

GEOKEMIJA

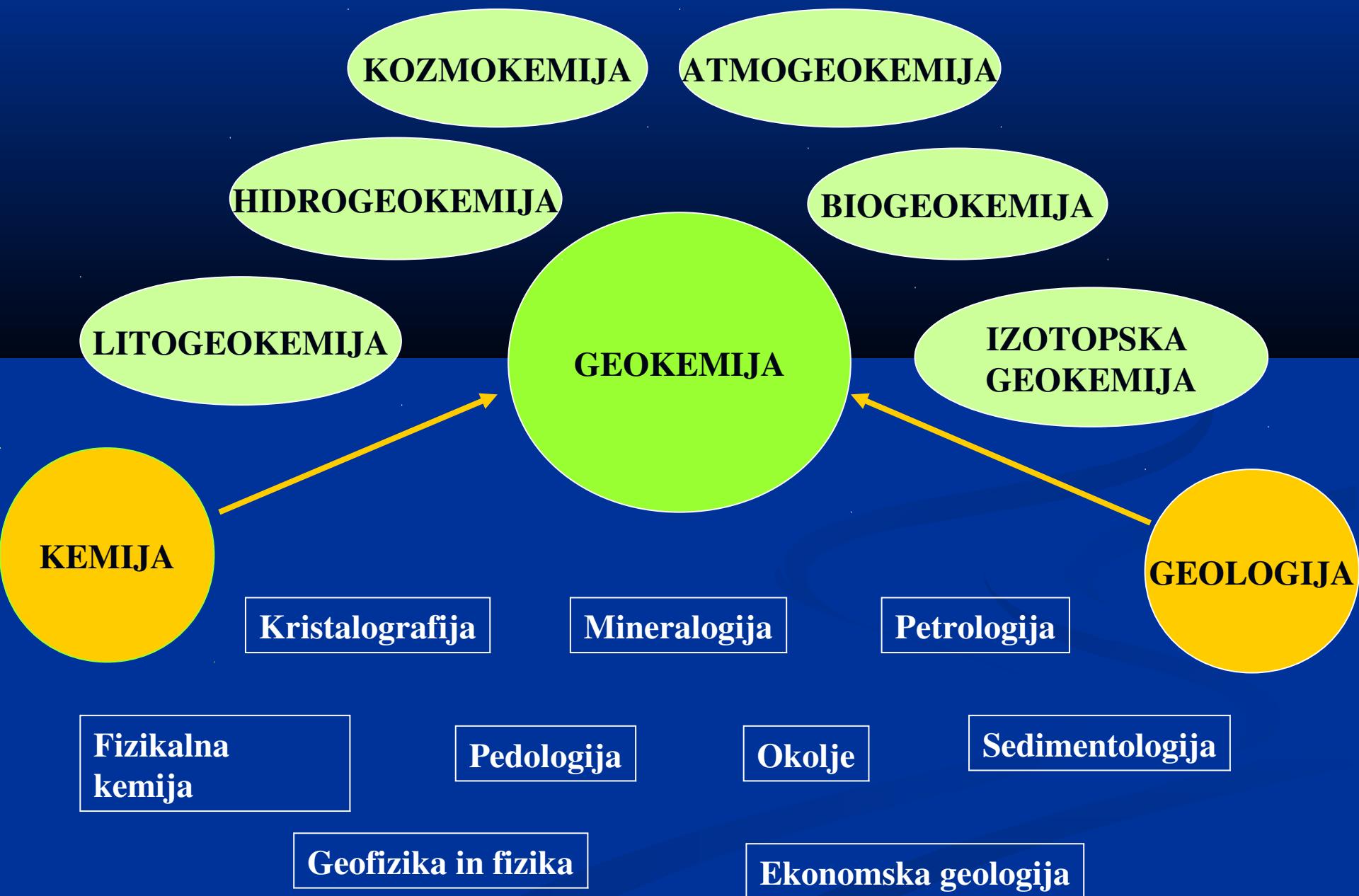
UVOD

Literatura

- Albarède, F., 2003, Geochemistry. An Introduction.
– Cambridge University Press, 248 pp.
- Krauskopf, K. B. & Bird, D. K., 1994, Introduction To Geochemistry.
- Prohić, E., 1998, Geokemija.-TARGA, 554 pp.
- Rollinson, H., 1993, Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation.- Longman Scientific & Technical, 352 pp.
- White, W. M., 1998-2007, Geochemistry.-
<http://www.imwa.info/geochemistry/>
- www.ntfgeo.uni-lj.si/nzupancic/

- Schönbein 1838:
 - *Natančno moramo proučevati lastnosti vseh geoloških formacij, čim točneje moramo ugotoviti odnose med njihovimi kemijskimi in fizikalnimi lastnostmi ter časovnim zaporedjem in sočasno vzporejati produkte kemijskih sil, ki danes delujejo na organske snovi iz preteklosti.*
- Clark 1925 (Data of Geochemistry):
 - *Vsako kamnino lahko obravnavamo kot kemijsko snov, ki se zaradi različnih dejavnikov lahko kemijsko spremeni. Vsaka spremeba je porušitev ravnotežja, ki se pod novimi pogoji ponovno vzpostavi. Geokemija je proučevanje teh sprememb.*
- Vernadski 1924:
 - *Geokemija proučuje kemijske prvine v pogojih, ki vladajo v zemljini skorji in kolikor je mogoče, v celotni Zemlji. Proučuje njihovo zgodovino v skorji ter njihovo obnašanje v različnih naravnih termodinamičnih in fizikalno-kemijskih pogojih.*
- Goldschmidt 1933:
 - *Osnovni namen geokemije je, da po eni strani kvantitativno določi sestavo Zemlje in njenih delov, in po drugi, da odkrije zakone, ki kontrolirajo porazdelitev posameznih prvin.*

- Geokemija je znanost, ki proučuje sestavo Zemlje, porazdelitev kemičkih prvin in njihovih izotopov v Zemlji ter zakone, ki to razporeditev določajo.
- Geokemija uporablja kemijske principe za razlaganje mehanizmov nekdanjega in sedanjega delovanja geoloških sistemov kot so zemljin plašč, skorja, oceani in atmosfera.
- Geokemija uporablja orodja kemije za reševanje geoloških problemov; kemijo uporabimo za razumevanje Zemlje in njenega delovanja.



- Razcvet leta 1950, ko postanejo dostopne različne analitske metode.
- Proučevanje meteoritov.
- Pomembni prispevki pri razumevanju konvekcije plašča, nastanka planetov, izvora bazalta in granita, p –T pogojev metamorfoze, sedimentacije, določanja časa v geološki zgodovini, spreminjanju oceanov in podnebja, nastanku rudišč, vedah o okolju...

■ Geokemiskska orodja

- Termodinamika
- Kinetika
- Kemija vode
- Geokemija slednih prvin
- Izotopska geokemija

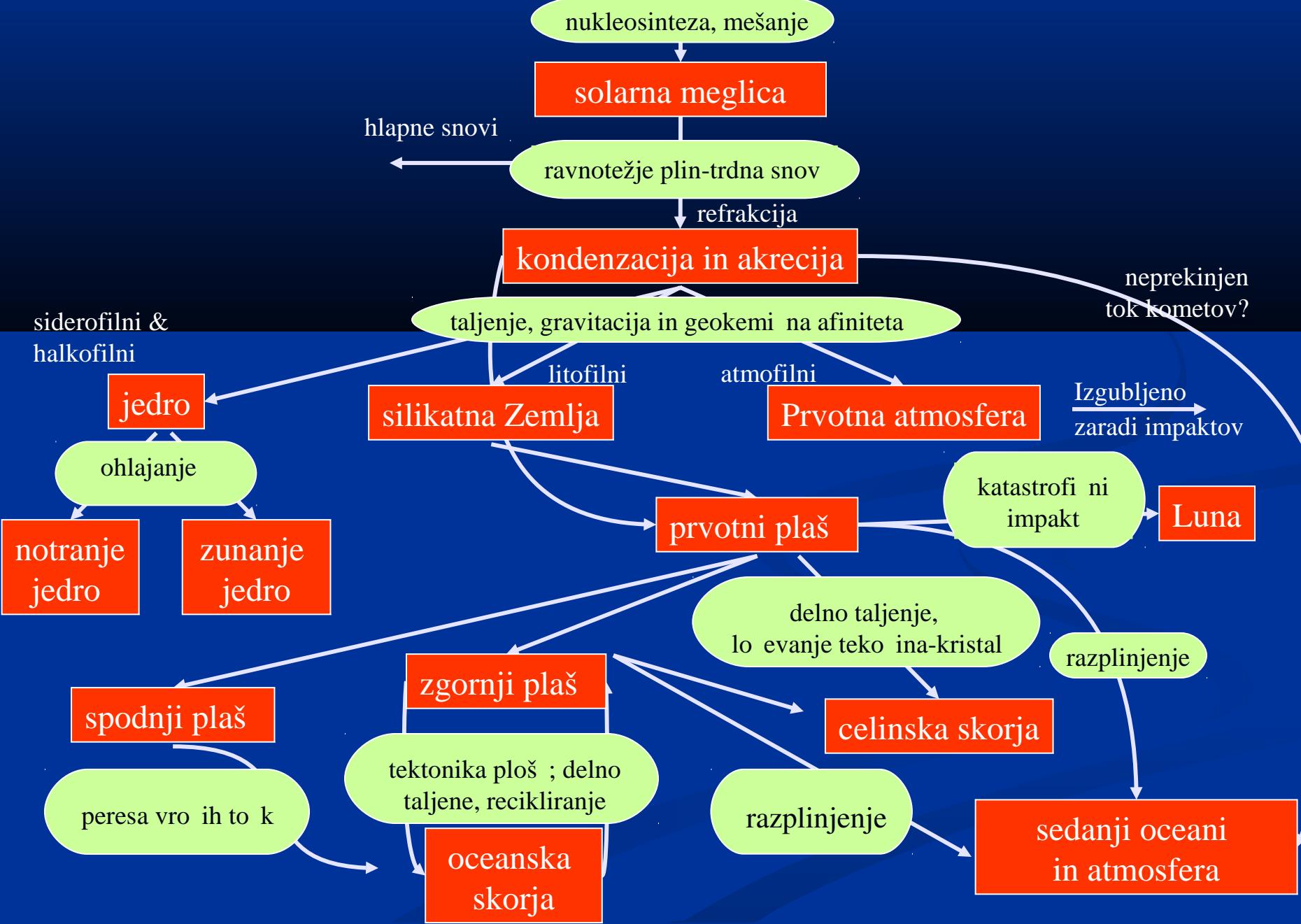
■ uporabimo za razumevanje Zemlje

- Nastanek Zemlje in Sončnega sistema
- Jdro in plašč
- Skorja
- Hidrosfera
- Atmosfera

- Znanstveno razumevanje sestavlja
 - opazovanja in
 - ponovljivost
 - reprezentativnost
 - teorije (modeli, hipoteze) s katerimi jih razložimo.
- Oscar Wilde:
 - *Ne da se naučiti nič, kar je vredno vedeti.*
- Albarède:
 - *Zbirka opazovanj ni nič bolj znanost, kot je telefonski imenik literatura.*

