

AZ ANOXIKUS TARDI AGYAG (OLIGOCÉN) ULEDEKKÉPZŐDÉSÉNEK GEOKÉMIAI VIZSGÁLATA

BRUKNERNE WEIN ALICE—VETŐ ISTVAN—DUDICH ENDRE

M Áll Földtani Intézet Budapest, Népstadion út 14
H—1143

ETO 550 4 552 52(234 373 1/2+234 373 3/5)

T á r g y s z a v a k geokémia, lamináció, agyag, IR-spektrometria, oszlopkromatografia, gaskromatografia, emissziós színképelemzés, kémiai elemzés, Dunántúli-kozphegyseg, Budapest, Északi-kozphegyseg



No 174

A Tardi Agyagot három alapfúrasban [Alcsútdoboz 3 (Ad 3), Kiscell 1 (K 11) és Cseicpvaralja (Cs 11)], valamint felsőpetényi fúrásokból származó mintákon vizsgáltak a MÁFI laboratóriumai szerves- és szervetlen-geokémiai módszerekkel (IR-spektrometria, oszlopkromatografia, gaskromatografia, emissziós színképelemzés, nedves vegyelemzés)

A Tardi Agyagban alulról felfele három tagozat nem laminált, gyengen laminált és erősen laminált különíthető el. A sósavban oldhatóan maradék alulról felfele 40—60%-ról 75—85%-ra, a C_{org} tartalom pedig 0,3—1,0%-ról 1,0—4,1%-ra növekszik.

A vizsgált minták szerves anyaga néhány mutató — bitumen/ C_{org} , $\Sigma CH/hetero$ vegyületek, $\Sigma CH/C_{org}$, normal-alkanok eloszlása — alapján erősen laminált. A felsőpetényi minták anyaga kissé ertettebb a többinél. A szerves anyag kevert — vízi és szárazföldi — eredetű. A Kiscell 1 és a felsőpetényi mintáknál a szárazföldi alkotók túlsúlya valószínűsíthető a keirogén negatívabb $\delta^{13}C$ értéke, a magasabb pirisztán/fitán arány és az alacsonyabb telített CH/aromás CH arány alapján. A szerves-geokémiai vizsgálatok eredményei alátámasztják azt a feltevést, hogy az oligocén korai szakaszában a területen O_2 -szegény, sőt anoxikus uledékképződés folyt, ellentétben az eocén vegyi jól szellőzött tengeri uledékképződéssel.

A Tardi Agyag felső, erősen laminált részének vastagsága és átlagos C_{org} tartalma legnagyobb az Ad 3, közepes a K 1 és legkisebb a Cs 1 sz. fúrasban. A C_{org} tartalom ilyen változását valószínűleg az uledékképződési sebesség hasonló területenkénti változása okozta. A C_{org} tartalommal együtt a kőzetanyag és az összes nyomelemtartalom (14 elemre értékelve) is jelentősen nagyobb a Tardi Agyagban, mint a Budai Márgában — emelkedik az erősen laminált részig bezárólag, majd kissé visszaesik a Kiscelli Agyagban. A nyomelemtartalom jelentős különbséget mutat a három fúras között. A nyomelemtartalom legszegényebb a K 1, leggazdagabb a Cs 1 sz. fúras anyaga, e tekintetben az Ad 3 sz. fúras köztes helyzetű. Az elvileg különböző viselkedésű elemek, ill. elemcsoportok — a Ba kivételével — nem mutatnak viselkedésbeli különbséget. Így valószínűsíthető, hogy a különböző tenyeztek egyöntetűen abba az irányba hatottak, hogy a nyomelemtartalom az erősen laminált Tardi Agyagban erje el a maximumát.

A földtani környezet, a szerves-geokémiai mutatók és a szervetlen-geokémiai adatok teljes összhangban anoxikus környezet és uledékképződés kialakulására utalnak, amely az erősen laminált rétegcsoport képződésében kulminált. Az erősen laminált rétegcsoportt szervetlen-geokémiai paramétereit jó összhangban vannak a mai Fekete-tengeri anoxikus uledékeinek megfelelő adataival.

Bevezetés

A Tardi Agyaggal azonos korú anoxikus képződmények a Paratethys medencében a Rajna-árokától az Aral-tóig megtalálhatók BÁLDI (1983) földtani megfontolásokból a Tethystől való elzáródással magyarázza az anoxikus viszonyok kialakulását

Az utóbbi évtizedben számos publikáció foglalkozott a Paratethys e potenciális szénhidrogén-anyakőzetnek számító uledékeinek szerves anyagával és részben nyomelemeivel is (Rajna-árok WELTE 1979, Dél-német molassz-medence GERHARD 1982, Szlovák Kárpátok SIMÁNEK et al 1981, Lengyel Kárpátok GUCWA—WIESER 1980, Ukrán Kárpátok GABINET—KULCSIKIJ—MATKOVSKIJ 1976, Román Kárpátok GRASU et al 1981)

Munkánkkal a Tardi Agyag uledékképződési körülményeinek tisztázásához, potenciális anyakőzetként való megítéléséhez kívánunk hozzájárulni. Egyben az eocén—oligocén határ koruli magyarországi földtörténeti események geokémiai aspektusaihoz is kívánunk adatokat szolgáltatni. Vizsgálatainkról az IGCP 174 projectje (eocén végi események) visegrádi munkaulésán (1983 márc 28 —ápr 1) számoltunk be

A minták származása és földtani környezete

A vizsgált magminták 3 alapfúrásból: Alcsútdoboz 3 (Ad 3), Kiscell 1 (K 1), Cserépváralfa 1 (Cs 1) és a felsőpetényi terület több fúrásából származnak (1. ábra) és a teljes Tardi Agyagot — alsó, nem laminált, középső „gyengén laminált” és felső, erősen laminált részek — képviselik (A középső részben laminált és nem laminált szakaszok váltakoznak). A három alapfúrásban a Tardi Agyag folyamatosan fejlődik ki a Budai Márgából, míg a megmintázott felsőpetényi fúrásokban ez gyakran kimarad és a Tardi Agyag eocén vagy triász mészkőre települ. A Cs 1 sz. fúrásban a Tardi Agyagra uledékfolytonossággal települ a nem laminált kiscelli agyag, míg az Ad 3 sz. fúrásban, ill. a felsőpetényi fúrásokban időbeli megfelelője, a Hátszegyi Homokkő települ a Tardi Agyagra eróziós diszkordanciával. A K 1 sz. fúrásban negyedidőszakai képződmények települnek a Tardi Agyagra. A Tardi Agyag megnevezés litológiailag megtévesztő, mivel a formációt felépítő kőzetek meszesebbek és durvább szemcséjűek a valódi agyagnál. Az alsó, nem laminált részt mészmárga, a középső, gyengén laminált részt mészmárga, márga, márgás aleurit, míg a felső, erősen laminált részt márgás aleurit, aleurit építi fel (KÁZMÉR M. kéziratosa közlése).

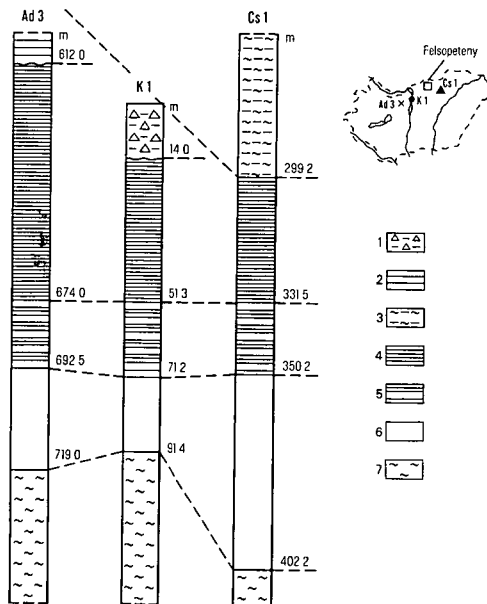
A három alapfúrás részletes rétegtani jellemzését BÁLDI T. (1983) közölte. Figyelemre méltó, hogy a gyengén laminált rész vastagsága mindhárom alapfúrásban igen hasonló, míg az erősen laminálté jelentős különbségeket mutat (Ad 3 > K 1 > Cs 1). A gyengén laminált rész nagy valószínűséggel azonos időtartam alatt halmozódott fel mindhárom fúrásnál (BÁLDI 1983). A Cs 1 sz. fúrásból, melyben az uledékfelhalmozódás a Tardi Agyag és fekvője, ill. fedője között egyaránt folyamatos volt, a Budai Márgából és a Kiscelli Anyagból is vizsgáltunk mintákat.

1 ábra A Tardi Agyag települési viszonyai és vázlatos litosztratigráfia az Ad 3, K 1 és Cs 1 sz. fúrásokban

1 Negyedidőszaki képződmények, 2 Hárshegyi Homokkő, 3 Kiscelli Agyag, Tardi Agyag 4 erősen laminált, 5 gyengén laminált, 6 nem laminált, 7 Budai Marga

Fig. 1 Position and schematic lithostratigraphy of the Tard Clay in boreholes Ad 3, K 1 and Cs 1

1 Quaternary, 2 Hárshegy Sandstone, 3 Kiscelli Clay, Tard Clay 4 strongly laminated, 5 slightly laminated, 6 non-laminated, 7 Buda Marl



Szerves-geokémiai vizsgálatok

Vizsgálati módszerek

A szerves anyag vizsgálatánál a BRUKNERNÉ—VETŐ (1983) által leírt eljárást követtük, csupán a kétlépéses extrakció helyett a porított minta extrakciójára szorítkoztunk. A telített CH gázkromatográfiás vizsgálatát SZŰCS—BRUKNERNÉ (1982) szerint végeztük. A kerogén stabil C-izotóp arányának meghatározását HOLZHACKER K. végezte a KBFI-ben HCl-el karbonátmentesített és előzetesen kiextrahált mintákon.

Eredmények

A szervesanyag-vizsgálatok eredményeit az 1 és 2 táblázatban foglaljuk össze.

Mélység szerinti változások

Első lépésben nagyobb időkeretbe helyezve, fekvőjével és fedőjével együtt tekintjük át a Tardi Agyag geokémiai jellemzőit. A Cs 1 sz. fúrás paleogénjének geokémiai szelvényén (2 ábra) az éles C_{org} -maximum világosan mutatja az anoxikus Tardi Agyagot. A maximum aszimmetrikus, a C_{org} tartalom felfelé egyre gyorsabban nő, majd a Tardi és Kiscelli Formáció határán hirtelen lecsökken. Ugyanakkor a HCl-ben oldhatatlan anyag (o_a) mennyisége felfelé, a gyengén és erősen laminált részek határáig gyorsan nő, de a Tardi és Kiscelli Formáció határán nem mutatkozik a C_{org} tartaloméhoz hasonló csökkenés.

Az organikus agyag mennyiségének a Budai Márga—Tardi Agyag összletben felfelé észlelt növekedése csak a nem-karbonátos alkotók felhalmozódásának gyorsulásával magyarázható, mivel a Tardi Agyag felhalmozódási sebessége legalábbis azonos, sőt valószínűleg nagyobb, mint a Budai Márgáé, aszerint, hogy melyik földtani kor skálát (ROTH 1974, HARDENBOL—BERGGREN 1977, MARTINI 1980, BUKRY 1980) fogadjuk el. A laminált Tardi és a nem laminált Kiscelli Agyag éles határa arra mutat, hogy a fenékvíz O_2 tartalmának megnövekedése gyorsan következett be, ill., hogy az O_2 tartalmú fenékvíz stabilizálódott a Kiscelli Agyag felhalmozódása során.

