

Geohemija

Dejan Prelević



Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду

[ДР РГФ]

Geohemija | Dejan Prelević || 2021 ||

<http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0005839>

Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду омогућава приступ издањима Факултета и радовима запослених доступним у слободном приступу. - Претрага репозиторијума доступна је на www.dr.rgf.bg.ac.rs

The Digital repository of The University of Belgrade Faculty of Mining and Geology archives faculty publications available in open access, as well as the employees' publications. - The Repository is available at: www.dr.rgf.bg.ac.rs

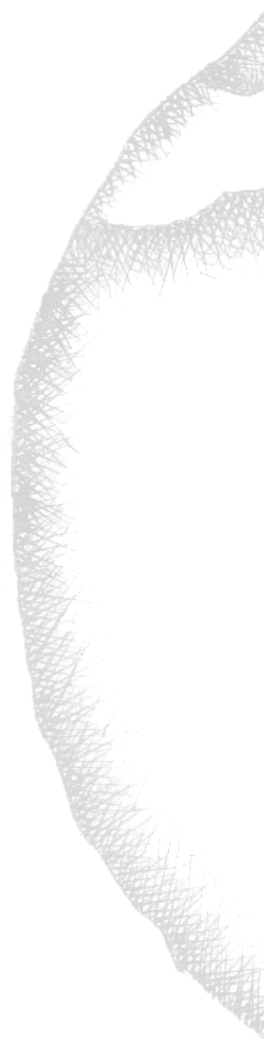


DR DEJAN PRELEVIĆ

GEOHEMIJA

BEOGRAD, 2021.

*Profesoru Zoranu Maksimoviću,
osnivaču geohemijske škole na
Univerzitetu u Beogradu*



Univerzitet u Beogradu



Rudarsko - geološki fakultet



DR DEJAN PRELEVIĆ

GEOHEMIJA

BEOGRAD, 2021.

Sadržaj

<i>Predgovor</i>	9
1. Uvod	13
1.1. Radiometrijsko datiranje najstarije kore	14
1.2. Izumiranje dinosaurusu	14
1.3. Dokazi o postojanju hidratizirane tranzicione zone u omotaču	16
2. Odnos planete Zemlje i kosmosa; procesi koji definišu sastav Zemlje	18
2.1. Nukleosinteza	19
2.2. Sastav Sunčevog sistema, sastav meteorita	23
2.3. Kosmohemijska i geohemijska klasifikacija elemenata	28
2.4. Stvaranja Sunčevog sistema	31
3. Planeta Zemlja, srednji sastav, jezgro, omotač, kora, poreklo i sastav atmosfere i hidrosfere	35
3.1. Varijacije temperature i fizičko stanje Zemlje i omotača	37
3.2. Zemljino jezgro	40
3.3. Zemljin omotač	43
3.4. Zemljina kora	49
3.5. Geohemija Zemljine okeanske kore	50
3.6. Geohemija Zemljine kontinentalne kore	51
Kada je kontinentalna kora formirana?	53
Sastav i vrste kontinentalne kore	54
Mehanizam stvaranja kontinentalne kore	56
Kontinentalna kora u Srbiji	57
3.7. Poreklo i sastav atmosfere i vode na Zemlji	61
3.8. Srednji geohemijski sastav Zemlje	64
4. Geohemija Marsa i Meseca	67
4.1. Mars	67
4.2. Mesec	68

5. Hemijski elementi, veze u kristalima, mikroelementi	71
5.1. Atom	71
5.2. Periodni sistem elemenata i geohemija	73
5.3. Priroda hemijske veze	76
Jonizaciona energija	77
Elektronegativnost po Paulingu	78
5.4. Jonski radijus, koordinacija jona u mineralima, izomorfizam	80
5.5. Ponašanje mikroelemenata, Goldšmitova pravila	85
5.6. Kompatibilni, nekompatibilni elementi, koeficijent distribucije	87
Merenje koeficijenta distribucije	89
Fizičko - hemijski faktori koji utiču na koeficijent distribucije u sistemima mineral/rastop	89
5.7. Klasifikacija mikroelemenata i prikazivanje njihove distribucije	91
Grupisanje prema položaju u periodnom sistemu	91
Grupisanje prema ponašanju u magmatskim sistemima	91
Prikazivanje distribucije mikroelemenata	93
6. Geohemija izotopa	95
6.1. Istorija izotopskih proučavanja	97
7. Geohemija radiogenih izotopa	98
7.1. Radiogeno raspadanje - teorijske osnove	98
7.2. Radiogeni izotopi u geohronologiji	101
Sistem Rb-Sr u geohronologiji	101
Sistem Sm-Nd u geohronologiji	106
Sistem K-Ar	108
Sistem Ar-Ar	112
Sistem U-Pb-Th	117
Metoda konkordije	119
7.3. Radiogeni izotopi u trasiranju: „forenzička“ geohemija	121
Sistem Rb - Sr	122
Primeri primene sistema Rb-Sr u trasiranju	125
Sistem Sm - Nd	128
Sistem U-Pb	132
8. Geohemija stabilnih izotopa	136
Merenje stabilnih izotopa i notacija	138
Izotopska frakcionacija	139
Vidovi frakcionacije stabilnih izotopa	140
8.1. Izotopi O - primena u geohemiji	141

<i>Mehanizam frakcionacije kiseoničnih izotopa</i>	142
<i>Kiseonični izotopi i klimatske promene</i>	144
8.2. <i>Izotopi S - primena u geohemiji</i>	146
<i>Mehanizmi frakcionacije sumpornih izotopa u različitim rezervoarima</i>	148
9. <i>Osnovi termodinamike</i>	150
9.1. <i>Osnovni parametri i zakoni termodinamike</i>	151
<i>Toplotni kapacitet</i>	151
<i>Prvi princip termodinamike, entalpija, toplota reakcije</i>	152
<i>Entropija sistema i drugi princip termodinamike</i>	156
<i>Treći princip termodinamike</i>	157
9.2. <i>Gibs-ova slobodna energija</i>	158
<i>Predviđanje ravnoteže asocijacije minerala pomoću Gibsove slobodne energije</i>	161
10. <i>Geohemija endogenih procesa</i>	163
10.1. <i>Magmatizam</i>	163
10.2. <i>Parametri koji utiču na varijabilnost hemizma magmatskih stena</i>	164
<i>Diferencijacija kao uzrok varijabilnosti hemizma magmatskih stena</i>	169
<i>Ponašanje mikroelemenata tokom magmatskog ciklusa</i>	169
10.3. <i>Geohemijske karakteristike magmatizma u različitim geotektonskim sredinama</i>	171
10.4. <i>Magmatizam na Balkanu</i>	174
10.5. <i>Metamorfizam</i>	175
10.6. <i>Metamorfne facije</i>	176
10.7. <i>Geohemija metamorfizma: primer subdukovane okeanske litosfere</i>	179
11. <i>Geohemija egzogenih procesa</i>	183
11.1. <i>Voda</i>	183
11.2. <i>Fizičko - hemijski faktori i procesi egzogenog ciklusa</i>	186
<i>Kiseline i baze</i>	186
<i>Koncentracija vodoničnog jona, pH</i>	187
<i>Disocijacija slabih kiselina</i>	188
<i>Hidroliza</i>	189
<i>Hidroliza silikata</i>	191
<i>Hidroliza karbonata</i>	191
<i>Oksido - redukcionni potencijal - Eh</i>	191
<i>Odnos pH-Eh</i>	194
<i>Značaj oksido - redukcionnog potencijala u egzogenom geohemijskom ciklusu</i>	196

<i>Oksidacioni potencijal tipičnih hemijskih reakcija u prirodi</i>	198
<i>Ponašanje Fe</i>	200
<i>Ponašanje Mn</i>	202
<i>Značaj jonskog potencijala elemenata u egzogenim uslovima</i>	204
12. <i>Geohemija površinskog raspadanja</i>	206
12.1. <i>Fizičko raspadanje</i>	206
12.2. <i>Hemijsko raspadanje</i>	207
<i>Procesi i agensi površinskog raspadanja</i>	207
<i>Hidroliza</i>	207
<i>Oksidacija</i>	210
12.3. <i>Procesi rastvaranja minerala tokom površinskog raspadanja</i>	211
13. <i>Geohemija mineralnih ležišta</i>	215
13.1. <i>Obrazovanje rudnih ležišta</i>	216
13.2. <i>Hidrotermalna ležišta - generalni model</i>	217
13.3. <i>Hidrotermalna ležišta - porfiriska ležišta Cu-Au-Mo</i>	218
<i>Geološka sredina u kojoj se obrazuju porfiriska ležišta</i>	220
<i>Fluid vs. rastop</i>	222
<i>Transport metala i njihova depozicija</i>	224
<i>Datiranja porfirskih ležišta: sistem Re-Os</i>	228
<i>Porfiriska Cu-Ag ležišta u Srbiji</i>	228
13.4. <i>Niskotemperaturna hidrotermalna ležišta Pb-Zn u sedimentnim stenama</i>	229
<i>Niskotemperaturna hidrotermalna ležišta</i>	230
<i>Pb-Zn u Srbiji: Bobija</i>	
<i>Temperature stvaranja i poreklo S i metala u mineralizaciji na Bobiji</i>	232
13.5. <i>Ležišta dijamanata</i>	233
<i>Geneza dijamanata u litosferskom omotaču</i>	234
<i>Fugacitet kiseonika</i>	236
<i>Transport dijamanata</i>	237
13.6. <i>Ležišta boksita</i>	239
<i>Mediterranski boksiti</i>	241
<i>ERZ u boksitima</i>	242
14. <i>Geohemija odabranih hemijskih elemenata</i>	245
14.1. <i>Geohemija alkalnih metala</i>	245
<i>Rasprostranjenost i geohemijski karakter</i>	245
<i>Natrijum i kalijum</i>	246
<i>Natrijum i kalijum u endogenim uslovima</i>	246
<i>Natrijum i kalijum u egzogenim uslovima</i>	248
<i>Litijum</i>	250
<i>Rasprostranjenost i geohemijski karakter</i>	251
<i>Litijum u endogenim uslovima</i>	251

<i>Litijum u egzogenim uslovima</i>	252
<i>Rubidijum i cezijum</i>	252
<i>Rasprostranjenost i geohemijski karakter</i>	253
<i>Rubidijum i cezijum u endogenim uslovima</i>	253
<i>Rubidijum i cezijum u egzogenim uslovima</i>	254
<i>Ponašanje alkalnih metala u biosferi</i>	254
14.2. <i>Geohemija zemnoalkalnih metala</i>	255
<i>Rasprostranjenost i geohemijski karakter</i>	255
<i>Magnezijum i kalcijum</i>	255
<i>Magnezijum i kalcijum u endogenim uslovima</i>	255
<i>Magnezijum i kalcijum u egzogenim uslovima</i>	256
<i>Stroncijum i barijum</i>	258
<i>Stroncijum i barijum u endogenim uslovima</i>	258
<i>Stroncijum i barijum u egzogenim uslovima</i>	259
14.3. <i>Geohemija aluminijuma</i>	260
<i>Aluminijum u endogenim uslovima</i>	260
<i>Aluminijum u egzogenim uslovima</i>	261
14.4. <i>Geohemija gvožđa i prelaznih metala</i>	262
<i>Gvožđe</i>	262
<i>Rasprostranjenost i geohemijski karakter</i>	262
<i>Gvožđe u endogenim uslovima</i>	263
<i>Gvožđe u egzogenim uslovima</i>	265
14.5. <i>Geohemija elemenata retkih zemalja:</i>	
<i>skandijum, itrijum i lantanidi</i>	266
<i>Prezentacija podataka ERZ</i>	267
<i>Interpretacija rezultata sadržaja ERZ</i>	268
<i>Frakcionacija lakih ERZ</i>	269
<i>Europijumova anomalija</i>	269
<i>Obogaćenje srednjih ERZ</i>	269
<i>Literatura</i>	270
<i>Indeks</i>	285

Predgovor

Prošlo je više od pedeset godina od kada je Prof. Zoran Maksimović napisao prvi i jedini udžbenik geohemije¹ na srpskom jeziku. Činjenica da se on sve do nedavno koristio u nastavi studenata na osnovnim studijama Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu nametala je obavezu da se što pre pristupi izradi savremenog udžbenika koji će biti u skladu sa potrebama vremena u kome je geohemija izrasla u jednu od naznačajnijih grana geologije. U skladu sa tim, ovaj tekst je zasnovan na kursu iz geohemije koji sam predavao na osnovnim studijama ovog fakulteta u poslednje 4 godine i koji je nastao kao rezultat brojnih bilješki i kratkih poglavlja koja su deljena studentima.

Geohemija je jedna od najmlađih grana geoloških nauka koja je u poslednjih sedamdesetak godina videla izuzetan napredak pre svega zahvaljujući ubrzanom tehnološkom razvoju i značajnom ulaganju u istraživanja, naročito u zapadnim zemljama a u poslednjih dvadesetak godina i u Kini. Geohemija je omogućila ostvarenje želje da se geologija učini kvantitativnijom i dovela do širokog uključivanja hemije, fizike i matematike - takozvanih "bazičnih" nauka - u rešavanje geoloških problema. Upravo ta činjenica predstavlja i glavni izazov kada je u pitanju dizajniranje kursa na osnovnim studijama iz geohemije i udžbenika koji bi ga pratio. Naime, u objašnjenju brojnih geohemijskih koncepata potrebno je naći preko potrebnu ravnotežu između dugih hemijskih, fizičkih i matematičkih argumenata po pravilu lišenih geoloških referenci, i čisto geoloških opservacija koje su često deskriptivne i neretko subjektivne.

Udžbenik koji je pred vama predstavlja moj pokušaj da na sveobuhvatan način studentima koji se po prvi put upoznaju sa geohemijom prikažem njene osnovne koncepte i principe, kao i da im prezentiram neke od glavnih geohemijskih alata koji se primenjuju u prirodnim naukama. Knjiga se sastoji od četrnaest poglavlja koja su poređana u pet celina. Uvodni deo prikazuje izbor tri geohemijska otkrića za koje sam smatrao da predstavljaju najznačajniji doprinos geohemije prirodnim naukama. Ovaj po malo nekonvencionalni uvod predstavlja pokušaj da studentima naglasim koje bi to informacije morale da postanu deo njihovog

¹ Na ovom linku se nalazi digitalizovani primerak ovog udžbenika:

<https://www.dropbox.com/s/9gd6jahb7sl2ip7/Geohemija%20skripta-Zoran%20Maksimovi%C4%87.pdf?dl=0>

opšteg obrazovanja bez obzira na to kojom se geološkom problematikom bavili u budućnosti. U poglavljima **2 - 4** bavimo se geohemijskim aspektima početka sveta, formiranja Sunčevog sistema i Zemlje. Zatim nas put vodi kroz našu planetu, od jezgra preko omotača, kore pa sve do okeana i atmosfere. U poglavljima **5 - 9** predstavljen je kompletan set geohemijskih alata koji se koriste u rešavanju geoloških problema; oni uključuju hemijske elemente (u makro - i mikro - koncentracijama), radiogene i stabilne izotope kao i osnovne principe termodinamike. U poglavljima **10 - 12**, delimično koristeći alate sa kojima smo se prethodno upoznali, bavimo se geohemijskim aspektima endogenih i egzogenih procesa, uključujući magmatizam, metamorfizam, procesima u vodenim rastvorima i površinskim raspadanjem. Poglavlje **13** posvećeno je geohemiji mineralnih ležišta. Koristeći osnovne geohemijske alate, dat je nešto obimniji prikaz ključnih faza formiranja nekoliko glavnih tipova mineralnih ležišta. Ideja je da se odabirom onih genetskih tipova ležišta koji su mahom prisutni na Balkanu ilustruju procesi koji dovode do obrazovanja rudnih tela. Završni odeljak, poglavlje **14**, prikazuje većinu geološki relevantnih hemijskih elemenata; informacije koje su date uključuju njihovu obilnost u različitim geohemijskim rezervoarima i zakonitosti kojima se rukovode.

Čitaocima moram upozoriti da ova knjiga ne predstavlja ništa više nego uvod u izuzetno složenu i obimnu temu, prikazujući materijal koji pruža dovoljno osnova da studente osnovnih studija naoruža fundamentalnim poznavanjem geohemijskih koncepata. Ipak, knjiga se ne može čitati bez uloženog dodatnog napora u vidu traganja za razumevanjem principa i teorija koji nisu objašnjeni u njoj; upućivanje na spoljašnje linkove koji u najvećem broju slučajeva vode ka vikipediji jeste pokušaj da čitaocima donekle olakšam put do relevantnih podataka. Moj cilj je bio da kao rezultat toga ovo štivo omogući studentima čitanje savremenih geohemijskih tekstova sa razumevanjem i zadovoljstvom uz minimalnu količinu frustracije. Koliko sam uspeo u tome vrlo brzo će pokazati vreme koje dolazi u kome će studenti demonstrirati upotrebljivost ovog teksta u savladavanju zadatog gradiva. To će takođe odrediti i dužinu čitalačkog života ovoj knjizi, kao i potrebu za pristupanjem izradi poboljšanog izdanja.

Nekoliko je izuzetnih udžbenika predstavljalo inspiraciju i uzor prilikom izrade ovog teksta, između ostalih „Geochemistry“ Viliijema Vajta (William M. White), „Introduction to Geochemistry“ Konrada Krauskofa (Konrad B. Krauskopf) i „Chemical Fundamentals of Geology and Environmental Geoscience“ Robina Gila (Robin Gill). Od tekstova na srpskom jeziku, naročito bih naglasio udžbenik „Magmatizam i metamorfizam, geohemijsko-geodinamička perspektiva“, kolega Vladice Cvetkovića, Kristine Šarić i Ane Mladenović, koji toplo preporučujem čitaocima koji tragaju za sveobuhvatnim informacijama o geohemijskim aspektima endogenog ciklusa. Ova knjiga promenila je paradigmu prezentiranja kompleksne veze petrologije i geohemije sa geodinamikom u srpskoj geološkoj literaturi, odbacivši puko nabranje činjenica i insistirajući na njihovom suštinskom povezivanju - što predstavlja ideal koji sam i ja pokušao da dosegнем u svom tekstu.

Mnogim kolegama i studentima dugujem neizmernu zahvalnost zbog korisnih saveta i ohrabrenja koje su mi upućivali tokom pisanja ove knjige, a posebno Vladići Cvetkoviću, Vidojku Joviću, Kristini Šarić, Kristijanu Sokolu, Ani Mladenović, Ireni Petrović-Prelević i drugima. Ipak, za sve greške i nedostatke ove knjige odgovoran sam samo ja.

1. Uvod

Prema opšteprihvaćenoj definiciji, geohemija je nauka koja se bavi određivanjem relativne i apsolutne zastupljenosti hemijskih elemenata i njihovih izotopa, raspodelom elemenata u različitim sferama Zemlje (litosferi, hidrosferi, biosferi i atmosferi) i otkrivanjem zakona i principa koji upravljaju njihovim odnosima i raspodelom. Geohemija primenjuje hemijske metode i veštine u cilju rešavanja različitih problema geonauka i srodnih naučnih disciplina. Geohemijski alati se koriste radi razumevanja geodinamičkih procesa, redistribucije materijala između različitih georezervoara, evolucije života i klime na Zemlji. Vremenom, ciljevi geohemije su usloveli njenu diversifikaciju pa je tako došlo do razvoja kosmochemije, hidrogeohemije, atmogeochemije, geohemije zemljišta, biogeochemije itd.

Termin „geohemija“ prvi je uveo švajcarski hemičar Kristijan Fridrih Šonbajn (Christian Friedrich Schonbein) 1838. godine, kada je predložio da je geohemija zapravo „brak“ između geologije i hemije. Imajući u vidu da je Zemlja deo porodice nebeskih tela koja okružuju Sunce i koja su nastala istovremeno kada i naša planeta, područje geohemije obuhvata celokupni Sunčev sistem.

Napredak geohemijskih istraživanja naročito je vidljiv u drugoj polovini dvadesetog veka kada je geohemija postala dominantna grana geoloških nauka. Tome je svakako doprineo izuzetan napredak tehnologija i analitičkih metoda koje se koriste u geohemiji. Mnogo od onoga što znamo o tome kako je nastala Zemlja i Sunčev sistem rezultat je geohemijskih istraživanja meteorita. Koristeći radiometrijsko datiranje, možemo kvantifikovati geološko vreme sa neverovatnom preciznošću. Koristeći geohemiju možemo utvrditi dubine i temperature magmatskih ognjišta u dubokim delovima kore. Zahvaljujući geohemiji, takođe, poznate su nam temperature i pritisci na kojima se stvaraju razne metamorfne stene. Brzina uzdizanja planinskih venaca danas je poznata kroz korišćenje čitavog niza kosmogenih izotopa. Takođe, korišćenjem geohemijskih metoda naučili smo kada se formirala Zemljina atmosfera i kako je ona evoluirala. Konačno, sami dokazi koje imamo da je najraniji život postojao pre 3.8 Ga², nisu predstavljeni fosilizovanim ostacima živih bića, već predstavljaju geohemijske tragove života koje su ovi organizmi ostavili. Ukratko, svaki deo nauke o Zemlji je napredovao razvojem geohemije.

U sledećim odeljcima biće prikazan izbor tri geohemijska otkrića za koje autor smatra da predstavljaju najznačajniji doprinos geohemije prirodnim naukama. Jasno je da je ovaj izbor krajnje subjektivan, a na čitaocu je da sam proceni koja otkrića su možda više zaslužila da se nađu u ovom izboru.

² Ga = milijarda godina - *giga - annum* - uobičajeno je da Ga označava starost nekog događaja ili geološkog materijala u milijardama godina (engl. billion years ago); Ma označava starost u milionima godina (engl. milion years ago).

1.1. Radiometrijsko datiranje najstarije kore

Razvoj radiometrijskog datiranja svakako predstavlja najveći doprinos geohemije prirodnim naukama. Zahvaljujući geohemijskim metodama, današnja geohronologija je u mogućnosti da za neki geološki događaj utvrdi starost sa preciznošću koja je do pre pedesetak godina bila nezamisliva, a koju omogućavaju današnji analitički geohemijski instrumenti kao što je na primer jonska mikrosonda (Ion microprobe analyser). Time je apsolutno radiometrijsko datiranje u potpunosti preuzelo primat u geohronologiji od paleontoloških metoda. Glavni koncepti i tehnike radiometrijskog datiranja biće prikazani kasnije u knjizi, a ovde ćemo se samo osvrnuti na otkriće najstarijih cirkona na našoj planeti zahvaljujući kojima je sa sigurnošću utvrđena minimalna starost Zemljine kore, a samim tim i početak geološkog vremena planete.

