

# PORAZDELITEV PRVIN

MED SOOBSTOJNE FAZE

# Termodinamična obravnavा

- Vse prvine so do neke mere topne v vseh fazah.
- Lastnosti raztopin, ki vsebujejo sledne prvine (SP).
  - SP se raje vključujejo v določeno fazo; razlika v vsebnosti SP v soobstoječih fazah je lahko red velikosti.
    - V bazaltnem sistemu bosta v ravnotežnem stanju La in Th v talini, Ni v olivinu, Sc v piroksenu in Sr v plagioklazu.
    - Vlogo posamezne faze (minerala) v geokemičnem procesu določimo z ugotavljanjem prvin, katerih obnašanje kontrolira ta faza.
  - Elektronske konfiguracije glavnih in slednih prvin so različne (položaj v periodnem sistemu!), zato bo obnašanje SP v trdnih raztopinah neidealno.

# Idealna raztopina

- Raztopina je idealna, če je kemični potencial ( $\mu$ ) vsake komponente ( $i$ ) linearja funkcija logaritma njenega molskega deleža ( $x^i$ ):

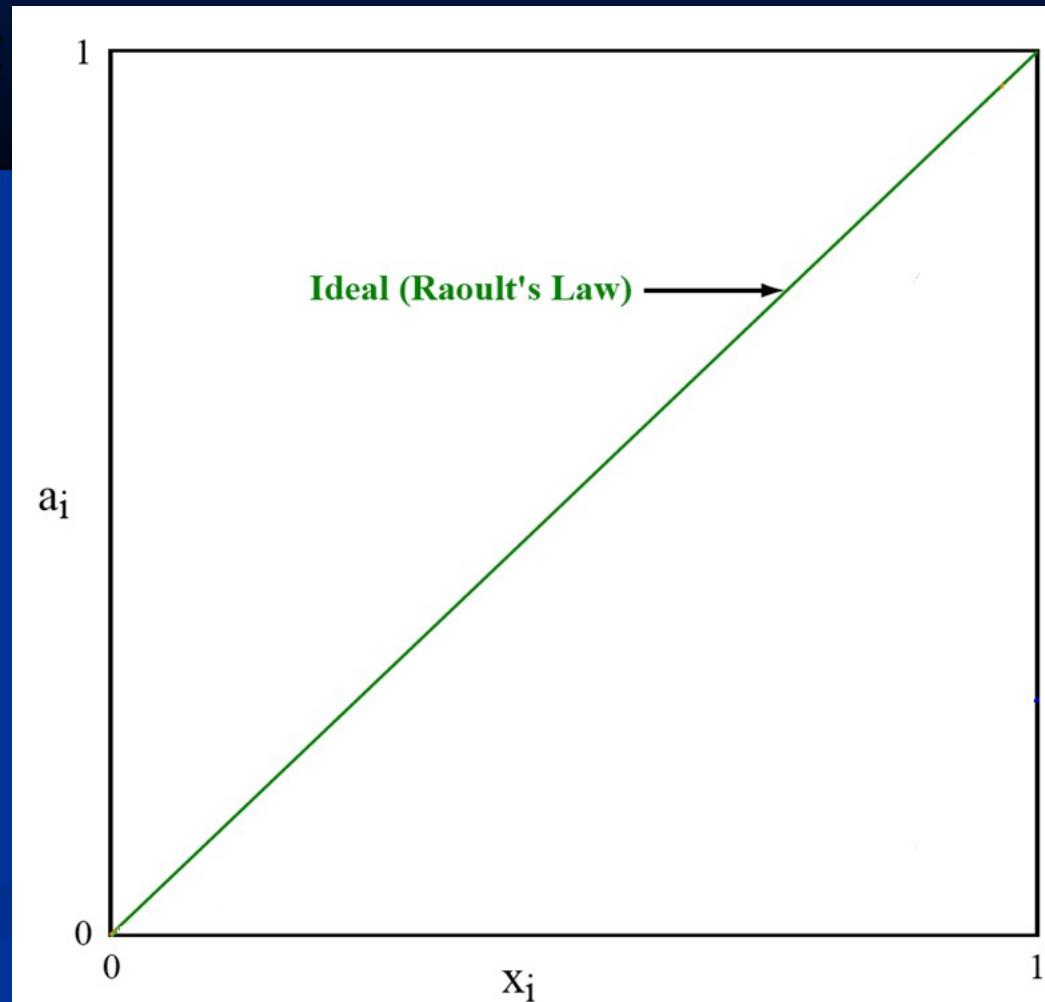
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

- $\mu_i^0$  kemični potencial v standardnem stanju
- R plinska konstanta
- T temperatura
- Iz meritve kemičnega potenciala komponente lahko sklepamo, kakšna bo tendenca reakcije ali toka

- Lastnosti idealnega obnašanja sta:
  - Med mešanjem se toplota ne sprošča in ne porablja.
- $\Delta H_{\text{mix}} = 0$
- Velja Raoultov zakon:

