MÉRNÖKI TOVÁBBKÉPZŐ INTÉZET
TÁNPÉLDÁNYA

MÉRNÖKI TOVÁBBKÉPZŐ INTÉZET
előadássorozatából: 4417

Földváriné Vogl Mária dr.

RÉTEGAZONOSÍTÁS NYOMELEMVIZSGÁLATOK ALAPJÁN

KÉZIRAT

BUDAPEST

1965

MÉRNÖKI TOVÁBBKÉPZŐ INTÉZET
előadássorozatából: 4417

Földváriné Vogl Mária dr.

RÉTEGAZONOSÍTÁS NYOMELEMVIZSGÁLATOK ALAPJÁN

KÉZIRAT

BUDAPEST

1965

Szerkesztőbizottság:

Lukács Jenő

Rásonyi László

Strohmayer Jenőné

Dr. Zsilák György

A kiadásért felelős: Talyigás Ferenc

Megrendelve: 1965. szeptember. Példányszám: 128

Készült Rotaprint eljárással az MSZ 5601-59 Á és MSZ 5602-55 Á szabványok szerint 3,1 (A/5) ív terjedelemben. 5 ábrával

65-2430 — FELSŐOKTATÁSI JEGYZETELLÁTÓ VÁLLALAT, BUDAPEST

TARTALOMJEGYZÉK

		Oldal
Bevezetés		5
I.	Az üledékes kőzetekben fellépő nyomelemdusulások tényezői	6
	1. A magmás eredetre visszavezethető dusulások	6
	2. Izomorf helyettesités mint nyomelemdusulási tényező	7
	3. Kémiai folyamatok kapcsán fellépő nyomelemdusulások	7
	4. Az adszorpció mint nyomelemdusulási tényező	11
	5. A nyomelemdusulások szerves folyamatokhoz kapcsolódó tényezői	13
II.	Az elemek és nyomelemek eloszlása az üledékképződés folyamatában	15
III.	A geokémiai rétegazonositás gyakorlati kivitele	19
IV.	A fácies jellemzők geokémiai értelmezése	21
V.	A rétegazonositás egyéb geokémiai eljárásai	30
VI.	A geokémiai rétegazonositás módszerének laboratóriumi eljárásai	33

BEVEZETÉS

Az üledékes kőzetek geokémiájának tanulmányozásában Goldschmidt és Peters (1932), később Wickmann (1944), majd Landgreen (1945) végeztek uttörő munkát. A további érdemi kutatások főként ezekre az alapvető munkákra épültek.

A rétegazonositás geokémiai módszerének alapja az, hogy az üledékképződés kémiai, fizikai, sőt biológiai körülményei a keletkezett üledék kémiai összetételét és nyomelemtartalmát befolyásolják. Az üledékes réteg geokémiai jellemzői alapján tehát egyrészt mód nyilhat arra, hogy oknyomozóan visszakövetkeztethessünk a képződési környezetre, másrészt az azonos geokémiai adatokkal jellemezhető rétegek rokon eredetére következtethessünk.

Ahhoz, hogy megtaláljuk a rétegazonositáshoz felhasználható geokémiai jellemzőket, előzetesen meg kell vizsgálnunk azt, hogy ezeket a jellemzőket milyen tényezők milyen mértékben alakitják ki, illetve milyen mértékben befolyásolják.

Az üledékes kőzetréteg kémiai összetételének főelemei csak egyes esetekben használhatók az üledékréteg jellemzésére. A főkomponensek aránya a réteg ásványos összetételével változik ugyan, de ez a változás finomabb megkülönböztetésekre kevésbé alkalmas.

Vizsgálnunk kell elsősorban azt, hogy az egyes üledékes kőzetfajtákban található nyomelemek milyen genetikai körülmények között kerültek oda, és milyen tényezők hatására dusultak fel az átlagértékekhez képest.

I.
AZ ÜLEDÉKES KŐZETEKBEN FELLÉPŐ NYOMELEMDUSULÁSOK TÉNYEZŐI

A dusulási tényezőket sorra megvizsgáljuk röviden utalva arra, hogy az üledék eredete szerint (kémiai üledék, mechanikai üledék stb.) melyik tényezőnek van fontosabb szerepe.

1. A magmás eredetre visszavezethető nyomelemdusulás

A lehordási területeken, vagy a helyben maradt mállási üledékekben, különösen ha jelentékeny áthalmozódás nem történt, az üledék nyomelemdusulását az eredeti magmás kőzet ásványos összetétele, illetve az ehhez kapcsolódó nyomelem- és nyomásvány társulása befolyásolja döntő mértékben. A magmás eredethez kapcsolódó nyomelemek, nyomásványok végső soron akkor is befolyásolják az üledékes kőzetek nyomelemtársulásait, ha ez közvetlenül nem bizonyitható.

A magmás kőzetekben kialakult nyomelemdusulások elsődleges tényezőit itt nem tekintjük át, mert az a jelenlegi célkitüzésünktől messze vezetne, ezeket a dusulásokat az üledékekben csak mint adott, öröklött maradványokat tekintjük. Tudatában maradunk azonban annak, hogy az üledék genetikájának, geokémiai történetének vizsgálatánál ezek az öröklött nyomelemtársulások nem egyszer perdöntő tanubizonyságok lehetnek.

Foglalkoznunk kell azonban röviden azokkal az utólagos hatásokkal, melyek az eredeti kőzetanyag kémizmusának jelentős megváltoztatása nélkül is az üledékben viszonylagos nyomelemdusulásokat létesithetnek.

A magmás kőzet ásványainak mechanikai hatásokkal szembeni ellenállóképessége, keménysége, kopási szilárdsága, fajsulya stb. azok a főtényezők, melyek egyes ásványok (és az ehhez kötött nyomelemek) relativ feldusulását, a többieknek pedig viszonylagos hiányát okozhatják a rezisztitekben. A legritkább eset tehát az - még a kémiai változást nem szenvedett üledékeknél is -, hogy az üledék nyomelemtársulása vagy a nyomelemeinek mennyiségi aránya azonos az eredeti magmás kőzetével, de egyes főbb jellegeket az üledék megőrizhet.

A nyomelemek, nyomásványok dusulásának mechanikai tényezői főként a folyóvizek, tengermozgások és a szél anyagszállitó, illetve anyaglerakó tevékenységével függnek össze. Ezek a hatások az üledékes képződmény ásványfajtáit mechanikai sajátságaik, fajsulyuk, szemcseméretük szerint bizonyos mértékig szétkülönitik, ami maga után vonja az egyes ásványfajtákhoz tartozó nyomelemek viszonylagos szétkülönülését is.

2. Izomorf helyettesités, mint nyomelemdusulási tényező

Az izomorf helyettesités szerepe a magmás kristályosodásnál nagyobb jelentőségü, mint az oldatokból való alacsonyabb hőmérsékletü kiválásnál, de egyes esetekben az üledékképződésnél is fontosságot nyer. Példa erre a Sr dusulása mészkövekben, anhidritekben, mely Ca-Sr izomorf helyettesités révén jön létre a rácsszerkezetben.

3. Kémiai folyamatok kapcsán fellépő nyomelemdusulások

A vizes oldatokban szállitott elemek és nyomelemek bizonyos hatásokra kicsapódhatnak és ezáltal helyileg feldusulhatnak. A kicsapódás oka sokféle lehet: hőmérsékletváltozás, idegen aniónok vagy kationok hatására történő kicsapódás, redox potenciál változás, pH változás stb.

Semleges vizes oldatban, mint ahogy már Goldschmidt is rámutatott - a 2-nél kisebb ionpotenciálu kationok oldatban maradnak,

a közepes ionpotenciálu kationok viszonylag rosszul oldódó hidroxidokat képezve kicsapódnak, a 7-nél nagyobb ionpotenciálu ionok komplex anionokat képezve ismét oldatban maradhatnak.

Igy például a Cr^{3+} ion, melynek ionpotenciálja 4,76, semleges közegben oldhatatlan hidroxidot képezve kicsapódik, de a 11.5 ionpotenciálu Cr^{6+} ion kromátok alakjában oldatban maradhat. Hasonló az eset a 3-értékü 4,05 ionpotenciálu vanádium és az 5-értékü 8,48 ionpotenciálu vanádium példájánál.

