

GRÁNÁTOK NYOMELEMLÉNYVILÁGA MÓRÁGYI ÉS SOPRONI MINTÁK ALAPJÁN

Király Edit¹, Török Kálmán¹, Dégi Júlia¹

¹ Magyar Földtani és Geofizikai Intézet, Budapest

e-mail: kiraly.edit@mfgi.hu

1. Bevezetés

Ez évben kezdtünk hozzá a különböző genetikájú gránátok nyomelemeloszlásainak vizsgálatához lézeralblációs ICP-MS-sel. Az adatok értelmezése még nagyon gyerekcipőben jár — a nemzetközi irodalomban is — és gyakran a részletekben sincs konszenzus.

A mintákat a Mórággyi Gránit és a Mecsek-alja zóna területéről, ill. a Soproni-hegységéből vettük. Ez utóbbiból a kő-hegyi gneisz és a kovács-árki andaluzitos Óbrennbergi Csillámpala több generációs zónás gránátjait elemeztük meg, míg a mórággyi térségből a Mecsek-alja zónához tartozó metahomokkő és erlán gránátját, valamint a gránit aplitjainak, és xenolitjainak gránátját vizsgáltuk. A nyugat-mecseki gránitokhoz kapcsolódóan az Ibafa 1-es fúrásban megjelenő gneiszben található gránátot mértük meg.

A mérések célja egyfelől módszertani jellegű volt — hogyan tudjuk legjobban a gránátokat elemezni — másfelől a különböző genetikájú gránátok nyomelemeloszlásának mikéntjére és változásairól próbálunk képet kapni. Harmadsorban az adott területek geokémiai-genetikai kapcsolatának jobb megértését is reméljük.

Jelen előadásunkban a Dégi et al. (2015) bővített absztraktban részletesen leírt pre-alpi gránát-porfiroblasztokat tartalmazó Óbrennbergi Csillámpala gránátjában megfigyelt nyomelemeloszlásokat tárgyaljuk részleteiben.

2. Módszer

Az elektronmikroszkopozással már elemzett, összes gránát tartalmú kőzetből új, 100 μm vastagságú polírozott vékonycsiszolatot készítettünk, kivétel a kő-hegyi gneiszből, amelyet meghagytunk 35-40 μm -es vastagságúnak, hogy kipróbáljuk a gránátok esetében érdemi elemzéshez elegendő-e ez a vastagság, ha nincs mód újabb, vastag csiszolat készítésére. Habár a peremen lévő gránát szemcséket túl rövid idő (20-30 s) alatt abláltuk el, a csiszolat belsejében lévő szemcsék „kitartottak” a mérés befejeztéig.

Különböző lézernyaláb-átmérekkel mértük a változatos méretű (20 μm – néhány mm-es) gránátokat egy New Wave UP213 lézeralblációs feltétet használva. A mintatartóból Ar-He kevertgáz rendszer juttatta be az elablált anyagot egy Perkin Elmer Elan DRC II típusú kvadrupol ICP-MS-be. A tömegspektrométer oldatosan kalibrált, a RFF-eket 20 ms „dwell time”-mal mértük, míg a többi elemet 10 ms-mal. A lézer 5Hz-es gyakorisággal, különböző méretű krátereket (15, 20, 30, 40, 55, 60, 75, 100 μm) „ütött” a mintába. Külső szterdendként a NIST610-et használtuk, kontrollnak a NIST612 üvegszterdendet. Belső szterdend a Ca43 volt, és az abszolút koncentrációk számolásához total oxidra normáltunk. A beütésszámokat az időben ábrázolva gondosan tanulmányoztuk, hogy az esetleges zárványokat kiszűrjük. A nagyobb méretű gránátokat különböző lézernyaláb-átmérekkel is végig elemeztünk,

különböző lézernyaláb-átmérekkel szterdendizálva, végül összehasonlítottuk az eredményeket.

8 mintából, mintánként általában több gránát szemcséből, sok száz mérés készült.

