

# A középdunántúli bauxitok anomális ólom-izotóparányának tömegspektrográfias vizsgálata

Viczián Miklós\*

(2 táblázattal)

A tömegspektrográfias geokémiai elemzés az elemkoncentrációkat izotóp-koncentrációk meghatározása révén szolgáltatja. A természetben az egyes elemek izotóparánya általában nagymértékben kötött. Jelen cikk az ólom izotóparányban a középdunántúli bauxitok vizsgálata során tapasztalt anomáliáról számol be. A  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  aránya mintegy 40 vizsgált bauxit mintában közelítőleg 80%-kal meghaladja az irodalomból ismert értéket. Az eredményeket termikus ionizációs tömegspektrométeres mérés megerősítette. A cikk kitér a jelenség kialakulásának valószínű okaira is.

A tömegspektroszkópiát, mint vizsgálati módszert a geokémia több vonatkozásban is felhasználja. Az izotóparány meghatározásra szolgáló elektron-ütkezéses ionforrású tömegspektrométerek egyetlen elem izotóparányában bekövetkező finom — néhány ezrelékes — változások mérésére alkalmasak. Ilyen változások egyrészt a kis rendszámú elemeknél pl. kinetikus izotópeffektusok eredményeként állhatnak elő, másrészt a radiogén elemeknél a radioaktív bomlás ideje alatt bekövetkezett geokémiai változások során alakulhatnak ki. Míg az előbbi elemeket mérés céljára a mintákból izotópfraekciót nem okozó feltáró eljárással gáz halmazállapotba kell hozni és így juttatni az ionforrásba, addig az utóbbiaknál a mintaelőkészítés feladata, hogy a mérendő elemet a termikus ionforrás fűtőszálára felvigye, ahonnan elgőzölgötetéssel jut az elem az ionforrásba. Az izotóparány mérés a geokémiában már 20—25 éve széles körben elterjedt, alkalmazott módszer.

Lényegileg más szerepet tölt be a geokémia területén a szikraionforrás tömegspektrográf, mellyel kémiai teljeselemzés végezhető. A mintaelőkészítés nem tartalmaz vegyi eljárást, és a teljes periódusos rendszert magába foglaló tömegspektrum egyetlen mérő folyamat eredményeként nyerhető néhány száz mg-nyi szilárd halmazállapotú mérendő anyagból.

A szikraionforrás tömegspektrográf (SSMS) geokémiai alkalmazása világviszonylatban 10—15 éves, hazánkban — a Bányászati Kutató Intézetben működő berendezés beszerzése óta — mintegy öt éves múlttal rendelkezik. A felhasználás két alapvető módja az áttekintő ún. „Survey analysis” és a kis-koncentrációjú elemek meghatározása, a nyomelemzés (AHEARN, 1972). Az előbbi terület azt a kedvező adottságot használja ki, hogy egyetlen felvételen egyidejűleg rögzíthető a teljes tömegspektrum, vagyis egyidejűleg nyerhető információ valamennyi elemről litiumtól az uránig (CORNIDES, 1975). Az utóbbi terület — a nyomelemzés — viszont azt a lehetőséget használja ki, hogy a spektrumot fotolemezen rögzítjük. A fotolemezen már mintegy  $10^4$

\* Bányászati Kutató Intézet, Budapest

atom detektálása után mérhető feketeségű vonal nyerhető (FRANZEN, MAURER, SCHUY, 1966). A fotolemez jó integráló képessége folytán ezen  $10^4$  atom hosszabb idő alatt, pl. néhány órás expozíció alatt is összegyűjthető, tehát az igen kis koncentrációban (akár 10 ppb) jelenlevő elemek is kimutathatók a vizsgált mintából.

Elemkoncentrációk meghatározása — ha tömegspektrográfias módszerrel dolgozunk — az izotópkoncentrációk meghatározása útján az egyes izotópok természetbeni gyakoriságának figyelembevételével végezhető. Legtöbb elem esetén ez az izotópgyakoriság a természetben igen nagymértékben állandó. Finom — néhány %-os változások ugyan tömegspektrométeres izotóparány-mérő módszerrel kimutathatók, s ezek hordoznak is geológiai, hidrológiai információkat (DEGENS, 1968), de a szikraionforrás tömegspektrográfias elemzési módszer izotóparány mérés szempontjából néhány %-os mérési pontosságával ezen kis változások nem mutathatók ki. Kitüntetett helyzete van ebből a szempontból az ólomnak. Ugyanis egyes izotópjai különböző radioaktív bomlássorok végtermékeiként keletkeznek, ill. keletkeztek (ÁDÁM, 1966).

