

Varga Andrea: Geokémia olvasóleckék 9. olvasólecke

A nyomelem-geokémia alapjai

Az olvasólecke célja: a teljes mintából meghatározott nyomelem adatsorok jellemzőinek bemutatása és magyarázata; a nyomelem-geokémia alapjainak és összefüggéseinek tisztázása: a megoszlási együttható fogalma és jelentősége, elemhelyettesítések, geokémiai diagramok (a feldolgozáshoz szükséges idő kb. 60 perc)

A nyomelemek geokémiai jelentősége

A nyomelemek átlagos földkéregbeli koncentrációja kisebb mint 0,1 tömeg%

(pl. Rb, Sr, Co, Ni, Zr, La, Eu). Koncentrációjukat elemi formában feltüntetve, leggyakrabban ppm-ben (ppm: parts per million, az egész milliommód része; g/t: gramm pro tonna; mg/kg) adják meg a kémiai elemzéskor. A napjainkban rendelkezésre álló analitikai módszerek lehetőséget biztosítanak arra, hogy viszonylag rövid idő alatt a vizsgált mintában előforduló nyomelemek széles spektrumát meghatározzák.

1582

International Journal of Earth Sciences (2019) 108:1571–1593

Table 1 Whole rock major and trace element composition of the studied slate samples

	Samples					
	765.5	776.2	777	777.2	778	779
Trace elements (in ppm)						
Ba	543	418	430	469	488	681
Ni	33	52	51	41	57	25
Sc	21	21	20	21	20	17
Be	4.0	6.0	< 1	1.0	2.0	3.0
Cr	13	15	14	15	16	18
Co	18.2	23.5	22.8	20.2	23.0	8.4
Cs	4.3	2.8	4.6	3.9	3.5	6.5
Ga	26.6	18.5	23.4	21.5	17.8	21.6
Hf	4.4	4.2	3.3	3.9	4.4	6.9
Nb	10.3	8.1	8.7	10.5	8.0	12.4
Rb	120.9	71.2	75.7	84.4	94.1	155.6
Sn	3.0	1.0	3.0	2.0	2.0	3.0
Sr	64	156	121	148	94	89
Ta	0.7	0.6	0.6	0.7	0.9	0.8
Th	9.6	8.1	8.1	8.7	8.7	29.0
U	2.2	2.9	2.4	2.4	2.4	7.5
V	128	141	125	134	124	122
W	2.9	3.0	2.2	2.7	2.2	4.3
Zr	144	146	122	139	149	240
Y	28.9	20.5	20.8	24.2	20.7	23.7
La	24.8	25.4	25.5	23.9	29.4	61.3
Ce	57.4	53.5	53.7	53.9	60.7	117.2
Pr	6.9	6.1	6.4	6.0	7.0	12.2
Nd	26.1	23.1	23.6	22.3	27.7	43.4
Sm	5.47	4.17	4.90	4.58	4.91	6.68
Eu	1.14	0.93	1.09	0.99	1.13	1.71
Gd	4.77	3.96	4.53	4.46	4.31	6.03
Tb	0.75	0.59	0.69	0.68	0.65	0.84
Dy	5.21	3.85	4.18	4.36	4.05	4.80
Ho	1.12	0.77	0.79	0.93	0.77	0.82
Er	3.02	2.25	2.54	2.84	2.57	2.46
Tm	0.51	0.36	0.36	0.39	0.37	0.36
Yb	3.03	2.47	2.40	2.69	2.57	2.21
Lu	0.46	0.39	0.41	0.43	0.41	0.34

A nyomelemek koncentrációja ppm-ben, elemi formában megadva (a szilur Szaltnaki Agyagpala kőzeteinek példáján).

