

ÉRTEKEZÉSEK
EMLÉKEZÉSEK

KLIBURSZKYNÉ
VOGL MÁRIA

A GEOKÉMIA
IDŐSZERŰ PROBLÉMÁI



62

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST



**ÉRTEKEZÉSEK
EMLÉKEZÉSEK**

ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

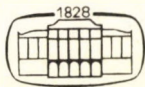
SZERKESZTI
TOLNAI MÁRTON

KLIBURSZKYNÉ VOGL MÁRIA

A GEOKÉMIA
IDŐSZERŰ PROBLÉMÁI

AKADÉMIAI SZÉKFOGLALÓ

1986. MÁRCIUS 21.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

A kiadványsorozatban a Magyar Tudományos Akadémia 1982. évi CXLI. Közgyűlése időpontjától megválasztott rendes és levelező tagok székfoglalói – önálló kötetben – látnak napvilágot.

A sorozat indításáról az Akadémia főtitkárának 22/1/1982. számú állásfoglalása rendelkezett.

ISBN 963 05 4431 8

© Akadémiai Kiadó, Budapest 1987,
Kliburszkyné Vogl Mária

Printed in Hungary

Előadásom tárgyául a geokémiának napjainkban erősen vitatott, megnyugtatóan távolról sem lezárt, de ígéretes témáját választottam, melyhez a magam részéről annyiban tudok hozzájárulni, hogy a téma egyes részleteiben növelem a vélemények, más esetben az ellenvélemények számát, egyes esetekben a bizakodók, máshol a kétkedők táborához csatlakozva.

A témával azonban érdemes foglalkozni, mert megközelítve a megoldást egyes földtani folyamatok jobb és biztosabb ismeretéhez nyerünk majd általa segítséget és mélyebb bepillantást.

Mielőtt erre az engem igen érdeklő tárgyra térnék, szeretnék egy rövid visszapillantással a geokémia fejlődésére és ezen belül a hazai geokémiai kutatás alakulására néhány mondatban kitérni.

A geokémia körülbelül hatvan éves múltjával még ma is a fiatal és felfelé ívelő fejlődési szakaszában lévő tudományágak egyikének tekinthető. A huszas évek göttingai és moszkvai geokémiai iskolái alapfeladatul tűzték ki az elemek és nyomelemek közettípusonkénti és földkéregbeli eloszlásának minél behatóbb megismerését, az eloszlás okainak kutatását és azok törvényszerűségeinek megfogalmazását.

Ez az alapfeladat még ma is fennáll, de a problémák kiszélesedtek, bonyolultabbakká váltak és messze túllépték az első elképzeléseket.

A geokémia az évtizedek alatt igen sokirányú hasznosítását bizonyította. A hasznosítás részben gyakorlati irányú, részben a földtan elméleti problémáinak megoldásához való hozzájárulás. A geokémiai prospekció az érc-kutatást, a szénhidrogén-kutatást segíti, a talajgeokémiának a mezőgazdaság látja hasznát. A biogeokémia a szerves élettal való kapcsolatra utal. Ezek a gyakorlati hasznosítás kiragadott példái. Azonban nem kevésbé értékesek azok az elméleti jellegű geokémiai módszerek, melyek a hasznosításnak egy magasabb szintű, földtani problémamegoldást célzó tevékenységének tekintendők. E célt szolgálja az ötvenes és hatvanas években erőteljesen fejlődésnek indult izotópgeokémia, mely részben a természetes, hosszú felezési idejű radioaktív folyamatok révén abszolút földtani koradatokhoz nyújt támpontot, a stabil izotópok geokémiája pedig főként kőzetgenetikai problémák megoldását segíti. Kifejlődött a kozmokémia, mely kezdetben meteoritvizsgálatokkal, majd később Hold-kőzet elemzésekkel járult hozzá elméleti ismereteink gyarapításához. A szerves geokémia fejlődése is olyan jelentőssé vált, hogy napjainkban már szinte önállóan élő altudományággá alakult. Elkülönülten tartanak izotópgeokémiai, kozmoké-

miai és szerves geokémiai konferenciákat, vitá-
üléseket. Az egyes altudományágak művelői
már alig tudják követni, áttekinteni, a rokon
tudományágakban elért új eredményeket.

Az utolsó évtizedek műszerezettségének
világszerte tapasztalható rohamos fejlődése, a
teljes automatizálásra való törekvés a nagy-
pontosságú elemzések számát oly mértékben
növelték, hogy a statisztikus értékelő mód-
szerek általános alkalmazást nyertek. Mind-
ezek a geokémia szerepét, hasznát és fontos-
ságát erőteljesen aláhúzták.

E fejlődés következtében a geokémia mint
alapkutatás merész lépésekre szánja magát.
A kőzetképződések paleohőmérsékletének
meghatározását kísérli meg, a petrogenetika
nyitott kérdéseit feszegeti, sőt földszerkezeti
következtetésektől sem riad vissza és beleszól
a Föld, sőt a naprendszer kialakulásának prob-
lémáiba is.

Mint említettem, az elméleti geokémiának
petrogenetikát érintő problémáira szeretnék
előadásomban kitérni, előtte azonban még a
hazai geokémiai kutatás fejlődéséről és jelen-
legi helyzetéről kell röviden szólnom.

Ha a geokémia történetének elmúlt hatvan
évet hazai vonatkozásaiban kívánjuk áttekin-
teni, akkor célszerű ezt a hatvan évet három
húsz éves időszakaszra bontani.

Az első húsz év, amely körülbelül 1945-ben
zárult, világviszonylatban is, de főleg nálunk a
nyitás, felkészülés időszaka volt. A hazai geo-

kémia ezen időszakban jutott az első optikai emissziós színekberendezésekhez, és ez már lehetővé tette a nyomelemkutatás első, tapogatózó lépéseinek megtételét. Tömeges vizsgálatokra ez időben még nem volt mód, de néhány érdekesebb földtani képződményünk, érceink, bauxitjaink, természetes vizeink szórvány elemzése már ekkor megindult, és e munkában a Földtani Intézet vegyi laboratóriuma úttörő munkát végzett.

A felszabadulást követő húsz év, vagyis a történetünk második szakasza volt talán az az időszak, melyben leginkább felzárkóztunk e tudományág világszínvonalához. Azt mondhatnánk „divatba jött” nálunk is a geokémia. Ipari kutatóhelyeink prospekciós célra rendszeresen kezdték alkalmazni, a vizsgálatok a tudományos kutatóhelyeken, intézetekben kezdtek rendszeressé válni, sorozatvizsgálatok készültek, melyekhez értékelő munkák is csatlakoztak. Műszerezettségünk lemaradása ebben az időszakban még nem volt nyomasztó, hiszen a bennünket környező országok is alig-alig voltak jobban ellátva.

