

NYOMELEMEK

2. rész. Nyomelemek jelentősége és felhasználása

NEMECZ Ernő

Pannon Egyetem, 8002 Veszprém, Pfiók 158

A Föld kémiai összetétele.

Naprendszerünk s benne a Föld mintegy 30-40 fényév átmérőjű gázköd gravitációs összehúzódása révén keletkezett és örökölte annak kémiai összetételét, amely H, He és kevés csillagokban és szupernóva kitörés során keletkezett nehéz elemekből állott. A Föld összetétele mégis jelentősen különbözik a szoláris összetételtől, mert keletkezése során a napszél a könnyű elemek nagy részét eltávolította. A földköpenyben megmaradó elemek aránya azonban megegyezik a naprendszer összetételét képviselő kondritokéval. Míg a Nap s vele a naprendszer 98%-ka H-ből és He-ből áll (1a.ábra) a teljes Föld összetételét 1% feletti gyakorisággal sorrendben a Fe, O, Si, Mg, Ni és S alkotja. Az összes többi elem nagyon eltérő gyakorisággal a nyomelemek körébe tartozik.

Nyomelemeknek a 0,1%-nál kisebb gyakoriságú elemeket nevezik, amelyek a következő tulajdonságokkal rendelkeznek. Nem sztöchiometrikus alkatrészei valamely rendszer fázisainak. A rendszer fizikai és kémiai tulajdonságát érzékelhető mértékben nem befolyásolják.¹ Ideális oldat módjára viselkednek, engedelmessé válnak Henry törvénynek. További jelenség, hogy a földkéreg kémiaja is jelentősen különbözik a teljes Földétől, mert a köpeny anyagából különböző differenciálódási folyamatok révén jött létre és benne a 3 leggyakoribb elem sorrendben az O, Si és Al (1. ábra).

Izotópok eloszlása

A természetben stabilis és radioaktív izotópok egyaránt előfordulnak. Ahhoz, hogy az izotóp szerepét egy képződményben megbecsülhessük a mért értéket a meghatározás során először is valamely nemzetközi standardhoz viszonyítva adjuk meg:

$$\delta = (R_{\text{minta}} / R_{\text{standard}} - 1) \cdot 1000$$

R = az izotóp mennyisége a mintában és standardban. Az eredmény ezrelékben van megadva a könnyebb kezelhetőség céljából. Ha a δ értéke pozitív akkor több van belőle mint a standardban, negatív érték esetén az eset fordított. A viszonyítás H esetében a SMOWhoz (Standard Mean Ocean Water) történik:

$$\delta = \frac{({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{MINTA}} - ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}}{({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} \times 1000$$

¹ Ez alól van néhány kivétel. Pl az atmoszféra csekély CO₂ (360 ppm) tartalma nagy mértékben kiváltója az üvegházhatásnak. Ide sorolhatunk néhány nehéz elemet is, melyek szupernóvákban nélkülözhetetlenek bizonyos enzimek képződéséhez

* Email: nemeceze@internet.hu

Kérdés milyen folyamatok befolyásolják az izotópok egymáshoz viszonyított mennyiségi változását, miután láttuk, hogy kémiailag nem különböznek egymástól. Ebből a szempontból az izotópok közötti tömeg különbségek aránya, emelendő ki, különösen a kis rendszámú elemek körében. Ezekben a vibrációs energia eltérése jelentős befolyást gyakorol a fizikai, kémiai és biológiai folyamatokra és frakcionálódáshoz, az eredeti arányok megváltozásához vezet. E folyamatok lehetnek egyensúlyiak vagy kinetikaik.

Az *egyensúlyi folyamat* elosztja az izotópot a vegyületek között és az oda-vissza tartó reakciók egyenlősége miatt az izotóp mennyiségi aránya a vegyületekben változatlan. Ez nem jelenti azonban azt, hogy az izotóp a különböző vegyületekben azonos mennyiségben van, csak az arányok változatlanok. Általánosságban mondható, hogy egyensúlyi reakciók esetében a nehezebb izotóp a nagyobb energia állapotú (adott esetben oxidáltabb) vegyületben dúsul. Az a szabály is érvényesül, hogy ugyanazon vegyület nagyobb sűrűségű fázisaiban vagy fajtáiban több a nehéz izotóp. Pl. a szulfát a ³⁴S-ben gazdagabb, mint a szulfid. Hasonlóképpen a nehézvíz a vízgőz egyensúlyi kondenzációjakor a [(²H)₂¹⁸O] a folyadékban, a könnyű víz [(¹H)₂¹⁶O] a gőz fázisban gyülekezik. Általában két anyag (A és B) közötti *izotóp frakcionálási tényező* (α):