A műszeres analitikai módszerek (pl. ICP-MS technika) lehetővé teszik a kőzetminták nyomelem-tartalmának nagy pontosságú meghatározását kis koncentrációban is.

ritkaföldfémek

A nyomelemek nem sztoichiometrikusan jelennek meg a szilárd fázisokban, azaz egy adott ásvány ideális összegképlete semmilyen információt nem ad a mennyiségükről. A nyomelemek mennyisége teljesen eltérő lehet két közettanilag azonos (egyező ásványos összetételű, hasonló szövetű) mintában. Kis koncentrációik miatt nem befolyásolják az adott rendszer (pl. kőzet, üledék, talaj) jellemző fizikai és kémiai tulajdonságát, ha azt, mint egészet vizsgáljuk. Mennyiségi változékonyságuk jóval nagyobb, mint a főelemeké, ezért érzékenyen utalhatnak olyan körülményekre is, amelyeket a főelemek nem tükröznek. **A nyomelemek eloszlási törvényszerűségeit a termodinamikai fázisegyensúlyok segítségével lehet leírni**, ezért a különböző fázisok (pl. ásvány/olvadék, azaz szilárd/folyadék) közötti egyensúlyban a nyomelemek megoszlása matematikai módszerek segítségével jellemezhető, modellezhető.

A nyomelemek kiemelt szerepet kapnak a geokémiai értelmezésben, széles körű a geológiai és a környezeti geokémiai alkalmazhatóságuk. Segítségükkel jellemezni tudjuk, hogy hogyan viselkednek a magmás rendszerek a részleges (parciális) olvadási folyamatok (magmaképződés) során; hogyan és milyen paraméterek (pl. hőmérséklet, nyomás, oxigénfugacitás) mellett játszódik le a kristályosodás folyamata, továbbá milyen kristályok válnak ki (frakcionációs kristályosodás); adott nyomáson és hőmérsékleten milyen metamorf átalakulások történnek; valamint a kémiai mállás során milyen komponensek kerülnek oldatba, azaz mobilizálódnak, illetve milyen másodlagos ásványok keletkeznek.

A megoszlási együttható fogalma és jelentősége

A termodinamika törvényei alapján bizonyított, hogy egyensúlyban nincs szabadentalpia-változás ($\Delta G = 0$), azaz az egyensúlyi fázisok szabadentalpiája megegyezik (pl. $G_{\text{szilárd}} = G_{\text{folyadék}}$, azaz $G_{\text{ásvány}} = G_{\text{olvadék}}$). Ha a kémiai komponenseket is figyelembe vesszük, azok kémiai potenciálja (μ , a tiszta anyag parciális moláris szabadentalpiája) azonos minden egymással egyensúlyban lévő fázisban. Ebből következik, hogy **kémiai egyensúlyban egy adott nyomelem megoszlása az érintett fázisok (ásvány és olvadék) között állandó**. Ennek matematikai alakja a következő:

$$D_i = x_i^{\text{ásvány}} / x_i^{\text{olvadék}},$$

ahol **D a megoszlási együttható**, i a vizsgált nyomelem, x pedig az adott nyomelem koncentrációja móltörtben kifejezve.

A geokémiai számolásoknál a móltörtek (x) helyett gyakran közvetlenül a ppm-ben kifejezett koncentrációt alkalmazzák, mert a moláris tömegek közötti különbség beépíthető a kapcsolódó állandóba (úgynevezett Henry-állandó).

A megoszlási együttható részletes levezetésére ez az olvasólecke nem tér ki (meghaladja az alapszintű Geokémia kurzus kereteit), de a termodinamikai háttér, valamint a megoszlási együttható egyenletének levezetése itt megtalálható:

<http://eta.bibl.u-szeged.hu/2088/> és

https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0073_magmas_kozetek/ch04s05.html

