

**Varga Andrea: Geokémia olvasóleckék
7. olvasólecke****A geokémiai adat, adatértelmezés**

Az olvasólecke célja: a geokémiai adat jelentésének tisztázása; az adat számértékét befolyásoló tényezők (mérési hibák) bemutatása; az adatértelmezés alapjainak (gyakori geokémiai referencia adatsorok) magyarázata (a feldolgozáshoz szükséges idő kb. 60 perc)

Hogyan rendelhető egy geológiai mintához kémiai összetétel?

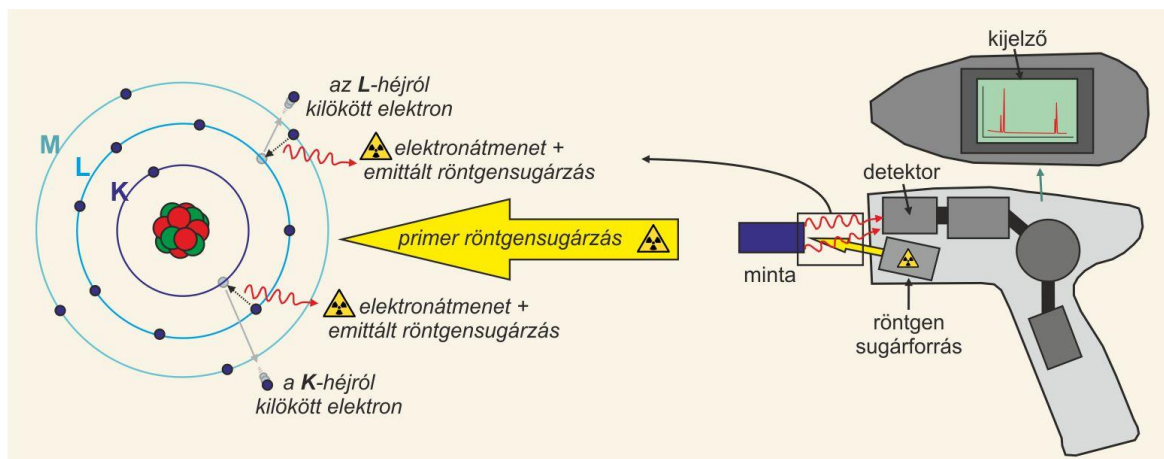
Hétköznapijainkban teljesen természetes, hogy ismerjük egy élelmiszer vagy egy gyógyszer, vegyszer összetételét. Arra azonban kevesen gondolnak, hogy egy kőzet (pl. bazalt, andezit, gránit, mészkő) kémiai összetétele is megadható; sőt, a geokémiában ez jelenti az egyik legfontosabb kiindulási alapot. A „geokémiai adat” kifejezés utal arra, hogy a mértékegységgel együtt megadott számszerű értékek egy geológiai minta (pl. kőzet, üledék, talajminta, felszín alatti vízből származó minta) kémiai összetételére vonatkoznak. Ehhez természetesen olyan kémiai módszereket kell alkalmazni, amelyek segítségével kimutathatók (minőségi elemzés) és a lehető legpontosabban megadhatók (mennyiségi elemzés) az adott mintában megtalálható kémiai komponensek (pl. főelemek és nyomelemek mennyisége, szervesanyag-tartalom, víztartalom). Az analitikai kémia és a műszeres elemzési háttér fejlődésével párhuzamosan a geokémiai kutatás lehetőségei is dinamikusan fejlődnek.