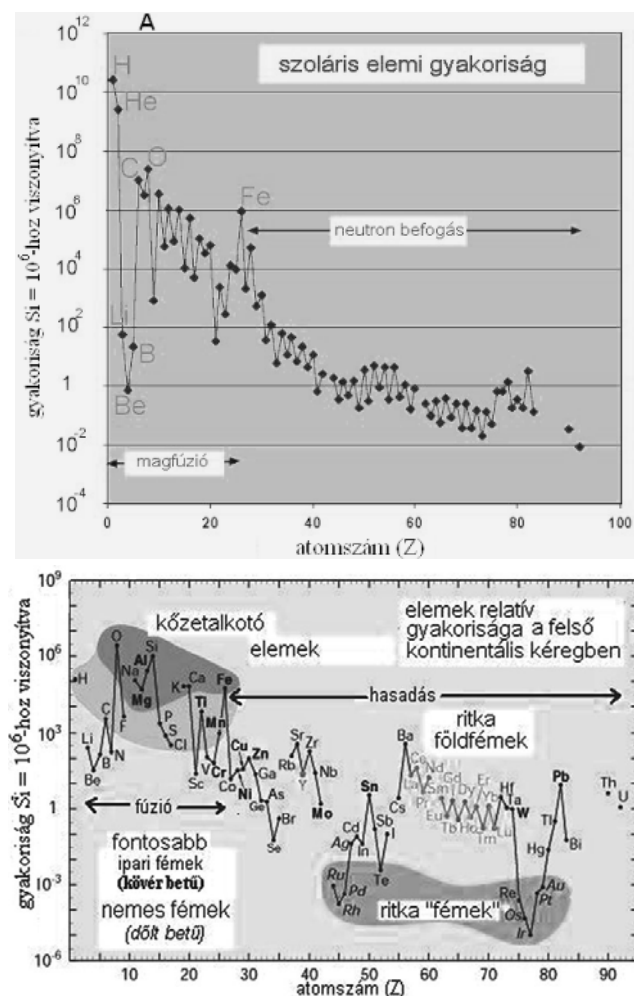
$$\alpha_{A-B} = R_A / R_B$$

amelyben R a nehezebb és könnyebb izotóp aránya. Az α értéke több tényezőtől, (kémiai összetétel, kristályszerkezet, nyomás) de különösen a hőmérséklettől függ. Víz $\alpha_{\text{f.g}}$ értéke egyensúlyi átmenet esetében 20°C-on ¹⁸O-ra 10098, ²H-ra 1,084, 0°C-on ¹⁸O-ra 1,084 és ²H-re 1,111. Mivel a H₂O minden fázisában $\alpha > 1$ felírható a következő eloszlás: $\delta^{18}\text{O}_{\text{sz}} > \delta^{18}\text{O}_{\text{f}} > \delta^{18}\text{O}_{\text{g}}$. Hasonlóképpen a következő vegyületekben a $\delta^{18}\text{O}$ értéke: $\text{CO}_2 < \text{HCO}_3 < \text{CaCO}_3$.

Ha a reakció termékei a reagáló anyagoktól fizikailag elszigetelődnek akkor az izotóp reakciók oda-vissza folyamatai már nem valósulnak meg, hanem egy irányban zajlanak és sebességük a tömegek függvénye. Ilyen esetekben az izotópok *kinetikai frakcionálódása* következik be. Általános szabály, hogy a könnyű izotópok kémiai kötése könnyebben szakadnak fel, mint a nehezebbeké s így a könnyű izotópok gyorsabban reagálnak, aminek következtében az új termékben koncentrálnak, a maradék viszont a nehezebb elemekben lesz gazdagabb. Példa erre a felhőből gyakran nem 100%-os nedvesség esetében történő csapadék kiválás.