A megoszlási együttható (D) kiemelt geokémiai jelentősége, hogy értéke egy adott nyomelemre meghatározva a vizsgált ásvány (szilárd fázis) és az olvadék között – adott nyomáson és hőmérsékleten – kémiai egyensúly esetén állandó. Az ásvány–olvadék relációban megfigyelhető viselkedés alapján tehát a megoszlási együttható lehetőséget biztosít az elemek geokémiai csoportosításra, ami a kompatibilitás szerinti osztályozás alapja (lásd 5. olvasólecke). Az ennek megfelelően elkülöníthető két csoport, a kompatibilis és az inkompatibilis elemek csoportja közötti különbség számszerűen is kifejezhető:

kompatibilis nyomelemek: $D \gg 1$
inkompatibilis nyomelemek: $D \ll 1$

A kompatibilis nyomelemek (pl. Ni, Co) előszeretettel épülnek be helyettesítőként a fő kőzetalkotó ásványok (pl. olivin, piroxén) kristályrácsába a magma kezdeti kristályosodásakor, tehát a megoszlási együtthatójuk egynél nagyobb az adott rendszerben (a D megadásakor a számlálóban szereplő koncentráció a nagyobb). Az inkompatibilis elemek (pl. ritkaföldfémek) inkább az olvadékban maradnak, azaz a megoszlási együtthatójuk egynél kisebb az adott rendszerben (a D megadásakor a nevezőben szereplő koncentráció a nagyobb).

Az **olivint** – $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ – kiválasztva egy egyszerű példa a megoszlási együttható számolására két nyomelemet figyelembe véve:

Az olivin (ásvány) elemzésekor kapott koncentrációk: Ni = 3500 ppm, La = 0,12 ppm

Az alapanyag (olvadék) elemzésekor kapott koncentrációk: Ni = 350 ppm, La = 12 ppm

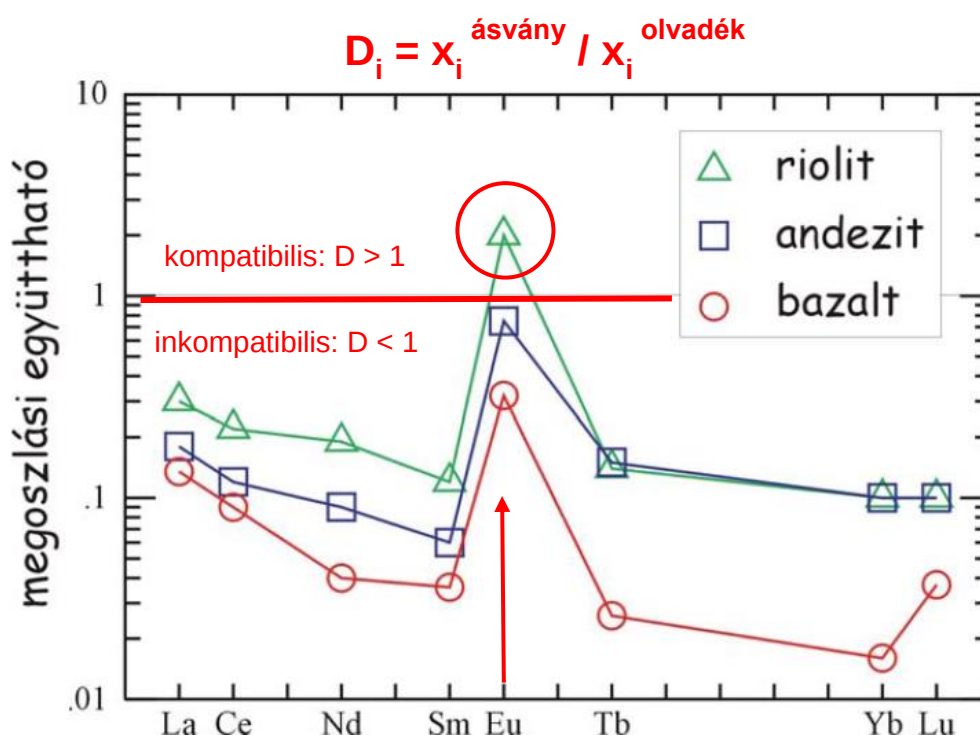
$D_{\text{La}}(\text{olivin/olvadék}) = 0,12/12 = 0,01 \rightarrow$ inkompatibilis az adott rendszerben

$D_{\text{Ni}}(\text{olivin/olvadék}) = 3500/350 = 10 \rightarrow$ kompatibilis az adott rendszerben

Ezek a megoszlási együttható értékek egyértelműen jelzik, hogy amíg a Ni képes helyettesítő nyomelemként beépülni az olivin kristályrácsába a Mg^{2+} vagy a Fe^{2+} pozíciójába, addig a La esetében ez nem kedvezményezett.