Az 1. táblázat feltünteti a 7 pH értéknél vizes oldatban kation-, vagy anion alakban oldatban maradó ionokat, továbbá a vizes oldatból ugyanezen pH értéknél hidroxid alakban kicsapódó nyomelemeket (Krauskopf nyomán).

A változó vegyértékü elemek esetében ez a táblázat is rámutat a redox potenciál (Eh) jelentős szerepére, mivel ez dönti el, hogy adott esetben melyik vegyértékü alak jelenik meg, ez viszont az oldatban maradást, vagy a kicsapódást befolyásolja.

A pH megváltozása az oldékonysági viszonyokat erősen befolyásolja. Savanyu oldatokban a közepes ionpotenciálu kationok oldott állapotba kerülhetnek, ugyanezek lugos oldatokban pedig mint anionok kerülhetnek ismét oldatba. A pH és az Eh tehát az üledékek viszonylagos nyomelemdusulásában a döntő tényezők között szerepelnek. Megváltozott körülmények, megváltozott pH és redox viszonyok mellett képződött üledékrétegek nyomelemtársulásai és nyomelemarányai ebben az értelemben mutathatnak jellemző különbségeket és jellemző változásokat.

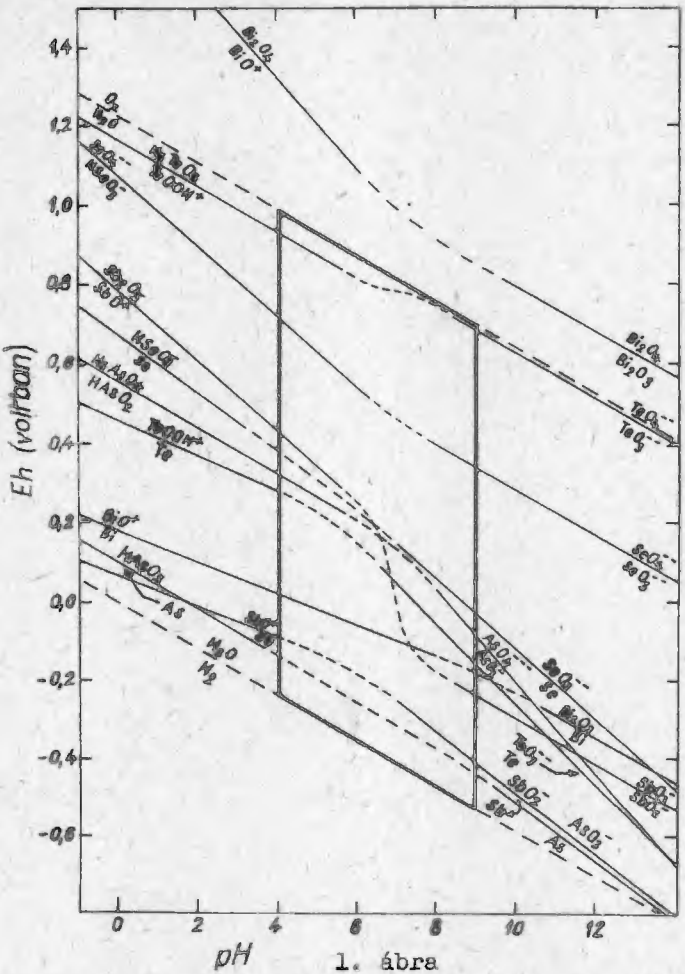
A két fő környezeti tényezőt a pH és az Eh értékeket és azok változásait a felszini körülmények között több szerző részletesen vizsgálta. Körülhatárolták azokat az Eh és pH stabilitási tartományokat, melyeken belül az egyes elemek és nyomelemek oldatban maradhatnak. Ezeket a vizsgálatokat Krauskopf (1955) összegezte a stabilitási tartományokat feltüntető ábráin. Ábrái közül mi egyet mutatunk be, azt, amelyiken a bennünket leginkább érdeklő nyomelemek vannak feltüntetve. Az ábrán (1. ábra) középen látható paralelogramma a felszini viszonyok között legvalószinübb pH-Eh tartományt határolja körül. Ezeket a határokat Krauskopf a következő indokok alapján jelölte ki: a pH = 4-től pH = 9-ig terjedő és az Eh = - 0,5 Volt és Eh = + 1,0 Volt közötti tartomány az, amely felszini körülmények között a legvalószinübb, ezektől eltérés csak szélsőséges esetekben mutatkozik, például, ha szul-

1. táblázat

7 pH-ju vizes oldatban oldott alakban előforduló vagy hidroxid alakban kicsapódó ionok

Kation alakban oldható elemek		Hidroxid alakban kicsapódó elemek		Anion alakban oldható elemek	
ion	ion-potenciál	ion	ion-potenciál	ion	ion potenciál
Cs^{+}	0,60	Hg^{2+}	1,82	Nb^{5+}	7,25
Rb^{+}	0,68	Cd^{2+}	2,06	Ta^{5+}	7,35
Tl^{+}	0,68	Sn^{2+}	2,15	Se^{4+}	8,00
Ag^{+}	0,79	Pd^{2+}	2,50	V^{5+}	8,48
Cu^{+}	1,04	Pt^{2+}	2,50	W^{6+}	9,68
Li^{+}	1,47	La^{3+}	2,63	Mo^{6+}	9,68
Ba^{2+}	1,49	Zn^{2+}	2,70	Te^{6+}	10,70
Eu^{2+}	1,61	Cu^{2+}	2,78	Cr^{6+}	11,50
Pb^{2+}	1,67	Co^{2+}	2,78	Re^{7+}	12,50
Sr^{2+}	1,79	Ce^{3+}	2,80	Se^{6+}	14,30
		Ni^{2+}	2,90		
		Bi^{3+}	3,12		
		Tl^{3+}	3,16		
		Y^{3+}	3,26		
		Lu^{3+}	3,53		
		Sc^{3+}	3,70		
		In^{3+}	3,70		
		Sb^{3+}	3,94		
		V^{3+}	4,05		
		Cr^{3+}	4,76		
		Ga^{3+}	4,84		
		Zr^{4+}	5,06		
		Hf^{4+}	5,13		
		As^{3+}	5,17		
		Sn^{4+}	5,63		
		Te^{4+}	5,72		
		V^{4+}	6,35		

fidos érctelepek, vagy szerves képződmények kerülnek a természetes vizekkel érintkezésbe.



1. ábra

Néhány elem stabilitási tartománya felszini körülmények között a pH és Eh függvényében (Krauskopf nyomán)

Az egyes nyomelemekhez tartozó vonalak minden esetben azt a határt jelentik, amelyik felett az elem oxidált, és alatta pedig a redukált alakja stabilis. A vonalak azt az egyensulyi állapotot jelképezik, ahol az oxidált és redukált alak egymás mellett is előfordulhat. Ha egy elem egyensulyi vonala a stabilitási paralelogrammát átszeli az az elem normális felszini körülmények között mindkét alakban előfordulhat.

A kémiai változások jellegzetes példái: a kénhidrogén okozta szulfidos lecsapódások, a szulfidok oxidációs zónájában keletkező szulfátok és ezzel kapcsolatban a keletkezett kénsav okozta erőteljes pH változás, szerves hatásokra megváltozott redox viszonyok stb. Mindezekhez hozzávéve a lehetséges kémiai cserebomlásokat is, a kémiai tényezők sokrétü és nem minden esetben különválasztható tényezőivel állunk szemben. Együttes hatásuk azonban az egyes üledékrétegekben jellemző nyomelemegyütteseket alakitanak ki, amelyek a rétegazonositás támpontjai lehetnek.

4. Az adszorpció mint nyomelemdusulási tényező

Az üledékes ciklusban a kolloid fázisban levő üledékekben nagymértékben fellépő adszorpciós folyamatok jól észlelhető nyomelemdusulásokhoz vezethetnek. Az üledékekben kolloid állapotban, tehát nagy fajlagos felülettel rendelkező állapotban főként az agyagásványok jelennek meg. Agyagásványok jelenlétében válik tehát az adszorpció különösen fontos tényezővé. Az agyagásványok adszorpcióképességét az is növeli, hogy azoknál adszorpció nemcsak a külső felületeken, hanem az ugynevezett másodrendü felületeken (pl. rétegrácsok között) is létrejöhet.

