

A Rezi Rzt–1 fúrás felső-triász képződményeinek szervesetlen geokémiai jellemzői (Kösseni Formáció, Keszthelyi-hegység): őskörnyezeti tanulmány

Inorganic geochemical characteristics of the Upper Triassic rocks from borehole Rezi Rzt–1 (Kössen Formation, Keszthely Mountains, Hungary): a palaeoenvironmental study

RAUCSIK Béla¹ – VARGA Andrea² – PETERDI Andrea¹

(9 ábra, 4 táblázat)

Tárgyszavak: bitumenes márga, őskörnyezet, anoxia, nori–rhaeti, Dunántúli-középhegység
Keywords: bituminous marl, palaeoenvironment, anoxia, Norian–Rhaetian, Transdanubian Range

Abstract

In this study inorganic geochemical data were used to elucidate palaeodepositional environments for Norian–Rhaetian bituminous marls (Kössen Formation) in the Transdanubian Range of Hungary. Using X-ray fluorescence and atomic absorbance spectrometric analyses and previously published total organic carbon (TOC) data of the core samples from borehole Rezi Rzt–1 (Keszthely Mountains), the following were compared major and trace-element patterns, sulphur (S), carbon (C), and selected redox-sensitive trace-element relationships.

Relative to the post-Archean Australian average shale (PAAS), which provides a consistent normalising scheme for the geochemistry of fine-grained sedimentary rocks, major and trace element enrichment factors — both of the lower (201.0–265.0 m) and middle interval (73.0–201.0 m) of the Kössen Formation from the Rzt–1 core — generally show similar distribution patterns. In the TOC–S crossplot, a strong positive correlation ($r=0.82$) may indicate a C-limited marine depositional system. However, the C–S–Fe relationships (e.g. TOC–S plot, Fe_{wt} –TOC–S ternary diagram and DOP [degree of pyritization] values) and Al-normalised redox-sensitive trace metal distributions (Cu, Ni, Pb, Zn, Cr and Co), suggest that the lower and middle interval of the Kössen Formation accumulated under variable bottom-water conditions. Persistently anoxic conditions (with a strongly stratified water column) prevailed during accumulation of the lower interval of the Kössen Formation. Palaeoredox conditions may have been intermittently dysoxic and anoxic during the deposition of the lower part of the Kössen middle interval; and it is likely that conditions ranged from dysoxic to oxic, possibly being close to normal marine conditions during times of accumulation of the uppermost part of the Kössen middle interval.

Összefoglalás

Tanulmányunkban a Dunántúli-középhegységből származó nori–rhaeti bitumenes márgák (Kösseni Formáció) szervesetlen geokémiai adatait használtuk fel az üledékképződés őskörnyezeti viszonyainak jellemzésére. A Rezi Rzt–1 fúrás (Keszthelyi-hegység) maganyagának röntgen fluoreszcens és atom-abszorpciós spektrometriás vizsgálati eredményeit, valamint korábban publikált összes szerves szén (TOC) adatokat felhasználva a fő- és nyomelemek eloszlását, a kén, a vas, továbbá bizonyos redox-érzékeny nyomelemek dúsulási viszonyainak összefüggéseit hasonlítottunk össze.

Az átlagos archaikum utáni ausztráliai agyagpala („post-Archean Australian average shale” – PAAS) összetételhez képest, amely a finomszemcsés üledékes kőzetek geokémiai vizsgálatokor leggyakrabban használt viszonyítási alap, az Rzt–1 fúrásban a Kösseni Formáció alsó (201,0–265,0 m) és középső

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

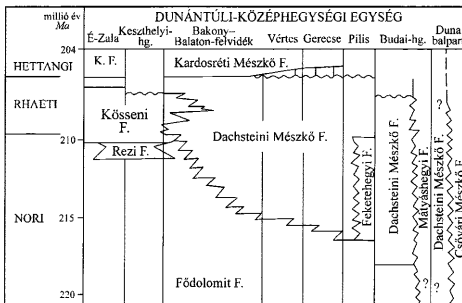
²ELTE Közettani és Geokémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány P. sétány 1/C,
e-mail: raucsikvarga@freemail.hu

(73,0–201,0 m) szakaszát képviselő minták fő- és nyomelem dúsulási tényezői hasonlóak. A TOC–S diagram adatai között kitérő korreláció ($r=0,82$) mutatható ki. A C–S–Fe kapcsolatrendszer (TOC–S diagram, Fe_{tot} –TOC–S diagram, DOP [„degree of pyritization” – a piritesedés mértéke] viszonyszámok) és a redox-érzékeny fémek (Cu, Ni, Pb, Zn, Cr és Co) Al-ra normált arányai alapján azonban a Kösseni Formáció alsó és középső szakasza változó oxigén-ellátottságú aljzatvízben halmozódott fel. A Kösseni Formáció alsó szakaszának kialakulásakor erősen rétegzett vízoszloppal és tartós anoxikus környezeti feltételekkel számolhatunk. A középső szakasz alsó részének képződése idején váltakozó diszoxikus, illetve anoxikus redox öskörnyezet lehetett. A középső szakasz legfelső részének lerakódásakor valószínűleg diszoxikus–oxikus (a normál tengerihez hasonló) paleoredox környezet állhatott fenn.

Bevezetés

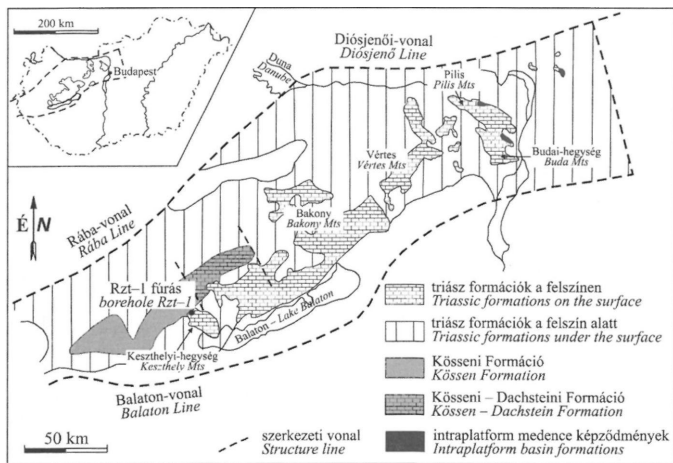
A hazai kőzetrétegtani egységek meghatározásakor a Kösseni Formáció elnevezést – az alpi típusú területek kifejlődéséhez hasonlóan – a késő-triászban az oxigénhiányos intraplatform medencében létrejött, márgás–karbonátos képződményekre alkalmazzák a Dunántúli-középhegységben (HAAS 1993, 2004). A felső-nori–középső-rhaeti Kösseni Formációt (1. ábra) a Dunántúli-középhegységben sötétszürke, felszíni körülmények között barnásszürkére fakuló agyagmárga, márga, mészmárga, kőzetlisztes márga és dolomárga építi fel. A medence-, illetve platformfáciések (Rezi Dolomit vagy Dachsteini Mészkö) felé átmenetet mutató szakaszokon dolomit- vagy mészkő-betelepüléseket tartalmaz. Az egykori üledékgyűjtő medence belső részén (pl. Zalai-medence aljzata) sötétszürke vagy fekete pelites kifejlődése ismert, amelyben mészkő-betelepülések és kagylólumasellás padok jelennek meg (HAAS 1993, 2004).

A Kösseni Formáció keletkezése (lito- és biofáciás jellegei alapján) egy, a szárazulathoz – azaz az állandó terrigén anyagforráshoz – közeli, kis energiájú extenziós üledékgyűjtőben ment végbe, ahol a lejtőről folyamatos volt a platform eredetű üledék víz alatti gravitációs átüledése (HAAS 1993, 2004). Az oxigénhiányos Kösseni-medence felső vízrétegre állandó kapcsolatban volt a nyílt tengerrel, ezért ebben a felső vízrétegben a zöldalgák elszaporodtak. A szervesanyag bomlása az anoxikus vízréteg kiterjedéséhez vezetett, ezzel tovább erősítve az anoxia állandósulását (HAAS 1993).



1. ábra. A felső-triász Kösseni Formáció rétegtani helyzete HAAS (2004) alapján. (K. F. Kardosréti Mészkö Formáció)

Fig. 1 Lithostratigraphic position of the Upper Triassic Kösseni Formation after HAAS (2004). (K. F. Kardosréti Limestone Formation)



2. ábra. Felső-triász képződmények a Dunántúli-középhegységi-egységben a mintagyűjtés helyének feltüntetésével (HAAS 2002 alapján)

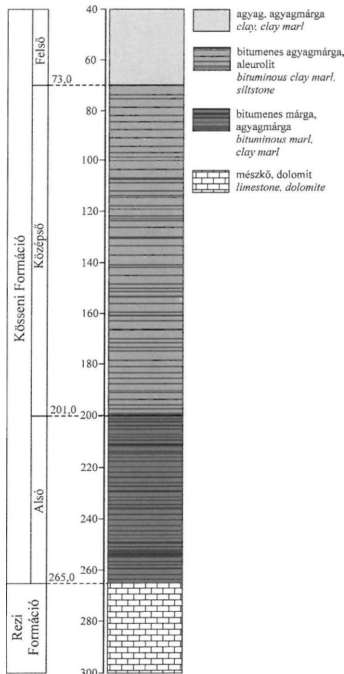
Fig. 2 Upper Triassic formations in the Transdanubian Range Unit and sample locality after HAAS (2002)

A zalai szénhidrogéntelepek kutatásához kapcsolódva a Kösseni Formáció, mint potenciális anyakőzet, már korábban is az érdeklődés előterébe került (BRUKNER-WEIN & VETŐ 1986; HETÉNYI 1989, 2002; KONCZ 1990; CLAYTON & KONCZ 1994; HETÉNYI et al. 2002). A Keszthelyi-hegységben mélyített (2. ábra) Rezi Rzt-1 fúrás (a továbbiakban Rzt-1 fúrás) kőzetanyagának részletes szedimentológiai, őslénytani, ásványtani, szerves kőzettani és geokémiai feldolgozásával a formáció keszthelyi-hegységi kifejlődéséről jelentősen bővültek az ismereteink (GÓCZÁN 1987; HAAS 1993, 2004; VETŐ et al. 2000; HETÉNYI et al. 2002). Az üledékképződési környezet szeretlen geokémiai jellemzése azonban csak érintőlegesen valósult meg (PETERDI 2002). Tanulmányunk elsődleges célja ezért a Kösseni Formáció Rzt-1 fúrás által harántolt rétegsorának szeretlen geokémiai leírása, valamint a kapott adatok értelmezése ökoszisztémái szempontból.

