

# A nagygyeházai alsó széntelep-csoport geokémiai vizsgálata

Az 1973—75. között folyó komplex kutatás keretében először került sor a széntelepesség összlet átfogó geokémiai vizsgálatára, melynek során 15 fúrásból vett mintegy 300 szénminta hamujának kémiai (ún. ötalkotós) és 16 alkotós félmennyiségi szinkép-elemzését végezték el. A mintavétel során figyelemmel voltunk a mintavételi helyek egyenletes területi eloszlására, ugyanakkor célul tűztük ki a bauxit- és a fellelte települő széntelepesség összlet közötti esetleges geokémiai kapcsolat tisztázását is.

Az OFKFKV és az ELTE TTK Közöttani Tan-szék szinképelemzési eredményeit fúrásokként, ill. telep csoportonként vizsgáltuk. Első lépésben meghatároztuk az egyes elemek hamura és szénre számított koncentrációinak statisztikai eloszlását (Pearson állandói szerint). A számítások szerint (1) a széntelepesség összletben vizsgált ritka elemek mind hamura, mind szénre számított koncentrációi lognormális eloszlást mutattak, tehát a továbbiakban minden számításnál a koncentrációk logaritmusát vettük figyelembe. A továbbiakban korreláció-számítással megállapítottuk (1), hogy a bór kivételével az összes elem a szénhamuban dúsul (a korrelációs együttható 0,6—0,85 közötti értékeket vett fel), tehát a további értékeléseket most már a hamura számított értékek logaritmusával végeztük.

Ebben a cikkben csupán az alsó széntelepesség csoport ritka elemeinek vizsgálatával és az abból levonható geokémiai következtetésekkel kívánunk foglalkozni.

## Az alsó telepesség csoport ritkaelem tartalmának matematikai-statisztikai vizsgálata

Az alsó ún. II/b telepesség csoportot 11 fúrásban vizsgáltuk, a 162 elemzés 11 elem esetében — B, Be, Cr, Cu, Ga, La, Mo, Ni, V, Zn, Zr — értékelhető volt. Első lépésként kiszámítottuk az egyes elemek fúrásokénti átlagát ( $\bar{X}$ ) és a tapasztalati szórást (S). A statisztikai elemzés során több hipotézist ellenőriztünk (számításuk technikáját a matematikai-statisztikai kézikönyvek ismertetik (7), ezekre részletesen nem térünk ki):

1. Az egyes fúrások teljes telepösszetéből vett mintasor szórása mutatja a geokémiai folyamatok bonyolultságát. Ha egy adott elemre az egyes fúrásokban számított szórások egy normális sokaságból származóak, ez az adott folyamat egyneműségére utalhat. A szórások azonosságának ellenőrzésére a Bartlett-próba szolgál. Ha ez szignifikáns különbséget mutat, úgy elemzések összessége nem tekint-

hető azonos eloszlásból származónak, vagyis többirányú folyamat eredménye az adott elemkoncentráció az egyes pontokban.

Ha a Bartlett-próba nem mutatott szignifikáns különbséget, úgy elvégezhetjük szórás-elemzését is, melynek során azt vizsgáltuk, hogy a különböző helyekről vett minták összessége tekinthető-e egy azonos sokaságból származónak. Itt már nem csak az egyes fúrások (csoportok) adataiból számított szórásokat, hanem a teljes mintasokaság együttes szórását is vizsgáltuk. Ha a vizsgálatok eredményeként nem kaptunk szignifikáns különbséget, megállapíthatjuk, hogy az adott koncentrációk egy azonos geokémiai folyamat eredményei, a sokaság egyes csoportjai egyetlen normális eloszlásból vett mintáknak tekinthetők.

2. Mielőtt elkészítettük az egyes elemek izokoncentráció-térképeit, megvizsgáltuk, hogy az egyes fúrásokra számított átlagkoncentrációk közötti különbség ( $p = 0,05$  valószínűségi szinten) szignifikáns-e, vagyis az egyes anomáliák ténylegesen geokémiai okokra vezethetők vissza, vagy csupán az alacsony mintaszám, esetleg az elemzési eredmények nagy szórásának következményei. Az összehasonlítást az ún. t-próbával végeztük, a

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{n_1 s_1^2 + n_2 s_2^2}{n_1 + n_2}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}$$

képlet alapján, ahol  $n_1$  és  $n_2$  — az elemzések száma az egyes fúrásokban.

