A LIPS2 hordozható lézer-indukált plazma spektrométerrel recsk-lahócai fúrómagmintákon végzett vizsgálatok eddigi eredményei[1]

ANDRÁSSY LÁSZLÓ[2], *FÖLDESSY JÁNOS*[3], *VIHAR LEVENTE*[4], *ZELENKA TIBOR*[5]

A szerzők publikációjukban a recsk-lahócai területről származó félbevágott fúrómagmintákon a LIPS2 hordozható lézer-indukált plazma spektrométerrel végzett vizsgálatok eddigi eredményeiről számolnak be. A mérések során a fő feladat a pirites ércesedés nyomon követése, illetve a meddő kőzettől történő elválasztás lehetőségeinek vizsgálata volt.

A szerzők a területről származó fúrómagminták rövid kőzettani leírása után összefoglalják azokat az elméleti alapelveket és méréstechnológiai követelményeket, amelyekre a vizsgálatokat építik.

Az egyes nehézfémeken (Cd, Cu, Pb, Zn), a mátrixelemeken (Al, Ca, Mg, Mn, Si, Ti) és a nyomelemeken (Ag, Au, Ba Cr, Ni, Sr stb.) végzett lézer-indukált plazma atom spektroszkópiai mérések eredményei alapján összeállították a mérőberendezés saját hullámhossz–spektrumvonal relatív intenzitás érték könyvtárát és a mért lézer-indukált plazma (atom) emissziós spektrumok WSKROM programmal történő kiértékeléséhez létrehozták a RECSK szakértői elemkönyvtárat.

A feldolgozó WSKROM program rövid ismertetése után a kiválasztott fúrómagmintákon mért lézer-indukált plazma emissziós spektrumokat mutatnak be a jellegzetes elemi összetételek illusztrálására. Az Fe-dúsulás kimutatására az egyes mérési pontokban felvett emissziós spektrumok feldolgozásának eredményei alapján, az ismert elemösszetétel felhasználásával háromdimenziós (x tengely: mérési pontok, y tengely: Al, Ca, Fe Si, Ti és Sr elemek, z tengely: relatív intenzitás érték) elemeloszlás szelvényeket mutatnak be.

A cikk további részében ismertetik a mennyiségi kiértékelés alapelveit és a kiértékelés elvégzéséhez szükséges kalibrációs technológiát. Példákat mutatnak be az elemkoncentráció kiszámítására.

L. ANDRÁSSY, J. FÖLDESSY, L. VIHAR, T. ZELENKA: First results of the investigations performed with the portable laser induced plasma spectrometer LIPS2 on core samples from Recsk-Lahóca

First results of the investigations performed with the portable laser induced plasma spectrometer on halved core samples from Recsk-Lahóca are discussed. The primary objective of these measurements was to trace the pyrite mineralization and to study the possibility for its discrimination from the barren rock.

After a short petrographic description of the core samples from this region the basic theoretical principles and technological requirements of measurements, the bases of investigations are summarized.

The wave length–relative intensity of spectral line library for the given measuring system has been compiled based on the results of laser induced atomic spectroscopic measurements carried out on specific heavy metals (Cd, Cu, Pb, Zn), on matrix (Al, Ca, Mg, Mn, Si, Ti) and on trace elements (Ag, Au, Ba, Cr, Ni, Sr, etc.). The expert element library RECSK has also been established for evaluation of the measured laser induced (atomic) emission spectra using the WSKROM program.

After a brief description of the WSKROM processing program laser induced plasma emission spectra measured on selected core samples are presented to illustrate the characteristic element compositions. Based on the processing results of the emission spectra obtained at the individual points and using the known element composition 3-D (X axis: observation points; Y axis: elements Al, Ca, Fe, Si, Ti and Sr; Z axis: relative intensity) element distribution profiles are shown to indicate Fe enrichment.

Finally, basic principles of quantitative evaluation and the calibration technology necessary for evaluation are presented. Examples are shown for calculation of element concentrations.

1. Bevezetés

A lézertechnika földtani kutatásokban történő alkalmazhatóságáról irodalmi publikációk ugyan jelentek meg, de gyakorlati hasznosításáról még nincsenek ismereteink. A geológiai fúrómagminták (őrölt porított minták) vizsgálatára, elemösszetételének meghatározására jól ismert laboratóriumi berendezések állnak rendelkezésre, amelyek minden esetben bonyolult és egyben költséges mintaelőkészítést igényelnek, másrészt az elemzések ideje is hosszadalmas. Az előadás tárgyát képező — geológiai fúrómagminták vizsgálatára terepen is alkalmazható — eljárás laboratóriumi módszerekkel történő összehasonlítása céljából néhány labo-

[1] Beérkezett: 1997. március 25-én

[2] Magyar Állami Eötvös Loránd Geofizikai Intézet, H-1145 Budapest, Kolumbusz u. 17–23.

[3] ENARGIT Kft., H-3245 Recsk, Kenyerestanya u. 3.

[4] OPLAB Optikai, Elektronikai Fejlesztő és Gyártó Mérnöki Kft., H-1221 Budapest, Arany János u. 115.

[5] Magyar Geológiai Szolgálat, H-1145 Budapest, Stefánia út 14.

ratóriumi berendezés rövid ismertetését adjuk meg a következőkben:

A *SPECTROFLAME-ICP M modell* egy atom emissziós spektrométer, amelynek segítségével a folyadékokban előforduló elemek egymás után következő analízise végezhető el. A plazma gerjesztéshez egy nagy teljesítményű RF generátort alkalmaznak és az egyedülálló Paschen-Runge optikai módszer felhasználásával a hullámhossz beállítás egy léptető motor segítségével történik. A monokromátor egység új megoldásokat egyesít. Tartalmazza a rögzített beszabályozott holografikus rácsot és a rögzített belépő rést, ezzel is csökkentve minden optikai veszteséget. A gerjesztett plazma képe négy belépő résen keresztül kerül a polikromátor egységbe. A belépő rések közül egy közvetlenül, három pedig optikai szálon keresztül „látja" a gerjesztett plazma fényét.

A *JY 70 Plus spektrométer* egy közvetlen leolvasású kettős polikromátor és soros monokromátor egységekből felépített rendszer, amely az RF generátorral keltett plazma zónából származó sugárzást a belépő résen keresztül fogadja. A polikromátor egység az emissziós spektrumot egy holografikus rács segítségével állítja elő a vizsgált elemnek megfelelően beállított hullámhossz mellett és a kilépő résekhez elhelyezett fotomultiplier detektorsor segítségével rögzíti azt. A spektrumok kiértékelése számítógép segítségével történik.

A lézer forrással gerjesztett laboratóriumi fluoreszcencia módszert urán, európium és szamárium nyomelemek meghatározására fejlesztették ki [KWANG 1989]. A fluoreszencia emissziós spektrumot Yvon-3 spektrofluoriméterrel mérték. A gerjesztő lézerforrás nitrogén lézer volt. A fluoreszcencia keltést különböző adalékanyagok oldatba vitelével oldották meg.

Lézerforrással gerjesztett laboratóriumi mikroanalitikai módszert (LMA) fejlesztettek ki a Baltitengerben előforduló vas-mangán konkréciók elemtartalmának a vizsgálatára. [MOENKE et al. 1989]. Az atom emissziós spektrometriai (AES) eljárásnál a plazma gerjesztést Q-kapcsolású rubinlézerrel oldották meg. A szilárd mintákat egy ultramikroszkóp mozgatható tárgyasztalára helyezték és a gerjesztett emissziós spektrumokat PGS2 spektrográffal vizsgálták.

1.1. A mérési eljárás célkitűzése

A felhasználó szakember számára a nyersanyaglelőhelyek előkutatási, illetve felderítő fázisaiban nagy segítséget jelenthet a precíz laboratóriumi vizsgálatok mellett egy terepen is működő mobil rendszerű berendezés, amely segítségével a geológiai fúrásokból kivett fúrómagminták vizsgálata közvetlenül a helyszínen, előkészítés nélkül, roncsolásmentesen végezhető el. A felhasználói igényekhez illeszkedő rugalmas mérési lehetőség biztosítja a fúrómagminták vizsgálatát, a célfeladatnak megfelelő „érdekes" szakaszok kijelölését. A recski fúrómagmintákon végzett első kísérleti mérések célkitűzése a vas (pirites szakaszok) jelenlétének kimutatása, a vaskoncentráció értékeinek kiszámítása a mintadarab egy vagy több kiválasztott hosszanti és keresztirányú szelvénye mentén. Ennek az adott gyakorlati jelentőséget, hogy a lahócai előforduláson az arany, mint hasznos komponens, a pirithez kapcsolódik.