A Tardi Agyag geokémiai szelvényein a három alapfúrás mintáit együtt ábrázoltuk, vonatkoztatási szintnek az erősen és gyengén laminált részek határát használva (3. ábra). Mivel a felsőpetényi szelvények nem azonosíthatók az alapfúrásokkal, csupán a területi eltéréseknél foglalkozunk velük. A 3. ábrán jól látható, hogy a C_{org} mennyisége a lamináltság fokozódásával nő, maximumot ér el az erősen laminált részben, majd annak tetején csökkenni látszik. Az erősen laminált résznek e három alapfúrásban észlelt eltérő vastagsága, ill. az Ad 3 és K 1 sz. fúrásban kimutatott részleges eróziója miatt a C_{org} mennyiségének függőleges változását nehéz tisztázni a vizsgált korszakú mintával. A sósavban oldható szulfáthoz kötött kén mennyiségének mélység szerinti változása a C_{org} -hez trendjében hasonló képet mutat (3. ábra). A FeS_2 -hoz kötött kén mennyisége, ill. e kétféle kén összege viszont a gyengén laminált szakaszban a legnagyobb (3. ábra). Ismeretes, hogy nagy szervesanyag-tartalmú anoxikus üledéknél a természetes radioaktivitás jó fokmérője lehet a C_{org} mennyiségének. Mivel a radioaktív karottázis folyamatos információt ad a természetes radioaktivitásról és ezen keresztül remélhetőleg a C_{org} tartalomról is, összehasonlítottuk az Ad 3 sz. fúrás Tardi Agyagjának természetes gamma szelvényét és a C_{org} tartalom adatokat (4. ábra). Látható, hogy a görbe lefutása eléggé jól követi a korszakú C_{org} adatból kirajzolódó trendet (Az erősen laminált szakaszban mért igen éles minimumok az anoxikus üledékképződéstől geokémiailag idegen homok-, ill. tufarétegektől erednek). A Tardi Agyag környezeténél jóval nagyobb természetes radioaktivitására HEGYI et al. (1981) hívták fel a figyelmet.

Két, geokémiailag nem vizsgált budapesti fúrásban — H-302 jelű metrófúrás, ill. Városmajor 1 — a Tardi Agyag természetes gamma görbéje hasonló az Ad 3 sz. fúrásban észleltéhez. Így a Tardi Agyag képződésének végén mutatózó C_{org} tartalom csökkenés nem tekinthető lokális jelenségnek. Az anoxikus körülmények változatlansága mellett ez a fenékre érkező szerves anyag mennyiségének csökkenésével és/vagy a fenéken végbemenő szerves anyag oxidáció felgyorsulásával magyarázható.

A fenékvíz O_2 tartalma a laminált jelleg felfelé való erősödéséből és a C_{org} tartalom ugyanilyen irányú növekedéséből következtetve csökkent a Tardi Agyag felhalmozódása során. Ezt a megállapítást megkíséreljük ellen-

őrizni a $\frac{prisztán}{n - C_{17}}$ hányados vizsgálatával. LIJMBACH (1975) szerint az aerob bakteriális oxidáció lelassulása e hányados növekedéséhez vezet az ilyen környezetben keletkezett kőzetekből származó olajokban. Feltételezhetjük, hogy ez a megállapítás a kőzetextraktumokra is igaz. A három vizsgált szelvény extraktumaiban mért $\frac{prisztán}{n - C_{17}}$ hányados értékek az 5. ábrán láthatók. Az Ad 3, K 1 és Cs 1 sz. fúrás erősen laminált részein mért 1,2–4,2-es hányadosok

1 táblázat

A vizsgált oligocén pelit minták földtani és szerves-geokémiai alapadatai

Mintaszám MAFI	Fúrás	Mélység	HCl-ben oldhatatlan anyag	C _{org}	Bitumoid
		(m)	(%)		(ppm)
2164 01	Ad 3	633,1	86	1,33	420
2164 02		646,5	84	4,24	2310
2164 03		658,0	83	3,65	2400
2164 04		668,0—669,1	79	2,91	810
2164 05		680,7	44	1,90	520
2164 06		700,7	47	0,58	470
1262 01	K 1	19,3	79	2,08	1170
1262 02		26,2	77	1,60	790
1262 03		33,0	84	1,44	600
1262 04		40,0	75	2,65	1450
1262 05		47,5	85	1,65	790
1262 06		54,0	55	1,33	570
1262 07		61,0	53	1,09	450
1262 08		68,8	85	1,40	790
1262 09		75,2	55	1,09	380
1262 10		82,4	3	0,04	30
1262 11		89,0	39	0,67	190
1463 05	Cs 1	201,8—202,2	96	0,07	40
1384 08		211,0—211,2	66	0,32	80
1463 06		240,2—240,6	65	0,34	80
1463 07		279,4—279,6	66	0,28	80
2044 02		280,0—281,0	63	0,24	70
1384 09		281,5—281,8	92	0,33	70
2044 03		314,7—314,9	53	0,84	660
1463 08		321,4—321,6	85	1,28	670
2044 04		331,8—333,0	91	1,53	360
1384 10		358,8—359,0	17	0,21	140
1463 09		361,2—361,4	64	0,80	170
2044 05		371,1—372,3	41	0,36	160
1463 10		396,7—396,9	45	0,20	60
2044 06	412,4—412,6	24	0,11	110	
2352 01*	H 5	79,0	46	2,09	1140
2352 02		84,5	40	1,68	1380
2352 03	H 6	83,0	65	1,76	1050
2352 04		84,0	80	2,51	1310
2352 05	H 10	83,0	95	3,09	1570
2352 06	381	77,9	48	0,62	340
2352 07	387	268,8	8	2,30	2580

* 235201-07 felsőpetenyi minták

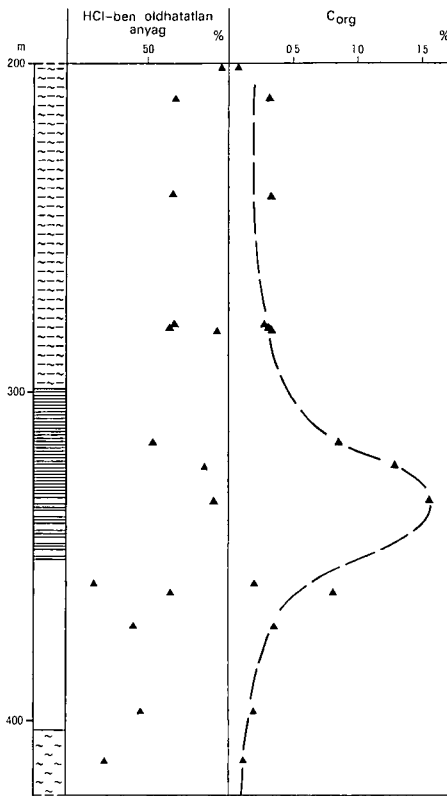
A vizsgált tardi agyag minták kerogénjének stabilitás

Mintaszám MÁFI	Furás	Melység (m)	Kerogen (¹³ C ‰)	SFeS ₂	SSO ₄	Birtu			
				(%)		$\frac{\Delta_{720}}{\Delta_{750}}$	$\frac{\Delta_{1350}}{\Delta_{1470}}$	$\frac{\Delta_{1610}}{\Delta_{1470}}$	
2164 01	Ad 3	633,1	-24,0	0,19	0,03		0,51		
2164 02		646,5	-24,0	1,62	0,40		0,48		
2164 03		658,0	-24,0	1,63	0,55		0,54		
2164 04		668,0—669,1		-23,4	1,77	0,53		0,53	
2164 05			680,7	-22,3	1,26	0,61		0,57	
2164 06			700,7	-22,2	0,19	0,13		0,50	
1262 01	K 1	19,3	-22,0	1,56	0,81	1,39	0,49	0,30	
1262 02		26,2	-22,7	0,62	0,65	1,77	0,47	0,38	
1262 03		33,0	-24,4	1,01	0,50	1,59	0,46	0,45	
1262 04		40,0	-21,2	1,56	0,56	1,47	0,51	0,30	
1262 05		47,5	-27,4	1,42	0,31	1,85	0,46	0,31	
1262 06		54,0	-24,8	1,96	0,06	0,98	0,55	0,39	
1262 07		61,0	-23,9	0,97	0,04	0,87	0,52	0,38	
1262 08		68,8	-26,6	1,66	0,57		0,44	0,20	
1262 09		75,2	-24,2	1,05	0,10	0,95	0,49	0,21	
1262 10		82,4		0,17	0,02				
1262 11		89,0		0,86	0,12				
2044 03	Cs 1	314,7—314,9	-23,7	0,77	1,65		0,45		
1463 08		321,4—321,6	-21,3	1,65	0,46	4,89	0,43		
2044 04		331,8—333,0	-23,4	2,97	0,19	2,15	0,51		
1384 10		358,8—359,0	-22,6	0,78	0,10	1,29	0,52		
1463 09		361,2—361,4	-22,4	0,60	0,07	1,30	0,52		
2044 05		371,1—372,3	-23,5			0,95	0,49		
2352 01	Felsőpeteny	H 5	79,0	-22,1	4,10	0,23	0,52	0,43	
2352 02		H 5	84,5	-24,7	2,87	0,10	1,07	0,52	
2352 03		H 6	83,0	-22,4	10,7	0,34	0,57	0,49	
2352 04		H 6	84,0	-26,7	0,63	0,17	0,97	0,53	
2352 05		H 10	83,0	-28	2,20	0,66	1,58	0,47	
2352 06		381	77,9	-27,2	0,88	0,17	0,75	0,50	
2352 07		387	286,8		0,29	0,06	0,78	0,51	

2 táblázat

C-izotóp aránya, kéntartalma és az extraktum jellemzői

moid		CH _{tel}	OH _{ar}	Gyanta	Aszfalten	CPI	$\frac{n-C^{22-}}{n-C^{22+}}$	$\frac{pr}{f}$	$\frac{pr}{n-C^{17}}$
$\frac{\Delta_{1710}}{\Delta_{1470}}$	$\frac{\Delta_{1720-40}}{\Delta_{1470}}$	(% bitumoidban)							
0,97	0,63	19,3	6,4	66,5	4,5	1,86	0,19	0,48	0,94
1,20		9,3	5,6	80,7	4,1	3,03	0,26	0,15	1,12
1,19		9,3	7,5	76,7	6,1	2,45	0,12	0,09	1,98
0,80		14,9	9,5	71,3	4,2	2,84	0,11	0,16	4,19
1,08		10,9	5,3	63,9	19,9	1,06	0,14	0,10	1,20
0,91	1,01	15,4	5,7	67,3	11,5	1,67	0,23	0,15	0,74
0,73		16,0	14,0	60,0	10,0		1,76	0,46	2,45
0,86									
0,93		11,0	10,0	59,0	18,0	1,50	0,95	0,64	1,34
0,69		13,0	15,0	58,0	11,0	1,37	0,68	0,46	3,07
0,84		14,0	12,0	58,0	13,0	1,04	0,96	0,90	2,15
0,82		10,0	14,0	58,0	15,0		1,44	0,80	1,11
0,81		10,0	16,0	63,0	9,0		1,57	0,67	1,06
0,43		22,0	13,0	57,0	5,0		1,60	0,47	1,00
0,83		13,0	13,0	57,0	14,0		1,16	0,40	0,84
1,10		1,04	11,4	5,9	67,0	12,9	1,44	0,15	0,17
0,96	8,2		6,4	68,3	16,0	1,26	0,43	0,08	
1,10	18,3		6,5	62,5	12,6	2,05	0,22	0,22	0,58
1,18									
1,30									
1,06	21,2		2,6	59,3	16,8	1,32	0,47	0,31	0,72
0,67		18,2	21,3	38,6	21,8	1,22	0,54	4,64	
0,43		23,6	22,2	45,2	9,0	1,03	0,10	0,54	
0,63		20,3	17,4	38,1	24,1	1,29	0,48	1,58	
0,63		20,4	20,0	39,1	20,4	1,64	0,44	2,95	
0,50		29,2	20,1	44,6	6,1	1,19	0,16	1,04	
0,62		15,5	15,1	43,1	26,3	1,36	0,32	1,06	
0,42		14,0	25,9	43,8	16,2	1,41	0,11	0,52	