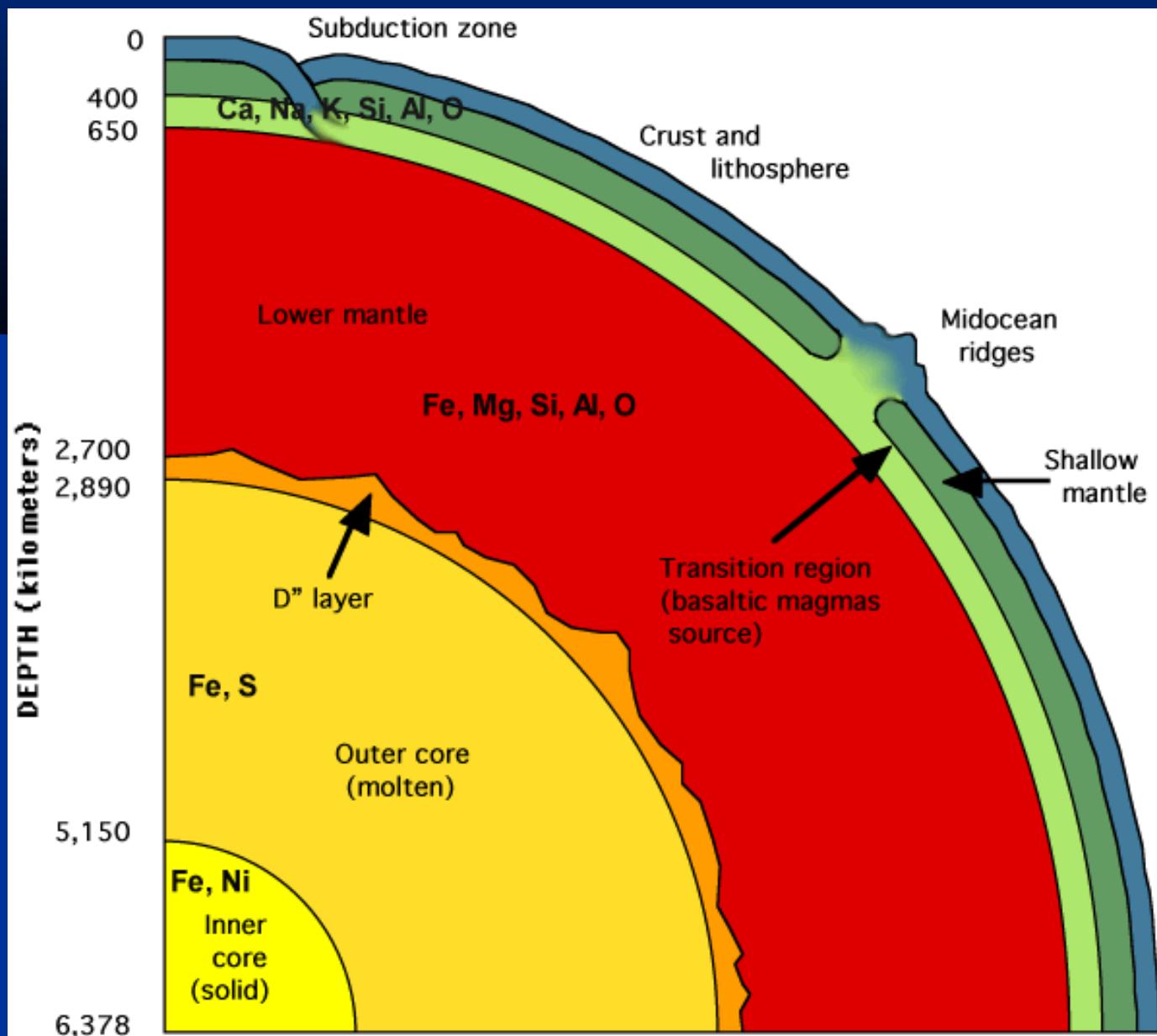
- Dinamiko Zemlje kontrolirata dva v nasprotnih smereh delujoča procesa:
 - Diferenciacija
 - Taljenje, kristalizacija, izhlapevanje, kondenzacija
 - Mešanje
 - Homogenizacija snovi iz različnih okolij
- Kroženje prvin v naravi
 - Na, Mg, Fe

Povzetek diferenciacije Zemlje



- Prvne moramo proučevati glede na:
 - Njihove lastnosti
 - Mineralne in tekoče faze, ki jih vključujejo
 - Procese, ki povzročajo spremembe teh faz

Kemijska sestava Zemlje



Sestava Zemlje:

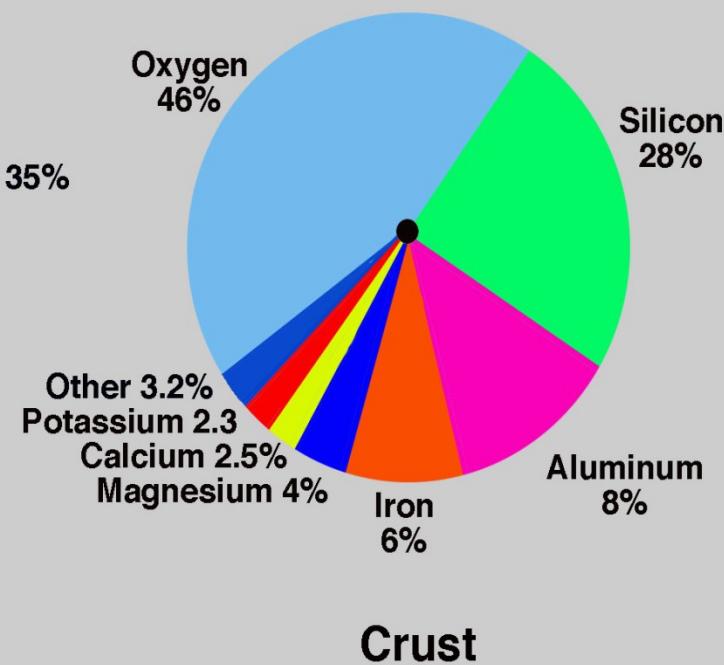
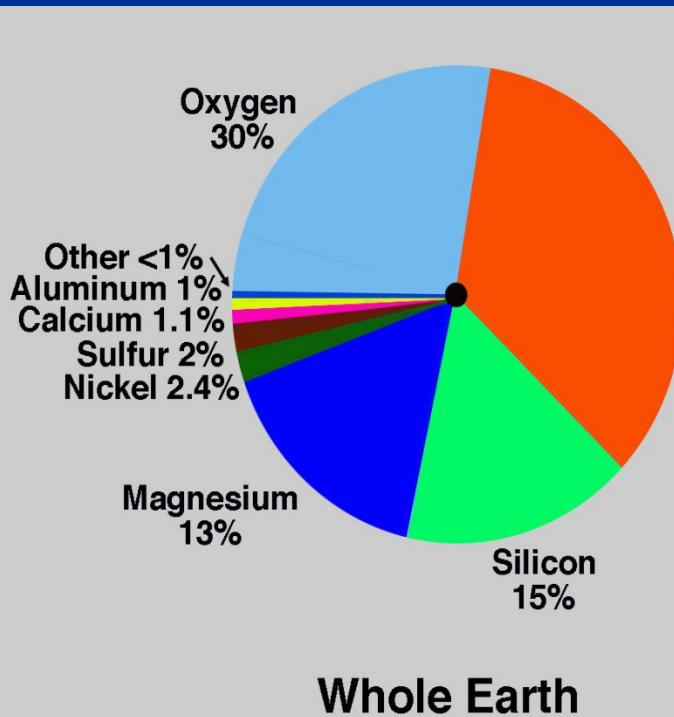
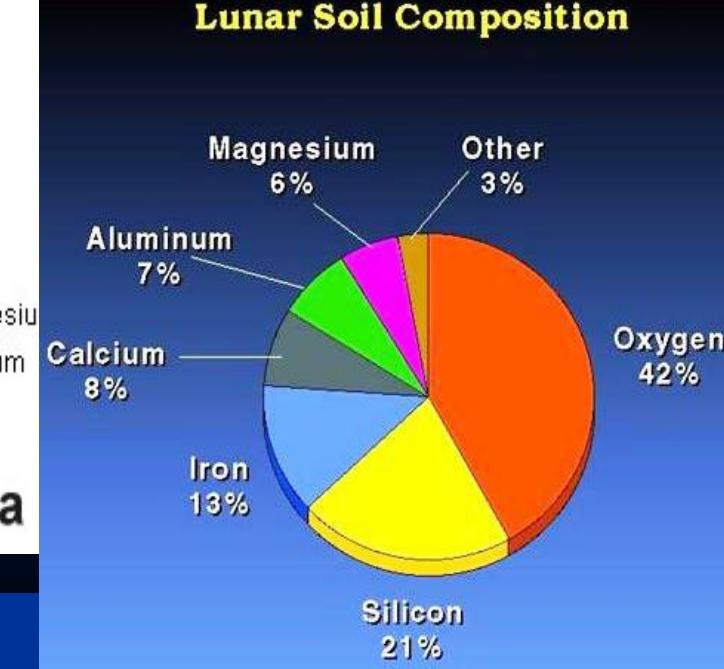
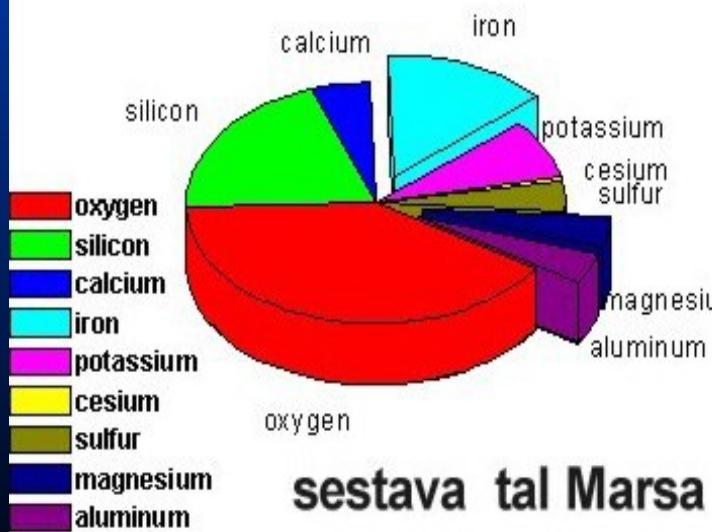
- O, Fe ~ 30%
- Mg, Si ~ 15%
- Ni, S ~ 2%
- Ca, Al ~ 1%

Sestava Zemljinega pliča in skorje:

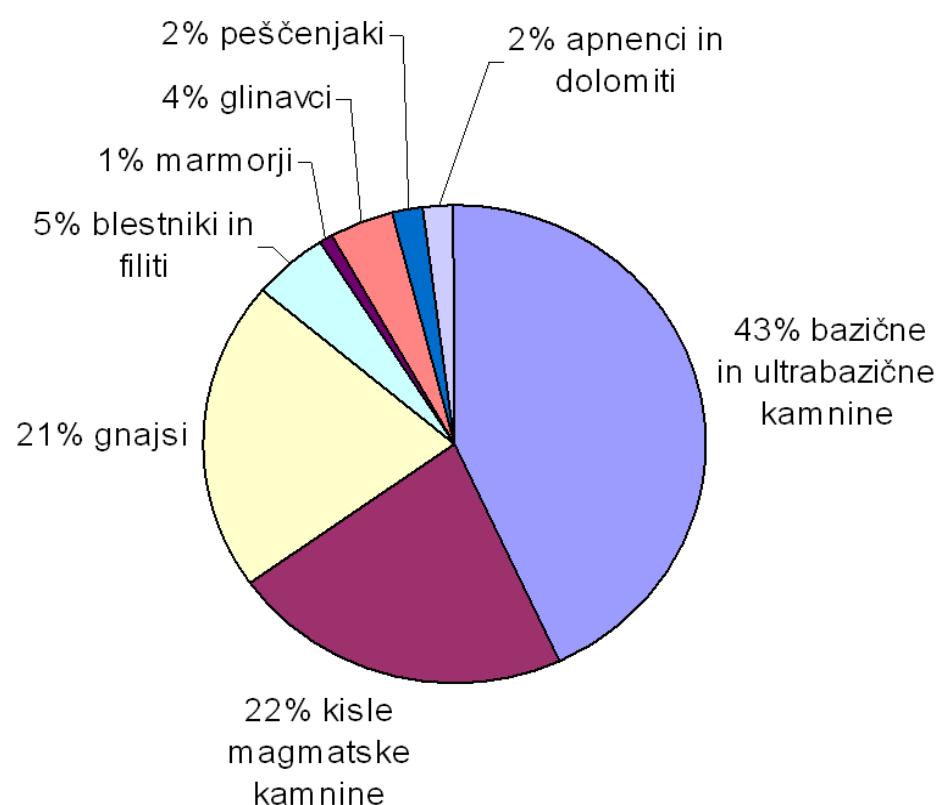
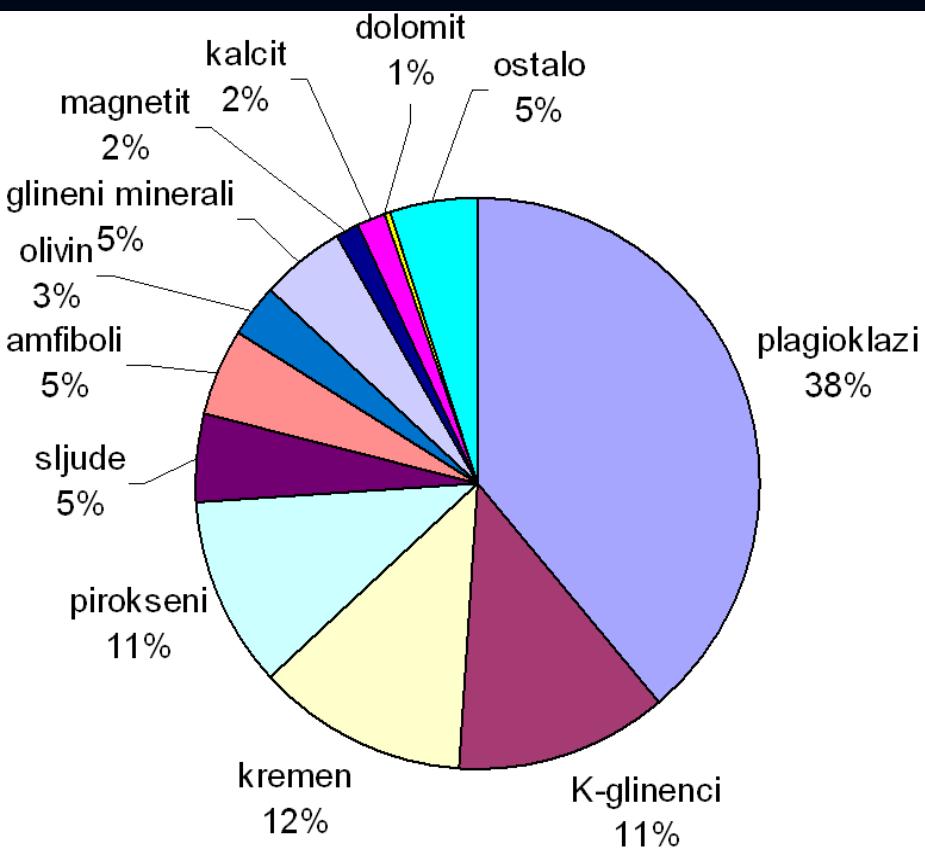
- O ~ 45%
- Mg, Si ~ 22%
- Fe ~ 8%
- Ca, Al ~ 2,5%