Az adszorpció mértéke nemcsak az adszorbens szabad felületeinek nagyságától függ, hanem az adszorbens poláros, vagy apoláros jellegétől és az adszorptivummal szemben fellépő kémiai affinitástól is.

Ugyanazon adszorpciós tulajdonságokkal rendelkező felület a különböző ionokra különböző mértékben hat. A következő szempontokra kell tekintettel lenni:

1. Ha az ásvány felületén a töltéseloszlás nem egyenletes, akkor az egyes helyeken fellépő töltésszaporulat a vele ellentétes előjelü ionokat jelentősebb mértékben vonzza és adszorbeálja.

2. Könnyebben adszorbeálódnak azok az ionok, melyek az adszorbens kristályrácsába is be tudnak épülni. Ezt a jelenséget nevezi De Vore abszorpciónak és rámutat arra, hogy ez már átmenetet képez az izomorf helyettesités jelensége felé.

3. A nagyobb ionpotenciálu ionok nagyobb mértékben adszorbeálódnak.

4. Az azonos vegyértékü ionok adszorpcióképessége a liotróp sajátságok sorrendjében változik.

5. Különösen nagy az adszorpcióképessége azon ionoknak, melyek az adszorbens szabad felületén az adszorbens molekuláival sztöchiometriai jellegü reakcióba lépnek. Ez az eset az adszorpciónak egy speciális esete, az un. "kemoszorpció".

Az adszorbens adszorbeáló képességét az abszolut adszorbeált ionmennyiséggel lehet jellemezni. Számszerüen ezt a mennyiséget az adszorpciós izotermákra vonatkozó Freundlich-Boedecker-Ostwald-féle összefüggés adja meg, mely szerint

$$a = k\, c^{1/n}$$

ahol a az adszorbeált mennyiség, k az adszorpciós együttható, c az adszorpciós egyensuly beállásakor kialakult töménység, 1/n pedig az adszorpciós exponens. A k értéke az adszorbens minőségétől függően igen különböző lehet, az 1/n értéke azonban csak szük határok között (0,2 és 0,5 között) változik.

A poláris adszorpciónak egy külön esete az un. "báziscsere" folyamat. Ez abban áll, hogy az ásvány valamelyik kationjával a környezet egyik kationja helyet cserél, például Ca-al helyet cserél Na. A báziscsere a rácsszerkezetben nem okoz sérülést. A báziscserét is befolyásolja az ionok vegyértéke és liotrop sora. A báziscsere folyamatok bizonyos értelemben átmenetet képeznek az adszorpciós jelenségek és a heterogén kémiai reakciók között, bár az adszorpcióra vonatkozó törvényszerüségek itt is érvényben maradnak. A Freundlich-féle izoterma egyenlet két ionra módositott alakja a következő:

$$\frac{a_1}{a_2} = k \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{1/n}$$

A kolloid poláris adszorpció körébe tartozik az a természetben gyakran előforduló folyamat is, hogy az oldatokból gélszerüen kiváló kémiai csapadékok jelentősebb mennyiségü nyomelemet gyüjtenek magukba. A pozitiv töltésü kolloid csapadékok anionokat, a negativok kationokat adszorbeálnak. Igy a pozitiv töltésü vasoxid

csapadék a következő ionokat adszorbeálja: As, Se, Cr, V és Mo, vagyis azokat az ionokat, melyek komplex anionképzők, ezzel szemben a negativ töltést hordozó mangánoxidban a Ba, Co, Li és Zn dusulása közismert. Sok esetben azonban a kolloid csapadékok olyan nyomelemeket is tartalmaznak, melyeknek jelenléte ilyen módon nem értelmezhető. Nyilvánvaló tehát, hogy a folyamatok komplexek, szét nem választhatók, az adszorpció, a kemoszorpció és a kémiai együttkicsapódás jelenségei együttesen jelennek meg.

Több komponensü oldatból történő reverzibilis adszorpció esetében kromatográfiás jelenség is előállhat. Az adszorbensből képezett vastagabb rétegen kialakult adszorpciós egyensuly beállta után a rétegen valamilyen irányban átszivárgó tiszta oldószer az adszorbensről fokozatosan leoldott ionokat tovább szállitja, de a különböző komponenseket különböző sebességgel. Ilymódon mindegyik komponens egy elkülönülő sávban halmozódik fel. Ez a jelenség a természetben sokszor megfigyelhető és adott esetekben a rétegazonositást zavarhatja, vagy esetleg éppen kedvezően segitheti.

5. A nyomelemdusulások szerves folyamatokhoz kapcsolódó tényezői

A szerves anyagok és szerves folyamatok nyomelem dusitó hatása több tényezőre vezethető vissza, ezek a tényezők gyakran együttesen fejtik ki hatásukat és nem mindig dönthető el, hogy közülük melyik érvényesül leginkább adott esetben.

A szerves dusulás főbb tényezői:

1. kolloid méretü szerves anyagokon való adszorpció,
2. a szerves életfolyamatokhoz kapcsolódó dusulás,
3. a szerves anyagok lebontásával kapcsolatban keletkezett redukciós környezet hatása, esetleg kénhidrogén kémiai hatása.

Mint látható, ezekben a hatásokban komplex módon a már tárgyalt tényezők, az adszorpció, a redox és pH viszonyok változása is szerepelnek, mégis ezzel a tényezővel nagy jelentősége miatt külön is kell foglalkoznunk.

A szerves kolloidok jó adszorbensek. Az adszorpció gyakran a kemoszorpció jelenségkörébe tartozik, mert fém-kelát komplex képződéssel az ionok szorosan kötődnek a szerves anyaghoz. A fém-kelát komplexek stabilitása függ a fém ion méretétől, töltésétől (ionpotenciál) és polarizációs sajátságaitól. Legstabilabbak az ugynevezett átmeneti elemek kelátjai. A fém-kelátok képződése részben az élő szervezetben történik, részben a szerves maradványokon adszorpció révén. A folyamatok itt is összefonódnak.

Az élő szervezet nyomelemdusitása régen ismert jelenség. Nyomelemdusulásokhoz vezet a baktériumok tevékenysége, ezen kivül ismeretes, hogy a klorofill, a hemoglobin és a porfirinek fém-kelát komplexek képzésére hajlamosak. Sok esetben azonban ezeknek a fémkomplexeknek a keletkezése nem egyértelmüen magyarázható jelenség. Tekintsük például a V dusulását a kőolajokban és aszfaltokban. Általában ugy gondolták, hogy a V még az életfolyamatok kapcsán az állatok vérében V-porfirinekben kötődik meg. Később azonban azt is tapasztalták, hogy a kőolajokban levő porfirinek nem minden esetben tartalmaznak V-t, továbbá az is bebizonyosodott, hogy a jelenleg élő állati és növényi szervezetekben rendszerint nem dusul, viszont ahol dusul, pl. a holoturiák és aszcidiák vérében, ott nem porfirin komplex formájában van jelen. Ez a kiragadott példa is mutatja, hogy a komplex hatások szétválasztása, értelmezése nem egyszerü feladat.

A szerves anyagok nyomelemdusitó hatását szerves palákban, kőszenekben stb. tapasztalhatjuk.

II.