Pitanje apsolutne starosti naše planete u samoj je suštini prirodnih nauka. Zemljina kontinentalna kora predstavlja najdostupniju geološku sferu i bila je predmet radiometrijskih ispitivanja od samog početka razvoja ovih metoda. Ipak, nije se ojednom došlo do ovih podataka, put je bio mukotrpan, a možda još traje. Naime, svako malo, naučna zajednica biva iznenađena novim uzbudljivim nalazima koji se s vremena na vreme pojavljuju o sve starijim stenama i mineralima. Tako je 2001. godine otkriće kolega iz Australije, USA i Engleske (Wilde et al., 2001) uzburkalo naučnu ali i širu javnost (Slika 1.1.). Naime, oni su istraživali konglomerate iz poznate formacije (Džek Hils) na zapadu Australije, i utvrdili da neki kristali cirkona koje su separisali iz ovih stena pokazuju starost od oko 4.4 Ga. Ovo otkriće je odjeknulo kao bomba, jer se dugo smatralo da ne postoji materijal na našoj planeti koji je stariji od 4.0 Ga zbog činjenice da je Zemlja u periodu od formiranja pre oko 4.55 Ga do 4.03 Ga pretrpela intenzivno bombardovanje meteoritima. Štaviše, rafiniranim analitičkim metodama, istraživači su utvrdili da je već u to vreme postojala kontinentalna kora koja je ovičavala okeanska prostranstva na Zemlji, možda slično današnjim kontinentima.



Slika 1.1. Naslovnica časopisa Nature iz januara 2001. gde je objavljen rad o najstarijim cirkonima na Zemlji (<https://www.nature.com/articles/35051550>)

1.2. Izumiranje dinosaurususa

„Toga dana pre 65 Ma, jedna kometa ili asteroid dimenzija oko deset kilometara u prečniku i energijom koja je imala razornu moć veću od sto miliona vodoničnih bombi približavala se Zemlji nagoveštavajući skori Armagedon. Svet s kraja mezozoika živeo je svoj milionima godina miran život, ne sluteći kakva ga katastrofa očekuje ...“

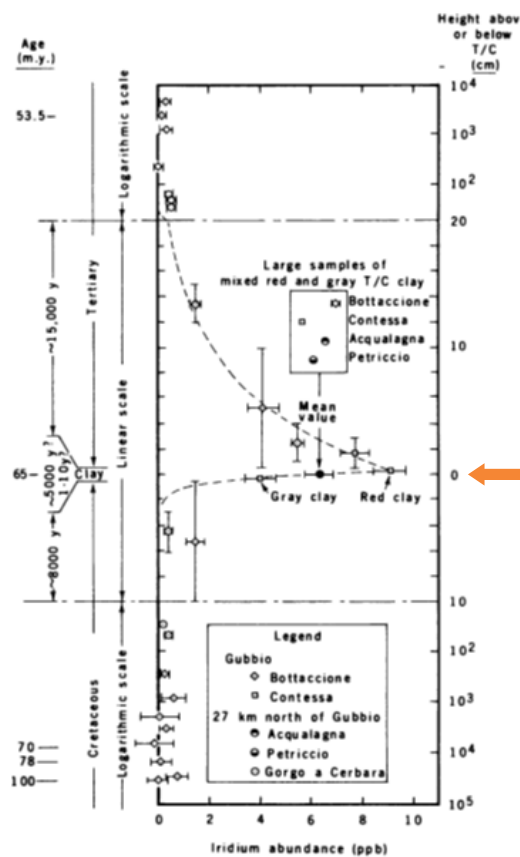
Ovo nije sinopsis nekog Holivudskog blokbastera, to je mali odlomak iz knjige poznatog geologa Valtera Alvareza (Walter Alvarez) „T.rex and the Crater of Doom“ koja je objavljena 1997. godine. Ova knjiga popularne nauke sa elementima avanture i horora, rezultat je intenzivnih istraživanja koje je prof. Alvarez sa svojim saradnicima (između ostalih je u timu bio i njegov otac Luis koji je bio fizičar, dobitnik Nobelove nagrade) vodio osamdesetih godina prošlog veka, a koja su objavljena u vrhunskim časopisima.

A model kaže da je pre šezdeset pet miliona godina, kometa ili asteroid veći od Mt. Everesta udario u Zemlju, izazvavši džinovski cunami i tzv. nuklearnu noć i hladnoću, za kojom su došle dugotrajne vrućine, suše i šumski požari kao posledica efekta staklene bašte. Sve ovo je imalo za posledicu da polovina rodova biljaka i životinja, od kojih su najprominentniji svakako dinosaurusi, nestane sa lica Zemlje. A glavni dokazi kojima su se istraživači vodili su upravo geohemijski podaci. I to podaci o sadržaju jednog elementa iz grupe platinida, iridijuma (Ir), u slojevima sedimenata na granici kreda - tercijar (K-T granica) (Alvarez et al., 1980). Naime, otkriveno je da sedimentni slojevi pronađeni širom sveta te starosti, osim toga što nemaju fosile, sadrže koncentracije iridijuma višestruko veće od normalnog sadržaja u Zemljinoj kori (30 puta više Ir od prosečnog sadržaja u kontinentalnoj kori u Italiji i 160 puta u Stevnsu na Danskom ostrvu Zeland) (Slika 1.2.). Iridijum je izuzetno redak u Zemljinoj kori, jer je siderofilni element³, i zato se njegov najveći deo zajedno sa gvožđem izdvojio formirajući Zemljino jezgro tokom planetarne diferencijacije (o tome će biti uskoro reči u knjizi). Međutim, asteroidi i komete su u značajnoj meri obogaćeni ovim elementom, što je navelo istraživače na ideju o ekstraterestrijalnom poreklu obogaćenja Ir u slojevima sedimenata na K-T granici.

Danas je široko prihvaćeno da je za izumiranje dinosaurusu na granici kreda - tercijar odgovoran upravo udar asteroida ili komete. Ova kontroverzna i široko napadana hipoteza tokom 1980-ih godina, dobila je potvrdu otkrićem gigantskog udarnog kratera Chickulub čije je postojanje i predvidela, zakopanog duboko ispod mlađih slojeva na severnoj obali poluostrva Jukatan u Meksiku⁴. Krater Chickulub pronašli su meksički geolozi još 1950. godine, ali je ostao gotovo nepoznat naučnicima do 1991. godine, kada je prepoznat kao najveći udarni krater na našoj planeti, koji potiče upravo iz vremena velikog izumiranja pre šezdeset pet miliona godina. Geologija i paleontologija, nauke koje su dugo držale da su sve promene u istoriji Zemlje bile mirne i postepene, bile su tada primorane da prepoznaju kritičnu ulogu koju su igrale retke, ali razorne katastrofe poput ovog udara ekstraterestrijalnog objekta koji je ubio dinosauruse (Schulte et al., 2010).

3 Siderofilni elementi su oni koji imaju geohemijski afinitet prema gvožđu što znači da se u svim geohemijskim rezervoarima pojavljuju zajedno sa njim. Detalji o klasifikacijama hemijskih elemenata koje su zasnovane na njihovom geohemijskom ponašanju biće, naravno, prikazani kasnije u knjizi.

4 https://sr.wikipedia.org/sr-ec/%D0%9A%D1%80%D0%B0%D1%82%D0%B5%D1%80_%D0%A7%D0%B8%D0%BA%D1%81%D1%83%D0%BB%D1%83%D0%B1



Slika 1.2. Originalni dijagram iz rada objavljenog 1980. god. u časopisu Science, koji na x - osi ima koncentraciju Ir, a na y - osi starost ispitivanih sedimenata na sintetskom profilu ispod i iznad K-T granice u sedimentima u Italiji, Danskoj i Novom Zelandu (Alvarez et al., 1980). Strelica označava samu K-T granicu.

1.3. Dokazi o postojanju hidratisane tranzicione zone u omotaču

Poreklo vode na Zemlji je još jedno fundamentalno pitanje koje je od vjkada zaokupljalo pažnju mislećih ljudi i naučnika. Model koji objašnjava poreklo Sunčevog sistema i planeta u njemu, podrazumeva da je nakon akrecije hondritskog materijala pre oko 4.55 Ga, voda na Zemlji bila smeštena dominantno u omotaču odakle je preko vulkanskih emanacija dospela na površinu. Još sredinom prošlog veka pojavile su se prve ideje da se u dubokim delovima omotača nalazi značajna količina vode, i da je kapacitet njenog skladištenja na dubinama između 410 i 660 kilometara u tranzicionoj zoni, potencijalno jako veliki (Ringwood, 1975). Ova hipoteza se bazirala na dokazanoj stabilnosti polimorfa olivina na visokim pritiscima - vadsleiita i ringvudita - koji mogu da uključe u svoju kristalnu rešetku i do 2.5 % vode (Smyth, 1994). Međutim, tek nedavno je potvrđeno da se ovi minerali koji nikada

nisu nađeni u prirodi, zapravo i nalaze na toj dubini u omotaču. Naime, 2014. godine, internacionalna grupa istraživača na čelu sa Grem Pirsonom (Graham Person) po prvi put je pružila dokaze o postojanju ovih minerala: oni su pronašli ringvudit kao uklopak u dijamantu iz nanosnog ležišta Juine u Brazilu (Pearson et al., 2014). Sam uklopak je izuzetno mali (šezdesetak mikrometara), tako da su istraživanja morala da uključe najsofisticiranije mineraloške i geohemijske, uglavnom spektroskopske metode, da bi se utvrdio njegov sastav. Vest o ovom otkriću brzo je obišla planetu, i našla se i u domaćim medijima u Srbiji. Tako u martu 2014. godine B92⁵, citirajući Rojters, javlja o ovom otkriću bombastičnim naslovom: Utroba Zemlje krije ogromne zalihe vode? Još bombastičnije javili su o otkriću strani mediji, tako da se na slici 1.3. može pročitati stranica posvećena toj vesti u online časopisu „The Register“, gde se ovaj dijamant u kome je nađen uklopak ringvudita naziva „satanski“.

SCIENCE

SATANIC 'HELL DIAMOND' tells of sunless subterranean sea

Scientists get answers from green gem inside ugly sparkler

By Brid-Aine Parnell, 13 Mar 2014

Follow 797 followers

47

Adaptable System Recovery (ASR) for Linux virtual machines

For years scientists have theorised about the amount of water locked in the Earth's infernally hot depths, frustrated at not being able to get at a sample. Now geologists claim to be closer to an answer – thanks to a single ugly diamond found in Brazil.

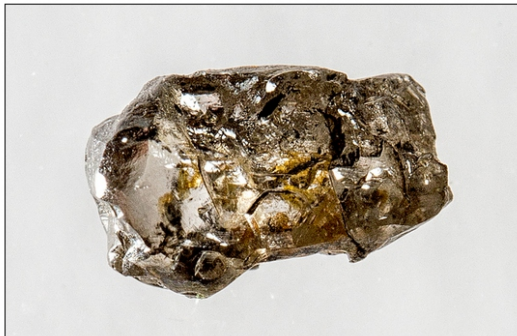
RELATED STORIES

GIGANT FLESH-EATING DEVIL CHICKENS roamed North Dakota

Dark matter killed the dinosaurs, boffins suggest

Vid Doomed Cassiopeia star was sushed just before deadly supernova blast

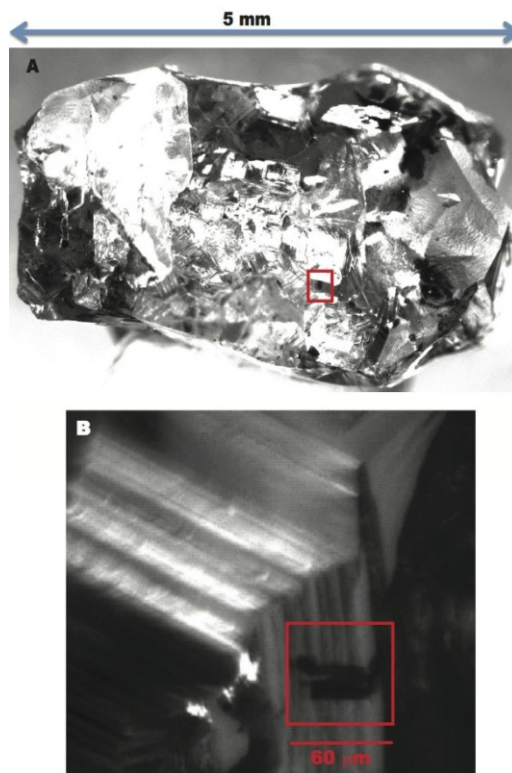
Los Angeles' weather is just like MORDOR, says Brit climate prof



The brownish gem – bought for about \$20 but of inestimable scientific value – has given researchers the first ever terrestrial sample of a rare mineral known as ringwoodite – the highest pressure high-pressure polymorph of olivine currently known to exist.



Analysis of the tiny sample of ringwoodite within the olivine gem shows that it



Slika 1.3. Stranica vesti sa portala „The Register“ na kome je objavljena vest o otkriću ringvudita⁶.

5 https://www.b92.net/zivot/vesti.php?yyyy=2014&mm=03&dd=13&nav_id=823484

6 https://www.theregister.com/2014/03/13/mineral_water_earth_core/

5. Hemijski elementi, veze u kristalima, mikroelementi

Mnoga važna svojstva geoloških materijala direktna su posledica njihovog hemijskog sastava odnosno prisustva atoma hemijskih elemenata od kojih su napravljeni, kao i hemijskih veza koje drže ove atome zajedno. Na primer, geometrija lavičnog toka zavisi od viskoziteta lave: bazaltne lave niskog viskoziteta brzo se kreću i formiraju tokove koji relativno brzo mogu preći velike udaljenosti i biti male moćnosti (male debljine); vulkani izgrađeni od bazaltskih tokova - takozvani vulkanski štitovi, kao što su Havajska ostrva, karakterišu se veoma blagim kosinama. S druge strane dacitska ili riolitska lava, imaju mnogo veći viskozitet i tendenciju da formiraju tzv. dome, odnosno vulkanska (ekstruzivna) tela značajno veće moćnosti. Kada se spustimo na atomski nivo i posmatramo ove različite vrste lave, uočavamo da je njihov viskozitet određen načinom vezivanja koje drži pojedine atome zajedno, i koje, opet, zavisi od dominantnih tipova prisutnih atoma. Na primer, atomske karakteristike silicijuma (Si) su takve da su rastopi bogati SiO_2 (dacit i riolit, 65 - 75% SiO_2) mnogo viskoziji od lava siromašnih ovom komponentom (bazalt, 45 - 52% SiO_2). To je zbog toga što su veze između Si i O u SiO_4 tetraedrima veoma jake. SiO_4 tetraedri predstavljaju osnovnu jedinicu silikatne strukture koja opstaje čak i kada je tečno agregatno stanje u pitanju. Na taj način, atomske interakcije na sub - nanometarskom nivou direktno utiču na kilometarske geološke strukture, koje su, dakle, nekih 10^{13} puta veće.

5.1. Atom

Svaki atom se sastoji iz: i) jezgra u centru, koje čini gotovo njegovu kompletnu masu, i koje je sastavljeno od različitih nukleona (pozitivno naelektrisanih protona i neutralnih neutrona), i ii) elektrona koji kruže oko jezgra na određenim rastojanjima i po definisanim orbitalama.

Jezgro predstavlja izvanredno gusto stanje materije, koje koncentriše svo pozitivno naelektrisanje atoma, a koje je proporcionalno broju protona koji sadrži. Svojstva bilo kog atoma određuje broj protona (pozitivno naelektrisani nukleoni) u jezgru koji je poznat kao atomski broj Z. Vrednost Z identifikuje hemijski element kome atom pripada i definiše njegovo mesto u periodnom sistemu. Osim protona, atom čine neutroni (čestice neutralnog naelektrisanja), čiji broj određuje izotop elementa. Zbir protona i neutrona u nekom elementu određuje njegov maseni broj. Zbog toga što su mase atoma izuzetno male (reda veličine 10^{-27} kg), one se izražavaju kao relativna atomska masa koja pokazuje koliko je puta prosečna masa atoma nekog elementa veća od 1/12 mase atoma ugljenikovog izotopa ^{12}C . Avogadrov broj predstavlja broj atoma sadržanih u 12 grama ^{12}C .

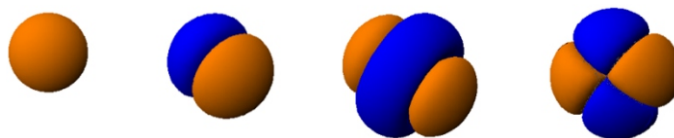
Pozitivni naboj jezgra (Z+) je neutralizovan oblakom Z elektrona (negativno naelektrisane čestice) koje okružuju jezgro, i koji su kreću po putanjama i rastojanju koje se nazivaju orbitale. Elektroni su unutar ovih orbitala stabilizovani elektrostatičkom privlačnošću sa

pozitivno naelektrisanim jezgrom. Kada je atom neutralan i ne nosi električni naboj, tada on sadrži jednak broj protona i elektrona. Masa protona je 1836 puta veća od mase elektrona.

Hemijska svojstva elemenata su u najvećoj meri određena brojem elektrona koji se nalaze u njihovoj najudaljenijoj, valentnoj, elektronskoj ljusci (orbitali) što takođe diktira i način kako taj atom „komunicira“ sa drugim atomima u okruženju. Kada atomi zahvataju elektrone koji se smeštaju najčešće u poslednjoj orbitali, oni tada dobijaju negativno naelektrisanje i postaju *anjoni*. S druge strane, pozitivno naelektrisani *katjoni* se formiraju kada atomi otpuštaju elektrone. Preko naelektrisanja jona atomi formiraju hemijske veze i udružuju se u jedinjenja u različitim agregatnim stanjima.

Orbitale po kojima kruže elektroni oko jezgra zapravo predstavljaju „prostore“ u kojima se oni nalaze sa statistički najvećom verovatnoćom. Ove orbitale definisane su energijom kojom su elektroni vezani za jezgro, zbog čega se one kolokvijalno nazivaju „energetske orbitale“. Elektroni mogu da prelaze sa jedne na drugu orbitalu, odnosno sa jednog nivoa energije na drugi. Kvantna mehanika objašnjava da se u ovim orbitalama nalaze elektroni čija se energija distribuira diskretno, tj. na odvojenim nivoima. Različiti tipovi elektronskih orbitala označavaju se preko skupa celih brojeva poznatih kao kvantni brojevi:

1. n - Prvi kvantni broj definiše opšti nivo energije elektrona odn. generalnu udaljenost od jezgra; može imati pozitivne vrednosti 1, 2, 3, itd. On definiše energetske nivoe glavne elektronske ljuske i ponekad je predstavljen slovima K, L, M, itd.
2. l - Drugi kvantni broj definiše podorbitalu odnosno oblik orbitale; označava se sa s, p, d, f... (ili bročanim vrednostima od 0 do $n - 1$) (Slika 5.1.).
3. m_l - Treći kvantni broj poznat je kao magnetni kvantni broj; definiše orijentaciju kretanja elektrona u prostoru određene orbite; kretanje elektrona u orbitalama koje imaju polarni ($l = 1$) ili detelinski ($l = 2$) oblik i mogu biti usmereni u različitim smerovima.
4. m_s - Četvrti kvantni broj poznat kao magnetni spin - jedini se ne odnosi na orbitalu već na elektron (+1/2 ili -1/2), odnosno na pravac spina elektrona oko njegove vlastite ose.



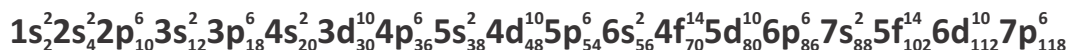
Slika 5.1. Primeri različitih oblika podorbitala s, p, d i f, definisanih drugim kvantnim brojem. Nacrtao pomoću programa Orbital Viewer³⁶.

³⁶ <https://www.orbitals.com/orb/ov.htm>

Prema prvom Paulijevom principu, ne mogu da postoje dva elektrona u jednom atomu sa istom kombinacijom sva četiri kvantna broja. Imajući to u vidu, moguće je definisati elektronsku konfiguraciju svakog elementa u periodnom sistemu dodeljivanjem jedinstvene kombinacije kvantnih brojeva (Tabela 5.1).

Tabela 5.1. Elektronska konfiguracija elemenata od H do Na (tabela); dole, ispod tabele je šematski prikaz popune elektronskih orbitala elemenata u periodnom sistemu sa potpuno popunjenim s, p, d i f podorbitalama; arapski brojevi označavaju glavni kvantni broj (n); brojevi u indeksu označavaju atomske brojeve elemenata, a u eksponentu broj elektrona u spoljašnjoj elektronskoj ljusci. Ovako su prikazani prvo He, zatim Be, Ne, Mg, Ar itd.

Element	Kolona	n	l	M ₁	M ₂	Konfiguracija
H	I	1	0	0	+1/2	1s ¹
He	VIII	1	0	0	-1/2	1s ²
Li	I	2	0	0	+1/2	(He) 2s ¹
Be	II	2	0	0	-1.2	(He) 2s ²
B	III	2	1	-1	+1/2	(He) 2s ² 2p ¹
C	IV	2	1	-1	-1/2	(He) 2s ² 2p ²
N	V	2	1	0	+1/2	(He) 2s ² 2p ³
O	VI	2	1	0	-1.2	(He) 2s ² 2p ⁴
F	VII	2	1	+1	+1/2	(He) 2s ² 2p ⁵
Ne	VIII	2	1	+1	-1.2	(He) 2s ² 2p ⁶
Na	I	2	0	0	+1/2	(Ne) 3s ¹



5.2. Periodni sistem elemenata i geochemija

Vekovima dugo čovekovo upoznavanje sa hemijskim elementima počelo je da dobija obrise moderne nauke negde s kraja osamnaestog veka kada je francuski naučnik i plemić Lavoasje (Antoine - Laurent de Lavoisier) objavio knjigu „Elementi hemije“ 1789. godine, koja je postavila temelje moderne hemije kakvu poznajemo danas. Usledio je period intenzivnog razvoja hemije, naročito u prvoj polovini devetnaestog veka, koji je kulminirao objavljivanjem Mendeljejevog periodnog sistema elemenata 1869. godine (Dmitri Mendeljejev) (Slika 5.3.). Do trenutka kada je Mendeljejev objavio rad u kome je predložio periodni sistem elemenata iz 1869. godine³⁷, broj poznatih elemenata porastao je sa 23 na 67. Istovremeno, koncepti

³⁷Na ovom linku možete naći rad iz 1869. godine u kome je Mendeljejev dao predlog tabelarnog prikaza hemijskih elemenata koji će kasnije biti najšire poznat kao periodni sistem:

<http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/digital/2/834.pdf>

atoma i molekula su već bili dovoljno razvijeni kao i uloga elektromagnetskih sila u hemijskim interakcijama. Ipak, potpuna struktura atoma i način na koji je ona upravljala njegovim hemijskim svojstvima, kao i struktura atomskog jezgra, u najvećem delu biće otkrića dvadesetog veka.

