

LASTNOSTI PRVIN

Klasifikacija prvin





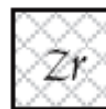


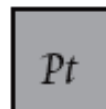
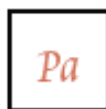
- Obilnost in oblika nastopanja v Zemeljskih materialih
- Periodni sistem
- Geokemična afiniteta
- Obnašanje v magmatskih sistemih

Klasifikacija prvin glede na obilnost

- **Glavne** – SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2
 - Gradijo večino kamnine
 - Količina izražena v utežnih % $>0,1$
 - Analiziramo jih z XRF in ICP-MS
- **Sledne** – **Au, Ba, Cu, Pb, Rb, REE, Sc, Zn.....**
 - Količina $<0,1\%$
 - Količino izražamo v ppm ali ppb
 - Analiziramo jih z XRF in ICP-MS, INAA
- **Hlapne** - H_2O , CO_2 , SO_4 ,..., **žlahtni plini: He, Ar, Ne,...**
 - Analiziramo jih s spektroskopijo ali masno spektrometrijo
- **Radioaktivni izotopi** – **Sr/Sr, K/Ar, U/Pb, Hf/Sm, C...**
 - Razmerje med radioaktivnimi in ne-radioaktivnimi izotopi prvine
 - Spremenljivost razmerij odraža razlike nastale s časom zaradi radioaktivnega razpada začetne snovi
 - Nihanje vrednosti je izredno majhno: analiziramo ga z magnetnim delom masne spektrometrije
- **Stabilni izotopi** – **C, O, S**
 - Lažje mase frakcionirane z geološkimi procesi
 - Analiziramo jih z magnetnim delom masne spektrometrije

The Geochemical Periodic Table

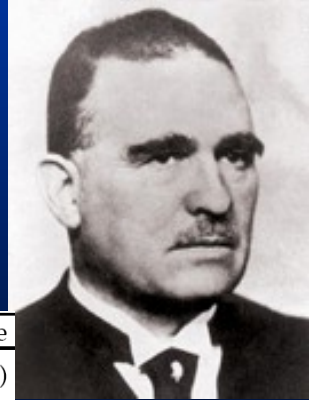
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U											

- | | | | | | |
|---|----------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------------|
|  He | Volatiles |  Sc | First Series Transition Metals |  Rb | Alkali/Alkaline Earth Trace Elements |
|  S | Semi-Volatiles |  Zr | High Field Strength Elements |  La | Rare Earths & Related Elements |
|  Mg | Major Elements |  Pt | Noble Metals |  Pa | U/Th Decay Series Elements |

Periodni sistem

- Prehodne kovine
- Skupina platine ali plemenite kovine (PGE – Platinum Group Elements)
 - Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au
- Lantanidi ali redke zemlje (REE – Rear Earth Elements)
- <http://www.webelements.com/>

Geokemična afiniteta



■ Goldschmidtova (1922) klasifikacija v:

■ Siderofilne

■ Halkofilne

■ Litofilne

■ Atmofilne

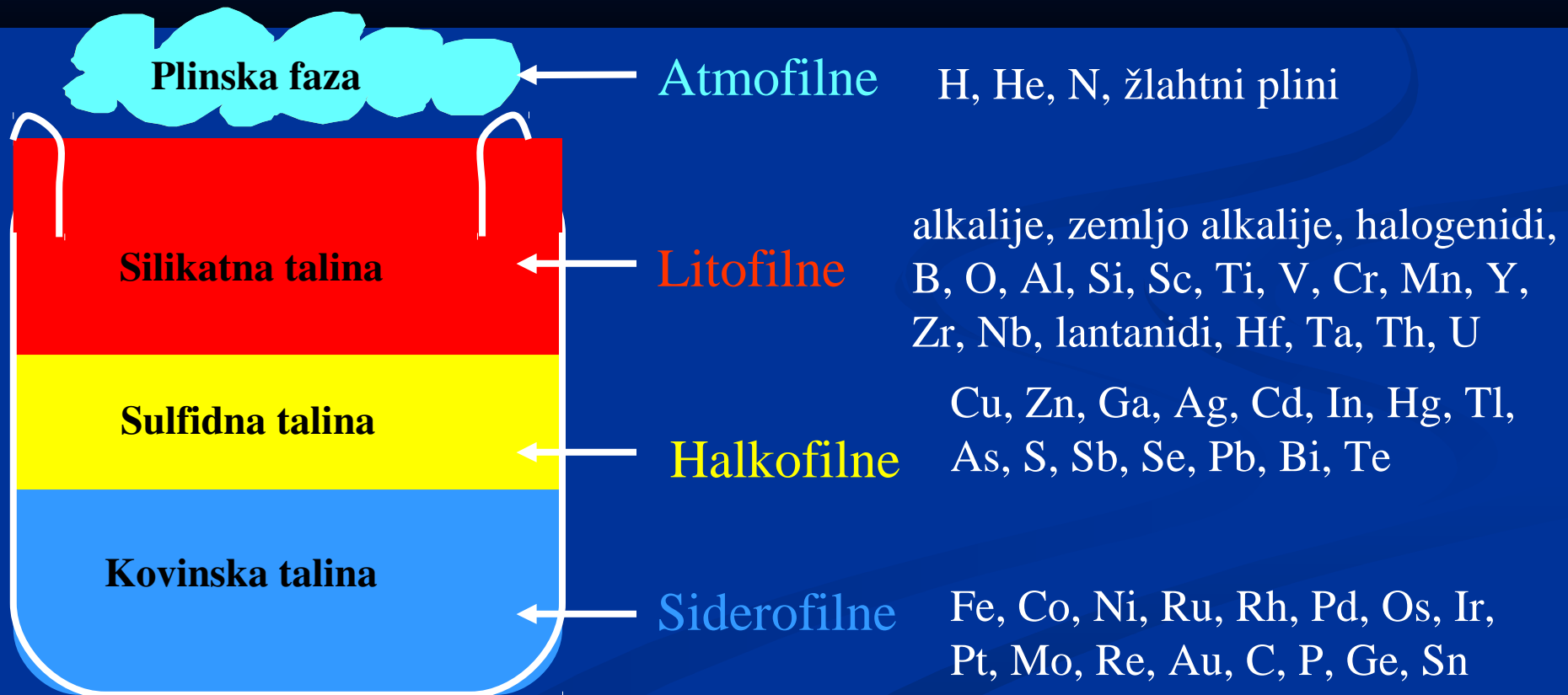
Siderophile	Chalcophile	Lithophile	Atmophile
Fe*, Co*, Ni*	(Cu), Ag	Li, Na, K, Rb, Cs	(H), N, (O)
Ru, Rh, PdZn, Cd, Hg	Be, Mg, Ca, Sr, Ba	He, Ne, Ar, Kr, Xe	
Os, Ir, Pt	Ga, In, Tl	B, Al, Sc, Y, REE	
Au, Re [†] , Mo [†]	(Ge), (Sn), Pb	Si, Ti, Zr, Hf, Th	
Ge*, Sn*, W [‡]	(As), (Sb), Bi	P, V, Nb, Ta	
C [‡] , Cu*, Ga*	S, Se, Te	O, Cr, U	
Ge*, As [†] , Sb [†]	(Fe), Mo, (Os)	H, F, Cl, Br, I	
	(Ru), (Rh), (Pd)	(Fe), Mn, (Zn), (Ga)	

*Chalcophile and lithophile in the earth's crust
†Chalcophile in the earth's crust
‡Lithophile in the earth's crust

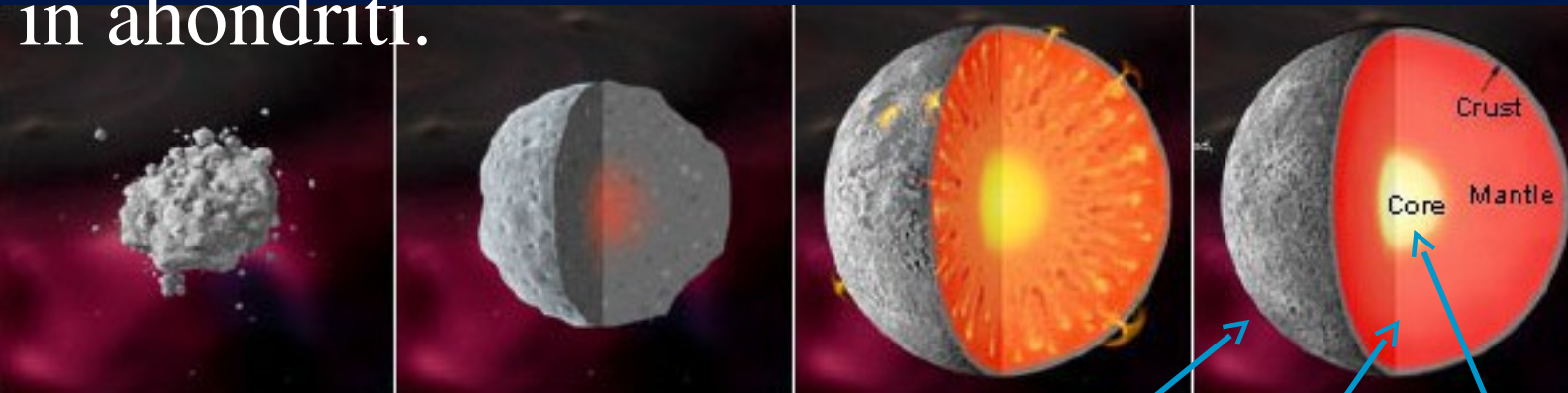
■ glede na to, kako se bodo prvine razporedile med soobstoječe silikatne, sulfidne in kovniske taline ter plinske (in vodne) faze.

