzamos sávokban, a σ -klasztok külső peremén, valamint a boudinage szerkezetet mutató kvarc szemcsék maximális megnyúlást szenvedett részein arra utal, hogy a deformáció során karbonát kiválása zajlott a teljes nyírási zónában. Míg a kvarc szemcséken rendkívül gyakran megfigyelhetők re- és neokrisztallizációs bélyegek, addig a földpát klasztokban nincs nyoma rekrisztallizációnak, tisztán töréses alakváltozást szenvedtek. E mikroszöveti bélyegek alapján a deformáció feltehetőleg a kvarc rekrisztallizáció alsó határát (270 °C) meghaladó hőmérsékleten játszódtott le, de nem érte el a földpát rekrisztallizációt elindító hőmérsékletet (450-500 °C) (VOLL, 1980). A földpát szemcsék korlátozott duktilis viselkedése általános jelenség kis hőmérsékletű (zöldpala fáciesű) milonitokban (WHITE ÉS TÁRSAI, 1980).

A fent említett mikroszerkezeti bélyegek alapján a két fúrás által legmélyebb szerkezeti helyzetben feltárt képződmények alkotják a nyírási zóna legnagyobb mértékű alakváltozáson átesett részét.

A kvarc *boudinek* csokoládétáblára emlékeztető töréses deformációja, valamint a milonit breccsásodása egy, a duktilis deformációt követő tektonikus eseményre utal, ami esetleg a nyírási zóna exhumációjához kötődik.

A legmélyebb, maximális deformáció zónájában megjelenő nem folytonos futású, kullisszás elrendeződésű, kitöltött repedések és az S_2 foliáció által bezárt szög konzisztens változást mutat a kloritban dús és kloritszegény részeken. A repedések dőlése hirtelen lecsökken, amint behatolnak a klorit definiálta klivázs doménekbe, majd elhagyva azokat ismét az eredeti, meredek dőléssel futnak. Számos szerző (MESCHÉDE, 1994; COLLETTA ÉS TÁRSAI, 2002) említi erősen foliált kőzetekben a repedések dőlésének hirtelen változását a szélsősé-

gesen eltérő reológiai tulajdonságú ásvány mikrolitonok határán. A SzD-ot felépítő metamorf kőzetek mind kémiai, mind ásványos összetételükben rendkívüli sokféleséget tükröznek (M. TÓTH ÉS TÁRSAI, 2000). A különböző ásványos összetételű egységek vertikális és horizontális érintkezése folytán az adott feszültségtérben kialakuló repedésrendszer fejlettségét (szélességét) illetve lefutását (hosszát) a mikroméretű inhomogenitásokon túl a szomszédos kőzetegységek eltérő reológiai tulajdonságai is jelentősen befolyásolják (MOLLER-PEDERSEN ÉS KOESTLER, 1997).

Hasonló jellegű tágulós repedéseket írt le INGLES ÉS TÁRSAI (1999), amelyek granodiorit zöldpala fáciesű, plasztikus deformációja során alakultak ki. Így nem zárható ki, hogy a vizsgált mintákban megfigyelt repedések a milonitosodással egyidejűleg, a törés-plasztikus határzóna környékén képződtek.

Az erek fő tömegét alkotó kalcitban talált fluidum-zárványok homogenizációs hőmérsékletei 211 °C és 216 °C között változnak. A FIA genetikai típusa nem ismert és a bezárt fluidum összetétele csupán közelítőleg volt meghatározható. Mivel a zárványok V fázisának összetételéről - azok kis mérete miatt - nincs pontosabb információnk, a homogenizációs hőmérsékletet (215 °C) minimális keletkezési (bezáródási) hőmérsékletnek tekintendő (HOLLISTER ÉS CRAWFORD, 1981). A valós keletkezési hőmérséklet megközelítheti a kvarc rekrisztallizáció alsó hőmérsékleti határát (~ 270 °C), ami szintén alátámasztja a milonitosodást előidéző deformációs eseményhez „közeli” repedésbezáródást. Ezek alapján a kalcitot megelőzően kivált kvarc fázis feltételezhetően lényegesen magasabb hőmérsékleten vált ki, mint a SzD központi részének repedésrendszeréből előkerült kvarc kristályok.

6.3. Szeghalom-Nyugat

A szillimanitos biotitgneisz, ami a vizsgált repedés mellékkőzetét alkotja általánosan elterjedt a SzD (s. str.) területén (ZACHAR, 2000). A repedést cementáló ásványok és azok kiválási sorrendje hasonlít a JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) által, a KT-en megállapítottal, jóllehet az alkotó ásványok több szempontból is eltérnek az általuk említettektől. Az SzD területén általános, több generációban kivált kvarc kristályokhoz hasonló fázis az ÁGK-5335. sz. mintában is megtalálható, a **III.** típusú FI-ok mennyisége az egymást követő zónákban azonban itt lényegesen nagyobb. Markáns különbség e mintákban a L fázisú CH-zárványok teljes hiánya, míg a vizes zárványok V fázisát dominánsan CH₄ alkotja. A részletesen vizsgált kvarc kristály belső magjából származó PS illetve a két külső zóna P zárványaiban a jég végső olvadási hőmérsékletei hasonló értékeket mutatnak ($T_{mICE} = -4,5- -2\text{ }^{\circ}\text{C}$). Habár a hűtés során gázhidrát képződése nem volt megfigyelhető, az értékekből számítható sótartalom maximális sótartalomként kezelendő (GOLDSTEIN ÉS REYNOLDS, 1994). Mivel minden FIA generációban kimutatható bizonyos mennyiségű metán, a zárványok belső nyomása szobahőmérsékleten jóval meghaladja a tisztán vizes zárványok nyomását, noha a gázhidrát képződés során a metán egy része kivonódik a V fázisból (SHEPPERD ÉS TÁRSAI, 1985). HANOR (1980) vizsgálatai azonban azt mutatják, hogy a metán hatására bekövetkező végső olvadáspontcsökkenés nem haladja meg az 1 $^{\circ}\text{C}$ -ot. GOLDSTEIN ÉS REYNOLDS (1994) szerint tengervíznek megfelelő sótartalmat és rendkívül magas (1 mol%) metántartalmat alapulvéve a T_{mICE} -ből számított sótartalom csupán kb. 0,2 súly%-kal becsüli túl a valós értéket. A mért sótartalom a KT-en kapott értékekhez hasonló. A másodlagos zárványok kiugróan magas sótartalma eddig ismeretlen a SzD repedés kitöltő ásványaiban.

A kvarc fázis kezdeti képződési körülményei - az elsődleges FI-ok hiányában - nem ismertek. A feltehetően repedések hegedésekor bezáródott PS zárványok H₂O-CH₄-NaCl összetételű fluidumot csapdáztak. A repedésben megjelenő fluidum időbeli változását vizsgálva e zárványok a kristály egészére vonatkoztatva korai elsődlegesnek tekinthetők, szemelöltve, hogy a korai zóna kiválása után, de a rákövetkező generáció kiválása előtt záródtak be.

A metánt tartalmazó vizes rendszerekben a víz kritikus hőmérséklete alatt a pTX tér

jelentős része a $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ rendszer buborékpont felülete alatti T-n, a kétfázisú mezőben helyezkedik el (HANOR, 1980). Amennyiben a pTX körülmények függvényében a bezáródás e nem-keveredő (egymással kémiai egyensúlyban lévő) fázisokat tartalmazó térben történik a keletkező FIA élesen eltérő F_{vap} értékeket mutató zárványokat fog tartalmazni (GOLDSTEIN ÉS REYNOLDS, 1994). Ebben az esetben a maximális és minimális F_{vap} értékeket mutató zárványok T_{hom} értékei a bezáródás hőmérsékletét adják (HANOR, 1980; MUNZ, 2001). A V+L típusú zárványok homogenizációs hőmérséklete nehezen határozható meg, mivel a L fázis rendszerint csupán a zárványok falát nedvesítő film formájában van jelen, amelynek eltűnése (homogenizációja) igen nehezen figyelhető meg. Az ÁGK-5335. sz. mintában néhány sötét színű, „üresnek” tűnő zárvány figyelhető meg, ezek azonban a hűthető-fűthető asztal alsó hőmérsékleti határáig hűtve semmiféle fázisátalakulást nem mutattak.

Ilyen esetekben a L+V típusú zárványok T_{hom} értékei - a bezárt V (CH_4) fázis növekvő mennyiségével - nőnek, hisztogramon ábrázolva gyakran a magasabb hőmérséklet irányába elnyúló, asszimmetrikus uszályt formálva (LOUCKS, 2000). A FIA bezáródási hőmérsékleteként a L+V típusú ($\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_4$) zárványok minimális homogenizációs hőmérséklete tekinthető (DIAMOND SZEMÉLYES KÖZLÉS). A heterogén bezáródásra utaló petrográfiai bizonyítékot (a FIA-n belüli V+L zárványok) nem találtam. DIAMOND ÉS TÁRSAI (1994) hasonló jelenségre hívták fel a figyelmet wellenbergi (Svájc) minták vizsgálata során. Ők kétféle lehetséges magyarázatot adnak:

1. Feltételezésük szerint az eredeti ér/telér környezetében olyan felületi feszültség viszonyok uralkodtak, hogy a CH_4 -ben dús V buborékok nagyobb méretűek voltak, mint azok a fluidum maradékok, amelyek a zárványokba záródtak és így nem tudtak csapdázódni,
2. A másik elképzelés kis sebességű fluidum áramlást feltételez, amely során a nagyobb sűrűségű L fázis a nehézségi erő hatására elkülönül a könnyebb V fázistól, ami így magasabb szerkezeti helyzetbe kerül. Következésképpen a $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_4$ összetételű zárványok a két fázis határán záródhattak be.

A PS zárványok egyes tagjai a bezáródást követő átkristályosodás (*necking down*) nyomait viselik magukon. Az F_{vap} értékekben nem figyelhető meg markáns különbség, az igen nagyszámú zárvány között pedig nem találtam bizonyosan „tisztán” V fázist tartalmazókat. Mindenesetre az egymás mellett elhelyezkedő - az átkristályosodás nyomait magukon

viselő - zárványok hasonló T_{hom} értékei az átkristályosodás csupán kezdeti fázisára utalnak, ami által a bezárt fluidum sűrűsége nem változott.

A fent említetteket figyelembevéve a vizsgált kvarc kristály belső magjának PS zárványai 129 °C, míg az azt követő növekedési zóna - a P zárványok alapján - 137 °C körüli hőmérsékleten záródott be. Ezek alapján a SzD Sz-Ny-3. sz. fúrás által feltárt részén a repedéskitöltő kvarc cementáció izotermális körülmények között zajlott.

Mivel a Sz-Ny-i terület repedéskitöltő fázisai nem tartalmaznak CH_4 -t, így a metán szervesanyag termikus érése folytán történő származtatása nem bizonyított. E kérdést a metán szén stabil izotópos arányainak vizsgálatával lehetne tisztázni. Amennyiben azonban az egyes generációk eltérő genetikájúak, a teljes frakció analízise során azok izotóp arányai keverednének, a végeredményt értékelhetetlenné téve.

6.4. A kvarc fázis eredete, kora és képződési körülményei

A dóm központi részén az első jelentős mennyiségű repedéskitöltő ásvány CH-tartalmú kvarc (JUHÁSZ ÉS TÁRSAI, 2002). Mivel a kova oldhatósága elenyésző folyékony szénhidrogénekben (LEWIN ÉS TÁRSAI, 1991), a kvarc fázis kiválása nagy valószínűséggel a - **III.** típusú FI-ok alapján - a rendszerben jelenlévő víz fázishoz kapcsolódik. A kvarc vízben való oldhatóságát elsősorban a hőmérséklet (1.) és a nyomás (2.), kisebb mértékben a rendszerben jelenlévő sók (3.) és szerves savak (4.) befolyásolják.

1. A hőmérséklet csökkenésével a kvarc oldhatósága csökken (PARRY, 1998). JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) a kvarc kiválását a SzD kiemelkedésével bekövetkező hőmérséklet-csökkenéssel magyarázzák. Egyéb tényezők hatását sejtetik azonban a rendkívül nagy számú párhuzamos növekedési zóna jelenléte, amelyek általánosan elterjedtek a központi területről származó kristályokban.

A mikrotermometriai mérésekre alkalmas, dominánsan vizet tartalmazó (**III.** típus) FIA-ek rendkívül kis számban fordulnak elő. Méretük nagyságrendekkel elmarad a CH-tartalmúak mögött, eloszlásuk pedig rendkívül egyenlőtlen az egyes mintákban. Víz+kőolaj-tartalmú fluidum-zárvány rendszerekben e markáns méretkülönbség több szerző által megfigyelt jelenség (pl. LEVINE ÉS TÁRSAI, 1991; WILKINSON ÉS TÁRSAI, 1998; TEINTURIER ÉS TÁRSAI, 2001). Ebből kifolyólag a homogenizációs (keletkezési) hőmérséklet és sótartalom alapján nem párhuzamosíthatók a különböző fúrásokból előkerült kvarc kristályok növekedési zónái. Feltételezhető azonban, hogy a különböző fúrások kristályaiban vizsgált FIA-ek a kvarc kiválás különböző stádiumát (különböző növekedési zóna kiválását) rögzítik. Ebben az esetben a CH-tartalmú kvarc fázis képződése 130 °C körüli hőmérsékleten játszódott le a SzD központi területén. Mivel egy kristályban sem sikerült több növekedési zónából is információt szerezni az ásvány keletkezési hőmérsékletéről, így a kvarc kiválása során lejátszódó esetleges hőmérséklet-ingadozások nem határozhatók meg.

2. A nyomás csökkenése jelentős hatással van a kvarc oldhatóságára, jóllehet e hatás magasabb hőmérsékleten (>250 °C) lényegesen intenzívebb. Az izotermális nyomáscsökkenés legvalószínűbb oka repedések felnyílása lehet, ami gyakran szeizmikus eseménynek tulajdonítható. A SzD esetében azonban az aktív extenziós rezsimben lejátszódó szerkezetfejlődéssel párhuzamosan, a mozgási pályák újra- és újra bekövetkező rejuvenálódásához kap-

csolódó nyomás oszcilláció a valószínűbb magyarázat. A nyomáscsökkenés jelentős szerepet játszhatott egyes, jellegzetes képződési körülményeket tükröző FIA-ek bezáródása során (ld. 6.7. fejezet).

3. A sótartalom 300 °C alatt nincs hatással a kvarc vízben való oldhatóságára (PARRY, 1998). Mivel ilyen magas hőmérsékletű fluidum jelenlétére a SzD központi részének repedésrendszerében nincs bizonyíték, a fluidum-keveredés feltehetőleg nem indukálhatta a kvarc ismétlődő kiválását.

4. Több szerző által megfigyelt jelenség az oldott SiO₂ magas koncentrációja szervesanyagban gazdag, vizes rendszerekben (pl. SURDAM ÉS TÁRSAI, 1987). BENNETT ÉS TÁRSAI (1988, 1991) vizsgálatai azt mutatják, hogy neutrális-enyhén savas pH viszonyok mellett, oldott szerves savak hatására jelentős mértékben megnő a kvarc oldhatósága. A kova maximális mobilitását reduktív hatású, vizes fluidumban éri el. BENNETT ÉS TÁRSAI (1988) fúrásokból származó üledékes kőzetek kvarc kavicsainak felszínén oldódási nyomokat figyeltek meg, amelyeket a szerves savak indukálta mechanizmusnak tulajdonítanak. WILKINSON ÉS TÁRSAI (1998) HARRISRE (1992) hivatkozva lehetségesnek tartják, hogy a szervesanyag termális érése során képződő szerves savak kiemelt jelentőséggel bírtak a lokális kovasav mobilizációban. SURDAM ÉS TÁRSAI (1989) kimutatták, hogy a szervesanyag érése során a karbonsavak maximális mennyiségben közvetlenül a folyékony szénhidrogén képződés előtt keletkeznek. Feltételezéseik szerint 80-120 °C között a szerves savak a domináns pH-t pufferoló vegyületek, ezáltal meghatározó hatást kifejtve az ásványok stabilitási tartományaira. Ilyen fluidumok - a migráló szénhidrogéneket megelőzve vagy velük egyidejűleg - a rezervoárba érkezve időszakosan külső pH pufferként működhetnek. A szerzők nagy jelentőséget tulajdonítanak e mechanizmus porozitás csökkentő hatásának. Az érzékeny komplexek (*silica/organic complexes*) Eh és pH viszonyok változására disszociálnak, ami kvarc kiválásához vezethet.

A SzD-on a kvarc kristályokat befoglaló repedések falát alkotó ásványok elektron mikroszondás vizsgálatok alapján nem szenvedtek átalakulást (M. TÓTH SZEMÉLYES KÖZLÉS), ami ugyancsak a kvarc anyagát szállító fluidum repedésrendszeren kívüli eredetét feltételezi.

A SzD központi részén a meredek repedésekben megjelenő kvarc fázisban csapdá-

zódtak elsőként PI-ok. Feltűnő, hogy a fúrások által feltárt magszakaszok repedéseiben nem fordul elő CH-tartalmú FI mentes kvarc fázis. Azaz amikor a repedésekben kvarc kiválás történt a rendszer mindig tartalmazott szénhidrogéneket, amelyek elsődleges - a kvarc kristályok növekedésével egyidejűleg - FI-ok formájában csapdázódtak.

Számos szerző említ tiszta, euhedrális, szénhidrogén zárványokat tartalmazó kvarc kristályokat különböző korú képződményekből (pl. „Herkimer gyémántok” (Egyesült Államok) (ROEDDER, 1979); „Máramarosi gyémántok” (Ukrajna) (DUDOK ÉS TÁRSAI, 2000); „Québec diamonds” (Kanada) (LEVINE ÉS TÁRSAI, 1991). LEVINE ÉS TÁRSAI (1991) többek között ISLAM ÉS HESSE (1983) az Appalache-hegység Québec-tartományba eső szakaszán végzett megfigyeléseire, valamint a fenti analógiákra alapozva azt feltételezik, hogy a szervesanyagban gazdag, agyagpalát tartalmazó képződmények bizonyos szerves- és hidrogeokémiai tényezők révén elősegítik a repedésekben megjelenő, szerves fluidumot csapdázó, fennőtt kvarc kristályok képződését.

