

Geochemie endogenních procesů – 1. část

Úvod do geochemie endogenních procesů

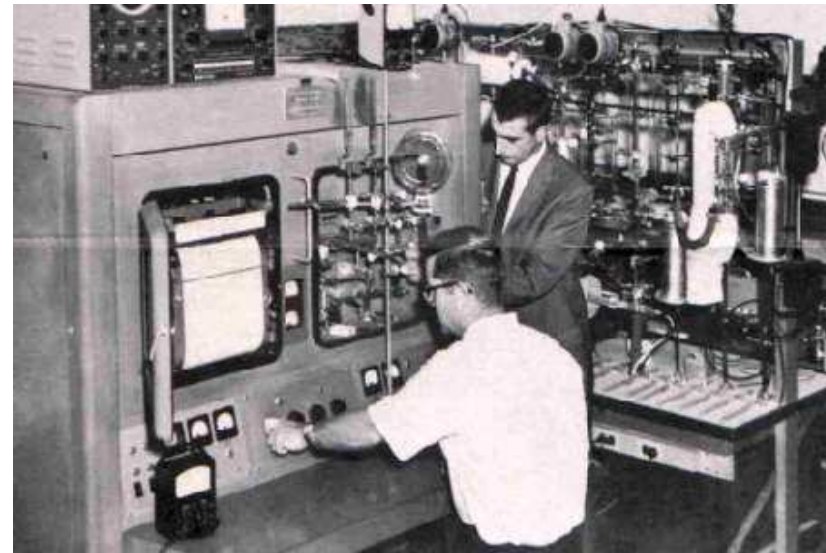
Historie geochemie

- geochemie = použití chemických nástrojů na studium Země a dalších planet Sluneční soustavy
- počátky v 15. století spjaté zejména s kvalitou vody a půdy
- rozmach a první chemické analýzy v 19. století → silně spojené s těžbou nerostných surovin



Historie geochemie II

- v posledních 50. letech obrovský rozmach v důsledku vývoje instrumentálních metod
- v současné době VELMI široký obor vyznačující se silně multidisciplinárním přístupem (geologie, chemie, biologie)



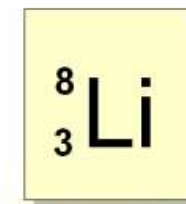
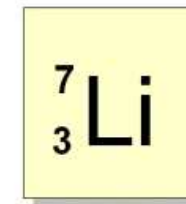
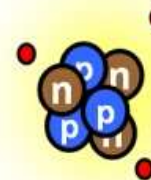
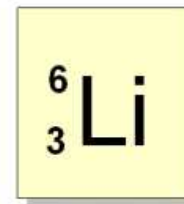
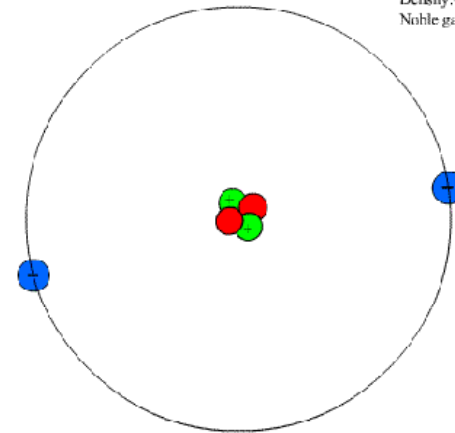
1960`s na Stanford University

Atomy, prvky a izotopy

- **Atom** = jádro (protony, neutrony) + obal (elektrony)
- **Atomové číslo** – počet protonů v jádře
- **Hmotnost atomu** – počet protonů a neutronů – různé **IZOTOPY** daného prvku (např. ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^8\text{Li}$)