2 ábra A Cs 1 sz fúrás oligocen osszletének szerves-geokémiai szelvénye
A retegoszlop jelkucsát 1 az 1 ábránál

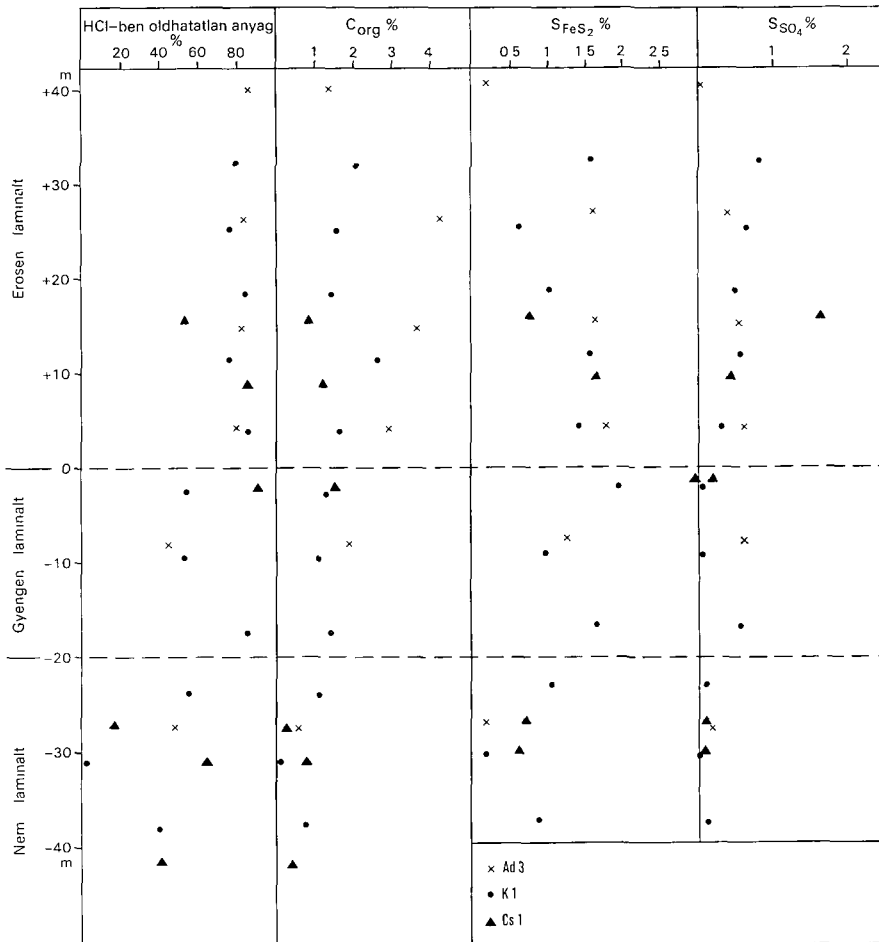
Fig 2 Organic geochemical profile of the Oligocene sequence of borehole Cs 1
For the legend see Fig 1

anaerob környezetre utalnak. A gyengén laminált részben mindhárom fúrásnál kisebb, 0,7–1,2 közötti hányadosokat találtunk, melyek az aerob környezet időnkénti meglétére utalnak. Így a $\frac{\text{prisztán}}{n-C_{17}}$ hányados mélység szerinti alakulása a földtani képpel egybehangzóan az anoxiának a Tardi Agyag felhalmozódása során bekövetkezett fokozódására mutat

Területi változások

A szerves anyag eredete

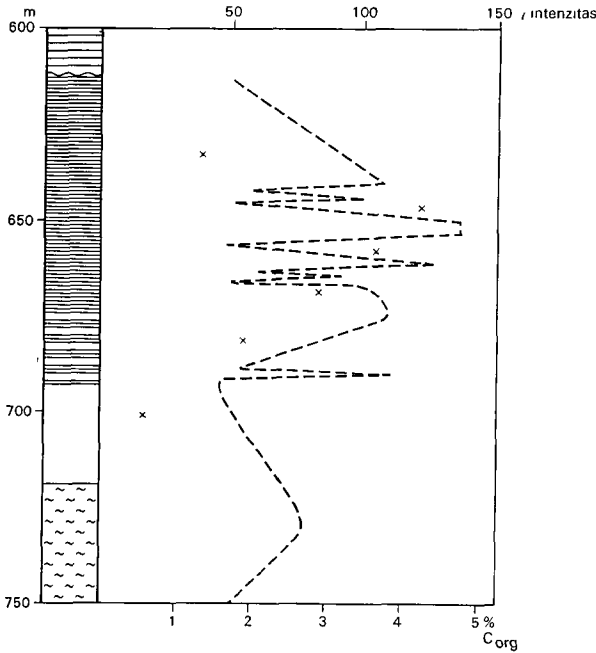
A szerves anyag eredetének megállapítására a következő paramétereket használtuk fel: a kloroformban és HCl-ben nem oldható szerves anyag (kerogén) stabil szénizotópjainak aránya ($\delta^{13}C$), a kloroformmal kioldható bitumoid (extraktum) IR-extinkciós hányadosai, a telített és aromás szénhidrogének aránya $\left(\frac{CH \text{ tel}}{CH \text{ ar}}\right)$ és a $\frac{\text{prisztán}}{\text{fitán}}$ hányados $\left(\frac{pr}{f}\right)$. Az extraktum paramétereit jelentősen befolyásolja az érés, az uledékképződési körülmények és a migráció. Tisztázásuk és hatásuk kikuszobolése esetén azonban a felsorolt paraméterek felhasználhatók a szerves anyag eredetének megállapítására. A vizsgált tardi



3 ábra Oldhatatlan maradék, C_{org} és kén-tartalom változása a Tardi Agyagban — egyesített geokémiai szelvények

Fig 3 Insoluble residue, C_{org} and S content — a composite geochemical log of the Tard Clay

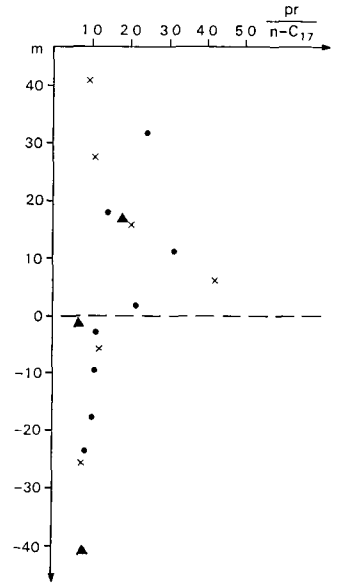
szelvényekben migráció nem észlelhető, a kis-extraktum/C_{org} értékek ($\beta < 10\%$) szerint az extraktum autochton, az üledékképződés redoxviszonyai meglehetősen pontosan rögzíthetők, a kerogén éretlen. Ez utóbbi megállapítást a kis β értékek ($< 10\%$), a $\frac{\Sigma\text{CH}}{\text{C}_{\text{org}}}$ és a $\frac{\text{szénhidrogén}}{\text{nem szénhidrogén}} \left(\frac{\Sigma\text{CH}}{\text{NSO}} \right)$ kis értékei (5–45 mg/g, ill. 0,2–0,6), valamint a nagy gyantatartalom (6 ábra) támasztja alá. A K 1 sz. fúrás, ill. a felsőpetényi minták valamivel nagyobb $\frac{\Sigma\text{CH}}{\text{C}_{\text{org}}}$ értékei kissé érettebb kerogénre utalnak (7 ábra). A felhasznált paraméterek alapján a vizsgált szelvények kerogénjét vízi és szárazföldi eredetű alkotók építik fel. Ezen belül,



4 ábra A C_{org} tartalom és a természetes γ sugárzás intenzitása az Ad 3 sz. fúrás tardi agyagösszetételében
A rétegoszlop jelkulcsát 1 az 1 ábránál

Fig. 4 C_{org} content and natural γ intensity in the Tard Clay sequence of borehole Ad 3

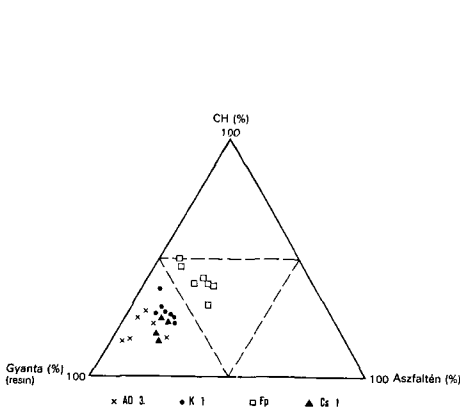
For the legend see Fig. 1



5 ábra A $\frac{\text{prisztán}}{n-C_{17}}$ arány változása az Ad 3, K 1 és Cs 1 sz. fúrások tardi agyagjának egyesített szelvényében

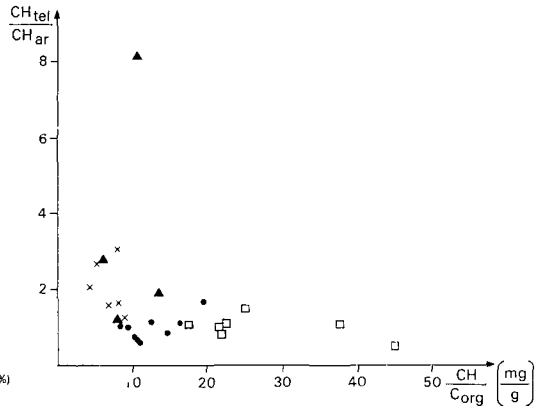
Fig. 5. Variation of the $\frac{\text{pristane}}{n-C_{17}}$ ratio in the combined profile of the Tard Clay in boreholes Ad 3, K 1 and Cs 1

elsősorban a kevésbé negatív $\delta^{13}C$ értékek alapján, az Ad 3 és a Cs 1 sz. fúrások szerves anyagában a vízi szervezetek részaránya nagyobb (8. ábra), a szárazföldi alkotók részaránya megnő a K 1 sz. fúrás mintáiban és uralkodóvá válik a felsőpetényiekben. Az extraktum paramétereit közül a $\frac{pr}{f}$ hányados az eredeti szerves anyagban levő vízi és szárazföldi alkotók arányát mutatja. A 9. ábrán látható, hogy az Ad 3 és a Cs 1 sz. fúrások mintáiban eszerint több a vízi (kisebb $\frac{pr}{f}$ hányados), míg a K 1 sz. fúrásban megnő, a felsőpetényiekben pedig uralkodóvá válik a szárazföldi alkotók szerepe (nagyobb $\frac{pr}{f}$ hányados). Annak ellenére, hogy a vizsgált szelvényekben vertikálisan a reduktivitás bizonyos fokú növekedését tételezhetjük fel a lamináltság felfelé történő fokozódása alapján, a $\frac{pr}{f}$ arányban (mely egyes szerzők szerint inkább a környe-



6 ábra Az Fp, Ad 3, K 1, és Cs 1 sz fúrásokból származó bitumenek csoportosszététele

Fig 6 Group composition of bitumens from boreholes Fp, Ad 3, K 1 and Cs 1



7 ábra A $\frac{CH_{tel}}{CH_{ar}}$ és $\frac{\Sigma CH}{C_{org}}$ arányok közötti összefüggés a Tardi Agyag bitumenjében
A jelmagyarázatot 1 a 6 ábránál

Fig 7 Relationship between the $\frac{CH_{sat}}{CH_{ar}}$ and $\frac{\Sigma CH}{C_{org}}$ ratios in the bitumen of the Tard Clay
For the legend see Fig 6

zet redox viszonyának hatását tukrozi, mint az eredeti szerves anyag típusának hatását) egy fúráson belül nincs jelentős, szisztematikus vertikális változás. Ugyanakkor az egyes fúrások között jelentős eltérések vannak a hányados értékeiben, ami egyértelműen az eredeti szerves anyag típusbeli különbségének tudható be.

