

Kvantitativna i izotopna geokemija (2)

Atomi, ioni, molekule, veze

Periodičnost svojstava elemenata

—

Kemijske veze i minerali

Supstitucije

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec
ak. god. 2020./2021.

Uvod

- submikroskopski svijet atoma vs. događaji u velikom mjerilu (npr. potresi, vulk. erupcije) = ???
- neka vrlo značajna svojstva geoloških materijala - izravna veza sa **tipovima atoma** od kojih su sačinjeni i **vezama** koje te atome drže na okupu
- jedan od petroloških primjera: ponašanje i izgled tokova lave u ovisnosti o viskoznosti magme

*bazaltna lava - manji viskozitet, fluidnija;
prostrani pločasti tokovi, štitasti vulkani*



*dacitna/riolitna lava - veći viskozitet,
ispupčeniiji, stožasti vulkani*



- **viskoznost lave** = određena izgledom strukture koja povezuje pojedinačne atome u mrežu → ovisno o tipu prisutnih atoma
- atomske karakteristike silicija su takve da taljevine bogate sa SiO_2 (daciti i rioliti, 65-75 tež. % SiO_2) imaju puno veći viskozitet od bazičnih (bazalt, 45-52 tež. % SiO_2) → interakcije među atomima imaju izravan utjecaj na geološke strukture koje su od njih veće nekih 10^{13} puta!



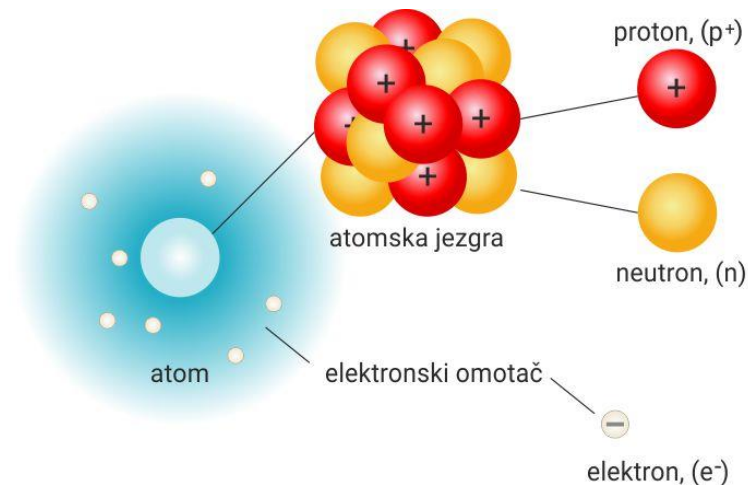
*Hawaii
štitasti vulkan*



*Mount St Helens
stratovulkan*

Atomi

- dva osnovna dijela svakog atoma:
 - (a) **jezgra** - u njoj je sadržana gotovo sva masa atoma (tek 10 000-ti dio promjera atoma!)
 - čine ju protoni i neutroni - subatomske čestice koje imaju masu od 1 atomske jedinice mase (*atomic mass unit, amu*; alternativno: 1 Dalton [Da])
 - (b) skupina **elektrona** okupljena u formi oblaka - čini gotovo sav volumen atoma
 - zanimljiviji u geokemiji
 - elektron = "valuta" kemijskih reakcija (razmjena ili međusobno dijeljenje → kemijske veze)



Protoni

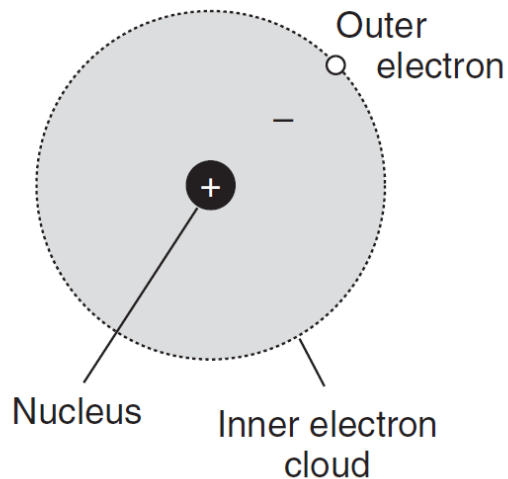
- masa: 1.6726×10^{-24} g (= 1 amu = 1 Da)
- naboj: +1 odnosno 1.602×10^{-19} coluomba
- $N(p) = Z$

Neutroni

- masa: 1.6749×10^{-24} g
- broj neutrona se ne navodi uz oznaku elementa, ali se podrazumijeva (zato što je najčešće uz maseni broj naveden i broj protona)
- $A =$ atomska masa, maseni broj, atomska težina = $N(p) + N(n) \approx Ar$

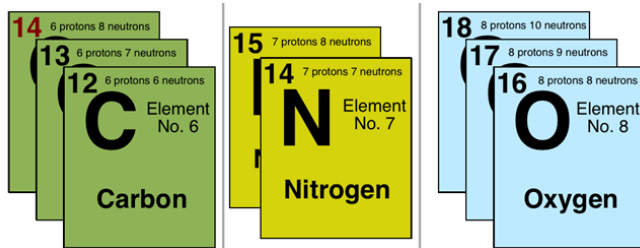
Elektroni

- ujednačavaju pozitivan naboj atoma
- naboj: -1 odnosno -1.602×10^{-19} coulomba
- nalaze se na specifičnim položajima unutar atoma → **energetski nivoi**
- svi elektroni mogu se podijeliti na:
 - (a) **valentne e.** = "tekuća sredstva" kojima atom "trguje" s ostalim atomima pri stvaranju kemijskih veza
 - (b) **unutarnje e.** = "kapitalna rezerva", prečvrsto vezani na jezgru da bi sudjelovali u kemijskim vezama

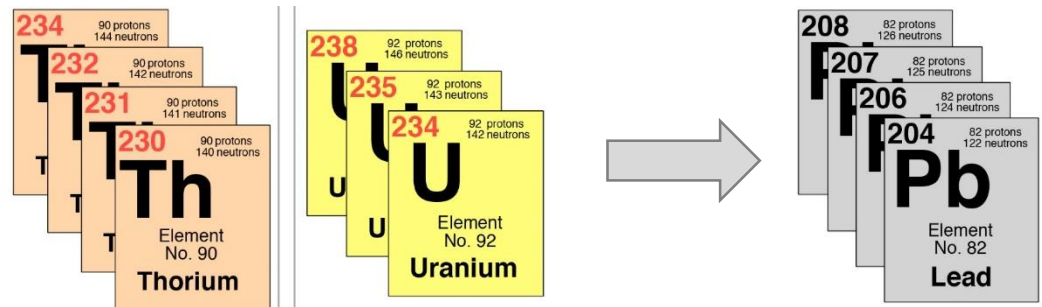


- svi atomi nekog elementa sadrže isti broj protona u jezgri, ali se mogu razlikovati po broju neutrona → **izotopi**
- dvije vrste izotopa:

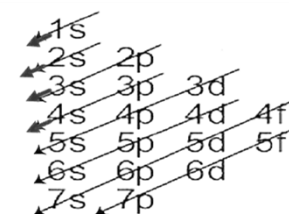
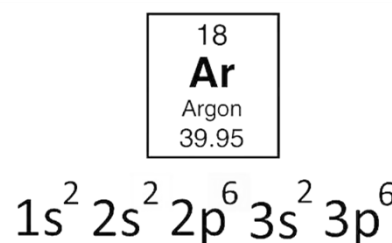
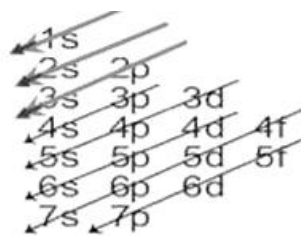
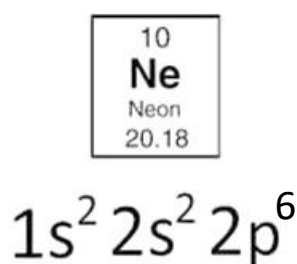
stabilni izotopi



radioaktivni izotopi



- ovisnost elektronske konfiguracije i atomskog broja:
 - atomi sa $Z < 20$: 1-7 elektrona u valentnoj ljusci, dok plemeniti plinovi Ar i Ne imaju 8 elektrona
 - za $Z < 20$ najstabilnija je upravo konfiguracija s 8 elektrona → može se postići gubitkom, prisvajanjem ili dijeljenjem elektrona



- atomi sa $Z > 20$: postoje d i f orbitale - ne može se primijeniti pravilo okteta (iako i neki teži elementi mogu gubiti elektrone na predvidiv način i postizati stabilne konfiguracije)

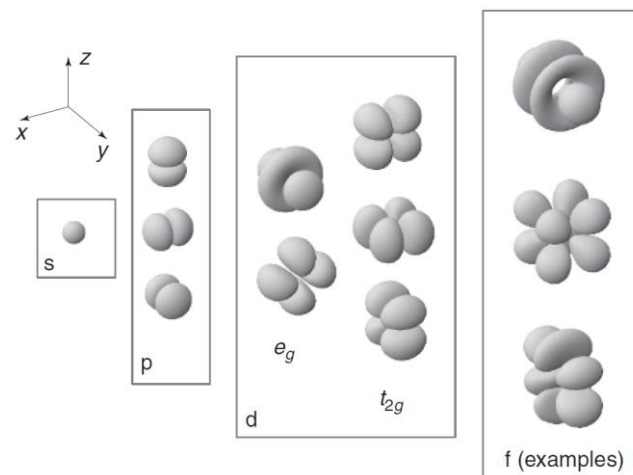
Pojednostavljena teorija o elektronima

- elektroni - čestice, ali posjeduju i valna svojstva → nemaju jednu fiksnu, točkastu poziciju u prostoru negdje oko jezgre, već mogu biti "negdje" unutar određenog balončića tj. prostora koji se naziva orbitala
- ali ne mogu zauzimati baš bilo koje pozicije - moraju se pokoriti zakonitostima koje se mogu brojčano definirati kao tzv. **kvantni brojevi**
- položaj svakog elektrona u prostoru može se opisati sa tri kvantna broja:

Quantum number		Permitted values	Influence on geometry of orbital
Name	Symbol		
Principal quantum number	n	integer 1, 2, 3 ..	(a) Determines the size of the orbital: low n : compact orbital high n : spread-out orbital (Figures 5.3 and 5.4) (b) $(n-1)$ is the number of nodal surfaces, where $\psi^2=0$.
Angular momentum quantum number	l	integer 0 to $n-1$	Determines the <i>shape</i> of the orbital: $l=0$ s-orbital: s pherical symmetry $l=1$ p-orbital: p olar symmetry – electron density forms 2 balloons on opposite sides of the nucleus (Figure 5.4). $l=2$ d-orbital: electron density forms 4 balloons (Figure 5.4) $l=3$ f-orbital : still more complex
Magnetic quantum number	m	integer $-l$ to $+l$	Determines the <i>orientation</i> of the orbital: e.g. indicates whether a p-orbital is aligned along the x, y or z axis.

Note: The spin quantum number, s , only becomes relevant when multi-electron atoms are concerned. It has only 2 permitted values, $-\frac{1}{2}$ and $+\frac{1}{2}$.