A CH_L fluidumot tartalmazó kvarc fázis kora

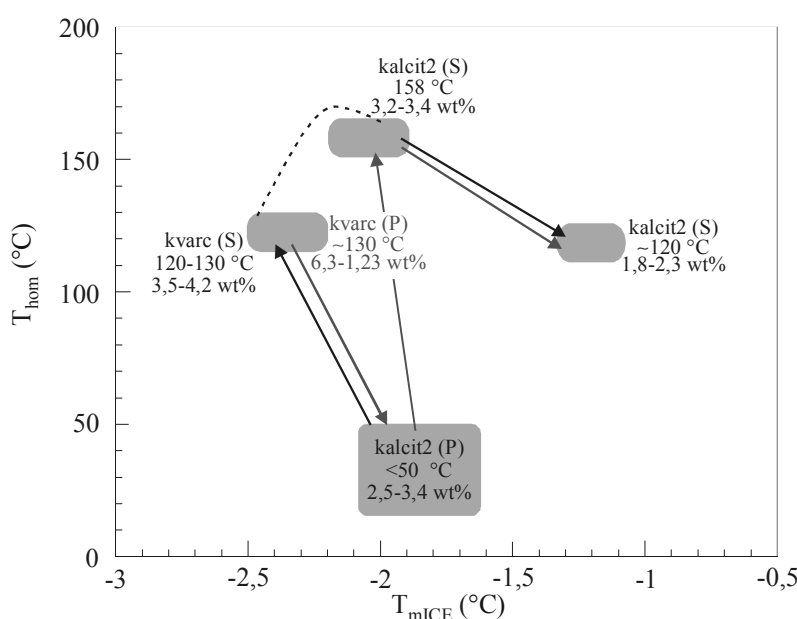
A SzD központi részén a metamorf képződményekre a miocén eleji alluviális üledék-képződés termékei, konglomerátum illetve durvaszemű homokkő települt (ÁRGYÉLÁN, 2000), amelyeket elsősorban a metamorf kőzetek lepusztulásából származó kavicsanyag alkotja. Ezzel párhuzamosan a bádeni elején induló transzgresszió képződményei (zátonymészkő, faunagazdag litorális homokkővek) is megjelennek az alluviális homokkővekben (ÁRGYÉLÁN, 2000). Ez azt bizonyítja, hogy a kvarc kristályokba bezáródott CH-tartalmú fluidum-zárványok a SzD miocénben megindult (JUHÁSZ ÉS TÁRSAI, 2002) kiemelkedését megelőzően csapdázódtak (VETŐ SZEMÉLYES KÖZLÉS, 2001). A JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) a kalcit₂ fázisban L fázisú fluidum-zárványokat írtak le, míg M. TÓTH ÉS TÁRSAI (2003) ugyanezen fázisban miocén korú polleneket említene, amely tények felszíni illetve felszínközeli körülményekre utaló karbonát-cementációt jeleznek. Hasonló képződési környezetre utalnak JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) által a kalcit₂ fázisból kapott stabil izotópos értékek is. A petrográfiai megfigyeléseik alapján a kalcit₂ fázis kiválása a kvarc fázis képződését követően zajlott. Az általam vizsgált fúrásokra is kivétel nélkül igaznak bizonyult az a megállapítás, amely szerint a tömeges kalcit kiválása mindenütt a kvarc megjelenése után játszódott le.

A kvarc fázis helyzete a repedéskitöltő ásványszekvenciában

JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) a fennőtt CH_L -tartalmú kvarc kristályokat a SzD kiemelkedésének korai stádiumában képződött, első jelentős mennyiségű képződményeként említik. A szöveti bélyegek alapján az ásványszekvenciában jól meghatározott helyzetű fázis kiválásának hőmérsékletét - a vizes zárványok hiányában - nem tudták meghatározni. A nagyszámú PI-hoz viszonyítva nagyságrendekkel kevesebb **III.** típusú zárvány előfordulása az általam vizsgált mintákra is jellemző. A mikrotermometriai vizsgálatokra alkalmas, vizes FIA-k segítségével tovább pontosítható illetve némileg módosítható JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) által szerkesztett modell (6.4.1. ábra - fekete nyíl), ami a repedéskitöltő ásványokban rögzült fluidumfejlődést foglalja össze. A SzD repedéseiben általános 130 °C körüli kvarc cementáció az ismert fluidum-fejlődéstörténet újabb epizódját tárja fel. Eszerint a bezáródási hőmérséklet és sótartalom alapján rekonstruált fluidum-evolúciós út nem a kalcit2 fázis képződési körülményeivel, hanem a kvarc fázis kiválásának hőmérsékletével indítható (6.4.1. ábra). JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) szerint a kvarc fázisban megjelenő másodlagos eredetű, CH_L -tartalmú FIA a dóm exhumációját követő süllyedés során záródott be. A mikro-UV-fluoreszcens-spektroszkópia illetve mikrotermometriai eredmények alapján e FIA kialakulása más módon is magyarázható.

Az ÁGK-4982. sz. minta (Sz-11. sz. fúrás) **IIc./11.** (P) és **IIId./11.** (S) típusú CH_L -tartalmú zárványainak UV-fluoreszcens paraméterei hasonló értékeket mutatnak. Így fennállhat annak lehetősége, hogy az utolsó elsődleges (**IIc./11.**) illetve a másodlagos (**IIId./11.**) FIA CH_L fluiduma „azonos“, csupán az elsődleges FIA-ban (heterogén bezáródás folytán) bizonyos kromofor vegyületek - egyes PI-okban - feldúsultak, ami intenzív vöröseltolódást eredményezett bennük (KARLSEN ÉS TÁRSAI, 1993). Amennyiben e két CH_L fluidum ténylegesen azonos, úgy a másodlagos zárványokat befoglaló repedés felnyílása feltehetően a szubszekvens karbonát fázis (kalcit2) kiválása, azaz a dóm kiemelkedése előtt következett be. (Repedések falán fennőtt kvarc kristályokban megjelenő másodlagos zárványokat több szerző is említ (pl. DIAMOND, 1990). A petrográfiai megfigyelések illetve a bezárt fluidumok hasonlósága alapján léteznek másodlagos, CH_L -tartalmú zárványok a SzD-on (Sz-110., -43. sz. fúrás), amelyek a repedéskitöltő kvarc fázist követően, de feltehetően még az elsődleges FI-okban bezáródott fluidumot csapdázták.) A két fluidum feltételezhető azonosságát a koeg-

zisztens vizes zárványok hasonló sótartalma is alátámasztja (3,5-4,2 wt% NaCl_{eq} - JUHÁSZ ÉS TÁRSAI, 2002; 3,2-3,9 wt% NaCl_{eq} - saját mérés) Ez némileg módosítja JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) által a SzD kiemelkedéséhez kapcsolódó repedés-kitöltő ásványok feltételezett kiválási sorrendjét.



6.4.1. ábra A JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) által szerkesztett fluidum-fejlődési modell módosított változata (vörös nyilak).

A kvarc kristályokban megjelenő számos elsőd-

leges FI alapján a SzD neogén kiemelkedés-süllyedés modelljének - hőmérsékleti adatokkal alátámasztható - kezdeti fázisa egy korábbi eseményhez, a kvarc ~130 °C-on történt kiválásához köthető (6.4.1. ábra). A fent említett feltételezés szerint a másodlagos genetikájú PI zárványok - a repedés kitöltés szempontjából - szintén a kvarc fázishoz kötődnek, azaz megelőzik a szubszekvens, elsődleges, tisztán L fázisú FI-oket tartalmazó calcit2 kiválását.

6.5. Potenciális anyakőzetek

A pollen-tartalmú kalcit₂ (JUHÁSZ ÉS TÁRSAI, 2002; M. TÓTH ÉS TÁRSAI, 2003) ásványszekvenciában elfoglalt helye, illetve az azt megelőző kvarc fázisban a CH_L zárványok elsődleges eredete azt sejteti, hogy a bezárt CH-tartalmú fluidum anyakőzete nem lehet azonos a Békési-medence aljzat-kiemelkedéseinek környezetében termelt szénhidrogének anyakőzetével. Ezek - a geokémiai vizsgálatok alapján - feltehetőleg a színrift- (bádeni és szarmata) illetve a posztrift fázis (alsó-pannóniai) agyagpala és márga kőzetei (TELEKI ÉS TÁRSAI, 1994). A bezárt fluidum anyakőzete ezek alapján paleogén-, mezozóos- esetleg paleozóos korú lehet, habár jó minőségű mezozóos anyakőzet GROW ÉS TÁRSAI (1994) szerint eddig nem került elő a Békési-medencéből. DANK (1988) szerint a Pannon-medence egyes éretlen mezozóos képződményei a neogénben bekövetkezett gyors süllyedés és betemetődés során elérhették az „olajablakot” és így potenciális anyakőzetnek minősülhetnek.

BÉRCZINÉ MAKK ÉS TÁRSAI (1997) „az Alföld területére is a mecsekihez hasonló, nagy vastagságú üledéket akumuláló medencékkel tarkított üledékgyűjtőt” tételeznek fel. Az euxin fáciest a Mecseki Zóna északi alzónájára jellemzőnek vélik, de nem zárják ki jelenlétét a karbonátosabb déli alzónából sem. JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) a kréta-paleogén korú Szolnoki Flis Formáció képződményeit tekintik a SzD repedésrendszerében megjelenő FI-ok csapdázta szénhidrogének potenciális anyakőzetének.

Jóllehet a SzD környékéről ezidáig nem került elő potenciális anyakőzetként számbavehető mezozóos képződmény (PAP SZEMÉLYES KÖZLÉS), a Mecsek-hegység területén több, magas szervesanyag tartalmú képződmény felszíni kibukkanása is ismert. RAUCSIK ÉS TÁRSAI (2000) a Hosszúhetényi Mészmárga (alsó pliensbachi), Mecseknádasdi Homokkő (felső pliensbachi) és az Óbányai Aleurolit (alsó toarci) Formációk magas szervesanyag-tartalmú mészmárga, márga illetve fekete pala képződményeit tanulmányozták. Vizsgálataik eredményeként rámutatnak, hogy a míg a pliensbachi képződmények elérték, sőt bekerültek az olajablakba (Hosszúhetényi Mészmárga Formáció), addig a legmagasabb TOC értékkel jellemezhető alsó toarci korú, fekete pala szervesanyaga éretlen. Amennyiben e képződmény az Alföld területén is kifejlődött, vertikális kéregmozgások révén az olajablakba kerülve számításba vehető a FI-okban bezáródott CH-fluidum potenciális anyakőzeteként.

A képződési környezet, a szóbajóható anyakőzetek típusának (és korának) tisztázása további vizsgálatokat igényel.

6.6. A 180. típusú fluidum

A SzD kvarc kristályinak nagyszámú növekedési zónáiban megjelenő, számtalan CH_L típusú zárvány a mérhető paraméterek alapján több csoportba osztható. Kiváló támpontot ad a nehezen követhető fúráson belüli és fúrások közötti párhuzamosításkor a vizsgált minták túlnyomó részében megjelenő szintelen L- és V-, illetve kékes színnel fluoreszkáló L fázisú fluidum, amit a továbbiakban az egyszerűség kedvéért **180.** típusú fluidumként említek. E típus a SzD CH-tartalmú paleofluidum-migrációjában kitüntetett jelentőséggel bír, ugyanis mindenütt jól meghatározható genetikával, következetesen a kvarc fázis kiválásának késői stádiumához kötődik. További előnyös tulajdonsága, hogy az alkalmazott analitikai módszerek mindegyikével vizsgálható. A dóm északi lejtőjén, egymástól kb. 500 m távolságban települt Sz-180. és -20. sz. fúrások kvarc fázisában kizárólag ez a fluidum típus jelenik meg.

A **I./180.** típusú zárványokon - a kis intenzitású fluoreszcencia révén - lehetőség nyílt a fluidum Raman-mikroszondával történő pszeudokvalitatív jellemzésére, ami CH_L -tartalmú zárványok vizsgálata során ritkán megvalósítható (BURKE, 1994). E vizsgálatok arra engednek következtetni, hogy a **180.** típusú fluidum V fázisa túlnyomórészt metánból (2914 cm^{-1}) illetve alárendelt mennyiségben etánból (2953 cm^{-1}) áll. FAYBRE ÉS COUTY (1986) munkája révén lehetőség nyílik a zárványban uralkodó nyomás viszonylag pontos meghatározására a CH_4 fázis csúcsának Raman-spektrumon megjelenő pozíciója alapján. Jelen esetben e módszer a műszer „alacsony” felbontóképessége miatt nem volt megvalósítható. Így a 2914 cm^{-1} körül jelentkező metán csúcsból csupán arra lehet következtetni, hogy a nyomás nem haladja meg a 200 bart.

A L fázis színeképén a magas fluoreszcens háttérből 2909 cm^{-1} megjelenő markáns csúcs a L (CH_L) fázisban oldott metánra utal (DUBESSY ÉS TÁRSAI, 2001). A L fázisban rendre 2876 , 2942 és 2963 cm^{-1} -nél megjelenő csúcsok egy nagyméretű, 2900 cm^{-1} közelében található „púpon” ülnek. Ezek alkánok és cikloalkánok metil- és metilén csoportjainak szimmetrikus illetve aszimmetrikus megnyúlási rezgéseire utalnak (ORANGE ÉS TÁRSAI, 1996). CH-tartalmú FI-ok Raman-spektroszkópiás vizsgálatakor e csoportok értelmezésekor rendszerint nem a pontos hullámszámot, hanem tartományokat adnak meg. Némelyik **180.** típusú fluidum színeképén 3062 cm^{-1} környékén kisméretű csúcs benzol jelenlétére utalhat (ORANGE ÉS TÁRSAI, 1996). A Raman-spektroszkópia alkalmazásának lehetősége - a **180.** típusú fluidumon - egyben közvetett bizonyítékul szolgál a kro-

mofofor vegyületek rendkívül kis mennyiségére, amelyek KARLSEN ÉS TÁRSAI (1993) szerint szabad szemmel látható fluoreszcencia kibocsátására képesek a gázkromatográfia által ki nem mutatható mennyiségben is.

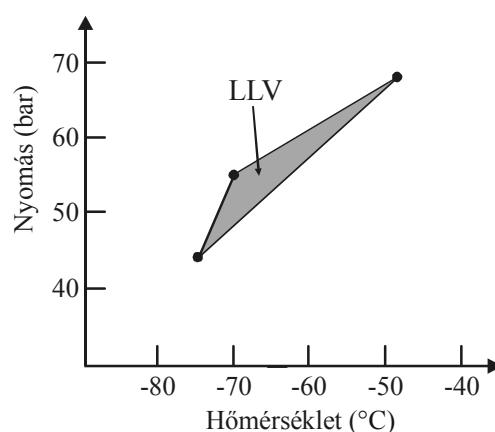
A dóm repedésiben leggyakrabban megjelenő 180-as típusú fluidum mind **I.** (ezek általában nagy méretűek és gyakoribbak), mind **II.** típusú (mindig kisebbek és ritkábbak) zárványokban előfordul. Ezek egyedül illetve más PI-kal együtt is megjelennek. A **180.** típusú fluidumot tartalmazó FI-ok zónákhoz viszonyított helyzetük alapján elsődleges eredetűek. A zárványok alakja azt sejteti, hogy kialakulásuk után - a befoglaló ásvány rekrisztallizációja következtében - átalakuláson estek át (*necking down*). Mivel az **II.** típusú zárványok soha nem érik el a **I.** típusúak méretét, feltételezhetően az **I.**→**II.** típusba történő átalakulás zajlott le az átkristályosodás során. A **II.**/180. típusú zárványok vizsgálata azonban további kérdéseket vet fel. Amennyiben a **180.** típusú V+L összetételű zárványok elsődleges (*primary*) eredetűek, úgy a CH-zárványok bezáródása a V fázisban történt. A rezervoár körülmények között V állapotú CH-fluidum, amelyből a kitermelés- vagy bezáródás során bekövetkező p/T csökkenés hatására L fázis válik ki, csapadéknak (*condensate*) minősül. GOLDSTEIN ÉS REYNOLDS (1994) által ismertetett, jellemző csapadék összetétel látható a 6.6.1. ábrán.

C ₁	- 87,1
C ₂	- 4,1
C ₃	- 2,3
C ₄	- 1,3
C ₅	- 0,8
C ₆	- 0,6
C ₇₊	- 3,8

MUNZ (2001) hasonló zárványokat sorol e kategóriába, amelyek nagyméretű V fázissal, L→V típusú homogenizációval és kék fluoreszcens színnel jellemezhetők.

A **180.** típusú FI-ban alacsony hőmérsékleten lejátszódó L+L+V→L+V típusú fázisátalakuláshoz hasonló viselkedést figyeltek meg a Haltenbanken-területről (Északi-tenger) származó homokkő minták cementjében talált CH-tartalmú zárványokon TEINTURIER ÉS TÁRSAI (2001). LUKS ÉS TÁRSAI (1983) különböző gázkeverékek (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, N₂, CO₂) + n-oktán keverék alacsony hőmérsékleten lejátszódó fázisátalakulásait vizsgálták és próbálták meghatározni a már többek által (bináris rendszerekben is megfigyelt) L+L+V mező helyzetét a nyomás és hőmérséklet függvényében. Metán+etán+ n-oktán rendszerben a 3 fázisú L+L+V mező elhelyezkedését a 6.6.2. ábra mutatja. A **180.** típusú fluidumban a hűtés során megjelenő, majd a -65 °C körüli hőmérsékleten homogenizálódó L fázis LLV viselkedésre utal, ami szintén a bezárt fluidum *kondenzátum* voltára enged következtetni.

A **180.** típusú fluidumot tartalmazó FI-ok homogenizációs hőmérsékleteinek vizsgálata további kérdéseket vet fel a bezáródás körülményeivel kapcsolatban. Amennyiben feltételezzük, hogy a **II.** típusú zárványok a bezáródást követő rekrisztallizáció (*necking down*) termékei, úgy az azokon mért homogenizációs hőmérsékletek - a zárványban véletlenszerű arányban „megmaradó” L és V fázisok függvényében - erősen szóródnak. Ezzel szemben a **II.** típus T_{hom} értékei 119-136 °C (ÁGK-4921) illetve 124-135 °C (ÁGK-4648) között változnak. Az **I.** típusú zárványok homogenizációs hőmérsékletei 125-186 °C között változnak (ÁGK-4921). A lényegesen magasabb homogenizációs hőmérsékletet mutató **I.** és **II.** zárványok feltehetően a - minden kétséget kizáróan jelentős - rekrisztallizáció illetve a fluidum-keveredés hatására alakultak ki. Amennyiben a **II.** típusú zárványok kizárólag rekrisztallizáció révén alakultak volna ki, ami azt jelenti, hogy ezek estek át a legintenzívebb térfogatváltozáson T_{hom} értékeiknek erősen szórniuk „kellene”. Ezzel szemben az értékek viszonylag szűk határok között változnak. Hasonló viselkedésű (heterogén bezáródású) kondenzátum típusú fluidumot említene TEINTURIER ÉS TÁRSAI (2002) a Haltenbanken területéről (Északi-tenger). A PIT modellező eljárás (THIÉRY ÉS TÁRSAI, 2000) alapján a bezáródás körülményeit a kétfázisú mezőbe, közel kritikus állapotú CH-fluidum jelenlétével magyarázzák. Esetükben - a **180.** típusú fluidumhoz hasonló komplex módon - a heterogén bezáródást felülbélyegzi az utólagos rekrisztallizáció. A **180.** típus esetében azonban ezidáig nem kerültek elő kritikus homogenizációt mutató fluidum-zárványok, amelyek bizonyítanák a fentihez hasonló bezáródási körülményeket. Feltételezve, hogy a rekrisztallizáció csupán másodlagos hatással volt a **II.** típusú zárványok kialakulására - TEINTURIER ÉS TÁRSAI (2002) alapján - a **180.** típusú fluidum közel kritikus állapotú, CH-fluidumból kialakult csapadéknak tartom (folyadék/gáz kondenzátum).



6.6.2. ábra A metán+etán+ n-oktán keverék LLV egyensúlyi tartományának helyzete LUKS ÉS TÁRSAI (1983) szerint.