A szilárd mintából (pl. kőzet, üledék) származó geokémiai adat információtartalmától függően két nagy megközelítési módot szokás elkülöníteni: **a teljes kémiai összetétel** (teljes kőzet/minta geokémia) és a pontelemzéssel nyert **lokális (helyi, in situ) kémiai összetétel** („ásványkémia”) vizsgálatát. A teljes mintát elemző analitikai eljárásoknál a mintaelőkészítést (pl. *törés, porítás, homogenizálás és pasztillázás, ömlesztés vagy oldásos feltárás*) követően történik a kémiai összetétel meghatározása. Erre leggyakrabban röntgenfluoreszcens spektrometriát (XRF analízis), neutronaktivációs analízist (NAA), továbbá induktív csatolású plazma tömegspektrometriát (ICP-MS) alkalmaznak. A pontelemzéses eljárásoknál nem a teljes mintából, hanem annak csak egy nagyon kis térfogatából (pl. egy kiválasztott ásvány magjából vagy szegélyéből) származik a kémiai információ (szinte pontszerű összetételt ad). Ilyen adat leggyakrabban elektronsugaras mikroanalízissel („mikroszonda”, EMPA) vagy lézerablációs ICP-tömegspektrometriával (LA-ICP-MS) nyerhető.

A széles körben elterjedt geoanalitikai módszerekről rövid ismertetés itt található:
https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0073_magmas_kozetek/ch04.html

Példa nemzetközi szintű geoanalitikai szolgáltatásokra magyarul és angolul itt érhető el:
<http://nanotest.hu/asvany-es-kozettan/>
<https://commodities.bureauveritas.com/metals-minerals/exploration-and-mining/geoanalytical-services>

A röntgenfluoreszcens analízis (X-ray fluorescence, XRF) kémiai alapjainak ismertetése itt megtalálható (131. oldal): <http://eta.bibl.u-szeged.hu/2088/>



A „VULCAN” gázos olvasztókészülék működés közben: mintaelőkészítés az SZTE TTIK FFI Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékének geoanalitikai laboratóriumában

A szilárd geológiai minta (pl. kőzet, üledék, szeparált ásvány) törést és porítást követő olvasztása viszonylag egyszerű és hatékony előkészítési módszer, ami után a preparátum könnyen elemezhető. Az olvasztás során a porított mintát speciális olvasztószerekkel keverik össze (pl. lítium-tetraborát és lítium-metaborát), majd felfűtik úgy, hogy az egész keverék homogén olvadékot képezzen. Az olvadékot öntőformába öntik és lehűtik. A kapott sima felületű, üveges minta – többek között – kiválóan alkalmas a főelemek XRF analízissel történő meghatározására (fotók: SZTE TTIK FFI).

A geokémiai adat hibái: módszeres és véletlen hibák

Annak érdekében, hogy a begyűjtött minták megfelelően tükrözzék a vizsgálandó anyag kémiai összetételét, illetve a vizsgált terület változékonyságát, szigorú előírások szabják meg a mintavétel módját és a begyűjtendő minimális mintamennyiséget. Ez utóbbinak a vizsgálati anyag tulajdonságaihoz és a vizsgálat céljához kell igazodnia. Ha a kőzetminta (pl. bazalt) genetikai bélyegeinek feltárásához kapcsolódó részletes geokémiai vizsgálat a cél (pl. teljes kémiai összetétel), minimálisan 1 kg minta begyűjtése szükséges (*a reprezentatív minta mennyiségét befolyásolja a szemcseméret*). Ebben az esetben a terepi mintavételre a szálban álló kőzet nem mállott része a megfelelő. Ha viszont a felszíni átalakulási (kémiai mállási) folyamatokat szeretnénk jellemezni, az üde kőzetet és a különböző átalakulási fázisokat képviselő termékeket egyaránt célszerű mintázni.

A gyakorlatban a begyűjtött vizsgálandó anyagnak csak kis részletét, az **analitikai mintát** elemzik, így az eredmény szorosan véve csak erre a részmintára vonatkozik. Ennek megfelelően az analitikai mintát úgy kell venni, hogy összetétele a vizsgálandó geológiai minta fő tömegével – a vizsgálatról megkívánt pontossággal – megegyezzen. A kémiai analízis eredménye – a geokémiai adat számértéke – a helyes mintavétel és mintaelőkészítés mellett jelentős mértékben függ a minta helyes kezelésétől is. Mintavételre, homogenizálásra, tárolásra nem használható olyan anyagból készült eszköz, amely a geológiai minta anyagát szennyezheti (pl. kőzetminták fémtartalmának meghatározásakor acélmozsár).

