

MAGMINTÁK AGYAGÁSVÁNY, KVARC, FÖLDPÁT ÉS AMORF ANYAG
TARTALMÁNAK VIZSGÁLATA KÉMIAI MÓDSZERREL

Doktori értekezés

dr. Varsányi Zoltánné Tóth Irén

Készült

a

JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén

Szeged, 1974

Ezúton fejezem ki köszönetemet Dr. Grassely Gyula professzor Urnak, hogy lehetővé tette számomra azt, hogy kísérleti munkámat az Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszéken folytassam, s hasznos tanácsaival segítette munkámat.

Ugyancsak köszönetet mondok Dr. Mezősi József docens Urnak a rtg diffrakciós analízisért és a szakmai segítségért.

B E V E Z E T É S

Az üledékes medencét alkotó ásványok között a rétegszilikátok mind elméleti mind gyakorlati szempontból nagy jelentőségűek. Különösen a kőolaj keletkezésében, migrálásában és kitermelésében játszott szerepük miatt az utóbbi évtizedekben nagy figyelmet szenteltek tanulmányozásukra.

Rendkívül nagy fajlagos felületük és elektromosan kiegyenlített szerkezetük miatt az agyagásványok mind szervetlen, mind szerves ionokkal történő ioncserére és adszorpcióra képesek. Ioncsere kapacitásukon túl szerves ionokat és molekulákat képesek adszorbeálni van der Waals erővel. Az adszorpció rétegben ezek a szerves anyagok tulajdonságaikat nagymértékben megváltoztatják.

A rétegszilikátok rácsterében levő szerves alkotórészek jól védettek a mikrobiológiai degradációval szemben. Ezért ezek az ásványok bizonyos jelentőséggel bírnak az olaj keletkezése szempontjából. A szerves alkotórészek meglehetősen hig oldatokból is adszorbeálódnak és feldúsulnak a felületen.

A szilikát rétegek az inkorporált szerves alkotórészek katalitikus átalakításában is részt vehetnek. Montmorillonit - szerves anyag komplexet oxigén távollétében hőbontásnak alávetve olyan alkotórészek nyerhetők, melyek a nyersolajra emlékeztetnek.

Grim /1953/ szerint az adszorbeált szerves molekulák ellenállást tanúsítanak a biológiai dekomponálással szemben. Ensminger és Giesecking /lásd Grim 1953/ foglalkoztak ezzel a problémával. Albumin és hemoglobin - montmorillonit komplexet enzimatisz hidrolízisnek vetettek alá. Az adszorbeált szerves anyagok hidrolízisének csökkenését két okkal magyarázták. Egyrészt a protein molekulák orientációja olyan, hogy aktiv csoportjaik nem hozzáférhetők, másrészt az enzim is adszorbeálódik a felületen. Azt is kimutatták, hogy az adszorbeált anyagok bomlástermékei gyakran teljesen különböznek a szabad anyagokétól.

Más szerves anyag-agyagásvány komplexnél ellentétes hatást tapasztaltak, az agyagásvány mintegy katalizálta az adszorbeált szerves anyagok bomlását. A szerves anyag diszperz állapotban, vagy az agyagásványok ráccsíkján adszorbeálva fordulhat elő.

A kőolaj és sóviz elsődleges migrációja szempontjából az agyagásványok diagenézisének van jelentősége, különösen a montmorillonit $\rightarrow$ illit átalakulásnak. A montmorillonitban kötött víz sűrűsége lényegesen nagyobb, mint a folyékony vízé /Barshad lásd Grim 1953/. Így az átalakulás során a deszorbeálódó víz kitágul, nyomásnövekedést okoz és kiszorítja a kőzetben levő szénhidrogéneket /Burst 1967, lásd Viczián 1971/.

Az olaj kinyerése és a homokkövek agyagtartalma között

feltárt összefüggéseket foglalja össze Johnston /1966/. Véleménye szerint az olaj visszanyerése szempontjából legnagyobb hatása a montmorillonitnak, legkisebb a kaolinitnek van. A homokban levő agyagásványok édesvízzel érintkezve csökkentik a homok permeabilitását a duzzadó agyagásványok hidratációja és duzzadása következtében, illetve a részecskék pórus eltömő hatása miatt. Az előbbi jelenség fontosabb a permeabilitás csökkenés szempontjából.

Dodd és munkatársai szerint a homokok 3 rétegű, duzzadó agyagásvány tartalma és vízerzékenysége között összefüggés van. A montmorillonitnak már kis mennyisége jelentős permeabilitás csökkenést okoz, míg a kaolinit, klorit és csillám még nagy koncentrációban sem befolyásolja számottevően.

A diszpergált agyagrészecskék eltömő hatását hangsúlyozza Gray és Rex /1966/. A diszpergálódást a pórusvíz nyíró hatásának és a kettősréteg vastagság változásának tulajdonították. Azt találták, hogy montmorillonit hiánya esetén is bekövetkezik a permeabilitás csökkenése, az agyag migrációja miatt.

Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy az agyagásványok tanulmányozása rendkívül fontos a kőolajipar szempontjából.

Kísérleti munkánkban kettős célunk volt. Elsősorban a rétegszilikátok mennyiségének mélységgel való változását kívántuk tanulmányozni, hogy ebből esetleges következteté-

seket vonjunk le az agyagásványok diagenezisére vonatkozóan. Ezzel kapcsolatban viszont felmerült az a probléma is, hogy megfelelő kísérleti módszert kellett találni, mellyel az esetleges diagenezis során bekövetkező kismértékű változásokat követni tudjuk még a kis mennyiségben jelen levő alkotórészek esetében is.

ELMÉLETI RÉSZ

I. Az agyagásványok szerkezete

Az agyagásványok finom szemcseméretű μm nagyságrendű/, másodlagos képződmények. Alkotó elemeik: Si, Al, O, H, alkáli fémek, földalkáli fémek, Fe, Zn, Ni, Ti, stb. Többnyire kettős vagy hármas rétegrácsos belső szerkezetűek. Az ásványok kristályelemeit SiO_4 tetraéderekből és aluminium-oxid oktaéderekből álló rétegek egymásra halmozódása építi fel. A rétegek közti kapcsolatot közös oxigén atomok biztosítják, így végtelen két dimenziós hálózati jön létre. A tetraéder rétegben a Si^{4+} -t Al^{3+} , az oktaéder rétegben az Al^{3+} -t kétértékű fémionok Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{2+} stb. helyettesíthetik. Amennyiben a helyettesítés nem stöchiometrikus a létrejövő negatív töltésfelesleget a felületen cserepozícióban levő kationok kompenzálják.

Az ioncsere másik oka az lehet, hogy az ásvány felületén levő hidroxil csoportok hidrogénje disszociálabilis, illetve hogy a SiO_4 tetraédereket $\text{Si}/\text{OH}/_4$ tetraéderek helyettesíthetik és ezek hidrogénje könnyen disszociál.

Az ionhelyettesítés különösen hármas rétegrácsú agyagásványoknál jelentős, kettős rétegrácsúaknál sokkal kisebb mértékű. Ezért az utóbbiaknál a kationcserét a rácshelyettesítésen kívül az ún. "törtekötés elmélettel" is magyarázzák: a és b irányban a rács letörik és a lapszélek negatív

töltését cserepozíciójú kationok kompenzálják /Koch, Sztrokaľ 1967, Grim 1953, Nemecz 1974/.

Az ioncserén kívül az agyagásványok másik jellegzetes tulajdonsága szorpcióképességük. Ezt befolyásolja az agyagásványok minősége, fajlagos felülete, keletkezési módja, porozitása és a cserepozíciójú ionok minősége, mennyisége. A felületen adszorbeálódó víz a folyékony víztől eltérő állapotú. Barshad /lásd Grim 1953/ feltételezi, hogy a felülethez több vígréteg kapcsolódik és a felülettől távolabbi vígrétegek sűrűsége a folyékony víznél lényegesen nagyobb. Hendricks, Nelson és Alexander /lásd Grim 1953/ DTA vizsgálatok alapján azt találták, hogy az adszorbeálódó víz egyrészt közvetlenül a felületet, másrészt a cserepozíciójú kationokat hidratálja. Ez utóbbi módon kötött víz mennyisége a cserepozíciójú kationok minőségétől függ.

A kaolinit csoport ásványainak általános képlete $/OH/_{8}Si_{4}Al_{4}O_{10}$. A tetraéderek csucsuikkal az oktaéder réteg felé fordulnak. A tetraéderek csúcsa és az oktaéderek síkja közös síkot alkot, melyben két oxigén és egy hidroxil váltakozik. A szomszédos rétegekben az OH^{-} és O^{2-} egymás felett helyezkedik el, így a rétegek között erős H hid kötés van, ezért a kaolinit az /a b/ sík mentén rosszul hasad.

A montmorillonit hármas rétegrácsú duzzadó agyagásvány. Általános képlete $/OH/_{4}Si_{8}Al_{4}O_{20} \cdot 4H_{2}O$ vagy $/OH/_{2}Si_{4}Al_{2}O_{10} \cdot 4H_{2}O$.

A szerkezet meghatározásával Hoffman, Edell és Wilm foglalkoztak /lásd Grim 1953/. A síkokban minden tetraéder csúcspontja az oktaéder réteg felé mutat. DTA vizsgálatok nem igazolták ezt a szerkezetet, ezért Edelman és Feyerjee /lásd Grim 1953/ úgy módosították, hogy minden második tetraéder csúcsa nem az oktaéder réteg felé, hanem "kifelé" mutat, és ezen a csúcson O^{2-} helyett OH^- van. A hármas rétegek közti kapcsolat laza, a montmorillonit jól hasad az /a b/ sík mentén.

A rácsban előforduló helyettesítések miatt a tényleges szerkezet az elméletitől eltér.

A vermikulit pikkelyes, lemezes szerkezetű duzzadó anyagásvány. Szerkezetének meghatározásával Gruner, Hendricks és Jefferson /lásd Grim 1953/ foglalkoztak.

A tetraédemes és oktaédemes kationhelyeken jelentős mértékű a helyettesítés és az így előállott negatív töltésfelesleget kationok - jelentős mennyiségű vízmolekula kíséretében - egyenlítik ki. A vízmolekulák torzult hexagonális hálózat szerint rendezettek és hidrogén kötéssel kapcsolódnak a szilikátrács oxigénjeihez és egymáshoz.

Az illit szerkezete a muszkovitéhoz és a biotitéhoz áll legközelebb. Szerkezete folyamatosan megy át egyrészt a jól kristályosodott csillámokba, másrészt montmorillonitba.

Az illit és a jól kristályosodott csillámok közti kü-

lönbséget a következőkben foglalhatjuk össze:

1. A csillám tetraéder rétegében a Si^{4+} 1/4 részét, az illitben 1/6 részét helyettesíti az Al^{3+} .
2. A csillám elemi cellánkénti 2 töltésfeleslege az illitben elemi cellánként 1,3-re csökken.
3. Az illitnél a c irányu halmozódásban rendezetlenség van.

Az illitet a montmorillonittal összehvetve a következő eltéréseket találjuk:

1. Az illit negatív töltésfeleslege 1,3 - 1,5/elemi cella, a montmorillonité 0,65/elemi cella.
2. A negatív töltésfelesleg az illitnél a tetraéder rétegből, a montmorillonitnál az oktaéder rétegből származik.
3. A kompenzáló kation illitnél a rétegek közti K^+ , ezért az illit rétegegységei relative fixáltak, az illit nem duzzad.

A klorit csillám és brucitszerű rétegekből áll. Tri-oktaéderes csillámrétegeinek összetételét a következő képlettel jellemezhetjük: $[\text{OH}/_4/\text{SiAl}/_8/\text{MgFe}/_6\text{O}_{20}]$, brucitszerű rétegének összetétele: $[\text{MgAl}/_6/\text{OH}/_{12}]$.

A csillámréteg $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ helyettesítés következtében előálló kiegyenlítetlenséget a brucitréteg $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ helyettesítése kompenzálja.

Mind a tetraéderes mind az oktaéderes rétegben a he-

lyettesítés különböző mértékű lehet.

A kevert rétegű agyagásványoknak két típusa ismeretes. Az első típus diszkrét, orientálatlan agyagrészecskékből áll, a másikkra a rétegeküzi keveredés jellemző. A kevert rétegű ásványok szabályos pl. klorit vagy szabálytalan egymásra halmozódásokból állhatnak. Ez utóbbi típus jellegzetes példája az illit-montmorillonit, vagy vermikulit-klorit struktúra.

II. Agyagásványok képződése

Az elsődlegesen képződött magmás ásványok a felszíni viszonyok között nem stabilisak. A felszín fizikai erőinek következtében az eredetileg összefüggő egységet képező ásványtársulások mechanikailag felaprózódtak és a víz és benne oldott anyagok hatására kémiai bomlást is szenvedtek. A mállás során a magmás kőzetek uralkodó alumíniumszilikátjai hidrolitosan bomlottak. Ennek következtében a szilikátokból alumíniumhidroszilikátok és agyagásványok képződtek. /Koch, Sztrókalj, 1967/

A kémiai dekomponálódás folyamata Nemecz /1967/ szerint a következőképpen játszódik le: a földpát felületén vízfilm adszorbeálódik, a vízmolekula 2 pozitív töltése a kristály felülete felé irányul, de a felületi oxigén csak

1 szabad töltéssel rendelkezik, mely 1 pozitív töltést igényel. A kristály felületén fülös H^+ lesz, mely az AlO_4 tetraéderekhez tartozó oxigénhez kapcsolódik. Az AlO_4 tetraédernek az $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ helyettesítés miatt negatív töltése van, mely több oxigén között oszlik meg, vagyis a H^+ 1 pozitív töltése túl sok a semlegesítéshez. Ennek következtében a H^+ a rácsba diffundál és rögzítődik, a Na^+ eltávozik és a Na^+ pozíció körüli oxigének taszítják egymást, a tetraéderek eredeti helyükről kimozdulnak.

Az agyagásványok egyes kutatók szerint kolloid, mások szerint molekuláris szilikát oldatokból képződnek. A pH szerepe döntő, mert ettől függ a szilikát és aluminát oldhatósága. Millot, Lucas és Wey /1963/ azt találták, hogy az oldott szilikát állapota a pH-n kívül az oldott szilikát mennyiségétől is függ. 100-140 ppm alatt $Si/OH/4$ molekuláris oldatban van még pH < 9-nél is. 140 ppm szilikáttartalom felett /pH < 9/ a $Si/OH/4$ polimerizálódik és kolloid oldat lesz.

A SiO_2 és alumíniumoxid oldhatósági viszonyaira vonatkozó ismereteket foglalta össze Millot /1970/. pH = 4 és pH = 10 körül az Al_2O_3 oldhatósága jelentős, míg a SiO_2 oldhatósága pH = 6-nál kezd számottevővé válni és pH = 10 körül még nagyobb lesz. pH = 5 - 9 között tehát lehetőség van a szilícium és alumínium elkülönülésére. Más pH tartományban a Si és Al ismét kapcsolódhat és alumíniumhidroszi-

likátok képződhetnek. A $\text{pH} = 4 - 5$ értéken a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ hányados a kaolinit képződésének, míg $\text{pH} = 8 - 9$ értéken a montmorillonit képződésnek kedvező.

Mállási folyamattal az agyagásványok mind kontinentális mind tengeri környezetben kialakulhatnak. K földpátokból a kaolinit, a K csillám és a montmorillonit képződését írta le Rex és Martin /1966/ tengeri környezetben. Ez az átalakulás vagy a részecske-pórusviz vagy a részecske és a közöttük levő organizmusok kölcsönhatása következtében jön létre.

III. Agyagásványok a geokémiai ciklusban

A geokémiai ciklus 4 fő szakasza a mállás, szedimentáció, diagenézis és metamorfózis. Millott /1970/ szerint az első három szakaszban az agyagásványok előfordulását az öröklődés, transzformáció és neoformáció határozza meg.

Raman és Jackson /1966/ csillámok mállását tanulmányozva arra a megállapításra jutott, hogy a K^+ kilépés mindenkor pH függő és a réteg töltésének csökkenésével jár.

Jackson /1963/ szerint a talaj 2:1 rétegszilikátjából a kémiai mállás következtében különböző kősberétegzett ásványok alakulnak ki. Ezek a 2:1 - 2:2 kősberétegzések a talajra jellemzők ellentétben az üledékek "tisztá" agyagjaival. A kémiai mállás összefüggésben van a talaj permea-

bilitásával és a rétegek közötti K elmozdulással. Feltételezés szerint

csillám — illit — vermikulit — montmorillonit
reakció játszódik le az egyre nagyobb K vesztes sorrendjében. Ezek a reakciók reverzibilisek.

A mállással képződött agyagok az üledékes medencébe szállítódnak, ahol homokkal és kémiai üledékekkel keveredve leülepsznek.

A kőolajgenezis és migrálás szempontjából legnagyobb jelentősége a diagenezisnek van, így érdemes ezt a szakaszt részletesen tanulmányozni.

Az agyagok átalakulása a mállás-szállítás-üledés-sékélyre- és mélyre temetődés alatt folyamatosan megy végbe, ezért nehézségbe ütközik a diagenezis folyamatának elhatárolása egyrészt a mállás és szállítás, másrészt a metamorfózis felé.

A diagenezis egy rendkívül sokat vitatott és ma sem tisztázott probléma. Már a fogalom meghatározása sem egyértelmű.

Miller /1967/ szerint a diagenezis magába foglalja az üledék mindazon változásait, melyek a földfelszín közelében alacsony hőmérsékleten és nyomáson megy végbe anélkül, hogy a kéregmozgással kapcsolatban lenne.

Whitehouse és Mc Carter /1958/ a diagenezis kifejezést olyan értelemben használja, hogy az az üledék összes

változását tartalmazza az ülepedés és litifikáció között normális hőmérsékletnél és nyomásnál, valamint a litifikáció után olyan hőmérsékleten, melyen még nem következik be a rács olyan méretű változása, mely már a metamorfozisonak felel meg.