A megoszlási együttható **kísérletes módszerrel** vagy **közvetlen méréssel** határozható meg. Ez utóbbi történhet úgy is, hogy üveges alapanyagú, kevés fenokristályt (nem zónás) tartalmazó kőzetet elemeznek. Ebben az esetben az a kiindulási feltételezés, hogy az üveges alapanyag (mátrix) képviseli az olvadék összetételét, a fenokristályok pedig az olvadékkal egyensúlyban lévő ásványt.

A megoszlási együttható kémiai egyensúlyra vonatkozik, ami viszont függ a rendszer állapotától. Ennek megfelelően az értékét számos paraméter befolyásolja, amire a geokémiában tekintettel kell lennünk. A megoszlási együttható függ **a kristályosodás hőmérsékletétől és a nyomástól, a kémiai összetételtől, továbbá az oxidációs körülményektől is**. Egy adott ásványra (pl. plagioklász) vonatkozó D értéke változik a magma összetételének változásával, azaz eltérő lehet a különböző magmás rendszerekben (pl. riolitos, andezites vagy bazaltos olvadék).



Plagioklászra vonatkoztatott ritkaföldfém megoszlási együtthatók különböző magmás rendszerekben (riolitos, andezites vagy bazaltos olvadék). Itt megtalálható:

https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0073_magmas_kozetek/ch04s05.html

Az olvadék kémiai összetétele befolyásolja, hogy a kikristályosodó ásvány rácsába helyettesítőként milyen nyomelem tud belépni. A legtöbb ritkaföldfém inkompatibilis viselkedésű a plagioklász rácsához viszonyítva, függetlenül az olvadék összetételétől. Ez alól az Eu kivétel, ami riolitos olvadékból beléphet a plagioklász rácsába (a Ca^{2+} helyére) helyettesítő nyomelemként.

A változó vegyértékű (különböző iontöltésű) nyomelemek megoszlási együtthatójának értékét az oxidációs körülmények, azaz az oxigénfugacitás (reális körülmények közötti parciális nyomás) szintén befolyásolják. Reduktív környezetben például a ritkaföldfém eurórium kétvegyértékű (Eu^{2+}), ami képes belépni a plagioklász kristályrácsába a Ca^{2+} helyettesítőjeként. Ez a folyamat kiemelt jelentőségű az úgynevezett *eurórium-anomália* értelmezésekor a nyomelem-geokémiában (ritkaföldfémek geokémiája).

Figyelembe véve, hogy a kőzetek nem egyetlen ásványból állnak, illetve számos nyomelem helyettesíthet főelemet a kőzetalkotó ásványok kristályrácsában, nyilvánvaló, hogy a nyomelemek viselkedésének feltárása, továbbá az erre épülő **geokémiai (petrogenetikai) modellszámítás** bonyolult feladat. Ha a földköpeny megolvad, a magmás rendszerben egyszerre több ásvány lesz jelen (pl. olivin, piroxén és valamilyen Al-tartalmú ásvány: plagioklász, spinell vagy gránát), amelyekre külön-külön számításba kell venni a megoszlási együtthatókat. Így kapjuk meg az adott nyomelemre jellemző **teljes megoszlási együtthatót** (az ásvány/olvadék megoszlási együttható értékeket meg kell szorozni az adott ásvány relatív arányával és valamennyit összeadni).