Ez időszakra esik a hazai geokémia erőteljes elméleti fejlesztése is. SZÁDECZKY-KARDOSS ELEMÉR ekkor teljes figyelmével e tudományág felé fordult, eredményeinek szintézisét az 1955-ben megjelent „Geokémia” c. kézikönyve tartalmazza, mely értékében és terjedelmében is vetekszik az ugyanezen időszakban napvilágot látott a RANKAMA—SA-

HAMA szerzőpáros kézikönyvével és a nagy szovjet geokémikusok pl. FERSZMAN vagy SZAUKOV munkáival. Joggal mondhatjuk, hogy ez időszakban SZÁDECZKY iskolateremtő tevékenységet folytatott és sok új problémára felhívta figyelmünket.

Megindulnak az első hazai izotópgeokémiai munkák, továbbá a hazai uránérc kutatás kezdeti lépései is. Szénhamu nyomelemvizsgálataink a szerves geokémiai kutatás indulását jelzik. Megkezdtük a regionális ritkafémkutatás évtizednél hosszabb ideig tartó munkálatait. Ebben ismét a Földtani Intézet vette ki orosz-lánrészét.

A harmadik, az utolsó húsz esztendő hazai geokémiai kutatásaira az egyre növekvő lépéshátrány a jellemző. Műszerezettségünk a múlt-hoz képest, de főleg a világszínvonalhoz viszonyítva alig fejlődik. Míg az irodalomból és külföldi tanulmányútjainkon azt tapasztaljuk, hogy a módszerek sokrétűvé váltak, az eredmények megbízhatósága és száma egyre nő, a törekvés a műszerek teljes automatizálására irányul sokszor a mintavételtől kezdve a statisztikus értékelésig, sőt értelmezésig is.

Úgy érzem, hogy az utolsó évtizedek hazai elmaradottsága egy öngerjesztős folyamat. Mivel kellő időben, sőt hosszabb távon nem jutottunk sem számban, sem teljesítőképeségben elegendő világszínvonalú berendezéshez, ez a kutatóinkat elkedvetlenítette, mert érzik, hogy versenyképességük fokozatosan csök-

ken. Ez az elkedvetlenedés pedig egy általános érdektelenséget eredményezett, ami abban nyilvánul meg, hogy az alap kutatásokra fordítható amúgy is beszűkülő keretből a geokémia fejlesztésére csak morzsák jutnak.

Tisztelet azon néhány kollégánknak és kutatóhelynek az érdektelenség elleni szívós küzdelemért, amellyel a nehézségek ellenére is kiharcolnak egy-egy korszerűbb műszert és nemegyszer külföldi munkakapcsolatok révén jutnak korszerűbb vizsgálati lehetőségekhez. A jelen időszakban elsősorban három akadémiai kutatóhelyet kell kiemelni, melyekben eredményesen folyik a küzdelem a geokémia hazai lemaradása ellen. Az elméleti és szervetlen geokémia területén az Akadémiai Geokémiai Kutatólaboratóriumban, a szerves geokémia területén pedig a Miskolci Olajbányászati Laboratóriumban érnek el figyelemre méltó eredményeket. Szólni kell még az ATOMKI-ban folyó izotópgeokémiai munkákról; az itt működő kutatók a földtani háttértől izolált, számukra előnytelen helyzetükben is a hazai földtudományok számára hézagpótló eredményeket szolgáltatnak.

Néhány az egyetemeinken dolgozó vagy muzeológus kolléga korszerű geokémiai eredményeire figyelhetünk még fel.

Visszatérve most már az eredetileg kitűzött célokhöz, a geokémiának azokról a termodinamikai és kinetikai jellegű megfontolásairól szeretnék beszámolni, mely az irodalom tanú-

sága szerint napjainkban a kutatókat világszer-
te érdeklik és amellyel munkatársaimmal itt-
hon is megkíséreltünk foglalkozni. A prob-
léma lényege az elemek, főleg a nyomelemek
megoszlása a magmás kőzetek megszilárdu-
lásakor annak ásványai, illetve alapanyaga kö-
zött. A legtöbbet vizsgált két kőzettípus a sa-
vanyú granitoidok és a különböző bazaltféle-
ségek. A leggyakrabban vizsgált ásványok az
első típusnál a földpátok az utóbbinál pedig
az olivin és a piroxének. A legtöbbet vizsgált
nyomelemek a savanyú kőzetek esetében a
ritkaföldfémek, a bazaltos kőzeteknél a Ni, de
ez korántsem jelenti azt, hogy más elemekre
nem történtek meghatározások.

Érdeklődésemet ez a téma akkor keltette
fel, mikor kezembe került az 1977-ben Sedo-
nában (Arizona Államban) tartott konferencia
kiadványa. E konferencia témáját a „Kísérleti
nyomelem geokémia” összefoglaló címmel je-
lölték. A konferencia anyagát bemutató kiad-
ványfüzet 21 előadást tartalmaz teljes terjede-
lemben, néhány előadás más folyóiratban ke-
rült közlésre. A 21 előadás közül 14 foglalko-
zik a magmás kőzetek ásványai és annak alap-
anyaga közötti elemmegoszlással. Már ezekből
az előadásokból is kiderült, de az azóta meg-
jelent irodalomból még nyilvánvalóbb, hogy
a téma iránti érdeklődésnek két oka van. Az
egyik az a remény, mely az eljárásnak közvet-
len petrogenetikai hasznosításához fűződik, a
másik pedig az, hogy e módszert még ma sem

tekintik problémamentesnek és általánosan alkalmazhatónak, tehát szükségesnek látják a módszer továbbfejlesztését, finomítását.

A vélemények a módszer használhatóságát illetően két szélsőséges tábor között oszlanak meg, egyik oldalon a feltétlen hívők, a másik oldalon a módszer elvetői állnak, a legtöbben azonban a középúton haladva azokat a feltételeket és körülményeket kutatják, amelyek az érvényességet korlátozzák vagy az alkalmazhatóságát lehetővé teszik. Vannak akik a problémát elméleti, termodinamikai megfontolásokkal közelítik meg, mások modellkísérletekkel kísérik meg a megoszlási folyamatot szimulálni, és nagy számban vannak azok, akik a természetes kőzeteken és azok ásványain végzik sorozatos méréseiket. A megnyugtató megoldás még 1985-re sem bontakozott ki. Jellemzőek BRUCE WATSON (1985) nemrégien megjelent cikkének bevezető szavai: „A Henry-törvény alkalmazhatósága ásvány / likvid nyomelem megoszlásra a jelen geokémia irodalmának legellentmondásosabb témája.”