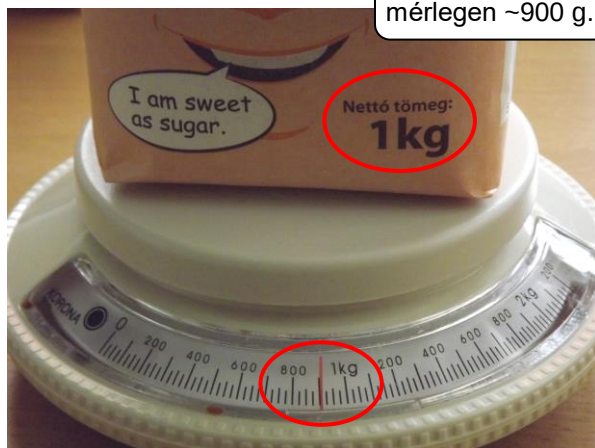
A gondos mintagyűjtést és mintaelőkészítést követő kémiai elemzés eredménye lesz a **geokémiai adat**. Az analitikai mérésekkel a vizsgált összetevő mennyiségére vonatkozó **valódi értéket** csak kisebb-nagyobb hibával közelítjük meg. Ennek legfőbb oka, hogy az elemzéseket a mérőeszközök hibái, illetve a mérési eljárás során elkövetett hibák egyaránt terhelik. A mérések pontatlansága úgynevezett *elvi (módszeres vagy szisztematikus) hibákból és véletlen (statisztikus) hibákból* származhat.

A mérőműszerek többsége tökéletlenségéből, továbbá a mérés alapjául választott fizikai-kémiai folyamat korlátaiból adódó hibákat **elvi vagy módszeres (szisztematikus) hibák**nak nevezzük. Ezek a mérések ismétlésekor *mindig azonos előjelűek és nagyságúak*, így a szisztematikus hibák modellkísérlet-sorozattal megállapíthatók, megfelelő körülmények között számítással korrekcióba vehetők (pl. analitikai mérőgörbe készítése). Felismerésük és nagyságuk meghatározása nagy gyakorlatot igényel, amely a módszer kritikai felülvizsgálatával és más alapelven végzett mérések

segítségével végezhető el. Módszeres hibát okozhat például a mérőműszerek holtideje, a mátrixhatás vagy a háttérsugárzás.



1 kg cukor ezen a mérlegen ~900 g.