Gyakori helyettesítő nyomelemek

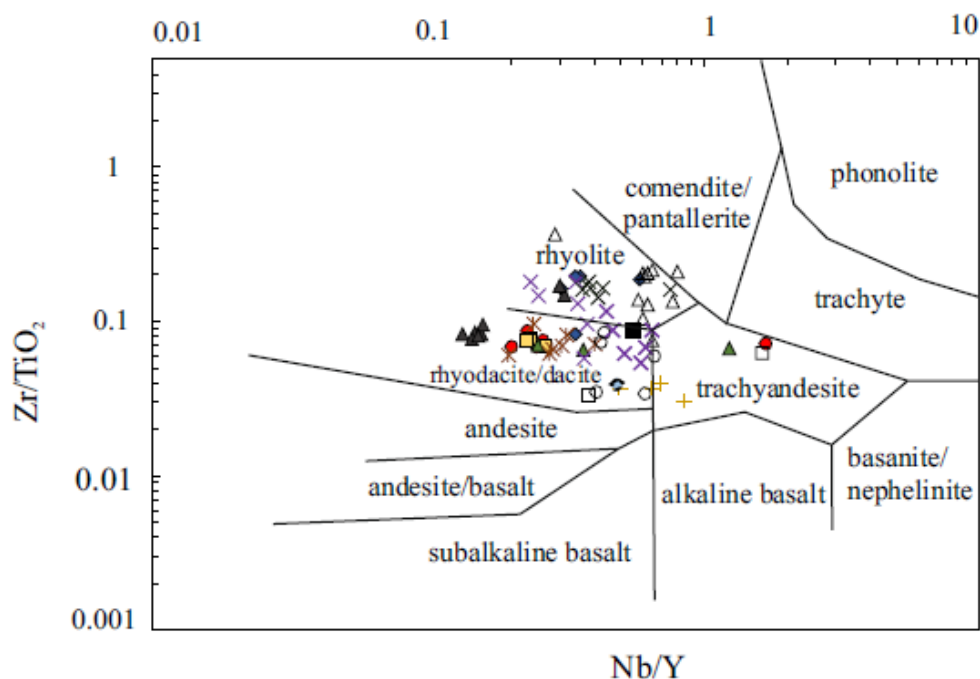
A magmás olvadási, illetve kristályosodási folyamatok során kompatibilis elemként jelenik meg a Ni, a Co, a Cr, a Sc és a platinacsoport elemei. Ezek töltése és mérete ionos formában hasonló a köpenyásványok (pl. olivin, piroxén) rácspozíciójához, ezért azokban a vasat és a magnéziumot helyettesítik.

A nagy iontöltés és/vagy a nagy ionsugár nem kedvez az elemhelyettesítésnek, ezért az ilyen nyomelemek általában az olvadékban dúsulnak, azaz inkompatibilis viselkedésűek (pl. Rb, Sr, Ba, Nb, Ta, Zr, Hf, ritkaföldfémek, Y, U, Th). Néhány gyakori helyettesítést kiemelve, a földpátokban a Ca, a Na és a K helyére beépülhet a Sr, a Ba, a Rb, az Eu és az Pb. Csillámokban a káliumot helyettesítheti a Rb, a Ba és a Cs. Az apatitban a kalciumot Sr, ritkaföldfémek (pl. La, Ce), Y, Th és U helyettesítheti, a foszfort pedig As és S. Geokémiai szempontból kiemelt jelentőségű a cirkonban megfigyelt elemhelyettesítés, hiszen a Zr helyére a ritkaföldfémek mellett olyan mennyiségű U és Th épülhet be, ami lehetővé teszi a radioaktív bomlásra épülő korhatározást.

