

**Varga Andrea: Geokémia olvasóleckék
6. olvasólecke****Az elemek geokémiai csoportosítása II.**

Az olvasólecke célja: az elemek geokémiai tulajdonság szerinti csoportosítási lehetőségeinek bemutatása, ismeretnyújtás az általánosan használt csoportokról és szakkifejezésekről (magyar, angol) áttekintése; az összefüggések ismeretében támogatás nyújtása a természetben előforduló elemek geokémiai tulajdonságok szerinti csoportjainak alkalmazásához az adatértelmezésben (a feldolgozáshoz szükséges idő kb. 50 perc)

Az elemek csoportosítása gyakoriság és geokémiai tulajdonság alapján

A napjainkban általánosan használt geokémiai rendszerezés az elemeket a földkéregbeli gyakoriságukon túl (major és minor főelemek, nyomelemek) a kémiai és a geokémiai tulajdonságaik alapján csoportosítja. Ezeket figyelembe véve nyolc nagyobb csoportnak van kiemelt jelentősége: **(1) illó elemek, (2) félig illó elemek, (3) nagy ionsugarú litofil elemek, (4) az átmenetifémek első sora, (5) nagy térerejű elemek, (6) platinacsoport elemei, (7) ritkaföldfémek (lantanida és rokon), (8) aktinidák** (aktinida ritkaföldfémek).

Tulajdonság szerinti csoport	Hely a periódusos rendszerben	Példák
<i>Illó elemek</i>	<i>(s- és) p-mező</i>	<i>H, N, Ar</i>
<i>Félig illó elemek</i>	<i>p-mező</i>	<i>C, S, Cl</i>
<i>Nagy ionsugarú litofil elemek</i>	<i>s-mező (alkáli- és alkáliföldfémek)</i>	<i>K, Rb, Sr</i>
<i>Átmenetifémek első sora</i>	<i>d-mező (első sor)</i>	<i>Cr, Ni, Zn</i>
<i>Nagy térerejű elemek</i>	<i>d-mező</i>	<i>Zr, Hf, Nb</i>
<i>Platinacsoport elemei</i>	<i>d-mező</i>	<i>Ru, Pd, Pt</i>
<i>Ritkaföldfémek (RFF) + rokon</i>	<i>(d- és) f-mező első sora</i>	<i>La, Eu, Ce Y</i>
<i>Aktinidák (aktinida RFF)</i>	<i>f-mező második sora</i>	<i>Th, U</i>

Ezek a csoportok helyenként átfedhetnek (pl. ritkaföldfémek és rokon elemek együttes tárgyalása az aktinidákkal, a platinacsoport összevonása a nemesfém arannyal), továbbá egy-egy elemet (pl. ólom,

bór) önmagában is tárgyalni szoktak jellegzetes geokémiai viselkedése miatt. A következőkben a geokémiai adatértelmezés szempontjából kiemelkedő elemcsoportok, illetve elemek tulajdonságait ismerhetjük meg.

The periodic table is color-coded to show different groups of elements:

- illó elemek** (volatile elements): H, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.
- félilló elemek** (semi-volatile elements): Li, Be, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br, I, At.
- nagy ionsugarú litofil elemek** (large ionic radius lithophilic elements): Na, Mg, K, Ca, Sr, Ba, La, Cs, Fr.
- átmenetifémek első sora** (first row of transition metals): Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.
- nagy térerejű elemek** (large space-filling elements): Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Bi, Po, At, Rn.
- platinacsoport elemei** (platinum group elements): Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.
- ritkaföldfémek (lantanida és rokon)** (rare earth elements, lanthanides and relatives): Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- aktinida ritkaföldfémek** (actinide rare earth elements): Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

Legend:

- gáz (20 °C-on) (gas at 20 °C)
- folyadék (20 °C-on) (liquid at 20 °C)
- illó elemek (volatile elements)
- félilló elemek (semi-volatile elements)
- nagy ionsugarú litofil elemek (large ionic radius lithophilic elements)
- átmenetifémek első sora (first row of transition metals)
- nagy térerejű elemek (large space-filling elements)
- platinacsoport elemei (platinum group elements)
- ritkaföldfémek (lantanida és rokon) (rare earth elements, lanthanides and relatives)
- aktinida ritkaföldfémek (actinide rare earth elements)