AZ ELEMEK ÉS NYOMELEMEK ELOSZLÁSA AZ ÜLEDÉKKÉPZŐDÉS FOLYAMATÁBAN

A most tárgyalt tényezők az üledékképződés folyamataiban (állás, áthalmozódás, lerakódás, oldódás és kicsapódás) külön-külön vagy együttesen érvényesitik hatásukat és befolyásolják azt az utat, melyet az elemek, az ionok a teljes folyamatban követhetnek. Hogy melyik tényező jut előtérbe, az nagymértékben függ az üledék uralkodó ásványtársaságának jellegétől is. Az egyes fő- és nyomelemek csoportosithatók aszerint, hogy az üledékes kőzet melyik ásványtipusában, illetve ásványfrakciójában a leggyakoribbak. A főelemekre a gyakoriság a következő:

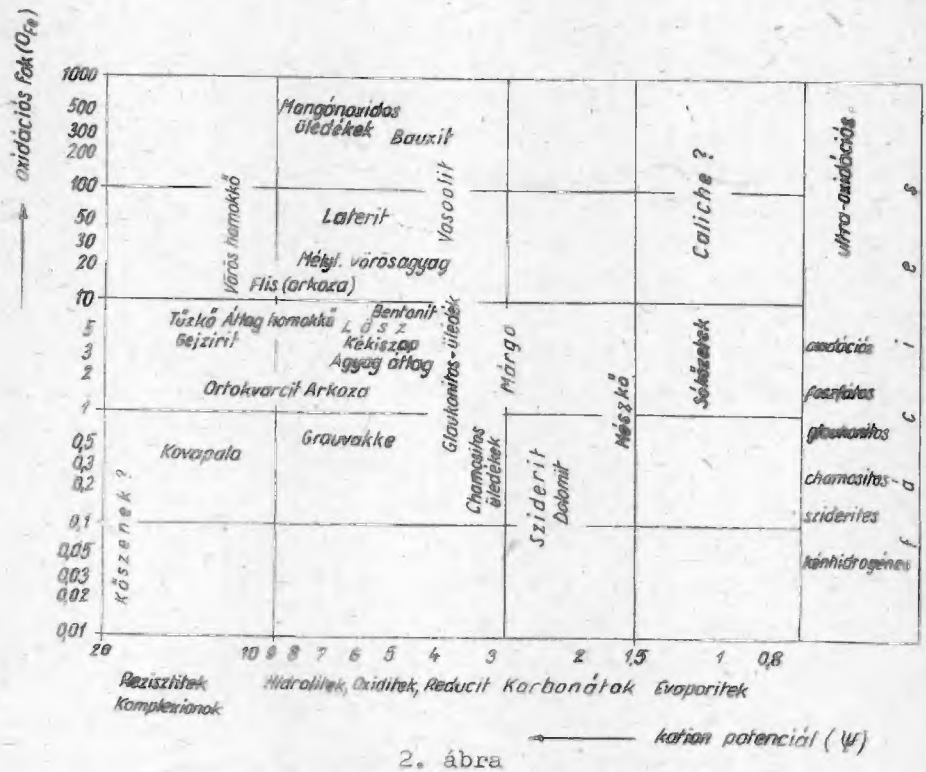
Agyagos üledékekben	:	Al, Si, K, Mg
oxiditekben	:	Fe, Mn
szerves üledékekben	:	C, H, N
karbonátos üledékekben	:	Ca, Mg, C
szulfidos üledékekben	:	Fe, S
homokos üledékekben	:	Si

Mint ahogyan már megállapitottuk, bennünket a rétegazonositás szempontjából a nyomelemek jobban érdekelnek, áttekintést kell most arról készitenünk, hogy a nyomelemek gyakorisága az egyes üledékes kőzettipusokban hogyan oszlik meg.

Az üledékes kőzetek geokémiai rendszerét Goldschmidt az ionpotenciálok, Pusztalov és Scserbina a redoxpotenciálok alapján állitotta fel. Szádeczky ezeket a rendszereket továbbfejlesztette olymódon, hogy az ionpotenciált, mint belső tényezőt és a redoxpotenciált is, mint külső, környezeti tényezőt egyidejüleg figyelembe vette. A kétváltozós rendszer vizszintes tengelyén a kationpotenciál csökkenésén alapuló Goldschmidt-i beosztást vette alapul: a rezisztitek, hidrolitok, oxiditek, reducitok, karbonátok

és végül az evaporitek. A függőleges tengely mentén növekvő Eh érték szerint a Pusztalov-féle szulfidos, sziderites, chamositos, glaukonitos, foszfátos, oxidációs és ultraoxidációs üledékcsoportok sorakoznak.

A 2. ábrán az üledékes kőzetek geokémiai rendszerének Szádeczky-féle összeállitását láthatjuk.



2. ábra

Az üledékes kőzetek geokémiai rendszere
Szádeczky szerint

Az ábrán is jól látható módon az egyes üledékes kőzetfajták helye az igy kialakitott rendszerben egyértelmü és világos.

A különböző nyomelemek dusulása ebben a rendszerben a kémiai tényezők függvényében áttekinthetővé válik. Bizonyos üledéktipusoknál a kémiai tényezők mellett az adszorpciós-, illetve a szerves hatások is döntő módon előtérbe kerülnek, ezekre a hatásokra külön utalunk.

A rezisztitek rendszerint durva szemü, jelentős kémiai elváltozást nem szenvedett mállási maradékok. Ezek az üledékek általában jellemző nyomelemasszociációban szegények. Gyakrabban előforduló nyomelemeik a Ti és a Zr, ritkábban előfordulnak még a ritkaföldfémek, Y, Cr és a Rb.

A hidrolitek részben olyan oldhatatlan vegyületekből állnak, melyek a mállási ciklusban hidrolizis következtében kicsapódtak, részben kémiai elváltozást nem szenvedett finomszemcsés kőzetporból. Ide tartoznak növekvő Eh érték szerint a grauwakke, az agyagok, löszök, vörös agyagok, lateritek, mangános üledékek. A hidrolitek jellemző ásványai az agyagásványok, ezekben, különösen a montmorillonit tipusuakban a kolloid adszorpció, továbbá a báziscsere jelensége lényegesen hozzájárul a nyomelem dusuláshoz. Turekian és Wedepohl (1961) átlagadatai szerint agyagpalákban 50 g/t-nál nagyobb mennyiségben átlagosan a következő nyomelemek dusulnak: Li, B, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Ba, Pb.

A vörös agyagokban és a mangános agyagos üledékekben már a kémiai csapadékok adszorpciója révén megkötött nyomelemek is szerepelnek.

Említettük már, hogy a vashidroxidos csapadékokban az As, Se, Cr, V, Mo, a mangánhidroxidos csapadékokban a Ba, Co, Li és Zn adszorpciója gyakori. Tehát ezek a nyomelemek járulnak még többletként a már emlitettekhez.

Az oxiditekre jellemző, hogy magas oxidációs foku környezetben keletkezett Fe^{3+}, Mn^{3+} és Mn^{4+} - hidroxidokat tartalmaznak. Tipusos képviselői ennek a csoportnak az oxidált mangánércek, a lateritek és a legoxidáltabb üledékes ásványok egyike a bauxit. A mangán- és vashidroxidokban található nyomelemeken kivül itt megemlitendők még a bauxitok tipikus nyomelemei: a Ti, V, Be, Ga, Zr, Cr, Mn (Nb, Th, U).

A reducitok az előző tipustól eltérően redukáló környezetben képződnek (pl. nem szellőzött vizben). Gyakori bennük a szerves anyag és a kénhidrogén hatására keletkezett szulfidok. A kénhidrogén számos sziderofil és szulfokalkofil ritkaelemet és nyomelemet leválaszt, igy ezekben az üledékekben a szulfidosan leváló nyomelemek jelenlétére mindig számithatunk. Pirites üledékekben különösen az As dusulása gyakori, azonkivül a S helyettesitésére a Se. Gyakran előfordul bennük Ag, Pb, Cu, Ge, Mo és Ni.

A karbonátos üledékekben a nyomelem dusulás általában csekély. Jelentősebb mennyiségben a mészkövekben, dolomitokban csak a Sr dusul (400-800 ppm), továbbá a Ba (20-200 ppm) és egyes esetekben a Rb (100 ppm).

A szideritekben a nyomelemdusulások gyakoriak: Co (300 ppm), Li (100 ppm), Ni (50 ppm), Sc (60 ppm), V (70 ppm), Zn (40 ppm), Y (8-80 ppm), Ga (22 ppm), Cr (20 ppm).

A mangánkarbonátok jellemző nyomelemei a Co és a Ba.

Az evaporitek nyomelemtársulásairól kevés az adat, de általában jelentéktelen a nyomelemtartalmuk. Stroncium a szulfátos üledékekben gyakran jelentős mennyiségben található, a kloridokban inkább a ritka alkáli fémek fordulnak elő.