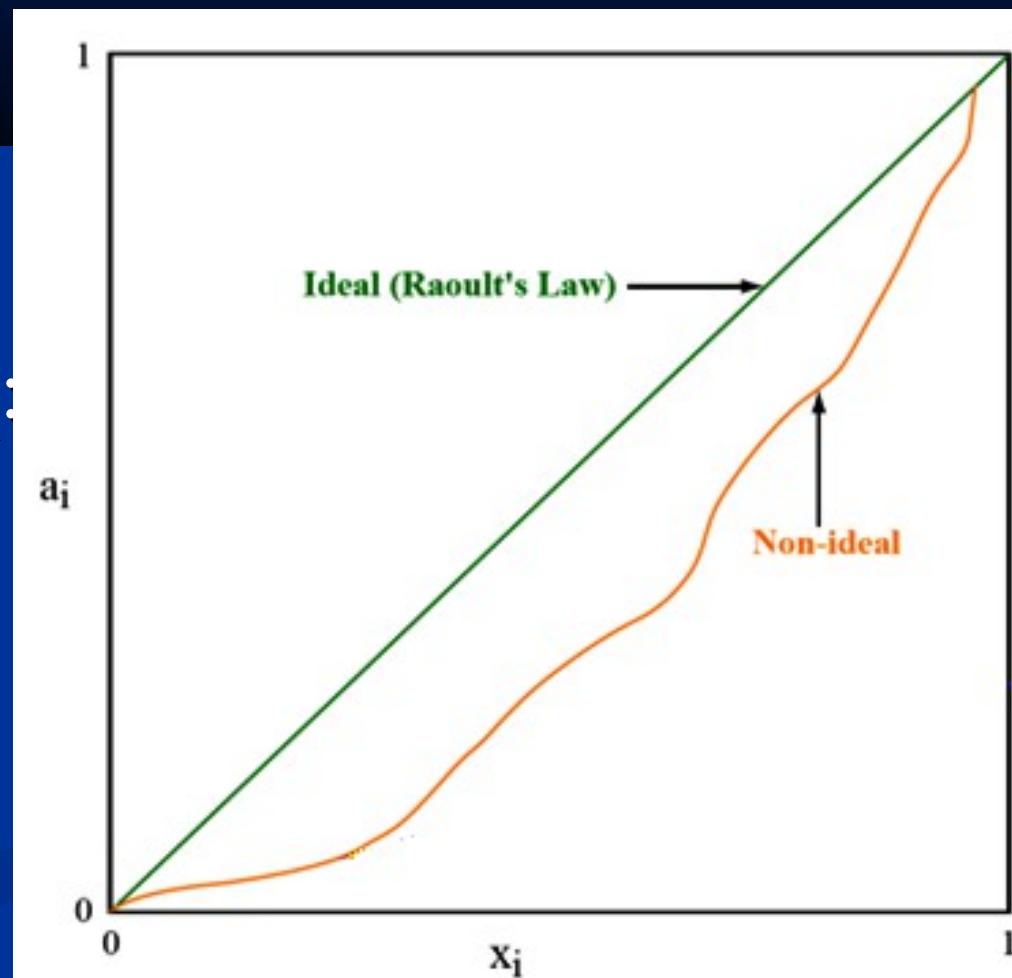
$$a_i^j = x_i^j$$

- i      prvina
- j      faza
- $x_i^j$     molski delež
- $a_i^j$     aktivnost



# Neidealna raztopina

- Interakcija med komponentami povzroči spremembo kemijskega potenciala.
  - $\Delta H_{\text{mix}} \neq 0$
- Neidealno obnašanje pomaga opisati koeficient aktivnosti  $\gamma_i$ :
  - $a_i^j = \gamma_i x_i^j$
- ki je odvisen od  $p$ ,  $T$  in sestave faze.
  - $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i^j$