Helium

Symbol: He
Atomic Mass: 4.002602(2)g·mol⁻¹
Density: 0.1786 g/L
Noble gas



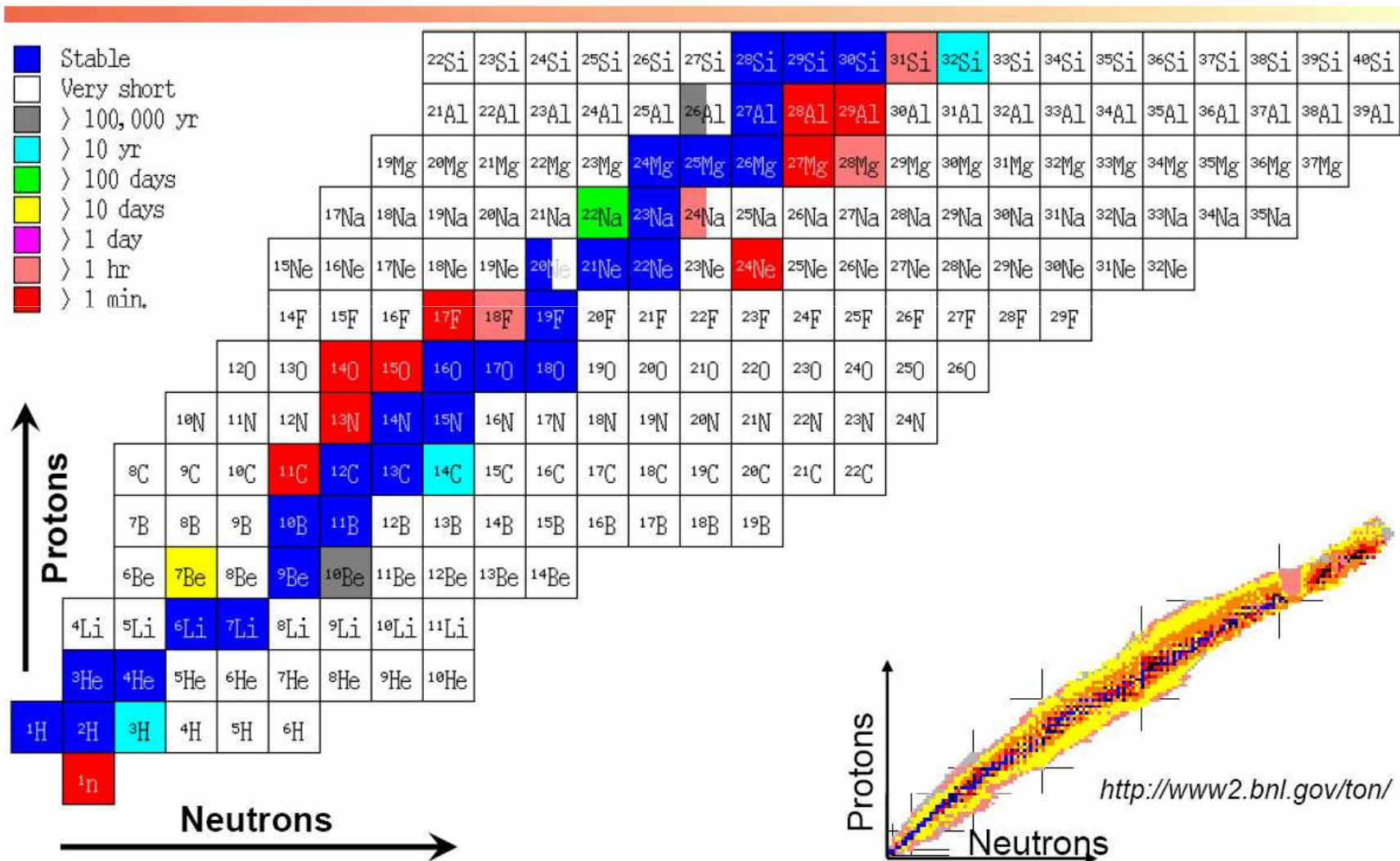
Periodická tabulka prvků

Periodic Table of the Elements © www.elementsdatabase.com

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
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
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
55 Cs	56 Ba	57 La	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
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Unn								

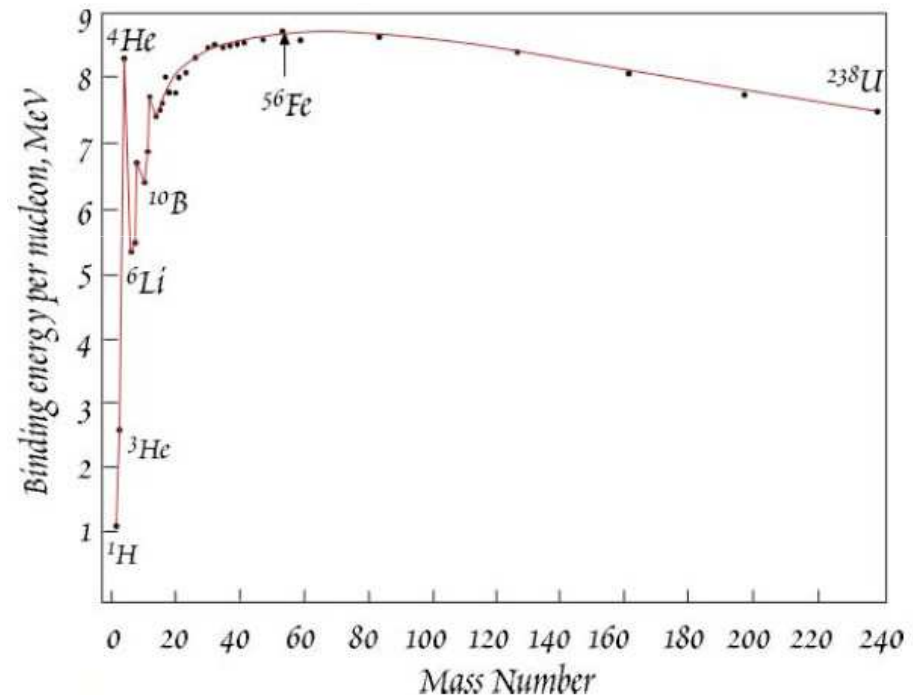
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Nuklidy