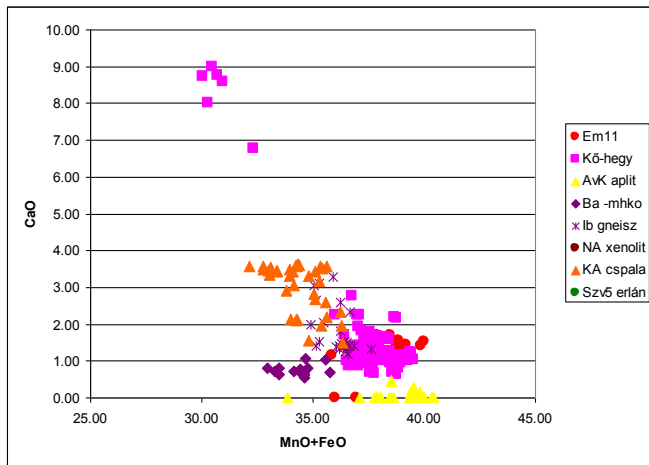
3. Lézernyaláb-átmérő

Elméletileg, ha mind a minta mind a lézernyaláb teljesen homogén, tökéletesen mindegy mekkora térfogatról vesszük ki vagy mekkora részét abláljuk a mintának, a mennyiségtől függetlenül ugyanakkora intenzitásjeleket kellene kapjunk. Akár a lézernyaláb, akár a minta inhomogenitása azonban befolyásolja a mérési eredményünket. Attól függően, hogy az adott lézernyalábot mennyire homogén energiasűrűség jellemzi, és hogy a gránát elablált térfogata mennyire homogén, különböző intenzitású és lefutású jeleket kaphatunk. Feltételezve, hogy a műszer adottságai megfelelnek az elméletnek, egy homogén mintából bármilyen méretű lézersugárral ugyanazt az összetételt kell, hogy mérjük. Ha a lézernyaláb-átmérő változtatásával bármilyen eltérést látunk, az a gránát finomléptékű inhomogenitását tárja elénk. Ezáltal kiszűrhetőek az elemzésbe esetlegesen belemért zárványok is, habár kisebb eltéréseknél, ahol az összetételbeli változás minden elemre jelentéktelenebb, ott nehezebb dolgan van.

Egy nagyméretű, a Kovács-árokából származó gránát szemcsét 100 és 40 μm -es sugárnyalábbal profilozva azt tapasztaltuk, hogy nagyobb kráterátmérekkel az egyes zónák közötti összetételekben kisebb különbségeket sikerült kimutatni, ellentétben a kisebb kráterátmérekkel elablált anyag elemzéseivel, ahol sokkal finomabb és nagyobb amplitúdójú változások is tetten érhetőek voltak. A keskenyebb zónákat nagyobb kráterátmérekkel nem is sikerült megelemezni. Mindebből az következik, hogy a gránátban lévő nyomelemzónák, még akkor is, ha a főelemzónák ennél jóval szélesebbek, finom méretarányban zónásak. 100 μm -nél mindenképpen kisebb, néhány 10 μm -es (esetleg még annál is kisebb) intervallumokban váltakoznak.

4. Főelem-összetételek

A főelem-összetételeket elektronmikroszkopozás-elemzésekből már ismertük. Ezekkel hasonlítottuk össze a LA-ICP-MS elemzésekből kapott eredményeket. A különböző genetikájú gránátok főelem-összetétele között alapvető eltérések vannak, amelyet jól szemléltet az 1. ábra. Az erlán és a xenolit magas CaO tartalma (35–39%) miatt nincs feltüntetve az ábrán. Ezzel ellentétben az adott kőzeteken belül a fellelhető főelemzónásságok csekély főelemösszetétel-változással járnak, kivétel a kő-hegyi gneiszben lévő gránát, amelynek magmás magjára metamorf gránát fejlődött.



1. ábra. Főelemeloszlások a különböző genetikájú gránátokban. Az erlán és a xenolit gránátja a magas Ca-tartalma miatt nem lett ábrázolva

A gránátokba elsősorban beépülő négy főelem a Mg, Fe, Mn és Ca, természetesen az Al és Si mellett. A különböző eredetű gránátok közül legjobban az erlán és a xenolit gránátja tér el magas Ca (és Fe) tartalmával, ezek gyakorlatilag andraditok.