Az elemek geokémiai osztályozása a földkéregbeli gyakoriság és tulajdonság szerint

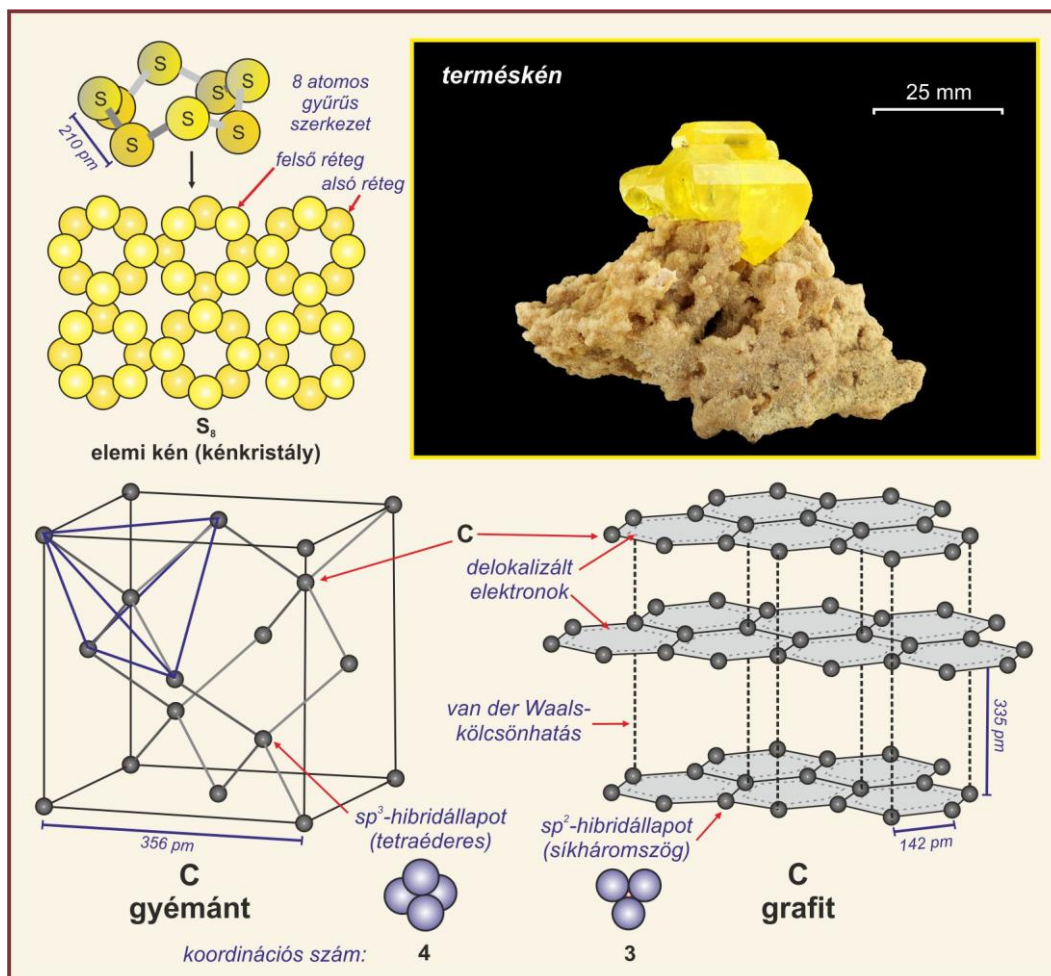
Az **illó elemek** (H, N, nemesgázok) – szinte teljesen átfedve a Goldschmidt-féle atmotofil elemekkel – többsége kémiailag inert gáz, így a Földön az atmoszféra összetételének meghatározásában játszanak kiemelkedő szerepet. A nemesgázok vegyértékhéja zárt, ezért kémiai reakcióhajlamuk nagyon gyenge, természetes körülmények között gyakorlatilag elhanyagolható. Ezt tükrözi, hogy kémiailag nem kötődnek ásványokhoz és kőzetekhez, ezért koncentrációjuk a