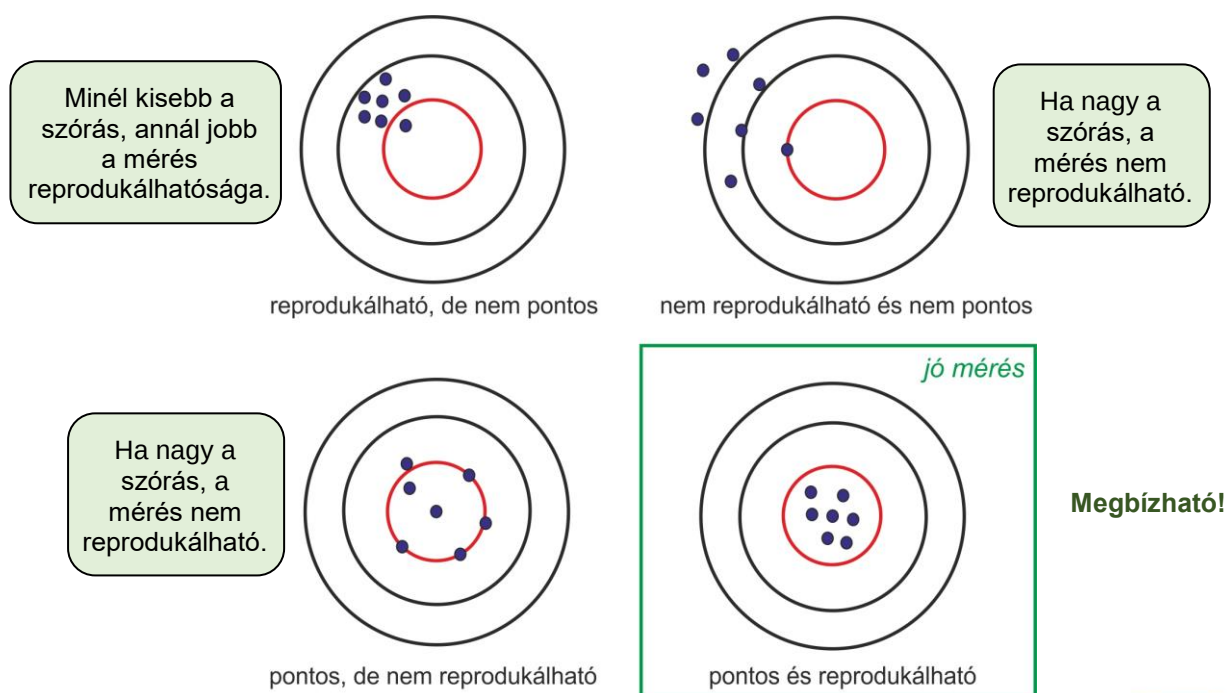


Hétköznapi példa a módszeres hiba szemléltetésére

A bemutatott egyszerű konyhai mérleg szisztematikusan kevesebbet mér, hiszen az eltérés minkét esetben kisebb a valódi értéktől (1 kg, illetve 2x1 kg). Ez a használat során korrekcióba vehető, a célnak megfelelő módon a mérleg használható.

A kísérleti körülmények ellenőrizhetetlen ingadozásaiból (pl. hőmérséklet megváltozása a mérés során), a mért fizikai tulajdonság statisztikus természetéből (pl. radioaktív bomlás) vagy a mérést végző személy által elkövetett hibákból adódó eltéréseket nevezzük **véletlen (statisztikus) hibák**nak. Ezek következtében a mérési eredmények *a várható érték körül pozitív vagy negatív irányú eltérést mutatnak*, azaz a véletlen hibák okozzák az egyes mérések **szórását**. Az eltérések nagysága több párhuzamos mérés elvégzése és átlagolása után lecsökken. Ha nincs vagy korrekcióba vehető a módszeres hiba, az átlageredmény szolgáltatja a várható (valódi) érték legjobb megközelítését. Ha párhuzamos méréseink száma kevés (a gyakorlatban kettő vagy három), úgy a valószínűtlennek minősített mérési eredményt két megismételt mérés eredményének számtani középértékével helyettesítjük, feltéve, hogy az újabb párhuzamos mérések szórása megszokott. Ezekben az esetekben mérési eredményeink középértéke a legvalószínűbb érték. A számított értéktől való százalékos eltérés a **relatív százalékos hiba**. A várt értéktől való számszerű eltérés pedig **a meghatározás abszolút hibája**.

A mérés megbízhatóságát, a geokémiai adat felhasználhatóságát szokás a mérési hibáknak megfelelő inverz fogalmakkal jellemezni. Ezek a mérések *reprodukálhatósága, pontossága és megbízhatósága*.



A **mérés reprodukálhatósága** nem más, mint a mérési eredmények megismételhetősége. Ennek számértékét a szórás fejezi ki. Minél kisebb a szórás, annál jobb az eljárás reprodukálhatósága. A reprodukál-

ható eredmények önmagukban még nem tekinthetők pontosnak, mert az esetleges módszeres hibára nézve nem adnak információt. A **pontosság** a mért érték átlagának egyezése a valódi értékkel, amelyet a két mennyiség abszolút vagy relatív eltéréssel fejezünk ki. A pontosságot a módszeres hiba határozza meg, azaz minél kisebb a módszeres hiba, annál nagyobb a mérés pontossága. A jól reprodukálható és egyben pontos mérési eredmény tekinthető megbízhatónak, ennek kicsi a szórása és a valódi értéktől való eltérése.