2. Elméleti alapelvek és méréstechnológiai követelmények

2.1. A mérési eljárás elméleti alapelvei

Az elméleti alapelvek megtalálhatók ANDRÁSSY et al. [1995a]-ban és [1995b]-ben. Az Nd:YAG lézeres abláció által keltett plazma elektronhőmérséklete a kezdeti extrém magas értékről (az első 100 ns-ban akár 100 000 K is lehet) néhány μs alatt exponenciálisan lecsökken 20 000 K alá és a plazmában lévő elektronok viselkedése megváltozik, ami az indukált plazma élettartamát befolyásolja. Az indukált plazma élettartamát három szakaszra oszthatjuk.

a) 0...0,1 μs: kezdeti szakasz. A változás sebessége a plazma létrejötte után a legnagyobb. A kezdeti mikroplazmát alkotó elemek atommagjai magas hőmérsékletű elektronjaik jelentős részét elvesztik. A szabad elektronok sűrűsége, ezzel az elektromos térerő értéke nagy, ezért a stark-hatás erőteljesen jelentkezik. A vonalak kiszélesednek, összemosódnak és a jelentős termikus sugárzással együtt egyenetlen (zaj jellegű) spektrális eloszlású kontinuumot képeznek. A korai plazma emissziós színképe az alkotó elemek meghatározására alkalmatlan.

b) 0,1...1 μs: rekombinációs szakasz. Az egyre lassuló tempóban hűlő plazmában az atomok visszanyerik elektronjaikat, de még gerjesztett állapotban vannak. A plazmát alkotó gerjesztett elemek egyszeresen ionizált, illetve atomos formában vannak jelen. Az emissziós színképben határozott, jól kiértékelhető vonalak figyelhetők meg, melyek intenzitása az időben változik. Vonalak jelennek meg, illetve tűnnek el. A kezdeti szakaszra jellemző zavaró alapsugárzás nem tapasztalható. Ez a szakasz alkalmas az alkotóelemek meghatározására.

c) 1 μs-on túl: lehűlési szakasz. A plazma további lehűlése során az emissziós színképben gyenge molekula-, illetve atomcsoport sávok jelennek meg és tűnnek el a plazma teljes kihűléséig.

2.2. A LIPS2 terepi lézer-indukált plazma spektrométer működési elve

Az Nd:YAG lézer impulzusa a mérendő mintára fókuszálódik, és rövid élettartamú plazmát hoz létre. A vizsgált minta alkotóelemeire jellemző lézer impulzus által keltett plazma felvillanásait fénygyűjtő optika fogja fel és egy fényvezető szálkötegbe csatolja. A szálköteg másik vége úgy van kialakítva, hogy az egyben a színfelbontást végző polikromátor bemenete is. A polikromátor által előállított spektrumot diódasor érzékeli (egyutas UV-látható spektrométer). A detektor érzékelőből kiolvasott analóg elektromos jelek analóg-digitális átalakítás után a feldolgozó egységbe kerülnek.

Az analóg-digitális átalakítás után a jelek RS232 soros vonalon keresztül jutnak az asztali számítógépbe (célszerűen Notebook vagy Laptop), ahol a további feldolgozáshoz szükséges formátumú adatgyűjtés, adatkezelés és a megfelelő program segítségével a feldolgozás valósul meg. A számítógép az emissziós spektrumok fogadása és feldolgozása mellett a lézer lövések számának szabályozását és a mérés vezérlését is elvégzi. A készülék felépítéséről és működéséről korábbi cikkünkben már beszámoltunk [ANDRÁSSY et al. 1995a].

2.3. Méréstechnológiai követelmények

A kiválasztott fúrómagmintákon — jelenleg még mintamegfogó pozícionáló berendezés hiányában — lehetőségek szerint hosszanti irányban szelvényeket jelöltünk ki és kb. 1 cm-es mérési pontsűrűség megválasztása mellett minden mérési pontban lézer indukált plazma atom emissziós spektrumokat mértünk. A minta hosszanti véges kiterjedésére való tekintettel az 1 cm-es lépésköz megválasztása jelenleg kísérletinek tekinthető, mivel a minta kőzettani felépítésétől függően az érdekes érces szakaszoknál a lépésközök sűrítésére, a meddő részen nagyobb lépésközök megválasztására is lehetőség nyílik a jövőben. Egy adott méretű fúrómagmintán nagyszámú mérés elvégzése után lehetőség adódik statisztikai módszerek felhasználásával az optimális lépésközök megválasztására.

Mint ismert, a geológiai mintákon az elemeloszlások szabálytalanok és egy-egy elem megjelenése sokszor véletlenszerűnek (inhomogenitásából adódó effektusok) tekinthető. Figyelemmel a lézersugár által kiszakított anyagmennyiség (a kialakuló kráter átmérője és mélysége néhány tized mm) nagyságára és a minta inhomogenitásából származó hatásokra, az egyes mérési pontokban több lézerlövéssel (3–5) mért emissziós spektrumok átlagával számoltunk. Az átlagspektrumok mérése a már említett hatások csökkentését szolgálja.

3. A területről származó fúrómagminták kőzettani leírása

A vizsgálatba bevont négy minta részben a lahócai arany ércesedés hordozókőzetéből (AL 1, AL 3) részben az érctartalmú sorozatot fedő andezitből (AL 0, AL 2) származik. A minták kőzettani jellege:

AL 1 R360 78,4 m. Hidrotermális kvarcit breccsa.

Erősen kovásodott, kvarcit, andezit törmeléket tartalmaz. Olajnyomos. Gyenge pirit impregnációt tartalmaz.

AL 0 (kísérleti minta) és AL 2 R360 39,1 m. Amfibol andezit.

Közepesen agyagásványosodott, puha, porfíros plagioklászt és hornblende amfibolt tartalmazó kőzet. Igen dús, 5–30% mennyiségben tartalmaz piritet.

AL 3 363 52,8 m. Hidrotermális kvarcit breccsa.

Erősen kovásodott. Andezit, andezittufa és hidrotermális kvarc törmeléket tartalmaz. A kovásodás mellett másodlagos biotitosodás is felismerhető. Jelentős, 10% fölötti mennyiségben tartalmaz finomszemcsés impregnációként piritet, kevés enargitot.

A minták érces elemekre vizsgált kémiai összetétele az alábbi:

	Cu [ppm]	Ag [ppm]	Au [ppm]
AL 1	760	1,4	1,67
AL 2	116	< 0,3	0,88
AL 3	366	12	1,43

A kémiai összetétel adatok a minta környezetének egy méteres intervallumának átlagára vonatkoznak, míg a lézer spektrométerrel vizsgált kőzetdarabok az intervallumon belől egy-egy 5–8 cm-es felezett magminta anyagából származnak.

4. RECSK szakértői elemkönyvtár

A területről származó fúrómagminták kőzettani leírása, illetve a Magyar Állami Földtani Intézetben elvégzett ICP laboratóriumi vizsgálatok eredményeinek ismeretében (részletes ismertetés a 6. fejezetben)

a mért emissziós spektrumok feldolgozásához összeállítottuk a RECSK szakértői elemkönyvtárat. A könyvtár összeállításánál elsődleges szempont volt, hogy tartalmazza mindazokat a fő mátrix- és nyomelemeket, amelyek a vizsgált fúrómagmintákban előfordulnak, de a terület más fúrásaiból vett minták átlagösszetételére is jellemzők.

A minták összetételét reprezentáló elemek spektrumvonalainak kiválasztásánál és a szakértői elemkönyvtárba történő beépítésnél nagy segítséget jelentettek a korábbi kísérleti mérések eredményei. A nagy tisztaságú fémmintákon végzett lézer-indukált plazma atom spektroszkópiai mérések feldolgozása során lehetőség kínálkozott az egyes elemekre jellemző legnagyobb intenzitású spektrumvonalak kiválasztására, illetve az interferenciamentes hullámhossz értékek meghatározására. Az adott hullámhossz értékeknél kijelölt spektrumvonalak ellenőrzésére felhasználtuk a klasszikus értelemben használatos szikraív- és plazmakönyvtárakat. Másrészről az említett irodalmi könyvtárak segítséget jelentettek olyan esetekben is, amikor az emissziós spektrumokon megjelenő jellemző spektrumvonalakat nem tudtuk azonosítani.

A LIPS2 hordozható lézer-indukált plazma spektrométerrel az egyes mátrixelemeken (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Si, Ti stb.) és nyomelemeken (Ag, Au, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn stb.) végzett mérések eredményei alapján létrehoztuk a mérőberendezés saját RECSK hullámhossz–spektrumvonal relatív intenzitás szakértői elemkönyvtárát. Néhány, a fúrómagmintákat alkotó mátrix (pl. C, K, Na, S és P), illetve nyomelem (pl. As, V) spektrumvonalai jelenleg még nem találhatók meg az elemkönyvtárban, amelynek magyarázata kettős. Az említett elemek közül a C, K, Na, P legjellemzőbb emissziós spektrumvonalai kiesnek a 250 nm-től 575 nm-ig terjedő hullámhossz tartományból, amelyben jelenleg a mérőberendezés dolgozik. Az As és V elemek nagy tisztaságú etalon mintákkal történő hitelesítésére még nem került sor. A szulfidos ércek azonosításánál nagy segítséget jelenthetne a kén kimutatása, azonban jelen ismereteink szerint a kén a nehezen gerjeszthető elemek közé sorolható, ezért emissziós vonalainak azonosítása igen nehéz feladatnak látszik.

5. A mért emissziós spektrumok WSKROM programmal történő feldolgozása

A LIPS2 plazma spektrométerrel mért emissziós spektrumok grafikus megjelenítését, kvalitatív és kvantitatív feldolgozását a WSKROM program segítségével végezzük el. A program egyszerű kezelhetősége, flexibilitása, aritmetikai tulajdonságai lehetővé teszi a teljes hullámhossztartományban (250–575 nm) egyszerre több emissziós spektrum grafikus színes ábrázolását, a vizsgált minta elemösszetételének meghatározását, illetve a kiválasztott elem koncentráció értékeinek kiszámítását.