Sestava Zemljine skorje:

- O 45,6%
- Si 27,3%
- Al 8,4%
- Fe 6,2%
- Ca 4,7%
- Mg 2,8%
- Na 2,3
- K 1,8%
- Ostalo

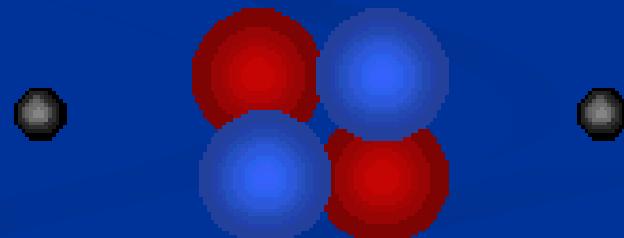
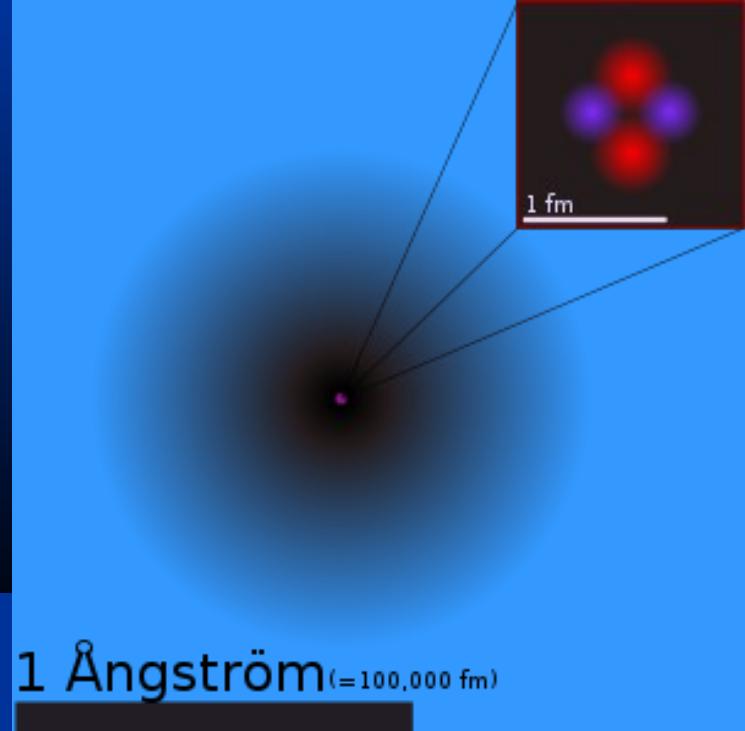


- Kemičke prvine so vezane v minerale.
- Ker je O, Si in (Al) največ – v (alumo)silikate.
- Minerali gradijo kamnine – kemička, mineralna in litološka sestava so soodvisne!



Atom

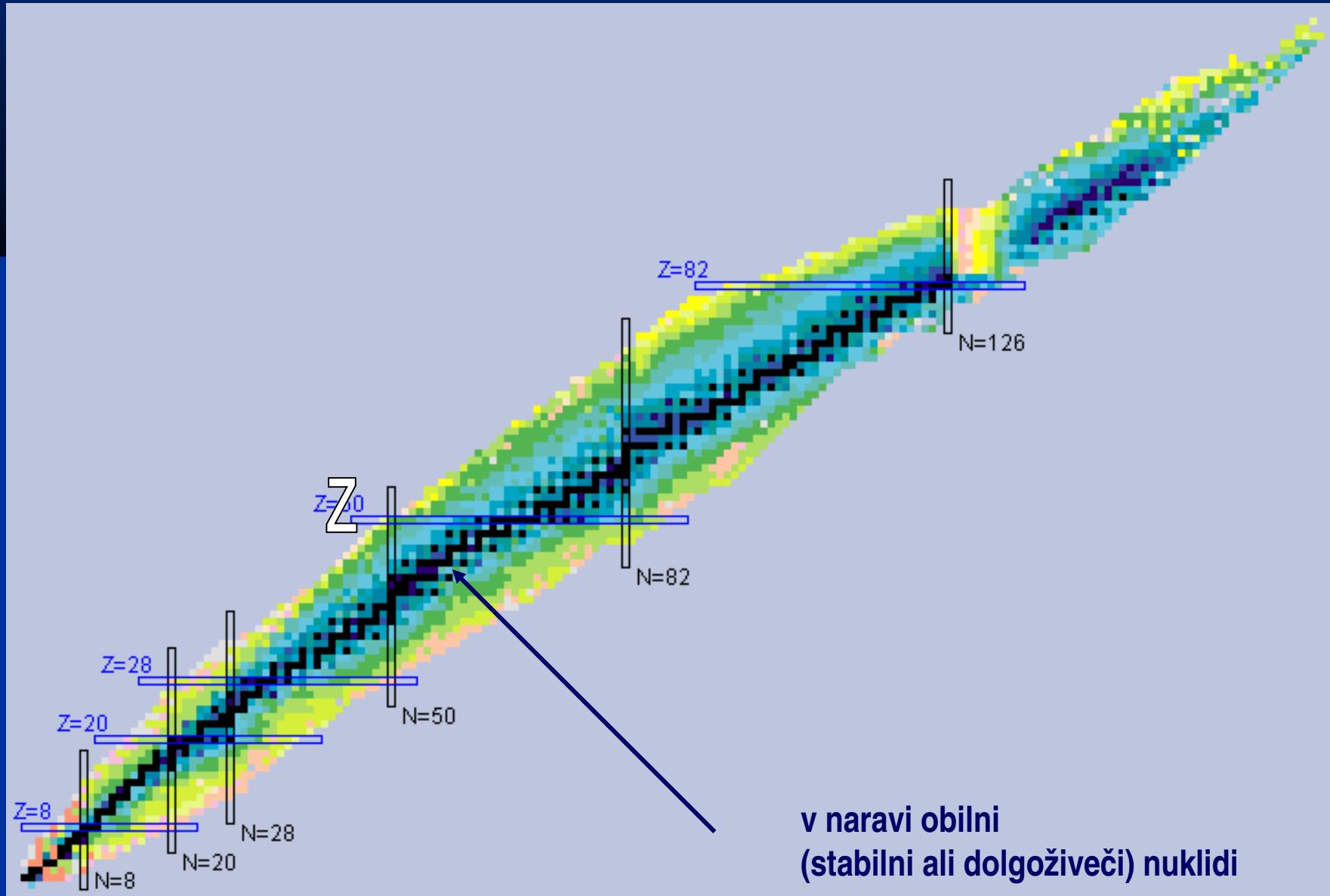
- Jedro iz Z pozitivno nabitih protonov in N nevronov brez naboja.
 - Masno število atoma $A = Z + N$
- V elektronski ovojnici krožijo negativno nabiti elektroni, katerih masa je 1836x manjša od mase protona.
- Atomsko število je enako številu protonov v jedru.



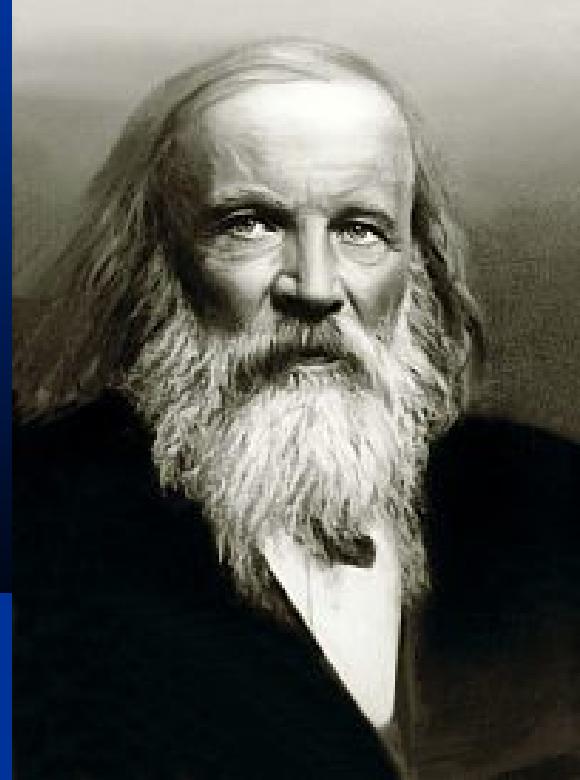
- **Nuklid** je atomsko jedro, z določenim številom protonov in nevronov.
- Vez v jedru je posledica različnih sil:
 - Močna (jedrska) kratkega dosega
 - Elektromagnetna
 - Šibka
- **Izotopi** prvine imajo isto število protonov in različno število nevronov.
- Kemijske lastnosti izotopov iste prvine so si podobne.
- **Atomska masa** prvine je odvisna od mas različnih izotopov prvine ter njihove relativne obilnosti.

- Nuklidi morajo vsebovati določeno razmerje nevronov in protonov, da so stabilni.
- Za lahke prvine ($Z > 40$) je $N \approx Z$ in najmanjša privlačna energija pri $N = Z$.
- Pri večjih masah Kolumbove odbojne sile med protoni povzročijo, da je energetsko ugodnejše, kadar je $N > Z$
- “Dolina stabilnosti” je pri $N = Z + Z^2/160$.
- Nuklidi z Z in N daleč od nje so nestabilni – so radioaktivni.
- Izotop je radioaktivien, če se jedro sponatno spreminja, npr. zaradi oddajanja α delcev ali elektronov.

<http://www.nndc.bnl.gov/chart/>



Periodni sistem



- Mendeleev 1869
 - Lastnosti prvin so periodična funkcija atomskih tež.
 - Tališče
 - Formacijska energija
 - Atomski radij
 - Prva ionizacijska energija
- 92 oz. 90 (prometij in tehnicij) naravno prisotnih prvin.
- Geokemične lastnosti prvin se odražajo v njihovem položaju v periodnem sistemu.

* Lanthanide Series

+ Actinide Series

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
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

Legend - click to find out more...

H - gas

Li - solid

Br - liquid

Tc - synthetic

Non-Metals



Transition Metals



Rare Earth Metals

Halogens



Alkali Metals

Alkali Earth Metals



Other Metals



Inert Elements

Elektroni in orbitale

- Atomsko število določa število elektronov, elektronska struktura pa določa lastnosti prvine.
- Elektroni vezani na atom so v kvantnem energijskem stanju – različne oblike elektronske energije so razporejene diskretno – na ločenih energijskih nivojih.
- <http://www.colorado.edu/physics/2000/applets/a2.html>
- Orbitala je verjetnost porazdelitve elektronov okrog jedra.

Določajo jo kvantna števila.

