

# Környezeti hatások kutatása vasszulfid-tartalmú üledékes kőzetek mágneses tulajdonságai alapján

MÁRTON PÉTER<sup>1</sup>, MÁRTONNÉ SZALAY EMŐKE<sup>2</sup>, BABINSZKI EDIT<sup>3</sup>, KISS LÁSZLÓ FERENC<sup>4</sup>

OTKA nyilvántartási szám: T 029805 (1999–2002)

*Paleomágneses vizsgálataink megmutatták, hogy a greigit ( $Fe_3S_4$ ) egyrészt meglehetősen elterjedt mágneses ásvány a Pannon-tó finomszemű üledékeiben, másrészt hasznos paleomágneses jelet hordozhat, amelynek elkülönítése és azonosítása azonban bizonyos többlet gondosságot igényel. Minthogy általában rendkívül kis koncentrációban van jelen, a greigit kimutatására a viszonylag nagy mintákat és speciális előkészítést igénylő ásványtani módszerek helyett nagy érzékenységű és szabvány paleomágneses mintákkal operáló kőzetmágnességi módszereket alkalmaztunk. Vizsgáltuk a paleomágneses minták viselkedését termikus lemágnesezéssel szemben, kiválasztott mintákkal többféle IRM kísérletet hajtottunk végre és megmértük néhány minta hiszterézisgörbéjét. Az eredmények meggyőzően bizonyítják az alkalmazott módszerek hatékonyságát a vasszulfidok azonosítására. Ugyanakkor a hasznos paleomágneses jelet hordozó (egyébként metastabil) vasszulfid a környezeti feltételek változatlanóságát is tanúsítja a jel kialakulása óta eltelt időben.*

**P. MÁRTON, E. MÁRTON, E. BABINSZKI, L. F. KISS: Study of the environmental effects using magnetic characteristics of sedimentary rocks with Fe-sulphides**

*Palaeomagnetic measurements have shown that greigite ( $Fe_3S_4$ ) is a rather widespread magnetic mineral in fine grained sediments of Lake Pannon and is capable of carrying useful palaeomagnetic signal of which the extraction, however, may require some extra care. In this note we present the results of those rockmagnetic measurements that we employed for the identification of the mineral greigite as well as the extraction of the palaeomagnetic signal it may carry in some fine grained sediment of Lake Pannon. The palaeomagnetic signal carried by the (otherwise metastable) greigite in these sediment is indicative of unchanged environmental conditions over time.*

## Bevezetés

Az utóbbi években megszorodott azon környezeti mágneses és paleomágneses tanulmányok száma, amelyek autigén ferrimágneses vasszulfidokat azonosítottak üledékek mágneses tulajdonságainak hordozójaként a legkülönbözőbb üledékképződési környezetekben. Ezzel párhuzamosan, saját paleomágneses kutatásaink során egyre több indikációt kaptunk arra, hogy finomszemű, földtani értelemben viszonylag fiatal üledékekben normálisan előforduló vasoxidok (pl. magnetit) mellett sok esetben mágneses vasszulfid (pl. greigit  $Fe_3S_4$ ) a mágneses tulajdonságok domináns hordozója. Míg a magnetit legtöbbször törmelékes eredetű, a mágneses vasszulfidok a diagenézis korai szakaszában, közbülső terméként képződhetnek, a folyamat paramágneses végtermékét, a piritet ( $FeS_2$ ) megelőzve. A mágneses vasszulfidok korábban nem gyanított gyakori előfordulása arra utal, hogy noha ezek termodinamikailag metastabil fázisok a pirithez viszonyítva, finomszemű üledékekben a diagenézis folyamata e fázisoknál több okból kifolyólag is megállhat, például kénszegény viszonyok

között (sok édesvízi környezet ilyen), vagy kén jelenlétében, ha az iszap tömörsége megakadályozza pórusfolyadék áramlását, s a vasszulfid képződés a greigittel befejeződhet.

Az OTKA T029805 számú munka keretében a Pannon-tó üledékeit vizsgáltuk mágneses és paleomágneses módszerekkel. A mintavétel során 34 frissen fejtett, felszíni feltárásból — a paleomágneses gyakorlatnak megfelelően —, feltárásonként legalább tíz, függetlenül tájolt, teljesen orientált mintát, és három mélyfúrás esetében ugyanennyi, egymáshoz képest orientált mintát vettünk és dolgoztunk fel (1. ábra).