Weaver /1958/ a diagenezist a metamorfozis kezdetének tekinti, szűkebb értelemben olyan kémiai átrendeződésnek és helyettesítésnek, mely akkor következik be, mikor az üledék még a tengerfenéken van.

Nemecz /1967/ nem a leülepedés után bekövetkező összes változást tekinti diagenezisnek, hanem csak az olyan átalakulásokat, melyek során a kristályszerkezet átalakul a rendezettség növekedésének irányába. Így diagenezis a talajok agyagásványaiiban is lejátszódhat, míg a lefedett tengeri üledékekben gyakran nem diagenezis, hanem szubmineralikus változás /pl. adszorpció/ megy végbe. Ugyancsak ő egy másik munkájában /1971/ a mállást és diagenezist termodinamikai alapon különbözteti meg. A mállás során külső energia felvétellel a rendszer belső energiája növekszik, a diagenezis során pedig fordított a helyzet.

Keller /1963/ a diagenezist és mállást más alapon különbözteti meg. Szerinte a mállás során H^+ addíció van, a folyamathoz szükséges energiát a H^+ kémiai energiája biztosítja, míg a diagenezisnél Me inkorporációval számolha-

tunk / $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Al}^{3+}$ stb/, és a szükséges energia kémiai, mechanikai vagy hőenergia lehet.

A metamorfozis felé történő elhatárolásnál legáltalánosabban elfogadott kritérium, hogy a legalacsonyabb hőmérsékletű és nyomású laumontit-prehnit-kvarc fácies megjelenése jelzi a metamorfozis kezdetét.

Már 1941-ben Dietz /lásd Grim 1953/ felvetette, hogy recens tengeri üledékekben montmorillonitból illit alakulhat ki. Ezután több szerző is bizonyítékot talált agyagásványok diagenetikus változására.

A diagenézist nagyon sok tényező befolyásolja. A legfontosabbak a hőmérséklet, nyomás, rétegfolyadékok iontartalma, pH, redoxpotenciál, ionerősség.

Miller /1967/ és Viczián /1971/ összefoglaló cikke alapján a diagenetikus változások négy csoportra oszthatók: - betemetődés előtti szakasz

- sekélyre temetődés
- mélyre temetődés
- átmenet a diagenézis és metamorfózis között.

A diagenézist meghatározó tényezők közül minden szakaszban más-más tényezők dominálnak, minden szakasznak megvan a jellemző változásai, melyek röviden a következőkben foglalhatók össze:

A betemetődés előtti szakaszban végbemenő változások a legintenzívebbek. Ez a szakasz az oxigén jelenlétében le-

zajló fizikai-kémiai változásokat öleli fel. Tulajdonképpen megfelel a szállítva mállás során bekövetkező változásoknak.

Sekélyre temetődés során a degradált és duzzadó agyag-
ásványokból illit és klorit képződik. A cserélhető Ca^{2+}
mennyisége csökken, a Mg^{2+} és K^+ mennyisége növekszik. A
lazán kötött ionok rügzitődnek. A montmorillonitból brucit-
réteg beépülésével klorit, K^+ beépüléssel illit képződik.

A mélyre temetődés szakaszában már nem a redoxpotenci-
ál és a pH dominál, hanem a nyomás, hőmérséklet és a réteg-
folyadékok ionkoncentrációja. Mélyebb szinten a K^+ adszorp-
ció és ezzel az illit képződés válik dominánssá. A biotit-
ból montmorillonit, illit és kaolinit, a kaolinitből klorit
képződik. Ez utóbbi vagy a kaolinit teljes feloldódásával
vagy dioktaéderes klorit kialakulásával magyarázható.

A diagenézis és metamorfózis közötti átmeneti szakasz-
ra a laumontit-prehnit-kvarc facies megjelenése és a musz-
kovit képződés a jellemző.

Különböző szerzők részben különböző területek agyagás-
vány megoszlásának vizsgálatával részben modellkísérletekkel
tanulmányozták, hogy a körülményektől függően milyen diagene-
tikus folyamatok mehetnek végbe.

Grim /1953/ rendszerezte a jelenkori és idősebb üle-
dékekben levő agyagásványok lehetséges változásait. A ki-
lugoztatlan környezet miatt a recens tengeri üledékekben
montmorillonit, illit és klorit képződést tételezett fel.
Kaolinit képződés ilyen körülmények között nem mehet végbe.
Egyik legfontosabb diagenetikus változásnak a tengerbe szál-
litott degradált ásványok K^+ és Mg^{2+} felvétellel történő re-

konstrukcióját tartotta. A montmorillonit $\rightarrow$ illit; kaolinit, montmorillonit, glaukonit $\rightarrow$ klorit típusú átalakulások lassúak, ezért különösen a kaolinit átalakulása az időse üledékekben is folytatódik. A diagenetikus változás legfontosabb terméke a glaukonit, mely legtöbbször biotitból keletkezik.

A változásokat befolyásoló tényezők a környezet redox-potenciálja, a K^+ és Mg^{2+} koncentráció és a vízmozgások.

Nem tengeri környezetben kevés diagenetikus változás figyelhető meg, ezek közül legfontosabb a kaolinit képződés a kilúgozás következtében fellépő savas környezett miatt.

Fosszilis üledékekben végzett megfigyelések alapján a mezozoosnál idősebb üledékekből a montmorillonit hiányzik. Ennek oka, hogy K^+ és Mg^{2+} felvétel és vízkilépés következtében a montmorillonit struktúra összeomlik és csillámszerűvé válik. A devon előtti üledékekben a kaolinit mennyisége is csekély, valószínűleg a metamorfózis következtében.

Keller /1963/ szerint a diagenetikus változás két folyamatból áll. Először kationadszorpció következik be az oldat ionaktivitása és a kötési energia miatt, majd az adszorbeált ionok átrendeződnek. Weaver és Griffin /lásd Keller 1963/ a diagenezis jellemzésére a $Me /Mg^{2+}, K^+, Na^+, Al^{3+}$ stb/ addíciót és inkorporációt javasolták, melyet főleg kémiai energia idéz elő.

Keller érdekes változást figyelt meg a Kolorádó fennsíkén. A vulkáni hamuból kialakult montmorillonit bizonyos területen kék. Ezt diagenetikus illit képződéssel magyarázta, a kék színt a jelen levő Fe^{2+} - Fe^{3+} rendszer rezonanciája okozza. Egyéb diagenetikus változásokat is leírt /pl. illit diagenézis, montmorillonit $\rightarrow$ illit átalakulás az idős tengeri üledékekben stb/, melyet K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} beépüléssel és az agyagásvány rács összeomlásával magyarázott.

Potts /lásd Keller 1963/ a Missouri agyagszuszpenziót tengervízzel hozta érintkezésbe és azt tapasztalta, hogy a minták Mg tartalma növekszik, de a teljes cserekapacitás a 3 rétegű agyagoknál csökken és a 2 rétegűeknél növekszik. A kationcserét az oldat energiájának és a kation kötési energiájának tulajdonította. Feltételezte, hogy a szállított anyagok a folyóvizben a folyóvíz ionjaival, a tenger-
vizben a tengervíz ionjaival egyensúlyban vannak. Az egyes ionokra kiszámította a szabadenergia változását a folyóvízből az óceánba való átmenetnél.

$$F = RT \ln \frac{c_{\text{folyó}}}{c_{\text{óceán}}}$$

F negatív értéke spontán szorpció növekedésre utal. A számítások alapján az agyagásványok tengervízbe történő szállításakor a Ca^{2+} szorpciónak csökkenni, a Mg^{2+} , K^+ , Na^+ szorpciónak növekedni kell. A számítások helyességét a kísérleti eredmények igazolták.

McLean /lásd Keller 1963/ K-Na rendszerben vizsgálta az ionok agyagokon való kötődését és azt találta, hogy a K^+ adszorpció 30 %-kal nagyobb mint monoionos rendszerben. Ca jelenlétében viszont a K^+ adszorpció csökken és mivel az óceán Ca tartalma a folyókénál alacsonyabb, így a K^+ tartalom az óceánban növekszik.

Whitehouse és McCarter /1958/ mesterséges tengervízben tanulmányozták agyagok átalakulását és szintén arra a következtetésre jutottak, hogy a diagenetikus változások csak nagyon komplex, sokféle iont és szénhidrátokat is tartalmazó tengervízben folynak le. Az ionok egymás hatását befolyásolják.

Millot /1970/ a neoformációs diagenézissel kapcsolatos ismereteket foglalta össze. A kaolinitet a permeabilis üledékekben általánosan képződő diagenetikus terméknek tartja, mely a savas víz cirkulációjának hatására képződött. Az illit és klorit diagenetikus képződése alkalikus környezetben megy végbe. A diagenézis zónájának magasabb hőmérsékletű vize a csillámszerű rétegek kifejlődésének kedvez.

A neoformáció szempontjából döntő jelentősége a kilugozásnak van. Nyitott környezetet a víz könnyen átjár, az oldható termékek kilugozódnak. Ha a kationok teljesen kiürülnek, a környezet savassá válik, ha ez a kiürülés részleges a környezet alkalikus. Savas, kilugozott környezetben

a kaolinit és gibbsit képződés alkalikus környezetben a földpát szericitesedése és a ferromagnézium ásványok kloritosodása, valamint a vulkanikus üveg montmorillonittá történő átalakulása megy végbe. A zárt /akkumulációs/ környezetben az ionok koncentrálódnak, ennek következtében a terület alkalikussá válik. Ez kedvez a montmorillonit, attapulgit, szepiolit és chamosit képződésnek.

Az akkumulált környezetben az agyagásványok bekövetkező változásait Ferrel és Grim /1967/ laboratóriumi kísérletekkel vizsgálták. Feltételezték, hogy az agyagásványok "core-rind" felépítésűek, azaz egy jól kristályosodott koherens belső és egy rosszul kristályosodott inkohereus külső részből állnak. Alkalikus kezelés hatására a külső inkohereus rész aránya növekszik a koherens belső részhez képest. További kezelés hatására a részecske széle leválik, ennek következtében mérete csökken, de rendezettsége növekszik. Az inkohereus külső rész az Al és Si kilépés, valamint a tetraéderez és oktaéderez kötések felszakadása miatt fejlődik ki és ezt a részecskeméret, kémiai összetétel, pH és keverés befolyásolja. Az ilyen külső rész kifejlődésének tendenciája montmorillonit → illit-kevert rétegű ásvány → illit → kaolinit sorrendben csökken.

Whitehouse és McCarter /1958/ kaolinites, illites és montmorillonitos agyagsuszpenziókat 6 hónaptól 5 évig terjedő időtartamra mesterséges tengervíz hatásának tettek

ki. Az agyagásványok változása már az ülepedés során az ioncserével megkezdődött. Az ioncsere a diagenetikus folyamatok iniciálásának tekinthető.

Kaolinites agyagoknál csak a cserekationok változását tapasztalták, Mg^{2+} tartalmuk növekedett, Ca^{2+} és Na^{+} tartalmuk csökkent. Illites agyagoknál is a kaolinithez hasonló a változás.

Mindkét ásványtípus a kationok hatására a Schulze-Hardy szabálynak megfelelően flokkulált.

Montmorillonitnál mélyreható változások történtek: rácsváltozás és rekrisztallizáció. Az ásvány K^{+} felvétellel illitté illetve Mg^{2+} felvétellel klorittá alakult. A modifikáció nagyságát a Mg/K hányados befolyásolja. A K^{+} koncentrációnak egy kritikus értéket meg kell haladni, hogy végbemenjen a változás. A víz szerves anyag tartalma befolyásolja az agyagásványok modifikációját.

Eredményeik alapján megállapították, hogy az agyagásvány megoszlása a tengervízben nem magyarázható egyedül a diagenézissel, a differenciált flokkulációt és a biológiai hatásokat is figyelembe kell venni.

Welte /1969/ szerint a szerves anyagok jelenléte is aktív szerepet játszik a szervesetlen anyagok diagenézisében a pH és Eh befolyásolásán keresztül. Másrészt az üledékek fizikai, kémiai és mechanikai sajátosságait mint pl a víz retenciós kapacitás, porozitás stb. az üledékben levő

szerves anyag határozza meg.

A diagenézis szempontjából lényeges a nyomás változása illetve az ennek hatására bekövetkező porozitás változás.

Az agyagos üledékek porozitásának betemetődéssel való változását tanulmányozta Müller /1967/. A kezdeti kb 80 % porozitású agyagos rendszerek betemetődésével a porozitás 500 m mélységig gyorsan, azután lassabban csökken. A kezdeti víztartalom igen magas 50-80 %. Ezt az agyag ásványos összetétele, az elektrolitek, a cserélhető kationok és az üledékképződés sebessége befolyásolja. Már vékony 2-3 cm üledék is jelentős tömörödést okoz. A sekélyre temetődés során az agyagos iszap kb. 30 % porozitású tömött agyaggá válik, mely a mélyre temetődés szakaszában 4-5 % porozitású argillitté alakul.

50 kp/cm² terhelés fölött a víztartalmat csak az agyag-ásvány típus, a szemcseméret és a hőmérséklet befolyásolja. Bizonyos víztartalom alatt már hidratációs erőket kell legyőzni a további vizeltávolításhoz.

Van Olphen /1963/ szerint két kompaktációs fokozat különböztethető meg:

1. "ozmótikus duzzadás", mely a kettősréteg taszításától függ,
2. a vizréteg adszorpciós erői.

Az adszorbeált vizréteg eltávolításához extrém nagy nyomások szükségesek, melyek a természetben már nem fordulnak elő. Az adszorbeált vizréteg mégis eltávozhat ha a hőmérséklet növekszik, vagy ha a rétegek közti elektroszta-

tikus nyomás felülmúlja a hidratációs taszítást. Ez következik be, ha pl. a Na-vermikulit Na^+ -ja K^+ -ra cserélődik ki, ekkor spontán vizkilépés következik be és a rács összeomlik.

Millot, Lucas és Wey /1963/ az agyagos és szilikátos neoformációkkal kapcsolatban végeztek megfigyeléseket. Megállapították, hogy a Jura hegység triász medencéjében a detritális illit klorittá változik a medence közepén, a szélén azonban az illit marad tulsúlyban, illetve, hogy az illit és klorit közbeeső állapotokon keresztül vermikulittá alakul.

Az oxidáló és redukáló környezet hatását vizsgálták Lynn és Whitting /1966/ Kalifornia É-i partvidékének mocsaras területein. A nedves környezetre a reduktív hatás és a ferroszulfid akkumuláció jellemző. A terület lecsapolása után a környezet gyorsan oxidálóvá vált és a ferroszulfid oxidációja extrém savas környezetet eredményezett. A lecsapolatlan és a 6 éve lecsapolt területek agyagásvány összetétele hasonló: montmorillonit, klorit, csillám és kaolinit. A 60 éve lecsapolt terület a kristályos agyagásványok, főleg a klorit összeomlását mutatja.

Murray és Sayvab /1955/ É-Karolina partvidékének recens tengeri üledékeit vizsgálták. A kristályosodottság változásán kívül egyéb diagenetikus változást nem észleltek. Rámutattak, hogy az oxidáló és redukáló környezet be-

folyásolja az agyagásványok kristályosodottságát.

Nelson /1963/ a Rappahannock folyótorkolat agyagásványait tanulmányozta és a következő átalakulásokat figyelte meg: a kaolinit és dioktaéderes vermikulit mennyisége csökken, az illit mennyisége növekszik és megjelenik a hőre stabilis klorit és agyagmérgetű földpát. Ezek a változások összhangban vannak a víz szalinitásának és pH-jának növekedésével. A szállítás folyamán a szalinitási gradiens mentén nem tapasztalt semmiféle elkülönülést a differenciált flokkulálás következtében. A változásokat diagenetikus eredetűnek tekinti.

Kulbicki és Willot /1963/ szaharai kőolajtartalmu homokkövek agyagjait tanulmányozva két szukcesszív diagenetikus lépést állapítottak meg. A korai diagenezis során az illit, földpát és csillám kaolinitté alakult, majd második lépésként sós víz hatására a kaolinitből illit képződött. Ez utóbbi összefüggésben van az olajtól elváló sós víz migrációjával.

Üledékes medencék agyagásvány megoszlását nemcsak a diagenezis határozza meg, hiszen ez csak egyetlen tényező az üledékben levő agyagásványok megoszlását befolyásoló számos tényező - öröklődés, differenciált fldkuláció, vízmozgások, stb. - közül.

Oinuma és Kobayashi /1966/ Japán recens tengeri üledékeit és üledékes kőzeteit vizagálták. Megállapították,

hogy az agyagásvány összetételre ható tényezők a forrásterület ásványi összetétele, az ülepedési környezet kémiai és fizikai körülményei és a diagenezis. Ezek a tényezők egymástól nehezen különíthetők el, illetve nehéz meghatározni, hogy melyik területen melyik a domináns. A tengeri üledékekben a diagenezis kisebb jelentőségű, agyagásvány megoszlásukat a forrásterület, illetve a tengervíz mozgása határozza meg. A kis részecskeméretű montmorillonit az aktívabb vízmozgású helyeken kisebb mennyiségű, a klorit és illit mennyisége pedig a montmorillonittal ellentétesen változik.

Az üledékes környezet agyagásványait maga a környezet is meghatározza, pl. kaolinit friss vizes formációkban bőséges, tengeri környezet üledékes formációiban alig fordul elő.

A recens üledékek és a terciér üledékes kőzetek az agyagásványok komplex kombinációját mutatják, míg a paleozoos és mezozoos üledékes kőzetek egyszerű összetételűek és jól kristályosítottak.

