

A geokémiai adat számértékét befolyásoló analitikai módszerek

Mintagyűjtés, mintaelőkészítés (R. Varga Andrea)

Minden geológiai tárgyú kutatás első lépése a mintagyűjtés, amely módja a rendkívül változatos terepi viszonyokhoz és a kutatási feladathoz igazodik (pl. szelvény menti mintagyűjtés, résmintavétel, fúrómag megmintázása). Általános szabály azonban az, hogy terepi mintavételre a számban álló kőzet nem mállott része a legalkalmasabb. Annak érdekében, hogy a begyűjtött minták jól reprezentálják a vizsgálandó anyagot, illetve a vizsgált területet, szigorú előírások szabják meg a mintavétel módját és a begyűjtendő minimális mintamennyiséget, amelynek a vizsgálati anyag tulajdonságaihoz és a vizsgálat céljához kell igazodnia (SCHULEK és SZABÓ 1973; NAGY 1992; POTTS 1992). A mintavétel fontos alapszabálya, hogy egy adott képződményből nagyobb mennyiségű mintát gyűjtsünk, mint amennyi a tervezett elemzésekhez elegendő, hiszen az anyag dokumentációjához, az esetleges későbbi vizsgálatokhoz, illetve ellenőrzésekhez gondosan elkülönített és tárolt kőzetekre is szükség van. NAGY (1992) alapján a kőzetek átlagösszetételének meghatározásához szükséges mintamennyiség (Q [kg]) a kőzet átlagos szemcseméretének (d [mm]) függvénye, amely a $Q=0,2 \cdot d^2$ egyenlet segítségével könnyen kiszámítható. Tapasztalatok alapján, ha a kőzetminta részletes geokémiai vizsgálata a cél (fő- és nyomelemek meghatározása), minimálisan 1 kg minta begyűjtése szükséges (POTTS 1992).

Ismételt mintagyűjtés és a várható eredmények pontos értelmezése érdekében a mintavétel helyét – a minta azonosító jelének, a lelőhely pontos nevének és helyzetének, a mintavétel módjának és idejének rögzítésével – körültekintően dokumentálni kell (NAGY 1992).

A gyakorlatban a korábban begyűjtött vizsgálandó anyagnak csak kis részletét, az ún. analitikai mintát elemezzük, így analízisünk eredménye szorosan véve csak egy mintára vonatkozik. Ahhoz, hogy a minta analízisének adatait a teljes vizsgálandó anyagra (kőzetre, földtani képződményre) vonatkoztathassuk, gondoskodnunk kell arról, hogy az analitikai minta összetétele valóban megfeleljen a földtani képződmény összetételének. Az analitikai mintát – a kémiai elemzés célját is figyelembe véve – oly módon kell venni, hogy összetétele a vizsgálandó kőzet fő tömegével a vizsgálatról megkivánt pontossággal megegyezzen. Minél homogénebb a vizsgálandó anyag, és minél nagyobb a minta és az összanyagmennyiség aránya, annál inkább megegyezik az analitikai minta összetétele a vizsgálandó kőzet

összetételével. Minél kevésbé homogén az anyag, annál nagyobb mennyiségű minta vétele biztosíthat csak jó átlagmintát (BURGER 1981; NAGY 1992).

A tulajdonképpeni analitikai mérést előkészítő műveletek előzik meg. Ezek helyes megtervezése és gondos végrehajtása éppen úgy feltétele az analízis pontosságának és megbízhatóságának, mint maga a mérés. A mintaelőkészítés módját a vizsgálati anyag, illetve az alkalmazni kívánt analitikai eljárás típusa szabja meg. Néhány esetben nem szükséges mintaelőkészítést végezni (pl. szilárd minták lézerszínképelemzésénél, prompt-gamma neutronaktivációs analízis alkalmazásakor), azonban nagy tömegű, inhomogén darabokból álló kőzetek vizsgálatakor többnyire elengedhetetlen az aprítás és a porítás (SCHULEK és SZABÓ 1973; BURGER 1981; NAGY 1992).

Az aprítás és a porítás célja a minta átlagos szemcseméretének fokozatos csökkentése, valamint a kőzetanyag homogenizálása. Ennek érdekében a mintát először pofás törővel vagy kalapáccsal 1-2 cm-es darabokká törjük. Ha a begyűjtött szilárd minta átlagösszetételét akarjuk meghatározni, akkor durva aprítás után a minta tömegét alaposan összekeverjük, majd többszörös negyedelési eljárással az elemzéshez szükséges mennyiségre csökkentjük. Ezt követően az aprított, részben elporított anyagot a céltól függően acél, achát, korund vagy volfram-karbid anyagú golyósmalomban – kisebb mintamennyiség esetén porcelán vagy achátmozsárban – nagyon finoman elporítjuk (SCHULEK és SZABÓ 1973; NAGY 1992). Olyan szemcsenagysáig kell porítanunk, hogy az esetleges kémiai műveleteknél az anyag feltárható legyen, illetve a különböző vizsgálati módszereknél az anyagot homogénnek tekinthessük. A legtöbb vizsgálathoz a 60 µm-es maximális szemcsenagysáig végzett porítás elegendő, egyes módszereknél azonban elengedhetetlen a 20-45 µm alatti szemcsenagyság (NAGY 1992).

Az 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 kőzetminta anyagát szennyezheti (pl. kőzetminták fémtartalmának meghatározásakor acélmozsár). Különös gondot jelenthet ez a nagy keménységű anyagok porításánál és homogenizálásánál. Szinte elkerülhetetlen, hogy az ilyen anyagokat a porítás vagy aprítás során a dörzscsésze, mozsár vagy más porítóberendezés anyaga ne szennyezze. Ilyen hibalehetőség veszélye esetén arra kell ügyelnünk, hogy eszközeink olyan anyagból legyenek, amelyekre később nem analizáljuk mintánkat, illetve amelyek belekerülése a mintába nem zavarja majd más komponensek mérését (BURGER 1981; NAGY 1992).

Analitikai hibák, pontosság, reprodukálhatóság (R. Varga Andrea)

A gondos mintagyűjtést és mintaelőkészítést követő kémiai elemzés eredménye a geokémiai adat, azonban a kapott számérték helyes értelmezéséhez szükségünk van néhány alapfogalom pontos meghatározására. Az analitikai mérésekkel ugyanis a valódi értéket csak kisebb-nagyobb hibával közelítjük meg, hiszen az elemzéseket a mérőkészülék hibái, illetve a mérési eljárás során elkövetett hibák terhelik. Méréseink pontatlansága ún. elvi (módszeres vagy szisztematikus) hibákból és véletlen (statisztikus) hibákból származhat. A mérési hibáknak megfelelő inverz fogalmak a mérések reprodukálhatósága, pontossága, illetve megbízhatósága (SCHULEK és SZABÓ 1973; NAGY 1992).

Módszeres (szisztematikus) hibák: a mérőműszerek többsége tökéletlenségéből, a mérés alapjául választott fizikai-kémiai folyamat korlátaiból adódó hibákat elvi vagy módszeres (szisztematikus) hibáknak nevezzük. A mérések ismétlésekor mindig azonos előjelűek és nagyságúak, így a szisztematikus hibák modellkísérlet-sorozattal megállapíthatók, megfelelő körülmények között számítással korrekcióba vehetők. 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 holt ideje, a mátrixhatás vagy a háttérsugárzás (SCHULEK és SZABÓ 1973; NAGY 1992; POTTS 1992).

Véletlen (statisztikus) hibák: a kísérleti körülmények ellenőrizhetetlen ingadozásaiból (pl. hőmérsékletváltozás), a mért fizikai tulajdonság statisztikus természetéből (pl. radioaktív bomlás) vagy a mérést végző személy által elkövetett hibákból adódóan a mérési eredmények a várható érték körül pozitív vagy negatív irányú eltérést mutatnak. Ezek az eltérések, azaz a véletlen hibák okozzák az egyes mérések ún. szórását. Az eltérések nagysága több párhuzamos mérés elvégzése és átlagolása után nagymértékben lecsökken, így ha nincs módszeres hiba, az átlageredmény szolgáltatja a várható (valódi) érték legjobb megközelítését (NAGY 1992). 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* (SCHULEK és SZABÓ 1973).

Reprodukálhatóság: a mérési eredmények megismételhetősége, amely számértékét a szórás fejezi ki. Minél kisebb a szórás, annál jobb az eljárás reprodukálhatósága. Reprodukálható eredmények önmagukban még nem tekinthetők pontosnak, mert az esetleges módszeres hibára nézve nem adnak információt (NAGY 1992).

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 (NAGY 1992).

Megbízhatóság: jól reprodukálható és egyben pontos mérési eredmény tekinthető megbízhatónak, amelynek kicsi a szórása és a valódi értéktől való eltérése (NAGY 1992).

Klasszikus analitikai módszerek (R. Varga Andrea)

A klasszikus mennyiségi analízis kezdetei a XVIII. sz. második felére nyúlnak vissza, azonban a földtani képződmények kémiai anyagvizsgálata még az 1940-50-es években is elsősorban a klasszikus analitikai módszerekkel végzett főelem meghatározásokat jelentette. A műszeres analitika fejlődésével e vizsgálati mód fokozatosan háttérbe került, napjainkra pedig szinte teljesen kiszorult a geokémiai kutatások alapját képező elemzések közül. A klasszikus mennyiségi kémiai analízis során térfogat- (titrimetria) és/vagy tömegmérési műveletek (gravimetria) összességéből álló eljárások mérési eredményeiből számítjuk ki a megfelelően előkészített minta egy vagy több komponensének mennyiségét (CSIKKELNÉ et al. 1991; NAGY 1992).

A klasszikus kémiai elemzés munkafázisai hosszadalmasak és költségesek, a vizsgálathoz szükséges mintamennyiség viszonylag nagy (néhány gramm), ezért sohasem válhatott igazán tömegvizsgálattá. Segítségével a 0,01 %-nál kisebb mennyiségű komponensek általában nem határozhatók meg. Előnye viszont, hogy gondos munka esetén az elemzés hibája igen kicsi, 0,1 % körüli (NAGY 1992).

Mind a titrimetria, mind a gravimetria (továbbá egyes műszeres elemzési eljárások) oldatban lejátszódó reakciókat használ fel a földtani képződmények elemtartalmának meghatározásához, így a mintát megfelelő előkészítés után oldanunk kell. A klasszikus analitikai módszerek ismertetése előtt ezért a legfontosabb oldási és feltárási módszereket tekintjük át.

Minta feloldási módszerek

A klasszikus analitikai eljárások jelentős része oldatban lejátszódó reakciókon alapul, ezért a kémiai analízis egyik fontos előkészítő művelete a vizsgálandó kőzetminta feloldása. Az anyagok oldékonysága fizikai és kémiai tulajdonságaiktól függ, ennek megfelelően jelentős eltérések figyelhetők meg a különböző összetételű minták oldásakor alkalmazandó módszerekben. A minta feloldásának általános lépései BURGER (1981) alapján a következők:

- A megfelelően előkészített (pl. porított) kőzetminta feloldását először hideg, majd ha abban nem oldódik tisztán, forró desztillált vízben kíséreljük meg. A keletkező oldatot az esetleges oldhatatlan maradéktól szűréssel vagy centrifugálással választjuk el. Ezt követően az oldhatatlan részt az oldószerrel gondosan átmossuk.

- A vízben nem oldódó minta oldását híg, vizes ásványi savval (leggyakrabban sósavval, esetleg perklórsavval) kíséreljük meg. Az oldást először szobahőmérsékleten, majd – további oldási maradék esetén – megfelelő melegítés kíséretében (forrón) végezzük.
- A savban nem oldódó minták oldását híg nátrium-hidroxid oldatban kíséreljük meg.

A földtani formációk geokémiai analizisére kiválasztott kőzetminták túlnyomó többsége enyhe körülmények között (a víz forráshőmérsékletén, legfeljebb 10–20 %-os sósavban, illetve 2–10 %-os nátrium-hidroxidban) nem oldódik fel maradék nélkül (kivételt képezhetnek az evaporitok és a karbonátkőzetek). A földtani képződmények jellemzésére kiválasztott kőzetminták döntő többségét feltárással kell oldhatóvá tennünk.

Minta feltárási módszerek

Az enyhe reakciókörülmények között oldhatatlan mintákat olvakézfázisban, magas hőmérsékleten, a feltárószer jelentős feleslege mellett alakíthatjuk vízdoldható vegyületekké, amely előfeltétele az anyag finom elporítása. Feltárással általában szilikátok, oldhatatlan szulfátok és halogenidok, különféle fém-oxidok és szulfidos ércetek esetén van szükség. A feltárás első lépéseként az oldhatatlan anyagot vízzel vagy savval történő kioldással meg kell tisztítani az oldható részekről. Ezt követően az oldhatatlan maradékot feltárással vetjük alá, amelyhez általában 0,1 g (legfeljebb 0,2 g) anyagot mérünk le. Ha több anyagot kell feltárni, a feltárást általában ilyen részletekben végezzük, és az egyes részleteket a feloldás után egyesítjük (SCHULEK és SZABÓ 1973; BURGER 1981).

A feltárás módja a feltárandó anyag minőségéhez és a meghatározáshoz használni kívánt eljáráshoz igazodik. A feltárószer minősége szabja meg a feltáráshoz használható edények anyagát. A leggyakrabban alkalmazott feltárási eljárások a következők (SCHULEK és SZABÓ 1973; BURGER 1981; POTTS 1992):

- *Bázisos (lúgos) feltárás:* a bázisos feltárást általában különböző szilikátok analizisénél használják, de savban oldhatatlan szulfátok és egyes fém-oxidok feltáráására is alkalmazható. A leggyakrabban használt bázisos feltárószer az alkálilúgok (nátrium-hidroxidos, illetőleg kálium-hidroxidos ömlesztés), az alkáli-karbonátok (vízmentes Na_2CO_3 vagy K_2CO_3 , esetleg a kettő közel 1:1 arányú keveréke) és a bórax. A bázisos feltárást mindig fémedényben (platina-, ezüst-, nikkelt, esetleg vas-tégelyben) végezzük. Ebbe a csoportba sorolható az *alkáli-cianidos ömlesztést* is, amely során

redukciós folyamatok következtében a fém-oxidok fémmé redukálódnak, és „fémregulus” alakjában maradnak vissza (samott tégely).

