

Fluoreszcens mikroszkópia: alkalmazhatósága a karbonátos kőzetekben és a szénhidrogén-kutatásban*

Horváth Adorján**

(1 ábrával, 2 táblával)

Összefoglalás: A dolgozat egy kevésbé ismert módszer, a *fluoreszcens mikroszkópia* technikájának ismertetésén túl betekintést ad a módszernek a karbonátos kőzetekben és szénhidrogén-földtanban való alkalmazhatóságára, és jelentőségét konkrét példákon mutatja be.

A fluoreszcencia fizikai alapfogalmának áttekintése

Ha egy anyag valamilyen hullámhosszú sugárzás hatására a sugárzás időtartama alatt fényt bocsát ki, *lumineszcenciáról* beszélünk. Ezen belül a *fatolumineszcencia* vagy *fluoreszcencia* az a jelenség, amikor az anyag infravörös, látható, vagy ultraibolya fény hatására bocsát ki fényt. *Foszforeszcencia* az a jelenség, amikor a fénykibocsátás a fénybehatás megszűnte után is tovább tart. Sok esetben a foszforeszkáló anyag fluoreszkál is.

A fluoreszcenciasugárzás összetétele a kibocsátó anyagra jellemző, és STOKES szabálya értelmében mindig nagyobb hullámhosszú, mint a megvilágító sugárzás. A sugárzás aktívátora az illető anyagban kis mennyiségben jelenlevő valamilyen szennyeződé, például nehézfém vagy szerves anyag. Fluoreszkáláskor a fényelnyelés és kibocsátás elemi folyamata ugyanabban az atomban vagy molekulában megy végbe. A jelenség fizikai alapja az, hogy az atomban vagy molekulában a fotongerjesztés hatására egy elektron magasabb energiájú pályára lép, és a másodperc tört része alatt ismét alapállapotba ugrik vissza, a gerjesztő fotonnál kisebb energiájú foton kisugározva. A fatolumineszcenciát infravörös, látható, vagy ultraibolya fény gerjesztheti. Ezenkívül gerjesztő sugárzás lehet még hő-, elektron-, ion-, röntgen-, gammasugárzás, ennek megfelelően termo-, katód-, anód-, röntgen- és radiolumineszcencia különböztethető meg. Kémiai vagy mechanikai hatásra is létrejöhét lumineszcencia, ez a kemo-, illetve tribolumineszcencia.

Előzmények

Az ultraibolya fényt először felhasználó ultraibolya mikroszkópiát a századfordulón fejlesztették ki. Előnye, hogy a felbontóképesség a kisebb hullámhosszak által nő. A módszer nem egyszerű, mivel a kapott kép közvetlenül nem látható, így megfelelő képátalakító rendszer is kell hozzá. Mivel főleg a nagyobb frekvenciájú ultraibolya sugarakat alkalmazzák, az optika kvarcból készül, amelyhez különböző segédanyagokat adnak. Fényforrásként erős UV-sugárzó higanygőzlámpa vagy ívfény szolgál. Ezek a fényforrások nagy teljesítményük miatt különböző szűrőket alkalmazva a fénymikroszkópiában is használatosak (pl. ércmikroszkópia).

Szintén a századfordulón kezdték vizsgálni az egyes ásványok viselkedését ultraibolya fényben. A hazai geológiai irodalomban először LENGYEL E. (1943) közöl eredményeket ásványok ultraibolya fényben történő vizsgálatáról. Bő irodalomjegyzéket is ad, amiben az addig megjelent jelentősebb külföldi szakirodalmat összesíti. Ezekben a dolgozatokban főleg az ultraibolya fény egyes ásványokra gyakorolt hatását tárgyalják. LENGYEL E. és a hivatkozott szerzők szerint a fluoreszcenciát kis mennyiségű idegen anyag, ritkaföldfé-

* Előadta az Ásvány-kőzettani Szakosztály előadójülésén, 1989 november 14-én.

** Eötvös Loránd Tudományegyetem Alkalmazott és Műszaki Földtani Tanszék, H-1088 Budapest VIII., Múzeum krt. 4/A.

mek vagy szerves anyag jelenléte okozza. Számos példát közöl az ásványok melegítés hatására történő fluoreszcenciaváltozására is.

