Универзитет „Св. Кирил и Методиј” – Скопје
Природно-математички факултет
Институт за хемија

ГЕОХЕМИЈА
(интерна скрипта)

Доц. д-р Петре Макрески

Скопје, 2011

СОДРЖИНА

	Стр.
1. Вовед во геохемија	1
1.1. Вовед	1
1.2. Периоден систем на елементите	3
1.3. Електрони и орбитали	5
1.4. Некои хемиски својства на елементите	6
1.5. Ковалентна, јонска и метална врска	9
1.6. Фан дер Ваалсови интеракции и водородна врска	10
1.7. Структура на Земјата	12
1.8. Геолошка тектоника на Земјината кора и кружен тек на водата	13
1.9. Земјени материјали	16
2. Елементи во траги во геохемија	18
2.1. Вовед	18
2.2. Што е елемент во траги?	19
2.3. Голдшмитова класификација	20
2.4. Геохемискиот периоден систем	21
2.4.1. Полуиспарливи елементи	24
2.4.2. Алкални и земноалкални елементи	24
2.4.3. Ретки земји и Y	25
2.4.4. Елементи со силно поле	27
2.4.5. Први серии на преодни метали	28
2.4.6. Благородни метали	28
2.4.7. Други елементи	29
2.5. Распределба на елементите во траги помеѓу различни фази	31
2.6. Јонска големина и полнеж	31
2.7. Голдшмитови правила за супституција	33
3. Радиоактивни и стабилни изотопи	34
3.1. Вовед	34
3.2. Физика на јадрото и структура на јадрото	35
3.3. Нуклеарна структура и енергетика	35
3.4. Распаѓање на побудените и нестабилни јадра	40
3.4.1. Гама распад	40
3.4.2. Алфа распад	40
3.4.3. Бета-распад	41
3.4.4. Електронски зафат	42
3.5. Основи на радиогени геохемиски изотопи	42
4. Органска геохемија	44
4.1. Вовед	44
4.2. Вовед од биолошки аспект	44
4.3. Феномен на атсорпција, хидрофобен ефект и хидрофобна атсорпција	46
4.4. Седиментен органски материјал и формирање на јаглен и масло	47

1. Вовед во геохемија

1.1. Вовед

Поимот геохемија првпат е спомнат од страна на шведскиот хемичар Шенбајн (Schönbein) во 1838 година. Преку етимологијата на зборот може да се заклучи дека полето на интерес на геохемијата е дефинирано преку полињата на геологијата и хемијата. Но, како хемијата и геологијата се комбинирани во геохемијата и која е врската меѓу нив? Можеби најдоброто објаснение е ако се каже дека во геохемијата се користат делови од хемијата со цел да се бидат разрешени геолошките проблеми т.е. хемијата се користи за да се разбере Земјата и нејзиното функционирање. Земјата е дел од семејството на небесни тела во нашиот соларен систем формиран симултано со други блиски сродни планети. Затоа, геохемијата е повеќе од наука за нашата планета и се однесува на целиот сончев систем. Целите на работа на геохемијата не се разликуваат многу од оние полиња на работа на другите науки за Земјата – геохемијата само има различен пристап. Од друга страна геохемичарите имаат многу заедничко со другите хемичари, но целите на хемичарите и геохемичарите се фундаментално различни. На пример, геохемиските цели не вклучуваат разбирање на хемиските процеси во природата или синтетизирање на нови соединенија иако овие аспекти се, често пати, од интерес на геохемијата. Геохемијата е поддисциплина на науките за Земјата, но има широка област на интерес. Тематиката е толку широка што ниеден човек не може да ги разбере сите аспекти. Затоа геохемичарите индивидуално специјализираат во една од областите на геохемијата, како на пр., атмосферска геохемија, геохемиска термодинамика, геохемија на изотопи, геохемија на елементи во траги, геохемија на почва итн.

Геохемијата станува популарна во втората половина од XX век. Нејзиниот квантитативен приод внесува големи предности во разбирењето на нашата планета во последните педесет години кои се едни од најбитните развојни стадиуми од човечката научна историја. Придонесите на геохемијата во овој поглед се огромни. Голем дел од нашето знаење за тоа како Земјата и сончевиот систем се формирани доаѓа како резултат на истражување на хемијата на метеоритите. Освен тоа, можеме да ја квантизираме геолошката временска скала на метеоритите. Со помош на геохемијата можеме да ги определиме длабочините и температурите на вулканските пештери. Со геохемијата можеме да знаеме дека седиментите можат да бидат класифицирани по слоеви. Со геохемијата може да ги знаеме температурите и притисоците на кои се формираат различни метаморфни карпи и да ја одредиме нивната старост, да знаеме колку брзо настанале планинските појаси. Освен тоа, можеме да добиеме податоци колку брзо планините еродираат, за тоа како и кога настанала Земјата и нејзината атмосфера. Со геохемијата учиме колку било студено леденото време и што било предизвикано. Доказот за најраниот живот (3,8 милијарди години) не е фосилен остаток, туку хемиска трага од живот. Слично, доказите дека постоел живот на Марс се слични со хемиските траги на живот на Земјата, односно, општо гледано, хемиски слични. Очекувано, иструментите за изведување на хемиските анализи одиграле клучна улога за испитувањете на проби добиени од планети, како на пример Јупитер, Марс и Венера. Геохемијата лежи во срцето на еколошката хемија и еколошките тематики. Проблемите како кисели дождови, озонската дупка, еколошката хемија се делови од геохемијата. Слично, голем дел од необновливите ресурси како метали и нафта се дел од геохемиските аспекти. Лоцирањето на нови извори на вакви ресурси го зголемуваат видикот на геохемијата. Во заклучок, секој аспект за науката за Земјата може да се отслика преку геохемијата.

Геохемијата како и сите природни науки е управувана од технологијата. Технологијата и овозможува на геохемијата модерни техники и инструменти со кои може да се проучи Земјата на начин на кои пионерите во оваа наука никогаш не сонувале. Електронската микропроба дозволува да се анализираат минерали на скала од микрони за неколку минути; електронскиот микроскоп дозволува да ги гледаме истите минерали на скоро атомска скала. Техниките како, на пример, рендгенска дифракција, нуклеарна магнетна резонанца, раманска и инфрацрвена спектроскопија и други, дозволуваат да го испитаме атомскиот ред и врските во природните минерали. Масениот спектрометар ни дозволува да се одреди староста на карпите и температура на античките морења. Јонските проби дозволуваат да ги направиме овие нешта на микронски скали. Аналитички техники како рендгенската дифракција, флуоресценција и индуктивно спрегната плазма овозможуваат извршување на комплексни анализи за неколку минути за кои преку класичните методи се потребни денови. Сето ова е направено со голема прецизност и точност и е достапно од пред само неколку декади. Мегакомпјутери со гигахерцни процесори и терабајтна меморија овозможуваат да се прават термодинамички пресметки во секунди (порано се пресметувале со години), а теракомпјутерите кои се во фаза на развој ќе понудат уште повеќе моќ. Новите инструменти и аналитички техники кои се во развиток ветуваат поголема осетливост, брзина, точност и прецизност. Заедно, овие предности ќе донесат поблиско разбирање на Замјата и нејзиното космичко окружување.

Целта на овој курс е да се соберат некои основни знаења за геохемијата и да се прошират познавањата за Земјата. За ова да се направи, најпрвин се потребни соодветни алатки. Секој занает има соодветен сет од алатки. Столарите ги имаат нивните пили и шрафцигери, а водоводциите нивните клучеви, психолозите ги имаат нивните психо тестови итн. Сметководителите нивните балансни досиеа, а геолозите нивните чекани, компаси и мапи. Геохемичарите исто така имаат сет од алатки. Тие алатки вклучуваат широк спектар на физички техники како и аналитички инструменти, интерпретативни алатки кои дозволуваат да се стигне до целта т.е. соберат податоците и интерпретираат резултатите.

Започнуваме со пополнување на нашиот геохемски аспект т.е. започнуваме со алатките на физичката хемија: термодинамиката и кинетиката. Термодинамиката е веројатно најфудаменталната алатка во геохемијата; најголемиот дел од алатки се засновани на неа. Термодинамиката дозволува да го предвидиме исходот на хемиските реакции преку дефиниран сет на услови. Во геохемијата можеме, на пример, да ја предвидиме секвенцата на минерали кои ќе кристализираат од магмата под дадени услови на температура и притисок. Собраните минерали, секако нема да бидат стабилни на секоја температура и притисок. Термодинамиката ни дозволува да се предвидат нови минерали кои ќе се придодадат на постојните. Затоа, термодинамиката обезбедува огромна моќ на предвидување на исходите. Геолозите и геохемичарите почесто се занимаваат со разбирање на минатото отколку со предвидување на иднината. Како и да е, термодинамиката може да се искористи за обратни процеси: за дадена карпа може да се одредат температурните и условите на притисок под кои таа карпа е формирана. Освен тоа, може да се определи составот на водата или магмата од кои минералите кристализирале. Сепак, ваквите информации се безвредни кога станува збор за истражување да се разбере како Земјата дошла во денешните услови. Оваа информација може да се користи за да се определи степенот на подигнувањето на планинските масиви, температурата при која се создадени рудните лежишта или составот на античките морења.

Термодинамиката има голем недостаток бидејќи се користи само во рамнотежни услови. Опсегот при кој што хемиските системи достигнуваат рамнотежа се зголемува

експоненцијално со температурата. Термодинамиката ќе биде најкорисна при температури приближно исти како оние во внатрешноста на Земјата (околу 500 ºC) бидејќи тогаш најчесто се постигнува рамнотежа. При ниски температури т.е. температури блиски со површината на Земјата, многу геохемиски системи нема да бидат во рамнотежа и главно се објаснуваат преку кинетиката. Кинетиката се занимава со брзината и механизмот на реакцијата (дифузија, минерални површини), а утврдено е дека таа е тесно поврзана со термодинамиката.

Понатаму, алатките од физичката хемија се адаптирани за користење кај природните раствори кои се дел од хемијата на водните системи. Голем дел од површината на Земјата е покриена со вода која обично е присутна во порите и деловите на големи длабочини, па дури и во континентите. Оваа вода не е чиста, туку станува збор за воден раствор образуван преку растворање на некои минерали. Од клучен интерес се интеракции помеѓу различни растворени видови, вклучувајки ги цврстите супстанци со кој што биле во контакт. Овие интеракции вклучуваат процеси како што се растворување, таложење, комплексирање, атсорпција и јонска измена. Глините често пати претставуваат продукт на интеракција помеѓу водата и карпите и тие имаат многу интересни хемиски особини. Техниките кои се користат во геохемијата на водните системи се многу битни во разбирање на процесите какви што се таложење на седиментните минерали и во соочувањето со еколошки проблеми.

Ќе биде разгледана и геохемијата на елементи во траги каде ќе биде покажано кои елементи оставиле значителен белег на потеклото и однесувањето на магмата. Без сомнение, нивното значение ги надминува сите граници за што постојат повеќе причини. Нивната содржина во исти минерали може да варира многу повеќе одошто содржината на т.н. главни елементи или елементи кои влегуваат во хемиската формула на минералот. Освен тоа, нивното однесување често се стреми да биде поедноставно и полесно за разбирање отколку тоа на позастапените елементи. Геохемичарите развиле специјални техники за работа со елементи во траги за што ќе стане збор малку подолу.

Значајно поглавје на интерес претставува и геохемијата на радиохемиски изотопи. Така, ќе биде покажано дека при радиоактивното распаѓање битен елемент е времето бидејќи радиоактивноста е природен часовник. Со гледање на овој часовник се дознаваат некои перспективи за големината на Земјата и нејзиниот начин на еволуција. Исто така, може да се користат продуктите на радиоактивното распаѓање – трагите од радиоактивните елементи. Со следење на овие траги може да ја следиме еволуцијата на магмата во Земјината обвивка и циркулацијата на океаните. Изотопите на друга група од елементи не се менуваат заради радиоактивното распаѓање туку заради разликите во нивното однесување. Во таквиот случај станува збор за т.н. стабилни изотопи. Малите разлики во изотопската застапеност на елементите H, C, N, O, S, меѓу другото, ги откриваат причините за леденото време доколку се обезбеди составот на античката атмосфера и се откријат навиките на античките луѓе.

1.2. Периоден систем на елементите

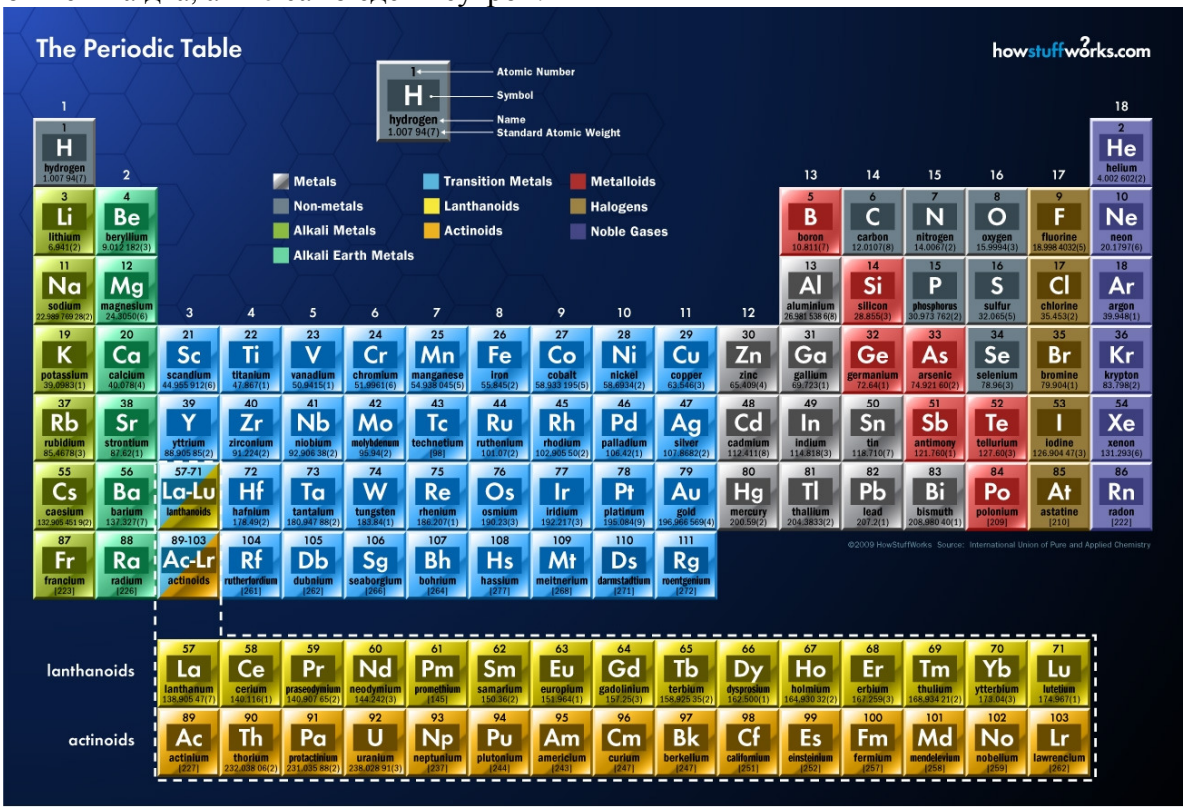
Ќе започнеме со кратко разгледување на хемиските основи на периодниот систем на елементите. Во времето на Дмитриј Менделеев, хемијата и геохемијата не биле толку различни како што се денеска. Хемичарите биле заинтересирани за откривање на нови елементи кои главно се наоѓале во природните материјали. Поради голем број на причини Менделевиот систем на елементи ни дава добар преглед на елементите.

Периодниот систем на елементите бил откритие кој направил револуција во науката. Хемијата се развивала со огромна брзина во првата половина од XIX век. Помеѓу публикацијата на Лавоазје (*Елементите на хемијата* – која често се смета за

првиот модерен текст во хемијата) во 1789 година, и Менделеевата публикација во 1869, бројот на познати елементи се зголемил од 23 на 67. Концептите за атом и молекула биле добро разработени и улогата на електромагнетните сили во хемиските интеракции била детално разбрана. Без разлика на тоа, структурата на атомите и тоа како структурата влијае на хемиските својства на атомот биле откритија на XX век. Најголемиот придонес на Менделеев бил да покаже дека својствата на елементите се периодична функција од атомските маси. Како и повеќето научни теории и оваа била заснована на претпоставки – Менделеев успеал да го предвиди откривањето на тогаш непознати елементи како B, Sc, Ga, Ge и успеал да ги предвиди нивните карактеристики. Периодниот систем на елементите помогнал во откривање на останатите елементи, но помогнал и во разбирање на фундаменеталните контроли на хемиското однесување.

На слика 1 е прикажан периодниот систем како што го знаеме денес. Како и големиот број на други теории и онаа на Менделеев поминала низ неколку ревизии од моментот кога била предложена. Она што е најбитно е дека периодниот систем е конципиран на подредувањето на елементите според нивиот атомски т.е. реден број. Атомскиот број на елементот е најбитното својство и е определен со бројот на протони во јадрото. Бројот на протони го одредува и бројот на електрони и тоа како тие електрони се организирани.

Масата на атомот е функција од бројот на протони и неутрони. Генерално, неутроните можат да се комбинираат со даден број на протони образувајќи стабилно јадро. Некогаш елементот имаат различни изотопи, како на пример хелиумот кој има 2 стабилни изотопи ^{3}He и ^{4}He. Двата изотопа имаат два протона и ист број на електрони, но ^{4}He има два, а ^{3}He само еден неутрон.



Слика 1. Периоден систем на елементите каде се гледаат хемиските симболи и атомските броеви на природните елементи.

Атомката тежина на елементот зависи од масите на различните изотопи и од релативната застапеност на нивните изотопи. Овој заклучок го донесле хемичарите од

XIX век. Вилијам Праут (1785–1850, англиски хемичар и физиолог) запишал дека густината на одреден број на гасови била неколку пати поголема од густината на водородот. Овој закон се применувал и за многу елементи во цврста елементарна состојба и сето тоа изгледало како можен универзален закон. Но, постоеле и збунувачки примери, како на пример хлорот. Мистеријата не била разрешена се додека Томсон не демонстрирал постоење на два изотопа на неон. Објаснувањето е дека елементите како H, N, O, C, и Si се состојат од еден изотоп и иако атомските тежини им се многу блиски со масениот број на тој изотоп, природниот хлор содржи 75% ^{35}Cl и 25% ^{37}Cl.

1.3. Електрони и орбитали

Погоре беше кажано дека атомскиот број на елементот е многу важно својство. Ова е така заради тоа што бројот на електрони е одреден со атомскиот број и електронската структура на атомот која се одразува врз хемиските својства. Организацијата на елементите во периодниот систем на елементи ја прикажува оваа електронска структура.

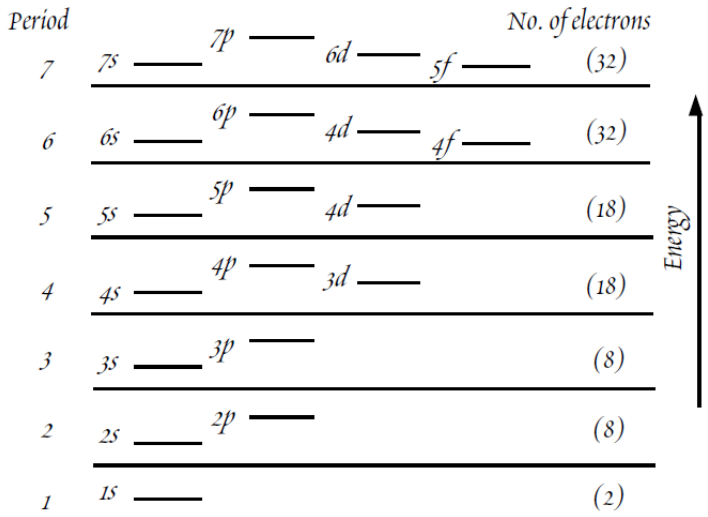
Електронската структура на атомите и целата организација на елементите е одредена од квантната механика и квантизацијата на енергијата, аголниот момент, магнетниот момент и спинскиот момент на електронот. Четири квантни броеви наречени главен, орбитален, магнетен и спински се означени со n, l, m_l, m_s ги контролираат својствата на електроните.

Првиот од овие, n, може да има вредности 1, 2, 3,... и го определува најголемото количество на електронска енергија како и растојанието од јадрото. Вториот, l, кој може да има вредности 0, 1, 2, ... n–1 ја определува вистинската аголна положба и обликот на орбиталата. Третиот, m, може да прима вредности од $-l$ … 0 ... l, ја определува z-компонентата на аголниот момент и така се определува ориентација на орбиталата. Четвртиот, m_s, може да има вредности –½ или +½ и го одредува спинот на електроните. Првите три квантни броја се како резултат на електронското опкружување на јадрото кое е во вид на обвивки, подобвивки и орбитали. Принципот на Паули укажува дека два електрона во еден атом не може да имаат исти четири квантни броеви. Бидејќи за секоја орбитала кореспондира единствен сет од првите три квантни броја, само два електрона може да се сместени во определена орбитала и тогаш тие мора да имаат различен спин. Својствата на јадрата се исто така определени со квантната механика.

Секоја обвивка одговара на различна вредност на квантниот број. Секое јадро кореспондира во дадена периода од периодниот систем. Првата обвивка (K обвивка) нема подобвивка т.е. се состои од една орбитала 1s (со квантни броеви, n = 1, l = 0, m = 0). 1s орбиталата, како и секоја друга орбитала, може максимално да прими два електрона. Првата периода има два елемента: H, He. Ако друг електрон или протон се придодадат, електронот се сместува во првата наредна орбитала (2s) од следната обвивка (L слој). Таква конфигурација на хемиски својства има Li, првиот елемент на втората периода. Втората обвивка има 2 подобвивки 2s (на која одговара l = 0) и 2p (каде l = 1). Подобвивката p има три орбитали (кои одговараат на вредности за m = –1, +1, 0), p_x, p_y, p_z, така што L обвивката може да прими 8 електрони. Во втората периода се сместени 8 елементи.