- *Savas (savanyú) feltárás:* általában oldhatatlan fémoxidok és ércek analízisének alkalmazzák. A leggyakrabban használt savas feltárószerek az alkálipiroszulfátok (pl. kálium-piroszulfát; a hatóanyag a magas hőfokon felszabaduló kén-trioxid, amely az oldhatatlan oxidokat oldható szulfátokká alakítja át), az ammónium-sók, a tömény kénsav és a tömény salétromsav. A savas feltárást többnyire szilikátedényben, esetleg platina- vagy kvarctégelyben végezzük. A feltárás során fellépő oxidatív folyamatok elősegítésére a tömény savas reakcióelegyhez óvatosan oxidálóanyagot (H_2O_2) is keverhetünk.
- *Lúgos oxidációs ömlesztés:* redukáló komponenseket tartalmazó, oldhatatlan minták (pl. arzénércek, szulfidos ércek) feltárására alkalmazható. A feltárókeverék a lúgos feltárószer (rendszerint nátrium-karbonát) mellett oxidálószer (nátrium-peroxidot, nátrium-, kálium- vagy ammónium-nitrátot) is tartalmaz. A tégely anyaga e feltárásoknál rendszerint nikkellel, esetleg vassal.
- *Lúgos redukciós ömlesztés:* az oxidáló komponenseket tartalmazó, oldhatatlan minták (arzen- és antimontartalmú anyagok) feltárására használják. A feltárókeverék a lúgos alapreagens (alkáli-karbonát, kalcium-oxid) mellett redukáló segédanyagokat is tartalmaz (szén, vaspor, elemi kén).
- *Speciális feltárási reakció a szilikátok tömény kénsav és hidrogén-fluorid segítségével történő feltárása,* amely célja a szilíciumnak szilícium-tetrafluorid alakjában való eltávolítása. Ez az eljárás az alkálifémek mennyiségének meghatározását teszi lehetővé.

Térfogatos analízis (titrimetria; R. Varga Andrea)

A térfogatos analízisben meghatározott koncentrációjú oldatokkal nagy reakciósebességű, egyértelmű folyamatokat idézünk elő. Mérőoldatait olyan reagensoldatok, amelyek koncentrációját pontosan ismerjük. A reakcióban felhasznált mérőoldat mennyiségét térfogatának mérése útján határozzuk meg. Innen ered a térfogatos analízis elnevezés. A mérőoldat adagolása a mérendő anyaghoz titrálás útján történik, ezért nevezik a klasszikus

analitikai kémiának ezt a részét titrimetriának is (SCHULEK és SZABÓ 1973; BURGER 1981; CSIKKELNÉ et al. 1991).

A titrálások során a titrált oldat összetétele folyamatosan változik: a meghatározandó (mérendő) komponens koncentrációja fokozatosan, majd a végpontban ugrásszerűen csökken. Az ismert töménységű oldatnak a végpontig (ekvivalenciapont) fogyott mennyiségéből következtetünk a meghatározandó alkotórész mennyiségére. Az átalakulás végpontját az oldat vagy a hozzáadott indikátor színváltozása jelezheti (vizuális végpontjelzés), vagy műszeres módon (pl. potenciometria, amperometria, konduktometria, spektrofotometriás végpontjelzés) határozható meg (BURGER 1981). Az előírásoknak megfelelően, gondosan elvégzett mérésekkel általában 0,1 %-os pontosság érhető el (CSIKKELNÉ et al. 1991).

A titrimetriát a meghatározás alapját képező reakciók típusa, ezen belül a felhasznált mérőoldat hatóanyaga szerint oszthatjuk fel (SCHULEK és SZABÓ 1973; BURGER 1981; CSIKKELNÉ et al. 1991):

- I. Neutralizációs analízis: alapját semlegesítési reakciók képezik. E módszerrel erős és gyenge savak, illetve bázisok határozhatók meg, valamint mindazok a vegyületek, amelyekből kémiai reakciókkal ekvivalens mennyiségű sav vagy bázis állítható elő (pl. CO₂-tartalom; alkáli-karbonátok és hidrogén-karbonátok, alkáliföldfém-karbonátok mennyiségének meghatározása; alkáli-szulfidok mérése; alkálifémionok, vízben oldódó nehézfém-sók mennyiségének meghatározása).

Típusai:

a) *Acidimetria* (savmérés),

b) *Alkalimetria* (lúgmérés).

- II. Redoximetria: elektronátmenettel járó reakciók (redoxireakciók) jellemzik. Az oxidáció és a redukció egymás mellett lejátszódó folyamatok. Gyakorlati alkalmazásuk a mennyiségi térfogatós analízisben azt jelenti, hogy redukáló anyagokat oxidáló mérőoldatokkal, oxidáló anyagokat pedig redukáló mérőoldatokkal mérhetünk. A mérőoldat jellegétől függően a következő típusai különböztethetők meg:

a) *Oxidimetriás analízis* (titrálás oxidáló mérőoldattal)

- *Permanganometria*: mérések KMnO₄-oldattal (pl. Fe²⁺-, Fe³⁺-, Mn²⁺-ion, Mn(IV)-, Pb(IV)-tartalom mérése),
- *Bromatometria*: mérések KBrO₃-oldattal (pl. As³⁺-, Sb³⁺-tartalom, alkáli-szulfidok meghatározása),

- *Cerimetria*: mérések $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -oldattal (pl. As^{3+} -tartalom mérése),
 - *Kromatometria*: mérések $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -oldattal (pl. Fe^{2+} -ionok mérése).
- b) *Reduktometriás analízis* (titrálás redukáló mérőoldattal)
- *Titanometria*: mérések TiCl_3 -oldattal (pl. Fe^{3+} -ionok mérése),
 - *Sztannometria*: mérések SnCl_2 -oldattal,
 - *Aszkorbinometria*: mérések aszkorbinsavval.
- c) *Jodometriás analízis*
- Ez a módszer a jód–jodid rendszer közepes redoxipotenciálja folytán mind redukáló, mind oxidáló rendszerek mérésére alkalmas. Segítségével többek között az Sn^{2+} -, az As^{3+} -, az Sb^{3+} -, a Cr^{3+} -, a $\text{Ce}(\text{IV})$ -, az Fe^{3+} -, a Cu^{2+} -, a $\text{Mn}(\text{IV})$ -, a $\text{Pb}(\text{IV})$ -ionok és az alkáli-szulfidok határozhatók meg.
- III. *Csapadékos analízis*: ha méréseink folyamán a meghatározandó alkotórész és a mérőoldat csapadékképződéssel reagál, csapadékos titrálásról beszélünk. Típusai:
- a) *Argentometria*: mérések AgNO_3 -oldattal (pl. Ag^+ -ionok mérése),
- b) Mérések egyéb oldatokkal (pl. Zn^{2+} -ionok meghatározása).
- IV. *Merkurimetria*: a disszociációk különbözőségén alapuló titrálások (pl. Hg^{2+} -ionok meghatározása).
- V. *Komplexometria*: komplexképzésen alapuló mérések. A komplexometriás titrálásokat általában makro-, illetve félmikromennyiségek mérése esetén 100 cm^3 oldattérfogatban végezzük. Segítségével a következő ionok meghatározására nyílik lehetőség: Cd^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Th}(\text{IV})$, Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Na^+ . Típusai:
- a) *Kelatometria*,
- b) Egyéb komplexometriás mérések.

A tömeg szerinti analízis (gravimetria; R. Varga Andrea)

A gravimetriás meghatározások alapgondolata, hogy a meghatározandó alkotórészt olyan vegyületté alakítsuk, amely oldatából csapadék alakjában leválik. A csapadékot ezt követően az oldatból szűréssel vagy centrifugálással távolítjuk el, majd gondos mosást és szárítást (esetleg izzítást) követően tömegét megmérjük. A csapadék tömegéből összetételének ismeretében kiszámítható a reakció során leválasztott komponens

koncentrációja a kiindulási oldatban. Szelektív reakciók alkalmazásával kationok és anionok meghatározására egyaránt lehetőségünk nyílik (SCHULEK és SZABÓ 1973; BURGER 1981; CSIKKELNÉ et al. 1991):

1. *Kationokat* meghatározása történhet

- oxidok (Al^{3+} -, Fe^{3+} -, Cr^{3+} -, Mn^{2+} -, Bi^{3+} -, Mg^{2+} -, Pb^{2+} -, Cu^{2+} -ion mérése),
- karbonátok (Ca^{2+} -, Sr^{2+} -, Ba^{2+} -ion mérése),
- oxalátok (Ag^+ -, Ba^{2+} -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Sr^{2+} -, Pb^{2+} -, Bi^{3+} -ion, valamint a lantanidák mérése),
- szulfátok (Ba^{2+} -, Pb^{2+} -, Ca^{2+} -ion mérése),
- kromátok (Ag^+ -, Ba^{2+} -, Pb^{2+} -ion mérése),
- foszfátok (Mg^{2+} -, Cd^{2+} -, Mn^{2+} -, Co^{2+} -, Zn^{2+} -, Bi^{3+} -ion mérése),
- szulfidok (Hg^{2+} -, Ag^+ -, Bi^{3+} -, Cd^{2+} -, Zn^{2+} -, As^{3+} -, Cu^{2+} -ion mérése),
- halogenidek (Ag^+ -, Cu^{2+} -, Hg^{2+} -, Bi^{3+} -ion mérése) alakjában.

2. Gravimetriás módszert alkalmazva az *anionok* közül legelterjedtebb a szilikátionok, a szulfát-, a foszfát-, az arzenát-, a kromát-, a molibdát-, a volframát, és a halogenidionok mérése (SCHULEK és SZABÓ 1973; BURGER 1981).

Az általános tapasztalat azt mutatja, hogy az alkalmasan megválasztott csapadékképződési reakción alapuló gravimetriás módszerek nagyobb pontosságúak, mint a térfogatos (vagy a műszeres analitikai) eljárások, a tömegmérés pontossága ugyanis jelentősen nagyobb a térfogatmérésénél. A gravimetriás eljárások hibáját leggyakrabban nem a mérési hiba, hanem egyéb – a kémiai műveletekből, szűrésből, mosásból eredő – hibák határozzák meg. A tömeg szerinti analízis korlátja, hogy általában jóval töményebb oldatok elemzésére használható, mint a térfogatos, vagy a műszeres analitikai módszerek. A gravimetria háttérbe szorulásának másik oka e módszer nagyobb munka- és időigénye, valamint az, hogy alkalmazása több gyakorlatot és nagyobb ügyességet igényel (BURGER 1981).

Műszeres analitikai módszerek

Lángfotometria (R. Varga Andrea)

A mérés elvi alapjai: a lángfotometriát az egyszerű minőségi elemzésekre alkalmazott lángfestési eljárások mennyiségi kivitelezésének, illetve az emissziós szinképelemzés egyik legegyszerűbb alkalmazásának tekinthetjük. Az alapállapotú atomok vagy molekulák gerjesztése ebben az esetben a láng termikus, kisebb részben kémiai energiája segítségével történik. A vizsgálati minta oldatát a lángba porlasztjuk, a lángban az oldatcseppecskék elpárolognak, atomokra bomlanak, és termikus úton gerjednek. Az instabil állapotban levő gerjesztett részecskék energiátöbbletüket anyagi minőségükre jellemző hullámhosszúságú elektromágneses sugárzás kibocsátása közben adják le. A sugárzás intenzitása arányos az adott hullámhosszon sugárzó atomok (molekulák) mennyiségével és megfelelő kísérleti körülmények között a vizsgált komponens oldatbeli (mintabeli) koncentrációjával (ENERGLYN és BREALEY 1971; INCZÉDY és DE JONGE 1984; NAGY 1992; KÉKEDY 1995; POTTS 1992).

Az atomok emittált fényének spektruma vonalas, a molekuláké sávos. A lánggal gerjesztett atomszinképek általában vonalszegények. A legintenzívebb vonalak a legalacsonyabb energiájú gerjesztett szintek és az alapállapot közötti átmenetekhez tartoznak. A lángban emissziós molekulaszinképek is megjelennek. A molekuláris emisszió részben hátrányos, mert a vonalas sugárzásra szuperponálódva megnehezíti egyes elemek mérését; részben előnyös, mert például az alkáliföldfémek fémoxid-molekulasávjai alapján is meghatározhatók (INCZÉDY és DE JONGE 1984; NAGY 1992).

Mintaelőkészítés: közetminták lángfotometriás vizsgálatához a porítást és a feltárást követően készített oldat használható fel. Célszerű a hidrogén-fluoridos feltárást alkalmazni, és az illékony SiF_4 -et forralással elűzni az oldatból, hogy a változó mennyiségű SiO_2 -ből származó zavaró hatást kiküszöböljük (NAGY 1992).

Alkalmazhatóság: a lángba bevitt összes részecskének csak elenyésző hányada lesz meghatározott hőmérsékleten fénykibocsátásra képes gerjesztett állapotban, így a módszer alkalmazhatósága és a meghatározások érzékenysége nagymértékben függ az alkalmazott lángok hőmérsékletétől. A lángfotometriát elsősorban a legkönnyebben gerjeszthető elemek, az alkálifémek és az alkáliföldfémek meghatározására használják. Ezeket az elemeket

általában levegő–propán–bután lángban (kb. 1900 °C), levegő–acetilén lángban (kb. 2300 °C) vagy oxigén–hidrogén lángban (kb. 2500 °C) határozzák meg. A fémek és az átmeneti elemek gerjesztésére oxigén–acetilén lángot (kb. 3000 °C) és dinitrogén-oxid–acetilén lángot (kb. 3000 °C) használnak. A gázösszetételt, illetve a lánghőmérsékletet úgy célszerű megválasztani, hogy fedezze a vizsgálandó anyag elpárolgásának, bomlásának és az atomok gerjesztésének energiaigényét, de ne legyen lényegesen magasabb, mert akkor ionizáció és más zavaró reakciók révén az elemek kimutatási határa csökken (INCZÉDY és DE JONGE 1984; NAGY 1992; KÉKEDY 1995).

7. táblázat

*Néhány elem mennyiségi meghatározhatóságának alsó határa lángfotometriás módszerrel
(ENERGLYN és BREALEY 1971)*

<i>Elem</i>	<i>Hullámhossz (Å)</i>	<i>Legkisebb koncentráció (ppm)</i>
Ca (kalcium)	4,227	0,5
Co (kobalt)	3,454	10
Cu (réz)	3,247	5
Fe (vas)	3,720	10
Li (lítium)	6,708	0,1
Mn (mangán)	4,033	0,5
Ni (nikkel)	3,524	10
K (kálium)	7,670	0,1
Ag (ezüst)	3,383	5
Na (nátrium)	5,890	0,01
Sr (stroncium)	4,607	0,5

A lángfotometria egyidejűleg egy elem mennyiségi mérésére alkalmas módszer. A kiértékelés összehasonlító oldatokkal felvett kiértékelő görbék (egyenesek) segítségével történik. A mennyiségi meghatározáshoz olyan összehasonlító oldatsorozatot kell készíteni, amely a vizsgálandó elem változó mennyiségei mellett közelítően azonos összetételben tartalmazza mindazon anyagokat, amelyek a mintában is jelen vannak. Így feltételezhetjük, hogy az emissziót kísérő zavaró hatások azonos módon jelentkeznek (NAGY 1992).