Kiértékelés során páronként összehasonlítottuk az egyes fúrásokat és kijelöltük a ténylegesen jelentkező anomáliákat. Több esetben bebizonyosodott, hogy látszólag jelentős eltérések adódhatnak az egyes fúrások átlagai között (pl. a Cu esetében 155 és 87 ppm), anélkül, hogy a statisztikai próbák szignifikáns különbséget mutatnának.

A statisztikai elemzések eredményeként (1. sz. táblázat) a Bartlett-próba — adott valószínűségi szinten, — a Cu, Cr, Ni, V és Zr esetében nem mutatott az egyes fúrásokban számított szórások között szignifikáns különbséget, vagyis ezekben az esetekben az elemkoncentráció változása viszonylag azonos ingadozással ment végbe, azaz hasonló geokémiai folyamat játszott szerepet. Ez a Cu, Ni és V esetében — mivel jelenlétük részben a szerves anyag szorbciójának, a Cu és Ni-nél a szulfidokkal együttes leülepedés, illetve a diagenezis során a talajvíz és a szulfidok közötti reakció eredménye (5) — elsősorban a telepesség szerkezetének hasonlóságával magyarázható. A Zr részben cirkon formájában, fino-



$\chi^2_{0,05;10} = 18,3$  $F_{0,05;10;153} = 1,83$  $t_{0,05} \approx 2,0$ 

Megnevezés	Be	Cr	Cu	Ga	Mo	Ni	V	Zn	Zr
Mértani átlag ( $\bar{X}$ ), [log-ppm]	0,83	2,31	2,03	1,40	1,42	1,97		2,50	2,47
Számítási átlag ( $\bar{X}$ ), [ppm]	6,8	204	108	25	26	92		320	300
Szórás (S)	0,55	0,35	0,26	0,25	0,33	0,39		0,28	0,37
Bartlett-próba; $X^2$ szám	44,4	10,7	19,1	20,9	22,1	10,3		25,3	11,8
Variancia-analízis; F sz	—	1,7	3,3	—	—	7,4		—	3,4
t-próba, max.érték és 2. érték	1,62	1,44	0,99	2,06	0,40	0,5		1,08	2,32

man diszpergált törmelékként jelentkeznek a hamuban, koncentráció-változásának azonos mértéke a szállítási energia időbeni változásának azonosságára utalhat.

A szórás-elemzés (variancia-analízis), minden esetben, kivéve a krómot, szignifikáns különbséget mutatott, ami a ritka elemek szénbeni felhalmozódását eredményező folyamatok bonyolultságának ismeretében természetesnek tűnik (6). Az elemzések szórása megfelelő mérőszámoknak tűnik az eloszlás egyenletlenségének szemléltetésére, mind térben, ahol a szórás a medence peremétől — mely mintegy szűrőként visszatartja az oldatban lévő ritkaelemeket —, a medence belseje felé csökken, mind időben, vagyis a rétegsorban dokumentálható változások szemléltetésében. Az egyes folyamatok bonyolultságát jól szemlélteti az átlag és a szórás összefüggése, a varianciahányados.

#### A II/b telepcsoport ritkaelemeinek ismertetése

Az egyes elemeket Szádeczky—Kardoss E. (8) geokémiai rendszerének megfelelő csoportosításban tárgyaljuk, az átlagértékeket Ja. E. Judovics (2) által közölt barnaköszén átlagokkal hasonlítottuk össze.

#### Sziderofil elemek

**Nikkel.** A 100 ppm-s átlag mintegy háromszorososa a Judovics-féle átlagnak (28 ppm). Viszonylag egyenletesen oszlik el az egész területen, a statisztikai próbák alapján a fúrások átlagai között (kivéve a péremi alacsony koncentrációt) nincs szignifikáns különbség és határozott szállítási irány sem jelölhető ki. Hasonló képet mutat a szórások területi megoszlása is. Az egyenletes területi elterjedés valószínűvé teszi, — mivel kimutathatóan a hamuban dúsul —, hogy keletkezése elsősorban a talajvíz és a szulfidok közötti reakciók eredménye a tőzegképződés és a diagenezis során (4 és 5). Rangkorreláció számítással meghatároztuk, hogy a Ni-tartalom a feké felé folyamatosan növekszik,

hasonló tendenciát mutat az S-tartalom is, míg a szerves anyag mennyisége csökken. A Bartlett-próba is a folyamat hasonlóságára utalt, valószínűsíthetjük a felszálló oldatokban történő szállítást.