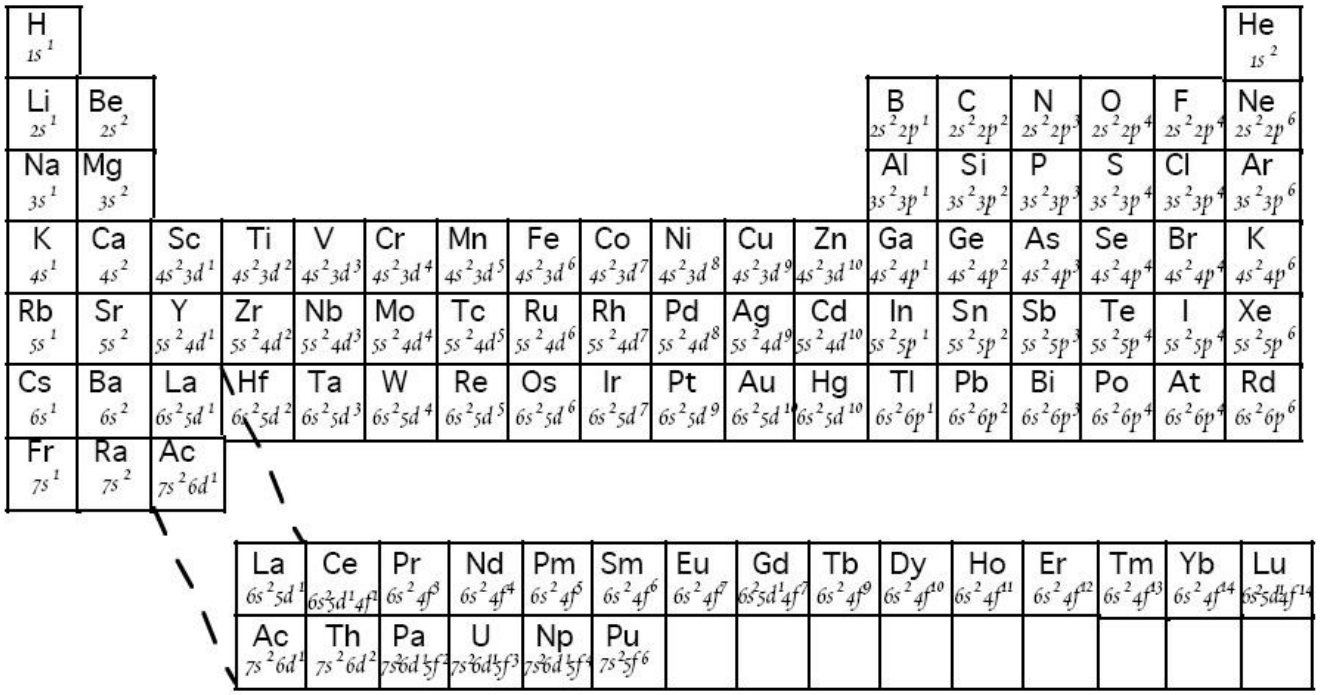
Постојат некои компликации во пополнувањето на орбиталите после L слојот. Во M слојот постои можност за сместување на електрони во подслојот d (l = 2), но ова е енергетски неповолно. Иако 3d орбиталите се битни во третата периода, битни се и во втората и четвртата периода. Само во случај кога 4s орбиталата е пополнета со електрони, започнуваат да се пополнуваат и 3d орбиталите. Петте 3d орбитали се пополнуваат како што се оди од Sc кон Zn. Слично, преодните елементи од вторите и

третите преодни серии одговараат на пополнување на 4*d* и 5*d* орбиталите. Кај лантаноидите и актиноидите (ретки земји) се пристапува кој пополнување на 4*f* и 5*f* (кои доведуваат до некои интересни својства). Предвидувачкиот редослед по кој орбиталите се пополнуваат и нивните енергетски нивои се покажани на слика 2.



Слика 2. Предвиден редослед на енергиите на орбиталите за електроните во атомите.

На слика 3 се прикажани електронските конфигурации на последниот (валентниот) слој на некои елементи.



Слика 3. Периоден систем на елементите кој ја покажува електронската конфигурација на последниот слој кај секој елемент.

1.4. Некои хемиски својства на елементите

Електроните од последната лушпа се оние кои учествуваат во хемиските врски, па според тоа елементите се класифицираат според сличностите во електронската конфигурација. Елементите од една иста група од периодниот систем имаат слична

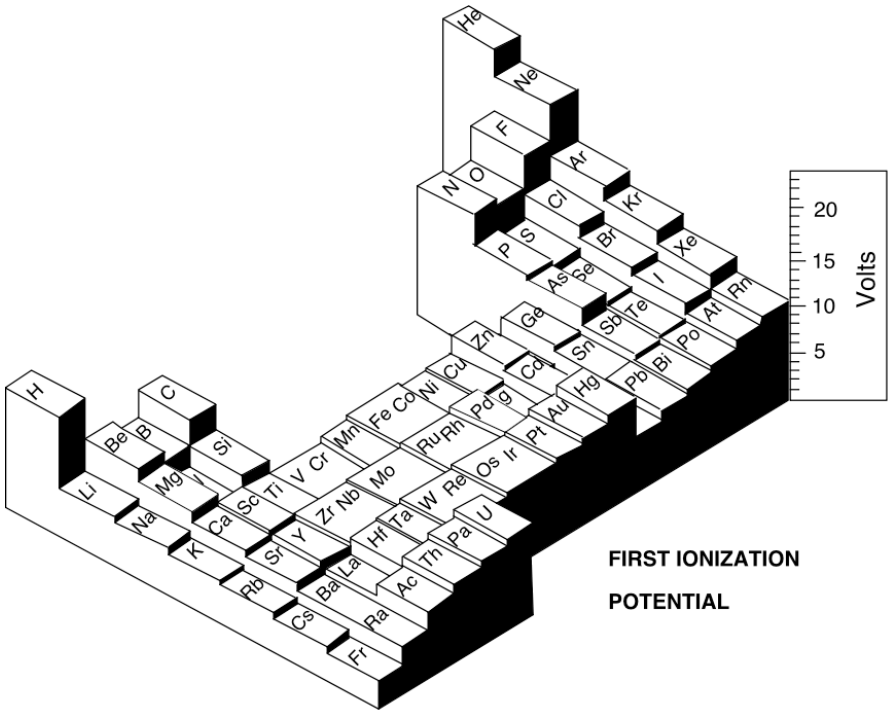
електронска конфигурација и слични својства. Според тоа елементите од прва група, алкалните метали, имаат еден електрон во последната орбитала и имаат слични хемиски својства. Осумнаесеттата група на елементи, благородните гасови, имаат пополнени *p*-орбитали, и слични својства. Ќе разгледаме некои поими кои се корисни во опишувањето на однесувањето на атомите и елементите: јонизациона енергија (потенцијал), афинитет кон електрони и електронегативност. Првата енергија на јонизација на атомот е енергија која е потребна за да се отстрани најодалечениот валентен електрон:

$$Na \rightarrow Na^{+} + e^{-}$$

Втората енергија на јонизација е енергија потребна за да се отстрани вториот најоддалечен електрон итн. Првата енергија на јонизација на елементите е илустрирана на слика 4. Афинитетот кон електрони претставува енергијата потребна за еден елемент да прими еден електрон и е прикажана со равенката:

$$F + e^{-} \rightarrow F^{-}$$

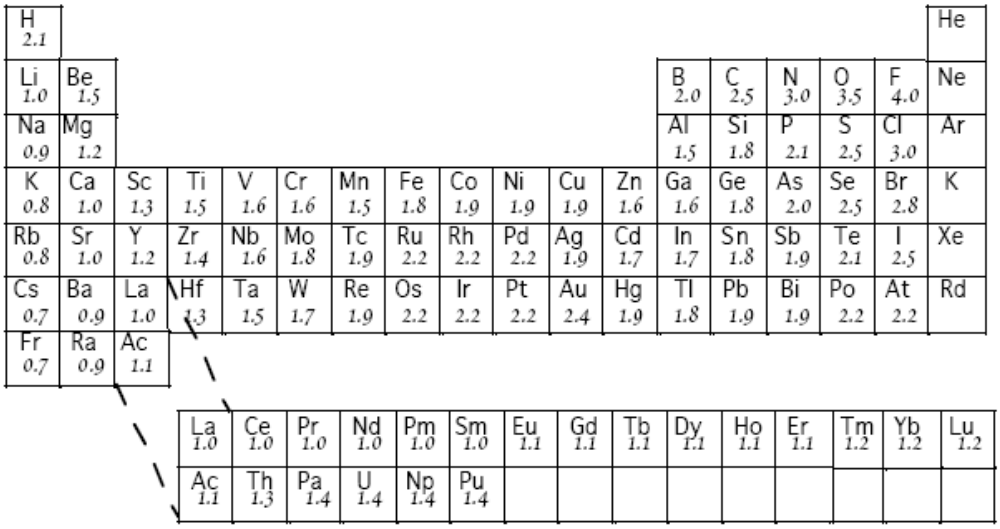
Електронегативноста е друг параметар, кој се користи за карактеризација на однесувањето на елементите.



Слика 4. Прва енергија на јонизација на елементите.

Електронегативноста е тенденција на елементот да ги нападне (привлече) споделените електрони кога е сврзан со друг елемент. На пример, F има повисока електронегативност од H (електронегативноста на F е 3,8, а на H е 2,5). Според тоа се образува електронска врска помеѓу H и F (флуороводород, HF) и електроните од врската ќе се наоѓаат поблиску до F (F повеќе го привлекува електронскиот пар од HF врската). Електронегативноста е корисна и за карактеризација на природата на врските помеѓу елементите (слика 5). Општо, првата енергија на јонизација, афинитетот кон електроните и електронегативноста, се зголемуваат одејќи од лево кон десно низ периодниот систем, и во помал степен од дното кон врвот. Таквото однесување е заради фактот што доаѓа до засенување на влијанието на полнежот на јадрото врз надворешните електрони (особено оние во *s*-орбиталата) од внатрешните електрони (особено оние во *p*-орбиталата). Според тоа, надворешниот 3*s* електрон на натриум е ефективно заштитен од јадрото и е потребна мала енергија за да биде отстранет. Од

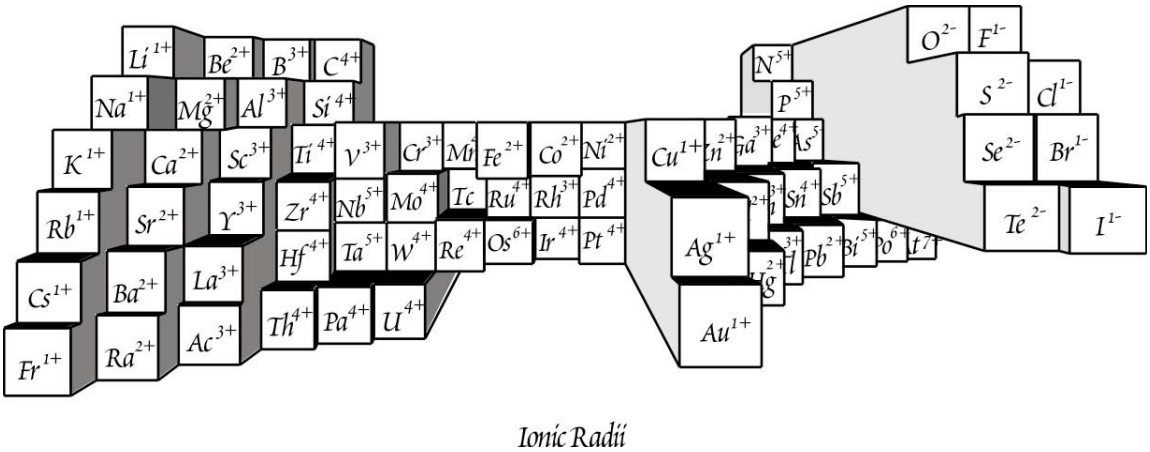
друга страна, 2*p* орбиталата на кислород не е многу ефективно заштитена од јадрото и лесно може да прими дополнителни 2 електрона. Со примањето на тие 2 електрона, *p*-орбиталата се пополнува и 3*s* орбиталата е ефективно заштитена, па кислородот нема повеќе тенденција да прима или да оддава електрони. Со полна *p* (и *s*) орбитала, елементот доаѓа до стабилна електронска конфигурација. Според тоа, неонот има слаба тенденција за примање или оддавање на електрони.



Слика 5. Електронегативност на елементите.

Бројот на електрони кои еден елемент може да ги прими или да ги оддаде, се нарекува валентност. За елементите кои се од левата и десната страна на периодниот систем (сите, освен преодните метали), валентноста се одредува преку тоа колку (хоризонтално) е елементот оддалечен од 18-ата група на периодниот систем. За 18-ата група, тоа е 0 – благородните гасови имаат валентност 0. За првата група, валентноста изнесува 1 итн. Валентноста на преодните метали не е лесно да се одреди и тие елементи може да имаат повеќе од една валентност (променлива валентност). Повеќето, сепак, имаат валентност 2 или 3, иако некои, како на пример ураниумот, може да има висока валентност како 6.

Последната карактеристика, која е важна во контролирањето на хемиските својства е јонскиот радиус (слика 6). Ова произлегува од должината на врската со која атомот е поврзан со еден или повеќе други атоми. Позитивно наелектризираните атоми, имаат помали јонски радиуси отколку негативно наелектризираните атоми (анјоните).



Слика 6. Јонски радиуси на елементите.

До намалување на јонскиот радиус доаѓа и со зголемување на полнежот. Ова намалување се должи на испуштањето на електрони и на збивањето на орбиталите во кои се сместени преостанатите електрони. Покрај тоа, јонскиот радиус се зголемува надолу во секоја група во периодниот систем, поради привлекувањето на електроните од надворешната лушпа и поради засенувањето на тие електрони од јадрениот полнеж. Јонскиот радиус е важен во одредувањето на важните геохемиски својства, како и во супституцијата на течностите, нерастворливоста и брзината на дифузија. Големите јони, за разлика од помалите, треба да бидат окружени или координирани со голем број на јони со спротивен полнеж.

Сега можеме накратко да резимираме неколку од најважните хемиски својства на различни групи на елементи од периодниот систем. Осумнаесетата група не учествува во образувањето на хемиските врски во природата, па од таму доаѓа нивниот назив, *благородни (инертни) гасови*. Елементите од првата група, алкалните метали, се спремни да оддадат електрон (тие се електропозитивни) и од тука следува нивната голема реактивност. Тие образуваат претежно јонски врски, отколку ковалентни, и според тоа настојуваат да формираат врски кои се подеднакво силни како и оние на другите елементи. Освен ова, имаат тенденција мошне брзо да се растворааат во водни раствори. Бидејќи, алкалните јони имаат полнеж +1, нивниот јонски радиус е поголем од оној на катјоните. Втората група на елементи, земноалкалните, имаат слични карактеристики. Елементите од 17-ата група, халогените елементи, се многу електронегативни и подготвени да примат електрон т.е. многу се реактивни и мошне растворливи. Нивните јонски радиуси се големи и според тоа тие се одликуваат со многу голема електронегативност. Елементите од 13–16 група настојуваат да формираат врски кои се претежно ковалентни. Како резултат на тоа, тие се помалку реактивни и помалку растворливи. На крај, преодните метали прејавуваат многу различно однесување. Многу од јонските врски (обично оние со кислородот од природата) се нерастворливи, особено оние со поголем полнеж. Некои од благородните метали (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) се нереактивни и нерастворливи. Ретките земји се интересни бидејќи имаат два електрона во надворешната 6*s* орбитала, а се разликуваат само по бројот на електроните во 4*f* орбиталите. Нивниот јонски радиус систематски се менува што ги прави навистина геохемиски интересни.

1.5. Ковалентна, јонска и метална врска

Освен кај благородните гасови, атомите ретко постојат самостојно. Тие обично се врзани за други атоми во молекули, кристали или јонски единки. Атомите се поврзуваат еден со друг со споделување или размена на електрони или преку електростатски сили кои произлегуваат од нееднаквата распределба на полнеж во молекулите или атомите. Врската која е резултат на целосен трансфер (премин) на електрони од еден атом на друг е наречена *јонска врска*. Добар пример за таква врска е онаа помеѓу натриум и хлор кај натриум хлоридот (NaCl). Во овој случај, атомот на Na (електропозитивен елемент) оддава електрони на атомот на Cl (електронегативен елемент) и станува позитивно наелектризиран, додека хлорот станува негативно наелектризиран. Електростатската сила помеѓу Na и Cl јоните е онаа која ги држи сврзани во кристалот. Кога електроните се заеднички помеѓу атомите, како што е случајот во молекувата на вода или SiO_4^{4-} групата, таквата врска се нарекува *ковалентна врска*. Во ковалентната врска, надворешние електрони од атомите се наоѓаат во хибридни орбитали кои им припаѓаат на двата атома. Идеалната јонска или ковалентна врска се двете крајности – повеќето врски не се ниту целосно ковалентни, ниту целосно јонски. Електронегативноста е корисна за опишувањето на степенот на

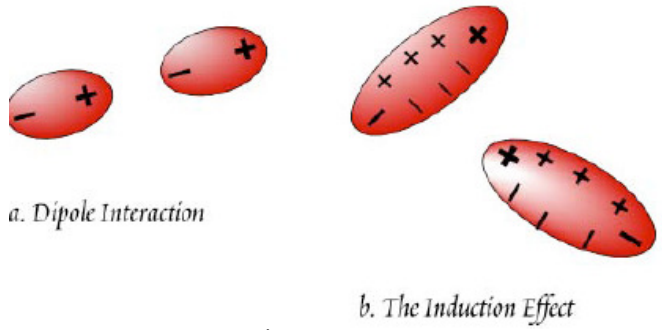
јонската врска. Иако не постои јасна граница помеѓу јонската и ковалентната врска, врската се смета за јонска кога разликата во електронегативностите на двата атома кои учествуваат во неа е поголема од 2. На слика 5 се претставени металите (генерално, елементите на левата страна од периодниот систем) кои имаат ниски вредност за електронегативноста, додека неметалите (елементите на десната страна) имаат високи вредности за електронегативноста.

Друг вид на врски, се случуваат во чистите метали и цврстите легури на металите. Во металната врска, валентните електрони не се сврзани само со еден атом, туку тие се подвижни и можат да се најдат на сите страни од кристалната решетка на металот. Бидејќи металите ретко се наоѓаат во природата (железните метеорити и јадрото на Земјата и други исклучоци), овој тип на врска во геохемијата е помалку важен од другите. Соединенијата со јонска врска се добри спроводници на топлина и електрична енергија и имаат високи температури на топење. Тие, исто така, се тешки, кршливи и тешко растворливи во вода. Соединенијата со ковалентна врска се добри спроводници на топлина, но не и на електрична енергија. Тие се обично потешки и помалку кршливи од соединенијата со јонска врска, но не и помалку растворливи. Во молекулските тела, како мраз, атомите се сврзани со ковалентна врска. Во молекулите, атомите во кристалната решетка се сврзани со силни фан дер Ваалсови или водородни врски. Таквите супстанци се меки и имаат ниски температури на топење.

Молекулите чии електрони се нееднакво поделени, имаат несиметрича распределба на полнежот и се нарекуваат поларни. Добар пример за тоа е молекулата на HCl. Разликата на електронегативноста помеѓу водород и хлор изнесува 0,9 па може да се предвиди дека електронскиот пар, иако поделен, ќе се наоѓа поблиску до Cl отколку до H атомот во молекулата на HCl. Според тоа, H атомот ќе има парцијално позитивен полнеж, додека Cl атомот ќе има парцијално негативен полнеж. За таквата молекула велиме дека е диполна. Диполниот момент, кој е производ на еден од полнежите (двата полнежи се еднакви и спротивни) со растојанието помеѓу полнежите претставува мерило за несиметричноста на распределбата на полнежите. Диполниот момент обично е изразен во единица D (дебај) каде $1\ D = 3{,}3356 \cdot 10^{-30}\ C\ m$.

1.6. Фан дер Ваалсови интеракции и водородна врска

Ковалентната и јонската врска опишуваат голем број од врските помеѓу атомите во молекулите и кристалите. Постојат други два типа на интеракции што имаат помала улога во опишувањето на врските: фан дер Ваалсови интеракции (слика 7) и водородните врски. Овие интеракции се многу послаби, но сепак играат важна улога во хемиските интеракции, особено онаму каде се вклучени H_2O и органските суспстанци.



Слика 7. Фан дер Ваалсовите интеракции се јавуваат заради поларната природа на молекулите. Тука се илустрирани а) дипол-дипол интеракции, кои се јавуваат кога две диполарни молекули се ориентирани една кон друга со краевите, така што едната молекула ќе се ориентира со делот кој има позитивен полнеж, а другата со делот кој има негативен полнеж и ќе се привлечат. b) индуктивен ефект се јавува кога орбиталите на молекулите се пертурбирани со електромагнетното поле на друга молекула.