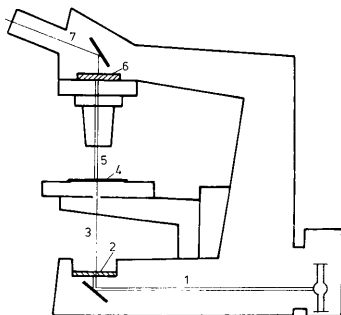
Később többen is foglalkoztak ősmaradványok fluoreszcenciájával (pl. BOHN P., 1966; BOHN P. et al., 1966). FÉLSZERFALVI J. et al. (1964) a termolumineszcencia elméletéről és földtani alkalmazhatóságáról közölnek érdekes adatokat.

A fluoreszcens mikroszkópia a 30-as években terjedt el a kőszekben levő szerves anyagok vizsgálatánál. A fluoreszcens mikroszkópiát széleskörűen alkalmazzák szerves anyagok felismerésénél és osztályozásánál (összefoglalóként lásd pl. ROBERT, 1981).

A fluoreszcens mikroszkópia alkalmazása a karbonátos kőzetekben jelenleg van elterjedőben (ALI & WEISS, 1968; DRAVIS & YUREWICZ, 1985; KLOTZ, 1988; LEE & FRIEDMAN, 1987; YANGUAS & DRAVIS, 1985). Nagy előnye, hogy ellentétben más módszerekkel (katódlumineszcencia, elektronmikroszkópia, festés) semmiféle mintaelőkészítést nem igényel. Gyors, egyszerű módszer, és a minta anyagában semmilyen változást nem okoz. Eredményében hasonló a csiszolatos vizsgálatoknál a katódlumineszcenciás módszer (pl. FAIRCHILD, 1983; FRANK, 1981; RICHTER & ZINKERNAGEL, 1981), ahol a minta elektronsugárzás hatására lumineszkál, viszont ez polírozott csiszolatot igényel, a mintát vákuumban kell elhelyezni, az egész berendezés sokkal drágább és bonyolultabb, és a csiszolat is károsodhat az elektronbombázásnál.

Eszközök. módszerek

A fluoreszcens mikroszkópia a közönséges, látható fényt alkalmazó mikroszkópiától két dologban különbözik: egyik a fényforrás, a másik a meghatározott szűrőpárok alkalmazása. Fényforrásként mindig nagy teljesítményű, a látható és az a fölötti spektrum nagy frekvenciájú tagjait sugárzó lámpa használatos, amely lehet wolframszálas izzó-, halogén- vagy xenonlámpa, vagy nagynyomású higanygőzlámpa. A nagynyomású higanygőzlámpában nagy (majdnem telítési) nyomású, nagy hőmérsékletű higanygőzben létesített elektromos ív világít. A lámpa fénye először az úgynevezett gerjesztőszűrőn esik át, amely kiszűri a látható tartomány jelentős részét, és a nagyobb frekvenciákat (kék vagy ibolya, illetve ultraibolya) átengedi. Ezután áthalad a mintán, és a minta gerjesztődik. A maradék gerjesztőfény az úgynevezett zárószűrőn elnyelődik, így a megfigyelő csak a minta látható fény hullámhossztartományú fluoreszcens fényét látja (1. ábra). Az ultraibolya-gerjesztésű vizsgálatnál a ger-



1. ábra. A fluoreszcens mikroszkóp elvi telepítése.

Jelmagyarázat: 1. A lámpa fénye, 2. Gerjesztő szűrő, 3. Gerjesztő fény, 4. Minta, 5. A minta fluoreszcens fénye és a maradék gerjesztő fény, 6. Zárószűrő, 7. A minta fluoreszcens fénye

Fig. 1. Theoretical sketch of the fluorescence microscope.

Legend: 1. Lamp-light, 2. Excitation filter, 3. Excitation light, 4. Sample, 5. Fluorescent light of the sample and the remaining excitation light, 6. Barrier filter, 7. Fluorescent light of the sample

jesztőszűrő alig átlátszó ibolya színű, a zárószűrő sárga. Az úgynevezett kék fény technikánál, ahol a gerjesztőfény kék, a gerjesztőszűrő sötétkék, a zárószűrő pedig narancs színű.

A mikroszkóp optikájával szemben semmilyen különleges követelmény nincs, ugyanis az üvegoptika kb. 300 nm-es hullámhosszig átengedi az ultraibolya sugárzást, ami elegendő a gerjesztéshez, a minta fluoreszcens fénye pedig közönséges látható fény, és így akadálytalanul halad át az üvegoptikán. Ezüstfonsorú tükör nem használható, mert az ultraibolya sugárzást nem veri vissza (BERNOLÁK K. et al., 1979). Kőzettani mikroszkópnál a polarizátort is ajánlatos kivenni, ugyanis az általában egyébként is gyenge fluoreszcens fényt a gerjesztőfény gyengítése által nagyon legyengíti.