Elementi periodnog sistema sa elektronskim konfiguracijama

1 H 1s ¹ 1.008												2 He 1s ² 4.00																							
3 Li 2s ¹ 6.94		4 Be 2s ² 9.01												5 B 2s ² 2p ¹ 10.81		6 C 2s ² 2p ² 12.01		7 N 2s ² 2p ³ 14.01		8 O 2s ² 2p ⁴ 16.00		9 F 2s ² 2p ⁵ 19.00		10 Ne 2s ² 2p ⁶ 20.18											
11 Na 3s ¹ 22.99		12 Mg 3s ² 24.31												13 Al 3s ² 3p ¹ 26.98		14 Si 3s ² 3p ² 28.09		15 P 3s ² 3p ³ 30.97		16 S 3s ² 3p ⁴ 32.06		17 Cl 3s ² 3p ⁵ 35.45		18 Ar 3s ² 3p ⁶ 39.95											
19 K 4s ¹ 39.10		20 Ca 4s ² 40.08		21 Sc 4s ² 3d ¹ 44.96		22 Ti 4s ² 3d ² 47.90		23 V 4s ² 3d ³ 50.94		24 Cr 4s ² 3d ⁴ 52.00		25 Mn 4s ² 3d ⁵ 54.94		26 Fe 4s ² 3d ⁶ 55.85		27 Co 4s ² 3d ⁷ 58.93		28 Ni 4s ² 3d ⁸ 58.71		29 Cu 4s ² 3d ⁹ 63.55		30 Zn 4s ² 3d ¹⁰ 65.38		31 Ga 4s ² 4p ¹ 69.72		32 Ge 4s ² 4p ² 72.59		33 As 4s ² 4p ³ 74.92		34 Se 4s ² 4p ⁴ 78.96		35 Br 4s ² 4p ⁵ 79.90		36 Kr 4s ² 4p ⁶ 83.80	
37 Rb 5s ¹ 85.47		38 Sr 5s ² 87.62		39 Y 5s ² 4d ¹ 88.91		40 Zr 5s ² 4d ² 91.22		41 Nb 5s ² 4d ³ 92.91		42 Mo 5s ² 4d ⁴ 95.94		43 Tc 5s ² 4d ⁵ (98)		44 Ru 5s ² 4d ⁶ 101.07		45 Rh 5s ² 4d ⁷ 102.91		46 Pd 5s ² 4d ⁸ 106.4		47 Ag 5s ² 4d ⁹ 107.87		48 Cd 5s ² 4d ¹⁰ 112.41		49 In 5s ² 5p ¹ 114.82		50 Sn 5s ² 5p ² 118.69		51 Sb 5s ² 5p ³ 121.75		52 Te 5s ² 5p ⁴ 127.60		53 I 5s ² 5p ⁵ 126.90		54 Xe 5s ² 5p ⁶ 131.30	
55 Cs 6s ¹ 132.91		56 Ba 6s ² 137.33		57 *La 6s ² 5d ¹ 138.91		58 Hf 6s ² 5d ² 178.49		59 Ta 6s ² 5d ³ 180.95		60 W 6s ² 5d ⁴ 183.85		61 Re 6s ² 5d ⁵ 186.21		62 Os 6s ² 5d ⁶ 190.2		63 Ir 6s ² 5d ⁷ 192.22		64 Pt 6s ² 5d ⁸ 195.09		65 Au 6s ² 5d ⁹ 196.97		66 Hg 6s ² 5d ¹⁰ 200.59		67 Tl 6s ² 6p ¹ 204.37		68 Pb 6s ² 6p ² 207.2		69 Bi 6s ² 6p ³ 208.98		70 Po 6s ² 6p ⁴		71 At 6s ² 6p ⁵		72 Rn 6s ² 6p ⁶ 86	
87 Fr		88 Ra		89 Ac		104 Rf		105 Db		106 Sg		107 Bh		108 Hs		109 Mt		110 Ds		111 Rg		112 Cn		113 Nh		114 Fl		115 Mc		116 Lv		117 Ts		118 Og	
*Lantanidi				58 Ce 6s ² 5d ⁴ f ² 140.12	59 Pr 6s ² 4f ¹ 140.91	60 Nd 6s ² 4f ² 144.24	61 Pm	62 Sm 6s ² 4f ⁶ 150.4	63 Eu 6s ² 4f ⁷ 151.96	64 Gd 6s ² 4f ⁷ 157.25	65 Tb 6s ² 4f ⁹ 158.93	66 Dy 6s ² 4f ¹⁰ 162.50	67 Ho 6s ² 4f ¹¹ 164.93	68 Er 6s ² 4f ¹² 167.26	69 Tm 6s ² 4f ¹³ 168.93	70 Yb 6s ² 4f ¹⁴ 173.04	71 Lu 6s ² 4f ¹⁵ 174.97																		
+ Aktinidi				90 Th 7s ² 6d ¹ 232.04	91 Pa	92 U 7s ² 6d ⁴ 5f ⁰ 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																		

Slika 5.2. Periodni sistem hemijskih elemenata. Različitim bojama obojene su grupe elemenata kod kojih se popunjavaju s, d, p i f podorbitale. Značajno je primetiti da lantanidi i aktinidi predstavljaju izuzetak u uobičajenom ponašanju elemenata u periodnom sistemu, gde se sa povećanjem atomskog broja postepeno popunjavaju podorbitale s, pa d i p. Kod ovih grupa elemenata popunjavaju se f podorbitale (vidi takođe tabelu 5.1. dole).

Mendeljejevo „otkriće“ tabele periodnog sistema elemenata pokazalo je da su svojstva elemenata periodična funkcija atomske težine (značaj atomskog broja će biti utvrđen kasnije). Ova tabela nije samo objašnjavala ponašanje poznatih elemenata, već je bila u stanju da predvidi otkriće i izvesnog broja tada nepoznatih elemenata, kao što su B, Sc, Ga i Ge, ali i njihove karakteristike i verovatni način pojavljivanja. Periodni sistem elemenata uspostavio je princip ponašanja elemenata koji je doveo do konačnog razumevanja osnovnih parametara kontrole hemijskog ponašanja.

Na slici 5.4. prikazana je originalna tabela iz Mendeljejevog rada objavljenog 1869. godine sa elementima koji su grupisani po atomskim težinama (maseni broj), dok slika 5.5. pokazuje periodni sistem kakav poznajemo danas. Ova razlika u prikazu elemenata (maseni broj vs.



Slika 5.3. Dmitri Mendeljejev, oko 1859. godine www.liveinternet.ru/users/barucaba/post384061811 Rođen je 1834. godine u Tobolsku, Rusija. Postao je profesor hemije u Sankt Peterburgu 1866. godine. Mada je otkriće periodnog sistema elemenata toliko da svakako zaslužuje Nobelovu nagradu, ona mu nije dodeljena jer u vreme otkrića ona nije ni postojala (ustanovljena je 1901. godine). Ipak, po njemu je nazvan element sa atomskim brojem 101, mendeljevijum. Mendeljejev je umro 1906. godine.

atomski broj) proizilazi iz činjenice da u vreme kada je Mendeljejev predložio svoju tabelu, nije još bilo otkriveno postojanje izotopa različitih elemenata za koje se prvi put saznaje četrdesetak godina kasnije (Soddy, 1913). Kao što smo na početku poglavlja objasnili, moderna hemija definiše atome atomskim i masenim brojem, dok je termin *atomska težina* izbačen iz upotrebe.

Veliko otkriće Mendeljejeva 1869. godine povezalo je periodični karakter svojstava elemenata poređanih po atomskim težinama sa čitavim nizom fizičkih i hemijskih karakteristika, kao što su temperatura topljenja/kondenzacije, energija formiranja, atomski radijus i prvi jonizacioni potencijal. Takođe, sve ovo imalo je za posledicu da se elementi grupišu i po geohemijskim svojstvima. Tako grupe elemenata koji se izdvajaju unutar periodnog sistema, kao što su alkalni metali (Li, Na, K, Rb, Cs), zemnoalkalni metali (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), elementi grupe titanijuma (Ti, Zr, Hf), ali i halogeni elementi (F, Cl, Br, I), inertni gasovi (He, Ne, Ar, Kr, Xe), elementi retkih zemalja (ERZ - lantanidi) ili aktinidi (porodica uranijuma), najčešće pokazuju i značajne sličnosti u geohemijskom ponašanju. Ove sličnosti su ponekad takve da je bio veliki izazov izolovati hemijski čiste forme nekih elemenata. Tipični su elementi retkih zemalja čije postojanje je utvrđeno tek kasnije sa primenom masene spektrometrije; takođe, element hafnijum (Hf) koji je otkriven 1922. godine, bilo je veoma teško razdvojiti od cirkonijuma (Zr).

Slika 5.4. Originalna tabela Mendeljejeva sa elementima koji su grupisani po masenim brojevima.

Kosmochemijska i geochemijska klasifikacija elemenata periodnog sistema

1 H 1.008																	2 He 4.00				
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18				
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	Litofilni		Atmofilni		Siderofilni		Halkofilni								13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80				
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30				
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	*57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)				
87 Fr (223)	88 Ra (226)	†89 Ac (227)	104 Rf (267)	105 Db (268)	106 Sg (271)	107 Bh (272)	108 Hs (270)	109 Mt (276)	110 Ds (281)	111 Rg (280)	112 Cn (285)	113 Nh (284)	114 Fl (289)	115 Mc (288)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)				
*Lantanidi		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97						
†Aktinidi		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)						

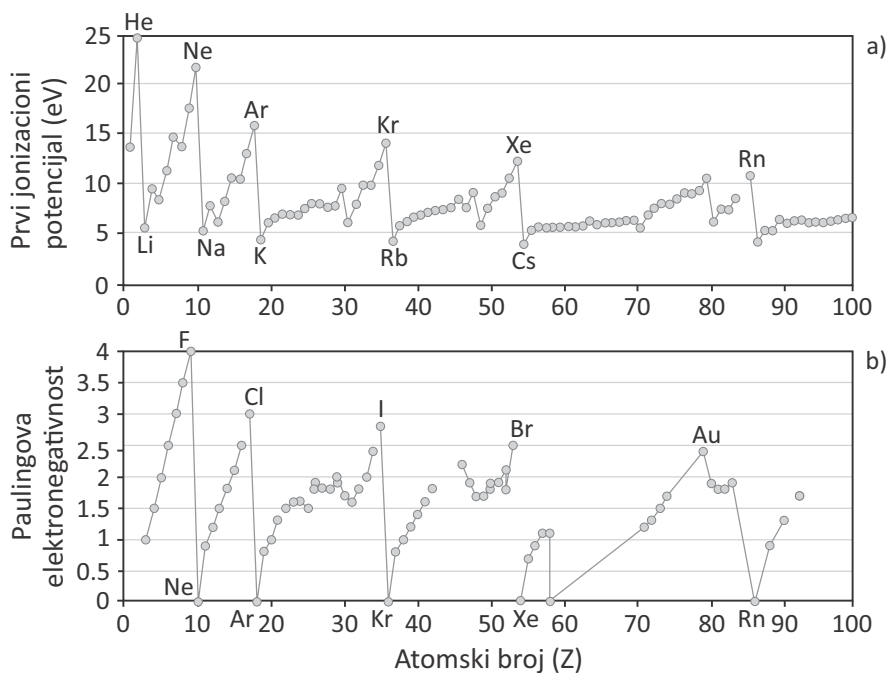
Slika 5.5. Izgled Mendeljejevog periodnog sistema sa elementima koji su grupisani po atomskim brojevima. Različite boje grupišu elemente po geochemijskom afinitetu koje je definisao Goldšmit.

5.3. Priroda hemijske veze

Atom formira hemijske veze sa drugim atomima putem međusobne "razmene" elektrona. Sami elektroni u jednom atomu mogu se podeliti na: (a) valentne elektrone preko kojih atomi formiraju međuatomske veze sa drugim atomima, i (b) unutrašnje elektrone čije su veze sa jezgrom snažnije. Broj valentnih elektrona, između ostalog, određuje i hemijske karakteristike elemenata kao i njegov maksimalan broj valenci.

Kombinovanjem atoma i jona formiraju se jedinjenja koja mogu biti u čvrstom, tečnom ili gasovitom agregatnom stanju. U formiranju ovih veza presudnu ulogu imaju elektroni spoljne elektronske ljuske. Ovo možemo ilustrovati posmatrajući različite načine sjedinjavanja atoma helijuma i atoma vodonika: kod helijuma, 1s orbitala je u potpunosti popunjena sa dva elektrona, dok atom vodonika ima samo jedan elektron u 1s orbitali koja je dakle nepopunjena. Kada se dva atoma helijuma međusobno približe i njihovi elektronski oblaci krenu da se preklapaju, elektroni jednog atoma ne mogu biti privučeni drugim atomom, jer bi to narušilo kvantno mehanički Paulijev princip isključenja koji kaže da se u jednom atomu svaki elektron nalazi u drugom kvantnom stanju i da dva elektrona ne mogu imati sve kvantne brojeve jednake. Zbog toga, da bi došlo do sjedinjavanja dva atoma helijuma, valentni elektron mora skočiti na 2s orbitalu uz utrošak energije, što je termodinamički nepovoljan i teško ispunjiv uslov. S druge strane, dva atoma vodonika mogu deliti po jedan elektron koji će smestiti u 1s orbitalu bez značajnih energetskih promena,

a novostvorena elektronska konfiguracija jedinjenja dva vodonična atoma je energetski povoljnija od one kod izolovanih atoma vodonika. Ovde se mora naglasiti da je svaki skok elektrona iz jednog u drugi energetski nivo (na pr. iz 1. odnosno K u 2. odnosno L orbitalu) termodinamički jako nepovoljan, što najbolje ilustruje elektronska konfiguracija inertnih gasova. Dva parametra ilustruju afinitet različitih elemenata da stupe u međusobne veze kao i karakter tih veza (Slika 5.6.): jonizaciona energija i elektronegativnost.



Slika 5.6. Dijagram pokazuje kako variraju vrednosti prvog jonizacionog potencijala (a) i Paulingove elektronegativnosti (b) sa atomskim brojem.

Jonizaciona energija

Jonizaciona energija ili prvi jonizacioni potencijal predstavlja količinu energije koja je potrebna da se uloži da bi se jedan elektron iz izolovanog nejonizovanog atoma nekog elementa u gasovitom agregatnom stanju „uklonio“, i na taj način taj atom prešao u jonski oblik (Slika 5.6.a). Ovaj parametar ilustruje periodičnost hemijskih svojstava elemenata i pokazuje koliko je „lako“ ili „teško“ ukloniti elektron iz spoljašnje ljuske jednog atoma. Jonizaciona energija je visoka kod inertnih gasova koji uključuju helijum (He), neon (Ne) argon (Ar), kripton (Kr) i ksenon (Xe). Njihovu elektronsku konfiguraciju karakteriše potpuno ispunjena spoljašnja orbitala, tako da je razmena elektrona uključenih u hemijsko vezivanje isključeno. Zbog toga inertni gasovi ne pokazuju značajnu hemijsku reaktivnost. Štaviše, elektronska konfiguracija koju oni pokazuju je toliko stabilna da i drugi elementi nastoje da je uspostave otpuštajući ili privlačeći elektrone, odnosno jonizujući se. Odmah desno od svakog inertnog gasa na Slici 5.6.a, nalaze se elementi sa приметно niskom jonizacionom energijom, uključujući litijum (Li), natrijum (Na), kalijum (K), rubidijum (Rb) i cezijum (Cs) koji predstavljaju alkalne metale. Može se reći da su njihove elektronske konfiguracije identične

susednim elementima inertnih gasova, plus jedan elektron koji zauzima sledeću orbitalu (viši energentski nivo odn. viši kvantni broj n) (Slika 5.6.a). Dakle, ovaj elektron se pozicionira dalje od jezgra, što ima za posledicu njegovu relativno slabu vezu sa jezgrom i nisku energiju koja je potrebna da bi se on uklonio odn. atom jonizovao. Slično je sa zemno-alkalnim metalima koji uključuju Be ($1s^2 2s^2$), magnezijum Mg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) kalcijum Ca ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$), s tim da oni svi imaju dva elektrona u svojim valentnim orbitalama, koji se relativno lako uklanjaju (niske jonizacione energije). Tako zemnoalkalni metali koriste oba ova elektrona kod ostvarivanja hemijskih veza formirajući dvovalentne katjone.

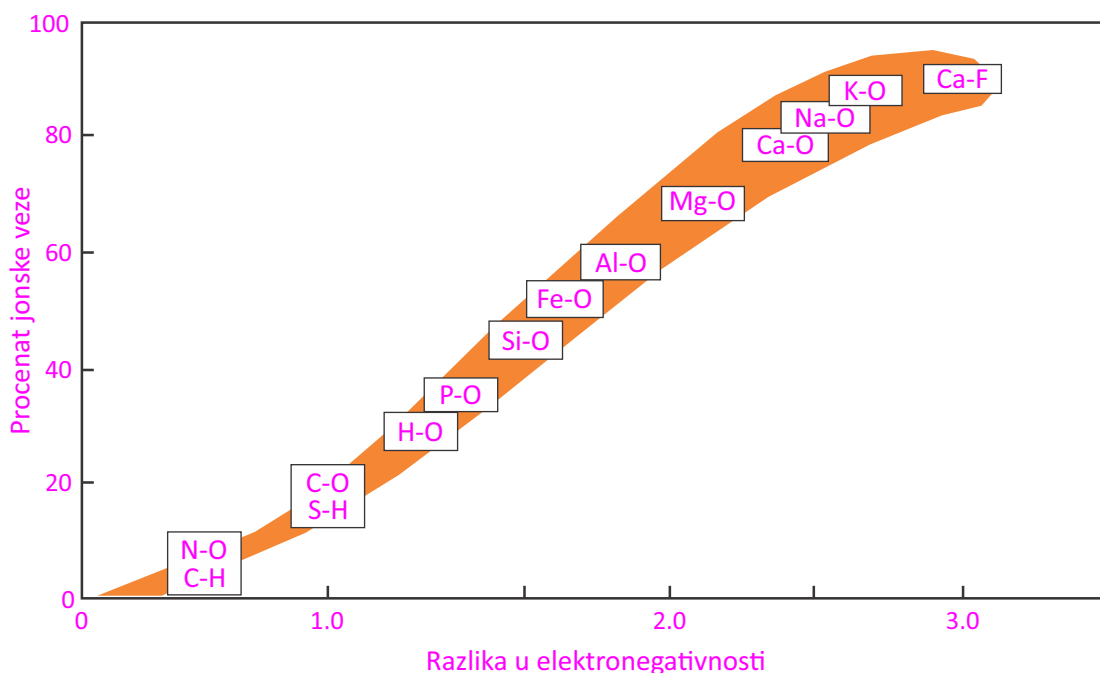
Elektronegativnost po Paulingu

Elektronegativnost po Paulingu (E) (Pauling, 1932) predstavlja parametar koji se u značajnoj meri koristi kod ilustracije karaktera hemijskih veza između atoma istih ili različitih elemenata (Slika 5.6.b). Elektronegativnost je mera tendencije jednog atoma u molekulu ili kristalu za privlačenje dodatnih elektrona. Za razliku od jonizacione energije, vrednosti za elektronegativnost različitih elemenata su relativne i izražavaju se preko neimenovane veličine. Elektronegativnost zavisi od nuklearnog naboja atoma (atomi sa više protona jače će privlačiti elektrone) kao i od broja odn. lokacije elektrona prisutnih u atomskim ljuskama. Kako alkalni i zemnoalkalni metali imaju tendenciju da otpuštaju elektrone umesto da ih privlače, oni su elektropozitivni elementi. Njihove vrednosti elektronegativnosti su niske (Tabela 5.2.), počevši od 0.8 (za alkalne metale K, Rb i Cs). S druge strane, najelektronegativniji elementi su oni koji imaju elektronske konfiguracije gotovo identične sa konfiguracijama susednih elemenata inertnih gasova minus jedan elektron, tako da oni teže da je uspostave privlačeci elektrone. Najelektronegativniji element je fluor (F, elektronegativnost 4.0). Slika 5.6.b pokazuje da elektronegativnost varira na prilično zakonit način, slično kao i jonizaciona energija. Po pravilu, metali imaju elektronegativnost manju od 2.0, dok nemetali imaju vrednosti veće od 2.5 (Gill, 2015).

Upravo kod hemijskog vezivanja elemenata, njihova elektronegativnost može da posluži za predikciju karaktera veze, zbog toga što njenu vrstu i intenzitet određuje mera u kojoj se elektroni dele između atoma koji ulaze u jedinjenje. Dva su najčešća tipa vezivanja u mineralima koji čine veliki deo naše planete. To je u prvom redu jonski tip vezivanja, kada dolazi do potpunog i trajnog transfera jednog elektrona na elektronsku orbitalu drugog atoma: tipičan primer je jedinjenje natrijuma i hlora u halitu u kome jedan elektron iz poslednje 3s orbitale natrijuma biva permanentno premešten u 3s orbitalu hlora, kojom prilikom ova dva elementa ostvarivši jonsku vezu istovremeno ostvaruju i elektronsku konfiguraciju susednih inertnih gasova neona (Na) i argona (Cl). Joni Na i Cl tako međusobno deluju poput električno nabijenih sfera kod kojih se jonska veza ostvaruje preko sile elektrostatičkog privlačenja. Obrnuto, kada broj elektrona koji se mogu razmeniti ne ispuni spoljašnje elektronske ljuske dva atoma koji ostvaruju hemijsku vezu, formira se kovalentna veza. Ovaj tip veze ostvaruje vodonik, tako što dva atoma vodonika dele po jedan elektron iz 1s orbitale koji u jedinjenju formiraju složene hibridne orbitale čija geometrija omogućava istovremeno ispunjavanje spoljne ljuske oba atoma. Jonska veza se po pravilu razvija između elemenata veoma različite elektronegativnosti, dok su kovalentne veze karakteristične za jedinjenja različitih ili istih elemenata, kod kojih je razlika u elektronegativnostima mala ili je nema.

Većina minerala u prirodi zapravo predstavljaju jedinjenja u kojima su veze među atomima negde između ove dve krajnosti, zbog činjenice da elementi pokazuju relativno male razlike u elektronegativnostima. Zato se smatra da veze u ovim jedinjenjima odstupaju od idealizovanih jonskih i kovalentnih veza i da se mogu predstaviti kao intermedijarne. Drugim rečima, u realnim kristalima izvestan stepen deljenja elektrona kroz formiranje hibridnih orbitala javlja se u većini dominantno jonskih veza, tako da se elektron delimično, ali različitim intenzitetom, nalazi pod uticajem oba jona. Ova pojava se naziva delimična kovalencija i dokaz je da zapravo idealna jonska veza ne postoji u prirodi i da većina veza predstavlja mešavinu ove dve.

Slika 5.7. pokazuje odnos udela jonske veze između dva atoma u zavisnosti od razlike u vrednostima njihove elektronegativnosti (Gill, 2015).

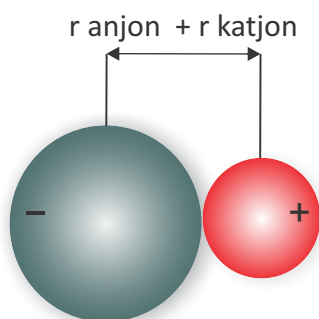


Slika 5.7. Odnos udela jonske veze između dva atoma u zavisnosti od razlike u vrednostima njihove elektronegativnosti (Gill, 2015).