A legmagasabb Mn-tartalommal – nem meglepő módon – a magmás gránátok bírnak (aplitok és gneiszek), de jelentős eltérések is vannak közöttük elsősorban a Mn- és Fe-tartalomban.

A zónás gránátokban sikerült az egyes zónákat is megmérni LA-ICP-MS-sel, ezek az elemzések a diagramon elkülönülnek vagy elnyúlt trendet mutatnak. A legkarakteresebb zóna a kő-hegyi magmás gránáton lévő Ca-dús metamorf továbbnövekedés.

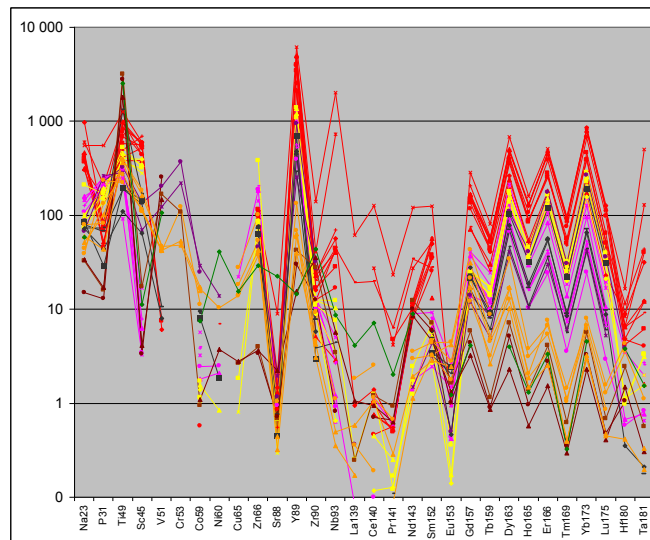
5. Nyomelem-összetételek

A gránátok nyomelemeloszlásai, finomabb mértékű változásai sokat elárulnak képződési környezetükről, többet, mint a főelem-összetételek (Hickmott et al. 1987). Hasonlóan Schmolke et al.(2013) gránátanalíziseihez, a főelemekhez képest a nyomelemeloszlások a mi mintáinkban is kaotikusabb képet, finomabb változásokat mutatnak egy-egy gránát szemcsén belül, de a különböző genetikájú gránátok nyomelem-összetétele is változatos (2. ábra). Az Y-, a közepes és nehéz RFF-tartalom alapján a magmás gránátok jól elkülönülnek a metamorfoktól. Hasonló eloszlásokat lehet felfedezni a P esetében is, a Ti azonban nagy vonalakban ellentétes módon viselkedik. A többi HFS elemek azonban más jellegű lefutásokat mutatnak, az erlán és a xenolit ezek alapján egyértelműen elkülönül.

Az egyes mintákon belüli változások követésének a szemcseméret és a lézernyaláb átmérője szab határt, ezért elsősorban a nagyobb méretű gránátokra fókuszáltunk. A kovácsárki andaluzitos csillámpala néhány mm-es gránátjában a nyomelemek közül az Y és a RFF-ek változatos, cikk-cakkos lefutású zónásságot mutatnak, koncentrációjuk a magban a legmagasabb, de a zónák peremén is észlelhetőek hirtelen, habár a magnál kisebb mértékű változások. Legnagyobb mennyiségben az Y van jelen, majd csökkenő mennyiségben Tb, Gd, Dy, Ho, Eu, Er, Tm, Yb, Sm. A Lu, Nd, Pr, La és Ce többnyire kimutatási határ alattiak.

A kristályrács korlátai is befolyásolják a nyomelemek beépülését. A nagyobb főelem kationok (Mn, Ca) teszik lehetővé a nagyobb RFF kationok beépülését is. A nagyobb kationok azért tudnak bekerülni a növekvő nyomás ellenére is a gránátba, mert a gránát rács kisebb, ha 3 kétértékű kation kicserélődik 2 REE3+ kationra és egy vakanciára (Bea et al.1997). Kristályszerkezetiileg tehát a Mn-ban dúsabb, alacsony Ca-tartalommal jellemezhető gránátokban tudnak a nehéz RFF-ek legjobban feldúsulni. Ezzel