A mikroszkóp, amennyiben van ilyen, rávilágítós üzemmódban is használható. Ennek további előnye, hogy így lecsiszolt kőszettek is vizsgálhatók, és a mintaelőkészítés ezáltal még egyszerűbb.

A vizsgálatokhoz legjobb fedetlen, polírozatlan vékonycsiszolatokat használni. Kana-dabalsam nem használható a csiszolatkészítésnél, mert erősen fluoreszkál, és a minta fluoreszcenciáját elnyomja. Leghelyesebb nem, vagy nagyon gyengén fluoreszkáló műgyantát használni (pl. Logitech® EP 3).

A minták fluoreszcens fénye általában kissé elmosódott, így a legélesebb kép mindig kis nagyítással nyerhető. Célszerű a megfigyeléseket minél teljesebb sötétben végezni, hogy a gyenge fény észleléséhez a szem jobban tudjon alkalmazkodni, illetve hogy az objektívbe semmilyen külső, zavaró fény ne világítson bele.

A karbonátfestési eljárások (pl. DICKSON, 1966) nem alkalmazhatók, mert a sósavas kezelés hatására a karbonátok oldódásával a fluoreszcenciát okozó anyag egy része is megszökik, illetve a képződő festékbevonat is tompíthatja a fluoreszcenciát.

Nem minden karbonátos kőzet mutat fluoreszcenciát. Valószínű, hogy a karbonátos kőzetek fluoreszcenciáját a bennük levő kis mennyiségű szerves anyag (DRAVIS & YUREWICZ, 1985; WETZEL, 1959), vagy a kőzetalkotó ásványokba történt különböző elembeépülések (GIES, 1976) okozzák. WETZEL (1959) az üledékes kőzetek fluoreszcenciáját az okozó szennyeződés fajtája szerint négy szerves és egy szervetlen csoportot megkülönböztetve öt csoportra osztja: 1. eredeti formában megőrzött szerves maradványok; 2. dezorganizált szerves anyag; 3. mobilis bitumen; 4. üledékes foszfát; 5. kristályszennyeződés okozta fluoreszcencia. GIES (1976) a karbonátok kristályszennyeződéseivel foglalkozik, az elemiszennyeződés fajtájának megfelelően különböző típusokat különít el.

Az itt bemutatott mintákon a kék fény gerjesztésű fluoreszcencia alkalmazása volt előnyösebb, mivel ez erősebben gerjeszt és ekkor a fluoreszcencia színe sárga-zöld, amelyre az emberi szem a legérzékenyebb.

A vizsgálatok Zeiss Fluoval, ill. Opton Ultraphot II típusú mikroszkópokkal történtek, Zeiss BG12 kék gerjesztő- és G249 narancs zárószűrővel, ill. hasonló minőségű Opton-szűrőkkel. A megvilágítás mindkét esetben Narva HBO 200-as nagynyomású higanygőzlámpával történt.

A fényképfelvételek a normál vékonycsiszolati képek esetében ORWO 15 DIN-es fekete-fehér negatív filmre, két másodperces expozíciós idővel, a fluoreszcens fényű felvételek Forte 24 DIN-es fekete-fehér negatív filmre, félórás expozíciós idővel készültek.

Felhasználási lehetőségek

Az itt bemutatott néhány minta csupán a módszer hasznosságára szeretné felhívni a figyelmet. A minták a Gerecse DK-i előterének és a Duna-Tisza-köze D-i része fúrásainak mezoózós magmintáiból származnak (I-II. tábla).

Az I/1-2. képen olyan kalcit-hasadékköltés látható, amely dolomitban visszakalcitosodást okozhat. A kristályok homogének, rajtuk semmilyen növekedési sávözottság, színben eltérő részletek nincsenek (I/1. kép). Fluoreszcens fényükben előtűnik a kristályoknak egy olyan szerkezete, amely növekedésükkel függ össze (I/2. kép). A kristályok

belseje majdnem teljesen sötét, ez megfelel az első növekedési szakasznak. Három élen a trigonális szimmetria szerint egy-egy teljesen sötét, nem fluoreszkáló továbbnövekedés található, amely megfelel a második szakasznak. A külső felületeken az eltérő fluoreszcenciaerősségből adódóan finom sávozottságú, többé-kevésbé erősen fluoreszcens köpeny van, amely megfelel a harmadik szakasznak, és amely szakaszban a fluoreszcenciát okozó anyag beépülése a sávozottságnak megfelelően ingadozott.