A Kösseni Formáció tagolása a Rezi Rzt-1 fúrásban

A Keszthelyi-hegységben a Kösseni Formáció típuszelvényének az Rzt-1 fúrás tekinthető (3. ábra), amely azt 24,4–265,0 m mélységtartományban, kb. 180 m valódi vastagságban harántolta (HAAS 1993). A feltárt rétegsor késő-nori-rhaeti korú, a nori-rhaeti határ a 186,4–197,2 m közötti szakaszon belül húzható meg (GÓCZÁN 1987).

A Kösseni Formáció az Rzt-1 fúrásban három kőzetkifejlődési szakaszra tagolható (HAAS 1993). Az alsó szakaszt (201,0–265,0 m) döntően sötétszürke, laminites,



3. ábra. A Rezi Rzt-1 fúrás egyszerűsített rétegoszlópa a Kösseni Formáció jellegzetes kőzetkifejlődési szakaszaival (HAAS 2002 alapján, módosítva)

Fig. 3 Simplified lithological column of the borehole Rezi Rzt-1 with typical parts of Kössen Formation. Modified after HAAS (2002). Alsó = lower interval; Középső = middle interval; Felső = upper interval

bitumenes márga és agyagmárga építi fel, amely intraklasztos és intraplasztos, mollusca-lumasellás betelepüléseket, valamint izzapcsúszási nyomokat tartalmaz. A középső szakaszt (73,0–201,0 m) sötétszürke, barnásszürke, laminites, bitumenes agyagmárga, aleurolit alkotja szervesanyagdús, alginites, mollusca-lumasellás és intraklasztos betelepülésekkel. Az ősmaradványokban szegény felső szakaszt (24,4–73,0 m) sötétszürke préselt agyag és agyagmárga képviseli.

Az eredmények közvetlen összehasonlíthatósága érdekében – a korábbi munkákhoz hasonlóan (HAAS 1993, 2004; VETŐ et al. 2000; HETÉNYI et al. 2002) – a vizsgált minták csoportosítására ezt a kőzetkifejlődési tagolást alkalmaztuk.

Mintagyűjtés, analitikai módszerek

A Kösseni Formáció szeretlen geokémiai jellemzéséhez az Rzt-1 fúrás (3. ábra) 95,2–264,0 m közötti szakaszából 14 bitumenes márga–mészmárga kőzetmintát vizsgáltunk. Ezek közül 8 minta a középső, 6 minta az alsó szakaszt képviseli. A fúrás felső szakasza nem tartalmaz bitumenes kőzettípusokat így annak anyagát nem vizsgáltuk. A minták többségének HETÉNYI et al. (2002) által megállapított ásványos összetételét az 1. táblázatban foglaltuk össze. A Kösseni Formáció fekjéből, a Rezi Formációból – összehasonlító mintaként – egy bitumenes dolomit kőzetmintát (Rzt-1 fúrás; 274,0 m) szintén megvizsgáltunk, amely a Rezi Formáció felső tagozatát képviseli. Valamennyi mintát – kőzetliszt szemcseméretűre őrölve, üveg mintatartóban – HAAS János és HETÉNYI Magdolna bocsátotta rendelkezésünkre. A mintákban az összes szerves szén (TOC) mennyiségét HETÉNYI (szóbeli közlés) határozta meg; az adatok jelentős részét VETŐ et al. (2000) publikálta.

I. táblázat. A felső-triász Kösseni Formáció kőzeteinek ásványos összetétele (%)

HETÉNYI et al. (2002) alapján

Table I Mineral composition (%) of the rocks of the Upper Triassic Kössen Formation after HETÉNYI et al. (2002)

minta Sample	kvarc Quartz	agyagásvány Clay minerals	aragonit Aragonite	kalcit Calcite	dolomit Dolomite	pirit Pyrite	egyéb Others
Rzt-1 95,2 m	15	33	-	45	3	2	2
Rzt-1 139,2 m	9	16	10	61	3	1	3
Rzt-1 151,5 m	18	51	7	18	3	3	-
Rzt-1 168,0 m	28	20	14	34	2	2	-
Rzt-1 170,0 m	15	24	3	54	2	2	-
Rzt-1 178,8 m	6	14	1	68	10	1	-
Rzt-1 185,9 m	12	27	10	38	11	2	-
Rzt-1 207,5 m	11	8	2	70	8	-	1
Rzt-1 224,9 m	7	11	3	75	-	2	2
Rzt-1 236,0 m	11	23	3	55	4	3	1
Rzt-1 241,0 m	11	22	3	58	3	3	-

A teljes kőzetminták fő- és nyomelemösszetételét a Veszprémi Egyetem Föld- és Környezettudományi Tanszékén röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF) módszerével határoztuk meg. A mérések Philips PW 2404 típusú készülékkel, vákuum közegben, Rh anód alkalmazásával készültek (analizátorkristályok: LiF200, PE002-C GE, 111-C, PX1; detektor: szcintillációs duplex gázátáramlásos; kollimátor: 27 mm, 37 mm). Az XRF vizsgálatokhoz 1,6 g porított mintát 0,4 g bórsav kötőanyaggal és spektrálistizta etil-alkohollal homogenizáltunk, majd pasztilláztunk. Tapasztalataink szerint a mérések szórása a főelemekre és a kénre <10%, a nyomelemekre <5%. A rendelkezésünkre álló korlátozott pormintamennyiség miatt az izzítási veszteség értékét nem határoztuk meg, ez azonban a fő- és nyomelemkoncentrációk arányaira épülő geokémiai értelmezést nem befolyásolja.

Az üledékképződési környezet redox viszonyainak jellemzésére a „piritesedés mértékét” megadó DOP („degree of pyritization”) arányt határoztuk meg, amely a piritben található vas (definíció szerint a HNO₃-oldható vas) és az összes reaktív vas (definíció szerint a HNO₃-oldható vas és a HCl-oldható vas összege) mennyiségének hányadosaként számolható ki (BERNER 1970, 1984; RAISWELL et al. 1988). Normál tengeri, oxikus környezetben a DOP<0,46; 0,46–0,67 közötti DOP érték diszoxikus környezetnek felel meg; a 0,67–0,75 közötti DOP értékek kevésbé rétegzett anoxikus vízoszlopot, a nagy DOP értékek (>0,75) erősen rétegzett anoxikus vízoszlopot jeleznek az üledékképződés során (RAISWELL et al. 1988; RIMMER 2004; RIMMER et al. 2004; SCHULTZ 2004). A tengervíz redox viszonyainak becslésére alkalmazott módszerek elvi alapjait egy korábbi tanulmányban foglaltuk össze (RAUCSIK et al. 2005).

A DOP arány meghatározásához – BERNER (1970, 1984) és RAISWELL et al. (1988) módszerét követve – műveletileg meghatározott szekvens kioldásos frakciók atomabszorpciós spektrometriás (AAS) vizsgálatát végeztük el. A frakciók elkészítéséhez 0,1 g porított kőzetmintához 50 ml 1N HCl-oldatot adtunk, majd 24 óra múlva az oldatot lombikba (100 ml) szűrtük, ezt követően a szűrőpapír háromszori mosása után a lombikot kétszer desztillált vízzel jelre töltöttük (HCl-oldható Fe-frakció= reaktív vas). A sósavas feltárást követően az oldási maradékot folyamatos keverés

mellett, két órán keresztül 10 ml cc. HNO_3 -val kezeltük, majd az így kapott oldatot lombikba (100 ml) szűrtük, a szűrőpapír háromszori mosása után a lombikot kétszer desztillált vízzel jelle töltöttük (HNO_3 -oldható Fe-frakció=piritben található vas). Minden mintánál három párhuzamos előkészítést végeztünk. Az egyes frakciókban a Fe-tartalom meghatározását Perkin Elmer 403 típusú atomabszorpció-spektrométerrel 248,4 nm hullámhosszon végeztük. Az analitikai mérőgörbe készítésekor 2,0, 5,0, 7,0, 10,0 és 12,0 mg Fe/dm³-es oldatot használtunk fel. A mérési eredmények relatív szórása 6,4%.