- poznavanje osnova geometrije orbitala pomaže u razumijevanju oblika molekula i unutarnje strukture kristala
 - npr. struktura minerala **dijamanta** je izravna posljedica načina na koji je gustoća elektrona uređena unutar svakog ugljikovog atoma koji izgrađuje taj mineral
 - položaj elektronski orbitala u **kisikovu** atomu odgovoran je za povijeni oblik molekule vode o kojem ovisi jedinstvenost vode kao otapala

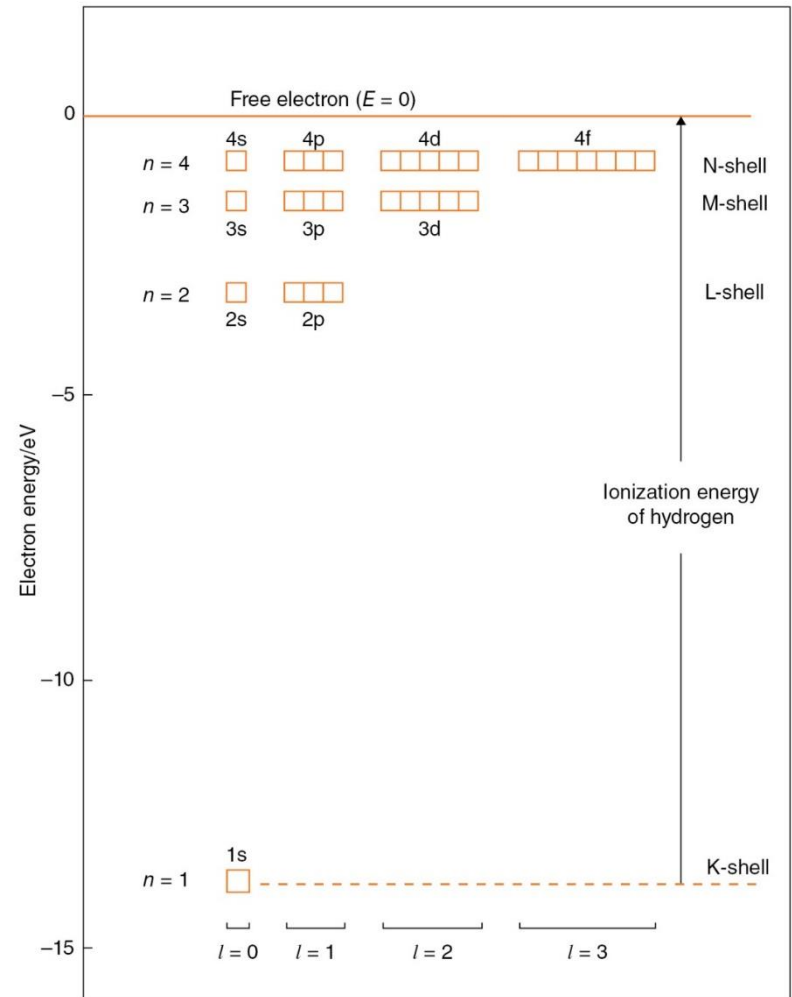


Primjeri geometrije orbitala. Prikazane su površine s maksimalnom vjerojatnošću lokalizacije elektrona oko jezgre.

- specifična svojstva nekih skupina elemenata izravno ovise o orbitalama:
 - **d-orbitale** - odgovorne za specifična svojstva prijelaznih metala (Fe, Cu, Au...) i imaju velik utjecaj na formiranje **vodenih kompleksa** tih elemenata → o njima ovisi **hidrotermalni transport** tih elemenata i formiranje njihovih orudnjenja
 - **f-orbitale** - značajna uloga kod **težih** elemenata (Ce, U, cijele skupine REE)

Energetski nivoi → ljuske

- negativan iznos energije elektrona znači da je on zarobljen u atomu u njegovom polju jezgre → što je negativna vrijednost veća (max. je u K ljusci), to znači da je elektron jače vezan u atomu i da će ga biti teže ukloniti
- da bi iz atoma izbacili najslabije vezani elektron, potrebno je uložiti određenu energiju – predstavlja razliku energije između nivoa (ljuske) u kojoj se nalazi taj elektron i stanja u kojem je njegova energija $E=0$ tj. od njegovog nultog stanja = energija ionizacije

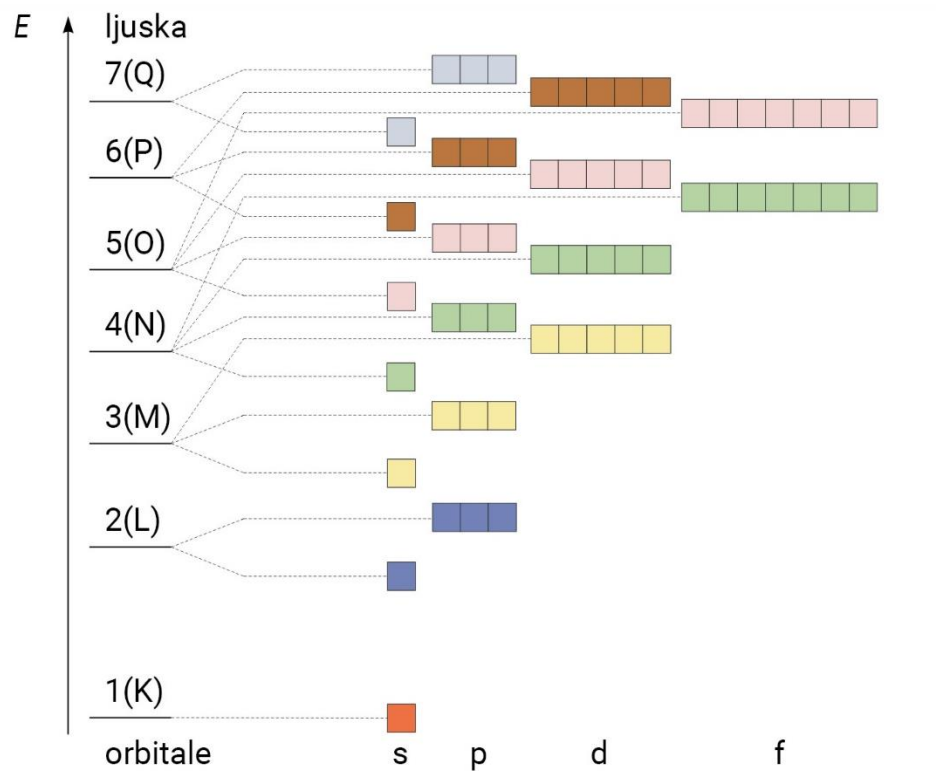


Primjer - dijagram energetske strukture orbitala u atomu vodika. Energija je izražena u elektron-voltima.

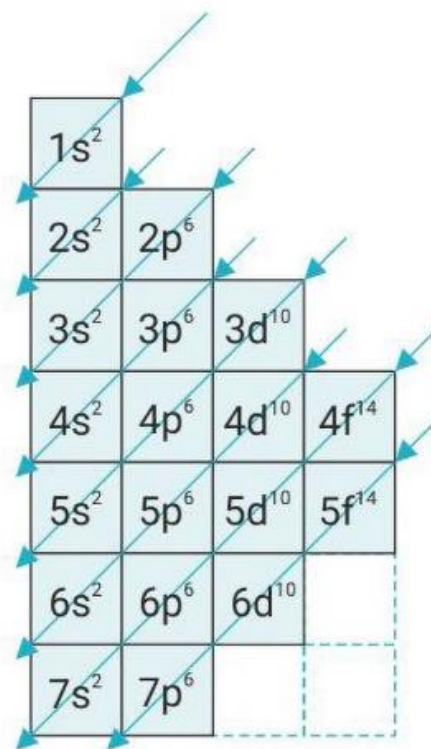
- kod atoma koji sadrže više elektrona, nisu sve orbitale istog glavnog kvantnog broja na istoj energiji, već njihove energije dijelom ovise i o orbitalnom kvantnom broju tj. obliku (geometriji) orbitala u prostoru i njihovom međusobnom odbijanju
 - znači da će sve 3d orbitale imati isti energetska nivo, ali će njihova ukupna energija biti viša od 3p odnosno 3s orbitale
- atomi s većim brojem elektrona – dolazi i do povećanja naboja same jezgre (zbog povećanja broja protona u jezgri) → utjecaj na elektron: on biva jačom elektrostatskom silom privučen jezgri
 - pri tome oblik orbitala ostaje isti, ali dolazi do smanjenja njihove veličine (rasprostiranja) jer se povećava gustoća elektrona u blizini jezgre
- usporedba jačine privlačenja:
 - dva 1s elektrona uranija su 2000× jače vezana uz svoju jezgru nego 1s elektronu atomu litija

Elektronske konfiguracije

- simboličan kod kojim se opisuje smještaj elektrona unutar različitih orbitala nekog atoma



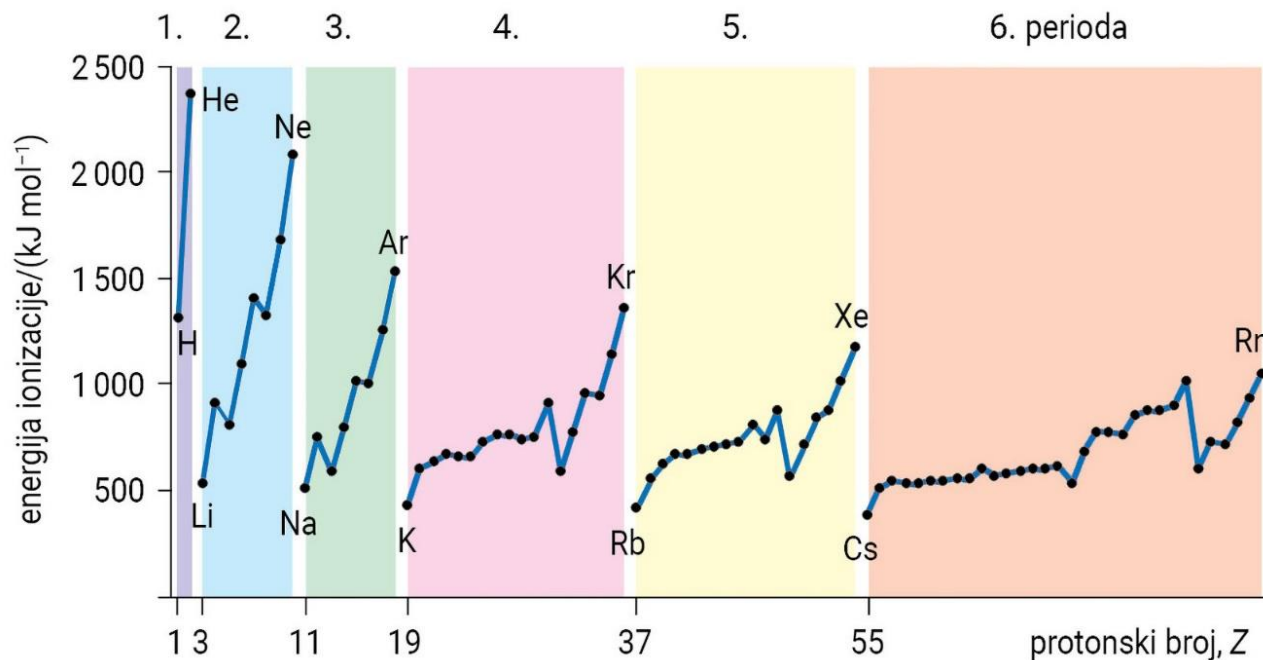
- način na koji se popunjavaju orbitale – sistematičan, može se opisati "**Aufbau**" načelom: elektroni zauzimaju orbitale fiksne energetske razine i teže tome da popunjavaju one s najnižom energijom kako bi stvorili stabilan atom
- orbitale se popunjavaju **stupnjevito** – počinje se od najnižeg glavnog kvantnog broja ($n=1$) u kojim postoji samo jedna, s-orbitala, u koju se mogu smjestiti dva elektrona suprotnog spina
- slijed popunjavanja orbitala: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 7p^6$
- kod lakših atoma teži se samo postizanju oktetne konfiguracije, kod težih je situacija kompliciranija