Annak ellenére, hogy sok szerző modellkísérlettel igazolta diagenetikus változások létrejöttét, mások természetes üledékes medencék agyagásvány megoszlásából következtettek ilyen folyamatokra, mégis vannak akik tagadják, hogy az agyagásványok alaprácsában diagenezisnek tekinthető változások mennek végbe.

Weaver /1958/ tagadta a diagenezis szerepét. Véleménye szerint bármilyen agyagásvány bármilyen üledékes környezetben előfordulhat, tehát az agyagásványok forrásterületüket tükrözik. Bizonyos mértékű változások valóban végbemennek /ioncsere/, de az alaprácsot nem változtatják meg, tehát nem tekinthetők diagenezisnek.

Porrenga /1966/ szintén tagadta a diagenézis befolyását az általa vizsgált Niger delta recens üledékeinek agyag-
ásvány megoszlására. A differenciált flokkuláció és ülepe-
dés, illetve a különböző forrásterület jelentőségét hangsú-
lyozta.

Laboratoriumi kísérletei során a Niger delta kaolinit, montmorillonit, illit szuszpenzióját ocean viz klorinitásu vizoszlopra rétegezte. A szuszpenzió flokkulált és gyorsan ülepedett. Az üledék alsó része kaolinitben, felső része montmorillonitban gazdagodott. Az ionok jelenléte befolyásolta a részecskék kettősrétegének vastagságát és elősegítette az illit és klorit gyors flokkulációját. A montmorillonitnál a flokkulumok képződése és ülepedése is lassabb. A detritális eredetű kaolinit, montmorillonit és illit mellett autigén chamosit és glaukonit is található, mely vasban gazdag pelitekből alakult ki.

Nemecz /1968/ kutatásokat végzett az algyői szénhidrogén telepekből és összehasonlítás céljából néhány D-dunántuli telepből származó magminta agyagásvány eloszlására vonatkozóan. Megállapította, hogy fő ásványi komponensek a kvarc, muszkovit /illit/, klorit, kalcit, dolomit, illit-montmorillonit expandáló ásvány, földpát és amorf anyag.

Az agyagásványok túlnyomóan klorit illetve /2:1/ típusúak kis mennyiségű kaolinnal. Csillám /illit/ és klorit mindig jelen van, de arányuk változó, melyből az a következ-

tetés vonható le, hogy az üledékképződés körülményei bár nagy területen homogének, mégis tapasztalhatók eltérések.

Az expandáló ásvány illit - montmorillonit közberétegzés, tiszta montmorillonit nem fordul elő.

A kis mennyiségű földpát miatt feltételezhető, hogy a diagenézis során autigén ásványként képződhetett, de ha mennyisége jelentősebb, már detritálisnak kell tekinteni. A detritális földpát és expandáló agyagásvány ellentétes megjelenési tendenciájú.

KISÉRLETI RÉSZ

I. Kísérleti módszerek

Az agyagásványok vizsgálatának legáltalánosabb módszere a rtg diffrakciós analízis /Péter, Kálmán, 1964./, és a termikus vizsgálatok /Buda és munkatársai, 1968./. Ezen kívül még néhány speciális, kevésbé elterjedt vizsgálatot is használnak minőségi és mennyiségi meghatározásukra /Konta 1963, Bush és munkatársai 1966/.

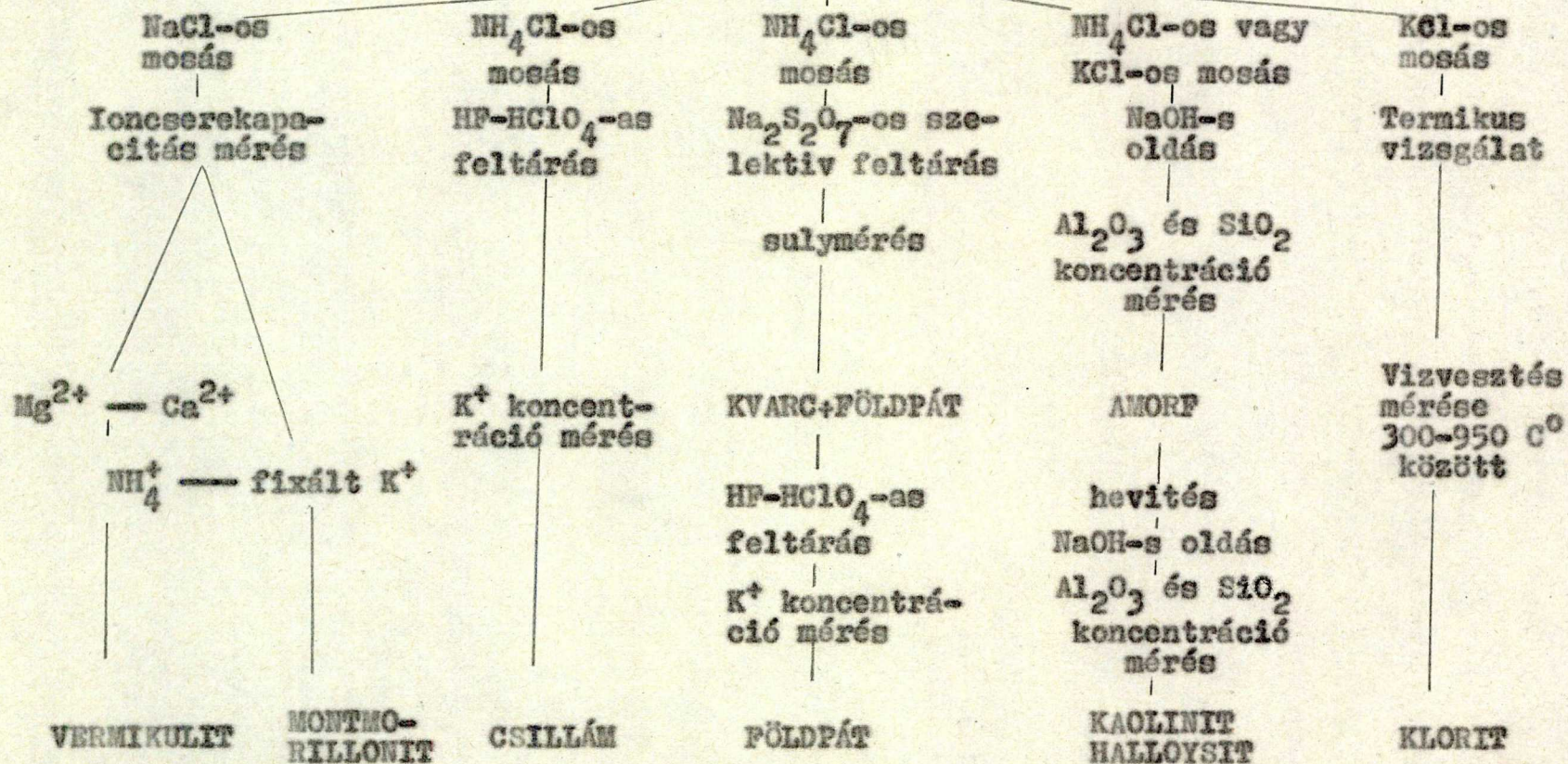
Mint kvantitatív mind kvalitatív meghatározásra alkalmas Alexiades és Jackson /1966/ módszere, melyet a következő alkotórészek meghatározására dolgoztak ki: kvarc, földpát, amorf anyag, montmorillonit, vermikulit, csillám, kaolinit, klorit és talk. A módszer ioncserkapacitás mérésen, NaOH-ban történő szelektív oldáson, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -os feltáráson és termikus vizsgálaton alapszik. Vizsgálataink során szerzett tapasztalatok alapján a teljes módszert, mely meglehetősen bonyolult és szerteágazó, egy logikai modell segítségével tettük áttekinthetővé. /1. ábra/

A meghatározások előtt a minták megfelelő előkezelése, azaz szerves anyag, vasoxid és karbonát mentesítése szükséges. Ezt $\text{pH} = 5$ Na acetáttal és savas H_2O_2 -dal végezzük melegen. Ezután a rétegszilikátokat monoionos K^+ vagy NH_4^+ formára hozzuk attól függően, hogy milyen vizsgálatot vég-

VIZSGÁLANDÓ MINTA

Szuszpendálás és frakcionálás

Előkezelés



sünk a mintából. Klorit meghatározásánál a cserepozíciókat a K^+ kis hidratációja miatt K^+ -mal telítjük. Csillám, kvarc és földpát meghatározásoknál, melyek a minta K_2O tartalmának meghatározásán alapulnak a cserepozíciók K^+ -t nem tartalmazhatnak, ezért a telítést NH_4^+ -val végezzük. Az ioncserekapacitás mérésen alapuló vermikulit és montmorillonit meghatározásánál célszerű az ásványt először Na^+ formára hozni, mert a Na^+ a későbbiekben könnyen és teljesen lecserélhető a kívánt K^+ vagy Mg^{2+} ionra. Az amorf anyag és kaolinit meghatározásoknál mindegy, hogy K^+ vagy NH_4^+ agyagokkal dolgozunk.

A vermikulit meghatározása nagy töltéssűrűségén és K^+ fixáló képességén alapszik /Alexiades és Jackson, 1965/. A minta ioncserekapacitását /továbbiakban: CEC/ $Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ ioncsere alapján mérjük. A Ca^{2+} -ot lugos közegben Eriokrom-kék SE indikátor jelenlétében Komplexon III-mal határozzuk meg. Ezután K^+ -mal telítjük és 110 $^{\circ}C$ -on tartjuk egy éjszaka át. Ennek során a vermikulit rétegek dehidratálódnak, összeomlanak és K^+ -t kötnek meg. Ezután NH_4^+ -val cseréljük a nem fixálódott K^+ -t. A K^+ meghatározása lángfotométerrel történik. A kétféleképpen meghatározott CEC értékéből számítható ki a vermikulit mennyisége, figyelembe véve, hogy a vermikulit belső, rétegeközi töltése 154 mekv/100 g.

$$\text{vermikulit \%} = \frac{\text{CEC /Ca/Mg/} - \text{CEC /K/NH}_4\text{/}}{154} \cdot 100$$

A montmorillonit meghatározása szintén a CEC mérésen alapszik. A CEC-t az $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{K}^+$ ioncsere alapján határozzuk meg. A tiszta montmorillonit cserekapacitása 105 mekv/100 g. A számításnál figyelembe veszik az amorf anyag mennyiségét abban az esetben, ha $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ moláris hányadosának értéke nagyobb mint 3. Ebben az esetben ugyanis montmorillonit-szerű alkotórészek is feloldódnak, így ezeket egyrészt amorf anyagként, másrészt montmorillonitként is számításba vesszük.

$$\text{montmorillonit } \% = \frac{\text{CEC } / \text{K} / \text{NH}_4 / - / 5 + 105 \text{ amorf} /}{105} \cdot 100$$

Az üledékes kőzetek csillám tartalmát K_2O tartalmuk alapján határozzuk meg. A vizsgálandó mintát NH_4^+ -val telítjük, majd HF-HClO_4 -es feltárásnak vetjük alá. A feltárt anyag sósavas oldatából a K^+ -t lángfotométerrel meghatározzuk. A természetben általánosan elterjedt dioktaéderez csillámok K_2O tartalma 10 %. A számításnál a teljes minta a K_2O tartalmából levonjuk a földpátok K_2O tartalmát.

A kvarc és a földpát együttes mennyiségét $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -os szelektív feltárással határozzuk meg. Ezzel a módszerrel a kvarc és földpát mellől az összes rétegszilikát feltáródik az oktaéderez kation kilépése miatt és a NaOH -ban történő forralás során feloldódik. A kvarc és földpát együttes mennyiségét a maradék súlyának visszamérésével kapjuk

meg. A maradékban HF-HClO₄-as feltárás után mérjük a K⁺ koncentrációt. A Na₂S₂O₇-as feltárás során a földpát K⁺-ja Na⁺-ra cserélődik ki és a NaOH-ban a kvarc és földpát egy része feloldódhat. Mindkét effektus a részecskeméret függvénye. Az ilyen hatásokból adódó veszteséget a számítás során figyelembe vesszük egy konstans tényezővel. /Kiely és Jackson, 1964/ Természetesen a meghatározandó részecskék mérete a konstans értékét befolyásolja. A számítás során a földpát K₂O tartalmát 16,9 %-nak vesszük.

Ioncsere nem következik be, ha a feltárást K₂S₂O₇-tal végezzük. Ekkor azonban a belépő K⁺ megzavarja a mérési eredményt, és a keletkezett K szilikátok oldhatóságát az Na szilikátokénál lényegesen rosszabb.

A Na₂S₂O₇ bomlása során keletkezett SO₃ magas hőmérsékletű savas kezelést biztosít, mely a rétegszilikátokat oldható állapotba viszi.

Az amorf anyag és kaolinit meghatározása egyaránt a monoionos /K vagy NH₄/ ásványok NaOH-ban történő oldódásán alapszik. A rövid ideig /2,5 perc/ tartó forralással az amorf rész feloldódik, míg a kristályos fázis nem szenved károsodást. A NaOH oldatban meghatározzuk a Si és Al koncentrációt. A SiO₂ és Al₂O₃ tartalomból az amorf anyag mennyiségét annak alapján számoljuk, hogy víztartalma 10 %.

$$\text{amorf \%} = \frac{\text{SiO}_2 \% + \text{Al}_2\text{O}_3 \%}{0,9}$$

A Si meghatározást fotometrián végztük Rainwater és Thatcher /1960/ által kidolgozott módszerrel. Mivel az oldatom lugos volt, a módszert kissé módosítani kellett. A Si-t NH_4 molibdáttal mértük, Spektromom 360 spektrofotométerrel 700 nm hullámhossznál.

Az Al meghatározását alizarin S-el végztük Snell és Snell /1951/ módszerével. A mérést Spektromom 360 spektrofotométerrel 490 nm hullámhossznál végztük.

A kaolinit meghatározás azon alapszik, hogy 525 C° felett a kaolinit elveszti kristályos jellegét és amorf anyagként a NaOH-os oldással meghatározható. A kaolinit tartalom számolása a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ moláris hányados értékétől függ.

Ha $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2$, akkor vagy szabad alumíniumoxid van jelen, vagy a rétegek közötti alumínium is kioldódik. Ekkor csak a Si tartalom alapján számolunk. A kaolinit átlagos SiO_2 tartalma 46,5 %.

$$\text{kaolinit} + \text{halloysit} \% = \frac{\% \Delta \text{SiO}_2}{46,5} \cdot 100$$

Ha a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3$, 2:1 rétegszilikátok oldódhattak, a kaolinit tartalmát az Al_2O_3 tartalom alapján számoljuk.

$$\text{kaolinit} + \text{halloysit} \% = \frac{\% \Delta \text{Al}_2\text{O}_3}{39,5} \cdot 100$$

Ha $2 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3$ a SiO_2 és Al_2O_3 tartalom átlagával számolunk.

$$\text{kaolinit} + \text{halloysit} \% = \frac{\frac{\% \Delta \text{SiO}_2}{46,5} + \frac{\% \Delta \text{Al}_2\text{O}_3}{39,5}}{2} \cdot 100$$

Ugyanilyen módon határozhatjuk meg a dickitet. A dickit 625 C° felett válik amorffá.

A klorit meghatározás alapja az ásvány 300-950 C° között bekövetkező vízvesztése./Alexiades és Jackson, 1967/. A meghatározás előtt a cserepozíciója ionokat K⁺-ra kell cserélni, mert a K⁺ ion hidratációja minimális. A jelen levő FeO oxidálódik 950 C°-on, ezért ezt korrekcióba kell venni. A számításnál a többi ásványhoz tartozó víztartalmat le kell vonni a minta teljes vízvesztéséből.

A FeO meghatározás H₂SO₄-HF-os feltárás után történik telített borsav oldatban KMnO₄-os titrálással.

$$\text{klorit} \% = \frac{A - B}{0,14} + \text{FeO} \% \cdot 0,79$$

II. Kísérleti anyagok

Vizsgálatainkhoz a Makó-1. furás magmintáit használtuk fel. A Makó-1. sz. felderítő kutatófurás rétegsora a Délalföldi neogén medence belső mélyhelyzetű részének üledékeorát tárta fel. A furásban az alsópannon ^{rétegsor} vastagsága meghaladja az 1600 métert.

A nehézasvány összetételnek a megváltozása az alsó- és felső-pannon határ közelében a lehordási terület megváltozására, azaz kéregmozgásra enged következtetni. Ez összhangban van a palynologiai vizsgálatokkal, melyek kb. 2100 méterben a vízmélység jelentős csökkenését jelzik.

2300 méterig hidrosztatikai nyomással számolhatunk. E mélység alatt a nyomás lényegesen meghaladja a hidrosztatikai nyomás értékét és a talpnyomás, 4154,5 méterben 884 atmoszféra.

Hőmérsékletmérési adatok:	3260,5 m	137,5 °C
	3633,7 m	150,8 °C
	4060,0 m	168,5 °C
	4095,0 m	173,0 °C

A vizsgált magminták mélységintervallumát, valamint rövid makroszkópos leírásukat az 1. Táblázatban tüntettük fel.