■ Definirane s proučevanjem, silikatnih kamnin, sulfidnih rud, samorodnih prvin, žlinder (metalurških produktov) in meteoritov (hondriti, ahondriti; železa, kamnita železa, kamni).

- S taljenjem meteorita nastanejo tri nemešljive taline in plinska faza:



■ Razporeditev prvin med skorjo in plaščem je podobno ravnotežni porezdelitvi med silikatnimi in kovinskimi talinami, potrjeno z železovimi meteoriti in ahondriti.



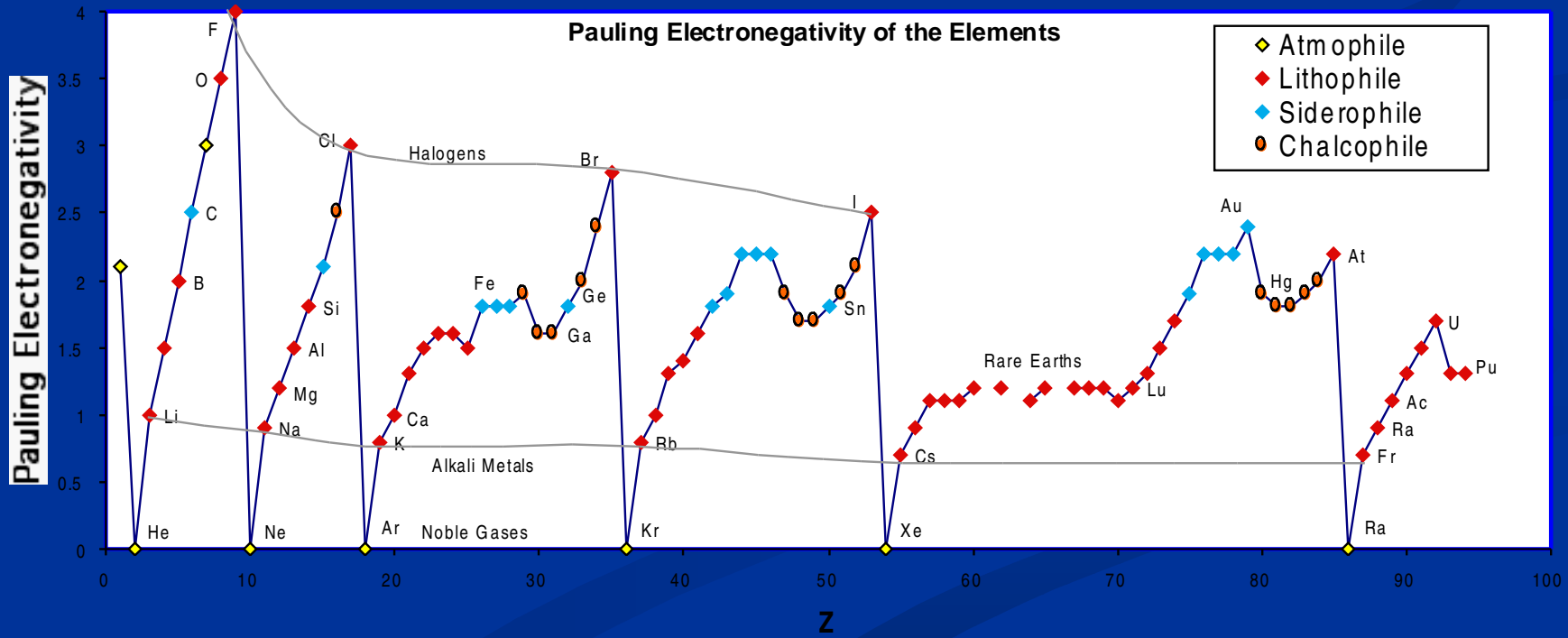
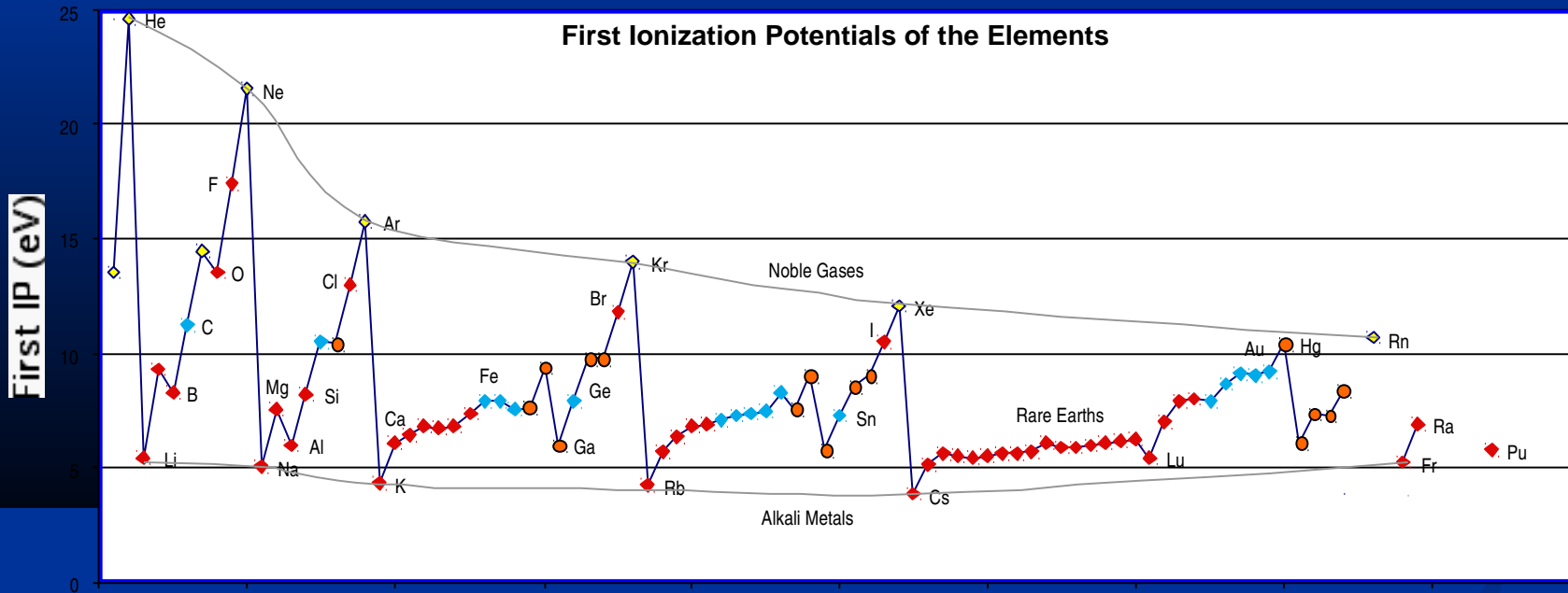
Atmofilne v atmosferi

Siderofilne v jedru

Litofilne v plašču in skorji

Halkofilne v sulfidnih rudnih žilah

- **Litofilne** prvine so običajne v mineralih, kjer je prevladujoči tip vezi ionska. Litofilne prvine so tiste z zelo visoko ali zelo nizko elektronegativnostjo.
- **Halkofilne** prvine so običajne v sulfidih, kjer tvorijo kovalentne vezi z žveplom. Imajo srednje veliko elektronegativnost.
- Prvine s srednjo elektronegativnostjo in ~ 4 do ~ 8 d elektronov so stabilne z nevtralnimi koviniskimi vezmi in so zato **siderofilne**.
- Ionski radiji **litofilnih** prvin dovoljuje elektronsko nevtralno vezavo s kisikom v oksidih ($r_{O_2} = 1,4 \text{ \AA}$).
- Ionski radiji **halkofilnih** prvin dovoljuje elektronsko nevtralno vezavo žveplom vsulfidih ($r_{S_2} = 1,8 \text{ \AA}$).