- Glavno – glavni energijski nivo elektrona – določa glavne elektronske lupine (K, L, M,...)
 - $n = 1, 2, 3, \dots$
 - Kotni moment (azimutno) – določa obliko orbitale (s, p, d in f za $l = 0, 1, 2$ and 3)
 - $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$.
 - Magnetno – oblika orbitale ob prisotnosti magnetnega polja
 - $ml = -l, -l+1, \dots, +l$.
 - Spinsko – smer vrtenja elektrona okrog svoje osi in orbitale
 - $ms = +1/2$ and $-1/2$

n = 1

H 1	Transition metals												He 2						
Li 3	Be 4													B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12													Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36		
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54		
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 73	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86		
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rare Earths (Lanthanides)												Noble Gases				

Alkali Metals

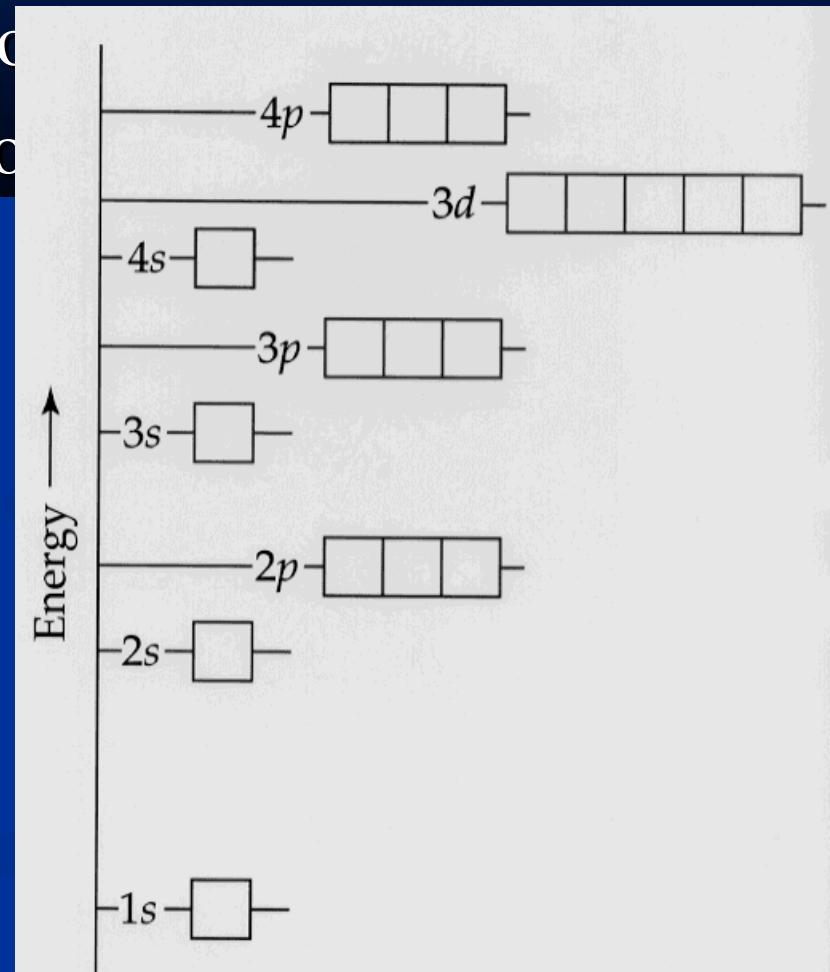
Alkali Earths

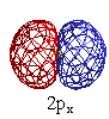
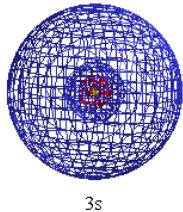
Actinides

f

- Elektroni so razporejeni na lupine (perioda ali vrstica v preidnem sistemu), podlupine in orbitale.
- Paulijev izključitveni princip:
 - elektroni v atomu ne smejo imeti enakih vseh štirih kvantnih številih.
- Ker vsaka orbitala ustreza edinstvenemu setu prvih treh kvantnih števil, lahko eno orbitalo zasedata le dva elektrona z različnim spinom.
- Prva K lupina ima eno podlupino 1s z eno orbitalo, ki sprejme dva elektrona – v prvi peridi sta zato le dve prvini H in He.
- Tretji elektron zaseda prvo orbitalo 2s naslednje lupine L, ki ima dve podlupini 2s in 2p. Podlupina p ima tri orbitale p_x , p_y in p_z , tako da lahko lupina L sprejme do 8 elektronov – druga perida ima zato osem prvih (Li – Ne).

- V lupini M (3. perioda) je zasedanje elektronov v podlupini d energetsko manj ugodno kot zapolnjevanje naslednje lupine. Šele, ko je zapolnjena orbitala 4s, začnejo elektroni zasedati orbitale 3d (prehodne prvine od Sc do Zn).
- Prehodne prvine imajo torej enako zunanjo 4s lupino in se razlikujejo le po številu elektronov v 3d orbitali.
- Enako se pri lantanidih in aktinidih zapolnjujejo 4d in 5f lupine.
- Jedro zaradi oblaka notranjih elektronov zato šibkeje privlači zunanje – “zaščitni učinek”.





$\frac{1}{3s}$

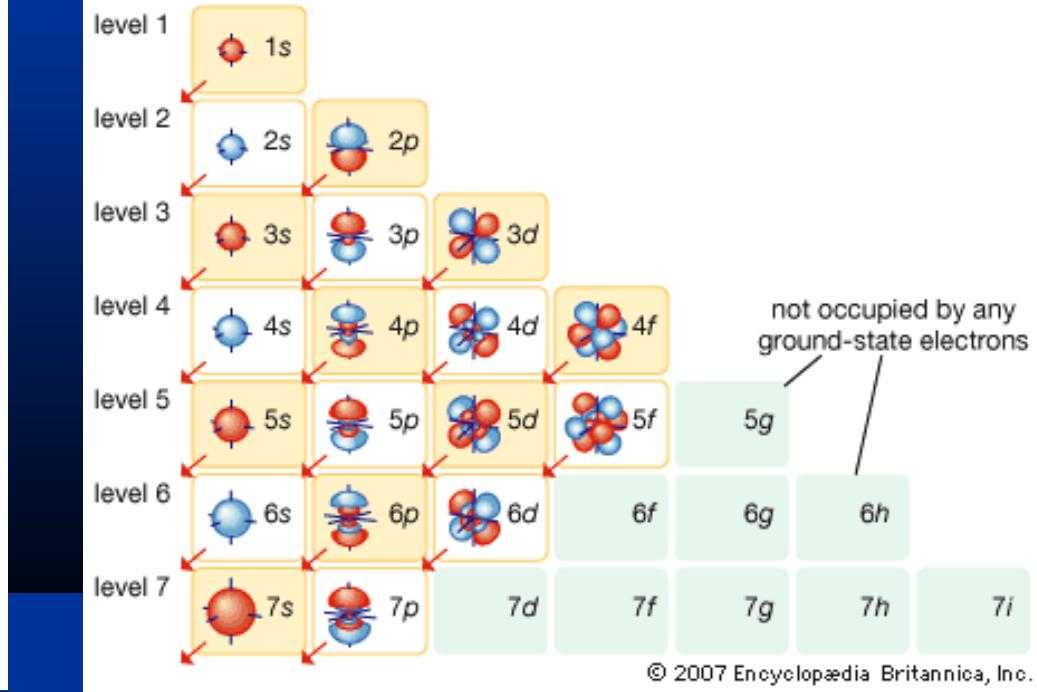
$\frac{1}{2p_x}$

$\frac{1}{2p_y}$

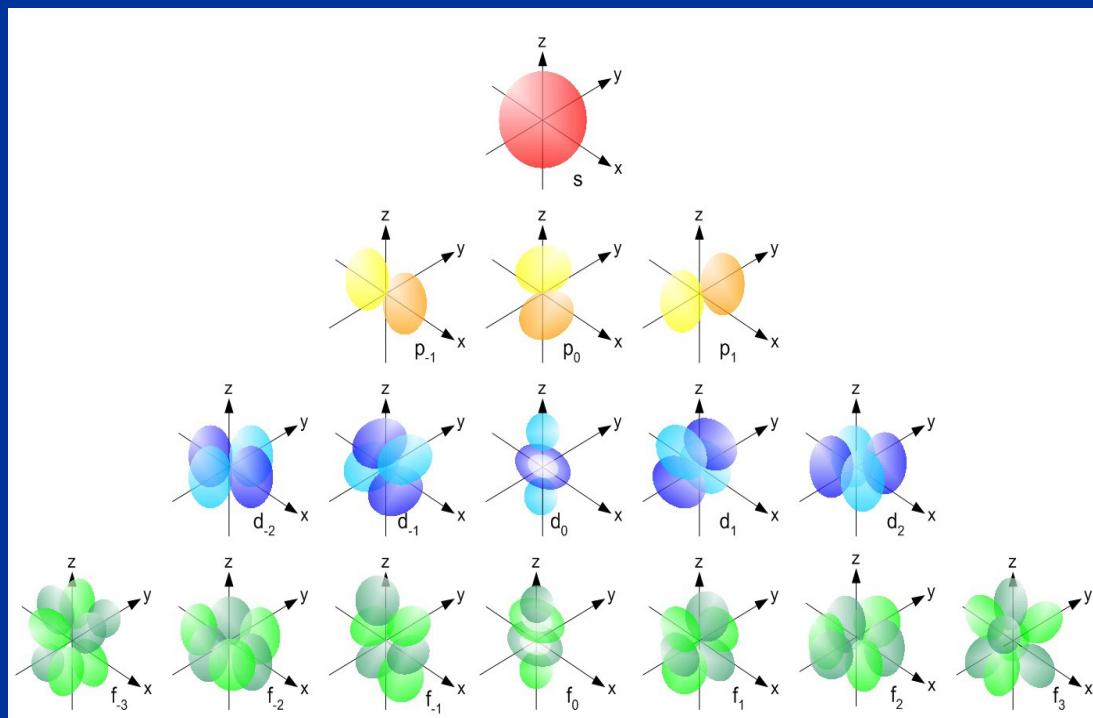
$\frac{1}{2p_z}$

$\frac{1}{2s}$

$\frac{1}{1s}$



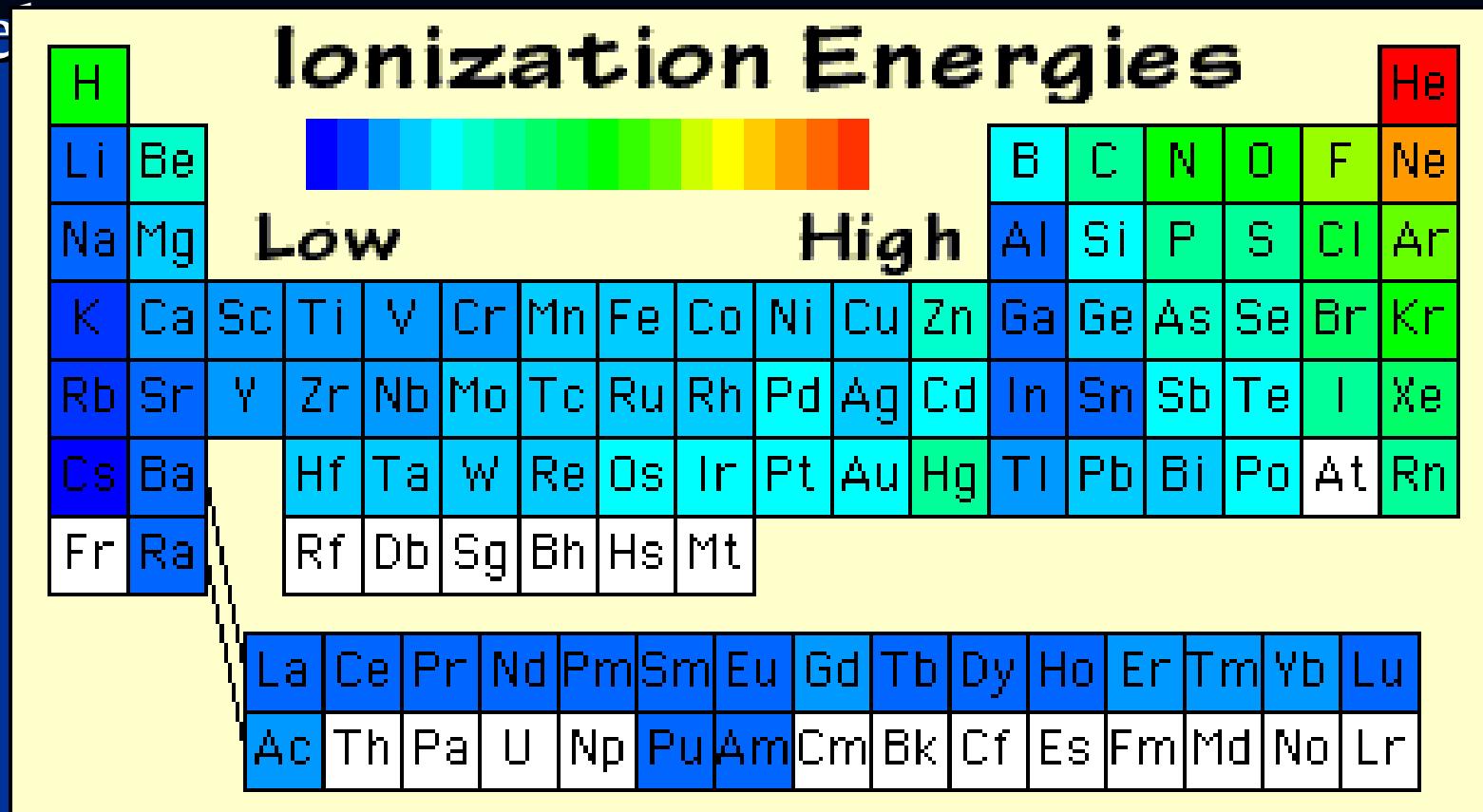
© 2007 Encyclopædia Britannica, Inc.