Фан дер Ваалсовите интеракции се јавуваат заради несиметричната распределба на поленежите во молекулите и кристалите. Постојат три извора за фан дер Ваалсови интеракции: дипол-дипол интеракција, индукција и лондонски диспергирани сили. Како што е наведено погоре, многу молекули вклучувајќи ја и водата, имаат постојани диполни моменти. Кога две поларни молекули се доближуваат една кон друга, тие ќе се однесуваат клако два магнета и се ориентираат на тој начин што позитивниот дел од едната молекула ќе се постави блиску до негативниот дел на другата молекула (слика 7а). Ова резултира со привлечна сила меѓу молекулите. Кога растојанието помеѓу молекулите е големо, споредено со растојанието помеѓу полнежите во молекулата, енергијата на привлекување е прикажана со следната равенка:

$$U_{D-D} = -\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{r^6}\frac{1}{\mathrm{k}T}$$

каде U_{D-D} е енергијата на взаемни дејства, μ е диполниот момент, T е температурата (апсолутна или теродинамичка), k е Болцманова константа, r е растојанието. Можеме да заклучиме неколку важни работи за дипол-дипол интеракцијата со само еден брз поглед врз равенството. Првин, енергијата на интеракција зависи обратно пропорционално од шестиот степен од растојанието. Многу важни сили, како што се електромагнетната и гравитационата сила, зависат обратно пропорционално од квадратот на растојанието. Според тоа, можеме да заклучиме дека дипол-дипол интеракциите, стануваат послаби со зголемување на растојанието. Всушност, тие се занемарливи освен ако молекулите се многу блиску една до друга. Второ, енергијата на взаемно дејство (интеракција) зависи од вредноста на диполниот момент, така што мали разлики во диполниот момент би резултирале со голема разлика во енергијата на взаемно дејство. На пример, диполниот момент на водата (1,84 D) е околу двапати помал од оној на HCl (1,03 D), но сепак енергијата на дипол интеракцијата помеѓу две молекули на вода (716 J/mol) е речиси 10 пати поголема од онаа помеѓу две молекули на HCl (72,24 J/mol) при иста температура и растојание (298 K и 5 Å). На крај, од равенката се гледа дека дипол интеракцијата се намалува со намалување на температурата.

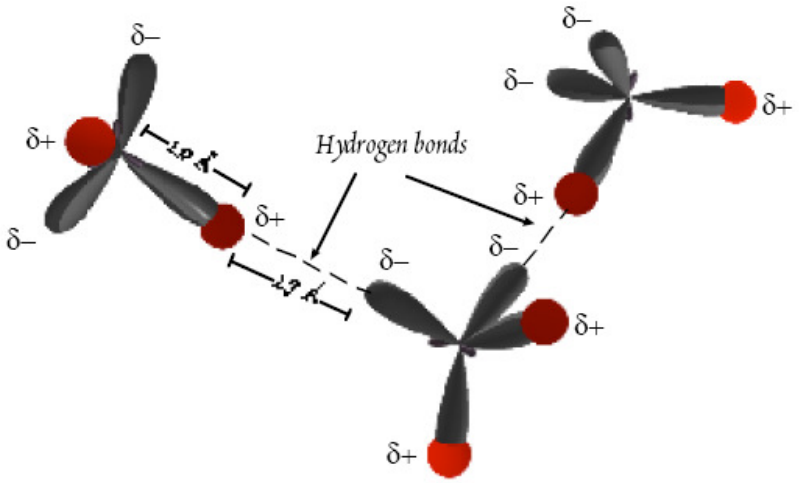
Диполните молекули може да ги поларизираат електроните во соседната молекула и да ги искриват нивните орбитали, така што ќе бидат привлечени со диполната интеракција од првата молекула. Тоа е познато како индуктивен ефект (Слика 7b). Индуктивната енергија зависи обратно пропорционално од шестиот степен од интермолекуларното растојание, но само ако е вклучен кавадратот на диполниот момент на молекулите. Покрај тоа, има уште еден параметар кој е потребен за опишување на овој ефект, а тоа е *поларизабилноста на молекулата.* Општо земено, привлечната сила која произлегува од индуктивноста е помалку важна од дипол-дипол интеракцијата. Сепак, бидејќи индуктивното привлекување зависи од квадратот на диполниот момент, тоа може да биде посилно од дипол-дипол интеракцијата за некои слабо поларни молекули.

На крај, фан дер Ваалсовите интеракции можат, исто така, да се јават како последица на променливата распределба на полнежот во молекулата, кои се случуваат во временски интервал од 10^{-16} s. Тие сили се познати како лондонски дисперзиони сили и се јавуваат кога диполниот момент во молекулата индуцира дипол во соседната молекула. Како во случајот на индукцијата, молекулите ќе се ориентираат на начин сумарната сила помеѓу нив да резултира со нивно привлекување.

Вкупната енергија на сите три вида на фан дер Ваалсови интеракции помеѓу молекулите на водата се 380 J/mol при температура од 298 K (25 ºC) и интермолекуларно растојание од 5 Å. Иако некои енергии на интеракција можат да бидат многу силни (на пример, за CCl_4 изнесува 2,8 kJ/mol) или послаби (1 J/mol за He),

енергијата од неколку стотина џули на мол е типична за многу супстанци. За споредба, кај водород–кислород врската, енергијата за секоја H–O врска изнесува 45,5 kJ/mol. Според тоа, фан дер Ваалсовите интеракции се прилично слаби во споредба со типичните интермолекуларни врски.

Водородната врска е слична на фан дер Ваалсовите интеракции кога се јавуваат при несиметрична распределба на полнежот во молекулите. Како и да е, од фан дер Ваалсовите интеракции се разликува на повеќе начини. Прво, таа може да се јави помеѓу водород и многу електронегативен атом како што е O, N и F. Второ, таа може да биде неколку реда на величини посилна од фан дер Ваалсовите интеракции иако е послаба во споредба со јонската и ковалентната врска. Вистинската природа на водородните врски не е сосема проучена. Тие се јавуваат, главно заради електростатските интеракции. Во молекулата на водата, поврзувањето помеѓу водород и кислород резултира со хибридизацијата на *s* и *p* орбиталите што доведува до две сврзувачки орбитали помеѓу атомот на кислород и 2 атома на H и две несврзувачки sp^3 орбитали на кислородниот атом. Атомот на водород од една молекула на вода, кој носи позитивен полнеж, е привлечен од несврзувачките sp^3 електрони на кислородот од друга молекула на вода, со кои ја формира врската (слика 8).



Слика 8. Водородна врска помеѓу молекулите на водата. Водородните атоми се обоени во црвено; sp^3 хибридизираните орбитали на кислород се обоени темно сиво. δ^+ и δ^- се парцијални полнежи за кислородот и водородот, соодветно.

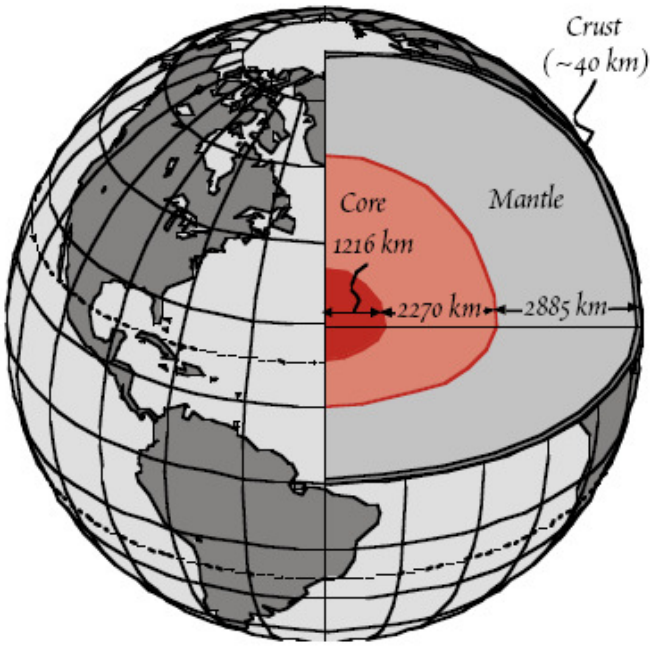
Водородните врски обично имаат енергии кои се движат во интервалот 20– 40 kJ/mol. Овие електростатски интеракции се многу посилни од очекуваните и се блиски со вредностите за интрамолекуларните енергетски врски. Според тоа, постои сомнение дека одреден степен од ковалентноста е исто така вклучен во водородната врска. Ќе напоменеме дека, несврзаните електрони на кислородот до некој степен се поделени со H од некоја друга молекула. Водородните врски се можеби најважни во водата каде што се причина за некои екстремно невообичаени својства на ова соединение (како високата температура на вриење), но тие се значајни и кај органските молекули (на пр., амонијакот).

1.7. Структура на Земјата

Земјата се состои од три главни слоја: јадро, обвивка и кора (слика 9). Јадрото започнува на длабочина од околу 3000 km, содржи Fe-Ni легури и може да се подели на внатрешен и надворешен дел. Надворешното дел од јадрото е во течна состојба додека внатрешниот дел е во цврста состојба. Обвивката е дебела, околу 2900 km, и зазема

околу 2/3 од масата на Земјата, додека на јадрото отпаѓа останатата 1/3. Кората е доста тенка, некаде се протега до 40 km, но обично е многу потенка. Кората зафаќа 0,5 % од масата на Земјата. Познати се два вида на основни кори: континентална и океанска. Океанската кора е тенка (околу 6 km) и стара околу 200 милиони години. Континенталната кора е подебела (просечно 35–40 km) и релативно постојана.

Кората и обвивката се образувани главно од силикати. Обвивката е релативно богата со Fe, Mg, феромагнетни силикати и оливини. Карпите кои го имаат овој состав и пироксените кои се доминантни, понекогаш се нарекуват ултрамафични (вулкански и метавулкански). Континенталната кора е сиромашна со железо и магнезиум, но доминираат алумосиликатите, особено фелдспатите. Океанската кора има сличен состав како оној на обвивката и континенталната кора и има силикатна структура. Таа содржи приближно еднаков удел од феромагнезиумски силикати и фелдспати. Овие разлики во составот се причина за разликите во густината, како и се одговорни за намалувањето на густината на Земјините слоеви. Континенталната кора се одликува со најниска густина. Основната разлика по која континенталната кора се разликува од океанската е во нејзината пониска густина.



Слика 9. Пресек на Земјата. Надворешниот каменет дел на планетата, обвивката и кората, содржат главно силикати до дебелина од 2885 km. Јадрото се дели на течно надворешно јадро и цврсто внатрешно јадро, содржи железо-никелови легури и има дебелина од 3486 km.

1.8. Геолошка тектоника на Земјината кора и кружен тек на водата

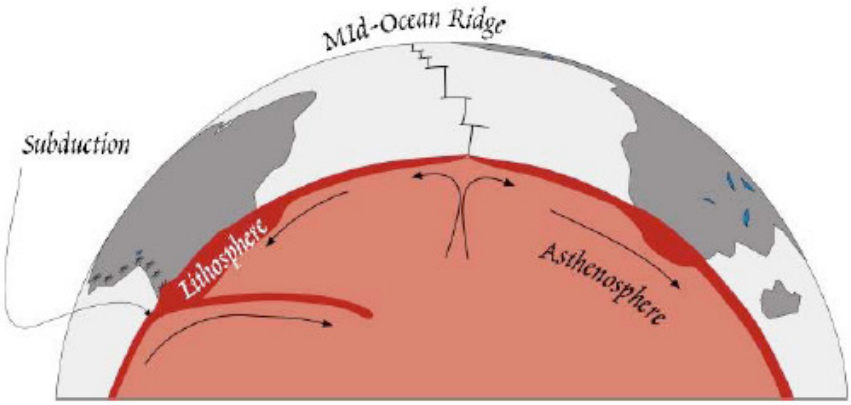
Два извора за енергија за сите геолошки процеси се сончевата енергија и Земјината внатрешна топлина. Сончевата енергија ја придвижува океанската циркулација во атмосферата, а со нив и кружниот тек на водата. Во кружниот тек на водата, водната пареа од атмосферата доаѓа во вид на дожд или снег. Понирајќи низ почвата, таа се собира во океаните благодарејќи на гравитацијата. Потоа, водната пареа испарува од океаните во атмосферата и продолжува кружно да се движи. Кружниот тек на водата е одговорен за два многу важни геолошки процеса: распаѓањето на Земјините карпи, почвата и минералите како и за ерозијата.

Земјината внатрешна топлина е одговорна за тектонските процеси, кои ја

променуваат нејзината површина предизвикувајќи топографски висорамнини и низини. Внатрешната топлина има два дела. Еден дел од топлината се проценува дека има удел помеѓу 25 и 75 % и потекува од ослободената гравитациона енергија кога се формирала Земјата. Другите делови од внатрешната топлина се производ од распаѓањето на радиоактивните метали во Земјата, како што се ураниум, ториум и калиум. Земјината внатрешна топлина постепено опаѓа одејќи кон површината со текот на времето и се пренесува во вселената. Избивањето на топлината, надвор од Земјата предизвикува тектонски процеси. Промената на топлината е причина за зголемување на топлите области и опаѓање на ладните региони, надворешната кора и обвивката. Промените во рамките на надворешното јадро предизвикуваат формирање на Земјино магнетно поле, но може да има и други, сè уште непроучени, геолошки последици. Промените во обвивката се одговорни за деформирањето на Земјината кора како и за вулканските процеси.

Во центарот на големата револуција во науката за Земјата (1960-тите години) е размислата дека надворешниот дел од Земјата е поделен на повеќе „плочи" кои се поместуваат една над друга. Многу тектонски и вулкански процеси се случуваат на границите на тие плочи. Надворешниот дел од Земјата, грубо околу 100 km, е многу студен (< 1000 $^{\circ}$C). Овој слој е наречен литосфера и ги опфаќа двете кори (внатрешната и надворешната) и последниот дел од обвивката (слика 9). Обвивката под литосферата е жешка и е позната како астеносфера. Температурните разлики во обвивката создаваат промени и доведуваат до конвективен проток. Овој проток е причина за движењето на плочите во литосферата. Движењето на плочите е бавно, од прилика само неколку центиметри годишно, па некаде дури и помалку. Сепак, според скалата на геолошките случувања, тие се доволно постојани за да ја преобликуваат површината на Земјата, за што пример е формирањето на Атлантскиот Океан во последните 200 милиони години.

Наместо размислувањето за движењето на плочите, како причина за менувањето на обвивката, би било поточно да се размислува за движење на плочите како дел од промената на обвивката. Каде што плочите се поместуваат доаѓа до пополнување на празнините. Како што обвивката се менува, таа се топи. Стопената обвивка се искачува на површината како магма и создава нова океанска кора на вулканите, по средината на океанските гребени (слика 10). Средно-океанските гребени, како источниот гребен на Тихиот Океан и средниот атлантски гребен, се примери за дивергентни гранични плочи. Со оддалечувањето на кората од средно-океанските гребени, доаѓа до нејзино ладење како и до ладење на обвивката под неа. Ова ладење предизвикува постојано згуснување на литосферата. Како што се лади, астеносферата се собира и згуснува. Поради оваа контракција, длабочината на океанското дно се зголемува одејќи кон средниот-океанскиот гребен. Кога литосферата ќе се излади доволно, за околу 100 милиони години, таа ќе стане сè погуста од основната астеносфера. Литосферата, можеби ќе потоне назад во обвивката, при што повторно би се одвивал процес на субдукција. Како што литосферата тоне, се формираат длабоки океански ровови, како што се перуанско-чилеанскиот ров или марианскиот ров. Вулканските синџири, познати како „островски лаци", секогаш се појавуваат на непосредна близина на морето на овие длабоки ровови. Вулканските процеси се случуваат како резултат на дехидратацијата на субдукцијата на океанската кора и литосферата. Водата, ослободена од субдукцијата на океанската кора, се крева во обвивката и предизвикува нејзино топење. Островските лаци и длабоките ровови во морето се наречени субдукциони зони (зони на субдукција).



Слика 10. Пресек на Земјата, кој ги илустрира односите помеѓу литосферата, астеносферата и тектонските процеси на плочите. Океанската кора и литосферата се создадени како плочи кои се раздвојуваат како средно-океански гребени и најпосле субдицираат (процес кој се одвива кај конвергентните граници со кои една тектонска плоча се придвижува кон друга понирајќи во обвивката) назад во обвивката. Континенталната литосфера е погуста и полесна од океанската литосфера и не судбдицира лесно.

Субдукционите зони се познати како „гранични конвергентни плочи". Тоа претежно претставува потонување на старата и студена литосфера која ги движи плочите. Густината на континенталната кора е секогаш пониска од онаа на обвивката без оглед на тоа колку кората станува студена. Како резултат на тоа, таа нема да може да субдицира во обвивката. Границата на индиско-евроазиската плоча, е добар пример за тоа што се случува кога две континентални плочи се спојуваат. Ниту една плоча не е подготвена да субдицира и како резултат на произведената компресија, продолжува издигнувањето на Хималаите и тибетската висорамнина.

Оваа област на континентална кора не е само висока, туку и длабока. Кората под овој регион се шири во длабочина од повеќе од 100 km, скоро три пати повеќе од офиолитската дебелина. Карпите во оваа згусната кора ќе ги зголемат температурата и притисокот, водејќи до метаморфоза, процес во кој на местото на оригиналните минерали ќе се појават нови минерали. Во најдлабокиот дел од кората, можеби ќе се појави топење кое ќе доведе до покачување на граничната магма која влијае на горната кора.

Топографски, високите Хималаи се предмет на екстремно голем број на ерозии, при што речните канали во областите носат големи количини на седименти. Тие се таложат главно во северниот дел на Индискиот Океан. Како што планините еродираат, масата на кората се движи надолу и основната атмосфера се смалува. Како резултат на намалувањето на надолната сила, издигнувањето продолжува да се одвива.

Третиот тип на граница на плоча е познат како трансформирана граница и се јавува на местата каде плочите се лизгаат една покрај друга. Добар пример за овој тип на граница на плоча е систематската грешка во Сан-Андреас во Калифорнија. Плочата од Тихиот Океан се лизга северно покрај Северно-американската плоча. Преминот, сепак не е лесен. Двете плочи повремено се прилепуваат, а кога ќе се прилепат, постојано се случуваат потреси. Кога потресите се посилни од силите на триење кои ги држат заедно плочите доаѓа до нагли скокови кои предизвикуваат земјотреси. Земјотресите се честа појава во субдукционите зони по средно-океанските гребени. Тие се многу поретки во внатрешноста на плочите.

Многу вулкански процеси се случуваат по границите на плочите. Мал дел од вулканите, сепак, се сместени во внатрешноста на плочите и се чини дека се сосема неповрзани со тектонските процеси на плочите.

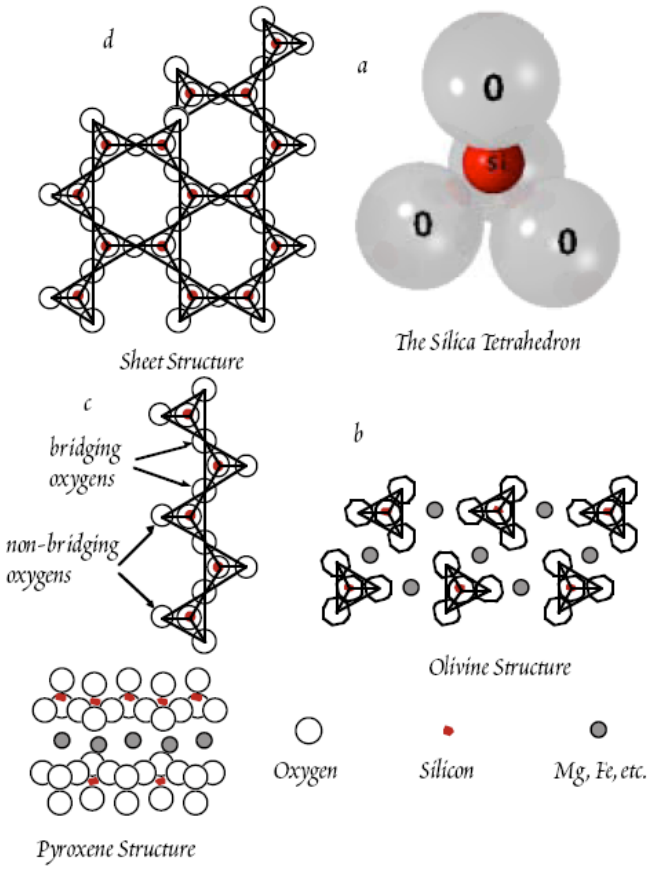
1.9. Земјени материјали

Од големиот број на елементи, во Земјата застапени се O и Fe (двата блиску до 32 %), Mg (~15 %), Si (~14 %), Ni (~18 %), Ca (1,7 %) и Al (1,6 %). Најголемиот дел од Fe и Ni се наоѓаат во Земјиното јадро. Каменитиот дел на Земјата, обвивката и кората, содржат околу 44 % кислород, 23% магнезиум, 21 % силициум, 8 % железо, 2,5 % калциум и 2,4 % алуминиум. Како последица на тоа, надворешниот дел на планетата Земја се состои главно од соединенија, познати како силикати. Силикатните соединенија се засновани на присуство на силициумов тетраедар изграден од еден атом на силициум окружен со четрии кислородни атоми (слика 11a). Врските помеѓу кислородот и силициумот се отприлика 50 % јонски и 50 % ковалентни и се навистина силни. Атомот на Si споделува еден електрон со секој од четирите кислороди. Бидејки O има два валентни електрона, секој атом може да формира дополнителна врска. Постојат две можности: кислородниот атом може да формира втора врска (која обично е повеќе јонска) со друг метален атом или може да формира врска со друг Si атом. Втората можност води до формирање на друг силикатен тетраедар што понатаму може да формира прстени, синџири или скелети. Кислородните атоми, сврзани со два Si атоми, се наречени *мостовни кислороди*.

Во ортосиликатите (незосиликатите), силикатните тетраедари се наполно независни т.е. кислоредните атоми на секој тетраедар се неподелени. Еден пример за минерал од овој тип е оливинот чија структура е прикажана на слика 11b. Хемиската формула на оливинот е $(Mg,Fe)_2SO_4$. Нотацијата (Mg,Fe) покажува дека и Mg и Fe можат да бидат присутни. Овој минерал е пример за цврст раствор помеѓу минералите форстерит (Mg_2SO_4) и фајалит (Fe_2SO_4). Цврстиот раствор е можен во целокупниот молски однос помеѓу двата минерала. Како што покажува формулата, со секој силициумов тетраедар во структурата влегуваат по два Mg и/или Fe атома. Секој Mg и Fe има полнеж 2+, додека полнежот на секој силициумов тетраедар е 4+. Оливинот образува околу 50 % од Земјината горна обвивка и претставува еден од најмладите минерали во Земјата. При високи притисоци, тој се разградува до Mg-Fe оксиди и $(Mg,Fe)SiO_3$. Во исто време, Si атомите стануваат координирани со 6 кислородни атоми, наместо со 4 како што е во силициумовиот тетраедар.