#### Kalkofil elemek

**Réz.** Átlaga 118 ppm, szintén háromszoros dúsulást mutat (38 ppm). Igen egyenletes területi eloszlása, a kis variációs együttható, a feké felé jelentkező dúsulás hasonló a nikkeléhez és feldúsulási folyamatuk — elsősorban a talajvíz és a szulfidok közötti reakció —, azonos (5). A peremeken jelentkező magasabb szórásértékek elsősorban a telepcsoport változékonyabb összetételével magyarázható.

**Cink.** Átlagkoncentrációja 320 ppm, jelentősen nagyobb az átlagosnál (160 ppm). Területi elterjedése nem olyan egyenletes, mint a Cu és Ni esetében, a szórás területi változásában sem ismerhető fel határozott törvényszerűség. Jelentős feldúsulás jelentkezik a terület ÉNy-i részén (665 ppm), valamint DK-en. Feltételezve, hogy hasonlóan a Cu és Ni-hez, a Zn-t az oldatokból elsősorban a szerves anyagból keletkezett kénhidrogén csapja ki (5), az említettekől eltérő területi elterjedés az előzőeken felül jelentős mértékű beszállítását is feltételez. A Zn ionpotenciálja szerint a hidrolititek és karbonátos kőzetek határára halmozódik fel (8), ezért elképzelhető, hogy a Mesterberek, illetve Obarok irányából áthalmozott agyagos-bauxitos kőzetek fekéképződésményei jelentették a Zn-feldúsulás forrását és felszíni oldatok szállították a medencébe. Az előzőekben tárgyalt elemektől eltérően nem tapasztaltuk a feké felé való dúsulást.

**Gallium.** Az irodalmi adatok (4, 5, 6, 8) minden esetben jellemző példaként említik az Al, és a Ga geokémiai kapcsolatát, ezért meglepő, hogy a II/b telepcsoport szenei a viszonylag magas Al-tartalom (25—35%) mellett — bár a szoros geokémiai kapcsolat kimutatható —, nem tartalmaznak jelentős mennyiségű Ga-t. Míg az agyagok átlagos Ga:Al aránya  $1,8-1,9 \cdot 10^{-4}$ ,



Nagygyházán az agyagos összetételű szénhamukban ez csak  $0,6-0,8 \cdot 10^{-4}$  (6). Az Al mellett a Ga egy része szoros kapcsolatot mutat az Fe-vel is, bár ez még további bizonyítást igényel. A nagygyházai Ga átlag 25 ppm (max. 48 ppm), mely megegyezik Judovics átlagával és nagyságrendileg azonos az agyagokéval (19 ppm). A területi elterjedésében megfigyelhető egy D—DK-i maximum, a koncentráció É—ÉNy felé csökken, a szórás is hasonló tendenciát mutat, a szállítás feltételezett iránya közel azonos a bauxit feltételezett áthalmazódási irányával, utalva a lepusztítási terület azonosságára.

#### Litofil elemek

**Berillium.** A nagygyházai II/b telepcsoport szenei Be-ben igen szegények, átlag 7 ppm, szemben a Judovics féle 22 ppm-es értékkel. Az alacsony koncentráció következtében az elemzések és ezek alapján kiértékelés is jelentős bizonytalanságot takar, ezért komolyabb következtetéseket nem vonunk le, csupán megjegyezzük, hogy a koncentráció ÉK felé csökken.