A Pannon-tó üledékeiből származó minták mérési eredményeit összehasonlítottuk két, a Kárpáti-előmélység területén található lelőhelyről származó minták mágneses és paleomágneses méréseinek eredményeivel. E két lelőhelyről származó mintákban a mágneses vasszulfidokat korábban mind ásványtani, mind mágneses módszerrel azonosítottuk [PÓSFÁI et al. 2001].

A kutatás során összefüggéseket kerestünk egyrészt az üledékes kőzetek mágneses tulajdonságai és mágneses ásványai között, másrészt azt vizsgáltuk, hogy a vasszulfid-tartalmú üledékek előfordulása milyen üledékes környezetekhez köthető.

## Alkalmazott módszerek

Először megmértük a minták szuszceptibilitását, valamint természetes remanens (NRM), és izotermikus remanens mágnesezettségének (IRM) intenzitását. A vasszulfid-tartalmú mintákra a viszonylag nagy mágneses intenzitás és

<sup>1</sup>Eötvös Loránd Tudományegyetem Geofizikai Tanszék,  
H-1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/c,  
martonp@ludens.elte.hu

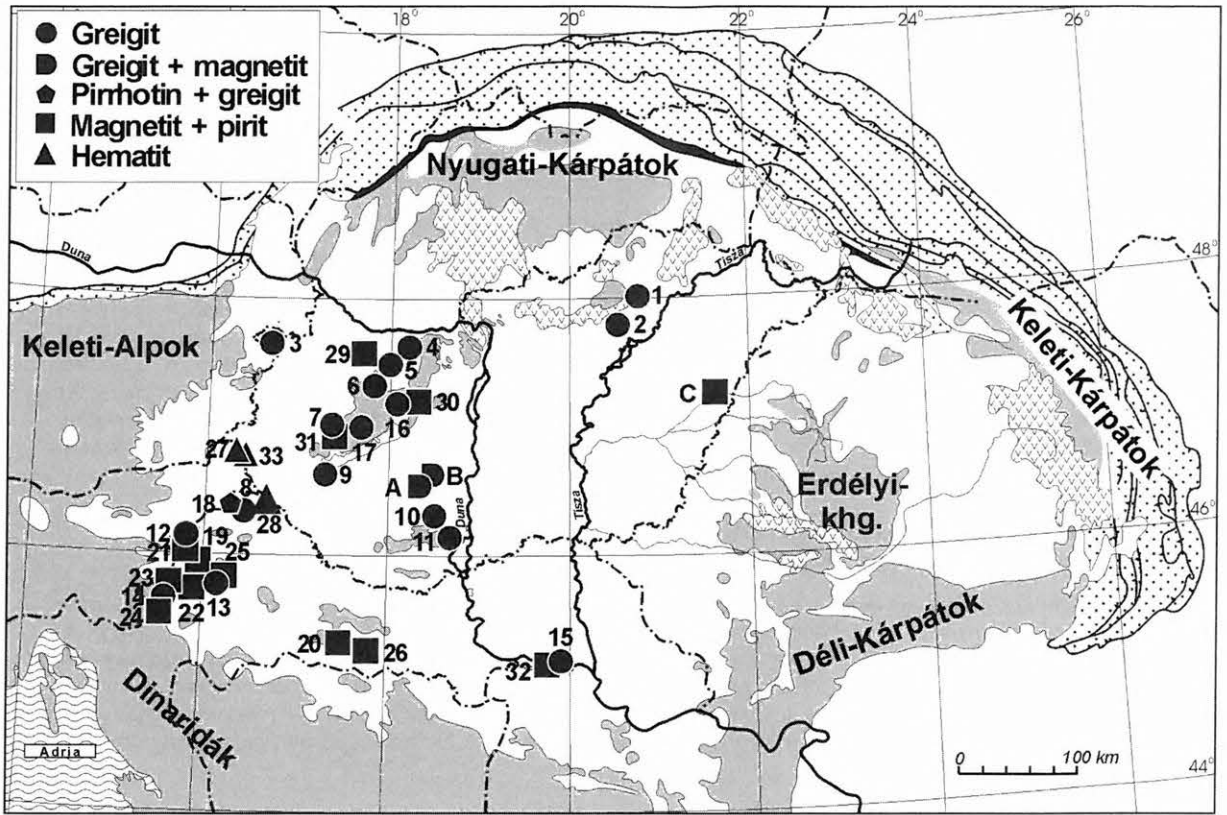
<sup>2</sup>Magyar Állami Eötvös Loránd Geofizikai Intézet,  
H-1145 Budapest, Kolumbusz u. 17–23, paleo@elgi.hu