A geokémiai adat értelmezése: referencia adatsorok (viszonyítási alapok)

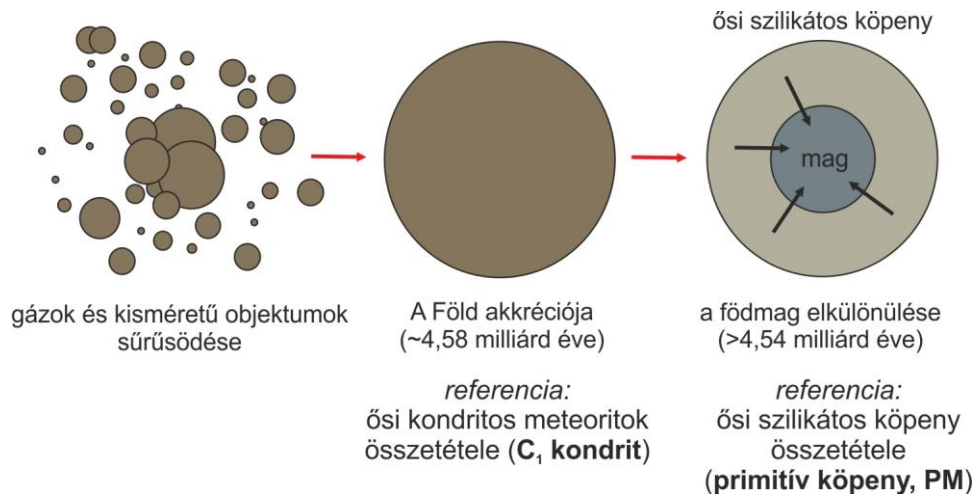
A szilárd geológiai mintából nyert kémiai összetételi adatsort általában valamilyen **referencia adatsor**ral hasonlítják össze az adatértelmezés során. A magmás, az üledékes és a metamorf kőzetek geokémiai vizsgálatakor egyaránt használnak olyan adott, kitüntetett összetételhez tartozó viszonyítási alapokat, amelyek kémiai összetételét a vizsgált minta koncentráció adataival vetik össze. Ezek a referencia adatsorok egyrészt a Föld kialakulásának valamelyik korai fázisához, másrészt bizonyos kitüntetett földi szférákhoz (vagy azok jól lehatárolható részéhez) kapcsolódnak. Az összehasonlítás során gyakorlatilag az elemek viszonylagos *gazdagodását vagy szegényedését* értékelik a kiválasztott referenciához képest.

Széles körben elterjedt referencia adatsor **a legprimitívebb (ősi) meteoritok, a kondritok (C₁ kondrit, chondrite) összetétele**. Ez a Naprendszer legősibb összetételét képviseli, ezért **a teljes Föld kémiai jellegét tükrözi** (még „homogén” Föld). Az ettől való eltérés a Föld fejlődésére jellemző nagyléptékű differenciációs folyamatok hatását jelzi. Ritkaföldfém adatsoroknál általános az alkalmazása.

A meteoritok kozmikus eredetű kőzetek, csoportosításuk több szempont szerint történhet, például kémiai vagy kőzettani összetétel szerint. A legegyszerűbb osztályozás kőmeteoritokat (kondritok és akondritok), vas-kőmeteoritokat és vasmeteoritokat különböztet meg. Az egyezményes geokémiai referenciaként kiválasztott C₁ kondrit a szenes (szénhidrogén-tartalmú) kondritok közé tartozik, bonyolult ásványos összetételű (pl. oxidok: magnetit, spinell; szulfidok: troilit; szilikátok: szerpentin-ásványok, olivin, piroxén) típus. A kondritokat a belső Naprendszer „nyersanyagaiként” tartják számon, a Föld teljes összetételét tükrözik, a kondenzációra utaló legősibb összetételt képviselik (kondritos összetétel = Nap összetétele – gázok = belső bolygók összetétele).