szilárd földi szférákban általában nagyon kicsi. Habár közvetlenül nem kapcsolódnak szilárd fázisokhoz, azok felszínén gyenge másodrendű kötést kialakítva adszorbeálódhatnak (fiziszorpció), továbbá fluidumzárványok komponenseként csapdázódhatnak. Radioaktív nuklidok (pl. ^3H , ^{40}K , ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U) bomlása során keletkezhetnek (pl. ^3He , ^{40}Ar , ^{220}Rn , ^{219}Rn , ^{222}Rn : radon), ezért izotópgeokémiai vonatkozásuk kiemelkedő jelentőségű. A nemesgázok a levegővel érintkező természetes vizekben nagyon kis mennyiségben oldódnak (fizikai oldódás), ezért – a beszivárgást követően – a felszín alatti vizek kora meghatározható nemesgáz izotópok segítségével (pl. néhány éves időtávon belül: ^{85}Kr ; 0–60 év időtartam, beszivárgási kor: $^3\text{H}/^3\text{He}$; néhány 100 év: ^{39}Ar ; idős vizek kora ~400 ezer évig: ^{81}Kr).

A molekuláris nitrogén (N_2) a nagyon erős N–N kapcsolat (háromszoros kovalens kötés) miatt szintén nem reakcióképes, ezért a légkör fő összetevője. A nemesgázoktól eltérően azonban más elemekkel kovalens kötésű vegyületeket képez (pl. ammónia: NH_3 , nitrogén-oxidok). Szilikátásványokban az ammóniumion (NH_4^+) a káliumiont (K^+) helyettesítheti. Vizes oldatokban pedig a nitrogén gyakran nitrátion (NO_3^-) formájában van jelen. Mivel a nitrogén a fehérjék és a nukleinsavak egyik fontos komponense, a szerves anyag átalakulását vizsgáló kutatásokban kitüntetett szerepet kap (pl. stabilizotóp-geokémia, szerves geokémia).

A **félig illó elemek** részben fluidumként vagy gáz fázisban jelennek meg (pl. F_2 , Cl_2 , Br_2), részben illékony vegyületeket formálnak (pl. CO_2 , SO_2). Szoros értelemben azonban nem minden elem illékony ebben a csoportban, hiszen a szén elemi állapotban erősen refraktórikus (a gyémánt és a grafit olvadáspontja magas). A halogének (fluor, klór, bróm, jód) elsőrendű kovalens kötéssel kétatomos molekulákat alkotnak. Az apoláris molekulák között gyenge másodrendű kötőerők léphetnek fel, ezért a fluor és a klór szobahőmérsékleten és normál légköri nyomáson gáz, a növekvő molekulatömeg miatt a bróm cseppfolyós, a jód viszont szilárd halmazállapotú. A halogénelemek ns^2np^5 elektronszerkezetük miatt nagy elektonegativitásúak, vegyületeikben egyszeres negatív töltésű anionként jelennek meg (pl. F^- , Cl^-), elsősorban a tengervízben koncentrálnak.