Nyomelemgazdagság jellemzi mindazokat az üledékeket, melyekben szerves anyag van a szerves anyagok nyomelemdusitó tényezőinek hatására. Különösen dusulnak ezekben az üledékekben a V, Mo, Cu, Ni, Mn, Fe, Zn. A kőszenes és bitumenes üledékes rétegekben, továbbá a szerves palákban közismerten jelentős a nyomelemdusulás.

Kőszenekben dusulnak: Ag, As, Mo, Ni, Au, Ge, Bi, Sb, Cd, Be

Bitumenes üledékekben dusulnak: Mo, Ni, Pb, V, Zr, Co, Cu, Sn

Fekete palákban dusulnak: Ag, Mo, Au, Pb, V, Cu, Cr, Zn, Ni.

A fekete palák nyomelemtársasága jobban hasonlit a bitumenes üledékek nyomelemegyütteséhez, mint a kőszenekéhez, az utóbbit a nagy Ge-tartalom, az előbbieket inkább a jelentős V-tartalom jellemzi.

Az elmondottakból nyilvánvaló, hogy geokémiai rétegazonositásra csak egyforma üledékes kőzettipusokat, illetve az üledékes kőzeteknek csak azonos frakcióját használhatjuk. Például homokkő és karbonátos üledék nyomelemeinek összevetése csak arra az éles különbségre fog utalni, ami a két kőzettipus nyomelemtársulása között általában fennáll, de nem fog lehetőséget nyujtani finomabb megkülönböztetésekre, környezeti hatások felismerésére.

III.
A GEOKÉMIAI RÉTEGAZONOSITÁS GYAKORLATI KIVITELE

Mint minden geokémiai vizsgálati eljárásnál, itt is elsőrendüen fontos, hogy a vizsgált üledékes rétegek ásványos összetételét lehetőleg kvantitative megismerjük. Ennek alapján dönthető el az, hogy melyik üledékrétegeket van módunk és jogunk az előbb elmondottak alapján összehasonlitani. Az ásványos összetétel meghatározásán kivül a vizsgálatokhoz segitséget nyujt a szemcseeloszlás meghatározása is, hiszen ez is utal az ásványos összetételre, továbbá a nyomelemtartalom szempontjából fontos kolloid frakció mennyiségére is.

Fontos, hogy ismerjük a vizsgált minta szervesanyag-tartalmát is, mert mint láttuk, ehhez jellemző nyomelemtársulás tartozik. A makroelemek meghatározására is szükségünk van a rétegazonositás szempontjából, a makroelemek mennyiségi arányai az ásványos összetétellel állnak szoros kapcsolatban, de a nyomelemasszociációk ismerete nélkül eredményes munkát ritkán végezhetünk.

A nyomelemzéseket nem csak kvalitative, hanem nagy pontossággal kvantitative is el kell végeznünk, mert a nyomelemeknek nemcsak a jelenléte, hanem a mennyiségi arányai is fáciesjelzők lehetnek. Rendszerint nem elegendő az egyes kőzetrétegek nyomelemvizsgálata, hanem sok esetben a frakciók szerinti (agyagos, karbonátos, homokos stb.) nyomelemasszociációkat kell a rétegazonositásnál figyelembe venni.

Az üledékes rétegek korrelációs vizsgálatát az egyes kutatók leginkább a fácieselhatárolások szemszögéből vizsgálták.

E.T. Degens és M.L. Keith (1959) a tengeri és édesvizi fáciensek elhatárolását az üledékrétegek nyomelemtársulása alapján végezték. Abból a megfontolásból indultak ki, hogy az üledékrétegek ásványfrakcióinak nyomelemtársulásai érzékenyen függnek a

képződési körülmények környezeti hatásaitól. A szerzők az egyes ásványfrakciókra a következő fácieskritériumokat állították fel:

a/ Agyagfrakció: Ebben a frakcióban a főelemek segítségével nem lehet sikeres fácieselhatárolást végezni, a nyomelemekkel azonban jellemezhetők a tengeri és édesvizi körülmények. A tengeri fáciest a bór és litium megnövekedett mennyisége, az édesvizi fáciest pedig a galliumnak és krómnak az átlagosnál nagyobb koncentrációja jellemzi.

b/ Az oxiditek: Sok esetben a vas/mangán arány alapján lehet a fáciesre következtetni, mert a tengeri körülmények között a Mn viszonylagos mennyisége megnövekszik. Ezen kívül fáciesjelzők lehetnek azok a nyomelemek is, melyek a vas-, illetve a mangán hidroxid csapadékkal együtt válnak le, vagy azon adszorbeálódnak. Igy a vashidroxid járulékos elemeinek (As, Se, Cr, V, Mo) növekedése inkább az édesvizi, a mangáncsapadékhoz kötődő nyomelemek (Ba, Co, Li és Zn) megnövekedett arányai inkább tengeri fáciesre engednek következtetni.

c/ A szerves frakciók: tengeri fácies esetében Ni-ben és V-ban, édesvizi fácies esetében inkább Cu-ban, Pb-ban és Sn-ban mutatnak viszonylagos dusulást.

d/ A szulfidos frakciók eddigi vizsgálati eredményei még nem mutatnak teljesen egyértelmü értékelési lehetőséget, mégis néhány figyelemre méltó támpontot már az eddigi adatok is szolgáltattak. Édesvizi eredetü agyagpalákban a pirit több Co-t, As-t, Ag-t és Cu-t tartalmaz mint amennyit rendszerint a tengeri üledékek piritjében találunk. A megkülönböztetés azonban nem egyértelmü.

e/ A karbonát frakció fácies elkülönítését nyomelemek alapján eddig nem sikerült egyértelmüen megoldani, mert például a Sr egyaránt előfordul tengeri és édesvizi mészkövekben is. Izotóparányok alapján az elkülönítés eredményesebbnek látszik, erre később még visszatérünk.

IV.

A FÁCIES JELLEMZŐK GEOKÉMIAI ÉRTELMEZÉSE

A Degens és Keith által összesitett kritériumok csak akkor válnak reálisakká, ha a környezethatásokra kialakult nyomelemdusulások geokémiai tényezőire is rá tudunk világitani. Vizsgáljuk meg tehát ezeket a tényezőket, továbbá a Degens és Keith-féle kritériumokat egészitsük ki más szerzők vizsgálataival is.

A tengeri fácies jellemzésére már Goldschmidt is javasolta a bór-módszert, ez azóta általánosan elterjedt. Több szerző foglalkozott azzal a kérdéssel, hogy milyen módon kötődik a bór a tengeri agyagokba? - és mi a bór-dusulás geokémiai tényezője?

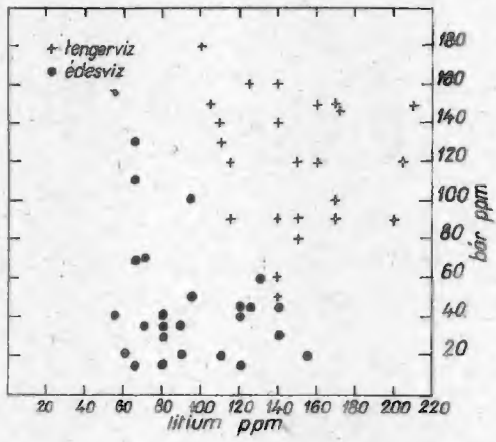
A bór geokémiájának részletes leirását és összefoglalását Harder (1961) adta. A bór geokémiai viselkedését egy teljes körfolyamattal ábrázolta. Ez az elképzelési mód kiegyenliti azokat az ellentmondásokat, melyek mind a bór kizárólagos magmás származtatása, mind a kizárólagos üledékes származtatása esetén fennálltak. A Harder-féle körfolyamat egyik fázisa a bórnak a tengerben való dusulása, mely azáltal áll elő, hogy a posztvulkáni folyamatokban szabaddá váló bór nagyrésze a tengerbe kerül. A tengervíz átlagos bórtartalma 4-5 mg B/liter. A folyóvizek bórtartalma ennél lényegesen kisebb, 0,02-1,0 mg B/l. Ez a bórtartalombeli különbség tükröződik a tengeri és édesvizi üledékekben is. Ahhoz azonban, hogy a tengeri agyagokhoz kapcsolódó bórt fácies jelzőként tudjuk használni, az is szükséges, hogy a bór szorosan kapcsolódjék az agyaghoz, és legalábbis nagyrészben vizzel nem kioldható állapotban legyen. A vizsgálatok alapján valószinünek látszik, hogy az agyagokból vizes kezeléssel ki nem oldható bór főként a finom szemcsés illit kristályrácsába épülve fordul elő. Ezt bizonyitják többek között azok a korrelációs vizsgálatok is, melyek a tengeri agyagok bórtartalma és illit-tartalma között pozitiv jellegü összefüggést eredményeztek.