A szervesetlen geokémiai vizsgálat eredménye

A vizsgált minták fő- és nyomelemösszetétele

A minták fő- és nyomelemkoncentrációjának (II. táblázat) összehasonlításához – az üledékes geokémiai vizsgálatokban elterjedt módon – az archaikum utáni ausztráliai agyagkő (PAAS, „post-Archean Australian average shale”) átlagos összetételéhez (TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001) viszonyított, Al-ra normált dúsulási tényezőket határoztuk meg (RAUCSIK et al. 2005). Egy adott elemre a dúsulási tényező (Ex^* vagy EF „enrichment factor”) a következő képlet szerint számolható: $\text{EF} = (\text{elem}/\text{Al})_{\text{minta}} / (\text{elem}/\text{Al})_{\text{PAAS}}$. Relatív dúsulás esetén $\text{EF} > 1$, ezzel ellentétben, valamely elem relatív szegényedése esetén $\text{EF} < 1$ (RAUCSIK et al. 2005; BRUMSACK 2006).

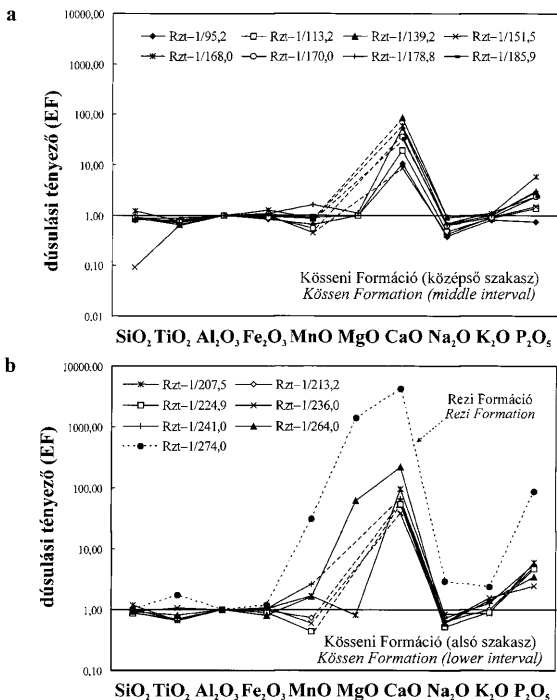
A PAAS összetételhez viszonyítva a Kösseni Formáció középső szakaszát képviselő minták főelem dúsulási tényezői nagyon hasonlóak (4. ábra, a). Valamennyi minta jelentős mértékű CaO-dúsulást mutat (a kalcit tartalom felhígító hatása következtében), továbbá a P_2O_5 mennyiségében – egy minta kivételével – különböző mértékű dúsulás figyelhető meg. A Na_2O és a MnO mennyiségében kis mértékű szegényedés mutatható ki. A SiO_2 , a TiO_2 , a Fe_2O_3 és a K_2O dúsulási tényezője egyhez közeli érték, azaz a vizsgált mintákban ezekre a főelemekre sem dúsulás, sem szegényedés nem jellemző a PAAS összetételéhez képest. A MgO mennyisége 5 mintában a kimutatási határ alatt maradt (II. táblázat), ezért megbízható jellemzését a bemutatott adatok nem teszik lehetővé. Az általános tendenciától a 151,5 m-ből vett minta tér el, amelyik a SiO_2 -ra nézve kiugró mértékben szegényedik, továbbá a MnO és a CaO dúsulási tényezője az adott szakaszon belül a legkisebb. Ez a minta jelentős mennyiségű agyagásványt tartalmaz (I. táblázat), kalcit tartalma ennek megfelelően lényegesen kisebb, mint a formációt képviselő többi mintáé. A főelemek dúsulási tényezőiben megfigyelhető különbség így az eltérő ásványos összetételt tükrözi.

A Kösseni Formáció alsó szakaszából származó minták főelem dúsulási tényezői – a 264,0 m-ből vett minta kivételével – megegyeznek a középső szakasz mintáira jellemző értékekkel (4. ábra, b). A 264,0 m-ből vett mintában – amely a Kösseni Formáció legalsó, átmeneti jellegű szakaszát képviseli – a MgO és a CaO dúsulási tényezője kiemelkedően nagy, ami jelentős dolomittartalomra utal. A Rezi Formációból származó bitumenes dolomit főelemösszetételét jellemző dúsulási tényezők nemcsak a MnO, a MgO és a CaO esetén kiugróak, hanem a TiO_2 , a Na_2O , a K_2O és a P_2O_5 dúsulási tényezője is többszörösen meghaladja a Kösseni Formációra jellemző

II. táblázat. A vizsgált minták kémiai összetétele (főelemek, S és TOC: %, nyomelemek: ppm)
 Table II Chemical composition of the samples studied (major elements, S and TOC in wt% and trace elements in ppm)

fűrés jele mélység(m) formáció	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1	Rzt-1
	95,2 KF	113,2 KF	139,2 KF	151,5 KF	168,0 KF	170,0 KF	178,8 KF	185,9 KF	207,5 KF	213,2 KF	224,9 KF	236,0 KF	241,0 KF	264,0 KF	274,0 RF
SiO ₂	43,02	35,55	16,68	4,83	24,03	28,24	20,75	27,93	20,13	23,75	22,70	27,08	19,80	6,45	0,37
TiO ₂	0,69	0,50	0,20	0,51	0,24	0,36	0,28	0,45	0,18	0,26	0,29	0,49	0,23	0,09	0,01
Al ₂ O ₃	15,99	13,05	5,80	15,33	5,88	9,18	7,47	9,59	5,13	7,07	7,85	8,78	6,56	2,09	0,11
Fe ₂ O ₃	5,11	4,66	2,11	5,85	2,89	3,21	3,06	3,71	2,02	2,57	2,66	3,63	2,60	0,66	0,05
MnO	0,06	0,07	0,03	0,04	0,03	0,03	0,07	0,05	0,05	0,03	0,02	0,03	0,10	0,02	0,04
MgO	1,80	1,52	ND	ND	ND	ND	0,97	ND	0,48	ND	ND	ND	ND	14,91	10,97
CaO	11,63	17,52	34,50	8,84	23,57	22,61	27,93	22,07	34,02	28,39	29,46	23,35	29,86	32,07	32,91
Na ₂ O	0,38	0,39	0,34	0,41	0,34	0,37	0,31	0,42	0,27	0,29	0,26	0,34	0,31	0,08	0,02
K ₂ O	2,51	2,20	1,14	2,74	1,22	1,65	1,43	2,07	0,87	1,40	1,37	2,65	1,66	0,57	0,05
P ₂ O ₅	0,10	0,15	0,14	0,19	0,29	0,18	0,19	0,19	0,26	0,30	0,31	0,18	0,31	0,06	0,08
S	0,52	0,62	0,59	1,22	2,44	1,58	0,67	0,59	1,14	1,64	1,75	1,54	1,71	0,57	0,21
TOC	1,4	2,0	3,1	7,3	14,6	6,1	2,3	1,6	4,6	7,0	6,2	5,1	6,8	1,6	0,6
Rb	110	99	15	103	5	53	43	59	8	35	34	28	15	6	3
Sr	799	1080	2329	1859	2992	1721	1445	2353	1462	1311	1357	3230	1830	185	84
Cs	10	8	10	10	4	5	6	10	9	5	6	9	10	3	3
Ba	213	153	124	224	230	163	519	139	380	107	115	170	139	59	14
Pb	20	19	7	21	52	33	5	23	23	27	29	13	17	14	11
Zr	84	59	6	51	ND	35	30	34	16	23	24	39	10	30	20
La	18	12	26	34	29	19	11	11	11	19	31	ND	10	36	21
Ce	26	42	ND	38	24	21	20	33	22	23	37	14	27	24	ND
Cr	79	82	35	98	71	55	31	68	32	52	53	37	33	5	ND
Co	16	18	5	22	23	15	11	12	11	13	8	6	13	2	1
Ni	52	54	27	91	81	54	32	36	31	68	51	38	49	11	6
Zn	59	56	41	84	72	61	38	49	42	61	49	51	59	24	20
Cu	26	30	33	105	87	51	29	24	43	105	66	20	51	14	4

Rövidítések: TOC: összes szerves szén; KF: Kösseni Formáció; RF: Rezi Formáció; ND: nincs adat. Abbreviations: TOC total organic carbon; KF Kössen Formation; RF Rezi Formation; ND no data

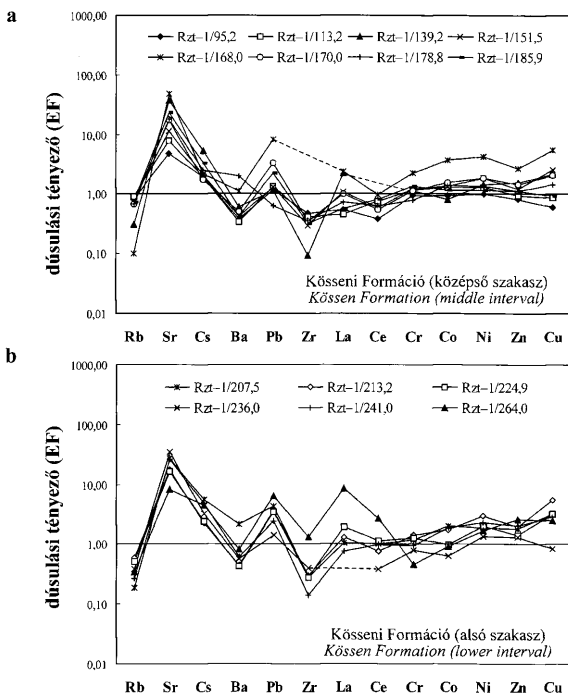


4. ábra. Archaikum utáni ausztráliai agyagkő (PAAS – TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001) összetételhez viszonyított főelem dúsulási tényezők. $EF = (\text{elem}/Al)_{\text{minta}} / (\text{elem}/Al)_{\text{PAAS}}$

Fig. 4 Enrichment factors for major elements relative to the post-Archaean Australian average shale (PAAS – TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001). $EF = (\text{element}/Al)_{\text{sample}} / (\text{element}/Al)_{\text{PAAS}}$

ző értékeket (4. ábra, b). Figyelembe véve, hogy ebben a mintában a terrigén frakció mennyiségével arányos Al_2O_3 -koncentráció nagyon kicsi (II. táblázat), a véges összeghatás következtében a dúsulási tényező számolásakor a kicsi osztó (jelen esetben a minta Al-tartalma) nagy elem/Al arányhoz, azaz irreálisan nagy dúsulási tényezőhöz vezet (BRUMSACK 2006). A Rezi Formációt képviselő minta dúsulási tényezőinek értelmezésétől ezért a továbbiakban eltekintettünk.

