

# Stabilizotóp geokémiai vizsgálatok eredményei az Erdélyi-medence bádénai kősójából

## Stable isotope analysis on Badenian salt from the Transylvanian Basin

GELENCSÉR Orsolya<sup>1,2</sup>, PALCSU László<sup>2</sup>, FUTÓ István<sup>2</sup>, TÚRI Marianna<sup>2</sup>,  
HORVÁTH Anikó<sup>2</sup>, SZAKÁCS Sándor<sup>3</sup>, GÁL Ágnes<sup>4</sup>, SZABÓ Csaba<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Eötvös Loránd Tudományegyetem, Földrajz-és Földtudományi Intézet,  
Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium, Budapest

<sup>2</sup> Atommagkutató Intézet, Izotópklimatológiai Laboratórium (IKER) Debrecen

<sup>3</sup> Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Geodéziai és Geofizikai Intézet, Sopron

<sup>4</sup> Babeş–Bolyai Tudományegyetem, Biológia és Geológia Kar, Geológiai Intézet, Kolozsvár

### Abstract

*In this study we examined the Badenian salt, a characteristic evaporite series of the Transylvanian Basin. This halite dominated salt rock is a product of the so-called Badenian salinity crisis which happened ca. 14 million years ago in the Central Paratethys realm. The aim of our study is to get information about the formation environment of the Transylvanian salt. For this purpose, we applied petrography, microthermometry, Raman spectroscopy, and stable isotope mass spectrometry.*

**Kulcsszavak:** evaporit, kősó, geokémia, stabilizotóp, fluidumzárvány

### 1. Bevezetés

Az Erdélyi-medence egyik jellegzetes képződménye a bádénai kősó, ami a medence peremterületein felszínre bukkan. Az evaporitos összlet az ún. bádénai sókrízisben képződött, amelynek következtében a Kárpát-Pannon Régió keleti területén extrém mértékben töményedett a tengervíz, ami kedvezett az evaporitok – gipsz és kősó – kiválásának. A Középső-Paratethys keleti végein (Kárpáti előtéri medence) gipsz, míg az Erdélyi-medencében, Kárpátján [7] és a Kelet-Szlovákiai-medencében [3] döntően kősó képződött. Az óceánhoz – és az óceáni kapcsolathoz – közelebb eső Pannon- és Bécsi-medencében sokáig úgy vélték, hogy a sókrízis nem érintette. A fúrások számának gyarapodásával és a magvételi technika fejlődésével, továbbá a meglévő fúrások jelentéseinek revidálásával egyre valószínűbb, hogy az egész Középső-Paratethysre kiterjedt az evaporitképződés. Az esemény kialakulásának okai máig vita tárgyát képezik [1, 2]. Az elmúlt időszakban mesterképzési szakdolgozat [6] és több OTDK dolgozat [4, 5] is született az erdélyi kősó közettani és geokémiai vizsgálatáról, amelyekben az elsődleges szövet és elsődleges fluidumzárványok lettek tanulmányozva, amely vizsgálatok a képződési körülmények felderítését célozták. Jelen munkában a mikrotermometriai, Raman spektroszkópiai és stabilizotópos vizsgálatokkal bővítettük az eddig meglévő geokémiai ismeretanyagot, hogy ismereteket szerezzünk a kősó képződési hőmérsékletéről, a jelenlévő kémiai komponensekről és redox viszonyokról.

### 2. Módszerek, eredmények

A tudományos munka részletes petrográfiai vizsgálatokkal kezdődött, beleértve a fluidumzárványok azonosítását és osztályozását, valamint megtörtént az elsődleges és másodlagos szöveti bélyegek elkülönítése. A továbbiakban a só eredeti állapotot tükröző szemcséin végeztünk geokémiai elemzéseket, amely vizsgálatok Budapesten, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Központi Kutató és Műszer Centrumában (KKMC), továbbá a Litoszféra Fluidum Kutató Laboratóriumában (LRG) és a debreceni Atommagkutató Intézet Izotópklimatológiai Központjában (IKER) valósultak meg. A mikrotermometriai vizsgálatok célja, hogy információt nyerjünk a halit kristályosodásának hőmérsékletéről

(homogenizációs hőmérséklet –  $T_h$ ) paleotengervíz összetételéről (eutektikus hőmérséklet –  $T_e$ ), ennek érdekében az öszlet halitjában lévő elsődleges fluidumzárványokat vizsgáltuk mikroszkóp alatt, hűthető-fűthető tárgyasztalban. Az elvet röviden összefoglalva elmondható, hogy a fluidumzárványba záródott anyag halmazállapotváltozásait figyelve, azokat pontos hőmérsékletekhez kötve tudunk információt nyerni a fluidum összetételéről ( $T_e$ ), sótartalmáról és a befogadó ásvány képződési hőmérsékletéről ( $T_h$ ). A mikrotermometria eredménye, hogy a kősó elsődleges fluidumzárványai felszíni körülmények közt képződtek (10–33 °C), azaz nem diagenetikus/hidrotermás eredetűek, hanem biztosan tengerben váltak ki. A  $T_e$  (-55 – -42 °C) arra utal, hogy Na-Ca-Cl-H<sub>2</sub>O biztosan fő komponense a fluidumnak.