Во синџиместите силикати, силикатните тетраедари се поврзани заедно со два мостовни кислороди и формираат бесконечни синџири. Минералите од оваа група се познати како *пироксени* (слика 11c) и имаат основна формула $XSiO_3$, каде X е некој метал сместен помеѓу синџирите, обично Ca, Mg или Fe. Двата типа на пироксени, ортопироксени [$(Mg, Fe)SiO_3$] и клинопироксени [$Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$] се многу застапени во Земјината горна обвивка како магматско-огнени карпи. Пироксенскиот минерал воластонит ($CaSiO_3$) и жадит ($NaAlSiO_6$) се наоѓаат исклучиво во метаморфните карпи. Во двојно синџиместите силикати, секој втор силициумов тетраедар споделува еден кислороден атом со соседниот силициумовиот тетраедар од другиот синџир. Минералите од оваа група се познати како амфиболи и нив ги има во вулканските и метаморфните карпи. Меѓу важните минерали од оваа група се: хорнбленда [$Ca_2Na(Mg,Fe)_4Al_3Si_8O_{22}(OH)_2$], тремолит–актинолит [$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$], и глаукофан [$Ca_2(Mg,Fe)_3Al_3Si_8O_{22}(OH)_2$]. Тие се примери за хидроксидни силикати.

Со споделување на една третина од кислородите од тетраедарскиот прстен во рамнината се формираат плочести силикати (слика 11d). Во оваа група се вклучени лискуните: биотит, [$K(Mg,Fe)AlSi_3O_{10}(OH)_2$], мусковит [$KAl_2Si_3O_{10}(OH)_2$], глина и минерали како каолин [$Al_3Si_2O_5(OH)_4$]. Како и кај амфиболите и овде OH е битна компонента. Овие минерали може да се формираат со текот на времето и се примарни седиментни минерали. Малку од нив се најдени во вулканските и метаморфните карпи.



Слика 11. (a) Силициумов тетраедар и структура на силикатните минерали. Силикатниот тетраедар содржи централен силициумов атом, сврзан со четири кислороди. (b) Во ортосиликатите како оливинот, тетраедарите се независни и секој кислород е сврзан со друг метален јон пополнувајќи го просторот помеѓу синџирите. (c) Кај пироксените, тетраедарите делат два кислородни атома поврзувајќи се заедно во синџири. Металните јони се наоѓаат помеѓу синџирите. (d) Кај слоестите силикати (филосиликатите), како што се глините и лискуните, тетраедарите споделуваат три кислороди и се сврзуваат заедно.

Кога сите четири кислородни атоми се споделени помеѓу тетраедарот, резултатот е добивање на рамка (скелет). Наједноставен минерал од оваа група е кварцот (SiO_2) чија структура се состои само од поврзани SiO_4 тетраедари. Друга важна група од скелетни силикати се фелдспатите и тоа трите члена: санидин ($KAlSi_3O_8$), албит ($NaAlSi_3O_8$) и анортит ($CaAl_2Si_2O_8$). Фелдсаптите на калциум и натриум со еден назив се наречени алкални фелдспати. Инаку, фелдспатите се најзастапени минерали во Земјината кора.

Силикатите се најзастапени минерали во Земјата, но покрај нив присутни се и оксидите (магнетит, Fe_3O_4; илменит, $FeTiO_3$), карбонатите (калцит и арагонит, $CaCO_3$), сулфатите (гипс, $CaSO_42H_2O$), хидроксидите (гибсит, $Al(OH)_3$), сулфидите (пирит, FeS_2) и други.

2. Елементи во траги во геохемија

2.1. Вовед

Во оваа глава ќе се земе предвид однесувањето на елементите во траги со акцент на однесувањето во магматите и ќе се воведат методи за моделирање на нивното однесување. Иако елементите во траги, по дефиниција, се само мал дел од системот од интерес, геохемиските и геолошките информации кои ги даваат, спротивно на нивната мала застапеност, се многу значајни. Има неколку причини за тоа. Прво, промените на концентрациите на повеќето елементи во траги се многу поголеми од промените на концентрациите на главните компоненти, често и за повеќе реда на величина. Второ, во секој систем има многу повеќе разни елементи во траги отколку главни елементи. Во повеќето геохемиски системи, 99 % од масениот удел на системот го сочинуваат 10 или помалку главни елементи. Според тоа преостануваат околу 80 елементи застапени во траги. Секој елемент има единствени хемиски карактеристики, така што промената на концентрацијата на елементот дава важна геохемиска информација. На тој начин, 80 елементи во траги секогаш даваат информации кои се недостапни од промените на концентрациите на главните елементи. Трето, опсегот на процеси во кој се применуваат однесувањата на елементите во траги е голем, според тоа тие се чувствителни и на процеси за кои главните компоненти не можат да ни дадат информации. Еден пример е способноста за делумно топење кое се случува во Земјината обвивка. Кога обвивката се топи, се добива растоп чиј состав малку зависи од притисокот т.е. секогаш се добива базалт. Меѓутоа, некои елементи во траги се многу осетливи на длабочината на која се случува топењето (бидејќи нивните фазните промени се функции од притисокот). Освен тоа, макроскопски гледано, составот на Земјината обвивка е релативно непроменлив или барем деловите од неа кои се базалтни магмати. Всушност, многу тешко е да се забележи хетерогеност во обвивката преку хемијата на главните елементи во магматите. За разлика, покажано е дека елементите во траги се присутни со многу различни концентрации во обвивката. Елементите во траги, посебно кога се зема предвид нивниот изотопски сооднос даваат хемиски отпечаток на различни резервоари од обвивката. Конечно, однесувањето на елементите во траги е скоро секогаш поедноставно од однесувањето на главните елементи затоа што елементите во траги се покоруваат на Хенриевиот закон.

Елементите во траги, геохемиски, се од голема важност за разбирањето на еволуцијата на Земјата. Како што ќе биде покажано во наредните глави, голем дел од она се знае за еволуцијата на јадрото, обвивката и на Земјината кора доаѓа од проучувањето на застапеноста на елементите во траги. На пример, застапеноста на некои „сидерофилски“ елементи во траги (термин кој ќе биде дефиниран подоцна) во обвивката и карпите кои потекнуваат од неа, се причина за верување дека раздвојувањето на железно-никеловото јадро на Земјата било завршено пред Земјата целосно да се создаде од облакот од гасови и прав околу младото Сонце (сончевата небула). Исто така се знае дека, на пример, голем дел од горната обвивка претрпила делумно топење во некои периоди во минатото. Овие делумни топења на горната обвивка, со текот на времето, создале голем дел од континенталната кора. Од застапеноста на гасовите во траги во обвивката и нивниот изотопски состав, може да се заклучи дека цврстиот дел на Земјата бил изложен на големи влијанија од гасовите во текот на првите неколку стотина милиони години од историјата на Земјата. Како што ќе биде покажано во следните глави, магматите од определено тектонско лежиште се стремат да делат иста застапеност на елементите во траги. Ова дозволува да бидат изучувани тектонските лежишта на древните магмати.

Иако тука вниманието ќе биде посветено на вулканските процеси, елементите во траги се подеднакво корисни и во решавањето на други геолошки проблеми. На пример, елементите во траги можат да дадат корисни информации за потеклото на сулфидните рудни депозити. Концентрациите на елементите во траги, како кадмиумот, во фосилните школки од микроорганизмите даваат информација за биолошката продуктивност и циркулирањата на водите во древните океани; концентрацијата на Sr во коралите дава информација за температурата на древните морења. Со еден збор, во науките за Земјата, елементите во траги се моќна геохемиска алатка.

Целта на оваа глава ќе биде додавањето на елементите во траги во групата на геохемиски алатки. Ќе се почне со хемиските карактеристики на различните групи на елементи во траги, со посебен акцент на нивното однесување во природата. Потоа ќе се воведе квантитативни објаснувања за распределбата на елементите во траги. Основна алатка при тоа ќе биде распределителниот коефициент (како K_D). Ќе биде испитана зависноста на коефициентот на распределба од температурата, притисокот, составот, и фундаменталните хемиски карактеристики на елементите од интерес. Знаењата за однесувањата на елементите во траги, што ќе се добијат во оваа глава, ќе бидат употребени и понатаму каде што ќе биде дискутирана радиогената изотопска геохемија, затоа што сите радиоактивни елементи и продуктите на нивно распаѓање, со еден исклучок, претставуваат елементи во траги. Овие алатки ќе се употребат при разбирањето на еволуцијата на Земјиното јадро, обвивката и кора во наредните глави.

2.2. Што е елемент во траги?

Терминот „елемент во траги“ е тешко да се дефинира. За вулканските и метаморните системи (и нивните седиментни карпи) работна дефиниција е: елементи во траги се *оние елементи кои не се стехиометриски конституенти на фазите на системот од интерес*. Очигледно оваа дефиниција е малку нејасна: елемент во траги во еден систем не е елемент во траги во друг. На пример, калиумот никогаш не образува сопствена фаза во средно-океанските базалтни гребени каде неговата концентрација ретко надминува 1500 ppm, но тој секако дека не е елемент во траги во гранитите. За многу силикатни карпи, O, Si, Al, Na, Mg, Ca и Fe се „главни елементи“. H, C, S, K, P, Ti, Cr и Mn понекогаш се дел од „главните елементи“, односно тие можат да бидат стехиометриски составни елементи на фазите. Последните често се наречени „споредни елементи“. Сите останати елементи се секогаш во траги, со исклучок при ретки, но важни околности како на пример во пегматити и рудни депозити.

Горенаведената дефиниција е целосно неважечка за течности и природни води, бидејќи тие се состојат од само една фаза, односно течна фаза, и не се стехиометриски системи. Во морските води, се освен Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+ и Na^+ (и H_2O, се разбира) може да се разгледува како конституент во траги, исто така и Sr^{2+}, HBO_3 , и Br^- понекогаш се разгледуваат како основни конституенти (тука конституенти или видови е подобар термин од елементи). Сите тие, вклучувајќи ги последните три, образуваат над 99,99 % од сите растворени цврсти тела во морската вода. Елементите во траги во морската вода и во карпите ја имаат следнава заедничка карактеристика: *немаат големо влијание на хемиските или физичките својства на системот во целост*. Ова може да послужи како дефиниција. Меѓутоа, елементите во траги (или во најмала рака споредните елементи) може да ја одредат бојата на минералот (на пример, зелената боја на хром диопсид), па и оваа дефиниција се соочува со проблеми. И CO_2, со концентрација во атмосферата од само 360 ppm, многу влијае врз прозрачноста на атмосферата за инфрацрвеното зрачење и според тоа влијае и на климата на Земјата. Дури и при пониски концентрации, озонот во горните делови на атмосферата ја

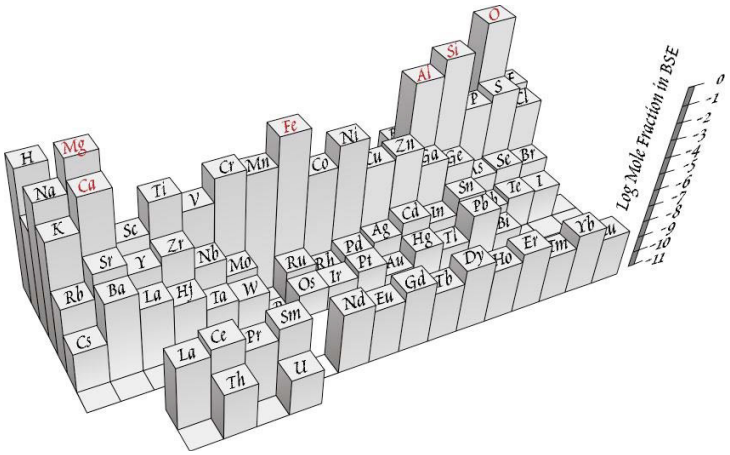
контролира атмосферската прозрачност на ултравиолетовото зрачење. Според тоа, оваа дефиниција не е доволна.

Уште една возможна дефиниција за елемент во траги е: *елемент чија активност се покорува на Хенриевиот закон во системот од интерес*. Ова имплицира разредени концентрации за елементот во траги А во однос на најзастапената компонента Б, па според тоа А-А интеракциите се незначителни во споредба со А-Б интеракциите.

Најверојатно нема задоволителна и квантитативна дефиниција за елемент во траги која ќе важи во секоја ситуација. Во овој момент, секоја од овие дефиниции е применлива, но треба да се има предвид дека елементот во траги во еден систем не мора да биде елемент во траги во друг.

2.3. Голдшмитова класификација

Без разлика како се дефинира терминот "елемент во траги", многу елементи спаѓаат во оваа категорија како што е опишано во слика 17.



Слика 17. Тридимензионален хистограм на застапеноста на елементите (како логаритам на молскиот удел) во силикатниот дел на Земјата. Само 6 елементи: кислород, магнезиум, силициум, железо, алуминиум, и калциум, зафаќаат 99.1% од силикатната Земја. Ако го вклучиме јадрото и го разгледаме целокупниот состав на Земјата, тогаш само никелот, и можеби сулфурот, треба да се додадат во оваа листа. Останатите елементи, иако понекогаш локално концентрирани (на пример во Земјината кора, во хидросферата, во рудите) може да се разгледуваат како *елементи во траги*.

Голдшмит (Goldschmidt)* препознал четири големи категории на елементи: атмофилни, литофилни, халкофилни и сидерофилни (слика 18 и табела 1). *Атмофилните* елемени се генерално многу испарливи (т.е. тие формираат гасови или течности на површината на Земјата) и се концентрирани во атмосферата и хидросферата. Литофилните, сидерофилните и халкофилните се поврзуваат со тенденцијата на елементот за распределба во силикат, *течен* метал или сулфид, соодветно. *Литофилни* елементи се оние што покажуваат афинитет за силикатните фази и се сконцентрирани во силикатниот дел на Земјата (кората и обвивката). *Сидерофилните* елементи имаат

* За Виктор Голдшмит се вика дека е татко на геохемијата. Голдшмит докторирал на Универзитетот на Осло во 1911 год. и останал таму до 1929 год. кога станал директор на Геохемискиот Институт на Универзитетот на Готинген. Поради влошувањето на ситуацијата во Германија, се вратил во Осло во 1935 год. После инвазијата на Норвешка од страна на Германија во 1940 год., тој бил затвореник во концентрационен логор. Во Осло се вратил во 1946 год. но никогаш не заздравил од ефектите на затвореништвото и починал по една година. Друштвото за геохемја во негова чест го именува најпрестижниот медал чие доделување го спонзорира заедно со Европската асоцијација за геохемија и годишните конференции посветени на Голдшмит.

афинитет за металната течна фаза. Тие се исцрпуваат од силикатниот дел на Земјата и, веројатно, се концентрирани во јадрото. *Халкофилните* елементи имаат афинитет за сулфидната течна фаза. Тие се добиваат од силикатниот дел на Земјата и можат да се сконцентрираат во јадрото. Многу сулфидни рудни депозити потекнуваат од водни флуиди одошто од сулфидната течност. Халкофилните елементи не се задолжително концентрирани во овие депозити, меѓутоа, најчесто тие се наоѓаат во нив. Многу сидерофилни елементи се и до некоја граница халкофилни и обратно.
Основата на Голдшмитовата класификација донекаде лежи во хемијата на елементите. Слика 19 покажува дека литофилните елементи се наоѓаат главно на двата краја на периодниот систем, сидерофилните елементи припаѓаат главно на групите 8, 9 и 10 (и на групите до нив), халкофилните елементи припаѓаат главно на групите 11, 12 и на потешките елементи од групите 13–16, додека атмофилните елементи се главно благородните гасови. Распределбата на електропозитивните елементи (оние кои што полесно оддаваат електрони од колку што примаат) низ металните, сулфидните и силикатните фази е контролирана од слободните енергии на формирање на соодветните сулфиди и силикати. Преку споредба на слободни енергии со оние на железо сулфидот и железо силикатот, може да се одреди кои елементи се сидерофилни, халкофилни и кои се литофилни. Од историски причини, имено од немањето на податоци за ΔG_f° на силикатите, ова е илустрирано преку енталпијата на образување, ΔH_f, на оксидите. Иако "оксифил" би можело да биде подобар термин од литофил, грешката која се прави не е голема. Табела 2 дава некои примери. Елементи чии оксиди имаат висока вредност за $-\Delta G_f$ се литофилни. Зошто е тоа така би требало да биде јасно од разбирањето на термодинамиката. Состојбите со најмали слободни енергии се најстабилни: висока вредност на $-\Delta G_f$ ознчува дека оксидот е многу постабилен од металот. Елементите чии оксиди имаат вредности на $-\Delta G_f$ слични со онаа на FeO, се комбинираат со кислород исто колку и Fe, и се генерално сидерофилни. Елементите чии оксиди имаат мала вредност на $|\Delta G^\circ|$ се генерално халкофилни.

Табела 1. Голдшмитова класификација на елементите

Сидерофилни	Халкофилни	Литофилни	Атмофилни
Fe*, Co*, Ni*	(Cu), Ag	Li, Na, K, Rb, Cs	(H), N, (O)
Ru, Rh, PdZn, Cd Hg, Os,	Be, Mg, Ca, Sr, Ba	He, Ne, Ar, Kr, Xe	
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)	

*Халкофили и литофили во Земјината кора
†Халкофили во Земјината кора
‡Литофили во Земјината кора

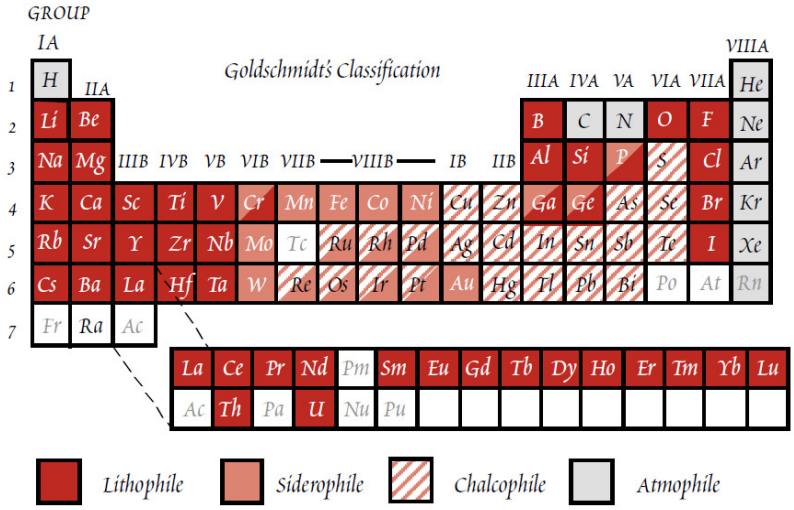
Литофилните елементи исто така имаат или многу ниски или многу високи вредности за електронегативноста и се стремат да формираат јонски врски (иако основната силикатна врска (Si–O) е само за 50% јонска, метал-кислород врските во силикатите се доминантно јонски). Сидерофилните и халкофилните елементи имаат средни вредности за електронегативноцта и се стремат да формираат ковалентни или метални врски.

2.4. Геохемискиот периоден систем

Голдшмитовата класификација е релевантна главно за распределбата на

елементите во метеорите и за меѓусебната распределба на елементите во основните резервоари на Земјата: јадрото; обвивката и кората; и хидросферата и атмосферата. Бидејќи има прекумерна застапеност на O во надворешниот дел на Земјата, не се формираат метални течности, и сидерофилните елементи имаат мала можност да се однесуваат како такви. Слично, доволно S е ретко достапен да формира повеќе од траги од сулфиди. Следствено, сидерофилните елементи како Ni и халкофилните елементи како Pb се појавуваат главно во силикатните фази во Земјината кора и покривката.

Би можело, меѓутоа, да се групираат елементите врз основа на тоа како се однесуваат во силикатниот дел од Земјата, односно покривката и кората. Слика 19 го илустрира ова групирање. Прво се забележува дека натриумот е додаден кон оние 6 елементи чија моларна застапеност надминува еден процент и на тој начин е формирана групата на најзастапени елементи кои нема да бидат дискутирани во оваа глава. Иако елементите K, Ti, Mn, и P при многу анализи се често пријавени како најзастапени елементи во карпите, ќе бидат вклучени во дискусијата како елементи во траги. Потоа, на кратко ќе бидат разгледани карактеристиките на останатите групи.