A kondrit referenciához hasonló elven vezették be a **primitív földköpeny (primitive mantle, PM) összetételt**, mint viszonyítási alapot a magmás geokémiában. Ez az adatsor a Föld korai differenciációjához kapcsolható (földmag/core elkülönülése), a fémes

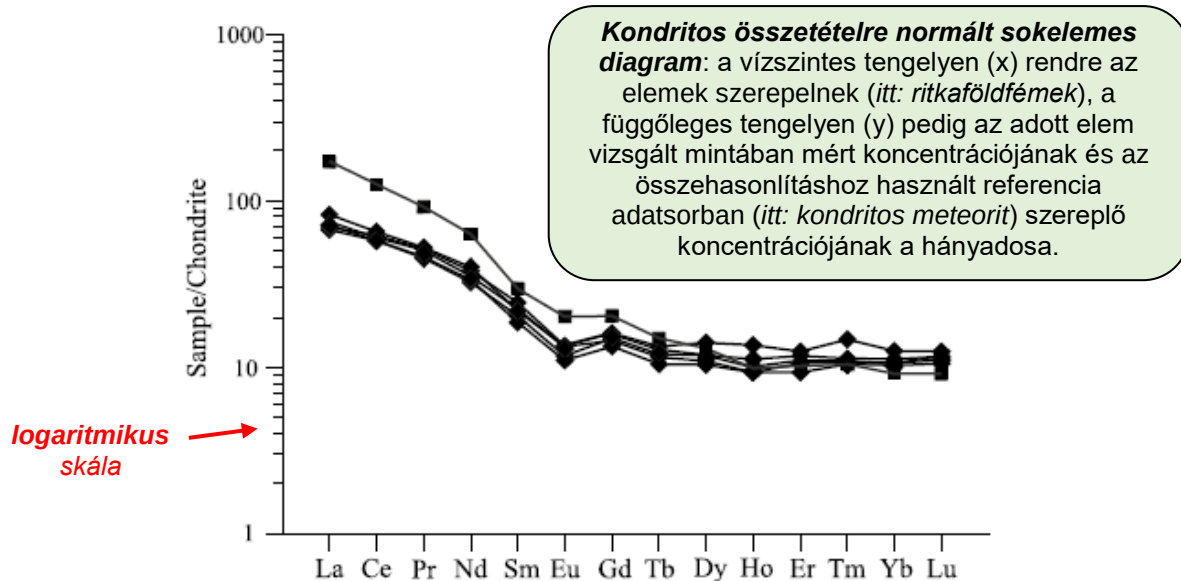
fázistól elkülönült ősi (primitív) szilikátos rész átlagos összetételét képviseli. Később a magmás differenciációs folyamatok következtében ez vált szét kémiai összetételét tekintve kimerült földköpenyre (*depleted mantle*) és gazdagodott földkéregre.