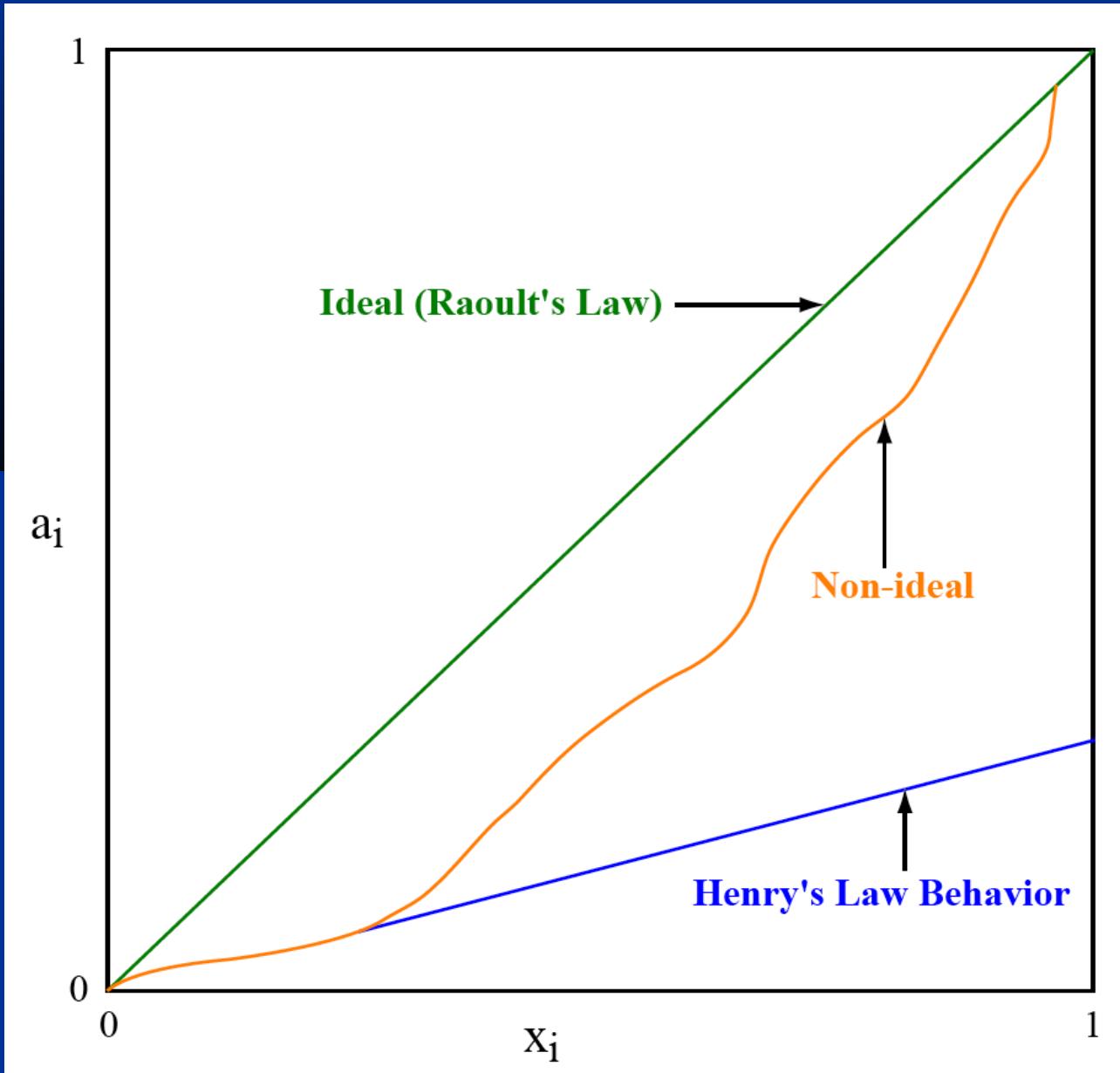


# Razredčene raztopine

- So posebna oblika neidealne raztopine, kjer zaradi razredčenja velja Henryjev zakon.

$$a_i^j = k_i^j x_i^j$$

- $k_i^j$  je konstanta, Henryjevega zakona, ko gre  $x_i^j$  proti 0 – koeficient aktivnosti pri zelo majhni koncentraciji “i”.
- Takšno je obnašanje slednih prvin v glavni mineralni fazi.
- Neidealno obnašanje opiše ravna črta z naklonom k.
- Tudi konstanta Henryjevega zakona k je odvisna od p, T in sestave faze.



# Porazdelitveni koeficient

- Porazdelitveni koeficient ( $D$  ali  $K_d$ ) je razmerje koncentracij prvine ( $i$ ) med dve fazи ( $\alpha$  in  $\beta$ ):

$$D_i^{\alpha/\beta} = C_i^\alpha / C_i^\beta$$

- V območju Henryjevega zakona je neodvisen od koncentracije  $i$ , pač pa od temperature, tlaka in sestave faz, v manjši meri pa še od aktivnosti kisika, kristalne kemije in vsebnosti vode v talini.
- Kadar gre za porazdelitev med mineralom (trdna snov = solid) in talino (liquid):

$$D = C_{\text{mineral}} / C_{\text{talina}} \text{ oz. } K_d = C_s / C_l$$

$$D = Rb^{\text{or}} / Rb^{\text{talina}}$$

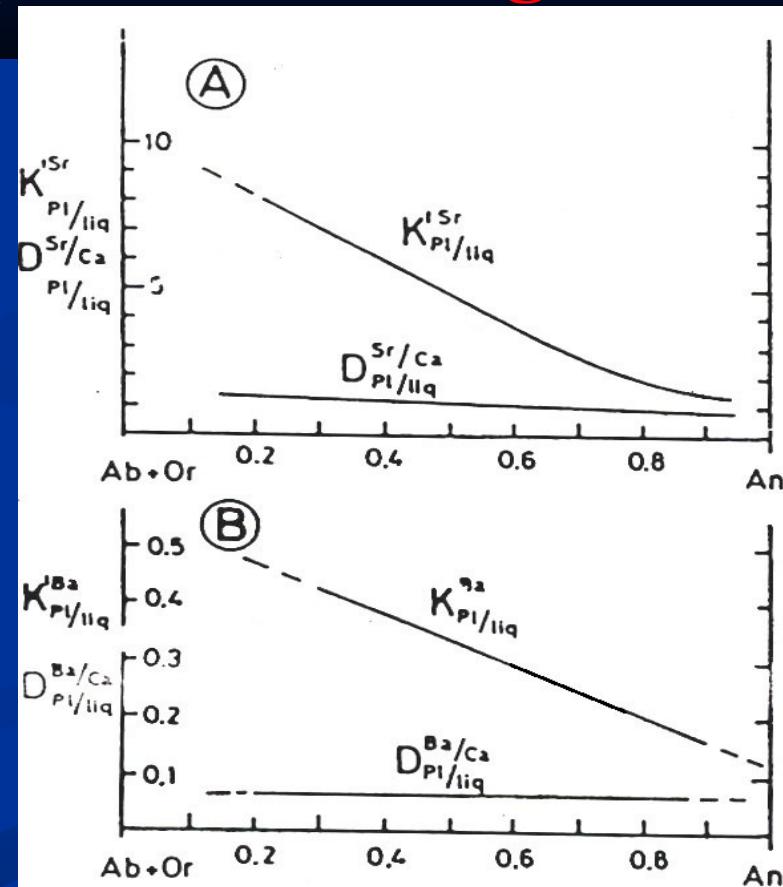
	Olivine	Opx	Cpx	Plag	Spinel	Garnet	Amph
Li	0.041	0.11	0.59	0.45			
Be	0.035	0.047	0.36				
B	0.034	0.027	0.117	0.08			
K	0.00017	0.0028	0.18	0.002	0.35		
Sc	0.37	0.6	0.8	0.065	0.048	0.688	
V	0.3	2.6	1.81	0.04	38	1.48	
Ga	0.024	0.74	0.86	4.6			
Ge	0.097	0.25	1.4	0.51	0.1		
Rb	0.000044	0.0033	0.025	0.007	0.437		
Sr	0.000063	0.0088	0.157	2.7	0.0099	0.184	
Y	0.0098	0.014	0.62	0.013	5.42	0.634	
Zr	0.00068	0.004	0.195	0.001	0.08	2.12	0.3
Nb	0.00005	0.015	0.0081	0.033	0.08	0.0538	0.197
Cs	0.0015	0.0039	0.026				
Ba	0.0000034	0.0087	0.0022	0.33	0.0007	0.282	
La	0.0000088	0.0056	0.052	0.082	0.01	0.0164	0.058
Ce	0.000019	0.0058	0.108	0.072	0.065	0.116	
Pr	0.000049	0.006	0.056	0.178			
Nd	0.007	0.277	0.045	0.363	0.273		
Sm	0.000445	0.0085	0.482	0.033	0.0064	1.1	0.425
Eu	0.0078	0.458	0.55	0.0061	2.02	0.387	
Gd	0.011	0.034	0.725				
Tb	0.00324	0.011	0.0078	0.779			
Dy	0.015	0.711	0.03	4.13	0.816		
Ho	0.00927	0.019	0.783				
Er	0.021	0.66	0.02	3.95	0.699		
Tm	0.025						
Yb	0.0366	0.032	0.633	0.014	0.0076	3.88	0.509
Lu	0.042	0.623	3.78	0.645			
Hf	0.001	0.021	0.223	0.05	1.22	0.638	
Ta	0.00005	0.015	0.013	0.11	0.06	0.11	
Pb	0.0076	0.01	1.07	0.0001			
Th	0.000052	0.0056	0.014	0.19	0.0014	0.016	
U	0.00002	0.015	0.013	0.34	0.0059		