Miután a vizzel nem oldható bór főként a finomszemcsés, illites agyagásványokban található, nyilvánvaló, hogy a tengeri eredetü agyagok bórtartalma a szemcseösszetételnek is függvénye és áthalmozódás révén bekövetkező kis szemcseösszetételbeli változás a bórtartalomban jelentős eltolódásokat okozhat.

Az agyagos tengeri üledékek durvább frakcióiban található kis bórtartalom valószinüleg turmalin szemcséktől származik.

A litium is alkalmas a tengeri és édesvizi fácies elkülönitésére. A Li valószinüleg a Mg-t helyettesiti a finomszemcsés agyagásványokban és kloritokban.

A 3. ábrán a bór és litium korrelációkat láthatjuk Keith és Bystrom (1959) alapján.



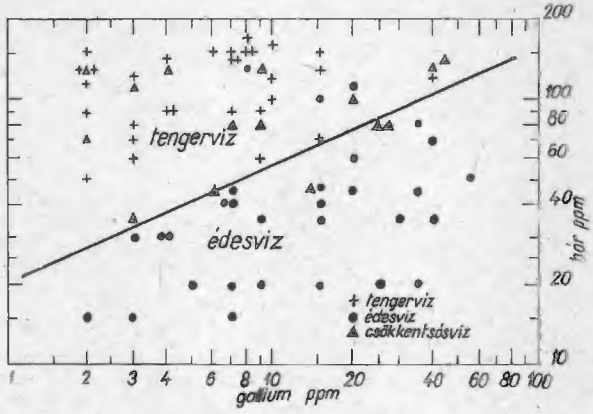
3. ábra

A bór és a litium, mint fáciesjelzők Keith és Bystrom szerint

Mint láthatjuk, a korreláció nem teljesen egyértelmü, de az édesvizi és tengeri fácies szétkülönülése a vizsgált agyagpaláknál mégis határozottan megnyilvánul.

Az édesvizi üledékek agyagfrakciójában a Ga jelenléte tekinthető fáciesjelzőnek. A tengerviz Ga-tartalma igen kicsi (0,0005 ppm), ez indokolja azt, hogy a tengeri eredetü üledékek Ga-tartalma is feltünően kevés. Egyébként a Ga az Al-t követi és a nem tengeri eredetü agyagokban az Al-al együtt dusul. Különösen a kaolinitben és a bauxit ásványaiban található jelentősebb mértékü Ga dusulás. Degens, Williams és Keith (1957) a B/Ga arányt

fáciesjelzőként alkalmazták. A 4. ábrán látható, hogy a B-Ga diagramban a tengeri, a brakkvizes és az édesvizes agyagos üledékek elég jól elkülönülnek.



4. ábra

Fácieselhatárolások a bór és a galliumtartalom alapján Keith és Degens szerint

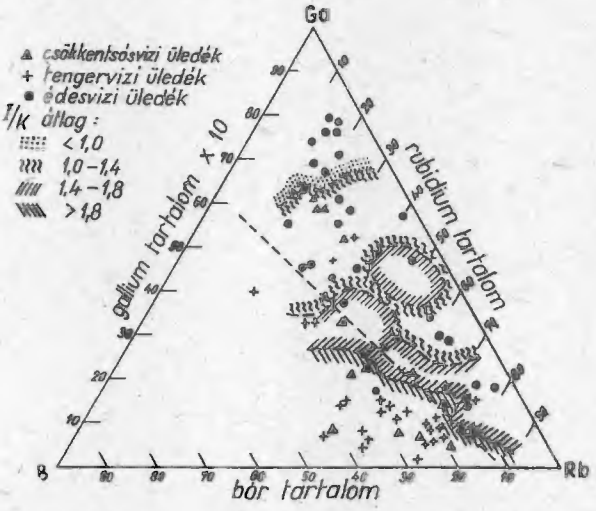
Ugyancsak Degens és munkatársai több változó figyelembevételével megkisérelték a fácieselhatárolás geokémiai módszerét tovább finomitani. Miután a tengeri üledékekben az uralkodó agyagásvány az illit, az édesvizi és brakkvizi üledékekben pedig inkább a kaolinit, ezért a fáciesjellemzésre az illit : kaolinit arányt (i/k) is felhasználták. Alkalmazták továbbá a Rb-t is, mint tengeri fáciesjelzőt. Az 5. ábrán látható, hogy egy háromszög diagram három csucsából mérték fel a B, Rb és Ga-értékeket, az i/k arány változását pedig a diagramon belül érzékeltették.

Látható, hogy a tengeri fácies térrészletében az i/k arány nagyobb, mint 1,8, az édesvizi fácies térrészletében pedig kisebb mint 1,0.

Az emlitett nyomelemeken kívül még néhányat megemlithetünk, melyek - bár az eddig emlitetteknél kisebb mértékben - alkalmasak fáciesjelzésre. Ilyenek a fluor, a stroncium és a nikkel, melyeknek az átlagosnál nagyobb koncentrációja rendszerint a tengeri agyagokra jellemző.

Keith és Bystrom (1959) 15 tengeri agyagpala és 15 édesvizi agyagpala átlagos kémiai összetételéből táblázatos összeállitást készitettek, melyet a 2. táblázatunk mutat be. Mint látható,

a főelemek közül csak a mangán és a kéntartalmak mutatnak eltérést, mindkettő nagyobb a tengeri eredetü agyagokban. A nyomelemek közül a már tárgyalt öt nyomelem van feltüntetve. Ezeknek fáciesjelző szerepe itt is jól látható.



5. ábra

Fácieselhatárolások a B-, a Rb- és a Ga-tartalom alapján az illit/kaolin arány feltüntetésével. (Degens és munkatársai szerint)

Ismételten ki kell emelnünk az agyagos kőzetek fáciesjelző nyomelemeinek azt a kedvező tulajdonságát, hogy nagyrészt a szerkezetbe kötve jelennek meg, igy meglehetősen stabilak és nem oldódnak ki az üledékből.

Az oxiditek jellemzésére javasolt Mn/Fe arány geokémiai értelmezéséről is kell néhány szót szólnunk.

A mangán és a vas a magmás kőzetalkotó ásványokban szoros korrelációban van, azonban az üledékes ciklusban szétkülönülnek. Felszini körülmények között - kivéve a szélsőségesen savanyu felszini vizes környezetet -, vagy erősen redukáló körülmények között - a vas Fe^{3+} ionná oxidálódik és ferrihidroxidot képezve kicsapódik, a mangán viszont ionos oldatban marad és nagy távolságra elszállitódik. A tengervizben ezért több Mn^{2+} van ionosan oldott állapotban, ez a tengeri üledékek képződésénél az agyagokon adszorbeálódhat. Ez indokolja tehát a tengeri üledékek viszonylag nagyobb Mn koncentrációját.