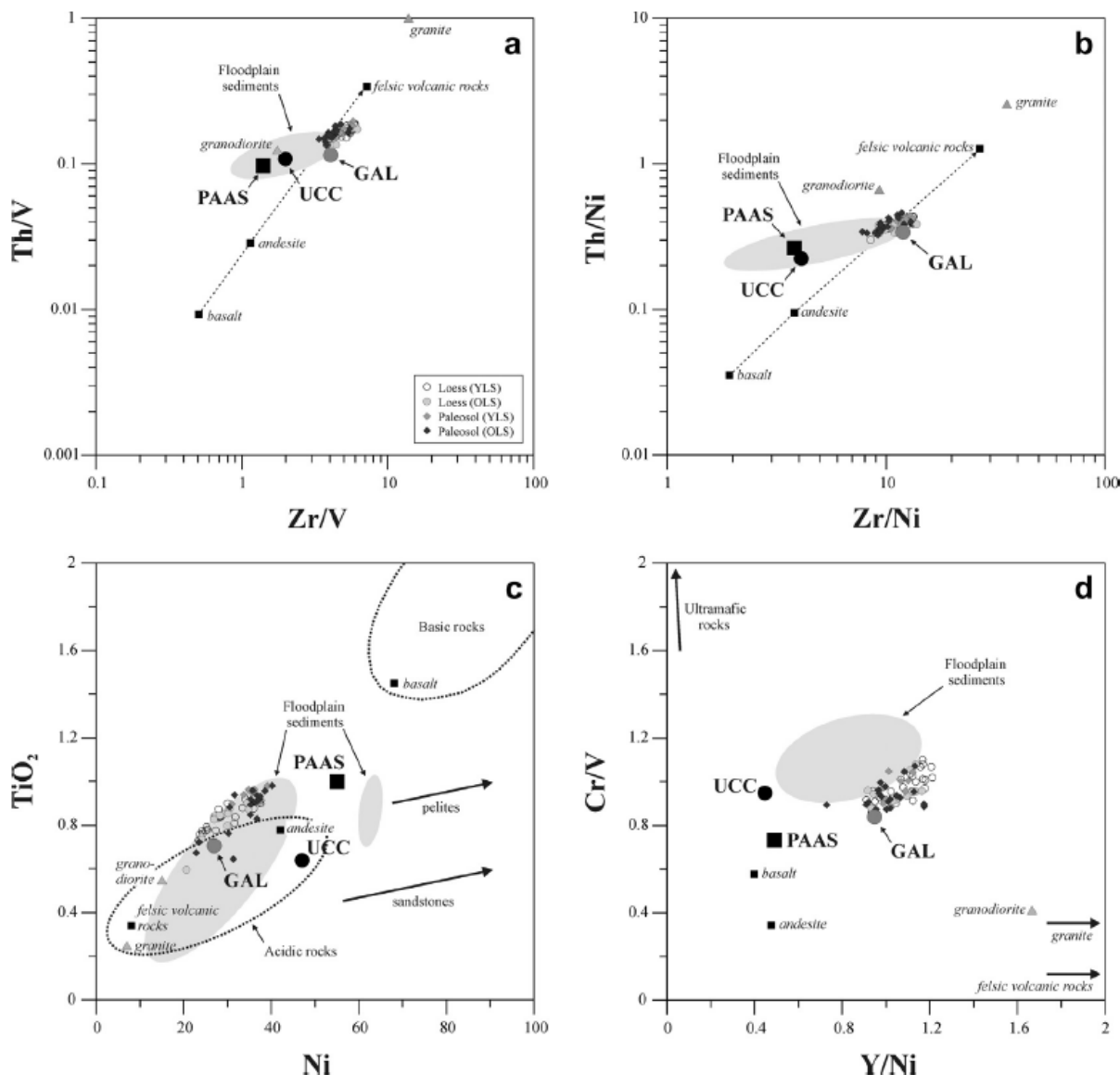
A nyomelemek alkalmazási lehetőségei

A főelemek alkalmazásához hasonlóan a nyomelem-geokémiában az adatértelmezés fontos eszköze a referencia adatsorokkal (pl. PM, MORB, UCC, PAAS) történő összehasonlítás, illetve a szakterületre jellemző diagramokon (variációs és normált sokelemes) történő ábrázolás. A nyomelemek koncentrációjának ismeretében a magmás geokémiában lehetőség nyílik a különböző **kőzetek kémiai osztályozására és elnevezésére**, magmaképződéskor a **forrásrégió**, illetve a **kiindulási olvadék összetételének meghatározására, a keletkezési terület lemeztektonikai helyzetének** (pl. szubdukciós zóna, távolodó lemezszegélyek, óceáni/kontinentális lemezen belüli terület) feltárására, továbbá a **kristályosodási folyamatok jellemzésére** (pl. magmakeveredés, differenciáció).