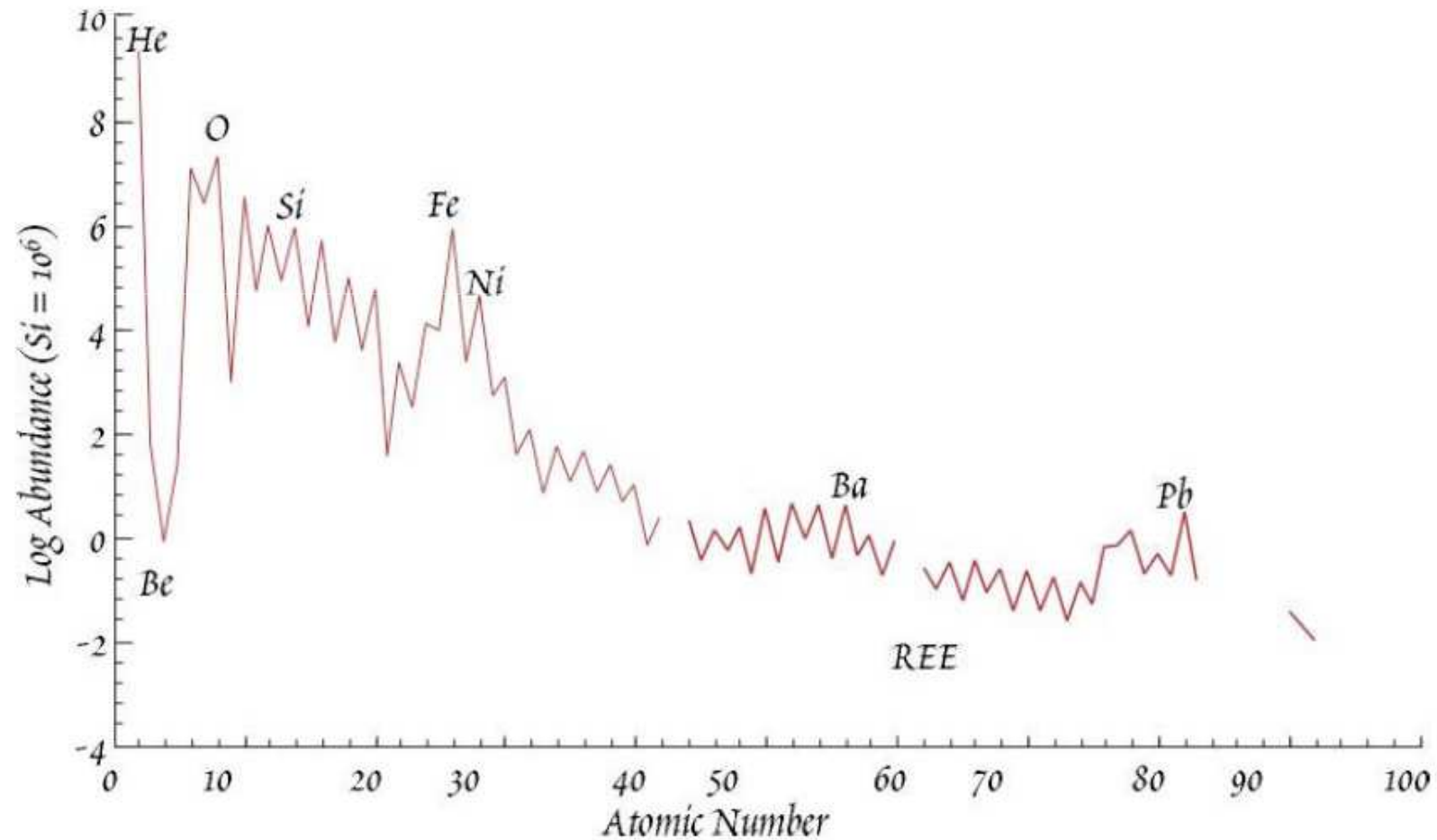
Stabilita nuklidů

- nejstabilnější je systém s nejmenší energií
- stabilita je dána vazebnými energiemi nuklidu → prvky s nejvyšší vazebnými energiemi jsou nejstabilnější (např. He, Fe)



White (2001)

Distribuce prvků v solárním systému



White (2001)

Elektrony a jejich orbity

- počet elektronů = počet protonů
- elektronová struktura závislá na kvantové mechanice
- 4 kvantová čísla – n , l , m a m_s určují např. energii elektronů, tvar a orientaci orbitů
- první 3 čísla definují jednotlivé slupky elektronového obalu (slupka, podslupka, orbital)
- jednotlivé slupky korespondují s řádky periodické tabulky
- max. 2 elektrony na orbitu