2. táblázat

15 tengeri és 15 édesvizi agyagpala kémiai elemzésének átlaga (Keith és Degens)

Főelemek	%		Nyomelemek	ppm	
	Tengeri	Édesvizi		Tengeri	Édesvizi
SiO_2	54,53	57,29	B	115	44
TiO_2	0,92	0,94	Ga	8	17
Al_2O_3	20,89	21,24	Li	159	92
MnO	0,80	0,12	F	817	642
CaO	0,54	0,31	Sr	250	205
MgO	1,65	1,73			
Na_2O	0,22	0,21			
K_2O	3,71	3,53			
P_2O_5	0,23	0,17			
Fe	6,67	5,82			
S	0,92	0,15			
$+H_2O$	8,73	7,27			
$-H_2O$	0,90	0,50			

Ennek a módszernek azonban van egy jelentős hibaforrása. Mivel a mangán és a vas ionjai különböző vegyértékű állapotban jelenhetnek meg és ezek oldékonysági viszonyai között nagy a különbség, ezért a Mn/Fe fácies-kritérium csak bizonyos pH-Eh tartományon belül lehet mérvadó. Mivel a pH-Eh körülmények megítélésében ellentmondások lehetnek, így ez a módszer is bizonytalanságokat rejthet magában. Ennek ellenére a módszer sok esetben jó szolgálatokat tett. Utalunk például Degens (1958) munkájára, aki a Ruhr-vidék agyagpaláinak vizsgálatánál a tengeri és édesvizi fácies elhatárolására ezt a módszert eredményesen alkalmazta. A tengeri fáciesre a szerző szerint a Mn/Fe = 0,025, az édesvizi fáciesre pedig a Mn/Fe = 0,014 érték volt jellemző.

A Mn viszonylagos dusulása a tengeri képződményekben maga után vonja azt, hogy azok a nyomelemek is viszonylag feldusulnak, melyek az üledékes ciklusban a mangánt követik. Ilyenek a negativ töltésü mangán hidroxid,-oxid gélhez kapcsolódó Ba, Co, Li és Zn. Az édesvizi üledékekben ezzel szemben a pozitiv jellegü vashidroxidhoz kapcsolódó anionképző ionok dusulása várható.

A reducitek jellemző ásványai a szulfidok, azonban ezek rendszerint nem szingenetikusak. A szulfidok keletkezése rendszerint anaerob baktériumok hatására és szerves anyagok (proteinek) lebomlására vezethető vissza. Tengeri körülmények között a szulfidképződésre több lehetőség van, mert egyrészt a körülmények kedvezőbbek, másrészt a szulfidképződéshez a tengervizben inkább áll szulfát a rendelkezésre, mint az édesvizben. A szulfidok bőséges megjelenése tehát általában tengeri fáciest valószinüsit.

Keith és Degens tengeri és édesvizi üledékek agyag-, karbonát- és homok frakciójában található pirit és markazit nyomelemtársulásait vizsgálva néhány jellemző eltérést tudtak kimutatni. Sajnos a vizsgálati adat még tul kevés ahhoz, hogy biztos kritériumokat nyerjünk, mégis az adatok figyelemre méltóak és esetleg tovább fejleszthetők. A szerzők eredményeit a következő táblázatokban láthatjuk:

3. táblázat

A pirit nyomelemtartalmának értékhatárai az agyagos kőzetekben

A nyomelem	Édesvizi agyagokban	Tengeri agyagokban
Ni	100-1000 ppm	200-1000 ppm
Co	20-1500 ppm	10-200 ppm
As	1000-2000 ppm	10-200 ppm
Ag	10-30 ppm	<10 ppm
Pb	20-700 ppm	30-300 ppm
Mn	60-1500 ppm	600-900 ppm
Cu	150-5000 ppm	60-80 ppm
Ti	800-5000 ppm	200-700 ppm

4. táblázat

A pirit nyomelemtartalmának értékhatárai
mészkövekben

A nyomelem	Édesvizi mészkövekben	Tengeri mészkövekben
Ni	600-1500 ppm	200-1000 ppm
Co	40-200 ppm	10-30 ppm
As	2000-4000 ppm	10-900 ppm
Ag	20-40 ppm	<10 ppm
Pb	150-300 ppm	10-900 ppm
Mn	800-1000 ppm	20-800 ppm
Cu	200-400 ppm	10-150 ppm
Ti	60-150 ppm	10-150 ppm

5. táblázat

A pirit nyomelemtartalmának értékhatárai
homokkövekben

A nyomelem	Édesvizi fáciesben	Tengeri fáciesben
Ni	10-20 ppm	10-25 ppm
Co	<10 ppm	<10 ppm
As	<10 ppm	<10 ppm
Ag	<10 ppm	<10 ppm
Pb	10-100 ppm	10-20 ppm
Mn	20-500 ppm	80-400 ppm
Cu	<10 ppm	<10 ppm
Ti	200-900 ppm	1500-2500 ppm

A táblázat adatai azt mutatják, hogy a pirit egyes nyomelemei esetleg használhatók fáciesjelzőként. Például szembetünő a különbség a 3. táblázatban az As, Cu és Ti értékekben, a 4. táblázatban a Co, As, Ag, Mn és Cu értékekben, továbbá az 5. táblázatban a Pb és Ti koncentrációkban. Mint már emlitettük, ezek csak első adatok, igazolásuk további nagyszámu vizsgálatot igényel.

A szerves üledékekben a nyomelemek dusulása jelentős, a dusulás tényezőit már megismertük. Ezeket a tényezőket, illetve hatásaikat nehéz különválasztani, mégis az együttes hatásuk tengeri és édesvizi környezetben hémiképpen eltérően alakul.

Degens, Williams és Keith (1957) jellegzetes különbségeket észleltek pennsylvániai agyagos kőzetekből flotációval elkülönitett szerves frakcióban a tengeri és édesvizi eredet függvényében. A Cu, Pb és Sn tartalom magasabb átlagértékeket mutatott az édesvizi agyagos kőzetek szerves frakciójában, a Ni és kevésbé jellemzően a V viszont a tengeri eredetü agyagos kőzetek szerves frakciójában jelent meg nagyobb koncentrációban. A Ni és V dusulását a tengeri üledékekben stabilis szerves komplexek (pl. Ni- és V-porfirinek) képződésével magyarázzák. Degens és munkatársainak eredményeit a következő táblázat mutatja:

6. táblázat

Nyomelemdusulások tengeri és édesvizi agyagok szerves frakciójában

Elem	Édesvizi agyagból ppm	Tengeri agyagból ppm
Pb	100-400	40-150
Ni	20-25	70-150
Sn	20-40	5-10
Cu	500-1500	100-150
Zn	400-1500	300-1000
Ag	2-5	2-8
Co	10-40	20-40
Mo	3-4	2-6
V	80-100	100-200

A karbonátos üledékek viszonylagos nyomelemszegénységét már emlitettük. A Sr nem alkalmas indikátor elemnek, mert a tengeri és az édesvizi üledékekben csaknem azonos koncentráció határok között (600 ppm körüli értékben) fordul elő. Goldberg, E.D. (1957) szerint fácies jelző elemek lehetnének karbonátos üledékekben a Cd, Sn és Mn, azonban ezt a lehetőséget kellő számu vizsgálati adat nem támasztja még alá.

Jubitz, K.B. (1958) mészkőüledékek finomsztratigrafiai tagolására javasolt geokémiai módszert. A ciklikus kifejlődésü karbonátüledéksorban (dolomit-, mészkő-, márgás mészkő-, mészkő) a kőzettanilag definiált rétegminták geokémiailag a Ca/Mg arányok segitségével jellemezhetők. Ezek az arányok nagyobb távolságban levő rétegek azonositására is alkalmasnak mutatkoztak. Sajnos ezek a vizsgálatok nyomelemkorrelációkra nem terjedtek ki.

V.

A RÉTEGAZONOSITÁS EGYÉB GEOKÉMIAI ELJÁRÁSAI

A környezeti hatás nemcsak az üledékes réteg nyomelemtartalmában, hanem a nyomelemek viszonylagos arányaiban és a réteg fizikai-kémiai, kémiai tulajdonságaiban is mutatkozhat.

Frank T. Manheim (1961) a Balti tengertől a Skagerrak-ig terjedő recens üledéksorban vizsgálta a környezeti hatás geokémiai jellemzőit. A nyomelemvizsgálatokon kivül pH, Eh meghatározásokat is végzett. A nyert értékeket a rétegmélység függvényében ábrázolta. Korrelációt keresett a sótartalom és az O_2-tartalom változása és a nyert pH-Eh értékek között.

Eredményei alapján mód nyilik litológiailag analóg fosszilis üledéksor üledékképződési körülményeire is következtetéseket levonni.