Az izotóp kinetikai frakcionálódási tényező (α_{kin})

$$\alpha_{\text{kin}} = R_p / R_s$$



1 AB.ábra. A: Elemek gyakorisága a naprendszerben B: Elemek eloszlása a földkéregben. Mindkét ábrán 10⁶ Si-hez viszonyítva

ahol R_p és R_s a termékben (produktum) és szubsztrátumban a nehéz és könnyű izotópok aránya az izotóp dúsulási faktor (ϵ) pedig

$$\epsilon_{p-s} = (\alpha_{kin} - 1) \times 1000$$

Mivel a GMWL (Global Meteoric Water Line) egyenlet szerint a kicsapódás a felhő átlagosan 85%-os nedvesség tartalma mellett következik be, a csapadékban mintegy 10‰-es ²H dúsulás áll elő.

Számos biológiai folyamat is jó példája az izotópok kinetikai differenciálódásának. Az élő szervezetek, a kisebb energia befektetés miatt, a könnyebb izotópokat kedvelik s így a szubsztrátumokban a nehezebb és a biológiai képződményekben a könnyebb izotópok koncentrálnak. A folyamat annál kifejezettebb, minél lassúbb: a kisebb sebességű reakciók több lehetőséget adnak a szelekcióra, vagyis a biológiai folyamatok jelentősen módosíthatják az izotópok eloszlását.

Nyomelemek és izotópok gyakorlati szerepe

Az analitikai és dúsítási folyamatok fejlődésével² a nyomelemek, a stabilis és radioaktív izotópok szerepének tisztázása a körülöttünk levő világban és különféle gyakorlati

célokból való felhasználása oly kiterjedté vált, hogy ezek áttekintése is csaknem megoldhatatlan feladat. Ezért csak néhány alkalmazást említünk.

Geo-kozmozkémiai kutatás. Elsőként a geo-és kozmozkémiai kutatást kell említenem, amely elképzelhetetlen az izotóp vizsgálatok eredményei nélkül s amely az általunk elérhető környezetben a nyomelemek előfordulásáról is tájékoztat. A geokémiában a köpeny anyagának frakcionálódása révén keletkező földkéreg kémiai összetételének alakulása csakis a nyomelemek eloszlásából érthető meg. Egy kristályos szilárd és olvadék komponensekből álló rendszerben, aminő a földköpeny anyaga is, az elemek egy része a kristályos fázisba lép (kompatibilis elemek) más része a nagyobb ionsugár és töltés miatt az olvadékban gyűlik fel (inkompatibilis elemek). Utóbbiak kerülnek felszínre, felszín közelbe és a kontinentális kéreg alakítva abban jelentősen dúsulnak. Ilyenek a nagy litofil elemek (LILE) (K,Rb,Cs,Sr,Ba,Rf,Th,U) és a nagy töltésű (HFSE) elemek (Zr,Nb,Hf,Ta). A K,U,Th radioaktív izotópjainak egyik jelentős szerepe, hogy a szilárd kéregből az űrbe sugárzott hőenergia 80%-át termelik.

Kormeghatározás. A radioaktív izotópok egy –a világnézetünket is befolyásoló– alkalmazása a geológiai képződmények és archeológiai tárgyak korának meghatározása. A kormeghatározás azon az egyszerű, de rendkívül nagy körültekintéssel kivitelezendő elven alapszik, hogy a keletkezése óta a környezettől elzárt tárgyban levő radioaktív izotóp mennyisége az ismert bomlási sebességgel csökken s ebből az eredeti viszonyok ismeretében (esetleg stabilis izotóphoz viszonyítva) az eltelt időtartam kiszámítható. A geológiai képződmények korának vizsgálatában e feladatra a nagy felezési idejű izotópok alkalmasak. Néhány erre gyakrabban használt izotóp, a felezési idővel és mérendő izotóp aránnyal: ²³⁸U $t_{1/2}=4,47 \times 10^9$ év, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, e módszer pontossága 3 milliárd év esetében ± 1 millió év eltérés; ²³⁵U $t_{1/2}=7,07 \times 10^8$ év, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb; ⁴⁰K $t_{1/2}=1,28 \times 10^9$ év, ⁴⁰Ar/³⁹Ar; ⁸⁷Rb $t_{1/2}=4,8 \times 10^{10}$ év, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr; ¹⁴⁷Sm $t_{1/2}=1,06 \times 10^{11}$ év ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd; ¹⁸⁷Re $t_{1/2}=1,64 \times 10^{11}$ év, ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os.