Magunk is szembe találoztunk a módszer problémáival, mikor PANTÓ GYÖRGY munkatársammal a hazai fiatalokú alkálibazaltokon és azok fő kőzetalkotó ásványain mértünk elemmegoszlásokat. Mégis azt mondhatjuk, hogy tapasztalataink nem egyértelműen kedvezőtlenek, bizonyos kompromisszumokkal inkább a használhatóságot igénylők táborához csatlakoznánk.

Munkánk elvégzése és közreadása után sem hagyott azonban a kérdés nyugodni és figyelemmel kísértem a legújabb irodalmi adatokat, főleg azokat, amelyek dolgozatunk megjelenése után íródtak. Ezek közül is főleg azokkal foglalkoztam, melyek a bazaltos alapanyagra és az olvadékából kristályosodó olivinre és augitra vonatkoznak.

Az elemmegoszlás problémájának felvetését sokan még GOLDSCHMIDT-ig vezetik vissza, de pontosabb fogalmazás, mely a mai vizsgálatoknak is alapját képezi, — ismereteim szerint — 1963-ból MC INTIRE-től származik.

Az elemmegoszlást valamely két- vagy többfázisú rendszerben az olvadékból való kristályosodásnál a Henry-törvény adaptálásával definiálták. Az egyszerűség kedvéért két fázist véve figyelembe, a likvid fázist és az abból kristályosodó valamelyik ásványt, a megoszlást a D anyagi együtthatóval lehet leírni oly módon, hogy ez az együttható valamely elemnek a két fázisban található koncentrációviszonyaival mérhető, tehát:

$$D = \frac{c_{\text{ásv}}}{c_{\text{likv}}}.$$

A D megoszlási együttható az egyes elemekre jellemző érték. A feltételezések szerint D értéke csak a kristályosodás hőmérsékletének függvénye és kevésbé függ a másik két para-

métertől, a nyomástól és a kérdéses elem eredeti, magmabeli koncentrációjától. Ha ez az egyszerű és idealizált formulázás feltétel nélkül helytálló lenne, akkor megcsillanhat a remény, amit sokan elfogadhatónak véltek, hogy a módszer minden további nélkül alkalmazható paleohőmérséklet mérésére.

Így pl. A. J. IRVING 1978-ban az addig megjelent irodalmi adatok alapján az $\ln D^{\text{Ni-t}}$ (az olivint és a bazalt likvidet figyelembe véve) a képződési hőmérséklettel a következő összefüggésbe hozta:

1600 °C-on	$\ln D^{\text{Ni}} = 1,00$
1400 °C-on	$\ln D^{\text{Ni}} = 1,50$
1200 °C-on	$\ln D^{\text{Ni}} = 2,00$
1100 °C-on	$\ln D^{\text{Ni}} \sim 2,50$

1100 °C alatt a Ni megoszlási együtthatójára vonatkozó adatok már nagyon szórnak. IRVING összesítő adatai alapján úgy tűnik, hogy a különböző szerzők által meghatározott D^{Ni} értékek jól megközelítik egymást, jelentéke nyebb szórást csak MYSEN (1978) adatai mutatnak. IRVING ezt azzal magyarázza, hogy MYSEN és munkatársai szélsőséges termodinamikai paraméterekkel dolgoztak, és a meghatározási módszerük is eltért a szokványostól, mert β -nyomjelző technikát alkalmaztak.

Az eljárás első megfogalmazója MC INTIRE két megszorításra hívta fel a figyelmet. Szerin-

te csak azokra a *nyomelemekre* alkalmazható a megoszlási törvény, melyek az ásvány képződésekor annak valamelyik főelemét helyettesítve lépnek a rácsba. Ezért is javasolja, hogy a Henry-képletben ne közvetlenül a koncentrációkat vegyük figyelembe, hanem azoknak azon főelemre normált alakját, melyet a rácsban helyettesít. Például a bazaltos olivin esetében a Ni-koncentrációk helyett azoknak Mg-ra normált értékével számolt.

A másik megszorítás, hogy szerinte a módszer az ásvány főelemeire nem lehet alkalmazni. Itt a koncentrációk olyan nagyok, hogy a rendszer termodinamikailag csak akkor tekinthető ideálisnak, ha a koncentrációk helyett aktivitásokkal, nyomás helyett pedig fugacitásokkal számolunk. Ez a kérdést kissé bonyolítaná.

Meg szeretném azonban jegyezni, hogy a saját méréseinknél, pl. a Ni módszernél, megkísértem a Ni-koncentráció értékek helyett, azoknak Mg-ra normált adataival számolni és kedvezőtlen tapasztalatokat nyertem, az eredmények bizonytalanabbá váltak.

Azt vélem, hogy ez a bizonytalanság magyarázható. A Mg és a Ni koncentrációja között nagyságrendi különbségek vannak. Azonban Mg, ha változó is az érték, mindig viszonylag olyan sok, hogy a Ni helyettesítést nem befolyásolja, illetve nem akadályozhatja. Viszont a Ni-tartalomnak az igen változó

mennyiségű Mg-mal való osztása az eredményt igen torzíthatja.

A Mc Intire-féle másik megszorítás sem egyértelműen elfogadott, mert a megoszlásokat a főelemekre, így az olivin esetében a Fe-ra és a Mg-ra is sok szerző használhatónak véli. Ezt a tapasztalatot is helyénvalónak gondoljuk. Bazalt-olivinjeinkben a fayalit/forszterit aránnyal számolt értékeink tendenciájukban összhangban voltak az egyéb módszerekkel nyert eredményeinkkel.

Saját tapasztalataink nyomán és a legújabb irodalmi adatok figyelembevételével számomra most az a feladat adódott, hogy a témakörrel kapcsolatos problémákat rendszerezsem és ahol lehet a felmerült alternatívák között állást foglaljak. Előre kell bocsátanom, hogy ez nem mindig sikerült, mert sokszor volt a mérleg két serpenyőjében egyenlő számú és súlyú érv.

A vizsgált problémacsoportok a következők:

1. Jogos-e a Henry-féle megoszlási törvény alkalmazása olvadékból történő kristályosodás esetére?

2. A bazalt ásványainál mely elemekre, illetve elemcsoportokra alkalmazható a módszer?

3. Melyek azok a koncentrációhatárok, melyek mellett a megoszlási törvények érvényesek? E két utóbbi kérdéscsoport tulajdonkép-

pen összefügg, ezért majd összevontan tárgyaljuk.

4. Mi az oka az ásványokban gyakran tapasztalható elemkoncentráció zónásságnak, amit az olivinek esetében mi is rendszeresen tapasztaltunk?

1. sz. kérdéscsoport

Már előljáróban említettem a vélemények megoszlását. Most ehhez csak annyit fűzök hozzá, hogy e kérdés a mai napig sem jutott nyugvópontra, annak ellenére, hogy ez a módszer létjogosultságának kulcskérdése.