5.1. A WSKROM program rövid leírása

A WSKROM spektrum megjelenítő és analizáló program moduljai:

5.1.1. Megjelenítő modul

A modul feladata a felvett spektrumok megjelenítése a spektrumot felvevő műszernek megfelelő korrekciókkal. A program egyszerre 10 spektrum eltérő színű felrajzolását támogatja. A 10 spektrum tetszőleges kombinációja legfeljebb 5 grafikus ablakban jeleníthető meg egyszerre. Az egyes grafikus ablakok tartalma egymástól eltérő és nagyítású lehet. A koordináta-rendszer felbontása automatikusan igazodik a nagyításhoz. Az egyes grafikus ablakok lehetnek 2-D és 3-D típusúak. A 3-D típusú ablak elsősorban a sorozatmérések részméréseinek megjelenítésére alkalmas. Bármelyik grafikus ablak pillanatnyi állapota kinyomtatható. A program újraindításakor a nyitó ablak tartalma megegyezik az utolsó kilépéskorival.

5.1.2. Mérést vezérlő modul

A modul kapcsolatot létesít a mérést végző hardverrel (pl. LIPS2). Támogatja az egyes és sorozatmérések (3...99 db) elvégzését, valamint a speciális hardver beállításokat (pl. AD erősítés).

5.1.3. Aritmetikai modul

A modul a spektrumok manipulálását teszi lehetővé.

Egyoperandusos műveletek: normalizálás, differenciálás, tartományi integrálás, alapvonal korrekció, hárompontos átlagolás, Lagrange-szűrő, spektrális eltolás, valamint konstanssal szorzás és összeadás.

Kétoperandusos műveletek: összeadás, kivonás, szorzás, osztás.

5.1.4. Analízis modul

A modul az egyes spektrumok kiértékelését támogatja.

Amplitúdó analízis: A beállított komparációs szintnél nagyobb csúcsok amplitúdóját ráírja a spektrumra.

Csúcs analízis: A beállított komparációs szintnél nagyobb csúcsok hullámhosszát ráírja a spektrumra.

Elem analízis: A könyvtárban szereplő elemek azonosítását végzi a kiválasztott spektrumon. Az azonosított csúcsokat a spektrumon bejelöli, az azonosítás eredményeit táblázatban foglalja össze.

Mennyiségi analízis: Az azonosított elemek mennyiségi meghatározását teszi lehetővé a program által generált kalibrációs fájl segítségével.

Az analízis megkezdése előtt beállítható paraméterek:

— *Komparációs szint*: fokozatmentesen állítható. Az analízisben résztvevő csúcsok számát határozza meg. Az egész értékekhez tartozó értékek:

1: 10 legnagyobb csúcs,
2: 20 legnagyobb csúcs,
3: 50 legnagyobb csúcs,
4: 100 legnagyobb csúcs,
5: 200 legnagyobb csúcs,
kikapcsolva: valamennyi csúcs.

— *Korrelációs küszöb:* Fokozatmentesen állítható 10% felett, illetve tiltható a vizsgálata. Az azonosított csúcsok alakjának összehasonlítása a könyvtári elem megfelelő csúcsával. A küszöb alatti korrelációval rendelkező csúcsok törlődnek a listáról, nem vesznek részt az azonosításban.

— *Amplitúdó arány:* Fokozatmentesen állítható, illetve tiltható a vizsgálata. Az előazonosított elem és a könyvtári elem megfelelő csúcsainak arányainak egyformaságát vizsgálja. Ha az előazonosított elem csúcsainak aránya a küszöbnél nagyobb mértékben eltér, az elem törlődik az azonosítási listáról.

— *A priori fájl:* Az azonosítás során az elemre jellemző csúcsok kiválasztása történhet automatikusan (a három legnagyobb csúcs alapján), valamint előre kiválasztott csúcsok alapján. Ezeknek a csúcsoknak a listáját tartalmazza az a priori fájl.

5.2. Recsk-lahócai fúrómagmintákban előforduló elemek azonosítása

A recsk-lahócai arany ércesedés területéről származó felezett fúrómagmintákon kísérleti jelleggel lézer-indukált plazma atom emissziós spektrumokat mértünk. A mért emissziós spektrumok feldolgozása során lehetőség kínálkozott a vizsgált mintákat összetevő főbb elemek jelenlétének kimutatására és az Fe fő alkotóelem nyomon követésével a pirites dúsulások kijelölésére.

A kiválasztott fúrómagminták kőzettani jellegének megfelelően első lépésben vizsgáltuk az említett ásványokban előforduló fő alkotóelemek közül az Al, Ca, Fe, Si, Ti elemek kimutathatóságának lehetőségeit. Az egyértelmű elem azonosításhoz a mért emissziós spektrumok feldolgozása során első feladatunk volt a keresett elemek egy vagy több jellemző emissziós spektrumvonalának megválasztása oly módon, hogy a vonal interferenciákat minimálisra csökkentsük Az AL 0 minta egy pirites szakaszán kiválasztott mérési pontban felvett emissziós spektrumot és annak ismétlését az *1. ábrán* láthatjuk. A WSKROM program segítségével elvégeztük a spektrum feldolgozását, és az Fe azonosítása a korábbiakban már említett RECSK szakértői elemkönyvtárban megtalálható Fe emissziós spektrumvonalak összevetésével a 260,0, 261,5, 275,0, 344,1, 360,8, 365,2, 374,1, 382,2 spektrumvonalak segítségével történt *(1. táblázat).*

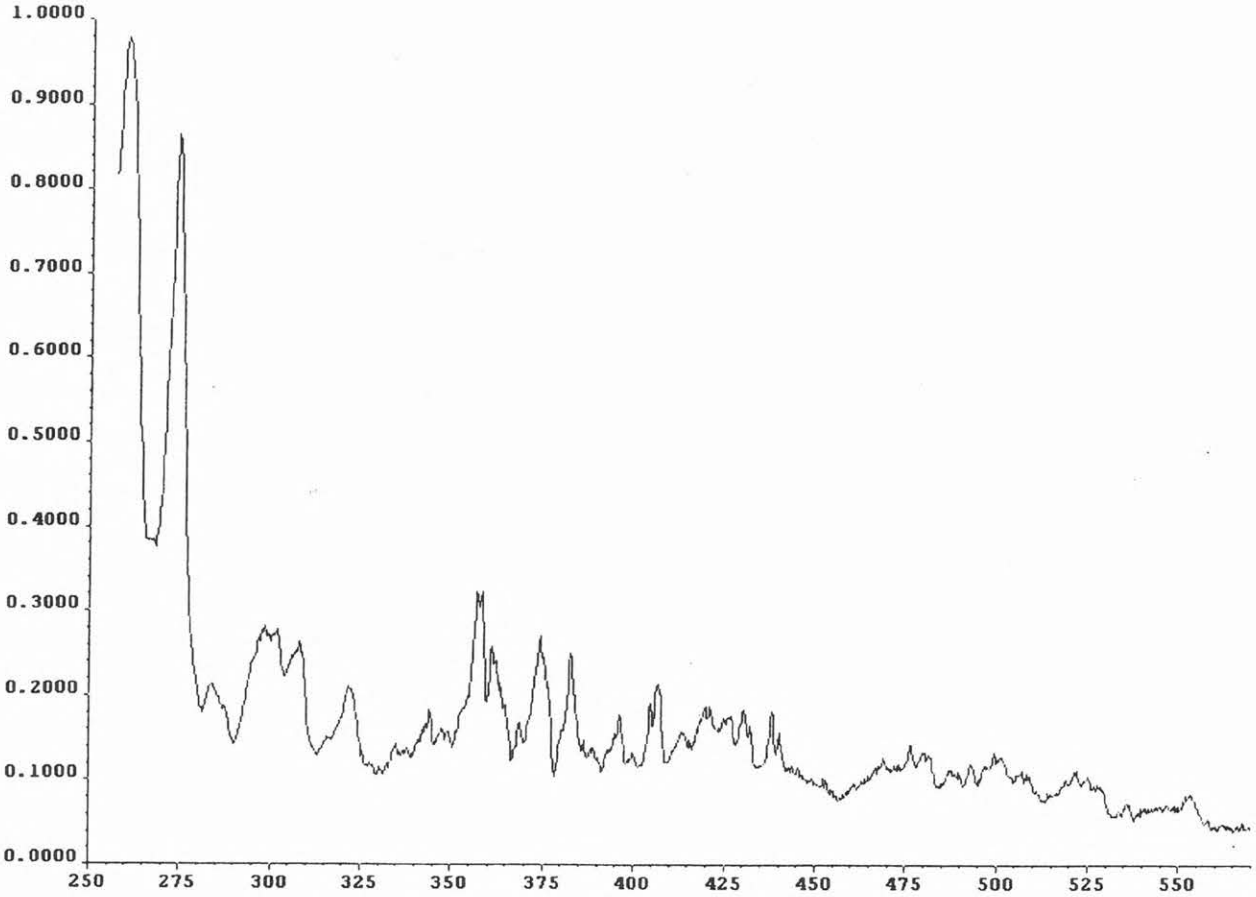
h. hossz (nm)	alak korreláció	relatív intenzitás	2. derivált intenzitás	2. derivált arány
260,0	99%	0,967	0,695	1,280
261,5	100%	0,963	1,181	2,197
275,0	100%	0,826	2,025	1,775
344,1	96%	0,180	1,028	3,886
360,8	99%	0,253	1,915	5,102
365,2	99%	0,183	1,393	3,940
374,1	99%	0,269	1,744	4,281
382,2	99%	0,248	1,607	5,790

1. táblázat. Fúrómagmintákon mért lézer-indukált plazma atom emissziós spektrumok kiértékeléséhez felhasznált Fe emissziós spektrumvonalak

Table 1. Emission spectral lines of Fe used for evaluation of laser induced plasma atomic emission spectra measured on core samples

A minták vizsgálatai során az egyes mérési pontokban felvett emissziós spektrumok feldolgozása során találtunk olyan mérési helyeket, ahol a kőzettani összetételtől eltérően a Ti és Sr erős dúsulása figyelhető meg. A *2.* és *3. ábrákon* olyan emissziós spektrumokat mutatunk be, ahol a Ti, illetve Sr jelenlétére és feldúsulására utaló — a RECSK szakértői elemkönyvtárban is megtalálható — jellemző emissziós spektrumvonalak egyértelműen felismerhetők. A megfigyeléseket alátámasztja az ábrákon látható nagy tisztaságú Ti (2. ábra) és Sr etalonok (3. ábra) emissziós spektrumaival történő összehasonlítás is. A WSKROM program elemazonosító funkciója segítségével elvégeztük a feldolgozást és annak eredményeit az *2.* és *3. táblázatokban* tüntetjük fel.