Némely esetben más izotóp arányok engednek a képződéstől eltelt időre következtetni. Kimberliti gyémántokban mért ³He/⁴He = $3,2 \times 10^{-4}$ igen közel van a Napban mérhetőhöz ($\sim 4 \times 10^{-4}$), sőt egy Ausztráliában talált cirkon (ZrSiO₄) kristályban csaknem szoláris ³He/⁴He arányt mértek³, ami azt a következtetést engedi levonni, hogy a földkéreg képződése a Föld keletkezése után hamarosan megindult. Némely a Földön már nem létező relatív rövid felezési idejű radionuklidok (²⁶Al,⁶⁰Fe,⁵³Mn,¹²⁹I) észlelése egyes csillagokban azok fiatal korát jelzik.

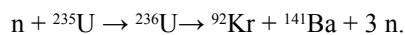
Archeológiai kor meghatározásokban, amikor szerves anyagokban sokkal kisebb időtartamokat kell meghatározni, rövidebb felezési idejű izotópok jönnek számításba. Erre a célra legmegfelelőbb a ¹⁴C izotóp, melynek felezési ideje 5730 év. Ily rövid élettartamú izotópok nem léteznének, ha folyamatosan nem képződnének. A ¹⁴C radioizotóp azonban állandóan keletkezik a felső atmoszférában a

² Jelenleg az izotópok (nyomelemek) esetében <1 fg (10⁻¹⁵g) anyagmennyiség pontos mérése lehetséges és szükséges

³ Ebben az esetben a ³He primordiális elemek tekinthető

kozmosz sugarak nitrogénnel bekövetkező ütközése során, és oxidálódva az atmoszféra CO₂ tartalmának nyomnyi alkotórészét teszi ki. Az élőlények anyagának C tartalma az életfolyamat során egyensúlyba kerül az aktuális radioaktív ¹⁴C-vel, de pusztulásuk után a légzés megszűntével a ¹⁴C mennyisége folyamatosan csökken, amiből a bomlási sebesség és eredeti arány ismeretében az időtartam kiszámítható. E módszer visszamenőleg legfeljebb 60000 évig használható. További rövid felezési idejű izotópok: ²³⁸U/²³⁰Th (80 ezer év), ²³⁵U/²³¹Pa (34300 év).

Energia termelés. Az atomenergia előállítására az urán elem lassú neutron besugárzása során bekövetkező maghasadását kísérő energia felszabadulása és további neutronok termelése révén valósul meg. Az urán maga is nyomelem, és bár a földkéregben 35-ször gyakoribb az ezüstenél, ismert 27 izotópja közül a természetben csak 3 fordul elő a következő gyakorisággal: a földkéregben 4 mg/kg gyakoriságú urán izotópjainak megoszlása: ²³⁸U 99,2745%, ²³⁵U 0,7200% és ²³⁴U 0,0055%. Sajnos nukleáris láncreakció fenntartására csak az 1% alatti ²³⁵U (esetleg a ²³⁹Pu) izotóp alkalmas. A láncreakciót a hasadáskor keletkező neutronok tartják fenn. Az egyszerűsített reakció:



A két utódizotóp együttes tömege kisebb, mint a kiinduló uráné és a tömegkülönbség hasznosítható kinetikai és γ -sugárzási energiává alakul. Hasadási eseményenként 100 millió eV⁴ energia szabadul fel s ez 10 milliószor több mint az olaj vagy TNT oxidációja során felszabaduló energia. Atomreaktorok működéséhez a ²³⁵U tartalmat 3-4 %-ra kell dúsítani, míg atombombát minimálisan 80%-ra dúsított anyagból lehet előállítani.