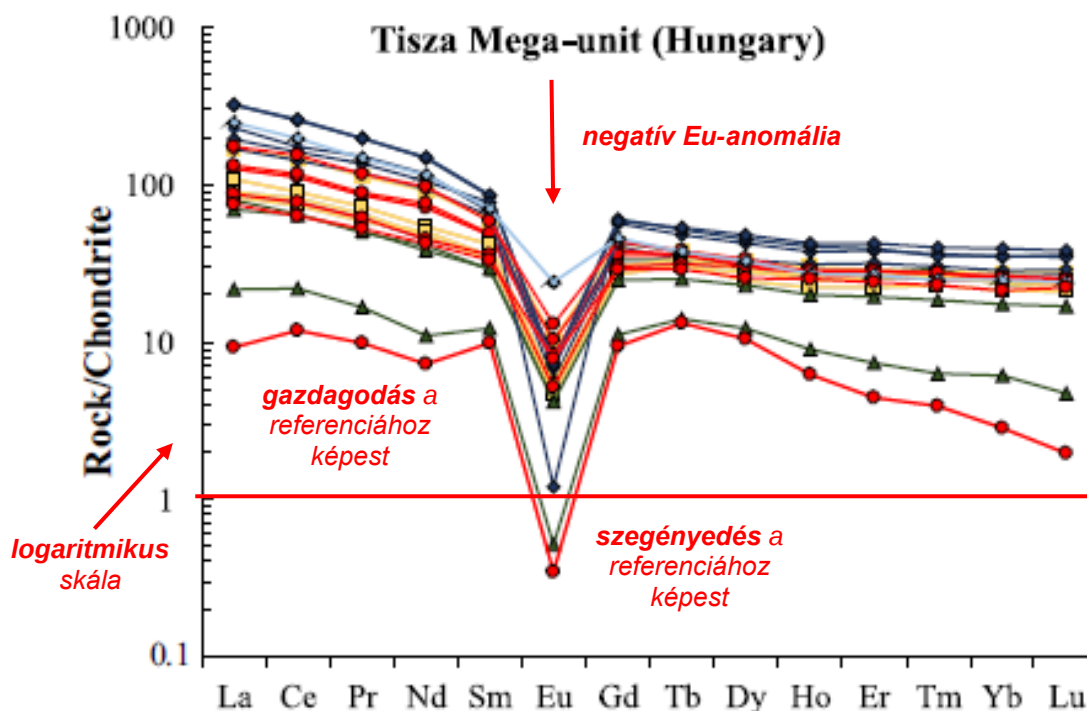
A törmelékes üledékek és üledékes kőzetek geokémiai vizsgálatakor a nyomelemek segítségével lehetőség van bizonyos üledékképződéssel összefüggő folyamatok (pl. öskörnyezeti viszonyok, szemcseméret szerinti különbségek vagy fizikai osztályozódás hatása) jellemzésére, átalakulási folyamatok (pl. kémiai mállás, diagenezis, metasztatózis) feltárására, továbbá **a forrásrégió kőzettani összetételének (lehordási terület elemzése)** és az üledékgyűjtő medence lemeztektonikai helyzetének a meghatározására.