Osim jonske i kovalentne veze koje se dominantno javljaju u petrogenim mineralima, a takođe u velikoj većini minerala koji izgrađuju stene naše planete, metalna veza predstavlja isključivi način vezivanja među atomima u mineralima samorodnih elemenata metala kao i u nekim metalnim sulfidima. To je vrsta hemijske veze koja nastaje iz sile elektrostatičkog privlačenja između provodnih elektrona (u vidu oblaka delokalizovanih elektrona) i pozitivno naelektrisanih jona metala. Može se opisati kao deljenje slobodnih elektrona unutar strukture pozitivno naelektrisanih jona (katjona). Metalne veze diktiraju mnoga fizička svojstva metala, poput čvrstoće, duktilnosti, toplotne i električne otpornosti i provodljivosti, neprozirnosti i sjaja.

5.4. Jonski radijus, koordinacija jona u mineralima, izomorfizam

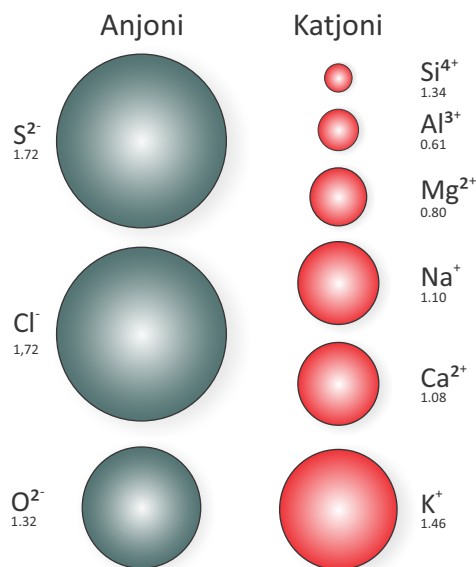
Atomski radijus hemijskog elementa je mera veličine njegovih atoma; on predstavlja srednje rastojanje od centra jezgra do granice spoljašnje orbitale (Slika 5.8.). Pošto ova granica nije oštro definisana fizička celina, postoje različite definicije atomskog radijusa, u zavisnosti od tipa veze u jedinjenju u kome se radijus meri. Tako u mineralima imamo jonski i kovalentni radijus, zavisno od tipa veze u mineralima.



Slika 5.8. Jonski radijus predstavlja poluprečnik atoma elementa koji je stupio u vezu sa drugim elementom. Ovo povezivanje se naglašava jer je jedino u jedinjenjima, i to najčešće u mineralnom stanju, moguće meriti jone a ne atome, i tada su to ili kovalentni, ili jonski radijusi. Veličina atoma može se izraziti u angstromima (Å), nanometrима (nm) ili pikometrима (pm)³⁸ Većina elemenata ima (jonski) radijus atoma opsegu 0.1 - 0.3 nm odn. 100 - 300 pm.

Veze između atoma koje se ostvaruju u mineralima su po pravilu složenije od onih koje se ostvaruju u gasovima. U silikatima koji su dominantni petrogeni minerali, mali atom silicijuma (i/ili nešto veći odn. aluminijuma) smešten je u sredini tetraedra i okružen sa četiri atomi kiseonika. Slično kao i kod ugljovodonika, i SiO_4 tetraedri imaju sposobnost polimerizacije³⁹ u različitom stepenu kroz deljenje jednog ili više kiseonika. Si-O veza je u značajnoj meri kovalentna, dok su veze sa ostalim elementima, uključujući Mg, Fe, K ili Na dominantno jonske (Slika 5.7.).

Većina silikata i alumosilikata pripada jednoj od sledećih pet strukturnih grupa koje su u najširem smislu klasifikovane po načinu polimerizacije njihovih SiO_4 tetraedara:



Slika 5.9. Jonski radijusi (Å) nekih makroelementa (Krauskopf, 1995).

38 Jedinica angstrom ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$) dobila je ime po švedskom naučniku Anders Jonas Ångstrom-u. Iako je izbačena iz SI sistema, još uvek se koristi u literaturi. Nanometar i pikometar su jedinice SI sistema. $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, a $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$.

39 Polimerizacija je proces povezivanja jednostavnijih molekulskih struktura - monomera - u kompleksnije i mnogo veće strukture - polimere. Svet organske hemije je u stvari svet polimera ugljovodonika, a u ovom slučaju kod silikata, ulogu osnovne jedinice odn. „monomera“ ima SiO_4 tetraedar.

1. Nezosilikati - sa izolovanim tetraedrima: najčešći minerali u ovoj grupi su olivini (forsterit i fajalit) kao i granati.
2. Inosilikati sa jednostrukim lancima tetraedara: to su pirokseni, koji se dele u dve grupe koje pripadaju dvema različitim kristalografskim sistemima; ortopirokseni kao što je enstatit, i klinopirokseni, poput diopsida.
3. Inosilikati s dvostrukim lancima tetraedara: to su amfiboli poput tremolita ili hornblende.
4. Filosilikati: to su liskuni i minerali glina.
5. Tektosilikati: ova grupa uključuje kvarc, feldspate, feldspatoide i dr.

Osim silikata, kao petrogeni minerali značajni su i oksidi gvožđa i titanijuma, kao što su magnetit i ilmenit, koji su obično teseralne simetrije. Takođe tu je oksid aluminijuma korund, kalcijum karbonat (kalcit, aragonit) i magnezijum karbonat (magnezit).

Elementi periodnog sistema sa jonskim radijusima (Å)

1																	2
H																	He
3 Li ⁺ 0.82	4 Be ²⁺ 0.35 (4)	3 Atomski broj Li ⁺ Jonski oblik elementa 0.76 Jonski radijus u Å za koordinaciju 6 (osim kada je drugačije naznačeno)										5 B ³⁺ 0.20 (4)	6 C ⁴⁺ 0.15 (4)	7 N ³⁻ 1.46	8 O ²⁻ 1.32	9 F ⁻ 1.25	10 Ne
11 Na ⁺ 1.10	12 Mg ²⁺ 0.80											13 Al ³⁺ 0.61	14 Si ⁴⁺ 0.34 (4)	15 P ³⁻ 2.12	16 S ²⁻ 1.72	17 Cl ⁻ 1.72	18 Ar
19 K ⁺ 1.46	20 Ca ²⁺ 1.08	21 Sc ³⁺ 0.83	22 Ti ³⁺ 0.75	23 V ²⁺ 0.72	24 Cr ²⁺ 0.70	25 Mn ²⁺ 0.91	26 Fe ²⁺ 0.86	27 Co ²⁺ 0.83	28 Ni ²⁺ 0.77	29 Cu ²⁺ 0.81	30 Zn ²⁺ 0.83	31 Ga 0.62	32 Ge ⁴⁺ 0.62	33 As ³⁺ 0.60	34 Se ²⁻ 1.88	35 Br ⁻ 1.88	36 Kr
37 Rb ⁺ 1.57	38 Sr ²⁺ 1.21	39 Y ³⁺ 0.98	40 Zr ⁴⁺ 0.80	41 Nb ³⁺ 0.72	42 Mo ⁴⁺ 0.73	43 Tc	44 Ru ³⁺ 0.68	45 Rh ⁴⁺ 0.71	46 Pd ²⁺ 0.94	47 Ag ⁺ 1.23	48 Cd ²⁺ 1.03	49 In 0.80	50 Sn ⁴⁺ 1.30	51 Sb ³⁺ 0.88	52 Te ²⁻ 2.22	53 I ⁻ 2.13	54 Xe
55 Cs ⁺ 1.78	56 Ba ²⁺ 1.44	57 *La ³⁺ 1.25	72 Hf ⁴⁺ 0.79	73 Ta ³⁺ 0.72	74 W ⁴⁺ 0.68	75 Re ⁴⁺ 0.71	76 Os ⁴⁺ 0.63	77 Ir ³⁺ 0.68	78 Pt ²⁺ 0.80	79 Au ⁺ 1.37	80 Hg ²⁺ 1.10	81 Tl 0.88	82 Pb ²⁺ 1.26	83 Bi ³⁺ 1.10	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 †Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
*Lantanidi		58 Ce ³⁺ 1.22	59 Pr ³⁺ 1.22	60 Nd ³⁺ 1.20	61 Pm	62 Sm ³⁺ 1.17	63 Eu ³⁺ 1.15	64 Gd ³⁺ 1.14	65 Tb ³⁺ 1.12	66 Dy ³⁺ 1.11	67 Ho ³⁺ 1.10	68 Er ³⁺ 1.08	69 Tm ³⁺ 1.07	70 Yb ³⁺ 1.06	71 Lu ³⁺ 1.05		
†Aktinidi		90 Th ⁴⁺ 1.08	91 Pa	92 U ⁴⁺ 1.08 (8)	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Slika 5.10. Periodni sistem elemenata sa veličinama jonskih radijusa (Å) (Krauskopf, 1995).

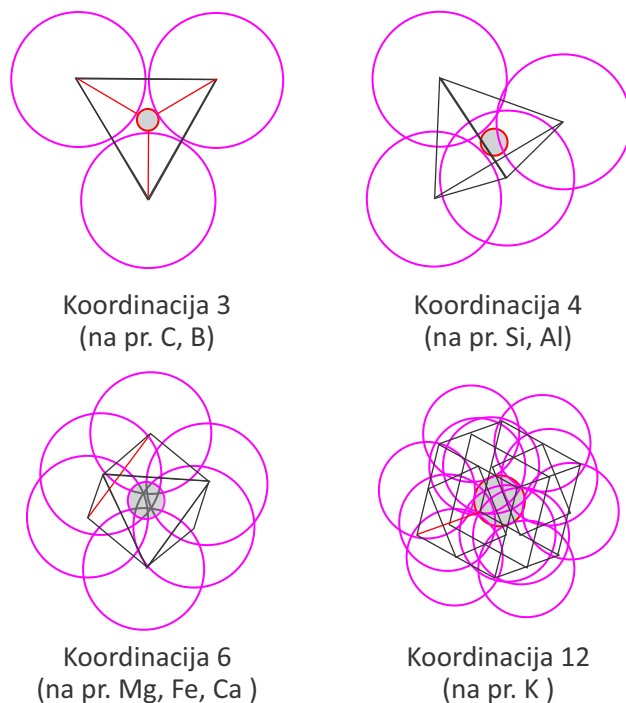
Kristalna struktura petrogenih minerala se najčešće sastoji od gusto pakovanih kiseoničnih jona između kojih su smešteni katjoni metala. Ovo je tako jer u većini slučajeva veličina kiseoničnih jona značajno prevazilazi veličinu katjona (Slika 5.9.; 5.10.). Slično je i kada glavni

anjon nije kiseonik već neki drugi element (Slika 5.9.). Zbog toga je uobičajeno da se katjonske pozicije u mineralima definišu brojem anjona (najčešće kiseonika) kojima su okruženi katjoni, i taj broj se naziva koordinacioni broj (kolokvijalno koordinacija) (Slika 5.11.). U tom smislu, jonski radijusi anjona i katjona predstavljaju kritične faktore koji određuju da li će koordinacija biti 4 (tetraedarska), 6 (oktaedarska), 8 ili 12. Tako se četverovalentni jon silicijuma Si^{4+} (nosi četiri pozitivna naboja) okružuje sa četiri kiseonična jona O^{2-} u koordinaciji 4 koja se naziva tetraedarska koordinacija. Silicijum na ovoj poziciji može biti zamenjen trovalentnim jonom aluminijuma Al^{3+} , kada se električna neutralnost održava pomoću dodatnih kombinovanih zamena:



Jasno je da je najvažnije da se kombinovanim zamenama postigne električna neutralnost kristalne strukture. Ova zamena je uobičajena u piroksenima, amfibolima, liskunima i feldspatima i omogućena je činjenicom da Al^{3+} i Si^{4+} imaju slične jonske radijuse u tetraedarskoj koordinaciji (0.47 i 0.34 Å) i sličnih su naelektrisanja (Tabela 5.2.). Isto važi i za jone Mg^{2+} (0.80 Å) koji se, na primer, u olivinu nalazi na poziciji koja odgovara oktaedarskoj koordinaciji, dakle okružen je sa šest atoma kiseonika (Slika 5.11). Na toj poziciji, takođe, mogu da se nađu joni Fe^{2+} (0.86 Å) ili Ni^{2+} (0.77 Å) upravo zbog činjenice da imaju identično naelektrisanje i sličan jonski radijus. Primera je još mnogo, a ovde ćemo napomenuti samo još jedan: joni elemenata retkih zemalja kao što je Iterbijum Yb^{3+} (1.06 Å) ili Lu^{3+} (1.05 Å) mogu da zamene jone Ca^{2+} (1.08 Å) uz dodatne kombinovane zamene, i ovo je glavni mehanizam ugrađivanja ovih mikroelemenata u klinopiroksenima ili amfibolima. Upravo zbog ovih supstitucija koje su zakonitne i univerzalno se dešavaju, koristi se termin „čvrsti rastvor“ za veliki broj minerala (za sve petrogene minerale uključujući feldspat, olivin, piroksen, amfibol, liskune) koji predstavljaju izomorfne serije i kod kojih su ove zamene intenzivne.

Ovde ćemo se na kratko zaustaviti da malo bolje razjasnimo ta dva termina koje smo upravo spomenuli: supstitucija i izomorfizam. Vratimo se na olivin, kao mineral koji je jednostavnog sastava. Njegova strukturna formula se uobičajeno predstavlja na sledeći način: $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. Kao svaka strukturna formula minerala, i ova ukazuje ne samo na elemente koji ga izgrađuju, već i na njihove relativne odnose. Konkretno, ona pokazuje da u jediničnoj ćeliji olivina postoje dve vrste pozicija, i to jedna oktaedarska na koju mogu doći dva atoma



Slika 5.11. Koordinacija u petrogenim mineralima definisana je brojem kiseoničnih jona koji okružuju katjone. Ovo su četiri najčešće koordinacije.

Mg i/ili Fe i koji se međusobno supstituišu, tetraedarska koju čine jedan atom Si i četiri atoma kiseonika. Drugim rečima, odnos zbira atoma Mg i Fe, i silicijuma (izražen u molarnim koncentracijama) u olivinu mora biti konstantan. Odnos magnezijuma i gvožđa, s druge strane, može biti promenljiv u zavisnosti od uslova kristalizacije (P, T, sastav rastopa) tako da se u prirodi javljaju dva krajnja člana: Mg_2SiO_4 (forsterit) i Fe_2SiO_4 (fajalit) koji imaju gotovo identičnu kristalnu strukturu i način pojavljivanja. Ova pojava se naziva izomorfizam, a za olivin se kaže da je izomorfna smeša njegova dva krajnja člana, odnosno da predstavlja čvrsti rastvor fajalita i forsterita; termin „čvrsti rastvor“ se koristi da bi namerno asocirao na mešavinu dve komponente koje se u potpunosti mešaju obrazujući jedan homogeni „rastvor“. Izomorfizam kod olivina omogućava činjenica da se njegova dva krajnja člana fajalit i forsterit razlikuju samo u jonima metala, Mg^{2+} i Fe^{2+} koji imaju veoma slične radijuse i isto naelektrisanje. Sličan izomorfni odnos između magnezijuma i gvožđa čest je kod drugih petrogenih silikata uključujući piroksene npr. diopsid, $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$] i amfibole [na primer, aktinolit, $Ca_2(Mg, Fe)_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$] itd.

Ipak, nisu moguće sve supstitucije, i one su prvenstveno uslovljene sličnošću veličine jonskog radijusa i naelektrisanja elemenata koji se supstituišu. Tako, joni alkalnih i zemnoalkalnih metala kao što su K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} (Tabela 5.2.) su preveliki da bi bilo moguće da se ugrade u veliki broj silikata, osim u onima koji imaju tako velike pozicije, kao što su liskuni, feldspati i delimično amfiboli. Takođe, joni sa različitim naelektrisanjem ne mogu se jednostavno ugrađivati bez dodatnih kombinovanih zamena, kao što smo prethodno videli. Zbog toga čitav niz elemenata koji zbog kombinacije naelektrisanja i jonskog radijusa ne uspevaju da se ugrade u većinu petrogenih minerala, bivaju koncentrisani u neku od akcesornih mineralnih faza kao što su fosfati, oksidi ili titanati.

Tabela 5.2. Spisak svih elemenata koji mogu da se nađu u prirodi, sa njihovim jonskim radijusima za koordinaciju 6 (osim za nekoliko elemenata za koje su date vrednosti koordinacije u zagradi), vrednostima Paulingove elektronegativnosti (E) i sa procentualnim vrednostima udela jonske veze u jedinjenjima sa kiseonikom (Krauskopf, 1995).

Z	Element	Jon Z	Jonski radijus (Å) za koordinaciju 6	Uobičajena koordinacija	Elektronegativnost (E)	Udeo jonske veze sa kiseonikom (%)
3	Litijum	Li^+	0.82	6	1	82
4	Berilijum	Be^{2+}	0.35 (4)	4	1.5	63
5	Bor	Be^{3+}	0.20 (4)	3, 4	2	43
6	Ugljenik	C^{4+}	0.15 (3)	3	2.5	23
7	Azot	N^{5+}	0.12 (3)	3	3	9
8	Kiseonik	O^{2-}	1.32		3.5	
9	Fluor	F^-	1.25		4	
11	Natrijum	Na^+	1.1	6, 8	0.9	83
12	Magnezijum	Mg^{2+}	0.8	6	1.2	71
13	Aluminijum	Al^{3+}	0.61	4, 6	1.5	60
14	Silicijum	Si^{4+}	0.34 (4)	4	1.8	48
15	Fosfor	P^{5+}	0.25 (4)	4	2.1	35
16	Sumpor	S^{2-}	1.72		2.5	
		S^{6+}	0.20 (4)	4		20

17	Hlor	Cl ⁻	1.72		3	
19	Kalijum	K ⁺	1.46	od 8 do 12	0.8	87
20	Kalcijum	Ca ²⁺	1.08	6, 8	1	79
21	Skandijum	Sc ³⁺	0.83	6	1.3	65
22	Titan	Ti ³⁺	0.75	6		60
22		Ti ⁴⁺	0.69	6	1.5	51
23	Vanadijum	V ³⁺	0.72	6	1.6	57
23		V ⁴⁺	0.67	6		45
23		V ⁵⁺	0.62	4, 6		36
24	Hrom	Cr ³⁺	0.7	6	1.6	53
24		Cr ⁶⁺	0.38 (4)			23
25	Mangan	Mn ²⁺	0.91	6	1.5	72
25		Mn ³⁺	0.73	6		51
25		Mn ⁴⁺	0.62	4, 6		38
26	Gvožđe	Fe ²⁺	0.86	6	1.8	69
26		Fe ³⁺	0.73	6	1.9	54
27	Kobalt	Co ²⁺	0.83	6	1.8	65
28	Nikl	Ni ²⁺	0.77	6	1.8	60
29	Bakar	Cu ⁺	0.96	6, 8	1.9	71
29		Cu ²⁺	0.81	6	2	57
30	Cink	Zn ²⁺	0.83	4, 6	1.7	63
31	Galijum	Ga ³⁺	0.7	4, 6	1.6	57
32	Germanijum	Ge ⁴⁺	0.62	4	1.8	49
33	Arsen	As ³⁺	0.6	4, 6		60
33		As ⁵⁺	0.58	4, 6	2	38
34	Selen	Se ²⁻	1.88		2.4	
34		Se ⁶⁺	0.37 (4)	4		26
35	Brom	Br ⁻	1.88		2.8	
37	Rubidijum	Rb ⁺	1.57	od 8 do 12	0.8	87
38	Stroncijum	Sr ²⁺	1.21	8	1	82
39	Itrijum	Y ³⁺	0.98	6	1.2	74
40	Zirkonijum	Zr ⁴⁺	0.8	6	1.4	65
41	Niobijum	Nb ⁵⁺	0.72	6	1.6	56
42	Molibden	Mo ⁴⁺	0.73	6		58
42		Mo ⁶⁺	0.68	4, 6	1.8	47
45	Renijum	Re ⁴⁺	0.71	6		63
45		Re ⁷⁺	0.65	4, 6		51
46	Paladijum	Pd ²⁺	0.94	6	2.2	61
47	Srebro	Ag ⁺	1.23	8, 10	1.9	71
48	Kadmijum	Cd ²⁺	1.03	od 8 do 12	1.7	66
49	Indijum	In ³⁺	0.88	6	1.7	62
50	Kalaj	Sn ²⁺	1.30 (8)	6, 8	1.8	73
50		Sn ⁴⁺	0.77	6	1.9	57
51	Antimon	Sb ³⁺	0.88 (5)	6		66
51		Sb ⁵⁺	0.69	4, 6	1.9	48

52	Telur	Te ²⁻	2.2		2.1	
52		Te ⁶⁺	0.56	4, 6	1.8	36
53	Jod	I ⁻	2.13		2.5	
53		I ⁵⁺	1.03	6		54
55	Cesijum	Cs ⁺	1.78		0.7	89
56	Barijum	Ba ²⁺	1.44		0.9	84
57	Lantan	La ³⁺	1.13	8	1.1	77
58	Cerijum	Ce ³⁺	1.09		1.1	74
58	Elementi retkih zemalja	Ce ³⁺	1.09	6, 8	1.1 - 1.2	73 - 75
		Sm ³⁺	1.04			
		Eu ³⁺	1.03	6	1.2	76
		Lu ³⁺	0.94			
72		Eu ²⁺	1.25	8		
72	Hafnijum	Hf ⁴⁺	0.79	6	1.3	63
73	Tantal	Ta ⁵⁺	0.72	6	1.5	57
74	Volfram	W ⁶⁺	0.68	4, 6	1.7	62
79	Zlato	Au ⁺	1.37	od 8 do 12	2.4	62
80	Živa	Hg ²⁺	1.1	6, 8	1.9	79
81	Talijum	Tl ⁺	1.58	od 8 do 12		
81		Tl ³⁺	0.97	6, 8	1.8	58
82	Olovo	Pb ²⁺	1.26	6, 10	1.8	72
83	Bizmut	Bi ³⁺	1.1	6, 8	1.9	66
88	Radijum	Ra ²⁺	1.56 (8)	od 8 do 12	0.9	83
90	Torijum	Th ⁴⁺	1.08	6, 8	1.3	72
92	Uranijum	U ⁴⁺	1.08 (8)	6, 8		68
92		U ⁶⁺	0.81	6	1.7	62

5.5. Ponašanje mikroelemenata, Goldšmitova pravila

Važnost jonskog radijusa i naelektrisanja kod jonskih supstitucija u mineralima poznata je još s početka dvadesetog veka. I, zaista, revolucionarne pomake u razumevanju ponašanja mikroelemenata u različitim geohemijskim ciklusima napravio je Viktor Moric Goldšmit (Victor Moritz Goldschmidt) (Goldschmidt, 1937) koji je prepoznao fundamentalne pravilnosti koje rukovode supstitucijama elemenata u kristalnim strukturama.