Megemlítendő DRAKE és HOLLOWAY (1981) munkája, melyben a szerzők arról számolnak be, hogy laboratóriumi modellkísérletekkel megerősítették, hogy a Ni megoszlása az olivin és a likvid között széles koncentrációhatárok között követi a Henry-törvényt.

Idézhetek azonban egy, a közeli hónapokban (1985) megjelent munkát is, melynek szerzője a már idézett B. WATSON. Modellkísérletekkel a Henry-törvény általános érvényességét igazolta és megállapította, hogy a mért megoszlási együtthatók függetlenek a kezdeti koncentrációtól, írását azzal zárja, hogy „vissza kell állítani a bizalmat a természetben lejátszódó folyamatok kísérleti tanulmányozásával szemben”.

A magunk részéről e kérdéssel kapcsolatban a következő álláspontra helyezkedtünk. Mivel szerény kísérleti körülményeink az egyes elemek megoszlási együtthatójának újrahatárolását nem tették lehetővé, elfogadva az irodalomban található együtthatókat, a bazaltjainkon és azok ásványain egyidejűleg több elem megoszlását mértük, így meghatároztuk a Ni, a Mn, a Mg megoszlását és a Fe/Mg olivinbeli arányát. Az volt tehát a célunk, hogy a különböző módszereket egymással igazoljuk. Eredményül azt nyertük, hogy bár paleohőmérsékletet az eredményeinkből nem mérünk számolni, mégis a bazaltképződések egy kielégítő sorrendiségének becslését tették lehetővé.

Fel kell figyelniük azonban arra, hogy a megoszlások tanulmányozásában egy új szemlélet kezd párhuzamosan kialakulni. D. J. LINDSTROM 1983-ban kihangsúlyozta azt a már régebben is felvetett gondolatot, hogy a nyomelemek megoszlása ásvány és olvadék között nem tekinthető egyensúlyi folyamatnak, ezért úgy tudjuk az elemmegoszlást kvantitatívabbá tenni, ha a megoszlást kinetikai szemlélettel közelítjük. Hivatkozik arra, hogy egyes szerzők holdkőzeteken laboratóriumi kísérleteket hajtottak végre, és a kőzet-olvadék különböző hűlési sebességeinél a képződő ásványok nyomelem-koncentrációi különbözők voltak. A különbözőségeket vagy a késleltetett kristálymagképződés, vagy az ás-

ványok növekedési sebességének különbözősége okozhatja. A hülési sebesség jelentőségét azt hiszem könnyű belátni.

A kinetikai szemléletet újabban több szerző is magáévá teszi, ez abban is megnyilvánul, hogy a Henry-törvény helyett sokan a fizikai kémiából ismert Rayleigh-típusú szórás-törvényt alkalmazzák. Figyelemre méltóak ALLEGRE, MINSTER és munkatársai munkái (1976 és 1977), akik a magmafejlődés frakcionált kristályosodási folyamatával foglalkoztak.

Okfejtésüket leegyszerűsítve a következőkben vázolom:

Ha feltételezzük, hogy a magma kristályosodási folyamata a Rayleigh-féle szórási törvényt követi, akkor valamely i indexszel jelölt elem koncentrációja a likvid fázisban így fejezhető ki:

$$k_1^{(i)} = k_{0,1}^{(i)} \cdot f^{(D^{(i)}-1)}, \quad (1)$$

ahol az i indexet azért tettem zárójelbe, mert nem hatványkitevőt jelent.

$k_1^{(i)}$ jelenti az i elem koncentrációját a likvid fázisban,

$k_{0,1}^{(i)}$ az i elem koncentrációját a magma kezdeti állapotában,

f a maradék likvid fázis súlyaránya,

$D^{(i)}$ az i elem megoszlási egyensúlya a szilárd és likvid fázis között.

Hogy a további számításokon bizonyos egyszerűsítéseket lehessen végrehajtani, az i indexű elemet a higromagmatofil elemek közül választják ki. Ezek az elemek a likvid fázishoz nagy affinitást mutatnak, tehát az ásványfázisba csak kis hányaduk kerül, vagyis a megoszlási együtthatójuk $D^{(i)} \ll 1$. Ilyen higromagmatofil elemek pl. a Th, Ta, Nb, Zr, Hf, Ti, V, Ce, La. Ha tehát a $D^{(i)}$ nagyon kicsi érték akkor az (1) egyenlet így egyszerűsödik:

$$k_1^{(i*)} = k_{0,1}^{(i*)} \cdot \frac{1}{f}, \quad (2)$$

ahol a * jelzés a higromagmatofil elemet jelképezi. (2)-ből az f értékét meghatározhatjuk:

$$f = \frac{k_{0,1}^{(i*)}}{k_1^{(i*)}},$$

és ezt az (1) egyenletbe visszahelyettesítve:

$$k_1^{(i)} = k_{0,1}^{(i)} \left[\frac{k_{0,1}^{(i*)}}{k_1^{(i*)}} \right] (D^{(i)} - 1) \quad (3)$$

vagyis az f értéket kiküszöböltük. Így olyan egyenletet nyertünk, melyet logaritmikus alakban felírva bármely elemre, melynek megoszlási együtthatóját kísérletileg már meghatá-

roztuk, módunk van az eredeti magma $k_{0,1}^{(i)}$ koncentrációjára felvilágosítást nyerni.

Az irodalomban található bonyolultabb számításoknak ez a leegyszerűsített lényege. Különböző szerzők alapjaiban nem nagyon eltérő okfejtéssel jutnak el valamely i elemnek az eredeti magmában lévő koncentrációjához. Ha az előbb vázolt megfontolást n számú elemre vonatkoztatjuk, akkor a $k_{0,1}^{(i)}$ értékek egész sorozatát nyerhetjük, ahol az $i = 1, 2, \dots, n$, és a magma eredeti kémiai összetételét egy R_0 n dimenziós vektorral fejezhetjük ki, ahol

$$R_0 = \begin{vmatrix} k_{0,1}^{(1)} \\ k_{0,1}^{(2)} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ k_{0,1}^{(n)} \end{vmatrix}$$

ilyen alakban írható. Ha a kezdeti magma a fejlődése során más geológiai hatások alá is kerül (pl. újraolvadás stb.) akkor az R_0 vektor R_1 vektorrá, vagy több hatás esetén R_2 stb. vektorokká változik, ahol a vektorok elemei a folyamat hatására megváltozott koncentrációk.