A lángfotometria érzékenysége az alkalmazott készüléktípustól, lángtól és a vizsgálandó ion minőségétől függ. Segítségével a periódusos rendszer 40-45 eleme (pl. alkálifémek; alkáliföldfémek; átmenetifémek: Fe, Mn, Cu; nemfémek: H, B, C, N, P, As, O, S, Se, Te, halogének, nemesgázok) rutinszerűen meghatározható, mégis elsősorban az alkálifémek (Li, Na, K, Rb, Cs) és az alkáliföldfémek elemzésére alkalmazzák; hiszen meghatározásuk pontossága meghaladja a klasszikus kémiai módszerekét, ha azok egymás mellett fordulnak

elő. Az elemzések hibája néhány százalék nagyságrendű (szórása 2-5 relatív %), mivel a kísérleti körülmények nehezen reprodukálhatók nagy pontossággal. Ezzel szemben a módszer előnye a nagy érzékenysége, a meghatározások egyszerű kivitelezhetősége és gyorsasága (INCZÉDY és DE JONGE 1984; NAGY 1992; KÉKEDY 1995). A 7. táblázat tájékoztató jelleggel néhány elem mennyiségi meghatározhatóságának alsó határát foglalja össze ENERGLYN és BREALEY (1971) munkája alapján. Ezek az értékek azonban jeletősen függenek többek között az alkalmazott készülék típusától, a lánghőmérséklettől, a láng stabilitásától és az atomizáció mértékétől (ENERGLYN és BREALEY 1971; POTTS 1992).

Az 1980–90-es évekig a legtöbb közetelemző laboratórium a lángfotometriát alkalmazta a Na, K, esetenként a Li vagy a Ca rutinszerű meghatározására (NAGY 1992). A lángfotometriát kiterjedten alkalmazzák mezőgazdasági és környezetvédelmi problémák megoldásában, vasötvözetek és színesfémötvözetek, valamint üvegek, kerámiák analízisére, klinikai analízisre. Az eljárás könnyen automatizálható, mikroszámítógép-rendszerhez kapcsolt detektorok lehetővé teszik több elem egyidejű meghatározását egyetlen mintában (KÉKEDY 1995).

Színképelemzési módszerek (Szakmány György)

A különböző színképelemzési eljárásokkal gyakorlatilag a periódusos rendszer valamennyi eleme mérhető, az egyes eljárásokkal az elemek jelentős része egyidejűleg elemezhető. A fő és nyomelemek mellett egyes módszerek alkalmasak a molekulaösszetétel, a molekulaszervezet, esetenként az izotóparány meghatározására is.

A színképelemzési eljárások során a legalacsonyabb energiaállapotban (alapállapotban) levő anyagi rendszert valamilyen gerjesztő eszközzel magasabb (gerjesztett) energiaállapotba hozzuk. Az egyes módszereknél alkalmazott gerjesztő berendezések rendkívül széles skálán mozognak és alapvetően különböznek egymástól. A leginkább elterjedt gerjesztőberendezések a következők: neutronforrás, röntgenszó, gamma sugárzó radioaktív anyagok, elektronsugár, lángok, elektromos ív, szikra, plazmaláng, lézersugárforrás, vájt-katódlámpák illetve akár ezek kombinációja is alkalmazható. A gerjesztett állapot élettartama általában rövid, atommagok esetében 10^{-14} - 10^{-10} s, atomok és molekulák esetében 10^{-8} s nagyságrendű. A gerjesztett részecskék egyrészt ütközések révén veszítik el energiájukat, másrészt elektomágneses sugárzás kibocsátásával stabilizálódnak. Ez

utóbbi folyamatot spontán emissziónak nevezzük, mivel önmagától végbemenő folyamatról van szó. Az elnyelt vagy kibocsátott sugárzás intenzitáseloszlását a hullámhossz függvényében nevezzük színeképnek. A színeképeket az alábbi szempontok szerint osztályozhatjuk:

- A vizsgálat módja szerint **abszorpciós** és **emissziós** színeképeket különböztetünk meg.
- Megjelenésük szerint a színekép lehet **folytonos, vonalas** vagy **sávós**
- Eredetük szerint **mag-, atom-, ion-** vagy **molekulaszíneképről** beszélhetünk.
- A sugárzás hullámhossza szerint **gamma, röntgen, ultraibolya, látható, infravörös** és **mikrohullámú** színeképeket különítünk el.

Emissziós színeképelemzésnél a vizsgálandó anyagot megfelelő gerjesztéssel spontán sugárzásra készítjük. A sugárzás felbontásával kapjuk az emissziós színeképet, amely a vizsgálati anyagban előforduló részecskék anyagi minőségére jellemző különböző frekvenciájú és a gerjesztett részecskék számával arányos intenzitású vonalakkal áll.

Az **abszorpciós színeképelemzés** esetében megfelelő hullámhosszúságú sugárzást bocsátunk át a vizsgálandó anyagon és az elnyelt sugárzás mértékét mérjük, amely arányos az elnyelő centrumok számával.

A színeképelemzési módszerek gyakorlati kivitelezésének **általános menete** a következő:

- 1, gerjesztés
- 2, a kibocsátott vagy elnyelt sugárzás felbontása
- 3, a felbontott sugárzás intenzitásának a mérése
- 4, az intenzitásadatokból amért alkotó(k) minőségi és/vagy mennyiségi meghatározása

Az **egyelemes módszerekkel** csak egy bizonyos hullámhosszon elnyelt vagy kibocsátott sugárzás intenzitása mérhető, míg a **sokelemes módszerekkel** egy viszonylag széles hullámhossztartományba eső emissziós vagy abszorpciós spektrum vehető fel egyszerre, viszonylag rövid idő alatt egymás után. Az egyelemes módszerek mennyiségi elemzésre, a sokelemesek pedig egyaránt minőségi és (fél)mennyiségi elemzésre egyaránt alkalmasak.

A sugárzás felbontása hullámhossz szerint, illetve a sugárzás energiája, frekvenciája vagy hullámhossza szerint történhet.

A színeképelemző módszerek közül azok alkalmasak **minőségi elemzésre**, amelyek egyidejűleg vagy rövid időtartamon belül nagyszámú elemről szolgáltatnak információt (szimultán elemzési módszerek) pl. gamma-spektroszkópia, tömegspektroszkópia, optikai emissziós színeképelemzés. A minőségi elemzés általában összehasonlítással történik, a vizsgált anyag színeképét tiszta anyagok spektrumaival hasonlítják össze. A minőségi elemzések hatékonyságát az adott elemre nézve a kimutatási határral jellemzzük, értékét az adott módszer esetében is több tényező határozza meg, illetve az elemző szándékosan befolyásolhatja. Ezért minden elemzés esetében az elemzési adatokká együtt az elemenkénti kimutatási határt is közölni szükséges.

Színeképelemzési módszereknél a **mennyiségi elemzés** a vizsgálandó anyag valamely alkotórészének adott hullámhosszon elnyelt vagy kibocsátott sugárzásának intenzitásmérésén alapul. Ha ismerjük a mennyiségi összefüggés konstansait befolyásoló tényezőket, és ezek értékeit pontosan ki tudjuk számolni, akkor a sugárzás abszolút intenzitásának mérése után az elem koncentrációja kiszámítható. Ez az abszolút mennyiségi meghatározás. A módszerek többsége esetében az abszolút mennyiségi meghatározás nem kivitelezhető, ezért ezeknél a módszereknél a relatív koncentráció-meghatározás módszerét alkalmazzuk. Ennek során a mennyiségi elemzés indirekt módon, ismert összetételű mintasorozatok (etalon) alapján történik. A nemzetközi geokémiai standardok mintatípusonként egy-egy olyan természetes kőzet illetve ásványminta, melynek fő- és nyomelemeit a Föld számos laboratóriumában több módszerrel is elemezték és az elemzések átlagát fogadták el legvalószínűbb értéknek.

Optikai emissziós színeképelemzés (Szakmány György)

Az optikai emissziós színeképelemzés - időben az elsőként alkalmazott műszeres analitikai módszer - sokelemes módszer, egyszerre mintegy **70 kémiai elemre** nyújt **minőségi** és egyben **felmennyiségi** tájékoztató eredményt (O, N, S és a halogének kivételével elvileg az összes többi elem mérhető, elsősorban azonban nyomelemek mérésére használják). A legtöbb elemre a kimutatási határ 1-100 ppm között mozog. A módszer alapelvei csaknem 150 éves múltra tekintenek vissza. A minőségi elemzést a 19. század végén, a mennyiségit a 20. század

első harmadában dolgozták ki. Elsősorban a 50-es, 60-as és 70-es években volt széles elterjedésben használt műszeres analitikai módszer, jelentősége mára azonban teljesen háttérbeszorult a nála sokkal pontosabb és kisebb kimutatási határral rendelkező egyéb módszerek között. Mégis szükséges részletesen foglalkozni ezzel a módszerrel, mert Magyarország közeteiből eddig mért nyomelemdatok legnagyobb mennyiségben optikai emissziós színeképlemzéssel készült félmennyiségi meghatározások voltak.

A **mérés elve**, hogy a mintát energiaközléssel elpárologtatják, amelynek gőzei ezáltal disszociálnak és gerjednek. A gerjesztett atomok sugárzást bocsátanak ki, ezt különböző hullámhosszúságú összetevőkre bontják. Az így előállított színekép vonalainak azonosításával a minta elemi összetételére lehet következtetni, a vonalak intenzitásából pedig az egyes elemek mennyisége becsülhető.

A **mintaelőkészítés** során a mintát vagy finomra (<60 μ m) porítjuk vagy oldjuk (feltárjuk), és ezután elemezzük. Egy vizsgálathoz szükséges mintamennyiség 10-50 mg között változik. Szükség esetén a mintához adalékanyagokat kell a párolgási és gerjesztési folyamatok szabályozásához adagolni, valamint a belső standardot is ezekhez keverik. A port általában 4 mm vastag és 4,5 mm átmérőjű grafit, illetve Magyarországon elterjedt alumínium elektródba préselik.

A **gerjesztés** módja nagyon változatos, leggyakrabban elektromos ív- (egyen- vagy váltakozóáramú) illetve szikragerjesztést alkalmaznak. Ritkábban vájt-katódos, nagyfrekvenciás plazmagégős valamint lézer-szikra gerjesztés is használatos. A tisztán termikus lánggerjesztéssel a színeképlemezés külön ága, a *lángfotometria* foglalkozik (ld. külön fejezet).

A gerjesztés során képződött sugárzás felbontására kvarc- vagy üvegprizmát, optikai rácsot vagy intreferométert használnak. A színekép **detektálása** vizuálisan, fotográfiásan vagy fényelektromos módon történhet, ezek közül a legelterjedtebb készülékek a fotográfiás detektálással működő spektrográfok. A fényképezésre finomszemcsés színeképlemezt használnak, amelyek mind az UV, mind a látható tartományban minőségi és mennyiségi elemzésre alkalmasak.

A színeképek **minőségi kiértékelése** általában hússzoros nagyítású színeképvetítő készülékben történik. A színekép minden egyes vonala egy adott kémiai elemhez tartozik, amelynek energiaátmenete az illető vonalat létrehozta, elsőként a vonal hullámhosszát kell meghatározni. A meghatározás pontosságát befolyásolja a spektrográf felbontóképessége, diszperziója, a színeképlemez szemcsézettsége. Minél kedvezőtlenebbek ezek a tulajdonságok, annál nagyobb a valószínűsége a különböző elemek vonalainak az összeesésére

(koincidencia), amely végül is a meghatározás bizonytalanságát növeli. A fentiek miatt az egyes elemek azonosítása azok legintenzívebb vonalán, az ún elemzővonalon történik, de ezt több ellenőrzővonalon is szükséges megerősíteni. Az egyes elemek színkép vonalainak megtalálását az ún. vas-színképatlaszok segítik. Ezeken a lapokon a vas spektrumának fotói láthatóak, amelybe bejelölték az egyes elemek elemző és ellenőrző vonalait.

A színképek **mennyiségi kiértékelése** a színkép vonalak feketedésén alapul. A feketedés mértékének megállapítása színképfotométerrel történik. Egy vonal feketedését számos, a gerjesztés és a fényképezés illetve előhívás során előálló tényező befolyásolja, ezért a mennyiségi kiértékelés csak belső vonatkoztató és etalonsorozat használatával lehetséges. A geológiai gyakorlatban azonban a nagyszámú felvétel kiértékelése során legtöbbször a minta nyomelemeinek mennyiségét csak közelítő pontossággal határozzák meg. Ez nem fotometriával történik, hanem a színképkivetítőben a vonalak feketedését becsléssel állapítják meg. Ehhez általában 8-12 tagból álló egyre sötétedő vonalokból álló összehasonlító skálát használnak (spd skálás módszer), amely vonalait az illető elem adott színkép vonalával hasonlítják össze, és ezáltal meghatározható az elem mennyiségére jellemző intenzitás. A félmennyiségi koncentrációt etalonsorozat segítségével értékelik ki. A mérési módszerből kifolyólag a koncentrációértékek megadása nem folyamatos, hanem szakaszos. Az intenzitáskülönbségek logaritmikus összefüggése miatt a koncentrációértékek logaritmusan változó értékek szerint következnek egymás után (pl. 1, 1,6, 2,5, 4, $6 \cdot 10^n$ g/t).