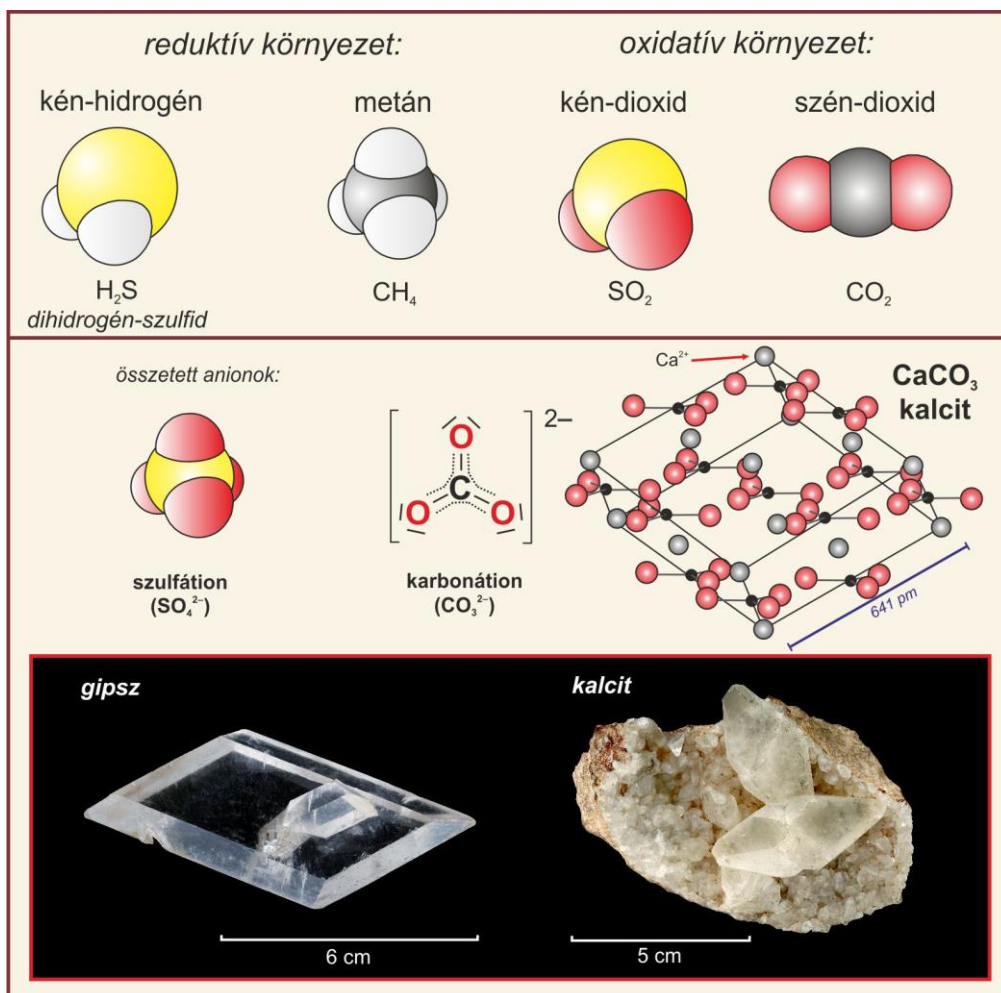
A félig illó elemek csoportjában a szénhez hasonlóan a kén is szilárd elemi formában, de oxigénnel illékony molekulákat alkot (pl. SO_2 , SO_3). Vulkáni működéshez kapcsolódva a magmában oldódó illók kigázosodásakor – vízgőzzel együtt – jelentős mennyiségű SO_2 és CO_2 juthat a légkörbe. Ezek az elemek gyakran olyan összetett anionok központi atomjaiként szerepelnek (pl. CO_3^{2-} , SO_4^{2-}), amelyek a természetes vizes rendszerekben mobilisak. Az oldott szulfátion szintén a tengervízben koncentrálnak.



A félig illó elemek csoportjába tartozó kén (S) és szén (C) elemi formában szilárd, kristályos anyag. A természetes molekularácsban, a gyémánt és a grafit atomrácsban kristályosodik. Ásványfotó (Koch Sándor Ásványgyűjtemény, készítette: Pál-Molnár E.): természetes (S), Agrigento (Szicília, Olaszország); a sárga kénkristályok aragoniton (CaCO_3) ülnek. Az elméleti háttér itt megtalálható: <http://eta.bibl.u-szeged.hu/2088/>