- Kadar je:
  - $D > 1$       prvina je združljiva (kompatibilna) – vstopa v mineral
  - $D = 1$       ravnotežje – enaka porazdelitev med mineralom in talino
  - $D < 1$       prvina je nezdružljiva (inkompatibilna) – ostaja v talini
- Porazdelitveni koeficient je vedno naveden za določeno prvino v določenem mineralu v določeni talini (npr. za Rb v ortoklazu v granitni talini).

- Če se s spremembo kemizma taline (diferenciacijo magme) spreminja kemijska sestava minerala (npr. plagioklazi) zgleda, kot da bi se kompatibilnost sledne prvine v mineralu spremenila.
- Učinek odpravimo z uporabo **porazdelitvenega koeficiente spojine  $K_D$** , ki upošteva, katero glavno prvino sledna zamenjuje in je razmerje dveh porazdelitvenih koeficientov.

$$D_{i/j} = (x_i/x_j)^{\text{mineral}} / (x_i/x_j)^{\text{talina}}$$

$$D_{\text{Sr/Ca}} = (\text{Sr/Ca})^{\text{pl}} / (\text{Sr/Ca})^{\text{talina}}$$



- **Celotni (bulk) porazdelitveni koeficient** neke prvine v kamnini izračunamo iz porazdelitvenih koeficientov prvine( $D_{1\dots n}$ ) za posamezen mineral in odstotnega deleža tega minerala ( $x_{1\dots n}$ ) v kamnini.

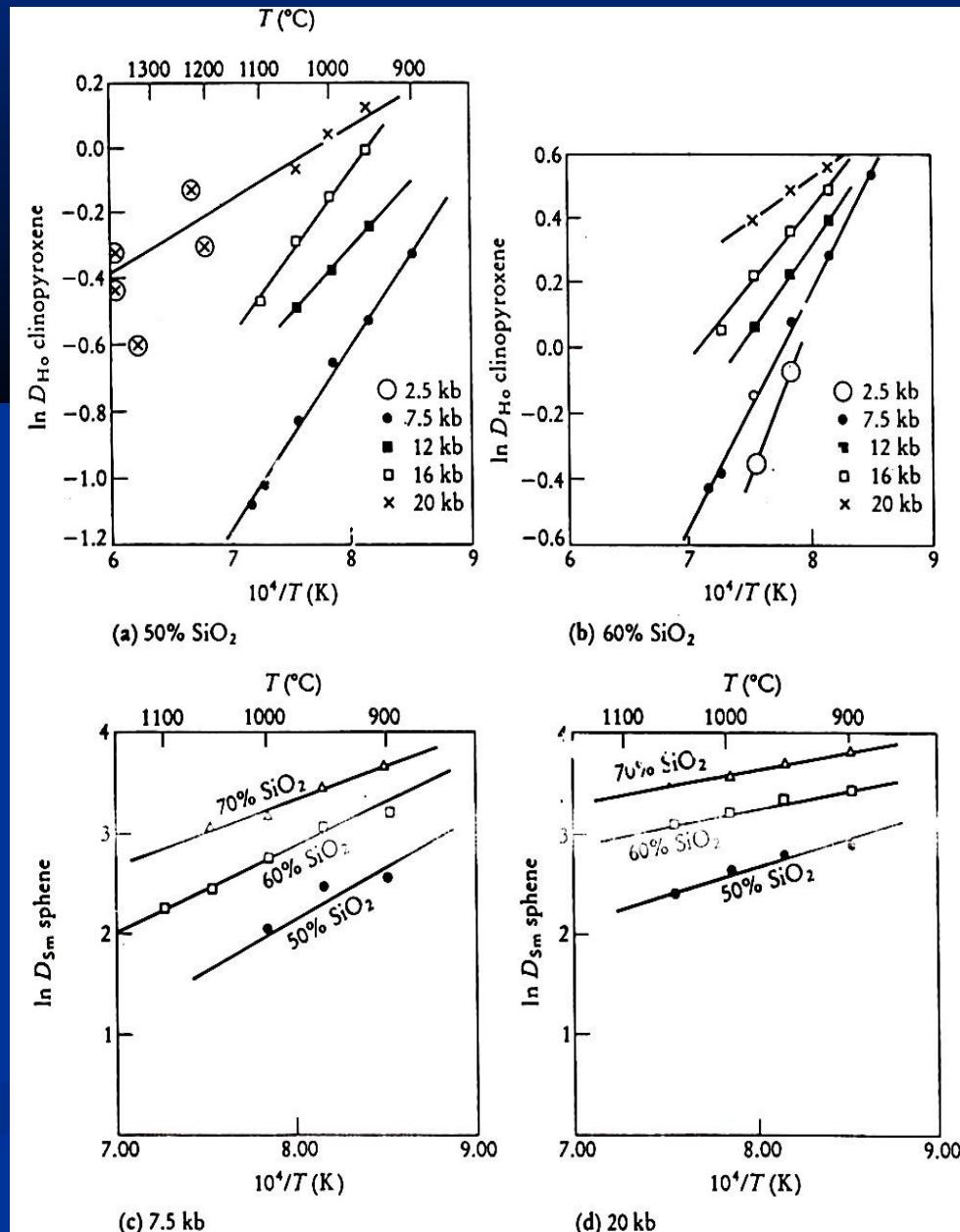
$$D_{\text{celotni}} = x_1 D_1 + x_2 D_2 + \dots + x_n D_n$$