1. Táblázat

Mag- rész	Mélység	Makroszkópos leírás
2/3	805,30- 808,00	Szürke, helyenként humuszos, finom- homokos agyag
5/1	1000,00-1006,00	Világosszürke, erősen csillámos, fi- nom homokkő agyagmárga küzbetelepü- lésekkel
6/2	1100,50-1102,70	Szürke, változóan finom homokos agyag- márga lignitesikokkal
7/2	1200,00-1206,00	Szürke, növénymaradványos agyag
9/5	1403,50-1404,05	Világosszürke, lignitből kialakuló aleuritos finom homokkő
9/7	1404,50-1405,10	Humuszos agyag, agyagmárga, aleurit, finomhomokos aleurit átmenetekkel
10/2	1500,10-1501,50	Világosszürke, változóan finomhomo- kos aleurit
14/1	2150,00-2150,80	Világosszürke, csillámos aleurit
15/1	2196,00-2196,50	Világosszürke, finom homokkőcsikos aleurit
20/1	2500,14-2500,21	Szürke, változóan finomhomokos aleurit
24/1	2722,00-2722,35	Sötétszürke, kagylós törésű, tömör szövetű, kemény agyagmárga
28/2	3064,45-3064,51	Sötétszürke, kemény, kagylós törésű agyagmárga
29/2	3180,15-3180,20	Sötétszürke, kagylós törésű aleuri- tos agyagmárga
31/1	3290,00-3290,20	Sötétszürke, rétegzetlen aleuritos agyagmárga
33/3	3490,37-3490,42	Sötétszürke, rétegzett agyagmárga
38/1	3951,83-3952,00	
39/1	4003,20-4004,35	

III. A módszerrel kapcsolatos észrevételek

Az alkalmazott kémiai módszer megbízhatóságát, reprodukálhatóságát a magminták vizsgálata előtt jól definiált összetételű ásványokkal ellenőriztük és még a kis $\sim 5\%$ mennyiségben jelen levő alkotórészekre is megfelelőnek találtuk.

Kísérleteink során a Makói árokból származó magminták rétegszilikát, amorf anyag, kvarc és földpát tartalmát vizsgáltuk. A mintákat golyósmalomban őrltük úgy, hogy a részecskék mérete $d \leq 60 \mu\text{m}$ legyen. Tul sokáig nem célszerű az őrlést folytatni, mert az őrlés az agyagásványok kristálystrukturáját nagy mértékben lerombolja /Juhász, 1969/.

A megőrölt mintákat szuszpendáltuk és az 1 %-os szuszpenzióból leválasztottuk a $d \leq 20 \mu\text{m}$ -es frakciót. A további vizsgálatokat ebből a frakcióból végeztük.

A módszer kivitelezése, illetve az alkotórészek mennyiségének számolása közben felmerült néhány probléma. A vermikulit meghatározásánál a vermikulit ioncserekapacitását két különbözőképpen meghatározott CEC érték különbségként számoljuk. A CEC értéke viszont a meghatározandó anyagtól függetlenül a meghatározás módjától függ. A minta teljes CEC-jét a $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ ioncsere alapján határozzuk meg, a nem fixálódott K^+ -t tehát a többi /nem vermikulit/ ásványhoz tartozó CEC-t $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{K}^+$ alapján. A két kü-

lőböző módon meghatározott CEC értéket nem tekinthetjük teljesen összemérhetőnek, így nem jogos, hogy különbségüket tekintsük a vermikulit ioncserekapacitásának mértékének.

A csillám meghatározásánál a módszer szerint 10 % K_2O tartalommal számolunk. 10 % K_2O -t azonban csak a muszkovitnak tulajdoníthatunk. Hower és Mowatt /1966/ szerint az illitek K^+ tartalma a muszkovithoz képest csökkent. Az illit előfordulások sok esetben nem tiszta illitek, hanem illit-montmorillonit közberétegzést tartalmaznak. Ilyen előfordulás például a sárospatakit, melynek K_2O tartalma átlag 7,9 % /Nemecz és Varju, 1970/. Ezeket figyelembe véve a muszkovitot és illitet, illetve illit-montmorillonit közberétegzést tartalmazó minták esetében nem számolhatnánk 10 % K_2O tartalommal.

A földpáttartalom számolásakor a különböző részecskeméretű frakcióknál különböző számértékű konstanssal kell számolni. Mivel azonban az általunk vizsgált mintákban a 20 μm alatti minden részecskeméret képviselve volt, ezért egyszerűbbnek tűnt, ha minden minta teljes szemcseméret analízise helyett tiszta földpátból meghatározzuk a $\leq 20 \mu m$ frakcióhoz tartozó konstansot, mellyel az ioncsereből és oldódásból adódó veszteség korrigálható.

A feltárás után nemcsak a K^+ hanem a Na^+ tartalmát is mértük a földpátnak, természetesen a bekövetkezett ion-

cserét figyelembevéve. A Na^+ földpáthoz tartozó konstans értékét szintén modell anyaggal határoztuk meg. Annak alapján számoltunk, hogy a K^+ földpát K_2O tartalma 16,9 %, az albit Hintze /1879/ elemzési adatai szerint 10,7 % Na_2O -t és 1,0 % K_2O -t tartalmaz.

A szuszpenzióban levő minták jelentős mennyiségű amorf anyagot tartalmaznak. Nehéz eldönteni, hogy az amorf anyag mennyisége azért jelentős, mert a finom frakció feldusul az amorf részben, vagy azért, mert a kezelés során a kristályos rétegszilikátok kristálystruktúrája károsodik.

A kémiai analízissel kapott eredmények jelentős eltérést mutatnak a rtg diffrakciós adatoktól. Ez a nagy mennyiségű amorf anyag jelenlétének tulajdonítható.

Azon célból, hogy a rtg diffrakciós eredményekkel összehasonlítható adatokat nyerjünk, a kémiai meghatározást frakcionálatlan pormintákból is elvégeztük. Ezek a minták a Makó-2 furásból származnak. Ekkor a rtg adatokkal jól egyező eredményeket kaptunk. Ezeknél a mintáknál az amorf anyag mennyisége kevesebb volt, mint a szuszpendált mintáknál. Frakcionálatlan minta esetében a részecskeméretek teljesen definiálatlanok és ez kétségesé teszi a CEC mérést és a földpát tartalom számolást. Másik nehézséget az jelentheti, hogy ezekben a mintákban a kvarc tartalom lényegesen nagyobb, mint a frakcionált mintáknál, így a NaOH -s oldás során feloldódott SiO_2 jelentős

menyiségű. Az $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ moláris hányadosok értékét a 2. Táblázatban tüntettem fel.

2. Táblázat

Frakcionálatlan minták amorf anyagának $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ moláris hányadosai és kvarctartalma

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	8,4	8,6	12,9	19,0	11,4	20,9
Kvarc	20,6	23,9	38,1	39,7	50,6	42,9

A közvetlenül hasonló jellegű Makó-1 furás mintái a frakcionálás után lényegesen kevesebb kvarcot tartalmaznak. A $d \leq 20 \mu\text{m}$ részecskéket tartalmazó frakció amorf anyagának $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ moláris hányadosa és kvarctartalma a 3. Táblázatban látható.

Ezeknek az adatoknak megfelelően a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ értéke nemcsak az oldódott montmorillonitszerű alkotórészek miatt lehet nagyobb mint 3, hanem a nagymennyiségű kvarc miatt is és ez a montmorillonit tartalom számolásánál hibát okozhat.

Mint ahogy az előbbiekből kitűnik, a kémiai módszert célszerűbb a finom szemcseméretű agyagfrakció meghatározására alkalmazni, melynél a fentemlitett problémák lényegesen kisebb mértékben jelentkeznek.

3. Táblázat

$d \leq 20 \mu\text{m}$ részecskéket tartalmazó szuszpenzió amorf anyagának $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ moláris hányadosa és kvarctartalma

Magrész	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Kvarc
2/3	4,5	19,6
5/1	5,8	18,1
6/2	8,4	10,1
7/2	6,5	22,0
9/5	8,5	20,6
9/7	2,7	21,0
10/2	9,6	19,6
14/1	5,2	13,8
15/1	2,1	16,8
20/1	1,5	20,2
24/1	3,8	11,5
28/2	6,6	17,4
29/2	22,4	19,6
31/1	4,7	19,4
33/3	0,4	13,5
38/1	1,2	23,0

A rtg diffrakciós és kémiai módszert összehasonlítva azt mondhatjuk, hogy mindkét módszernek vannak előnyei és hátrányai, de a két módszert együttesen alkalmazva nagyon jó eredményeket érhetünk el. Így például az amorf anyag mennyiségének meghatározása, mely rtg diffrakciós módszerrel nem valósítható meg, kémiai úton pontosan és viszonylag gyorsan elvégezhető. Ugyanakkor arra nézve, hogy min-táink diszkrét fázisu, kevert rétegű vagy esetleg mindkét

módon előforduló illitet, montmorillonitot és kloritot tartalmaz csak a rtg diffraktogramok alapján kaphatunk felvilágosítást. A rtg vizsgálatok kétségtelenül sokkal gyorsabbak, ezzel szemben a kémiai módszerrel egészen kicsi / ~ 1 % / mennyiségekben jelenlevő alkotórészek is kvantitativ meghatározhatók.

IV. Kísérleti eredmények

Mintáinkban meghatároztuk a karbonáttartalmat, mert az agyagásványok diagenézisében lényeges szerepet játszhat a karbonátokban jelen levő Ca^{2+} és Mg^{2+} , illetve pH befolyásoló szerepe miatt a CO_2 . A karbonát kőzetek vízzáró szerepük miatt is jelentősek, ugyanis emiatt az agyagásványok diagenetikus átalakultsági foka elmaradhat az adott betemetődési mélységnek megfelelő értéktől /Viczán 1974/.

A minták karbonát tartalmát a 4. Táblázatban tüntettük fel.

A magmintákat frakcionáltuk és a $d \leq 20 \mu\text{m}$ frakciót tartalmazó karbonátmentesített szuszpenzió koncentrációját meghatároztuk. A finom frakció mennyiségét az 5. Táblázatban és a 2. ábrán tüntettük fel.

4. Táblázat

Makó-1 furás magnintáinak
karbonáttartalma

Magrész	Karbonát- tartalom %
2/3	5,7
5/1	3,4
6/2	26,1
9/5	20,4
9/7	20,4
10/2	18,2
14/1	14,7
15/1	25,0
20/1	19,3
28/2	13,6
29/2	14,7
31/1	13,6
38/1	20,4

5. Táblázat

Karbonátmentesített magninták
 $d \leq 20 \mu$ frakciójának mennyi-
sége

Magrész	$d \leq 20 \mu$ frakció %
2/3	83,4
5/1	74,6
6/2	37,6
7/2	68,4
9/5	61,7
9/7	60,1
10/2	49,2
14/1	28,4
15/1	42,8
20/1	36,2
24/1	38,8
28/2	36,1
29/2	37,8
31/1	33,5
33/3	47,9
38/1	23,9
39/1	31,5

Mint az ábrából és a táblázat adataiból kitűnik a
 $d \leq 20 \mu$ frakció mennyisége 2150 méterig csökken 83,4 %-ról

2. ábra

Karbonátmentesített magninták $d \leq 20 \mu\text{m}$ frakciójának
mélységfüggése



$m \leq 10^3 / \mu$

28,4 %-ra. Az 1100,05 m mélységből származó mintánál nagyon kis mennyiségű /37,6 %/ ez a frakció, 2196,00 m-től 3290,00 m-ig pedig gyakorlatilag állandó. Az utolsó három mintában az eredmények szórnak.

A különböző ásványok mennyiségi meghatározását a $d \leq 20 \mu\text{m}$ részecskéket tartalmazó frakcióból végeztük. Az eredményeket a 6. Táblázatban foglaltuk össze.

A különböző alkotórészek mennyiségének változását a mélység függvényében ábrázoltuk. A minták ásványi összetételének és karbonáttartalmának változása között nem találtunk összefüggést.

A kvarc mennyiségének változását a 3. ábrán láthatjuk. Ez a görbe 2196,00 m-ig a finom frakció görbével azonos lefutású 2196,00 m-től 3290,00 m-ig erősen ingadozó és 3290,00 m- alatt a $d \leq 20 \mu\text{m}$ frakció mennyiségével ellentétesen változik.

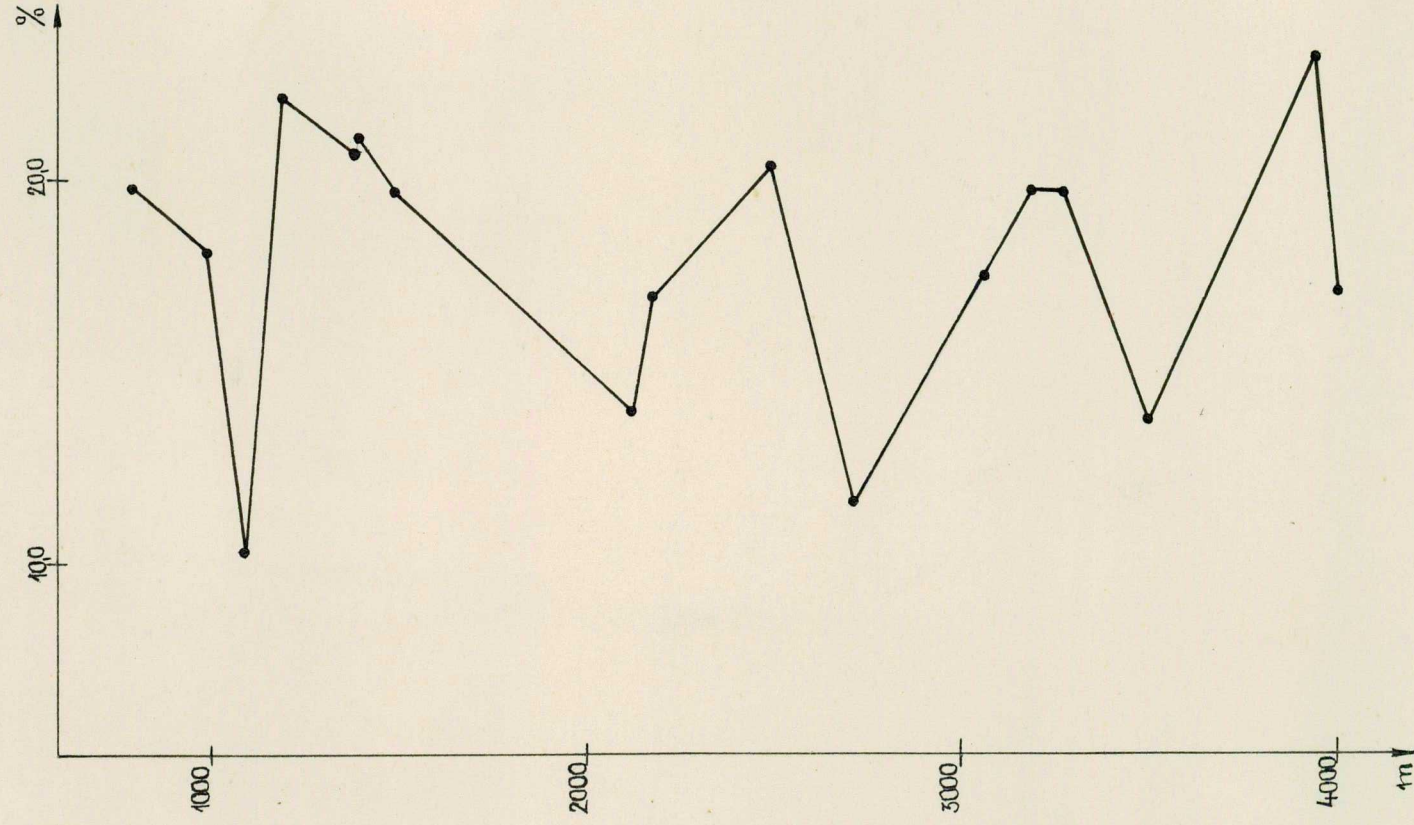
A K^+ földpát és albit, illetve az összes földpát tartalom változását a 4. ábrán ábrázoltuk.

Hasonlóan a finom frakció és a kvarc mennyiségének mélységfüggéséhez a K földpát tartalom is 2150,00 és 2196,00 méter között mutat jellegzetes változást. 2150,00 m-ig növekszik, ettől kezdve 3490,37 m-ig csökkenő tendenciát mutat. Az utolsó pontok a K földpát esetében sem mutatnak határozott tendenciát. Az albit mennyisége is 2150,00 m-ig növekszik, 2196,00 m-től gyakorlatilag állandó és az utolsó 3 pont erős ingadozást mutat.