<sup>3</sup>Magyar Állami Földtani Intézet,  
H-1143 Budapest, Stefánia út 14, babinszki@mafi.hu

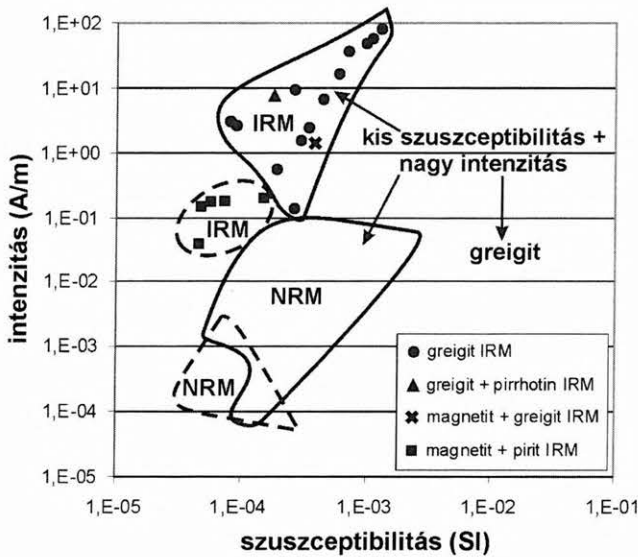
<sup>4</sup>MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet,  
H-1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29–33,  
kissl@mail.szfk.hu

a viszonylag kis szuszceptibilitás jellemző (2. ábra). A későbbi mágneses vizsgálatok kimutatták, hogy ezekben a mintákban a legtöbb esetben valóban vasszulfid a mágneses

ásvány, de egyedül ezzel a gyors módszerrel a magnetit-tartalmú mintáktól nem lehet egyértelműen elkülöníteni őket.



1. ábra. Mintavételi helyek a Pannon-tó finomszemcsés üledékeiben a mágneszettséget hordozó ásványok megjelölésével  
Fig. 1. Sampling localities in fine-grained sediments of Lake Pannon with the carriers of magnetisation indicated



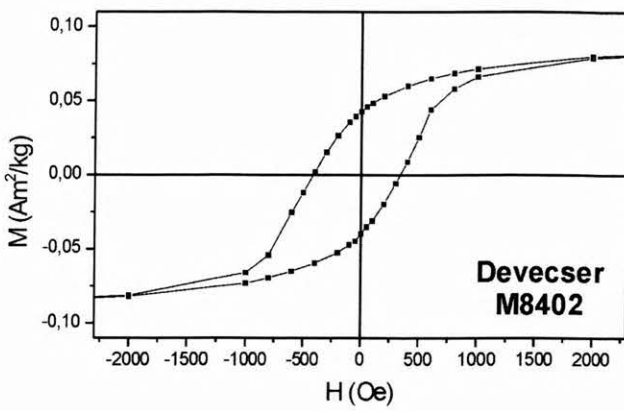
2. ábra. Mágneses ásványok gyors meghatározása: NRM és IRM intenzitás a szuszceptibilitás függvényében. Folytonos kontúr: greigitet tartalmazó minták; szaggatott kontúr: magnetitet tartalmazó minták

Fig. 2. Susceptibility vs. intensity crossplot for quick-look determination of magnetic minerals. Continuous contours: greigit-bearing samples; broken contours: magnetite-bearing samples

Az ezután elvégzett paleomágneses mérések (NRM termolemágnesezése) során a felszíni feltárásokból származó mintacsoportok konzisztens paleomágneses adatokat szolgáltatottak, azaz feltételezhető volt, hogy a meghatározott remanencia elsődleges, az üledék lerakódásával közel egyidejű.