Az AL 1 R360 78,4 m minta vizsgálata során érdekes megfigyelést tehettünk. A mérési alapelvekből fakadóan a minta felületéről kiszakított plazmatérfogat elemzése során a képződmény egy kis térfogatáról kapunk információt. Ezt a lehetőséget felhasználva vizsgáltuk igen kis mérési pont lépésköz (2 mm) változtatással a mérési pont környezetét. Az egyes mérési pontokban mért emissziós spektrumok többségükben az átlag spektrumképet közelítik, ahol az Fe mellett Al, Ca, Si Sr és Ti elemek azonosíthatók. Legnagyobb gyakorisággal előforduló átlag emissziós spektrumképet a *4. ábrán* az „rst 21 va" jelű spektrum mutatja, ugyanakkor a mérési ponttól 2 mm távolságban felvett „rstd 21 v" jelű spektrumon egyértelműen Cu elem jelenléte állapítható meg az igen éles 324,7 nm (324,754) és 327,3 nm (327,396) spektrumvonalak segítségével. Következésképpen a lézer-indukált plazma atom emissziós spektroszkópiai méréseknél bizonyos nyomelemek kimutatására (pl. Ba, Cu, Zn, Pb stb.) csak a kőzettani ismeretek birtokában, a már elhatárolt érces zónákon végzett sűrített pontmérések segítségével van lehetőség.



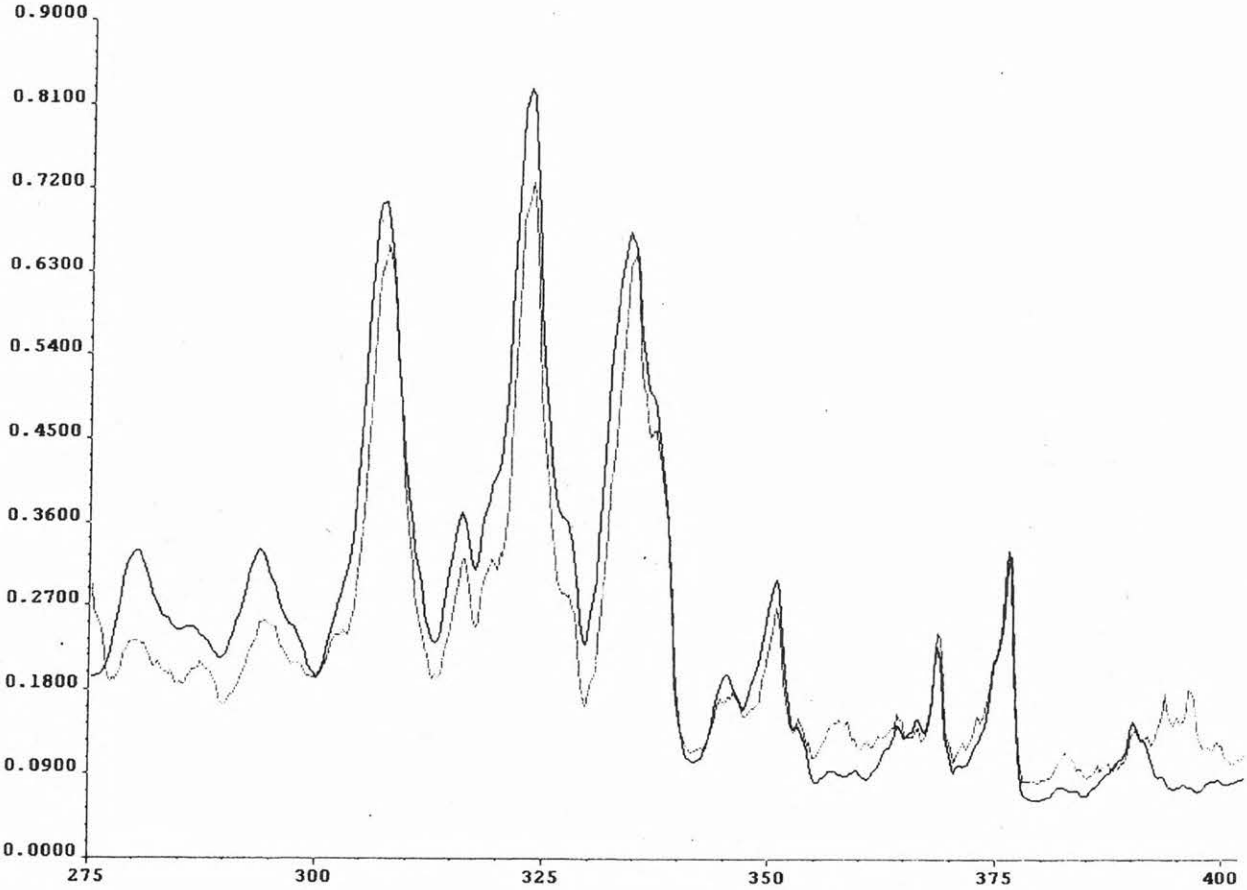
1. ábra. AL 0 minta egy pirites szakaszán kiválasztott mérési pontban felvett lézer-indukált plazma atom emissziós spektrum

Fig. 1. Laser induced plasma emission spectrum obtained at a selected point of a pyritic section of sample AL 0

5.3. Elemeloszlás diagramok

A félbevágott fúrómagmintákon az egyes mérési pontokban felvett emissziós spektrumok feldolgozása után lehetőség kínálkozik a már azonosított elemek eloszlásának vizsgálatára egy kiválasztott szelvény mentén. Az eloszlás szelvényeknél a vízszintes tengelyen az egyenlő lépésközű mérési

pontokat, a függőleges tengelyen a relatív intenzitás értékeket láthatjuk. Példaként az *5. ábrán* az AL 3 mintán mért Fe elem szelvény menti eloszlás diagramját láthatjuk. Az ábra segítségével az Fe dúsulása (pirites ércesedés) egyértelműen megállapítható a függőleges tengelyen látható magas relatív intenzitás értékek ismeretében. Tapasztalataink szerint a pirites ércesedés megjelenése a 0,7-nél nagyobb relatív intenzitás értékeknél várható. A *6. ábrán* az AL 0 mintán két eltérő időpontban, különböző feltételek mellett mért Fe ismételt szelvény menti eloszlás diagramja látható. A pirites ércesedés eloszlása mind az eredeti, mind az ismételt szelvényeken hasonló jelleget mutat, azonban a jelenlegi mérési technológia (a minta megfogása stb.) mellett a relatív intenzitás értékek nagyságrendjében kisebb-nagyobb eltérések állapíthatók meg.