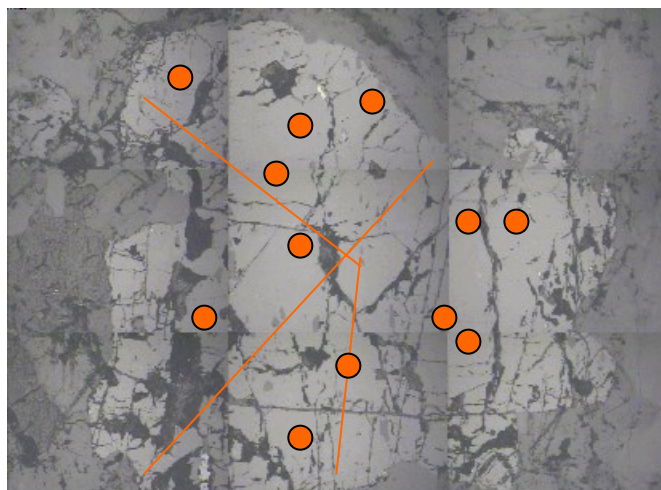
szemben a Fe-gazdag gránátokban a nehéz RFF / könnyű RFF arány állandó a magtól a peremig (Schwandt et al 1996).



2. ábra. Nyomelemeloszlások a különböző genetikájú gránátokban. Piros – aplit, Erdősmecke, sárga – aplit, Aranyos-völgy, rózsaszín – gneisz, Kő-hegy, fekete – gneisz, ibafa, lila – metahomokkő, Bátaapáti, barna – xenolit, Mórágvi Gránit, zöld – erlán, Mecsekalja zóna

Az Óbrennbergi Csillámpala gránátja nem a nehéz, hanem a közepes RFF-ekben (Gd, Tb, Dy) dúsul, nincs Eu anomáliája; a Fe-ban gazdag zónában relatív Sm-Er dúsulás, míg a Mn-os peremen egy laposabb RFF-eloszlás válik jellemzővé. Az egyéb nyomelemek közül a Ni, Sc, V, Ti, (Nb-Ta, Hf-Zr) a magban dúsulnak, bár némelyik, egyes zónahatárokon komplex változást sejtet. A Co és Cu megnövekszik a Fe-ban gazdagabb zónában, habár a Cu a Zn-vel, V-mal (és P-ral) együtt tovább növekszik a Mn-os peremen.

6. Andaluzitos csillámpala gránátja, Kovács-árok, Soproni-hegység

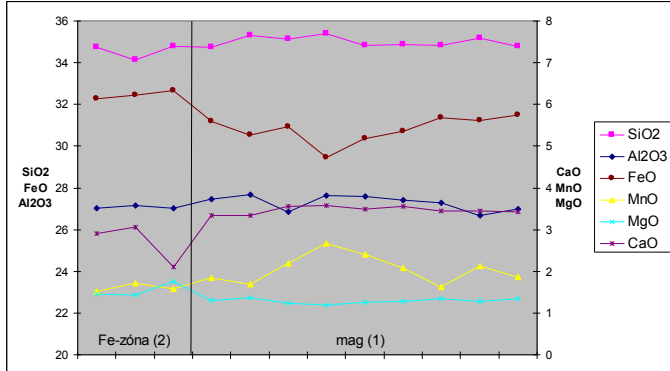


3. ábra A keresztül-kasul mért gránát szemcsé, Kovács-árok, Soproni-hegység. A pontok 100 μm-es kráterek, a vonalak a 40 μm-es kráterek nyomvonalai

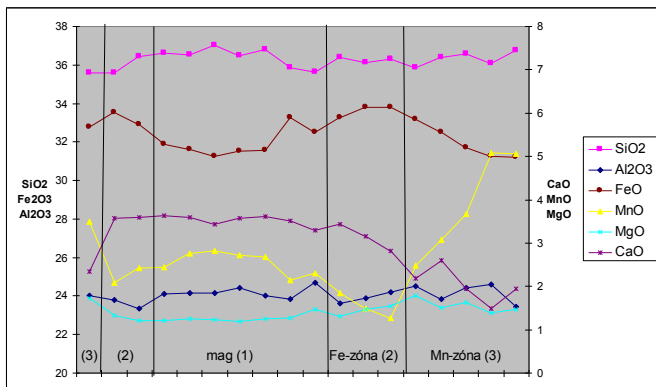
A gránáton belül elektronmikroszkóppal meghatározott főelemösszetétel alapján négy zóna különíthető el. A variszkuszi hegységképződési ciklusban alakult ki a nyomásmaximumot jelző Ca-dús mag (1), amelyre további hőmérsékletemelkedés hatására Fe-ban dúsabb zóna növekedett (2). Erre a permotriász nagy