- Celotni porazdelitveni koeficient Ni v gabbru iz 50% olivina, 30% rombičnega in 20% monoklinskega piroksena zapišemo:

$$D_{\text{celotni}} = 0.5 D_{\text{ol}} + 0.3 D_{\text{opx}} + 0.2 D_{\text{cpx}}$$

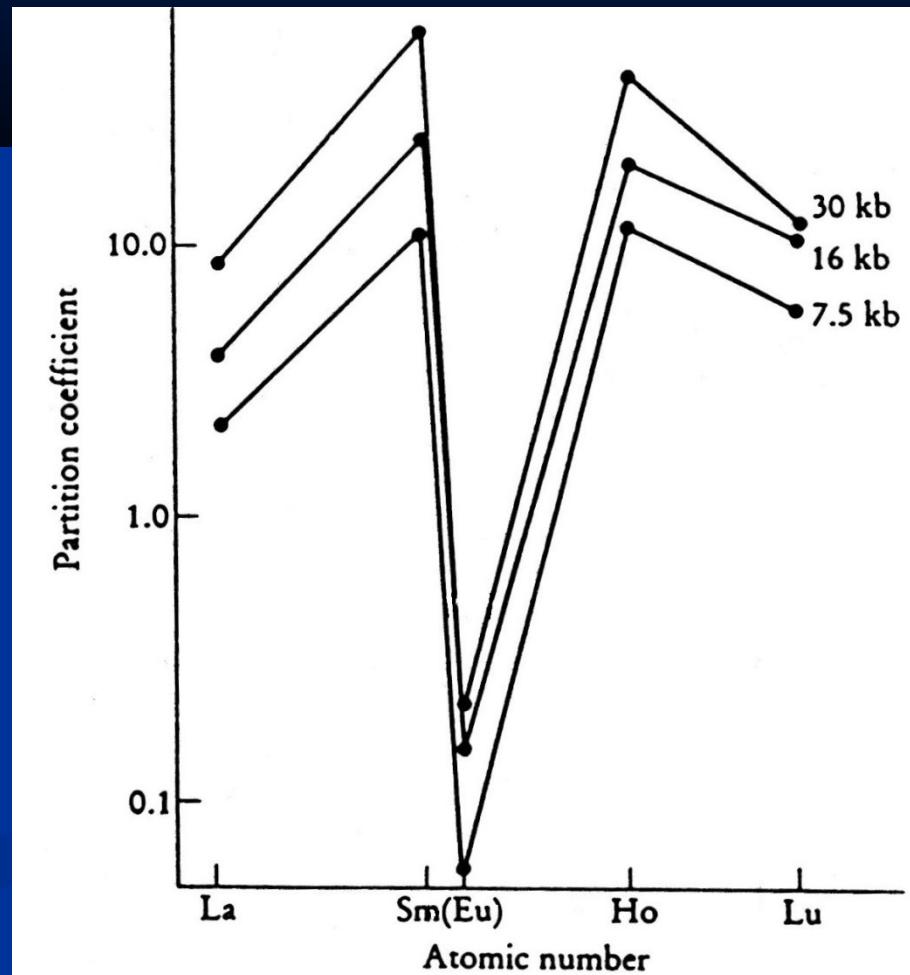
# Vpliv T, p in sestave taline na $D_{\text{Ho}}^{\text{px}}$ in $D_{\text{Sm}}$ kamnina

- $\downarrow T \rightarrow \uparrow D$ 
  - Ko se talina ohlaja, postaja prvina kompatibilnejša.
- $\downarrow p \rightarrow \downarrow D$ 
  - Z dvigom taline postaja prvina inkompabilna.
- $\uparrow \text{SiO}_2 \rightarrow \uparrow D$ 
  - Z diferenciacijo magme postane prvina kompatibilnejša.