A nagy ionsugarú litofil elemek (large-ion-lithophile elements, LILE) közé az alkálifémek és az alkáliföldfémek tartoznak, gyakoriságukat tekintve főelemek és nyomelemek egyaránt megtalálhatók a csoportban. Ezek a periódusos rendszer I. és II. főcsoportjában foglalnak helyet (Ia. és IIa), elektronszerkezetük ns^1 (alkálifémek, pl. K, Rb) és ns^2 (alkáliföldfémek, pl. Sr, Ba) általános formában írható le, azaz az s-mezőben találhatók meg. Kis elektronegativitás (<1) és kis **ionpotenciál** (azaz ionméret/iontöltés arány) jellemzi őket, ezért kationokat képeznek (+1 vagy +2 töltéssel). Többnyire ionos (vagy erősen ionos jellegű) kémiai kötést alkotnak vegyületeket. Ezt a kötést a víz, mint

poláris oldószer általában könnyen fel tudja bontani (ion-dipól kölcsönhatás, hidratáció), ezért a nagy ionsugarú litofil elemek vizes oldatokban viszonylag jól oldódnak, metamorfózis és kémiai mállás során mobilisak.



A kén és a szén az oxigén elérhetőségétől függően különböző illékony vegyületeket formálnak. Ezek az elemek összetett anionok központi atomjaiként szintén megjelennek, kationokkal (pl. alkálifém, alkáliföldfém, átmenetifém) önálló ásványokat képeznek. Ásványfotók (Koch Sándor Ásványgyűjtemény, készítette: Pál-Molnár E.): gipsz ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Gánt; kalcit ($CaCO_3$) szkaleonéderekből álló kontakt ikerkristályok, Kis-Sváb-hegy (ma Martinovics-hegy), Buda. Az elméleti háttér itt megtalálható: <http://eta.bibl.u-szeged.hu/2088/>

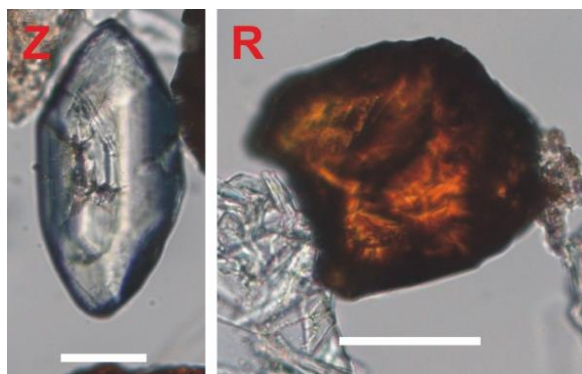
A nagyobb rendszámú alkáli- és alkáliföldfémek (pl. Rb, Cs; Sr, Ba) nagy ionsugara miatt energetikailag kedvezőtlen, hogy a magmás kristályosodás során először kikristályosodó ásványokba helyettesítő nyomelemként beépüljenek. Ezek az elemek ezért az olvadékban

(szilikátos magmában) koncentrálnak, azaz inkompatibilisként viselkednek. A LIL elemek (pl. ^{40}K , ^{87}Rb , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) izotópgeokémiai vonatkozása szintén kiemelkedő jelentőségű.

Az átmenetifémeket a periódusos rendszer mellékcsoportjainak d-mezőjében találjuk, ahol a belső (telítetlen) héjon a d pályák épülnek ki. Ez a kapcsolódó elemeknél sok kémiai hasonlóságot eredményez. Általános jellemzőjük a változó vegyérték (iontöltés), azaz egy elem többféle oxidációs állapotban fordulhat elő a természetben. Geokémiai szempontból külön csoportot alkotnak az átmenetifémek első sorának elemei, a nagy térerejű elemek, továbbá a platinacsoport elemei.

Az **átmenetifémek első sorát (the first series transition metals) alkotó elemek** között főelemeket és nyomelemeket egyaránt találunk. A geokémiai csoport elemei (pl. V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) **különösen érzékenyen jelzik a környezet oxigén-ellátottságát**, azaz redoxi viszonyait (pl. oxidatív vagy redukzív környezet). Erre kiváló példa a főelem vas: a fémes vas (Fe) oxidációs száma: 0; redukzív környezetben ferro-ion (Fe^{2+}) fordul elő +2 oxidációs számmal; oxidatív környezetben ferri-ion (Fe^{3+}) jelenik meg +3 oxidációs számmal. Vizes közegben való oldhatóságukat szintén meghatározza a vegyérték: a Fe(II)- és a Mn(II)-ionok jól oldódnak, a Fe(III)- és a Mn(IV)-ionok viszont vízben nagyon rosszul oldódó oxidokat és hidroxidokat képeznek. A csoport tagjai magmás kompatibilitás szempontjából sem viselkednek egységesen. A Ti, a Cu és a Zn bazaltos összetételű magmában mérsékelten inkompatibilis, a Cr, a Ni és a Co viszont erősen kompatibilis.