A **180.** típusú fluidum (a Sz-20. és -180. sz. fúrásokban) CH_L fázisának fluoreszcens tulajdonságai a különböző növekedési zónákban hasonlóak. A mikro-UV-spektroszkópia alapján rendkívül kis intenzitású (a többi CH-fluidumhoz képest minimális), kékes színű emissziót kibocsátó zárványok a legrövidebb detektálható hullámhosszal fluoreszkálnak. Az

R/G arány nem volt meghatározható, ami feltehetően a spektrum vörös tartományában tapasztalható - a zöldhöz viszonyított - rendkívül alacsony intenzitás következménye. A $\lambda_{\max}$ minden esetben a vizsgálható tartományon kívülre esett, ezért hullámhossza nem volt megállapítható.

A Sz-20. és -180. sz. fúrásból származó minták tömegspektrometriás vizsgálata meglepő eredményt hozott. Az optikai- és UV-fluoreszcens tulajdonságaiban azonos fluidumot tartalmazó kristályok spektrumán a korábbi és későbbi ionáram-emelkedésekhez (felnyíláshoz) tartozó tömegspektrumok eltérést mutattak. A felvétel tanúsága szerint a korábban felnyílt zárványok nehezebb komponensekben dúsabbak, míg a későbbi felnyíláskor a könnyebb fluidumot tartalmazó FI-ok dekrepitálódtak. Ez azt sugallja, hogy a **II.** típusú (rendszerint kisebb méretű) zárványokban a nyomás hamarabb éri el azt az értéket, amelynek a befoglaló ásvány már nem tud ellenállni, mint az **I.** típusúakban. Azon minták esetében, amelyekben több, eltérő F_{vap} arányt mutató fluidum-zárvány található ez a felnyílási sorrend figyelhető meg. Mivel az uralkodóan gáz- tartalmú zárványokban a fűtés során bizonyosan nagyobb mértékben nő a belső nyomás, mint a dominánsan folyadék fázisúakban a jelenség magyarázata feltehetően a - L domináns zárványokban lejátszódó - halmazállapot-változásában rejlik. A belső nyomás növekedése kezdetben lényegesen magasabb az **I.** típusú zárványokban, míg a **II.** típusúakban a nyomás kis mértékben növekszik. A $L \rightarrow V$ fázisátalakulás azonban robbanásszerű nyomásnövekedéssel jár együtt, ami a zárványok felnyílásához vezet.

A Sz-180. sz. fúrástól viszonylag jelentős távolságban (~5 km) mélyült, Sz-110. sz. fúrás fluidum típusa mind optikai, mind Raman-spektruma szempontjából egyezést mutat a **180.** típusú fluidummal. A minták CH_L fluidumának UV-fluoreszcens tulajdonságai minden tekintetben meg egyeznek a **180.** típusú fluidumon tapasztaltakkal, jóllehet ezek esetenként indirekt bizonyítékok. Szintén a rokonságot bizonyítja a széles határok között változó F_{vap} érték. Genetikájukban azonban különbség mutatkozik, ugyanis a zárványok elhelyezkedése egyértelműen másodlagos genetikára utal. Az alkalmazott vizsgálati eredmények alapján a Sz-110. sz. fúrásban megjelenő fluidum azonos a **180.** típussal. Feltételezhetően, ha nem is P zárványok formájában, de a paleofluidum migráció azon stádiumában záródtak be, amikor a **180.** típusú fluidum dominanciája volt jellemző a repedésrendszerben. Ez felveti annak lehetőségét, hogy a CH_L -tartalmú fluidum jelenlétében működtek olyan folyamatok, amelyek másodlagos zárványok befogadására alkalmas repedések

felnyílását okozták a fennőtt kvarc kristályokban.

A Sz-110. sz. minta ionáram-görbéjének mind az első, mind a második maximumához tartozó tömegspektrumok rendkívüli hasonlóságot mutatnak a Sz-180. sz. fúrás megfelelő spektrumaival. Az egyezés igaznak bizonyul mind a görbék lefutására, mind a helyi maximumok- és nehéz komponensek eltűnésének helyét illetően. A fent említett hasonlóságok alapján a Sz-110. sz. fúrás mintáiban a **180.** típushoz rendkívül hasonló összetételű fluidum bezáródását feltételezem.

BERTRAND ÉS TÁRSAI (1985) üledékes szervesanyag fluoreszcenciáját vizsgálva rámutatnak, hogy az emisszió intenzitását többek között a kromofor vegyületek koncentrációja határozza meg. Érdekes módon intenzitás csökkenés figyelhető meg az aromás/alifás komponensek arányának mind szélsőségesen magas, mind szélsőségesen alacsony értékénél (ld. Vizsgálati módszerek c. fejezet). A szélsőségesen magas aromás/alifás aránynak közvetve elmentmond a Raman-spektroszópia **180.** típusú fluidumon történő alkalmazásának lehetősége. A Raman-színképen megjelenő, a spektrumot uraló alkánokra utaló csúcsok emellett közvetlen bizonyítékul szolgálnak a dominánsan alifás összetételre (STASIUK ÉS SNOWDON, 1997).

6.7. Egyéb CH_L-tartalmú fluidum-zárványok elterjedése a Szeghalom-dómon

A SzD 180. típustól eltérő CH-fluidumot tartalmazó minták vizsgálatát több tényező is nehezíti. A nagyszámú növekedési zóna mentén kivált zárványok - a petrográfiai vizsgálatok tanúsága szerint - több, eltérő összetételű CH-fluidumot tartalmaznak, ami a teljes kémiaanalízist - a keveredés folytán - az eddig alkalmazott módszerekkel lehetetlenné teszi. A termikus vagy mechanikus feltárás során bekövetkező fluidum-keveredést elkerülése érdekében Viskolcz Béla segítségével egy új, tömegspektrometrián alapuló módszer alkalmazására tettünk kísérletet. A zárványok intenzív fluoreszcenciája ugyanis lehetetlenné teszi - a jelen esetben leginformatívabb mikroanalitikai módszer - a Raman-spektroszkópia alkalmazását. A CH_L-tartalmú zárványok kvalitatív jellemzésére legideálisabb mikrospektroszkópiai módszer a mikro-infravörös-spektroszkópia (PIRONON ÉS TÁRSAI, 2001). A kvarcban történt bezáródás azonban megnehezíti a szénhidrogén-tartalmú fluidum jellemzését, ugyanis az ásvány 2000 cm⁻¹-nél alacsonyabb hullámszámon erős abszorpcióval jellemezhető, ami elnyomja a CH-fluidum több, jellegzetes elnyelési sávját, ellenben a fluoreszcencia nincs hatással rá.

A III. típusú zárványok - már említett általános - ritkasága tovább nehezíti a képződési körülmények tisztázását; mivel sem a bezáródás hőmérsékletéről, sem a kvarc fázis szülőfluidumának összetételéről (sótartalmáról) nem szerezhető információ.

A 180. típusú fluidum ismeretében, a dóm legjellegzetesebb paleofluidum-migrációs szekvenciáját a dóm központi területén, közel Ny-K-i szelvény mentén elhelyezkedő Sz-12., -2. és -176. sz. fúrások kvarc kristályai rögzítették. Ezekben számos növekedési zóna mentén két, markánsan eltérő összetételű, sűrűségű CH-fluidum záródott be. Az I. és II. típusú FI-ok habitusa, színe, genetikája, F_{vap} értékeik a három fúrásban hasonlóak. Mindamellett markáns analógia mutatkozik a két CH-fluidum típus megjelenési sorrendjében, azaz a belső (idősebb) zónákból a külsők (fiatalabbak) felé haladva a L+V típust - pillanatszerű átmenettel - a V+L típus felváltja fel. Üledékes kőzetek ritmikus kiválású cementjében bezáródott CH-tartalmú FIA-k vizsgálata számos esetben kimutatták a diagenezis során a pórustérben jelenlévő CH-fluidum összetételének megváltozását (pl. MCLIMANS, 1991; MUNZ ÉS TÁRSAI, 1999; GIRARD ÉS TÁRSAI, 2001). Kizárólag az ÁGK-1131. sz. mintában jelentek meg a két típusba tartozó zárványok egyazon növekedési zónában. Az irodalomban kevés esetben említik eltérő típusú/összetételű PI-ok egyazon növekedési zónán belüli megjelenését. JOCHUM ÉS

TÁRSAI (1995a) alsó toarci palás agyag repedéseit kitöltő kalcitban találtak - ugyanazon FIA-n belül - eltérő fluoreszcens tulajdonságokkal bíró PI-okat. Ezek egyidejű megjelenését mikroméretű fracionációval magyarázták, de az azt létrehozó lehetséges mechanizmusokat nem tárgyalják. Jóllehet a kevert növekedési zónákban az **I.** típusú zárványok mennyisége elenyésző, említést érdemel az a tény, hogy az azokat követő zónákban - a Sz-12. és -176. sz. fúrásokban „pillanatszerűen” - a **180.** típusú (V+L) zárványok válnak uralkodóvá.

A **III.** típusú zárványok hiánya miatt sem a az egyes zónák, sem a fúrások között nem hasonlítható össze a bezáródás (kvarc kiválás) hőmérséklete. Kizárólag a Sz-2. fúrásból került elő megfelelő mennyiségű, **III.** típusú FI-t tartalmazó FIA, amelyek két különböző mintából származnak, így az őket befoglaló zónák relatív koráról nem adnak információt. Ugyanakkor az ÁGK-1134. sz. minta **III.** típusú zárványai **I.** típusú zárványokat tartalmazó zónából származnak, így feltételezhető, hogy az ÁGK-1131. sz. mintában talált vizes zárványoknál később záródtak be (fiatalabbak). A két FIA homogenizációs hőmérsékletei 130 és 136 °C közé esnek, minimális T_{hom} értékeik egységesen 130 °C-ot adnak. Mivel mindkét FIA CH_L zárványokkal egyidejűleg (heterogén módon) csapdázódott, képződési hőmérsékletük azonosnak (~130 °C) mondható (EMERY ÉS ROBINSON, 1993; MUNZ, 2001). Markáns eltérés jelentkezik azonban a két FIA T_{mICE} értékeiben. Amint azt a Vizsgálati módszerek c. fejezetben említtem CH_4 -tartalmú vizes rendszerekben - ami CH_L jelenlétében feltételezhető (WILKINSON ÉS TÁRSAI, 1998) - a valós T_{mICE} értéke több okból is alulbecsülhető. Mivel gázhidrátt képződését nem sikerült megfigyelni, a mért olvadáspont-csökkenést a valós sótartalom hatásának tulajdonítom, szemelőtt tartva, hogy a SzD-ról származó többi mintához viszonyítva rendkívül tág határok között változó T_{mICE} értékekért esetleg nem kizárólag a sótartalom felelős. A fent említetteket figyelembe véve a kvarc kiválás előrehaladtával illetve a **180.** típusú fluidum megjelenésével - állandó hőmérséklet mellett - markáns sótartalom-csökkenés figyelhető meg a Sz-2. sz. fúrás mintáiban (ÁGK-1131, korai növekedési zónában: 5,11-6,3 wt% NaCl_{eq} . → ÁGK-1134, átmeneti növekedési zónában: 3,71-3,87 wt% NaCl_{eq}).

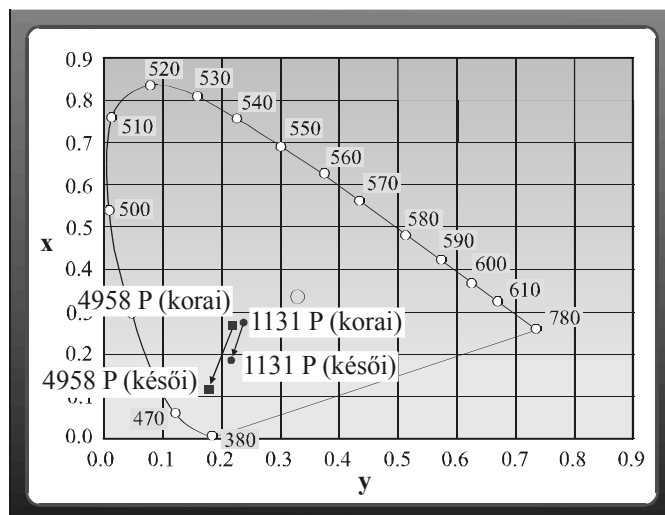
Az ÁGK-1131. és -4958. sz. minták fluoreszcens emissziójának xy értékeinek összevetéséből egy, időben az alacsonyabb hullámhosszú (magasabb érettségű) tartományok felé mutató trend mutatható ki (MCLIMANS, 1987). Az ÁGK-1131. sz. minta korai elsődleges zó-

naiban az R/G arány értéke $0,33 \pm 0,03$, míg a késői elsődleges zónákban $0,27 \pm 0,09$. Az emisszió maximális intenzitása minden esetben az alkalmazott műszerbeállításokkal vizsgálható tartomány alá esett. A korai P $\rightarrow$ késői P típusú zárványok spektrális paraméterei a CIE (1931) színpatkón HAGEMANN ÉS HOLLERBACH (1985) által megfigyelt növekvő érettséget mutató trendvonalba illeszkednek (6.7.1. ábra) A késői zónák felé mutató érettség-növekedést sugallja az R/G arány csökkenése

(STASIUK ÉS SNOWDON, 1997), illetve a FIA-n belüli minimális hullámhosszú emisszió (a CIE diagramon a zöld nyíl helyzete) csökkenése is (KIHLE ÉS KARLSEN, IN PRESS.). A Sz-12. fúrásból származó minta (ÁGK-4958) két, egymás mellett elhelyezkedő növekedési zónájából származó **II.** (korábbi) és **I.** (későbbi, **180.**) típusú FIA fluoreszcens paramétereinek xy értékei két, el-

különülő csoportba rendeződnek. A **II.** típus (xy) értékei egybeesnek az ÁGK-1131. sz. minta korai elsődleges zárványainak hasonló paramétereivel, amely hasonlóságot az R/G arány ($0,32 \pm 0,08$) is erősít. (A $\lambda_{\max}$ értékek az ÁGK-4958. sz. mintában is a vizsgálható tartományon kívülre esnek.) A **180.** típusú zárványokat fluoreszcens paramétereik alapján, az idősebb típusúaktól markánsan elkülönülve, alacsonyabb xy értékek (kéeltolódás) jellemzik. Az R/G arányt e típuson - a **180.** típus ismertetésekor említettekhez hasonlóan - csupán két esetben lehetett meghatározni, ezek rendkívül alacsony értéket adtak (0,02; 0,04). Az ÁGK-1131. illetve -4958. sz. minták korai és késői elsődleges PI-on megfigyelhető minimális emissziós hullámhossz-változást a 6.7.1. ábra mutatja. A mindkét fúrásban megfigyelhető, progresszív kéeltolódás (érettség növekedés/sűrűség csökkenés) az ÁGK-1131. sz. mintában (Sz-2.) már a **II.** típusú zárványokon is jelentkezik, de lényegesen markánsabb az ÁGK-4958. sz. (Sz-12.) minta esetében, a **II.** $\rightarrow$ **I.** típusú FIA megjelenések.

A Sz-2. és -176. sz. fúrás mintáiban megjelenő eltérő típusú fluidum-zárványok markánsan elkülönülnek az MS felvételeken is. (Az ÁGK-4958. sz. minta felvételei nem értel-



6.7.1. ábra A Sz-2. és -12. sz. fúrás minták fluoreszcens paramétereinek változása

mezhetők, így a Sz-12. sz. fúrást itt nem említem.)

A Sz-2. és -176. sz. fúrások mintáiban az 1. maximumok (L+V típus) a $m/z=281$ körüli lokális minimum és ~ 337 -nél jelentkező lokális maximum illetve a spektrum 414-es molekulatömegnél megfigyelhető elvégződése alapján feltételezhető a két fúrás **II.** típusú zárányaiban bezárt fluidum összetételének hasonlósága. A második maximumok esetében a Sz-2. sz. fúrás mintájában exponenciális görbére emlékeztető, egyenletes lefutásban jelennek meg a 14 tömegszámmal növekvő homológok. Ezzel szemben a Sz-176. sz. fúrás mintájában a spektrum zavartabb, lefutása nem egyenletes. A nehezebb komponensek alacsony relatív mennyisége szempontjából azonban - hasonlóan a Sz-2. sz. fúrásban tapasztaltakhoz - egyértelműen eltér az első maximum spektrumától. Hasonló lefutás és karakterisztika jellemzi a Sz-176. és -110. sz. fúrások tömegspektrumának második maximumát, ami alátámasztja a petrográfiai megfigyeléseket, miszerint az előbbi fúrás késői növekedési zónáiban megjelenik a **180.** típusú fluidum.

A két, eltérő összetételű CH-fluidum egymást követő növekedési zónákban történő megjelenése több lehetséges folyamat hatását is felveti.

1. A repedésrendszerben a L+V (**II.**) típusú FI-ok által képviselt fluidumot felváltotta egy kisebb sűrűségű, magasabb termális érettségű V+L típusú (**I.**) fluidum (kondenzátum). VOLK ÉS TÁRSAI (2002) a Prágai-medencéből említenek magas szervesanyag-tartalmú, paleozóos képződményeket, amelyek a repedésrendszerben megjelenő CH-fluidum anyaközetét alkotják. MUNZ ÉS TÁRSAI (2002) (ld. mások abban) több olyan esetet említenek, ahol a süllyedő, üledékes medencéből migráló CH-tartalmú fluidumok behatolnak a szomszédos, kiemelt helyzetű kristályos kőzetek repedéseibe. Az egyértelmű petrográfiai bizonyítékok alapján a SzD repedésrendszerében időben korábban jelent meg a kevésbé érett, L domináns CH-típus, majd ezt követik a kondenzátum jellegű fluidumot tartalmazó növekedési zónák. A kondenzátum képződése a katagenezis zónájának mélyebb részén, a fő kőolajképződést követően zajlik (TISSOT ÉS WELTE, 1978). Azonos anyaközetet illetve a dómmal szomszédos, süllyedő üledékes medencét feltételezve a két fluidum azonos eredetű, a katagenezis különböző stádiumában képződött termékeket képvisel. E modell létjogosultságát támasztja alá a belső zónákból a külsők felé irányuló növekvő termális érettség.

2. A SzD-on és a környező kristályos hátakon szerzett termelési tapasztalatok (pl. PAP

ÉS TÁRSAI, 1992) alapján néhányszor 10 m-es horizontális/vertikális távolságokon élesen eltérő típusú szénhidrogének fordulnak elő. Ennek magyarázata a - dominánsan - töréses porozításban keresendő, aminek hatására bizonyos irányokban korlátozott (esetenként szeparált) migrációs utak alakulhatnak ki. E migrációs pályák időszakos kapcsolódása/szétválása (pl. szeizmikus események hatására) okozhatja különböző típusú fluidumok keveredését, újabb, másodlagos migrációs fázis kialakulását (TISSOT ÉS WELTE, 1978). E folyamatok hatására élesen eltérő genetikájú, eredetű fluidumok keveredhetnek egymással a repedésrendszerben. A SzD-on az időben és térben markánsan elkülönülő CH-tartalmú fluidumok bezáródásával párhuzamosan a kogenetikus vizes zárványok összetétele is jól megfigyelhetően változik. E változás - a **180.** típusú fluidum dominanciájának kialakulásával párhuzamosan - a sótartalom határozott csökkenésében nyilvánul meg. A Sz-2. sz. fúrás korai és átmeneti zónáiban megfigyelt sótartalom változást (ld. fent) a tisztán **180.** típusú fluidumot tartalmazó Sz- 180. sz. fúrás mintáinak tanúsága szerint további sótartalom-csökkenés követ (2,74-1,23 wt% NaCl_{eq.}). Ezek alapján elképzelhető, hogy a különböző CH-tartalmú fluidum típusok nem ugyanazon - érési - folyamat különböző stádiumait rögzítették, hanem új migrációs pályák beindulásával más eredetű, idegen fluidumot csapdáztak.