Ponašanje elemenata u tragovima (mikroelemenata) zavisi od toga da li mogu (i u kojoj meri) zameniti glavne elemente u mineralima. Elementi u tragovima ili mikroelementi su prisutni u koncentraciji koja je premala da bi element znatnije uticao na fazne odnose; zbog toga su mikroelementi ili elementi u tragovima „pasivni agenti“ ili „traseri“ u procesima koji su određeni prevashodno glavnim elementima. To znači da ponašanje elementa u tragovima ne zavisi od njihove koncentracije. Generalno, mikroelementima se smatraju elementi čiji je sadržaj u stenama manji od 1000 ppm. odn. 0.1 %. Koristeći podatke o jonskim radijusima i

tada dostupna saznanja o sadržajima pojedinih mikroelemenata u različitim mineralima, Goldšmit je ustanovio pravila njihove distribucije:

1. Ako dva jona imaju isti radijus i isto naelektrisanje, oni će sa istom lakoćom da se ugrade u mineral koji kristališe. Kada je jedan od elemenata mikro element a drugi makroelement, tada se smatra da je prvi kamufliran - prikriiven u strukturi. Dva ili više elemenata koji mogu da zauzmu istu poziciju u mineralu pokazuju dijadohiju koja važi za datu strukturu.
2. Ako dva jona imaju slične veličine radijusa i isto naelektrisanje, manji jon će biti koncentrisan u ranijoj fazi kristalizacije minerala, jer on obrazuje jaču vezu kao posledica višeg naelektrisanja po jedinici površine jona. Ekstenzivna supstitucija može da se vrši između elemenata čija razlika u veličini radijusa ne prelazi 15 %.
3. Ako dva jona imaju slične veličine radijusa i različito naelektrisanje, jon sa većim naelektrisanjem će biti koncentrisan u ranijoj fazi kristalizacije minerala, jer on obrazuje jaču vezu.

Goldšmitova pravila veoma uspešno objašnjavaju ponašanje nekih mikroelemenata tokom kristalizacije. Tako se Hf ($r = 0.79 \text{ \AA}$) intenzivno ugrađuje u cirkon gde zamenjuje Zr ($r = 0.80 \text{ \AA}$). Rubidijum se ugrađuje u strukturu K-feldspata zamenjujući K gde je obično koncentrisan u kasnijim fazama. Razlog tome je činjenica da je radijus rubidijuma ($r = 1.71 \text{ \AA}$ u koordinaciji IX) nešto veći od radijusa K ($r = 1.63 \text{ \AA}$, ista koordinacija). S druge strane Ba zamenjujući K u K - feldspatima, zbog većeg naelektrisanja se koncentriše u ranijim fazama. Takođe, Li^+ iako sličnog radijusa kao Mg^{2+} ($r_{\text{Li}} = 0.82 \text{ \AA}$; $r_{\text{Mg}} = 0.80 \text{ \AA}$) biva kasnije ugrađen u strukturu biotita zbog različitog naelektrisanja.

Vremenom je bilo neophodno modifikovati Goldšmitova pravila da bi se omogućilo objašnjenje niza izuzetaka od ovih pravila. Prvo je Ringvud (Ringwood) (1955) uzeo u obzir činjenicu da većina međuatomskih veza koje se ostvaruju u silikatima, koji su najzastupljeniji minerali Zemljine kore i minerali kod kojih su Goldšmitova pravila i najčešće primenjivana, ima veliki udeo kovalentne veze. Imajući to u vidu, ni dužina međujonskog rastojanja nije kao kod čisto jonske veze: Ringvud je prvi počeo da primenjuje koeficijent elektronegativnosti kao dodatni kriterijum i proširenje Goldšmitovih pravila:

4. Ako dva elementa imaju slične jonske radijuse i isto naelektrisanje, onaj sa nižom elektronegativnošću će se koncentrisati u ranije iskristalisalim fazama.

I nakon Ringvudovih modifikacija ostao je veliki broj elemenata koji se ne ponašaju u skladu sa pravilima. Naročito je to prisutno kod elemenata prelaznih metala. Ovakvo njihovo ponašanje kasnije je objašnjeno u skladu sa teorijom kristalnog polja. Ova teorija uzima u obzir uticaj okolnih anjona koji okružuju katjon u kristalnoj strukturi na energetski nivo valentnih elektrona. Naime, spoljni elektroni kod prelaznih metala su u d podorbitali koja može imati niskoenergetsku i visokoenergetsku konfiguraciju. Koristeći teoriju kristalnog polja, moguće je odrediti relativne energije ove orbitale u različitim koordinacijama. Na taj način moguće je predvideti relativni afinitet jednog jona u rastopu prema određenoj

mineralnoj fazi. Jedan od najilustrativnijih primera uticaja kristalnog polja na ponašanje nekog mikroelementa je ponašanje Ni koji se koncentriše u rano stvorenim mineralima frakciono iskristalisale magme, kao što je na primer Skaergard intruzija na Grenlandu. Prema Goldšmitovim pravilima, nikel koji zamenjuje magnezijum, zbog njihove velike sličnosti u veličini jonskih radijusa, ne bi trebalo da bude koncentrisan ni u ranije niti u kasnije iskristalisalim fazama. Međutim, zbog više stabilizacione energije kristalnog polja, Ni se koncentriše u ranije stvorenim fazama.

Iz svega izloženog, jasno je da Goldšmitova pravila imaju ozbiljna ograničenja čak i sa značajnim modifikacijama. U prvom redu to su:

1. Veličine jonskih radijusa su bazirane na srednjim međuatomskim rastojanjima unutar određenog koordinacionog poliedra. Međutim, većina poliedara je deformisana tako da rastojanje metal-kiseonik može da varira i do 0.5 Å. Tako na primer metal-kiseonik u ortopiroksenima varira od 2.04 do 2.52 Å. Zbog toga male razlike u jonskim radijusima se moraju veoma pažljivo koristiti prilikom predviđanja ponašanja mikroelemenata.
2. Goldšmitova pravila podrazumevaju da se mikroelementi raspoređuju u kristalnu strukturu bez ikakvog reda i bez preferentnih mesta u njoj. Danas je poznato da mikroelementi imaju afinitet da zauzimaju upravo pojedine položaje u rešetki.
3. Sva gore pomenuta pravila uzimaju u obzir samo vrstu i jačinu veza u kristalnoj fazi, i ni jedno od njih se ne bavi uticajem sastava okolnog rastopa na sposobnost nekog mikroelementa da se inkorporira u kristal.

5.6. *Kompatibilni, nekompatibilni elementi, koeficijent distribucije*

Imajući u vidu dominantno kvalitativnu prirodu Goldšmitovih pravila, a u cilju kvantifikacije distribucije elemenata, došlo se do alternativnog pristupa uvođenjem jednog kvantitativnog parametra koji se zove koeficijent distribucije ili raspodele. On se koristi da bi opisao distribuciju mikroelemenata u ravnotežnim uslovima između minerala i rastopa/ratvora i definisan je sledećim izrazom:

$$K_d = \frac{C_{\text{element}}^{\text{mineral}}}{C_{\text{element}}^{\text{rastop}}}$$

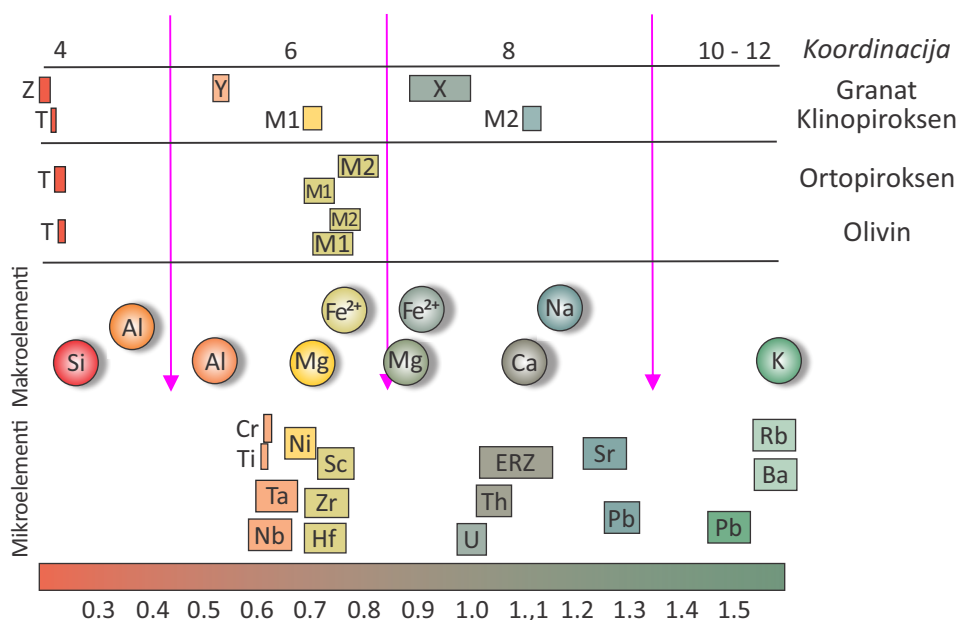
gde je K_d Nernstov koeficijent distribucije a C koncentracija nekog mikroelementa izražena u ppm ili %. Na primer, fenokristal plagioklasa sadrži 500 ppm Sr, dok staklo koje se nalazi u osnovnoj masi stene i za koje se pretpostavlja da je u ravnoteži sa plagioklasom, sadrži 125 ppm Sr, što daje koeficijent distribucije K_d od 4. Koeficijent distribucije je funkcija temperature, pritiska i sastava rastopa, dok na njega ne utiču koncentracija samog mikroelementa niti drugih mikroelemenata. Kada je koeficijent distribucije 1, to znači da je

element jednako distribuiran između minerala i ostatka rastopa. Vrednosti koeficijenta veće od jedinice znače da dati element ima afinitet prema određenoj mineralnoj fazi i tada se kaže da je element kompatibilan za dati sistem mineral - rastop. Nasuprot tome, kada su vrednosti koeficijenta manje od jedinice, element ima afinitet prema ostatku rastopa, pa se za dati sistem smatra nekompatibilnim.

Još jedan, ali ređe korišćen, način izražavanja koeficijenta raspodele je i dvokomponentni koeficijent distribucije. Ovaj koeficijent se koristi u slučajevima kada mikroelement zamenjuje određeni makro - element u kristalnoj rešetki minerala. U tom slučaju, koeficijent raspodele K_d definisan je sledećim izrazom:

$$K_d(i/j) = \frac{[X_i / X_j]^{mineral}}{[X_i / X_j]^{rastop}}$$

gde je i mikroelement, j makroelement u mineralu kojega zamenjuje i , dok je X koncentracija pojedinog elementa izražena ili u % ili u ppm.



Slika 5.12. Šematski prikaz pozicija glavnih i elemenata u tragovima u glavnim mineralima omotača. Takođe prikazane se veličine jonskih radijusa svih elemenata (Å).

Dvoelementni koeficijent raspodele u prednosti je u odnosu na jednoelementni jer ne varira u toliko velikoj meri u zavisnosti od sastava magme.

Srednji ponderisani koeficijent distribucije predstavlja koeficijent preračunat za stenu u odnosu na neki element i proizilazi iz koeficijenata za pojedine minerale i modalnog sastava. Definisan je sledećim izrazom:

$$D_i = x_1 K_{d_1} + x_2 K_{d_2} + x_3 K_{d_3} + \dots$$

gde je D_i ukupan koeficijent distribucije za element i , x je sadržaj (težinski %) minerala 1 u steni, dok K_a predstavlja koeficijent distribucije za element i u mineral 1.

Na primer, stena koja sadrži 50% olivina, 30% ortopiroksena i 20% klinopiroksena, će imati srednji ponderisani koeficijent distribucije D za mikroelement i :

$$D_i = 0.5 K_{dol} + 0.3 K_{dopx} + 0.2 K_{dcpx}$$

Tabela 5.13. Primer preračuna ponderiranog „bulk“ koeficijenta distribucije za kompatibilne (Ni, Cr, V, Co, Sc) i nekompatibilne (Rb, Sr, Zr, La, Sm, Yb) elemente, i to za dva tipa (sastava) omotača: granat lertzolit i spinellertzolit.

	Olivin	Ortopiroksen	Klinopiroksen	Granat	Spinel	Dwr	
						Granat Lrz	Spinel Lrz
Ni	10	1	2	0.4	10	6.47	6.95
Cr	0.4	1	4	2	10	0.99	13.4
V	0.2	0.6	3	2	1	0.67	
Co	2	0.7	1	9	5	1.93	1.73
Sc	0.1	0.6	1.5	3	0.05	0.51	0.36
Rb	0.00005	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.00007	0.00007
Sr	0.001	0.0005	0.1	0.003	0.001	0.011	0.011
Zr	0.0008	0.003	0.1	0.4	0.06	0.03	0.014
La	0.00003	0.00004	0.0007	0.003	0.005	0.00025	0.00035
Sm	0.0008	0.001	0.25	0.5	0.005	0.05	0.026
Yb	0.2	0.03	0.4	7	0.005	0.41	0.06

Merenje koeficijenta distribucije

Koeficijenti distribucije određuju su na različite načine. U ranim studijama korišćeni su prirodni sistemi - vulkaniti koji su brzo ohlađeni - kod kojih su analizirani minerali i njihova staklasta osnova. Istraživači su posebnu pažnju obraćali dobijanju čistog monomineralnog separata koji sadrži nezonarna zrna. Većina vrednosti za koeficijente distribucije, naročito do sredine sedamdesetih godina, dobijena je na taj način. U novije vreme sve se češće koriste rezultati eksperimentalnih istraživanja sa sintetičkim ili prirodnim početnim materijalom kome se dodaje određena količina mikroelementa. Prednost ovakvog načina određivanja koeficijenta distribucije je mogućnost kontrole gotovo svih fizičko - hemijskih faktora.

Fizičko - hemijski faktori koji utiču na koeficijent distribucije u sistemima mineral/rastop

Mnoge studije bave se kompilacijom vrednosti koeficijenata distribucije u sistemu mineral/rastop, naročito u cilju geohemijskog modelovanja. Međutim, ovi se podaci moraju

pažljivo koristiti zbog činjenice da su oni zavisni od sastava rastopa, temperature, pritiska i aktivnosti kiseonika u rastopu.

Sastav rastopa predstavlja najznačajniji faktor koji utiče na koeficijent distribucije. U prvom redu sadržaj silicijuma definiše stepen polimerizacije jednog silikatnog rastopa i u najvećoj meri utiče na koeficijent distribucije. Zato se podaci o koeficijentima raspodele redovno dele prema tipu stena i sadržaju silicije u njima. Tako na primer, elementi koji su nekompatibilni u bazičnim odn. mafičnim sistemima sa niskim sadržajem SiO_2 često su kompatibilni u felzičnim sistemima visoke silicije. Tipičan primer je mineral cirkon (ZrSiO_4) i zavisnost njegove stabilnosti od sastava rastopa. U bazičnim rastopima, cirkon neće kristalisati sve dok koncentracije Zr ne dostigne 10 000 ppm (1% Zr) ili više. U rastopima granitskog sastava, međutim, cirkon će kristalisati pri značajno nižim koncentracijama Zr, već od oko 100 ppm. U drugom primeru, Watson (1976) je eksperimentisao sa dva nemešljiva silikatna rastopa dijametralnih sadržaja silicije. Ovi eksperimenti su pokazali da se koncentracije elemenata koji su mereni u koegzistentnim nemešljivim rastopima dramatično razlikuju. Tako se P, ERZ, Ba, Sr, Mg, Zr, Mn, Ti, Cr, Ca i Ta značajno obogaćuju u bazičnom rastopu i faktor obogaćenja iznosi se od 1.5 do 10. S druge strane, Cs je obogaćen u felzičnom rastopu sa faktorom obogaćenja od oko 3. Zavisnost koeficijenta distribucije od sastava rastopa u najvećoj meri je povezana sa strukturnim karakteristikama rastopa. Kako koncentracija SiO_2 u rastopu raste, njegova polimerizacija takođe raste jer SiO_4 tetraedri postaju sve povezaniji. Sa druge strane, rastopi siromašni Si biće u velikoj meri depolimerizovani jer su i kraći lanci povezanih SiO_4 tetraedara. Na depolimerizaciju na isti način utiču joni alkalnih i zemnoalkalnih metala tako što „razbijaju“ te veze i smanjuju stepen polimerizacije⁴⁰.

Temperatura igra značajnu ulogu u raspodeli mikroelemenata. Na primer, eksperimentalno je utvrđeno da se koeficijenti distribucije za Lu između olivina i bazaltskog rastopa, kao i za Lu i Hf između klinopiroksena i rastopa, takođe u bazaltima, smanjuju sa povećanjem temperature.

Ponekad je veoma teško uzeti u obzir i uticaj temperature i sastava rastopa, naročito u slučajevima kada sastav magme zavisi od temperature. Takav problem je prisutan kod distribucije Ni između olivina i bazaltnog rastopa. Naime, postoje neslaganja oko toga koji faktor presudno utiče na distribuciju: da li temperatura ili sastav. Najnovijim eksperimentalnim istraživanjima utvrđeno je u kojoj meri hemizam rastopa i temperatura utiču na zakonitost u distribuciji Ni.

40 Ako zamislimo formiranje silikatnog rastopa kao hemijsku reakciju između tečnih oksida metala i tečnog silicijum-dioksida (silicija), ona može da se opiše na sledeći način:



gde M predstavlja katjon koji nije Si^{4+} . Razlikuju se tri pozicije u rastopu u kojima se nalazi kiseonik: „bridging“ kiseonik koji je ugrađen u Si-O-Si kompleks, slobodni kiseonik koji se ugrađuje u kompleks M-O-M i „non - bridging“ kiseonik koji se ugrađuje u Si-O-M kompleks. Tako, povećana koncentracija metala, naročito alkalnih i zemnoalkalnih metala, povećava količinu „non - bridging“ kiseonika, smanjujući polimerizaciju rastopa.

Pritisak. Na uticaj pritiska najilustrativnije ukazuju istraživanja koeficijenta distribucije ERZ između sfena i rastopa intermedijarnog karaktera. Dokazano je da se u veoma uskim opsezima SiO_2 i temperature, sa povećanjem pritiska od 7.5 do 30 kbar, vidljivo povećava i koeficijent distribucije. Jedan od glavnih aspekata koji proizilaze iz ovih saznanja je da se podaci za koeficijent distribucije ne mogu jednako koristiti za fenokristale iz dubljih ili pliće nivoa. Ipak, pošto je efekat povećanja pritiska suprotan onom koji daje povećanje temperature, onda se njihovi efekti najčešće potiru.

Parcijalni pritisak kiseonika. Uticaj parcijalnog pritiska kiseonika na distribuciju mikroelemenata značajan je kod elemenata koji se pojavljuju u više valentnih oblika i koji imaju različite afinitete prema istim mineralnim fazama. Karakterističan primer za to je ponašanje Eu koji se u magmatskim sistemima pojavljuje u dva oblika: Eu^{2+} i Eu^{3+} . Koeficijent distribucije ovih dvaju oksidacionih stanja Eu u plagioklasu, u rastopima bazaltnog sastava je različit: Eu^{2+} je kompatibilniji od Eu^{3+} , tako da, osim što ukazuje na frakcionaciju plagioklasa, anomalija ovog elementa može ukazati i na fugacitet rastopa.

5.7. Klasifikacija mikroelemenata i prikazivanje njihove distribucije

Mikroelementi su najčešće proučavani u grupama tako da odstupanje ponašanja pojedinog elementa od očekivanog koje važi za čitavu grupu ili sistematske promene u ponašanju elemenata unutar jedne grupe, upućuje na različite geohemijske procese. Osim toga, grupisanje mikroelemenata pomaže u sistematizaciji podataka koje opet vodi uprošćavanju i njihovom lakšem analiziranju.

Grupisanje prema položaju u periodnom sistemu

Postoji nekoliko grupa elemenata koji se grupišu prema položaju u periodnom sistemu elemenata. U tom smislu, najkarakterističnija je grupa elemenata sa atomskim brojem od 57 do 71, lantanidi ili elementi retkih zemalja (ERZ). Sledeća je grupa platinskih elemenata (PGE) sa atomskim brojem od 44 do 46 i 76 do 79. I na kraju, tu je grupa prelaznih metala sa atomskim brojem od 21 do 30.

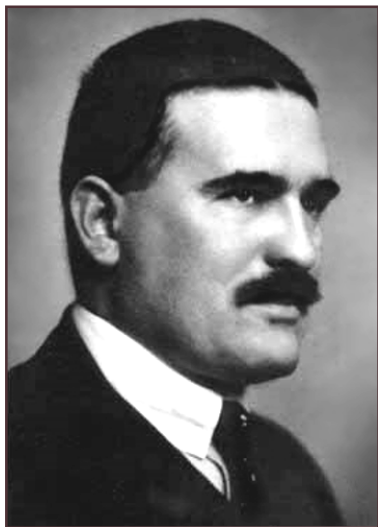
Elementi iz svake od pomenutih grupa međusobno su hemijski slični, što ima za posledicu i slično geohemijsko ponašanje. Ipak, geohemijske karakteristike elemenata mogu da odstupaju od očekivanih, i tada je potrebno da se utvrdi koji su procesi prouzrokovali takvo ponašanje.

Grupisanje prema ponašanju u magmatskim sistemima

Prilikom parcijalnog stapanja Zemljinog omotača dolazi do frakcionacije mikroelemenata na one koji pokazuju ili afinitet prema rastopu, ili prema čvrstoj (mineralnoj) fazi. Mikroelementi

koji imaju afinitet prema kristalnoj fazi zovu se kompatibilni, dok se elementi koji ostaju u rastopu zovu nekompatibilni.

Kompatibilnost određenog elementa prema pojedinoj mineralnoj fazi zavisi od sastava rastopa. Tako na primer, P se ponaša kao nekompatibilan u uslovima Zemljinog omotača i ultrabazične mineralogije, dok je u granitima, iako prisutan u mikro - koncentracijama, kompatibilan jer se ugrađuje u strukturu akcesorne faze apatita.

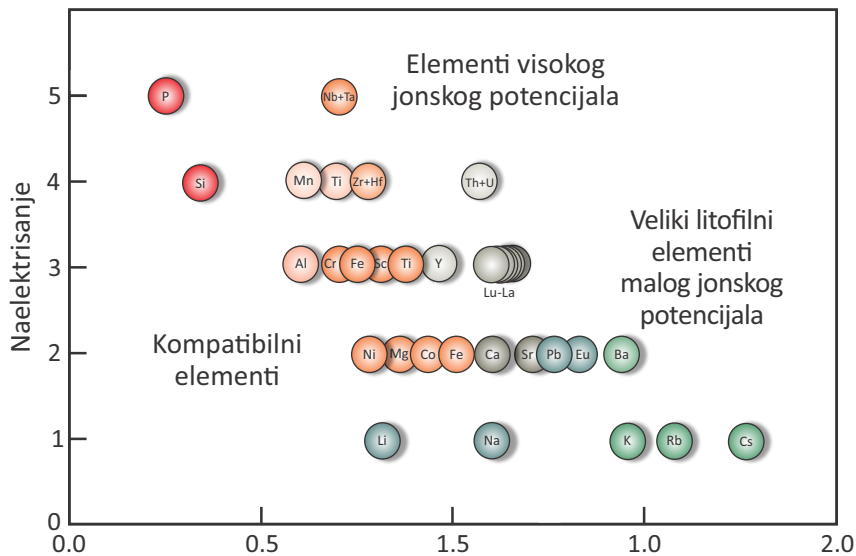


Slika 5.13. Viktor Moric Goldšmit (Victor Moritz Goldschmidt), „otac“ geohemije. Rođen je 1888. godine u Cirihi a 1928. godine imenovan je za profesora u Getingenu. Goldšmit je tu formirao prvi geohemijski institut gde je udario temelje ovoj nauci proučavajući geohemijsko ponašanje 25 elemenata u tragovima u kratkom periodu kraćem od šest godina, analizirajući minerale, stene, meteorite i biološke supstance. Za većinu ovih elemenata, po prvi put su korišćene metode spektralne analize. Goldšmit je objasnio raspodelu hemijskih elemenata u glavnim geohemijskim rezervoarima kroz njihov specifični afinitet prema meteoritskom gvožđu i gvozdenom sulfidu, kao i prema uobičajenim silikatima i njihovom rastopu. Politička konstelacija u Nemačkoj naglo je prekinula njegovu istraživanja. U septembru 1935. godine Goldšmit odlučuje da napusti Getingen i vrati se u Oslo. Posle nemačke okupacije, deportaciju je uspeo da izbegne bežeći prvo u Švedsku a onda u Englesku uz pomoć prijatelja.