Слика 18. Голдшмитова класификација на елементите

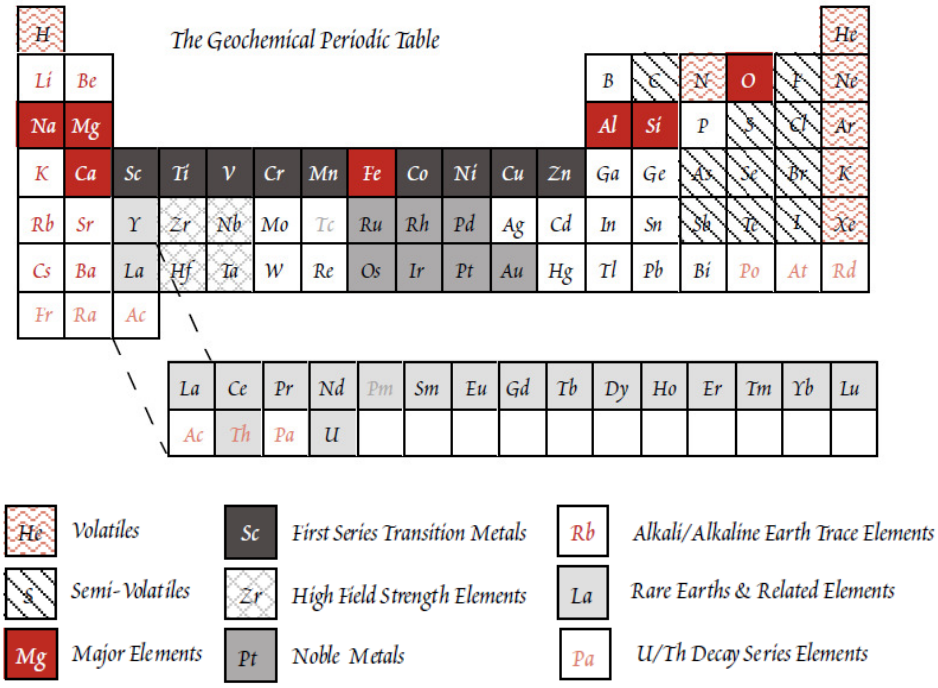
Табела 2. Слободни енергии на образување на некои оксиди

Oxide	$-\Delta G_f^\circ$ (kJ/mole/oxygen)	Oxide	$-\Delta G_f^\circ$ (kJ/mole/oxygen)
CaO	604.0	In_2O_3	304.2
ThO_2	584.6	SnO_2	260.0
MgO	569.4	FeO	245.9
Al_2O_3	527.3	WO_3	247.3
ZrO_2	521.6	CdO	221.9
CeO_2	512.6	NiO	211.6
TiO_2	444.7	MoO_3	215.4
SiO_2	428.1	Sb_2O_3	207.9
Na_2O	398.3	PbO	189.3
Ta_2O_3	374.0	As_2O_3	180.1
MnO	362.8	Bi_2O_3	168.8
Cr_2O_3	353.1	CuO	127.6
ZnO	318.4	Ag_2O_3	10.9

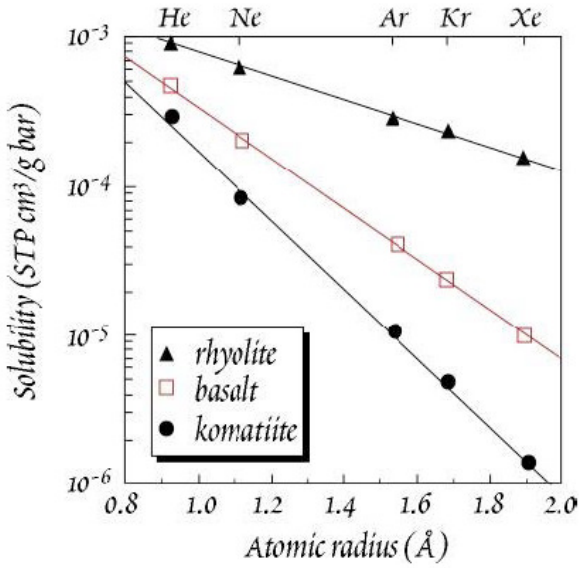
Нивната растворливост во силикатните растопи многу зависи од притисок, исто така и од атомскиот радиус и составот на растопот, како што е прикажано на слика 20. Иако тие не можат да формираат вистински хемиски врски со други атоми, можат да бидат силно атсорбирани на кристалните површини преку ван дер Ваалсовски сили.

Многу силната природа на N–N врската го прави азот релативно нереактивен откако ќе формира молекуларен азот; следствено на тоа, како и ретките гасови, тој е распределен низ атмосферата. Меѓутоа, тој може да формира силни ковалентни врски со други

елементи. Во силикатните минерали, N е веројатно позастапен како аммониум јон отколку како N_2. Како таков, е добра замена за K^+. Како амонијакот, тој е многу растворлив во водни течности и е според тоа тие може да го транспортираат. Амонијакот, како и N_2, е доста испарлив, па двете компоненти се наоѓаат во гасната фаза од магмата. Во водни раствори, азотот се среќава како нитрат (и во траги од амонијак, создадени од азотни органски соединенија). Азотот е компонента на протеините и нуклеинските киселини и како таков е витален за сите организми. Меѓутоа, многу растенија можат да користат само „врзан“ азот, односно нитрат или амонијак. Во многу природни води, концентрациите на нитратот се одржуваат во многу мали концентрации заради биолошкото искористување.



Слика 19. Геохемиски периоден систем во кој елементите се групирани во зависност од нивното геохемиско однесување



Слика 20. Растворливоста на ретките гасови во растоп со променлив состав на 1200 °C до 1400 °C. Растворливоста многу зависи од атомскиот радиус и составот на растопот, но само малку од температурата.

2.4.1. Полуиспарливи елементи

Заедничка карактеристика на оваа група е во нивната брза распределба во флуиди или гасни фази (на пример во Cl, Br) или градат соединенија кои се испарливи (на пример SO_2, CO_2). Строго говорејќи, не се сите испарливи (односно не мора да имаат висок парен притисок или ниска температура на вриење; всушност, елементарниот јаглеродот е со многу рефракционен).

Распределбата на сулфурот помеѓу течна и гасна фаза многу зависи од f_{O2}. Во атмосфера со голем фугацитет на кислородот, сулфурот се наоѓа главно како SO_2, но при ниска вредност на $f(O_2)$, е присутен главно како сулфид. Сепка, растворливоста на сулфидите во течни силикати е ниска. При доволно високи концентрации на сулфурот во магмата, течните сулфиди и силикати градат цврсти раствори. Течните сулфиди се богати со Fe и Ni и други халкофилни метали и сочинуваат економски важни рудни депозити. Големи волумени на течни сулфиди ретко се среќаваат, но микроскопски капки често се наоѓаат во средно-океанските гребенски магмати.

Слично, растворливоста на CO_2 во силикатните магмати е ограничена и многу зависи од притисок. При мали концентрации на CO_2, тој ја напушта магмата и формира CO_2–H_2O гасна фаза. Меѓутоа, при поголеми односи на CO_2/H_2O и висока вкупна концентрација на CO_2, може да се формираат карбонатни магматски карпи во кои $CaCO_3$ е најзастапена компонента. Сè на се, карбонатите се ретки, во текот на геолошката историја тие имаат еруптирано на секој континент. На одредени локации тие се вообичаени, како на пример, источната Афричка пукнатина (рифт).

Останатите елементи од оваа група секогаш се присутни во траги и никогаш не достигнуваат заситување во магматските карпи и според тоа никогаш не се одделуваат како независен гас или течна фази. Почесто, тие се распределуваат во гасна фаза формирана од одделувањето на CO_2 и H_2O.

2.4.2. Алкални и земноалкални елементи

Алкалните и земноалкалните елементи имаат електронегативности помали од 1,5 и непроменлива валентност (+1 за алкалните, +2 за земноалкалните елементи). Разликите во електронегативноста помеѓу овие елементи и повеќето анјони е 2 или поголема, па врските кои ги формираат имаат силно јонски карактер (Be е исклучок, бидејќи формира врски со поизразен ковалентен карактер). Водата лесно ги кине јонските врски поради нејзината поларна природа. Нискиот јонски потенцијал (односот на полнежот и јонскиот радиус) ги прави овие елементи релативно растворливи во водни раствори. Поради нивната растворливост, тие се доста подвижни при процесите на метаморфизам и изложеност на процесите на распаѓањето на карпите, минералите и почвата во директен контакт со атмосферата (на анг., *weathering*).

Поради тоа што нивното сврзување е претежно јонско и атомите на овие елементи се однесуваат приближно како крути сфери со фиксен точкаст полнеж. Така, факторите кои најмногу влијаат врз нивното однесување во вулканските карпи се *јонските радиуси и полнежи*. K, Rb, Cs, Sr, и Ba, често заедно се нарекуваат *големо-јонски-литофилни елементи*. Како што се подразбира од името, сите тие имаат големи јонски радиуси, во интервал од 118 пикометри (pm) за Sr до 167 pm за Cs. Најзастапените минерали во базалтните и ултрамафичните карпи имаат две катјонски места во решетката: мали тетраедарски места зафатени од Si и Al (и поретко од Fe^{3+} и Ti^{4+}) и поголеми октаедарски места вообичаено зафатени од Ca, Mg или Fe и поретко од Na. Јонските радиуси на потешките алкални и земноалкални елементи се поголеми од радиусите на поголемите октаедарски места. Следствено, замената на овие елементи

резултира со локална дисторзија на решетката, која што е енергетски неповолна. Според тоа, овие елементи се стремат да се концентрираат во растопот при процесите на топење и кристализација. Ваквите елементи се нарекуваат *некомпатибилни елементи*. Некомпатибилните елементи се дефинирани како оние елементи кои веднаш се распределуваат во растопот при делумно топење на обвивката. За разлика од нив, компатибилните елементи остануваат во остатокот од минералите при топењето. Во текот на историјата на Земјата делумното топење на обвивката и ерупцијата или на копнената кора ја има збогатено кората со некомпатибилните елементи.

За разлика од тешките земноалкални елементи, Be има јонски радиус помал од повеќето октаедарските места. Замената на мал јон во големо место е, исто така, енергетски неповолно бидејќи енергијата на врзување се намалува. Затоа, Be е умерено некомпатибилен елемент. Додека Li има јонски радиус сличен на оној на Mg и Fe^{2+}, неговата замена со еден од овие елементи создава неурамнотеженост на полнежите која бара двојна замена. Ова е исто така енергетски неповолно, па затоа литиумот е умерено некомпатибилен елемент.

2.4.3. Ретки земји и Y

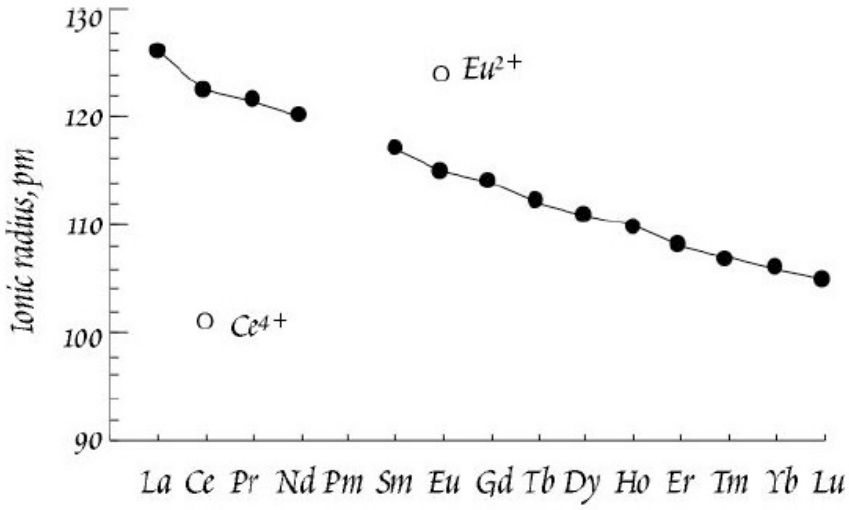
Ретките земји ги сочинуваат двете периоди од елементи обично прикажани на долниот дел од периодниот систем. Во првата периода се *лантаноидните* ретки земји, а во вториот *актиноидните* ретки земји. Како и да е, терминот „ретки земји“ во геохемијата често се употребува само за лантаноидните ретки земји. Овде, тој се користи како начин на именување иако во овој дел ќе бидат дискутирани и актиноидите и лантаноидите. Само два актиноида, U и Th, имаат јадра доволно стабилни за да постојат низ историјата на Земјата. Y ги дели истите хемиски карактеристики, вклучувајќи го и полнежот и јонскиот радиус, со тешките ретки земји и според тоа се однесува како нив.

Како и алкалните и земноалкалните елементи, ретките земји и Y се многу електропозитивни; лантаноидите имаат електронегативности од 1,2 или помали, додека актиноидите U и Th имаат малку повисоки електронегативности. Како резултат, тие формираат претежно јонски врски и крутата наелектризиран сфера повторно претставува добар модел за нивното однесување. Лантаноидните ретки земји се во +3 валентна состојба во голем опсег на кислородни фугацитети. При фугацитетот на кислородот на Земјината површина, Се може да биде делумно или целосно во +4 состојба, а Eu може да биде делумно во +2 состојба при ниски вредности на кислородниот фугацитет во внатрешниот дел на Земјата. Th е секогаш во +4 валентна состојба, а U може да биде во +4 или +6 валентна состојба зависно од кислородниот фугацитет. За разлика од алкалните и земноалкалните елементи, тие се релативно нерастворливи во водни раствори, што е последица од нивниот голем полнеж и голем јонски потенцијал кои резултираат со потреба од координација со анјони. Единствен исклучок е U во неговата целосно оксидирана U^{6+} форма образувајќи растворлив оксианјонски комплекс UO_2^{2-}.

Ретките земји се преодни метали. Во преодните метали, *s* орбиталата од надворешната обвивка се пополнува пред да се пополнат пониските обвивки. Во атомите на шестата периода на преодни елементи, 6*s* орбиталата се пополнува пред 5*d* и 4*f* орбиталите. Во лантаноидните ретки земји, 4*f* орбиталите се тие кои се пополнети, па конфигурацијата на валентните електрони е слична кај сите ретки земји, па сите покажуваат слични хемиски карактеристики. Јонскиот радиус, кој опаѓа постепено од La^{3+} (115 pm) до Lu^{3+} (93 pm), прикажано на слика 21, е карактеристика која го одредува нивното однесување.

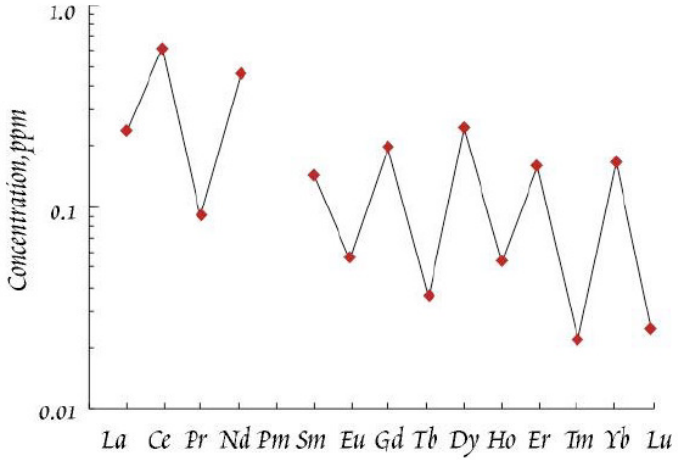
Поради нивниот висок полнеж и големи радиуси, ретките земји се некомпатибилни елементи. Сепак, степенот на некомпатибилност варира. Многу наелектрилизираните U и Th се многу некомпатибилни елементи, како што се и најлесните ретки земји. Како и да е, тешките ретки земји имаат доволно мали радиуси па можат да се сместат во извесен степен во многу чести минерали. Најтешките ретки земји лесно го заменуваат Al^{3+} во гранатите и заради тоа можат да бидат концентрирани во нив. Eu, кога е во 2+ состојба, го заменува Ca^{2+} во плагиокласите (тип на фелдспати) многу полесно од другите ретки земји. Така плагиокласите често се исклучително богати со Eu споредено со другите ретки земји, а како последица на тоа и фазите кои се во рамнотежа со плагиокласите лесно стануваат дефицитарни со Eu.

Систематската промена на однесувањата на лантаноидните ретки земји најдобро се опишува со нанесување на логаритамот на *релативната застапеност* како функција од атомскиот број (овој график често се нарекува Масудов, Масуда-Корјелов или Корјелов график, но најчесто се нарекува едноставно график или дијаграм на ретки земји). Релативните застапености се пресметуваат со делење на концентрацијата на секој елемент со неговата концентрација во сет од нормализирани вредности, како на пример концентрациите на ретки земји во хондритни метеорити. Зошто се користи релативна застапеност? Покажано е дека елементите со парен број се позастапени во сончевиот систем (и најверојатно во вселената) споредено со соседните елементи со непарни броеви.

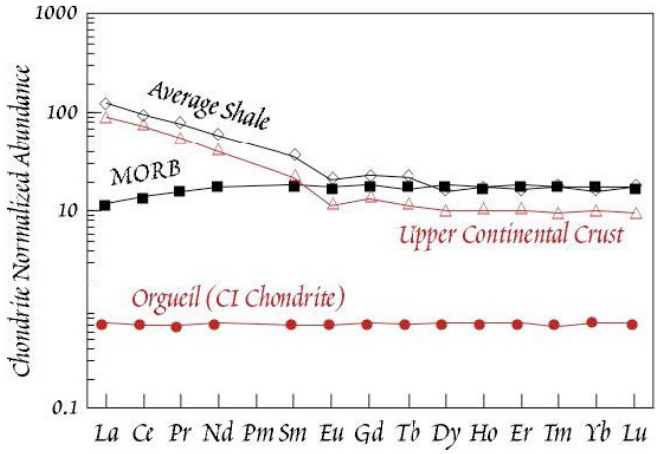


Слика 21. Јонски радиуси на лантаноидните ретки земји (во 3+ состојба, освен онаму каде што е наведено дека е поинаку). Прометиум (Pm) нема изотоп со полуживот подолг од 5 години.

Уште повеќе, поради начинот на кој се создале елементите, нивните застапености генерално опаѓаат со зголемувањето на атомскиот број. Поради тоа, едноставното нанесување на застапеностите дава назабен опаѓачки график. Ова може да се види на слика 22, која ги прикажува застапеностите на ретките земји во Cl хондритите Оргел (Cl хондритите се класа на метеорити за кои е земено дека се најдобри претставници на просечните концентрации на неиспарливите елементи во сончевиот систем). Нормализирањето на застапеностите на ретките елементи користејќи ги хронидитните метеорити ги елиминираат ефектите поврзани со јадрената стабилност и нуклеосинтезите и даваат мазен график, прикажан на слика 23.



Слика 22. Концентрации на ретките земји во карбонатниот хондритен метеорит Оргел



Слика 23. График на просечната застапеност на ретките земји во горниот континентален слој, просечениот шкрилец, просечниот средно-океански гребенски базалт и метеоритот Оргел. Како карбонатен хондритен метеорит, Оргел има помали концентрации на ретки земји споредено со просекот на вообичаените хондрити употребени за нормализација.

2.4.4. Елементи со силно поле

Елементите со силно поле се така наречени поради нивниот голем јонски полнеж: Zr и Hf имаат +4 валентна состојба а Ta и Nb имаат +5 валентна состојба. Th и U понекогаш вклучуваат во оваа група. Како што може да се забележи, Th има +4 валентна состојба а U било +6 или +4 валентна состојба. Поради нивниот голем полнеж, сите се релативно мали катјони, со јонски радиуси од 64 pm за Nb^{5+} и Ta^{5+}, и 72 и 76 pm за Zr^{4+} и Hf^{4+}, соодветно (меѓу тоа, U^{4+} и Th^{4+} се поголеми). Иако тие имаат соодветна големина за многу катјонски места во вообичаените минерали, нивниот полнеж е многу голем и бара една или повеќе спрегнати супституции за да се запази балансот на полнеж. Како што беше забележано претходно, таквите супституции се енергетски неповолни. Така Hf и Zr се умерено некомпатибилни елементи, додека Nb и Ta се многу некомпатибилни елементи. Овие елементи се помалку електропозитивни отколку алкалните, земноалкалните елементи и ретките земји. Според тоа, исто како и нивниот висок полнеж така и вклученоста на *d* орбиталите (кои имаат точна и фиксна насока) имаат удел во врзувањата кај Nb и Ta, и тоа значи дека врските кои ги формираат имаат поголем степен на ковалентност. Така, едноставна наелектрилизирана, крута сфера е

помалку задоволувачки модел на нивното однесување.

Како последица од нивниот висок јонски потенцијал, или од односот на јонскиот полнеж и јонскиот радиус, елементите со силно поле се значително нерастворливи. Како резултат, овие елементи се многу неподвижни во текот на метаморфизмот и при изложеност на атмосферски влијанија. Според тоа, тие се исклучително важни при поучувањата на древните вулкански карпи, бидејќи понекогаш може да дадат увид во тоа каква била околината во која овие карпи се формирале. Ta и Nb се наоѓаат во ненормално мали концентрации во магматите што се асоцира со субдукциони зони (всушност, тоа се разгледува како дијагностицирана карактеристика на вулканизмот поврзан со субдукција). Иако овој недостаток не е добро разбран, барем дел од него најверојатно е последица на малата растворливост на овие елементи и соодветниот недостаток од водните флуиди создадени од дехидратација на субдукцираната океанска кора при пренесување на овие елементи во зоната на настанувањето на магмата.

2.4.5. Први серии на преодни метали

Хемијата на преодни елементи е значително посложена од онаа на елементите кои беа дискутирани до сега. Има неколку причини за тоа. Прво, многу од преодните елементи се среќаваат во две или повеќе валентни состојби. Второ, преодните метали имаат поголеми електронегативности од алкалните и земноалкалните метали, според тоа ковалентното сврзување игра важна улога во нивното однесување. Сврзувањето со кислород во оксидите и силикатите е се уште главно јонско, но сврзувањето со други неметали, како на пример сулфурот, може да биде прилично ковалентно. За крај, сложен фактор е и геометријата на *d* орбиталите, кои се фиксно насочени, па според тоа постојат специфични услови за тоа каква треба да биде геометријата на координираните анјони, или лиганди. Овој аспект ќе биде разгледан подетално во следната секција.

Растворливоста на преодните метали, иако е генерално помала од онаа на алкалните и земноалкалните метали, е доста променлива и зависи од валентната состојба и достапноста на анјоните со кои тие можат да формираат растворливи координациони комплекси. Нивното однесување во магматите е исто така променливо. Тие варираат од умерено некомпатибилни (на пример Ti, Cu, Zn) до многу компатибилни (на пример, Cr, Ni, Co), но нивното точно однесување генерално многу зависи од составот (на двете фази - цврста фаза и растопот) во споредба со понекомпатибилни елементи. Со исклучок на Mn, првите транзициони серии се исто така сидерофилни и/или халкофилни.

2.4.6. Благородни метали

Платинската група на елементи (Rh, Ru, Pd, Os, Ir, Pt) како и златото, заедно често се нарекуваат *благородни метали*. Тие се така наречени поради две причини: прво, се ретки, второ се нереактивни и многу стабилни во метална форма. Нивната реткост делумно е последица од високиот сидерофилен карактер. Концентрацијата на овие елементи во силикатната Земја е само за 1 % од нивните концентрации во хондритите. Веројатно, главниот дел од овие елементи се наоѓа во јадрото на Земјата. Како резултат од нивните ниски концентрации, нивното однесување е се уште малку разбрано.