Geokemična afiniteta

		IA	IIA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
1		1 H																			2 He
2		3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3		11 Na	12 Mg	III B	IV B	VB	VIB	VIB	VIB	VIII B		IB	IIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4		19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
5		37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
6		55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
7		87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt											
	Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu					
	Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr					

Litofilni (Red)

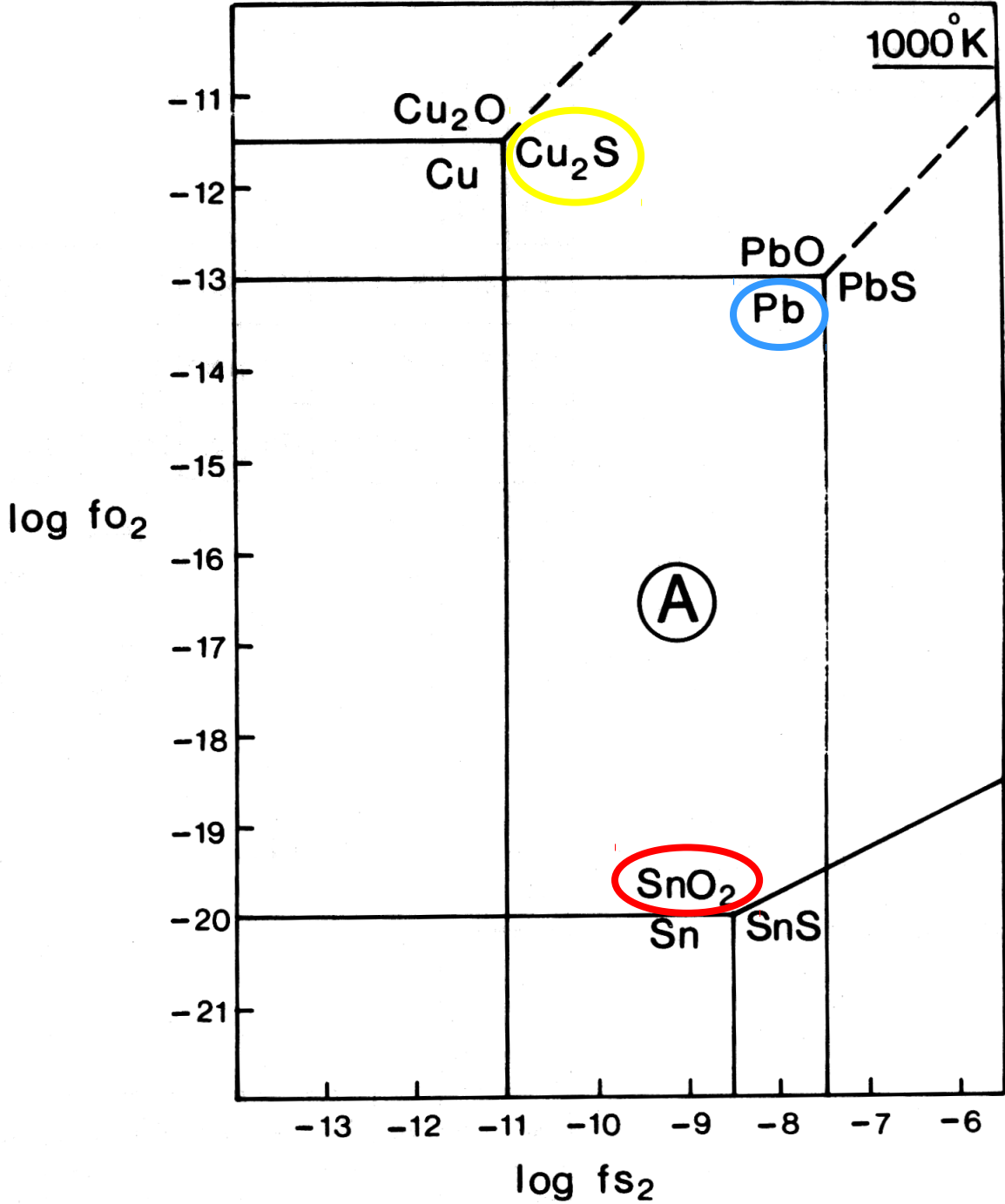
Halkofilni (Orange)

Siderofilni (Teal)

Umetni (White)

- Položaj prvine v periodnem sistemu in njena geokemična afiniteta sta povezani.
- Porazdelitev elektropozitivnih (oddajo e^-) prvin med kovinsko, sulfidno in silikatno fazo določa Gibbsova prosta energija formacije (ΔG_f^0) teh faz.
- Primerjamo ΔG_f^0 oksidov (zaradi razpoložljivejših podatkov kot za silikate).
 - $\Delta G_f^0 \text{MeO} < \Delta G_f^0 \text{FeO} \Rightarrow$ litofilna
 - $\Delta G_f^0 \text{MeO} \approx \Delta G_f^0 \text{FeO} \Rightarrow$ siderofilna
 - $\Delta G_f^0 \text{MeO} > \Delta G_f^0 \text{FeO} \Rightarrow$ halkofilna

■ Prvina je **litofilna**, če se veže v oksidno (silikatno) obliko tudi pri nizkem f_{O_2} , **halkofilna**, če je stabilna sulfidna oblika tudi pri nizkem f_{S_2} in **siderofilna**, ko je samorodna ob visokem f_{O_2} in f_{S_2} .



- Na ΔG_f^0 vpliva temperatura, ker velja:

- $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$

- Reakcijska entalpija ΔH_r je toplota, ki se sprosti ali porabi v kemijski reakciji pri stalnem tlaku

- Entropija ΔS^0 je merilo urejenosti sistema oz. mera za količino energije, ki se ne more pretvoriti v delo.

Free energies of formation of oxides per oxygen atom, kJ

	25°C	827°C
CaO	-604.0	-520.8
MgO	-569.4	-481.6
Al ₂ O ₃	-527.4	-442.7
UO ₂	-515.9	-447.2
TiO ₂	-444.7	-371.9
SiO ₂	-428.3	-356.8
MnO	-362.9	-304.3
K ₂ O	-322.1	-203.2
ZnO	-320.4	-237.9
WO ₂	-266.9	-195.0
SnO ₂	-259.9	-176.5
FeO	-251.1	-199.7
MoO ₃	-222.7	-156.7
CoO	-214.2	-154.9
NiO	-211.7	-140.7
PbO	-188.9	-109.2
Cu ₂ O	-146.0	-86.9

The numbers are free energies of formation per oxygen atom, in kilojoules. The oxides are arranged in order of decreasing free energy at 25°C. *Source:* Robie et al. (1979).

■ Klasični razdelitvi dodajajo dodatne možnosti:

■ Kozmofilne

- Porazdelitev med Zemljo in Solarnim sistemom

■ Hidrofilne

- Topni kationi, anioni, anionski kompleksi in inertni plini, določene na osnovi diagrama ionskega potenciala.
- Če je poleg magme prisotna vodna raztopina, bodo vezani v vodno fazo.

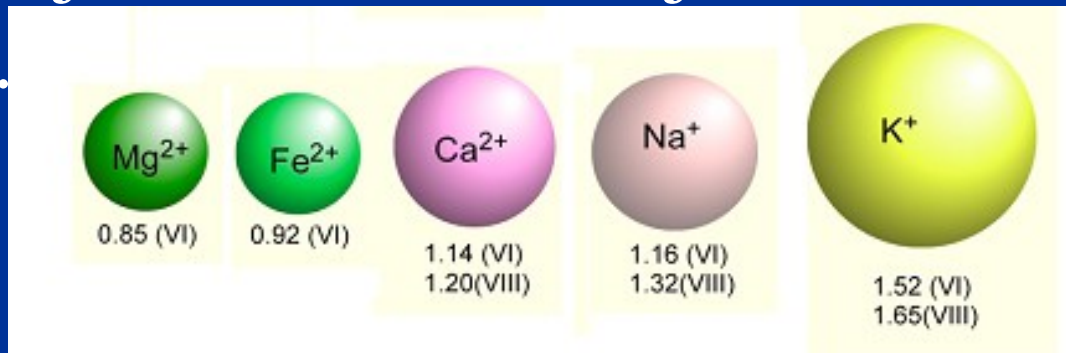
Cosmophile	Hydrophile
H, He, Ar, Ne, Kr, Xe	O, H, N, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, At, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Li, Cu, Na, Ag, Hg, Au, K, Tl, Rb, Cr, Fr, Mg, Mn, C, Zn, Cd, Sr, Sn, Pb, Ba, Ra, Bi, Ac, B, C, P, As
Minor – C, N	Fe^{2+} , U^{6+} , Eu^{2+} , Cr^{6+}

Klasifikacija glede na obnašanje v magmatskih sistemih

- Razdelitev prvin glede na to, ali ob ohlajanju taline vstopajo v kristalne rešetke mineralov – kristalizirajo v trdno snov in so
 - Združljive (kompatibilne)
- ali ostajajo v talini in so
 - Nezdružljive (inkompatibilne, higromagmatofilne)
- Kompatibilnost vedno izražamo glede na mineral in kemijsko sestavo taline.
 - Prvina je lahko v bazični talini inkompatibilna in v granitni kompatibilna.