3. Kondenzátum típusú CH-fluidum - a termális érésen kívül - egyéb mechanizmusok révén is kialakulhat (THOMPSON, 1987). A mélyebb medencéből sekélyebb környezetbe migráló szénhidrogének a pT körülmények változásával fázisátalakuláson eshetnek át. Homogén L fázisú szénhidrogén keverékéből a másodlagos migráció során - a nyomás és hőmérséklet csökkenésével - gáz különülhet el. E folyamat során a kezdetben homogén rendszer egy reziduális folyadék és egy - nehezebb szénhidrogéneket is tartalmazó - gáz fázisra szeparálódik. A szételegyedés akkor következik be, amikor a változó pT viszonyok révén a nagyszámú komponenst tartalmazó rendszer a buborékpont görbét metszi. A kritikus hőmérséklet felett a szeparálódás akkor játszódik le, amikor a rendszer pT állapota a harmatpont görbén belülre kerül (Neumann ÉS TÁRSAI, 1998). A maradék kőolajfázisban a könnyebb komponensek mennyiségének csökkenése figyelhető meg. A folyamat fokozódhat, amennyiben a mélyebb helyzetű kőolajból/anyagközetből származó gáz a fluidumon áthatolva kimosza a könnyebb szénhidrogéneket (*gas stripping*) növelve az evaporációs fracionáció hatását, ezzel tovább csökkentve a könnyű alkotók mennyiségét a reziduumban (VOLK, 2000). Az

olajtelített gáz az emelkedéssel párhuzamos hűlés és nyomáscsökkenés hatására gáz és folyadék fázisra szeparálódhat, evaporációs kondenzátumot létrehozva ezzel.

A szételegyedés pT körülményei a rendszer buborék- és harmatpont görbéinek helyzetétől, azaz a kémiai összetételtől függenek. A szénhidrogén keverékek fázishatárait elsősorban a gáz-olaj arány (GOR), a molekulatömeg és a sűrűség határozza meg (DI PRIMIO, 1998). Mivel a GOR rendkívül erősen befolyásolja a fluidum pVT tulajdonságait, a növekvő gáztartalom szisztematikus hatással van a fázishatárok elhelyezkedésére. Ez magyarázhatja a **180.** típusú fluidum egyedi képződési körülményeit (kritikus pont környéki, két fázisú bezáródás).

A THOMPSON (1987) által bevezetett paraméterek segítségével megbecsülhető az olaj és kondenzátum minták frakcionációjának és érettségének mértéke. A könnyű szénhidrogénekből számított *Thompson-indexek* a termális érés, illetve az evaporációs frakcionáció során lejátszódó, ellentétes irányú, intermolekuláris változásokat használják fel a diszkriminációhoz. A három fúrás (Sz-2., -12., -176. sz.) esetében - a különállóan előforduló CH típusok hiányában - e mechanizmus működésének empirikus bizonyítása nem lehetséges. Az egyféle CH_L fluidumot tartalmazó minták gázkromatográfiás vizsgálatának egyik célja a frakcionáció kimutatását lehetővétevő *Thompson-indexek* meghatározása volt. A mérés során alkalmazott termikus feltárás során bekövetkező intenzív krakkolódás miatt a PI-ok könnyű szénhidrogén komponenseinek vizsgálata más, „finomabb” feltérési módszer alkalmazását igényli.

A Sz-43. sz. fúrás mintáiban megjelenő CH-fluidumról kevés információ áll rendelkezésre, amit a rendkívül kis anyagmennyiség indokol. A bezárt fluidumról az alkalmazott tömegspektrometriai eljárás rendkívül kis anyagigénye révén sikerült információt szerezni. A tömegspektrumokon egyféle fluidum látható, ami karakterisztikájában hasonlóságot mutat a Sz-176. sz. fúrás mintáinak első maximumánál kapott spektrummal. Markáns eltérés a 251-253 illetve 293-295 tömegszámú csúcsok eltérő intenzitásában mutatkozik.

A Sz-180. sz. fúrástól ÉÉK-i irányban csupán 1,4 km távolságban telepített Sz-167. sz. fúrás (a Sz-11. sz. fúrással együtt) több szempontból eltér a délebbre fekvőktől. - A Sz-11. és -167. sz. fúrásokban a zárványokat befoglaló kvarc fázis illetve egyes (korai) növekedési zónák enyhén barnás árnyalatúak, ami a SzD más fúrásaiból származó kristályokon nem figyelhető meg.

- E két fúrásban megjelennek üreges, a c kristálytani tengelyre merőleges sík mentén elvég-

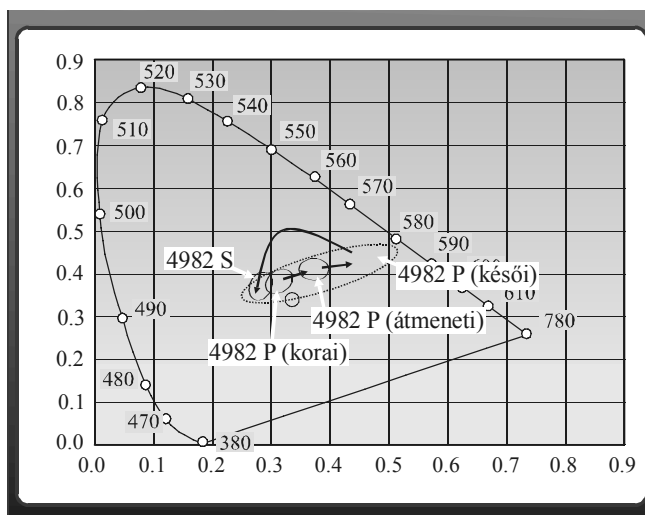
zöldő kristályok. Ezt a formát létrehozó folyamatot eddig nem vizsgálták a SzD-on. Szelektív visszaoldódás hatását feltételezve nem tisztázott, hogy miért irányítottan, a c tengellyel párhuzamos működött a folyamat. Hasonló formák egyik délebbi fúrásból sem ismertek.

A Sz-167. sz fúrásban a kvarc fázis képződése a SzD-on általános hőmérsékleten (133 °C) következett be, míg a sótartalom a **180.** típusú fluidummal kogenetikus vizes zárványok sótartalmával egyezik. Az intenzív fluoreszcens emissziót mutató elsődleges FI-okban bezáródott fluidum $\lambda_{\max}$ értékei 491-546 nm között változtak, míg az R/G arány $0,478 \pm 0,1$ -nek adódott. Az xy értékek által meghatározott trendvonal a - hasonló optikai tulajdonságokkal bíró - **II./2.** (késői elsődleges) típusú zárványok fluoreszcens értékeinek közelében helyezkedik el, attól kis mértékben a hosszabb hullámhossz-tartományok felé eltolódva (ezen eltolódás a minimális hullámhossz-tartományhoz legközelebb eső tag helyzetén is megfigyelhető). Ezek alapján a Sz-167. sz fúrásban megjelenő fluidum a tőle délre fekvő fúrásokból nem ismert, azoknál éretlenebb fluidumot tartalmaz. Mivel a spektrális paraméterek alapján nem dönthető el, hogy a vöröseltolódást az alacsonyabb érettség vagy valamilyen degradációs mechanizmus okozza, ez utóbbi hatása sem zárható ki.

A tömegspektrumok $m/z=300-350$ -nél végződő, nehezebb komponensekben viszonylag szegény CH-fluidumra utalnak. A spektrumok egyértelműen eltérnek mind a közeli Sz-11. sz. fúrás mintáiból felvettekkel, mind a szomszédos Sz-180. sz. fúrás **180.** típusú fluidumának spektrumán tapasztaltakkal. Az utóbbi - a L domináns zárványok korábbi felnyílását feltételezve - dominánsan folyadék-tartalmú zárvényaiban $m/z=330$ -nál fellépő lokális maximum a Sz-167. sz. fúrás mintáiban $m/z=280$ -nál mutatkozik.

A PI-ket befoglaló kvarc fázis fent említett hasonló külső bélyegein túl a Sz-11. sz. fúrás CH-zárványainak fluoreszcens paraméterei rendkívül sajátos, összetett képet tükröznek. A kristályokban megjelenő fluidum típusok spektrális értékei hosszan elnyúló, egymástól rendszerint jól elkülönülő csoportokba rendeződnek. A 6.7.2. ábrán az egyes FIA-k emissziós színének helyzetét tüntettem fel (zárt görbék) illetve a bezáródás sorrendjét (fekete nyilak). A sötétbarna CH_L fázist bezárt, gyakran negatív kristályfomát mutató **IIa./11.** típusú zárványok a többi fúrásból eddig nem ismert fluoreszcens tulajdonságú, intenzív vöröseltolódást mutató fluidumot tartalmaznak. A R/G értékek szintén alátámasztják e fluidum egyedi voltát ($R/G=0,66 \pm 0,05$). Az újrainduló kvarc kiválással egyidejűleg, a korábbi

kristályok lapjai mentén bezáródott átmeneti elsődleges zárványok (IIb./11.) emissziós hullámhosszának további vöröseltolódása figyelhető meg, ami a színpatkón az x paraméter értékének növekedésében nyilvánul meg. Ezzel összhangban a R/G arány illetve a $\lambda_{\max}$ növekedése figyelhető meg ($R/G=1,45\pm0,14$; $\lambda_{\max}=619-737$ nm). Az átmeneti zárványokat további, elsődleges genetikájú FIA-k követik (IIc./11.), amelyek rendkívül széles spektrumban fluoreszkálnak ($R/G = 1,72\pm 1,92$; $\lambda_{\max}=518-725$ nm). Az R/G értékek ingadozására több lehetséges magyarázat is kínálkozik. Amennyiben elfogadjuk a JOCHUM ÉS TÁRSAI (1995a) által sugallt mikroméretű frakcionáció mechanizmusának hatását, a kvarc fázis kiválásával egyidejűleg különböző típusú (érettségű?) fluidumok voltak jelen a repedésrendszerben, amelyek a bezáródáskor eltérő arányban csapdázódtak. A szóbanforgó FIA-t nagyszámú, fluidum-zárványok által meghatározott sík alkotja, amelyek - a *spindle stage* vizsgálatok alapján - korábbi kristályok lapjai mentén váltak ki. Így nem zárható ki, hogy utólagos repedések hegedése révén másodlagos zárványok „keveredtek” az elsődleges zárványok közé, habár petrográfiai bélyegek a FIA-n belül ezt nem igazolták. A emissziós értékek - a színpatkón megfigyelhető - hosszan elnyúló csővájának minimális hullámhosszhoz tartozó értékei megközelítik a másodlagos zárványokon mért értékeket, ami ugyancsak a P eredetű FIA-hoz „keveredett” másodlagos zárványok jelenlétére utal.



6.7.2. ábra A Sz-11. sz. fűrásból származó minta CH_L -tartalmú fluidum-zárványain mért spektrális paraméterek változása

A növekedési zónákat metsző síkok mentén elhelyezkedő, másodlagos zárványok (II_d/11.) fluoreszcens színe adja az e fűrásból származó legalacsonyabb hullámhossz értékeket (legmagasabb érettséget), azonban még e másodlagos zárványok is hosszabb hullámhosszon emittálnak, mint a Sz-167. sz. fűrás mintái ($R/G=0,42\pm0,13$; $\lambda_{\max}=507-520$ nm). A kvarc döntő mennyiségének képződési körülményei - a III. típusú zárványok hiányában - tisztázatlanok. A másodlagos FIA vizes zárványainak minimális homogenizációs hőmérsék-

lete 126 °C, ami nem tér el a SzD más fúrásaiban, elsődleges zárványokon mértektől. A -2 °C körüli T_{mICE} szintén a KT-en tapasztalt repedéskitöltő kvarc szülőfluidumának sótartalmához hasonló fluidumra enged következtetni.

A Sz-11. sz. fúrás mintáinak tömegspektrometriás vizsgálata meggyőző bizonyítékkal egészíti ki az UV-fluoreszcens-spektroszkópia során megfigyelteket. Az első felnyíláshoz kapcsolható tömegspektrum a nehéz komponensek eddig nem tapasztalt dúsulását mutatja a zárványokban. A detektálható csúcsok $m/z > 550$ tartományig fordulnak elő, míg $267 < m/z < 337$ között a spektrum lefutásában markáns váll formálódik. A második felnyíláshoz kapcsolódó spektrum egyenletes, exponenciális lefutást formálva $m/z = 500$ környékén végződik, a első spektrumhoz viszonyítva a magasabb molekulatömegű komponensekben határozott elszegényedést mutatva.

CH-tartalmú zárványokban előforduló szilárd fázisok

A SzD több fúrásának CH-tartalmú zárványaiban általánosan elterjedt szintelen, szilárd fázis (S_p) mellett a két fúrás egyes zárványainak (II./167. és IIa./11.) L fázisában (ill. helyenként a FI üregének falán) egy további, sárgásbarna S fázis (S_b) jelenik meg, ami a $V \rightarrow L$ homogenizáció hőmérséklet eléréséig változatlan marad. Az S_b fázis ugyanazon FIA-n belüli rendkívül változó mennyiségű megjelenése, véletlenszerű bezáródásra utal, nem pedig a L fázisból történt, csapdázódást követő kiválásra. LEVINE ÉS TÁRSAI (1991) illetve VOLK ÉS TÁRSAI (2002) hasonló habitusú és viselkedésű S fázisokat említenek paleozóos korú kőzetek repedésiből illetve az abban előforduló kvarc kristályok szénhidrogén-tartalmú zárványaiból, amelyeket szilárd bitumenként írtak le. Az irodalomban található számos bitumenre vonatkozó definíció közül itt a szerves geokémiában használt terminusz mérvadó, azaz az üledékes kőzetek hagyományos szerves oldószerekkel extrahálható része (TISSOT ÉS WELTE, 1978), átmeneti állapotot képviselve a kioldhatatlan kerogén és az olajablakban képződő és migrációra képes kőolaj között (HUNT, 1996). Gyakran nevezik bitumennek a természetben előforduló, „allochton helyzetű”, szilárd, szerves anyagot (VOLK, 2000).

A szilárd bitumenek tradicionális (tisztán leíró) jellemzését ABRAHAM (1945) és HUNT (1954) adta meg. Osztályozásuk szerves oldószerben való oldhatóság, az olvadáspont illetve a H/C arányon alapul. Mivel a SzD repedésrendszerében sehol nem jelenik meg sza-

bad bitumen az osztályozás még csak leíró jelleggel sem végezhető el, holott a migrációs utak mentén gyakran megjelenő bitumen (HUNT, 1996) a migráció körülményeinek fontos indikátora lehet. A szilárd (piro-)bitumen a kőolaj - termális érés hatására lejátszódó - krakkolódásának termékeként képződik, amely folyamat során a kőolajból gáz és bitumen képződik (VOLK, 2000). Bitumen azonban egyéb folyamatok során is képződhet: biodegradáció, víz által történő kimosódás (*water washing*) vagy a növekvő gáz koncentráció hatására lejátszódó bitumen-mentesedés (*deasphalting*) termékeként (TISSOT ÉS WELTE, 1978).

Jóllehet az S_p fázis relatív aránya a tús habitus folytán nem adható meg, bizonyos mennyiségű S_p fázis a **II./2.** (korai) ($T_{hom} = \sim 86^\circ C$), **II./12.**, **II./176.** ($\sim 18^\circ C$), **IIa./11.** ($\sim 35^\circ C$) és **II./167.** ($55-57^\circ C$) típusú zárványok minden tagjában megfigyelhető. Ezek $S \rightarrow L$ típusú homogenizációja a $V \rightarrow L$ homogenizáció hőmérséklete alatt következik be. Az S_p fázis vékony, tús habitusa valamint a $T_{hom}(V \rightarrow L)$ -nél alacsonyabb hőmérsékleten bekövetkező homogenizáció az S_p fázis bezáródást követő, L fázisból történt szételegyedését valószínűsíti. LEVINE ÉS TÁRSAI (1991) Quebec City (Kanada) határában paleozóos kőzetekben megjelenő CH-zárványokban tús, szálas, szintelen, $30-50^\circ C$ között homogenizálódó, majd szoba-hőmérsékletre hűlve ismét megjelenő szilárd fázist figyeltek meg. Keresztezet nikolállásnál a S fázis kettőstörően viselkedik, ami alapján azt nagy molekulatömegű paraffinnak vélték. A **II./2.** (korai), **II./12.**, **II./176.**, **IIa./11.** és **II./167.** típusú zárványokban megjelenő S_p fázist ezen analógiák alapján feltehetően szintén nagy szénatomszámú paraffin alkotja, amelyek alacsony homogenizációs hőmérséklete a bezáródást követő kiválásra utal.

7. Összefoglalás

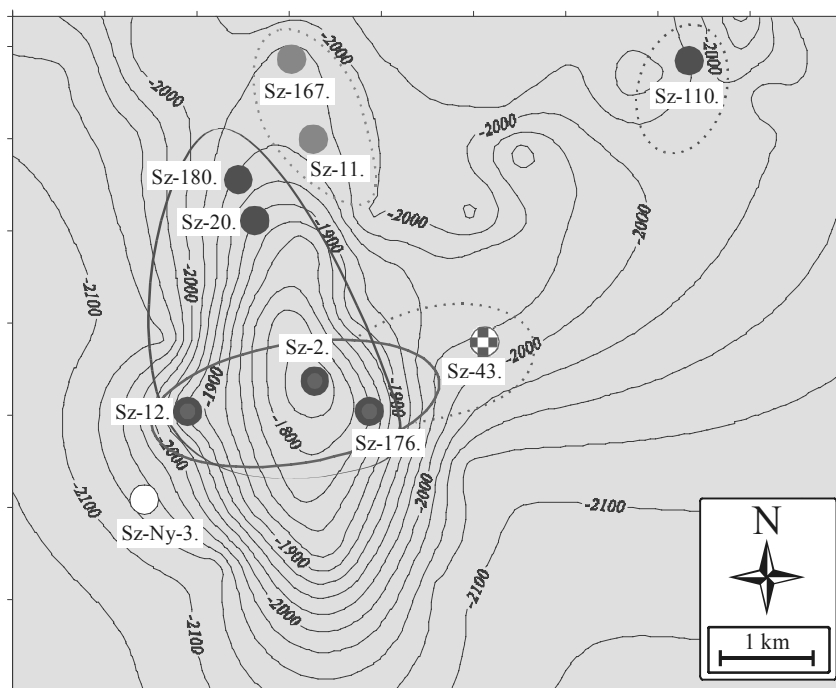
A kvarc kiválással egyidejűleg a repedésrendszerben jelenlévő CH_L -tartalmú fluidum elterjedésének határát a SzD nyugati részén a Sz-Ny-3. sz. fúrás képezi. E fúrás - a dóm repedésrendszerében általános hőmérsékleten képződött - kvarc fázisára a CH_L fluidumot tartalmazó zárványok teljes hiánya illetve bizonytalan eredetű, metán-domináns gáz fázis jelenléte jellemző. VITYK ÉS TÁRSAI (2001) homokkő mintákon végzett kísérleteik során arra a megállapításra jutottak, hogy a megjelenő PI-ok mennyiségét elsősorban nem a rendszerben jelenlévő CH_L mennyisége határozza meg, hanem az, hogy az adott ásvány mennyiben alkalmas fluidum-zárványok bezárására. A Sz-Ny-3. sz. fúrás kvarc mintáiban rendkívül nagy számban megjelenő (vízdomináns) FI-ok arra engednek következtetni, hogy a zárványbezáródás körülményei adottak voltak, következésképpen feltehetően a CH_L -tartalmú fluidum hiánya okozza azt, hogy kőolaj-tartalmú fluidum-zárványok nem jelennek meg a mintákban.