Ezért amennyiben a kiinduló elemek koncentrációjára elterjedt a földkéregbeni átlagértékektől ez maga után vonja, vagy vonhatja a leányelemek — az egyes ólomizotópok koncentrációváltozását. Ezen utóbbi jelenségből a korábbi geológiai hatásokra lehet következtetni.

Származásuk indokolja, hogy az egyes ólomizotópok egymáshoz viszonyított aránya sokkal nagyobb, esetenként tömegspektrográfias módszerrel is felismerhető és értékelhető változásokat mutat.

Méréstechnikai szempontból ez a tény úgy vehető figyelembe, hogy nagyobb pontossági igényű ólomelemzésnél nem elegendő annak egyetlen kiválasztott izotópját mérni és az illető izotópra táblázatból megadott izotóparányt (RÖSLER, LANGE, 1965) számolni az elemkoncentrációt, hanem mind a négy, de legalább 206, 207, 208 tömegértékű három főizotópját figyelembe kell venni, az izotópokból külön-külön izotópkoncentrációt számolni és ezek összege szolgáltatja a valódi ólomkoncentrációt.

Geológiai szempontból az ólom izotóparány mérésnek az ad hangsúlyt, hogy segítségével egyszerűen abszolút geológiai kormeghatározás végezhető (DOE, 1969), azonban ehhez erre a célra felépített tömegspektrométerre van szükség, másrészt viszont a jelentősebb anomáliákat figyelemmel kísérve geológiai változások, követhetők nyomon.

Geokémiai elemzéseink során egyes kőzetmintáknál anomálishan magas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  izotóparányt tapasztaltunk. Izotóparány méréseinket termikus ionizációs tömegspektrométeres méréssel ellenőriztük. Alábbi I. táblázatunkban egy reprezentatív mintából — a BaH jelű Magyar Bauxit Standardból — általunk meghatározott izotóparányokat valamint a lipcei Zentralinstitut für Isotopen und Strahlforschung akadémiai intézetben DIETZE és ZAHN által végzett tömegspektrográfias illetve termikus ionforrás tömegspektrométeres (ThIMS) ellenőrző mérések eredményét mutatjuk be. Összehasonlításként két olyan ólomérc lelőhely izotóparányait is közöljük táblázatunkban, melyeket DOE (1969) szélsőséges izotóppozíciók eltelésének ítélt.

Áttekintve minden eddigi kőzetelemzésünk fotolemezen őrzött tömegspektrumát, megállapítható volt, hogy az I. táblázatban szélső értékeivel megadott természetbeni izotópgyakoriságot meghaladó eltérést csak a magyarországi bauxit lelőhelyekről származó minták ólom izotóparánya mutatott. Az eltérés minden esetben azonos értelmű és hasonló mértékű volt.

A BaH bauxit standard SSMS és ThIMS izotóparányainak összehasonlítása, valamint két jellegzetes ólomlelőhely izotóparányai  
 The comparison of the SSMS and ThIMS isotopic ratios of the BaH bauxite standard, and two typical extreme abundances

I. táblázat—Table I.

Izotóparány	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
BaH standard tömegspektrográf, Budapest	36,0	20,0	43,0
BaH standard tömegspektrográf, Lipce	34,8	20,7	43,9
BaH standard tömegspektrométer, Lipce	35,2	19,5	45,3
Délkelet Missouri ólom lelőhely	20,9	16,0	40,2
Coer d'Alveve-i ólom lelőhely, Idaho	17,1	16,2	38,1