6. Táblázat
A minták ásványi összetétele

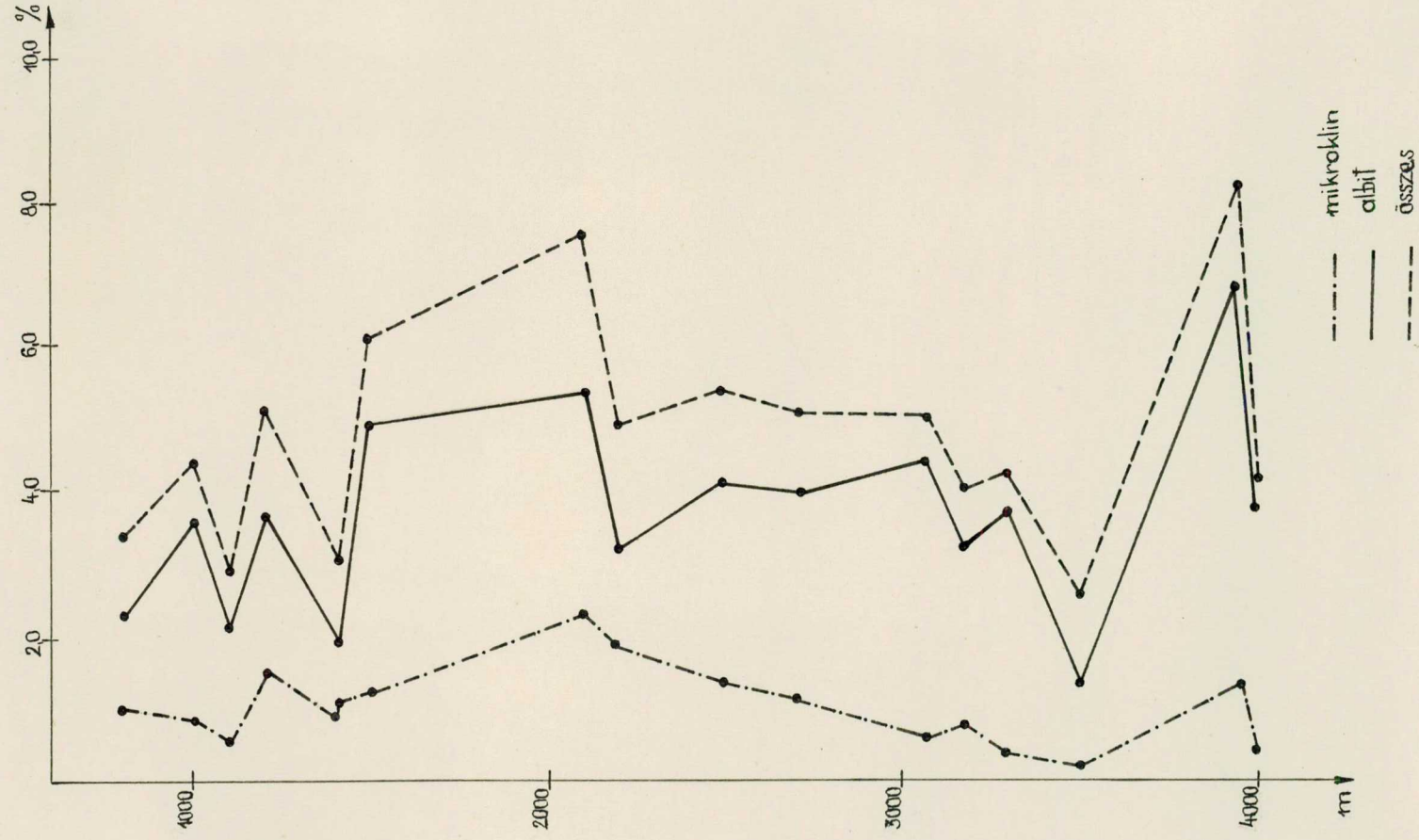
Magrész	Kvarc	Albit	K-földpát	Amorf anyag	Kaolinit	Klorit	Csillám /illit/	Montmo- rillonit	Vermiku- lit	Összesen
2/3	19,6	2,3	1,0	7,7	4,6	11,7	22,1	24,1	-	96,1
5/1	18,0	3,6	0,8	7,3	-	18,3	26,9	15,8	-	88,7
6/2	10,1	2,1	0,5	9,6	4,9	12,7	27,3	21,1	-	88,3
7/2	22,0	3,6	1,5	5,2	5,4	11,8	25,5	20,7	-	95,8
9/5	20,6	1,9	0,9	5,9	3,5	18,4	24,5	12,5	-	88,2
9/7	21,0	1,9	1,1	3,7	3,3	18,8	24,3	13,8	-	87,9
10/2	19,6	4,9	1,2	9,8	1,7	22,8	25,6	-	-	85,6
14/1	13,8	5,3	2,2	4,5	2,9	20,1	28,6	14,2	-	91,6
15/1	16,8	3,1	1,8	2,7	0,9	20,7	26,2	15,2	2,5	87,4
20/1	20,2	4,0	1,3	2,6	-	27,8	25,3	16,3	-	97,5
24/1	11,5	3,9	1,1	4,7	-	29,9	27,6	8,1	-	86,5
28/2	17,4	4,4	0,6	4,6	1,9	21,6	26,9	5,8	-	82,2
29/2	19,6	3,2	0,8	16,2	-	25,4	26,4	1,0	-	82,4
31/1	19,4	3,8	0,4	9,1	-	18,7	28,8	8,9	-	89,1
33/3	13,5	2,3	0,2	0,6	-	22,0	26,2	19,0	2,6	83,3
38/1	23,0	6,8	1,3	1,2	0,3	24,4	28,2	10,2	-	95,4
39/1	16,9	3,7	0,4	0,5	-	24,4	31,6	11,1	-	88,6

3. ábra
A kvarc mennyiségének változása a mélységgel



4. ábra

A K földpát, albit és összes földpát tartalom változása
a mélységgel



A csillám mennyisége a mélységgel növekszik, mint ahogyan ez az 5. ábrán látható. Ez a növekedés 2150,00 m-ig erőteljesebb, ez alatt a növekedés sokkal kisebb mértékű.

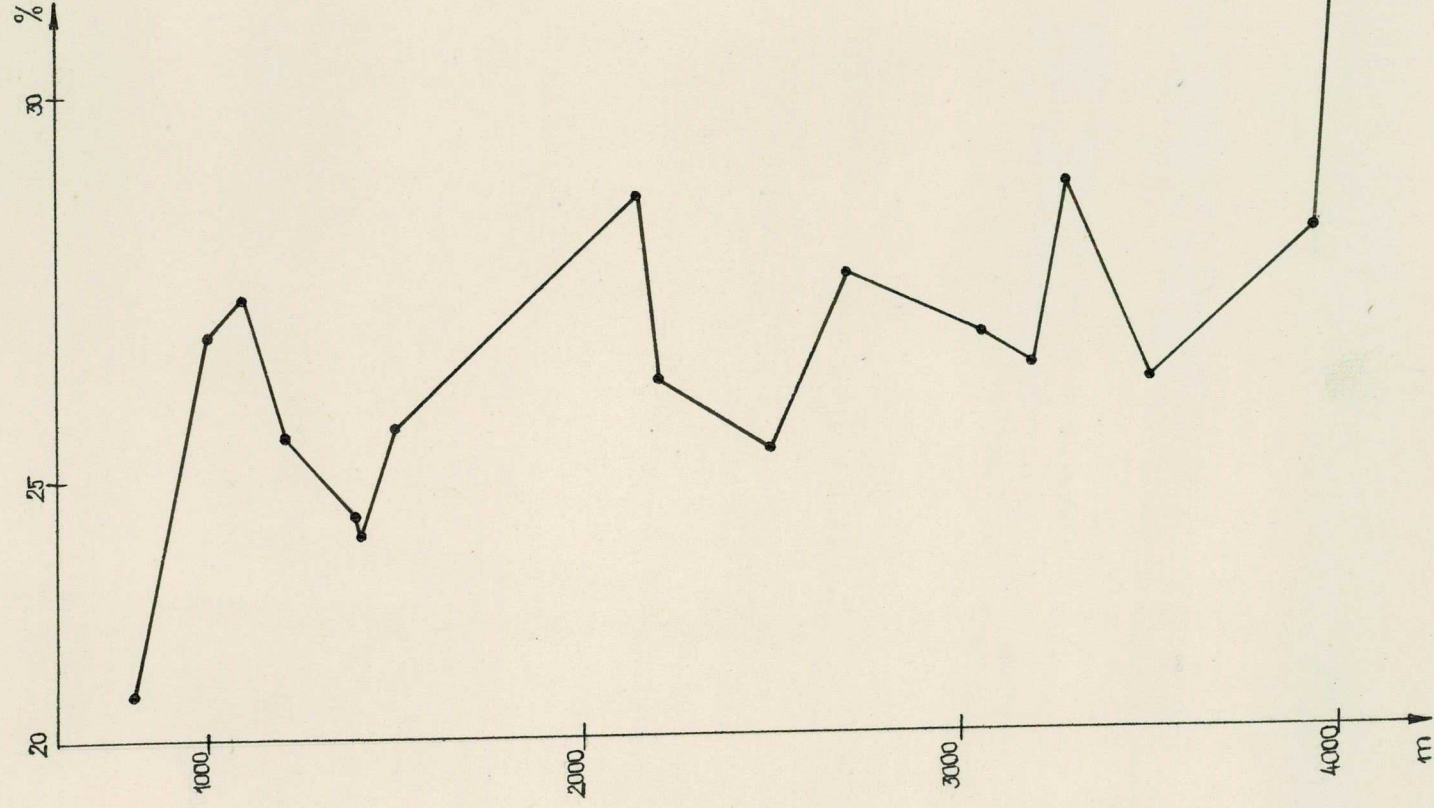
A minták montmorillonit tartalmának illetve CEC-ának változását a 6. és 7. ábrán tüntettük fel. Mindkét görbe alapján megállapíthatjuk, hogy mind a montmorillonit tartalom, mind pedig a CEC értéke 2150,00 m-ig meredeken csökken. Ettől lefelé a csökkenés kisebb mértékű. A montmorillonit tartalom a CEC értékhez képest sokkal nagyobb ingadozást mutat. Ez összefüggésben lehet azzal, hogy az $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ értékét a kvarc esetleges oldódása is befolyásolhatja nemcsak a montmorillonit-szerű alkotórészek oldódása, így az amorf anyag mennyiségét akkor is számításba vesszük, ha a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ értéke csak a kvarc oldódása miatt haladja meg a 3-t.

Jellegzetes mélységfüggést találunk a kaolinit esetében /8. ábra/.

A magminták kaolinit tartalma, amely eredetileg is igen kis érték / ~ 5 % / csökken, és 2500,14 m mélységben teljesen eltűnik. 3064,45 m-nél azonban a mintának ismét kis kaolinit tartalma van.

A klorit tartalom is érdekes változást mutat a mélységgel, mint ahogyan ezt a 9. ábrán feltüntettük. Mintánk klorit tartalma 2196,00 m-ig viszonylag gyors növekedést mutat. E mélység alatt a növekedés egészen lassú.

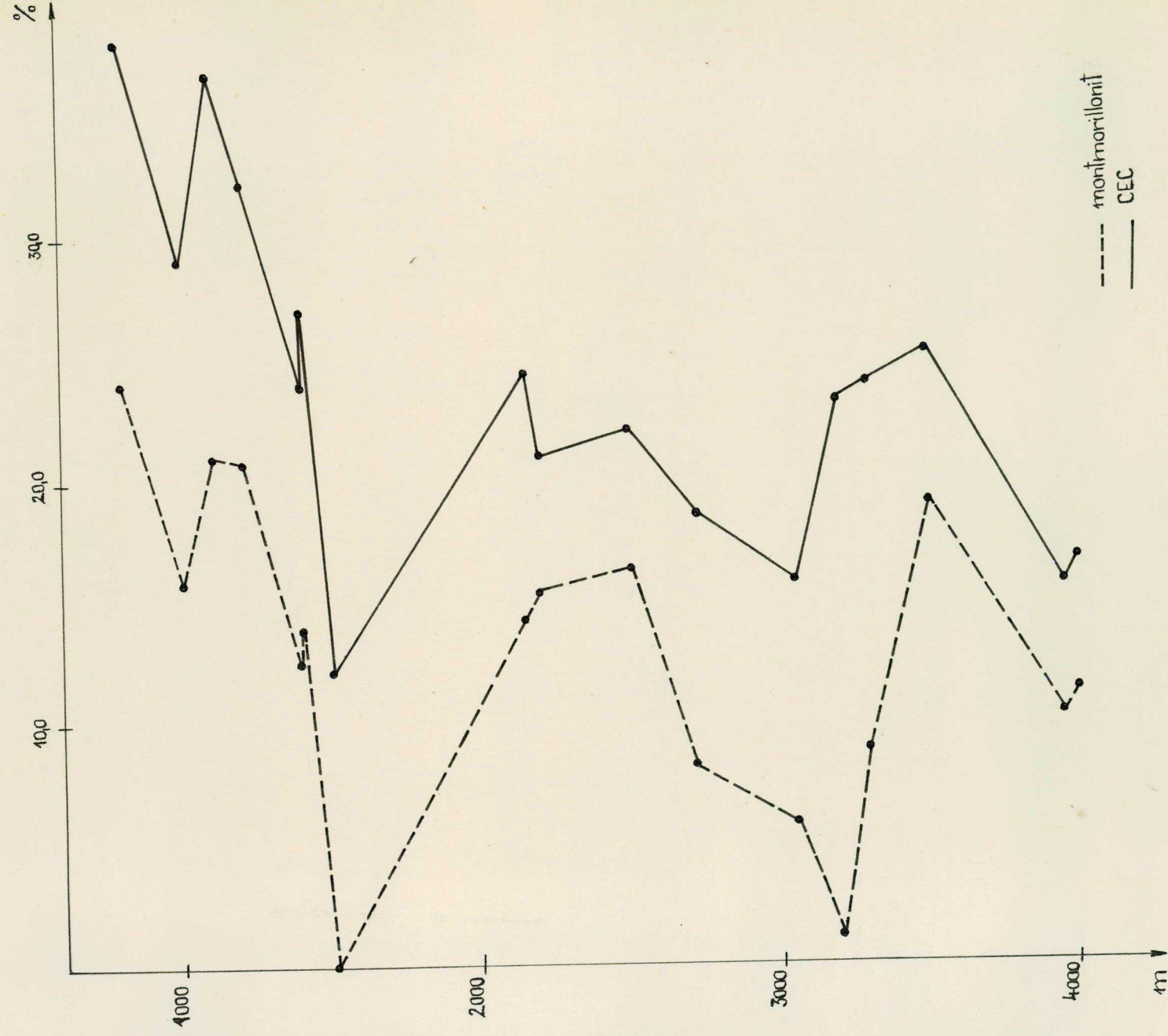
5. ábra
A csillám tartalom változása a mélységgel



csillám tartalom (%) mélység (m)



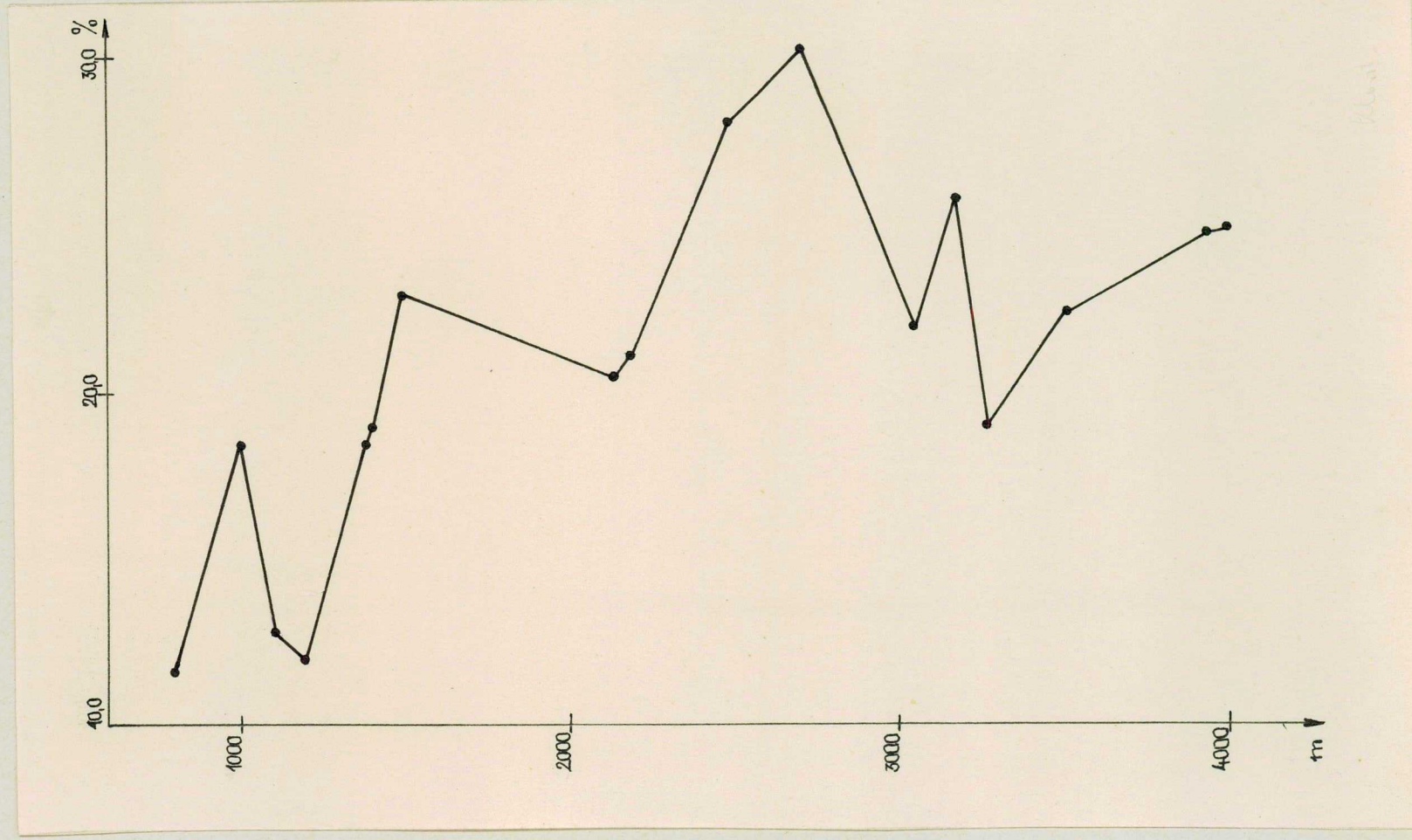
6-7. ábra
A montmorillonit tartalom és CEC érték változása a
mélységgel



8. ábra
A kaolinit tartalom változása a mélységgel



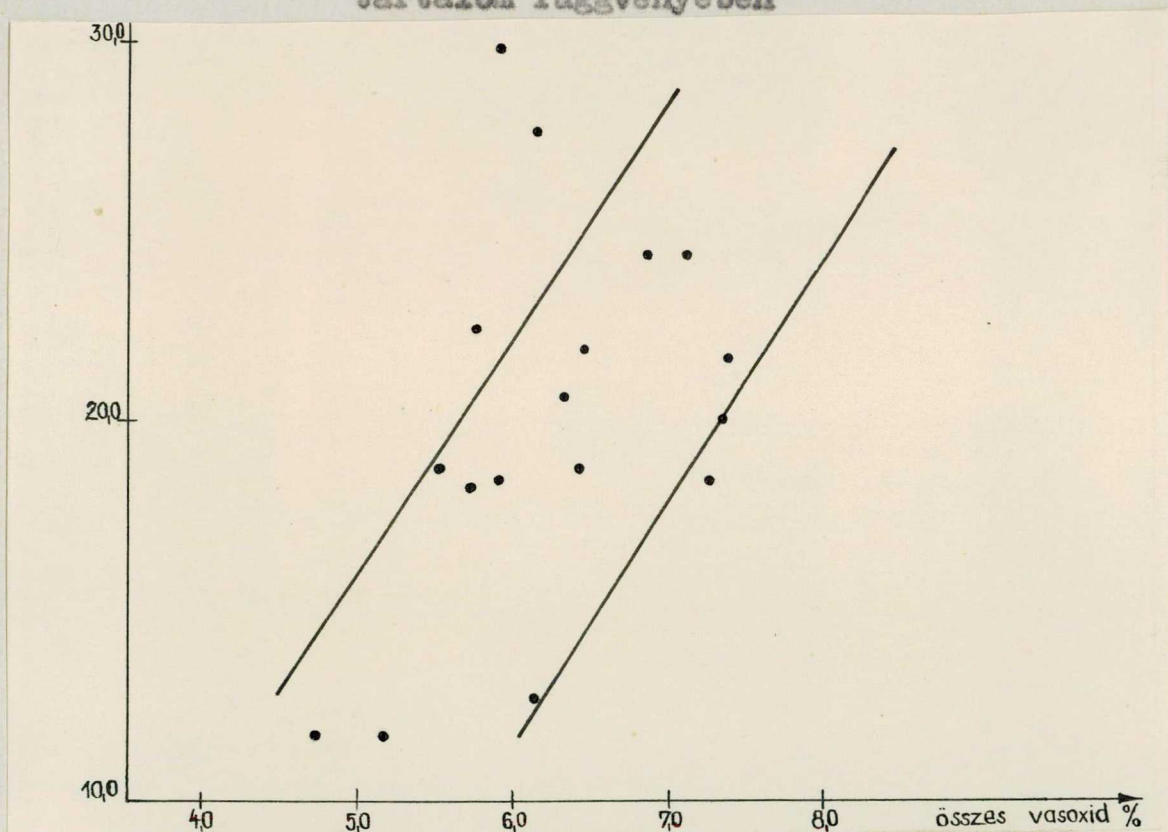
9. ábra
A klorit mennyiségének változása a mélységgel



A 2500,14 és 2722,00 m mélységből származó minták klorit tartalma a többi mintához viszonyítva kiugróan magas értékek. Ez a 10. ábrából is kitűnik, ahol a minták klorit tartalmát az összes vasoxid tartalom függvényében ábrázoltuk.