Adaptív $\left[A \frac{Pr}{f} \right]$ hányados átlagértékei az egyes fúrások erősen laminált (EL), ill gyengén laminált (GyL) részeiben a következők: Ad 3 → EL 0,22, GyL 0,13, Cs 1 → EL 0,20, GyL 0,31, KL 1 → EL 0,62, GyL 0,61]

A K 1 sz fúrás esetében a sok levéllenyomat, ill a mikroszkopikus méretű gyantaszemcsék gyakorisága (HABLY L, ill RÁKOSI L szóbeli közlése) is a szerves anyag szárazföldi alkotónak jelentős szerepét valószínűsítik.

Az eredeti szerves anyag összetételének területi változását legjobban a 10 ábra tukrozi, itt $\delta^{13}C - \frac{Pr}{f}$ koordináta-rendszerben ábrázoltuk a mintákat.

Éretlen kerogén esetén a $\frac{CH_{tel}}{CH_{ar}}$ hányados jelentős eltérése változást jelez a szerves anyag eredetében.

A 7. ábrán világosan látszik, hogy bár a $\frac{\Sigma CH}{C_{org}}$ hányados megnövekedett értéke az átalakulás előrehaladását jelzi a K 1 sz fúrásban és méginkább a felsőpetényi fúrásokban, mégis a $\frac{CH_{tel}}{CH_{ar}}$ hányados bennük kisebb, mint az Ad 3, ill a Cs 1 sz fúrásban. A kisebb $\frac{CH_{tel}}{CH_{ar}}$ hányados

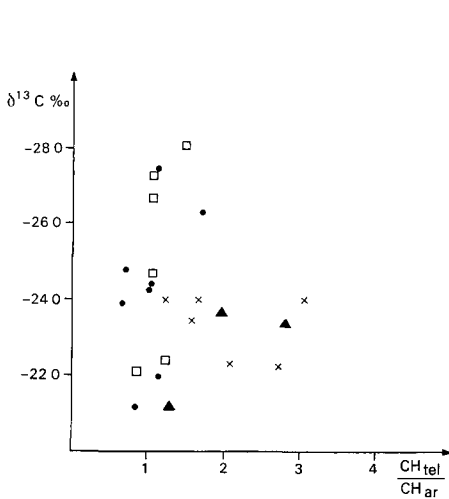
dosok a szárazföldi alkotók arányának megnövekedésére utalnak. Az extraktum IR spektrumából is becsulhető az eredeti szerves anyag összetétele éretlen kerogén esetén. Az Ad 3 és Cs 1 sz fúrás tardi mintáinak extraktumában az IR spektrum az alifás alkotókra jellemző abszorpciósávok dominanciáját mutatja, az aromás gyűrűkre utaló, 1610 cm^{-1} -nél jelentkező sávot gyakorlatilag nem lehetett értékelni a minták többségében. Ugyanakkor a CO-csoportot tartalmazó vegyületek közül a sav és keton típus mellett az észterekre jellemző elnyelési sávok is jelentkeztek a minták többségében, ami több vízi szervezetre utal. A K 1 és a felsőpetényi fúrások mintáinak IR spektrumaiban erős abszorpciós sávok vannak az aromás vázreggési tartományban 1610 cm^{-1} -nél, a CO-csoportot tartalmazó vegyületek közül pedig a sav és keton típus dominál. A K 1 sz fúrás mintáira kapott $\frac{A_{720}}{A_{750}}$ hányados nagyobb mint a felső-

petényi mintákban (11 ábra). Az ábra mutatja, hogy a K 1 sz fúrás tardi mintáiban ugyan megnő a szárazföldi szerves anyag szerepe az Ad 3 (az ábrán nem szerepel, mivel a 720 cm^{-1} -es csúcs mellett az aromás 750 cm^{-1} -es csúcs nem volt értékelhető), ill Cs 1 sz fúráshoz viszonyítva, de uralkodóvá csak a felsőpetényi mintákban válik. Ezt a tendenciát jelzi az n-alkán spektrumból számítható $\frac{n-C_{22}}{n-C_{23}}$ arány is, amely a K 1 sz f mintában nagyobb mint a felsőpetényiekben (12 ábra). A szerves anyag eredetében mutatkozó elkulonulás még szembetűnőbb a 13 ábrán, amely a mintákat az $\frac{A_{1710}}{A_{1470}} - \frac{CH_{tel}}{CH_{ar}}$ koordináta-rendszerben ábrázolja. A szerves anyag összetételében észlelt jelentős változások geokémiailag is valószínűsítik azt, hogy a fenékvíz O_2 hiányát nem a gyors szerves anyag felhalmozódás, hanem az elégtelen O_2 utánpótlódás okozta. Ennek okát BÁLDI T. (1983) a Paratethysnek a Tethystől való, feltehetően orogén mozgásokra visszavezethető lefűződésében látja. Megjegyezzük, hogy ha az anoxiát nem is a gyors szerves anyag felhalmozódás okozta, a jelentős szerves anyag termelést egyáltalán nem tartjuk kizártnak a Paratethysben.

Az uledékfelhalmozódási sebesség szerepe

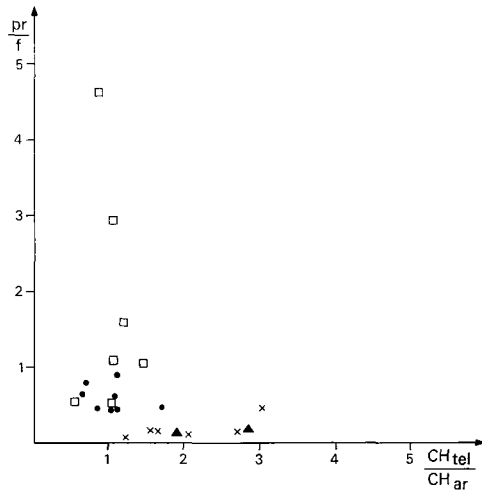
Az erősen laminált részben a C_{org} mennyisége jóval változékonnyabb, mint az alsóbbakban. Ezt a változékonyságot a fúrás okozta különbség okozza, a C_{org} tartalom az Ad 3 sz fúrás erősen laminált szakaszában a legnagyobb, a Cs 1 sz fúrásban a legkisebb, míg a K 1 sz fúrásban közepes. Ugyanakkor az erősen laminált rész az Ad 3 sz fúrásban a legvastagabb és a Cs 1 sz fúrásban a legvékonyabb. Ez arra osztonzott, hogy összefüggést keressünk a C_{org} tartalom és az uledékfelhalmozódási sebesség között.

IBACH (1982) mélytengeri mintákon végzett statisztikus vizsgálata szerint az uledékfelhalmozódási sebesség fokozódásával a C_{org} tartalom vagy monoton növekszik, vagy maximumon megy át. Az összefüggés jellege kőzettípustól függ. Az uledékfelhalmozódási sebesség nagymértékben megszabja a fenékre került szerves anyag oxidációjának mértékét, mivel az aerob és anaerob oxidációhoz szükséges O_2 , ill SO_4^{2-} egyaránt a tengervízből diffúzióval pótlódik az uledékben. Minél gyorsabb az uledékfelhalmozódás, annál hamarabb kerül az uledék olyan mélyre, hogy a diffúzió már nem hatékony. Tehát egyéb körülmények (fenékre került C_{org} mennyisége, porozitás, permeabilitás, fenékvíz O_2 - SO_4^{2-} tartalma) azonossága mellett minél gyorsabb az uledékfelhalmozódás, a szerves anyagnak annál kisebb része oxidálódik CO_2 -dá.



8 abra A $\delta^{13}C - \frac{CH_{tel}}{CH_{ar}}$ kapcsolat a Tardi Agyag bitumenjében
A jelmagyarázatot 1 a 6 ábránál

Fig 8 $\delta^{13}C$ versus $\frac{CH_{sat}}{CH_{ar}}$ in the bitumen of the Tardi Clay
For the legend see Fig 6



9 abra A $\frac{\text{prisztán}}{\text{fitán}} - \frac{CH_{tel}}{CH_{ar}}$ kapcsolat a Tardi Agyag bitumenjében
A jelmagyarázatot 1 a 6 ábránál

Fig 9 $\frac{\text{pristane}}{\text{phytane}}$ versus $\frac{CH_{sat}}{CH_{ar}}$ in the bitumen of the Tardi Clay
For the legend see Fig 6

BÁLDI T (1982) vizsgálatai szerint az erősen és gyengén laminált részek, ill a Tardi és a Kiscelli Agyag határai Magyarországon izokron felületek Noha az Ad 3 és a K 1 sz fúrásban az erősen laminált részek részleges eróziót szenvedtek, még így is vastagabbak, mint a Cs 1 sz fúrásban (62, ill 37 m 31 m-rel szemben) A K 1 sz fúrástól kb 1,5 km-re mélyult Metró fúrásban — mely a Tardi felett Kiscelli Agyagot harántolt — az erősen laminált rész vastagsága 52 m, nagy valószínűséggel ennyi lehetett a K 1 sz fúrásban is Így e rész uledékfelhalmozódási sebessége a három fúrásban Cs 1 < K 1 < Ad 3 Az erősen laminált rész az IBACH (1982) osztályozása szerinti kovás uledékekből épül fel Ezeknél az uledékfelhalmozódási sebesség és a C_{org} tartalom kapcsolatának két típusa ismerhető fel IBACH (1983) szerint az egyiknél 21 m/millió évet meghaladó értéknél a C_{org} tartalom csökken a felhalmozódás gyorsulásával, míg a másíknál tovább növekedik (14 ábra)

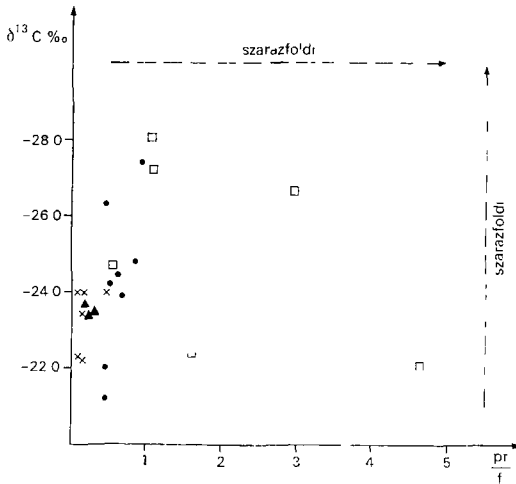
Az erősen laminált rész átlagos uledékfelhalmozódási sebességét a különféle abszolút idő skálákkal becsulhatjuk Ez a rész BÁLDI T (1983) szerint a Np 23 biozónát tölti ki, melyre 2 millió év minimális és 7,5 millió év maximális időtartamot adnak meg az irodalomban Ezek szerint a három fúrásban az erősen laminált részre a következő maximális és minimális uledékfelhalmozódási sebességek becsulhatók

	Ad 3	K 1	Cs 1
maximális	31	26	15,5
minimális	8,3	6,9	4,1

A vizsgált uledékek minimális sebesség esetén teljesen kívül esnek az IBACH által megadott mezőn, a maximális sebesség esetén részben beleesnek. Mivel a használt diagram viszonylag kisszámú mintából lett szerkesztve, nem várható, hogy a Tardi Agyag összes mintája a megadott határok közé essék, azonban a maximális sebességek közelebb járhatnak a valósághoz. Ezért valószínű, hogy az erősen laminált rész C_{org} tartalmában mutatkozó területi különbségek jelentős részben az uledékfelhalmozódás sebességének területi változásaira vezethetők vissza.