U geohemijskoj literaturi često se koristi podela elemenata na osnovu odnosa naelektrisanje/radijus (Slika 5.14.). Ova karakteristika se zove snaga polja (field strength) i najbolje se na srpski jezik može da prevede kao jonski potencijal. Ovaj odnos predstavlja karakteristiku koja se opisuje kao količina elektrostatičkog naelektrisanja na jedinicu površine katjona.

Elementi sa malim jonskim radijusima koji su visokog naelektrisanja zovu se elementi jakog polja ili visokog jonskog potencijala (high field strength elements, HFS) (jonski potencijal > 2.0). S druge strane, elementi koji imaju vrednosti za jonski potencijal < 2.0 zovu se elementi niskog jonskog potencijala (low field strength elements, LFS). Ovi elementi su u anglosaksonskoj literaturi poznatiji kao veliki litofilni elementi (large ion lithophile elements, LILE).

Elementi malog jonskog radijusa i naelektrisanja većinom su kompatibilni (u odnosu na mineralni sastav omotača). U ovu grupu spada većina makroelemenata i mikroelemenata iz grupe prelaznih metala. U grupu visokog jonskog potencijala spadaju lantanidi, Sc, Y, Th, U, Pb, Zr, Hf, Ti, Nb i Ta. Elementni parovi Zr & Hf i Nb & Ta pokazuju veliki sličnosti u veličini jonskog radijusa dok su istog naelektrisanja, što ima za posledicu veliku sličnost u geohemijskom ponašanju. Veliki litofilni joni su Cs, Rb, K i Ba, kao i Sr, Eu²⁺, Pb²⁺, tri jona veoma sličnog radijusa i istog naelektrisanja.

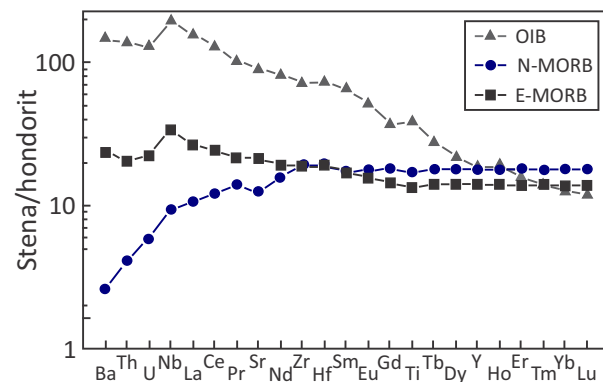


Slika 5.14. Dijagram koji pokazuje jonske potencijale za čitav niz elemenata koji su najčešće koriste u geohemiji.

Prikazivanje distribucije mikroelemenata

Sadržaj mikroelemenata uobičajeno se prikazuju na dijagramima koji na apscisi imaju nazive elemenata, i to najčešće poređane po rastućoj kompatibilnosti s leve na desnu stranu, dok se na eksponencijalno podjeljenoj ordinati nalaze vrednosti koncentracija tih elemenata u nekoj steni ili mineralu podjeljene sa vrednostima njihovih koncentracija u nekom od poznatih geohemijskih rezervoara na pr. hondrita ili primitivnog omotača (oni su tada normirani) (Slika 5.15., 5.16.).

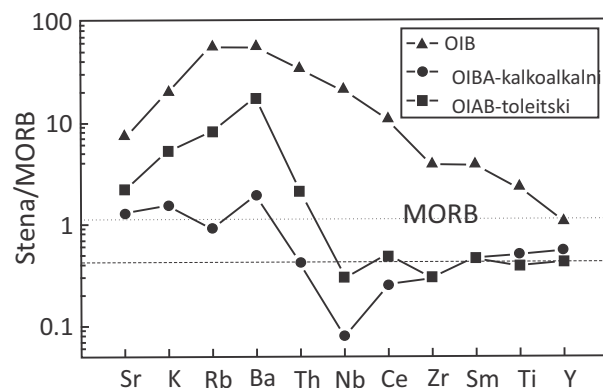
Slika 5.15. Dijagram sadržaja nekompatibilnih mikroelemenata normalizovanih na sastav hondrita za bazalte okeanskih ostrva (OIB), normalne bazalte srednjeokeanskih grebena (N-MORB) i obogaćene⁴¹ bazalte srednjeokeanskih grebena (E-MORB). Na osnovu ovakvog dijagrama jasno se uočava da su OIB nastali parcijalnim stapanjem neosiromašenog homogenog izvora zbog veoma laganog pada sadržaja mikroelemenata koji korespondira sa povećanjem kompatibilnosti u odnosu na mineralni sastav omotača. S druge strane, jasno je da su nastali iz izvora već osiromašenog nekompatibilnijim elementima.



⁴¹E - enriched (engleski) - obogaćen

Takvi dijagrami se kolokvijalno nazivaju multi - elementni ili spajder (engl. spider - pauk) dijagrami.

Slika 5.16. Dijagram sadržaja nekompatibilnih mikroelemenata normalizovanih na sastav MORB za bazalte okeanskih ostrva (OIB), kalkoalkalne bazalte ostrvskih lukova i toleitske bazalte ostrvskih lukova (OIAB). Na ovom dijagramu se jasno prepoznaje da su OIB nastali parcijalnim stapanjem neosiromašenog izvora, i to se primećuje zbog simetričnosti krive koja prati kompatibilnost elemenata. S druge strane kod OIAB se prepoznaje osiromašenost izvora (desna strana dijagrama) ali i uticaj subdukcionih fluida (leva strana dijagrama).



12. Geohemija površinskog raspadanja

Površinsko raspadanje predstavlja skup reakcija između litološkog materijala i agenasa koji deluju na površini, a uključuju hidrosferu, atmosferu i biosferu.

12.1. Fizičko raspadanje

Svako površinsko raspadanje započinje fizičkom fragmentacijom stena bez suštinske promene mineralnog odn. hemijskog sastava. Ovo se najčešće dešava pod dejstvom vode koja kada se zaledi ima veću zapreminu i sposobna je da kroz nekoliko ciklusa izazove ispucalost stena. Prisustvo biljaka i njihovog korenog sistema takođe može da izazove inicijalno pucanje u steni. Jedan od veoma karakterističnih vidova fizičkog površinskog raspadanja naziva se eksfolijacija i vezana je uglavnom za magmatske stene. Predstavlja „ljuskanje“ i odvajanje delova stenskog materijala koje se dešava obično u krovinskim (gornjim) delovima nekog magmatskog tela kao što je sil ili veći dajk. Ovo „ljuskanje“ se obično dešava po sfernim pravicima pa se samo raspadanje često naziva kuglasto raspadanje⁹³ ili „onion skin weathering“ (Slika 12.1.)



Slika 12.1. Eksfolijacija ili kuglasto raspadanje lamprofirskih stena u Z. Turskoj koje su utisnute u vidu sila. Ovo predstavlja tipičan vid fizičkog površinskog raspadanja u kome dolazi do „ljuskanja“ i odvajanje delova stenskog materijala koje se dešava obično u krovinskim delovima dubinskih stena.

93 Na ovom linku možete pogledati prvi snimak ikada napravljen koji uživo prikazuje eksfolijaciju granitske dome na jezeru Twain Harte u Americi: <https://www.youtube.com/watch?v=wJUHq6nX1iE>

Ranije se pretpostavljalo da je eksfolijacija posledica hemijski prouzrokovanih promena u zapremini stena usled vlage i temperaturnih promena na dnevnom nivou. Danas se smatra da eksfolijacija nastaje kao posledica smanjenja pritiska koji deluje na stensku masu prilikom njenog uzdizanja. Ovaj proces je tipičan za plutonske stene utisnute u dublje delove kore kada dolazi do njihove dekompresije usled uzdizanja i erozije krovine. Na površini kada se ove stene oslobode pritiska, one se šire i nastaju konveksne pukotine kao posledica smanjenja pritiska, što dovodi do postepenog odvajanja i luskanja kamenih fragmenata i njihove erozije. Tipičan primer je Planina Šećera u blizini Rio de Žaneira.

12.2. Hemijsko raspadanje

Procesi i agensi površinskog raspadanja

Tokom površinskog raspadanja, stene se raspadaju kao posledica uzajamnog dejstva velikog broja različitih procesa: silikati se dominantno raspadaju procesom hidrolize a nešto podređenije se dešava i proces jonske razmene; istovremeno dešavaju se procesi oksidacije, hidratacije, karbonacije, helatacije, dijalize itd.

Hidroliza

Kao što je ranije objašnjeno, hidroliza predstavlja reakciju između H^+ i OH^- jona vode, i metala i jona ekstrahovanih iz stenskog i mineralnog supstrata. Voda predstavlja moćan hemijski reagens u svim procesima površinskog raspadanja, a naročito tokom hidrolize što se može ilustrovati jednostavnim eksperimentalnim određivanjem tzv. abrazivnog pH petrogenih minerala, odnosno mlevenjem minerala u prisustvu vode. Minerali koji po hemizmu predstavljaju soli jake baze i jake kiseline, kao što su halit i silvin, u potpunosti su jonizovani, a njihov abrazivni pH biće blizu neutralnosti, odnosno 6 do 7. S druge strane, abrazivni pH minerala koji po hemizmu predstavljaju jedinjenja slabo jonizovanih katjona i snažno jonizovanih aniona (so slabe baze u kombinaciji sa kiselinim ostatkom jake kiseline), kao što je kokumbit $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ili pirit FeS_2 , biće veoma nizak i spustiće se i do jedinice. Ipak, najzastupljeniji minerali u prirodi kao što su karbonati i silikati predstavljaju jedinjenja jakih baza i slabih kiselina, pa se njihove vrednosti abrazivnog pH kreću od neutralnosti do oko 11 (Tabela 12.1).

Kako smo ranije objasnili, na primer, forsterit (Mg-olivin) hidrolizuje prema sledećoj jednačini:



Prilikom ove reakcije, jon vodonika se sjedinjuje sa silikatnom grupom i obrazuje vrlo slabu silicijumovu kiselinu. Kako površinske vode uglavnom sadrže malo više H^+ nego čista voda zbog rastvorenog CO_2 , i ugljena kiselina može biti uključena u ovu jednačinu:



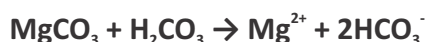
Tabela 12.1. Vrednosti abrazivnog pH tipičnih petrogenih minerala (Keller, 1968).

Mineral	Vrednosti abrazivnog pH
Amfiboli	
Aktinolit	11
Hornblenda	10
Karbonati	
Kalcit	8
Dolomit	9, 10
Siderit	5, 6, 7
Minerali glina i Al-oksidi	
Kaolinit	5, 6, 7
Monmorionit	6, 7
Bemit	6, 7
Dijaspor	6, 7
Gipsit	6, 7
Feldspati	
Albit	9, 10
Oligoklas	9
Labrador	8, 9
Anortit	8
Ortoklas	8
Mikroklin	8, 9
Feldspatoidi	
Nefelin	10, 11
Leucit	10
Liskuni	
Biotit	8, 9
Muskovit	7, 8
Olivin	10, 11
Pirokseni	
Egirin	9
Augit	10
Diopsid	10, 11
Hipersten	8
Kvarc	6, 7

Lokalno u rudonosnim oblastima npr. u blizini piritonosnih žica gde se kroz oksidaciju pirita stvara sumporna kiselina, alteracija i raspadanje okolnih stena bivaju izuzetno intenzivni a reakcija postaje jednostavnija:

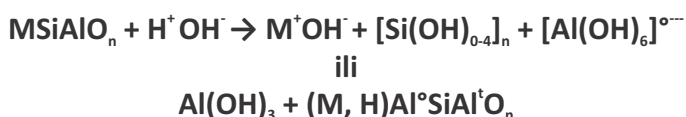


Hidroliza karbonata može se na sličan način prikazati sledećim reakcijama:



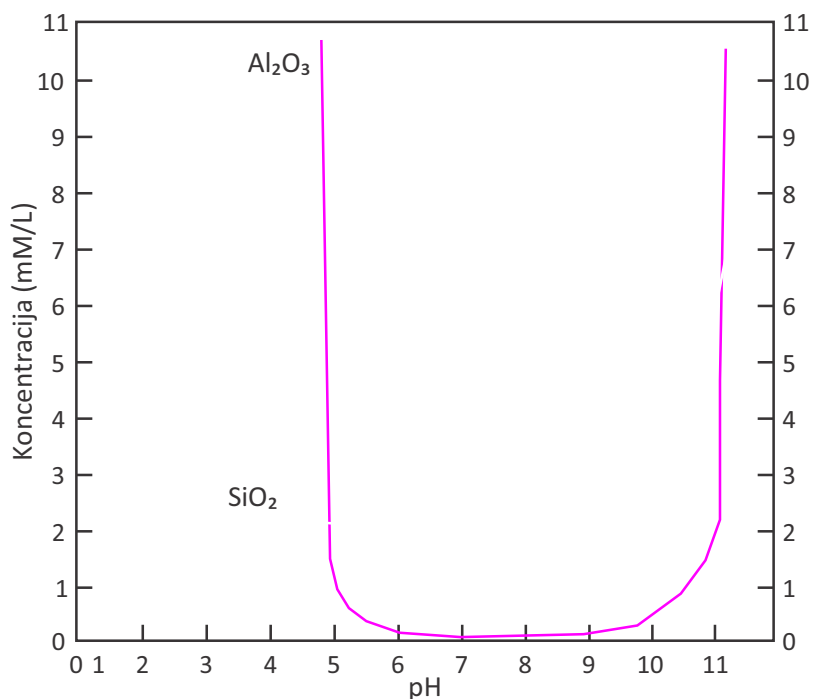
Silikati koji su kompleksnijeg sastava od olivina i koji sadrže više od dva katjona na različitim kristalohemijskim pozicijama i koordinacijama, hidrolizuju na manje jednostavan način, tako da reakcija mora da bude višestepena. Više reči o tome kako se raspadaju pojedini petrogeni minerali, biće reči u sledećim poglavljima.

Imajući u vidu do sada prikazano, opšta jednačina hidrolize tokom površinskog raspadanja silikata može se napisati na sledeći način (Keller, 1968):



U njoj „M“ označava metalne katjone, subscript "n" označava broj kiseonika u silikatnoj strukturi, superskripti „o“ i "t" odnose se na oktaedarsku i tetraedarsku koordinaciju u novostvorenom silikatu; $[\text{Si}(\text{OH})_{0.4}]_n$ se odnosi na manje ili više visoko polimerizovane grupe hidroksida silicijuma, i zavisno od stepena polimerizacije mogu da imaju od 0 do 4 OH grupe. Aluminijum hidroksid je u oktaedarskoj koordinaciji. Završni izraz na strani proizvoda reakcije $(\text{M}, \text{H})\text{Al}^n\text{SiAl}^t\text{O}_n$ može da uključi najmanje tri moguće mineralne supstance, a to su minerali gline, zeolita i silikata.

Za raspadanje stenskog materijala procesom hidrolize potrebno je da stena bude ne samo jednom zasićena vodom, već da se taj proces „ispiranja“ dešava kroz veliki broj ciklusa. To je potrebno da bi reakcija hidrolize bila u značajnoj meri pomerena udesno, pri čemu se sve rastvorljive komponente moraju ukloniti iz sistema. Ovo je moguće u uslovima velike propusne moći podinskih stena i izražene tektoniziranosti, taloženjem jona kao relativno nerastvorljivih jedinjenja, njihovim kompleksiranjem, apsorpcijom jona od strane živog sveta, ili koloida.



Slika 12.2. Dijagram maksimalne koncentracije Al_2O_3 i SiO_2 u zasićenom rastvoru, u odnosu na pH vrednost (Keller, 1968).

Kišnica je, sama po sebi, neutralna, ali se njena pH vrednost može smanjiti rastvaranjem CO_2 i drugih gasova iz vazduha kao i organskih kiselina iz zemljišta. Količina padavina utiče na to da se efekat promene pH vrednosti na ovakav način smanjuje, pa se u područjima sa humidnom klimom može očekivati da su kiše neutralne. Takođe, povećana raspoloživost vode utiče na to da se sve komponente koje se oslobađaju tokom hidrolize uklone iz sistema, odnosno da se reakcija pomeri udesno. S druge strane, ako su kiše oskudne, efekat rastvorenih komponenti na pH vrednost vode postaje značajan, a sama hidroliza biva usporena ili u potpunosti zaustavljena.

Uticaj pH vrednosti na rastvorljivosti Al_2O_3 i SiO_2 je prikazan na slici 12.1. (Keller, 1968). Kada su pH vrednosti alkalne, 10 i više, tada su i Al_2O_3 i SiO_2 relativno rastvorljivi. To znači da joni koji se oslobađaju tokom hidrolize kompleksnih silikata kao što su feldspati i amfiboli a koji prilikom hidrolize daju alkalni abrazivni pH (Tabela 12.1), pri ovim visokim vrednostima će otići u rastvor. Oni će u njemu ostati sve dok se pH vrednost ne smanji ili dok ne dođe do zasićenja

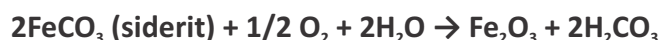
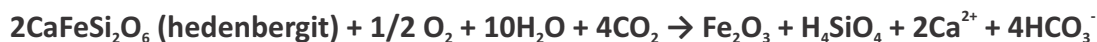
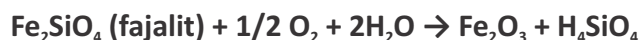
evaporacijom vode kada dolazi do depozicije Al_2O_3 i SiO_2 . Smanjenje pH vrednosti na ispod 9 može biti prouzokovano različitim procesima, uključujući i povećanje količine vode u sistemu, uticaj organskih kiselina itd. Ovo obaranje pH vrednosti ima za posledicu drastično smanjenje rastvorljivosti Al_2O_3 uz relativno stabilnu i značajno veću rastvorljivost SiO_2 . Ovaj jednostavan scenario ključan je za frakcionaciju Al i Si u prirodi, i ultimativno za genezu boksita. U ovom slučaju, za očekivati je da će zbog značajno smanjene rastvorljivosti aluminijuma u neutralizovanoj sredini biti deponovan hidratizirani Al_2O_3 , verovatno kao gipsit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ili kao dijaspor ili bemit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, koji su uobičajeni minerali boksita, dok će veći deo ili kompletna količina SiO_2 ostati u rastvoru i biti deponovana negde drugde.

U procesima hidrolize silikata, kao što je i pokazano u prethodnim primerima, silicijum će raspadanjem preći u rastvor u kojem će se nalaziti ili u vidu silicijumske kiseline H_4SiO_4 i biti transportovan površinskim vodama. Takođe, silicijum će delom biti stabilizovan u vidu koloida koji će se deponovati kao amorfni oblik SiO_2 , ili će se sjediniti sa aluminijumom gradeći minerale glina. U slučaju kada su kiše obilne, pH-neutralna kišnica u kombinaciji sa visokim pH vrednostima hidrolizujućih silikata poput nefelina i amfibola, biva blago povišenog pH što dovodi do odvajanja Al_2O_3 i SiO_2 u vidu boksita i rastvorljivog silicijum dioksida. Nasuprot tome, aridni klimatski uslovi gde su padavine retke na godišnjem nivou, karakterišu se prisustvom u rastvoru SiO_2 , Al_2O_3 i M (alkalni i zemnoalkalni metali).

Oksidacija

Proces oksidacije najvidljiviji je kod raspadanja stena i minerala koje sadrže gvožđe, upravo zbog karakteristične žućkasto-crvene boje koje imaju produkti raspadanja. Svi oksidi gvožđa koji su formirani tokom površinskog raspadanja gvoždevitih minerala i stena su trovalentni i uključuju čitav niz minerala kao što je hematit (Fe_2O_3) zatim hidratizirane okside i oksihidrokside kao što je getit (HFeO_2) i lepidokrokit (FeOOH). Materijal kolokvijalno nazvan limonit u stvari ne predstavlja jedan mineral već je najčešće smeša getita i glinovite komponente.

Primarni petrogeni gvoždeviti minerali, oksidovace na sledeći način:

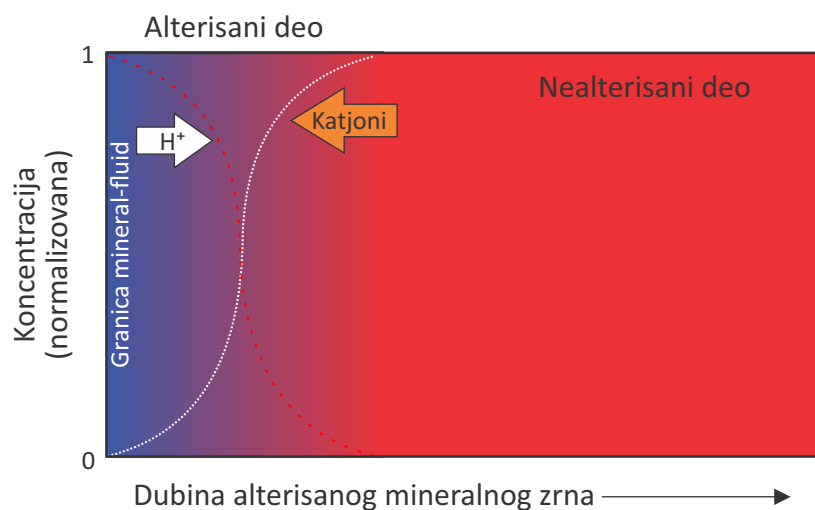


Ovakve jednačine izražavaju samo ukupni rezultat procesa oksidacije: prelazak gvožđa u trovalentno stanje i njegova stabilizacija u vidu narastvornog oksida, razbijanje silikatne strukture minerala (kada su u pitanju silikati) i delimična mobilizacija silicijum dioksida u obliku silicijumske kiseline H_4SiO_4 ili koloidnog SiO_2 , mobilizacija jona metala poput kalcijuma koji odlaze u rastvor. U stvarnosti, ove reakcije se odvijaju u koracima, i neke od njih detaljno su opisane u sledećem poglavlju za različite minerale.

Sveprisutnost procesa oksidacije gvožđa u prirodi odraz je velike stabilnosti i nerastvorljivosti Fe(III) oksida i hidroksida. Druga jedinjenja gvožđa su zbog toga relativno retka.

