

Varga Andrea: Geokémia olvasóleckék
5. olvasólecke

Az elemek geokémiai csoportosítása I.

Az olvasólecke célja: az elemek geokémiai csoportosítási lehetőségeinek tisztázása az összefüggések megvilágításával, a gyakori (klasszikus és modern) csoportosítások bemutatása; támogatás nyújtása a rendezési elvek ismeretében a természetben előforduló elemek csoportokba rendezéséhez (a feldolgozáshoz szükséges idő kb. 35 perc)

Törekvések az elemek geokémiai csoportosítására

Az elemek kémiai csoportosításának kiváló eszköze a periódusos rendszer, amiben az elektronszerkezet szerint elhelyezett, rokon kémiai tulajdonságú elemek egymás közelében találhatók meg, továbbá jól kijelölhető csoportokat alkotnak (pl. alkálifémek, földfémek, halogének). A különféle geokémiai csoportosítások számos esetben erre a rendszerre épülnek, azonban a természetben megfigyelt gyakorisági viszonyok (pl. ásványok és kőzetek kémiai összetétele) és tulajdonságok (pl. stabilitás, magmás kristályosodás vagy kémiai mállás során megfigyelt változások) leírásához egyéb szempontokat is figyelembe kell venni. Ez könnyen szemléltethető a vas viselkedését bemutató általános példával. A vas a periódusos rendszerben az átmenetifémek első sorában helyezkedik el, elemi állapotban az oxidációs száma nulla (fémes vas), oxidáció hatására azonban vegyértéke megváltozik (+2 vagy +3).

Amíg a periódusos rendszer semleges atomok (elemek) rendszere, a geokémiai jelleg a semleges atom és a különböző vegyértékű ionjai között eltérő lehet: a fémes vas (Fe^0) a földfelszínen nem stabil (a földmagban dúsul), redukzív környezetben kétvegyértékű formája (Fe^{2+}) képez vegyületeket (pl. szulfidos érceket), oxidatív környezetben (pl. felszíni viszonyok között) viszont háromvegyértékű formában (Fe^{3+}) lesz stabil. Egyértelmű tehát, hogy a kémiai csoportosítás önmagában nem elegendő számos geológiai probléma értelmezésére, ezért a geokémiában a szakterületre illeszkedő csoportosítási rendszerek kidolgozására volt szükség.

A különböző geofázisokban, azaz geoszférákban (pl. atmoszféra, hidroszféra, litoszféra) megfigyelt gyakoriságok alapja az elemek adott formáinak rokon viselkedése. Nem véletlen, hogy a gyakori geokémiai csoportosítások rendszerezési szempontjai is erre épülnek. Az adott környezetben hasonló viselkedés – például a közös dúsulás (együttes megjelenés) – az elemek geokémiai tulajdonságainak hasonlóságára vezethető vissza.

A korai geokémiai csoportosítások az elemeket két csoportba osztották: a földkéregben (úgynevezett *petrogén* vagy *exogeoszfer*) és a Föld belsejében (úgynevezett *metallogén* vagy *endogeoszfer*) dúsuló elemeket különböztetnek meg. A bonyolultabb rendszerezések több szempontot (pl. az elemek földfelszíni viselkedése, közetalkotó jelleg, stabilitás, ércképződés jellege) is figyelembe vettek, ezért az osztályozáskor 4–10 geokémiai elemcsoportot különítettek el. Ezek többsége azonban ma már csupán tudománytörténeti jelentőségű (pl. a magyar vonatkozású Szádeczky-Kardoss-féle rendszer).

A modern geokémia az elemek csoportosításakor elsősorban a **nukleáris tulajdonságokat**, a kondenzációhoz kapcsolódó **illékonyságot** (kozmozémia; aszteroidák, bolygók/holdak, meteoritok összetétele), a természetben megfigyelhető dúsulások jellegét („**affinitás**”, pl. Goldschmidt rendszere), a magmás kristályosodás során megfigyelt viselkedést („**kompatibilitás**”) és a földkéregben, illetve egyéb fő rezervoároknak (pl. talajban, folyókban) megfigyelt **gyakoriságot** veszi alapul.