A további vizsgálatok a remanenciát hordozó ásvány(ok) azonosítását célozták. A Kárpáti-előmélységből származó mintákhoz hasonlóan, a mágneses ásvány(oka)t megkíséreltük ásványtani módszerek alkalmazásával is meghatározni, de sajnos nem jártunk sikerrel. Ez annak tudható be, hogy a mintákban rendkívül kis mennyiségben (néhány tízezrelék) található mágneses ásványok ásványtani vizsgálatra történő elkülönítése rendkívül nehéz, amit tovább nehezít, hogy a greigit szubmikron méretű és külső behatásra könnyen átalakuló szemcsék formájában van jelen. A kutatás során így a mágneses ásványok azonosítását a Pannon-tó üledékeiben mágneses módszerrel végeztük el, és az eredményeket összevetettük a Kárpáti-előmélységből származó, ásványtani módszerekkel is igazolt greigit-tartalmú minták mérési eredményeivel.

A 3. ábrán a hiszterézismérések során kapott jellegzetes hiszterézishurok látható. A görbe alakja arra utal, hogy a mintában a mágneses anyag egydoménű szemcsék formájában van jelen (ami jellemző a greigitre). A hiszterézis görbéből számított mágneses anyag koncentrációja valóban kicsinynek, 0,04–0,22 tömegszázalék közöttinek adódott.