Kemijske lastnosti prvin

- Lastnosti prvine določa način, kako se elektroni zunanjih orbital obnašajo do drugih prvin. Samo ti sodelujejo v kemijskih vezeh.
- Prvine s podobno zunanjo elektronsko konfiguracijo se obnašajo podobno.
- Obnašanje atomov lahko opišemo z:
 - Ionizacijski potencial
 - Elektronska afiniteta
 - Elektronegativnost

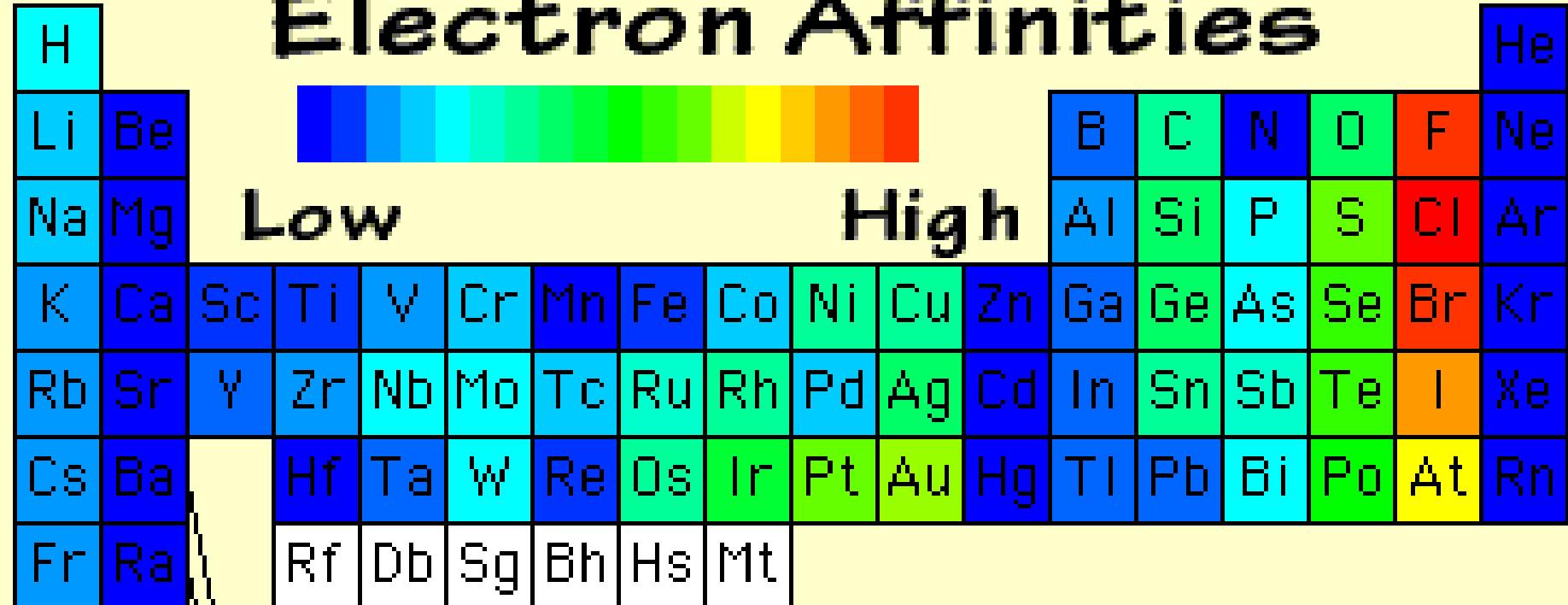
- Prvi ionizacijski potencial je energija, potrebna za odstranitev najšibkeje vezanega elektrona.
- $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$
- Drugi ionizacijski potencial je energija, potrebna za odstranitev naslednjega najšibkeje vezanega elektrona.



- Elektronska afiniteta je energija, ki se sprosti ali porabi pri sprejemanju elektrona.



Electron Affinities



La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

- Elektronegativnost je mera za težnjo prvine, da pritegne delejeni elektron, ki je vezan na drugo prvino.

Določa značaj kemijske vezi med prvinami



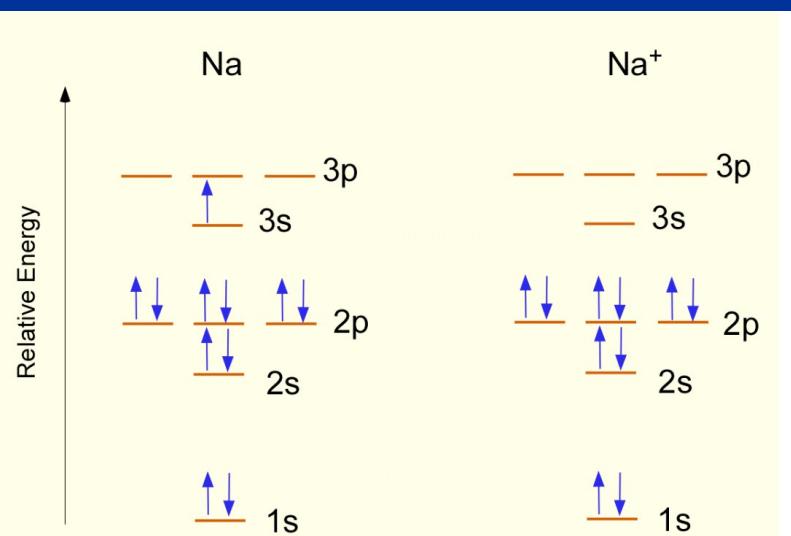
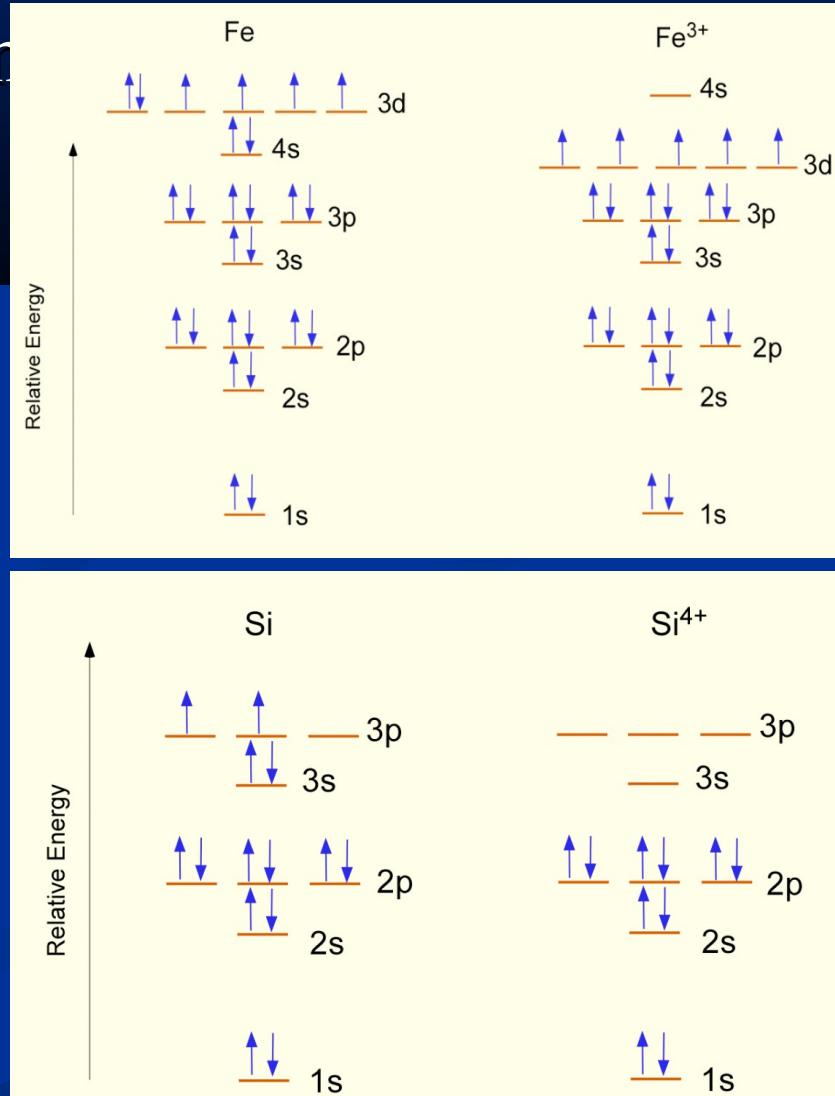
H	
Li	Be
Na	Mg

He	
B	C
N	O
F	Ne
Al	Si
P	S
Cl	Ar
Ga	Ge
As	Se
Br	Kr
In	Sn
Sb	Te
I	Xe
Sn	Sb
Pb	Bi
Po	At
Rn	

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

- Valenca je število elektronov, ki jih prvina lahko odda ali sprejme.
 - Prehodne prvine imajo lahko več kot eno valenčno

- Atomi težijo k zapolnjeni zadnji lupini – k stabilni konfiguraciji. Zato sprejemajo ali oddajajo elektrone.
- Anion nastane, ko atom ujam kation, ko ga odda.
- Atom ima lahko več ionskih oblik:
 - Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}



- Velikost atoma je odvisna od načina njegove vezave z drugimi atomi.
 - Ionski, atomski, kovalentni, Van der Waalsov, kovinski, Bohrov
- **Ionski radij** določa dolžina vezi, ko je atom vezan z enim ali več drugimi atomi.
 - Radii kationov so manjši od radijev anionov
 - Radij se manjša z naraščanjem naboja
 - Radiji se večajo navzdol po skupini, zaradi dodatnih elektronov na zadnji lupini ter zaradi “zaščitnega učinka” oblaka notranjih elektronov, ki preprečuje močnejši privlaka zunanjih.
- Ionski radij določa pomembne geokemične lastnosti – nadomeščanja v trdni snovi, topnost in hitrost difuzije.