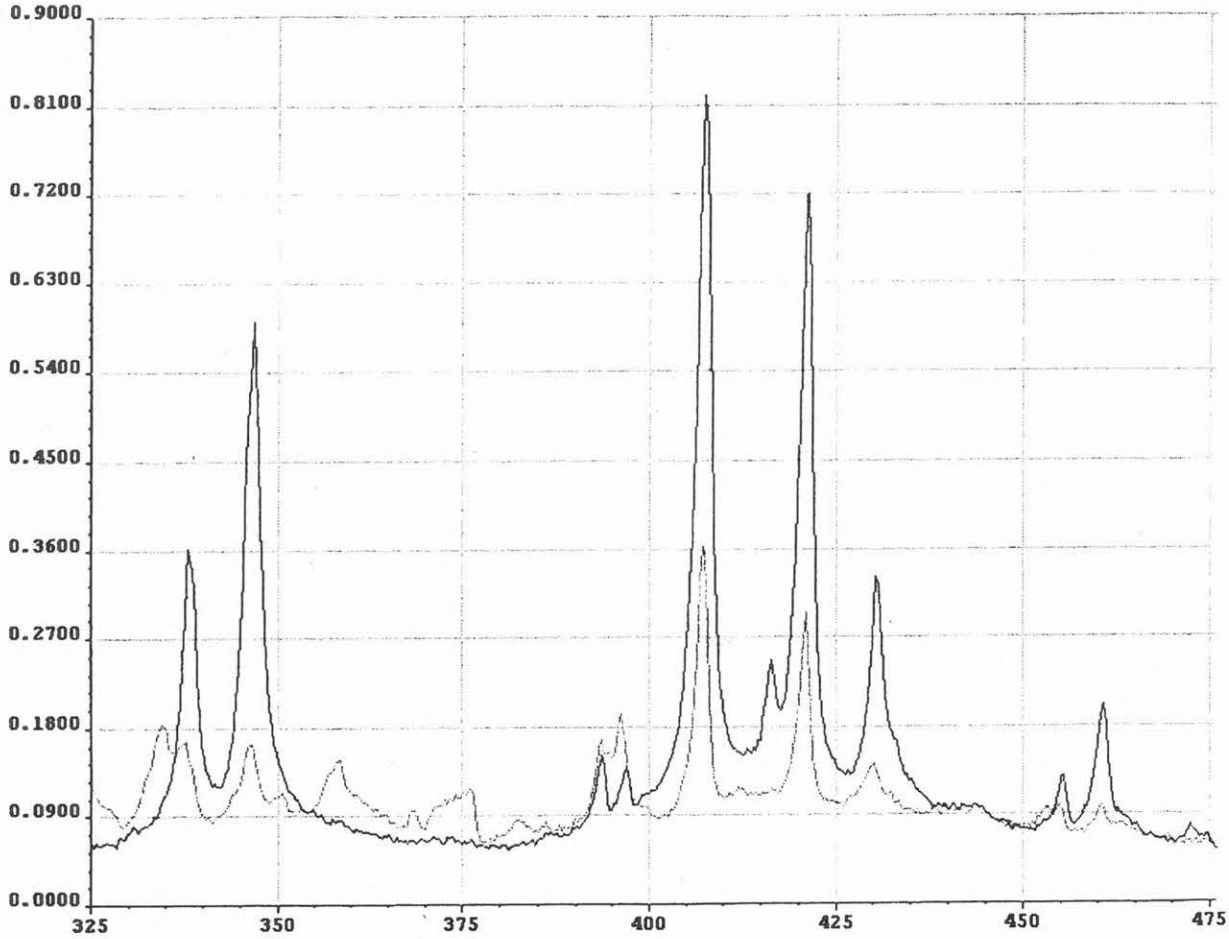


2. ábra. AL 0 felezett magmintán, illetve nagy tisztaságú Ti etalonmintán mért lézer-indukált plazma atom emissziós spektrumok a Ti dúsulás kimutatására

Fig. 2. Laser induced plasma emission spectra measured on the halved AL 0 core sample and on high-purity Ti standard sample to identify Ti enrichment

Eltérő mátrixanyagú (pl. por és szilárd) mintákban előforduló vastartalom koncentráció értékeinek kiszámításához, illetve a mennyiségi analízis elvégzéséhez szükséges vezér spektrumvonalak kijelöléséhez vizsgáltuk az egyes ásványokban nagy gyakorisággal előforduló Al elem eloszlási viszonyait. A vizsgálatok eddigi eredménye a *7. ábrán* látható. A három eltérő időpontban, különböző feltételek mellett mért és ismételt szelvényeken az Al elem eloszlása teljesen hasonló jelleget mutat, maximum értékét az 5. sz. mérési pontban veszi fel. Az Al elem ismételt szelvény menti és átlag relatív intenzitás értékeinek eloszlása a *8. ábrán* látható. A megfigyelt relatív intenzitás értékekben való eltérés részben a mérési technológiából adódik, de a mikrokörnyezet tanulmányozása során az eltérések minimalizálhatók. Az ilyen jellegű problémák részletes megoldására nagyszámú mérés statisztikai elemzésével kaphatunk magyarázatokat.

Az eddigi fúrómagminta vizsgálatok különböző elemek (Al, Ca, Fe, Si, Sr) egyértelmű azonosítását



3. ábra. AL 0 felezett magmintán, illetve nagy tisztaságú Sr etalonmintán mért lézer-indukált plazma atom emissziós spektrumok a Sr dúsulás kimutatására

Fig. 3. Laser induced plasma emission spectra measured on the halved AL 0 core sample and on high-purity Sr standard sample to identify Sr enrichment

tették lehetővé számunkra. A kísérleti mérések mintegy összefoglaló eredményét tükrözi a *9. ábrán* látható szalag eloszlás diagram. A közös koordinátarendszerben a mérési pontok (x tengely), a vizsgált elemek (y tengely) és a relatív intenzitás értékek (z tengely) láthatók. Az egyes elemek, de különösen az Fe elem viselkedésének tanulmányozása során a pirites ércesedés egyértelműen nyomon követhető.

6. A mennyiségi kiértékelés alapelvei

A mennyiségi analízis elvégzéséhez minden egyes kiértékelendő elemhez külön kalibrációs függvényt kell konstruálni. A kalibrációhoz minimum három eltérő koncentrációjú minta spektruma szükséges. A kalibrációs függvény 1...20 db csúcsra állítható fel. A kiválasztott csúcsok amplitúdója vagy a második deriváltak amplitúdója egyaránt lehet a regresszió bemenő adata. Lehetőség van vezető csúcs kijelölésére. Ennek olyan csúcsnak kell lennie, amely a vizsgált mintákban azonos mennyiségben (bizonyos hibán belül) előforduló elemtől származik. Ennek használatával sok zavaró tényező kiküszöbölhető.

A regresszió célfüggvénye:

$$I = A * c^k * \exp(B * c)$$

ahol

I — a vonal intenzitása (amplitúdó, a 2. derivált amplitúdója, csúcsterület stb.),

A, k, B — a kalibráció során meghatározandó paraméterek,

c — a koncentráció.

A kalibráció során az A, k, B paraméter vektorok (dimenziójuk megegyezik a csúcsok számával) kiszámítása történik háromismeretlenes egyenletrendszer megoldásával. Ha az ismert koncentráció értékek száma nagyobb, mint három, akkor a kalibrációs paramétereket háromváltozós regresszióval határozzuk meg. Az ismeretlen koncentráció meghatározása egy csúcs esetén a célfüggvény megoldásával, több csúcs esetén regresszióval történik.

Elem vegyjel	h. hossz (nm)	alak korreláció	relatív intenzitás	2. arány intenzitás	2. derivált arány
Al	264,7	75%	0,212	0,150	0,510
	308,4	96%	0,647	1,741	0,354
	309,2	97%	0,506	0,798	0,355
Ca	316,3	62%	0,319	1,794	2,666
	393,6	54%	0,177	2,300	0,682
Fe	260,0	94%	0,328	0,258	0,475
	275,0	92%	0,308	1,266	1,110
Si	288,2	69%	0,205	0,363	1,243
Sr	338,3	17%	0,357	1,814	0,445
	407,7	96%	0,250	3,427	0,418
	421,5	98%	0,208	2,208	0,241
	460,7	38%	0,106	0,339	0,263
Ti	307,5	92%	0,619	1,805	1,224
	323,3	98%	0,684	2,502	0,944
	332,4	97%	0,397	1,559	1,863
	334,5	89%	0,645	4,501	2,287
	335,0	85%	0,648	4,501	2,860

2. táblázat. AL 0 (Recsk 35) felezett magmintán mért lézer-indukált plazma atom emissziós spektrum WSKROM program segítségével elvégzett kiértékelésének eredményei

Table 2. Results of the WSKROM evaluation of laser induced plasma atomic emission spectrum measured on the halved core sample AL 0 (Recsk 35)

Elem vegyjel	h. hossz (nm)	alak korreláció	relatív intenzitás	2. arány intenzitás	2. derivált arány
Al	308,4	98%	0,296	0,990	0,203
	309,3	98%	0,267	0,906	0,403
	358,8	94%	0,147	0,895	0,138
Ba	389,5	19%	0,078	0,191	0,088
	413,0	44%	0,116	2,000	0,046
	455,2	68%	0,097	0,509	0,085
	494,4	33%	0,058	0,460	0,129
	558,6	33%	0,031	0,187	0,223
Fe	260,0	95%	0,223	0,221	0,407
	275,0	95%	0,196	0,671	0,588
	360,8	85%	0,111	0,143	0,380
	365,2	92%	0,090	0,242	0,686
	374,0	69%	0,106	0,152	0,373
	382,2	93%	0,081	0,198	0,713
Mg	279,4	77%	0,150	0,629	0,231
	292,9	29%	0,102	0,329	0,416
Si	288,2	79%	0,107	0,212	0,727
Sr	338,3	35%	0,164	0,926	0,227
	346,8	88%	0,162	1,064	0,249
	407,7	93%	0,352	5,196	0,634
	421,5	94%	0,293	4,217	0,460
	460,7	85%	0,095	0,512	0,398
Ti	323,3	99%	0,185	0,808	0,305
	332,4	97%	0,133	0,255	0,304
	334,5	73%	0,180	0,760	0,386
	335,0	58%	0,180	0,760	0,483
	338,0	97%	0,164	0,926	1,239

3. táblázat. AL 0 (Recsk 15) felezett magmintán mért lézer-indukált plazma atom emissziós spektrum WSKROM program segítségével elvégzett kiértékelésének eredményei

Table 3. Results of the WSKROM evaluation of laser induced plasma atomic emission spectrum measured on the halved core sample AL 0 (Recsk 15)