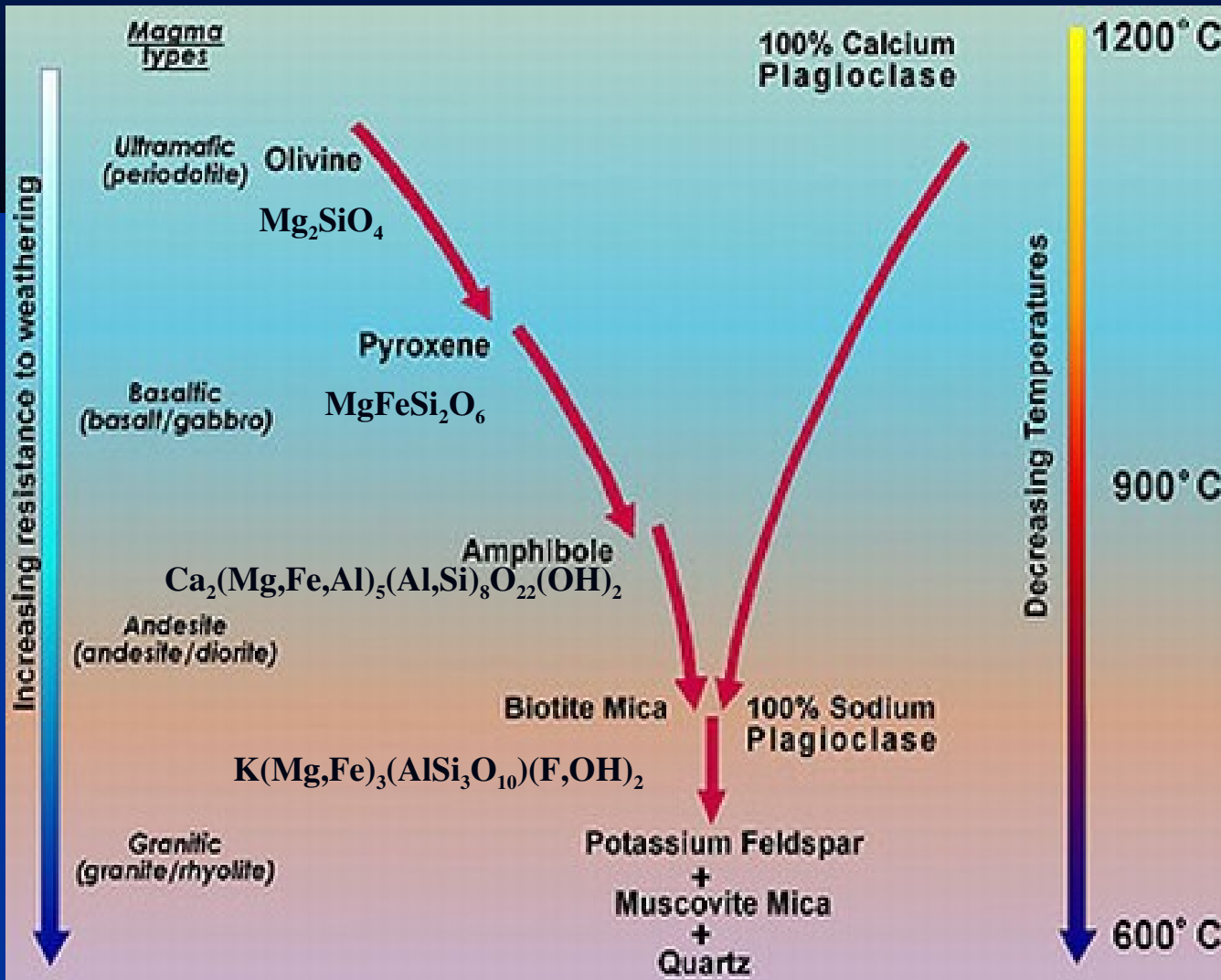
Združljive prvine

- Majhen radij in nizek naboj.
- **Glavne prvine** bi morale biti praviloma združljive, saj gradijo glavne kamninsotvorne minerale.
- Vendar pa je to, kateri mineral kristalizira odvisno od kemijske sestave in temperature taline.
- Prve se iz taline vežejo v trdno snov tiste prvine, ki imajo najvišja tališča – najmočnejše vezi med ioni.
- Vezi z manjšimi kationi z višjo valenco so močnejše.



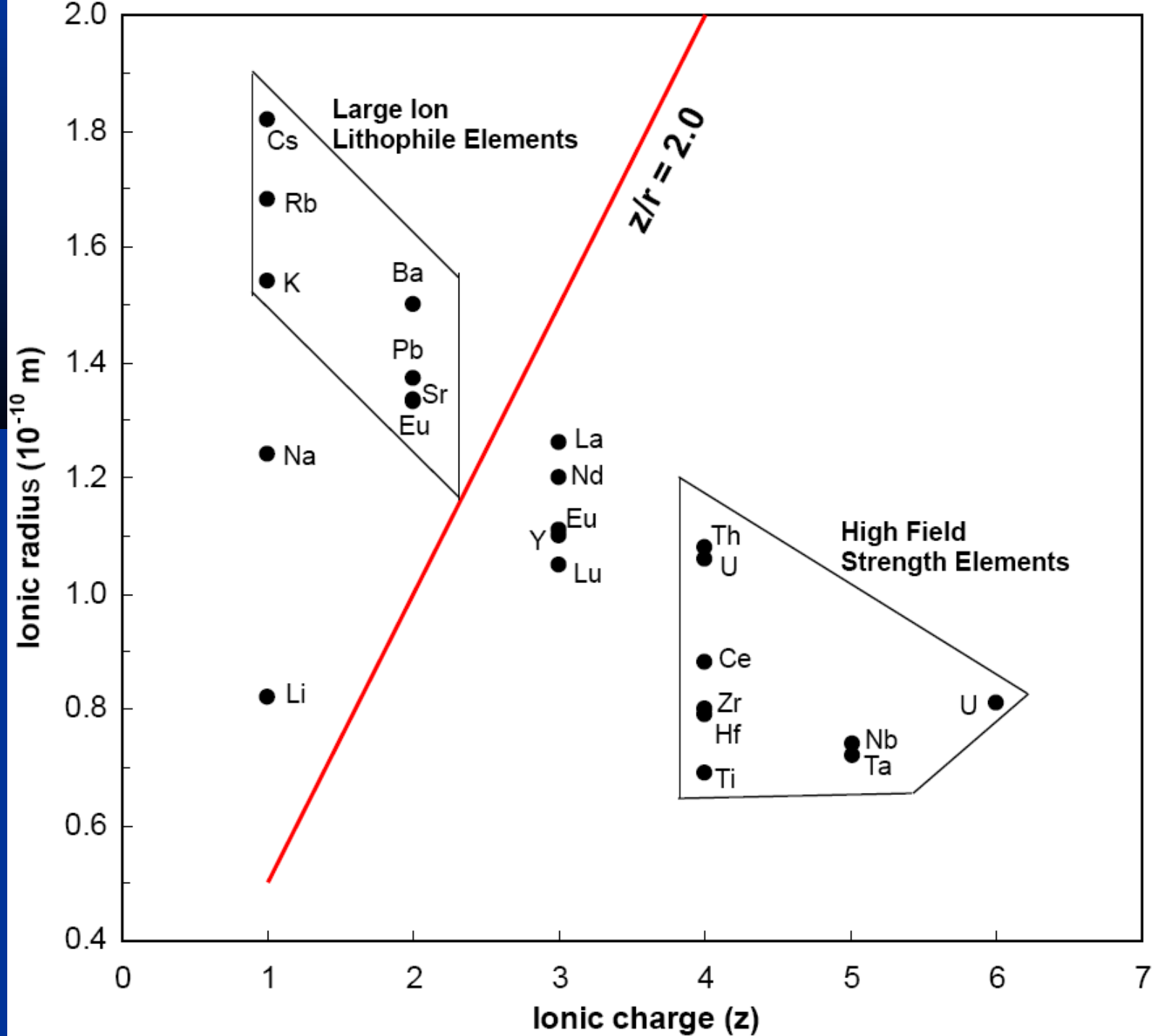
- Bowen-ov reakcijski niz.
- Mg^{2+} je v bazaltni talini kompatibilen – veže se v olivin (forsterit), K^+ pa je inkompatibilen

■ Kompatibilen postane v granitni talini, ko se veže v ortoklaz.