Mivel a szerves anyag anaerob oxidációja reakcióképes vas jelenlétében pirítképződéssel jár, várható, hogy az uledékképződési sebesség nemcsak a C_{org} , hanem a pirittartalommal is kapcsolatban áll. Egyszerű megfontolásból azt várhatjuk, hogy mennél gyorsabb az uledékfelhalmozódás, annál több C_{org} marad meg a fenékre jutottból, és annál kevesebb pirít keletkezik szulfát-redukcióval. Így egyéb feltételek azonosságá esetén a $\frac{C_{org}}{S_{FeS_2}}$ hányados nő az

uledékképződési sebesség növekedésével. A 15 ábrán mutatjuk be a $\frac{C_{org}}{S_{FeS_2}}$ hányados mélység szerinti alakulását a 3 fúrásból vizsgált mintákban. Jól látható, hogy az erősen laminált szakaszban az Ad 3 sz. fúrás mintái mutatják a legnagyobb, a Cs 1 sz. fúrásé a legkisebb értékeket az uledékképződési sebesség viszonyának megfelelően. Megjegyezzük, hogy a vizsgált minták egy hányada jelentős mennyiségű HCl-ban oldható szulfátot tartalmazott (2 táblázat). Általános felfogás szerint anoxikus uledékek nem tartalmaznak szulfátot,



10. ábra A $\delta^{13}C$ - $\frac{\text{pizstan}}{\text{fitan}}$ kapcsolat a Tardi Agyag bitumenjében. A jelmagyarazatot I a 6 ábránál.

Fig. 10 $\delta^{13}C$ versus $\frac{\text{piztane}}{\text{phytane}}$ in the bitumen of the Tardi Clay. For the legend see Fig. 6.

bár ZSABINA et al. (1983) a perui partok menti recens anoxikus uledékeket vizsgálva más eredményre jutott. Amennyiben a klasszikus felfogást fogadjuk el, úgy a kimutatott szulfáttartalom utólagos oxidációból származik. Ekkor a hányadost a kétféle kén együttes figyelembevételével kell számítani. A 15 ábrán mutatjuk be az így kirajzolódó képet, ami hasonlóan tukrozó a három fúrás uledékképződési sebességei közötti különbséget. Az uledékképződési sebességekben így valószínűsített különbségek okának tisztázására további vizsgálatok szükségesek.

Az erősen laminált Tardi Agyag C_{org} - és kéntartalmának, ill. a kerogén típusának jelentős területi változékonysága mutatja, hogy a feltehetően hegységképződési mozgások révén kialakult anoxia

hátterén a helyi tényezők — szárazföldi anyagbeszállítás, üledékképződési sebesség — milyen nagy mértékben rányomják bélyegüket az üledékek szerves-geokémiai jellegére. E tényezők változásának térképszerű rögzítésére a 3 fúrásból végzett vizsgálataink nem elegendők, csupán ráirányítják a figyelmet azok nagy jelentőségére.

A Tardi Agyag szénhidrogénpotenciálja

A C_{org} tartalom alapján a Tardi Agyag jó, sőt ha csak az erősen laminált részt tekintjük, kitűnő potenciális anyakőzetnek mondható. A TISSOT nevezék-tana szerinti kerogén típusok közül a II-t (Ad 3, Cs 1 sz. fúrás) és a II—III közöttit (K 1 és a felsőpetényi fúrások) tételezhetjük fel pontosabb adatok hiányában, vagyis a Tardi Agyag olajképződésre kedvezőnek, ill. mérsékelten kedvezőnek valószínűsíthető. A vizsgált Tardi Agyag mintákban még nem kezdődött meg az ennek a jelentős potenciálnak megfelelő olajképződés.

Szervetlen geokémiai vizsgálatok

A Kiscell 1 sz. fúrás 14, a Cserépváralja 1 sz. fúrás 20, az Alcsútdoboz 3 sz. fúrás 5 (néhány elemre nézve 6), valamint 5 különféle felsőpetényi fúrás összesen 7 mintájából tájékoztató és részben félmennyiségi emissziós színképelemzés készült a MÁFI Színképelemző laboratóriumában (VÍGH A -NÉ). Meghatározták a minták Fe_2O_3 - és S tartalmát is (IKRÉNYI K.). A $CaCO_3$ adatokat KÁZMÉR M. (ELTE) volt szíves rendelkezésünkre bocsátani.

Jelentősebb és egyben szelvénybeli változást is mutató koncentráció 14 nyomelemnél mutatkozott: B, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V és Zr. A K 1 sz. fúrás adatait a 3 táblázat és a 11—12 ábra mutatja be.

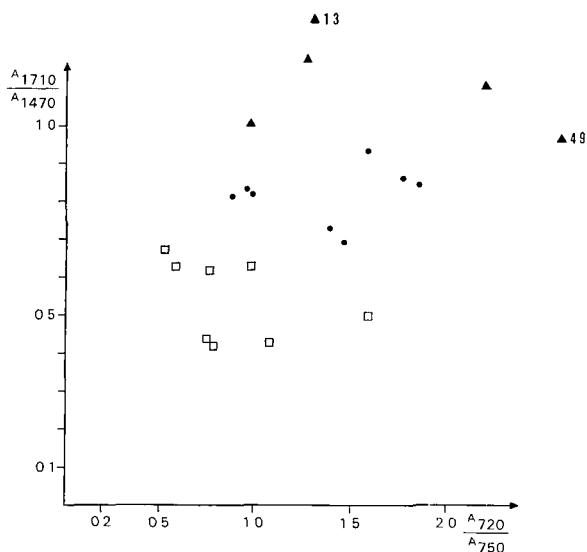
A Budai Márga/Tardi Agyag határon megnő a B, Ba, Cu, Mn, Ni, V, valamint különösen erősen a Ti koncentrációja. Az erősebben karbonátos mintában azonban visszaesés mutatkozik. A koncentráció-novekedés stabilizálódik a Tardi Agyag gyengén laminált részében. Itt nagyobb a bór-, valamint a kén-tartalom is. A döntő változás azonban az erősen laminált rétegcsoportban következik be (még karbonátmentes anyagra számítva is). Az alábbi elemek koncentrációja növekszik meg jelentékenyen: B, Co, Cr, Ga, Mo, Pb (a felső részben), V és különösen a Zr. A gyengén laminált rétegcsoport közepétől megnő a B/Ga arány értéke. A Sr tartalom a csökkenő karbonátosság ellenére nem csökken.

A Cs 1 sz. fúrás adatait a 4 táblázat és a 13—14 ábra mutatja be. Érdekes, hogy e fúrás szelvényében már a Budai Márga Formáción belül (kb. 450 m-től kezdve) megnő — részben még erősen ingadozva — a B, Ba, Co, Cr, Ga, Ni, Pb, Ti és V tartalom, valamint a B/Ga arány (Az ingadozás a karbonátossággal mutat párhuzamot). Ez a tendencia folytatódik a Tardi Agyag nem laminált rétegcsoportjában is. Ebben megnő még a Ni és a Zr tartalom is, valamint erősödik a V tartalom növekedése. Feltűnő e két rétegcsoportban a magas Sr tartalom. Az erősen laminált rétegcsoportban megnő a Cu, Ga, tovább nő a Ti és a Zr, visszaesik viszont a Sr koncentrációja. A Kiscelli Agyagban éri el maximumát a Cr, Mn és részben a V. Visszaesik viszont a Cu és a Ni, részben a Zr koncentrációja. Feltűnő a mindvégig alacsony (a táblázaton és a szelvényen fel sem tüntetett) Mo tartalom.

Az Ad 3 sz. fúrás adatait az 5 táblázat és a 15 ábra mutatja. Ez a szel-

Nyomelemek, vas- és kéntartalom

Mélyseg (m)	B	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Mo	Mn	Ni
	(ppm)								
19,3	250	160	< 4	10	42	6	28	250	50
26,2	250	160	6	< 6	36	10	27	400	36
33,0	250	160	10	16	30	10	8,4	250	44
40,0	100	160	< 4	< 6	30	1,6	9,7	250	44
47,5	250	400	25	60	25	10	8,5	600	66
54,0	40	160	< 4	< 6	23	1,6	5,5	400	44
61,0	40	250	< 4	< 6	26	1,6	4,2	400	49
68,8	16	400	< 4	16	30	1,6	11	250	45
75,2	25	250	6	16	33	1,6	5,5	250	44
82,4	< 10	60	< 4	< 6	< 5	< 1	< 6	100	< 5
89,0	25	400	< 4	10	19	2,5	< 6	250	44
96,0	< 10	< 16	< 4	< 6	< 5	< 1	< 6	100	< 5
102,8	< 10	160	< 4	10	< 5	1,6	< 6	160	18
109,3	< 10	100	< 4	< 6	< 5	1,6	< 6	100	14



11 ábra A Tardi Agyag bitumenjének IR-spektrumában mért $\frac{A_{1710}}{A_{1470}}$ és $\frac{A_{720}}{A_{750}}$ extinkciós hányadosok közötti összefüggés
A jelmagyarázatot l a 6 ábránál

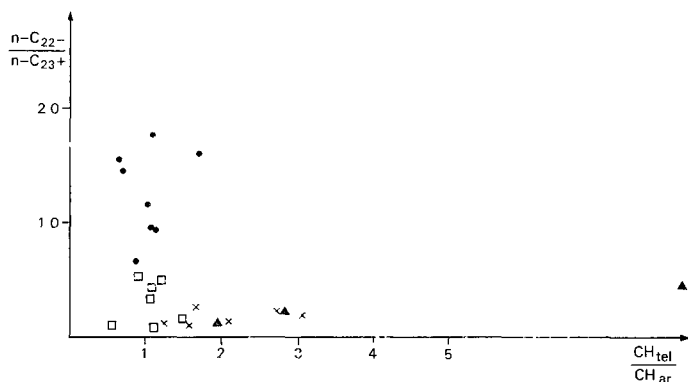
Fig 11 Relationship between the extinction ratios $\frac{A_{1710}}{A_{1470}}$ and $\frac{A_{720}}{A_{750}}$ measured in the IR spectrum of the bitumen of the Tard Clay
For the legend see Fig 6

3 táblázat

a Kiscell 1 sz fúrásban

Pb	Ti	V	Zr	Sr	B/Ga	Fe ₂ O ₃	S*	Tagozat
						(%)		
16	1600	40	200	600	42	4,4	2,37	IV erosen laminált
16	1600	60	270	600	25	3,0	1,27	
10	2500	100	210	600	25	3,3	1,51	
4	600	10	290	400	63	4,6	2,12	
6	4000	250	210	600	25	3,8	1,73	
4	1000	16	140	600	25	4,6	2,02	III gyengen laminált
4	1000	16	130	1000	25	3,6	1,01	
4	1600	25	210	400	10	4,1	2,23	
6	1000	16	190	600	16	3,5	1,15	II alsó, nem laminált
< 4	< 100	< 4	< 100	400	~ 10	0,4	0,19	
10	1600	6	< 100	600	10	3,8	0,98	
6	< 100	< 4	< 100	400	~ 10	0,16		I Budai Márga Formáció
6	100	< 4	< 100	1000	< 10	1,14		
6	250	< 4	< 100	600	< 10	1,28		