A vizsgált minták nyomelemösszetételéből számolt dúsulási tényezőknek – a rétegsorban elfoglalt helyzettől függetlenül – nagyon hasonló általános jellemzői vannak (5. ábra). A nagy ionrádiuszú, litofil nyomelemek (Rb, Sr, Cs, Ba) és a rokon geokémiai viselkedésű Pb dúsulási viszonyaiban jelentős különbségek figyelhetők



5. ábra. PAAS (TAYLOR & McLENNAN 1985; McLENNAN 2001) összetételhez viszonyított nyomelem dúsulási tényezők (EF)

Fig. 5 Enrichment factors (EF) for trace elements relative to the PAAS (TAYLOR & McLENNAN 1985; McLENNAN 2001)

meg. A Rb-ra vonatkoztatva minden, a Ba szempontjából a legtöbb minta szegényedik a PAAS-hez viszonyítva, ezzel ellentétben a Sr és a Cs dúsulási tényezője valamennyi mintában nagyobb egynél. A Sr kiugró dúsulása (1. táblázat) a minták jelentős karbonáttartalmára vezethető vissza. Az Pb-ra – egy minta kivételével – dúsulás jellemző. A Zr dúsulási tényezője általában szegényedést tükröz. A ritkaföldfémek közül a La és a Ce dúsulási tényezője többnyire egy allatti, illetve az egységhez közeli érték. A vizsgált átmenetifémek (Cr, Co, Ni, Zn, Cu) dúsulási tényezői hasonlóak. A Cr és a Co sem határozott dúsulást, sem szegényedést nem mutat a PAAS összetételhez képest, azonban a Ni, a Zn és a Cu dúsulási tényezője a legtöbb mintában nagyobb egynél.

Az általános tendenciától egyrészt a 168,0 m-ből vett minta tér el, amelyben az Pb, a La és az átmenetifémek nagyobb mértékben dúsulnak (5. ábra, a); másrészt a 264,0 m-ből vett mintában az Pb, a Zr, a La és a Ce mutat jelentősebb dúsulást (5. ábra, b). A középső szakaszba tartozó, 168,0 m-ből vett minta kvarc- és TOC-tartalma jelentősen meghaladja a Kösseni Formációt képviselő többi mintára jellemző értékeket (I. és II. táblázat). Ezt erősíti meg a minta legnagyobb SiO_2 -, Fe_2O_3 - és P_2O_5 -dúsulási tényezője (4. ábra, a). Valószínűleg a jelentősebb mennyiségű terrigen frakció és szervesanyag okozta a nyomelemek dúsulási viszonyaiban megfigyelhető változást. A 264,0 m-ből vett minta eltérő Al-ra normált nyomelemeloszlása – a főelemek dúsulási viszonyaihoz hasonlóan – a lényegesen nagyobb karbonáttartalomra (elsősorban dolomit) és alárendelt szilikáttartalomra vezethető vissza.

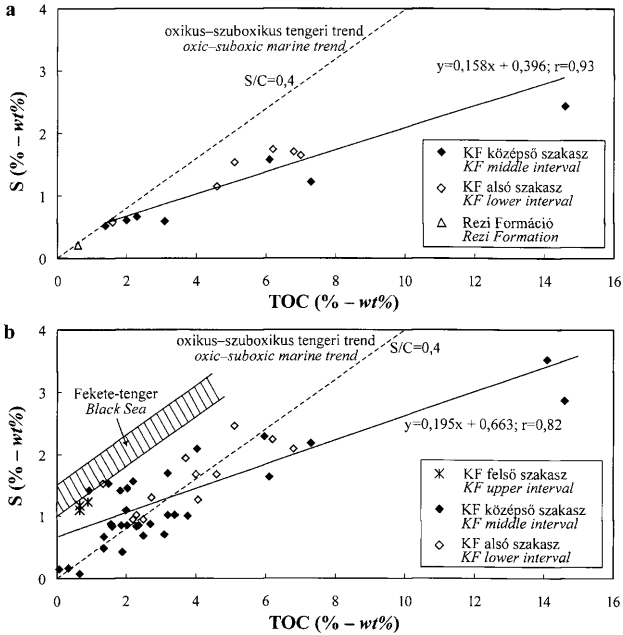
Az összes szerves szén (TOC), a kén és a vas mennyisége

A TOC, a kén és a vas koncentrációi közötti összefüggéseket széles körben használják a tengeri rendszerek paleoredox körülményeinek jellemzésére (RAISWELL et al. 1988; ALGEO & MAYNARD 2004; RIMMER 2004; RIMMER et al. 2004; SCHULTZ 2004; RAUCSIK et al. 2005). Az Rzt-1 fúrás kőzetmintáiból meghatározott TOC-tartalmat, valamint az összes kén (S) és a vas (Fe_2O_3 formában) mennyiségét a II. táblázat tartalmazza. A Rezi Formációt képviselő minta (274,0 m) TOC-, S- és Fe_2O_3 -tartalma egyaránt nagyon kicsi. Ettől eltérően a Kösseni Formáció alsó szakaszába tartozó minták TOC-tartalma jelentős (1,6–7,0%), a S mennyisége 0,57–1,75%, az Fe_2O_3 mennyisége 0,66–3,63% között változik. A középső szakasz vizsgált mintáit szintén nagy TOC-tartalom (1,4–14,6%), változó S- (0,52–2,44%) és Fe_2O_3 -tartalom (2,11–5,85%) jellemzi.

A S mennyiségét a TOC-tartalom függvényében ábrázolva (6. ábra, a) megállapítható, hogy – rétegtani helyzettől függetlenül – valamennyi mintapont az oxikus-szuboxikus tengeri összetételnek megfelelő egyenes ($S/C=0,4$) alatt helyezkedik el. A Kösseni Formációt képviselő mintapontokra illesztett egyenes tengelymetszete pozitív ($y=0,158$), az adatok közötti lineáris korreláció kitűnő ($r=0,93$), azonban a vizsgált mintaszám kicsi ($N=12$). Figyelembe véve VETŐ et al. (2000) adatait, megbízható lineáris korreláció ($r=0,82$) mutatható ki a Kösseni Formáció mintáinak TOC- és S-tartalma között (6. ábra, b). Az alsó szakaszt egyaránt nagy TOC- és S-tartalom jellemzi, a középső szakasz mintáinak TOC-tartalma ennél általában valamivel kisebb, a felső szakaszra kis TOC-tartalom mellett is viszonylag nagy S-tartalom jellemző.

Az Fe_{tot} -TOC-S diagramban (DEAN & ARTHUR 1989; ARTHUR & SAGEMAN 1994) a Rezi Formációt képviselő minta gyakorlatilag a TOC-S tengelyen helyezkedik el (7. ábra). A Kösseni Formáció alsó szakaszát jellemző mintapontok a pirit összetételének megfelelő $S/Fe=1,15$ egyenes alatt (kénfeleslegre utalva), a TOC csúcs közelében csoportosulnak. Ezzel ellentétben a középső szakaszból származó minták összetételét jelző adatpontok részben a $S/Fe=1,15$ egyenes környezetében helyezkednek el, részben a normál tengeri S/C arálynak megfelelő $S/C=0,4$ egyenesre illeszkednek (7. ábra).