Elektrony a jejich orbity II

H $1s^1$	1 slupka (K), 1 podslupka (1s), 1 orbit															He $1s^2$	
Li $2s^1$	Be $2s^2$	2 slupky (K, L), 3 podslupky (1s,2s,2p), 5 orbitů										B $2s^2 2p^1$	C $2s^2 2p^2$	N $2s^2 2p^3$	O $2s^2 2p^4$	F $2s^2 2p^5$	Ne $2s^2 2p^6$
Na $3s^1$	Mg $3s^2$											Al $3s^2 3p^1$	Si $3s^2 3p^2$	P $3s^2 3p^3$	S $3s^2 3p^4$	Cl $3s^2 3p^5$	Ar $3s^2 3p^6$
K $4s^1$	Ca $4s^2$	Sc $4s^2 3d^1$	Ti $4s^2 3d^2$	V $4s^2 3d^3$	Cr $4s^2 3d^4$	Mn $4s^2 3d^5$	Fe $4s^2 3d^6$	Co $4s^2 3d^7$	Ni $4s^2 3d^8$	Cu $4s^2 3d^9$	Zn $4s^2 3d^{10}$	Ga $4s^2 4p^1$	Ge $4s^2 4p^2$	As $4s^2 4p^3$	Se $4s^2 4p^4$	Br $4s^2 4p^5$	Kr $4s^2 4p^6$
Rb $5s^1$	Sr $5s^2$	Y $5s^2 4d^1$	Zr $5s^2 4d^2$	Nb $5s^2 4d^3$	Mo $5s^2 4d^4$	Tc $5s^2 4d^5$	Ru $5s^2 4d^6$	Rh $5s^2 4d^7$	Pd $5s^2 4d^8$	Ag $5s^2 4d^9$	Cd $5s^2 4d^{10}$	In $5s^2 5p^1$	Sn $5s^2 5p^2$	Sb $5s^2 5p^3$	Te $5s^2 5p^4$	I $5s^2 5p^5$	Xe $5s^2 5p^6$
Cs $6s^1$	Ba $6s^2$	La $6s^2 5d^1$	Hf $6s^2 5d^2$	Ta $6s^2 5d^3$	W $6s^2 5d^4$	Re $6s^2 5d^5$	Os $6s^2 5d^6$	Ir $6s^2 5d^7$	Pt $6s^2 5d^9$	Au $6s^2 5d^{10}$	Hg $6s^2 5d^{10}$	Tl $6s^2 6p^1$	Pb $6s^2 6p^2$	Bi $6s^2 6p^3$	Po $6s^2 6p^4$	At $6s^2 6p^5$	Rn $6s^2 6p^6$
Fr $7s^1$	Ra $7s^2$	Ac $7s^2 6d^1$															
		La $6s^2 5d^1$	Ce $6s^2 5d^1 4f^1$	Pr $6s^2 4f^3$	Nd $6s^2 4f^4$	Pm $6s^2 4f^5$	Sm $6s^2 4f^6$	Eu $6s^2 4f^7$	Gd $6s^2 5d^1 4f^7$	Tb $6s^2 4f^9$	Dy $6s^2 4f^{10}$	Ho $6s^2 4f^{11}$	Er $6s^2 4f^{12}$	Tm $6s^2 4f^{13}$	Yb $6s^2 4f^{14}$	Lu $6s^2 5d^1 4f^{14}$	
		Ac $7s^2 6d^1$	Th $7s^2 6d^2$	Pa $7s^2 6d^1 5f^2$	U $7s^2 6d^1 5f^3$	Np $7s^2 6d^1 5f^4$	Pu $7s^2 5f^6$										

White (2001)

Elektronegativita a elektronová affinita

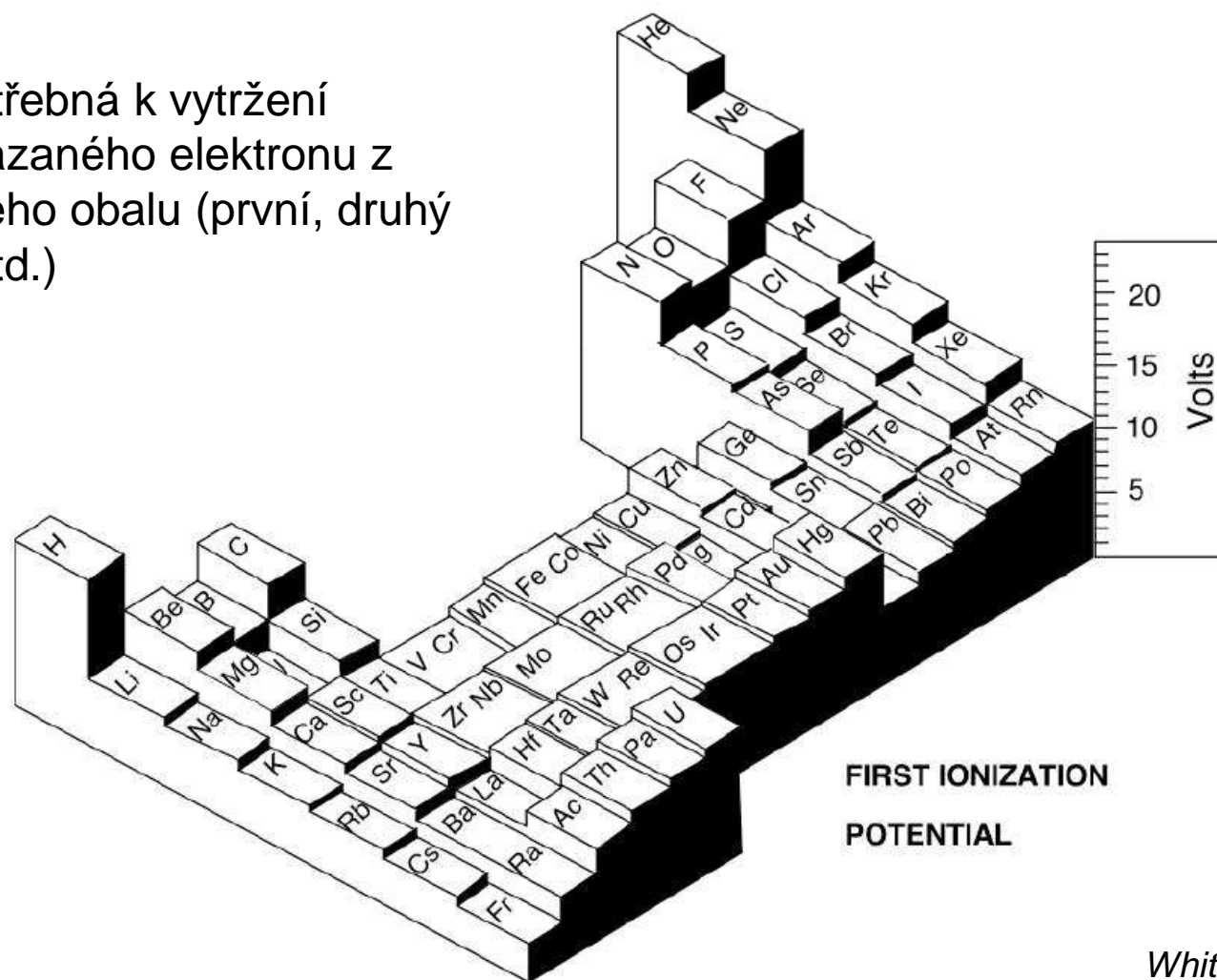
Elektronegativita – „ochota“ sdílet elektron s jiným prvkem