A színképelemzéssel tehát mintegy 70 kémiai elem egyidejű meghatározása történhet. Mennyiségi elemzésre akkor alkalmas, ha az illető elem kis koncentrációban (<0,1-1%) van jelen a mintában. Az elemzések reprodukálhatósága fotográfias kiértékelés esetében mintegy 10 relatív%, a közvetlen kiértékelésű spektrométereknél 0,5-1,0%. Az elemek kimutatási határa dúsítás nélkül 1-100 ppm (8. táblázat), vagyis nyomelemvizsgálatokra különösen jól alkalmazható módszer. Főelemek esetében kevésbé használatos, mivel a nagy koncentráció miatt a főelemek színkép vonala igen vastag és teljesen fekete ezért gyakran még a félmennyiségi elemzés is meglehetősen bizonytalan értékeket ad, azokat csak a kisebb intenzitású vonalaik alapján értékelik. A vizuális kiértékelés kimutatási határai általában gyengébbek, mint a fotométeres eljárással történő kiértékelés esetében (9. táblázat)

8. táblázat: Ívgerjesztéssel történő optikai emissziós szinképelemzéssel kimutatható nyomelemek kimutatási határai (ppm) (Potts 1992)

Elem	Kimutatási határ (ppm)	Elem	Kimutatási határ (ppm)
Ag	0,2	Nd	30
As	200	Ni	14
Au	13	Os	44
B	20	P	2000
Ba	2	Pb	40
Be	2	Pd	0,5
Bi	2	Pr	4
Cd	30	Pt	14
Ce	40	Rb	6
Co	2	Re	20
Cr	2	Rh	2
Cs	200	Ru	1
Cu	2	Sb	135
Dy	6	Sc	5
Er	5	Sm	10
Eu	2	Sn	6
Ga	4	Sr	1
Gd	6	Ta	640
Ge	2	Tb	95
Hf	20	Te	640
Hg	10000	Th	45
Ho	2	Tl	6
In	10	Tm	6
Ir	14	U	430
K	7000	V	3
La	30	W	20
Li	0,8	Y	6
Lu	6	Yb	5
Mo	4	Zn	24
Na	500	Zr	6
Nb	4		

9. táblázat: *Ívgerjesztéssel történő optikai emissziós szinképelemzéssel vizuális kiértékeléssel kimutatható nyomelemek közelítő kimutatási határai (ppm) (Potts 1992)*

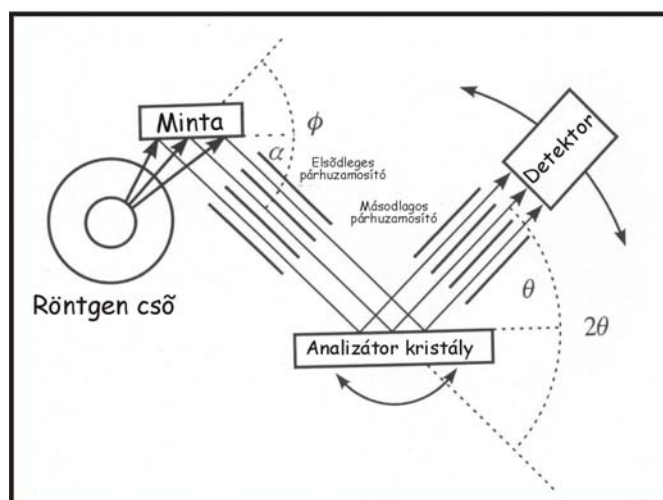
elem	ppm	elem	ppm	elem	ppm	elem	ppm
Si	20	Cd	50	La	20	Sc	5
Al	10	Ce	200	Li	200	Sn	10
Fe	8	Co	5	Lu	100	Sr	2
Mg	5	Cr	1	Mo	5	Sm	100
Ca	50	Cs	20000	Nb	10	Ta	200
Na	500	Cu	1	Nd	100	Tb	1000
K	7000	Dy	50	Ni	3	Te	1000
Ti	2	Er	50	Os	100	Th	200
P	2000	Eu	500	Pb	10	Tl	100
Mn	2	Ga	2	Pd	3	Tm	100
Ag	1	Gd	50	Pr	500	U	500
As	1000	Ge	10	Pt	30	V	10
Au	20	Hf	100	Rb	100000	W	100
B	20	Hg	10000	Re	50	Y	10
Ba	2	Ho	100	Rh	50	Yb	5
Be	1	In	10	Ru	100	Zn	200
Bi	10	Ir	100	Sb	100	Zr	10

Röntgenanalitikai módszerek (Lukács Réka)

Röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF, emissziós röntgenszinképelemzés)

Módszer leírása:

A röntgenfluoreszcens spektrométer elsődleges röntgensugárzást bocsát a vizsgálandó mintára, mellyel azt másodlagos röntgensugárzások kibocsátásra készítetik. A minta által kibocsátott sugárzások között szerepelnek a mintában lévő fő- és nyomelemek karakterisztikus röntgensugárzásai. Ezeknek a röntgensugárzásoknak - általában röntgendiffrakció által való - szóródása adja a spektrumot, mely alapján a mintában jelenlévő elemeket felismerhetjük. A spektrum csúcsainak nagysága a csúcsokhoz tartozó elemek koncentrációját adják meg. A kvantitatív elemzés a legtöbb elem esetében kivitelezhető, 1 ppm-100% mennyiségi intervallumban.



48. ábra: A röntgenfluoreszcens spektrométer sematikus felépítése.

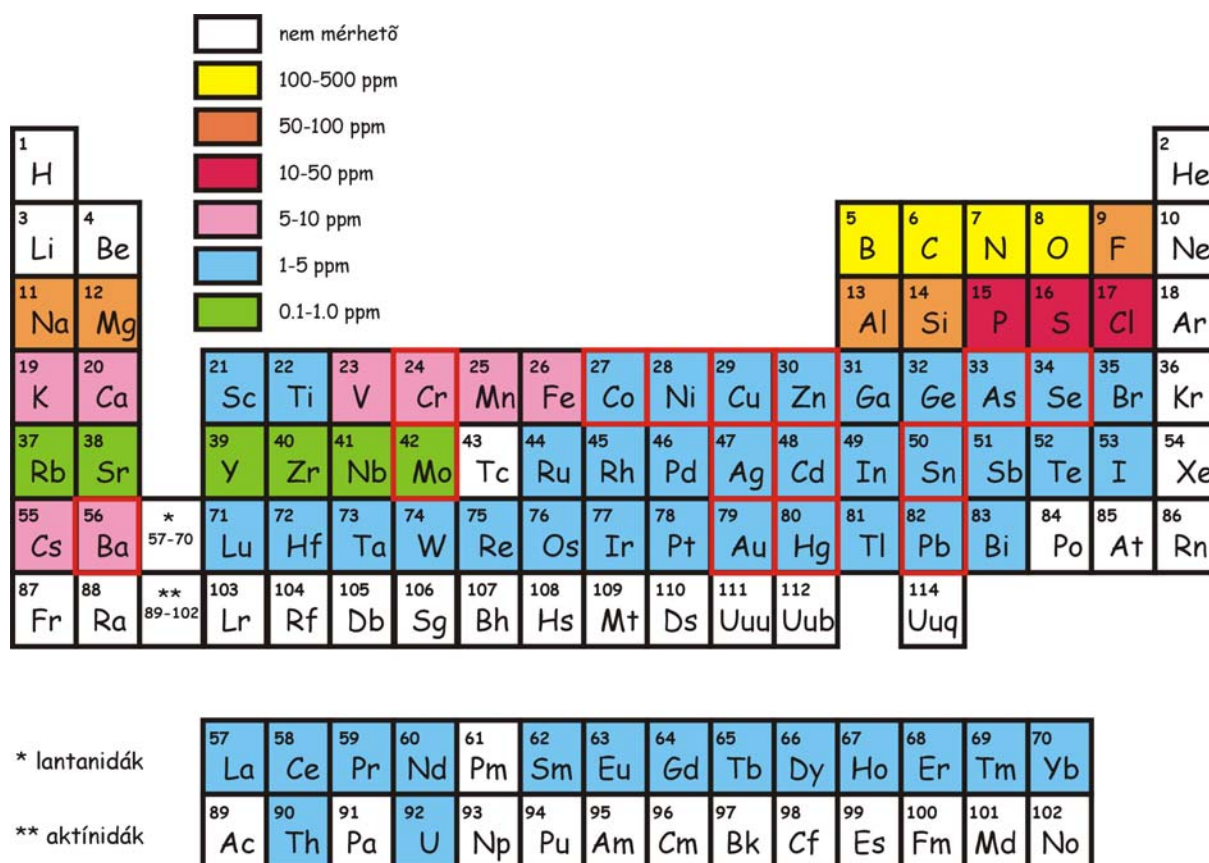
Ha egy atomot gerjesztett állapotba hozunk energiaátadással, azaz a belső elektronhéjairól (K, L, M héjakról) kilökünk elektronokat, a visszarendeződés a külsőbb elektronhéjakról történik, melyből származó energiátöbblet röntgensugárzás formájában távozik. A röntgenfluoreszcens spektrometria esetében a gerjesztés röntgensugárzással történik, melynek elegendően nagy az energiája (500-500000 eV) ahhoz, hogy ionizálja a megfelelő héjakat. Az így keletkezett röntgensugárzás elsődlegesen csak a karakterisztikus röntgensugárzásokat tartalmazza a folytonos röntgenspektrum nélkül. A röntgensugárzás spektruma a héjak közötti átrendeződés eredményét adja, melyen belül minden csúcs egy-egy elektronátmenetnek felel meg. A csúcsok hullámhossza a hozzátartozó elektron kezdeti és végső (cél) energiaszintjeinek energiakülönbségére vonatkozik ($\Delta E = hc/\lambda$, ahol h a Planck állandó, c a fény sebessége). A csúcsok konvencionálisan a célhéjról kapják nevüket. A csúcsok hullámhossza az elemek rendszámától (Z) függ ($1/\lambda = k(Z-k')^2$, ahol k és k' az elektronátmenetre vonatkozó konstansok).

A mérés folyamán a mintát a röntgensőből kiáramló elsődleges, intenzív röntgensugárral besugározzuk, melynek hatására a minta másodlagos (fluoreszcens) röntgensugárzást bocsát ki. Ennek a sugárzásnak egy részét párhuzamosított sugárnyalábbá alakítjuk át párhuzamosító lencsékkel, melyet egy szintetikus analizátorkristályon történő diffrakcióval spektrummá szórunk szét. A diffraktált röntgensugarakat tovább párhuzamosítjuk a röntgensugár detektorához. A diffrakció során a sugárnyalábok az analizátor kristályon diffraktálódnak, ahol a diffrakció szöge (θ) a Bragg egyenlet ($n\lambda = 2d\sin\theta$, ahol d a kristály rácsállandója, n egész szám) alapján meghatározható a hullámhosszból. A diffrakció következményeképpen a röntgensugárzásokat hullámhosszuk alapján szétválasztjuk, és külön-külön detektáljuk. A valóságban a kristály helyzetét változtatjuk (forgatjuk), ahhoz, hogy a különböző θ -hoz

tartozó röntgensugarakat a detektorhoz irányítsuk. Egy-egy pozícióban addig áll a kristály, amíg a detektor számlálása el nem éri a megfelelő pontosságot (általában 4-500s). A csúcsok intenzitását (nettó intenzitás) a csúcsokból a háttért kivonva kapjuk meg, mely folyamatos háttér a röntgenszórási visszaverődések miatt jelentkezik, amit szintén mérni kell a különböző szögekhez tartozó pozíciók mellett.

Kimutatási határok, pontosság, alkalmazás:

A röntgenfluoreszcens analízist számos ipari és tudományos vizsgálat során alkalmazzák különféle anyagok teljes összetételének meghatározására. A geológiában főként kőzetek és üledékek fő- és nyomelem tartalmát határozzák meg a módszer segítségével. Emellett környezettani kutatásokban szintén gyakran alkalmazzák a módszert. Ilyen esetekben vékony filmekben mérik a vízből (folyadékból) illetve levegőből filterezett anyagot.



49. ábra: Az XRF segítségével mérhető elemek a periódusos rendszerben és kimutatási hataraik. A célelemek piros színű kerettel láthatóak.

A módszerrel megbízhatóan kimutathatók a főelemek, valamint a nyomelemek nagy része (49. ábra). A kimutatási határ az elem rendszámától és a minta alapanyagától függ. A nyomelemek közül a Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo elemek már 0.1-1 ppm kimutatási határral határozhatók meg. A többi nyomelem esetében 1-10 ppm-es a kimutatási határ nyomelemektől függően. A főelemek esetében a pontosság 0.2-1 % közötti, a nyomelemek esetében ennél általában nagyobb a mérési hiba. A röntgenfluoreszcens spektrométerek hosszútávú stabilitása lehetővé teszi, hogy hosszú számlálási idő mellett bizonyos nyomelemek nagyon alacsony koncentrációban (<1 ppm) is kimutathatók +/- 0.1 ppm pontosság mellett.

A célelemek közül a Cr (Cr^{összes}), Co, Ni, Cu, Zn, Ba XRF-el való mérése rutinvizsgálat. Az ólom mérése nehézkes arzén jelenlétében, mivel csúcsaik átfedik egymást. Az As, Se, Mo, Cd, Sn, Hg, Ag mérése nem rutinszerű, általában nem vizsgálható, csak megfelelő sztenderdek mellett, és nagy anyagmennyiség jelenlétével.

Mintaelőkészítés:

A kőzetek illetve üledékek vizsgálatához homogenizált mintára van szükség. Ehhez a mintákat porítjuk, majd a főelemek méréséhez üveglemezeket készítünk, a nyomelemekhez pedig préselt pogácsákat.

A főelemek mérése előtt célszerű a mintát magas hőmérsékleten (600-900 C-on mintától függően) kihevíteni az illótartalom meghatározásához, majd a kihevített poranyagból készíteni az üveglemezt. Az üveglemez készítéséhez adalékanyagot használunk (legtöbbször lítium bórátokat), mellyel összekeverjük a pormintát. A keveréket magas hőmérsékleten megolvasztjuk, majd hirtelen formába öntve lehűtjük, hogy üveglemezt kapjunk.

A nyomelemek méréséhez egyenletesen sima felszínű pogácsát készítünk a pormintából. A pormintát összekeverjük egy ragasztóanyaggal, majd szabályos vékony hengerré préseljük a mintát.

Módszer előnyei, hátrányai:

A módszer egyik legnagyobb előnye a gyorsaság, rutinszerű mérése több elemnek egymás után. Az elemzés és a mintacsere automatizálható.

Roncsolásos eljárással történik a mintaelőkészítés, de a későbbiekben az előkészített minták újramérhetők. A mintaelőkészítés kissé hosszadalmas, valamint a nyomelemek rutinszerű vizsgálatához általában 10 g körüli mintamennyiség szükséges.

Magspektroszkópiai módszerek

Neutronaktivációs analízis (INAA; Lukács Réka)

Módszer leírása:

A neutronaktivációs analízis során a mintát neutronokkal sugározzuk be egy nukleáris reaktorban, melynek következményeképpen a minta atomjaiban magreakciók zajlanak le. A vizsgálandó stabil izotóp magja egy nehezebb radioaktív izotóppá alakul át a neutronbefogás következtében, amely izotóp általában β bomlásokkal stabilizálódik. A β bomlásokat karakterisztikus γ sugárzások kísérik, melyek energiája a kibocsátó atom fajtájára jellemző. Az így kapott spektrum csúcsainak energiája a vizsgálandó minta minőségére, a csúcsok alatti területek a mennyiségére, azaz az elemek koncentrációjára jellemzők.