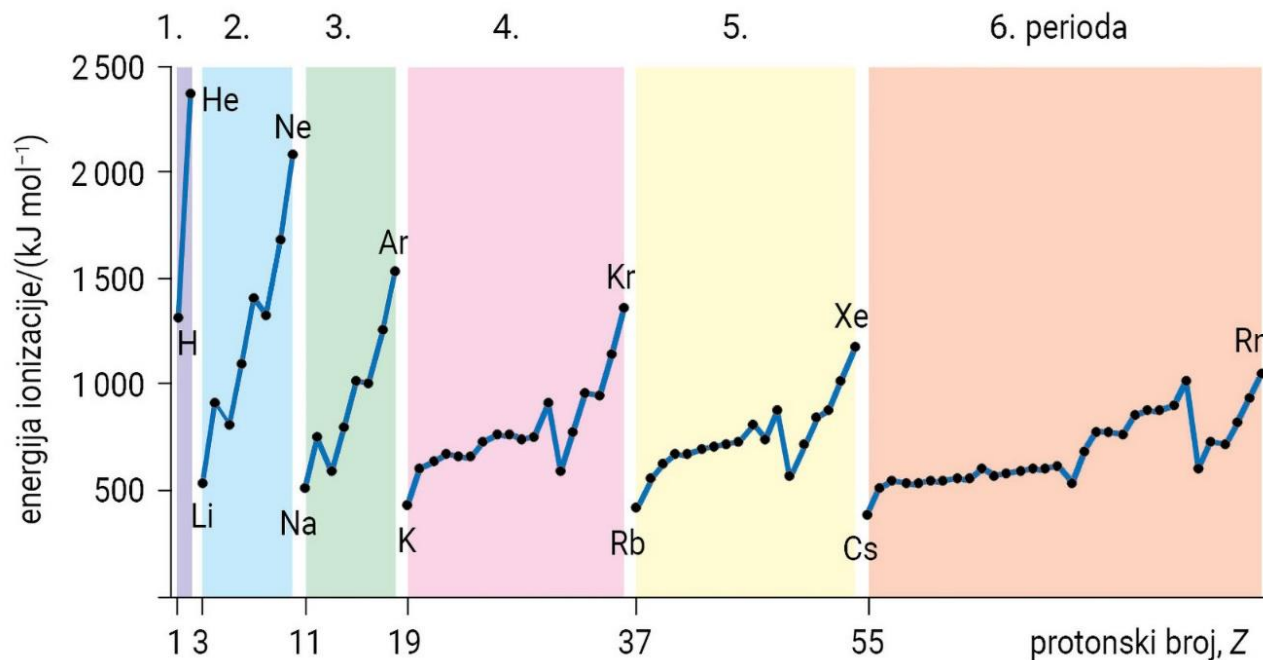
Kratki podsjetnik na periodičnost svojstava elemenata

- PSE = popis elemenata prema rastućoj atomskoj masi i prema sličnosti kemijskih svojstava
- relativna atomska masa svakog elementa – težinski postotak mase svih izotopa koji čine taj element, normaliziran na izotop ^{12}C
- stupci PSE = **grupe/skupine**
 - sadrže elemente sa sličnom konfiguracijom valentnih elektrona → vanjska ljuska kod takvih elemenata ponaša se na sličan način
- PSE – prezentacija informacija na sistematičan način = može pomoći u predviđanju geokemijskog ponašanja elemenata
- broj protona i energetska struktura elektrona - određuju kemijska svojstva elemenata

- **veze** koje atomi stvaraju uključuju **transfer ili dijeljenje elektrona**
 - periodni sustav sadrži i informacije o tome koliko je teško ili lako ukloniti elektron iz atoma odnosno ionizirati atom
- **energija ionizacije elementa** = utrošak energije (izražen u J mol^{-1}) koju je potrebno uložiti da bi se uklonio najslabije vezani elektron iz neutralnog atoma nekog elementa
 - mala e.i. = elektron se lako uklanja, velika e.i. = elektron se teško uklanja



- zbog porasta naboja jezgre (odnosno snage nuklearnog polja), s porastom atomskog broja energija ionizacije ne opada po jednostavnom pravcu → prijelazi su uzlazno stepeničasti odnosno postoje strmine između pojedinih skupina elemenata
 - uzlazni trend e.i. odražava povećanje privlačne sile jezgre
 - uzlazne strmine odijeljene su naglim padovima → opaža se periodičnost varijacije ionizacijske energije (odnosi se na el. $Z < 20$)
 - na vrhu svake uzlazne strmine nalazi se plemeniti (inertni) plin → imaju toliko stabilnu strukturu da ih ostali žele imitirati

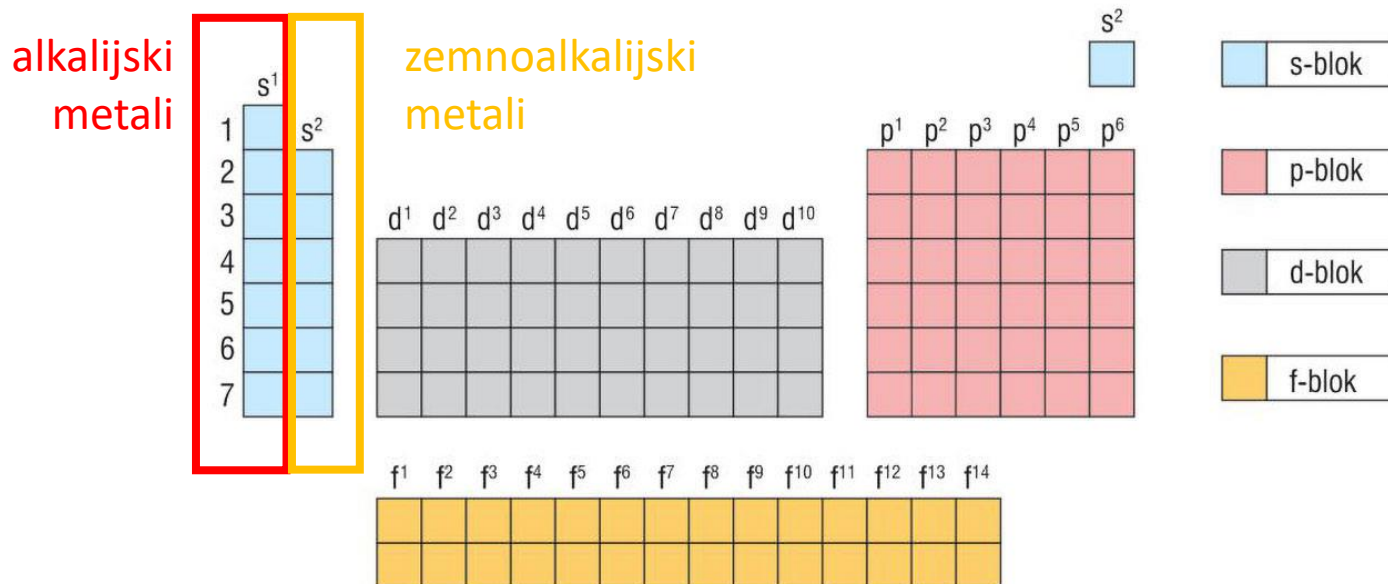


- kemijsko ponašanje **alkalijskih metala**

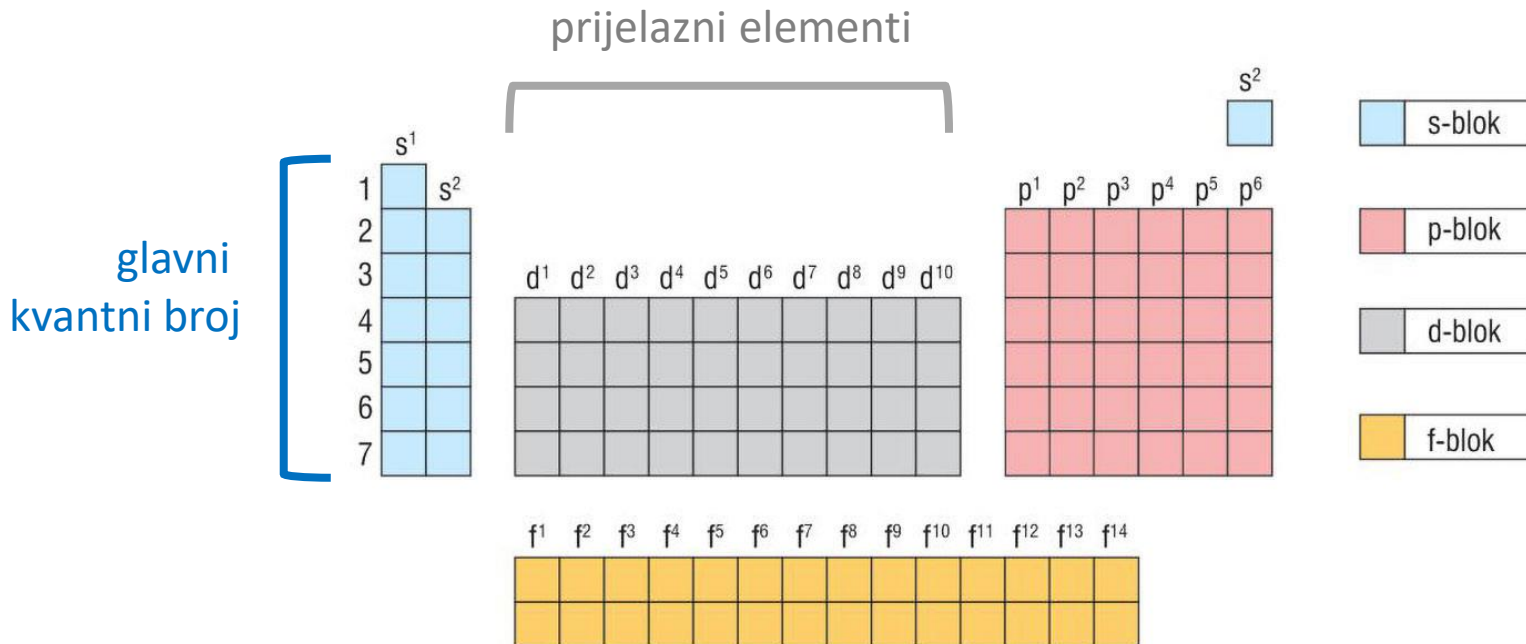
- pod dominantnim utjecajem postojanja tog jednog valentnog elektrona
- zbog malih energija ionizacije lako formiraju **M⁺ kation**

- **zemnoalkalijski metali**

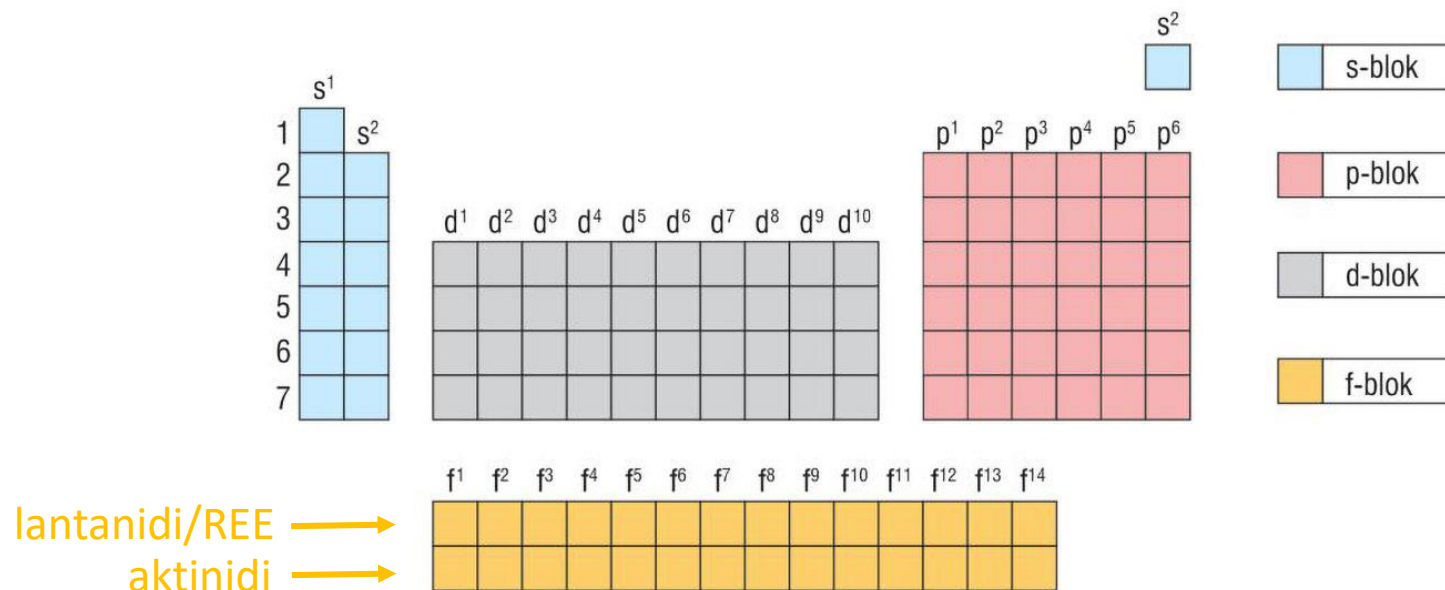
- posjeduju 2 elektrona koje je potrebno ukloniti – još se relativno lako uklanjaju, iako ne tako lako kao kod alkalijskih metala
- prilikom vezivanja koriste oba elektrona stvarajući **M²⁺ katione**