#### Pegmatofil elemek

**Cirkonium.** Koncentrációja (300 ppm) jelentős dúsulást mutat (120 ppm) az átlaghoz viszonyítva. A szekben történő feldúsulásának mechanizmusa kevésbé tisztázott. Területünkön a Zr felhalmazódásának két útja feltételezhető: 1. részben mechanikusan szállított, finoman dszpergált törmeléként, cirkon formájában került a tőzegképződés idején a lápba; 2. mint agyagok és bauxitok állandóan jelenlévő kísérő eleme (ionrádiusza, ionpotenciálja közelítőleg azonos az Al, Ti és Ga-mal (4, 6, 8), a szén kiindulási anyagául szolgáló tőzeggel együtt felhalmazódó agyagban, illetve részben kolloidális formában került a lápba (5). Felhalmazódásának kettősségére utal az egyes feldúsulásoknak a telepben elfoglalt helyzettől való függetlensége is. A K—DK-i részen megfigyelhető jelentős feldúsulástól (541 ppm) eltekintve egyenletesen oszlik el a területen, jelezve az Al-hoz hasonló szállítási irányt, majd a láp belseje felé a nyugodt egyenletes eloszlást.

**Vanádium.** A II/b telepcsoport egyik legfigyelemre méltóbb ritkaeleme, jelentős mértékben (260 ppm) dúsul a szénhamuban. Bár a geokémiai irodalom (3, 5, 8) a V szénbeni feldúsulását részletesen tárgyalja, mechanizmusát egyértelműen nem tisztázták. Biofil jelleget folytán a klorofilből keletkezett porfinin vegyületek jelentős mértékben kötik meg (3), ugyanakkor könnyen oldódó vegyületei könnyen migrálnak és az üledékképződés során az agyagásványok adszorbeálják, valószínűleg V-kation formájában. A bauxitokban inkább  $VO_4$ -anionok formájában található (8), esetleg szerves zárványokban. Genetikájának ez a kettőssége jelentkezik Nagygyházán is, kapcsolata a hamuval nem olyan szoros, mint a többi elem esetében,

jelezve a szerves anyag jelentékeny dúsító hatását. Területi elterjedése, változékonysága (szórása) követi az egykori láp körvonalait és a medence belseje felé a koncentráció fokozatosan csökken. Az elemtartalom és a telepbeni helyzet között szoros kapcsolat van, a peremi és fekü közeli részek V-ban dúsabbak, ezek a részek kerültek először kapcsolatba a V-hordozó oldatokkal.

**Króm.** Átlagos koncentrációja 204 ppm, ez hatszoros dúsulást jelent (32 ppm). Bár helyenként a szénben igen magas koncentrációkat tapasztaltak (8), elsődlegesen feldúsulásra mégsem a szerves anyaghoz, hanem a szervesetlen komponensekhez kapcsolódik. A szilikátokból a Cr viszonylag könnyen kioldódik és a hidrolititekben az Al-t helyettesítheti (6, 8). A nagygyházai medencébe is feltehetően az agyagos kőzetekkel került be a bróm, főként a magas Al-tartalmú hamukban dúsul. Területi elterjedése változó, világosan kijelölhető a DK-felőli dúsulás, illetve szállítás, valamint a fekü közeli dúsulás. A statisztikai próbák eredménye a folyamat viszonylagos homogenitására utal.

**Molibdén.** Koncentrációja 26 ppm, csak kis mértékben haladja meg az átlagost. Feldúsulási mechanizmusának ismeretéhez figyelembe kell venni, hogy bár a szekben elsősorban a szerves anyagban koncentrálódik, a szénülés során Mo kiszabadulhat és szulfidá alakul át, ezért megtalálhatjuk mind a huminsavakkal alkotott metalloorganikus komplexeket, mind a vassulfidban elszórt jordisitet ( $MoS_2$  (3)). Ez a többi tárgyalt elemtől eltérő dúsulási mechanizmus az egyik okozója a területi elterjedés szeszélyességének, a jelenleg tapasztalt koncentrációk nem definiálhatók egyértelműen, sem medencén kívüli beszállításal, vagy a talajvíz emelkedésével összefüggő fokozatos adszorbción. Hasonlóképpen nem függ a koncentráció a telepbeni helyzettől sem. A Mo esetében még a hamutartalommal való összefüggés is feltételes, további pontosításra szorul.