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.5	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.0	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.2	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1															
			La 1.0	Ce 1.0	Pr 1.0	Nd 1.0	Pm 1.0	Sm 1.0	Eu 1.1	Gd 1.1	Tb 1.1	Dy 1.1	Ho 1.1	Er 1.1	Tm 1.2	Yb 1.2	Lu 1.2
			Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.4	U 1.4	Np 1.4	Pu 1.4									

White (2001)

Ionizační potenciál

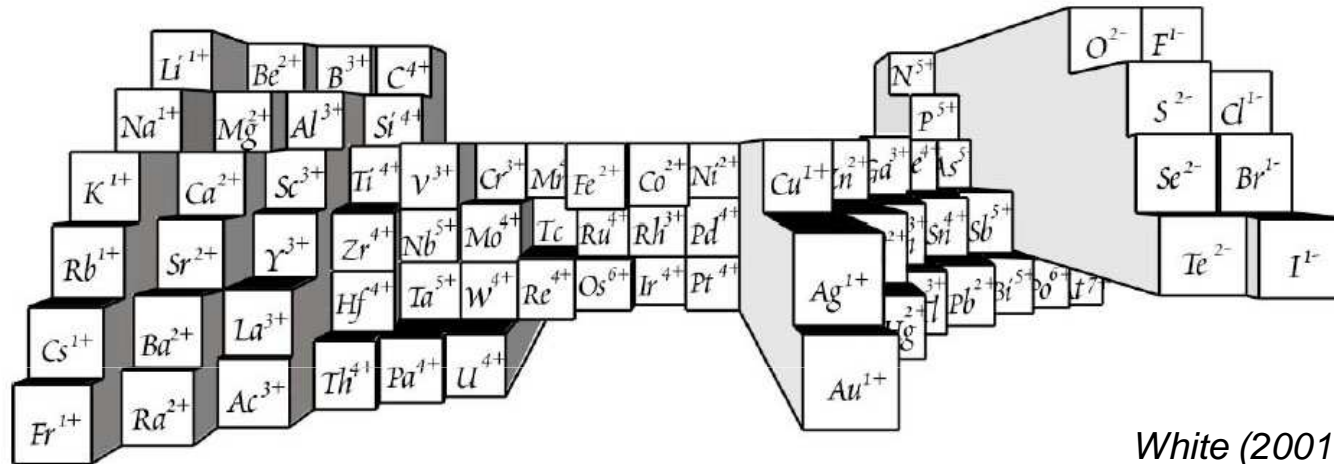
Energie potřebná k vytržení
nejméně vázaného elektronu z
elektronového obalu (první, druhý
potenciál atd.)



FIRST IONIZATION
POTENTIAL

White (2001)

Iontový poloměr (IR)



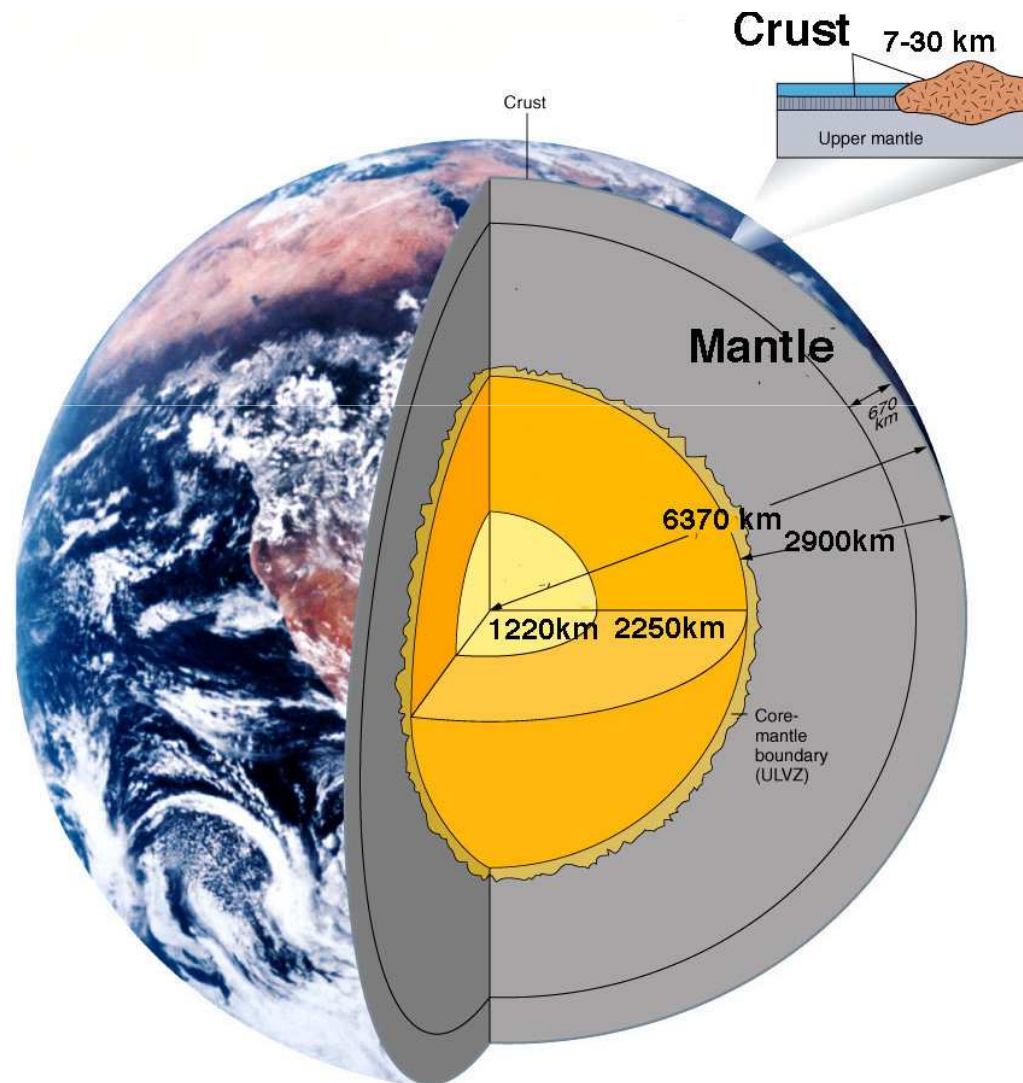
- délka vazby mezi atomy ve sloučenině
- kationty mají nízké IR, anionty naopak vysoké, IR klesá s velikostí náboje
- zvyšující se IR v jednotlivých skupinách periodické tabulky