- numeriranje **perioda** = odgovara **glavnom kvantnom broju (ljusci)**
- numeriranje **grupa** = koliko je **elektrona** dostupno u valentnoj ljusci
- između II. i III. grupe ubačen cijeli blok elemenata poput skandija (Sc), titanija (Ti) i željeza (Fe) → kod njih dolazi do popunjavanja d-orbitala = **prijelazni elementi**



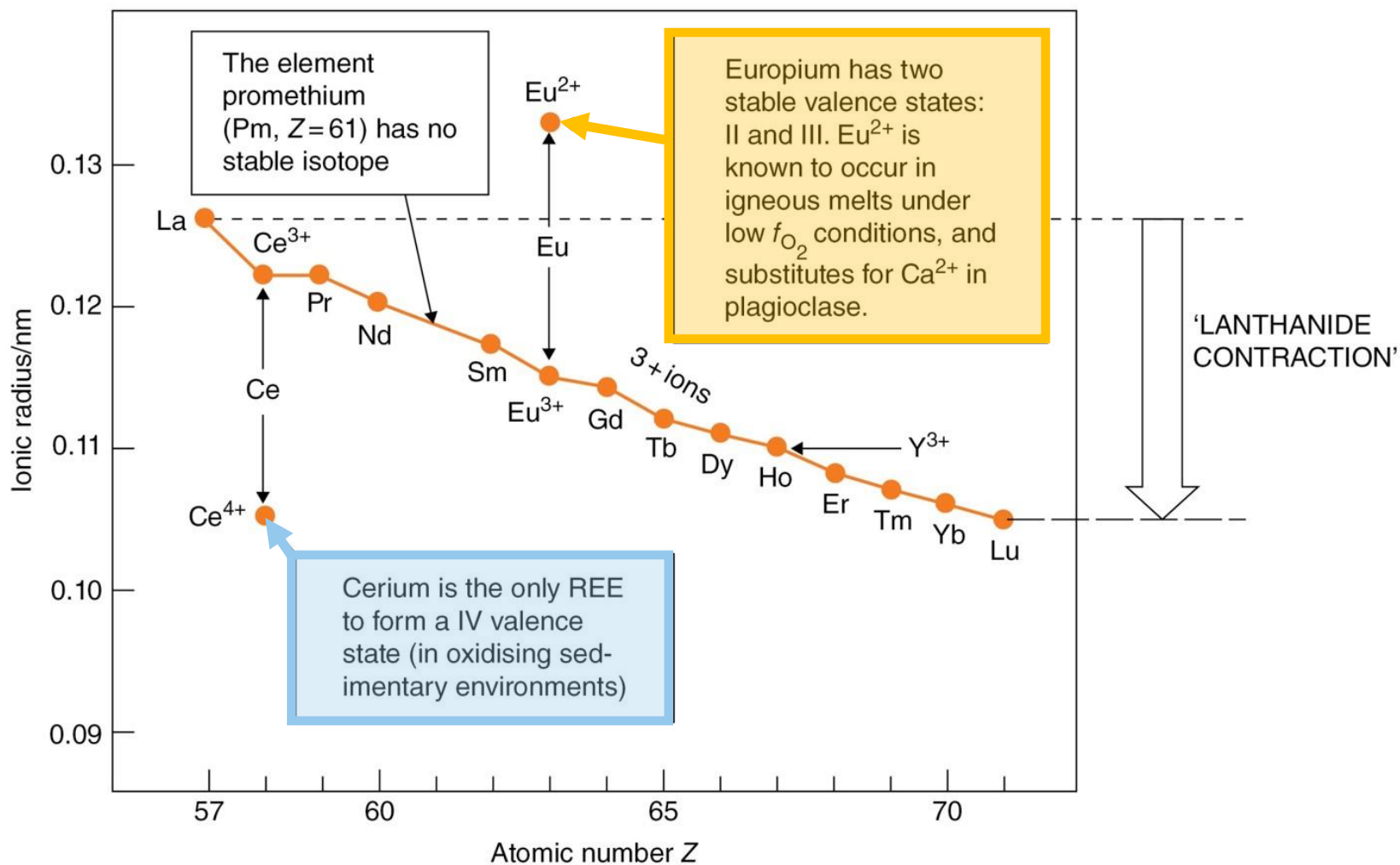
- popunjavanjem **4f** orbitala nastala je specifična skupina elemenata u tragovima – **lantanidi**
- najvažniji teški elementi: U i Th = **aktinidi (5f orbitale)** → uslijed radioaktivnog raspada značajno doprinose ukupnom toplinskom budžetu Zemlje + značajni su u geokronologiji



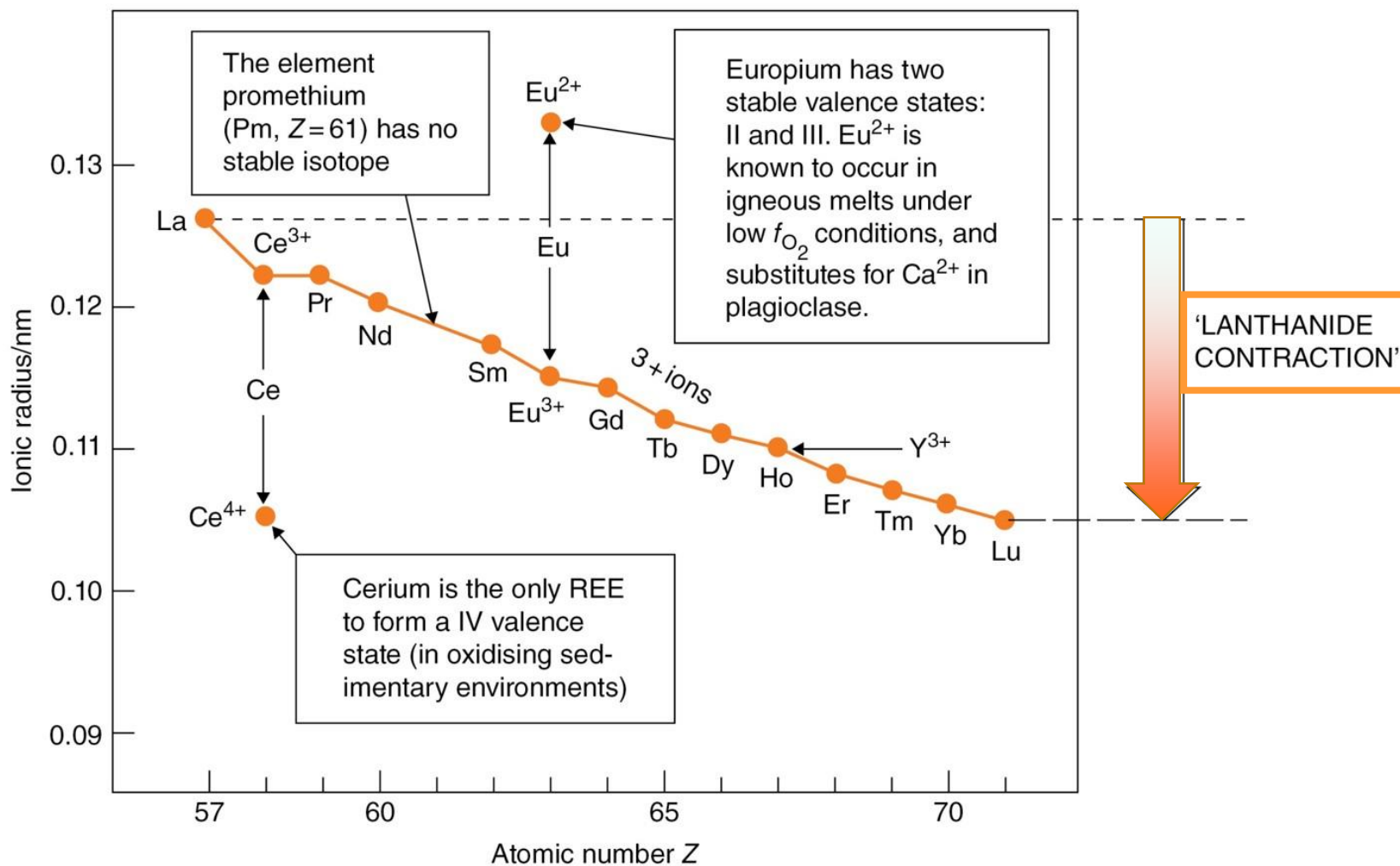
Elementi od posebnog značaja: elementi rijetkih zemalja

- elementi rijetkih zemalja (REE, Rare Earth Elements)
 - at. br. 57-71: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
 - povremeno se priključi i Y = ionski radijus sličan Ho
- lantan (La) - prvi član treće skupine prijelaznih elemenata
- nakon njega, pa do kraja REE skupine elektroni počinju popunjavati sedam 4f orbitala → 14 metala od cerija (Ce) do lutecija (Lu) = koherentna skupina
- razlike među pojedinim rijetkim zemljama - upravo po broju 4f elektrona
 - oni uglavnom nisu uključeni u formiranje veza, tako da su kemijska svojstva svih REE-ova izuzetno slična

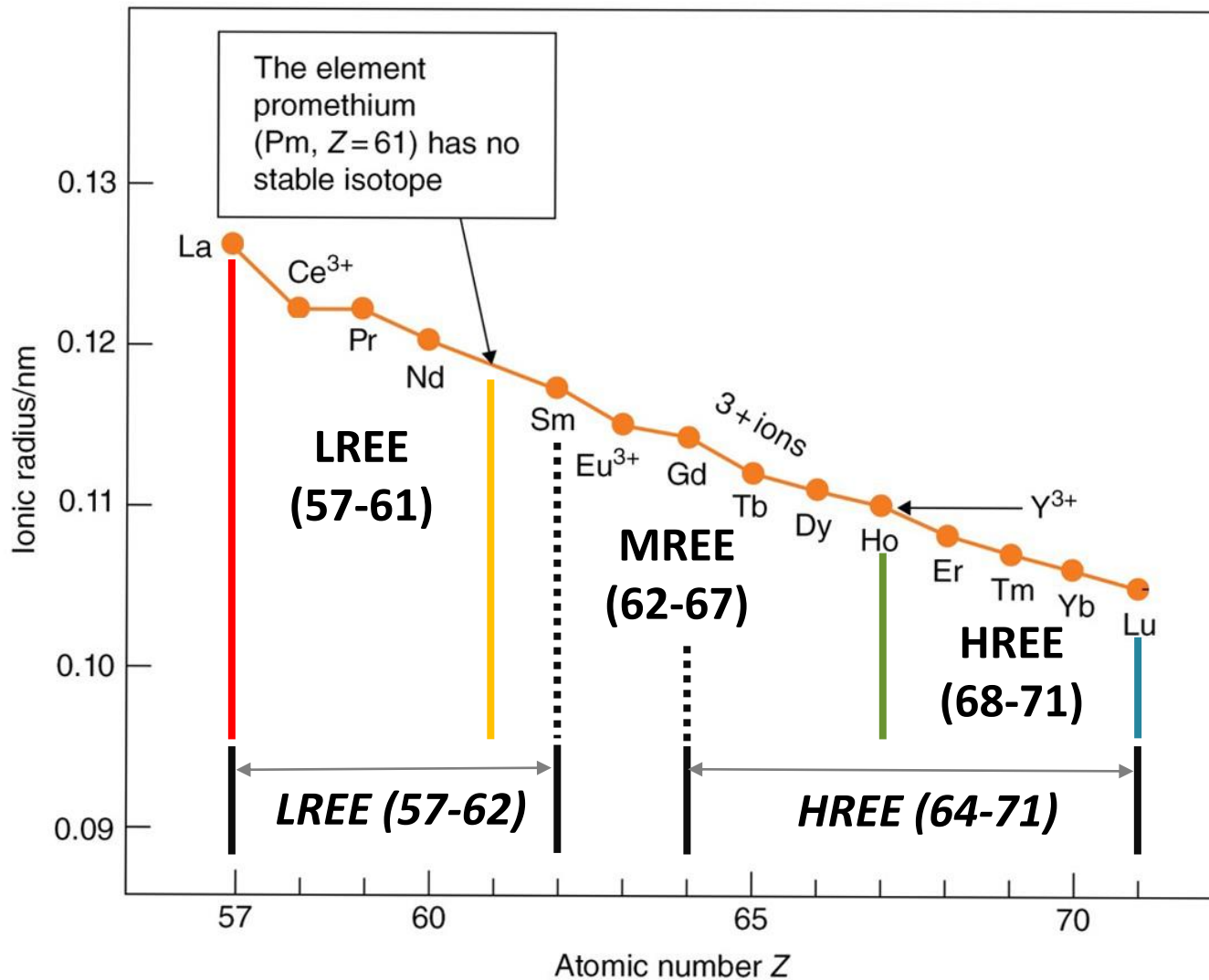
- svi stabilni u **trovalentnom** (3+) stanju, neki imaju i katione drugačijih valentnih stanja (Eu²⁺ i Ce⁴⁺)