hőmérsékletű esemény során Mn-dús zóna (3), végül egy néhány mikrométer szélességű, újbóli Fe-ban dúsult perem (4) nőtt (Dégi et al. 2015).

A keskeny, Fe-dús peremen kívül (4) a többi zónát sikerült megmérni LA-ICP-MS-sel. Különböző irányokban, 100 és 40 µm-es kráterátmérővel készítettünk profilokat és félprofilokat (3. ábra). Az elektronmikroszondával kimutatott Ca-dús mag közepén sikerült kimutatni egy enyhe csökkenést a Ca-tartalomban, ami a gránátképződés kiindulási pontja lehet (4. és 5. ábra).



4. ábra Főelemeloszlás 100 µm-es kráterátmérővel. Teljes profil. Csak az 1. és 2. zónát sikerült megmérni



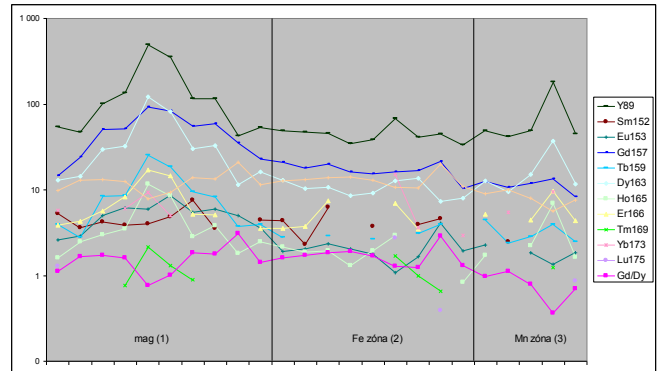
5. ábra Főelemeloszlás 40 µm-es kráterátmérővel. Teljes profil. Megjelenik a 3. zóna is.

A nyomelemek közül az Y és a RFF-ek változatos, cikk-cakkos lefutású zónásságot mutatnak (6. ábra), a magban dúsulnak, a perem felé csökken a mennyiségük, ami Pyle és Spear (1999) szerint frakcionációt tükröz. Néhol a zónahatárokon, kisebb mértékű, de hirtelen változások észlelhetők. Ezek visszaoldódási nyomok, parciális olvadás során feloldódott akcesszória beépülésének vagy akcesszóriák szilárd fázisú átalakulásának jelei lehetnek (Pyle&Spear, 1999, Yang&Rivers 2002). Szilárd fázisú reakcióként, progresszív körülmények között allanitból, xenotimból és/vagy apatitból előállított monacit eredményezhet HREE és Y dúsulást gránátban (Buick et al. 2006), habár a mintában nincs jelen allanit, feltehetően nem is volt, így a könnyűritkaföldfém-utánpótlást másból kellene megoldani.

A Gd/Dy arány nyomásfüggő (Bea et al.1997). Ennek fényében a kezdeti gránátképződésnél, a magban a legkisebb ez az arány, itt számolhatunk a legkisebb nyomással is. Ezt követően a gránát növekvő nyomás alatt fejlődik (1), majd a vasas fázisban (2) stabil. A minimum értéket, ami a minimális nyomást is jelenti, a Mn-os fázisban (3) éri el. Van két kiugróan magas érték egymással átellenes oldalon a gránátban, zónahatár közelében, ahol minimum RFF-tartalmakat mértünk.