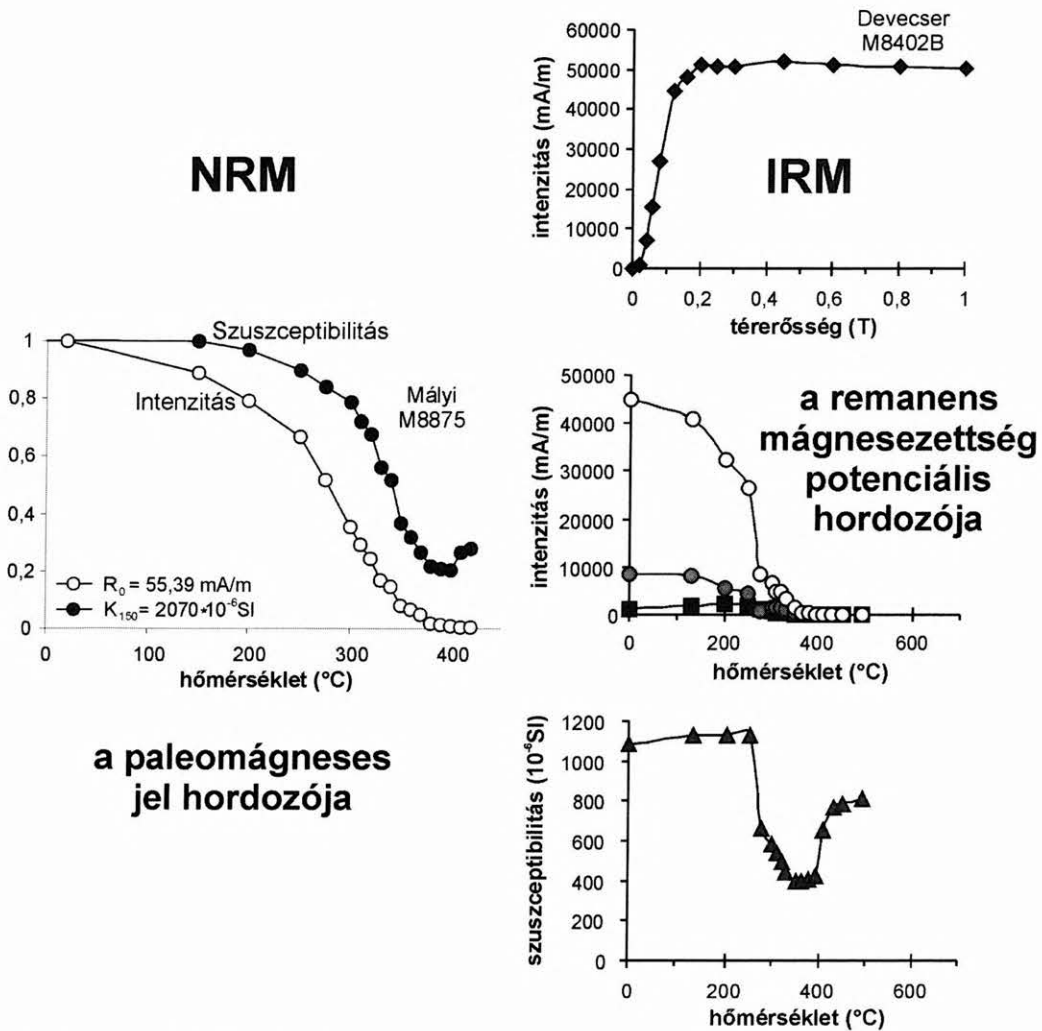


3. ábra. Egydoménű ásványt tartalmazó minta mágneses hiszterézis görbéje

Fig. 3. Magnetic hysteresis loop for a sample containing single domain grains

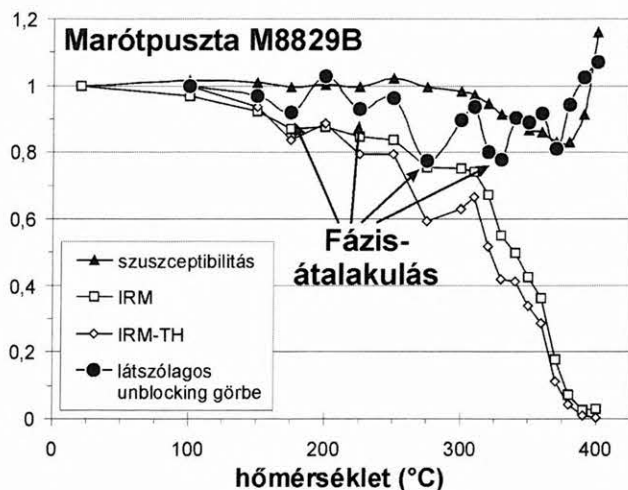
A remanenciát hordozó ásvány(ok) pontos meghatározásához további fontos adatokat kaphatunk az NRM és a szuszceptibilitás hőmérséklet függésének felvételével (termolemagnesezés), ugyanis a greigit átalakulása már viszonylag kis hőmérsékleten megindul, 400 °C felett pedig magnetitté alakul át. A folyamat nyomon követhető a 4. ábrán (bal oldali diagram). Jól láthatóan az NRM 400 °C-ig teljesen lemagneseződik, a szuszceptibilitás pedig ezen a hőmérsékleten hirtelen megnövekszik (magnetitképződés kezdete).

Az NRM kísérletekben a paleomágneses jelet hordozó ásványt vizsgáljuk. Az IRM mérések viszont fényt derítenek az összes fázisra, amelyek a remanenciát hordozhatják. A 4. ábra IRM görbéje (kezdeti lassú emelkedést követő meredek növekedés és viszonylag kis térben történő telítés), továbbá a háromirányú IRM termolemagnesezési görbe, amely egyetlen, 400 °C-ra lemagneseződő fázist mutat, egyértelműen greigitre utalnak, amit megerősít a szuszceptibilitás 400 °C előtti és utáni viselkedése is.



4. ábra. Greigitartalmú minták NRM és IRM termolemagnesezése. NRM görbék: normált intenzitás (üres körök) és szuszceptibilitás (tele körök) a hőmérséklet függvényében. IRM görbék: IRM felmagnesezési görbe (felső diagram), háromirányú IRM [LOWRIE 1990] termolemagnesezése (középső diagram) és a szuszceptibilitás változása a melegítés során (alsó diagram). A lágy (üres körök), a közepes (szürke körök) és a kemény (négyzetek) komponensek a 0,12; 0,36, ill. 1,0 T-ás térben felvett IRM-ek

Fig. 4. Thermal decomposition of NRM and IRM of greigit-bearing sample. NRM: normalized intensity (hollow circles) and susceptibility (full circles) versus temperature. IRM: IRM acquisition curve (upper diagram), behaviour of a composite IRM [LOWRIE 1990] on thermal demagnetization (middle diagram) and change in susceptibility on heating (lower diagram). The hard (squares), the medium hard (grey circles) and soft (hollow circles) components of the composite IRM were acquired in fields of 0.12, 0.36 and 1.0 T, respectively