A II. táblázatban 39 vizsgált bauxitminta ólom izotóparányainak átlagát és a mért izotóparányok szélső értékeit mutatjuk be. Az izotóparányok viszonylag jelentős szórásának valószínű magyarázata, hogy a vizsgált minták a bauxitlelőhelyek különböző ásványaiból, érceiből tevődtek ki, tehát pusztán a lelőhely, nem pedig az ásványi összetétel tekinthető közösnek. A  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  izotóparányban mintegy 80%-os többlet mutatkozik a természetes gyakorisághoz viszonyítva. Hasonló extrémítások — esetenként az itt közöltnél lényegesen jelentősebbek is — az irodalomból ismertek circon, szfén és apatit ásványokban (DOE, 1969). Bauxitokban végzett ólomizotóp meghatározással az irodalomban eddig nem talákoztunk. Míg ROGERS, ADAMS szerint a bauxitok átlagos ólomtartalma 110 ppm, addig az itt vizsgált minták esetén 5–40 ppm tartományba estek az ólomkoncentrációk.

A bauxitokra általában nagy urán és tórium koncentráció és nagy Th/U arány jellemző (U 10 ppm, Th 45 ppm) (ROGERS, ADAMS). Az általunk vizsgált bauxitminták hasonlóan nagy urántartalommal, de 2–3-as Th/U aránnyal rendelkeznek.

Mivel az anomálisnak talált ólomizotóp radiogén eredetű, a jelenség okának valószínű magyarázata a bomlási folyamat igen hosszú ideje alatt végbement változásokkal lehet kapcsolatos. Mint ismeretes, a  $^{208}\text{Pb}$  és a  $^{207}\text{Pb}$  az urán, a  $^{206}\text{Pb}$  pedig a tórium radióaktív bomlóssorának stabil végterméke (RÖSLER, 1965). A  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  arányban bekövetkezett változások vagy *a*) tartós izotópfractionáló folyamatra, vagy *b*) a szülő ill. leányelemek koncentrációjának lassú folyamatos vagy epizódyszerű gyors megváltoztatására utalnak (DOE,

A vizsgált minták ólom-izotóparányának átlaga és szélső értékei  
 The average Pb isotopic ratios of the samples investigated and the maximum and minimum values

II. táblázat—Table II.

Izotóparány	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
39 bauxit minta átlaga	33,6	19,8	45,3
Maximum érték	43	25	52
Minimum érték	24	17	39

1969). Feltételezhetően a két folyamat valamelyike, vagy mindkettő együttesen hozta létre a magyarországi bauxitok anomális ólom izotóparányát. A két folyamat az alábbiak szerint mehetett végbe:

a) Tartós izotópfractionációt az eredményezhet — mivel a kinetikus izotópeffektusok ilyen nagy tömegértékű izotópoknál szinte kizártak —, hogy mindhárom bomlássor tartalmaz gázhalmazállapotú közbenső lépcsőt — radont — melynek felezési ideje bomlássoronként nagyságrendekkel különböző. Az  $^{238}\text{U}$ -ból származó  $^{222}\text{Rn}$ -é, 3,8 nap, míg az  $^{235}\text{U}$ -ból származó  $^{219}\text{Rn}$ -é, 3,9 sec, a  $^{220}\text{Rn}$  tóriumemanációé pedig 51,5 sec (RÖSLER, LANGE, 1965). Ha tehát migrációra volt lehetőség, a keletkezési helyről elsősorban a 3,8 nap felezési idejű  $^{222}\text{Rn}$ -nak volt módja távozni, s egy magasabban fekvő, nagyobb áramlási ellenállású rétegben dúsulni. Ebben az esetben ennek a rétegnek szoros kapcsolatban kell lennie a bauxitlelőhelyekkel. Ez a  $^{222}\text{Rn}$ -nel kapcsolatos  $^{206}\text{Pb}$  a bauxitlelőhelyek eredeti — feltételezhetően normális izotóparányú — ólomtartalmához hozzáadódva növelhette meg a  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  izotóparányt. Ez a  $^{206}\text{Pb}$  többlet esetleg az uránérc kutatás szempontjából prognosztikus értékű lehet.