#### Következtetések

Bár a terület komplex geokémiai értékelése még folyamatban van, a jelenlegi ismereteink alapján megállapíthatjuk, hogy a vizsgált elemek, az egy Ga kivételével, az átlagost jelentősen meghaladó dúsulást mutatnak a II/b telepcsoportban. A feldúsulásuk feltételezhető mechanizmusa szerint az alábbi csoportokat különíthetjük el:

1. A hamu szialitos alkotóihoz (elsősorban a kaolinithez) kapcsolódó elemek — Ga, Cr, Zr, Be (?), Zn (részben) —, melyekre jellemzők a DK-felőli beszállítás és dúsulás. Ezek az elemek a tőzeggel egyidejűleg felhalmazódott agyagokkal kerültek a lápba, illetve kisebb mértékben az agyagok adszorbeálták a diagenézis során. Minden esetben kimutathatók a koncentráció-összefüggések a telepbeni helyzettel.



2. A tőzegképződés, valamint a diagenézis során a talajvíz és a szénhamu szulfidjai közötti reakciók eredményeként dúsuló elemek — Cu, Ni, Zn (részben) —. Ezekre jellemző a jelentős anomáliák nélküli egyenletes területi elterjedés, kis változékonysággal. A koncentráció változása szintén összefügg a telepbeni helyzettel.
3. A szervetlen anyag mellett jelentős szerepet játszik a szerves anyag dúsító hatása is. A V elsősorban agyagosabb részeken dúsul, koncentrációja a peremektől a medence belseje felé fokozatosan csökken, míg a szulfidokhoz kapcsolódó Mo esetében az eloszlás, jelenlegi ismereteink szerint, nem mutat világosan felismerhető összefüggéseket.

- [1] *Falus G.*: A nagygyházai széntelepes összlet ritka elemeinek matematikai-statisztikai vizsgálatát. Kézirat. 1975.
- [2] *Judovics, Ja. E.*: Szrednyije szoderzsanyija elementov-primeszej v iszkopajemöh ugljah. Geohimija 8. (1972)
- [3] *Manszkaja, Sz. M.—Drozdova, T. V.*: Himija organicseszkogo vescsesztva. Nauka Moszkva, 196
- [4] *Mason*: Principles of geochemistry.
- [5] *Nicholls, G. D.*: The geochemistry of coal-bearing strata. In „Coal and coal-bearing strata” (ed.: Murchinson and Westol). Edingburgh. 1968.
- [6] *Ronov, A. B.—Migdisov, A. A.*: Osznovnünje csertü geohimii elementov-gidrolizatov. Geohimija 2. (1965)
- [7] *Sarapov*: Primenenyenije matematycseszknoj sztatycsytiki v geologii.
- [8] *Szádeczky-Kardoss E.*: Geokémia. Akad. Kiad. Budapest. 1955.

### Геохимические исследования нижней группы угольных пластов на месторождении Надьедьхаза

д-р Г. Фалуш

В рамках комплексных исследований, проведенных между 1973 и 1977 гг., по 162 образцам, взятым из II буровых скважин изучалось содержание редких и рассеянных элементов в нижней группе угольных пластов II/б. На основании математическо-статистического изучения результатов количественных анализов на II элементов — В, Сг, Ве, Си, Га, Ла, Мо, Ни, V, Zn, Zr —, можно сделать вывод, что эти элементы, за исключением бора, обогащаются в золе угля и обнаруживают логнормальное распределение. Подсчитанные для отдельных элементов средние концентрации в значительной мере превышают средние величины, известные по литературным данным. В итогах проведенных автором исследований можно было сделать следующие выводы:

- для элементов, приуроченных к сиаллитовым компонентам золы (преимущественно к каолиниту), — Ga, Сг, Zr, Ве(?), Zn (частично) — характерен привнос с юго-восточного направления и обогащение. Эти элементы попали в болото с глинами, накопившимися вместе с торфом, или же, в меньшей мере, они адсорбировались глинами в процессе диагенеза. Во всех этих случаях выявляется взаимосвязь концентрации с местоположением образца внутри пласта
- элементы Cu, Ni, и Zn, не обнаруживающие какие-либо значительные аномалии и равномерно распределенные по площади, были обогащены в основном при торфообразовании и диагнезе в результате реакций между подземными водами и сульфидными компонентами золы угля
- наряду с не органическими компонентами значительную роль могло сыграть также и обогатительное влияние органики, но этого выявить однозначно не представлялось возможным.