A SzD északi lejtőjén települt Sz-É-2. és -11. sz. fúrásokban megjelenő, fennőtt kvarc kristályok a szubszekvens karbonát fázisban található FI-ok homogenizációs hőmérséklete alapján lényegesen magasabb hőmérsékleten (és más folyamatok eredményeként) képződtek, mint a dóm központi területéről előkerültek. A meredek dőlésű, de - a SzD-on (s. str.) előforduló repedéseknél - nagyságrendekkel vékonyabb, teljes mértékben cementált repedések ásványfázisai nyomokban sem tartalmaznak szénhidrogén zárványokat.

A fluidum-petrográfiai bélyegek és egyéb vizsgálati módszerek alapján az egyes fúrásokban megjelenő CH_L -fluidum típusok elterjedését a 7.1. ábra szemlélteti. A JUHÁSZ ÉS TÁRSAI (2002) által kimutatott palinológiai-, stabil izotópos- és sztratigráfiai bizonyítékok alapján a kvarc kristályokban csapdázódott CH_L és a dóm területén jelenleg termelt kőolajok anyaközei nem azonosak. Mivel a PI-okban bezárt fluidum anyaköze nem ismert, a 7.1. ábra kizárólag az egyes CH_L típusok elterjedését és nem migrációs irányokat jelöl.

A repedések, vetők mentén zajló migráció kis távolságokon belül is rendkívül szélsőségesen eltérő migrációs pályákat alakíthatnak ki (PAP ÉS TÁRSAI, 1992; NELSON, 1985). A vetők, repedések mentén történő fluidumáramlás egyes esetekben modellezhető, a repedéseket kitöltő és (részben vagy teljes mértékben) elrekesztő utólagos ásvány(-ok) előfordulása és hatása azonban egyáltalán nem (NELSON, 1985). A SzD-on a kvarc fázist követő, helyenként pervazív kalcit² gyökeres változást okozhatott a dóm fluidum-migrációs pályáinak működé-

sében. Ennek bizonyítása a kalcit₂ fázisba bezáródott PI-ok részletes vizsgálatát igényelné. Adott esetben a helyzetet tovább bonyolíthatta a mind vertikálisan, mind horizontálisan érintkező, reológiai tulajdonságiban eltérő tulajdonságokkal bíró gneisz és amfibolit. A SzD-on végzett megfigyelések azt



mutatják, hogy összefü-

7.1. ábra A FI-okban bezáródott CH_L -tartalmú fluidumot feltárt mélyfúrások a SzD-on.

gő repedésrendszer kialakulása nagyobb valószínűséggel következik be az irányított elhelyezkedésű filloszilikátokban szegényebb amfibolitban, mint gneiszben.

A 7.1. ábrán a SzD CH_L -tartalmú fluidum-zárványokat tartalmazó kvarc kristályokat feltárt fúrásokat láthatók. A dóm központi részén a korai fluidum-migráció a CH -tartalmú kvarc kristályok kelet-nyugati irányú elterjedését eredményezte. Ennek nyomait a Sz-2., -12 és -176. sz. fúrások kristályainak belső növekedési zónáiban megjelenő (II. típusú) fluidum-zárványok jelzik (az ábrán zöld színnel jelölve). A Sz-43. sz. fúrásból előkerült CH -fluidum típus az optikailag megfigyelhető bélyegek és a tömegspektroszkópia révén nyert információk alapján feltételezhetően a fent említett típusba tartozik. A rendkívül kis anyagmennyiség miatt ennek további bizonyítása nem lehetséges.

A Sz-2., -12 és -176. sz. fúrásokban a kvarc cementáció későbbi stádiumában megjelenő 180. típusú fluidum az alkalmazott vizsgálati módszerek alapján azonos a Sz-20. és -180. sz. fúrásokban megfigyelt típusokkal (piros színnel jelölve). A 180. típusú fluidumot tartalmazó kvarc kristályok elterjedése közelítőleg észak-déli irányt mutat, ami e fluidum migrációját megelőzően, a korábbiaktól eltérő paleo-hidrogeológiai rendszer kialakulását sejteti. Ezen feltételezéssel összhangban áll a 180. típusú fluidum megjelenésével párhuzamosan,

azzal koegzisztens „vizes“ fluidumban zajló sótartalom-csökkenés.

A Sz-110. sz. fúrásban megjelenő CH-fluidum mind optikai bélyegei, mind az alkalmazott vizsgálati módszerek alapján a **180.** típusú fluidummal azonosnak bizonyul, jóllehet a Sz-110. sz. fúrás mintáiban e fluidum típus másodlagos FIA-kban csapdázódott. A kis anyagmennyiség miatt e kvarc kristályok repedéskitöltő ásványszekvenciában elfoglalt helye nem ismert, így a dóm központi fúrásaiból előkerült kvarc fázissal illetve az azokban bezáródott CH-fluidummal való genetikai kapcsolata nem tisztázott.

A dóm északi lejtőjén települt Sz-11. és -167. sz. fúrások a SzD egyéb fúrásaiból ismert fluidum típusoknál lényegesen éretlenebb és/vagy intenzívebben degradálódott CH-fluidumot tártak fel. A Sz-11. sz. fúrásban a külső (fiatalabb) FIA-k felé haladva a CH-fluidum változó érettebbé válása és/vagy csökkenő degradáltsága figyelhető meg. A két fúrást mind a bezáró kvarc fázis egyes külső bélyegei, mind a CH-tartalmú FI együtteseik alapján - a környező fúrásoktól - paleofluidum-migráció szempontjából markánsan eltérő egységként értelmezem.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom M. Tóth Tivadarnak.

Köszönöm Szederkényi Tibor fáradozásait, amelyek eredményeként három évig a Regionális folyamatok földtani értelmezése doktori iskola teljes jogú hallgatója lehettem. Köszönet illeti meg Larryn W. Diamondot és Ronald J. Bakkert, akiktől a fluidum-zárványok vizsgálatának módszereit tanultam.

Köszönöm Sajgó Csanádnak, Szalontai Gábornak és Viskolcz Bélának az analitikai módszerek alkalmazása során nyújtott nélkülözhetetlen segítségüket és a konzultációkat.

Köszönettel tartozom az értekezés elkészítése során folytatott konzultációkért Hetényi Magdolnának. Köszönöm neki, hogy az ösztöndíjas időszak leteltével tovább dolgozhattam az SZTE Ásványtani, Geokémiai és Közettani Tanszékén.

Az SZTE Ásványtani, Geokémiai és Közettani Tanszéke és a leobeni Montanuniversität Ásvány- és Közettani Tanszéke dolgozóinak mindenkorai segítőkészségét hálásan köszönöm.

Köszönöm feleségem, Csató Szilvia és egész családom sokéves, önzetlen támogatását és munkám eredményességébe vetett töretlen bizalmukat.

A leobeni kutatási időszak során az Osztrák-Magyar Akcióalapítvány posztgraduális hallgatói ösztöndíj, illetve az ÖMAA 45öu1 sz. projektpályázat támogatását élveztem. A Magyarországon végzett vizsgálatok anyagi fedezetét az OTKA F32792. sz. és az FKFP 0139/2001. sz. pályázatok biztosították.

Irodalom

- Abraham, H. (1945): Asphalts and allied substances. Van Nostrand-Rheinhold, New York.
- Albu, I., Pápa, A. (1992): Application of high-resolution seismics in studying reservoir characteristics of hydrocarbon deposits in Hungary. *Geophysics* **57**: 1068-1088.
- Anderson, A. J., Bodnar, R. J. (1993): An adaption of the spindle stage for geometric analysis of fluid inclusion. *American Mineralogist* **78**, 657-664.
- Árgyélán, T. (2001): A Szeghalom-dóm környékén található miocén korú konglomerátumok vizsgálata. Kézirat, SZTE, Ásványtani, Geokémiai és Közettani Tanszék.
- Bennett, P., Siegel, D. I. (1987): Increased solubility of quartz in water due to complexation by dissolved organic compounds. *Nature* **326**: 684-687.
- Bennett, P. (1991): Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**: 1781-1797.
- Bércziné-Makk, A., Császár, G., Nusszer, A. (1996): A Mecseki Zóna közép-alföldi mezozóos aljzatának sztratigráfiai értékelése és fejlődéstörténeti vázlata. *Földtani Közlemény* **126**(2-3): 185-208.
- Berthé, D., Choukroune, P., Jegouzo, P. (1979): Orthogneiss, mylonite and non coaxial deformation of granites: the examples of the South American Shear-Zone, *Journal of Structural Geology*, **1**: 31-42.
- Bertrand, P., Pittion, J.-L., Bernaud, C. (1985): Fluorescence of sedimentary organic matter in relation to its chemical composition. *Advances in Organic Geochemistry* **10**, 641-647.
- Bleahu, M., Lupu, M., Patrulius, D., Borde, S., Stefan, A., Panin, S. (1981): The structure of the Apuseni Mountains Proceedings *Carpatho-Balkan Geol. Assoc. Conference* **12**.
- Bodnar, R. J., Binns, P. R., Hall, D. L. (1989): Synthetic fluid inclusions VI. Quantitative evaluation of the decrepitation behavior of fluid inclusions in quartz at one atmosphere confining pressure. *Journal of Metamorphic Geology*, **7**, 229-242.
- Bodnar, R. J. (1990): Petroleum migration in the Miocene Monterey Formation, California, USA: constraints from fluid-inclusion studies. *Mineralogical Magazine* **54**, 295-304.
- Bodnar, R. J. (1992a): Revised equation and table for freezing point depression of H₂O-salt fluid inclusions (Abstract): PACROFI IV, Lake Arrowhead, CA, v. 14, 15.
- Burger, K. (1999): Az analitikai kémia alapjai - kémiai és műszeres elemzés. Semmelweis Kiadó.

- Burke, E. A. J. (1994): Raman microspectrometry of fluid inclusions: the daily practice. In Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications (eds. De Vivo B. and Frezzotti M. L.), *Short Course of the IMA Working Group „Inclusions in Minerals”* (Pontignano - Siena, 1-4 September, 1994), Virginia Tech.
- Burrus, R. C. (1981): Hydrocarbon fluid inclusions in studies of sedimentary diagenesis. In *Short course in fluid inclusions: Applications to petrology* (ed. L. S. Hollister and M. L. Crawford), pp. 138-156. Mineralogical Ass. of Canada.
- Burrus, R. C. (1987): Diagenetic paleotemperatures from aqueous fluid inclusions: re-equilibration of inclusions in carbonate cements by burial heating. *Mineralogical Magazine* **51**, 477-481.
- Burrus, R. C. (1991): Practical aspects of fluorescence microscopy of petroleum fluid inclusions. In *Luminescence Microscopy: Quantitative and qualitative aspects* (ed. C. E. Barker and O. C. Kopp).
- Colletta, B., Piron, E., Marchal, D., Moretti, I. (2002): Gravitational folds and compressional structures related with normal faults in the Suez rift. (Abst.) *EAGE 64th Conference and Exhibition*, Florence. P073.
- Crawford, M. L. (1981): Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. In *Short course in fluid inclusions: Applications to petrology* (ed. L. S. Hollister and M. L. Crawford). Mineralogical Ass. of Canada.
- Csontos, L., Nagymarosi, A. (1999): Late Miocene inversion versus extension in the Pannonian Basin. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Series A* **52**: 132.
- Dank, V. (1988): Petroleum geology of the Pannonian Basin, Hungary: an overview. In: Royden, L. H., Horváth, F. (eds), *The Pannonian Basin: A Study in Basin Evolution*. AAPG Memoir, Vol. **43**, 319-332, AAPG, Tulsa.
- Dereppe, J.-M., Pironon, J., Moreaux, C. (1994): Characterization of the composition of fluid inclusions in minerals by ^1H NMR. *American Mineralogist* **79**, 712-718.
- di Primio, R. D., Dieckmann, V., Mills, N. (1998): PVT and phase behaviour analysis in petroleum exploration. *Org. Geochem.* **29**(1-3), 207-222.
- Diamond, L. W. (1990): Fluid inclusion evidence for P-V-T-X evolution of hydrothermal solutions in late-Alpine gold-quartz veins at Brusson, Val D'Ayas, Northwest Italian Alps. *American Journal of Science* **290**, 912-958.

- Diamond, L. W., Marshall, D. D. (1994): Fluid inclusions in vein samples from boreholes at Wellenberg, Switzerland. *NAGRA Interner Bericht* 94-12. 88 pp.
- Dubessy, J., Buschaert S., Lamb, W., Pironon, J., and Thiéry, R. (2001): Methane-bearing aqueous fluid inclusions: Raman analysis, thermodynamic modelling and application to petroleum basins. *Chemical Geology* **173**, 193-205.
- Dudok, I., Jarmolowicz-Szulc, K. (2000): Hydrocarbon inclusions in vein quartz (the „Marmarosh diamonds”) from the Krosno and Dukla zones of the Ukrainian Carpathians. *Geological Quarterly* **44**: 415-425.
- Dutkiewicz, A., Rasmussen, B., Buick, R. (1998): Oil preserved in fluid inclusions in Archaean sandstones. *Nature* **395**, 885-887.
- Emery, D. and Robinson, A. (1993) *Inorganic Geochemistry: Applications to Petroleum Geology*. Blackwell Scientific Publishing.
- Fabre, D., Couty, R. (1986): Etude, par spectroscopie Raman, du méthane comprimé jusqu'à 3 kbar. Application à la mesure de pression dans les inclusions fluides contenues dans les minéraux: *Comptes Rendus Académie des Sciences, Paris*, v. 303, 1305-1308.
- George, S. C., Krieger, F. W., Eadington, P. J., Quezada, R. A., Greenwood, P. F., Eisenberg, L. I., Hamilton, P. J., Wilson, M. A. (1997): Geochemical comparison of oil-bearing fluid inclusions and produced oil from the Toro sandstone, Papua New Guinea. *Org. Geochem.* **26**(3/4), 155-173.
- George, S. C., Ruble, T. E., Dutkiewicz, A., Eadington, P. J. (2002): Reply to comment by Oxtoby on "Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours". *Appl. Geochem.* **17**, 1375-1378.
- Gijzel, (1967): Autofluorescence of fossil pollen and spores with special reference to age determination and coalification. *Leidse Geol. Meded.* **40**: 263-317.
- Gijzel, P. van (1981): Application of the geomicrophotometry of kerogen, solid hydrocarbons and crude oils to petroleum exploration. In: *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration* (Edited by Brooks J.), 351-374. Academic Press, London.
- Girard, J.-P., Munz, I. A., Johansen, H., Hill, S., Canham, A. (2001): Conditions and timing of quartz cementation in Brent reservoirs, Hild Field, North Sea: constraints from fluid inclusions and SIMS oxygen isotope microanalysis. *Chemical Geology* **176**, 73-92.

- Goldstein, R. H., Reynolds, T. J. (1994): Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM Short Course 31.
- Grow, J. A., Mattick, R. E., Bérczi-Makk, A., Péró, Cs., Hajdú, D., Pogácsás, Gy., Várnai, P., Varga, E. (1994): Structure of the Békés Basin Inferred from Seismic Reflection, Well and Gravity Data. In: *Teleki, P. G., Mattick, R. E., Kókai, J.: Basin analysis in petroleum exploration*. Kluwer Academic Publisher.
- Guilhaumou, N., Szydlowski, N., B. P. (1990): Characterization of hydrocarbon fluid inclusions by infra-red and fluorescence microspectrometry. *Mineralogical Magazine* **54**, 311-324.
- Guillaume, D., Teinturier, S., Dubessy, J., Pironon, J., (2003): Calibration of methane analysis by Raman spectroscopy in H₂O-NaCl-CH₄ fluid inclusions. *Chemical Geology* **14103**, 1-9.
- Hagemann, H., Hollerbach, A. (1981): Spectral fluorimetric analysis of extracts. A new method for the determination of the degree of maturity of organic matter in sedimentary rocks. *Bull. Cent. Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine* **5**, 635-650.
- Hagemann, H., Hollerbach, A. (1985): The fluorescence behaviour of crude oils with respect to their thermal maturation and degradation. *Advances in Organic Geochemistry* **10**, 473-480.
- Hanor, J. S. (1980): Dissolved methane in sedimentary brines: potential effect on the PVT properties of fluid inclusions. *Economic Geology* **75**, 603-617.
- Harris, N. B. (1992): Burial diagenesis of Brent sandstone; a study of Statfjord, Hutton and Lyell fields. In: Morton, A. C., Haszeldine, R. S., Giles, M. R., Brown, S. (eds) *Geology of the Brent Group*. Geological Society, London, Special Publications, **61**, 401-419.
- Hollister, L. S., Crawford, M. L. (eds.) (1981): Short course in fluid inclusions: Applications to petrology. Mineralogical Ass. of Canada.
- Horsfield B., McLimans R. K. (1984): Geothermometry and geochemistry of aqueous and oil-bearing fluid inclusions from Fateh Field, Dubai. *Org. Geochem.* **6**, 733-740.
- Hunt, J. M. (1996): Petroleum geochemistry and geology. W. H. Freeman and Company, New York.
- Hunt, J. M., Stewart, F., Dickey, P. A. (1954): Origin of hydrocarbons of Uinta Basin, Utah, *AAPG Bulletin*, **38**, 1671-1698.