Az Rzt-1 fúrás vizsgált kőzetmintáiból meghatározott HCl-oldható és HNO_3 -oldható vaskoncentrációkat, valamint az ezekből számolt DOP adatokat a

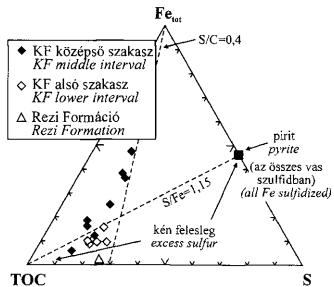


6. ábra. a) A vizsgált minták TOC-S diagramja (LEVENTHAL 1983); b) A Kösseni Formáció (KF) mintáiban a S-tartalom változása a TOC függvényében VETŐ et al. (2000) adatainak felhasználásával

Fig. 6 a) TOC-S diagram for the studied samples (LEVENTHAL 1983); b) TOC versus S plot for Kössen (KF) samples, data from VETŐ et al. (2000)

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

Fig. 7 Fe-TOC-S ternary plot for the studied samples (DEAN & ARTHUR 1989; ARTHUR & SAGEMAN 1994)



III. táblázat A vizsgált minták reaktív (HCl-oldható) és pirit (HNO₃-oldható) fázisának Fe-koncentrációi és DOP („degree of pyritization”) értékei

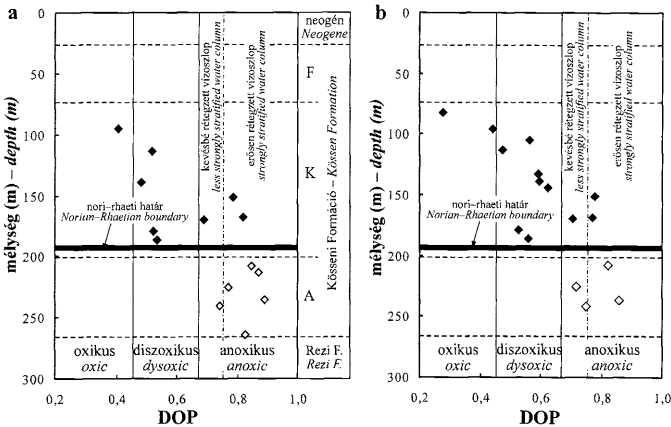
Table III Fe concentrations in the reactive (HCl-soluble) and pyrite (HNO₃-soluble) phases and DOP (degree of pyritization) values for the samples studied

minta	formáció	Fe (ppm)		DOP	Fe _{HCl} Fe _{py}		DOP*
		HCl-oldható	HNO ₃ -oldható		(%) VETŐ et al. (2000)		
Rzt-1 95,2 m	KF	6312	4333	0,41	0,66	0,52	0,44
Rzt-1 113,2 m	KF	5167	5583	0,52			
Rzt-1 139,2 m	KF	2667	2493	0,48	0,36	0,53	0,60
Rzt-1 151,5 m	KF	2528	9299	0,79	0,40	1,40	0,78
Rzt-1 168,0 m	KF	1313	5931	0,82	0,25	0,83	0,77
Rzt-1 170,0 m	KF	2632	5826	0,69	0,37	0,88	0,70
Rzt-1 178,8 m	KF	3917	4333	0,53	0,72	0,80	0,53
Rzt-1 185,9 m	KF	4333	4958	0,53	0,63	0,80	0,56
Rzt-1 207,5 m	KF	896	4889	0,85	0,17	0,79	0,82
Rzt-1 213,2 m	KF	757	5132	0,87			
Rzt-1 224,9 m	KF	1660	5549	0,77			
Rzt-1 236,0 m	KF	1208	9681	0,89	0,22	1,34	0,86
Rzt-1 241,0 m	KF	1868	5306	0,74	0,28	0,83	0,75
Rzt-1 264,0 m	KF	167	792	0,83			
Rzt-1 274,0 m	RF	<kh	<kh	-			

Rövidítések: KF: Kösseni Formáció; RF: Rezi Formáció; <kh: kimutatási határ alatt; Fe_{HCl}: HCl-oldható vas; Fe_{py}: pirit-vas; DOP*: DOP VETŐ et al. (2000) Fe_{HCl} és Fe_{py} adatai alapján

Abbreviations: KF Kössen Formation; RF Rezi Formation; <kh below detection limit; Fe_{HCl}: HCl-soluble Fe; Fe_{py}: pyrite-Fe; DOP*: DOP value calculated from Fe_{HCl} and Fe_{py} data from VETŐ et al. (2000)

III. táblázat tartalmazza, amelyben összehasonlítás céljából a VETŐ et al. (2000) által publikált Fe_{HCl} és Fe_{py} adatokat is feltüntettük. Ez utóbbiakból számolt DOP értéket a III. táblázatban DOP* -gal jelöltük. Figyelemre méltó, hogy a VETŐ et al. (2000) által megadott HCl-ban oldható és pirithez kötött Fe mennyisége mindig nagyobb, mint az általunk meghatározott mennyiségek. Az adatokból számolt DOP értékek azonban jól egyeznek. Ez a különbség a munkánk során alkalmazott analitikai meghatározás szisztematikus hibájára hívja fel a figyelmet, ezért a III. táblázatban közölt abszolút adatok csak korlátozottan használhatók fel. A DOP értékek nagymértékű hasonlósága azonban azt bizonyítja, hogy helytálló az arányukra alapozott öskörnyezeti értelmezés (8. ábra). A Kösseni Formáció alsó szakaszát jellemző valamennyi minta DOP értéke az anoxikus környezetnek felel meg (0,74–0,89). A minták többsége erősen rétegzett anoxikus vízszlopra utal az üledékképződés során (DOP > 0,75). A középső szakasz mintáinak DOP viszonyzáma először – a rétegtanilag idősebb mintákra – a diszoxikus és az anoxikus környezeti viszonyoknak megfelelő értékek között ingadoznak (0,53–0,82), majd a rétegsor fiatalabb részén diszoxikus–oxikus környezetet (0,41–0,52) jeleznek (8. ábra, a). Hasonló eredményt kapunk, ha a DOP értékeket a VETŐ et al. (2000) által közölt Fe_{HCl} (%) és Fe_{py} (%) adatokból számoljuk (8. ábra, b).



8. ábra. A DOP értékek változása a mélységgel az Rzt-1 fúrásban (a) saját adatok és (b) VETŐ et al. (2000) adatai alapján (A: alsó szakasz; K: középső szakasz; F: felső szakasz)

Fig. 8 Plot of DOP values versus depth in the Rzt-1 core section (A lower interval; K middle interval; F upper interval); data from (a) this work and (b) VETŐ et al. (2000)

Az őskörnyezet redox viszonyainak változására utaló elemarányok

Az Rzt-1 fúrásban a legfontosabb redox-érzékeny fő- (vas, mangán) és nyomelemek (Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Co) Al-ra normált koncentrációjának (IV. táblázat) mélység szerinti változását a 9. ábra mutatja be. A normál tengeri, oxikus környezetnek megfelelő PAAS elemarányhoz képest (Fe/Al=0,51) a vizsgált mintákban – a kőzetkifejlődési szakasztól függetlenül – nem mutatható ki jelentős Fe/Al növekedés. A minták döntő többségében a Mn/Al hányados kisebb, mint a PAAS összetételéből számolt érték (Mn/Al=0,017). A Cu/Al, a Ni/Al, az Pb/Al, valamint a Zn/Al hányados a Kösseni Formáció alsó szakaszán lényegesen nagyobb, mint a normál tengeri (PAAS) fém/Al arányok, azonban a vizsgált mintákban a Cr/Al és a Co/Al változása nem tűnik határozott tendenciát. A középső szakasz alsó része mintáiban – a DOP értékekkel párhuzamosan – a Cu/Al, a Ni/Al, az Pb/Al, a Zn/Al, a Cr/Al és a Co/Al hányados viszonylag nagy, amely anoxikus környezetre utal. A középső szakasz felső részéből származó mintákban azonban a redox-érzékeny nyomelemek Al-ra normált arányai nem térnek el lényeges mértékben a normál tengeri összetételre jellemző elemarányoktól (IV. táblázat).

Az Rzt-1 fúrásból származó szervesanyagban gazdag kőzetminták terrigén anyagban viszonylag szegények, ezért bizonyos mintáknál a véges összeghatás következtében az Al-ra normalás irreálisan nagy elem/Al arányhoz vezetett (IV. táblázat, 274 m-ből vett minta). A kémiai összetétel helyes geokémiai értelmezése

IV. táblázat A redox-érzékeny elemek Al-ra normált koncentrációaránya, valamint nem törmelékes, vagy többlet (TM_{xs}) fémkoncentrációi (BRUMSACK 2006) a Kösseni Formáció Rzt-1 fúrási szelvényében
 Table IV Al-normalised redox-sensitive element concentration ratios and non-detrital or "excess" trace metal (TM_{xs}) content (BRUMSACK 2006) in the Rzt-1 core section of the Kössen Formation