Osztályozási szempont	Csoportok	Példák
Nukleáris tulajdonság	<i>stabilis</i> <i>radioaktív</i>	^1H , ^2H , ^{16}O , ^{32}S ^3H , ^{14}C , ^{238}U
Kondenzációs hőmérséklet	<i>illó</i> <i>refraktórikus</i>	<i>Pb</i> , <i>Na</i> , <i>K</i> , <i>P</i> , <i>Mn</i> , <i>Cu</i> <i>W</i> , <i>Zr</i> , <i>Hf</i> , <i>Al</i> , <i>Ca</i> , <i>Ti</i>
Affinitás (Goldschmidt-féle)	<i>sziderofil</i> <i>kalkofil</i> <i>litofil</i> <i>atmofil</i>	<i>Mn</i> , <i>Fe</i> , <i>Co</i> , <i>Ni</i> , <i>Pt</i> <i>Cu</i> , <i>Zn</i> , <i>Hg</i> , <i>As</i> , <i>S</i> <i>Si</i> , <i>Al</i> , <i>Ca</i> , <i>K</i> , <i>Na</i> , <i>Ti</i> <i>N</i> , <i>He</i> , <i>Ne</i> , <i>Ar</i> , <i>Kr</i>
Kompatibilitás (magma)	<i>kompatibilis</i> <i>inkompatibilis</i>	<i>Co</i> , <i>Ni</i> <i>La</i> , <i>Eu</i>
Gyakoriság (földkéreg)	<i>főelem</i> <i>nyomelem</i>	<i>Si</i> , <i>Al</i> , <i>Ti</i> , <i>Fe</i> , <i>Mn</i> , <i>Ca</i> <i>Ni</i> , <i>Rb</i> , <i>Sr</i> , <i>Zr</i> , <i>Hf</i> , <i>Y</i>

Az egyik legegyszerűbb csoportosítás a **nukleáris tulajdonság**on alapuló beosztás, ami **stabilis** (pl. H: prócium, deutérium; ^{12}C , ^{14}N) és **radioaktív** (pl. H: trícium; urán, tórium) nuklidokat vagy elemeket különböztet meg. Geokémiai szempontból mind a stabilizotópokra, mind a radioaktív izotópokra épülő kutatások széles körben elterjedt, dinamikus fejlődő részterületek.

A kozmokémiai osztályozás a **kondenzációs hőmérséklet**et (a kozmokémiai illékonyaságot) tekinti elkülönítési alapnak. A kondenzációs hőmérséklet az a hőmérséklet, amin az adott elem 50%-a szilárd halmazállapotú formában (azaz ásványként vagy közetalkotó formában) van jelen 10^{-4} bar nyomáson. A gáz–szilárd egyensúly szerint **refraktórikus**, illetve **illó** elemek különböztethetők meg. A refraktórikus elemek magasabb hőmérsékleten kondenzálódnak, mint a Mg-szilikátok és a vas-nikkel ötvözetek, azaz ezek az elemek a nagyobb hőmérsékleten kialakult korai kondenzátumokban dúsulnak. A refraktórikus elemek kondenzációs hőmérséklete 1300–1400 K-nél magasabb, az illó elemek kondenzációs hőmérséklete 1100–1300 K alatti. Mindkét csoport további alcsoportokra bontható.

Periodic table of elements color-coded by physical state and refractive index.