A célatom aktivizálása függ a neutronok és az atom között végbemenő kölcsönhatások számától. Ezért a keletkező radioaktivitás arányos lesz a másodpercenként egységnyi területen előforduló neutronok számával, vagyis a neutronfluxussal (Φ_n), mely a célatomot éri, valamint a célatomok számával (N). A radioaktivitás törvényszerűségei alapján a felaktiválódás során keletkezett izotóp aktivitása egyenes arányos a neutronfluxussal, az adott magreakció hatáskeresztmetszetével, a besugárzott mintában lévő vizsgált elem tömegével, a vizsgált elem adott izotópjának gyakoriságával, az Avogadro számmal és fordítottan arányos a vizsgált elem atomsúlyával. Mindezek mellett az aktivitást befolyásolja a vizsgált elem bomlási állandója, a besugárzás időtartama, és a besugárzás és mérés között eltelt, ún. hűtési idő. Amennyiben ismerjük a fent említett nukleáris állandókat (hatáskeresztmetszet, felezési idő, izotópgyakoriság), a neutronfluxust, az idő paramétereit, a vizsgált elem tömege meghatározható a gamma spektrometria során kapott aktivitásból (abszolút módszer). A gamma spektrometria (detektálás) során kapott aktivitást nagyban befolyásolja a detektor hatékonysága, ami alapvetően befolyásolja a kvantitatív mérést. Az abszolút módszer esetében a különböző ismeretlen paraméterek meghatározása 20-30%-os hibával terhelt, ezért ezt a módszert ritkán használják. Rutinvizsgálatok esetében sztenderdek használatával kieszöböljük ki ezeket a hibalehetőségeket. Ha azonos körülmények között vizsgáljuk a mintának egy elemét és a sztenderd elemet, a kapott gamma aktivitások arányosak lesznek a tömegekkel.

Kimutatási határok, pontosság, alkalmazás:

Mintaelőkészítés:

A minta összetétele gyakorlatilag nem befolyásolja az egyes elemek kimutathatóságát, ami egyszerűsíti a mintaelőkészítést. A szilárd minták mérése történhet porítva és szemcsék formájában, illetve egészben is, ha megfelelő geometriájú sztenderd áll rendelkezésre. A szilárd mintát kis polietilén, alumínium vagy kvarcüveg mintatartóba tesszük, és együtt elemezzük a sztenderdekkel.

A minták mérete a besugárzási lehetőségektől függően akár méteres nagyságú is lehet.

A kőzeteket, talajmintákat és üledékeket általában porítva vizsgáljuk. A folyadékmintákat vagy közvetlenül folyadékállapotban, vagy fagyasztva sugározzuk be és mérjük. Levegő minták esetében a levegőfiltereket csomagoljuk vizsgálatra, szerves mintákat pedig közvetlenül vagy szárítva és porítva vizsgáljuk.

Módszer előnyei, hátrányai:

A módszer előnye, hogy sok-elemes, jól sztenderdizálható, és roncsolásmentes elemzés is végezhető. A geológiai minták (pl. ultrabázisos kőzetek) esetében gyakran fordul elő, hogy a minta maradéktalanul való feloldása oldatból való meghatározásra nem lehetséges (vagy hosszadalmas), ilyen esetekben a NAA előnyösebb, és gyorsabb.

A módszer hátránya, hogy a besugárzott minták veszélyforrást jelentenek.

Prompt-gamma neutronaktivációs analízis (Gméling Katalin és Harangi Szabolcs)

A prompt-gamma neutronaktivációs analízis (PGNAA) viszonylag új neutronaktivációs elemanalitikai módszer a geológiai kutatásokban (Gméling, 2003). Az 1960-as években építették az első neutronvezetőket és már 10 év leforgása után francia kutatók sikeresen alkalmazták a PGNAA-módszert, először Franciaországban, Saclay-ban, majd 1973-ban Grenoble-ban (itt már nagyfluxusú hideg neutronnyalábot alkalmazva). A módszer szélesebb körű elterjedése azonban csak az 1980-as évekre tehető. Sokelemes, univerzális módszerként a '90-es évek elejétől kezdett teret nyerni a neutronvezetők, a hidegneutron-források és nem utolsósorban a nagy felbontású germánium félvezető (HPGe) detektorok elterjedésének köszönhetően. Napjainkban már a világ különböző pontjain működnek PGNAA-laboratóriumok, amelyek közül a legismertebbek Japánban (JAERI), Franciaországban (Saclay, Grenoble) és az USA-ban (NIST) találhatóak. A NIST-beli

termikus- és hidegneutron-nyalábra épült PGNAA-mérőhely (1987), valamint a Japánban, a JAERI-beli termikus- és hidegneutronos PGNAA-rendszer (1993) számos hasznos tapasztalattal szolgált a PGNAA-módszer hazai bevezetéséhez (1995). A NIST-beli, a JAERI-beli és a budapesti PGNAA-berendezések képviselik a legkorszerűbb technikát, a Compton-elnyomós detektor rendszerrel üzemeltethető termikus- és hidegneutron-nyalábon is.

A prompt- γ neutronaktivációs analízis az összes főelem (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na és K) és néhány nyomelem kimutatására alkalmas geológiai mintákban. Különösen jól mérhetőek a nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszetű elemek (pl.: B, Cd, Sm és Gd; 10. táblázat).

Főelemek	Kimutatási határ (%) 12 g minta esetén, termikus neutronsugárral	Kimutatási határ (%) 12 g minta esetén, hideg neutronsugárral	
Si	0.503	0.112	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #f4a460; margin-bottom: 5px;"></div> <div style="text-align: center; font-size: 0.8em;">10⁻³% feletti kimutatási határ</div> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #ffff00; margin-bottom: 5px;"></div> <div style="text-align: center; font-size: 0.8em;">10⁻²% feletti kimutatási határ</div> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #f4a460; margin-bottom: 5px;"></div> <div style="text-align: center; font-size: 0.8em;">10⁻¹% feletti kimutatási határ</div> </div>
Ti	0.0304	0.00679	
Al	1.24	0.278	
Fe	0.067	0.015	
Mn	0.00853	0.00191	
Mg	0.726	0.162	
Ca	0.554	0.124	
Na	0.0758	0.0169	
K	0.255	0.057	
P	0.757	0.169	

Nyomelemek	Kimutatási határ (ppm) 12 g minta esetén, termikus neutronsugárral	Kimutatási határ (ppm) 12 g minta esetén, hideg neutronsugárral
Gd	0.119	0.0267
B	0.271	0.0606
Eu	0.638	0.143
Sm	0.835	0.187
Cd	2.68	0.6

10. táblázat: A budapesti PGNAA kimutatási határai termikus és hideg neutronnyaláb használatával. (Az Izotóp- és Felületkémiai Intézet, Nukleáris Kutatások Osztálya által mért előzetes, még nem publikált adatok.)

A módszer alapja

A prompt-gamma neutronaktivációs analízis fizikai alapja azon prompt- γ fotonok detektálása, melyeket az atommagok sugároznak ki miközben a neutron befogásából eredő magasabb energiállapotról egy alacsonyabb energiájú helyzetbe kerülnek. A minta kémiai összetételét a prompt- γ fotonok spektrumából határozzák meg. A fotonok energiája jellemző a kibocsátó elemre (izotópra), intenzitása pedig az adott elem (izotóp) tömegével (koncentrációjával)

arányos. A lejátszódó magreakció a minta fizikai és kémiai állapotától független, egyedül az atommag szerkezetétől függ.

A hidegneutron forrás (HNF) egy 400 cm^3 térfogatú, 14°K hőmérsékletű, cseppfolyós hidrogénnel töltött, többszörös fallal védett tartály, mely a reaktor aktív zónájánál kicsatolt termikus neutronokat hűti igen alacsony hőmérsékletre. Besugárzási célokra több függőleges és 10 vízszintes csatorna áll rendelkezésre (Lakatos, 2002). A reaktorból a neutronok az egyik neutronvezetőn jutnak el a szomszédos Neutronvezető Csarnokba, ahol a PGNAA berendezés található. A neutronvezető Ni-bevonatú üreges üveghasábokból készült, mely a kisebb neutronvesztés érdekében vákuumozható. A nikkelreflektáló rétegen a különböző energiájú neutronok-, eltérő kritikus szög alatt teljes visszaverődést szenvednek. A nagyobb energiájúak nagyobb mértékben szóródnak ki, a termikusnál kisebb energiájú (hideg) neutronok gyakorlatilag veszteség nélkül haladnak keresztül a vezetőn. Ezáltal a neutronvezető végén a hidegneutron-forrás (HNF) működése nélkül is a termikusnál kisebb ($\approx 100 \text{ K}$) hőmérsékletű neutronokat nyerünk. A leghosszabb neutronvezető végénél helyezkedik el a prompt- γ kísérleti berendezés. A mért neutronfluxus (az időegység alatt egységnyi felületen áthaladó neutronok száma) a mintánál HNF nélkül $\approx 2,57 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, a HNF működésekor $57 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

A teflonzacskóban, vagy kapszulában lévő minták egy $2 \times 2 \text{ cm}$ -es keretben, a neutronnyaláb útjába helyezhető el. A neutronok áthatolnak az anyagon. A kisugárzott prompt-gamma fotonok észlelése összetett detektorrendszerrel történik, amelynek fő része a Canberra gyártmányú nagy tisztaságú germánium detektor (High Purity Germanium - HPGe). A HPGe-detektort 8 db bizmut-germánát (BGO) szcintillátor detektorral veszik körbe melyek a Compton-szórást szenvedett fotonokat detektálják és kiszűrik a spektrumból. A Canberra S100 MCA multiccsatornás analízátor a detektált jeleket 16 000 csatornába gyűjti össze. Jelentősen növeli a műszer érzékenységét, hogy a minta közel van a detektorhoz (Kerr et. al., 1987).

Az elemeket a legintenzívebb prompt- γ vonalaik energiaértékei alapján azonosítják. A mennyiségi és minőségi elemzés során az illető elem főbb csúcsait (pl. a 10 legintenzívebbet) kell számításba venni. Azok a csúcsok fogadhatók el, melyekből számított tömegértékek jól egyeznek a tömegértékek intenzitás szerint súlyozott átlagával. Így növelhető az elemhatározás megbízhatósága, elkerüljük az esetleges téves azonosítást, kiküszöböljük az interferáló csúcsokat, és statisztikailag megbízhatóbb és torzítatlanabb becslést nyerünk a mennyiségekre nézve. Az azonosítás megbízhatósága különböző statisztikai paraméterekkel

ellenőrizhető (Kasztovszky, et. al., 1999). A koncentrációértékek mérési hibáját a csúcsok statisztikai hibája, valamint a detektor határfok hibája adja.

Mintaelőkészítés

Jelentős előnye a módszernek, hogy csak minimális mintaelőkészítésre van szükség. A minták eredeti állapotban (közetszeletként), porítva vagy oldat formájában is vizsgálhatók. A használt neutronok energiája alacsony (kisebb, mint 25 meV), így a kristályrács roncsolása elhanyagolható, azaz a minta megőrzi eredeti fizikai és kémiai állapotát még egykristály esetén is. A mintákat teflon zacskóba vagy teflon tégelybe (melynek két vége teflondugóval van lezárva) kell helyezni. A méréshez szükséges porminták mennyisége átlagosan 3000-3500 mg. A mérőkamrában egy kb. 8 cm x 15 cm-es alumínium mintatartó keret helyezhető el, amelynek síkja 30°-os szöget zár be a nyalábiránnyal, és 60° alatt lépnek ki a detektor felé távozó fotonok. A gyakorlatban akár több óra mérési időt is igénybe vehet egy jól értékelhető spektrum elkészítése. A mért beütésszám közvetlenül arányos az illető atommag neutronbefogási hatáskeresztmetszetével és a mérendő atomok számával, tehát a mérési időt a minta összetétele és mérete jelentősen befolyásolja.

A módszer előnyei

A prompt-gamma neutronaktivációs analízis rendszeres standardizáló méréseket nem igénylő multieleemes analitikai eszköz. Minimális mintaelőkészítést igényel és roncsolásmentes. Néhány elem esetében a detektálási határ magasabb, mint ICP-MS-sel vagy INAA-val, de jó néhány elemet (mint pl. H, B, Cl, Gd és Eu) egész kis koncentráció esetén is képes kimutatni, míg ez más módszerekkel nem lehetséges (Kasztovszky et. al., 1999). A prompt- γ módszer egyik előnye, hogy mérés közben dönthetjük el, mennyi ideig aktiváljuk a mintát. Emiatt a mérés megtervezésekor kevesebb előzetes ismeretre van szükségünk, összehasonlítva a hagyományos neutronaktivációs analízissel. A mintában az elemek tömegarányát állapítjuk meg, ezáltal se a mátrixhatással, se a neutronfluxus mintán belüli lokális változásaival nem kell számolnunk. A módszer igen jó értékeket ad és jól reprodukálható.

Induktív gerjesztésű plazma analitikai módszerek (ICP)

ICP atomemissziós spektrometria (ICP-AES; Lukács Réka)

Módszer leírása:

Az induktív csatolású plazma egy olyan láng, azaz fenylő gáz, melynek egy része ionizált atomokból és molekulákból áll. A plazmát általában egy kvarcüveg lámpán belül képezzük úgy, hogy azt induktívan rádió frekvenciás energiaforráshoz kapcsoljuk az azt körülölelő tekercsek segítségével. Az ICP-AES módszer során a plazma képviseli a forrás egységet, azaz itt képezzük a bevitt mintából spektrumot. A plazma magas hőmérséklete miatt nagyon sok elem emissziós spektrumát képes leképezni. Egy elem emissziós spektruma akkor keletkezik, amikor az atomokat valamilyen módon gerjesztett állapotba hozzuk, és az ebből az állapotból való stabilizálódás során minden atom az állapotok közötti energiaátmeneteknek megfelelő energiát ad le energiaprészekkék (pl. fotonok, elektronok) formájában. Ezeket az emittált, azaz kibocsájtott részecskéket detektáljuk az atomemissziós spektroszkópia során. Mivel a gerjesztett állapotok, és a stabil állapot közötti energiák jellemzőek az atomokra (függ a rendszámtól), az emittált részecskék hullámhossza alapján következtetünk az atomok minőségére. Az ICP-AES során az atomok a gerjesztett állapotot a plazmában érik el, ahol a hőmérséklet akár 6000 C fokot is eléri. Az itt keletkező spektrumot a továbbiakban a spektrométer segítségével hullámhosszuk alapján szétszórjuk, és detektáljuk. A spektrum szétszórása egy olyan meghatározott felszínű rácsozat segítségével történik, melynek rácspontjai összemérhetőek az emittált fotonok hullámhosszával. A rácsozatról tovább szóródó fotonok interferálnak egymással és az azonos fázisban érkező fotonok erősítik egymást, ami végül éles, fényes vonalak sorozatát hozza létre a spektrumból. Ezeknek a vonalaknak specifikus visszaszóródási szögük van, amely a hullámhossztól, és a rácsozattól függ.