fúrás jele mélység (m) formáció	Rzt-1 95,2 KF	Rzt-1 113,2 KF	Rzt-1 139,2 KF	Rzt-1 151,5 KF	Rzt-1 168,0 KF	Rzt-1 170,0 KF	Rzt-1 178,8 KF	Rzt-1 185,9 KF	Rzt-1 207,5 KF
Fe/Al	0,42	0,47	0,48	0,50	0,65	0,46	0,54	0,51	0,52
Mn/Al	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03
Cu/Al	6,14	8,68	21,49	25,88	55,90	20,99	14,67	9,45	31,67
Ni/Al	12,29	15,63	17,59	22,43	52,04	22,22	16,18	14,18	22,83
Pb/Al	4,73	5,50	4,56	5,18	33,41	13,58	2,53	9,06	16,94
Zn/Al	13,94	16,21	26,70	20,70	46,26	25,10	19,22	19,30	30,93
Co/Al	3,78	5,21	3,26	5,42	14,78	6,17	5,56	4,73	8,10
Cr/Al	18,66	23,74	22,80	24,15	45,62	22,63	15,68	26,79	23,57
Fe _{xs}	-0,349	-0,114	-0,037	-0,002	0,225	-0,104	0,072	0,016	0,021
Mn _{xs}	-0,026	-0,005	-0,003	-0,038	-0,003	-0,018	0,021	-0,005	0,016
Cu _{xs}	-16,302	-4,524	17,656	64,444	71,444	26,714	9,238	-1,370	29,429
Ni _{xs}	1,238	12,571	8,587	42,333	62,333	24,857	8,286	5,556	14,714
Pb _{xs}	3,079	5,190	0,862	4,778	45,778	23,286	-2,905	12,852	17,571
Zn _{xs}	-12,913	-2,690	14,915	15,056	45,556	19,714	4,405	5,870	18,929
Co _{xs}	-0,921	4,190	-1,138	5,778	16,778	5,286	3,095	1,852	5,571
Cr _{xs}	-5,603	12,952	4,312	16,889	39,889	6,429	-8,524	17,259	4,857
fúrás jele mélység (m) formáció	Rzt-1 213,2 KF	Rzt-1 224,9 KF	Rzt-1 236,0 KF	Rzt-1 241,0 KF	Rzt-1 264,0 KF	Rzt-1 274,0 RF	PAAS	r(TOC, TM_{xs}) n=15	
Fe/Al	0,48	0,45	0,55	0,52	0,42	0,60	0,51		
Mn/Al	0,01	0,01	0,01	0,04	0,03	0,53	0,02		
Cu/Al	56,11	31,76	8,61	29,37	25,31	137,37	9,99		
Ni/Al	36,34	24,54	16,35	28,22	19,88	206,06	11,99		
Pb/Al	14,43	13,96	5,59	9,79	25,31	377,78	4,00		
Zn/Al	32,59	23,58	21,94	33,98	43,38	686,87	16,99		
Co/Al	6,95	3,85	2,58	7,49	3,62	34,34	4,00		
Cr/Al	27,79	25,51	15,92	19,00	9,04		19,99		
Fe _{xs}	-0,046	-0,119	0,097	0,033	-0,048	0,003		0,52	
Mn _{xs}	-0,009	-0,020	-0,016	0,048	0,006	0,015		-0,12	
Cu _{xs}	86,296	45,233	-3,228	33,646	8,471	3,709		0,80	
Ni _{xs}	45,556	26,079	10,127	28,175	4,365	5,651		0,93	
Pb _{xs}	19,519	20,693	3,709	10,058	11,788	10,884		0,76	
Zn _{xs}	29,204	13,696	11,513	29,497	14,601	19,505		0,78	
Co _{xs}	5,519	-0,307	-3,291	6,058	-0,212	0,884		0,78	
Cr _{xs}	14,593	11,466	-9,455	-1,709	-6,058			0,69	

A TM_{xs} értéke a következő képlet segítségével számolható: $TM_{xs} = TM_{minta} - Al_{minta} (TM/Al)_{PAAS}$. A PAAS-hez viszonyított dúsultat vastagított értékek jelzik. Rövidítések: KF: Kösseni Formáció; RF: Rezi Formáció; PAAS: archaikum utáni ausztráliai agyagkő (PAAS – TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001); r(TOC; TM_{xs}): a TOC és a többlet fémkoncentráció közötti lineáris korrelációs együttható

TM_{xs} is calculated as follows: $TM_{xs} = TM_{sample} - Al_{sample} (TM/Al)_{PAAS}$. Compared to the PAAS, any relative enrichment is expressed by bold numbers. Abbreviations: KF Kössen Formation; RF Rezi Formation; PAAS post-Archean Australian average shale (TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001); r(TOC; TM_{xs}) linear correlation coefficient between the TOC and excess trace metal contents

érdekében ezért BRUMSACK (2006) javaslatát követve a PAAS-hez viszonyított, nem törmelékes, vagy többlet fémkoncentrációkat szintén meghatároztuk (IV. táblázat). A többlet fémkoncentrációk mélység szerinti változása a Kösseni Formáció alsó és középső szakaszára megerősíti az elem/Al arány segítségével felvázolt öskörnyezeti modellt. A Rezi Formációt képviselő, 274 m-ből vett minta valamennyi vizsgált redox-érzékeny elemből többletet tartalmaz a PAAS-hez képest, azonban – az elem/Al hányadosoktól eltérően – a Kösseni Formációhoz viszonyítva a nem törmelékes fémkoncentrációk aránya kisebb.

A Ni_{xs} és a TOC közötti kitűnő korreláció ($r=0,93$) arra utal, hogy a vizsgált mintákban a Ni-tartalmat a szervesanyag mennyisége határozza meg. Ez összhangban van ALGEO & MAYNARD (2004) megállapításával, amely szerint a Ni – anoxikus és euxin környezetben egyaránt – elsősorban a szerves frakcióhoz (főként tetrapirrol-komplexek formájában) kapcsolódik. A Cu_{xs} , a Pb_{xs} , a Zn_{xs} és a Co_{xs} szintén pozitívan korrelál a TOC-tartalommal, de a gyengébb (0,8 körüli) lineáris korreláció arra utal, hogy ezen elemek mennyiségét más hordozó fázisok is befolyásolják (pl. pirit, Fe-Mn-oxihidroxidok, agyagásványok). A Cr_{xs} és a TOC közötti gyengébb korreláció ($r=0,69$) alapján a Cr mennyiségét elsősorban a törmelékes frakció határozza meg.

Az eredmények értelmezése

Az üledékanyag felhalmozódásának redox környezeti feltételei különböző TOC-S összefüggésekhez vezethetnek. A S-TOC diagramon (6. ábra) az origóból kiinduló és 0,4 meredekségű egyenes a normál tengeri, oxikus–szuboxikus környezetnek megfelelő S/TOC arányt jelzi (LEVENTHAL 1983; ALGEO & MAYNARD 2004). Ezzel párhuzamos a pozitív tengelymetszetű ($-1,0-1,5$ g/g% S) „fekete-tengeri trend” (6. ábra, b), amely euxin fáciest jelez (LEVENTHAL 1983). Mindkét eloszlás olyan C-korlátozott tengeri üledékképződési rendszerekre jellemző, amelyekben a szulfát-redukáló baktériumok által termelt H_2S mennyisége a jelenlevő, a pirit képződése szempontjából reakcióképes szerves szén mennyiségével párhuzamosan változik, valamint a szulfid-S keletkezését a reaktív Fe elérhetősége nem korlátozza (ALGEO & MAYNARD 2004). A normál tengeri S/C arányt jelző egyenes alatt elhelyezkedő olyan mintapontok, amelyekre – szignifikáns lineáris korreláció nélkül – pozitív tengelymetszetű egyenes illeszthető, Fe-korlátozott, anoxikus vagy euxin környezeti feltételeket tükröznek (RIMMER 2004; SCHULTZ 2004). Ez azt jelenti, hogy a pirit keletkezéséhez szükséges (többnyire terrigén eredetű) reaktív Fe-oxidok és Fe-oxihidroxidok aránya kicsi és/vagy hozzáférhetőségük elégtelen. Abban az esetben, ha a pirithez kapcsolódó kén (S_{pv}) mennyiségét pontosan ismerjük, a S_{pv} -TOC diagram segítségével lehetőség nyílik a szingenetikus piritképződés felismerésére is (CRUSE & LYONS 2004; RIMMER 2004; SCHULTZ 2004).

Annak ellenére, hogy a Kösseni Formációt jellemző mintapontok a S-TOC diagramon a normál tengeri arányt jelző egyenes alatt helyezkednek el (6. ábra, a), a kitűnő korreláció miatt kizárható a Fe-korlátozott üledékképződési környezet. Ezt támasztja alá a korábbi szedimentológiai modell is (HAAS 1993, 2004), amely szerint a Kösseni-medence az állandó terrigén anyagforráshoz közel helyezkedett el, így a

lejtőről folyamatos volt az üledék gravitációs átüledése. A VETŐ et al. (2000) által közölt adatokat felhasználva egyértelműen kimutatható az összes S és a TOC közötti határozott lineáris korreláció. Az adatokra illeszthető egyenes tengelymetszete pozitív, azonban kis érték (6. ábra, b). A Kösseni Formáció alsó és felső szakaszából származó minták, valamint több, a középső szakaszt képviselő minta S-tartalma kiemelkedő (még a viszonylag kisebb TOC-tartalom mellett is jelentős). Munkánkban az összes S mennyiségén túl a S_{py} mennyiségét nem határoztuk meg, azonban VETŐ et al. (2000) és HETÉNYI et al. (2002) eredményeit figyelembe véve feltételezhető, hogy a S-TOC diagramon megfigyelhető összefüggés a szervesanyag nagy S-tartalmának a következménye. Figyelemre méltó továbbá, hogy a középső szakaszt képviselő mintapontok többsége az oxikus–suboxikus környezet határának megfelelő összetételt jelző egyenes környezetében helyezkedik el (6. ábra, b), ezért – RIMMER (2004) értelmezésével analóg módon – az Rzt-1 fúrás Kösseni Formációba tartozó rétegsorának kialakulásakor állandó, tartós anoxia nem állhatott fenn. Az üledékképződés bizonyos szakaszaiban a redox környezet a normál tengeri viszonyoknak felelhetett meg. Ez összhangban van VETŐ et al. (2000) megfigyelésével, amely szerint a bentosz *Eoguttulina* foraminifera előfordulása kizárja az állandó szulfidos aljzatvíz jelenlétét.