10. ábra

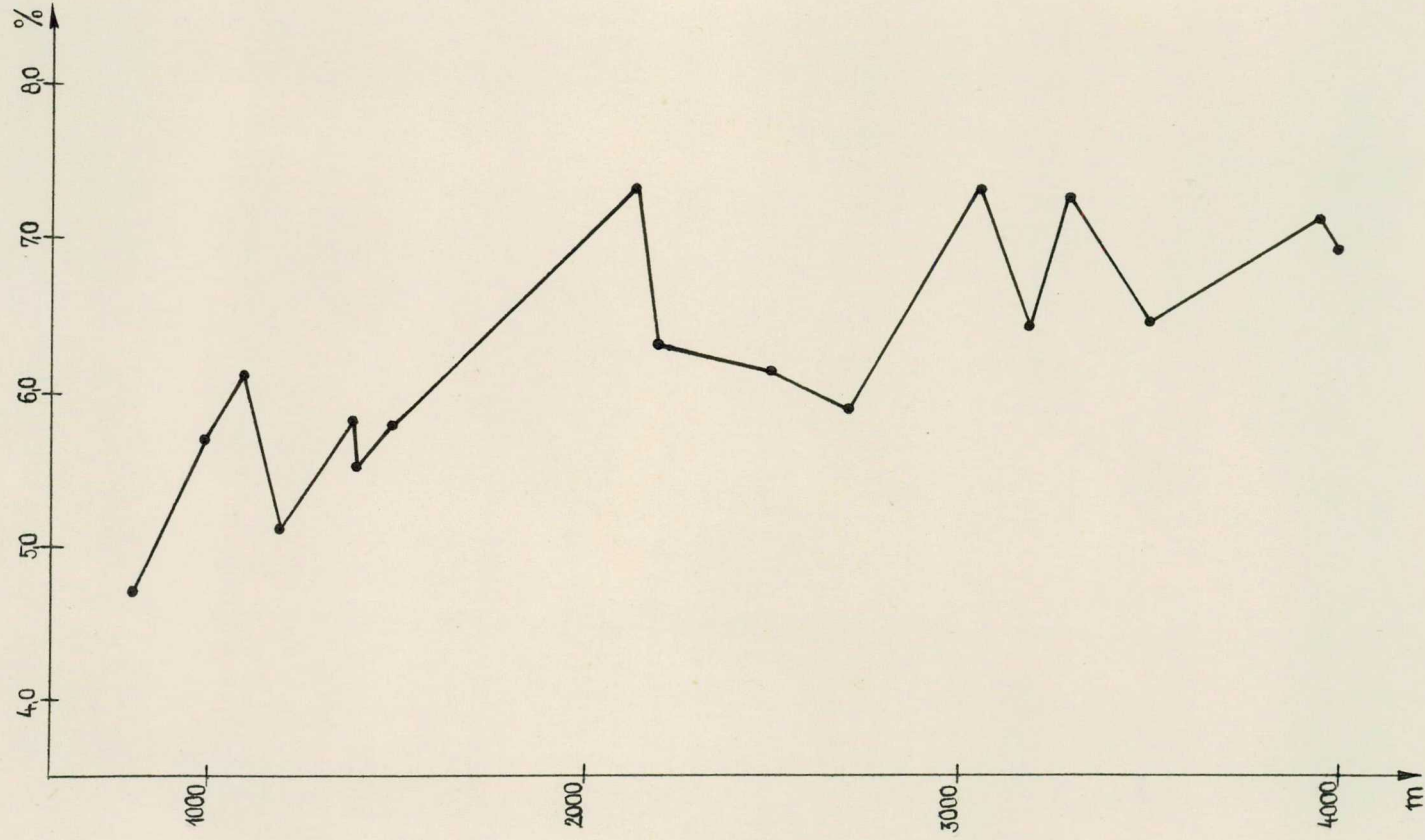
A minták klorit tartalma az összes vasoxid tartalom függvényében



Mint az ábrából kitűnik, a klorit tartalom jó korrelációt mutat a minták összes vastartalmával, melyet FeO -ba átszámolva ábrázoltunk. Kivételt képez a 2500,14 és a 2722,00 m mélységből származó minta. Itt a magas klorit tartalomhoz kis FeO tartalom tartozik. Ha az összes FeO tartalmat ábrázoljuk a mélység függvényében a klorit változásához hasonló lefutású görbét kapunk /11.ábra/.

11. ábra

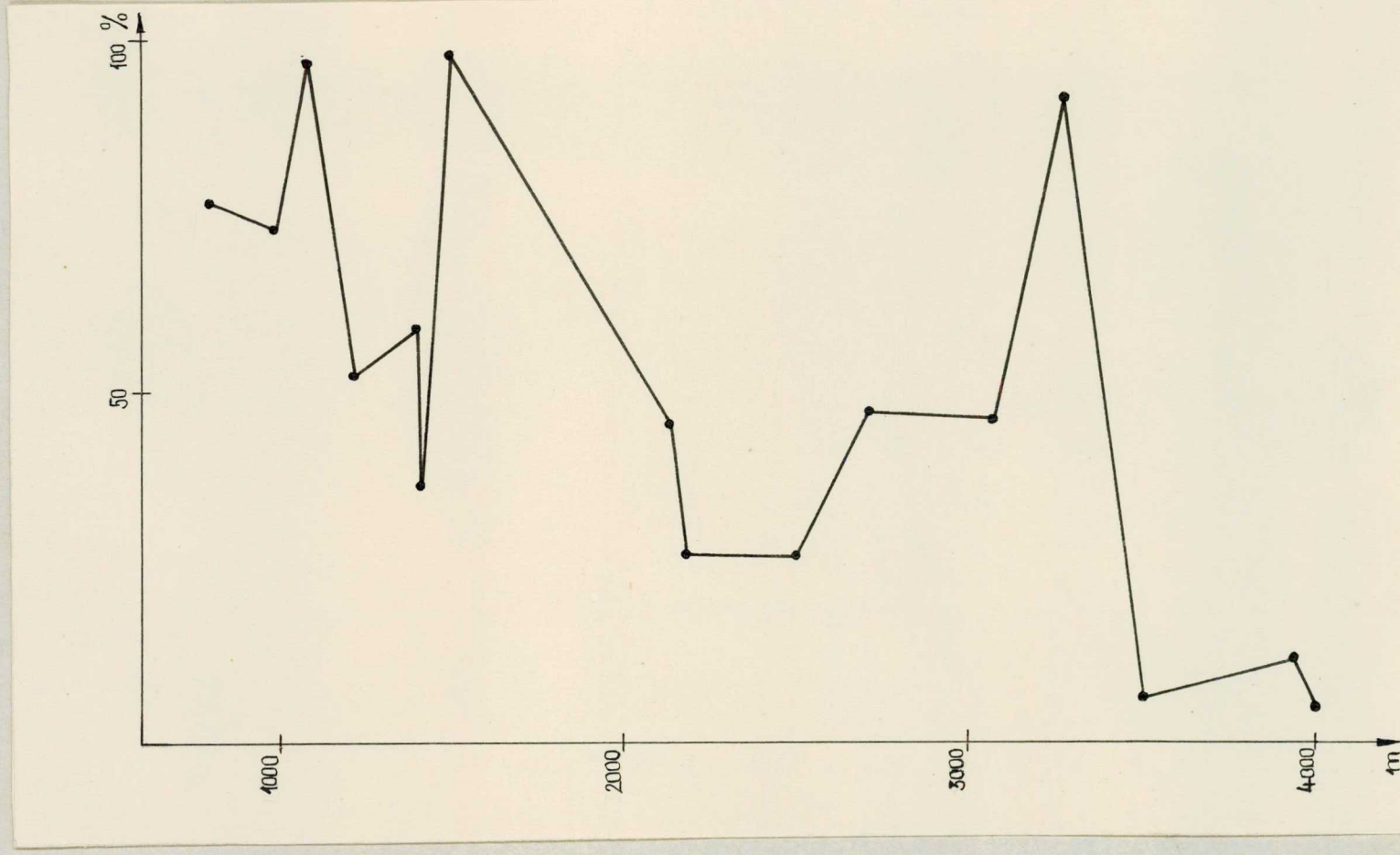
As üsezes PoO tartalom változása a mélységgel



Az amorf anyag mennyiségének változását a 12. ábra szemlélteti.

12. ábra

Az amorf anyag mennyiségének mélységfüggése



Az amorf anyag mennyisége fokozaton csökken a mélységgel a kezdeti viszonylag magas $\sim 10\%$ értéktől egészen $0,5\%$ -ig. Két nagyon kiugró értéket találtunk 3180,15 és 3290,00 m mélységből származó mintáknál.

A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Egy terület agyagásvány megoszlását több tényező befolyásolja. Ezek a tényezők: a forrásterület agyagásványai, a differenciált flokkulálás és a diagenezis. A tényezők együttesen éreztetik hatásukat, így nehéz eldönteni, hogy közülük melyik dominál egy-egy területen.

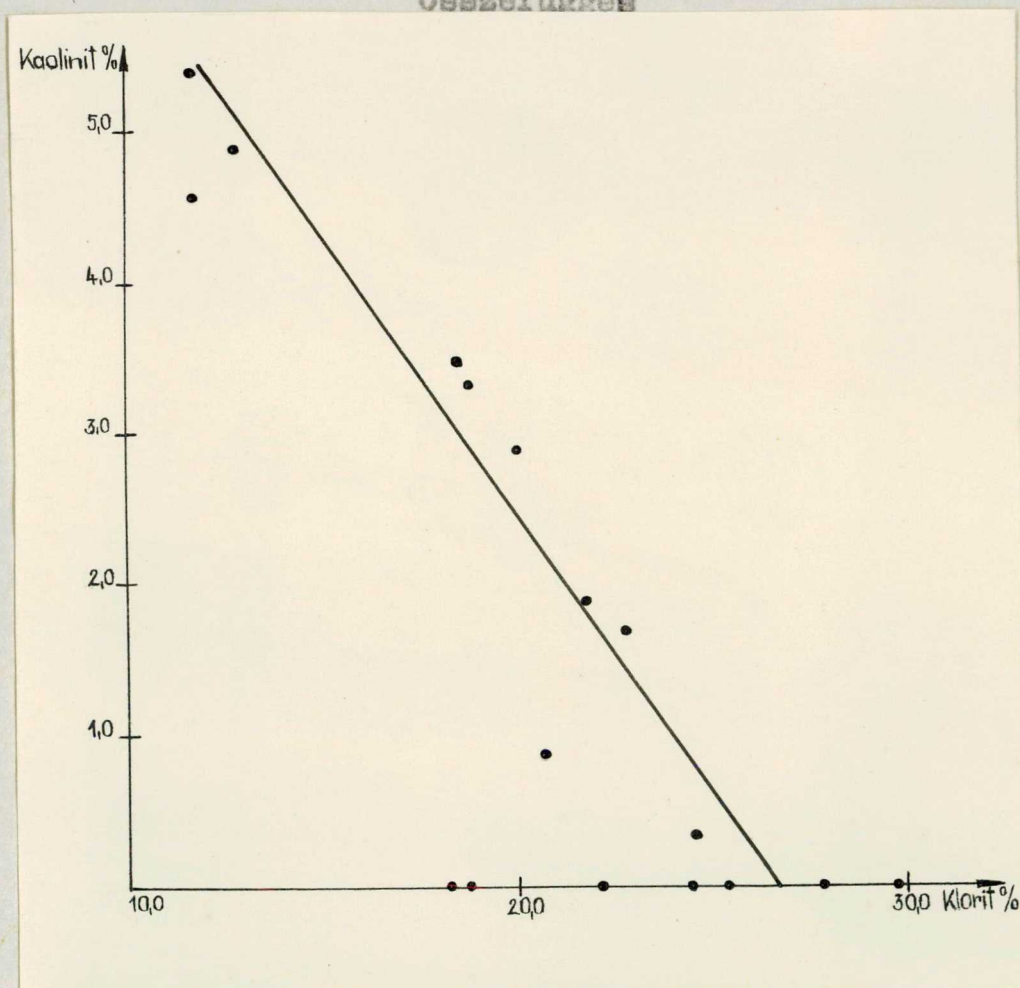
A Makó-l furás maganyagának vizsgálata szerint a furás a medence belső, mélyhelyzetű részének üledéksorát tárta fel. Ezt a helyzetet látszik megerősíteni az is, hogy a minták kaolinit tartalma nagyon kicsi /max. 5 %/. Ez az agyagásványok differenciált flokkulációjával magyarázható. A különböző agyagásványok flokkulációs készsége Beavers és Marshall /lásd Keller 1963/, valamint Porrenza /1966/ szerint kaolinit $\rightarrow$ illit $\rightarrow$ montmorillonit sorrendben csökken, így a kaolinit már partközelségben leülepszik és a medence közepén nem lehet domináns ásvány.

Weaver és Beck /1971/ vizsgálatai szerint a pliocén-miocén minták kaolinit tartalma lebomlik és az Al dioktaéderes klorit kialakulását segíti elő. Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy a kaolinit tartalom a mélységgel csökken. Ez a változás véleményünk szerint a diagenetikus kaolinit $\rightarrow$ klorit átalakulás miatt következik be. Ezt alátámasztja az, hogy a kaolinit és klorit mennyisége között lineáris összefüggés van /13. ábra/. Amennyiben a

kaolinit és a klorit mennyisége a forrásterület agyagásvány összetételét tükrözné, vagy a differenciált flokkulálás határozná meg mennyiségüket, akkor a két ásvány közötti kapcsolat nem lenne ennyire egyértelmű.

13. ábra

A kaolinit és klorit mennyisége közötti összefüggés

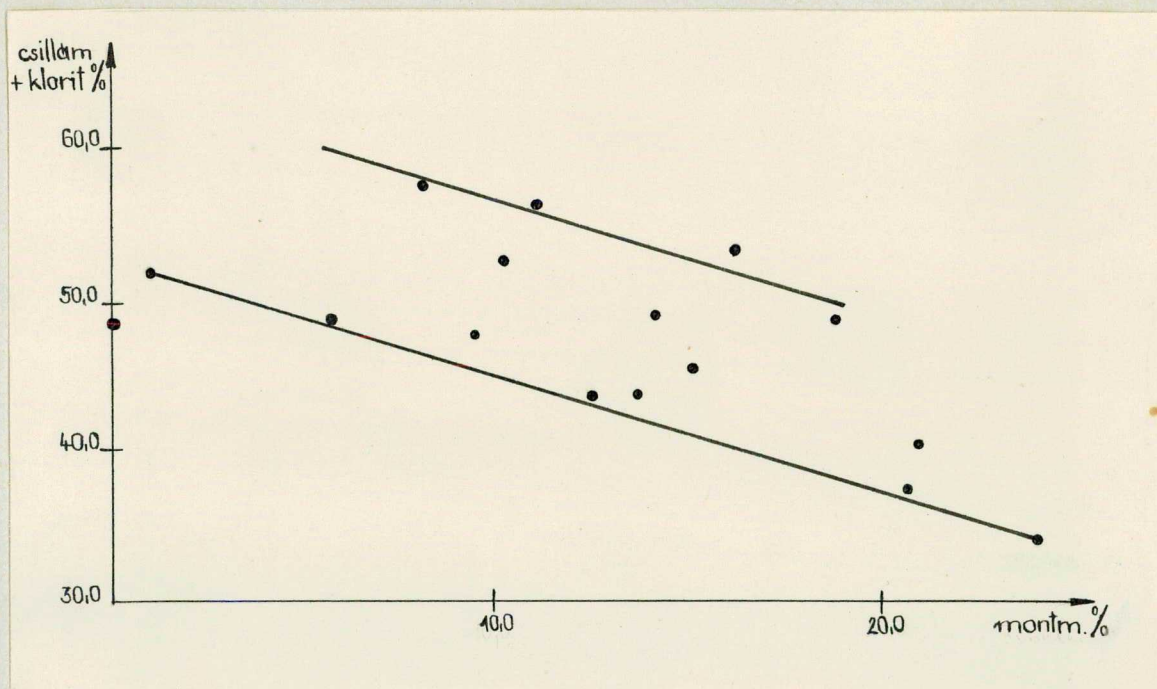


Mivel klorit a mintában eredetileg is jelen volt, ez detritális eredetűnek tekinthető. A klorittartalom növekedése azonban valószínű, hogy diagenetikus átalakulás eredménye.