	R 36352–53 794	R 360 7879 80sz	R 3603940 40
	%	%	%
SiO_2	71,18	69,32	48,27
TiO_2	0,40	0,41	0,66
Al_2O_3	11,70	11,71	22,11
Fe (pirites), Fe%-ban	3,46	3,46	5,09
Fe oxidok, Fe_2O_3-ban	1,34	0,77	0,83
S	3,96	3,96	5,83
MnO	0,01	0,00	0,07
CaO	0,15	0,16	0,19
MgO	0,06	0,02	0,23
Na_2O	0,45	0,35	0,69
K_2O	0,32	0,31	2,10
CO_2	0,86	0,21	0,05
P_2O_5	0,10	0,40	0,12
H_2O	5,54	6,28	13,07
Szumma	**99,53**	**97,36**	**99,31**
össz. Fe, Fe%-ban	4,40	4,00	5,67
össz. Fe, Fe_2O_3-ban	6,30	5,73	8,11
FeS_2	7,43	7,43	10,92
	ppm	ppm	ppm
Sr	1520,00	5007,00	351,00
Ba	173,00	231,00	253,00
Cu	372,00	695,00	116,00
Zn	68,00	93,00	71,00
Pb	177,00	30,00	<20
Co	16,00	48,00	73,00
Ni	13,00	35,00	25,00
Cr	49,00	86,00	15,00
As	185,00	163,00	368,00
V	144,00	67,00	210,00

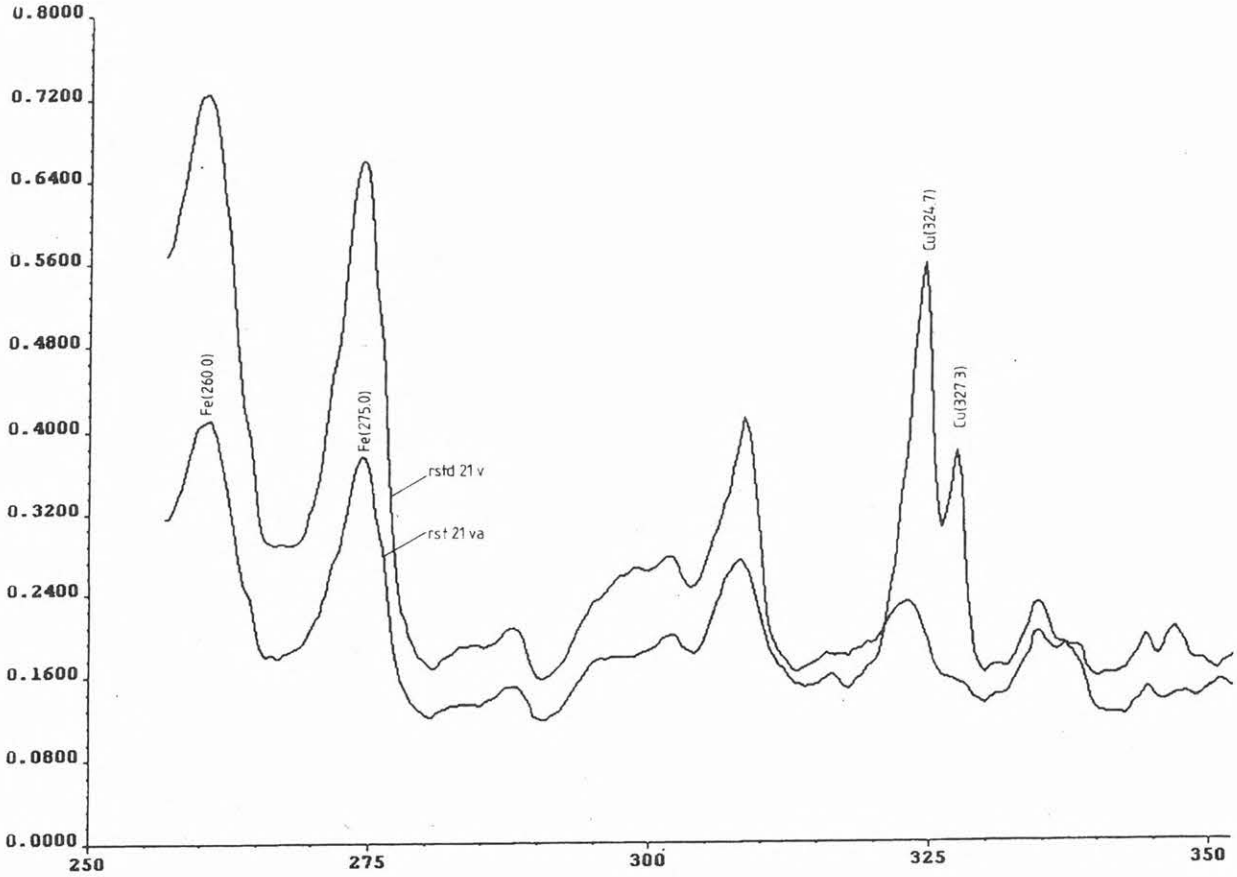
4. táblázat. AL 1, AL 2 és AL 3 felezett fúrómagminták ICP laboratóriumi elemzésének eredményei

Table 4. Results of laboratory ICP analysis carried out on halved core samples AL 1, AL 2 and AL 3

6.1. Kalibrációs technológia

A vizsgált fúrómagmintákat alkotó elemek koncentráció értékeinek kiszámításához a mérőberendezés hitelesítésére van szükség A mennyiségi kiértékelés alapelveiből adódóan a kalibrációs összefüggések paramétereinek meghatározásához olyan etalonmintákra van szükség, amelyek a vizsgált elemeket legalább három (a pontosság növelése céljából célszerűbb több) eltérő koncentrációban tartalmazzák. A hitelesítések pontos elvégzéséhez törekedni kell arra, hogy a vizsgált elemek eloszlása az etalonmintákban egyenletes legyen. Mint ismeretes, a vizsgált félbevágott fúrómagmintáknál az elemeloszlások szabálytalan volta már eddig is több problémát jelentett a mérések reprodukálhatósági vizsgálatainál. Az említett hatások kiküszöbölésére célszerűnek látszott olyan, a laboratóriumi berendezések hitelesítésére már bevált porított etalonminták használata, amelyeknél az elemösszetétel laboratóriumi mérések (ICP) alapján ismert, illetve a vizsgált elem (jelen esetben Fe vagy FeS_2) eloszlása egyenletesnek tekinthető.

A recski területről származó (*AL 1* R360 78,4 m, *AL 2* R360 39,1 m és *AL 3* R363 52,8 m) jelű fúrómagminták anyagából porított mintákat készítettek. A porított minták ICP laboratóriumi vizsgálatait a Magyar Állami Földtani Intézet laboratóriumában dr. BARTA András végezte és az elemzések végeredményét az *4. táblázat* tartalmazza. Mint a táblázatból látható, a vastartalom (pirittartalom) koncentráció értékeinek változása az R363 52,8 m (AL 3) és R360 78,4 m (AL 1) mintáknál vagy igen kicsi (0,4% Fe) vagy egyáltalán nincs (0% FeS_2), ezért olyan inaktív anyagot választottunk a hitele-



4. ábra. AL 1 fúrómagmintán mért átlag és Cu jelenlétét reprezentáló lézer-indukált plazma emissziós spektrumok

Fig. 4. Laser induced plasma emission spectra measured on core sample AL 1, an average spectrum and a spectrum reflecting the presence of Cu

sítések elvégzéséhez, ahol a vastartalom elhanyagolható. Vizsgálataink szerint erre legmegfelelőbb etalonnak a barit porminta (Ba) etalon kínálkozott.

A hitelesítések céljaira használt AL 1 (rstd 2 vp), AL 2 (rstd 3 vp) és Barit (Ba) etalonok lézer-indukált plazma atom emissziós spektrumai a *10. ábrán* láthatók A hitelesítések céljaira az igen erős Fe 260,0 nm (259,957 nm) atom emissziós spektrumvonalat választottuk ki és a WSKROM program analízis modulja (5.1.4.) segítségével elvégeztük a hitelesítést, valamint a már említett célfüggvény konstansainak kiszámítását.

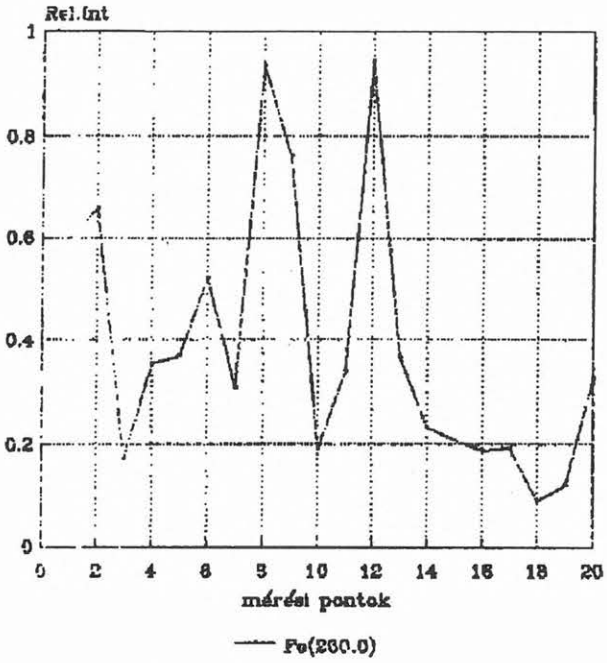
A hitelesítések céljára használt porminták, illetve a vizsgálatok számára érdekes félbevágott fúrómagminták mátrix tulajdonságai eltérők, ebből következően az emissziós spektrumokon megjelenő zajszintek (termikus háttér) is változók. A mennyiségi kiértékelést zavaró jel/zaj szint csökkentésére és ebből adódó hatások kiküszöbölésére a WSKROM program analízis modulja egy vezető csúcs kijelölését teszi lehetővé, amely segítségével a kalibráció számára kiválasztott amplitúdó értékek (a 2. derivált amplitúdója, csúcsterület stb.) a továbbiakban normált alakra hozhatók. Jelen esetben erre a célra az Al 309,3 nm (309,272) atom emissziós spektrumvonalát választottuk ki, mivel eddigi tapasztalataink szerint az Al általában egyenletes eloszlást mutatott.