Kihhasználva a fűthető-hűthető tárgyasztal adta további lehetőségeket, Raman-spektroszkópiával ötvözve lehetővé vált a szobahőmérsékleten folyadék fázisú elsődleges fluidumzárványok szilárd fázisban való vizsgálata. Ennek előnye, hogy különféle só-hidrátok specifikálása is megvalósítható. Így az elsődleges fluidumzárványt tartalmazó sószemcséket -190 °C-ra hűtve szilárd állapotban vettük fel a Raman-spektrumokat, amelyek (mintáktól függetlenül) egységes képet mutatnak és összhangban vannak a mikrotermometriai eredményeivel: döntően hidrohilit (NaCl<sub>2</sub> x 2H<sub>2</sub>O), vízjég, Ca-hidrátok különböző fajtái (pl. antarktikit), szulfát, valamint esetenként MgCl<sub>2</sub> hidrátjai jelennek meg a spektrumokon. Kálium jelenléte is feltételezett, azonban ez a spektroszkópiai módszer nem alkalmas a detektálásra.

A harmadik és egyben leginnovatívabb vizsgálati módszer az elsődleges fluidumzárványok stabilizotópos vizsgálata volt, amelyet a debreceni IKER központban fejlesztünk. Jelenleg halitból származó paleotengervíz stabilizotóp adatok elenyészők világszinten is, ezért értelmezésük sem rutinszerű. Eddigi eredményeink  $\delta^{18}\text{O}$ -re -7,07 – -15,55 ‰ közé esnek, ami arra utalhat, hogy a kősó kiválásakor jelentős mennyiségű meteorikus víz keveredett a tengervízzel. A kősóban akcesszóriaként jelenlévő anhidrit szulfátján és sajátalakú dolomitok karbonátján is történtek stabilizotópos elemzések. Utóbbi mérések általánosan elterjedtek, azonban az Erdélyi-medence evaporit ásványaiban jelen munka úttörőnek számít. A szulfát  $\delta^{34}\text{S}$  értéke 20,4 – 22,4 ‰ között, az  $\delta^{18}\text{O}$ -je 12,9 – 14,5 ‰ között mozog. Ezek az adatok jó egyezést mutatnak a Kárpáti előtérből származó bádeni szulfát ásványok izotópos adataival és a középső miocénben jellemző tengeri eredetű szulfát kénjének átlagos delta értékével. A dolomitok stabilizotópos értékei a következő tartományokat fedi le:  $\delta^{18}\text{O}$  -7,07 – -4,55 ‰ míg a  $\delta^{13}\text{C}$  -9,03 – -8,31 ‰. A markánsan negatív értékek arra utalhatnak, hogy az abiogén dolomit valójában szerves eredetű karbonátból keletkezett. A dolomit petrográfiai és geokémiai vizsgálatai megerősítik, hogy térben és/vagy időben eltért a dolomitképződés a kősó és anhidrit keletkezéséről, és az izotópos összetétele szerves eredetű szén forrásra utal. Ezek alapján feltételezhető, hogy képződésében szerepet játszott a szervesanyag bomlása és redox viszonyok változása is.

### 3. Összefoglalás

A petrográfiai vizsgálatok segítségével a sóközetek képződéséről nyertünk ismeretet. A halitszemcsékben található elsődleges fluidumzárványok mikrotermometriai és Raman-spektroszkópiai vizsgálata igazolja a kősó tengeri képződését. A stabilizotópos vizsgálatok pedig sejtetik, hogy a medence áramlási rendszere részlegesen elszigetelt volt a normálsós tengertől, a fluidumzárványokból nyert negatív delta értékek jelentős meteorikus utánpótlódásra utalnak. A bádeni sókrízis az üvegházjégkorszak váltást követően alakult ki, olyan klímán, ahol valójában tengeri kősó nem is képződhet. Vélhetően a lokális tényezőknek köszönhető, hogy a Föld globális klímájától eltérő körülmények alakultak ki a Középső-Paratethys területén. A fluidumzárványok O és H izotópjai eltérő trendet jelölnek ki a korábbi irodalmaktól, ami nem meglepő eredmény az eddig még izotóposan nem vizsgált sóösszetételből. Azonban az adatok nagyobb mérvű értékeléséhez további mérések szükségesek.

### Köszönetnyilvánítás

Jelen munka az Információs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-2 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült, továbbá a GINOP-2.3.2-15-2016-00009 kódszámú projekt támogatásával.

**Könyvészet**

1. BÁLDI, K., VELLEDETS, F., ČORIĆ, S., LEMBERKOVICS, V., LŐRINCZ, K., SHEVELEV, M., 2017: Discovery of the Badenian evaporites inside the Carpathian Arc. implications for global climate change and Paratethys salinity, *Geologica Carpathica*, **68**, 193–206.
2. de LEEUW, A., BUKOVSKI, K., KRIJGSMAN, W., KUIPER, K.F., 2010: Age of the Badenian salinity crisis; impact of Miocene climate variability on the circum-Mediterranean region. *Geology*, **38**, 715–718.
3. GALAMAY, A., BUKOWSKI, K., POBEREZHSKY, A.V., KAROLI, S., KOVALEVYCH, V., 2004: Origin of the Badenian salts from East-Slovakian basin indicated by the analysis of fluid inclusions, *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, **74**, 264–276.
4. GELENCSE, O., 2019: *A parajdi kőso petrográfiai és geokémiai eredményei*. OTDK dolgozat, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Földrajz-és Földtudományi Intézet, 50 p.
5. KÁTAI, O.R., 2015: *A parajdi kősóban található fluidumzárványok vizsgálata*. OTDK dolgozat, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Földrajz-és Földtudományi Intézet, 40 p.
6. KÁTAI, O.R., 2017: *Komplex szöveti és fluidumzárvány vizsgálat a parajdi sódómban (Erdélyi-medence)*. MSc szakdolgozat, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Földrajz-és Földtudományi Intézet, 69 p.
7. MÓGA, J., GÖNCZY, S., MÓGA, K., 2019: Erőforrás vagy veszélyforrás? Az aknaszlatinai (Solotvyno) sóbányák múltja, jelene és jövője, *Geometodika*, **3**, 5–19.