Atomic Radii

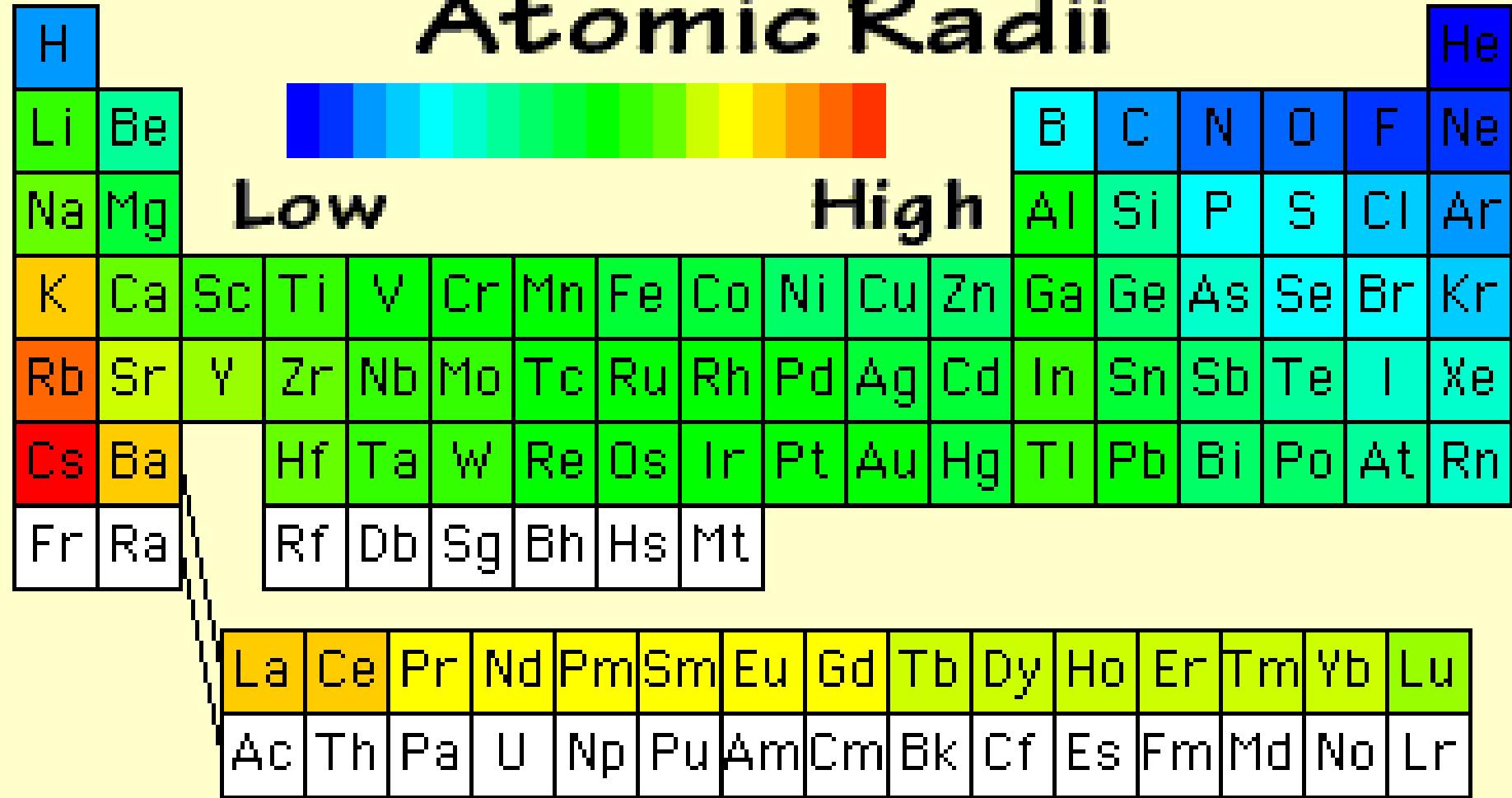
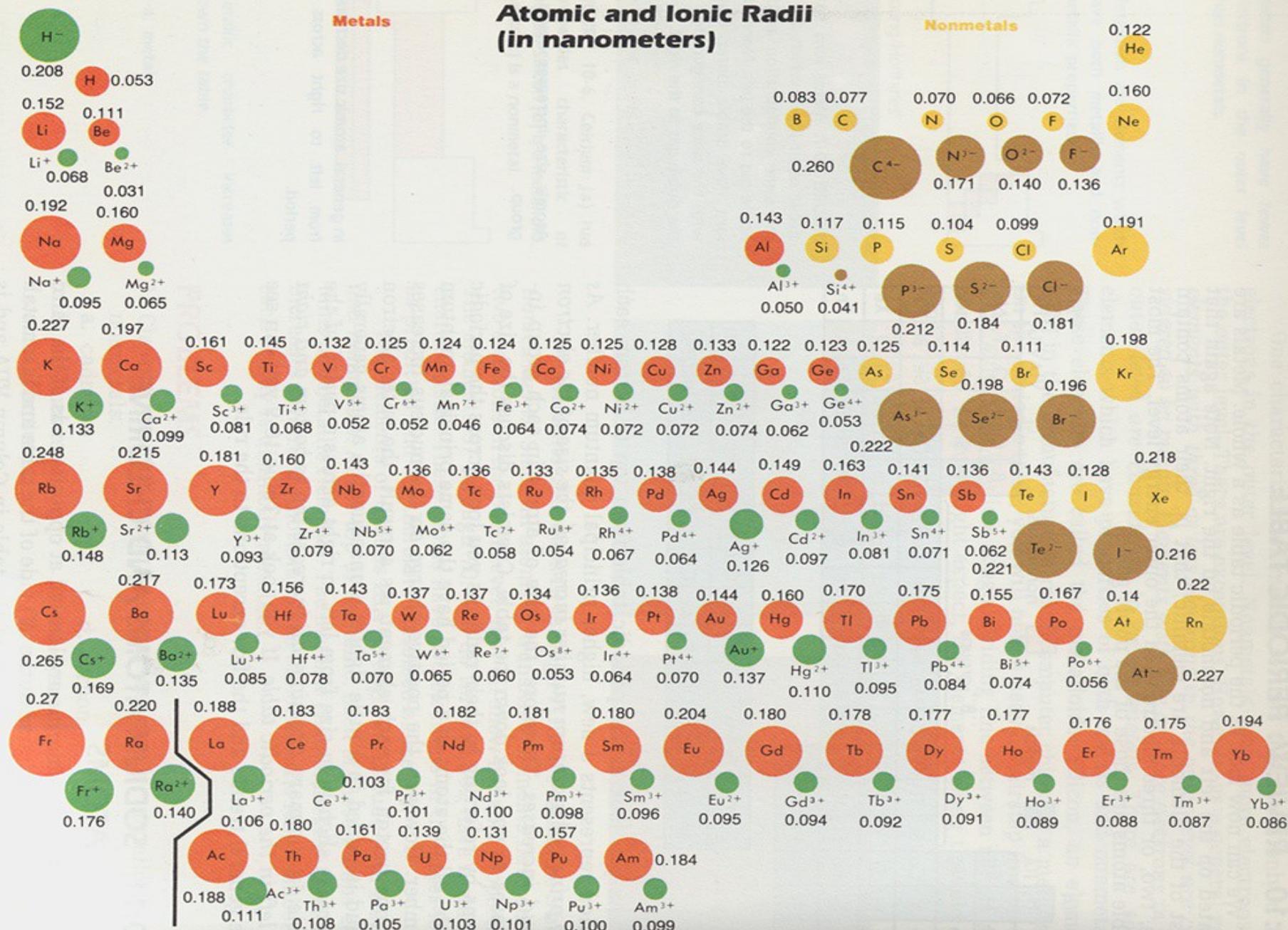
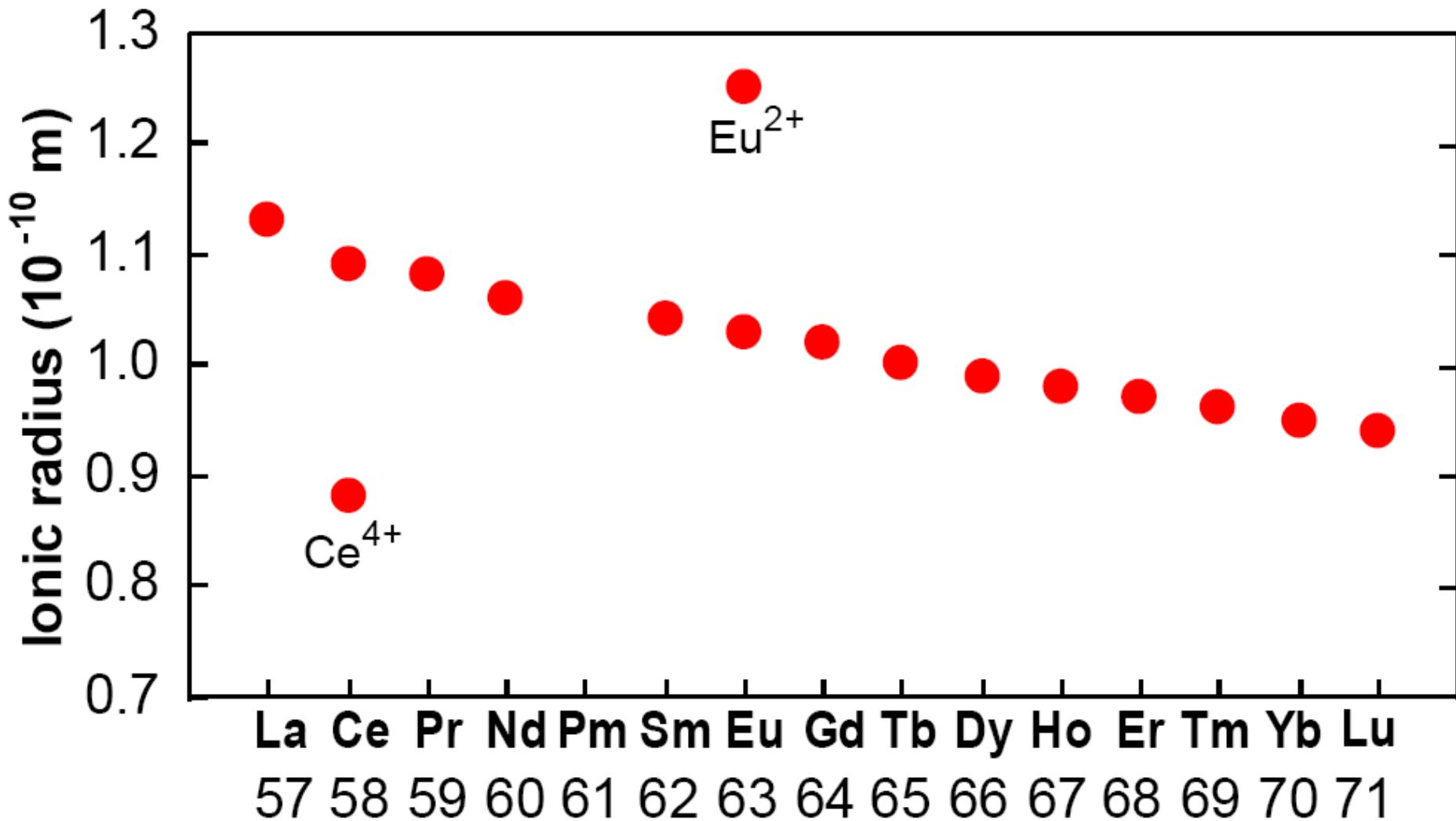


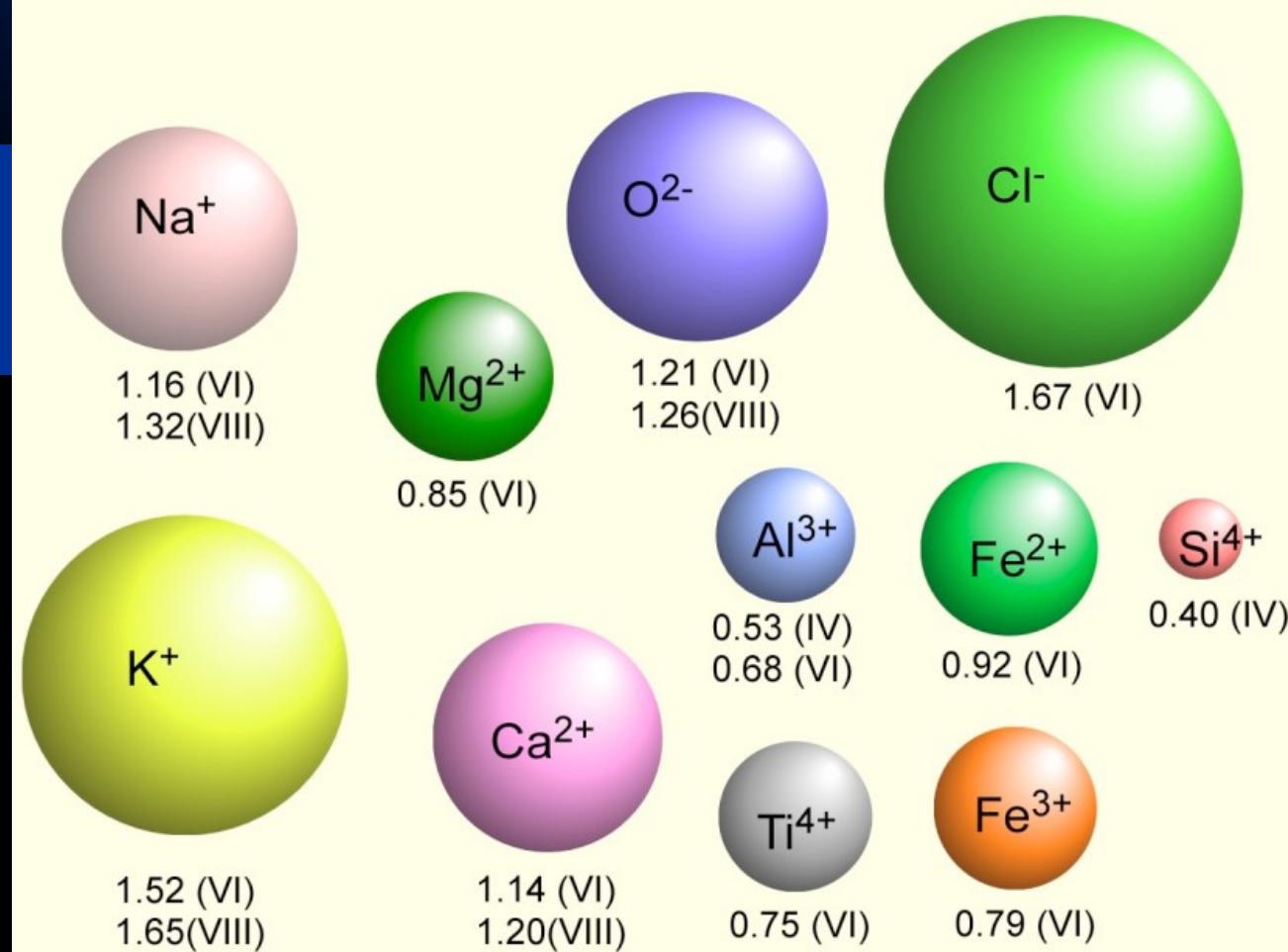
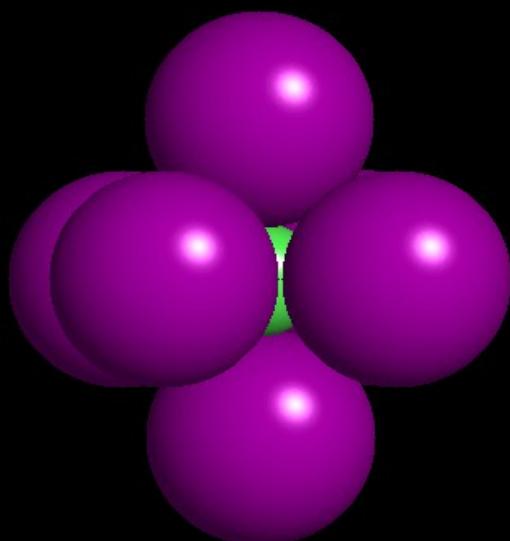
Table 10-9
Atomic and Ionic Radii
(in nanometers)