Сите од нив се исто така халкофилни (т.е. сите се поконцентрирани во сулфидните течности споредено со силикатните течности), но со променлив степен на халкофилност. Ir е најхалкофилен, додека пак Pt и Au се најмалку халкофилни. Во однос на нивните групирања во рудните депозити, платинската група на елементи може да се

подели во две подгрупи: Ir групата (Ir, Os, и Ru) и Pd групата (Rh, Pd, Pt). Првите се често асоцирани со хромитите (хромит е (Fe,Mg) Cr_2O_4, дел од спинелните цврсти раствори) во ултрамафичните карпи како природните метални легури или сулфиди (како на пример Стилвотер (Stillwater) комплексот во Монтана), додека вторите се асоцирани со магматни сулфиди на Fe, Ni, и Cu асоцирани со габрити. Покрај формирањето соединенија со сулфур, овие елементи формираат разни хлориди и други халидни комплекси. Овие комплекси можат да играат важна улога во образувањето на некои платински и секако златни депозити.

Овие елементи се преодни елементи и, како и првите серии на преоди елементи, може да се наоѓаат во многу валентни состојби, почнувајќи од +0 до +8, и нивното сврзување зависи од *d* орбиталите. Според тоа нивната хемија е сложена. Кога се во висока валентна состојба, некои од нив, како Os и Ru на пример, формираат оксиди кои се многу испарливи.

Природата на матричната фаза на овие елементи во обвивката е нејасна. Митчел и Кејс заклучиле дека во минералите тие се застапени со следниот редослед: гранати < оливини < ортопироксини < клинопироксени < спинели, но вкупното количество во сите минерали е помало од она во карпите. Тие заклучиле дека 60–80 % од платинската група е присутна во интергрануларните сулфиди. Алтернативна матрица се природните метални зрна како на пример на осмиридиум (кој приближно 50–50 Os-Ir легура), кои биле пронајдени во перидотите. Истражувањето на Бругман и тимот (1987) спроведено на коматити покажало дека концентрациите на Au и Pd се зголемувале со намалување MgO додека оние на Ru, Os, и Ir се намалувале со намалување на концентрациите на MgO. Ова сугерира дека Au и Pd се умерено некомпатибилни елементи додека Ru, Os, и Ir се многу компатибилни. Понатамошните истражувања го потврдиле овој заклучок и покажале дека Rh е компатибилен додека Pt е некомпатибилен. Неодамнешните студии сугерираат дека елементите се растворaат во силикатните растопи кога имаат ниски валентни состојби, +2 за Ir (и можеби за Os), и +1 за другите елементи. Растворливоста на овие елементи во силикатните растопи, во однос на природните метални легури, изгледа дека е доста мала, и веројатно не е надмината во природата.

2.4.7. Други елементи

Некои од елементите кои не влегуваат во некоја од споменатите групи, заслужуваат посебен коментар бидејќи се од голем интерес во изотопската геохемија. Првиот од овие е борот. Геохемијата на борот останува некомплетно разбрана, а почнала да се развива од средината на 1980-ите кога било покажано дека пропорциите на неговите изотопи ^{10}B и ^{11}B, варираат во природата. Борот е умерено електропозитивен, односно врските кои ги формира генерално имаат ковалентна компонента. Во природата, најчесто е поврзан со три кислородни атоми и формира боратен комплекс. Боратот е доста растворлив, правејќи го еден од основните јони во морската вода. Уште повеќе, боратот е многу подвижен и лесно се отстранува и додава во карпите во текот на атмосферските влијанија и метаморфизмот. Во вулканските системи тој е средно некомпатибилен. Борот изгледа дека лесно се отстранува од субдукциската океанска кора и седимент од страна на флуидите и збогатен во субдукциски-поврзаните магмати.

Рениумот е од интерес затоа што радиоактивно се распаѓа до Os. Иако тој не е еден од платинските елементи, Re во периодниот систем се наоѓа блиску до нив и дели многу од нивните карактеристики, вклучувајќи ја големата сидерофилност и халкофилност, имањето на променлива валентност, на голема E_H, металот е релативно отпорен на оксидација и образувањето на испарливи (иако само умерено) оксиди. Во

оксидираните водни раствори на Земјината површина се наоѓа како перренатен јон, ReO_4^- и е доста растворлив. При тоа, веднаш се атсорбира од страна на раствор со редукциски особини што води кон негово концентрирање во органски материјали како црни шкрилци и јаглени. Во вулканските системи тој е некомпатибилен и некои детали од неговото однесување не се целосно разбрани.

Оловото е од голем интерес не само поради неговата економска важност туку и затоа што е продукт на радиоактивното распаѓање на ^{232}Th, ^{235}U и ^{238}U и е доста токсичен. Тој е од голема важност поради неговата широка употреба, и особена застапеност во штампата и бензинот, што води до распространето загадување. Pb е халкофилен иако не толку многу како платинските елементи и Re, и можеби е малку сидерофилен. Тој е исто така доста испарлив. Оловото е во +2 состојба во целиот интервал на природните редокс услови. Оловото има електронегативност од 1,9, означувајќи поголем степен на ковалентност во неговото врзување отколку кај алкалните, земноалкалните метали и ретките земји. Растворливоста на оловото е релативно мала под повеќе услови, но може да формира стабилни комплекси со елементите како на пример Cl и може да биде лесно транспортирано во метаморфни и хидротермални раствори. Неговиот јонски радиус е 119 pm во октаедарска координација и е идентичен со оној на Sr. Во вулканските системи е умерено некомпатибилно, како што може да се очекува од неговиот јонски радиус и полнеж.

Концентрацијата на фосфорот е понекогаш доволно висока за тој да се разгледува како дел од најзастапените елементи. Со +5 валентна состојба и умерена електропозитивност, тој е генерално присутен во природата како оксианјон PO_4^{3-}, во кои е сврзан со двојна врска за еден од кислородните атоми и послабо сврзан со другите. Во карпите, го формира познатиот минерал апатит $[Ca_3(PO)_4(OH,F,Cl)]$ и поретки минерали, како монацитот.

Елементите кои потекнуваат од радиоактивните низи на U и Th немаат стабилни јадра. Тие постојат на Земјата бидејќи непрекинато се создаваат од распаѓањето на Th и U. Тие се од интерес на геохемијата само поради нивната радиоактивност и се корисни како геохронолошки алатки. Како радиоактивни супстанци, тие претставуваат потенцијална еколошка опасност и затоа се исто така од интерес. Радонот можеби причинува најголема грижа. Како благороден гас, тој е доста подвижен. Релативно високи концентрации од овој гас може да се соберат во градбите изградени на почви богати со ураниум. Во оваа група би можеле да се вклучат и двата преостанати елементи, Tc и Pm. Како елементите од серијата на U, тие немаат стабилни јадра. Меѓу тоа, тие се присутни во Земјата, во исклучително ниски концентрации, добиени од природната фисија на U. Самото нивно детектирање е голем предизвик.

Ga и Ge можат да ги супституираат нивните позастапени соседи кои се наоѓаат директно над нив во периодниот систем, Al и Si. Сепак ова се случува со потешкотии поради нивните поголеми радиуси. Следствено, двата се средно некомпатибилни елементи. Нивните концентрации во силикатната Земја се ниски поради нивната сидерофилна природа. Германиумовиот најголем придонес кон геохемијата може да се согледа во експерименталните студии. Германатите добиени со заменување на Si со Ge се употребуваат за да ги симулираат карактеристиките на силикатите при високи притисоци. Ова постапка функционира бидејќи кислородниот јон е многу покомпресибилен од катјоните. Така односот на јонскиот радиус на кислород со радиусот на силициум на висок притисок е сличен на оној на кислород и германиум при мал притисок. Такви студии „германиумови аналози“ значително го имаат унапредено разбирањето за внатрешниот дел од Земјата пред технологијата за репродуцирање на притисокот на таа длабочина на Земјата да биде усовршена. Студиите со германиумовите аналози продолжуваат паралелно со експериментите со ултрависоки

притисоци.

Геохемијата на останатите елементи, особено во вулканските процеси, е малку разбрана. Заради нивните мали застапености, има малку објавени анализи за овие елементи. Меѓутоа, има напредок и на овој фронт. На пример, Њусом (Newsom) и тимот (1986) демонстрирале дека однесувањето на халкофилниот елемент Mo, го следи однесувањето на ретката земја Pr. W е многу компатибилен и неговото однесување го имитира однесувањето на Ba. Во оксидираните раствори, Mo формира многу растворлив оксианјонски комплекс, MoO_4^{2-}, па така неговата концентрација во морската вода е релативно висока. Калајот (Sn) и антимонот (Sb) се однесуваат како умерено некомпатибилни елементи, со однесувања во вулканските системи слични на оние на ретката земја Sm. Меѓутоа, овие елементи може да формираат растворливи видови па, за разлика од Sm, тие можат да бидат релативно подвижни.

2.5. Распределба на елементите во траги помеѓу различни фази

Геохемичарите го дефинираат распределителниот, или дистрибуциониот коефицинет како:

$$D_i^{\alpha-\beta} = \frac{C_i^{\alpha}}{C_i^{\beta}}$$

каде C е концентрација, i се однесува на елемент (или вид) и α и β се двете фази. По договор, ако една фаза е течна, тогаш односот на концентрацијата е во форма - цврсто над течно, т.е.

$$D_i^{s/\ell} = \frac{C_i^{s}}{C_i^{\ell}}$$

Каде s се однесува на цврстата фаза а l се однесува на течната фаза. Распредителниот коефициент е соодветен концепт за поврзување на концентрација на некој елемент во две различни фази. Тој е лесен за мерење, и тоа експериментално или „набљудувачки“. При првиот начин, кога двете фази се на иста температура и притисок (кој ние ги задаваме) концентрацијата на i последователно се мери во двете фази. При вториот начин, концентрацијата од елементот i едноставно се мери во две природни фази кои се во рамнотежа. Во двата случаи, најважна е, се разбира, рамнотежата.

После воведување на распределителни коефициенти, може квантитативно да се дефинираат двата термина кои беа претходно воведени: компатибилни и некомпатибилни елементи. *Некомпатибилни* елементи се оние со $D^{s/l} << 1$. *Компатибилни* елементи се оние со $D^{s/l} \geq 1$. Распределителниот коефициенти за даден елемент може да варира значително помеѓу фазите и може да биде помал од еден за една фаза, а поголем од еден за друга. Заради тоа, термините компатибилни и некомпатибилни, имаат значење само кога фазите се специфицирани. Овие термини се однесуваат на распределбата *помеѓу силикатните растопи и фазите слични на мафични или ултрамафични карпи*.

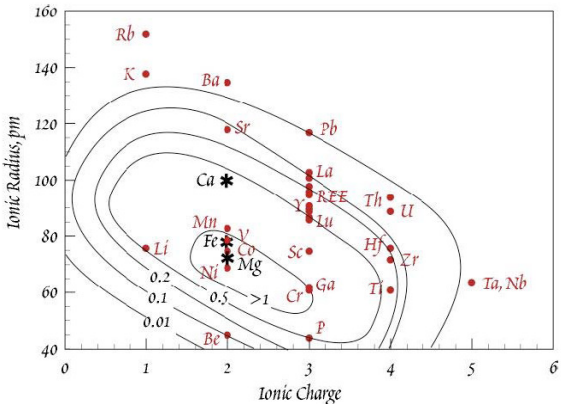
2.6. Јонска големина и полнеж

Најголем интерес од елементите во траги во вулканските процеси побудуваат оние елементи кои се наоѓаат во левиот, долен ден од периодниот систем (алкалните K, Rb, Cs; земноалкалните Sr и Ba, ретките земји, Y, Zr, Nb, Hf и Ta). Причината тоа, делумно, се релативно едноставните анализи на овие елементи. Овие елементи се литофилни, според тоа *високо* застапени во кора и обвивката. Уште една причина е тоа

што нивното хемиско однесување може да се предвиди преку едноставни споредби. Сите имаат електронегативности помали од 1,5 (Nb е единствен исклучок, со електронегативност од 1,6), и многу имаат само единична валентност при широки граници на кислородниот фугацитет на Земјата. Разликите на електронегативностите на овие елементи и кислород, кој што е единствениот електронегативен елемент во вулканските карпи, се 2 или поголеми, па врските што овие елементи ги формираат се претежно јонски. Упростено, атомите на овие елементи се однесуваат како крути сфери со централен полнеж во јадрото. Според тоа, двата фактори кои влијаат на нивното хемиско однесување се јонските радиуси и полнежи. Како што ќе биде покажано, овие елементи имаат распределителни коефициенти помали од 1 за многу чести минерали. Терминот „некомпатибилни елементи“ често се однесува на токму на овие елементи.

Другите елементи во траги кои се од интерес за вулканските геохемичари се елементите во првата серија на преодни метали. И покрај тоа нивните електронски структури и сврзувања се значително посложени и важни (како што ќе видиме во следната глава), и полнежот и големината се исто така важни во однесувањето на овие елементи. Многу од овие елементи, особено Ni, Co, и Cr имаат распределителни коефициенти поголеми од 1 во многу Mg-Fe силикатни минерали. Заради тоа, терминот „компатибилни елементи“ често се однесува на овие елементи.

Ефектот на јонскиот полнеж и големината е прикажан на слика 24, која ја покажува зависноста на јонскиот радиус од полнежот прикажана за распределителниот коефициент низ клинопироксен/растоп. Елементите чии полнежи и јонски радиуси се слични на оние на најзастапените елементи присутни во катјонските места на решетката, Mg, Fe, и Ca, имаат распределителен коефициент близок до 1, оние чиј полнеж или радиус се разликуваат забележително, имаат помали распределителни коефициенти. Така, Ba, иако неговиот полнеж е +2, има јонски радиус од 135 pm и тешко се вклопува во решетката на местото зафатено од Ca (100 pm), Mg (72 pm) или Fe (78 pm). Ова ја напрега решетката и придонесува кон дополнителна енергија за да дојде до замена. Од друга страна, Zr, кој има јонски радиус идентичен со оној на Mg, не може да се замени бидејќи неговиот полнеж, +4, е многу голем. Супституцијата на Zr^{4+} на местото од Mg^{2+} бара состојба со едно празно катјонско место или повеќе спрегнати супституции (на пример Al^{3+} за Si^{4+}) за да се одржи рамнотежата на полнеж. Двете ситуации се енергетски неповолни. Понатаму, јоните со многу помал радиус од оној на елементот кој вообичаено го зафаќа местото во решетката исто така имаат мали распределителни коефициенти затоа што и нивната супституција предизвикува напрегнатост на решетката.



Слика 24. Јонски радиус (пикометри) во однос на јонскиот полнеж за распределителните коефициенти низ клинопироксен/течност. Катјоните кои се вообичаено присутни во клинопироксенот се Ca^{2+}, Mg^{2+}, и Fe^{2+}, и се прикажани со симболот *. Елементите чии полнеж и јонски радиус се многу слични на најзастапените елементи имаат големи рас. коефициенти.

2.7. Голдшмитови правила за супституција

Важноста на јонскиот радиус и полнежот биле долго време познати. Всушност, Голдшмит ги дал следниве правила за супституцијата на елементите во кристалните структури:

1. Ако 2 јона имаат ист радиус и ист полнеж тие со иста лесноција ќе заземаат места од решетката.

2. Ако два јона имаат слични радиуси и ист полнеж, помалиот јон ќе зазема места во решетката многу побрзо.

3. Ако два јона имаат слични радиуси, јонот со повисок полнеж ќе зазема места во решетката многу побрзо.

Рингвуд (Ringwood)* забележал дека исто така треба да се даде значење на електронегативноста во супституциите. Неговото правило е:

4. Секогаш кога супституцијата е возможна помеѓу два елементи со значително различни електронегативности (Δ > 0.1), елементот со помала електронегативност ќе биде посоодветен за градење на решетката.

Како и да е, суштинскиот заклучок е: што посилна врска, толку поверојатна супституција.

---

* Алфред Е. Рингвуд (1930–1993) после неговото дипломирање и докторирање на Универзитетот на Мелбурн, бил постдокторанд на Универзитетот на Харвард. Потоа неговата кариера продолжила во Австралискиот Национален Универзитет, од каде имал силно влијание врз развојот на науките за Земјата во Австралија. Рингвуд после војната започнал со развој на многу аспекти од геохемијата и тоа на фазни промени на обвивката при многу високи притисоци, потеклото на базалтните магмати, потеклото на Земјата и Месечината, како и развој на безбедни методи за чување на нуклеарен отпад. Помеѓу останатите придонеси докажал дека сеизмичките дисконтинуитети во обвивката се должат на фазни трансформации, а го потврдил со помош на германатни аналози.

3. Радиоактивни и стабилни изотопи

3.1. Вовед

Радиогенетските геохемиски изотопи имаат доста големо влијание во геолошките размислувања во дваесеттиот век. Целата приказна почнува во доцните деведесетти години од деветнаесетиот. Во тоа време Лорд Келвин (Lord Kelvin – роден William Thomson, и кој имал целосно влијание во развојот на физиката и термодинамиката во 19 век), ја проценил староста на сончевиот систем на околу 100 милиони години, базирајќи се на претпоставката дека сончевата енергија се добива од гравитациониот колапс. Во 1897 тој ја преобразил оваа проценка на период од 20 до 40 милиони години. Година порано, уште еден англичанец Џон Џоли (John Jolly), дава проценка за староста на земјата на околу 100 милиони години, базирајќи се на претпоставката дека насобирањето на солите во океаните се одвивало низ геолошко време со брзина пропорционална со нивната распределба низ реките. Геолозите биле целосно скептично настроени кон Келвиновата ревидирана проценка имајки чувство дека Земјата мора да е многу постара од ова, но немале квантитативни аргументи за таква потврда. Тие не го сфатиле тоа, но клучот кој ја разрешил дилемата, радиоакивноста, била откриена во исто време (1896) од французинот Хенри Бекерел (Henri Becquerel). Само единаесет години пред тоа, Бертман Болтвуд (Bertram Boltwood), американски хемичар, ја објавил првата старост на Земјата преку радиоактивноста. Тој ја определил концентрацијата на оловото во три примерока од пичбленда која преставува руда на ураниум и дошол до заклучок дека тоа е период од 410 до 535 милиони години. Во исто време, Џоли бил целосно зафатен со истражувањата за употребата на радиоактивноста во геологијата и го објавил тоа што може да се нарече прва книга за геохемиски изотопи во 1908.

Сепак, геолозите биле доста скептични околу радиометриските определувања за староста на Земјата. Еден исклучок бил Артур Холмс (Arthur Holmes), кој во 1913 проценил дека најстарите карпи се најмалку 1600 милиони години стари (Холмс бил доста ислкучителен и во неговата подршка за Вегнеровите хипотези за раздвојувањето на континетите еден од друг). Многу геолози биле незадоволни со проценката околу ваквата старост на Земјата од страна на Холмс исто како што било и со Келвиновата хипотеза.

Се до крајот на Втората светска војна, мерењата за изотопските односи претставувало ексклузивитет на физичарите. Во овој период се издвоило едно име, Алфред Ниер (Alfred Nier). Ниер ги определува изотопските компоненти на многу елементи и правел мерења за геолошкото време базирајќи се на изотопските односи наместо на елементарните застапености. Модерните масени спектрометри, кои се многу пософистицирани од оние пред половина век, еволуирале од дизајнот на Ниер во 1940 година. По втората светска војна, масените спектрометри почнуваат да се појавуваат во лабораториите за геологија. Многу од овие лаборатории биле основани од поранешните студенти и соработници на Ниер или Харолд Урej (Harold Urey) од Универзитетот во Чикаго. Како што се одвивале работите, геохемијата за изотопите се проширила и надвор од геохронологијата имајќи влијание во речиси секоја гранка во науката за Земјата.

Покрај овозможувањето да се добијат прецизни години за геолошките настани, радиоактивното распаѓање е важно и поради тоа што се добиваат природни трагачи (анг., tracers) на геолошки процеси и поради тоа што обезбедуваат информации за односот и патиштата на геолошката еволуција. За да се разбере оваа точка, да

замислиме биолог кој сака да знае како хранливите материи, на пример, фосфор, се искористуваат од страна на организмите. Биологот може да го ја дозира животинската храна со мало количество на радиоактивен фосфор. Потоа, со земање на примероци од ткиво и течност и одредувајки го присутното количество на радиоактивен фосфор, тој може да го открива фосфорот преку различни метаболички патишта. Слично, инженер може да го тестира дизајнот на нов автомобил, ставајки го автомобилот во тунел за ветер и користејки чад да ја следи патеката на воздухот околу автомобилот. Во принцип, ние би можеле да направиме слични испитувања со Земјата. Можеме да додадеме боја во длабоките океански води за да ги истражуваме длабоките океански струи или да додадеме радиоактивен трагач во литосферата за да се истражуваат струите на конвекција на обвивката. Во практиката, сепак, дури и набљудувањето на ваквите експерименти е малку апсурдно – би ни требало премногу боја или радиоактивен трагач бидејќи временската скала за растојание и маса се премногу големи за експерименти од ваков вид. Дури и да ги надминеме тие пречки, ние не би можеле да ги дочекаме резултатите од експериментите бидејки геолошките процеси се одвиваат премногу бавно.

Природата, сепак има створено природен трагач во форма на радиогенетски изотопи, кои претставуваат продукти од природната радиоактивност и овие трагачи се овде на Земјата уште од нејзиниот почеток. На пример, раздвојувањето на окенската кора има различен однос на ^{87}Sr и ^{86}Sr за разлика од обвивката и затоа преку овој однос можеме да го следиме текот на раздвојувањето на литосферата користејќи ја обвивката. Слично на тоа водата во Атлантикот има помал однос $^{143}Nd/^{144}Nd$ отколку оној во Тихиот Океан, па можеме да го следиме текот на северно атлантските води во пацификот со користење на двата изотопа.