- Ingles, J., Lamouroux, C., Soula, J., Guerrero, N., Debat, P. (1999): Nucleation of ductile shear zone in a granodiorite under greenschist facies conditions, Néouvielle massif, Pyrenees, France. *Journal of Structural Geology* **21**: 555-576.
- Islam, S., Hesse, R. (1983): The P-T conditions of late-stage diagenesis and low-grade metamorphism in the Taconian belt of Gaspé Peninsula from fluid inclusions: Geological Survey of Canada, Current Research, Part B, Paper 83-1B, 145-150.
- Jochum, J., Friedrich, G., Leythaeuser, D., Littke, R., Ropertz, B. (1995a): Hydrocarbon-bearing fluid inclusions in calcite-filled horizontal fractures from mature Posidonia Shale (Hils Syncline, NW Germany). *Ore Geology Reviews* **9**, 363-370.
- Jochum, J., Germann, A., Friedrich, G., Horsfield, B., Pickel, W. (1995b): Mechanical decrepitation coupled with gas chromatography - a new method for the determination of hydrocarbons in ore minerals. *Mineral deposits: from their origin to their environmental impacts*.
- Juhász, A., M. Tóth, T., Ramseyer, K., Matter, A. (2002): Connected fluid evolution in fractured crystalline basement and overlying sediments, Pannonian Basin, SE Hungary. *Chemical Geology* **182**: 91-120.
- Karlsen, D. A., Nedkvitne, T., Larter, S. R., Bjorlykke, K. (1993): Hydrocarbon composition of authigenic inclusions: Application to elucidation of petroleum reservoir filling history. *Geochemica and Cosmochemica Acta* **57**, 3641-3659.
- Kerrick, R., Kamineni, D. C. (1988): Characteristics and chronology of fracture – Fluid infiltration in the Archean, Eye Dashwa Lakes pluton, Superior Province: Evidence from H, C, O-isotopes and fluid inclusions. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **99**: 430-445.
- Khorasani, G. K. (1987): Novel development in fluorescence microscopy of complex organic mixtures: Application in petroleum geochemistry. *Org. Geochem.* **11**(3), 157-168.
- Kihle, J. (1995): Adaption of fluorescence excitation-emission micro-spectroscopy for characterization of single hydrocarbon fluid inclusions. *Org. Geochem.* **23**(11/12), 1029-1042.
- Lawn, B. R., Wilshaw, T. R. (1975): Indentation Fracture: Principles and Applications. *J. Mater. Sci.* **10**.
- Lempert, K. (1976): Szerves kémiai. Akadémiai Kiadó.

- Levine, J. R., Samson, I. M., Hesse, R. (1991): Occurrence of fracture-hosted impsonite and petroleum fluid inclusions, Quebec City Region, Canada. *AAPG Bulletin* **75**(1), 139-155.
- Lister, G. S., Snoke, A. W.. (1984): S-C mylonites. *Journal of Structural Geology* **6**: 617-638.
- Lister, G. S., Davis, G. A. (1989): The origin of metamorphic core complexes and detachment faults formed during the Tertiary continental extension in the northern Colorado River region, U. S. A. *Tectonophysics* **178**: 65-94.
- Loucks, R. R. (2000): Precise geothermometry on fluid inclusion populations that trapped mixtures of immiscible fluids. *American Journal of Science* **300**, 23-59.
- Luks, K. D., Merrill, R. C., Kohn, J. P. (1983): Partial miscibility behavior in cryogenic natural gas systems. *Fluid Phase Equilibria* **14**, 193-201.
- M. Tóth, T. (1991): Origin of some minerals from the crystalline basement of Szeghalom, Eastern Hungary. *Acta Mineralogica et Petrographica Szeged* **32**: 59-63.
- M. Tóth, T. (1994): Geochemical character of amphibolites from Tisza Unit on the basis of trace elements. *Acta Mineralogica et Petrographica Szeged* **35**: 27-39.
- M. Tóth, T. (1994): A Tiszai Egység amfibolitjaiak premetamorf fejlődéstörténete és metamorfózisa Szeghalom környékén. Kandidátusi értekezés.
- M. Tóth, T. (1995): Retrograded eclogite in the crystalline basement of the Tisza Unit on the basis of trace elements. *Acta Mineralogica et Petrographica Szeged* **36**: 117-128.
- M. Tóth, T., Schubert, F. (1998): HP relics of the Tisia Block, East Hungary *Abstracts of the CBGA XVI Congress*, 351.
- M. Tóth, T., Schubert, F., Zachar, J. (2000): Neogene exhumation of the Variscan Szeghalom Dome, Pannonian Basin, E. Hungary. *Geological Journal* **35**: 265-284.
- M. Tóth, T., Kedves, M., Schubert, F. (2003): Az Alföld metamorf aljzatának exhumációja a Szeghalom-dóm területén: palinológiai bizonyítékok. *Földtani Közlöny* (in press).
- Todd, C. S., M. Tóth, T., (leadva): Cluster1 and Cluster2; FORTRAN programs for cluster analysis using graph theory. *Computers and Geosciences*.
- M. Tóth, T., Zachar, J. (2003): Evolution of the Déva orthogneiss (Tisza block, Hungary) and its geodynamic consequences. „Geology without frontiers: Magmatic and Metamorphic Evolution of Central European Variscides" (Abst.).
- McCaig, A. M. (1987): Deformation and fluid-rock interaction in metasomatic dilatant shear bands. *Tectonophysics* **135**: 121-132.

- McLimans, R. K. (1987): The application of fluid inclusions to migration of oil and diagenesis in petroleum reservoirs. *Appl. Geochem.* **2**, 585-603.
- McLimans, R. K. (1991): Studies of reservoir diagenesis, burial history, and petroleum migration using luminescence microscopy. In *Luminescence Microscopy: Quantitative and qualitative aspects* (ed. C. E. Barker and O. C. Kopp).
- Meschede, M. (1994): Methoden der Strukturgeologie. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart. 169 pp.
- Molenaar, C. M., Révész, I., Bérczi, I., Kovács, Á., Juhász, G. K., Gajdos, I., Szanyi, B. (1994): Stratigraphic framework and sandstone facies distribution of the Pannonian sequence in the Békés basin. In: *Basin Analysis in Petroleum Exploration*, Teleki, P.G., Mattick, R. E., Kokai, J. (eds) Kluwer Academic Publishers: The Hague: 99-110.
- Moller-Pedersen, P., Koestler, A. G. (ed.)(1997): Hydrocarbon seals. Elsevier.
- Munz, I. A. (2001): Petroleum inclusions in sedimentary basins: systematics, analytical methods and applications. *Lithos* **55**, 195-212.
- Munz, I. A., Johansen, H., Holm, K., Lacharpagne, J.-C. (1999): The petroleum characteristics and filling history of the Froy field and the Rind discovery, Norwegian North Sea. *Marine and Petroleum Geology* **16**, 633-651.
- Munz, I. A., Yardley, B. W. D., Gleeson, S. A. (2002): Petroleum infiltration of high-grade basement, South Norway: Pressure-Temperature-time-composition (P-T-t-X) constraints. *Geofluids* **2**, 41-53.
- Murray, R. C. (1957): Hydrocarbon fluid inclusions in quartz. *AAPG Bulletin* **41**(5), 950-956.
- Nedkvitne, T., Karlsen, D. A., Bjorlykke, K., Larter, S. R. (1993): Relationship between reservoir diagenetic evolution and petroleum emplacement in the Ula Field, North Sea. *Marine and Petroleum Geology* **10**, 255-270.
- Nelson, R. A. (1985): Geologic analysis of naturally fractured reservoirs. In *Contributions in petroleum geology & engineering 1*. Gulf Publishing Company.
- Neumann, H.-J., Paczynska-Lahme, B., Severin, D. (1981): Composition and Properties of Petroleum. Ferdinand Enke Publishers Stuttgart.
- Orange, D., Knittle, E., Farber D., Williams, Q. (1996): Raman spectroscopy of crude oils and hydrocarbon fluid inclusions: A feasibility study. In *The Geochemical Society, Special Publication No. 5* (ed. M. D. Dyar, C. McCammon, and M. W. Schaefer).

- Ottenjann, K. (1985): Fluoreszenzeigenschaften von Flözkohlen aus stratigraphisch jungen Schichten des Oberkarbons. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.* **33**: 169-195.
- Ottenjann, K. (1988): Fluorescence alteration and its value for studies of maturation and bituminization. *Org. Geochem.* **12**(4), 309-321.
- Oxtoby, N. H. (2002): Comments on: Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours. *Appl. Geochem.* **17**, 1371-1374.
- Pap, S., Sőreg, V., Papné Hasznos, I. (1992): A Déványa-déli metamorf medencealjazati szerkezet szénhidrogénkutatói problémái - esettanulmány. *Geophysical Transactions* **37**(2-3), 211-228.
- Parry, W. T. (1998): Fault-fluid compositions from fluid-inclusion observations and solubilities of fracture-sealing minerals. *Tectonophysics* **290**, 1-26.
- Passchier, C. W. (1991b): Geometric constraints on the development of shear bands in rocks. *Geol. Mijnb.* **70**: 203-211.
- Passchier, C. W., Trouw, R. A. J. (1996): *Microtectonics*. Springer. 289 pp.
- Pironon, J., Thiéry, R., Ougougdal, M. A., Teinturier, S., Beaudoin G. (2001): FT-IR measurements of petroleum fluid inclusions: methane, n-alkanes and carbon dioxide quantitative analysis. *Geofluids* **1**, 2-10.
- Pironon, P., Pradier, B. (1992): Ultraviolet-fluorescence alteration of hydrocarbon fluid inclusions. *Organic Geochemistry* **18**(4), 501-509.
- Platt, J. P., Vissers, R. L. M. (1980): Extensional structures in anisotropic rocks. *Journal of Structural Geology*, **2**, 397-410.
- Pogácsás, Gy. (1985): Seismic stratigraphic features of Neogene sediments in the Pannonian Basin. *Geophysical Transactions* **30**(4): 373-410.
- Posgay, K., Takács, E., Szalai, I., Bodoky, T., Hegedűs, E., Jánváriné, KI., Tímár, Z., Varga, G., Bérczi, I., Szalay, Á. (1996): International deep reflection survey along the Hungarian Geotraverse. *Geophysical Transactions* **40**: 1-44.
- Pradier, B., Bertrand, P., Martinez, L., Laggoun, F., Pittion, J. L. (1987): Microfluorimetry applied to organic diagenesis study. *Advances in Organic Geochemistry* **13**(4-6), 1163-1167.
- Ramsey, J. G., Huber, M. I. (1987): *The techniques of modern structural geology*. Vol. 1-2. Academic press, London.

- Rankin, A. H., Hodges B. L., Moser, M. (1990): Unusual, oil-bearing inclusions in fluorite from Baluchistan, Pakistan. *Mineralogical Magazine* **54**, 335-342.
- Rantitsch G., Jochum J., Sachsenhofer R. F., Russegger B., Schroll E., and Horsfield B. (1999) Hydrocarbon-bearing fluid inclusions in the Drau Range (Eastern Alps, Austria): implication for the genesis of Bleiberg-type Pb-Zn deposits. *Mineralogy and Petrology* **65**, 141-159.
- Raucsik, B., Tolnai, B., Horváth, T., Szilágyi, V., Hetényi, M. (2000): Geochemistry of Lower Jurassic organic-rich sediments from the Mecsek Mountains, Southern Hungary. - Goldschmidt 2000 An International Conference for Geochemistry, Oxford. Journal of Conference Abstracts, 5, 2, 829.
- Roedder, E. (1979): Fluid-inclusion evidence on the environments of sedimentary diagenesis, a review: SEPM Special Publications 26, 89-107.
- Roedder, E. (1979): Fluid inclusion: Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, v. 12.
- Rozlozsnik, P. (1939): A Bihar- és Béli- hegységek földtani viszonyai. I. Alaphegység és paleozoikum. *Geologica Hungarica: Series Geologica*, Budapest **7**: 1-200.
- Royden, L. H., Horváth, F. (1983): Evolution of the Pannonian Basin System, 1. Tectonics: Tectonics, 2, (1), 63-90.
- Royden, L. H., Horváth, F. (eds.) (1988): The Pannonian Basin: A Study in Basin Evolution. AAPG, Tulsa, Oklahoma. *Memoir* **45**: 27-48.
- Royden, L. H. (1988): Late Cenozoic Tectonics of the Pannonian Basin. In: Royden, L. H., Horváth, F.(eds), The Pannonian Basin - A Study in Basin Evolution. AAPG *Memoir* **45**: 27-48.
- Rumble, D., III, Spear, F. S. (1983): Oxygen-isotope equilibration and permeability enhancement during regional metamorphism. *Journal of the Geological Society* **140**: 619-628.
- Salah, M. G., Alsharhan, A. S. (1998): The Precambrian basement: a major reservoir in the rifted basin, Gulf of Suez. *Journal of Petroleum and Science Engineering*. **19**: 201-222.
- Schubert, F., M. Tóth, T. (2001): Structural evolution of mylonitized gneiss zone from the northern flank of the Szeghalom dome (Pannonian Basin, SE Hungary). *Acta Mineralogica et Petrographica Szeged*, **42**, 59-64.

- Sclater, J. G., Royden, L., Horváth, F., Burchfiel, B. C., Semken, S., Stegena, L. (1980): The formation of the intra-Carpathian basins as determined from subsidence data: *Earth and Planet. Sci. Letters*, **51**: 139-162.
- Shepherd, T. J., Rankin, A. H., Alderton, D. H. M. (1985): *A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies*. Blackie.
- 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. *Appl. Geochem.* **12**, 229-241.
- Surdam, R. C., Crossey, L. J., Hagen, E. S., Heasler, H. P. (1989): Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis. AAPG Bulletin, **73**, 1-23.
- Szalay, Á. (1977): Metamorphic-granitogenic rocks of the basement complex of the Great Hungarian Plain, Eastern Hungary. *Acta Mineralogica et Petrographica Szeged* **33**: 49-69.
- Szederkényi, T. (1984): Az Alföld kristályos aljzata és földtani kapcsolatai. PhD értekezés.
- Szederkényi, T., Árkai, P., Lelkes-Felvári, Gy. (1991): Crystalline groundfloor of the Great Hungarian Plain and South Transdanubia, Hungary Serbian Academy of Sciences and Arts, Academic Conferences, 62: 261-273.
- Szepesházy, K. (1971): Kőzettani adatok a Közép-Tiszánúl kristályos aljzatának ismeretéhez. *MÁFI Évi Jelentés* 1971-ről, 141-168.
- Szepesházy, K. (1979): A Tiszántúl és az Erdélyi övezethegység nagyszerkezeti és rétegtani kapcsolatai. *Általános Földtani Szemle* **12**: 121-198.
- Szűcs, É. (2001): Polimetamorfitok mikrotektonikai vizsgálata a Békési-medence északi részén. Kézirat, SZTE, Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék..
- Tari, G., Horváth, F., Rumpler, J. (1992): Styles of extension in the Pannonian Basin. *Tectonophysics* **208**: 203-219.
- Tari, G., Dövényi, P., Dunkl, I., Horváth, F., Lenkey, L., Stefanescu, M., Szafián, P., Tóth, T. (1999): Lithospheric structure of the Pannonian Basin derived from seismic, gravity and geothermal data. In *The Mediterranean Basins: Tertiary Extension within the Alpine Orogen*, Durand B., Jolivet, L., Horváth, F., Séranne, M. (eds). Geological Society: London. Special Publications **156**: 215-250.

- Teichmüller, M., Ottenjann, K. (1977): Art und Diagenese von Liptiniten und lipoiden Stoffen in einem Erdölmuttergestein auf grund fluoreszenzmikroskopischer Untersuchungen. *Erdöl Kohle* **30**: 387-398.
- Teinturier, S., Pironon, J. (2001): Quartz cementation and hydrocarbon emplacement examples from the Garn Formation, Haltenbanken, Mid-Norway. *Memórias* **7**, *ECROFI XVI*.
- Teinturier, S., Pironon, J., Walgenwitz, F. (2002): Fluid inclusion and PVTX modelling: examples from the Garn Formation in well 6507/2-2, Haltenbanken, Mid-Norway. *Marine and Petroleum Geology* **19**, 755-765.
- Thiery, R., Pironon, J., Walgenwitz, F., Montel, F. (2000): PIT (Petroleum Inclusion Thermodynamic): a new modeling tool for the characterization of hydrocarbon fluid inclusions from volumetric and microthermometric measurements. *Journal of Geochemical Exploration* **69-70**, 701-704.
- Thompson, K. F. M. (1987): Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates. *Org. Geochem.* **11**(6), 573-590.
- Tissot, B. P., Welte, D. H. (1978): Petroleum Formation and Ocurrence. Springer-Verlag.
- Vernon, R. H., Williams, V. A., D'Arcy, W. F. (1983): Grain size reduction and foliation development in a deformed granite batholith. *Tectonophysics* **92**: 123-146
- Vityk, M. O., Bodnar, R. J., Doukham, J.-C. (2000): Synthetic fluid inclusions. XV. TEM investigation of plastic flow associated with reequilibration of fluid inclusions in natural quartz. *Contribution Mineralogy and Petrology* **139**, 285-297.
- Vityk, M. O., Pottorf, R. J., Gray, G. G., Larese, D., Hall, D. (2001): Application of synthetic fluid inclusions to hydrocarbon system analysis. *Memórias* **7**, *ECROFI XVI*.
- Volk, H. (2000): Source rocks, bitumens and petroleum inclusions from the Prague Basin (Barrandian, Czech Republic) - Constraints for petroleum generation and migration petrology, organic geochemistry and basin modelling. PhD, Forschungszentrum Jülich.
- Volk, H., Horsfield, B., Mann, U., Suchý, V. (2002): Variability of petroleum inclusions in vein, fossil and vug cements-a geochemical study in the Barrandian Basin (Lower Paleozoic, Czech Republic). *Org. Geochem.* **33**, 1319-1341.
- Volk, H., Mann, U., Burde, O., Horsfield, B., Suchý, V. (2000): Petroleum inclusions and residual oils: constraints for deciphering petroleum migration. *Journal of Geochemical Exploration* **69-70**, 595-599.

- Walgenwitz, F., Pagel, M., Mezer, A., Maluski, H., Monie, P. (1990): Thermo-chronological approach to reservoir diagenesis in the offshore Angolabasin: a fluid inclusion, ^{40}Ar - ^{39}Ar and K-Ar investigation. *AAPG Bull.* **74**: 547-563.
- Wang, X., Mullins, O. C. (1994): Fluorescence lifetime studies of crude oils. *Applied Spectroscopy* **48**(8), 977-984.
- Wernicke, B. (1985): Uniform-sensenormal simple shear of the continental lithosphere. *Canadian Journal of Earth Sciences* **22**: 108-125.
- White, S. H., Burrows, S. E., Carreras, J., Shaw, N. D., Humphreys, F. J. (1980): On mylonites in ductile shear zones. *Journal of Structural Geology* **2**: 175-187.
- Wilkinson, J. J., Lonergan, L., Fairs, T., Herrington, R. J. (1998): Fluid inclusion constraints on conditions and timing of hydrocarbon migration and quartz cementation in Brent Group reservoir sandstones, Columba Terrace, northern North Sea. In *Dating and Duration of Fluid Flow and Fluid-Rock Interaction*, Vol. 144 (ed. J. Parnell), pp. 69-89. Geological Society Special Publications.
- Wintsch, R. P., Christoffersen, R., Kronenberg, A. K. (1995): Fluid-rock reaction weakening of fault zones. *Journal of Geophysical Research* **100**: 13021-13032.
- Zachar, J., M. Tóth, T. (2003): Xenoliths of various metamorphic evolutions in the Déva orthogneiss (Tisza block, Hungary). „Geology without frontiers: Magmatic and Metamorphic Evolution of Central European Variscides” (Abst.).
- Zachar, J. (2000): Szeghalmi polimetamorf gneiszek PT modellezése. Kézirat, SZTE, Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék..
- Zachar, J., M. Tóth, T. (2001a): Myrmekite-bearing gneiss from the Szeghalom dome (Pannonian Basin, SE Hungary). Part I.: Myrmekite formation theories. *Acta Mineralogica et Petrographica Szeged*, **42**, 33-37.
- Zachar, J., M. Tóth, T. (2001b): Myrmekite-bearing gneiss from the Szeghalom dome (Pannonian Basin, SE Hungary). Part II.: Origin and spatial relationships. *Acta Mineralogica et Petrographica Szeged*, **42**, 39-43.