- ionski radijus REE-ova - blago sistematično smanjivanje od La^{3+} prema Lu^{3+} = "lantanidna kontrakcija"



- različite podjele: **(a)** lake (LREE), srednje (MREE) i teške (HREE) rijetke zemlje ili samo **(b)** lake i teške rijetke zemlje



Ioni i molekule

- elementi se u prirodi rijetko nalaze u elementarnom (samorodnom) stanju: H_2 , O_2 , N_2 , Au, C, plemeniti plinovi
 - većina se javlja u obliku spojeva u raznim agregatnim stanjima ili u obliku iona
- **ioni** = atomi koji posjeduju određeni naboj iz razloga što su dobili ili izgubili jedan ili više elektrona u odnosu na svoje osnovno stanje
 - većina elemenata – u formi **kationa** – zato što metali uglavnom gube elektrone, a većina elemenata i jesu metali
 - samo elementi u desnom gornjem dijelu periodnog sustava stvaraju **anione**
 - oksidacijsko stanje – termin koji se koristi za naboj iona
- dva osnovna tipa veza među atomima uslijed čega i nastaju molekule i spojevi: ionske i kovalentne veze – samo dva krajnja člana cijelog raspona

Ionske veze

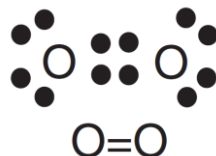
- nastaju između atoma elemenata koji imaju jako različite konfiguracije valentnih elektrona
- kada su naboji suprotni, dolazi do privlačenja (Coulombove sile)
- interakcije između istovjetno nabijenih čestica - odbijanje
- klasičan primjer Coulombovog privlačenja:
 - formiranje veza između kationa alkalnih metala (Na^+) i halogenidnog iona (Cl^-) → kation i anion se elektrostatski privlače, što rezultira formiranjem ionske veze kojom nastaje krutina halit, NaCl



- do ovakve reakcije u **prirodnim otopinama** dolazi kada su oba elementa prisutna u **dovoljno velikim koncentracijama**

Kovalentne veze

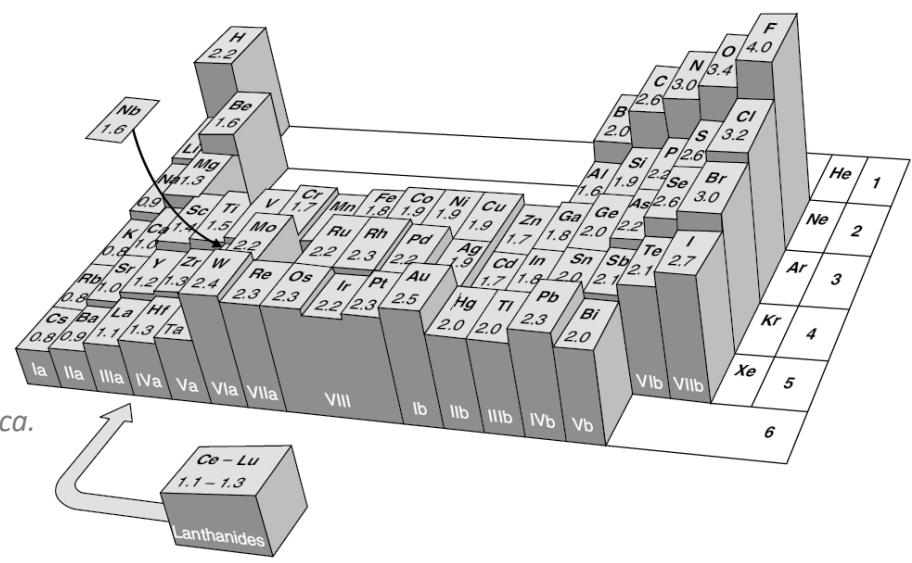
- dolazi do **preklapanja** elektronskih orbitala tj. dijeljenja elektrona među atomima
 - atomi koji stvaraju vezu imaju slične elektronske konfiguracije
 - valentni elektroni privučeni s k svojim jezgrama sličnom silom → to im omogućava da si međusobno "posuđuju" elektrone
 - primjer: dvoatomni plinovi – kako su atomi ustvari jednake strukture, zadovoljavanje pravila okteta podrazumijeva reorganizaciju elektrona i njihovo preklapanje, uslijed čega nastaju valentne ljuske koje sadrže 8 elektrona (primjer kisika)



- kovalentne veze – pojavljuju se između atoma **sličnih** elektronegativnosti
- postoje i veze koje su **mješavina** ionske i kovalentne (pr. SiO₂) → nazivaju se **polarne kovalentne**

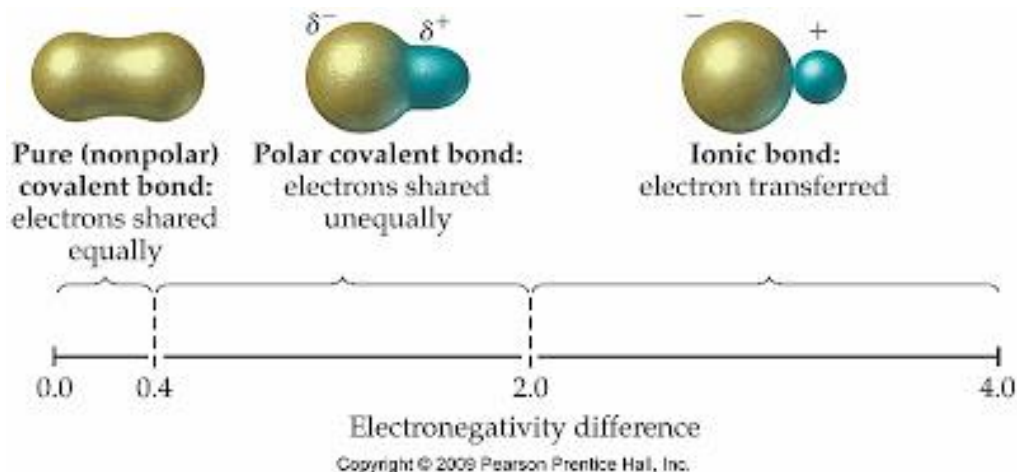
- **elektronegativnost** – mjera privlačenja između jezgre i njenih valentnih elektrona
 - elementi koji lako gube svoje elektrone imaju **niske** elektronegativnosti (npr. Na i K)
 - elementi koji vrlo snažno privlače elektrone u svojoj valentnoj ljusci imaju **visoke** vrijednosti elektronegativnosti – imaju sposobnost privlačenja i **tudih** elektrona
- elektronegativnost omogućava predviđanje tipa kemijske veze koja će nastati između elemenata
 - elementi s velikim razlikama u elektronegativnostima formirat će dominantno ionske veze, dok će oni s malim razlikama formirati kovalentne ili polarne kovalentne veze

Varijacija elektronegativnosti slikovito prikazana različitom visinom stupaca.



Značaj tipa veze

- npr. topljivost u vodi:
 - halit (NaCl) – ionski vezan, izuzetno topljiv
 - kvarc (polarna kovalentna veza) – izuzeto netopljiv
- sve snažne veze u **petrogenim** mineralima su prvenstveno **polarne kovalentne** – zato voda ne može tako lako uništavati odnosno formirati reljef u silikatnim stijenkama (za razliku od karbonata gdje CaCO_3 posjeduje vezu s ~80% ionskog karaktera)

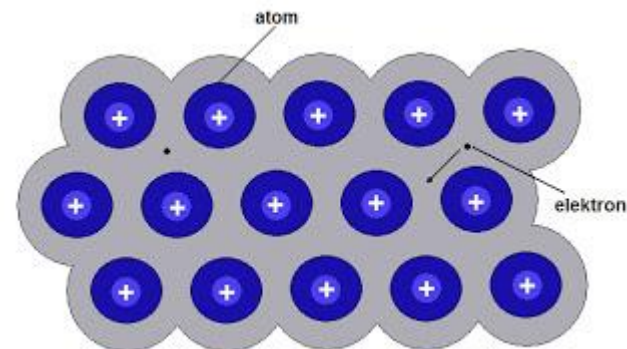


Shematski prikaz različitih tipova veza. Već na temelju takvog grafičkog prikaza može se naslutiti razlika u ponašanju ovih veza.

- ostali tipovi veza: metalna, vodikova i van der Waalsove sile

Metalna veza

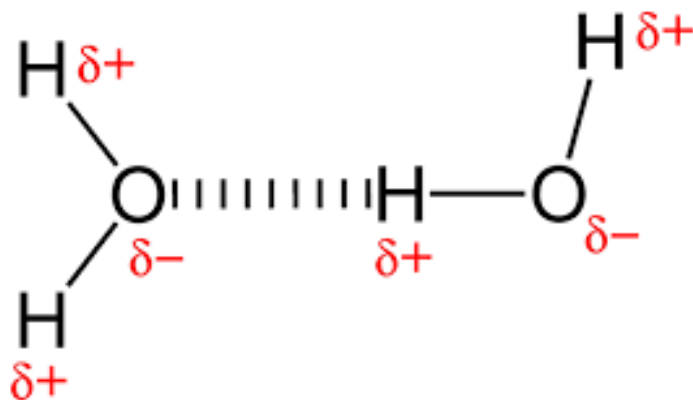
- između metala poput Cr, Cu, Fe, Ni i Zn u krutinama
- kada atom jednom otpusti valentne elektrone, oni nisu vezani za jedan jedinstveni, točno određeni atom, već migriraju kroz kristalnu strukturu
- ovaj tip veze javlja se u sulfidnim mineralima (pirit) te kod samorodnih elemenata (Cu, Au, Ag)
- metalne veze – slabije od kovalentnih i ionskih i jedan su od razloga zašto su sulfidni minerali koji sadrže neki od spomenutih metala relativno nestabilni na Z. površini



Shematski prikaz metalne veze

Van der Waalove veze

- dipolne veze
- postoje između električno neutralnih molekula ili spojeva s djelomično neravnomjernom raspodjelom naboja
- najpoznatiji primjer: veze među molekulama vode
 - voda – dipolna molekula s pozitivno i negativno nabijenim polom
 - ta specifična dipolna veza naziva se i vodikova veza
 - može se javiti i između H i O (čak i N) unutar jedne molekule
 - voda ima trajni dipolni karakter ponašanja

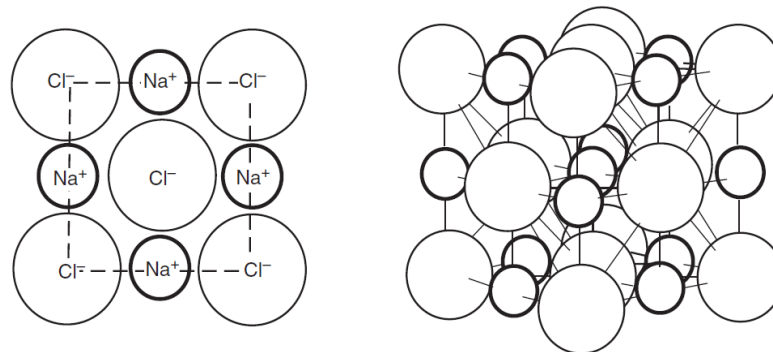


Kemijske veze i minerali


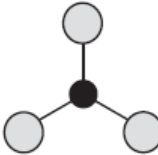
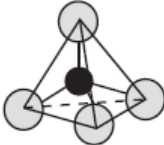
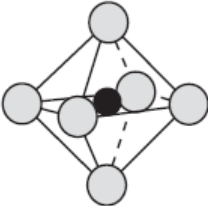
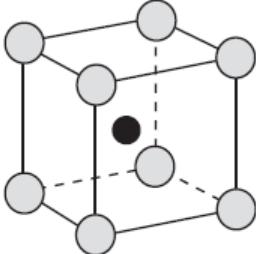
- geologija – jedna od rijetkih znanosti koja se bavi proučavanjem izuzetno velikog raspona različitih materijala:
 - od užarene silikatne taljevine do voda oceana,
 - od inženjerskih svojstava kristalino granita do onih mekane gline ili mulja,
 - od optičkih i električnih svojstava kvarca i zlata....