A regressziós célfüggvény paramétereinek ismeretében lehetőség kínálkozott a már jól ismert Fe szelvény menti eloszlás diagramok Fe szelvény menti koncentráció eloszlás diagrammá történő transzformálásra (*11. ábra*).

7. További feladatok, következtetések

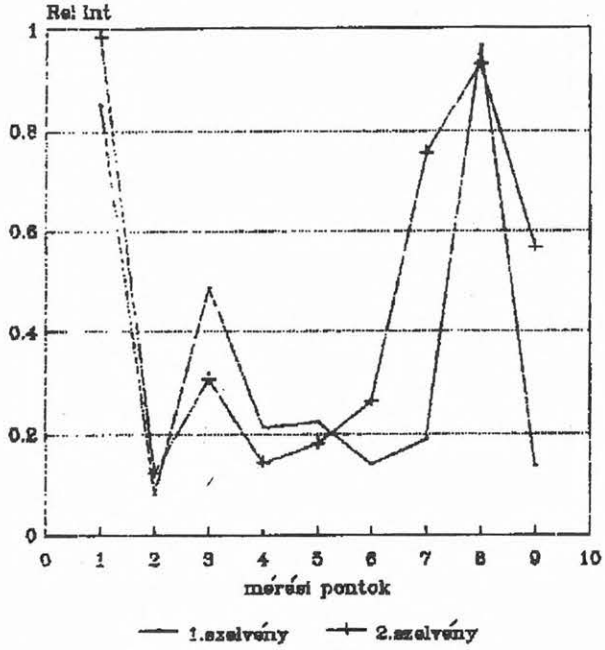
A mérések egyik problémája a mérés pontszerűsége és a kőzetek mikrokristály-szerkezete közötti ellentmondás, vagyis az, hogy a mérés a lézersugár által éppen eltalált kőzetalkotó kristályra és nem a kőzet egészére adja meg a jellemző összetételt.

Ennek az ellentmondásnak a feloldására statisztikus eljárást dolgozunk ki a vizsgált minta véletlenszerűen elhelyezkedő mérési pontjainak együttes feldolgozására. A kidolgozandó eljárás lehetővé teszi a minták roncsolásmentes (porítás és homogenizálás nélküli) vizsgálatát. Az eljárás jóságát félbevágott fúrómagminták segítségével ellenőrizzük, az egyik félmintát hagyományosan porítással és homogenizálással laboratóriumi úton ellenőrizzük, míg a másik félminta vizsgálatára a statisztikus lézer spektroszkópiát alkalmazzuk.



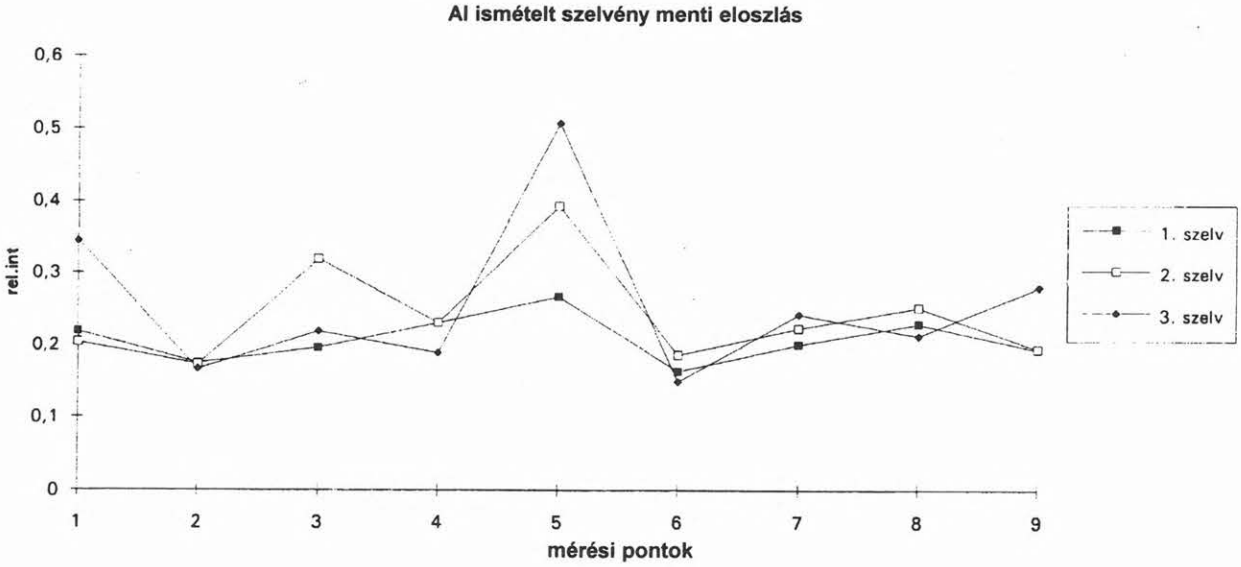
5. ábra. AL 3 fúrómagmintán mért Fe elem szelvény menti eloszlás diagram

Fig. 5. Distribution diagram of element Fe along a profile measured on core sample AL 3



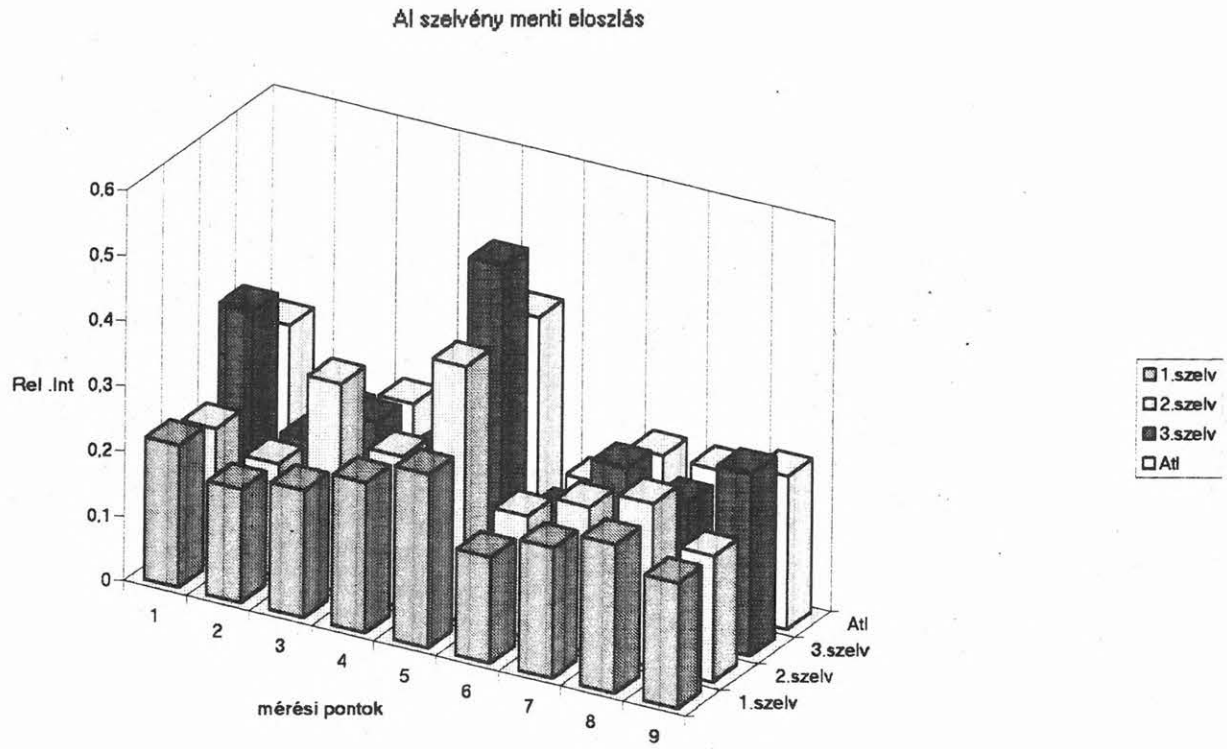
6. ábra. AL 0 fúrómagmintán mért ismételt szelvény menti eloszlás diagram

Fig. 6. Distribution diagram along a profile of repeat measurement on core sample AL 0