Две фундаментални претпоставки се вклучени во речиси сите геолошки примени на радиогените изотопски однос. Првата е дека брзината на радиоактивно распаѓање е независна од сите надворешни влијанија, како што се температурата, притисок, итн. Втората причина е дека два изотопа на ист елемент се хемиски независни и поради тоа хемиските процеси не можат да со променат или да се раздвојат. Ниту една од овие претпоставки не е апсолутна вистина. Сепак, сите достапни докази укажуваат дека измените на ваквите претпоставки се целосно незначителни.

3.2. Физика на јадрото и структура на јадрото

Нуклеарната физика е релевантна за геологијата од две причини. Прво, проучувањето на дистрибуцијата на изотопските форми е генерално многу поважен дел од геохемијата одколку проучувањата за Земјата. Второ, геохемијата не се однесува само на дистрибуција на елементите туку и на нивниот почеток, како и на настанувањето на елементите низ нуклеарните процеси. Јадрата се состојат од голем број на неутрони и протони. Ќе користиме N за да го прикажеме бројот на неутроните, и Z за бројот на протони. Z, исто така, се однесува и на атомскиот број на елементот бидејќи хемиските својства на елементите зависат скоро исклучиво од бројот на протоните (бидејќи во неутрален атом бројот на електроните е еднаков со бројот на протоните). Сумата од Z и N го дава масениот број A.

3.3. Нуклеарна структура и енергетика

Секоја можна комбинација на протони и неутрони не резултира со стабилно јадро. Типично за стабилно јадро, $N \approx Z$. Така, значителен дел од јадрото се состои од протони, кои имаат тенденција мегусебно да се одбиваат. Како резултат од

набљудувањата дека јадрата постојат, јасно е дека постои и друга сила што е појака од кулоновските одбивања на кратки растојанија. Таа сила мора да биде занемарлива на поголеми растојанија, инаку целата материја би се споила во едно јадро. Оваа сила, наречена нуклеарна сила, е манифестација на една од фундаменталните сили на природата (или манифестација на единствена сила на природата според т.н. обединувачки теории, наречени јаки сили). Ако на овие сили е доделена снага 1, тогаш јачината на другите сили, споредбено, изнесува: електромагнетни сили 10^{-2}; слаби сили 10^{-5}; гравитациона сила 10^{-39}. Исто како што електромагнетната сила е предизвикана од честичка, од фотонот, нуклеарната сила е предизвикана од мезонот. Фотонот е носител на еден квант на енергија од електромагнетно поле; мезонот е носител на еден квант на енергија од нуклеарно поле. Јаката сила исто така ги врзува кварковите заедно формирајќи хадрони, тип на честички што вклучуваат неутрони и протони. Интензитетот на јаката сила значително се намалува со растојанието, така што на растојание поголемо од 10^{-14} m таа е послаба од електромагнетната сила.

Едно од правилата на термодинамиката е дека конфигурацијата со најниска Гибсова слободна енергија е најстабилна. Еден пример од општ физички принцип е дека најниската енергетска конфигурација е најстабилна и ова правило важи и за електронската конфигурација. Поради тоа, ние би очекувале дека ако ^{4}He е стабилен во однос на два слободни неутрона и два слободни протона, тој мора да е во ниска енергетска сосотојба споредено со слободните честички. Ако ова е случај, тогаш од равенката на Ајнштајн за маса и енергија:

$$E = mc^2$$

може да се предвиди дека ^{4}He ќе има помала маса од два слободни неутрона и протона. Од принципот дека најниската енергетска конфигурација е најстабилна и равенката за маса-енергија, може се пресмета дека масата на еден атом е збирот на масата на честичките од кои е составен:

- протонот: 1,007593 елементарни единици за атомска маса (μ = 1,6726231·10^{-27} kg)
- неутрон: 1,008982 μ
- електрон: 0,000548756 μ = 9,10093897·10^{-31} kg

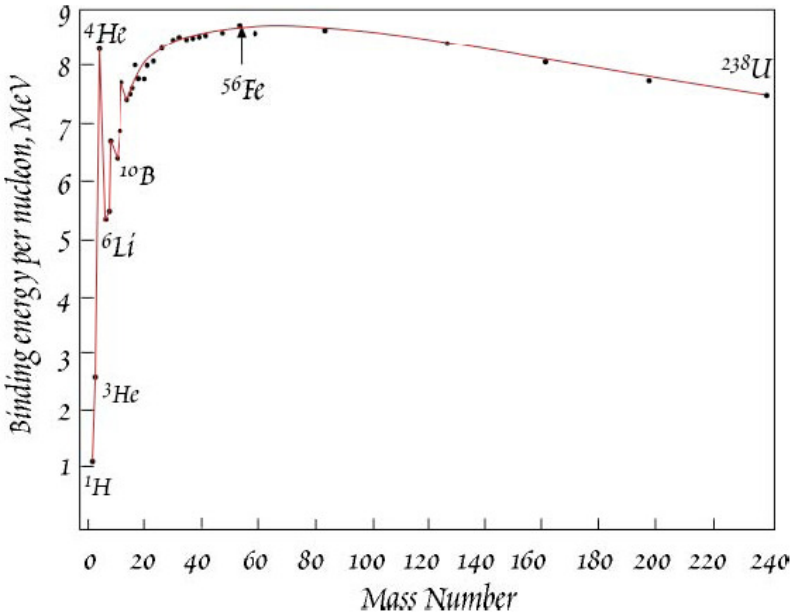
Тогаш, намалувањето на масата на атомот се дефинира како:

$$\delta = W - M$$

каде W е сума од маси од честичките од кои се состои атомот, а M е всушност масата на атомот. На пример W за ^{4}He е $W = 2m_p + 2m_n + 2m_e = 4{,}034248\ \mu$. Масата на ^{4}He е 4,003873 μ, па $\delta = 0{,}030375\ \mu$. Конвертирајки го ова во енергија користејки ја равенката на Ајнштајн се добива 28,28 MeV. Оваа енергија е позната како енергија на сврзување. Делејки со A, се добива енегијата на сврзување по атом. Таа всушност претставува мерка за нуклеарна стабилност – оние јадра со најголема енергија на врзување по јадро се најстабилни. Сликата 25 ја покажува зависноста од масата. Треба да се напомене дека јадрата со средно голема маса имаат тенденција да бидат најстабилни.

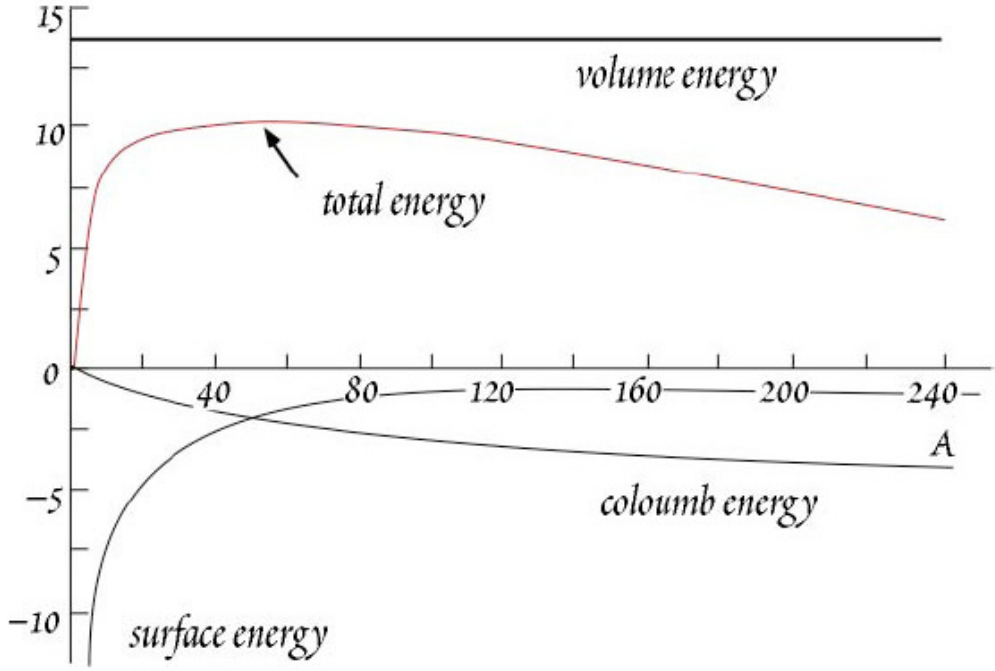
Зошто некои комбинации на N и Z се многу постабилни од други? Одговорот е поврзан со силите помеѓу нуклеоните и со тоа како нуклеоните се организирани во јадрото. Структурата и организацијата на јадрата е прашање кое сеуште се истражува во физиката и целосниот третман е надвор од нашиот интерес. Сепак, може да се добијат некои драгоцени знаења за нуклеарната стабилност преку разгледување на два едноставни модела на нуклеарна структура. Едноставен модел на нуклеарна структура е течност-капка моделот, предложен од Нилс Бор во 1936 година. Овој модел претпоставува дека сите нуклеони во јадрата имаат еквивалентни состојби. Како што укажува името, моделот го третира врзувањето на нуклеоните слично како поврзувањето на молекулите во капка течност. Во согласност со овој модел, вкупното сврзување на нулеоните е под влијание на 3 ефекта: енергијата од волуменот, енергијата

од површината како и кулоновската енергија. Варијацијата на овие три сили од масениот број и нивниот вкупен ефект е прикажан на слика 26.



Слика 25. Енергија на сврзување по нуклеон како функција од масениот број.

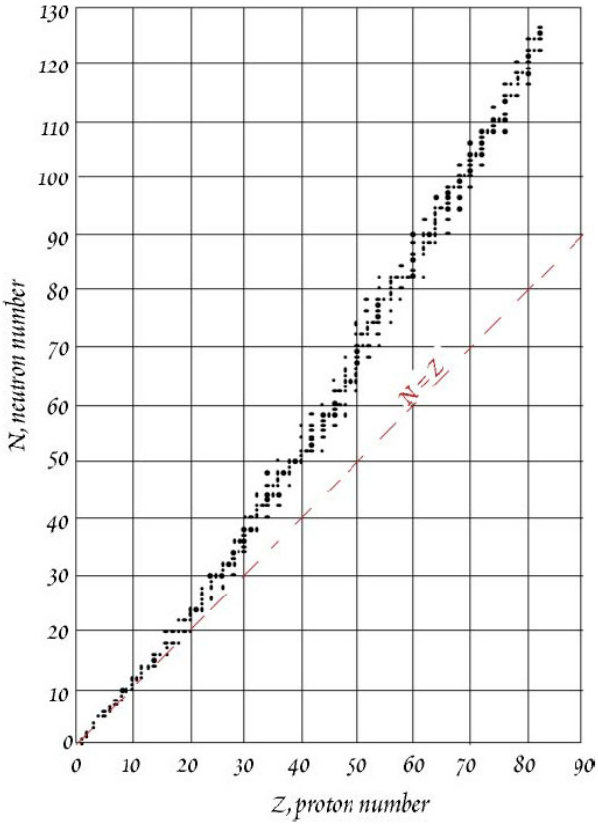
Ако пак се погледне слика 25 може да видиме дека, освен за многу лесни јадра, енергијата на сврзување по нуклеон е, грубо земено, константна, или дека вкупната енергија е грубо земено пропорционална на бројот на нуклеоните. Слично на тоа, за капка течност, енергијата потребна за таа да испари е пропорционална на волуменот на течноста. Така, ефектот на волумен придонесува кон константна енергија по нуклеон.



Слика 26. Вкупното сврзување на нулеоните е под влијание на 3 ефекта: енергијата од волуменот, енергијата од површината како и кулоновската енергија. Варијацијата на овие три сили од масениот број.

Површинскиот ефект потекнува од заситувањето на јаката нуклеарна сила: нуклеонот во внатрешноста на јадрото е окружен од други нуклеони и не е под влијание на поголеми растојанија. Но, на површината, силата е недоволна, што доведува до сила слична на онаа на површинскиот напон на течностите. Оваа сила се стреми да ја намали површината на јадрото. Површинскаата сила е најсилна за лесни јадра и е многу помалку значајна за потешки јадра.

Третиот ефект за нуклеарната стабилност разгледан од аспект на капка-течност моделот е одбивната сила помеѓу протоните. Оваа сила дејствува на подолги растојанија отколку јаката сила и не покажува заситување. Таа е правопорционална на вкупниот број на парови на протони ($Z(Z–1)/2$) и обратнопропорционална на радиусот. Сликата 27 прикажува стабилни комбинации на N и Z на дијаграм на зависноста на N со Z. Јасно, за лесни изотопи, N мора да е, грубо земено, еднаков со Z за јадрото да биде стабилно. За потешки изотопи, полето на стабилност се движи во насока на $N > Z$. Овој ефект, исто така, може да се објасни со кулоновската сила на одбивање на протоните. Дополнителните неутрони се однесуваат кон намалување на густината на полнежот (зголемување на радиусот), а со тоа ја зголемуваат стабилноста.



Слика 27. Број на неутрони наспроти број на протони за стабилни јадра.

Ваквиот модел може да послужи како општа шема за енергијата на сврзување во слика 25 за општата распределба на слика 27, но не и за деталите. Моделот предвидува правопропорционална промена на енергијата на сврзување од масениот број, но очигледно е од слика 25 дека тоа не е така – дадени максимуми се добиваат и некои конфигурации се многу постабилни од други. Од ова можеме да се претпостави дека јадрата имаат некоја внатрешна структура.

Друго интересно однесување е дистрибуцијата на стабилните јадра. Јадрата со парен број на протони и неутрони се постабилни отколку оние со непарни броеви на протони или неутрони. Како што се гледа од табела 3, стабилните пар-пар конфигурации се најчести; стабилните непар-непар конфигурации се особено ретки.

Покрај тоа, како што може да се види на слика 27, стабилните јадра изгледаат особено чести при т.н. *магични броеви*, односно, кога или *N* или *Z* се еднакви на 2, 8, 20, 28, 50, 82 и 126. Ваквите однесувања, ефектот на парен број и ефектот на магичен број, доведуваат до *лушпест модел на јадрото*. Тој е сличен на лушпестиот моделот за електронска структура и се базира на истите физички принципи, поточно на принципот на исклучување на Паули и на квантната механика. Принципот на исклучување на Паули вели дека ниту една состојба на еден нуклеон не може да биде зафатена со друг нуклеон т.е. нуклеонот придодаден кон јадрото мора да заземе нова состојба.

Ваквите состојби може да се опишат со квантните броеви. Еден од овие квантни броеви е спинскиот. Два протона може да имаат исти квантни броеви ако нивните спинови се спротивни. Ова е, исто така, точно и за неутроните. Очигледно, јадрата се многу постабилни кога доаѓа до понуштување на спиновите (парен број на протони или неутрони). Првите протонски и неутронски лушпи се пополнети кога се пополнети со 2 нуклеона. Како и во атомскиот модел, пополнувањете на овие лушпи (слоеви) доведува до особено стабилна конфигурација. Следните слоеви се пополнети кога се придодаваат дополнителни 6 протони и неутрони за да се добие вкупен број од 8. Ова конфигурација е ^{16}O. И така натаму, слоевите (лушпите) се исполнуваат со 2, 8, 20, 28, 50, 82 и 126 нуклеони. Овие броеви на нуклеони, кои одговараат на особено стабилни јадра, се викаат „магични броеви" и се важни поими кои довеле до лушпестиот модел.

Друг важен аспект на лушпестиот модел е предвидувањето на јадрениот аголен момент на движење. Пар-пар јадрата немаат аголен момент, бидејќи спинот на неутроните е поништен заради спротивниот спин на протоните. Освен тоа, и аголниот орбитален момент е нула, бидејќи нуклеоните се во затворени слоеви. Кај пар-непар и непар-пар нуклидите, еден непарен нуклеон го комбинира половината од неговиот спин со орбиталниот аголен на јадрото доведувајќи до половична вредност за аголниот момент. Во непар-непар јадрата, секој од непарниот протон и непарниот неутрон придонесуваат со спин од ½ при што се добива единечен аголен момент кој може да се се комбинира со единечниот орбиталниот аголен момент квантен број за да се добие единечен аголен момент.

Табела 3. Број на стабилни парни и непарни јадра.

Z	N	A (Z + N)	number of stable nuclei	number of very long-lived nuclei
odd	odd	even	4	5
odd	even	odd	50	3
even	odd	odd	55	3
even	even	even	165	11

Малку посложен модел од претходниот е моделот наречен колективен модел и претставува средина помеѓу течност-капка и лушпа-моделот. Тој го нагласува колективното движење на јадрената материја, особено на вибрациите и ротациите (и двете квантизирани по енергија), во кои може да учествуваат големи групи на нуклеони. Пар-пар нуклидите со *Z* или *N* блиску до магичните броеви се особено стабилни со речиси совршена сферна симетрија. Сферните нуклиди не можат да ротираат заради законот на квантната механика дека ротација околу оска на симетрија не се детектира (и оттаму не може да постои), а кај сфера секоја оска е оска на симетрија. Побудувањето на секое јадро (тоа е, кога нивната енергија за некое квантно ниво е повисока од основната состојба) може да се припише на вибрација на јадрото во целина. Од друга страна, пар-пар нуклидите кои се далеку од магигичните броеви имаат симетрија многу различна од сферната и ексцитационата енергиите на нивните побудени состојби можат да се припишат на ротација на јадрата.

3.4. Распаѓање на побудените и нестабилни јадра

Како што еден атом може да постои во било која возбудлива состојба, така и јадрата можат да имаат сет на дискретни, квантизирани, возбудени состојби. Однесувањето на јадрата во трансформацијата на повеќе стабилни состојби е донекаде слично на атомската трансформација од возбудени кон стабилни состојби, но постојат некои важни разлики. Прво, разликите помеѓу енергетските нивоа се многу поголеми. Второ, времето кое едно нестабилно јадро може да го помине може да биде во опсег од 10^{-14} секунди до 10^{11} години, додека времето на живот на еден побуден атом изнесува околу 10^{-8} секунди. Трето, возбудените атоми емитираат фотони, но возбудените јадро може да емитираат и други честички. Фотоните емитувани преку распаѓањето на нестабилните јадра се нарекуваат гама зраци. Нуклеарните реакции мора да се покоруваат на општите физички закони, одржувањето на импулсот, на енергијата, на масата, на спинот и одржувањето на нуклеарните честички. Во прилог на распаѓањето на едно побудено јадро до повеќе стабилни состојби, можно е нестабилното јадро да се распадне до сосема друго јадро преку емисија или апсорпција на честичка која има маса при мерување различна од нула.

Нуклеарно распаѓање се одвива со брзина која го следи законот на радиоактивно распаѓање. Интересно, брзината на распаѓање зависи само од природата и енергетската состојба на јадрото. Таа е независна од минатото, историјата на јадрото и суштински независна од надворешни влијанија, како што се температурата, притисок итн. Исто така, невозможно е да се предвиди кога некое јадро ќе се распадне. Можеме да ја предвидеме веројатноста на распаѓањето низ некој временски интервал. Веројатноста на распаѓањето на јадро во некој временски интервал, dt, е λ, каде λ се нарекува константа на распаѓање. Веројатноста на распаѓање за даден број, N, нуклиди во рамките на dt е λN. Поради тоа, брзината на распаѓање на N е дадена со равенката:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

Знакот минус укажува дека N се намалува со текот на времето. Ваквиот закон е брзински закон од прв ред, а равенката се нарекува основна равенка на радиоактивно распаѓање. Оваа равенка е доста слична на равенката за хемиски реакции, и во таа смисла λ е слична на κ, константата на брзината на хемиските реакции (освен што λ е независна од сите други фактори).

3.4.1. Гама распад

Гама емисијата се случува кога возбудено јадро се распаѓа на повеќе стабилни состојби. Гама зраците се всушност високо-енергетски фотони (т.е. електромагнетно зрачење). Неговата фреквенција, ν, е поврзана со разликата на енергиите:

$$h\nu = E_u - E_l$$

каде E_u и E_i се енергиите на повисоката (возбудена) и пониската (основна) состојба и h е Планкова константа. Нуклеарната реакција е следнава:

$$^{N}Z^{*} \rightarrow {}^{N}Z + \gamma$$

каде Z е симболот на елементот, N е масениот број, а со γ се обележуваат гама зраците.

3.4.2. Алфа распад

α-честичката е, едноставно, хелиумово јадро. Се додека хелиумовото јадро е

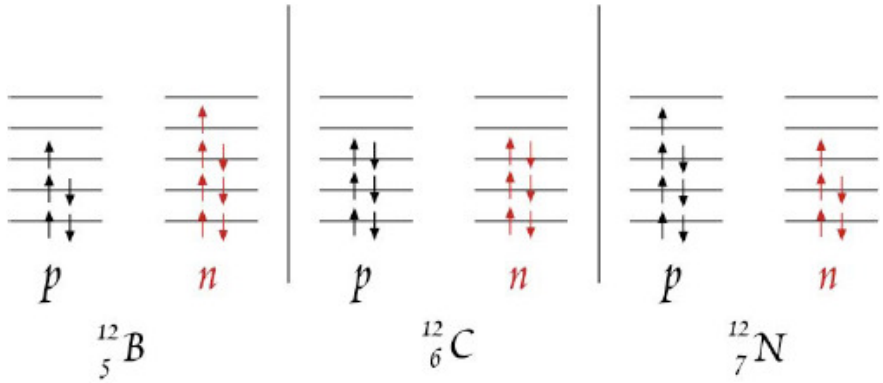
премногу стабилно, не е изненадувачки дека таквата група на честички може да постои во рамките на јадрото на родителот пред α-распадот. Емисијата на алфа честичка ја намалува масата на јадрото за збирот на масата на алфа честичката, масата еквивалентна на енергијата загубена за време на распаѓањето (вклучително и кинетичката енергија на алфа честичката, која е константна за секое распаѓање, и на емитираните гама зраци.