12.3. *Procesi rastvaranja minerala tokom površinskog raspadanja*

Eksperimentalna istraživanja potpomognuta najmodernijim analitičkim tehnikama, omogućavaju nam danas da se spustimo na atomski nivo i zavirimo u procese rastvaranja mineralnih zrna koja su izložena agensima površinskog raspadanja. Procesi koji se dešavaju na granici mineral-fluid uključuju hidrolizu i preferentno oslobađanje katjona iz minerala, oksidaciju, formiranje izmenjenih površinskih slojeva koji izoluju mineral od dalje interakcije, rastvaranje - ponovno taloženje itd.

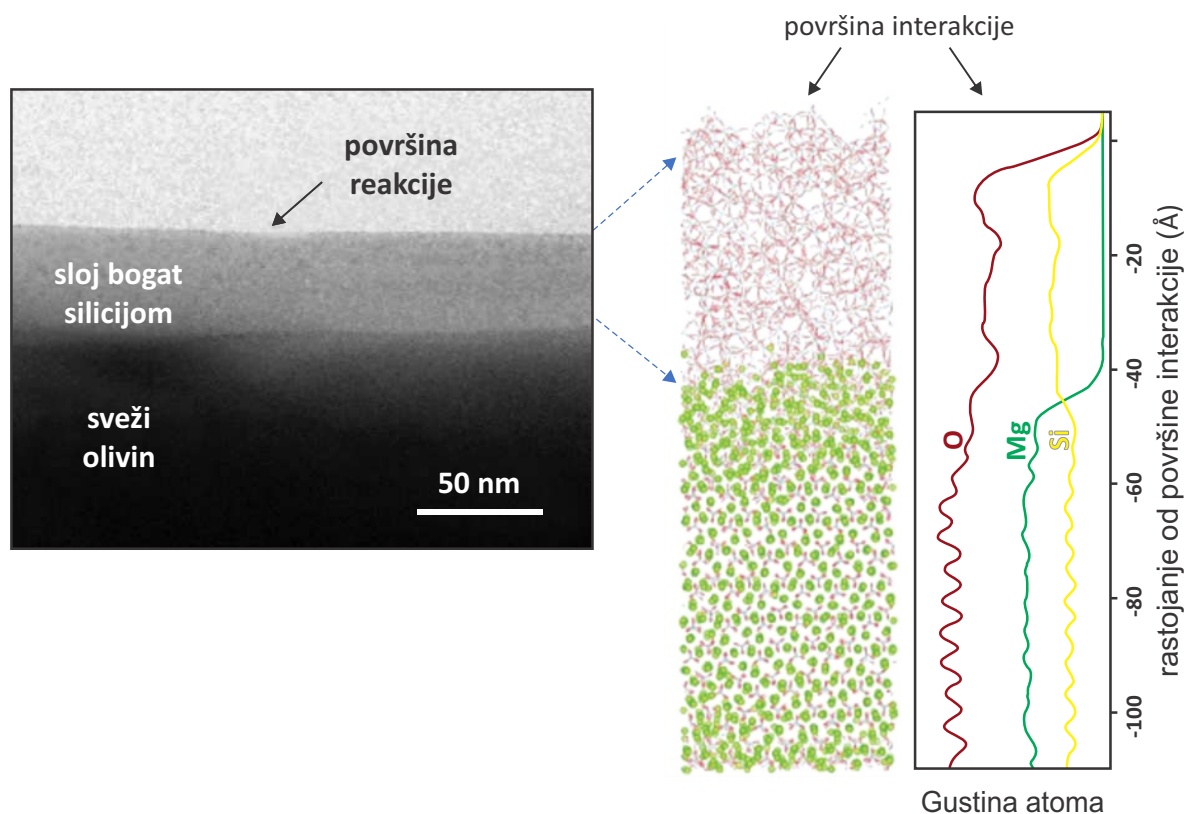


Slika 12.3. Generalni prikaz gradijenta sastava katjona i reaktanata (prvenstveno hidronijum jona) na granici između minerala i fluda prilikom izlaganja mineralnog zrna vodenim fluidima u eksperimentalnim uslovima, kojima se oponašaju uslovi površinskog raspadanja (Hellmann et al., 2012).

Prilikom površinskog raspadanja, površine mineralnih zrna (Slika 12.3.), generalno, pokazuju kompozicione gradijente osiromašenja većine katjona idući ka granici mineralnog zrna (narandžasta kriva), dok se istovremeno povećava koncentracija reaktanata (bela kriva). Reaktanti najčešće mogu biti joni H^+ ili neki drugi katjoni koji zamenjuju katjone metala koji su se nalazili originalno na kristalohemijskim pozicijama u mineralu. Na sledećim primerima eksperimentalnog proučavanja površinskog raspadanja četiri petrogena minerala (olivin, plagioklas, biotit i klinopiroksen) prikazaćemo rezultate najnovijih istraživanja koja nam danas omogućavaju uvid u procese raspadanja skoro na molekulskom nivou.

94 HRTM: High - resolution transmission electron microscopy-transmission elektronski mikroskop visoke rezolucije. Predstavlja specijalni tip transisionog elektronskog mikroskopa koji omogućava opservaciju atomske strukture čvrstih materijala kao što su poluprovodnici, minerali, metali, nanočestice itd.

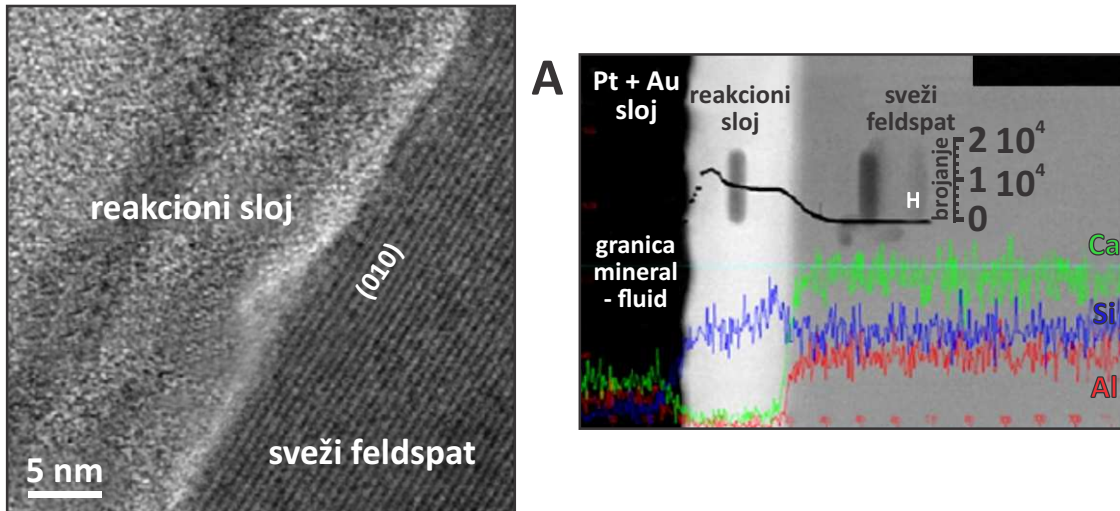
Mg-olivin (forsterit) prilikom interakcije sa vodenim rastvorom NaCl i NaHCO_3 (Slika 12.4) se raspada uz ultimativno formiranje magnezita. Međutim, detaljna HRTEM⁹⁴ analiza profila na samom rubu zrna olivina ukazuje na postojanje Mg-osiromašenog sloja minerala debljine oko 15 Å (od 60 do 40 Å od površine interakcije, Slika 12.4.), koji prelazi u silicijumom obogaćeni amorfni sloj koji se formirao na samoj granici između zrna i površine interakcije i koji sprečava i usporava obrazovanje magnezita. Ovi rezultati naročito su značajni zbog činjenice da se karbonizacija peridotita u ofiolitima razmatra kao jedan od načina za skladištenje atmosferskog CO_2 (Kelemen & Matter, 2008). Smatra se, naime, da čitav niz tehnoloških postupaka može ubrzati prirodnu karbonizaciju peridotita iz ofiolita, uključujući bušenje, hidrauličko lomljenje, unošenje prečišćenog CO_2 pod povišenim pritiskom i, naročito, povećanje temperature u dubini. Postojanje Si-obogaćenog amornog sloja svakako predstavlja faktor koji može u značajnoj meri da uspori celu reakciju i da smanji efekat karbonizacije peridotita. Takođe, budući da je veliki dio peridotita već alterisan u serpentinske minerale, potrebno je još eksperimentalnih studija koje bi na isti način ispitala njihovo raspadanje i mehanizam karbonizacije.



Slika 12.4. Raspadanje Mg-olivina (forsterita) kroz interakciju sa vodenim rastvorom 1 M NaCl + 0.64 M NaHCO_3 (Béarat et al., 2006).

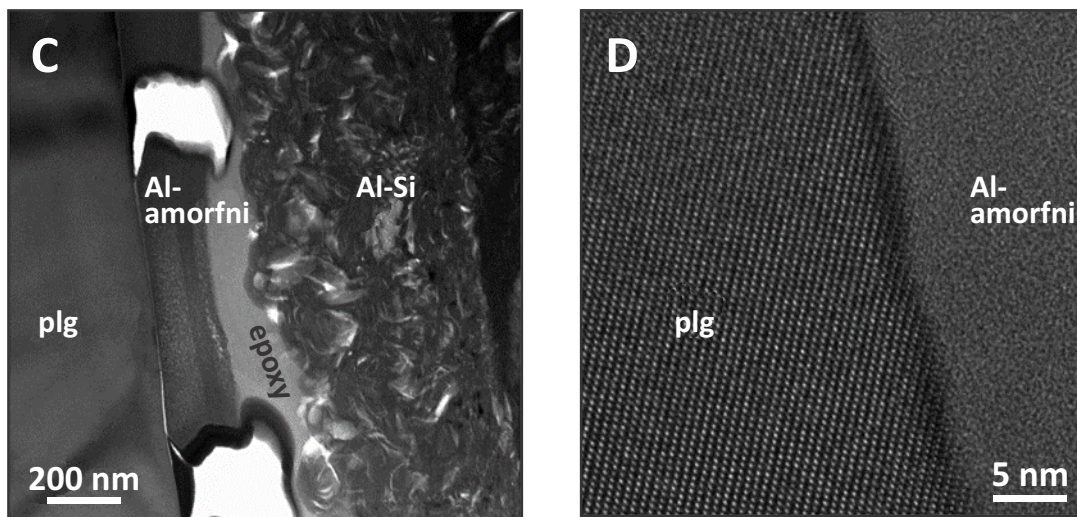
Površinsko raspadanje Ca-feldspata (Slika 12.5.) karakteriše prisustvo amornog površinskog sloja, i odsustvo hemijskog gradijenta. Naime, slika 12.5. pokazuje da alterisani deo zrna

plagioklasa (reakcioni sloj) koje je bilo izloženo dejstvu fluida tokom eksperimenta, karakteriše nagli pad koncentracije Ca i Al, dok Si pokazuje značajno povećanje u prvih 200 nm, uz smanjenje koncentracije do granice mineral - fluid.



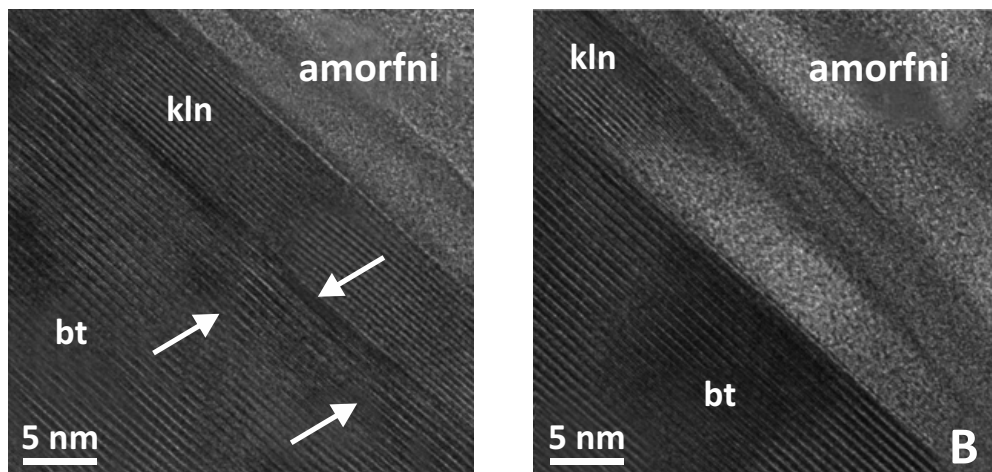
Slika 12.5. Raspadanje Ca-feldspata. Kompozicioni profil na granici zrno - fluid pokazuje odsustvo katjonskog osiromašenja a jasno se razlikuje i silicijumom bogati amorfni sloj (Hellmann, 2012).

Najnovija istraživanja (Behrens, 2018) ukazuju da se prilikom rastvaranja plagioklasa (Slika 12.6.), u području interfejsa obrazuje sloj debljine 200 - 300 nm izgrađen od Al + Si faze koja predstavlja slabo iskristalisali kaolinit (3), dok u samom zrnu (1) nema strukturnih i hemijskih gradijenata. Između ova dva sloja je amorfni aluminijiski sloj (2).



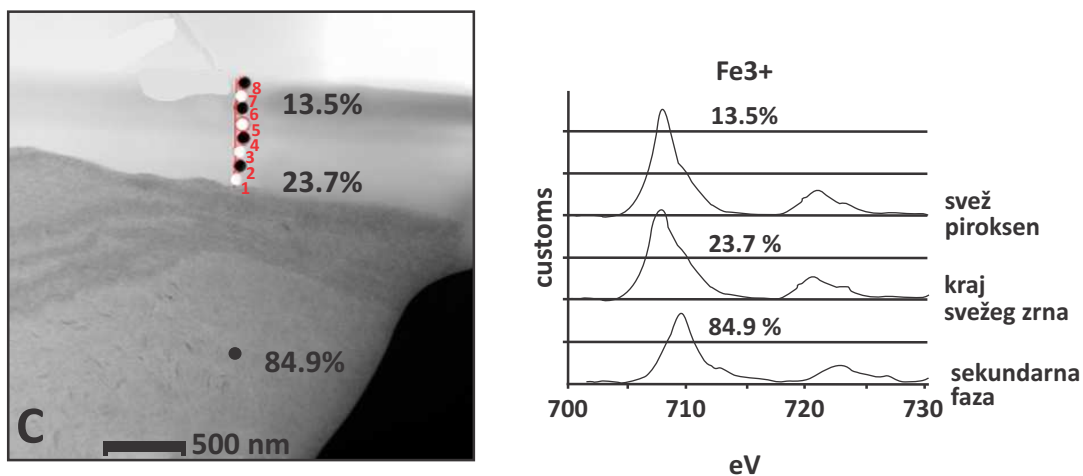
Slika 12.6. Raspadanje feldspata (Behrens, 2018).

Površinsko raspadanje biotita takođe rezultira direktnim stvaranjem kaolinita. Slika 12.7. pokazuje da se sloj kaolinita (kln) debljine 10 nm nalazi uz sveži biotit, implicirajući njegovu direktnu konverziju u sekundarni mineral bez intermedijarne faze i bez kompozicionog gradijenta.



Slika 12.7. Raspadanje biotita (Behrens, 2018)

Poslednji primer je površinsko raspadanje klinopiroksena, koje u inicijalnoj fazi pokazuje „in situ“ Fe (II) oksidaciju bez ikakvih strukturnih ili hemijskih promena (Slika 12.8.).



Slika 12.8. Raspadanje klinopiroksena (Behrens, 2018)

13. Geohemija mineralnih ležišta

Metali su od pamtiveka predstavljali osnovni resurs za ekonomski i kulturni razvoj čovečanstva. Oni su nam toliko važni da smo po njima nazivali istorijska razdoblja, poput bronzanog i gvozdenog doba. Zbog toga je i veština otkrivanja geološki interesantnih lokaliteta koji su potencijalno mogli biti obogaćeni metalima bila poznata samo malom broju ljudi koje su svoje umeće ljubomorno čuvali i nerado delili sa drugima. Sredinom šesnaestog veka Georg Bauer⁹⁵ iz Saksonije (današnja pokrajina u Nemačkoj) piše jednu od prvih knjiga o rudarstvu i geologiji mineralnih ležišta, u kojoj je sistematizovano znanje toga vremena o pojavama metala koje su mogle biti eksploatisane. Naravno od tada su se ispitivanja mineralnih ležišta mnogo promenila, tako da danas jedan od fundamentalnih koraka u pripremi eksploatacije nekog ležišta predstavlja detaljna analiza procesa mineralizacije uključujući i njegove geohemijske aspekte.

Mineralno (rudno) ležište predstavlja geološki objekat koga karakterišu litološke formacije i mineralne parageneze kod kojih koncentracija jednog ili više metala odn. minerala čini da je njihova ekstrakcija profitabilna. Nakon hiljada godina tokom kojih smo se oslanjali na nekoliko metala kojima smo zadovoljavali naše potrebe, kao što su zlato, srebro, bakar, olovo i cink, druga industrijska revolucija s kraja devetnaestog veka donela je potrebu eksploatacije velikog broja metala koji do tada nisu imali značaj, kao što su alumijum, titan, hrom, a u novije vreme i čitav niz elemenata koji spadaju u grupu stratezijskih, kao što su elementi retkih zemalja, tantal, indijum, litijum i dr.

Čitaocima ove knjige do sada je već jasno da se gotovo svi elementi periodnog sistema zapravo mogu naći u prirodi, dakle i u Zemljinoj kori koja je čoveku najdostupnija geosfera. Ovi elementi su prisutni u različitim koncentracijama, tako da su neki od njih veoma obilni poput aluminijuma, silicijuma, gvožđa, magnezijuma i kalcijuma, dok su drugi, poput zlata i platine, veoma retki. Ranije smo objasnili da su njihove obilnosti najvećim delom kontrolisane geohemijskim afinitetom ovih elemenata, tako da su u Zemljinoj kori najobilniji litofilni elementi, a najmanje zastupljeni siderofilni. Ipak, uprkos značajnom rasprostranjenju velikog broja elemenata u Zemljinoj kori, njihove koncentracije a ponekad i način pojavljivanja utiču na to da li će njihova eksploatacija biti profitabilna. Tako na primer, koncentracija neodimijuma u ležištu mora da bude sto puta veća od njegove koncentracije u Zemljinoj kori da bi eksploatacija bila ekonomski opravdana. U slučaju veoma vrednih (plemenitih) metala, kao što je zlato (Tabela 13.01), koncentracija dovoljno visoka da formira potencijalno ležište rude može biti samo nekoliko grama zlata u toni stene. Neki od strateški važnih metala, kao što su Fe, Al, Mg, Ti, i Mn, su toliko obilni u Zemljinoj kori (i.e. između oko 0.5 i 10%) da zahtevaju relativno mali stepen obogaćenja kako bi se stvorilo ležište.

95 Agricola, G. (1950). *De re metallica* / Georgius Agricola ; translated from the first Latin edition of 1556, with biographical introduction, annotations and appendices ... by Herbert Clark Hoover and Lou Henry Hoover. New York: Dover Publications.

Fe i Al, na primer, moraju biti koncentrisani respektivnim faktorima od 9 i 4, u odnosu na srednji sasta u Zemljinoj kori, kako bi se stvorilo potencijalno održivo ležište (Tabela 13.1). Visoka koncentracija nije uvek dovoljan preduslov da neka litologija predstavlja i materijal povoljan za eksploataciju. Na primer, aluminijum je makroelement koji izgrađuje stene koje su jako zastupljene u Zemljinoj kori kao što su graniti, gnajsevi itd., ali njegova ekstrakcija iz ovih silikatnih stena zahteva postupke koji su ekonomski neodrživi.

Tabela 13.1. Srednje vrednosti koncentracije nekih metala u kontinentalnoj kori i tipičnih vrednosti njihovih koncentracija u ležištima.

	Srednji sadržaj u kontinentalnoj kori (Rudnick & Gao, 2003)	Koncentracija koja je ekonomski opravdana (Robb, 2005)	Stepen obogaćenja
Al	8.40 %	30 %	× 3.6
Fe	5.24 %	50 %	× 9.5
Cu	27 ppm	1 %	× 370
Ni	59 ppm	1 %	× 170
Zn	72 ppm	5 %	× 695
Sn	2 ppm	0.50 %	× 2500
Au	1.3 ppb	5 gt ⁻¹	× 3846
Pt	1.5 ppb	5 gt ⁻¹	× 3333

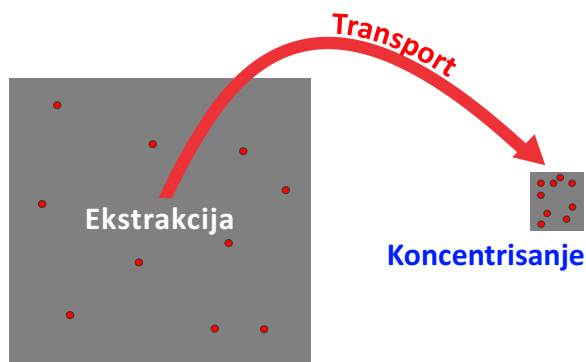
13.1. Obrazovanje rudnih ležišta

Geološki procesi koji dovode do koncentrisanja metala odn. rudnih minerala u jednom rudnom ležištu su isti oni procesi koji inače funkcionišu u geološkim sistemima. Zapravo, velika većina mineralnih ležišta predstavlja geohemijsku anomaliju nastalu kao posledica specifičnih uslova koji su bili odgovorni za lokalno obogaćenje metala odn. minerala. Tako hidrotermalna ležišta Pb, Zn, Cu, Mo, Ag, Au itd., nastaju procesima mobilizacije i transporta ovih elemenata zagrejanim fluidima iz nekog izvora (na pr. delovi kontinentalne kore), i njihovog koncentrisanja na mestu gde se formira ležište, na primer u pukotinama koje zapunjavaju rudni minerali. Isti ovaj mehanizam odgovoran je i u slučaju kada imamo samo sporadično pojavljivanje metaličnih minerala koji su raspršeni bez značajnije mineralizacije u nekoj litološkoj sredini, na pr. u granitskom plutonu.

Posmatrajući na sveobuhvatan način, stvaranje jednog mineralnog ležišta mora da uključi tri glavne faze, i u svakoj od tih faza postoji čitav niz parametara koji moraju biti geohemijski definisani ukoliko želimo da u potpunosti razumemo njegovu genezu (Slika 13.1.):

1. ekstrakcija elemenata, jedinjenja ili minerala iz izvora; ovaj izvor najčešće predstavlja geohemijski rezervoar u kome je rasejan metal ili mineral koji će formirati rudno ležište; ova faza zahteva poznavanje porekla metala/minerala i geološke sredine u kojoj se to dešava;
2. transport elemenata, jedinjenja ili minerala, najčešće uz pomoć fluida;
3. koncentrisanje elemenata, jedinjenja ili minerala na relativno malom prostoru ili zoni gde se njihov transport završava; ova faza se najčešće dešava zbog postojanja neke geohemijske barijere koja u stvari predstavlja naglu promenu geohemijskih uslova u nekoj geološkoj sredini.