Az ICP technika alkalmazásánál a mintát egy mintaadagoló csövön keresztül juttatjuk be egy kamrába, ahol a folyadék állapotú mintából aeroszolt, azaz gázt képezzük, mely a következőkben a plazmatérben felgerjesztődik.

Kimutatási határok, pontosság, alkalmazás:

Az ICP-AES módszerrel a főelemek közül mindegyiket, a nyomelemek nagy részét megbízhatóan ki lehet mutatni és mennyiségileg meghatározni (51. ábra). A ritkaföldfémek mérése rutinszerű kationelválasztási és dúsítási előkészítések után. A halogén elemek, az

Módszer előnyei, hátrányai:

Az ICP-AES módszerrel 20-30 elemet meghatározhatunk akár 1 perc alatt, tehát a módszer egyik legnagyobb előnye a gyorsasága. További előny, hogy a mérések költsége alacsony, hogy sokféle mintatípus mérhető, nincsenek súlyosan zavaró eleminterferenciák és a plazma által létrehozott háttér rendkívül alacsony. A módszer segítségével a nyomelemek mérése alacsony kimutatási határokkal történik, és a főelemek meghatározása is kielégítő.

A módszer alapvető hátránya, hogy szilárd minták esetében nem roncsolásmentes, valamint hogy a mintaelőkészítés hosszadalmas.

ICP tömegspektrometria (ICP-MS; Lukács Réka)

Módszer leírása:

Az ICP tömegspektrometria során az induktívan csatolt plazma a tömegspektrométer ionforrásaként szolgál. A mintabevitel hasonló módon történik mint az ICP-AES módszerénél, azaz oldatból aeroszolt készítünk, amit a plazmában gerjesztett állapotba hozunk. A plazmában keletkező ionok, atomok és molekularészek keverékéből az ionokat a spektrométerhez a közöttük fellépő nyomáskülönbség segítségével juttatjuk el. A tömegspektrométer nagy vákuum alatt működik, ezért az atmoszférikus nyomású plazmából az ionok a vákuumba szívódnak. A leggyakoribb tömegspektrométerek kvadropol analizátorok. A kvadropol analizátor tulajdonképpen egy tömegfilter, mely csak meghatározott tömeg/töltés-el rendelkező ionokat enged a detektorhoz minden egyes potenciálkombináció mellett. A kvadropol rudainak potenciálváltoztatásával a spektrométer akár 0.06 másodperc alatt végigszkenneli 4-240-ig a tömeg/töltés arányokat. A vizsgálat során általában 100-1000-szer szkenneli végig a spektrométer a spektrumot, melyek egymáshoz adódnak és minden egyes tömegszámhoz végül egy-egy csúcsot kapunk. Az itt keletkezett csúcsokat a későbbiekben elektronsokszorozó detektorokkal erősítjük, majd detektáljuk.

Mivel a háttér alacsony értékű (hasonlóan az ICP-AES-hez) és az egyes ionokat egyedül képes detektálni a spektrométer, a legtöbb elemet nagy érzékenységgel tudja kimutatni. A koncentráció értékeket az egyes izotópok csúcsterületéből kapjuk meg. A kvantitatív elemzés leggyakoribb módja a sztenderd oldatokkal való kalibrálás hasonlóan az ICP-AES módszerhez. Több, a vizsgálandó elemeket tartalmazó sztenderd oldatot készítünk, melyek koncentrációja felöleli az általunk mérni kívánt mennyiségi tartományt. Az oldatokat lemérve

a beütésszámok alapján regressziós egyenest fektetünk az értékekre, melyeket az általunk ismert koncentrációkkal megfeleltetünk. Az ismeretlen minták egyes izotópjainak mért beütésszámát a megfelelő egyenesre vetítve megkaphatjuk a koncentráció értékeket.

Kimutatási határok, pontosság, alkalmazás:

Az ICP-MS segítségével a periódusos rendszer legtöbb eleme egyszerre meghatározható fő, kis és nyomelem mennyiségi szinten (52. ábra). A mérések pontossága 5% alatti, a reprodukálhatóság 2-5%RSD. A főelemek esetében a 0,5-1%-os RSD reprodukálhatósági értéket rutinmérésekkel általában nem lehet elérni. Néhány illó elem (Hg, As, Cd) mennyisége a mintaelőkészítés közben csökkenhet, és így mérésre nem alkalmasak. Az analitikai körülmények alapján a módszer bizonyos elemcsoportokra (pl. ritkaföldfémek, HFS, PGE elemek) alkalmas leginkább. A ritkaföldfémek esetében a kimutatási határ 0,001-0,01 ng ml⁻¹ közötti.

		nem mérhető																																			
1	H																		2	He																	
3	Li	4	Be									5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne														
11	Na	12	Mg									13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar														
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr		
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe		
55	Cs	56	Ba	*	57-70	71	Lu	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	**	89-102	103	Lr	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Uuu	112	Uub		114	Uuq									

* lantanidák	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
** aktínidák	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

52. ábra: Az ICP-MS segítségével mérhető elemek a periódusos rendszerben és kimutatási hataraik. A célelemek piros színű kerettel láthatóak.

Mintaelőkészítés:

Az ICP-MS-el való méréshez általában oldatokat vagy oldatba vitt mintákat vizsgálunk. A mintaelőkészítési eljárás hasonlóan történik az ICP-AES módszernél leírtakhoz. Ezen kívül szilárd minták mérése is lehetséges. A mintákat ilyenkor vagy megporítjuk és folyadékba téve speciális mintabeviteli berendezéssel adagoljuk a plazmába a szuszpendált anyagot, vagy a porított anyagból kötőanyaggal pogácsát készítve speciális mintabevitel mellett, vagy lézer abláció segítségével jutattjuk a plazmába. Szilárd mintákat közvetlenül is mérhetünk lézer abláció segítségével, amikor is a mintából lézer segítségével készítünk gáz halmazállapotú anyagot. Ez utóbbi módszer egyre elterjedtebb vizsgálat főként ásványok nyomelemtartalmának meghatározására.

Módszer előnyei, hátrányai:

A módszer egyik legfontosabb előnye a gyorsaság és a spektrumok egyszerűsége. A módszer érzékenysége kivételes a legtöbb elem esetében. A kimutatási határok kivételesen alacsony értékeket adnak a legtöbb elem mérésekor. Speciális mintaelőkészítéssel rendkívül kis mennyiségű minták is mérhetőek. A módszer alkalmas elemek és izotóparányok mérésére is, bár a geológiai használatban az izotóparányokat nem lehet elegendően pontosan megadni a módszer segítségével.

A módszer hátránya, hogy nem roncsolásmentes és a mintaelőkészítés általában hosszadalmas.

PIXE (Szakmány György)

A PIXE (Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry = részecske gerjesztéses röntgen elnyeléses spektrometria) szilárd minták **sokelemes analitikai eljárási** módszere, amely röntgen sugárzás elnyelésén alapul. A geokémiai gyakorlatban a 20. század 70-es éveinek közepétől használják.

A vizsgálandó mintát nagy energiájú részecskékkel (általában protonnal vagy alfa részecskékkel esetleg neon ionokkal) gerjesztik. A gerjesztés során a protonszugár energiája 2-3 (ritkábban maximálisan 5) MeV értéket ér el. A gerjesztés hatására a minta atomjaiban az elektronok a legbelső héjakról eltávoznak. Amikor az így keletkezett vakanciát egy külsőbb

héjról származó elektron betölti, röntgen sugár kvantum nyelődik el. A kisugárzást egy elektron elnyelése is okozhatja, ezt Auger-elektronnak nevezik.

A mérés során a sugarat kollimálják, és ha szükséges egy kvadropólusos lencsével néhány milliméter átmérőjűre fókuszálhatják, de a minta teljes felületére is vezethetik. Lehetőség van azonban a sugár mintegy 1 μ m átmérőre történő fókuszálásával mikroanalízisre is. Ez utóbbit gyakran **mikro-PIXE** elemzési módszernek is nevezik.

PIXE vizsgálati módszerrel felszerelt laboratórium viszonylag kis számban fordul csak elő, mivel speciális, ún. Van de Graaf generátor vagy ciklotron szükséges a protonszugár előállításához. A detektálás Si (Li) detektorral történik. Mivel a PIXE spektrum meglehetősen összetett, sok, gyakran egymást átfedő csúccsal, a kiértékelés számítógépes eljárással történik. A PIXE módszer alkalmas az elemek koncentrációjának abszolút mérésére, de ehhez gyakori standardokhoz vagy referencia anyaghoz történő kalibrálás szükséges.

A minták méréséhez **nincs szükség különösebb mintaelőkészítésre**. A minták közvetlenül, előkészítés nélkül mérhetőek. A vizsgálatához szükséges anyagmennyiség a mikro-PIXE módszernél μ g nagyságrendű, vagyis nagyon kevés minta is szolgáltat eredményt. A vizsgálat a PGAA vizsgálattal ellentétben azonban csak a **minta közvetlen felületéről** szolgáltatnak információt, mert a mintába hatoló sugár nagyon gyorsan elveszti energiáját.

A **kimutatási határ** elsősorban a proton energiájától és az atomszámtól függ. A legnagyobb érzékenység viszonylag kis (2-3 MeV) proton energiával érhető el. A legérzékenyebb a **20 és 40 közötti rendszámú elemekre** a módszer, de a **75 fölötti rendszámú elemek** is jól mérhetőek (Johansson et al. 1996). A RFF-kre a módszer érzékenysége gyenge. A többi analitikai módszerhez viszonyítva a PIXE általában jobb kimutatási határokkal rendelkezik. Ez különösen akkor érvényesül, amikor a sugár a fókuszálás során mikrométeres átmérőt ér el. Ebben az esetben az abszolút kimutatási határ akár 10^{-15} - 10^{-16} g nagyságrendet ér el (ez az érték általában az elektronmikroszkopos kimutatási határánál két nagyságrenddel kisebb). Néhány könnyű elemre vonatkozó kimutatási határt a 11. táblázatban közlünk.

A PIXE módszer előnye, hogy számos nyomelemre a módszer érzékenysége jobb, mint más röntgen vagy gamma sugárzáson alapuló módszereké. A PIXE teljesen roncsolásmentes vizsgálati módszer, és a vizsgálat után a minták nem válnak radiaktív sugárzóvá.

11. táblázat: Egyes könnyű elemek kimutatási határa PIXE módszerrel (Potts 1992)

elem	kimutatási határ (ppm)
Li	0,4
Be	1
B	30
O	1800
F	10
Na	60

Elektronmikroszkop (Török Kálmán)

Bevezetés

Elektron mikroszkopát először R. Castaing, francia vegyész az 1940-es évek végén épített. Az elektron mikroszkop minimálisan 1-2 mikrométer nagyságrendű szilárd fázisú anyagok felületén történő lokális (néhány μm^3 -nyi térfogat) minőségi és mennyiségi kémiai pontelemzés végzésére használatos műszer. A nagy felbontás miatt igen apró szemcsés anyagok felületének vizsgálatára is alkalmas, amelyeket optikai mikroszkóppal már nem tudunk vizsgálni. Ez a technika lehetővé teszi egy szilárd fázisú anyag egykristályában vagy szemcséjében (pl. ásvány, fém, üveg, stb) az összetétel változásának detektálását, amit a minta átlagos kémiai elemzésekor nem lehet kimutatni. A pontos kvantitatív vizsgálatokhoz jól polírozott sík felületre van szükség, melyet vezetőréteggel látnak el. Csak olyan anyagok vizsgálhatók, melyek az elektronsugárzás hatására nem bomlanak el. A mennyiségi elemzések végzéséhez megfelelő összehasonlító mintára, ún. standardokra van szükség. A modern mikroszkopok általában a Be-től az U-ig képesek elemeket detektálni.

Az elektron mikroszkop felépítése

A modern elektron mikroszkop a következő alapvető részekből áll: elektronoptikai rendszer, röntgen spektrométer, mintakezelési és fényoptikai rendszer, vákuum rendszer, rögzítő-, értékelő rendszer. Az elektronoptikai rendszer egy elektronágyúból és mágneses lencsék és aperturák sorozatából áll. Az elektronágyúban általában wolfram, vagy ritkábban lantánhexaborát spirált használnak katódként. Ha a spirált fűtjük (általában 15, vagy 20 kV-os árammal), elektronok lépnek ki belőle. Ezeket az elektronokat fókuszálják a mágneses lencsék és aperturák a vizsgálandó mintára, melyet a mintakamrában helyeznek el, és a mintakezelési rendszer segítségével mozgatnak az elektronsugár alatt. A minta a rá fókuszált elektronsugár hatására karakterisztikus röntgensugárzást bocsát ki, amelynek hullámhossz-eloszlása és relatív intenzitása a minta gerjesztett térfogatának elemi összetételére jellemző. A sugárnyalásban a mintára érkező elektronok a minta felületével rugalmas és rugalmatlan kölcsönhatásokba lépnek. Ennek eredményeképpen a karakterisztikus röntgensugárzáson kívül az elektronok visszaszóródása, abszorpciója, az elektrondiffrakció és egyes anyagok esetében a látható, vagy infravörös katódlumineszcencia is tanulmányozható. A mintakamrában, az elektronoptikai rendszerben és a spektrométerekben vákuumot kell biztosítani, amit a vákuum rendszer szivattyúi végeznek (elővákuumszivattyú, rotációs szivattyú, diffúziós szivattyú).