A **nagy térerejű nyomelemek (high field strength elements, HFSE)** kozmokémiai szempontból erősen refraktórikus elemek (Zr, Hf, Nb, Ta), bazaltos magmás rendszerekben mérsékelten, illetve erősen inkompatibilis viselkedésűek. Méretükhöz képest nagy iontöltéssel rendelkeznek (+4, +5, +6), azaz nagy az ionpotenciáljuk, így általában nem helyettesítenek gyakori főelemeket. Vegyületeikben kovalens jellegű kötésekkel létesítenek, ezért vizes közegben nem mobilisak. Leggyakoribb hordozó ásványaik a cirkon (Zr, Hf) és a Ti-ásványok (pl. rutil, titanit; Nb, Ta).



Cirkon (ZrSiO_4 ; Z) és rutil (TiO_2 ; R) jura időszaki homokkőből szeparálva (a méretarány 50 mikrométer)

A **platinacsoport (Platinum-group elements, PGE)** elemei olyan ritka átmenetifémeket tartalmaznak, amelyek elemi formában is előfordulnak a természetben, ezért helyenként a nemesfémek közé tartozó arannyal (Au) összevonva szokták tárgyalni őket. Két alcsoportba sorolhatók: a ruténium (Ru), a ródium (Rh) és a palládium (Pd) a *könnyű platinafémeket* alkotja, míg az ozmium (Os), az irídium (Ir) és a platina (Pt) a *nehéz platinafémek* közé tartozik. Jellemzően sziderofil tulajdonságú elemek, amelyek döntően a földmagban koncentrálnak, de bizonyos esetekben kalkofil jellegűek (szulfidos érceket képezhetnek), ezért ultrabázikus–bázikus kőzetekben a szulfidfázisban dúsulhatnak.

Kémiai és geokémiai értelemben hasonló tulajdonságú az ittrium (Y), a szkandium (Sc), a lantán (La) és az azt követő 14 elem, a lantanidák (lantánszerűek), amelyek közösen alkotják **a ritkaföldfémek (RFF, angolul: Rare Earth Elements, REE)** tágabb csoportját. A lantanidák (f-mező első sora) ezüstös színű vagy halványsárga, viszonylag puha fémek (Ce: cérium, Pr: prazeodímium, Nd: neodímium, Pm: prométium, Sm: szamárium, Eu: európium, Gd: gadolínium, Tb: terbium, Dy: diszprózium, Ho: holmium, Er: erbium, Tm: túlium, Yb: itterbium, Lu: lutécium). A geokémiai RFF elemeloszlási diagramokon – a növekvő rendszámnak megfelelően – a lantán és a lantanidák koncentrációját szokták ábrázolni. Az értelmezésben általában két csoportra osztják őket, megkülönböztetik a könnyű (La–Sm) és a nehéz (Gd–Lu) ritkaföldfémeket.

A ritkaföldfémek általában nyomnyi mennyiségben (összesen néhány 10–100 ppm) fordulnak elő a földkéregben – részben erre utal az összefoglaló nevük –, valójában azonban nem ritkák. Ez alól a prométium a kivétel, mert ez a természetben nem fordul elő számottevő mennyiségben, hanem a nukleáris reaktorokban az urán maghasadása során képződik, ezért a kiégett fűtőanyagokban található meg.