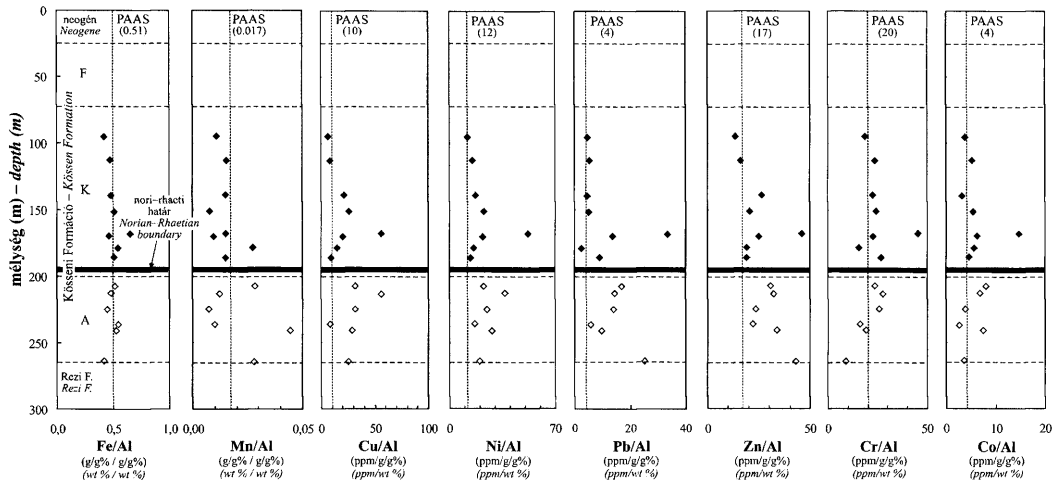
Hasonló következtetés vonható le a Fe_{tot} -TOC-S diagram (7. ábra), valamint a DOP-mélység diagram (8. ábra) eredményéből. A Rezi Formációt képviselő, igen kis TOC-, S- és Fe-tartalmú mintához képest, amely a normál tengeri S/C arányt jelző egyenes meghosszabítása közelében, gyakorlatilag a TOC-S él mentén helyezkedik el (7. ábra), a Kösseni Formáció alsó szakaszából származó valamennyi minta a pirit sztöchiometrikus összetételének megfelelő egyenes alatt csoportosul. Ezen a diagramon a Fe-korlátozott piritképződéssel jellemzett üledék összetételét tükröző mintapontok – állandó S/Fe arányt és változó TOC-tartalmat jelölve – a TOC csúcsból kiindulva, a Fe-S élhez tartó egyenesek mentén helyezkednek el (DEAN & ARTHUR 1989; ARTHUR & SAGEMAN 1994). A mintapontok korábban részletezett eloszlása ezért alátámasztja azt a következtetést, hogy az Rzt-1 fúrás vizsgált szakaszának kialakulásakor az üledékképződési környezet nem volt Fe-korlátozott. Az adatok a „kén felesleg” mezőben található, amely szintén a kerogén nagy S-tartalmát tükrözi. Az alsó szakasz kialakulásakor állandó anoxikus környezeti feltételekkel, valamint erősen rétegzett vízoszlopokkal számolhatunk (8. ábra). Ezzel ellentétben a Kösseni Formáció középső szakaszát képviselő minták sokkal heterogénebb ökoszisztémái viszonyokat tükröznek. Az Fe_{tot} -TOC-S diagramban (7. ábra) a minták fele az alsó szakasz mintáival mutat rokonságot, a többi mintapont azonban a normál tengeri redox viszonyoknak megfelelő S/C=0,4 egyenest közelíti. A DOP viszonyszámok alapján az anoxikus (alsó szakasz) környezetet a középső szakaszban diszoxikus környezet váltotta fel, majd változó rétegzettségű vízoszlopban ismét anoxikus környezet alakult ki, amely a javuló O_2 -ellátottság következtében fokozatosan diszoxikus, majd oxikus (normál tengeri) üledékképződési környezet irányába tolódott el (8. ábra).

A redox-érzékeny elemek teljes kőzetből meghatározott koncentrációja olyan „keverék” értéknek tekinthető, amelyet egyrészt a törmelékes komponensek, másrészt az autigén fázisok alakítanak ki. Az üledékképződés során a vízoszlop redox viszonyaiban bekövetkező változások azonban csak az autigén komponensek

koncentrációját befolyásolják (CRUSE & LYONS 2004). A szervesanyagban gazdag üledékekben és üledékes kőzetekben – a pirit képződésével párhuzamosan – a törmeléken frakcióhoz viszonyítva a vas dúsulása lehet jelentős (RAISWELL et al. 1988; CRUSE & LYONS 2004), amely a Fe/Al arány növekedését okozza a normál tengeri (pl. PAAS) szinthez képest. Ezzel ellentétben redukzív körülmények között a mangán koncentrációja fokozatosan csökken (ALGEO & MAYNARD 2004; CRUSE & LYONS 2004; RAUCSIK et al. 2005), így diszoxikus–anoxikus környezetben a Mn/Al hányados kisebb lesz a normál tengeri környezetet jelző értéknél. A redox-érzékeny nyomelemek (pl. Mo, U, V, Ni, Zn, Pb) anoxikus környezeti feltételek mellett a szervesanyagban gazdag képződményekben dúsulnak. Ezt a folyamatot – közvetlen vagy közvetett módon – a szervesanyag és a nyomelem között fellépő kölcsönhatások (Mo, U, V, Ni) vagy a szulfidásványok (leggyakrabban pirit) formájában történő kicsapódásuk befolyásolja (ALGEO & MAYNARD 2004; CRUSE & LYONS 2004). ALGEO & MAYNARD (2004) modellje szerint az anoxikus, nem szulfidos fáciesben – az általunk vizsgált nyomelemek közül – a Zn, az Pb, a Cu, a Ni és a Cr mérsékelt dúsulása figyelhető meg. Euxin, azaz szulfidos anoxikus környezetben az előbbi elemeken túl a Co dúsulása szintén számottevő lehet, továbbá a nem szulfidos fácieshez viszonyítva – bakteriális reakciók eredményeként – a Cr koncentrációja csökkenhet (ALGEO & MAYNARD 2004).

Az Rzt-1 fúrásban a redox-érzékeny főelemek (vas, mangán) Al-ra normált koncentrációjának mélység szerinti változását (9. ábra) értelmezve megállapítható, hogy a Kösseni Formáció alsó és középső szakaszában nincs lényeges eltérés a Fe/Al arányban, az adatok a normál tengeri elemarányoknak megfelelően nem tükrözik jelentős piritképződést. Ez összhangban van a Kösseni Formáció korábbi ásványtani vizsgálati eredményével (VETŐ et al. 2000), amely alapján 1–3% pirit fordult elő a vizsgált bitumenes márgákban, mészmárgákban (I. táblázat). A normál tengeri összetételhez viszonyítva a Mn/Al arány kis értéke (4 minta kivételével) oxigén-szegény (diszoxikus–anoxikus) környezeti feltételekre utal, azonban jelentős mennyiségű karbonátot tartalmazó üledékképződési rendszerben a Mn/Al hányadost egyéb folyamatok – például a Ca^{2+} -ionokat helyettesítve a Mn^{2+} beépülése a kalcit kristályrácsába – szintén befolyásolhatják (BELLANCA et al. 1996).

A normál tengeri összetételre (PAAS) jellemző redox-érzékeny nyomelem/Al aránynál nagyobb nyomelem/Al értékek (9. ábra) oxigénhiányos környezetet (anaerob biofácies) jeleznek az üledékképződés bizonyos szakaszaiban. Az egyes hányadosokban megfigyelhető jelentős ingadozások az aljzat redox állapotának változásait jelzik. Az alsó szakaszban megfigyelhető nagy Cu/Al, Ni/Al, Pb/Al és Zn/Al értékek, valamint a Cr/Al és a Co/Al PAAS-hez közeli (esetleg mérsékelt dúsulásra utaló) értéke anoxikus környezetet jeleznek. A középső szakasz mintapontjainak elhelyezkedése megerősíti a $TOC-S-Fe_{tot}$ összefüggések alapján levont következtetéseket: a középső szakasz idősebb részén anoxikus (diszoxikus) környezet, fiatalabb részén oxikus (normál tengeri) üledékképződési környezet állhatott fenn. Az Rzt-1 fúrás vizsgált szakaszában euxin környezeti feltételekre sem a $TOC-S-Fe_{tot}$ összefüggések, sem a redox-érzékeny nyomelemek mennyiségi viszonyaiban megfigyelhető változások nem utalnak.



9. ábra. A redox-érzékeny elemek Al-ra normált koncentrációaránya a Kössen Formáció Rzt-1 fúrású szelvényében (A: alsó szakasz; K: középső szakasz; F: felső szakasz). A függőleges szaggatott vonalak a PAAS referencia megfelelő fém/alumínium koncentrációarányát jelölik (TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001)

Fig. 9 Al-normalised redox-sensitive element concentration ratios in the Rzt-1 core section of the Kössen Formation (A lower interval; K middle interval; F upper interval). Vertical dashed lines indicate the metal/aluminium concentration ratios for PAAS standard (TAYLOR & MCLENNAN 1985; MCLENNAN 2001)

Következtetések

A Kösseni Formáció szeretlen geokémiai jellemzéséhez a Rezi Rzt-1 fúrás (Keszthelyi-hegység) 95,2–264,0 m közötti szakaszából 14 bitumenes márga–mész-márga kőzetmintát választottunk ki. A feküképződményből (Rezi Formáció) – összehasonlító mintaként – megvizsgáltunk egy bitumenes dolomit kőzetmintát (274,0 m-ből) is.