A minta gerjesztett térfogata által kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzást a hullámhossz diszperzív röntgenspektrométerrel, vagy az energiadiszperzív elven működő röntgendetektorral fogják fel. Egyes modern elektronmikroszkopok esetében mindkét rendszerrel egyidejű mérés is lehetséges kihasználva mindkét detektor előnyeit. A hullámhosszdiszperzív spektrométert használják a nagyobb érzékenységet követelő mérések esetében. A hullámhossz diszperzív röntgenspektrométerben reflektáló kristályokat alkalmaznak önfókuszáló, vagy más néven Rowland körös elrendezésben, melyekkel egy időben egy elemet mérhetünk. A különböző analizátorkristályok különböző elemtartományokra használatosak, így egy spektrométer általában több analizátorkristályt tartalmaz, és mindig a mérendő elemre optimális analizátorkristályt állítják be a mérés előtt. Leggyakrabban talliumhidrogénftalát (TAP), pentaeritritol (PET) vagy litiumfluorid (LIF) kristályt alkalmaznak. Ez a három kristály lefedi a mérhető elemek nagy részét. A TAP legjobb a könnyű elemekre (F-tól a P-ig), A PET a közepesekre rendszámúakra (Si-tól a Fe-ig) és a LIF legjobb a nehezekre (leginkább a K-tól az As-ig, illetve az U-ig). A fluornál

könnyebb elemekre ólomsztearátot használnak, így a legkönnyebb elem, amit az elektronmikroszondával mérni lehet, a Be.

A modern mikroszondák általában több (4-5) hullámhosszdiszperzív spektrométerrel vannak felszerelve (53. ábra).



53. ábra JEOL mikroszonda integrált EDS-WDS rendszerrel

Az energiadiszperzív spektrométer a proporcionális, vagy szcintillációs számlálók energiaszelektivitásának elvén működik, analizátorkristály használata nélkül, így egy időben az egész spektrumot felvehetjük a kérdéses fázisról. Az energiadiszperzív detektor gyengébb spektrális felbontóképessége miatt a kisebb mennyiségben (általában 1% alatt) jelen levő elemek mennyiségi meghatározására kevésbé alkalmas.

Az eredmények rögzítéséről és kiértékeléséről digitális, vagy hagyományos fényképezőgép, és a mikroszondához csatlakoztatott, megfelelő értékelő software-rel ellátott számítógép gondoskodik.

Mérési lehetőségek

Pontelemzés

Az elektronmikroszondás elemzések leggyakoribb fajtája. A spektrométer analizátorkristályának, illetve a detektornak a mozgatásával regisztráljuk a mért fázisban levő elemek karakterisztikus csúcsainak intenzitását. A mintából felvett csúcsokat a standardokként használt, ismert összetételű anyagok megfelelő csúcsaival való összehasonlítás és megfelelő korrekciók (ZAF korrekció) elvégzése útján mennyiségi adatokhoz jutunk. A standarddal való összehasonlítást és a korrekciós számolásokat ma már a mikroszondákhoz csatolt számítógépen az erre a célra írt software-ek végzik. Az egyes elemek relatív kimutatási határa 0,1-0,01% között van.

Vonal menti minőségi elemzés

Egy elem eloszlását követhetjük nyomon egy vonal mentén egy adott fázisban az elektronsugár mozgatásával. A mérés mennyiségivé tehető, ha sűrű pontmérésekkel helyettesítjük az adott vonal mentén. Ilyenkor az adott fázis elemi összetételének változását figyelhetjük meg.

Területi röntgenkép

Egy adott fázis felületi elemeloszlásáról képet kaphatunk területi röntgenkép készítésével. A spektrométert a vizsgálni kívánt elem hullámhosszára állítva letapogatjuk a megjelenített területet. Ahol az adott elemből sok van, ott világos foltokat kapunk, ahol kevés van, ott sötétebb lesz a képernyő. Képfeldolgozó program segítségével színesben is megjeleníthető.

Visszaszórt elektronkép

A beeső elektronok egy része a minta felszínéről visszaszóródik. Ahol nagyobb rendszámú elemek vannak, onnan több elektron szóródik vissza, ahol kisebb rendszámúak vannak, onnan kevesebb. A visszaszórt elektronokat kollektor érzékeli. A képernyőn a nagyobb átlagos rendszámú elemeket tartalmazó helyek világosabb, a kisebb átlagos rendszámú elemekből álló területek pedig sötétebb mezőkként jelentkeznek. A visszaszórás a felületi egyenetlenségektől is függ, így a vizsgált minta topográfiájáról is ad információt.

Katódlumineszcencia

Az elektronokkal való kölcsönhatásra több anyag fluoreszcenciával válaszol. A fluoreszcencia a mikroszondához kapcsolt fénymikroszkóppal megfigyelhető és esetenként segíthet egyes fázisok elkülönítésében, vagy az ásvány lumineszcencia színe és nyomelemtartalma közötti összefüggés vizsgálatában.

Összefoglalás: geokémiai elemzések Magyarországon az elmúlt 50 évben (Harangi Szabolcs)

Magyarországon az elmúlt 50 évben geológiai céllal készült elemzések jelentős része klasszikus analitikai módszerekkel, titrimetriával, lángfotometriával és színképelemzési módszerekkel készültek részben földtani térképezési feladatokhoz, részben nyersanyagkutatásokhoz kapcsolódóan. Ezek a geokémiai elemzési adatok jórészt adattárokban találhatóak meg. Sajnos a minták természetéről, az analitikai mérési körülményekről, a reprodukálhatóságról és a mérési pontosságról csak nagyon hiányos információk állnak rendelkezésre, ezért az adatok megbízhatósága a legtöbb esetben nem ellenőrizhető. A modern analitikai műszerek (pl. neutronaktivációs analízis módszerek, röntgenfluoreszcens spektrometria, ICP-MS) csak az elmúlt mintegy 10 éve állnak hazánkban a geológiai minták mérésére. Ugyanakkor, igen nagy számú geokémiai mérés készült ugyanebben az időszakban külföldi laboratóriumokban hazai kőzetekről. Ezeknek az eredményeknek a többsége szakfolyóiratokban került publikálásra, ahol az analitikai körülmények is ismertetésre kerültek, azaz az elemzések megbízhatósága ellenőrizhető. A hazai magmás, üledékes és metamorf kőzetek geokémiai adatainak feldolgozása, adatbázisba rendezése és különösen értelmezése során tehát kritikusan kell kezelni az adatok származását és mindenképpen figyelembe kell venni az elemzési körülményekről rendelkezésre álló információkat is.

Hivatkozott irodalom

- Amorosi, A., Centineo, M. C., Dinelli, E., Lucchini, F. és Tateo, F. 2002: Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po Plain. – *Sedimentary Geology* 151, pp. 273-292.
- Anders, E. és Grevesse, N. (1989): Abundances of the elements: meteoric and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 197-214.
- Árkai, P., Balogh, K., Demény, A., Fórizs, I., Nagy, G. és Máthé, Z. 2000: Composition, diagenetic and post-diagenetic alterations of a possible radioactive waste repository site: the Boda Albitic Claystone Formation, southern Hungary. – *Acta Geologica Hungarica* 43/4, 351-378.
- Arthur, M. A. és Sageman, B. B. 1994: Marine black shales: depositional mechanisms and environments of ancient deposits. – *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 22, 499-551.
- Asiedu, D. K., Suzuki, S. és Shibata, T. 2000: Provenance of sandstones from the Wakino Subgroup of the Lower Cretaceous Kanmon Group, northern Kyushu, Japan. – *The Island Arc*, 9, 128-144.
- Bacon, C.R., and Druitt, T.H., 1988, Compositional evolution of the zoned calcalkaline magma chamber of Mount Mazama, Crater Lake, Oregon: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 98, p. 224-256.
- Balogh K. (szerk.) 1991: Szedimentológia II. – Akadémiai kiadó, Budapest, 356 p.
- Balogh K. (szerk.) 1992: Szedimentológia III. – Akadémiai kiadó, Budapest, 400 p.
- Bauluz, B., Mayayo, M. J., Fernandez-Nieto, C. és Gonzalez Lopez, J. M. 2000: Geochemistry of Precambrian and Paleozoic siliciclastic rocks from the Iberian Range (NE Spain): implications for source-area weathering, sorting, provenance, and tectonic setting. – *Chem. Geol.*, 168, 135-150.
- Bennett, D.G. & Barker, A.J. (1992): High salinity fluids: The result of retrograde metamorphism in thrust zones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 81-95.
- Berner, R. A. 1984: Sedimentary pyrite formation: an update. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 605-615.
- Berner, R. A. és Raiswell, R. 1984: Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 862-885.
- Bhatia, M. R. 1983: Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. – *J. Geol.*, 91/6, 611-627.
- Bhatia, M. R. 1985: Rare earth element geochemistry of Australian Paleozoic graywackes and mudrocks: provenance and tectonic control. – *Sed. Geol.*, 45, 97-113.
- Bhatia, M. R. és Crook, K. A. W. 1986: Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. – *Contrib. Min. Petr.*, 92, 181-193.
- Bowen, N.L. 1928, *The evolution of the igneous rocks*. Princeton University Press.
- Burger K. 1981: A mennyiségi kémiai analízis alapjai. – Medicina Könyvkiadó, Budapest, 342 p.
- Clarke, F. W. 1924: *The data of geochemistry*. – U.S. Geol. Surv. Bull. 770.
- Csikkel Cs-né, Dombi A., Jáky K. és Nemes G-né 1991: Mennyiségi analitikai kémiai gyakorlatok. – egyetemi jegyzet, 2. bővített kiadás, József Attila Tudományegyetem, Szeged, 135 p.

- Cullers, R. L. 1995: The controls on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. – *Chem. Geol.*, 123, 107-131.
- Cullers, R. L. 2000: The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies. – *Lithos*, 51, 181-203.
- Dasgupta, H. C., Sambasiva Rao, V. V. és Krishna, C. 1999: Chemical environments of deposition of ancient iron- and manganese-rich sediments and cherts. – *Sedimentary Geology* 125, 83-98.
- Dean, W. E. és Arthur, M. A. 1989: Iron-sulfur-carbon relationships in organic-carbon-rich sequences I. Cretaceous Western Interior Seaway. – *American Journal of Sciences* 289, 708-743.
- DePaolo, D.J., 1981, Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. – *Earth Planetary Science Letters*, 53, 189-202.
- Dinelli, E., Lucchini, F., Mordenti, A. és Paganelli, L. 1999: Geochemistry of Oligocene-Miocene sandstones of the northern Apennines (Italy) and evolution of chemical features in relation to provenance changes. – *Sed. Geol.*, 127, 193-207.
- Dobosi, G., Fodor, R.V. és Goldberg, S.A. (1995): Late-Cenozoic alkali basalt magmatism in Northern Hungary and Slovakia: petrology, source compositions and relationship to tectonics. - In <<Neogene and related magmatism in the Carpatho-Pannonian Region>> H. Downes és O. Vaselli (Eds), *Acta Vulcanologica*, 7, 199-207.
- Downes, H., Pantó, Gy., Póka, T., Matthey, D.P. és Greenwood, B. (1995): Calc-alkaline volcanics of the Inner Carpathian arc, Northern Hungary: new geochemical and oxygen isotopic results. - In <<Neogene and related magmatism in the Carpatho-Pannonian Region>> H. Downes és O. Vaselli (Eds), *Acta Vulcanologica*, 7, 29-41.
- Drake, M.J. and Weill, D.F., 1975, Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu^{2+} , Eu^{3+} and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid: an experimental study. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 689-712.
- Dypvik, H. és Harris, N. B. 2001: Geochemical facies analysis of fine-grained siliciclastics using Th/U, Zr/Rb and (Zr+Rb)/Sr ratios. – *Chemical Geology*, 181, 131-146.
- Embey-Isztin A., Downes, H., James, D.E., Upton, B.G.J., Dobosi G., Ingram, G.A., Harmon, R.S. és Scharbert, H.G. (1993): The petrogenesis of Pliocene alkaline volcanic rocks from the Pannonian Basin, Eastern Central Europe. - *J. Petrol.* 34, 317-343.
- Energlyn, L. és Brealey, L. 1971: *Analytical Geochemistry*. – *Methods in Geochemistry and Geophysics* 5, Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York, 426 p.
- Fedo, C. M., Eriksson, K. A. és Krogstad, E. J. 1996: Geochemistry of shales from the Archean (~3.0 Ga) Buhwa Greenstone Belt, Zimbabwe: Implications for provenance and source-area weathering. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60/10, 1751-1763.
- Fedo, C. M., Nesbitt, H. W. és Young, G. M. 1995: Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. – *Geology* 23/10, 921-924.
- Floyd, P. A. és Leveridge, B. E. 1987: Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones, *J. Geol. Soc. London*, 144, 531-542.
- Floyd, P. A., Shail, R., Leveridge, B. E. és Franke, W. 1991: Geochemistry and provenance of Rhenohercynian synorogenic sandstones: implications for tectonic environment discrimination. – In: Morton, A. C., Todd, S. P. és Haughton, P. D. W. (Eds): *Developments in Sedimentary Provenance Studies*, *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 57, 173-188.