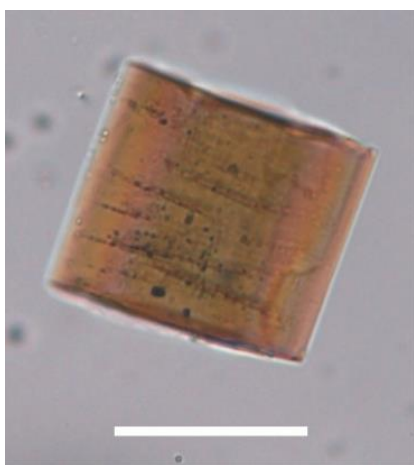
A ritkaföldfémek vegyületeikben ionos jellegű kötéseket létesítenek (töltésük általában +3), az azonos töltés és a hasonló ionsugár miatt a természetes rendszerekben mindig együtt fordulnak elő. Általában nem alkotnak önálló ásványt, hanem helyettesítő nyomelemként lépnek be a gyakori és kőzetalkotó ásványok kristályrácsába (pl. gránát, földpátok), ahol a hasonló ionméretű kalciumiont vagy nátriumiont helyettesítik. **A Ce és az Eu a környezet oxidációs állapotától függően eltérő iontöltéssel (+4, illetve +2) rendelkezhet,** tehát ez a két ritkaföldfém változó vegyértékű. Reduktív körülmények között az Eu^{2+} ionsugara és töltése a Ca^{2+} tulajdonságainak felel meg, ezért helyettesíti azt a plagioklászban a magmás kristályosodás során. A könnyű RFF elemek erősebben inkompatibilisek, mint a nehéz RFF-ek. Az Yb, a Lu és az Y egyes ásványokban (pl. gránát) az alumíniumot helyettesíthetik a

kristályrácsban. A viszonylag nagy töltés miatt a ritkaföldfémek a vizes oldatokban kevésbé oldódnak, gyakran szilárd fázisokon kötődnek meg (adszorpció), ezért geokémiai szempontból immobilisnak tekinthetők. Több ritkaföldfém (pl. ^{147}Sm , ^{176}Lu) izotópgeokémiai vonatkozása szintén kiemelkedő jelentőségű.

Az **aktinidákhoz tartozó tórium (Th) és urán (U)** az f-mező második sorában helyezkednek el a periódusos rendszerben. Bizonyos tulajdonságaik hasonlóak a ritkaföldfémekhez (aktinida ritkaföldfémek megnevezéssel is találkozhatunk) és a HFS elemekhez, azonban ez a két elem csak radioaktív izotópok formájában ismert (pl. ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U). A hosszú felezési idejű izotópjaik kiemelt szerepet játszanak a földtörténeti léptékű korhatározásban (U–Pb rendszer). Nagy iontöltése miatt (+4, +6) mindkét elem erősen inkompatibilis a bazaltos magmás rendszerben. Vizes közegben általában rosszul oldódnak, az urán azonban oxidatív környezetben mobilizálódik. A folyamat során az urán(VI) oxigénnel uranilont (UO_2^{2+}) hoz létre, ami vízben jól oldódik.

Az **ólom (Pb)** kalkofil tulajdonságú nyomelem, de több tekintetben a LIL elemekhez hasonlóan viselkedik (pl. iontöltése általában +2, ionsugara hasonló, közepesen inkompatibilis, vízben többnyire jól oldódik). A nehéz elemek közül a leggyakoribb elem a földkéregben.

A **bór (B)** a könnyű elemek közé tartozik, koncentrációja ezért általában nehezen mérhető. Mennyisége a legtöbb kőzetben nagyon kicsi, borátok formájában a legelterjedtebb. A turmalin a leggyakoribb bórartalmú ásvány, a földkéregben található bór döntő mennyisége ehhez kapcsolható. A nagy iontöltés miatt a magmás kristályosodás során erősen inkompatibilis a viselkedése. Szubdukciós övezetekben megjelenő vulkáni kőzetekben viszonylag nagyobb mennyiségben fordulhat elő ($\text{B} > 10$ ppm), ezért a magmás geokémiában fontos indikátor elem lehet. A borátok gyakran jól oldódnak vízben, ezért a bór a tengervízben dúsuló nyomelem (borátion).