Sok szerző /Whitehouse és McI¹Carter, 1958; Müller, 1967; Weaver és Beck, 1971/ egy lényeges diagenetikus változásnak tartja a montmorillonit K^+ felvétellel történő átalakulását illites agyaggá. A montmorillonit és csillám, a K-földpát - mely K^+ forrásként szerepelhet a montmorillonit $\rightarrow$ illit átalakulásban - és csillám mennyisége között nem találtunk olyan kapcsolatot, mely a klorit és kaolinit között található. A klorit + csillám mennyiségét a montmorillonit mennyiségének függvényében ábrázolva úgy találtuk, hogy ezek között az ásványok között diagenetikus kapcsolat lehet /14. ábra/.

14. ábra

A klorit + csillám és montmorillonit mennyiség közötti kapcsolat



Ez megfelel Müller /1967/ megállapításának, hogy tengeri környezetben a montmorillonit K^+ és Mg^{2+} felvétellel klorittá és illitté alakul.

Az amorf anyag mennyiségének csökkenése is diagenetikus változásra utal. Nemecz /1967/ szerint a diagenézis előrehaladtával az ásványok rendezettsége növekszik. Ezeknél a mintáknál is az amorf anyag mennyiségének csökkenése a rendezettség növekedésére utalhat.

Vizsgálataink alapján azt is megállapíthatjuk, hogy az agyagásvány megoszlás 2150 - 2196 m között jellegzetes változást mutat. Ez a mélység megfelel a más vizsgálatok alapján megállapított alsó- és felső-pannon határnak.

A kőzettípus és agyagásvány megoszlás között nem találtunk semmiféle összefüggést. Ugyancsak nem találtunk kapcsolatot a karbonát mennyiség és az egyes agyagásványok mennyiségének változása között.

Weaver és Beck /1971/ a diagenetikus változások létrejöttében fontos szerepet tulajdonít a hőmérsékletnek. A kaolinit bomlása szerintük csak 140-170 °C-on indul meg. Vizsgálataink alapján azonban azt tapasztaltuk, hogy a kaolinit átalakulása már alacsonyabb hőmérsékleten is megkezdődött.

A leülepedés körülményeit is tükrözi az agyagásvány megoszlás, mert a tapasztalt diagenetikus változások /kaolinit lebomlás, illit és klorit képződés, a montmorillonit

mennyiség csökkenése / tengeri és lugos környezetre utalnak. /Millot, 1970/. A redukáló környezet hatására a kristályosodottság növekedéséből következtethetünk.

A földpát mennyiségének kicsiny volta annak autigén eredetére utal.

Az alkalmazott kémiai módszerrel nem lehet eldönteni, hogy az ásványok diszkrét fázisként vagy közberétegként szerepelnek, vizsgálataink alapján így a közberétegzettség-ről nem nyertünk felvilágosítást.

ÖSSZEFOGLALÁS

A Makó-1 furásból származó magminták kvarc, földpát, amorf anyag és rétegszilikát tartalmát vizsgáltuk kémiai módszerrel. Vizsgálataink alapján megállapíthatjuk, hogy:

1./ Az Alexiades és Jackson /1966/ által javasolt kémiai módszer alkalmas magminták vizsgálatára, még az igen kis mennyiségben jelen levő alkotórészek is meghatározhatók ezzel a módszerrel.

2./ A módszer segítségével nem az alkotórészek egymáshoz való relatív viszonyát, hanem abszolút mennyiségüket tudjuk mérni, így a meg nem határozott alkotórészekből adódó hibalehetőséget kiküszöböljük és a nagyon kis változásokat eredményező diagenetikus átalakulásokat is követni tudjuk.

3./ A vizsgált ásványok mennyisége a mélységgel változik. A változások tendenciájában 2150-2220 m között változás áll be /görbék meredeksége vagy iránya változik/. Ez a mélység megfelel a geológusok által meghatározott alsó- és felső-pannoniai határnak.

4./ Az alsó és felső pannoniai rétegsorban a változások intenzitása különböző, a felső-pannoniaiban a változások gyorsabbak, az alsó-pannoniai minták ásványi összetételük lassabb változásokra utal.

5./ Az agyagásványok mennyiségi megoszlása /a klorit kis mennyisége/ belső medencebeli helyzetre utal.

6./ Az ásványok mennyiségében a mélységgel bekövetkező

változások iránya olyan, mely megfelel az irodalomban leírt, tengeri környezetben bekövetkező diagenetikus változásoknak:

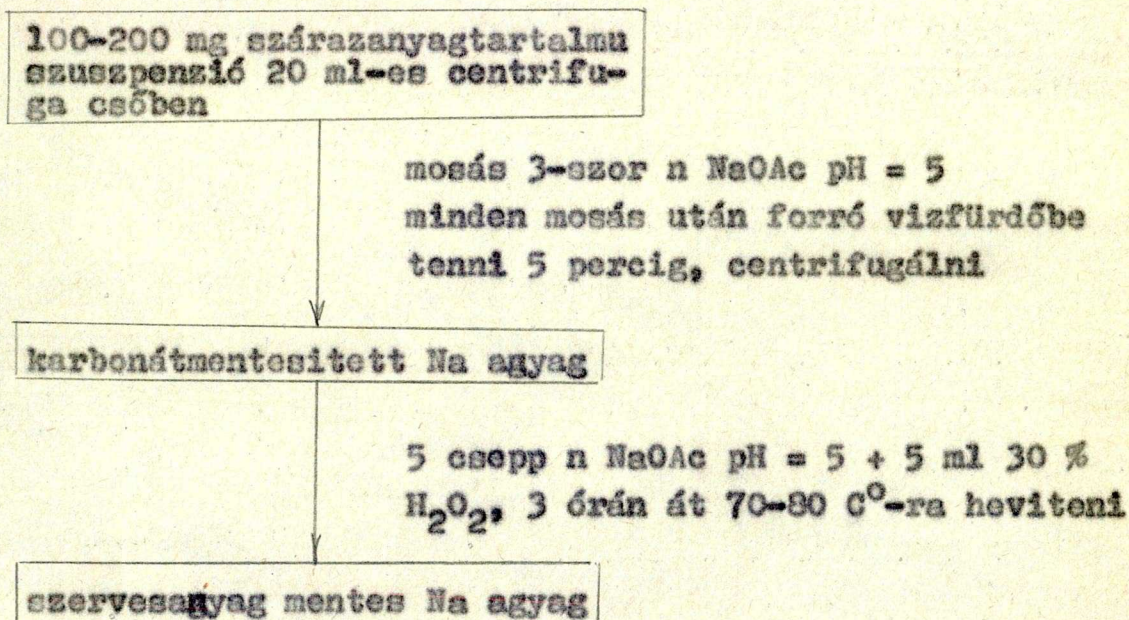
- a kaolinit mennyisége csökken
- a klorit mennyisége növekszik
- a CEC értéke illetve a montmorillonit mennyisége csökken
- a csillám mennyisége növekszik
- a K földpát mennyisége csökken.

P Ü G G E L É K

Részletes módszer agyagásványok, kvare, földpát és amorf anyag meghatározására

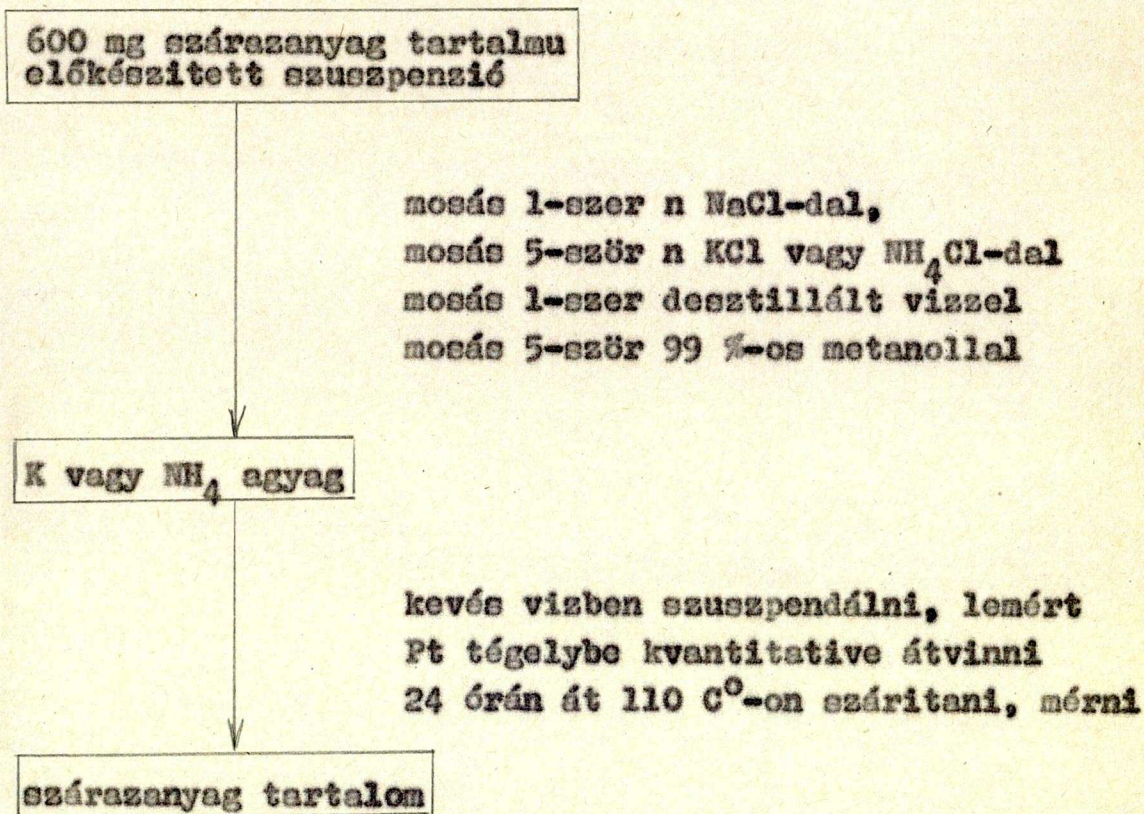
Az őrlött magminták szuszpendálása és a $d \leq 20 \mu\text{m}$ frakció ülepitéssel történő leválasztása után szükséges a minták előkészítése. Az előkészítés menetét az I., a szuszpenzió koncentrációjának meghatározását a II. folyamatábrán foglaltuk össze.

I. ábra



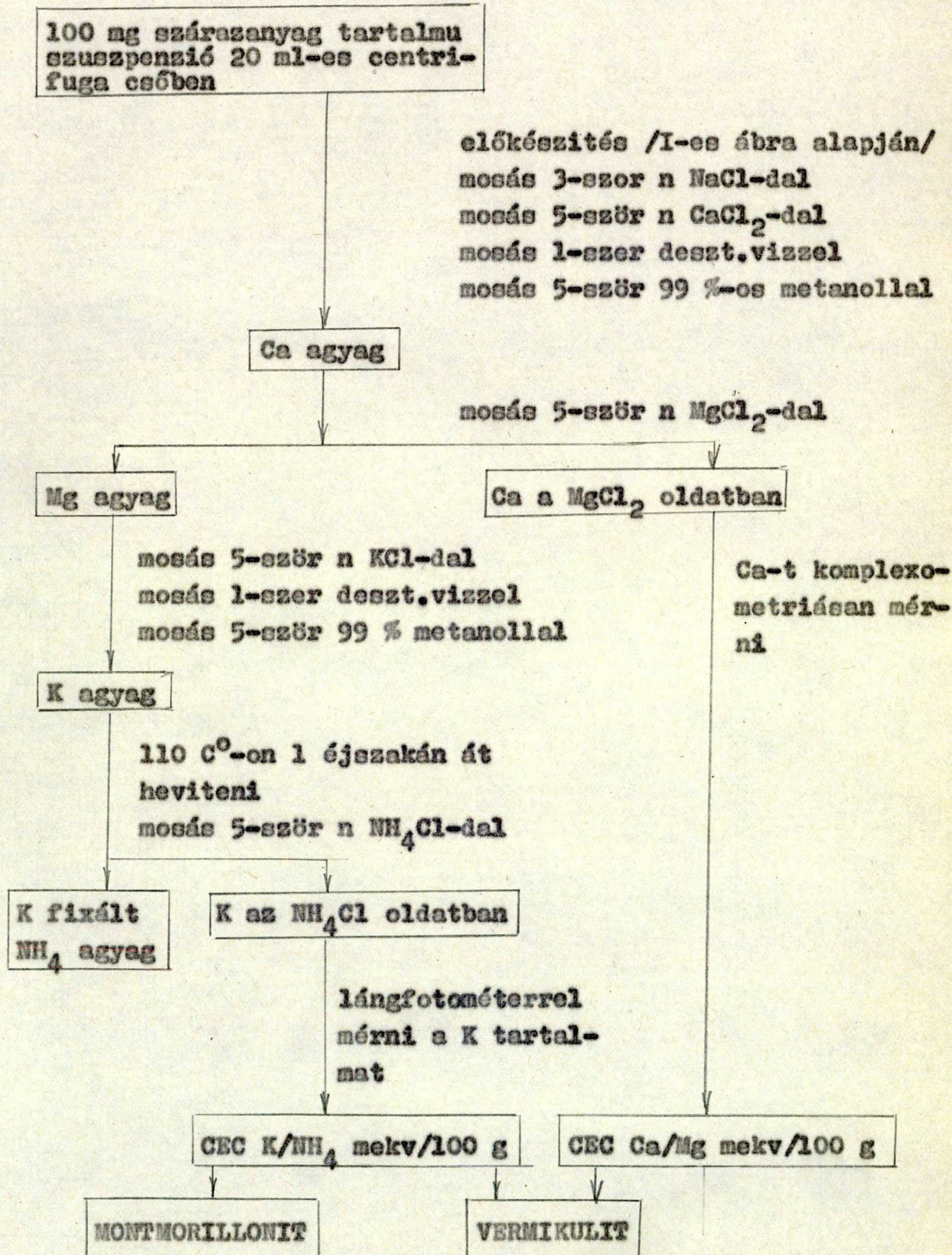
A szuszpenzió koncentrációja a cserepozíciója ionok K-ra vagy NH_4 -ra történő cserélése után platina tégelyben 110 $^{\circ}\text{C}$ -on 24 óráig történő szárítással határozható meg.

II. ábra



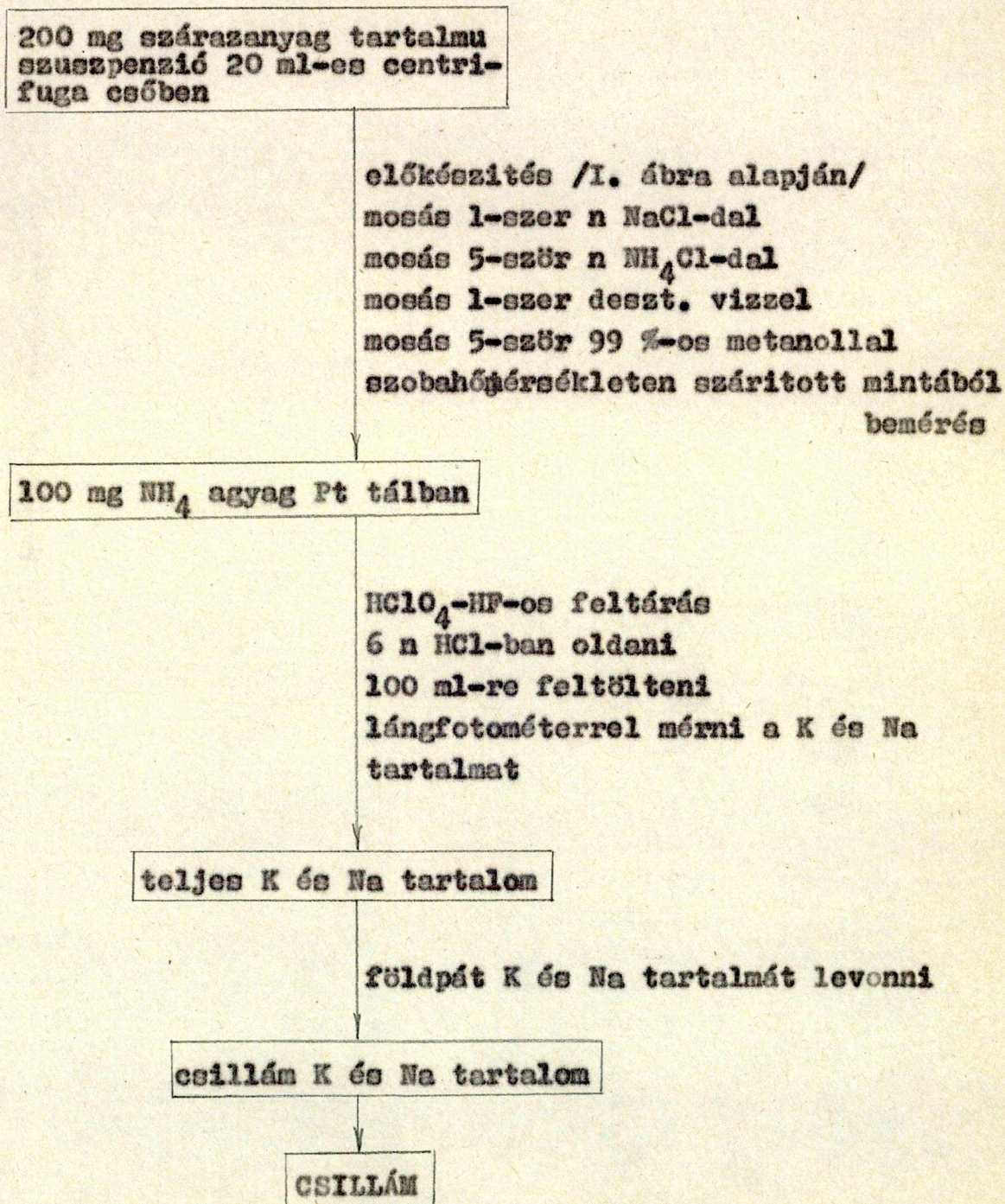
A montmorillonit és vermikulit meghatározását a III. folyamatábrán tüntettük fel. A meghatározásnál lényeges, hogy alaposan, legalább 5 percig rázzuk, vagy keverjük a szuszpenziót az egyes mosások alkalmával.