Nezdružljive prvine

- Prvine z visoko močjo polja (HFSE – High Field Strength Elements) imajo
 - majhen radij in visok naboj
 - ionski potencial < 2
 - U, Th, B, Be, Mo, W, Nb, Ta, Sn, Zr
- Prvine z nizko močjo polja (LFSE) ali litofilne prvine z velikimi ioni (LILE - Large-Ion Lithophile Elements)
 - velik radij in nizek naboj
 - ionski potencial > 2
 - K, Rb, Cs, Ba, Pb, Tl, REE



Kje torej najdemo prvine?

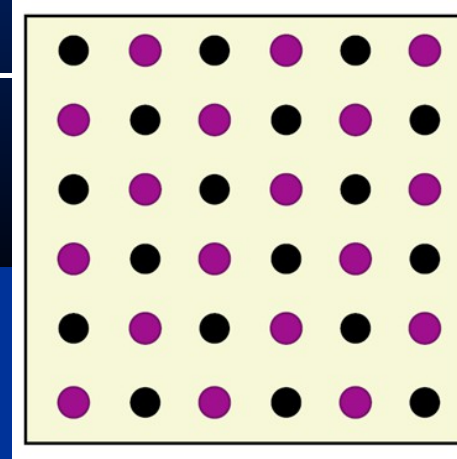
- Lasten mineral
 - Kamnintvorni minerali – glavne prvine
 - Akcesorni minerali – sledne prvine
- Izomorfno nadomeščanje (trdne raztopine)
 - Glavna prvina z glavno
 - Glavna prvina s sledno
- Neizomorfno vključevanje slednih prvin
 - Napake v kristalni mreži – intersticijska trdna raztopina
 - Ujetje (occlusion) in vključenje (inclusion)
 - Površinska adsorbcija

Lasten mineral

- Glavna prvina – kation
- Glavna prvina – anionski del
- Sledna prvina

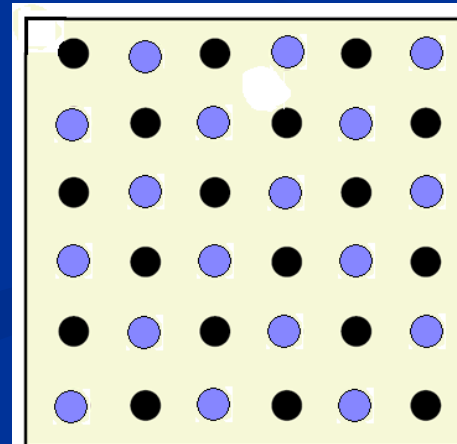
■ Kamninotvorni minerali – glavne prvine

- Ortoklaz (KAlSi_3O_8)



■ Akcesorni minerali – sledne prvine

- Cirkon (ZrSiO_4)



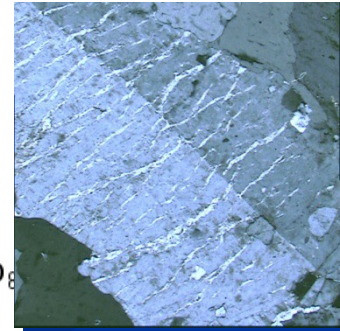
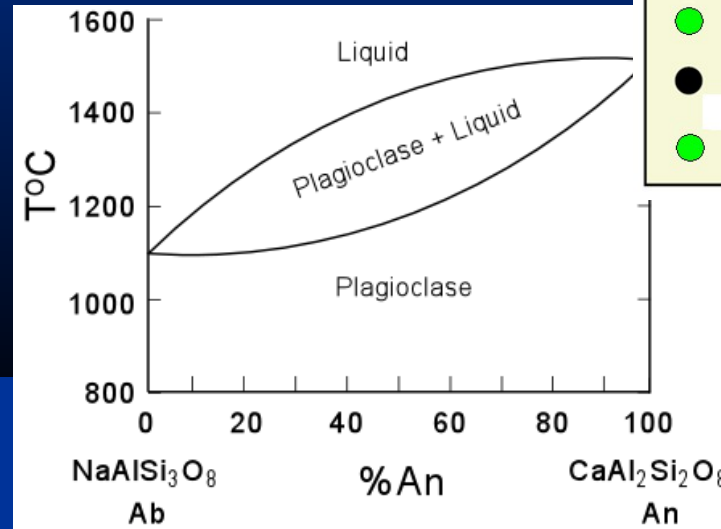
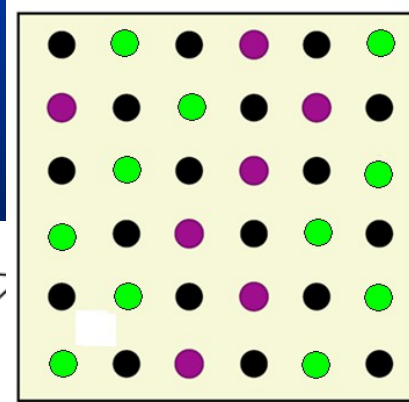
Izomorfno nadomeščanje



Glavna prvina – kation

Glavna prvina – anionski del

Glavna prvina – kation



■ Olivin (Mg_2 – Fe_2)

■ Plagioklazi ($CaAl_2Si_2O_8$ – $NaAlSi_3O_8$)

■ Nižanje T \Rightarrow razpad trdne raztopine

■ Pertit ($KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$)

■ In kaj je na tej sliki?

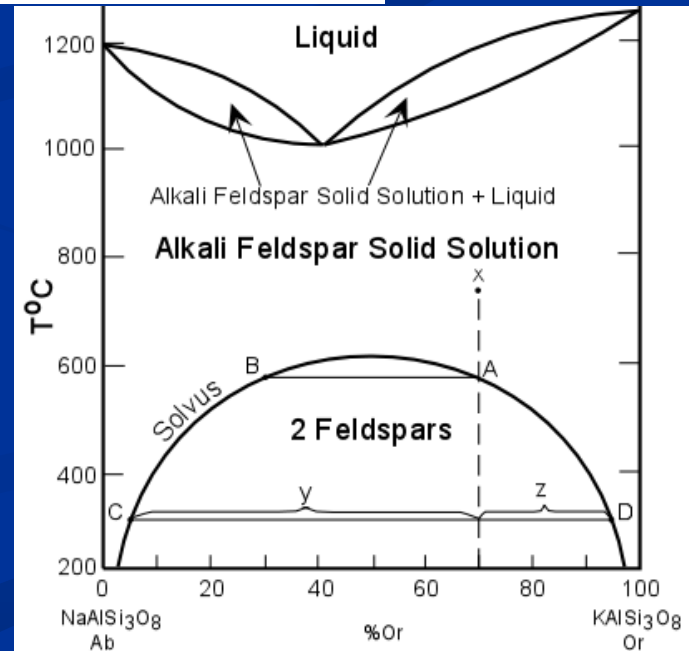
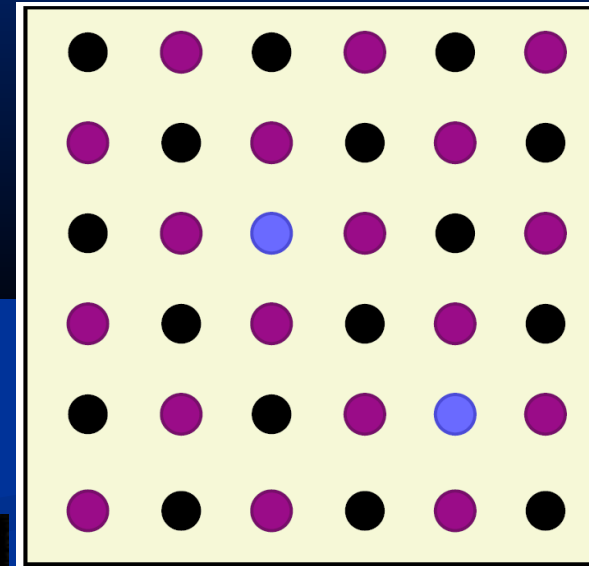