Erős, durvakristályos dolomitban is megfigyelhető a néha egészen finom növekedési sávozottság (II/3–4. kép). A képen látható legnagyobb kristályban az apró ciklusokon kívül nagyobb ciklusok is vannak, amely jelenség a kiválási feltételek finomabb ingadozásain kívül lassabb, kevésbé gyors ingadozásokra utal (II/4. kép). A középen levő kisebb kristályban a növekedési sávok kisebb száma is jelzi a kristály rövidebb ideig tartó növekedését.

A III/1–2. képen látható kőzetanyag teljesen dolomitosodott, a dolomit viszonylag durvaszemcsés és egyenletes szemcsenagyságú (III/1. kép). A kőzet érett, fluoreszcenciát nem mutat, így az eredeti mikrofáciest kimutatni ez alapján nem lehet. Kétféle hasadékkitöltő rendszer figyelhető meg. Az egyik breccsasodáshoz kötődik, normál fényben növekedési sávozottságot mutató, a bezáró kőzetnél durvább szemcsenagyságú, nem fluoreszcens dolomitból áll. A másik szabálytalan lefutású törérendszerhez kapcsolódik, finomabb szemcsés, és élénk, sárga és zöld színnel fluoreszkál (III/2. kép). Benne sávós fluoreszcenciájú, durvább dolomitkristályok is megfigyelhetők. Nyilvánvaló ennek a hasadékkitöltő rendszernek a szénhidrogén migrációs útvonalként betöltött szerepe. A szerves anyagot is szállító dolomitosító oldatok kicsapódott anyagába nagy mennyiségű szerves anyag épült be. Érdekes jelenség, hogy a normál fényben is látható sötét pigmentáció, amely valószínűleg nagyobbszámú, nem fluoreszkáló szénhidrogéntől (pl. bitumen) ered, nem esik mindenhol egybe a fluoreszkáló részekkel. Ez a különböző szénhidrogének bizonyos elkülönülését jelzi.

Az III/3. kép biomikrit–wackestone-szövetet mutat apró, részben töredékes ősmaradványokkal. Az anyag kevert és többféle pigmentációt mutat. Fluoreszcens fényében a kőzet homogénen világít, fluoreszcenciája erős, élénk sárga színnel (III/4. kép). Fluoreszcenciáját valószínűleg szerves anyag okozza, ez jelzi éretlenségét, mivel eredeti szerves anyagának nagy részét megtartotta. Kivételt képeznek azok a bioklasztek, amelyek neomorfizmust szenvedtek, anyaguk szerves anyagot nem tartalmazó kalcitra cserélődött ki, ezért fluoreszcenciát nem mutatnak, és mivel környezetüktől erősen elütnek, könnyebben felismerhetők. Jó néhány bioklaszt azonban megtartotta eredeti anyagát és élénken fluoreszkál.

Kiértékelés, összefoglalás

A kis számú minta vizsgálata nem ölelheti fel a karbonátos kőzetek vizsgálatánál a fluoreszcens mikroszkópia teljes felhasználhatósági körét, ugyanakkor számos módszertani és szintetizálási kérdésben segített előrelépni.

A fluoreszcens mikroszkópia a karbonátos kőzetek mikroszkópi vizsgálatánál szerzett információt nagymértékben kibővítheti. Ehhez szükség van arra, hogy a vizsgálandó mintában megfelelő mennyiségű és minőségű fluoreszcenciát okozó anyag legyen olyan eloszlásban, amely lehetővé teszi, hogy a kapott fluoreszcens kép információtartalma más (esetenként több) legyen, mint a fénymikroszkópiás vizsgálat esetében.

A fluoreszcens mikroszkópia segítségével a bemutatott minták alapján lehetővé válik:

1. A szénhidrogén-generáció szempontjából érett és éretlen kőzetek szétválasztása.
2. A neomorfi karbonát elkülönítése.
3. A cement elkülönítése, a porozitás pontos genetikai osztályozása.
4. Cementsztratigráfia, cementgenerációk elkülönítése.
5. Kristálynövekedési fázisok elkülönítése.

Ezenkívül még számtalan egyéb felhasználási lehetőség adódhat, ami mindig a vizsgált mintától függ.