A kondritra normált RFF-eloszlás alapján (7. ábra) nem a gránátokra jellemző nehéz, hanem a közepes RFF-ekben (Gd, Tb, Dy) dúsuló görbét kapunk a magra (1), ami még a mag pereme felé

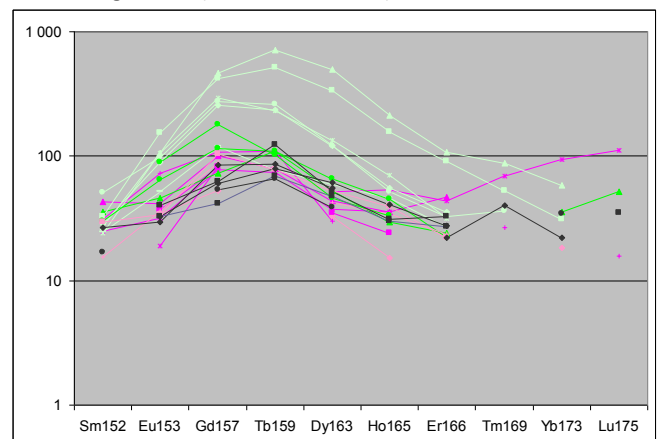
ellaposodik. A 2., Fe-ban gazdagabb zónában még tovább csökkenő RFF-tartalmak jellemzőek, maximumuk a Tb-ról a Gd-ra helyeződik, és lefutásuk jellege is kiegyenlítettebb lesz a nehézritkaföldfémek felé. A Mn-dús peremen (3) az inflexió pont visszahelyeződik a Gd-ról a Tb-ra. A Dy/Lu arány, amely a nehéz RFF-ek meredekségét hivatott megmutatni széles intervallumban mozog (10.82–0.47), ami a gránát komplex növekedését jelzi.



6. ábra. Y és RFF-változások a gránátfélprofilban

A kondritra normált RFF-eloszlásban a Gd-Tb-Dy maximumot Schmolke et al (2008) a piroxén felemészítése során képződött gránát sajátosságának tartja ultra nagy nyomású gneiszben. A csillámpalában azonban ezzel nem számolhatunk, más ásványból kellett a gránátban örökölnie a közepes ritkaföldfémekben dús eloszlását.

A relatív alacsonyabb nehéz RFF-tartalom úgy is kialakulhat, hogyha a képződésnél könnyebb RFF-eket tartalmazó akcesszóriák (allanit, zoizit, epidot, titanit, monacit) is be lettek vonva, erre azonban a csillámpalában nincs semmiféle bizonyítékunk. Metapelitekben azonban amfibolit-granulit fáciesű átmenetnél a közepes ritkaföldfémek dúsulása jellemző, ami megmagyarázhatja kovács-árki gránát RFF-eloszlását is. A közepes ritkaföldfémekben való dúsulás oka, az ebben a környezetben már előforduló in situ parciális olvadék lehet, amelynek jelenléte a nehéz RFF-ekben való kimerültséget okoz (Stevens et al 2007).



7. ábra. Kondritra normált RFF-eloszlás. Zöld 1. zóna, rózsaszín 2. zóna, fekete 3. zóna.

Az Eu anomália teljes vagy részleges hiánya azt sugallja, hogy plagioklász nem vett részt jelentős mennyiségben a gránátképződésben. Ezt a szöveti megfigyelések is alátámasztják, és ennek a nem elég magas nyomás lehet az oka, mint ahogy azt Bea et al (1997) ki is mutatta metapelitekben.

Korábban, bár a kristályszerkezeti megfontolásokat tartották elsődlegesnek a nyomelem-beépüléséknél, Schwandt et al (1996) volt az első, aki pelites gránátban kimutatta, hogy a nyomelem-beépülések metamorf fok függőek. Eszerint az Öbrenbergi

Csillámpala gránátja a staurolit zóna gránátjának felelne meg, ahol a magban a nehéz RFF és Y zónáció dominánsabb, mint a Cr, Ti, Zr zónásság. A peremeken szintén megnőhet a RFF- és Y-tartalom, de kevésbé szimmetrikus mint a gránát zónában. A vizsgált gránátban is lehet sejteni némi aszimmetrikus jelleget – más változások érvényesek a szemcse hosszában és széltében. Az alsóbb szillimanit zóna gránátja már nem mutat RFF-zónásságot, idáig tehát már nem jutott el a csillámpala a gránátképződés alatt.