→ ta raznolikost geoloških materijala u velikoj je mjeri upravo posljedica razlika u kemijskim vezama koje ih drže na okupu
- stvarna interakcija među atomima – najčešće kombinacija više od jednog tipa vezivanja
- razmjeri u kojem svaki od spomenutih mehanizama vezivanja doprinosi stvarnoj vezi ovisi o razlici između elektronegativnosti atoma koji su „u igri“

- **ionska veza** – ona koja nastaje između atoma s velikom razlikom elektronegativnosti
 - obuhvaća doniranje i prihvaćanje elektrona između elemenata
- ionski spojevi – postoje u krutom i rastaljenom (tekućem) agregatnom stanju, ali ne u plinovitom
- struktura ionskih spojeva – pod izravnom kontrolom međusobnog slaganja (pakiranja) kuglastih iona različitih veličina → moguće ju je predvidjeti na temelju omjera radijusa kationa i aniona
- jedan od tipičnih primjera:
 - kristal NaCl - stabilnost je posljedica međusobnog privlačenja iona suprotnog naboja koji se nalaze oko nekog promatranog iona

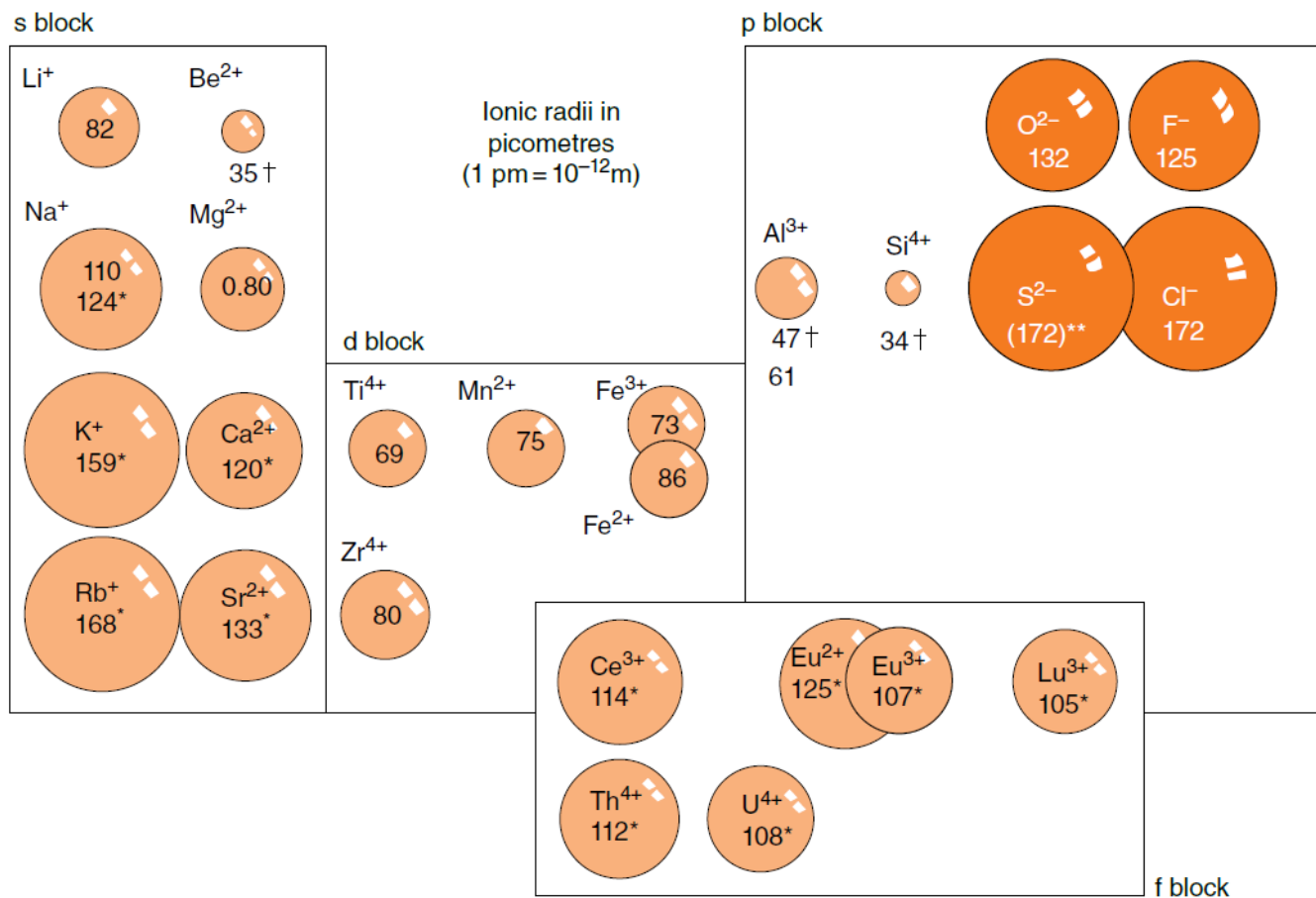


- da bi **ionski** spojevi postigli **maksimalnu stabilnost** (odnosno minimalnu potencijalnu energiju), trebaju biti zadovoljena tri uvjeta:
 - (a)** ioni se moraju kombinirati u omjerima koji će dati, električno gledano, neutralni kristal → Na^+ i Cl^- , Ca^{2+} i 2F^-
 - (b)** razmak (točnije, udaljenost među jezgrama) između susjednih, suprotno nabijenih iona trebala bi biti približno jednaka ravnotežnoj duljini veze r_0 za taj spoj, tako da dođe do maksimalnog "iskorištavanja" privlačnih sila koje određenu kristalnu strukturu drže na okupu
 - istezanje/produljivanje veze čini ju nestabilnijom
 - (c)** svaki kation trebao bi biti okružen s maksimalnim brojem aniona koliko dopušta njegova relativna ("fizička") veličina → na taj način se postiže maksimalno privlačenje između aniona i kationa
 - isto vrijedi i za anione: svaki mora biti okružen maksimalnim mogućim brojem kationa
- važan parametar u kristalnoj kemiji: koordinacijski broj = broj susjeda suprotnog naboja koji okružuju ion

CN	Ion arrangement	Radius ratio		Example
2	Linear	<0.155		Carbon dioxide
3	Trigonal	$0.155-0.225$		C in carbonate
4	Tetrahedral	$0.225-0.414$		Si, Al in silicates (As, P)
6	Octahedral	$0.414-0.732$		Mg, Fe, Al, Ni, other heavy metals, As
8	Cubic e.g. body-centered	$0.732-1.00$		Large ions, e.g. Ca, K, Na (U,Th, Pb)

- veličina iona → **ionski radijus** = mjerljivo svojstvo (npr. difrakcijom RTG zračenja) = dužina veze, ali je pitanje koliki dio pripada kojem ionu – radijusi se računaju kemijski
- mineralozima i geokemičarima radijusi su iznimno korisni pri objašnjavanju kemijske građe kristaliziranih materijala
- vrijedi ponoviti: s lijeva na desno u periodnom sustavu dolazi do smanjenja radijusa kationa zbog povećanja naboja jezgri
- anionski radijusi su veći, zato što su oni stekli dodatne elektrone i zato što među njima postoji odbijanje
- posljedica: mnoge **kristalne strukture** mogu se vizualizirati kao **guste slagaline velikih aniona**, pri čemu kationi zauzimaju manje tzv. intersticijske šupljine među njima

- vrlo ilustrativni prikaz odnosa ionskih radijusa nekih elemenata



† Refers to tetrahedral co-ordination

* Refers to 8 fold co-ordination

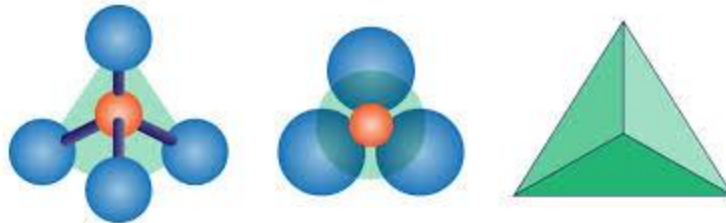
** The ionic radius of S²⁻ should be used with caution as most metal-sulfide bonds are significantly covalent.

- kovalentne veze u mineralima
 - podrazumijevaju dijeljenje elektrona među atomima elemenata sličnih ili istih elektronegativnosti
- metalna veza u mineralima
 - stvara se među elementima sličnih elektronegativnosti kod kojih je nisam prosječna vrijednost tog parametra
 - metalna svojstva – posljedica postojanja slobodnih (vakantnih) kondukcijskih vrpca elektronskih energetske nivoa koje se protežu kroz kristal
 - neki sulfidi pokazuju metalna svojstva kao što su sjaj i mjerljiva električna provodljivost
- Si-O veza u silikatnim mineralima – 50:50 ionska tj. kovalentna → zato ima velik utjecaj na određivanje arhitekture silikatnih minerala i taljevina

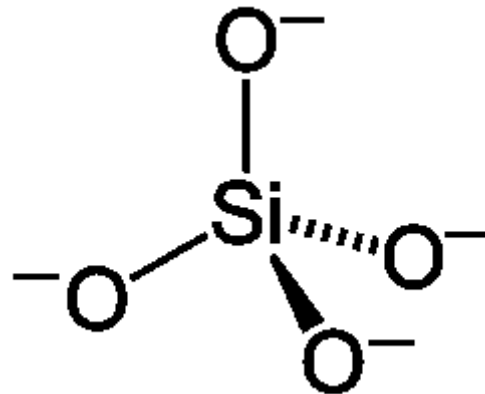
Silikati - specijalni slučaj

- većina glavnih petrogenih minerala = silikati → spojevi u kojima su metali kombinirani sa silicijem i kisikom
- karakter veza u silikatima utječe na morfološka i fizička svojstva minerala i taljevina
- relativna kovalentnost Si-O veze daje siliciju glavnu strukturnu ulogu → on je glavni element **graditelj mreže** (*network-forming*) u silikatnim kristalima i taljevinama jer stvara strukturni skelet o kojem ovise njihova svojstva
- u tom pogledu se silicij (zajedno s fosforom i djelomično aluminijem) značajno razlikuje od izrazitije ionskih konstituenata u silikatima, kao što su Mg^{2+} i K^+ , koji se nazivaju **modifikatorima mreže** (*network-modifying elements*) → oni utječu na mineralnu strukturu samo utoliko što ograničavaju načine na koje dolazi do slaganja Si-O mreža

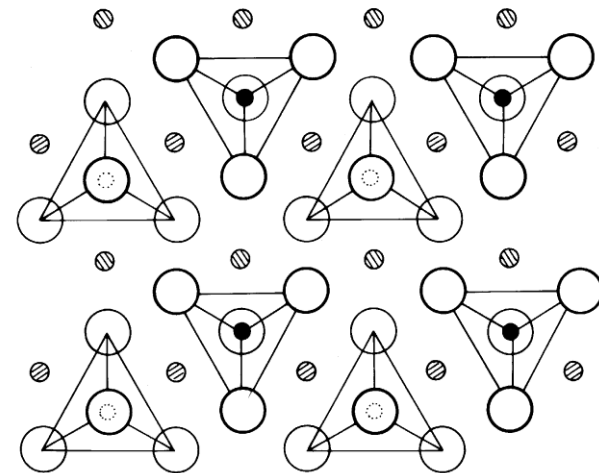
- silicij – uvijek u središtu tetraedra, okružen s četiri atoma/iona kisika → SiO_4 tetraedar = osnovna gradbena jedinica silikatnih kristala i taljevina