Legend:

- illó elemek (Gases):** Purple
- közepesen (Liquids):** Blue
- erősen (Solids):** Red

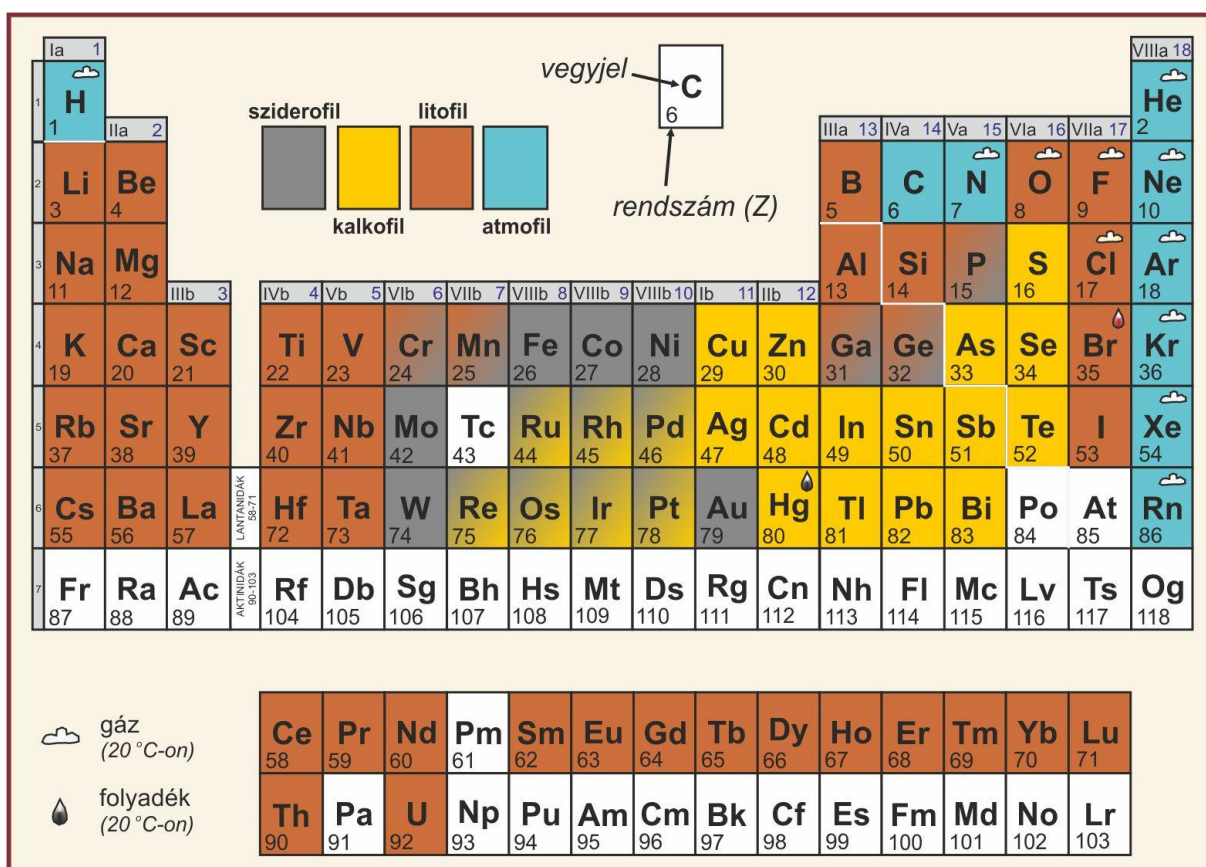
Refractive Index (refraktívus elemek):

- gyengén (Weak):** Light red
- közepesen (Medium):** Red
- erősen (Strong):** Dark red

Diagram: A box labeled **C** (Carbon) with an arrow pointing to the atomic number **6** and the label **rendszer (Z)**.

Az elemek kozmokémiai osztályozása a kondenzációs hőmérséklet (illékonyság) alapján
Erősen illó elemek: a kondenzációs hőmérsékletük 700–800 K alatti; erősen refraktórikus
elemek: a kondenzációs hőmérsékletük 1600–1700 K feletti.