Figure 4

Izomorfno nadomeščanje

- Glavna prvina s sledno
 - $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ v Mg_2SiO_4 (olivin)
 - $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{K}^+$ v KAl_3SiO_8 (ortoklaz)

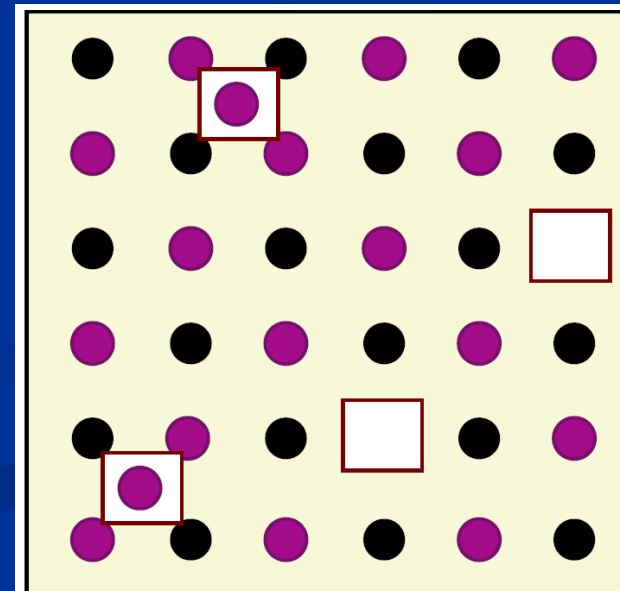
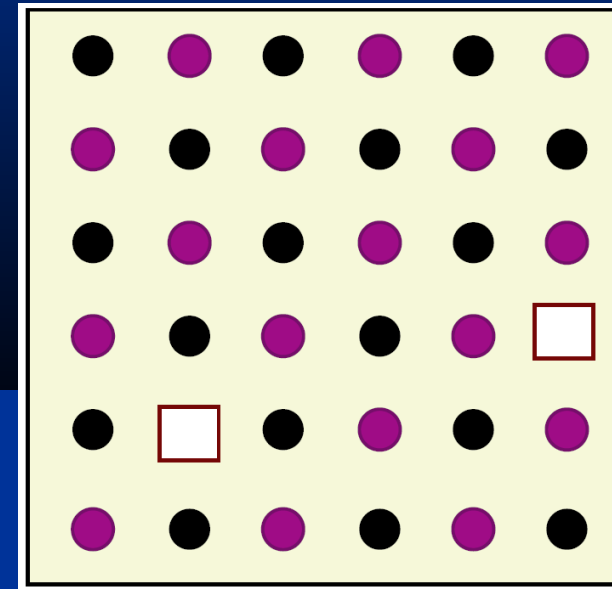


- Je ta slika na pravem mestu?



Napake v kristalni mreži

- V mineralu anioni in kationi niso popolnoma pravilno razporejeni in v kristalni mreži so defektna mesta – praznine, ki jih zapolnijo sledne prvine:
 - Schottkyjeva napaka – praznina v rešetki nastane zaradi prehoda iona iz notranjosti kristala na površje.
 - Frenkelova napaka – atom preide na intersticijsko mesto (vmesno praznino).



Ujetje in vključenje

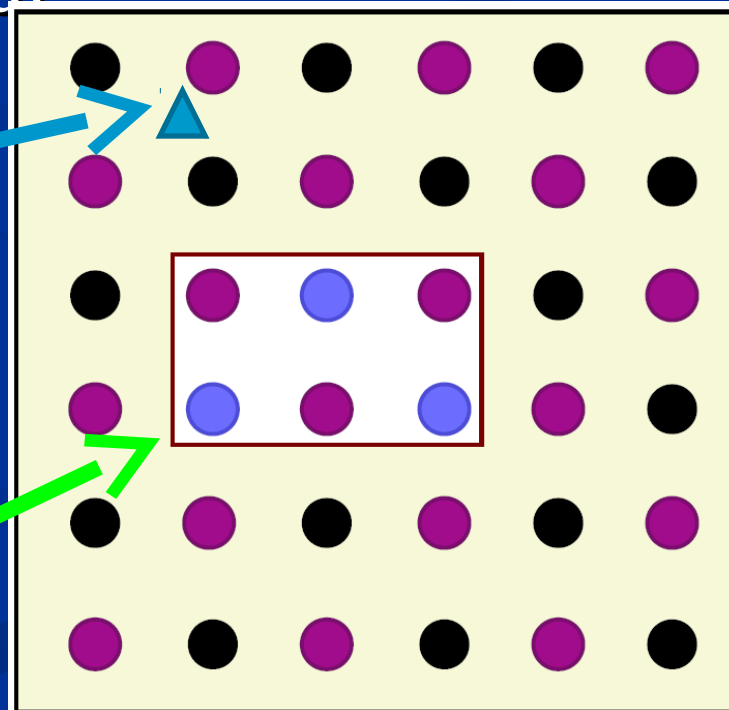
- V času rasti minerala ujeta različna faza (tekočina, talina, trdna snov) – nešistoča.
- Nastane lahko tudi z izločitvijo prvine, ki se ne vključi v strukturo minerala, na meje med zrni. Če je take prvine dovolj, lahko gradi

akcesorno fazo.

- Cirkon
- Apatit

Ujeta faza

Akcesorni mineral

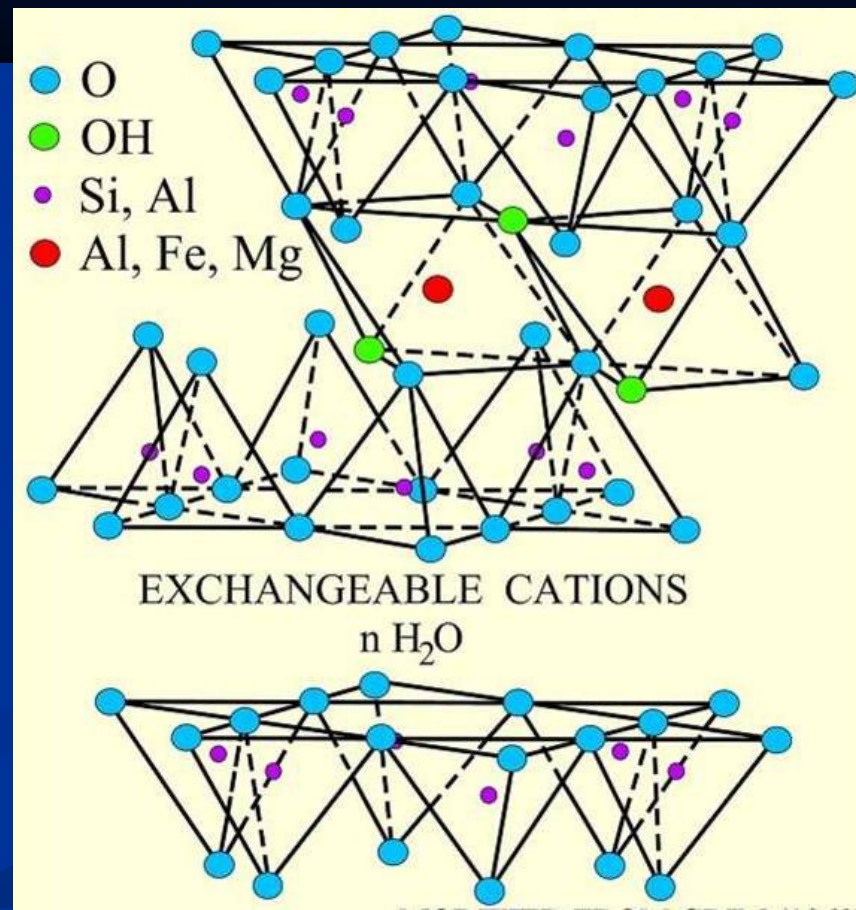
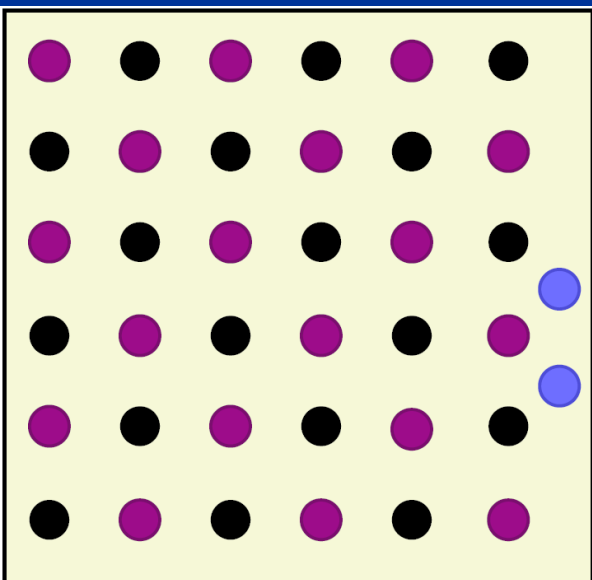


Površinska adsorpcija

- Izmenljivi ioni ali molekule, vezani na difuzni sloj na površini kristala zaradi elektrostatične interakcije s površinskimi ioni, katerih vezi niso popolnoma nasičene.