Chemické vazby

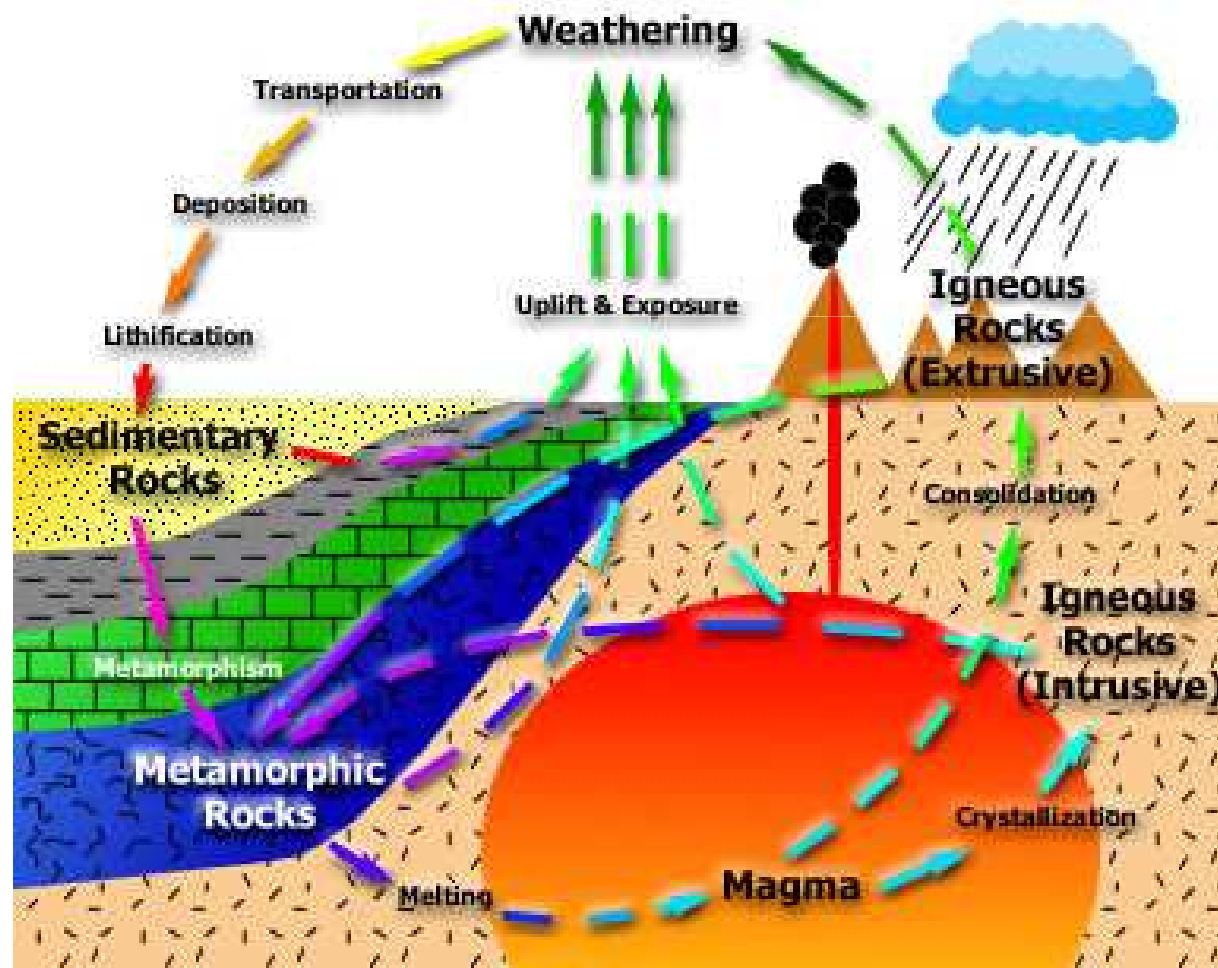
- **iontová** – výměna elektronu(ů), např. NaCl (při rozdílu elektronegativit >2)
- **kovalentní** – sdílené elektron(ů) na hybridních orbitech, např. H_2O , CO_2 (při rozdílu elektronegativit <2)
- **kovová** – mezi kovy ve slitinách
- **van der Waals síly a H-můstky** – významné ve sloučeninách s H_2O → vliv pozitivně a negativně nabitých atomů