b) A bauxitlelepek kialakulása erős metamorfózis eredménye. A metamorfózis a bauxitokban általában is, és esetünkben is, az urán folyamatos koncentráció növekedésével járt. Ha tekintetbe vesszük, hogy az  $^{235}\text{U}$  felezési ideje mintegy 6-szor rövidebb az  $^{238}\text{U}$ -énál ( $1,03 \times 10^9$  év ill.  $6,49 \times 10^9$  év) — és ennek következtében a  $^{207}\text{Pb}$  jelentősebb hányada alakult ki korábbi geológiai korban — indokolt, hogy a geológiailag viszonylag újkeletű metamorfózis során koncentrációzott urán a még nagyobb hányadban meglévő  $^{238}\text{U}$  dúsulását jelentette. Az így kialakult új állapotban folytatódó bomlási folyamat eredményezte a megnövekedett  $^{206}\text{Pb}$  izotópkoncentrációt. Hogy ez nem járt együtt a  $^{208}\text{Pb}$  hasonló mértékű növekedésével azt egyrészt a nagyobb felezési idő ( $2 \times 10^{10}$  év) másrészt a vizsgált bauxitjaink relative alacsony Th/U aránya indokolja.

Hasonló jelenség alakulhat ki, ha nem az urán koncentrációja nő, hanem a Pb koncentráció csökkent egy korábbi geológiai korban. Esetünkben a természetes gyakorisághoz képest alacsony ólomkoncentráció ezt a feltételezést is támasztja alá.

Természetesen ezeknek az extrémításoknak a bemutatása csupán egy genetikai kérdéskör felvetését jelenti. A középdunántúli bauxitoknál tapasztalt anomália a kérdés további vizsgálatát teszi indokolttá. Célszerűen a kutatás egyik irányának azt választjuk, hogy a bauxittal érintkező egyéb kőzetekben végzünk hasonló vizsgálatokat, másrészt a Föld néhány egyéb bauxitlelőfordulásának ólomizotóparány és Th/U arány meghatározásával próbálunk összefüggést keresni.

## Irodalom

- ADÁM L. (1966): Radioizotópok a bányászatban. Műszaki Könyvkiadó, Budapest pp. 22—28
- AHEARN, J. (1972): Trace Element Analysis by Mass Spectrometry. Academic Press New York, London
- CORNIDES I. (1975): Gyakorlati tömegspektroszkópia. Műszaki Könyvkiadó, Budapest pp. 249—281
- DEGENS, E. T. (1968): Geochemie der Sedimente. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 8. pp. 84—92, 131—134, 154.
- DOE, B. R. (1969): Lead isotopes in nature. Wedepohl: Handbook of Geochemistry 82. B. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York
- FRANZEN, J.; MAURER, K. H.; SCHUY, K. D. (1966): Über den Ionennachweis mit Photoplatten. Z. Naturforsch. 21. a. pp. 37—62.
- ROGERS, J. J. W.; ADAMS, J. S. A.: Uranium abundance in common sedimentary rocks. Wedepohl: Handbook of Geochemistry. 92. K. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York
- RÖSLER, H. J.; LANGE, H. (1965): Geochemische Tabellen. VEB Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, pp. 32—44

## Lead isotope anomaly in some bauxite deposits in Hungary

Miklós Viczián\*

As an effective control of the spark source mass spectrographic analytical results, the line blackenings of more than one isotope are used, if possible, to determine the concentration values, any deviation indicating an incorrect isotope ratio, i.e. a mistake made in the evaluation of the mass spectra. Performing minor and trace element analyses of samples of some bauxite deposits in Hungary, we have found an anomalous increase in the  $^{206}\text{Pb}$  lead isotope ratio, that significantly exceeded the spread of our SSMS isotope ratio measurements and could not be accounted for by superposition of some complex (molecular) ions to the mass number 206 line, or by any other experimental error.

To confirm these observations a representative sample (the BaH bauxite standard, established by the Hungarian State Institute of Geology) has been remeasured in the mass spectrometer laboratory of the Central Institute for Isotope and Radiation Research of the German Academy of Sciences (Leipzig, German Democratic Republic) using both spark source mass spectrography (SSMS) and thermal ionization mass spectrometry, (ThIMS) by DIETZE and ZAHN, respectively. The results obtained are compared in Table I.