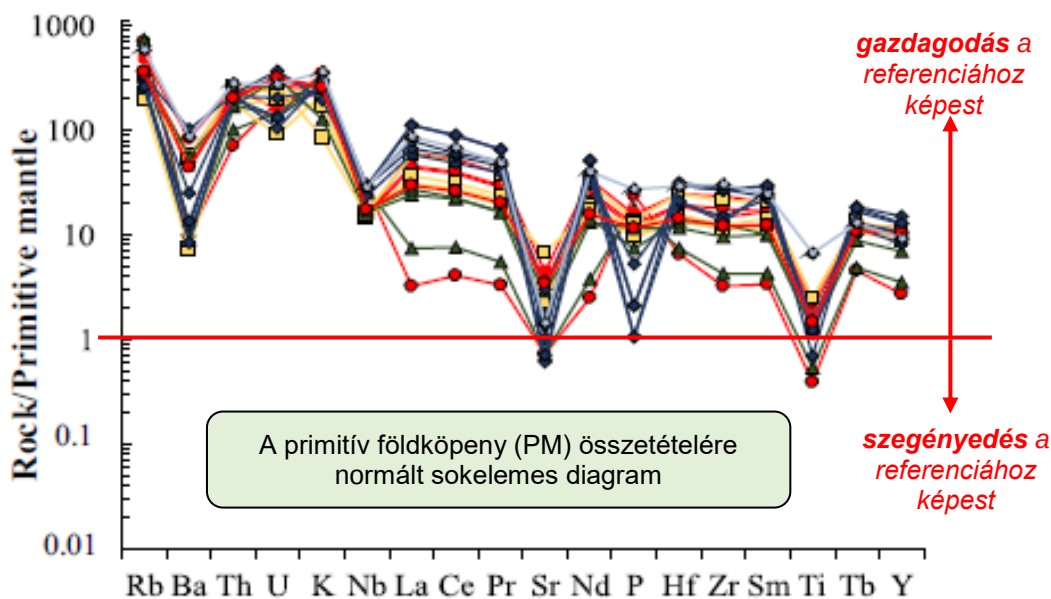
A kozmokémiai adatok szerint a teljes Naprendszer nagyjából egyszerre alakult ki ugyanabból a csillagközi gáz és poranyagból. Ennek az ősi, úgynevezett „primordiális” anyagnak az összetétele hasonló a legősibb kondritok (primitív meteoritok) összetételéhez, kivéve az illó elemeket (az erősen illó H, C, N, O és nemesgázok mennyisége szegényedik a C₁ meteoritokban a Nap fotoszférájához képest)

A magmás geokémiában olyan teljes kémiai összetételi adatsorokat is felhasználnak összehasonlításra, amelyek a Föld napjainkban megfigyelhető belső folyamataival és lemeztektonikai felépítésével hozhatók összefüggésbe. Ilyen referencia adatsor például az **óceánközépi hátságok bazaltjának (Mid-Ocean Ridge Basalt, MORB) összetétele**. Ez a leggyakrabban előforduló, a földköpeny felső részéből származó bazaltos magmatípust képviseli.

A törmelékes üledékes kőzetek és üledékek (pl. lösz, homok–homokkő, agyagkő) kémiai összetételének értelmezésekor a földkéreg becsült átlagos összetételére épülő referencia adatsorokat használnak fel. Ezek közül a legelterjedtebb **a felső kontinentális kéreg (FKK) átlagos összetétele (Upper Continental Crust, UCC)**, továbbá a finomszemcsés üledékek és üledékes kőzetek adatértelmezésekor használt átlagos agyagkő összetétel (archaikum utáni – 2,5 milliárd évesnél fiatalabb – ausztráliai palás agyagkő, azaz **post-Archean Australian shale, PAAS**).