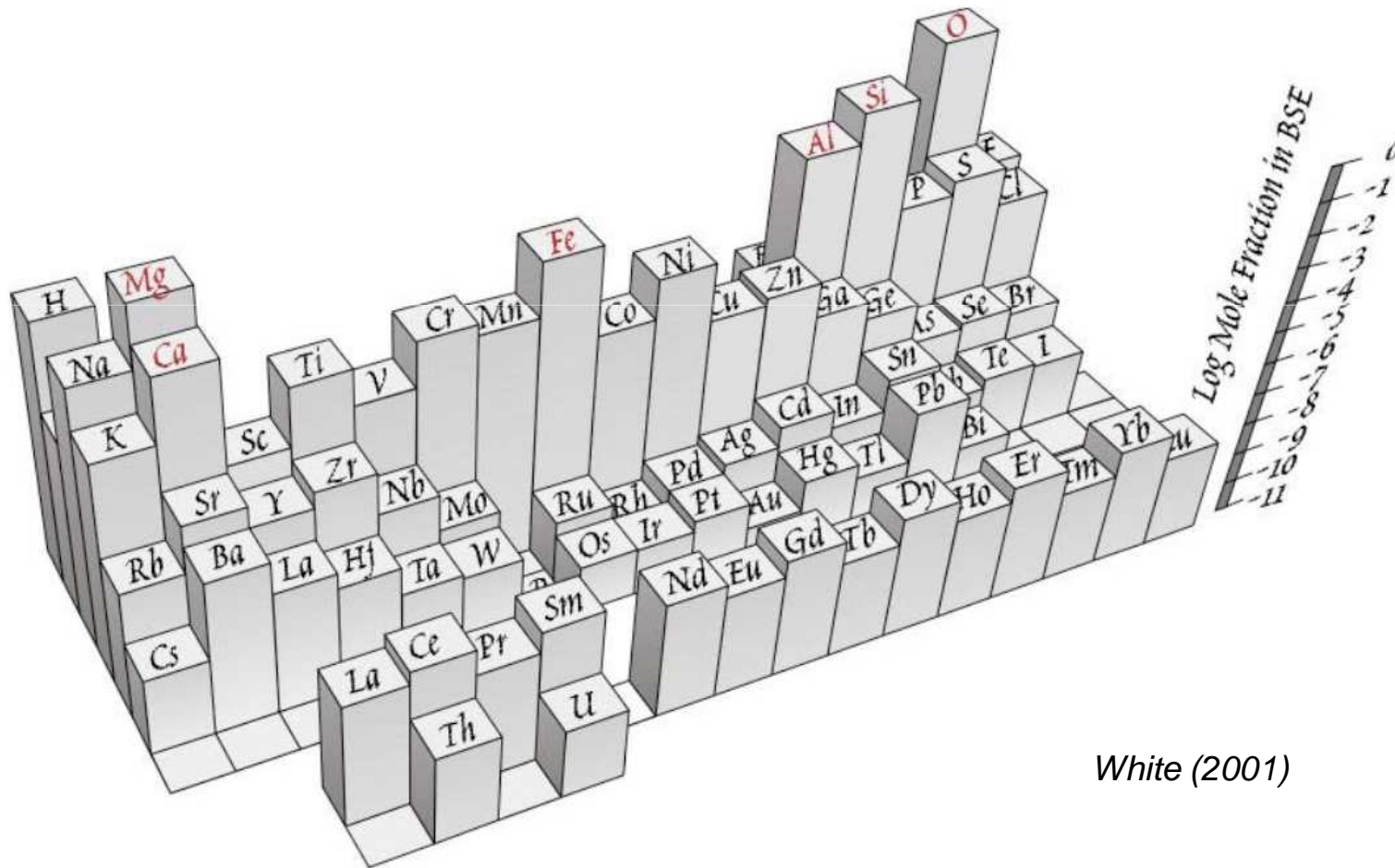
Structura Země



Země jako komplexní geochemický systém



Obsahy prvků na Zemi



White (2001)

Geochemická klasifikace prvků

- **litofilní** – Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Sc, Y, REE, Si, Ti, Zr, Hf, Th, P, V, Nb, Ta, O, Cr, U, H, F, Cl, Br, I
- **chalkofilní** – Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sb, Sn, Pb, As, S, Se, Te
- **siderofilní** – Fe, Co, Ni, PGE, Mo, W
- **atmofilní** – H, N, O, C, He, Ne, Ar, Kr, Xe

Geochemická klasifikace prvků

Goldschmidt's Classification

	IA																		VIIIA
1	H																		He
2	Li	Be										B	C	N	O	F			Ne
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB		IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl			Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
7	Fr	Ra	Ac																

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Nu	Pu									










 <i>Lithophile</i>	 <i>Siderophile</i>	 <i>Chalcophile</i>	 <i>Atmophile</i>
---	--	---	--

White (2001)

Geochemické chování prvků

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													

 Volatiles	 First Series Transition Metals	 Alkali/Alkaline Earth Trace Elements
 Semi-Volatiles	 High Field Strength Elements	 Rare Earths & Related Elements
 Major Elements	 Noble Metals	 U/Th Decay Series Elements

White (2001)

Volatilní prvky

- vzácné (inertní) plyny (He, Ne, Ar, Xe, Kr)
- mají plnou nejsvrchnější slupku elektronového obalu → nejsou chemicky vázány v žádném minerálu
- kromě He mají vysoký iontový poloměr
- rozpustnost silně závislá na tlaku, teplotě, iontovém poloměru a chemismu
- N₂ je silně nereaktivní díky silné vazbě
- velmi významné pro izotopovou geochemii (historie pláště, solární nebuly atd.)