# Vpliv tlaka na $D_{REE}$

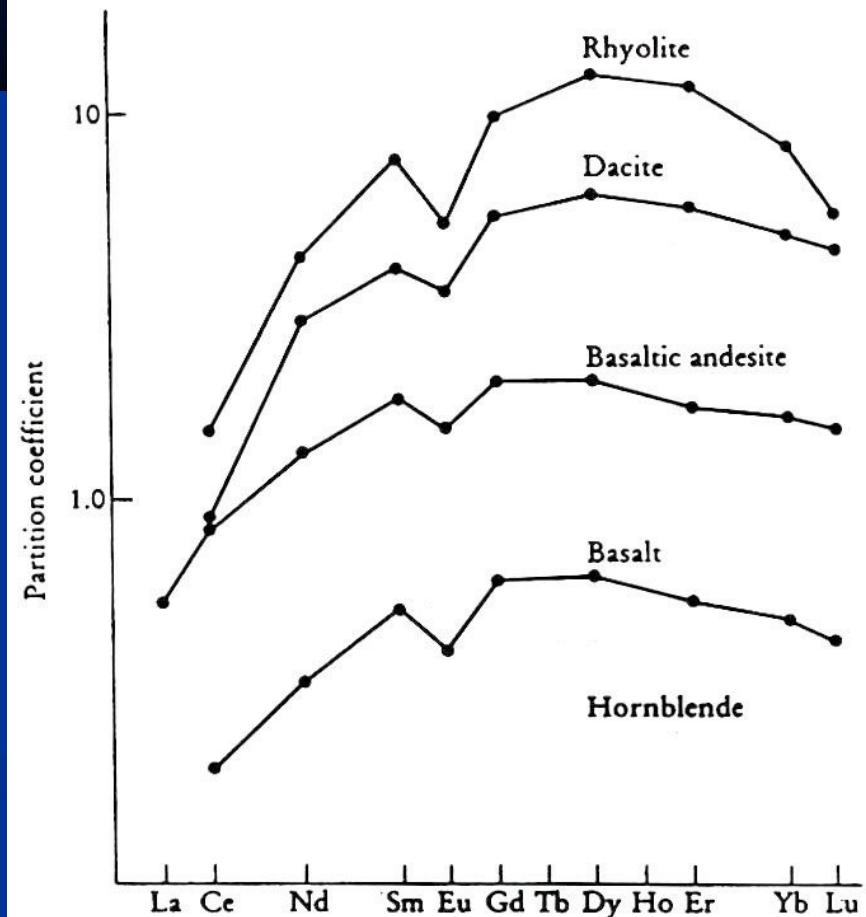
- $\uparrow p \rightarrow \uparrow D$
- Pri višjem tlaku so REE kompatibilnejše.



# Vpliv sestave taline na D

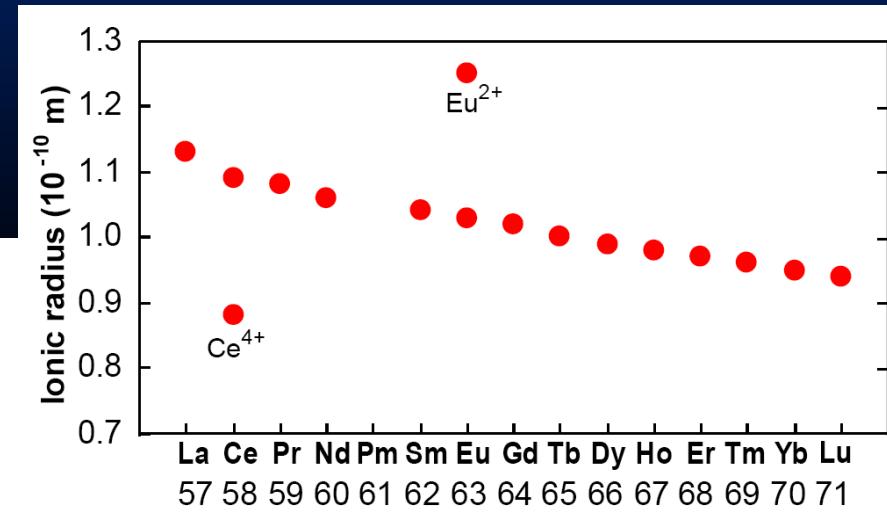
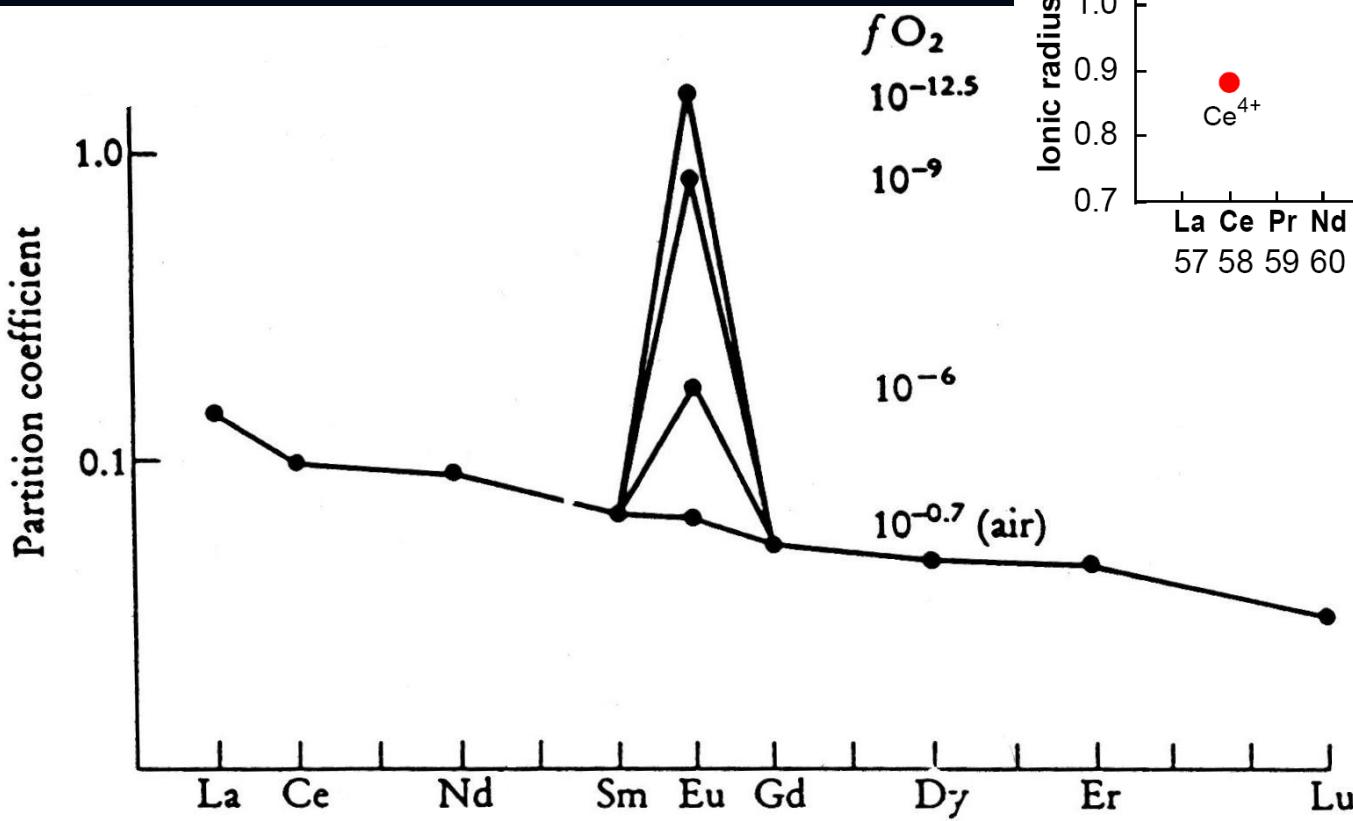
	Ba	Ce	Co
Basalts and andesites	0.002–0.39	0.17–0.65	0.7–2.8
Dacites and rhyolites	0.02–0.06	0.6–1.2	6.0–11.0
High-SiO <sub>2</sub> rhyolite (Bishop Tuff)	0.5–2.3	10.3–11.3	56.0–88.0