* A kén tartalom a S_{FeS₂} és a S_{So₄} összege



12 ábra A $\frac{n-C_{22-}}{n-C_{23+}}$ arány és a $\frac{CH_{tel}}{CH_{ar}}$ arány közötti kapcsolat a Tardi Agyag bitumenjében

A jelmagyarázatot l a 6 ábránál

Fig 12 Relationship between $\frac{n-C_{22-}}{n-C_{23+}}$ and $\frac{CH_{sat}}{CH_{ar}}$ in the bitumen of the Tardi Clay

For the legend see Fig 6

Nyomelemek, vas- és kén tartalom

Mélyseg (m)	B	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Mn	Ni	Pb
	(ppm)								
169,8—170,0	160	1000	16	60	100	25	1600	100	60
211,0—211,2	100	400	10	250	40	16	2500	60	10
280,0—281,0	100	600	16	250	60	16	2500	36	60
281,5—281,8	160	600	16	100	60	16	1600	72	16
314,7—314,9	100	600	16	160	100	25	1000	76	40
331,8—333,0	160	400	16	160	160	25	1000	118	60
358,8—359,0	40	1000	4	250	40	16	1000	55	< 6
359,0	100	600	25	100	40	16	n e	100	25
369,5	250	400	25	100	40	16	n e	160	6
371,1—372,3	160	400	16	100	40	16	160	36	60
379,5	100	400	16	100	25	16	n e	100	16
390,0	160	1000	16	160	25	16	n e	60	6
400,1	100	600	< 4	100	25	10	n e	40	4
409,4	100	100	6	100	40	10	n e	60	4
412,4—412,6	100	600	< 4	160	25	16	250	10	< 6
419,7	160	600	10	100	40	16	n e	60	10
430,0	< 10	100	< 4	< 6	40	4	n e	10	6
440,1	100	250	16	16	60	16	n e	100	25
450,0	< 10	100	6	16	40	10	n e	40	10
454,0	< 10	100	< 4	< 6	10	4	n e	4	6

vény kevésbé teljes, mint az előző két fúrásé. Az alsó, nem laminált mintában nagy a Co, Ti, V és Zr tartalom, valamint különösen a Mn, amely (a másik két fúrással ellentétben) felfelé csökken. A Tardi Agyag erősen laminált rétegcsoportjában több a B, Ga, Ni, Pb, Ti és V, valamint Zr, mint a mélyebb részen.

A több fúrásból származó felsőpetényi minták adatai függőleges szelvényben nem értelmezhetők. Így ismertetésüktől itt eltekintünk. Tanulságos vizsgálat a K 1, Cs 1 és Ad 3 sz. fúrások mintái nyomelemtartalmának összehasonlítása (6 és 7 táblázat). A rétegcsoportonként végzett összesítés szerint is a Cs 1 sz. fúrás anyaga jóval gazdagabb nyomelemben, mint a K 1 sz. fúrásé. Az alul szinte nagyságrendi különbség a szelvényben felfelé csökken. E tekintetben az Ad 3 sz. fúrás (a nem laminált rétegcsoport kivételével) a két másik közötti helyet foglalja el. Néhány esetben észlelhető azonban eltérés is. Az erősen laminált rétegcsoportban a K 1 sz. fúrás mintái több B-t, Mo-t és Sr-t tartalmaztak és nagyobb a B/Ga arányuk is (ez utóbbi a bór függőleges szelvénybeni változását tükrözi).

Az elemeket geokémiai csoportosítva is elvégeztük az összehasonlítást (7 táblázat). A cél az volt, hogy a különböző affinitású elemek viselkedését elkülönítve és egybevetve is értékelhessük. Valamennyi csoportnál a S és a Ba kivételével, szinte teljesen egyértelmű a növekedés alulról felfelé, az erősen laminált Tardi Agyag rétegcsoportig. Ehhez képest kisebb a Kiscelli Agyag nyomelemtartalma.

4 táblázat

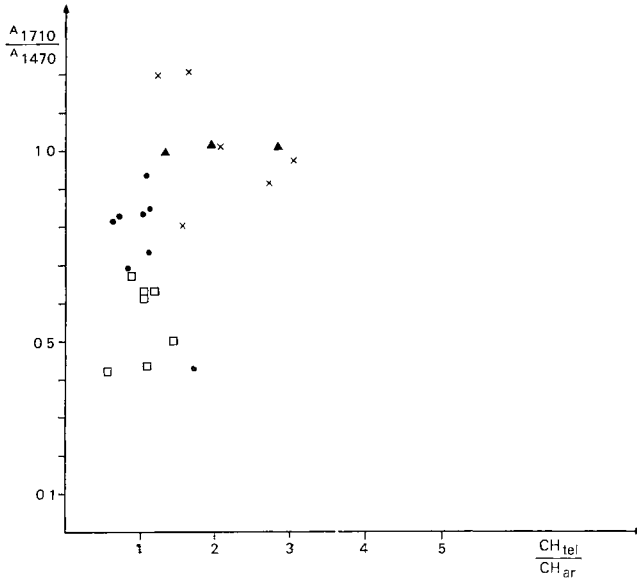
a Cserépváralja 1. sz. fúrásban

Ti	V	Zr	Sr	B/Ga	Fe ₂ O ₃	S	Tagozat
					(%)		
2500	160	160	600	6			V (Kiscelli Agyag F)
4000	250	< 100	400	6			
4000	160	250	600	6	1,25		
4000	160	< 100	1000	10	1,00		
4000	160	150	600	4	4,8	1,42	IV erosen laminált
4000	160	320	400	6	6,0	3,16	III gyengén laminált
2500 4000	160	< 60	1000	2,5	3,7	0,88	II also, nem laminált
	160	160	600	6			
	100	160	1000	15,6	2,24		
	160	100	1000	6			
	160	< 100	1000	6			
	160	< 100	1600	10			
	60	< 100	1600	10			
2500	100	< 100	400	10			I Budai Marga Formáció
	2,5	< 100	1600	6			
	100	< 100	600	10			
	6	< 100	1000	< 2,5			
	60	< 100	400	6			
	25	< 100	600	< 1			
	6	< 100	600	< 2,5			

Tardó Agyag F

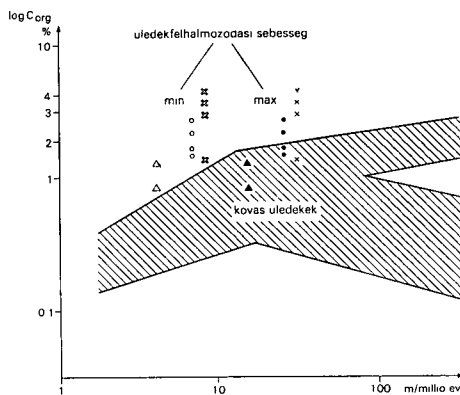
A terrigén, tormalékes anyagszállítás mutatójának tekintjük a Ti + Zr összeget. Ez arra utal, hogy a Cs 1 sz. fúrásban volt a legjelentősebb a terrigén üledékanyag részaránya, annak ellenére, hogy viszonylag ez a legagyagosabb (a másik kettő fölfelé többé-kevésbé homokosodik). Ez az ellentmondás azzal oldható fel, hogy a terrigén nyomelemeket nem annyira a homok, mint inkább a finomabb szemnagyságú frakciók hordozzák. A kalkofil elemek — Cu, Ga, Mo, Pb — koncentrációjának változása egyértelmű párhuzamot mutat a szervesanyag-tartalom alakulásával. A mangán jelentős mennyisége és dúsulási tendenciája összhangban áll egyéb hazai oligocén képződményeink korábbi adataival (DUDICH E. 1982) is.

Nehezíti a geokémiai értelmezést, hogy a különböző környezeti hatások a nyomelemek koncentrációjának — a Tardó Agyag erősen laminált rétegcsoportjáig bezárólag — növekedését eredményezték. Ilyenek a tengeri üledékképződésben a karbonátok részarányának csökkenése, a terrigén anyaghozjárulás növekedése, a növekvő oxigénhiány (ezzel összefüggésben a szervesanyag-tartalom növekedése), a K 1 sz. fúrás esetében feltehetőleg a fenékvíz sótartalmának a B/Ga arány jelezte növekedése. Mindezek teljesen egybehangzóan az anoxikus jellegű környezet, az erre jellemző üledékképződés kialakulása és az erősen laminált tagozatban való kiteljesedése mellett szólnak. A rétegsor egyébként tökéletesen megfelel annak a szabályszerűségnek, amelyet J. MEULENKAMP et al. (1983) a harmadidőszaki laminites képződmények általános előfordulási jellegére állapított meg.



13 ábra Az IR-spektrumból számított $\frac{A_{1710}}{A_{1470}}$ extinkciós hanyados és a $\frac{CH_{tel}}{CH_{ar}}$ arány közötti összefüggés a Tardi Agyag bitumenjében
A jelmagyarázatot 1 a 6 ábránál

Fig 13 Relationship between the extinction ratio $\frac{A_{1710}}{A_{1470}}$ calculated from the IR spectrum and the ratio $\frac{CH_{sat}}{CH_{ar}}$ in the bitumen of the Tard Clay
For the legend see Fig 6



14 ábra Az uledékfelhalmozási sebesség és a C_{org} tartalom kapcsolata kovas uledkekben IBACH (1982) szerint

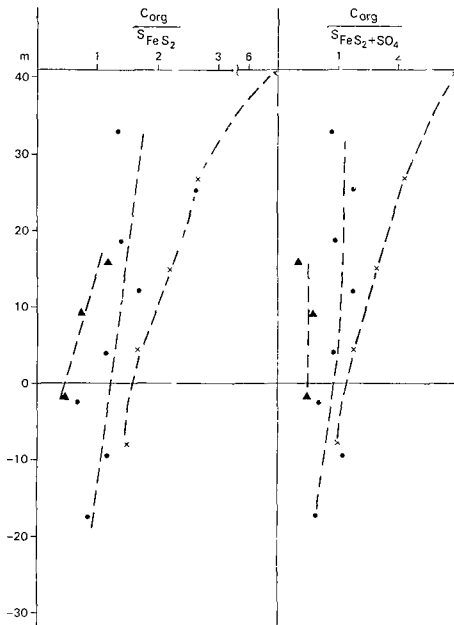
Fig 14 Relationship between rate of sedimentation and C_{org} content in siliceous sediments, according to IBACH (1982)

5 táblázat

Nyomelemek, vas- és kén tartalom az Alesütőboz 3 sz. fúrásban

Mélység (m)	ppm																B/Ga	Fe ₂ O ₃ (%)	S*	Tagozat
	B	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Mo	Mn	Ni	Pb	Tl	V	Zr	Sr						
633,1	100	400	25	100	27	16	< 4	600	55	25	4000	160	260	160	6,2	4,2	0,22	IV		
646,5	40	1000	25	40	44	10	8,4	1000	68	6	4000	100	210	400	4	3,6	2,02			
658,0	100	400	25	25	44	10	8,3	400	60	6	2500	100	250	100	10	5,4	2,18			
680,7	16	600	< 4	160	49	4	33	1600	50	< 6	1600	4	88	1000	4	3,5	1,87	III		
700,7	40	400	60	40	6	6	< 2	2500	49	< 6	2500	60	140	400	6,7	4,4	0,32	II		

* 1 3 táblázat



15 abra A $\frac{C_{org}}{S_{FeS_2}}$ és a $\frac{C_{org}}{S_{FeS_2+SO_4}}$ arányok
melység szerinti alakulása az Ad 3, K
1 és a Cs 1 sz fúrások Tardi Agyagja-
nak egyesített szelvényében

Fig 15 Variation of $\frac{C_{org}}{S_{FeS_2}}$ and $\frac{C_{org}}{S_{FeS_2+SO_4}}$
with depth in the combined profile of the
Tard Clay as shown by boreholes Ad 3
K 1 and Cs 1

A 8 táblázat mutatja a nyomelemtartalomnak a mai Fekete-tenger anoxikus uledékeiben észlelt koncentrációkkal való egybevetését. A legtöbb esetben a Tardi Agyag erősen laminált részében észlelt átlagkoncentrációk „kozrefogják” a megfelelő fekete-tengeri átlagértékeket (néhány esetben fordítva). A mi mintánkban valamivel több a Cu és a Zr, kevesebb viszont a Mo. Az egybeesés azonban elég jellegzetes ahhoz, hogy a kifejlődés hasonlósága mellettí érvként szolgálhasson, a szerves-geokémiai adatokkal teljes összhangban.