Az egyik leggyakrabban használt geokémiai elemosztályozást – ami az elemek geokémiai viselkedésére, affinitására épül – *Victor Goldschmidt* mineralógus dolgozta ki, ezért ezt a csoportosítást róla nevezték el. A Földön előforduló elemeket az elsődleges hordozó fázisok (pl. földmag, földkéreg, légkör), illetve a dúsulási viszonyok szerint rendezte. A **Goldschmidt-féle osztályozás** a különböző fázisokban (földi szférákban) való megoszlás szerint négy csoportba sorolja az elemeket: **sziderofil** (a „vasat kedvelő”), **kalkofil** (ércképző, kalkogén kedvelő), **litofil** (kőzetalkotó) és **atmofil** (illékony, gázfázist kedvelő) elemeket különböztet meg.



vegyjel $\rightarrow$ C
rendszám (Z) $\rightarrow$ 6

sziderofil kalkofil litofil atmofil

gáz (20 °C-on)
folyadék (20 °C-on)

Az elemek geokémiai osztályozása Goldschmidt szerint (affinitás alapján): a sziderofil, kalkofil, litofil csoportnevek azt jelzik, hogy az adott elem inkább a fémes, a szulfidos vagy a szilikátos olvadékban dúsul. Az atmofil elemek a légkörben és a hidroszférában dúsulnak.

A sziderofil elemek elsősorban a fémes olvadékban jelennek meg, ezért a földmagban és a vasmeteoritokban koncentrálnak. Ide tartoznak például a vascsoporthoz tartozó elemek (Fe, Co, Ni), a mangán (Mn), a platinacsoport (Pt-csoport) és az arany (Au).

A kalkofil elemek (pl. Cu, Zn, Ag, Hg, S, As) a kohászati szulfidos olvadékban dúsulnak, gyakran a kénnel és rokon elemekkel (pl. As, Se, Te) képeznek vegyületeket. Számos sziderofil elem azonban kalkofil jelleget is mutat. A sziderofil elemekhez hasonlóan a kalkofil elemek a földmagban koncentrálnak, a szilikátos földövekben a mennyiségük általában kisebb. A földkéregben található szulfidos érctelepek általában nem szulfidos olvadékból kristályosodnak, hanem vizes fluidumok hozzák létre azokat.

A litofil elemek a szilikátos kéreg és köpeny, továbbá a kőmeteoritok fő alkotói (a kohászati salakban dúsuló elemek: alkálifémek, alkáliföldfémek, ritkaföldfémek, Al, Si, Ti), mennyiségük a szilikátfázisban a legnagyobb, gyakran az oxigénnel alkotnak vegyületeket. Ezekről eltérően az atmotofil elemek általában nagyon illékonyak, a földfelszínen gázokat vagy folyadékokat képeznek. Ide tartoznak a légkörben és a hidroszférában dúsuló elemek (H, C, N, nemesgázok).

*Victor **Goldschmidt** (1888–1947) norvég mineralógusként a modern geokémia és kristálykémia egyik megteremtője (a „geokémia atyja”). Az elemek földi szférákban való megoszlásának megadásához azok meteoritokban (3 fő fázist különített el: Fe–Ni ötvözet, szulfidos és szilikátos) való gyakoriságát tanulmányozta, továbbá rézérc olvasztásos kísérleteket végzett (kohófolyamatok tanulmányozása). Az évente megrendezésre kerülő geokémiai világkonferenciát róla nevezték el (<https://goldschmidt.info/>).*

A **kompatibilitás szerinti osztályozás** alapja az elemek magmás kristályosodás során megfigyelt viselkedése, pontosabban a szilárd (kristály) és a folyadék (olvadék) fázisok közötti megoszlás mértéke. Az úgynevezett kompatibilis elemek (pl. Ni, Co) előszeretettel épülnek be helyettesítőként a fő kőzetalkotó ásványok (pl. olivin, piroxén) kristályrácsába a magma kezdeti kristályosodásakor. Az inkompatibilis elemek (pl. ritkaföldfémek) inkább az olvadékban maradnak. Vegyületek képződésekor minél nagyobb az iontöltés vagy az ionsugár, az adott elem annál kevésbé épül be kőzetalkotó ásványfázisokba, azaz a magmában (olvadékban) marad. A magmás geokémiában ennek a megoszlásnak kitüntetett szerepe van, ezért ezt a 9. olvasólecke részletesebben tárgyalja majd.