III. ábra



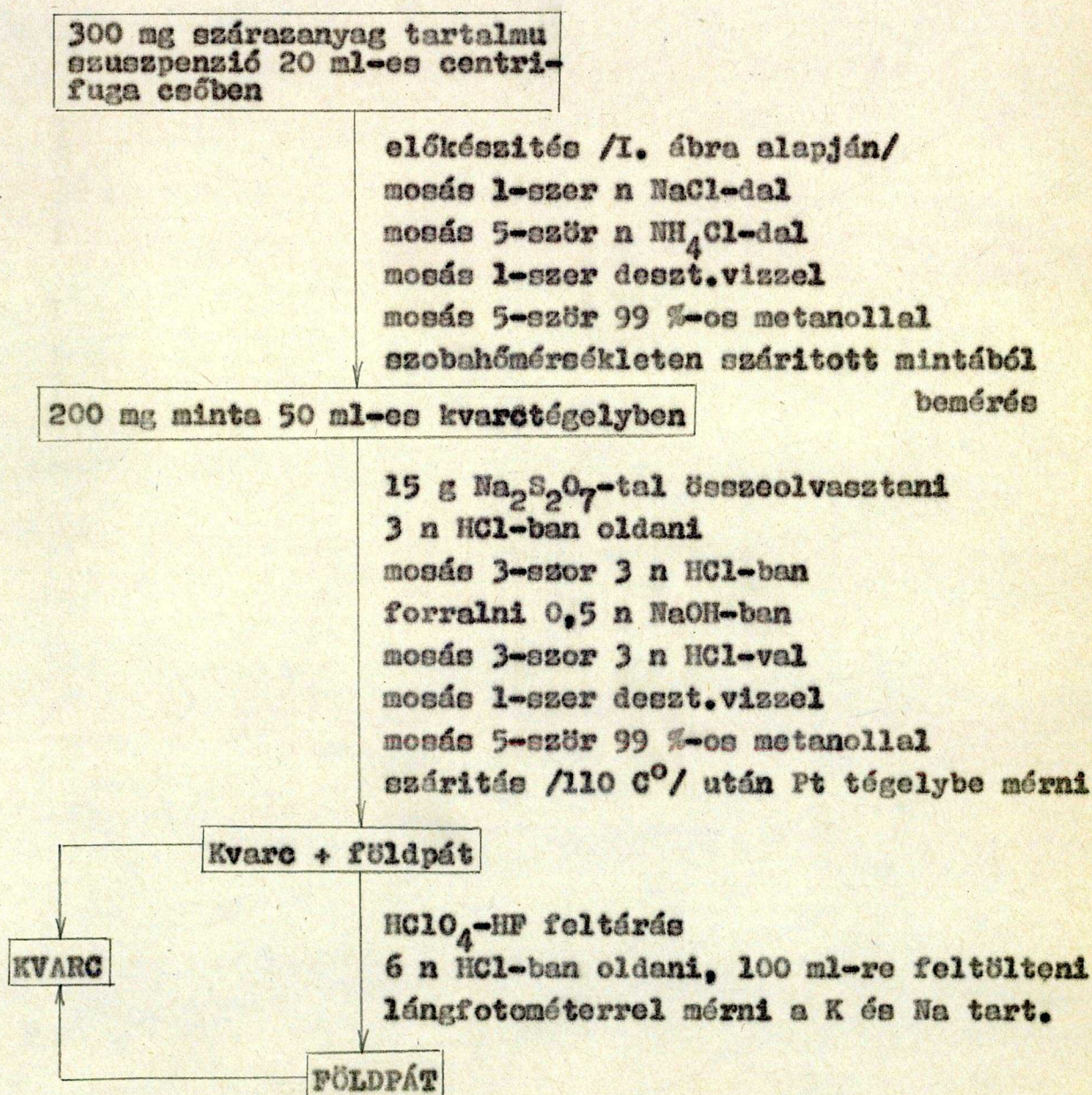
A csillám meghatározást a IV. folyamatábrán tüntettük fel.

IV. ábra



A kvare és földpát meghatározásánál a feltárás során az $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ hamar megolvad, a piszkos szürke olvadék erősen habzik, könnyen kifut a tégléből. Ezért a hevítést nagyon kis lánggal, szakaszosan végezzük. A habzás megszűnte után erős lángu égőn addig hevítjük, míg az olvadék tetején fehér Na_2SO_4 jelenik meg. A meghatározás menete az V. folyamatábrán látható

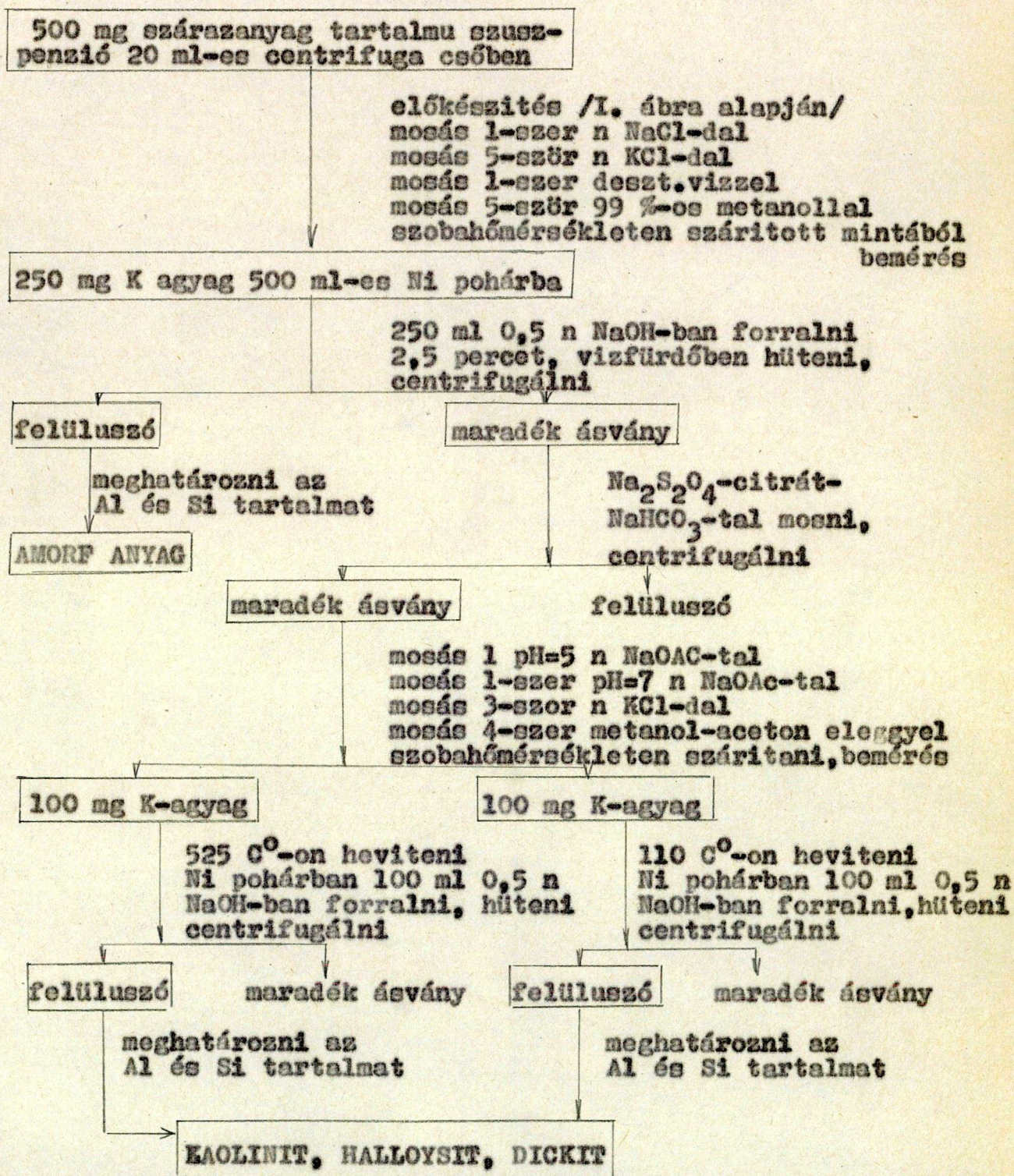
V. ábra



Az amorf anyag, kaolinit és dickit meghatározását a VI. folyamatábrán feltüntetett módon végeztük.

A klorit meghatározásoknál lényeges, hogy a hevítéseket lefedett tégelyben végezzük. A 950°C -ra történő hevítés után, amikor a kemence $\sim 500^{\circ}\text{C}$ -ra lehült, vegyük ki a tégelyt és tegyük exikkátorba. A 300°C -ra történt hevítés után is exikkátorban hagyjuk kihűlni. Mindkét esetben 5 perc hűlés után gyorsan mérjük a tégelyeket. A klorit meghatározás menetét a VII. folyamatábrán foglaltuk össze.

VI. ábra



VII. ábra

200 mg szárazanyag tartalmu
szuszpenzió 20 ml-es centri-
fuga csőben

előkészítés /I. ábra alapján/
mosás 3-szor pH = 7 n NaOAc-tal
mosás 3-szor n NaCl-dal
mosás 1-szer deszt. vízzel
mosás 5-ször n KCl-dal
mosás 1-szer desztillált vízzel
mosás 5-ször 99 %-os metanollal

K agyag

10 ml desztillált vízben szuszpen-
dálni, lemerít Pt téglébe vinni
110 C°-on 24 órán át hevíteni
300 C°-on 24 órán át hevíteni le-
fedett téglében, mérni
950 C°-on 6 órán át hevíteni le-
fedett téglében, mérni

súlyvesztesség 300 és 950 C° között

Egyéb ásványok
vístartalma:

montmorillonit	5 %
vermikulit	5 %
csillám 4,5 -	4,0 %
alkphan	8 %
halloysit	16,3%
kaolinit	14 %
dickit	14 %

KLORIT

FELHASZNÁLT IRODALOM

- Alexiades, C. A., Jackson, M.L.: Quantitative determination of vermiculite in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29. 1965. /522-530/
- Alexiades, C.A., M.L. Jackson: Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 14. 1966 /35-52/
- Alexiades, C.A., M.L. Jackson: Chlorite determination in clays of soils and mineral deposits. Amer. Min. 52. 1967 /1855-1873/
- Buda, Gy., Földváriné M. Vogl, Ibrányiné K. Árkosi, J. Kiss, I. Kubovics, E. Nemecz, L. Stegena: Ásványközettani anyagvizsgálat korszerű módszerei és eszközei. Budapest, 1968.
- Bush, D.C., R.E. Jenkins, S.B. Mc Coleb: Separation of swelling clay minerals by centrifugal method. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 14. 1966 /407-418/.
- Dodd, C.G., F.R. Conley, P.M. Barnes: Clay minerals in petroleum reservoir sands and water sensitivity effects. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 3. 1955. /221-238/
- Ferrell, R.E., Jr and R.E. Grim: The influence of alkaline solutions on the alteration of the clay minerals. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 15. 1967 /293-304/.

- Gray, D.H., R.W. Rex: Formation damage in sandstones caused by clay dispersion and migration. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 14. 1966 /355-366/
- Grim, R.E.: Clay Mineralogy. McGraw-Hill Book Company, Inc. 1953
- Hintze, K.: Handbuch der Mineralogie II. Leipzig, 1897
- Hower, J., T.C. Mowatt: The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonite. Amer. Min. 51. 1966 /825/
- Jackson, M.L.: Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 11. 1963 /29-46/
- Johnston, N.: Role of clay in oil reservoirs. Clays and Clay Technology Bulletin, 169. 1955 /89-93/
- Juhász, Z.: A bentonitok őrlésekor végbemenő kristályszerkezeti változások. Földtani Közlemény. 99. 1969 /22/
- Kiely, P.V., M.L. Jackson: Selective dissolution of micas from potassium feldspars by sodium pyrosulfate fusion of soils and sediments. Amer. Min. 49. 1964 /1648-1659/
- Keller, W.D.: Diagenesis in clay minerals - a review. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 11. 1963 /136-157/
- Koch, S., K.I. Sztrókay: Ásványtan. Tankönyvkiadó, Budapest, 1967
- Konta, J.: Identification of clay minerals and the study of

- argillaceous rocks by the imbibometric method.
Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 10. 1963 /42-61/
- Kulbicki, G., G. Millot: Diagenesis of clays in sedimentary and petroliferous series. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 10. 1963 /329-333/
- Lynn, W.C., L.D. Whitting: Alteration and formation of clay minerals during cat clay development. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 14. 1966 /241-248/
- Millot, G., J. Lucas, R. Wey: Research on evolution of clay minerals and argillaceous and siliceous neoformation. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 10, 1963
- Millot, G.: Geology of Clays. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1970
- Murray, H.H., A.S. Sayyab: Clay mineral studies of some recent marine sediments of the North Carolina Coast. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 3. 1955 /430-441/
- Müller, G.: Diagenesis in Argillaceous Sediments. Diagenesis in Sediments. Elsevier Publishing Co. Amsterdam, 1967
- Nelson, B.W.: Clay mineral diagenesis in the Rappahannock Estuary: an explanation. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 11, 1963 /210-211/
- Nemecz, E.: Az agyagásványok képződési folyamatai különös tekintettel a hazai előfordulásokra. Akadémiai doktori értekezés, Veszprém, 1967
- Nemecz, E.: Jelentés, Veszprém, 1968

- Nemecz, E.: A mállási folyamatok geokémiája. Az üledékes petrológia újabb eredményei, Budapest, 1971
- Nemecz E.: Agyagásványok. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973
- Nemecz E., Gy. Varju: Sárospataki /hidrotermális illit/montmorillonit/ kémiai és szerkezeti sajátosságai. Földt. Közl. 100. 1970 /11-22/
- Oinuma, K., K. Kobayashi: Quantitative study of clay minerals in some recent marine sediments and sedimentary rocks from Japan. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 14. 1966 /209-219/
- Péter, É., A. Kálmán: Quantitative X ray analysis of crystalline multicomponent systems. Acta Min. 41. Fasc. 4 1964 /411-422/
- Porrenga, D.H.: Clay minerals in recent sediments of the Niger delta. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 14. 1966 /221-233/
- Rainwater, F.H., L.L. Thatcher: Si determination. Methods for Collection and Analysis of Water Samples, Geological Survey Water - Supply Paper 1454 Washington 1960
- Raman, K.V., M.L. Jackson: Layer charge relations in clay minerals of micaceous soils and sediments. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 14. 1966 /53-68/
- Rex, R.W., B.D. Martin: Clay mineral formation in sea water by submarin weathering of K feldspar. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 14. 1966 /235-240/

- Snell, F.D., C.T. Snell: Al determination. Colorimetric Methods of Analysis, D. van Nostrand Company Inc. Toronto New York London 1951
- Van Olphen, H.: Compaction of clay sediments in the range of molecular particle distance. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 11, 1963 /178-189/
- Viczián, I.: Agyagásványok diagenézise. Az üledékes petrológia újabb eredményei. Budapest, 1971
- Viczián, I.: Karbonátos kőzetek agyagásványai. Kézirat. 1974. Budapest
- Weaver, Ch. E.: A discussion on the origin of clay minerals in sedimentary rocks. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 5, 1958 /159-173/
- Weaver, Ch. E., K.C. Beck: Clay water diagenesis during burial: How mud becomes gneiss. The Geological Society of America 1971 Special Paper 134
- Welte, D.H.: Organic Matter in Sediments. Organic Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1969
- Whitehouse U.G., R.S. McCarter: Diagenetic modification of clay mineral types in artificial sea water. Clays and Clay Minerals, Natl. Conf. 5, 1958 /81-120/

T A R T A L O M

	Oldal
Bevezetés	1.
Elméleti rész	5.
I. Az agyagásványok szerkezete	5.
II. Agyagásványok képződése	9.
III. Agyagásványok a geokémiai ciklusban	11.
Kísérleti rész	27.
I. Kísérleti módszerek	27.
II. Kísérleti anyagok	34.
III. A módszerrel kapcsolatos észrevételek	36.
IV. Kísérleti eredmények	41.
A kísérleti eredmények értékelése	57.
Összefoglalás	62.
Függelék	64.
Felhasznált irodalom	72.