Fúrás jele	Magszakasz	ÁGK szám	Mélység	Megjegyzés, alkalmazott vizsgálati módszer
Sz-2.			1900-1993 m	idiomorf kvarc kristályokat feltáró magszakasz
Sz-2.	2/1	1131	1900-1902,5 m	petrogr., mikroterm., UV-sp., Raman-sp.
Sz-2.	2/1	1133	1989,2-1989,4 m	petr., UV-sp., NMR, GC, MS
Sz-2.	2/2	1134	1990-1990,2 m	petr., UV-sp.
Sz-2.	2/3	1135	1992,6-1992,8 m	petr.
Sz-11.			2063,3-2064,5 m	idiomorf kvarc kristályokat feltáró magszakasz
Sz-11.	3/10	4981	2063,3-2063,7 m	petr.
Sz-11.	3/11	4982	2064,2-2064,5 m	petr., mikroterm., UV-sp., MS
Sz-12.			2007,8-2008 m	idiomorf kvarc kristályokat feltáró magszakasz
Sz-12.		4958	2007,8-2008 m	petr., UV-sp.
Sz-20.			2069,6-2070,5 m	idiomorf kvarc kristályokat feltáró magszakasz
Sz-20.	n. a.	4921	2069,6-2069,8 m	petr., Raman-sp., mikroterm.
Sz-20.	3/2		2070-2070,5 m	
Sz-43.			2075-2077 m	idiomorf kvarc kristályokat feltáró magszakasz
Sz-43.	2		2075-2077 m	petr., MS
Sz-110.			2090-2091 m	idiomorf kvarc kristályokat feltáró magszakasz
Sz-110.	1/1/1/1		2090-2091 m	petr., UV-sp., Raman-sp., MS
Sz-167.			2058-2085 m	idiomorf kvarc kristályokat feltáró magszakasz
Sz-167.	1		2058 m	petr.
Sz-167.	3		2073 m	petr.
Sz-167.	3		2074 m	petr., mikroterm., UV-sp., NMR, GC, MS
Sz-167.	3		2075 m	petr.
Sz-167.	3		2076 m	petr.
Sz-167.	4		2085 m	petr.
Sz-176.			1940-1973 m	idiomorf kvarc kristályokat feltáró magszakasz
Sz-176.	1/1/1/5		1940-1948 m	
Sz-176.	2/2/1/1		1948-1956 m	petr., Raman-sp., MS
Sz-176.	3/3/1/3		1956-1965 m	
Sz-176.	4/4/2/3		1965-1973 m	petr., Raman-spektr.
Sz-180.			1995,6-2021 m	idiomorf kvarc kristályokat feltáró magszakasz
Sz-180.	4/1	4644	2011 m	petrogr., mikroterm., UV-sp., Raman-sp., GC, MS
Sz-180.	5/4	4648	2020 m	petrogr., mikroterm., UV-sp., Raman-sp.
Sz-180.	4		2008 m	petr.
Sz-180.	5		2021 m	petr.
Sz-180.	2		1995,6 m	petr.
Sz-180.	2		1996,3 m	NMR

A vizsgált minták származási helye és az alkalmazott vizsgálati módszerek (1. táblázat)

Fúrás jele	Magszakasz	ÁGK szám	Mélység	Megjegyzés, alkalmazott vizsgálati módszer
Sz-É-2.			1887,4-2048,3 m	a Sz-É-2. sz. fúrás által feltárt szelvény
Sz-É-2.	n. a.	5010	1887,4-1888 m	petr., idiomorf kvarc kristályok
Sz-É-2.	n. a.	5011	1888,4-1889 m	petr.
Sz-É-2.	n. a.	5012	1889,2-1889,6 m	petr.
Sz-É-2.	n. a.	5006	1889,8-1890 m	petr.
Sz-É-2.	n. a.	5007	2047,1-2047,4 m	petr.
Sz-É-2.	n. a.	5009	2048-2048,3 m	petr., mikroterm., idiomorf kvarc kristályok
Sz-É-11.			1812,3-1928 m	a Sz-É-11. sz. fúrás által feltárt szelvény
Sz-É-11.	n. a.	5047	1812,3-1812,9 m	petr.
Sz-É-11.	n. a.	5048	1812,9-1813,7 m	petr.
Sz-É-11.	n. a.	5050	1814,6-1814,9 m	petr.
Sz-É-11.	n. a.	5052	1815,5-1816 m	petr., idiomorf kvarc kristályok
Sz-É-11.	n. a.	5054	1817-1817,4 m	petr.
Sz-É-11.	n. a.	5055	1817,6-1818 m	petr.
Sz-É-11.	n. a.	5046	1911,2-1911,8 m	petr., idiomorf kvarc kristályok
Sz-É-11.	n. a.	5061	1927,5-1928 m	petr., idiomorf kvarc kristályok
Sz-Ny-3.			2287,85-2288,30 m	idiomorf kvarc kristályokat feltáró magszakasz
Sz-Ny-3.	n. a.	5335	2287,85-2288,30 m	petrogr., mikroterm., Raman-sp.

Rövidítések: petr. - petrográfia; Raman sp. - Raman-spektroszkópia; UV-sp. - UV-fluoreszcens-spektroszkópia; mikroterm. - mikrotermometria; GC - gázkromatográfia; MS - tömegspektrometria

A vizsgált minták származási helye és az alkalmazott vizsgálati módszerek (2. táblázat)

Mintaszám ÁGK-4644	Thom (L) (°C)	Tn (B) (°C)	Tn ICE (°C)	Tm ICE (°C)	Megjegyzés
Sz-180/1.	131,4	121,2	-41,3	-1,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/2.	131,9	120,6	-36	-1,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/3.	131,7	121,6	-42,4	-1,3	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/4.	131,9	122,3	-42,4	-1,1	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/5.	131,8	121,1	-41,4	-1,1	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/6.	132,2	123	-41,4	-1,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/7.	132,6	123	-41,5	-1,6	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/8.	131,6	121,8	-42,2	-1	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/9.	132,2	121,5	-42,3	-0,9	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/10.	-	119	-42,3	-0,8	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/11.	-	-	-42,3	-0,7	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/12.	-	-	-	-	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/13.	-	-	-42,1	-1,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/14.	-	-	-42,5	-0,7	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/15.	-	-	-42	-1,0	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-180/16.	132	121,6	-42	-1,5	átmeneti elsődleges, III. típus

A Sz-180. sz. fűrés (ÁGK-4644. sz.) mintájából (kvarc) készült mikrotermometriai mérések eredményei

Mintaszám (ÁGK-4648)	Thom (L) (°C)	Tn (B) (°C)	Megjegyzés
Sz-180/1.	132	128,5	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/2.	130	126,3	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/3.	132,5	128,7	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/4.	131,2	127,5	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/5.	129,9	126	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/6.	131,4	127,6	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/7.	134,6	129,1	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/8.	133	127,5	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/9.	130,1	124,6	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/10.	133,3	129	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/11.	133,6	128,5	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/12.	126,1	119	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/13.	128,9	123	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/14.	124,3	117,8	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/15.	127,8	121,4	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-180/16.	131	126	átmeneti elsődleges, II. típus

A Sz-180. sz. fűrés (ÁGK-4648. sz.) mintájából (kvarc) készült mikrotermometriai mérések eredményei

Mintaszám (ÁGK-4921)	Thom (L/V) (°C)	Tn (B) (°C)	Megjegyzés
Sz-20/1.	125,7 (T min.)	-	átmeneti elsődleges, I. típus
Sz-20/2.	119,4	110,3	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/3.	164,5 (T min.)	163	átmeneti elsődleges, I. típus, necking down gyanús
Sz-20/4.	186,0-186,5 (T min.)	-	átmeneti elsődleges, I. típus
Sz-20/5.	132,9	125,6	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/6.	124,4	115,8	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/7.	133,7	122	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/8.	127,7	122,1	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/9.	132,9	124,7	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/10.	130,1	124,7	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/11.	135,6	132,7	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/12.	130,4-131,4 (T min.)	-	átmeneti elsődleges, I. típus
Sz-20/13.	175,7 (T min.)	-	átmeneti elsődleges, I. típus
Sz-20/14.	133,1	127,6	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/15.	132,2	127	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/16.	126	117	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/17.	132	121	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/18.	127,5-128,5 (T min.)	-	átmeneti elsődleges, I. típus
Sz-20/19.	129,4	125	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/20.	128,7	124,5	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/21.	131,7	125,3	átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-20/22.	135,2 (T min.)	-	átmeneti elsődleges, I. típus
Sz-20/23.	126,7 (T min.)	-	átmeneti elsődleges, I. típus
Sz-20/24.	127,1 (T min.)	-	átmeneti elsődleges, I. típus
Sz-20/25.	179,9 (T min.)	-	átmeneti elsődleges, I. típus
Sz-20/26.	128,6 (T min.)	-	átmeneti elsődleges, I. típus

A Sz-20. sz. fűrés (ÁGK-4921. sz.) mintájából (kvarc) készült mikrotermometriai mérések eredményei

Mintaszám	Thom (L) (°C)	Tn (B) (°C)	Tn ICE (°C)	Tm ICE (°C)	Megjegyzés
Sz-167/1.	133,8	129	-31	-1,2	átmeneti elsődleges, olvadás V fázis hiányában, III. típ.
Sz-167/2.	-	-	-31	-1,2	átmeneti elsődleges, olvadás V fázis hiányában, III. típ.
Sz-167/3.	133,8	129	-30	-0,9	átmeneti elsődleges, olvadás V fázis hiányában, III. típ.
Sz-167/4.	135	132	-31	-1,4	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-167/5.	135	133	-31	-	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-167/6.	-	-	-31	-1,5	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-167/7.	134,8	132	-39	-1,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-167/8.	134,3	131	-39	-1,4	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-167/9.	137	133	-33	-1,3	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-167/10.	136,3	132	-32	-1,1	átmeneti elsődleges, olvadás V fázis hiányában, III. típ.
Sz-167/11.	138	134	-30	-1,3	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-167/12.	136	132	-30	-1,1	átmeneti elsődleges, olvadás V fázis hiányában, III. típ.
Sz-167/13.	136,5	132	-31	-0,8	átmeneti elsődleges, olvadás V fázis hiányában, III. típ.
Sz-167/14.	134,2	129	-	-	átmeneti elsődleges, III. típus

A Sz-167. sz. fúrás mintájából (kvarc) készült mikrotermometriai mérések eredményei

Mintaszám	Thom (L) (°C)	Tn (B) (°C)	Megjegyzés
Sz-167/1.	130,5	124	átmeneti elsődleges, II. típusú
Sz-167/2.	131,3	124	átmeneti elsődleges, II. típusú
Sz-167/3.	129,4	123	átmeneti elsődleges, II. típusú
Sz-167/4.	130,2	124	átmeneti elsődleges, II. típusú
Sz-167/5.	130	124	átmeneti elsődleges, II. típusú
Sz-167/6.	130	124	átmeneti elsődleges, II. típusú
Sz-167/7.	134,1	128	átmeneti elsődleges, II. típusú
Sz-167/8.	129,8	124	átmeneti elsődleges, II. típusú
Sz-167/9.	130,8	125	átmeneti elsődleges, II. típusú
Sz-167/10.	139,5	133	átmeneti elsődleges, II. típusú
Sz-167/11.	127,8	122	átmeneti elsődleges, II. típusú
			necking down gyanús
Sz-167/12.	129,5	123	átmeneti elsődleges, II. típusú
Sz-167/13.	129,6	124	átmeneti elsődleges, II. típusú

A Sz-167. sz. fúrás mintájából (kvarc) készült mikrotermometriai mérések eredményei

Mintaszám (ÁGK-1131)	Thom (L) (°C)	Tn (B) (°C)	Tn (ICE) (°C)	Tm (ICE) (°C)	Megjegyzés
Sz-2/1.	149,8	147	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/2.	131,8	126	-47	-3,9	Átmenti elsődleges, III. típus
Sz-2/3.	132,2	125	-45	-3,1	Átmenti elsődleges, III. típus
Sz-2/4.	135,2	130,4	-45,6	-3,8	Átmenti elsődleges, III. típus
Sz-2/5.	132,5	125,3	-45,5	-3,6	Átmenti elsődleges, III. típus
Sz-2/6.	-	-	-45,9	-3,8	Átmenti elsődleges, III. típus
Sz-2/7.	130,5	124	-44,8	-3,4	Átmenti elsődleges, III. típus
Sz-2/8.	131,2	121	-43,8	-3,3	Átmenti elsődleges, III. típus
Sz-2/9.	132	126,1	-43,8	-3,5	Átmenti elsődleges, III. típus
Sz-2/10.	135,7	132	-45	-3,6	Átmenti elsődleges, III. típus
Sz-2/11.	115,5	110,5	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/12.	115,1	110,6	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/13.	109,9	104,7	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/14.	117,1	109,8	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/15.	116,8	112,3	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/16.	116,6	112	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/17.	116,6	112	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/18.	116	111,5	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/19.	-	-	-45	-3,1	Átmenti elsődleges, III. típus
Sz-2/20.	-	-	-	-	-
Sz-2/21.	-	-	-47,1	-3,9	Átmenti elsődleges, III. típus
Sz-2/23.	105,6	99	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/24.	95,6	84	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/25.	102,2	91	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/26.	105,3	94	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/27.	119,4	113	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/28.	129	122	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/29.	160,1	153	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/30.	149,6	145	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/31.	128,7	123,7	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/32.	130,5	125	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/33.	158	155,5	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/34.	114,8	109,2	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/35.	118,5	111,2	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/36.	108,8	99	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/37.	105,8	96,5	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus
Sz-2/38.	113	103,8	-	-	Átmeneti elsődleges, II. típus

A Sz-2. sz. fúrás (ÁGK-1131. sz.) mintájából (kvarc) készült mikrotermometriai mérések eredményei

Mintaszám (ÁGK-1134)	Thom (L) (°C)	Tn (B) (°C)	Tn ICE (°C)	Tm ICE (°C)	Megjegyzés
Sz-2/1.	131,5	117	-40	-2,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/2.	132	126	-34	-2,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/3.	-	-	-33	-2,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/4.	131,4	120	-32	-2,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/5.	-	-	-33	-2,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/6.	-	-	-34	-2,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/7.	132,9	120	-34	-2,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/8.	-	-	-32	-2,3	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/9.	-	-	-33	-2,3	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/10.	131,4	120	-30	-2,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/11.	130,7	119	-33	-2,2	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/12.	131,4	118	-31	-2,3	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/13.	-	-	-33	-2,3	átmeneti elsődleges, III. típus
Sz-2/14.	131,1	119	-33	-2,3	átmeneti elsődleges, III. típus

A Sz-2. sz. fűrés (ÁGK-1134. sz.) mintájából (kvarc) készült mikrotermometriai mérések eredményei

Mintaszám (ÁGK-4982)	Thom (L) (°C)	Tn (bub) (°C)	Tn(ICE) (°C)	Tm(ICE) (°C)	Megjegyzés
Sz-11/1.	104,2	80,6	-	-	Korai elsődleges, II. típus
Sz-11/2.	103,6	79,4	-	-	Korai elsődleges, II. típus
Sz-11/3.	103,9	79,4	-	-	Korai elsődleges, II. típus
Sz-11/4.	104,1	80,1	-	-	Korai elsődleges, II. típus
Sz-11/5.	104,1	79,9	-	-	Korai elsődleges, II. típus
Sz-11/6.	142,2	102	-	-	Korai elsődleges, II. típus
Sz-11/7.	104,1	80	-	-	Korai elsődleges, II. típus
Sz-11/8.	112,8	93	-	-	Korai elsődleges, II. típus
Sz-11/9.	105,8	86,5	-	-	Korai elsődleges, II. típus
Sz-11/10.	104,3	80	-	-	Korai elsődleges, II. típus
Sz-11/11.	140,6	133,5	-3	-2	Másodlagos, III. típus
Sz-11/12.	-	-	-39,8	-	Másodlagos, III. típus
Sz-11/13.	-	-	-40,1	-2	Másodlagos, III. típus
Sz-11/14.	-	-	-32	-1,9	Másodlagos, III. típus
Sz-11/15.	149,7	137	-40,9	-2	Másodlagos, III. típus
Sz-11/16.	-	-	-40	-2,1	Másodlagos, III. típus
Sz-11/17.	125,6	122	-40,5	-	Másodlagos, III. típus
Sz-11/18.	-	-	-	-	Másodlagos, III. típus
Sz-11/19.	129	126,7	-41,2	-2,2	Másodlagos, III. típus
Sz-11/20.	129,9	127,5	-40,8	-2,3	Másodlagos, III. típus
Sz-11/21.	129,3	127,6	-36,8	-2,1	Másodlagos, III. típus
Sz-11/22.	-	-	-36	-2,1	Másodlagos, III. típus
Sz-11/23.	-	-	-39,7	-2,1	Másodlagos, III. típus
Sz-11/24.	146,6	137	-33,1	-2,1	Másodlagos, III. típus
Sz-11/25.	-	-	-40,2	-2,1	Másodlagos, III. típus
Sz-11/26.	133,3	12,6	-42,4	-2,1	Másodlagos, III. típus

A Sz-11. sz. fúrás (ÁGK-4982. sz.) mintájából (kvarc) készült mikrotermometriai mérések eredményei

Mintaszám (ÁGK-5335)	Thom (L) (°C)	Tn (bub) (°C)	Tn(ICE) (°C)	Te (°C)	Tm(ICE) (°C)	Megjegyzés
Sz-Ny-3/1.	-	-	-48	-	-4,2	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/2.	-	-	-48	-	-4,2	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/3.	-	-	-48	-	-4,7	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/4.	-	-	-49	~ -29	-4,1	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/5.	-	-	-48	-	-4,5	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/6.	-	-	-48	-	-4,5	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/7.	137,2	130	-48	~ -32	-4,2	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/8.	-	-	-50	-	-4,3	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/9.	167,8	158	-47	-	-4,3	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/10.	141,2	123	-46	-	-4,1	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/11.	140,2	120	-47	-	-4,2	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/12.	-	-	-48	-	-4,2	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/13.	139,2	133	-45	-	-3,9	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/14.	159,4	157	-38	-	-3,7	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/15.	161	157	-37	-	-3,8	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/16.	-	-	-36	-	-3,8	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/17.	-	-	-37	-	-3,8	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/18.	-	-	-36	-	-3,8	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/19.	-	-	-37	-	-3,7	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/20.	152,8	145	-37	-	-3,6	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/21.	-	-	-36	-	-3,7	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/22.	155,6	149	-38	-	-3,5	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/23.	143,9	138	-38	~ -30	-3,6	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/24.	129,4	112	-33	-	-2	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/25.	-	-	-48	-	-3,8	Korai pszeudomás. III. típ.
Sz-Ny-3/26.	159,2	154	-40	-	-3,7	Korai elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/27.	155	146	-40	-	-3,8	Korai elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/28.	137,1	122	-37	-	-3,3	Korai elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/29.	158,7	154	-40	-	-3,8	Korai elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/30.	-	-	-40	-	-3,8	Korai elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/31.	-	-	-40	-	-3,7	Korai elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/32.	-	-	-47	-	-3,9	Korai elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/33.	-	-	-36	-	-3,7	Korai elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/34.	-	-	-47	-	-3,8	Korai elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/35.	-	-	-47	~ -29	-3,9	Korai elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/36.	-	-	-40	-	-3,9	Késői elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/37.	-	-	-40	-	-3,9	Késői elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/38.	-	-	-47	-	-4,2	Késői elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/39.	-	-	-48	-	-4,2	Késői elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/40.	-	-	-45	-	-3,1	Késői elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/41.	-	-	-48	-	-4,5	Késői elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/42.	-	-	-47	-	-4,2	Késői elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/43.	-	-	-49	-	-4,1	Késői elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/44.	-	-	-46	-	-4,1	Késői elsődleges, III. típus
Sz-Ny-3/45.	-	-	-44	-	-4,3	Késői elsődleges, III. típus