A gyakoriság alapján történő rendszerezések közül széles körben elterjedt az a csoportosítás, amelyik a **földkéregbeli gyakoriság**ot vizsgálja. Ezt tekintetbe véve hagyományosan két nagy csoport jelölhető ki: a **főelemek** és a **nyomelemek**. Tágabb értelemben a **főelemek átlagos földkéregbeli koncentrációja nagyobb mint 0,1 tömeg%** (pl. Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na,

K, O; többnyire szilikátokat képeznek). Mennyiségüket általában oxidos formában és tömeg%-ban (m/m%, g/g%) adják meg a kémiai elemzéskor („major oxides in wt%”): SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O és P₂O₅. A vas mennyisége leggyakrabban összvasként (FeO_{tot} vagy Fe₂O_{3tot}) szerepel. A főelemek tovább bonthatók az úgynevezett „major” és a „minor” elemek csoportjára. A „major” főelemek átlagos koncentrációja az 1 tömeg%-ot is meghaladja a földkéregben, a „minor” főelemek (TiO₂, MnO, P₂O₅) mennyisége viszont többnyire 0,1–1 tömeg% közötti. Szűk értelemben a főelemek és a nyomelemek közötti határt 1 tömeg%-os földkéregbeli gyakoriságnál vonják meg, ezért több munkában a „minor” elemeket a nyomelemek között tárgyalják, de helyenként mikroelemként tüntetik fel őket.

vegyjel → C
rendszám (Z) → 6

„major” főelemek
„minor” főelemek

gáz (20 °C-on)
folyadék (20 °C-on)

Az elemek geokémiai osztályozása a földkéregbeli gyakoriság szerint: a főelemek

A nyomelemek átlagos földkéregbeli koncentrációja kisebb 0,1 tömeg%-nál (pl. Rb, Sr, Co, Zr, La, Eu). Koncentrációjukat elemi formában feltüntetve leggyakrabban ppm-ben (g/t: gramm pro tonna; mg/kg) adják meg. A nyomelemek részben a főelemeket



helyettesítik a kőzetalkotó ásványok kristályrácsában (pl. Co és Ni: a vasat vagy a magnéziumot az olivinben, Rb: a káliumot a muszkovitban, Sr: a kalciumot a plagioklászban vagy a kalcitban), részben véletlenszerű eloszlásban, laza kötésben vannak a szilárd fázisokban (pl. agyagásványokhoz, szerves vagy szervetlen kolloidokhoz kapcsolódva).

Önellenőrző kérdések (geokémiai csoportosítás):

1. Miért nem elegendő a kémiai csoportosítás a geokémiában?
2. Milyen fő szempontok szerint lehet geokémiai csoportokba rendezni az elemeket?
3. Sorolja fel a stabilitás szerinti csoportokat (legalább egy-egy példával)!
4. Sorolja fel a kozmokémiai csoportosítás szempontjait és csoportjait (jellemző példákkal)!
5. Milyen szempontokat vett figyelembe Goldschmidt a róla elnevezett csoportosítás kidolgozásakor?
6. Sorolja fel a Goldschmidt-féle osztályozás csoportjait (legalább egy-egy példával)!
7. Mi a különbség a sziderofil és a litofil elemek között (jellemző példákkal)?
8. Mit jelent a kompatibilitás szerinti csoportosítás? Példák segítségével jellemezze az elkülöníthető csoportokat!
9. Hogyan csoportosíthatók az elemek a földkéregbeli gyakoriság alapján (jellemző példákkal)?
10. Mit nevezünk főelemnek a geokémiában? Röviden jellemezze ezt a csoportot!

Felhasznált és ajánlott irodalom:

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

Grasselly Gy. (1995): A geokémia alapjai, Nemzeti Tankönyvkiadó, Miskolci Egyetem Bányamérnöki Kar

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

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

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