- Z diferenciacijo magme postanejo nkompatibilne prvine kompatibilne.



# Vpliv aktivnosti kisika na D

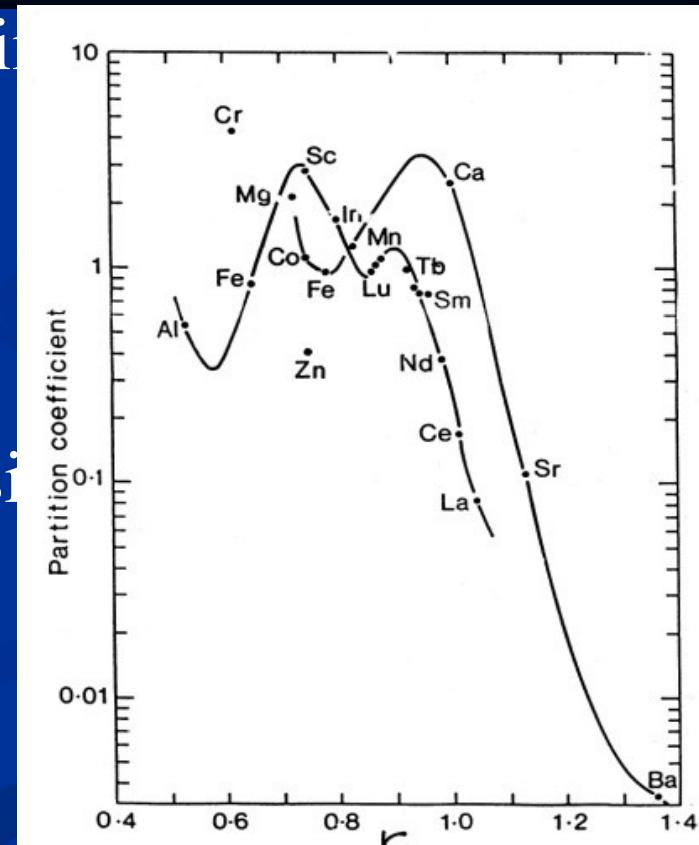
- Nekatere prvine (Eu) so kompatibilnejše v bolj redukcijských pogojih.



# Vpliv kristalne kemije na D

## ■ Onumovi (D/r) diagrami

- Na diagramu sistema mineral/talina ležijo prvine z enakim nabojem na isti krivulji, ki ima enega ali več vrhov.
- Vrhovi ustrezano koordinacijski.
- Anomalne lege na diagramu so posledica učinkov kristalnega polja.
- Krivulje za različne naboje so si vzporedne. Vrhove imajo pri približno istih ionskih radijih.
- Nek mineral vedno kaže enake



## ■ Uporaba Onumovih diagramov:

- Določitev katero mesto v kristalni rešetki minerala zaseda prvina in katero mesto je zanjo prednostno.
- Predpostavljanje D za prvine znanih radijev.
- Predpostavljanje valence prvine z znanim D, ki se pojavlja v več oksidacijskih stanjih oz. ocena kakšen je delež prvine v posameznem oksidacijskem stanju.
- Ugotavljanje stanja visokega ali nizkega spina prehodnih prvin, kjer to povzroča precejšne razlike v ionskem radiju.