- Ionski radij je odvisen od valenčnega stanja prvine.

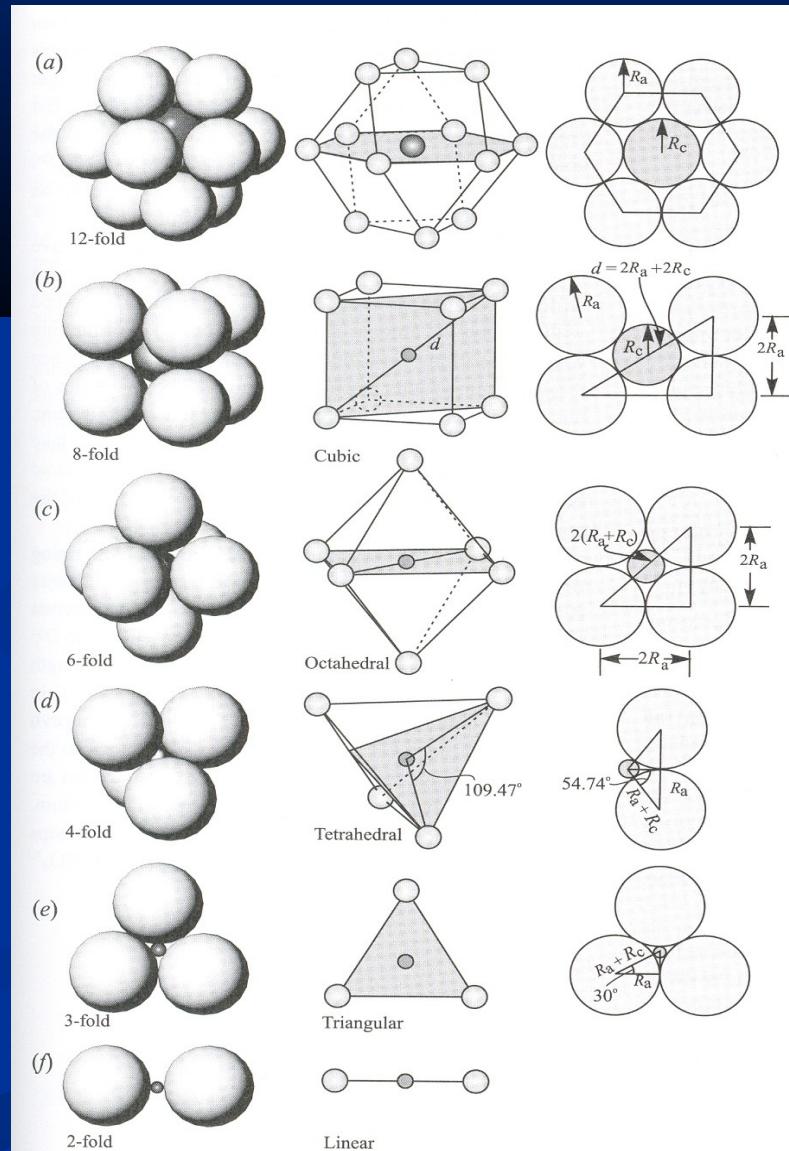


- Večji ioni so obdani - **koordinirani** – z več manjšimi.
- Velikost ionskega radija je odvisna tudi od **koordinacijskega števila**. Podajamo ga glede na koordinacijo s kisikom.



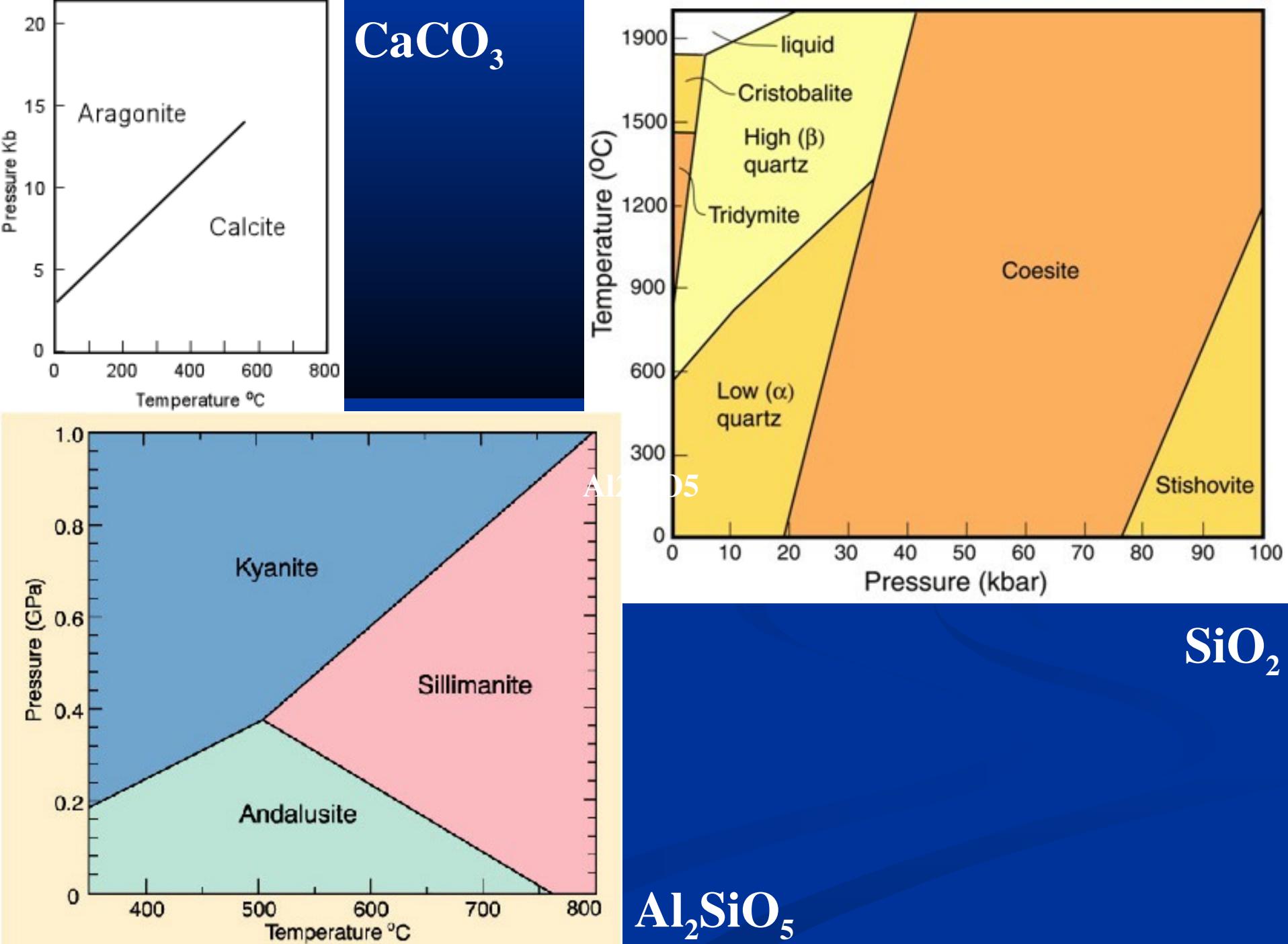
■ Razmerje med radijem katoina in aniona (r_c/r_a) določa koordinacijsko število in atomsko strukturo kristalov.

r_c/r_a	k. š.	oblika	primer
1	1	Heksagonalna/ najtesnejša kubična	K^+
.73-1	8	kubična	Na^+, K^+
.41-.73	6	oktaedrična	$Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}$
.22-.41	4	tetraedrična	Si^{4+}, Al^{3+}
.15-.22	3	trikotna	C^{4+}
<.15	2	linearna	



Polimorfizem

- Enaka kemijska formula, a različna struktura.
- Dejavniki vpliva:
 - Višja T \Rightarrow bolj odprt sistem \Rightarrow višja simetrija
 - Višji p \Rightarrow višja gostota
 - Nečistoče
 - Hitrost kristalizacije
- Uporabnost:
 - Geotermometer
 - Geobarometer

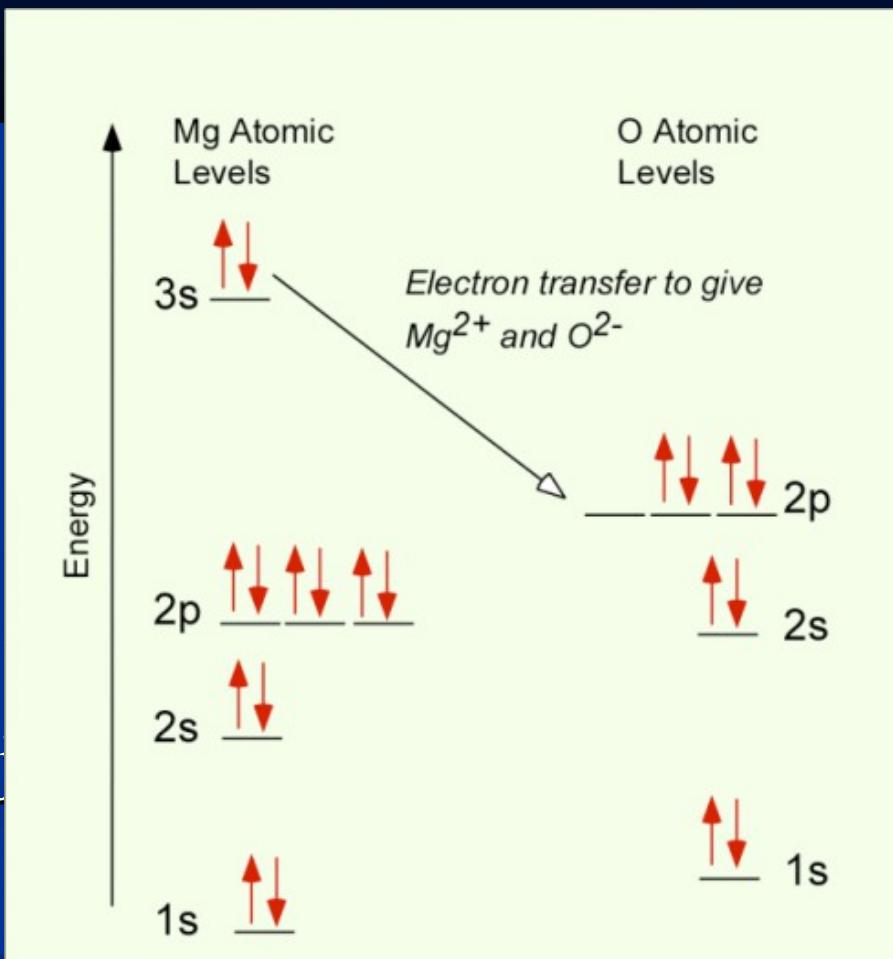
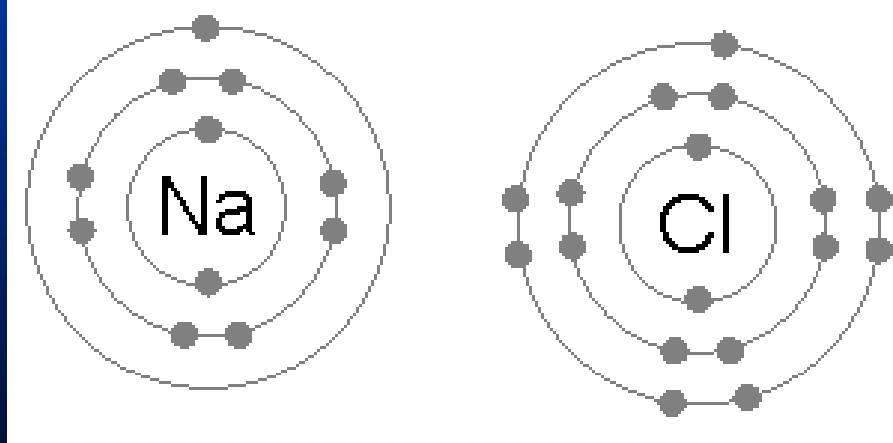