- Floyd, P. A., Winchester, J. A. és Park, R. G. 1989: Geochemistry and tectonic setting of Lewisian clastic metasediments from the early Proterozoic Loch Maree Group of Gairloch, N. W. Scotland, *Precambrian Research*, 45, 203-214.
- Gaillardet, J., Dupré, B. és Allègre, C. J. 1999: Geochemistry of large river suspended sediments: Silicate weathering or recycling tracer?. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63/23-24, 4037-4051.
- Gméling K. (2003): A bór-koncentráció változása az észak–pannon mészkáli vulkáni terület kőzetsorozataiban: Prompt-gamma neutronaktivációs analitikai tanulmány. Diplomadolgozat, ELTE Közzetani és Geokémiai Tanszék, Budapest.
- Götze, J. 1998: Geochemistry and provenance of the Altendorf feldspathic sandstone in the Middle Bunter of the Thuringian basin (Germany). – *Chemical Geology* 150, 43-61.
- Green, T.H. and Pearson, N.J. (1986): Rare-earth element partitioning between sphene and coexisting silicate liquid at high pressure and temperature. – *Chemical Geology*, 55, 105-119.
- Gromet, L. P., Dymek, R. F., Haskin, L. A. és Korotev, R. L. 1984: The „North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2469-2482.
- Haas J. 1998: Karbonátszedimentológia. – Egyetemi tankönyv, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 147 p.
- Harangi Sz. (1993): A Mecsek hegység alsókréta vulkáni kőzetei (Ásványkémiai, kőzetkémiai és petrogenetikai vizsgálatok egy vulkáni sorozat kőzetein). - Kandidátusi disszertáció, Budapest, 166 pp.
- Harangi Sz., Downes, H., Kósa, L., Szabó, Cs., Thirlwall, M.F., Mason, P.R.D. és Matthey, D. (2001): Almandine garnet in calc-alkaline volcanic rocks of the Northern Pannonian Basin (Eastern-Central Europe): geochemistry, petrogenesis and geodynamic implications. – *Journal of Petrology*, 42/10, 1813-1843.
- Harangi Sz., Szabó, Cs., Józsa, S., Szoldán, Zs., Árva-Sós, E., Balla, M., Kubovics, I. (1996): Mesozoic igneous suites in Hungary: Implications for genesis and tectonic setting in the northwestern part of Tethys. - *International Geology Review*, 38, 336-360.
- Harangi, Sz. (1994): Geochemistry and petrogenesis of the Early Cretaceous continental rift-type volcanic rocks of the Mecsek Mts., South Hungary. - *Lithos*, 33, 303-321.
- Harangi, Sz., Tonarini, S., Vaselli, O., Manetti, P. (2003): Geochemistry and petrogenesis of Early Cretaceous alkaline igneous rocks in Central Europe: implications for a long-lived EAR-type mantle component beneath Europe – *Acta Geologica Hungarica*, in press.
- Harangi, Sz., Vaselli, O., Tonarini, S., Szabó, Cs., Harangi, R. és Coradossi, N. (1995): Petrogenesis of Neogene extension-related alkaline volcanic rocks of the Little Hungarian Plain Volcanic Field (Western Hungary). In <<Neogene and related magmatism in the Carpatho-Pannonian Region>> H. Downes és O. Vaselli (Eds), *Acta Vulcanologica*, 7, 173-187.
- Harnois, L. 1988: The CIW Index. – *Sedimentary Geology*, 55, 319-322.
- Hart, S.R. and Davis, K.E. (1978): Nickel partitioning between olivine and silicate melt. – *Earth and Planetary Scienc Letters*, 40, 203-219.
- Hiscott, R. N. 1984: Ophiolitic source rocks for Taconic-age flysch: trace-element evidence. – *Geol. Soc. Am. Bull.* 95, 1261-1267.
- Hofmann, P., Ricken, w., Schwark, L. és Leythausen, D. 2000: Carbon-sulfur-iron relationships and $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter for late Albian sedimentary rocks from the North Atlantic Ocean: paleoceanographic implications. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 163, 97-113.

- Hoskin, P. W. O. és Ireland, T. R. 2000: Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. – *Geology*, 28/7, 627-630.
- Hovan, S. A., Rea, D. K. és Piasias, N. G. 1991: Late Pleistocene continental climate and oceanic variability recorded in northwest Pacific sediments. – *Paleoceanography* 6, 349-370.
- Inczédy J. és de Jonge J. (szerk) 1984: Analitikai laboratóriumi gyakorlatok II. – egyetemi jegyzet, Veszprémi Egyetem, Veszprém, 289 p.
- Karátson, D., Márton, E., Harangi, Sz., Józsa, S., Balogh, K., Pécskay, Z., Kovácsvölgyi, S., Szakmány, Gy., Dulai, A. (2000): Volcanic evolution and stratigraphy of the Miocene Börzsöny Mountains, Hungary: an integrated study. – *Geologica Carpathica*, 51/5, 325-343.
- Kastner, M., Helderfield, H. & Martin, J.B. (1991) Fluids in convergent margins: what do we know about their composition, origin role in diagenesis and importance for oceanic chemical fluxes? *Philos. Trans. R. Soc. London*, 335, 275-288.
- Kasztovszky, Zs., Révay, Zs., Belgya, T., Fazekas, B., Östör, J., Molnár, G. L. és Borossay, J. (1999): Investigation of Impurities in Thermoluminescent A_2O_3 Materials by Prompt-Gamma Activation Analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 593-596.
- Kerr, S.A., Oliver, R.A., Vittoz, P., Vivier, G., Hoyler, F., MacMahon, T.D. és Ward, M.I. (1987): Elemental Concentrations in Geochemical Reference Samples by Neutron Capture Prompt Gamma-Ray Spectroscopy. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 113, 249-256
- Kékedy L. 1995: Műszeres analitikai kémia. – Az Erdélyi Múzeum-Egyesület kiadása, Kolozsvár, 252 p.
- Kisházi, P. & Ivancsics, J. (1985a): Genetic petrology of the Sopron crystalline schist sequence. *Acta Geol. Hung.*, 28/3-4: 191-213.
- Kisházi, P. & Ivancsics, J. (1985b): On a new theory of the leucophyllite genesis. *Földtani Közlöny* 115: 199-204 (in Hungarian with English abstract).
- Kisházi, P. & Ivancsics, J. (1987): Contribution to the problematics of the origin of the leuchtenbergite-bearing metamorphics in the Sopron area. *Földtani Közlöny* 117: 31-45 (in Hungarian with English abstract).
- Kisházi, P. & Ivancsics, J. (1989): Petrogenesis of the Sopron Gneiss Formation. *Földtani Közlöny* 119: 153-166 (in Hungarian with English abstract).
- Kostopoulos, D.K. & James, S.D. (1992): Parameterization of the melting regime of the shallow upper mantle and the effects of variable lithospheric stretching on mantle modal stratification and trace element concentrations in magmas. - *J. Petrol.* 33, 665-691.
- Lakatos, M. (2002): Prompt-gamma aktivációs analízis hideg neutronokkal. Diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem-Vegyésszéchnöki kar, MTA KK Izotóp és Felületkémiai Intézet Nukleáris kutatások Osztálya.
- Langmuir, C.H. (1989): Geochemical consequences of in situ crystallization. – *Nature*, 340, 199-205.
- Lee, Y. I. 2002: Provenance derived from the geochemistry of late Paleozoic – early Mesozoic mudrocks of the Pyeongan Supergroup, Korea. – *Sedimentary Geology* 149, 219-235.
- Leeman, W.P. és Lindstrom, D.J. (1978): Partitioning of Ni^{2+} between basaltic and synthetic melts and olivines - an experimental study. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 801-816.
- Lelkes-Felvári, Gy., Sassi, F.P. & Visoná, D. (1983): On the genesis of some leuchtenbergite-bearing metamorphic rocks and their phase relations. *Rend. Soc. It. Miner. Petr.* 38 (2): 607-615.

- Lelkes-Felvári, Gy., Sassi, F.P. & Visoná, D. (1984): Pre-Alpine and Alpine developments of the Austridic basement in the Sopron area (Eastern Alps, Hungary). *Rend. Soc. It. Miner. Petr.* 39: 593-612.
- Leventhal, J. S. 1983: An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as an indicator of environments of deposition. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 133-138.
- Marshall, C. P. és Fairbridge, R. W. 1999: *Encyclopedia of Geochemistry*. – *Encyclopedia of Earth Sciences Series*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 282-292.
- McIntire, W.L. (1963): Trace element partitioning coefficients - a review of theory and applications to geology. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 1209-1264.
- McDonough, W.F. (1998): Earth's core. In: Marshall, C.P. and Fairbridge, R.W. (eds): *Encyclopedia of geochemistry*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht: 151-156.
- McDonough, W.F. és Sun, S.-S. (1995): Composition of the Earth. - *Chemical Geology* 120: 223-253
- McKenzie, D. és O'Nions, R.K. (1991): Partial melt distributions from inversion of rare-earth element concentrations. - *J. Petrol.*, 32, 1021-1091.
- McLennan, S. M., Taylor, S. R., McCulloch, M. T. és Maynard, J. B. 1990: Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2015-2050.
- Murali, A. V., Parthasarathy, R., Mahadevan, T. M. és Sankar Das, M. 1983: Trace element characteristics, REE patterns and partition coefficients of zircons from different geological environments – a case study on Indian zircons. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2047-2052.
- Nagy B-né 1992: *Műszeres analitikai módszerek és alkalmazásuk a geológiai anyagvizsgálatban*. – kézirat változatlan kiadásának javított kiadása, Tankönyvkiadó, Budapest, 219 p.
- Nesbitt, H. W. és Young, G. M. 1982: Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. – *Nature*, 299, 715-717.
- Nesbitt, H. W. és Young, G. M. 1984: Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1523-1534.
- Nesbitt, H. W., Markovics, G. és Price, R. C. 1980: Chemical processes affecting alkalines and alkaline earths during continental weathering. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1659-1666.
- O'Hara, M.J. (1977): Geochemical evolution during fractional crystallization of a periodically refilled magma chamber. - *Nature*, 266, 503-507.
- O'Hara, M.J. és Matthews, R.E. (1981): Geochemical evolution in an advancing, periodically replenished, periodically tapped, continuously fractionated magma chamber. – *J. Geol. Soc. London*, 138, 237-277.
- Patočka, F., Otava, J. és Maštera, L. 1994: Geochemistry of Clastic Sediments of the Andělská Hora Formation (Jeseníky Mountains, Culm Facies, Bohemian Massif): Implications for the Source Area *Nature*. – *J. Geol. Bund.*, 137/2, 319-330.
- Peacock, S.M. (1990) Fluid processes in subduction zones. *Science* 248, 329-337.
- Peterdi A. 2002: Szerves anyagban gazdag felső-triász képződmények összehasonlító geokémiai vizsgálata. – diplomadolgozat, Veszprémi Egyetem, Föld- és Környezettudományi Tanszék, Veszprém, 53 p.
- Philippot, P. & Selverstone, J. (1991) Trace element-rich brines in eclogitic veins: implications for fluid composition and transport during subduction. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 106, 417-430.

- Philippot, P. (1993) Fluid-melt-rock interaction in mafic eclogites and coesite-bearing metasediments: constraints on volatile recycling during subduction. *Chem. Geol.* 108, 93-112.
- Potts, P. J. 1992: *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. – Blackie, Glasgow-London, 622 p.
- Prochaska, W., Huber, M. & Bechtel, A. (1997): Alpidic formation of leucophyllite at the eastern margin of the Alps. *Archiv für Lagerstättenforschung der Geologischen Bundesanstalt*, 20: 37-52.
- R. Varga, A., Raucsik, B. és Szakmány, Gy. 2003b: Petrographic, mineralogical and REE geochemical characteristics of siliciclastic rocks from the supposed Carboniferous-Permian boundary in borehole Siklósbodony-1, southern Hungary. – IAS 2003 22nd Meeting, Opatija, Croatia, 17-19 September 2003, Abstracts & Programme (in press)
- R. Varga, A., Szakmány, Gy., Józsa, S. és Máthé Z. 2003a: Petrology and geochemistry of the Carboniferous siliciclastic rocks from Slavonian–Drava Unit (Tisza Megaunit, S Hungary) – Summarized results. – *Acta Geologica Hungarica* 46/1, 95-113.
- Rachold, V. és Brumsack, H-J. 2001: Inorganic geochemistry of Albian sediments from the Lower Saxony Basin NW Germany: palaeoenvironmental constraints and orbital cycles. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 174, 121-143.
- Raucsik, B., Demény, A., Borbély-Kiss, I. és Szabó, Gy. 2001: Monsoon-like climate during the Bajocian – Clay mineralogical and geochemical study on a limestone/marl alternation (Komló Calcareous Marl Formation, Mecsek Mountains, Southern Hungary). – *Hantkeniana* 3, 149-176.
- Raucsik, B., Szabó, Gy. és Borbély-Kiss, I. 1998: Geochemical study on a limestone/marlstone alternation, Bajocian, Mecsek Mountains, southern Transdanubia, Hungary. – *Acta Mineralogica-Petrographica, Szeged* 39, 107-138.
- Rollinson, H. (1993): *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman Scientific & Technical, p. 352
- Ronov, A. B. és Migdisov, A. A. 1971: Geochemical history of the crystalline basement and sedimentary cover of the Russian and North American platforms. – *Sedimentology* 16, 137-185.
- Roser, B. P. és Korsch, R. J. 1986: Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio. – *Journal of Geology*, 94, 635-650.
- Scambelluri, M. & Philippot, P. (2001) Deep fluid in subduction zones. *Lithos*, 55, 213-227.
- Scambelluri, M. Rampone, E., & Piccardo, G.B. (2001) Fluid and elements cycling in subducted serpentinite: a trace element study of the Erro-Tobbio high-pressure ultramafites (Western Alps, NW Italy). *J. Petrol.*, 42, 55-67.
- Schulek E. és Szabó Z. 1973: *A kvantitatív analitikai kémia elvi alapjai és módszerei*. – harmadik kiadás, Tankönyvkiadó, Budapest, 595 p.
- Sugitani, K., Yamamoto, K., Wada, H., Binu-Lal, S. S. és Yoneshige, M. 2002: Geochemistry of Archean carbonaceous cherts deposited at immature island-arc setting in the Pilbara Block, Western Australia. – *Sedimentary Geology* 151, 45-66.
- Sun, S.-S. és McDonough, W.F. (1989): Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. - In: «Magmatism in the oceanic basins», A.D. Saunders és M.J. Norry (Eds.), *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 42, 313-345.
- Taylor, S. R. és McLennan, S. M. 1985: *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. – Blackwell Scientific Publications LTD, 312 p.
- Török K. (2001): Multiple fluid migration events in the Sopron Gneisses during the Alpine high-pressure metamorphism, as recorded by bulk-rock and mineral chemistry and fluid inclusions. *N. Jb. Miner., Abh.* 177: 1-36.

- Török, K. (1996): High-pressure/low temperature metamorphism of the Kő-hegy gneiss, Sopron (W-Hungary); Phengite barometry and fluid inclusions. *Eur. J. Miner.* 8: 917-925.
- Tucker, M. E. 1991: *Sedimentary Petrology, An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks.* – Blackwell Science, Second edition 260 p.
- Varga A. 2002: A dél-dunántúli felső-karbon homokkövek kőzettani és geokémiai vizsgálatának eredményei. – Diplomadolgozat, ELTE Kőzettani és Geokémiai Tanszék, Budapest, 104 p.
- Varga A., Raucsik B., Szakmány Gy., Hartyáni Zs., Szilágyi V., Horváth T. 2002: Mállási indexek összehasonlítása: a kémiai mállás hatása törmelékes kőzetek ásványos összetételére. – *Magyar Kémiai Folyóirat* 108/9, 387-396.
- Varga A., Szakmány Gy., Józsa S. és Máthé Z. 2001: A nyugat-mecseki alsó-miocén konglomerátum karbon homokkő kavicsainak és a Tésenyi Homokkő Formáció képződményeinek petrográfiai és geokémiai összehasonlítása. – *Földtani Közlöny* 131/1-2, 11-36.
- Weaver, B.L. (1991): The origin of ocean island basalt end-member compositions: trace element and isotopic constraints. – *Earth and Planetary Science Letters*, 104, 3810.