*Turmalin jura időszaki homokkőből
szeparálva (a méretarány 50 mikrométer)*

Önellenőrző kérdések (geokémiai tulajdonságok):

1. Sorolja fel (példákkal) a geokémiai tulajdonságokat tükröző elemcsoportokat!
2. Geokémiai tulajdonság szerint melyik csoportba tartoznak a nemesgázok? Milyen fontos szerepük van a geokémiában?
3. A periódusos rendszer melyik mezőjében találhatók a félig illó elemek? Mi az elkülönítésük elvi alapja?
4. Hogyan definiálható az ionpotenciál?
5. Mely elemek (fő- és nyomelemek) tartoznak a LILE csoportba?
6. Mi a töltése (előjel, vegyérték) a LIL elemeknek?
7. Mely nyomelemek helyettesítik leginkább a vasat a különböző ásványok kristályrácsában?
8. A periódusos rendszer melyik mezőjében (s, p, d, f) találhatók a nagy térerejű elemek?
9. A Föld belső szférái közül hol koncentrálnak a PG elemek?
10. A periódusos rendszer melyik mezőjében található a legtöbb ritkaföldfém?
11. Mi a ritkaföldfémek jellemző töltése vegyületeikben?
12. A jellemző +3 vegyértéken túl milyen töltéssel szerepelhetnek a ritkaföldfémek?
13. Melyik ritkaföldfém töltése lehet +4 oxidatív környezetben?
14. Az elemek geokémiai csoportosításában melyik elem mutat rokonságot a lantanidákkal?
15. Milyen iontöltés jellemző a tóriumra és az uránra?

Hasznos olvasnivalók az elemekről, továbbá a gyakori szerves és szerves vegyületek jellemzőiről:

Varga A. (2019): Híd a kémiához. A földtudományok általános, szerves és fizikai kémiai alapjai. Egyetemi tankönyv (elektronikus tananyag), Szegedi Tudományegyetem, TTIK Földrajzi és Földtudományi Intézet, Szeged
<http://eta.bibl.u-szeged.hu/2088/>

Varga A. (2019): Kémia a földrajztanításban. Geometodika: Földrajz Szakmódszertani Folyóirat 3/3, 5–18.
https://geometodika.hu/wp-content/uploads/geometodika_2019_03_tanulmany_1_VA.pdf

További ajánlott és felhasznált irodalom:

Albarède, F. (2009): Geochemistry, An Introduction, Cambridge University Press, Cambridge, Second Edition

Appelo, C. A. J., Postma, D. (2009): Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd edition, CRC Press, Fourth corrected reprint

Gill, R. (2015): Chemical Fundamentals of Geology and Environmental Geoscience, Third Edition, Wiley Blackwell

Harangi Sz., Szakmány Gy., Józsa S., Lukács R., Sági T. (2013): Magmás kőzetek és folyamatok – gyakorlati ismeretek magmás kőzetek vizsgálatához, Eötvös Loránd Tudományegyetem, ISBN 978-963-284-478-7

https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0073_magmas_kozetek/ch04s02.html

Hetényi M. (1999): Környezetgeokémia I., A hidroszféra, JATEPress

Koch S., Sztrókay K. (1994): Ásványtan I–II., 5. kiadás, Nemzeti Tankönyvkiadó

Pál-Molnár E. (2013): Az ásványok művészete, GeoLitera, SZTE TTK Földrajzi és Földtani Tanszékcsoport

Rollinson, H. (1993): Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation, Longman Group UK Ltd

Szakács S. (2008): Geokémia, Egyetemi jegyzet, Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Természettudományi és Művészeti Kar, EMTE – KPI Kiadó

Varga A., Mikes T., Raucsik B. (2009): A mecseki toarci feketepala Réka-völgyi szelvényének előzetes petrográfiai és nehézasvány-vizsgálati eredményei, Földtani Közöny 139/1, 33–54.

<https://ojs3.mtak.hu/index.php/foldtanikozlony/article/view/2774/2031>

White, W. M. (2013): Geochemistry, Wiley-Blackwell