A legújabb irodalom szerint az itt bemutatottnál bonyolultabb matematikai műveletek-

kel petrogenetikai folyamatok modellezéséhez jutottak. E kérdés részletesebb további taglalására azért nem térek ki, mert csak más szerzők (pl. MINSTER és mtsai) gondolatmenetét idézhetném. Magunk e kérdés továbbfejlesztéséhez jelenlegi műszerezettségünkkel hozzájárulni nem tudunk. A munkatársaim birtokában lévő elektronmikroszkop érzékenysége ugyanis nem olyan nagy, hogy a higromagmatofil elemeknek az ásványokban jelentkező igen kis koncentrációit kellő pontossággal meg tudjuk határozni. E nélkül pedig az itt vázolt egyszerűsítések nem végezhetőek el.

Ilyen előzmények után meglepő, hogy az előbb említett MINSTER (1977) cikk megjelenését követően még nyolc év múltán is olyan közleményekre találhattam, melyekben a Henry-féle megoszlási törvényt érvényesnek, használatát jogosultnak mondják. Ezek közül kettőt említek, az egyik DOSTAL és munkatársainak 1983-ban megjelent cikke. Ők arról számolnak be, hogy egy napjainkban is aktív bazaltvulkánosság termékeit vizsgálták. A vizsgált bazalt a Kis-Antillák vulkáni szigetív egyik szigetéről, a St. Vincent sziget legutóbb (1979) is aktív vulkánjának anyaga. A Soufrière vulkán lágójának 16 reprezentatív mintáját elemezték fő- és nyomelemekre. A 16 minta közül 10 a történelem előtti kitörésből származik, 3 minta 1092-ből, 3 pedig az 1979-es kitörés anyaga. Vizsgálták a szeparált ásványmintákat és az üveges alapanyagot is. Az alkal-

mazott módszer részben atomabszorpció volt, részben neutronaktivációs eljárás. A minták alkáli bazaltok voltak. Az olivin magas Ni-tartalom mellett viszonylag kevés Cr-, V-, és Cu-tartalmat mutatott. A vizsgálataik az irodalmi adatokkal jól egyező Ni-megoszlást szolgáltatnak az olivin/klinopiroxén ásványok között. Képződési hőmérsékletet is számoltak, ez kb. 1147 °C-nak adódott.

A másik említésre érdemes cikk FRENKEL és ARISZKIN tollából 1984-ben a Geokhimiában jelent meg. Ebben az olvadékok egyensúlyi és frakcionációs kristályosodási modelljére számítógépes eljárásukat mutatják be. Szerintük az egyensúlyi megoszlás a nyomelemekre érvényes, mert ezeknek koncentrációváltozása a magmafejlődés során az alapanyagban lényegtelen. Csak a makroelemek azok, melyeknek változása frakcionációt idéz elő. A kidolgozott algoritmusuknál ezt a megfontolást figyelembe vették. A számítógépes modellek eredményeit a természetes kőzeteken végzett ellenőrző mérésekkel összhangban lévőnek találták.

2. és 3. sz. kérdéscsoport

Ezek a kérdéscsoportok arra vonatkoznak, hogy mely elemekre és milyen értékhatárok között érvényes az egyensúlyi megoszlási tör-

vény? Itt ismét ellentmondó tapasztalatok és felfogások ütközéséről kell szólnom.

A legtöbb szerző szerint a Henry-törvény csak nyomelemekre alkalmazható. Kérdés marad, hogy ez is milyen koncentrációhatárok között? Pl. a már említett DRAKE és HOLLOWAY 1981-ben közzétett munkájuk szerint laboratóriumi modellkísérleteket végeztek a bennünket érdeklő Ni megoszlásáról a bazaltos olivinben. Az említett szerzők szerint az érvényesség határa igen tág: a Ni-megoszlás 10 és 40 000 ppm között használható paleohőmérséklet mérésére is. Ellentétes véleményt MYSEN cikkeiből olvashatunk, szerinte az érvényességi határ mindössze 10 és 1000 Ni ppm között van.

A kiemelt példák csak a szélsőséges véleményeket tükrözik, nem térünk ki az ezek között megoszló adatokra.

Nem szabad azonban említés nélkül hagyni azt a törekvést, hogy az olivinek ferros és magnézium arányából, tehát a lényeges makroelemekből is számítottak képződési hőmérsékletet.

A geokémiában, már szinte klasszikusnak tekinthető az a felismerés, hogy a bazaltos magma kristályosodási trendjének arányában az olivin Mg/Fe aránya csökkenő érték, vagyis a kristályosodás előrehaladásakor a forszterit csökken, a fayalit pedig nő. Ez a megfigyelés bizonyára nem vezethető vissza a Henry-törvényre. Sokan feltételezték, hogy a Fe_2SiO_4 -

- Mg_2SiO_4 olivinoldatok egyszerű termodinamikai törvényeknek engedelmessé válnak. WOOD és KLEPPA e kérdést 1981-ben újra vizsgálták és arra a megállapításra jutottak, hogy amennyiben a Fe^{2+} – Mg^{2+} cseréhez kapcsolódó entalpiaváltozás a két fázis között nagy (pl. az olivint és más ferro-magnézium tartalmú ásványt tekintve két fázisnak) és a D megoszlási együttható lényegesen eltér az 1-től, akkor a két fázis Fe^{2+} és Mg aránya geotermométerként használható. A forszterit/fayalit módszert mintáinkon mi is kipróbáltuk és az egyéb alkalmazott módszerekkel tendenciájukban egyezést tapasztaltunk, de az ebből számított paleohőmérsékleti adatok minden más módszertől a legnagyobb eltérést mutatták.

A főelemek megoszlásának használatát azok ellenzői azért nem tartják helytállónak, mert míg a nyomelemek helyettesítőként akadálytalanul beléphetnek a szilárduló ásványba, addig a főelemek akadálytalan belépését sztöchiometriai korlátok szabályozzák. Lehetséges, hogy ez sok ásvány és sok makroelem esetében reális aggály, a bazaltos olivin esetére azonban sok kutatónak volt kedvező tapasztalata.

4. sz. kérdéscsoport

Ez az ásványok, a mi esetünkben a bazalt ásványainak zónásságára vonatkozik. E kér-

déssel azért is kell foglalkoznom, mert a saját vizsgálatainknál is talákoztunk az olivinek erős összetételbeli zónásságával. E témában azóta hazai szerzőtől, NAGY GÉZA fizikus-tól is megjelent egy figyelmet érdemlő tanulmány, mely ugyanazokra a bazaltmintákra vonatkozik, amelyekről a mi számunkra is készítette az elektronmikroszondás vizsgálatokat.

NAGY GÉZA dolgozatának bevezetőjében említi, hogy a kémiai zónásság kialakulásának mechanizmusában a vélemények megoszlanak. Az egyik értelmezés szerint a zónásságot a kristály növekedése közben az alapanyag koncentrációváltozása okozza, a másik felfogás szerint a zónásság az ásványban lezajló diffúzió eredménye.