Nyomelemek talajokban. A bioszféra nyomelemekkel a talaj, vagy tengervíz útján lép kapcsolatba. A talajok anyagokozetük nyomelem tartalmát öröklik s belőlük a növénytakaró által megszűrt módon kerülnek nagyjából a fiziológiás határok közötti arányban a táplálék láncba. Az intenzív földművelés

Trace elements (Part II). Importance and applications of trace elements

Our days, trace elements play an increasingly important role in a number of fields of technology and biology. In addition to the trace elements, the significance of the isotopes has also increased, and since the only difference between them is the number of the neutrons contained, but their electron shell structure determining their chemical characteristics is identical, chemists paid less attention to the isotopes. The accelerated technical development included also the isotopes into the scope of applications. In the beginning, trace elements and isotopes were important tools of scientific research, then their use expanded to the various areas of practical application. In geochemistry and biological sciences their tracing and radiometric roles have to be emphasized. In the beginning, radioactive isotopes were used in the diagnostics, currently there are approximately 200 isotopes in use, and the application of radio isotopes in the whole of diagnostics reached 10 percent. Isotopes also play important role in power generation,

⁴ 1 eV = 1,60217646 × 10⁻¹⁹ J

⁵ Az USA-ban 50 év alatt a zöldségáru ásványi (nyomelem) tartalma 70%-kal csökkent.

egyre több nyomelemet távolít el talajból⁵ melyek pótlásáról mesterségesen kell gondoskodni. A nélkülözhetetlen fontosabb nyomelemekből (Fe,Co,Cr,Cu,I,Mn,Se,Zn,Mo), naponta összesen kevesebb, mint 100 mg-ra van szüksége az emberi szervezetnek. Újabban a B,Ni,Sn,V,As,Li,Al,Sr,Cs és Si elemeknek is tulajdonítanak szerepet. Megfelelő arányban az egészséges talajon növekedő növényi tápszer szolgáltatja a nyomelemeket és a mesterséges pótlás nagy körültekintéssel végzendő, mert e nyomelemek némelyike árnyaltnyival nagyobb adagban toxikus hatást fejt ki.

A tanulmány csak pillantást vehetett a nyomelemek mibenlétére és jelentőségére. Ez is kidomborította azonban az univerzum összetartozásának érzetét az által, hogy a csillagok belsejében, sőt szupernóváknál több száz vagy milliárd K hőmérsékleten képződött elemek, ha roppant kis mennyiségben is, a megismerés és alkotóképesség révén mily széleskörű szerepet töltenek be az élet működésében és az emberi kultúrában.

Hivatkozások

1. Dickin, A.P. *Radiogenic Isotope Geology*, Cambridge Univ. Press, **1995**.
2. Wood, B.J.; Blundy, J.D. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2002**, *66*, 3647.
3. Green, T.H. *Chem. Geol.* **1994**, *177*, 1.
4. Barrow, J.D. *A Világegyetem születése*, Budapest, **1997**.
5. Barrow, J.D. *The Anthropropic Cosmological Principle*, Oxford Univ. Press., **1986**.
6. Nemezc, E. *Fizikai Szemle* **2007**, *1*, 6.
7. Anderson, Don.L. *Geophys. Res.* **1982**, *8*, B41-B52.
8. Abedon, S.T. *History of Earth*, Ohio State Univ., **2007**.
9. Kendall, C.; Caldwell, E.A. *Fundamentals of isotope geochemistry*, Elsevier Science: Amsterdam, **1998**.
10. Kabata, A.; Pendias, H. *Trace elements in soils and plants*, CRC Press: London, New York, Washington, **2000**.
11. Fairbridge, RW (edit) *The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*, VNB Press: New York, Toronto, London, Melbourne, Kaye G.C.W., Laby T.H. Tables of physical and chemical constants, Longman, London, UK, 15th edition, **1993**. , Gopal B. Saha

due to their exceptionally high nuclear energy. Here, the initial condition is the enrichment of the uranium 235 isotope to 3-4%. Projected for the same mass, the current nuclear energy based on nuclear splitting generates 10 million times more energy, than the oxidation of oil or TNT. And if we think about the future fusion power generation, we have to consider that the energy that can be gained by fusion from 10-15 kg ³He would be sufficient to supply energy for 107 million households of the USA for an entire year.

The research of trace elements also plays an increasingly important role with respect to the soils. Plants satisfy their needs from here and allow access for the entire living world, which uses approximately 72 elements for its functioning. There are 29 elements in the human organism: besides the 6 main elements and the 6 minor elements, the remaining elements are milli or micro trace elements. It was found that the latter also play important role in the normal functioning of the living processes.

The study also addresses the sophisticated harmony established and functioning between the elements produced in the extreme workplaces of the universe and their conscious application by the man.