- Značaj teh vezi je šibkejši.

- montmorillonit



In od česa je odvisno, kako se bo prvina pojavila v mineralu?

- Razpoložljivost (količina) prvine v talini.
- Značaj taline (bazičnost oz. kislost) –
 - Diferenciacija magme
 - Delno ali popolno taljenje različne izvorne kamnine
- Kaj je to izomorfizem?
 - Enaka kristalna struktura in različna kemijska formula.
 - Trdna raztopina.
- Naštej nekaj primerov izomorfizma.

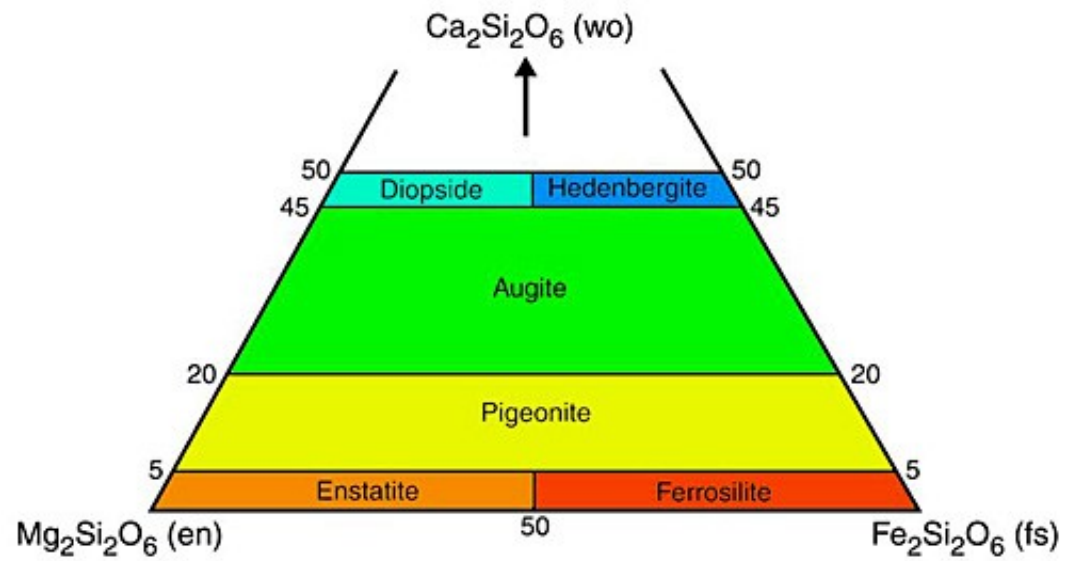
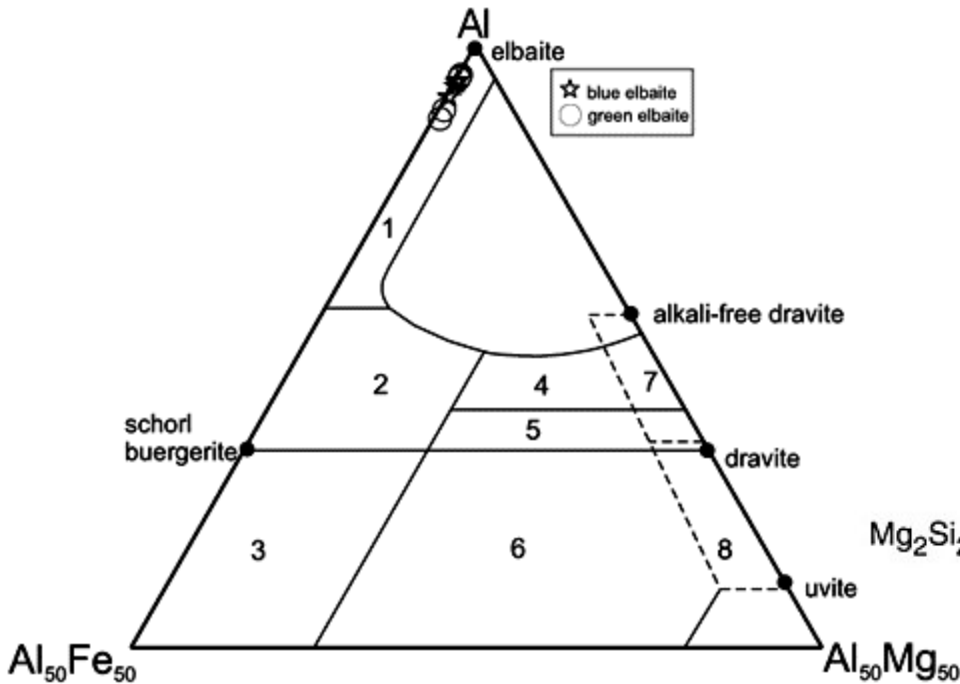
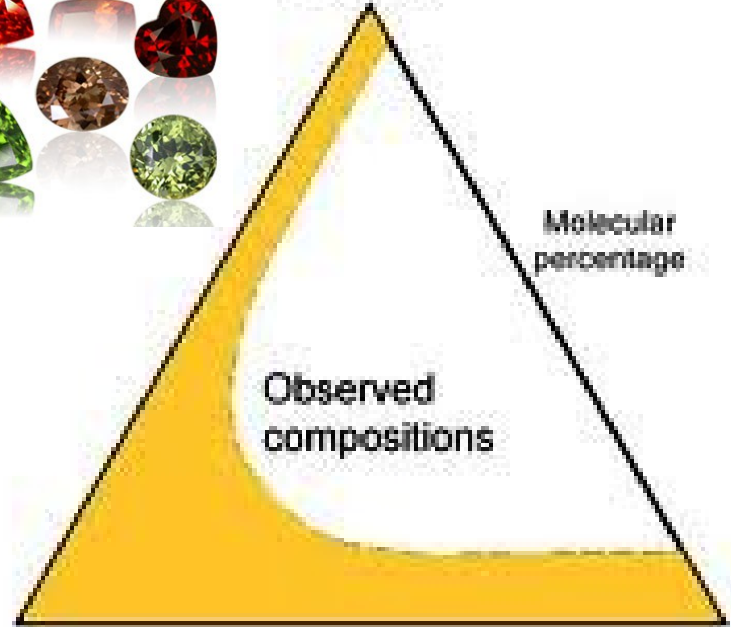


Fig. 3 – Al-Fe(t)-Mg diagram showing fields of the compositional range of tourmalines from different rock types proposed by Henry and Guidotti (1985). Field 1 is typical of tourmalines from Li-rich granitoid pegmatites and aplites.



$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$
Pyrope



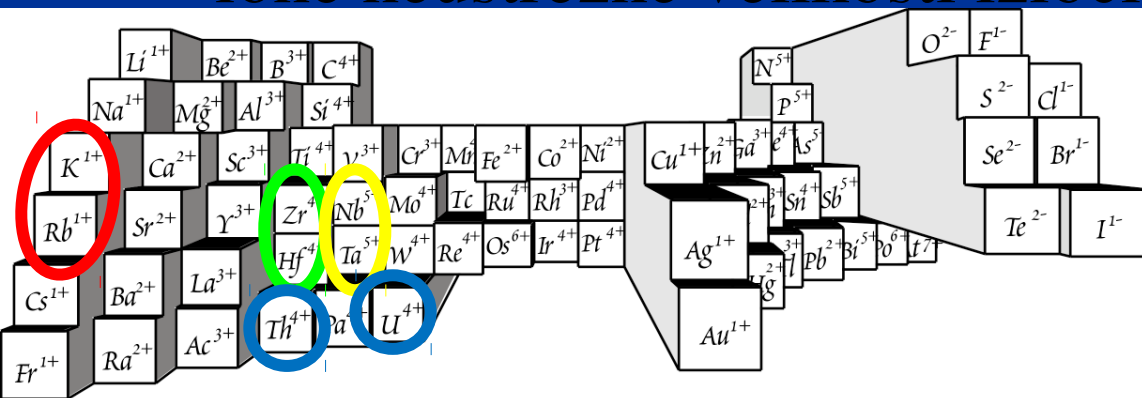
$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$
Almandine