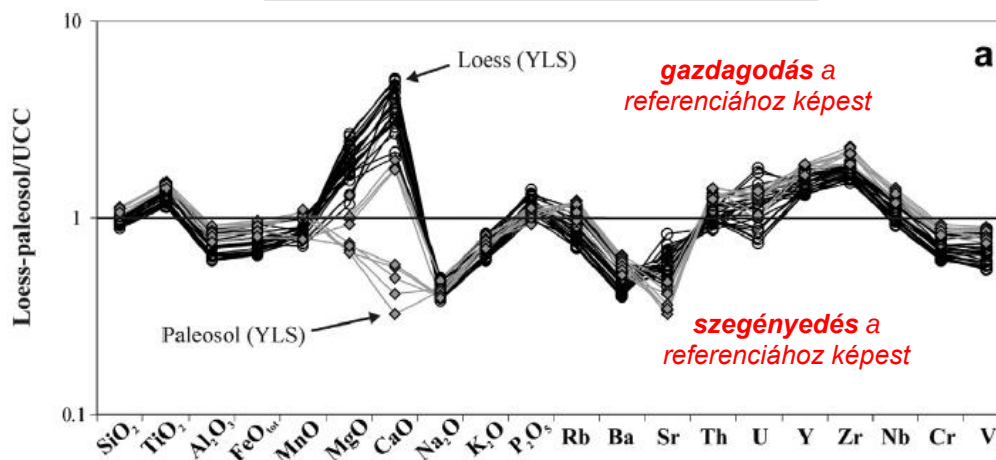


Ritkaföldfémek koncentrációjának összehasonlítása a kondritos referencia adatsorral a mélyfúrásokból ismert dél-dunántúli szilur (~430–440 millió éves) agyagpala rétegsor (Szalatnaki Agypala Formáció, Horváthertelend–1 fúrás) példáján



Fő- és nyomelemek koncentrációjának összehasonlítása a primitív földköpeny (PM) referencia adatsorral a permi Gyűrűfői Riolit Formáció közeteinek példáján

A felső kontinentális kéreg (UCC)
összetételére normált sokelemes diagram



Fő- és nyomelemek koncentrációjának összehasonlítása a felső kontinentális kéreg (UCC) referencia adatsorral a paksi lösz–paleotalaj szelvény mintáinak példáján

Önellenőrző kérdések (geokémiai adat és adatértelmezés):

1. Milyen két nagyobb csoportba sorolhatók a geoanalitikai módszerek? Jellemezze ezeket legalább egy-egy példa segítségével!
2. Milyen fő típusai vannak az analitikai mérést kísérő hibáknak?
3. Jellemezze (példákkal) az elvi vagy módszeres hibát!
4. Jellemezze (példákkal) a véletlen hibát és a kapcsolódó szakkifejezéseket!
5. Igaz-e az alábbi állítás? Az analitikai mérésekkel a valódi értéket pontosan meg tudjuk határozni, hiszen az elemzéseket gondos mérés esetén nem terhelhetik hibák.
6. A geokémiai adat értelmezésekor elsősorban mely elemek összetételét szokták a C₁ kondrit (meteorit) összetételéhez viszonyítani (pl. normált elemeloszlási diagramokon)?
7. Melyik referencia-összetétel (viszonyítási alap) tükrözi a kondenzációra utaló legősibb összetételt?
8. Melyik referencia-összetétel tükrözi az óceánközépi-hátság bazaltjának kémiai összetételét?
9. Melyik referencia-összetétel tükrözi az átlagos felső kontinentális kéreg kémiai összetételét? Mi ennek a geológiai jelentősége?
10. Milyen földfejlődési fázisra utal a "primitív köpeny" (PM) adatsor?

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>

Nagy B-né (1992): Műszeres analitikai módszerek és alkalmazásuk a geológiai anyagvizsgálatban, Tankönyvkiadó

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

Rudnick, R. L., Gao, S. (2003): Composition of the continental crust. In: Holland, H. D., Turekian, K. K. (Eds.), Treatise on Geochemistry 3, Elsevier-Pergamon

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>

Taylor S. R., McLennan S. M. (1985): The Continental Crust: its Composition and Evolution, Blackwell Scientific Publications LTD

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

Varga A. (2019): Híd a kémiához. A földtudományok általános, szerves és fizikai kémiai alapjai. Egyetemi tankönyv (elektronikus tananyag), Szegei Tudományegyetem, TTIK Földrajzi és Földtudományi Intézet, Szeged

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

A referencia adatsorokat bizonyos időközönként frissítik, pontosítják. Az új eredményeket általában szakkikkekben vagy szakkönyvekben publikálják.

Az adatértelmezésnél használt referencia adatsor forrását mindig fel kell tüntetni!