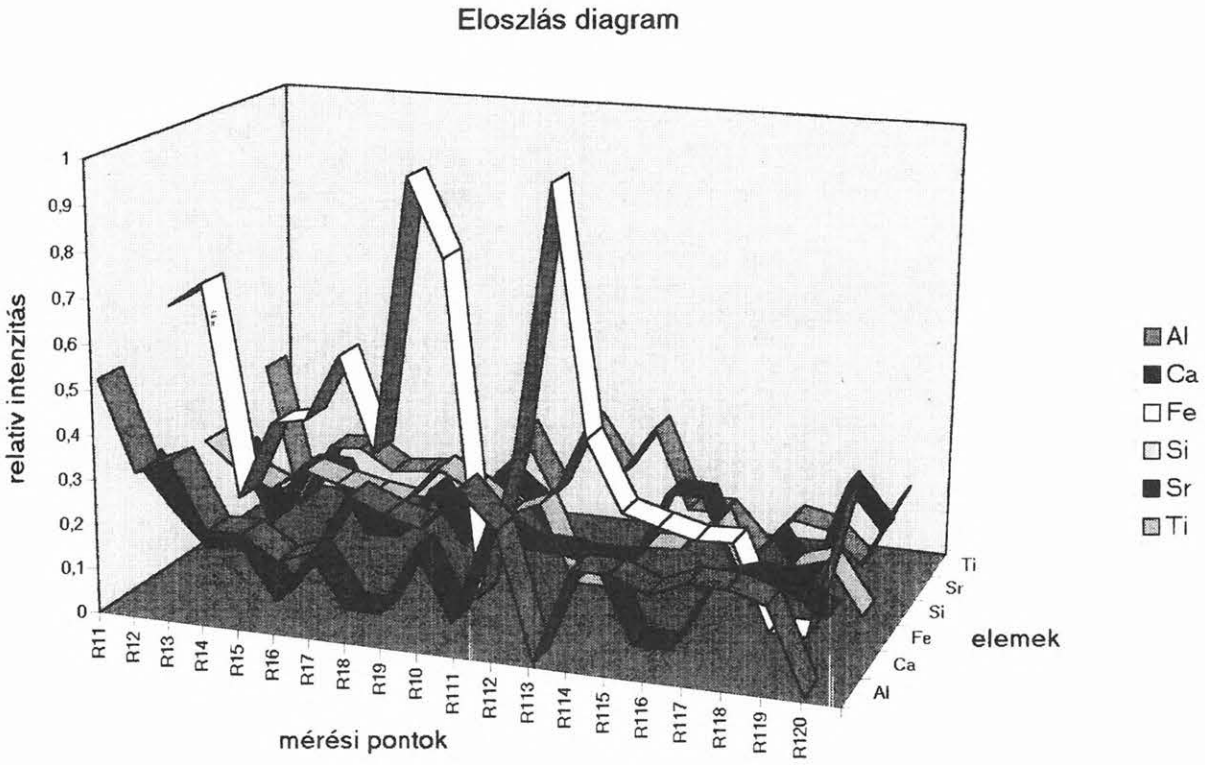
7. ábra. AL 0 fúrómagmintán mért Al elem ismételt szelvény menti eloszlás diagramja

Fig. 7. Distribution diagram of element Al along a profile of repeat measurement on core sample AL 0



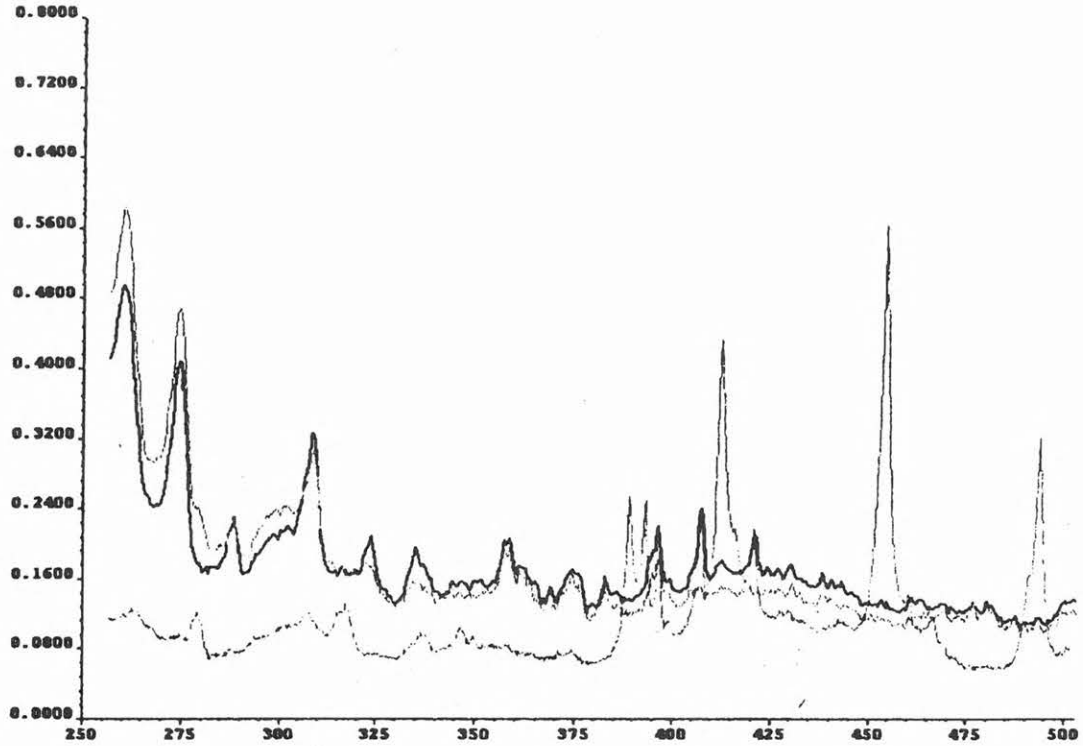
8. ábra. AL 0 fúrómagmintán mért Al elem ismételt és statisztikai átlag szelvény menti eloszlás diagramja

Fig. 8. Distribution diagram of element Al along a profile of repeat measurement and statistical average on core sample AL 0



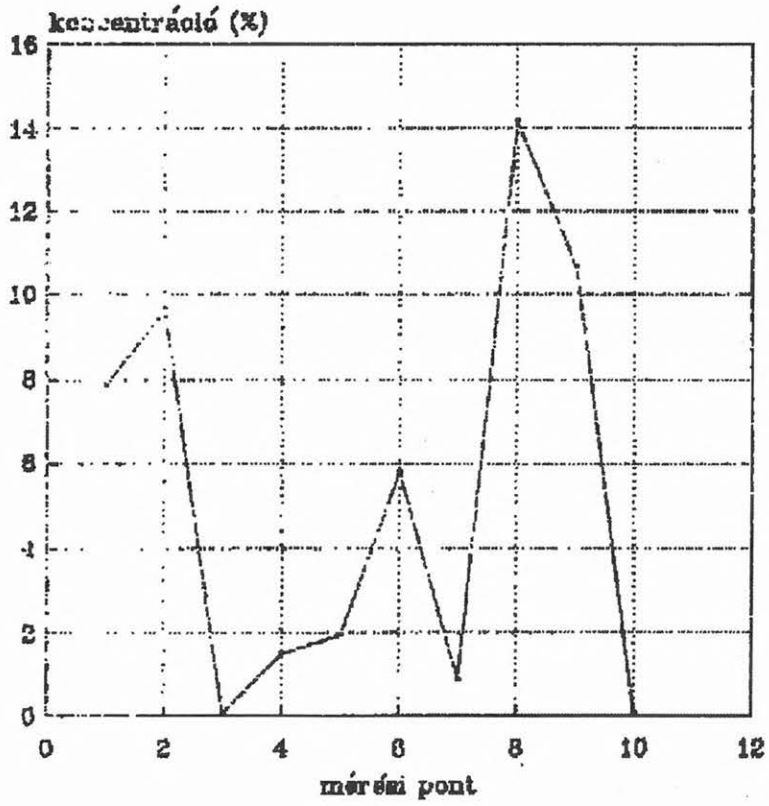
9. ábra. AL 3 felezett fúrómagmintán azonosított Al, Ca, Fe, Si, Sr elemek szelvény menti eloszlás szalagdiagramja

Fig. 9. Ribbon diagram of distribution of elements Al, Ca, Fe, Si and Sr identified in halved core sample AL 3 along a profile



10. ábra. A hitelesítések céljaira használt AL 1 (rstd 2 vp), AL 2 (rstd 3 vp) és barit (Ba) etalonok lézer-indukált plazma atom emissziós spektrumai

Fig. 10. Laser induced plasma emission spectra of standards AL 1 (rstd 2 vp), AL 2 (rstd 3 vp) and barite (Ba) used for calibration



11. ábra. AL 3 fúrómagmintán mért Fe elem szelvény menti koncentráció eloszlás diagram

Fig. 11. Concentration distribution diagram of element Fe along a profile measured on core sample AL 3

HIVATKOZÁSOK

ANDRÁSSY L., LENDVAY P., LUPKOVICS G., KOZMA L., NÉMETH B. 1995a: A lézer-indukált plazma atom emissziós spektroszkópia alkalmazási lehetőségei a földtani és környezetvédelmi kutatásokban. Magyar Geofizika **36,** 1, 68–74

ANDRÁSSY L., MARA J., LUPKOVICS G., MOLNÁR G., VIHAR L. 1995b: LIPS2 hordozható lézer-indukált plazma spektrométer. Magyar Geofizika **36,** 3, 222–231

KWANG B. H. 1989: Application of Laser-Induced Fluorescence for determination of trace Uranium, Europium and Samarium Talanta **36,** 11, 1095–1099

MOENKE L., JAHN K., BRÜGMAN L. 1989: Laser-Micro-Analytical Studies on Distribution Pattern of Manganese, Iron and Barium in Fe/Mn-Accumulates of the Western Baltic Sea. Chem. Erde **49**, 39–46