The SSMS determinations were carried out on the natural bauxite sample, the powder of which was mixed with graphite in 1 : 1 ratio for the preparation of the sample electrodes to be sparked. The line blackenings of the trace element quantity lead were evaluated. In the case of the ThIMS determination, on the other hand, the lead extracted from the bauxite was investigated in lead nitrate form by the use of a one-filament ion source. The agreement of the three results is satisfactory, the deviations being within 3,5 . . . 6%. The average error of our SSMS isotope ratio determinations is similarly about 5%.

Our isotope ratio values are, on the other hand, very much different from those generally obtained in the case of lead ore deposits. For comparison the approximate average isotope data of two major lead producing deposits, specified as isotopically extremes by DOE (1969) have been included in Table I. We have found definitely somewhat higher concentrations for all three radiogenic lead isotopes, the increase of the  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratio is, however, quite extreme, being more than 80%.

Examining some hundred mass spectra, taken previously to carry out SSMS chemical analysis of various rock samples, and preserved on photoplates, we have found that only samples of bauxite deposits display the lead isotope anomaly in question. Data of altogether 39 bauxite samples have been collected and summarized in Table II.

As may be seen, the  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratio is for all samples considerably higher, than that of the two lead ore samples presented for comparison in Table I. The deviations of the two other isotope ratios are smaller, but still significant.

It is to be mentioned that even higher isotope ratios may occur in the case of some zircon, apatite and sphene mineral samples, we have found yet, however, no data at all in the literature for lead isotope ratios in bauxite deposits.

As the isotopes of anomalous concentration are radiogenic, it is also worth-while to mention that the uranium content of our bauxite deposits is about as high as given by ROGERS and ADAMS (1969), i. e. approximately 10 ppm, the thorium concentration is, however, less, being only 20 . . . 30 ppm instead the 45,6 ppm average value.

As fractionation processes due to mass differences are to be excluded in view of the small values of the relative mass differences, the explanation of the lead isotope anomaly found is to be based on the fact, that the isotopes  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}$  are the daughter elements of the radioactive decay of the  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  nuclei, respectively. There are two possibilities to be considered. At first, a continuous isotope fractionation by migration may take place due to the different half lives of the gaseous member, i.e. the radon, of the three decay series, that of the  $^{222}\text{Rn}$  of the  $^{238}\text{U}$  . . .  $^{206}\text{Pb}$  series being more than three orders of magnitude higher (3,8 days as against the 3,9 s and 51,5 s of the  $^{219}\text{Rn}$  and  $^{220}\text{Rn}$  nuclei). Obviously, the  $^{222}\text{Rn}$  isotope might have been separated by migration and collected in a rock of low permeability. If this same rock has been involved in the formation of the bauxite deposit, an enrichment of the latter one's lead in the  $^{206}\text{Pb}$  isotope, i.e. a shift of the  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  isotope ratio to higher values, had to take place. This enrichment of the  $^{206}\text{Pb}$  isotope may have prognostic value for the uranium ore prospecting. A second possibility is presented by the fact, that in the formation of bauxite deposits strong metamorphic processes are involved, during which the concentration of the uranium increases (ROGERS, ADAMS, 1960). As the half life of the  $^{235}\text{U}$  nuclei is shor-

\* Hungarian Mining Research Institute Budapest, Hungary

ter than that of the  $^{238}\text{U}$  isotope by a factor of about 6, the formation of the  $^{207}\text{Pb}$  isotope was relatively advanced in older geological ages. It is therefore, to be expected, that during the relatively late metamorphic processes an apparently higher degree of enrichment of the  $^{238}\text{U}$  isotope was attained in the bauxite deposit as against that of the  $^{235}\text{U}$  nuclei, giving rise to a relatively higher production of the  $^{206}\text{Pb}$  lead isotope in later times. Similar effect would have a depletion of the lead in some earlier geological age.

The most striking lead isotope anomaly, i.e., the high increase in the  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  isotope ratio, easily detectable even at the somewhat lower accuracy level of the spark source mass spectrometric isotope ratio measurements, can be accounted for by either way of explanation given above. The less prominent increase in the other two isotope ratios in question is explainable merely by the higher uranium content of the bauxite deposits.

Collection of further experimental data is in progress to make a more satisfactory interpretation possible.

#### *Acknowledgements*

The author's thanks are due to H. I. DIETZE and H. ZAHN who have carried out important control measurements, and to I. CORNIDES for the valuable suggestions he made.