A PAAS összetételhez viszonyítva a Kösseni Formáció alsó és középső szakaszát képviselő minták fő- és nyomelem dúsulási tényezői nagyon hasonló általános bélyegekkel jellemezhetők. Valamennyi minta jelentős mértékű CaO- és Sr-dúsulást mutat (a kalcitartalom felhígító hatása következtében), továbbá a P_2O_5 , a Cs az Pb, a Ni, a Zn és a Cu mennyiségében legtöbbször szintén dúsulás figyelhető meg. Ezzel ellentétben a legtöbb minta szegényedik a Na_2O , a MnO, a Rb, a Ba, a Zr, a La és a Ce vonatkozásában. A PAAS összetételéhez viszonyítva a SiO_2 , a TiO_2 , a Fe_2O_3 , a MgO, a K_2O , a Cr és a Co koncentrációjában általában sem dúsulás, sem szegényedés nem tapasztalható. A fő- és nyomelemek dúsulási tényezőinek változékonyságát az egyes minták eltérő ásványos összetétele (változó terrigén komponens-karbonátásvány arány), valamint ingadozó TOC-tartalma okozza. Az általános tendenciától jelentős mértékben eltérő összetételű, 264,0 m-ből vett mintában a MgO és a CaO dúsulási tényezője kiemelkedően nagy, amely jelentősebb dolomittartalomra utal. Ez a minta a Kösseni Formáció legalsó, átmeneti jellegű szakaszát képviseli, ezért kémiai összetétele a Rezi Formációt képviselő bitumenes dolomit összetételével mutat rokonságot.

Az öskörnyezet redox viszonyainak jellemzésére az Rzt-1 fúrás vizsgált kőzetmintáiból meghatározott TOC adatokat, az összes kén (S) és vas (Fe_{tot}) mennyiségét, valamint a redox-érzékeny elemek Al-ra normált mennyiségét használtuk fel. A Rezi Formációt képviselő, kiugróan nagy karbonáttartalmú minta (274,0 m) TOC-, S-, Fe_2O_3 - és redox-érzékeny elemtartalma egyaránt nagyon kicsi, ezért a kapott adatok az üledékképződési környezet megbízható jellemzésére nem alkalmasak. A Kösseni Formáció kőzetanyagából vizsgált minták S és TOC adatai között egyértelműen kimutatható a határozott lineáris korreláció. A Fe_{tot} -TOC-S diagram, a DOP viszonyszámok és a redox-érzékeny elemek mennyisége alapján a Kösseni Formáció alsó szakaszának kialakulásakor állandó anoxikus környezeti feltételekkel (erősen rétegzett vízoszlop) számolhatunk. Ezzel ellentétben a Kösseni Formáció középső szakaszában a vizsgált öskörnyezeti paraméterek az aljazt redox állapotának változásait jelzik. Eredményeink alapján az anoxikus környezetet a középső szakasz képződése idején diszoxikus (185,9 m-ből és 178,8 m-ből vett minták) környezet váltotta fel, ezt követően változó rétegzettségű vízoszlopban ismét anoxikus környezet alakult ki (~170,0–150,0 m közötti szakasz). Ez a javuló O_2 -ellátottság következtében fokozatosan diszoxikus (139,2 m-ből és 113,2 m-ből vett minták), majd oxikus – azaz normál tengeri – (95,2 m-ből vett minta) üledék-képződési környezet irányába tolódott el.

Köszönetnyilvánítás

Az Rzt-1 fúrás porított kőzetmintáit HAAS János és HETÉNYI Magdolna bocsátotta rendelkezésünkre. A szerzők köszönetet mondanak BRUKNERNÉ WEIN Alicenak,

HÁMORNÉ VIDÓ Máriaának, SAJGÓ Csanádnak és VETŐ Istvánnak a kutatás különböző fázisaiban adott hasznos tanácsokért és segítő észrevételeikért. SZAUER Mihálynét a röntgenfluoreszcens mérések során nyújtott technikai segítségéért illeti köszönet.

Irodalom – References

- ALGEO, T. J. & MAYNARD, J. M. 2004: Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. – *Chemical Geology* **206**, 289–318.
- ARTHUR, M. A. & SAGEMAN, B. B. 1994: Marine black shales: depositional mechanisms and environments of ancient deposits. – *Annual Reviews on Earth and Planetary Sciences* **22**, 499–661.
- BELLANCA, A., CLAPS, M., ERBA, E., MASETTI, D., NERI, R., PREMOLI SILVA, I. & VENEZIA, F. 1996: Orbitally induced limestone/marlstone rhythms in the Albian–Cenomanian Cisonon section (Venetian region, northern Italy): sedimentology, calcareous and siliceous plankton distribution, elemental and isotope geochemistry. – *Palaogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **126**, 227–260.
- BERNER, R. A. 1970: Sedimentary pyrite formation. – *American Journal of Sciences* **268**, 1–23.
- BERNER, R. A. 1984: Sedimentary pyrite formation: an update. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 605–615.
- BRUKNER-WEIN, A. & VETŐ, I. 1986: Preliminary organic geochemical study of an anoxic Upper Triassic sequence from W. Hungary. – *Organic Geochemistry* **10**, 113–118.
- BRUMSACK, H.-J. 2006: The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. – *Palaogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **232**, 344–361.
- CLAYTON, J. L. & KONCZ, I. 1994: Petroleum geochemistry of the Zala Basin, Hungary. – *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **78**, 1–22.
- CRUSE, A. M. & LYONS, T. W. 2004: Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales. – *Chemical Geology* **206**, 319–345.
- DEAN, W. E. & ARTHUR, M. A. 1989: Iron-sulfur-carbon relationships in organic-carbon-rich sequences. I. Cretaceous Western Interior Seaway. – *American Journal of Sciences* **289**, 708–743.
- GÓCZÁN F. 1987: Jelentés a Rezi–I. fúrás palynológiai vizsgálatáról. – In: BUDAI T (összeáll.): Összefoglaló jelentés a Rezi Rzt-1 fúrás vizsgálati eredményeiről. Kéziratoss jelentés, Országos Földtani és Geofizikai Adattár, pp. 74–93.
- HAAS J. 1993: A „Kösseni-medence” kialakulása és fejlődése a Dunántúli-középhegységben. – *Földtani Közöly* **123/1**, 9–54.
- HAAS, J. 2002: Origin and evolution of Late Triassic backplatform and intraplateform basins in the Transdanubian Range. – *Geologica Carpathica* **53/3**, 159–178.
- HAAS J. (szerk.) 2004: Magyarország geológiája, Triász. – Eötvös Kiadó, Budapest, 384 p.
- HETÉNYI, M. 1989: Hydrocarbon generative features of the upper Triassic Kössen Marl from W. Hungary. – *Acta Mineralogica–Petrographica, Szeged* **30**, 137–147.
- HETÉNYI, M. 2002: Organic facies distribution at the platformward margin of the Kössen basin. – *Acta Mineralogica–Petrographica, Szeged* **43**, 19–25.
- HETÉNYI, M., BRUKNER-WEIN, A., SAJGÓ, Cs., HAAS, J., HÁMOR-VIDÓ, M., SZÁNTÓ, Zs. & TÓTH, M. 2002: Variations in organic geochemistry and lithology of a carbonate sequence deposited in a backplatform basin (Triassic, Hungary). – *Organic Geochemistry* **33**, 1571–1591.
- KONCZ I. 1990: Nagylengyel és környéke kőolaj-előfordulásainak eredete. – *Általános Földtani Szemle* **25**, 55–82.
- LEVENTHAL, J. S. 1983: An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as an indicator of environments of deposition. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 133–138.
- MCLENNAN, S. M. 2001: Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. – *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **2**, 2000GC000109, 24 p.
- PETERDI A. 2002: Szerves anyagban gazdag felső-triász képződmények összehasonlító geokémiai vizsgálata. – Diplomadolgozat, Veszprémi Egyetem, Föld- és Környezettudományi Tanszék, Veszprém, 53 p.
- RAISWELL, R., BUCKLEY, F., BERNER, R. A. & ANDERSON, T. F. 1988: Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. – *Journal of Sedimentary Petrology* **58/5**, 812–819.

- RAUCSIK B., HORVÁTH H. & R. VARGA A. 2005: A Sándorhegyi Formáció szervesetlen geokémiai vizsgálatának eredményei (Pécselyi Tagozat, Nosztori-völgy). – *Földtani Közlemények* **135/4**, 545–569.
- RIMMER, S. M. 2004: Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). – *Chemical Geology* **206**, 373–391.
- RIMMER, S. M., THOMPSON, J. A., GOODNIGHT, S. A. & ROBL, T. L. 2004: Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian–Mississippian marine black shales: geochemical and petrographic evidence. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **215**, 125–154.
- SCHULTZ, R. B. 2004: Geochemical relationships of Late Paleozoic carbon-rich shales of the Midcontinent, USA: a compendium of results advocating changeable geochemical conditions. – *Chemical Geology* **206**, 347–372.
- TAYLOR, S. R. & MCLENNAN, S. M. 1985: *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. – Blackwell Scientific Publications Ltd, 312 p.
- VETŐ, I., HETÉNYI, M., HÁMOR-VIDÓ, M., HUFNAGEL, H. & HAAS, J. 2000: Anaerobic degradation of organic matter controlled by productivity variation in a restricted Late Triassic basin. – *Organic Geochemistry* **31**, 439–452.

Kézirat beérkezett: 2006. 03. 01.