Előrebocsátom, hogy méréseinknél a zónásságot mint kísérleti nehézséget, hibaforrást tekintettem és úgy kísértem meg kiküszöbölni, hogy a különböző zónákban mért koncentrációértékek átlagával számoltam. Ez a megközelítés talán helyes volt, legalábbis az eredmények összevetéséből úgy tűnik. El kell azonban ismerni, hogy ez az eljárás a probléma gyökerét, a koncentráció zónásságának kialakulását nem tárja fel. Akár az egyik, akár a másik elméletet fogadjuk el, az átlaggal való számolás volt az egyetlen járható út a hibaforrás gyakorlati csökkentésére.

Nézzük meg részletesebben a kétféle elképzelést. Mindkét felfogásból néhány reprezentatív gondolatmenetet emelünk ki.

Az olvadék koncentrációváltozásából STORMER (1973) a következő megfontolással vezette le a zónásságot. A bazaltos olivin Ca-tartalmát tanulmányozta. Előljáróban megemlíti, hogy Ca-zónásságot főleg a nefelinitekből és a bazanitlávákból származó olvinekben tapasztalt, a tholeiites (ilyenek pl. a Hawaii-szigeti lávák) és más szilíciumban dúsabb lávák olivinjeiben alig észlelt Ca-tartalmat, így ennek zónásságával sem találkozhatott. Ezeknél inkább a Mg/Fe arány zónássága volt feltűnő. E megfigyelések azt a gondolatot ébreszthették benne, hogy a Ca-zónásság kialakulásában a nyomáson kívül a Si aktivitása fontos tényező. Ha normális Mg/Fe trendet és a Ca-ban zónásság menti növekményt nem talált, akkor ez szerinte arra enged következtetni, hogy a kristályosodás viszonylag konstans nyomáson ment végbe.

Reszorpcióra utaló folyamatot a vizsgált olivinjeinek mikroszkópi képe nem mutatott, így ez a szerző a jelenséget növekedés alatt bekövetkező zonációs folyamatnak tekinti.

Mielőtt még az ellenvélemények egyik kiválasztott példájára térnék, röviden említést teszek néhány más szerző megfigyeléséről, hogy érzékeltessem a kérdés bonyolultságát.

LINDSTROM 1983-ban megjelent munkájában a zónásságot illetően többféle megfigyelést tesz. Bazalt olvadékokon végrehajtott hűlési kísérletekből arra következtetett, hogy különböző hűlési sebességnél az ásványnövek-

ményekben különböző nyomelem-koncentrációk figyelhetők meg. Az elemek megoszlása különböző lehet a növekedés alatt a különböző krisztallográfiai irányokban. Ez a megfigyelés különösen a szektorzónás piroxénekre vonatkozik.

VILLEMANT és munkatársainak 1981-ben megjelent dolgozatából arra a megfigyelésre kapunk adatokat, hogy a megoszlási koefficiens láthatóan szisztematikusan változik a magma differenciációs trendje szerint. A megfigyelései során ő is, mint több más szerző kiemelten tárgyalja a higromagmatofil elemeket, az átmeneti elemeket és az alkáli-, illetve földalkálifémeket. A higromagmatofil elemek viselkedéséről már volt szó az elemmegoszlások kinetikai szemléletének tárgyalásánál. Átmeneti elemek közé azokat sorolják, melyeknek a megoszlási együtthatója nagyobb 1-nél, és a kinetikai szemlélet szerint ez az érték a differenciáció során növekszik. Az alkálifémek megoszlási koefficiense valamivel kisebb 1-nél, az alkáliföldfémeké viszont nagyobb. A Cs kivételével a megoszlási együtthatók e csoport elemeinél a frakcionáció során meglehetősen szabályszerűen változik, a Cs anomális viselkedésére azt a magyarázatot adják, hogy a hidrotermális hatásoknál vagy más kőzetelváltozási folyamatoknál ez az elem nagy mozgékonytságot mutat, és ez a megoszlási tényezőjének értékét látszólag megváltoztatja.

NAGY GÉZA munkatársunk a diffúziós elmélet híve. Az 1983-ban megjelent cikkéből látható, hogy megfontolásainál számára kiindulási alap J. CRANK könyve (1950), mely a diffúzió matematikáját tárgyalja és W. JOST munkája (1952), mely a szilárd, cseppfolyós és gázfázisokban megfigyelhető diffúziót ismerteti. A felhasznált elméleteket az adott konkrét esetre nemcsak adaptálta, hanem lényegesen továbbfejlesztette.

Vizsgálatánál azokkal az olivinekkel dolgozott, amelyek a mi munkánkban is szerepeltek. Az olivinekben a vas-magnézium diffúzióját modellezte. Meghatározta az ásvány külső felületére lehetőleg merőleges metszetekben a hűlés alatti Fe diffúziót, ebből paleohőmérsékletet és hűlési sebességet is számolt. HART (1981)-hoz hasonlóan ő is feltételezte, hogy a diffúzió hőmérsékleti függésére egy Arrhenius-törvényhez hasonló képletből lehet kiindulni.

A kérdés vitatott részének megítélésére túl kevés és nem elég nagy pontosságú adatok állnak rendelkezésemre. Az elektronmikroszondával nyert adatok általam nem ismert irányú metszetekből készültek, mégis elárulnak egy-két jelenséget, amit itt érdemes megemlíteni. Kivétel nélkül minden olivinszemcsében a legtöbb Mg-ot mindig a szemcse közepén, a legkevesebbet mindig a széleken mérték. Ugyanez a vasra fordítva áll, ennek értéke a szélék felé növekszik. A Mg-tartalommal a Ni áll kor-

relációban, a Fe-sal pedig a Mn. Bármennyire általános volt is ez a tapasztalat, önmagában még nem elegendő ahhoz, hogy az ellentétes vélemények között állást lehessen foglalni.

NAGY GÉZA paleohőmérsékleti adatait megtekintve, azok a Mn megoszlásából számított pleohőmérsékleti adataimmal kb. 100°-os hibahatárral (átlagérték) egyezést mutatnak. Munkánk közlésekor nem adtam meg hőmérsékleti adatokat, mert nem találtam megnyugtató egyezéseket. Most mégis a Mn megoszlásából számolt eredményeimet a NAGY G. féle adatokkal való összehasonlítás kedvéért közlöm:

Bazaltminta lelőhelye	Paleohőmérsékleti adatok	
	Nagy Géza	Vogl M.— Pantó Gy.
Badacsony	1070 °C	1180 °C
Szentgyörgyhegy	nincs adat	1140 °C
Uzsa	1060 °C	1120 °C
Haláp	960 °C	1150 °C
Somló	nincs adat	1160 °C
Sághegy	1055 °C	1100 °C
Pécskő	1010 °C	nincs adat
Salgó	nincs adat	1210 °C
Eresztvény	1250 °C	1300 °C
Somoskő	nincs adat	nincs adat

Az igazság kedvéért meg kell említenem, hogy a Mn megoszlásából számított paleohőmérsékletek a többi alkalmazott módszerhez képest

viszonylag a legalacsonyabb adatokat szolgáltatatták.