Semi-volatile prvky

- prvky které přednostně vstupují do fluid nebo plynů (Br, Cl, F) nebo tvoří volatilní sloučeniny (SO_2 , CO_2 apod.)
- rozpustnost silně závislé na fugacitě a tlaku
- velmi významné prvky pro vytváření a frakcionaci tavenin (karbonatity, pegmatity apod.)

Alkalické prvky a kovy alkalických zemin

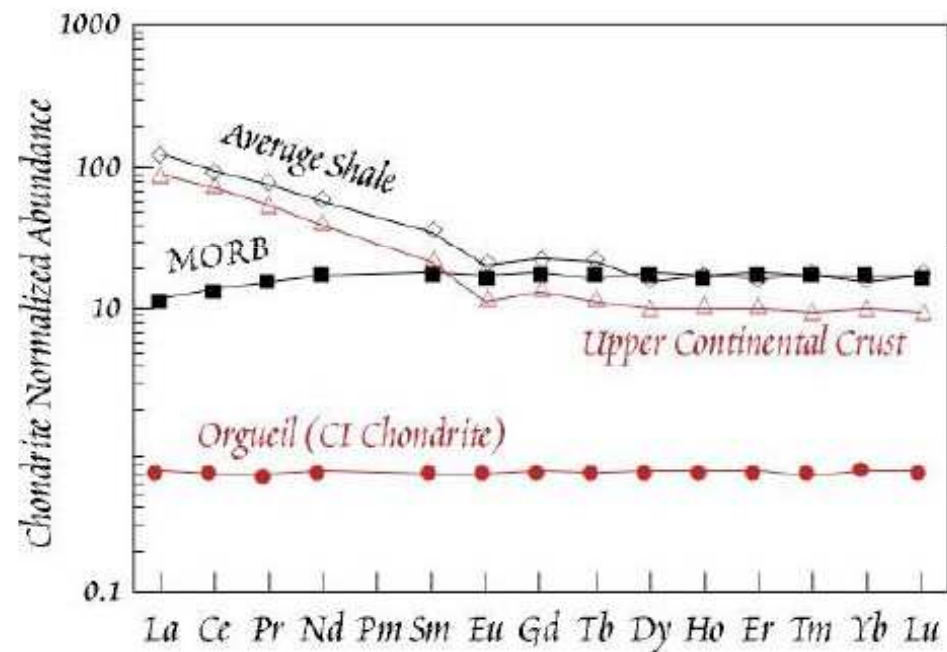
- elektronegativita < 1.5 (silně iontové vazby)
- relativní rozpustnost ve fluidech → silně mobilní při metamorfóze a zvětrávání
- K, Rb, Cs, Sr, Ba tvoří skupinu prvků **LILE** (large-ion-lithophile elements) → velmi významné petrografické indikátory
- Be a Li mají velmi odlišné chování (menší iontový poloměr, substituce Li za Mg → plášťový petrogenetický indikátor)

Vzácné zeminy (REE) a Y

- Lanthanidy a aktinidy, ale tento termín se používá v drtivé většině pro prvky La-Lu
- LREE, MREE, HREE
- REE mají v drtivé většině mocenství 3^+ , pouze Ce má někdy 4^+ a Eu má 2^+
- Ytrium má velmi podobné vlastnosti (iontový poloměr, náboj) jako HREE
- Th má 4^+ , U má 4^+ nebo 6^+

Vzácné zeminy (REE) a Y II

- REE jsou klíčové petrogenetické indikátory (po normalizaci 😊)
- např. odlišení zdroje magmatických hornin, role fugacity, ochuzení/obohacení pláště atd.



White (2001)

Prvky se silným nábojem (HFSE)

- Zr-Hf (4^+), Nb-Ta (5^+) → prvky se silným iontovým nábojem
- iontový poloměr podobný jako ostatní prvky, ale vysoký náboj z těchto prvků činí nekompatibilní prvky
- nízká rozpustnost ve fluidech (nízká mobilita během metamorfózy a zvětrávání) → trasování např. subdukčních fluid a zdroje magmat

Transitní kovy

- komplikovanější charakter (vyšší a rozdílné valence)
- vysoká elektronegativita → časté kovalentní vazby se sírou (sulfidy)
- nekompatibilní (Ti, Cu, Zn) až velmi kompatibilní charakter (Cr, Co, Ni)
- siderofilní až chalkofilní charakter

Vzácné kovy (PGE) a další důležité prvky

- platinové kovy (Os,Ir,Ru,Rh,Pd,Pt) + Au
 - silně siderofilní prvky, velká afinita k sulfidům a slitinám
 - vývoj zemského pláště a jádra, datování meteoritů a sulfidů (Re-Os)
- B – rozpustný a mobilní → geochemie vody, sledování subdukce
- Pb – geochronologie, environmentální vědy
- Ga-Ge – substituce za Si-Al, experimentální petrologie (chování silikátů při vysokých tlacích)