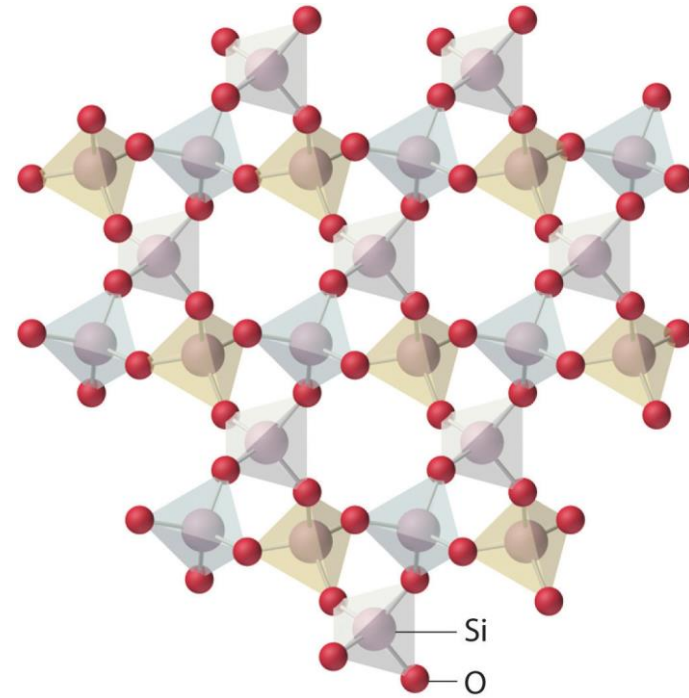
- no, silicij zadovoljava samo polovicu kapaciteta vezivanja svakog kisika koji ga okružuje → drugi elementi će se moći vezivati na njih



- ukoliko prilikom procesa kristalizacije silikata postoji velika koncentracija elektropozitivnih elemenata poput magnezija, postoji velika vjerojatnost da će se uspostaviti relativno ionske veze između svakog "tetraedarskog" kisika i obližnjih Mg^{2+} iona
- u cijelom tom procesu SiO_4 grupa poprima negativan ukupni naboj, -4
- na opisani način nastaje jednostavna kristalna struktura olivina (tj. njegovog krajnjeg člana forsterita, Mg_2SiO_4) u kojoj se Mg^{2+} ioni izmjenjuju sa SiO_4^{4-} tetraedrима → nema izravnih SiO_2 veza između susjednih tetraedara
 - kohezija u kristalu kao cjelini posljedica je ionskog vezivanja kationa Mg^{2+} sa SiO_4 anionima: kovalentno vezane SiO_4 "cigle" vezane su "cementom" Mg^{2+} iona

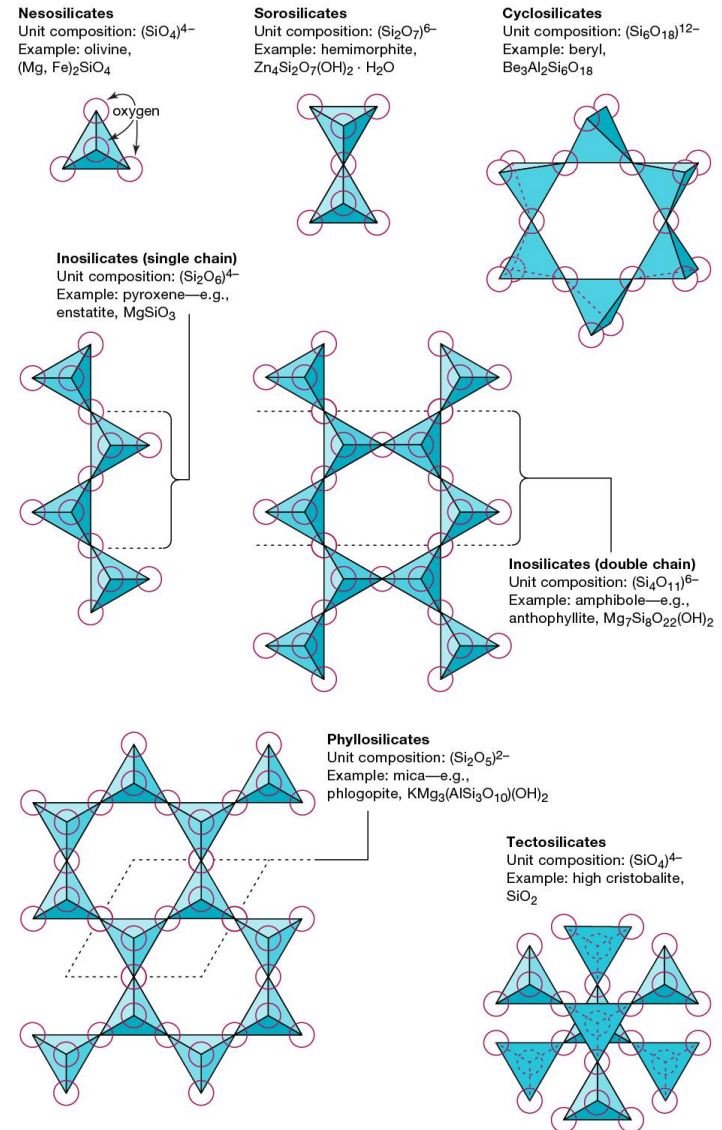


- ako je Mg^{2+} kationa malo prilikom kristalizacije, veća je vjerojatnost da će kisik uspostaviti izravnu vezu između 2 silicija, tvoreći tako relativno kovalentni "most" među njima
- u krajnjem slučaju to može dovesti do situacije da je svaki kisik dijeljen između susjednih tetraedara, uslijed čega se ustvari proširuje Si-O vezivanje na cijeli kristal, čiju osnovu sada čini trodimenzionalna mreža međusobno povezanih tetraedara → kvarc



- **polimerizacija** = stvaranje Si-O mreža u silikatima → povezivanje uvijek ide preko kisika (-Si-O-Si-O-Si-)
- stupanj polimerizacije silikatne strukture prikladno se izražava brojem tzv. **ne-premosnih kisika** (*non-bridging oxygens* = oni koji su vezani samo na jedan Si atom) po SiO₄ skupini → taj broj varira od 4 (u olivinu) do 0 (u kvarcu)
- postojanje velikog raspona vrijednosti između ta dva krajnja člana uvjetuje veliki strukturni diverzitet silikata

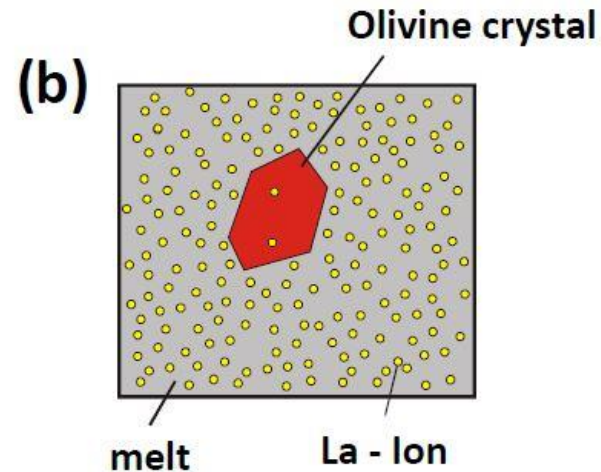
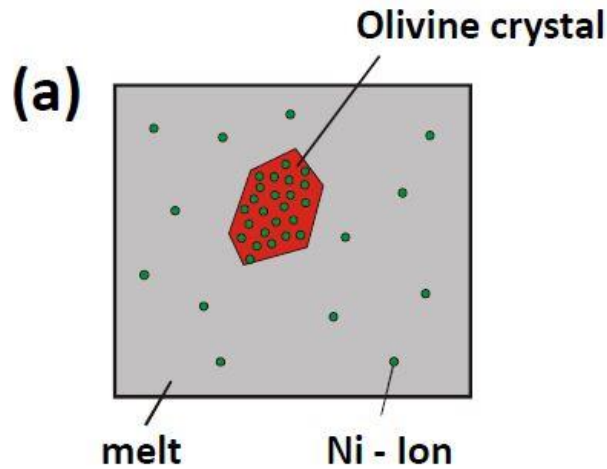
Structural linkage schemes among silicates



Supstitucije u mineralima

- pravila supstitucije (poznata i kao izomorfna supstitucija) u mineralima – definirao V. M. **Goldschmidt**:
 1. ionski radijusi **ne smiju** se razlikovati za $\geq 15\%$
 2. ionski naboji mogu se razlikovati za ± 1 ukoliko se uravnotežuju uparenom supstitucijom (*paired substitution*) $\rightarrow \text{Ca}^{2+}$ za Na^+ , mora se uravnotežiti zamjenom Al^{3+} za Si^{4+} ; rijetko može i za ± 2 , ukoliko dolazi do uparene/vezane supstitucije
 3. ioni sa **većim ionskim potencijalom** (=omjer ionskog naboja i ionskog radijusa) težit će popunjavanju mjesta u strukturi više od onih s manjim ionskim potencijalom
 4. supstituirajući ioni moraju moći stvarati **slične kemijske veze** (trebaju imati slične vrijednosti elektronegativnosti)
- ova pravila mogu se primjenjivati za predviđanje koji će element u tragu moći doći u kojem mineralu

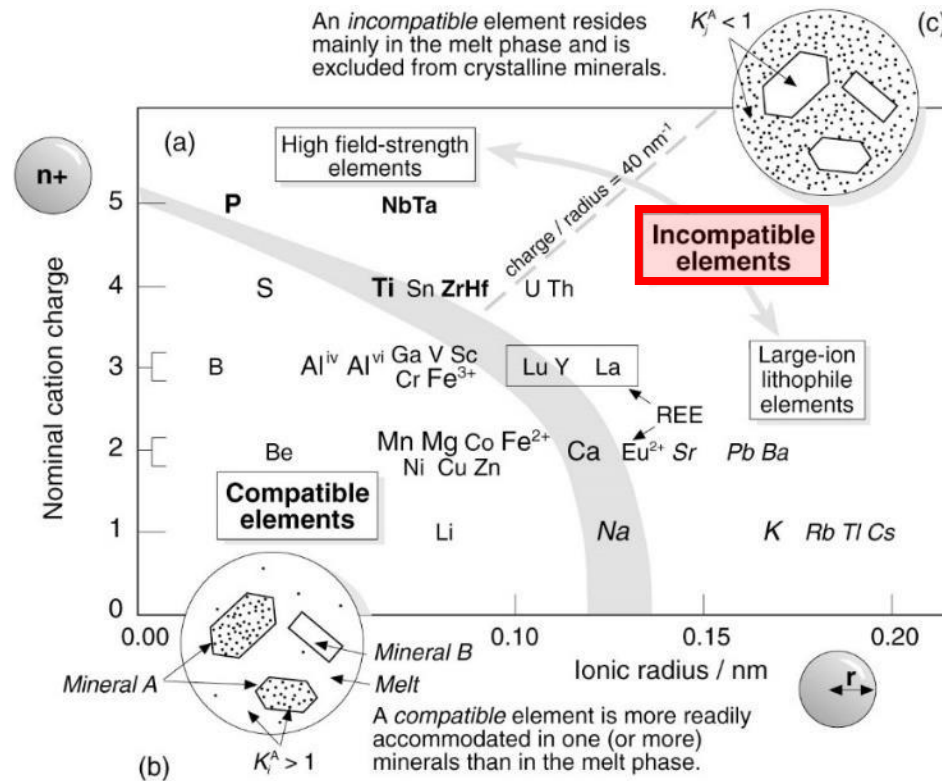
- rastaljeni Z. plašt - el. u tragovima = 2 tipa ponašanja: preferiraju taljevinu ili krutu (mineralnu) fazu