A további nyomelemek – az átmeneti fémek – közül néhány egyértelműen zónákhoz kötődik: a Co a 2. zónában a Fe-sal, a Cu a Mn-os zónában legtöbb, de néhol a vasas zónában is megjelenik. A Mn-os peremen a Cu-en kívül a Zn-, V- és P-tartalom is megnő. A foszfor bonyolult, páros helyettesítés útján épülhet be a gránátba, ami nehezen nyomozható. A Mn-dús zóna (3) megnövekedett Zn- és V-koncentrációja összefüggésben lehet a staurolit és spinell fázisok felemésztődésével, és a gránát fázis képződéséhez való felhasználódásával.

A többi elem közül a Sc, V, Ni, Nb-Ta, Zr-Hf jellemzően a magban dúsul, bár többnyire nagyon csekély mennyiségben. A Sc leggyakoribb forrása az amfibol lehet, itt azonban nem számolhatunk Sc utánpótlással. A Ti viszonylag egyenletes eloszlást mutat, a Mn-os peremen kevesebb, míg a kimagasló foszfor tartalomnál a RFF-ekhez hasonlóan minimumot mutat.

7. Konklúzió

A több száz gránátnyomelemzéssel megmutattuk a gránátképződés komplexitását, amelynek kibogozásához a nyomelemeloszlások sokkal nagyobb segítséget tudnak nyújtani, és finomabb léptékű részletekre rávilágítani, mint a főelemeloszlások. Ezáltal részletesen feltárulhatnak azok a reakciók, melyek részt vettek a gránátképződésben.

Módszertani szempontból megállapíthatjuk, hogy 40-45 µm vastag, polírozott csiszolatból is képesek vagyunk gránáttelemzésekre. Ellentétben a kvarccal, amelynek elablálása erőteljes robbanásos tevékenységgel kísért, a gránát egyenletesebb ablálódása lehetővé teszi, hogy eredetileg szondára készült csiszolatokból mérjünk gránát nyomelem-összetételt.

A különböző lézernyaláb-átmérőkkel való kísérletezés során kiderült, hogy a kisebb térfogatokból vett anyag elemzésével változatosabb összetételeket tudunk kimutatni a gránát szemcsén belül. Ez azt mutatja, hogy kisléptékű változások jellemzik a gránátok nyomelemzónásságát, amelyre csak így derült fény.

Az Óbrennbergi Csillámpala gránátjának részletes profillozása során valószínűleg megtaláltuk a gránát variszkuszi magjában annak kezdeti összetételét, és alátámasztást nyert a növekvő nyomás alatt képződött progresszív mag (1. zóna).

A zónák pereméhez közeli nyomelem-összetételbeli ingadozások, elsősorban a 2. és 3. zóna határán, feltehetően in situ parciális olvadék jelenlétével magyarázhatóak.

A Mn tartalmú 3. zóna Zn-tartalma, esetleg néhány Zn-dúsulás a 2. zónában a szöveti megfigyelésekkel összhangban feltehetően a staurolit bomlásából származik.

Irodalomjegyzék

- Bea, F., Montero, P., Garuti, G., Zacharini, F. (1997): *Geostandards Newsletter*, 21, 2, 253–270.
- Buick, I-S., Hermann, J., Williams, I-S., Gibson, R.L., Rubatto, D. (2006): *Lithos*, 88, 1–4, 150–172.
- Pyle, J.M., Spear, F.S. (1999): *Geological Material Research*, 1, 1–49.
- Yang, P., Rivers, T. (2002): *Geological Material Research*, 4, 1–35.
- Dégi J., Török K. Schuster, R. (2015): ebben a kötetben.

Hickmott, D. D., Shimizu, N., Spear, F.S., Selverstone, J. (1987): *Geology*, 15, 6, 573-576.

Stevens, G., Villaros, A., Moyen J.F. (2007): *Geology*, 35, 9–12.

Schmolke, M.K., Zack, T., O'Brien, P.J., Jacob, D.E. (2008): *Earth and Planetary Science Letters*, 272, 488–498.

Schwandt, C.S., Papike, J.J., Shearer, A.K., (1996): *American Mineralogist*, 81, 1195-1207.