Irodalom – References

- ALI, S. A.–WEISS, M. P. (1968): Fluorescent dye penetrant technique for displaying obscure structure in limestone – *J. Sed. Petr.* 38/2. pp. 681–682.
- BERNOLAK K.–SZABÓ L. (1979): A mikroszkóp. Zsebkönyv. 589 p. Műszaki Kiadó.
- BOHN P. (1966): A sümeği kréta kori tektoniselet – *Földt. Közl.* XCVI. 1. pp. 111–118.
- BOHN P.–HAVAS M.–LÉNÁRD T. (1966): Fluoreszcenciás vizsgálatok a földtanban – *Földt. Közl.* XCVI. 4. pp. 460–468.
- DICKSON, J. A. D. (1966): Carbonate identification and genesis as revealed by staining – *J. Sed. Petr.* 36/2. pp. 491–505.
- DRAVIS, J. J.–YUREWICZ, D. A. (1985): Enhanced carbonate petrography using fluorescence microscopy – *J. Sed. Petr.* 55/6. pp. 795–804.
- FAIRCHILD, I. J. (1983): Chemical controls of cathodoluminescence of natural dolomites and calcites: new data and review – *Sedimentology*, 30. pp. 579–583.
- FÉLSZERFALVI J.–KASZAP A.–MUCSI O. (1964): A termolumineszcencia jelenségének földtani alkalmazása – *Földt. Közl.* XCIV. 4. pp. 452–458.
- FRANK, J. R. (1981): Dedolomitization in the Taum Sauk Limestone (Upper Cambrian), Southeast Missouri – *J. Sed. Petr.* 51/1. pp. 7–18.
- GIES, H. (1976): Zur Beziehung zwischen Photolumineszenz und Chemismus natürlicher Karbonate – *N. Jb. Miner. Abh.* 127/1. pp. 1–46.
- KLOTZ, W. (1988): Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an Karbonatdünnschliffen des Unteren Muschelkaiks (Trias) in Hessen – *Zbl. Geol. Paläont. Teil I.* 7/8. pp. 897–904.
- LEE, Y. I.–FRIEDMAN, G. M. (1987): Deep burial dolomitization in the Ordovician Ellenburger Group carbonates, West Texas and Southeastern New Mexico – *J. Sed. Petr.* 57/3. pp. 544–557.
- LENGYEL E. (1943): Magyarországi ásványok fluoreszcenciavizsgálata szűrőbolyafényben – *Földt. Közl.* LXXIII. 4–9. pp. 285–296.
- RICHTER, D. K.–ZINKERNAGEL, U. (1981): Zur Anwendung der Kathodolumineszenz in der Karbonatpetrographie – *Geol. Rundschau* 70/3. pp. 1276–1302.
- ROBERT, P. (1981): Classification of organic matter by means of fluorescence; Application to hydrocarbon source rocks – *Int. J. Coal Geol.* 1. pp. 101–137.
- YANGGAS, J. E.–DRAVIS, J. J. (1985): Blue fluorescent dye technique for recognition of microporosity in sedimentary rocks – *J. Sed. Petr.* 55/4. pp. 600–602.
- WETZEL, W. (1959): Das lumineszenzmikroskopische Verhalten von Sedimenten – *N. Jb. Geol. Paläont., Abh.* 107/3. pp. 261–277.
- A kézirat beérkezett: 1990. III. 30.

Fluorescence microscopy: its application in carbonate petrology and hydrocarbon exploration

Horváth, A.

Abstract

Reviewing the techniques of fluorescence microscopy, its applications to carbonate petrology and hydrocarbon exploration are discussed and demonstrated on several examples.

These examples showed the possibilities:

1. to separate mature and immature rocks from the aspect of hydrocarbon generation;
2. to determine neomorphic carbonates;
3. to distinguish cements and to classify the porosity;
4. to separate cement generations and
5. to distinguish crystal growth phase.

The results may be rather different and derive from comparisons of the fluorescence and normal light microscopic methods.

Manuscript received: 30th March, 1989.

Флуоресцентная микроскопия и ее применение в петрографии карбонатных пород и в поисках нефти и газа

Адорьян Хорват

Наряду с изложением техники флуоресцентной микроскопии в работе дается обзор применения данного метода в петрографии карбонатных пород и в геологии нефти и газа и иллюстрация его значения конкретными примерами.

В приводимых примерах удавалось:

- 1) разделить породы на зрелые и незрелые по их способности генерировать нефть и газ;
- 2) выделить неоморфные карбонаты;
- 3) выделить цемент и классифицировать породы по их пористости;
- 4) выделить генерации цемента;
- 5) выделить фазы роста кристаллов.

Естественно, можно достигать разнообразные результаты, и они всегда получаются на основе сопоставления образов в флуоресцентном и нормальном свете под микроскопом.