- **kompatibilni el.** = preferiraju ugrađivanje u mineralnu fazu

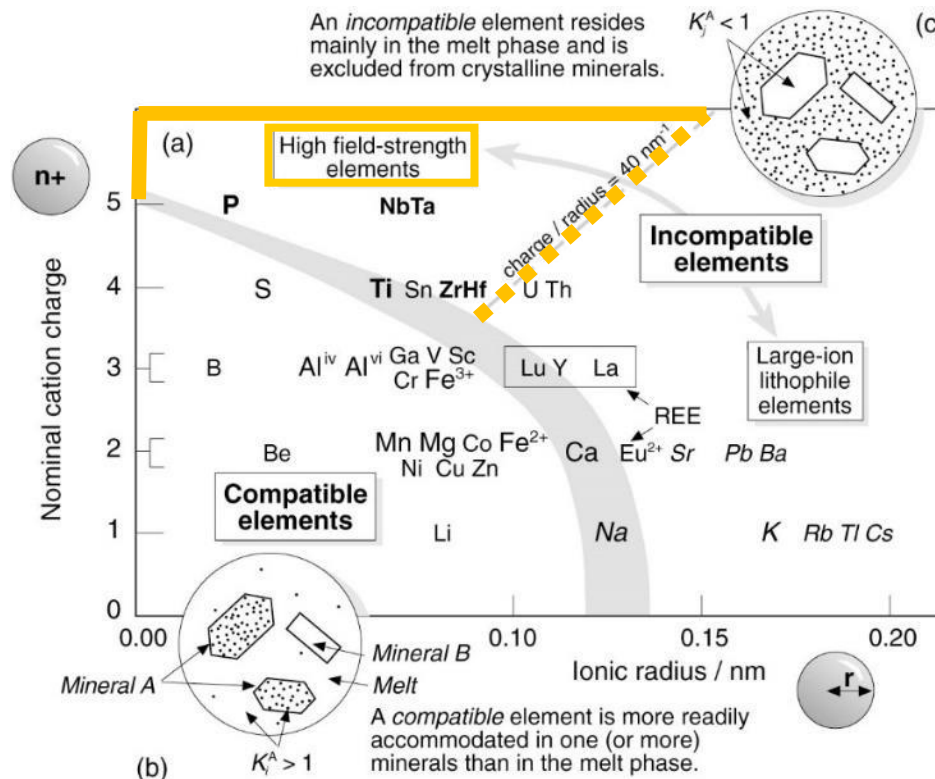
- **nekompatibilni (inkompatibilni) elementi** - preferiraju **taljevinu** = higromagmatofilni
- nisu kompatibilni u mineralnoj strukturi plaštnih mineralnih faza i napustit će ju prvom prilikom

- **nekompatibilni elementi** - dodatna podjela → na temelju omjera između **naboja** i **veliĉine** (ionskog radijusa) = **snaga polja**
- snaga polja
 - "koliĉina" elektrostatskog naboja raspodijeljena po jediniĉnoj površini kationa
 - ionski potencijal elementa = omjer valencije i ionskog radijusa



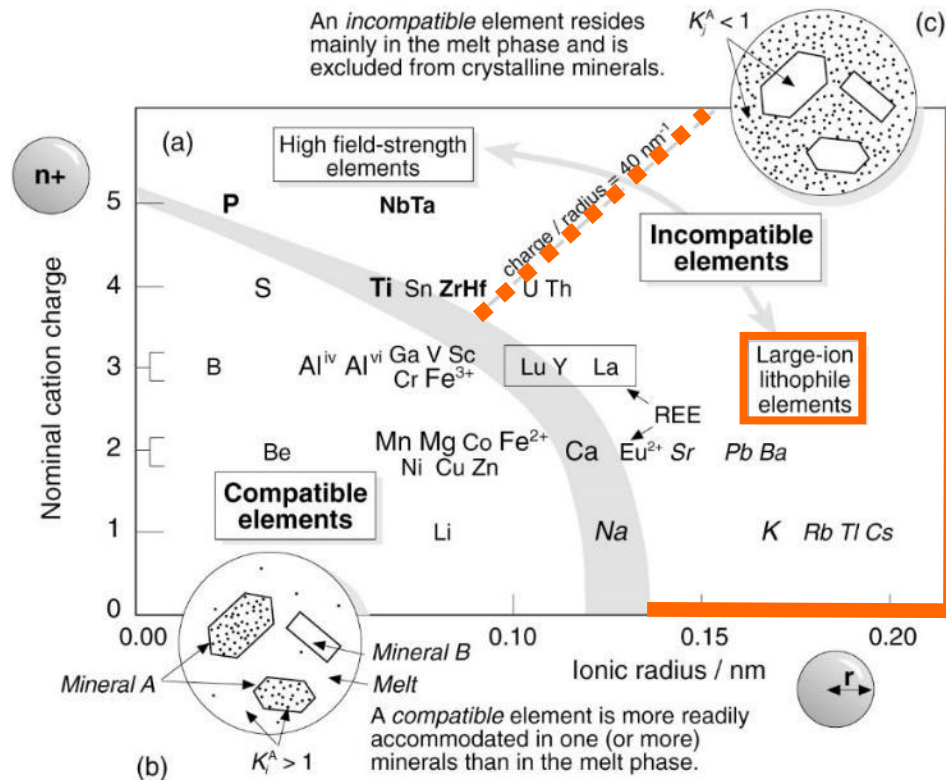
a) elementi velike snage polja (*High Field Strength, HFS*)

- ionski potencijal $\geq 40 \text{ nm}^{-1}$
- maleni, snažno nabijeni kationi
- obuhvaćaju: Sc, Y, Th, U, Pb, Zr, Hf, Ti, Nb, Ta

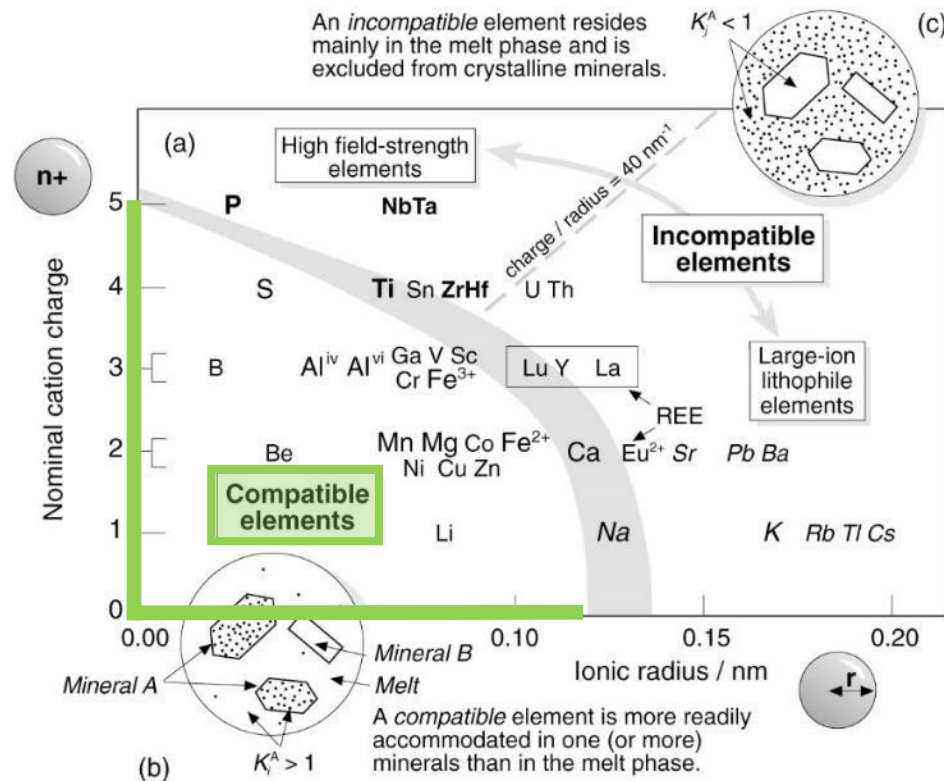


b) elementi male snage polja (*Low Field Strength, LFS*)

- ionski potencijal $< 40 \text{ nm}^{-1}$
- poznati i kao **litofilni elementi velikih ionskih radijusa** (*Large Ion Litophile Elements, LILE*)
- obuhvaćaju: Cs, Rb, K, Ba; mogu im se pridodati i Sr, Eu^{2+} i Pb^{2+} - tri elementa s gotovo identičnim ionskim radijusom i nabojem



- elementi malih ionskih radijusa i relativno malih naboja - uglavnom kompatibilni
 - uključuju dosta glavnih elemenata i prijelaznih metala



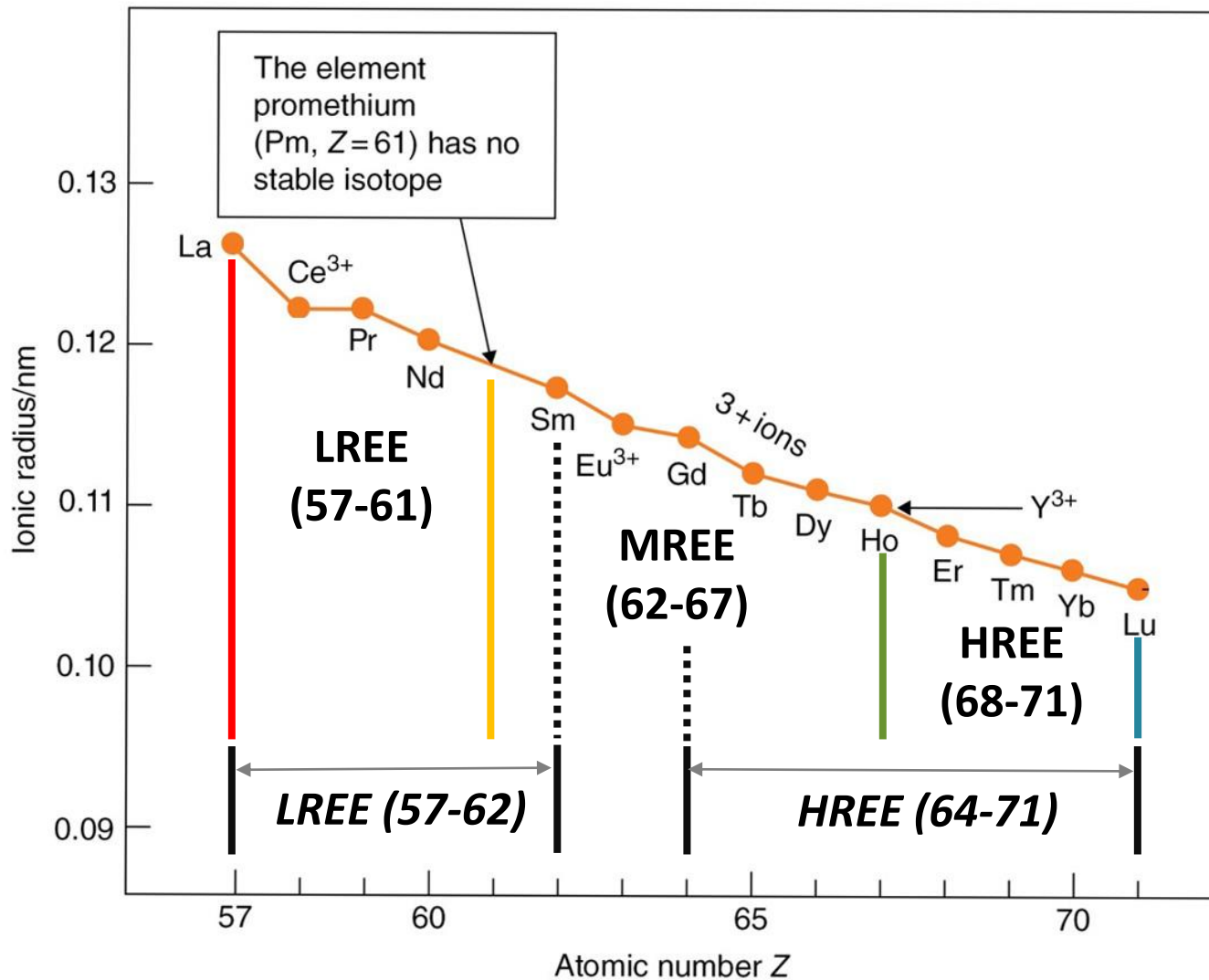
- tendencija elementa da se ponaša kompatibilno ili nekompatibilno tijekom evolucije neke magme može se kvantificirati uz pomoć broja koji se zove koeficijent distribucije (raspodjele)

$$Kd = C_{element}^{mineral} / C_{element}^{taljevina}$$

konc.: u ppm ili tež. %

- nekompatibilni elementi – vrijednost koeficijenta distribucije <1 jer ga puno ostaje u taljevini
- kompatibilni >1 jer se relativno lako ugrađuje u minerale

- različite podjele: **(a)** lake (LREE), srednje (MREE) i teške (HREE) rijetke zemlje ili samo **(b)** lake i teške rijetke zemlje



- lake rijetke zemlje (**LREE**, La-Sm) - veći ionski radijusi
→ **nekompatibilno** ponašanje
- teške rijetke zemlje (**HREE**, Gd-Lu) - manji ionski radijusi
→ lakše **ulaze u strukture** nekih petrogenih minerala, posebno **granata i amfibola**
- posljedica: **frakcioniranje unutar same REE skupine**