A Sz-Ny-3. sz. fúrás (ÁGK-5335. sz.) mintájából (kvarc) készült mikrotermometriai mérések eredményei

Mintaszám (ÁGK-5335)	Thom (L) (°C)	Tn (bub) (°C)	Tn(ICE) (°C)	Te (°C)	Tm(ICE) (°C)	Megjegyzés
Sz-Ny-3/46.	-	-	-64	-	-8,9	Másodlagos, III. típus
Sz-Ny-3/47.	-	-	-66	-	-8,3	Másodlagos, III. típus
Sz-Ny-3/48.	-	-	-58	-	-13,2	Másodlagos, III. típus
Sz-Ny-3/49.	-	-	-58	-	-10	Másodlagos, III. típus
Sz-Ny-3/50.	-	-	-58	-	-11,8	Másodlagos, III. típus
Sz-Ny-3/51.	-	-	-58	-	-11,3	Másodlagos, III. típus
Sz-Ny-3/52.	-	-	-62	-	-13,9	Másodlagos, III. típus
Sz-Ny-3/53.	-	-	-57	-	-13,6	Másodlagos, III. típus
Sz-Ny-3/54.	-	-	-62	-	-13,9	Másodlagos, III. típus
Sz-Ny-3/55.	-	-	-62	-	-13,9	Másodlagos, III. típus
Sz-Ny-3/56.	-	-	-59	-	-10,7	Másodlagos, III. típus
Sz-Ny-3/57.	-	-	-62	~ -39	-13,6	Másodlagos, III. típus
Sz-Ny-3/58.	-	-	-62	-	-13,6	Másodlagos, III. típus

A Sz-Ny-3. sz. fúrás (ÁGK-5335. sz.) mintájából (kvarc) készült mikrotermometriai mérések eredményei

Mintaszám (ÁGK-5335)	Thom1 (L) (°C)	Thom2 (L) (°C)	Tn (B) (°C)	Tn (ICE) (°C)	Tm (ICE) (°C)	Megjegyzés
Sz-Ny-3/1.	105,1	106,4	25	-45	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/2.	106,1	106,4	99	-46	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/3.	94,4	95,2	48	-45	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/4.	91,2	91,2	46	-	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/5.	109,6	109,6	28	-	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/6.	86,6	86,6	35	-	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/7.	91,3	91,5	56	-	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/8.	83,6	83,6	56	-	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/9.	87	87	64	-	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/10.	89,9	89,9	63	-	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/11.	85,5	85,7	54	-	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/12.	105,4	105,4	57	-	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/13.	74,7	74,7	51	-	-	III. típusú, elsődleges
Sz-Ny-3/14.	88	88	57	-	-	III. típusú, elsődleges

A Sz-Ny-3. sz. fúrás (ÁGK-5335. sz.) mintájából (kalcit) készült mikrotermometriai mérések eredményei

Mintaszám (ÁGK-5009)	Thom (L) (°C)	Tn (B) (°C)	Tn (ICE) (°C)	Tm (ICE) (°C)	Megjegyzés
Sz-É-2/1.	211,2	177	-46,4	-4,1	III. típusú, (S?)
Sz-É-2/2.	216	181	-46,7	-4,2	III. típusú, (S?)
Sz-É-2/3.	216,1	186	-46,1	-4	III. típusú, (S?)
Sz-É-2/4.	211,5	175	-44,2	-3,9	III. típusú, (S?)
Sz-É-2/5.	213,6	185	-45,5	-4	III. típusú, (S?)
Sz-É-2/6.	212,8	182	-45	-4	III. típusú, (S?)
Sz-É-2/7.	213,6	166	-49,7	-3,9	III. típusú, (S?)
Sz-É-2/8.	213,8	170	-45,9	-4	III. típusú, (S?)
Sz-É-2/9.	212,4	186	-	-	III. típusú, (S?)

A Sz-É-2. sz. fúrás (ÁGK-5009. sz.) mintájából (kalcit) készült mikrotermometriai mérések eredményei

Fúrás jele	ÁGK mintaszám	x	y	z	$\lambda_{\max}$ (nm)	R/G	Megjegyzés
Szeghalom-110	110-01	0,155	0,091	0,755	452	-	másodlagos
Szeghalom-110	110-02	0,184	0,070	0,747	455	0,20	másodlagos
Szeghalom-110	110-03	0,155	0,111	0,734	454	-	másodlagos
Szeghalom-110	110-04	0,181	0,079	0,740	455	0,40	másodlagos
Szeghalom-110	110-05	0,176	0,054	0,770	451	-	másodlagos
Szeghalom-110	110-06	0,171	0,061	0,767	462	-	másodlagos
Szeghalom-110	110-07	0,181	0,059	0,761	452	0,80	másodlagos
Szeghalom-110	110-08	0,145	0,049	0,807	482	-	másodlagos
Szeghalom-110	110-09	0,188	0,074	0,738	453	-	másodlagos
Szeghalom-110	110-10	0,186	0,044	0,770	454	-	másodlagos
Szeghalom-110	110-11	0,171	0,024	0,805	453	-	másodlagos
Szeghalom-110	110-12	0,189	0,064	0,748	458	-	másodlagos

A Sz-110. sz. fúrás mintáinak fluoreszcens paramétereit

Fúrás jele	ÁGK mintaszám	x	y	z	$\lambda_{\max}$ (nm)	R/G	Megjegyzés
Szeghalom-12	4958-01	0,227	0,266	0,508	481	0,31	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-12	4958-02	0,224	0,264	0,512	459	0,30	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-12	4958-03	0,184	0,157	0,659	455	-	átmeneti P FI (V+L)
Szeghalom-12	4958-04	0,191	0,173	0,637	456	-	átmeneti P FI (V+L)
Szeghalom-12	4958-05	0,254	0,283	0,463	460	0,51	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-12	4958-06	0,191	0,170	0,639	456	-	átmeneti P FI (V+L)
Szeghalom-12	4958-07	0,261	0,301	0,437	462	0,33	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-12	4958-08	0,174	0,134	0,692	450	-	átmeneti P FI (V+L)
Szeghalom-12	4958-09	0,179	0,145	0,675	459	0,02	átmeneti P FI (V+L)
Szeghalom-12	4958-10	0,183	0,131	0,686	450	-	átmeneti P FI (V+L)
Szeghalom-12	4958-11	0,227	0,266	0,507	456	0,24	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-12	4958-12	0,229	0,263	0,508	452	0,26	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-12	4958-13	0,235	0,276	0,490	456	0,36	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-12	4958-14	0,230	0,264	0,507	459	0,31	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-12	4958-15	0,229	0,260	0,511	459	0,29	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-12	4958-16	0,174	0,137	0,689	456	0,04	átmeneti P FI (V+L)
Szeghalom-12	4958-17	0,177	0,155	0,668	456	-	átmeneti P FI (V+L)

A Sz-12. sz. fúrás mintáinak fluoreszcens paramétereit

Fúrás jele	ÁGK mintaszám	x	y	z	$\lambda_{\max}$ (nm)	R/G	Megjegyzés
Szeghalom-2	1131-01	0,252	0,300	0,448	475	0,35	korai P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-02	0,245	0,283	0,472	458	0,34	korai P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-03	0,238	0,274	0,489	456	0,32	korai P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-04	0,236	0,272	0,492	458	0,30	korai P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-05	0,234	0,272	0,495	457	0,30	korai P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-06	0,251	0,297	0,452	460	0,36	korai P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-07	0,236	0,294	0,470	469	0,24	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-08	0,220	0,271	0,510	456	0,17	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-09	0,225	0,280	0,495	458	0,21	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-10	0,254	0,317	0,430	458	0,33	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-11	0,255	0,314	0,431	463	0,34	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-12	0,245	0,312	0,443	473	0,30	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-13	0,258	0,317	0,431	461	0,42	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-14	0,224	0,280	0,496	460	0,15	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-15	0,245	0,306	0,449	462	0,25	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-16	0,201	0,243	0,556	455	0,08	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-17	0,272	0,338	0,390	504	0,42	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-18	0,254	0,313	0,433	458	0,37	késői P/S FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-19	0,248	0,305	0,447	462	0,34	késői P/S FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-20	0,259	0,317	0,424	476	0,38	késői P/S FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-21	0,245	0,287	0,468	457	0,38	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-22	0,209	0,209	0,581	450	0,32	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-23	0,246	0,282	0,472	457	0,27	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-24	0,221	0,238	0,541	457	0,25	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-25	0,227	0,267	0,506	457	0,27	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-26	0,198	0,216	0,585	457	0,19	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-27	0,212	0,232	0,556	457	0,31	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-28	0,224	0,248	0,529	457	0,20	késői P FI (L+V)
Szeghalom-2	1131-29	0,245	0,299	0,456	457	0,32	késői P FI (L+V)

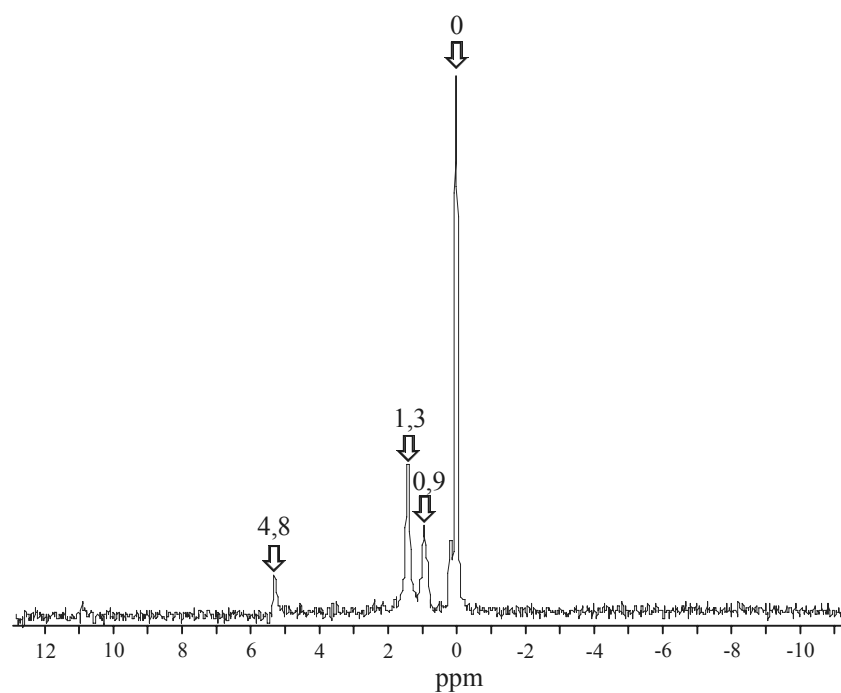
A Sz-2. sz. fúrás mintáinak fluoreszcens paraméretei

Fúrás jele	ÁGK mintaszám	x	y	z	$\lambda_{\max}$ (nm)	R/G	Megjegyzés
Szeghalom-167	167-01	0,267	0,317	0,416	497	0,38	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-167	167-02	0,263	0,298	0,439	495	0,63	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-167	167-03	0,265	0,317	0,418	492	0,45	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-167	167-04	0,264	0,323	0,414	495	0,37	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-167	167-05	0,263	0,305	0,432	512	0,44	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-167	167-06	0,267	0,293	0,441	491	0,55	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-167	167-07	0,273	0,336	0,391	514	0,42	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-167	167-08	0,256	0,256	0,488	546	0,41	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-167	167-09	0,267	0,298	0,436	508	0,65	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-167	167-10	0,242	0,231	0,527	491	0,41	átmeneti P FI (L+V)
Szeghalom-167	167-11	0,250	0,246	0,504	491	0,55	átmeneti P FI (L+V)

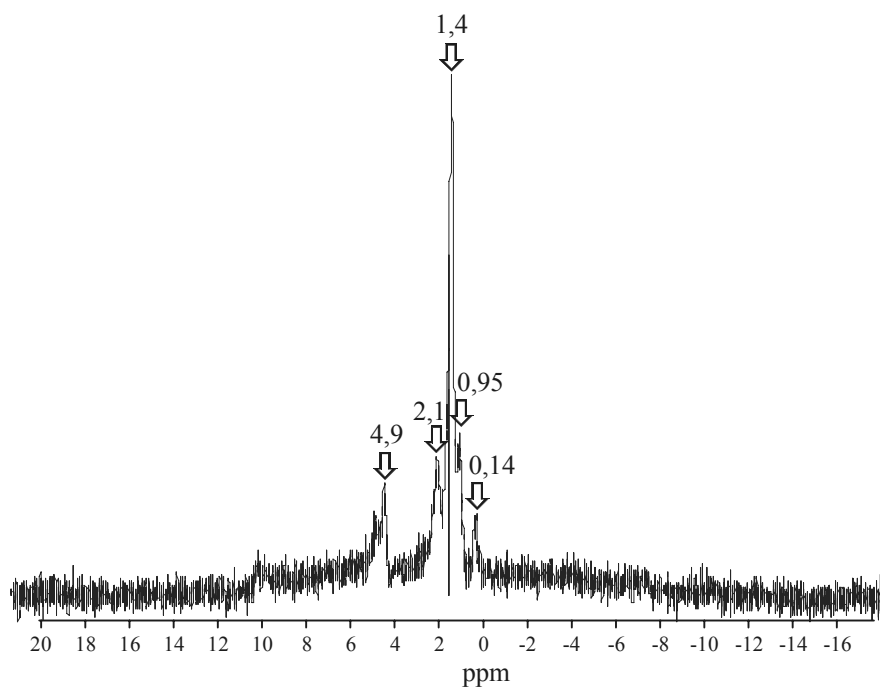
A Sz-167. sz. fúrás mintáinak fluoreszcens paraméretei

Fúrás jele	ÁGK mintaszám	x	y	z	$\lambda_{\max}$ (nm)	R/G	Megjegyzés
Szeghalom-11	4982-01	0,31	0,38	0,30	531	0,63	korai P FI
Szeghalom-11	4982-02	0,30	0,37	0,33	518	0,64	korai P FI
Szeghalom-11	4982-03	0,31	0,38	0,31	527	0,64	korai P FI
Szeghalom-11	4982-04	0,32	0,39	0,29	530	0,75	korai P FI
Szeghalom-11	4982-05	0,32	0,39	0,28	527	0,72	korai P FI
Szeghalom-11	4982-06	0,31	0,38	0,32	518	0,62	korai P FI
Szeghalom-11	4982-07	0,31	0,37	0,32	527	0,61	korai P FI
Szeghalom-11	4982-08	0,32	0,39	0,29	530	0,64	korai P FI
Szeghalom-11	4982-09	0,37	0,40	0,23	619	1,35	átmeneti P FI
Szeghalom-11	4982-10	0,37	0,41	0,22	635	1,34	átmeneti P FI
Szeghalom-11	4982-11	0,38	0,42	0,20	737	1,45	átmeneti P FI
Szeghalom-11	4982-12	0,39	0,42	0,20	681	1,65	átmeneti P FI
Szeghalom-11	4982-13	0,34	0,40	0,26	552	0,92	késői P/S FI
Szeghalom-11	4982-14	0,49	0,45	0,06	725	5,00	késői P/S FI
Szeghalom-11	4982-15	0,50	0,46	0,05	739	4,00	késői P/S FI
Szeghalom-11	4982-16	0,30	0,37	0,34	527	0,55	késői P/S FI
Szeghalom-11	4982-17	0,30	0,37	0,33	518	0,56	késői P/S FI
Szeghalom-11	4982-18	0,29	0,36	0,36	518	0,44	késői P/S FI
Szeghalom-11	4982-19	0,29	0,36	0,34	527	0,59	késői P/S FI
Szeghalom-11	4982-20	0,28	0,35	0,36	515	0,26	S FI
Szeghalom-11	4982-21	0,28	0,37	0,36	-	0,33	S FI
Szeghalom-11	4982-22	0,27	0,36	0,37	520	0,43	S FI
Szeghalom-11	4982-23	0,29	0,36	0,35	507	0,50	S FI
Szeghalom-11	4982-24	0,29	0,36	0,35	-	0,57	S FI
Szeghalom-11	4982-25	0,29	0,39	0,32	-	-	S FI

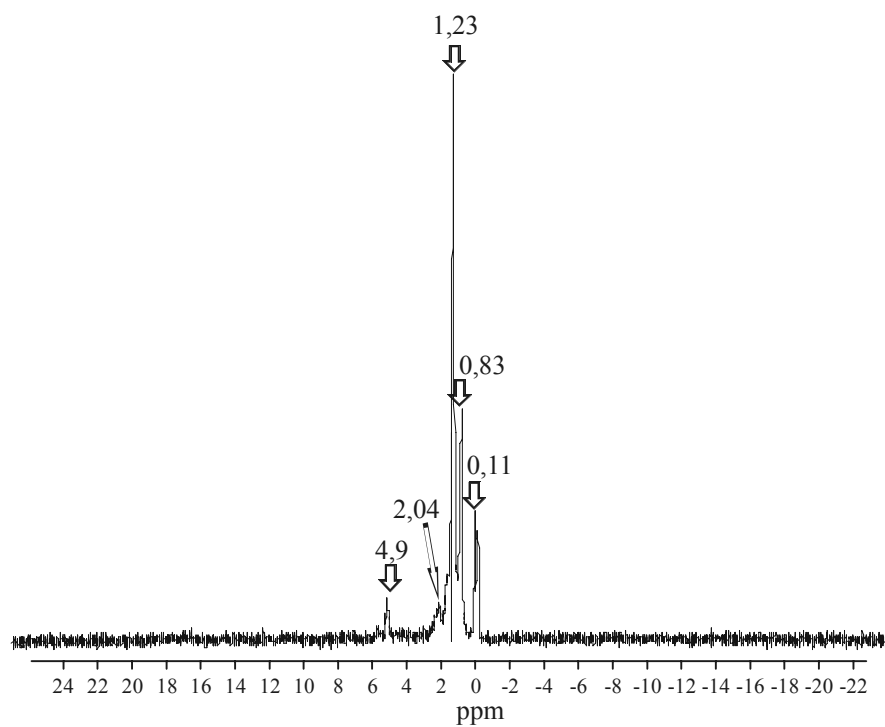
A Sz-11. sz. fúrás mintáinak fluoreszcens paramétereit



A Sz-180. sz. fúrás 1996,3 m-ből származó kvarc kristály ^1H -MAS-NMR-spektruma



A Sz-167. sz. fúrás 2074 m-ből származó kvarc kristály ^1H -MAS-NMR-spektruma



A Sz-2. sz. fúrás 1989 m-ből származó kvarc kristály ^1H -MAS-NMR-spektruma