Излегувањето на α честичката претставува мал проблем бидејќи таа мора да ја надмине енергетската бариера (со комбинација на јака сила и кулоновско одбивање) за да излезе. На пример, α честички со енергија под 8 MeV се расејуваат од ^{238}U јадра. Сепак, α честичките се добиваат и од распаѓањето на ^{238}U јадра кои имаат енергија од само околу 4 MeV. Ова е еден пример на квантен механички ефект наречен тунелирање кој може да се разбере од она што следи. Квантна механика тврди дека ние никогаш не можеме да знаеме каде точно се наоѓа α честичката (или било која друга честичка) туку дека само ја знаеме веројатноста каде таа би можела да се наоѓа. Оваа веројатност е одредена од квадратот на брановата функција на честицата, ψ. Иако бранот е силно пригушен низ потенцијалната енергетска бариера тој има мала амплитуда надвор од јадрата од каде произлегува малата, но конечна веројатност за α честичките да се наоѓаат надвор од јадрото. Она што се случува, порано или подоцна, е дека α честичката ќе излезе од јадрото.

Алфа-распадот се случува кај јадра чии маси се над максимумот на кривата на енергијата на сврзување дадена на слика 25 (над ^{56}Fe). Многу веројатно е дека сите такви јадра се нестабилни и поврзани со алфа-распад, но времето на полуживот кај повеќето од нив се исклучително долги.

3.4.3. Бета-распад

Бета-распадот е процес во кој се менува понежот на јадрото, но не и бројот на нуклеоните. Ако на слика 27 ставиме и трета димензја која ја отсликува зависноста од енергијата на јадрото, ќе видиме дека стабилните јадра ќе се наоѓаат во една енергетска рамнина. Алфа распадот го повлекува јадрото долж ѕидовите од оската на рамнината. Бета-распадот резултира со емисијата на електрон или позитрон (позитивно наелектризиран електрон), во зависност од тоа на која страна на рамнината се наоѓа родителот. Ако се разгледаат трите јадра на слика 28 ќе се дојде до заклучок дека тие се познати како изобари заради еднаквиот број на нуклеони (12; изотопите имаат ист број на протони, а изотоните имаат ист број на неутрони). Од она што го знаеме за јадрената структура, може да се предвиди дека ^{12}C јадрото е најстабилно од дадените три, бидејќи спиновите на неутроните и протоните меѓусебно се поништуваат. Тоа и се случува, ^{12}B се распаѓа до ^{12}C со содавање и емисија на β^- честичка и претворба неутрон во протон. ^{12}N се распаѓа преку емисија β^+ и претворба на протон во неутрон.



Слика 28. Пополнети нивоа на протоните и неутроните кај ^{12}B, ^{12}C и ^{12}N.

3.4.4. Електронски зафат

Друг тип на реакција е електронскиот зафат. Ова е обратен процес на бета-распадот и има ист ефект, повеќе или помалку, како и β^+ распадот. Интересно, ова е процес во кој еден електрон се придодава на јадрото со што се добива јадро со помала маса од родителот. Масата која недостасува е претставена преку енергијата на излезното неутрино, или во некои случаи и на γ. Понекогаш, јадрото може да се распадне или преку електронски зафат, преку β^- или преку β^+ емисија. Еден пример е распаѓањето на ^{40}K, кој се распаѓа до ^{40}Ar со β^+ или со електронски зафат, или до ^{40}Ca со β^-.

β распадот и електронскиот зафат често го оставаат јадрото на ќерката во возбудена состојба. Во таков случај, тоа ќе се врати во неговата основна состојба (обично многу брзо) преку емисија на γ-зраци. Така, γ-зраците често пати го следат процесот на бета-распад. Промената на полнежот во јадрото бара преструктуирање на електроните во нивните орбитали. Оваа преуредување резултира со рендгенски зраци кои се емитират од внатрешните електрони.

3.5. Основи на радиогени геохемиски изотопи

Основната равенка на радиоактивно распаѓање е:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

λ е константа на распаѓање, која е дефинира како веројатност дека даден атом би се распаднал во некое dt време. Таа има единици на реципрочно време. Со преуредување на горната равенка се добива:

$$\int_{N_0}^{N} \frac{dN}{N} = \int_0^t -\lambda t$$

каде N_0 е бројот на атомите на радиоактивниот изотоп (или родител) присутен при време $t = 0$. со понатамошно интегрирање се добива:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

Ова може да се изрази како:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t} \qquad \text{or} \qquad N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Да претпоставиме дека сакаме да знаеме за кое време бројот на атомите од родителот ќе се намали на половина од почетниот број т.е. кога N/N_0 = ½. На таков начин горната равенка може да се преуреди:

$$\ln \frac{1}{2} = -\lambda t_{1/2} \qquad \text{or} \qquad \ln 2 = \lambda t_{1/2}$$

и конечно:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Ова е дефиницијата на полувреме на живот или време на полуживот. $t_{1/2}$.

Со распаѓањето на нуклидите на родителот се добиваат нуклиди-ќерки или радиогени јадра. Бројот на добиени ќерки е едноставно разлика помеѓу почетниот број на родителите и на останатиот број по истек на време t:

$$D = N_0 - N$$

Со замена на N_0 и внесување во горната равенка се добива:

$$D = Ne^{\lambda t} - N = N(e^{\lambda t} - 1)$$

Ова ни кажува дека бројот на произведени ќерки е функција од бројот на присутните родители и од времето.

4. Органска геохемија

4.1. Вовед

Органските соединенија се широко распространети на површината на Земјата: некои во форма на живи организми, некои се јавуваат како резултат на загадувањето, некои се лачат од живите клетки, но најголем број се продуки на изумрени организми. Без разлика на сè, сите органски супстанци можат да бидат растворливи и нерастворливи во вода. Дождот главно содржи околу 1 μg/l растворен органски јаглерод (DOC), океанот содржи околу 0,5 mg/l DOC, а почвата над 250 mg/l. Општо, нерастворливите соединенија во почвата се повеќе застапени отколку растворливите соединенија во вода.

Освен што тие имаат економска вредност бидејќи се присутни во горивата (како нафта, природен гас и јаглен) органските супстанци имаат важна улога при одредување на својствата на почвата, во распаѓањето на карпите и почвата и како важна фракција на површинскиот јаглерод кој што кружи помеѓу океаните, атмосферата, биосферата, почвата и карпите во две форми – неоргански јаглерод во карбонатите и органски јаглерод. Резервоарите на органски јаглерод (почвата и јагленот, нафтата и др.) со атмосферата разменуваат јаглерод кој е во форма на CO_2 и кој игра важна улога во регулирањето на температурата на Земјината кора. Односно, органскиот јаглерод има индиректна улога во регулацијата на климата. Од претходно кажаното можеме подобро да ги разбереме причините за проучување на органските супстанци и нивната улога во геолошките процеси.

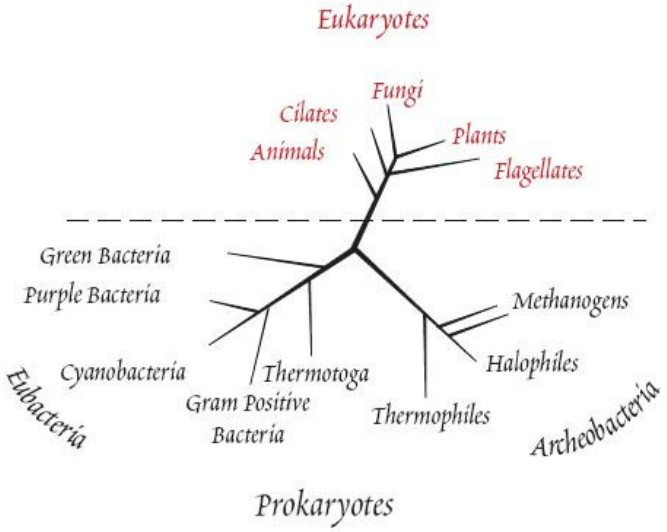
Ова поглавје е многу широко и генерално опфаќа неколку подпоглавја каде главниот акцент е ставен врз: производството на органските соединанија и како тие се користат од страна на организмите, истражување на дистрибуцијата на органските соединенија во водата и почвата, проучување на геохемиските својства и нивната улога како комплексни катализатори и апсорбенти, процесите со кој седиментниот органски материјал е вклучен во производство на енергија и хемиски ресурси како гас, масло и др.

4.2. Вовед од биолошки аспект

Живите организми се главен извор на повеќето органски супстанци во природата. Живите форми варираат и екстремно се различни, но сепак основните принципи на процесите во клетката се исти во сите организми. Така, на пример, сите ја складираат енергијата добиена преку оксидација на органските соединенија, сите содржат DNA која носи код за синтеза на протеините, и сите користат ATP како енергија за размена во внатрешноста на клетките.

Низ годините, се појавуваат различни шеми на класификација на организмите. На слика 29 е прикажано дека живите организми се поделени во три групи: археобактерии, еубактерии и еукариоти. Двете од овие групи ги сочинуваат само бактериите. Сите други организми, вклучувајќи ги сите полимолекуларни организми, влегуваат во групата на еукариотите. Археобактериите и еубактериите со едно заедничко име се викаат прокариоти. Тие се разликуваат од еукариотите во тоа што нивната DNA не е сконцентрирана во внатрешноста на јадрото со обвивка како кај еукариотите, туку DNA им е сконцентрирана на еден или повеќе региони (нуклеотиди), во клеточната течност или цитоплазмата. За разлика, DNA на еукариотите е сместена во јадрото на клетките и организирана во хромозоми. Но, и кај прокариотите и еукариотите, информационата RNA ја носи информацијата од DNA (во форма на копија од дел од DNA низата) до

рибозомите кои се составени од RNA и протеини. Во нив се синтетизираат протеините со помош на *t*-RNA од аминокиселините.



Слика 29. Филогенетска поврзаност на организмите – археобактерии и еубактериите ги сочинуваат прокариотите, а сите останати се еукариоти.

Разликата помеѓу еукариотите и прокариотите е во тоа што еукариотите содржат различно специјализирани внатреклеточни структури што, со исклучок на рибозомите, не е случај кај прокариотите. Како такви внатреклеточни структури се јавуваат: митохондриите каде се складира енергијата ослободена при оксидација на јаглехидратите, хлоропластите (во растенијата) каде се одвива фотосинтезата, Голџиевиот апарат кој е вклучен во модифицирањето на протеините и врските во нивната структура и помага при променувањето на формата на клетката овозможувајќи нејзино движење. Некои од овие органели, како митохондриите и хлоропластите имаат сопствена DNA и се слични на прокариотите. Ова е уште еден доказ дека органелите еволуирале од прокариотските клетки живеејќи во симбиоза со еукариотите како домаќини.

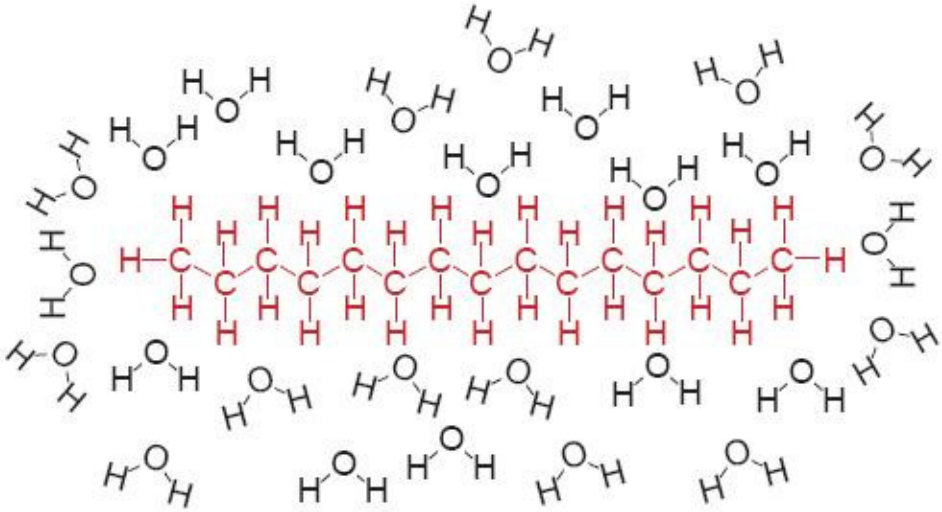
Еукариотските клетки обично имаат димензии околу 10 μm и се многу подолги од прокариотските клетки, кои обично имаат димензии од 1 μm или помалку. Еукариотите можат да се поделат на едноклеточни организми, наречени протезоми, и поликлеточни организми наречени метазони. Прокариотите, наречени и монера, се делат на еубактерии и археобактерии. Овие групи се разликуваат во ѕидовите на клетката и липидниот хемизам.

Организмите, исто така, можат да се поделат на автотрофни, кои се снабдуваат со енергија по пат на фотосинтеза или хемосинтеза, и хетеротрофни, кои се снабдуваат со енергија преку согорување на органските соединенија предходно синтетизирани од автотрофните. Сите растенија се автотрофни, а сите животни се хетеротрофни. Од бактериите има и автотрофни (како цијанобактеријата) и хетеротрофни. Иако бактериите асоцираат на нешто лошо, сепак тие се важни и играат есенцијална улога во секој екосистем – само мал дел од нив се патогени. Сите хемосинтетички организми се бактерии, како и сите анаеробни организми (способни да живееат без кислород). Бактериите играат многу важна улога во претворбата на хемиските продукти од живите организми во органски супстанци кои се дел од седиментите и почвата – што всушност претставува делот кој го проучува геохемијата. Некои бактерии редуцираат сулфати, други оксидираат сулфиди, некои произведуваат метан, други го користат. Некои бактерии го редуцираат азотот во амонијак, процес наречен азотна фиксација, други амонијакот го оксидираат до нитрат (нитрификација), а пак трети нитратот го

претвораат во азот (денитрификација). Симбиотските бактерии се неопходни во дигестивниот систем на животните. На пример, *E. Coli* во човечките црева синтетизира неколку состојки кои потоа се впиваат во цревните ѕидови. Како заклучок, бактериите и повеќето едноклеточни организми или микроби играат многу поважна улога во биогеохемискиот циклус и геохемиските процеси одошто метазоните.

4.3. Феномен на атсорпција, хидрофобен ефект и хидрофобна атсорпција

Молекулите на вода кои се наоѓаат блиску до неполарни молекули како што се долгите низи на јаглеводороди, не можат да ја ориентираат нивната поларна OH врска како што тоа го вообичаено го прават (слика 30).



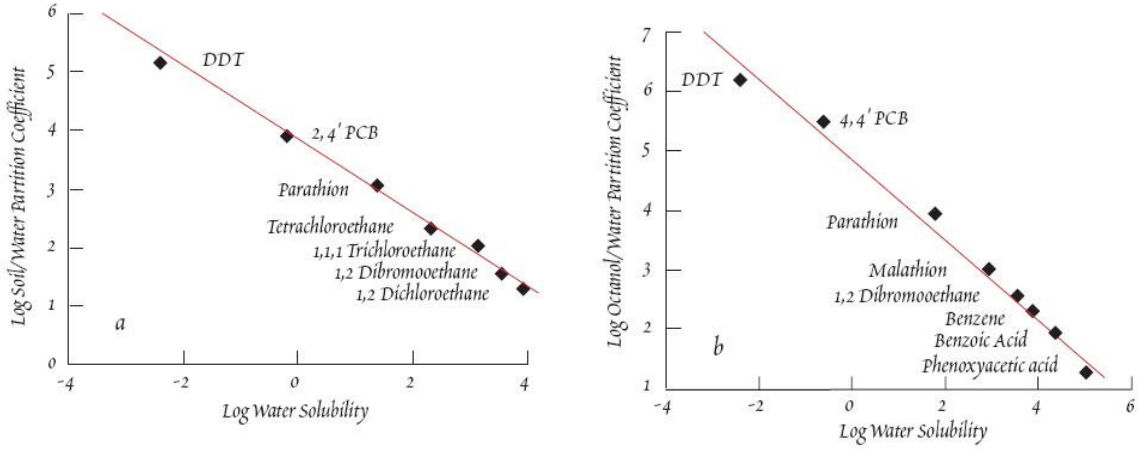
Слика 30. Отфрлување на молекулите на вода од долга, неполарна органска низа, во овој случај од *n*-алкан.

Молекулите на вода се ориентираат кон себе на начин да го намалуваат електростатското одбивање и ја минимизираат енергијата на инеракција, присуството на голема неполарни молекула е енергетски неповолно. Како резултат, растворите од такви супстанци, наречени хидрофобни, во вода се придружени со големи вредности на $\Delta H_{\text{p-p}}$ и $\Delta G_{\text{p-p}}$. Затоа, една од карактеристиките на хидрофобните супстанци е делумното, ограничено растворање во вода. Втора нивна карактеристика, кога се присутни во растворот, е што тие веднаш се апсорбирани на површината на неполарните супстанци, како на пример, на органски цврсти супстанци. Хидофобната атсорпција се разликува од другите типови на феноменот атсорпција по тоа што атсорпцијата не се случува како резултат на афинитетот кон површината на растворот, туку поради некомпатибилноста на хидрофобното соединение во вода. Кога хидрофобна молекула е поставена на површината, молекулите на вода се присутни само на едната страна, па затоа има помало попречување од стана на молекулите на вода одошто во случајот кога молекули на вода се присутни на двете страни. Енергијата на интеракција е помала кога супстанцата е поставена на површината отколку кога таа е во растворот. Други типови на атсорпција вклучуваат и електростатски или фан дер Ваалсови интеракции или образување на врски помеѓу површината и растворот. Додека електростатските и, особено, парцијалните фан дер Ваалсовите интеракции придонесуваа кон хидрофобната атсорпција, тие се од секундарно значење по прашањето на минимизирање на инеракционата енергија помеѓу растворот и водата. Хидрофобната атсорпција може да

биде опишана преку едноставен модел на распределување на хидрофобните видови помеѓу вода и апсорбентите. Распределителениот коефициент на атсорпција е дефиниран како:

$$K_p = \frac{\text{молови од сорбате/маса на цврстата супстанца}}{\text{молови од растворот/волумен на растворот}}$$

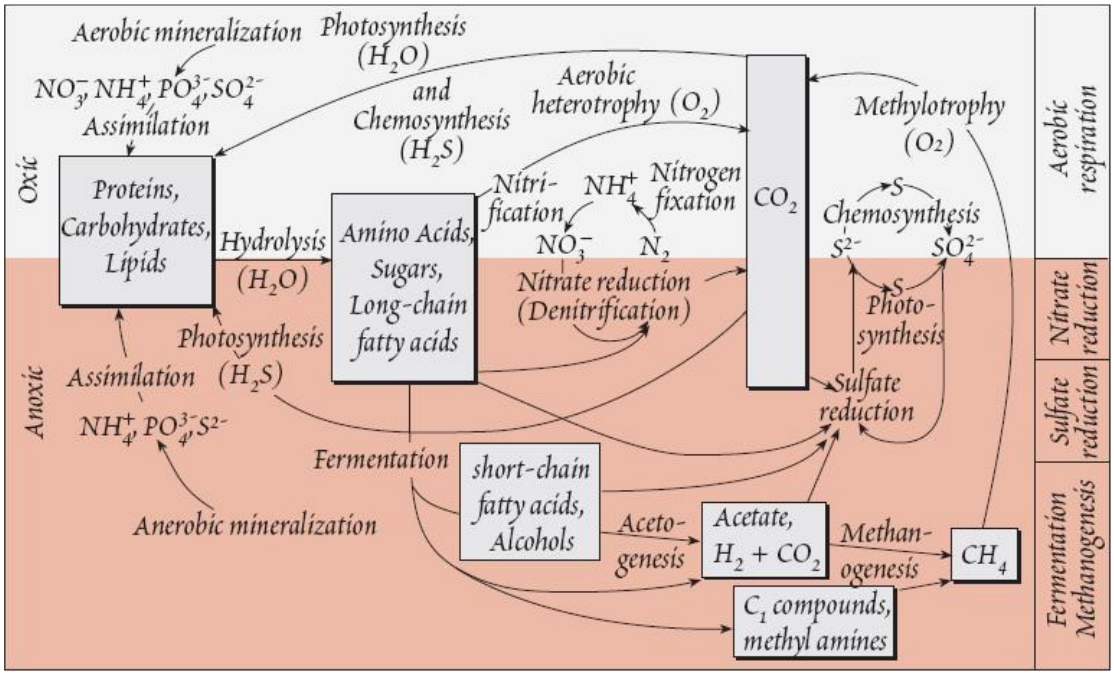
и се изразува во литар/килограм. Големината на распределителениот коефициент на атсорпција е поврзан, на едноставен начин, со растворливоста на единките во вода. Како што е илустрирано на слика 31a најмалку растворливите соединенија се најсилно атсорбирани. Растворливоста во вода на овие единки може да биде поврзан и со распределителениот коефициент на октанол-вода (слика 31b). Октанол е многу неполарна молекула, па мал дел од молекулите на течниот октанол па постои мал ред на подреденост на молекулите на течен октанол како има и во водата. Октанол/вода распределителениот коефициент е мерка за хидрофобноста на органските молекули.



Слика 31. (a) Почва/вода распределителен коефицент за повеќе органски соединенија како функција од растворливоста во вода. (b) Октанол/вода распределителен коефицент за повеќе органски соединенија како функција од растворливоста во вода.

4.4. Седиментен органски материјал и формирање на јаглен и масло

Повеќето седиментни карпи содржат мал процент на органски материи. Ова е резултат на делотворноста на животот: практично целиот органски јаглерод создаден од автотрофите е потоа оксидиран со дишењето – процес наречен реминерализација. Всушност, најголем дел од органскиот јаглерод синтетизиран во водно тело никогаш не седиментира бидејќи него го троши водната колона (столб). Органскиот јаглерод кој успева да стигне до дното е предмет на конзумација од страна на организмите кои живеат на или со седиментот. Иако, макрофауната игра улога во реминерализацијата, сепак бактериите се одговорни за поголемиот дел од неа (во почвата, печурките се често доминантни конзументи на органската материја). Концентрацијата на бактериите на површинските слоеви на крајбрежните седименти е типично околу 10^8 до 10^{10} клетки на грам сува маса. Улогата на бактериите во кружниот циклус на јаглеродот, азотот и сулфурот е сумиран на слика 32.



Слика 32. Улога на бактериите во кружниот циклус на јаглеродот, азотот и сулфурот помеѓу неоргански и различни органски форми.