Mielőtt a 4. sz. kérdéscsoportot is lezárnám egy jelentős cikkre kell még a figyelmet felhívnom, ami az idekapcsolódó ellentmondások feloldásában segíthet. J. H. PEARCE (1984) kanadai kutató a munka szerzője. Szerinte a zónásság reális meghatározásának az a lényeges követelménye, hogy a vizsgált ásványmetszet átmenjen a kristály centrumán és egy vagy több felszínirányra merőleges legyen. Annak a valószínűségét számította, hogy egy tetszőleges metszet éppen ilyen ideális tulajdonságokkal rendelkezzen. Szerinte az irodalomban a zónásság okairól felmerült ellentmondások oka inkább geometriai, mint geokémiai természetű.

A nyitott problémák további felsorolása helyett meg szeretném említeni saját megítélésemet a „hogyan tovább?” kérdésben.

Elismerem a földtani jelenségek magyarázatára egyre gyakrabban alkalmazott modellkísérletek hasznosságát. Napjainkban a modellkísérletek már két irányban is kibontakoznak, a laboratóriumi körülmények mellett végzett kísérleteken kívül egyre gyakrabban találkozunk matematikai modellezésekkel is. Mindkét esetben azonban figyelembe kell vennünk, hogy a sokparaméteres természeti folyamatok tényezőinek mindegyike a modellezéseknél egyik vagy másik okból nem vehető figyelembe. A matematikai modellezésnél a számítá-

sok egyszerűsítésére mindig kikötéseket, hátfeltételeket szabnak, ezeket a természetes folyamat nem ismeri. A laboratóriumi kísérletek pedig a földtani jelenségek „steril” körülmények melletti reprodukálását jelentik, szintén lényeges paraméterek elhagyásával.

Lehet, hogy álláspontom konzervatív, de én legjobban a természet által létrehozott kőzet- és ásványvégtermékek vizsgálatában hiszek. Ezek a végtermékek tanúbizonyságai lehetnek a természetben valóban lejátszódó komplex fizikai-kémiai és földtani folyamatoknak (pl. újraolvadás vagy mellékkőzet-beolvasztás). Nagyszámú természetes anyagon végzett mérés statisztikus értékelése és a modellkísérletekkel való összevetése hozhatja meg talán a várt eredményt, ami a geokémia fejlődéstörténetében ismét új mérföldkő lesz.

IDÉZETT IRODALOM

- ALLEGRE, C. J. és munkatársai (1977): Systematic use of trace elements in igneous processes. Part I. *Contrib. Mineral. Petrol.* **60**, 57–75.
- CRANK, J. (1956): *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford.
- DOSTAL, J. és munkatársai (1983): Partition coefficients of trace elements application to volcanic rocks of St. Vincent, West-Indies. *Geoch. Cosm. Acta* **47**, 525–533.
- DRAKE, M. J., HOLLOWAY, J. R. (1981): Partitioning between olivine and silicate melt, the "Henri's law problem" reexamined. *Geoch. Cosm. Acta* **45**, 431–437
- FRENKEL, M. Ya., ARISKIN, A. A. (1984): Bazaltos olvadékok egyensúlyának és frakcionált kristályosodásának számítógépes szimulációja. (oroszul). *Geokhimija* **10**, 1419–1431.
- HART, S. R. (1981): Diffusion compensation in natural silicates. *Geoch. Cosm. Acta* **45**, 279–291.
- IRVING, A. J. (1978): A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning. *Geoch. Cosm. Acta* **42**, 6/a. 743–770.
- JOST, W. (1952): *Diffusion in solids, liquids, gases*. Academic press, New York.
- LINDSTROM, D. J. (1983): Kinetic effects on trace element partitioning. *Geoch. Cosm. Acta* **47**, 617–622.
- McINTIRE, W. L. (1963): Trace element partition coefficients, a review of theory and applications to geology. *Geoch. Cosm. Acta* **27**, 1200–1264.
- MYSEN, B. O. (1979): Nickel partitioning between olivine and silicate melt: Henry's law revisited. *Amer. Mineral.* **64**, 1107–1114.
- NAGY, G. (1983): Cooling history of young Hungarian basalts based on zoning olivine phenocrysts. *Acta Geol. Hung.* **26**, 321–339.
- PEARCE, I. H. (1984): The analysis of zoning in magmatic crystals with emphasis olivine. *Contr. Min. Petrol.* **86**, 149–154.

- STORMER, J. C. Jr. (1973): Calcium zoning in olivine and its relationship to silica activity and pressure. *Geoch. Cosm. Acta* **37**, 1815–1821.
- VILLEMANT, B. és munkatársai (1981): Distribution coefficients of major and trace elements; fractional crystallization in the alkali basalt series of Chaîne des Puys (Massif Central, France). *Geoch. Cosm. Acta* **45**, 1997–2017.
- VOGL, M.–PANTÓ, Gy. (1983): Geochemistry of the young alkaline basaltic volcanism in Hungary. In "The significance of trace elements in solving petrogenetic problems ...". Theophrastus Publications S. A. Athens 233–256.
- WATSON, E. B. (1985): Henry's law behavior in simple systems and in magmas: Criteria for discerning concentration-dependent partition coefficients in nature. *Geoch. Cosm. Acta* **49**, 917–923.