Kemijjske vezi

- Razen v žlahtnih plinih, so atomi običajno vezani z drugimi atomi v molekule, kristale ali ionske radikale.
- Vežejo se s prenosom ali delitvijo elektronov ter z elektrostatičnimi sialmi, nastalimi zaradi neenakomerne porazdelitve naboja v atomih in molekulah.
 - Ionska
 - Kovalentna
 - Kovinska
 - Van der Waalsova in vodikova

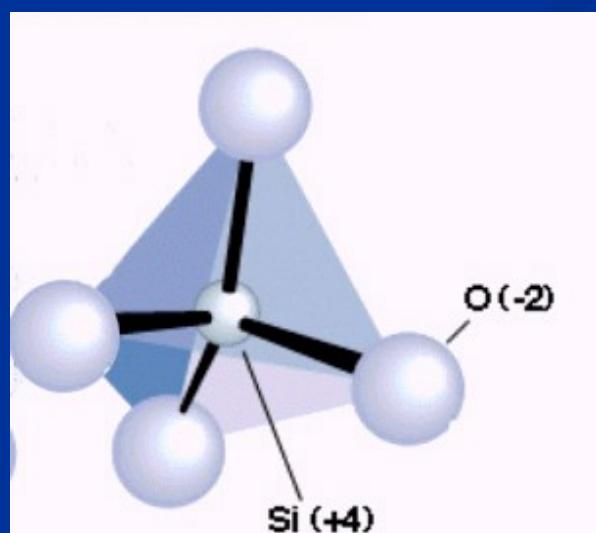
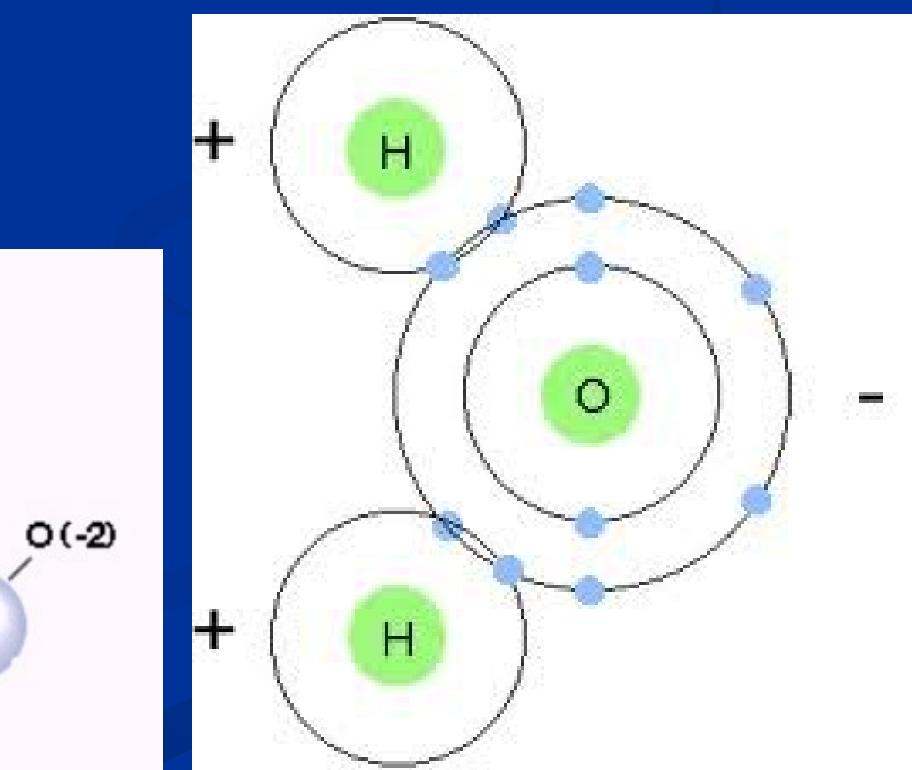
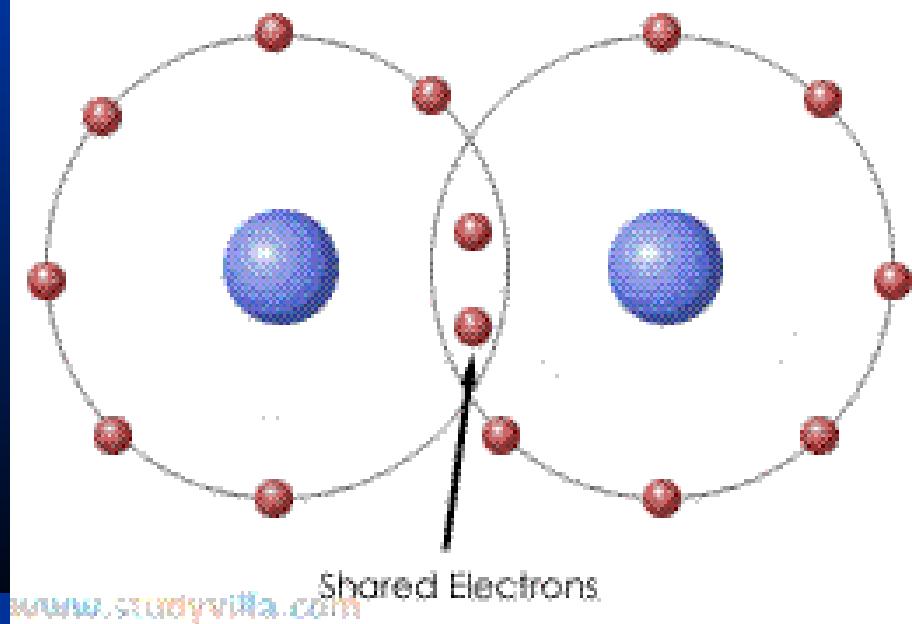
Ionska vez

- Ali bo atom oddal ali sprejel elektrone je odvisno od njegove elektronegativnosti.
- Atomi z visoko elektronegativnostjo bodo postali anioni.
- Če elektroni popolnoma preidejo med atomi, nastale katione in anione veže ionska vez.
- Manjši kot je radij in višja kot valenca, močnejša je vez.

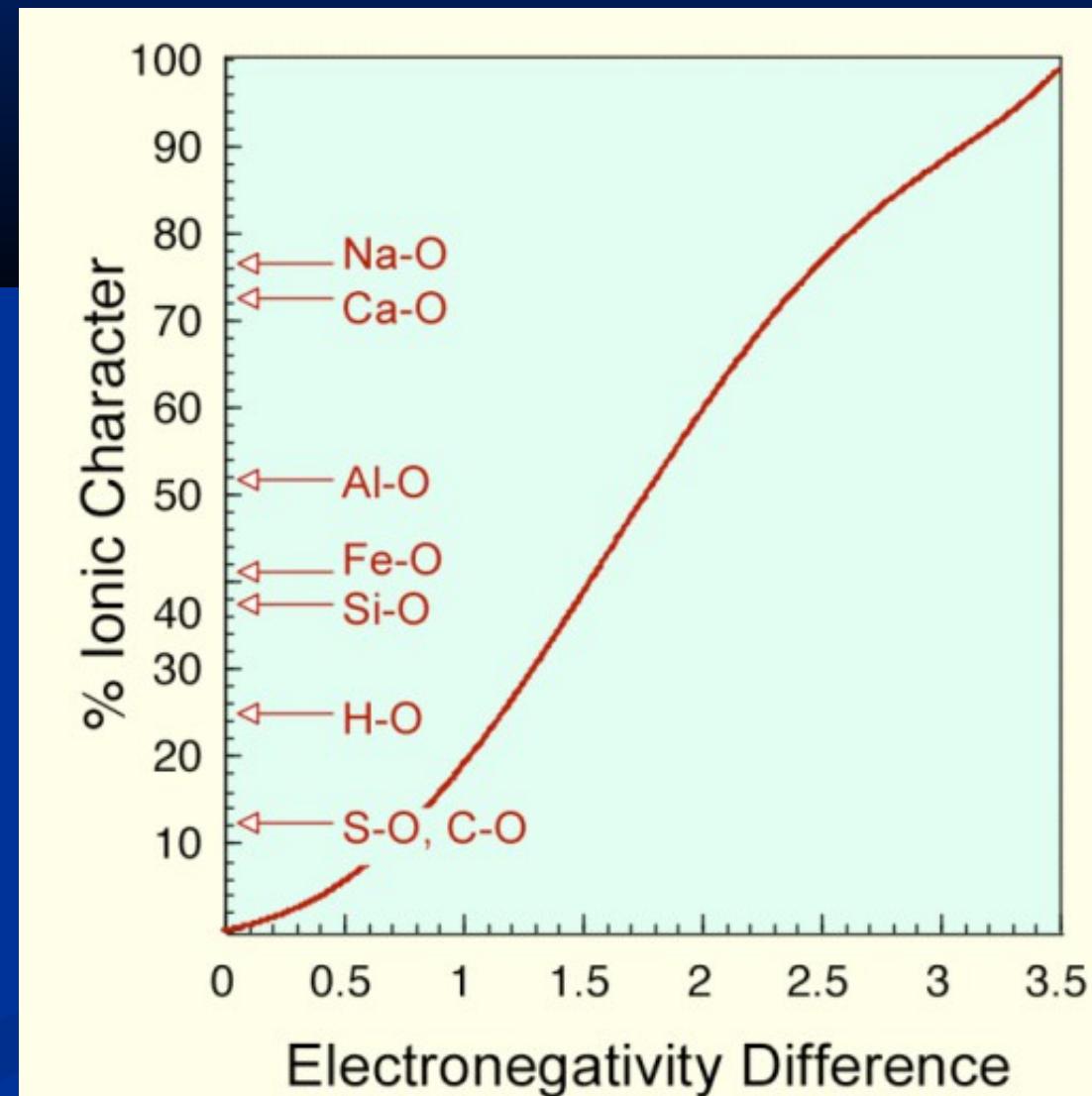


Kovalentna vez

- Atoma s podobno elektronegativnostjo dosežeta zapolnitev zadnje lupine z delitvijo elektronskih parov.
- Veže ju kovalentna vez.



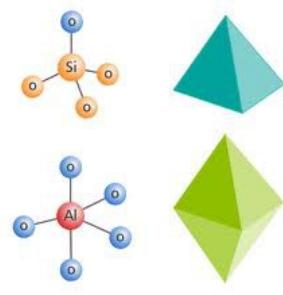
- Vez bo kovalentna, ko bo razlika elektronegativnosti atomov <2 in ionska, ko bo >2 .
- Vezi med kovinami in nekovinami bodo ionske, med kovinami in podobnimi si atomi kovalentne.
- **Polarna vez** je po značaju med ionsko in kovalentno.



Kristalna energija

- Je količina potrebne energije, da ločimo ione.
- Od nje oz. načina in moči vezave so odvisne fizikalne lastnosti mineralov:
 - Simetrija
 - Razkolnost
 - Optične lastnosti v polarizirani svetlobi

Struktura silikatov



- Si je s 4 O²⁻ kovalentno močno vezan v tetraeder, Al z 8 v oktaeder.
- Tetraedri oz. oktaedri polimerizirajo z delitvijo kisikov na ogljiščih.
- Ostale prvine (Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, K⁺) so ionsko vezane med njih.