Tomsik csehszlovák kutató az üledékképződés környezeti tényezőit a kőzetek vezetőképességi adataival hozta kapcsolatba.

Az üledékképződés geokémiai tényezőire sok esetben nem az egyes nyomelemek mennyiségei, hanem a nyomelemek arányai adnak jobb felvilágositást. Korrelációt csak rokon elemek között célszerü keresni.

Üledékes kőzetek esetében korrelációra alkalmas elempárok például:

Na/K, K/Li, K/Rb, Ca/Mg, Ca/Sr, Sr/Ba, Sr/Rb, V/Cr, Fe/Mn, Si/Zr, Al/Si, Al/Ga, Cu/Ni, S/Se.

A rétegsorok korrelációs vizsgálatánál célszerü az egyik rétegsort standard képződménynek kiválasztani, ezt alaposan megvizsgálni, az összes geokémiai jellemzőit meghatározni, és a többi rétegsort ehhez hasonlitani. A párhuzamositást a standard rétegsornál legjellemzőbbnek adódó paraméterrel célszerü végezni.

A tengeri és édesvizi fácies elhatárolására - mint láttuk - a B/Ga arány meghatározása igen célravezető. Ennek az aránynak az alkalmazása rétegazonositásra is igen célravezető.

Meg kell emlitenünk a legujabb geokémiai módszerek közül az izotópok vizsgálatán alapuló rétegazonositó eljárást. Eddig különösen két elem izotópösszetételének változását figyelték meg környezeti hatásokra, az oxigén- és a szén-izotópok arányváltozását.

Az O^{18}/O^{16} arány változására vonatkozóan a következő megfigyeléseket tették:

Az édesvizek O-izotóp aránya klimaváltozást mutat. Hidegebb hőmérsékletek felé az O^{18}/O^{16} arány csökken. A klimahatást azonban a csapadékviszonyok alakulása jelentékenyen befolyásolhatja.

Mivel a tengerviz és az édesvizek oxigén-izotóp aránya eltérést mutat, remélhető lenne, hogy a tengeri és édesvizi eredetü karbonátok oxigén izotóp-aránya jellemzően tükrözi a karbonátok származását. Sajnos a vizsgálatok ezt a feltevést nem támasztották alá. Valószinü, hogy az eredetileg valóban fennálló különbségeket utólagos izotóp-ioncsere folyamatok megzavarták.

Több remény van azonban arra, hogy a szénizotópok C^{13}/C^{12} arányváltozását fáciesjelzőként használhassuk.

Nagyszámu megfigyelés alapján valószinünek látszik, hogy a nehezebb karbónium izotóp a tengeri eredetü karbonátokban viszonylag dusul, az édesvizi eredésü karbonátokban viszonylag csökken. Az üledékes karbonátok szénizotóparánya ugy látszik, hogy magán viseli és jobban meg is őrzi a fácies jelleget, mint az oxigén izotópok aránya.

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy az izotópok alapján történő geokémiai rétegazonositás, vagy fácieselhatárolás módszere még távolról sem tekinthető kiforrott eljárásnak, inkább csak mint lehetőség merül fel. Egyelőre annyit mondhatunk, hogy a már tárgyalt geokémiai jellegek mellett, mint kiegészitő adat az izotópösszetétel változása is figyelembe vehető.

Werner Ernst (1962) produktiv karbonban a nem tengeri és tengeri eredetü rétegek megkülönböztetésére az ismert geokémiai módszereken kivül kevésbé szokásos eljárásokat is alkalmazott. A tengeri eredetü üledékekre jellemző a nagy aminosavtartalom, ami a kőzetben kötött formában van jelen. Előrehaladó diagenezissel az aminosavtartalom csökken. Sok esetben már a C/N viszony

alapján is tájékozódhatunk, mert ez az arány tengeri üledékekben más, mint édesvizi üledékekben.

W.Ernst a rétegeken mérhető radioaktiv impulzusszámot is jellemző adatnak tartja. Megfigyelése szerint minél nagyobb a mért impulzusszám, annál kifejezettebb a tengeri eredet.

VI.
A GEOKÉMIAI RÉTEGAZONOSITÁS MÓDSZERÉNEK LABORATÓRIUMI ELJÁRÁSAI

Mint láttuk, a geokémiai rétegazonositás megbizhatóságát növelhetjük, ha minél több adattal tudjuk a geokémiai jellemzést alátámasztani. Első feladat az, hogy a réteg ásványos összetételén kivül meghatározzuk az evvel szorosan összefüggő kémiai összetételt, vagyis a kémiai főkomponenseket.

A finomabb megkülönböztetéseket, korrelációs lehetőségeket azonban inkább a nyomelemkoncentrációk meghatározása nyujtja. Minél több nyomelemre sikerül a vizsgálatokat kiterjeszteni, annál inkább növeljük az alkalmas aránypárok és korrelációk felismerésének lehetőségét.

Sok nyomelem egyidejü vizsgálatára ezidőszerint legalkalmasabb, leggyorsabb eljárás az optikai szinképelemzés, melyet egyes nehezen gerjedő elemek meghatározása érdekében vakuum-röntgen szinképvizsgálattal is célszerü kiegészitení. A szinképelemzéseket pontos mennyiségi eljárással kell végezni, mert a rétegekre jellemző kis eltéréseket, a megkülönböztetésre alkalmas nyomelemaránypárokat csak megbizható elemzések alapján lehet felismerni. A nyomelemvizsgálatokat egyes speciális esetben jellemző szinreakciók alapján fotometrikus eljárással is elvégezhetjük.

A radioaktiv elemek meghatározására a szokásos Geiger-Müller készülékeket, vagy szcintillációs berendezéseket használhatunk.

Az agyagos kőzetek aminosavtartalmának meghatározására W.Ernst a következő eljárást alkalmazta: a 0,2 mm-nél kisebb szemcseméretü kőzetporból 150 g-t 24 órán át 250 ccm 6. normál sósavval 100 C°-on visszacsepegő hütőben kezelte. A felszabaduló aminosavakat papir-kromatográfiás eljárással vizsgálta.

A pH és Eh értékek vizsgálata rendszerint nem abszolut számszerü értékek meghatározását célozza, ami egyébként is nem egyértelmüen meghatározható feladat, hanem sokkal inkább a vi-

szonylagos pH és Eh változások követésével ad támpontot az üledékképződés körülményeinek alakulására. Az Eh meghatározása helyett sokszor a ferri- és ferro-vas arányának változását figyelik adott rétegösszletben.

Az izotópvizsgálatokra a legalkalmasabb berendezés a tömegspektrométer. Tömegspektrométeres vizsgálatot más elemek (például a kén) természetes izotóparányainak meghatározására is lehetne alkalmazni. Lehetséges, hogy az izotópgeokémiának ez a még kezdetleges alkalmazása később igen jól használható korrelációs lehetőségeket fog nyujtani.

IRODALOM

Degens, E.T. és Keith, M.L., Researches in Geochemistry, New York, 1959, pp 38-61.

Degens, E.T., Williams, E.G. és Keith, M.L., Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol. 41, 2427, 1958.

Ernst, W., Fortschr. Geol. Rheinld. Westf. 1/2, 93-94, 1958.

Harder, H., Geochim. et Cosmochim. Acta, 21. 284. 1961.

Harder, H., Nachr. der Akad. der Wissenschaften Göttingen Jahrg. 1961 Nr. 1.

Jubitz, K.B., Ber. Geol. Ges. DDR, 2. 2, 121, 1957.

Jubitz, K.B., Geologie, 7. pp. 863-923, 1958.

Krauskopf, K.B., Econ. Geol. 50th Anniv. Vol. 411-463, 1955.

Manheim, F.T., Geochim. et Cosmochim. Acta, 25 pp 52-70, 1961.

Szádeczky-Kardoss E., Geokémia, 1955.

Vinogradov, A.P., Geokhimija, 1. 1956.

Wedepohl, K.H. Geochim. Cosmochim. Acta, 18. 200-231. 1960.

Wedepohl, K.H. és Turekian, K.K., Geol. Soc. Am. Bull. 72. 2, 175-191, 1961.

T. szám: 65-2430