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda főigazgatója

Felelős szerkesztő: Nagy Tibor

A tipográfia és a kötéstervezés Löblin Judit munkája

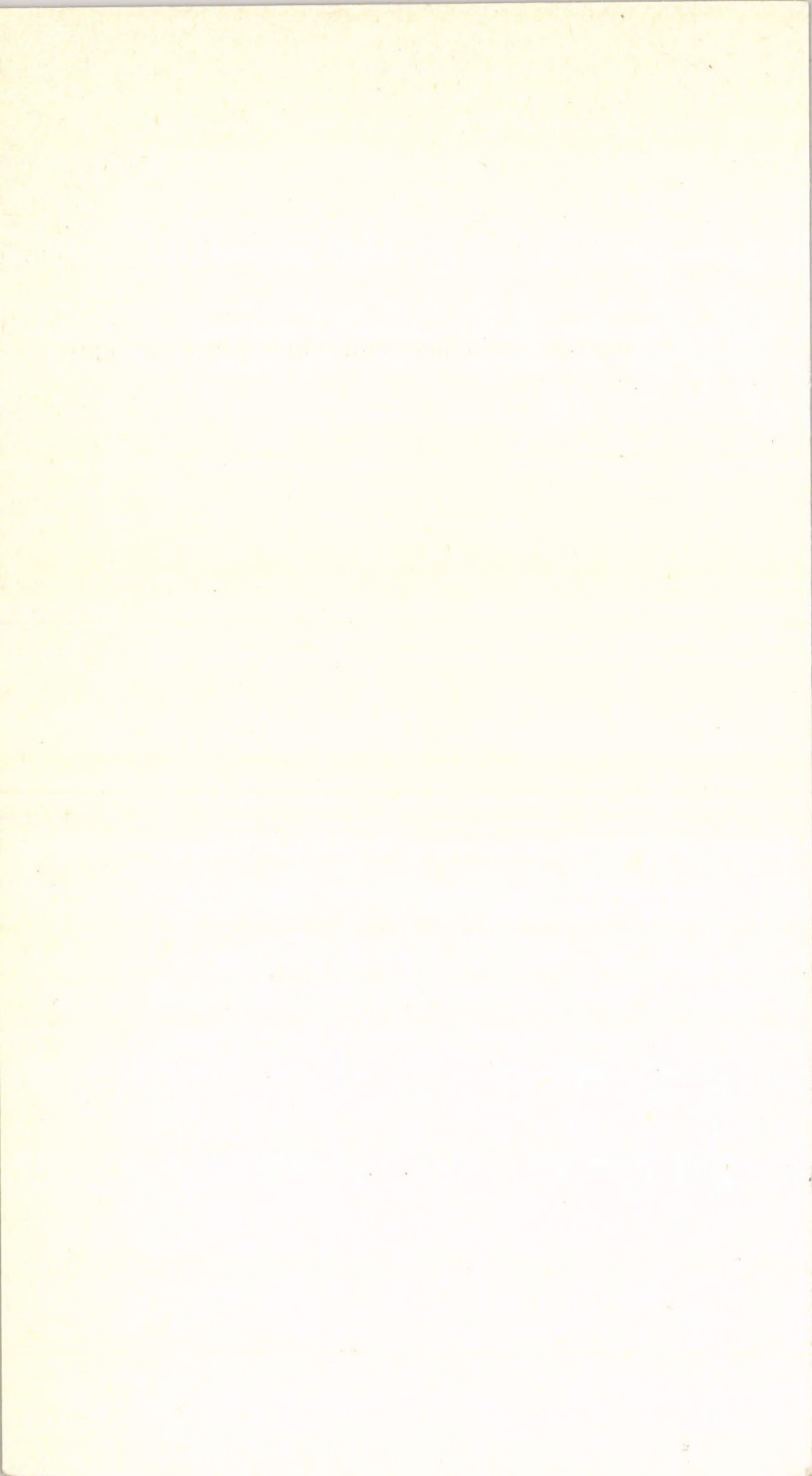
Műszaki szerkesztő: Kerek Imréné

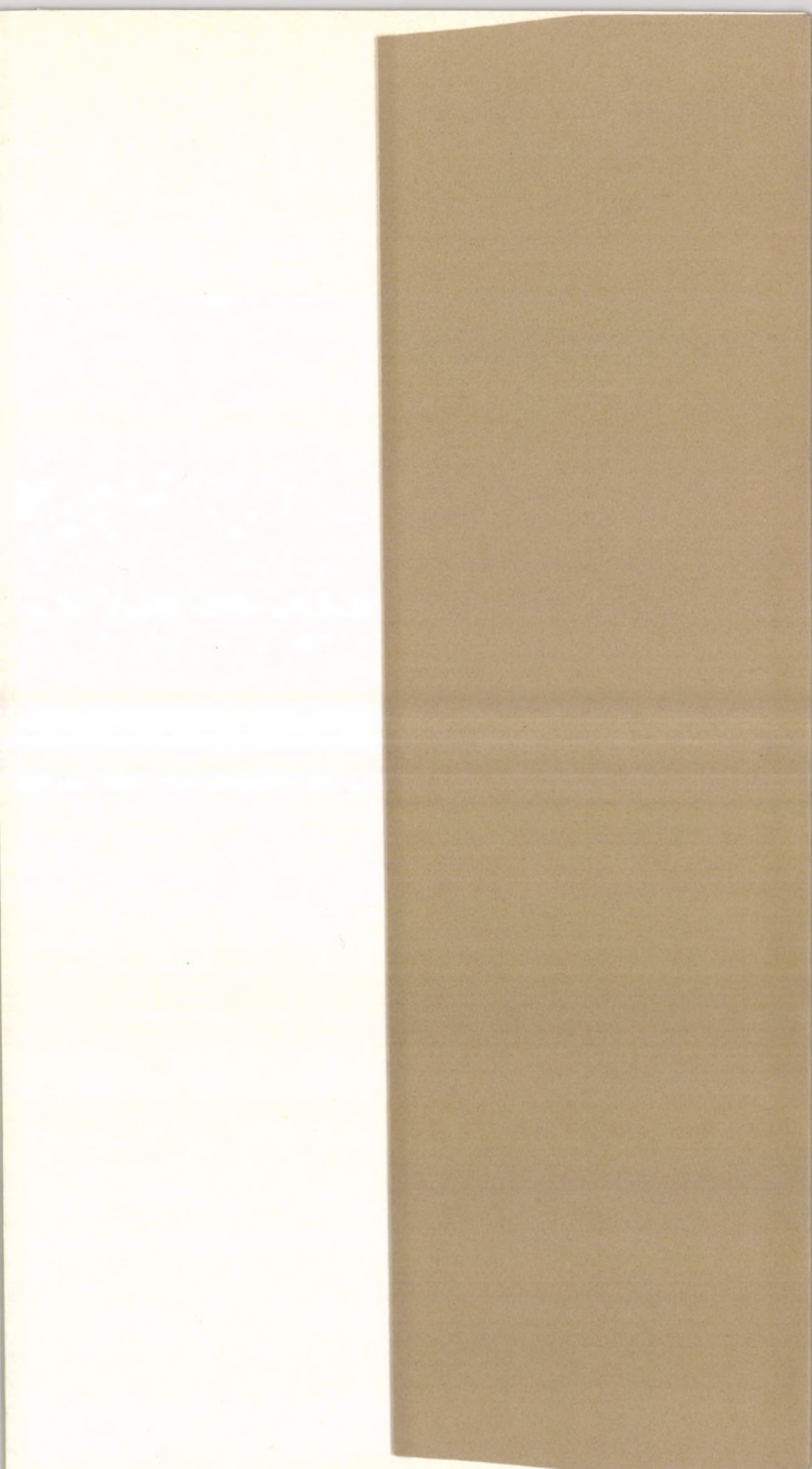
Terjedelem: 1,78 (A/5) ív

HU ISSN 0236-6258

15910 Akadémiai Kiadó és Nyomda

Felelős vezető: Hazai György





Ára: 15,-Ft