Nyitott kérdés a három fúrás nyomelemkoncentrációi között észlelt jelentős különbség. Ezt ismereteink jelenlegi szintjén nehéz lenne a lehordási területek különbözősége alapján értelmezni. Ehhez még további, nem csak geokémiai vizsgálatokra és összehasonlításokra van szükség.

Következtetések

A Tardi Agyag felhalmozódása során a karbonátképződés és a fenékvíz O_2 tartalma egyaránt csökkent. Mindkét változás közrejátszott a C_{org} és több kalkofil elem koncentrációjának a Tardi Agyag vizsgált szelvényeiben felfelé haladva észlelt növekedésében. E medenceméretű, egységes geokémiai fejlődés azonban nem torlotta el a jelentős regionális különbségeket. A C_{org} tartalom, ill. a $\frac{C_{org}}{S}$ hányados legnagyobb az Ad 3, közepes a K 1 és legkisebb a Cs 1 sz fúrás Tardi Agyagjának erősen laminált részében. Ez a különbség az erősen laminált rész uledékfelhalmozódási sebességében a három fúrás közötti ugyanilyen jellegű különbségre — Ad 3 > K 1 > Cs 1 — vezethető vissza.

A szerves anyag a teljes Tardi Agyagban tengeribb jellegű az Ad 3, ill.

6 táblázat

A Kiscell I és a Cserépváralja I sz fúrás nyomelemtartalmának összehasonlítása (tagozatonkénti átlagok)

Fúrás	Minta (db)	ppm														B/Ga	F ₂ O ₃		S*	Tagozat
		Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zr	Sr	(%)		(%)			
Cs I	4	650	14,5	165	65	18,2	2050	6	67	36,5	3625	182	128	650	7,1	1,12	—	V		
Cs I	1	600	16	160	100	25	1000	6	76	40	4000	160	150	600	4	4,8	1,42	IV		
K I	5	208	9	18	43,8	7,5	350	16,3	48	10,4	2060	92	236	560	29,3	3,8	1,8			
Cs I	1	400	16	160	160	25	1000	—	118	60	4000	160	320	400	6,4	6,0	3,16	III		
K I	3	210	4	7	26,3	1,6	350	6,9	46	4	1200	19	160	667	20	4,1	1,75			
Cs I	7	628	14,8	130	33,6	16,4	580	6	85,7	17,1	3250	137	90	1114	7,9	2,97	0,88	II		
K I	3	237	3	10	18,1	1,5	200	3,8	30,1	6	883	8	96,6	553	12	2,2	0,77			
Cs I	7	264	5,4	56	36,4	10,8	250	6	40,6	8,7	2500	42,8	<100	743	6,3	n a.	—	I		
K I	3	94,7	4	4	2,5	2,1	120	6	11,5	6	133	<4	<100	667	2,4	0,86	—			

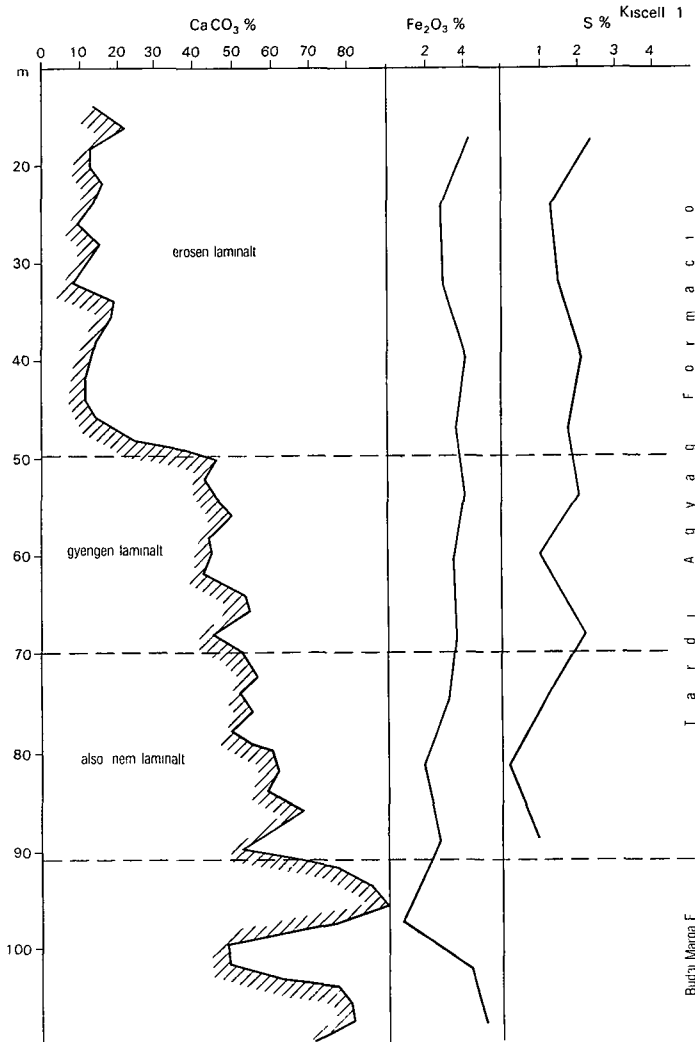
* 1 3. táblázat

7. táblázat

Elemcsoportonkénti összesítés

Fűrés	Tagozat	S*	Corrs	Cu +Ga +Mo +Pb	Ti+Zr	Co+Ni	V+Cr	Mn	Ba	B	Összes nyomelem	B/Ga
K 1	IV	1,80	1,9	78	2296	57	110	350	208	220	3879	29,3
	III	1,75	1,3	39	1360	50	26	350	210	32	2734	20
	II	0,88	0,6	29	980	33	18	200	237	18	2048	12
	I	n e	n e	17	183	16	6	120	94	10	1108	2,4
Cs 1	V	0,3	0,3	126	3753	82	347	2050	650	130	7788	7,1
	IV	1,42	1,06	211	4150	92	320	1000	600	100	> 6473	4,0
	III	3,10	1,53	245	4320	134	320	1000	400	160	6579	6,4
	II	0,88	0,4	73	3340	100	267	580	628	130	6232	7,9
	I	n e	0,1	62	2550	46	99	250	264	66	3337	6,1
Ad 1	IV	1,47	3,6	70	3740	89	175	667	600	80	5641	6,6
	III	1,87	1,9	89	1688	54	164	1600	600	16	5211	4
	II	0,32	0,6	16	2640	109	100	2500	400	40	6205	6,7

* 1. táblázat



16 ábra A karbonát-, Fe₂O₃- és kéntartalom változása a K 1 sz fúrás szelvényében

Fig 16 Variation of the carbonate-, Fe₂O₃- and sulphur content borehole K 1

a Cs 1 sz fúrásban és szárazföldi jellegű a K 1 sz, ill a felsőpetényi fúrásokban. Ez a különbség feltehetőleg a szárazföldi növényi anyag beszállítás és a plankton produkció területenként eltérő arányára vezethető vissza. A kalkofil elemek koncentrációiban észlelhető különbségek nehezen értelmezhetők, a Cs 1 sz fúrás Tardi Agyagjának igen magas Cu és Pb tartalma recski típusú paleogén ércesedés valamilyen hatását sugallja.

A Tardi Agyag erősen laminált része nagy geokémiai hasonlóságot mutat a mai Fekete-tenger anoxikus üledékeivel.

8 táblázat

Vas-, kén- és nyomelemtartalmak a IV (erősen laminált) rétegcsoportban és a Fekete-tenger mai anoxikus üledékeiben
(átlagok)

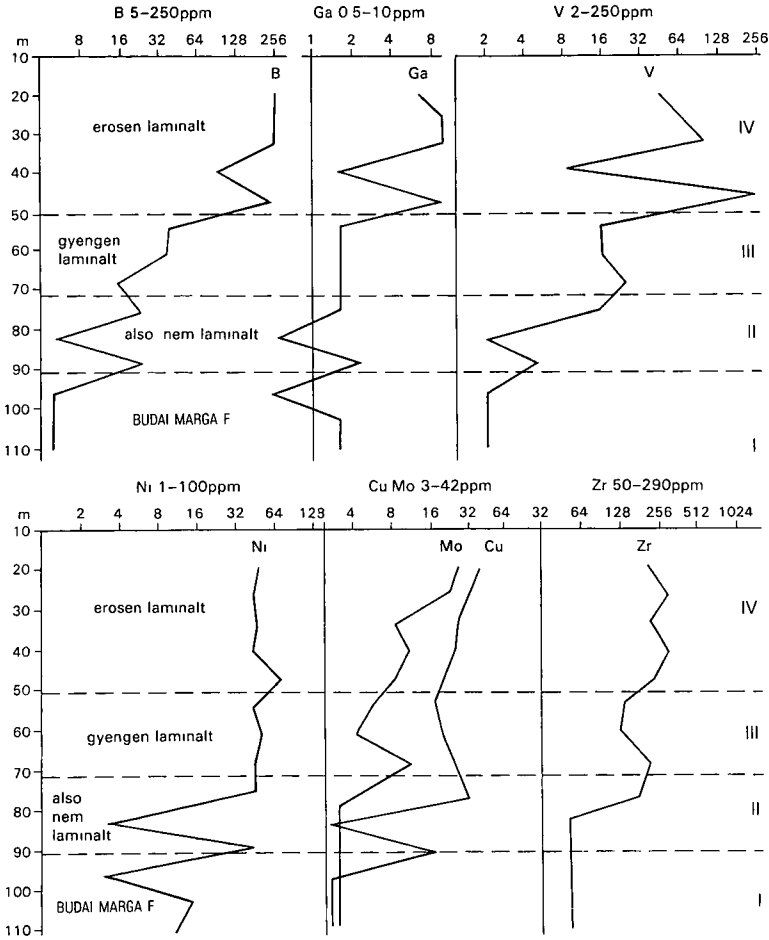
Fúrás	Fe ₂ O ₃	S*	(ppm)											
	%		B	Ba	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zr	Sr
K 1	3,8	1,80	220	208	9	18	44	350	22	48	10	92	236	560
Ad 3	4,4	1,47	80	600	25	55	38	667	6	64	12	120	240	220
Cs 1	4,8	1,42	100	600	16	160	100	1000	6	76	40	160	150	600
Fekete-tenger														
A)	4,8	2,9	n e	265	12	96	38	n e	29	88	17	98	80	842
B)	5,5	1,6	114	327	26	143	38	777	13	82	12	225	162	337