5. ábra. Pirrotin–greigit elkülönítési módszer [TORII et al. 1996] — greigitartalmú minta. Normált telítési IRM (SIRM) a termolemágnesezés előtt (négyzetek) és után (rombuszok). Látszólagos unblocking görbe (tele körök): ugyanazon termolemágnesezési lépés előtti és utáni SIRM különbsége levonva a termolemágnesezés előtti SIRM értékéből. A görbe minimumhelyei a greigit fázisátalakulási lépéseit jelzik. Háromszög: a szuszceptibilitás változása a melegítés során

Fig 5. The pyrrhotite–greigite discrimination method [TORII et al. 1996] — greigite-bearing sample. Normalized saturation IRMs (SIRMs) before (square) and after (diamonds) thermal demagnetization. Apparent unblocking curve (full circles): difference of SIRMs before and after each thermal demagnetization step subtracted from the SIRM before thermal treatment. The minima in the apparent unblocking curve result from the decomposition of greigite. Change in susceptibility on heating (full triangles)

Az 5. ábra a vasszulfid meghatározására (greigit vagy pirrotin) szolgáló kísérletet illusztrálja. Az izotermikusan telítésig mágnesezett minta IRM-jének termikus lemágnesezési viselkedése látható (azaz minden lemágnesezési lépés előtt és után is telítésig mágnesezzük a mintát). Pirrotin IRM-TH görbéje a hőmérséklet emelkedésével fokozatosan csökkenne, a Curie-hőmérsékleten (320°C) eltűnne, az IRM görbe viszont végig az 1-hez közeli értéket mutatna (hőmérséklettel szembeni kémiai/szerkezeti stabilitás). Az 5. ábrán ezzel szemben mind az IRM-TH, mind az IRM 400°C-ig fokozatosan eltűnik, ami magának az ásványnak az eltűnését, vagyis kémiai átalakulását jelenti.

Az ábrázolt esetben a vasszulfid greigit (lásd még a vonatkozó ábramagyarázatot).

A fenti eljárások alkalmazásával lehetővé vált a hasznos paleomágneses információt hordozó Pannon-tavi üledékek vizsgált feltárásaiban a mágnesezettséget hordozó mágnesező ásvány(ok) azonosítása (1. ábra).

## Következtetések

A vizsgált 37 lelőhely mágnesező paraméterei megmutatják, hogy a greigit a Pannon-tó üledékeinek gyakori ásványa (1. ábra). Minthogy a vizsgált greigitartalmú üledékek különböző mélységekben, különböző hőmérsékleti viszonyok között, hiperszalintól édesvízig terjedő sótartalmú környezetekben rakódtak le, úgy tűnik, hogy sokféle környezetben kialakulhat a környezeti tényezőknek olyan kombinációja, amely mellett greigit képződhet és hosszú, geológiai időnkig meg is maradhat. A greigit képződésének feltétele ugyanis a nedves klímához kapcsolódó oxigénhiányos környezet (rétegzett, csökkent sótartalmú állóvíz, vagy mocsár), megmaradását pedig elősegíti nagy mennyiségű, finomszemű üledék behordása és a gyors betemetődés.

Az alkalmazásokat illetően vizsgálataink két dologra hívják fel a figyelmet. Az egyik az, hogy a greigit, noha metastabil ásványként ismert, sok esetben konzisztens paleomágneses jelet hordozhat, amely azonban bizonyossággal csak teljesen orientált és viszonylag nagyszámú minta mágnesezettségének vizsgálatával extrahálható. A másik pedig az, hogy a dominánsan greigitet tartalmazó üledékes összletek a mágnesező anomáliához remanens mágnesezettségükkel járulnak hozzá.

## HIVATKOZÁSOK

- LOWRIE W. 1990: Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties. *Geophys. Res. Lett.* **17**, 159–162
- PÓSFALAI M., CZINER K., MÁRTON E., MÁRTON P., BUSECK P. R., FRANKEL R. B., BAZYLINSKI D. A. 2001: Crystal-size distributions and possible biogenic origin of Fe sulfides. *Eur. J. Mineral.* **13**, 691–703
- TORII M., FUKUMA K., HORNG C.-S., LEE T.-Q. 1996: Magnetic discrimination of pyrrhotite- and greigite-bearing sediment samples. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 1813–1816