$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$
Spessartine

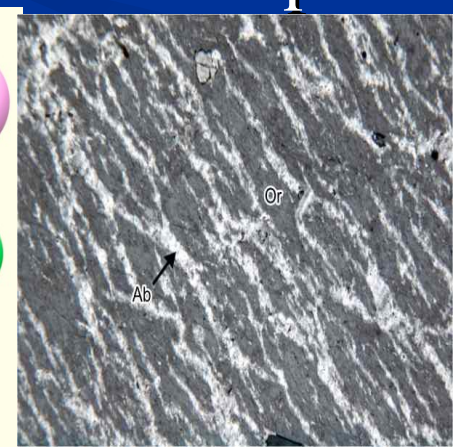
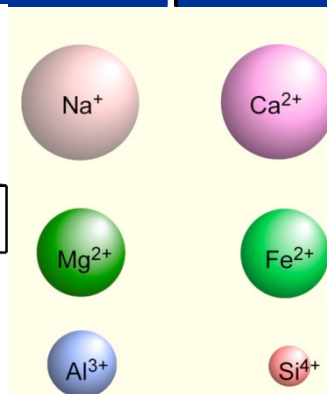


Goldschmidtovi pogoji izomorfnega nadomeščanja

1. Prvini se lahko nadomeščata, če se njuna ionska radija ne razlikuje za več kot 15%.
 - Pri višji temperaturi je zaradi višje energije odprtost kristalne rešetke večja in možno je tudi nadomeščanje z nekoliko večjimi/manjšimi ioni.
 - Ob padcu temperature postane tudi rešetka bolj toga in ione neustrezne velikosti izloči – razpad trdne raztopine.



Ionski Radii



2. Nadomeščajo se lahko ioni, katerih naboji se razlikujejo največ za 1, ob tem, da se lahko nastala razlika v naboju kompenzira z drugim nadomeščanjem.

- Navadno nadomeščanje

- $K^+ - Rb^+$ ortoklaz (KAl_3SiO_8)

- Vezano nadomeščanje

- V eni mrežni legi

- $2Ce^{3+} - Ca^{2+} Th^{4+}$ monacit ($CePO_4$) – keralit ($(Ce,Ca,Th)PO_4$)

- V dveh mrežnih legah

- $Ca^{2+} Al^{3+} - Na^+ Si^{4+}$ plagioklazi $(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$

- V več mrežnih legah

- $2 Al^{3+}$ praznina – $3Mg^{2+}$ sljude $AB_{2,3}(SiCO_{10})X_2$

- $A = K^+, Na^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ba^{2+}, Pb^{2+}$

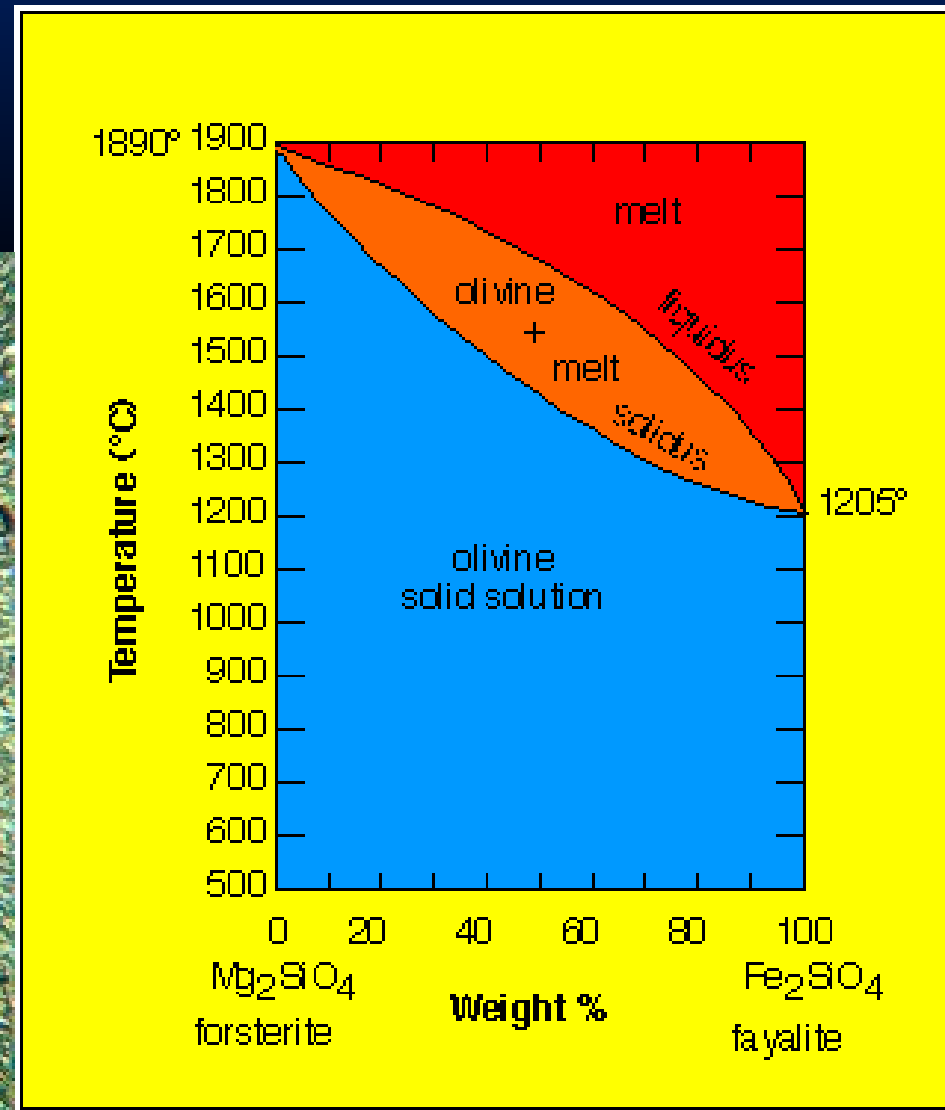
- $B = Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Li^+, Ti^{4+}, Sn^{4+}$

- $C = Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+}, Be^{2+}$

3. Izmed dveh ionov, ki lahko zasedata isti položaj v kristalni strukturi, tvori močnejše vezi s sosednjimi ioni tisti, ki ima manjši premer, višji naboj ali oboje.

- Plagioklazi

- Olivini



4. Nadomeščanje dveh prvin je kljub ujemanju velikosti ionov in nabojev zelo omejena, če je značaj vezi bistveno različen. Stopnja ionskega oz. kovalentnega značaja med glavno prvino in prvino, ki jo nadomešča, mora biti podoben.

- Elektronegativnost!
- Radiji Cu^{2+} in Na^+ , Hg^{2+} in Ca^{2+} so si zelo podobni, a se prvine ne nadomeščajo.

Vrste porazdelitve prvin

■ Prikritje

- Sledna prvina ima enak naboj in podoben radij
 - Zr^{4+} (0.80Å) in Hf^{4+} (0.79Å) v cirkonu ($ZrSiO_4$)

■ Ujetje

- Sledna prvina raje vstopi v kristalno rešetko kot glavna, zaradi višjega ionskega potenciala.
 - Ba^{2+} (1.44Å) ali Sr^{2+} (1.21Å) na mestu K^+ (1.40Å) v glinencu

■ Pripustitev

- Vstopanje sledne prvine z nižjim ionskim potencialom od glavne zaradi nižjega naboja ali/in radija.
 - Rb^+ (1.57Å) z K^+ (1.46Å) v glinencu
 - Ca^{2+} s Sr^{2+} v kalcitu
 - Cl^- z Br^- v kloridih

Mineral	Glavne prvine	Sledne prvine
Glinenci	Ca, Na, K	Ba, Eu, Pb, Rb, Sr
	Al, Si	Ge
Olivin	Mg, Fe	Co, Cr, Mn, Ni
	Si	Ge
Pirokseni	Ca, Na	Ce, La, Mn
	Mg, Fe	Co, Cr, Ni, Sc, V
	Si	Ge
Sljude	K	Ba, Cs, Rb
	Al, Mg, Fe	Co, Cr, Li, Mn, Sc, V, Zn
	Si, Al	Ge
Apatit	Ca	Ce, La, Mn, Sr, Th, U, Y
	P	As, S, V
Cirkon	Zr	Ce, Hf, La, Lu, Th, Y, Yb
	Si	P