Kiömlési magmás kőzetek elnevezésére szolgáló variációs diagram nyomelemek felhasználásával a permi Gyűrűfüi Riolit Formáció kőzeteinek példáján



Törmelékes üledékek és üledékes kőzetek forrásrégiójának (lehordási terület) meghatározására szolgáló variációs diagramok nyomelemek és referencia adatsorok felhasználásával a paksi lösz–paleotalaj szelvény mintáinak példáján (UCC: felső kontinentális kéreg, PAAS: archaikum utáni ausztráliai agyagkő összetétel, GAL: globális átlag a lösz kémiai összetételére)



Kondrit összetételére normált sokelemes (ritkaföldfém) diagram a permi Gyűrűfői Riolit Formáció kőzeteinek példáján

A sokelemes diagramokon az ábrázolt nyomelemek eloszlásának értelmezésében – a kiválasztott referencia adatsorhoz képest megfigyelhető gazdagodás (dúsulás) vagy szegényedés mellett – fontos bélyeg az **elemanomáliák felismerése és magyarázata**. Pozitív anomáliának nevezzük azt a jelenséget, amikor egy elem adott referencia adatsornak megfelelően normált koncentrációja a szomszédos elemekéhez képest jellemzően nagyobb. Ellentétes esetben, amikor a két közvetlen szomszédhoz képest kisebb a vizsgált elem normált koncentrációja, negatív anomáliáról beszélünk. A riolitos összetételű kőzetek kondritra normált ritkaföldfém diagramján gyakran figyelhető meg negatív Eu-anomália (ez a szomszéd elemek normált koncentrációjából számolt számtani vagy mértani közép segítségével számszerűsíthető). Ez magmás rendszerben leggyakrabban a kristályosodás eltérő körülményeire vezethető vissza (pl. jelezheti korábbi plagioklász kristályosodását a magmából). Értelmezése körültekintő kőzettani és geokémiai megfigyeléseket és szaktudást igényel.

Önellenőrző kérdések (nyomelem-geokémia):

1. Mi a különbség a főelemek és a nyomelemek koncentrációját meghatározó legfontosabb tényezőkben szilárd geológiai minta esetén?
2. Jellemezze a megoszlási együtthatót (hogyan számolható ki és miért)!
3. Mi a kapcsolat a megoszlási együttható és az elemek kompatibilitása között?
4. Mitől függ egy nyomelem megoszlási együtthatója egy adott ásványban?
5. Hogyan használhatók fel a nyomelemek a geokémiai értelmezésben? Ehhez milyen diagramok hívhatók segítségül?

Felhasznált és ajánlott irodalom:

Harangi Sz., Szakmány Gy., Józsa S., Lukács R., Sági T. (2013): Magmás kőzetek és folyamatok – gyakorlati ismeretek magmás kőzetek vizsgálatához, Eötvös Loránd Tudományegyetem, ISBN 978-963-284-478-7

https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0073_magmas_kozetek/ch04s02.html

Mészáros, E., Varga, A., Raucsik, B., Benkó, Zs., Heincz, A., Hauzenberger, C. A. (2019): Provenance and Variscan low-grade regional metamorphism recorded in slates from the basement of the Tisza Mega-unit (SW Hungary), International Journal of Earth Sciences 108/5, 1571–1593. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00531-019-01720-y>

Rollinson, H. (1993): Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation, Longman Group UK Ltd

Szemerédi, M., Lukács, R., Varga, A., Dunkl, I., Józsa, S., Tatu, M., Pál-Molnár, E., Szepesi, J., Guillong, M., Szakmány, Gy., Harangi, Sz. (2020): Permian felsic volcanic rocks in the Pannonian Basin (Hungary): new petrographic, geochemical, and geochronological results, International Journal of Earth Sciences 109, 101–125.

<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00531-019-01791-x>

Újvári, G., Varga, A., Raucsik, B., Kovács, J. (2014): The Paks loess-paleosol sequence: A record of chemical weathering and provenance for the last 800ka in the mid-Carpathian Basin, Quaternary International 319, 22–37.

Varga A. (2005): Az őskörnyezeti viszonyok jellemzése a törmelékes üledékes kőzetek kémiai összetétele alapján, Földtani Közlöny 135/3, 433–458.

http://epa.oszk.hu/01600/01635/00313/pdf/EPA01635_foldtani_kozlony_2005_135_3_433-458.pdf

White, W. M. (2013): Geochemistry, Wiley-Blackwell