* 1 3 táblázat

Források

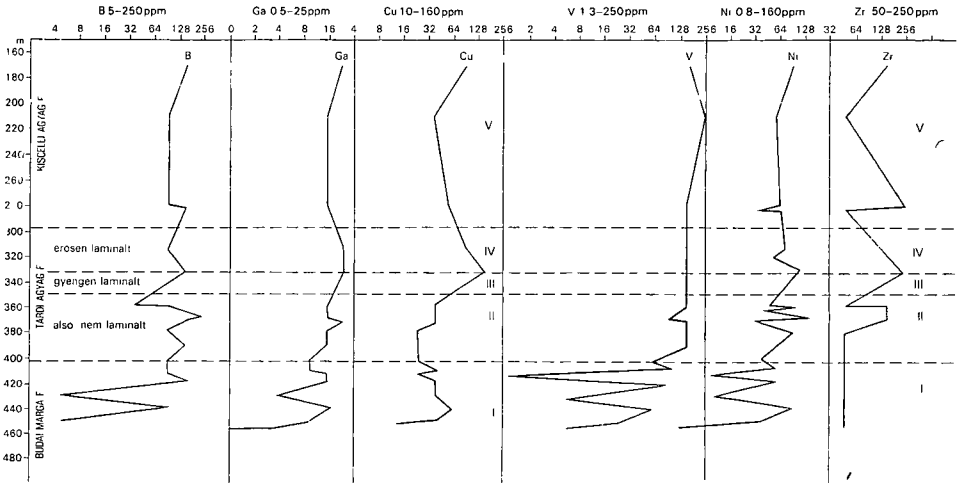
A) S E CALVERT Chemical Oceanography 33 8 és 33 23 táblázat

B) D M HURST in D A ROSS — E T DEGENS p 435

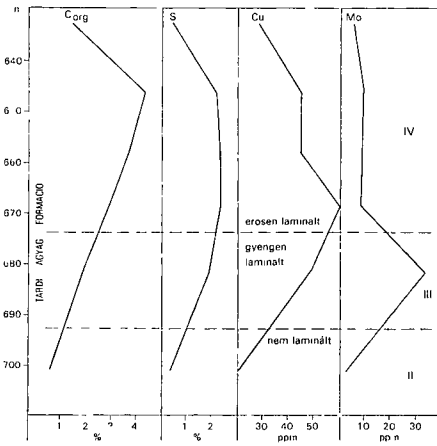


17 ábra Nyomelem-eloszlás a Kiscell 1 sz fűrásban

Fig 17, Distribution of trace elements, borehole K 1



18 ábra Nyomelem-eloszlás a Csepepváralja 1 sz fúrásban
 Fig 18 Distribution of trace elements, borehole Cs 1



19 ábra A C_{org}, ken, rez és a molibden eloszlása az Alesútdoboz 3 sz fúrásban
 Fig 19 Distribution of C_{org}, sulphur, copper and molybdenum, borehole Ad 3

IRODALOM — REFERENCES

- BÁLDI T 1983 The terminal Eocene and Early Oligocene events in Hungary and the separation of an anoxic, cold Paratethys — Proc Terminal Eocene Events Meeting 1—25
- BRUKNER A — VETŐ I 1983 Extracts from the open and closed pores of an Upper Triassic sequence from W Hungary a contribution to the studies of primary migration — Adv Org Geoch 175—182
- CALVERT S E 1980 The Mineralogy and Geochemistry of Near-Shore Sediments — Chemical Oceanography 6 187—280
- DUDICH E 1982 Vizsgálatok a Tiszántúl flis-ovének egyes felsőkieta és paleogén képződ-ményein — Földt Kozl 112 (4) 395—414
- ERNST W 1970 Geochemical Facies Analysis — Elsevier, Amsterdam—London—New York
- GABINET M P — KULCSICKIJ JA O — MATKOVSKIJ O I 1976—1977 Geologija i poleznie iszkopaemue Ukrainszikih Karpát I — Lvov, „Viszsca Skola”
- GERHARD J 1982 Geochemische Untersuchungen an einem potentiellen Erdolmutter-gestein — Sannois-Fischscheifer des ostbayerischen Molassenbeckens (Suddeutsch-land) Giessener Geol Schrift 29
- GRASU C et al 1981 Quelques considérations pétrogénétiques sur les dysodyles oligocènes des Carpates Orientales Roumaines — Anal şti Univ Iasi, XXVII S II 21—30
- GUCWA I — WIESER T 1980 Geochemia i mineralogia skal osadowych flisu karpackiego zasobnych w materie organiczna — Prace Mineral 69 1—43
- HEGYI J — KISS E — SZLABOCZKY P 1981 Általános földtani eredmények a budapesti METRÓ vonalak földtani kutatásából — Ált Földt Szemle 16 5—24
- HIRST D M 1974 Geochemistry of sediments from eleven Black Sea Cores In The Black Sea, Geol Chem and Biol — AAPG Mem 20 430—455
- IBACH L E J 1982 Relationship between sedimentation rate and total organic carbon content in ancient marine sediments — AAPG Bull 66 (2) 170—188
- KUKAL Z 1971 Geology of Recent Sediments — Acad Press Prague
- LIJMBACH G M G 1975 On the origin of petroleum In 9th World Petroleum Congress Proc 2 357—369
- MEULENKAMP J E — ZACHARIASSE W J — van der ZWAAN 1983 Time space distribution patterns, characteristics and origin of Mediterranean Late Cenozoic sapropelitic beds, laminites and diatomites — RCMNS Meeting on the Reconstruction of Marine Paleoenvironments, Utrecht
- SIMÁNEK V et al 1981 Geochemicka charakteristika menilitovych vrstev Čs Karpát — Zemni plyn a nafta XXVI (1) 101—111
- SZÜCS I — WEIN-BRUKNER A 1982 Chromatographic investigation of organic matter from rock samples — J Chromatography 241 113—120
- WEDEFOHL K H 1969 Handbook of Geochemistry I—II — Springer Verlag Berlin—Heidelberg—New York
- WELTE D H 1979 Organisch-geochemische Untersuchungen zur Bildung von Erdol-Kohlenwasserstoffen an Gesteinen des mittleren Oberrhein-Grabens — Fortsch Geol Rh W 27 51—74
- ZSABINA N N et al 1983 Szőedinenija szeru v oszadkah Peruanszkogo apvellinga — Litol Pol Iszkop 1 101—120

A GEOCHEMICAL STUDY OF THE SEDIMENTATION OF THE OLIGOCENE ANOXIC TARD CLAY (HUNGARY)

by

A BRUKNER-WEIN — I VETŐ — E DUDICH

Hungarian Geological Institute Budapest, Népstadion út 14
H-1143

UDC 550.4.552.52(234.373.1/2+234.373.3/5)

Key words geochemistry, laminations, clay, infrared spectra, emission spectroscopy, column chromatography, gas chromatography, chemical composition, Central Transdanubia, Budapest, Northeastern Hungarian Hills

A Hungarian counterpart of Lower to Middle Oligocene anoxic marine deposits traceable from the Rhein Graben to as far as the Aral Sea, the Tard Clay was examined for organic matter and trace element content. The work was to clear the conditions of sedimentation contributing to the better understanding of the geochemical aspects of the Eocene—Oligocene “boundary events” (IGCP Project 174).

The core samples analyzed had been recovered from key boreholes Ad 3, K 1 and Cs 1 and from several boreholes at Felsőpetény, i.e. from points accounting for a zone about 150 km long (Fig. 1).

The organic geochemical analyses were performed by the techniques presented in BRUKNER—VETŐ (1983). The stable carbon isotope measurements were done in the Central Institute for Mining Development. The results are presented in Tables 1 and 2.

In terms of degree of lamination, the Tard Clay maximum 110 m thick can be split up into three parts. It develops continuously, i.e. without any break, from the underlying Buda Marl Formation. It is overlain either by similarly marine siltstones (Kiscell Clay) or, with an erosional unconformity, by the Middle Oligocene Hárshegy Sandstone, or by Quaternary formatins. It is distinguished from both the under- and overlying deposits by a considerably higher C_{org} content (Fig. 2).

In the Tard Clay the amount of C_{org} and sulphur in pyrite increases upwards with the increasing degree of lamination (Fig. 3). Natural radioactivity, studied in a few boreholes, shows a similar trend of vertical variation (Fig. 4). All these phenomena can be explained by increasing oxygen depletion confirmed by the fact that $pristan/n-C_{17}$ ratio in the strongly laminated part is significantly higher than in the slightly or non-laminated ones (Fig. 5).

No migration is observable in the Tard profiles studied, the extract being autochthonous (low extract/ C_{org} value). The conditions of sedimentation can be assessed rather exactly. The kerogen is immature: $extract/C_{org} < 10\%$, $\frac{\Sigma CH}{NSO}$ ratio 0.2 to 0.6, $\frac{\Sigma CH}{C_{org}}$ ratio 5 to 45, resin content high (Fig. 6). At the same time, as suggested by the higher $\frac{\Sigma CH}{C_{org}}$ values a slightly more mature state is probable for the K 1 samples and those from Felsőpetény.

The following parameters were used for the determination of the type of organic matter carbon isotope ratio of the kerogen, IR absorbancy ratios of the extract and, $\frac{CH_{sat}}{CH_{ar}}$ and $\frac{pristane}{phytane}$ ratios

The original organic matter is of mixed type (subaquatic + subaerial), showing regional changes in composition in the organic matter of samples from Ad 3 and Cs 1 the proportion of aquatic organisms is higher (more negative ^{13}C value, Fig 8, lower pristane/phytane ratio, Fig 9) There are more terrestrial components in the original organic matter from borehole K 1 and they are predominant in the samples from Felsőpetény (Fig 10) This regional change is reflected in the IR spectra and the calculated absorbancy ratios as well as the $\frac{n-C_{22-}}{n-C_{23+}}$ ratio (Fig 11, 12, 13)

The C_{org} contents of the non- or slightly laminated parts in the three key boreholes are similar In the strongly laminated part, however, there is a significant divergency between the data of the individual boreholes (Ad 3 > K 1 > Cs 1, Fig 3) Similarly significant difference between the three boreholes has been found by the C_{org}/S_{pyrite} and $C_{org}/S_{pyr+sulph}$ ratios respectively, for the strongly laminated part Since the boundaries of the portions with different degree of lamination may be regarded as isochronous surfaces (BÁLDI 1983), the sedimentation rates are calculable The highest C_{org} content and the highest $C_{org}/sulphur$ ratios, respectively, coincide with the highest rate of sediment accumulation (Ad 3), while lowest ones with the lowest rates of accumulation (Fig 15)

The Tardó Clay is a good or very good potential hydrocarbon source rock Its kerogen seems to be favourable or moderately favourable for oil generation, but is still immature

The values of the trace element contents found for the samples from boreholes K 1, Cs 1 and Ad 3 are shown in Tables 3, 4 and 5 as well as in Figures 16, 17, 18 and 19

Together with the C_{org} content, the sulphur content and the total trace element content (evaluated for 14 elements) are also considerably higher in the Tardó Clay than in the Buda Marl Rising up to the strong laminated portion, they slightly decline in the Kiscell Clay

The trace element contents differ considerably in the three boreholes (Tables 6 and 7) low for K 1, high for Cs 1 while borehole Ad 3 occupies in this respect an intermediate position The elements or groups of elements that, in principle, should behave differently, show no difference in behaviour, except for the case of Ba Thus it is quite likely that the different environmental factors have tended quite uniformly to the result that the trace element content should reach its maximum in the strongly laminated Tardó Clay

The geological environment as well as both the organic and anorganic geochemical data indicate, in a complete harmony, the development of an anoxic environment and sedimentation, culminating in the formation of the strongly laminated Tardó Clay The anorganic geochemical parameters of the Tardó Clay are in good accordance with the data measured for the anoxic deposits of the modern Black Sea (Table 8)