# Metode določanja D

- Ročno ločevanje, težkotekočinsko ločevanje ali ločevalno raztplavljanje trdne (vtrošnik) in tekoče (osnova) faze.
  - Pomanjkljivosti: ali je sistem v ravnotežju, pogoji uravnoteženja, učinkovitost ločevanja, vključki v glavnih fazah.
- Dodajanje radioaktivnega izotopa proučevane sledne prvine začetni snovi ter avtoradiografija uravnoteženih kristalov in tekoče faze.
  - Pomankljivost: vse prvine nimajo radioaktivnih izotopov.

# Metode določanja D

- Dodajanje sledne prvine začetni snovi do količine, ki omogoča analizo z mikrosondo (SEM).
  - Pomankljivost: koncentracije slednih prvin so nizke, zato dodajamo % in ne ppm, kar povzroči odstopanje od Henryjevega zakona.
- Neposredna analiza z mikrosondo, sekundarno ionsko masno spektrometrijo (SIMS) ali lasersko ablacijo ter induktivno vezano plazmo masno spektrometrijo (LA-ICP-MS).

# Povezava med porazdelitvenim koeficientom in ravnotežno konstanto

- Ko je sistem uravnotežen, je količina prvine v trdni snovi in talini enaka. Porazdelitev prvine med obe fazи podaja ravnotežna konstanta  $K_{eq}$ .
- Primer porazdelitve Ni med olivin (forsterit  $Mg_2SiO_4$ ) in talino iste sestave:
  - $K_{eq} = a_{Ni}^{ol}/a_{Ni}^{talina} = x_{Ni}^{ol} \gamma_{Ni}^{ol} / x_{Ni}^{talina} \gamma_{Ni}^{talina}$
- Porazdelitveni koeficient je torej:
  - $D = x_{Ni}^{ol} / x_{Ni}^{talina} = K_{eq} (\gamma_{Ni}^{talina} / \gamma_{Ni}^{ol})$
- Z ravnotežno konstanto ga povezuje razmerje aktivnostnih koeficientov ( $\gamma$ ).

# Reakcija nastanka

- Porazdelitev prvine med mineral in talino lahko opišemo tudi s formacijsko reakcijo (nastanka):

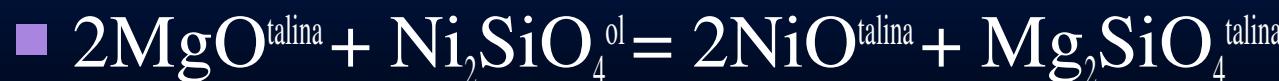


$$K_{eq} = \frac{a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{ol}}{(a_{\text{NiO}}^{talina})^2 a_{\text{SiO}_2}^{talina}} = \frac{\gamma_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{ol} x_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{ol}}{(\gamma_{\text{NiO}}^{talina} x_{\text{NiO}}^{talina})^2 a_{\text{SiO}_2}^{talina}}$$

- Ker je
  - $D = x_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{ol}/x_{\text{NiO}}^{talina}$
  - je termodinamično utemeljeno, da je odvisen od sestave taline -  $a_{\text{SiO}_2}^{talina}$ .

# Reakcija izmenjave

- Proces porazdelitve (izomorfnega nadomeščanja) opisuje tudi reakcija:



$$K_{eq} = \frac{(a_{\text{NiO}}^{\text{talina}})^2 a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}}}{(a_{\text{MgO}}^{\text{talina}})^2 a_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}}}$$

in

$$K_{eq} = \frac{\left(\frac{\gamma_{\text{NiO}}^{\text{talina}}}{\gamma_{\text{MgO}}^{\text{talina}}}\right)^2 \left(\frac{x_{\text{NiO}}^{\text{talina}}}{x_{\text{MgO}}^{\text{talina}}}\right)^2}{\frac{\gamma_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{\text{talina}}}{\gamma_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{talina}}} \frac{x_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}}}{x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}}}}$$

- To je porazdelitveni koeficient spojine  $K_D$ , ki je razmerje dveh porazdelitvenih koeficientov (Ni in Mg) in je enak ravnotežni konstanti  $K_{eq}$  (razmerju koeficientov aktivnosti).
- Če sta prvini (Ni in Mg) podobno neidealni, bo razmerje aktivnostnih koeficientov za NiO/MgO blizu 1.
- Posledično je  $K_D$  bližje konstanti vrednosti kot D.
- V tem primeru sprememba sestava taline ni več pomembna, saj člena  $a_{SiO_2}^{talina}$  ni več v enačbi.

# Geotermometer/Geobarometer

- Ravnotežna konstanta je odvisna od tlaka in temperature, zato je tudi porazdelitveni koeficient njuna funkcija.
- Iz spremenljivosti porazdelitvenih koeficientov slednih prvin lahko torej sklepamo na pogoje  $p$  in  $T$ .
- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \Delta U^\circ + P\Delta V^\circ - T\Delta S^\circ = -RT\ln K_{eq}$

- $U^\circ$  notranja energija
- $P$  tlak
- $V$  volumen

- Tako je

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{ali}$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_P = -\frac{\Delta H}{R}$$

- Graf  $\ln K_{eq}(\ln D)$  z  $1/T$  je ravna črta.

## ■ Podobno sklepamo na tlake:

$$\left( \frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT}$$