U sledećim poglavljima biće prikazani geohemijski aspekti geneze nekoliko tipova mineralnih ležišta. Koristeći osnovne parametre i koncepte koji su objašnjeni u prethodnim poglavljima a koji direktno proizilaze iz geohemije, mineralogije i petrologije, biće diskutovane sve tri glavne faze formiranja ovih ležišta. Takođe, osim već prethodno objašnjenih, biće prikazano i nekoliko geohemijskih konceptata koji predstavljaju osnove u proučavanju geohemije mineralnih ležišta, ali se primenjuju u najširem smislu i u geohemijskim i petrološkim istraživanjima, kao što je na pr. datovanje Re-Os sistemom, redoks potencijal na visokim pritiscima i temperaturama, geneza i proučavanje fluidnih inkluzija, lateritizacija itd. Od velikog broja različitih tipova ležišta, izabrani su oni genetski tipovi koji su dvojako interesantni: najveći deo prikazanih tipova ležišta su prisutni na Balkanu, dakle u našem najbližem okruženju, nastali kroz procese koji su definisali geološki milje ovog područja; s druge strane svi prikazani tipovi ležišta su tu da ilustriju procese koji dovode do obrazovanja rudnih tela kao i geohemijske alate kojima te procese ispituje.



Slika 13.1. Ilustracija tri glavne faze formiranja jednog mineralnog ležišta

13.2. Hidrotermalna ležišta - generalni model

Intrudovanje vrelе magme u plіće nivoe Zemljine kore često generiše obrazovanje hidrotermalnih ležišta Cu, Au, Ag, Pb, Zn, Sn, Wo i drugih bojenih i plemenitih metala. Mineralizacija⁹⁶ je direktna posledica smeštaja magme i generisanja hidrotermalnog sistema

96 Termin "mineralizacija" koristi se dvojako: označava proces obogaćenja rudnim mineralima u jednom ležištu, ali i samu orudnjenu litološku zonu. U gornjem tekstu, reč je o procesu.

kroz cirkulaciju fluida u delu Zemljine kore koji okružuje to magmatsko telo. Ovi hidrotermalni sistemi uspostavljaju se na temperaturama nižim od 700 °C i na dubinama do desetak km. U tim uslovima iz hidrotermalnih rastvora bogatih metalima i sumporom talože se uglavnom sulfidni minerali, ali i samородni elementi, legure, arsenidi, antimonidi, bizmutinidi, selenidi, teluridi i sulfo - soli.

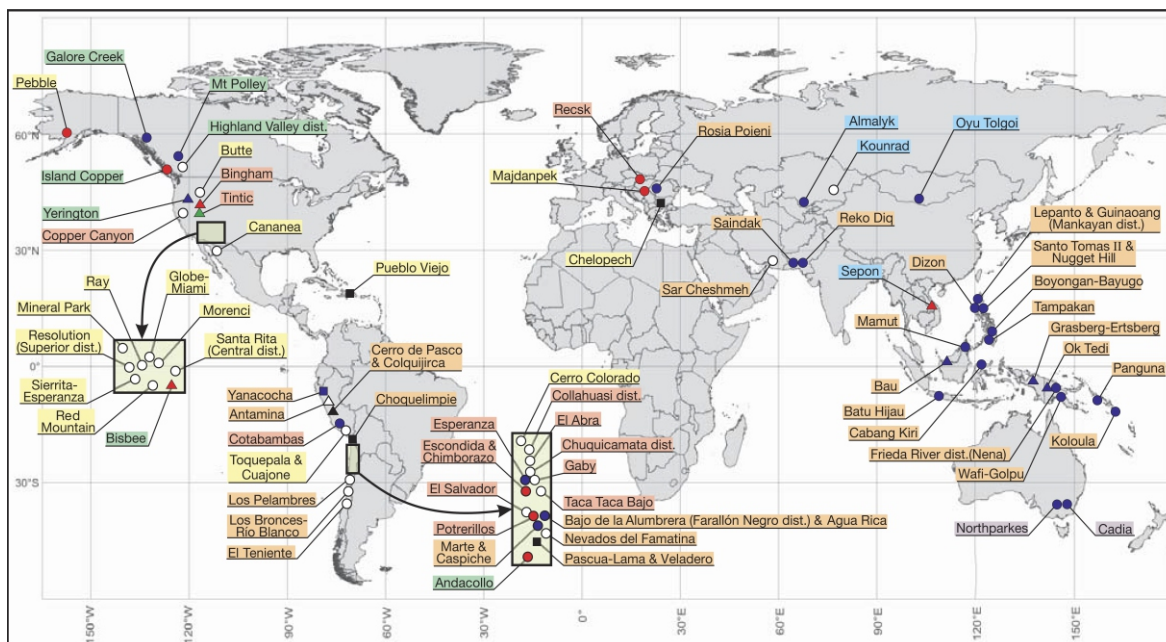
Formiranje jednog mineralnog ležišta hidrotermalnom aktivnošću rezultat je složene sinergije nekoliko paralelnih procesa uz prisustvo niza hemijskih komponenti različitog porekla rastvorenih u hidrotermalnim fluidima - hidrotermama. Fluidi predstavljaju glavnu pokretačku snagu svakog hidrotermalnog sistema; oni mogu voditi poreklo od samog magmatskog tela, ali i iz Zemljine kore, odnosno iz okolnih stena koje reaguju na termalni uticaj najvećem delom dehidratacijom. Takođe, fluidi mogu poticati iz meteorske ili okeanske vode (Pirajno, 1992). Metali, s druge strane, mogu voditi poreklo iz magme ili iz okolnih stena. Eksperimentalni podaci (Ilton & Eugster, 1990) pokazuju da čista voda, iako zagrejana, ne može da posluži kao rastvarač bojjenih i plemenitih metala zbog njihove relativno male rastvorljivosti. Ova studija je ukazala da se bojjeni metali poput Fe, Zn, Cu, Cd i Mn preferentno frakcionišu u hidrotermalnu fluidnu fazu samo onda kada je ona obogaćena Cl. Osim hlora, i čitav niz drugih komponenti poput H₂S, CO₂, HCl, B, F i H₂ omogućavaju rastvorljivost metala u hidrotermalnim rastvorima. Naime, ove komponente su dostupne u obliku negativno naelektrisanih jona (OH⁻, HS⁻, HCO³⁻, Cl⁻, B⁻, F⁻, itd.) u hidrotermama. Prisustvo ovih liganada je ključno za formiranje ležišta, jer dramatično povećava rastvorljivost metala formiranjem polimetalnih kompleksa (Barnes, 1997). Shodno tome, metali koji su sposobni da formiraju rastvorljive komplekse kao što su Cu, Au, Zn, Pb, U, Ag, Sn i Mo obogaćeni su u hidrotermalnim mineralnim ležištima, dok su metali poput Ni, Ti, Sc i V retko prisutni u koncentracijama koje se mogu nazvati mineralizacijom upravo zbog njihove nezatne sposobnosti da se kompleksiraju. Drugim rečima, količina metala koje jedan hidrotermalni rastvor može da transportuje najvećim delom je uslovljena koncentracijom i vrstom dostupnih liganada koji formiraju komplekse, a ne koncentracijom metala u izvoru.

Da bi se metali transportovali kao vodeni kompleksi, potreban je i izvor energije u vidu toplote koju obezbeđuje magmatsko telo, i upravo ta toplota indukuje stvaranje i konvekciju hidrotermalnih rastvora unutar Zemljine kore. Konačno, na kraju tog puta moraju se omogućiti uslovi za obaranje metala i kristalizaciju rudnih minerala, kroz promenu nekih od fundamentalnih parametara kao što su temperatura, koncentracija jona, pH vrednost rastvora itd. (Barnes, 1997). Uobičajeno je da se ove promene nazivaju „geohemijskim barijerama“.

13.3. Hidrotermalna ležišta - porfiriska ležišta Cu-Au-Mo

Porfiriska ležišta predstavljaju najveća i najznačajnija ležišta bakra. Ona su najčešće vezana za kalkoalkalni magmatizam u zonama aktivnih kontinentalnih margina, dakle na mestima subdukcije odn. podvlačenja okeanske pod okeansku ili kontinentalnu litosferu, i ređe u kolizionim zonama, što objašnjava da se brojna ležišta ovog tipa nalaze upravo u Severnoj

i Južnoj Americi (u Andima), Aziji i Pacifičkim ostrvima (Slika 13.2.). U porfirskim ležištima bakra pojavljuju se rudna tela koja su povezana sa porfirskim vulkanskim stenama, obično andezitskog sastava. Ruda je koncentrisana u vidu žica, vena, unutar fraktura, kao i u vidu diseminacija uz te frakture i štokverke. Rudna tela sadrže između 0.4 i 1% bakra uz manju količinu drugih metala, kao što su molibden, srebro i zlato. Ležišta se formiraju kada se iz velikih količina hidrotermalnih rastvora koji prolaze kroz frakture unutar vulkanita ili okolnih stena, deponuju metali.



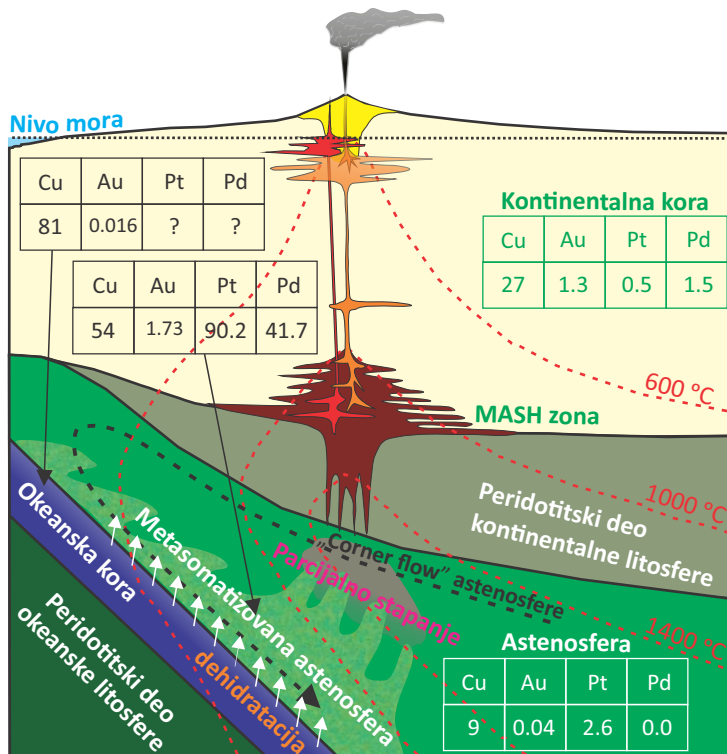
Slika 13. 2. Raspored najvećih svjetskih porfirskih ležišta. Crveni kružići predstavljaju porfiriska ležišta Cu-Mo-Au, beli kružići predstavljaju porfiriska ležišta Cu-Mo, ljubičasti kružići predstavljaju porfiriska ležišta Cu-Au, crni kvadratići predstavljaju epitermalna ležišta, beli kvadratići predstavljaju epitermalna i porfiriska ležišta, crveni trouglovi predstavljaju porfiriska i skarnovska ležišta Cu-Mo-Au, zeleni trouglovi predstavljaju porfiriska i skarnovska ležišta Ag-Pb-Zn-Cu. Modifikovano po (Sillitoe et al., 2005).

Generalni model stvaranja porfirskih $\text{Cu} \pm \text{Mo} \pm \text{Au}$ i srodnih ležišta podrazumeva deponovanje mineralizacije na dubinama ≤ 4 km. Glavni način transporta metala i fluida iz delova omotača i donje kore je sama kalko-alkalna magma koja se utiskuje u delove gornje kore na dubinama od $\sim 5 - 10$ km u vidu plutonskih intruzija iz kojih se dalje ekstrahuju fluidi iz kojih se finalno deponuje mineralizacija (Sillitoe et al., 2005). Smatra se da upravo obogaćenje metalima, sumporom, vodom, hlorom, kao i visoko oksidaciono stanje porfirskih sistema potiče od procesa magmogeneze vezanih za subdukciju. U sledećem poglavlju videćemo da se kalkoalkalne magme pretežno stvaraju parcijalnim stapanjem metasomatizovanog „klina“ astenosferskog omotača između okeanske litosfere koja se subdukuje pod drugu okeansku ili pod kontinentalnu litosferu (Wilson, 1989). Magme koje se stvaraju na taj način su visokog oksidacionog potencijala i bogate vodom i ova dva parametra

su ključna za formiranje porfirskih hidrotermalnih ležišta (Candela et al., 2005): visoki oksidacioni potencijal sprečava kristalizaciju značajnijih količina magmatskih sulfida koji bi, po pravilu, kroz frakcionaciju i uklanjanje iz sistema osiromašili magmu halkofilnim i siderofilnim elementima (npr. Fe, Cu, Au, Mo; Richards (2005)); s druge strane visok sadržaj vode dovodi do zasićenja magme u volatilima i relativno rano „ključanje“ odn. eksoluciju vodene pare, koja se tokom uspona magme u gornju koru uključuje u konvektivni hidrotermalni sistem koji efikasno rastvara metale u vidu metalnih kompleksa najčešće sa hlorom (Candela & Holland, 1984).

Geološka sredina u kojoj se obrazuju porfirski ležišta

Zone subdukcije predstavljaju mesta na kojima dolazi do međusobnog podvlačenja dve litosfere, što rezultira tipičnim kalko-alkalnim vulkanizmom i plutonizmom. Sa aspekta minerogeneze, važno je raščlaniti koji litološki članovi učestvuju u procesima koji indukuju magmatizam, i ultimativno predstavljaju sredinu iz koje se ekstrahuju komponente neophodne za obrazovanje ležišta. Najvažnija pitanja u tom smislu su i) koje litologije učestvuju u subdukciji i mogu se stapati, i ii) koji su budžeti metala (Cu, Pb, Au, Ag) u tim litologijama (Slika 13.3.).

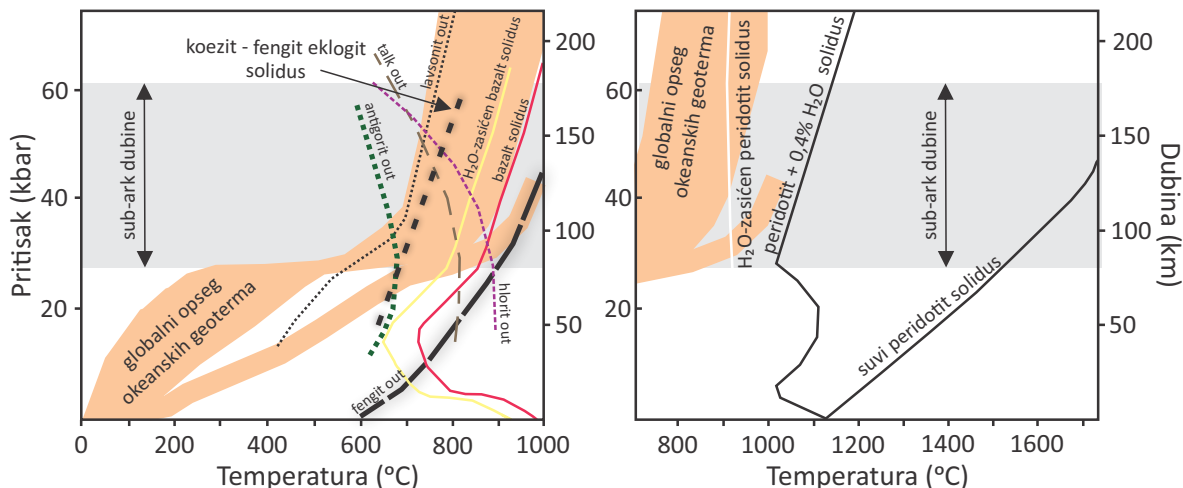


Slika 13.3. Šematski prikaz zone subdukcije i koncentracije rudnih metala tipičnih za porfirski ležišta u različitim litološkim sredinama (Robb, 2005, Rudnick & Gao, 2003, Wedepohl, 1981). Koncentracije elemenata su date u ppm.

Sledeće litologije potencijalno učestvuju u procesu subdukcije kao izvorni materijal (protolit) koji je različitim procesima (parcijalnim stapanjem, kontaminacijom primarne magme itd.) doprineo finalnom sastavu andezitskog magmatizma, kao sredina koja kroz dehidraciju obezbeđuje fluide ili same metale (Slika 13.3):

1. metabazalti i metasedimenti koji potiču iz subdukovane okeanske litosfere (okeanska kora);
2. peridotiti koji su modifikovani kroz reakciju sa fluidima nastali dehidracijom subdukovane okeanske litosfere (metasomatizovana astenosfera);
3. različite litologije okeanske ili kontinentalne aktivne margine;

Stapanje subdukovane bazaltne okeanske kore u najvećoj meri zavisi od geotermalnog gradijenta, odnosno od tipa i ugla subdukcije. Ovo je naročito vidljivo kada se pogledaju eksperimentalni podaci sa solidusima bazalta (Slika 13.4. levo, crvena i žuta linija) na visokim temperaturama i pritiscima koji odgovaraju mestima gde se generiše magmatizam u zonama subdukcije. Ovaj dijagram pokazuje globalni opseg okeanskih geotermalnih gradijenata, koji se na dubinama od oko 100 km (tridesetak kbar) kreće od 600 do > 800 °C (Slika 13.4. levo). Sa dijagrama je jasno da će stapanje bazaltne okeanske kore biti omogućeno samo u zonama subdukcije sa značajno višim geotermalnim gradijentom, i uz potpunu hidrataciju.



Slika 13.4. (levo) Položaj solidus linije za stene bazaltne okeanske kore (suve i zasićene vodom) na P-T dijagramu koji pokazuje globalnu distribuciju geotermalnih gradijenata. Takođe, prikazane su linije P-T stabilnosti različitih minerala koji su prisutni u okeanskoj litosferi, kao i položaje koezit-fengit eklogitskog solidusa koji predstavlja metamorfisani klastični sediment; (desno) Položaj solidus i likvidus linija suvog peridotita, peridotita kome je dodato 0,4 % H₂O i vodom zasićenog peridotita na P-T dijagramu (Grove et al., 2006, Hermann & Spandler, 2008, Spandler & Pirard, 2013).

Stapanje subdukovanih metasedimenata takođe nije univerzalno moguć proces u zonama subdukcije (Slika 13.4., levo). Eksperimentalni podaci pokazuju da se solidus meta-pelita (koezit-fengit eklogit), na primer (crna isprekidana linija), nalazi na višim temperaturama od uobičajenog geotermalnog gradijenta, i smatra se da je njegovo stapanje moguće samo u „toplijim“ zonama subdukcije.

Stapanje „suvog“ peridotita nije moguće u zonama subdukcije, jer se njegov solidus nalazi na višim temperaturama od geotermalnog gradijenta (Slika 13.4. desno). Međutim kada se peridotitu dodaju fluidi, prvenstveno voda koja potiče od dehidracije subdukovane okeanske litosfere, tada se solidus peridotita značajno menja, i temperature topljenja bivaju značajno niže od lokalnog geotermalnog gradijenta.

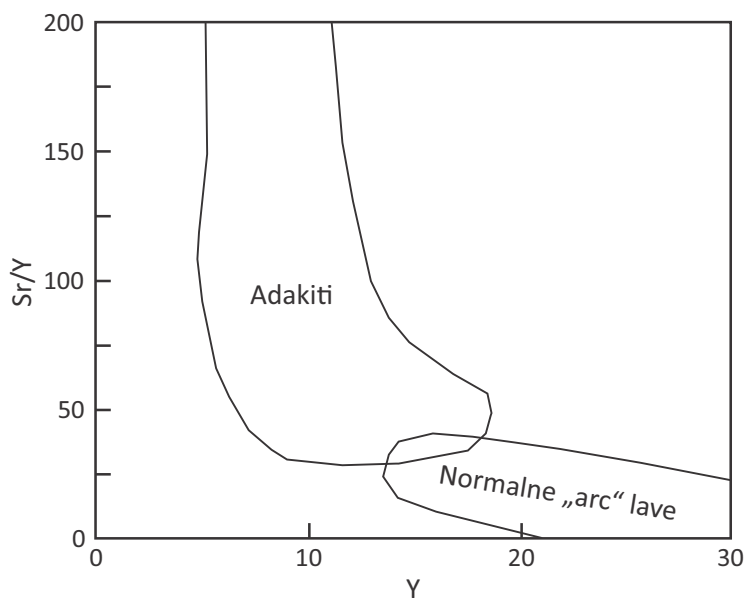
Na osnovu prikazanih P-T dijagrama stabilnosti različitih litologija u zonama subdukcije, kao i na osnovu tipičnog sastava najprimitivnijih bazaltnih rastopa koji se pojavljuju u zonama subdukcije, može se zaključiti da je stapanje peridotita pod uticajem fluida pretežno odgovorno za magmatizam. Koji će elementi biti mobilisani tokom dehidracije okeanske litosfere definišaće jonski potencijal, odnosno odnos naelektrisanja i jonskog radijusa jednog (mikro)elementa (Slika 5.14.). Naime, kao što smo prethodno objasnili, smatra se da elementi niskog jonskog potencijala koji imaju velike jonske radijuse a malo naelektrisanje (veliki litofilni elementi - large ion lithophile elements -LILE), usled velike privlačnosti između H i O, bivaju intenzivno hidratizirani i veoma rastvorljivi u fluidima nastalim dehidracijom okeanske litosfere. Ti isti fluidi koji mobilizuju LILE, sposobni su da mobilizuju i rudonosne metale.

Fluid vs. rastop

Generalno je prihvaćeno da tokom subdukcije okeanske litosfere, dominantno bazalna, alterisana i hidratizirana okeanska kora prolazi kroz progresivni metamorfizam, koji ultimativno procesima dehidracije hidratiziranih minerala oslobađa fluide da bi se na kraju formirao eklogit (Poglavlje 9.7). Oslobađanje vode i drugih isparljivih komponenti (uključujući S i Cl) iz hidratiziranih minerala kao što su serpentinski minerali, talk, amfibol, liskuni, hlorit, zoisit, hloritoid itd., se u najvećoj meri dešava do dubine od ~ 100 km, što predstavlja ključni proces odgovoran za mobilisanje velikog broja elemenata. Smatra se da su ovi fluidi dominantno vodeni rastvori, sa visokim koncentracijama rastvorljivih komponenti kao što su Cl i S. Tako na primer, salinitet u rasponu od 4-10 tež.% NaCl je utvrđen u fluidnim inkluzijama u olivinima i piroksenima ark-bazalta. Na višim pritiscima (~ 6 GPa) odn. većim dubinama (~175 km) ne može više biti fizičke razlike između fluida bogatog silikatima i hidratiziranog silikatnog rastopa, jer se smatra da je fluid tada u natkritičnom stanju (Scambelluri et al., 2004; Kessel et al., 2005).

Obogaćenje grupe elemenata niskog jonskog potencijala (LILE) u primarnim magmama koje nastaju u zonama subdukcije, glavni je dokaz da su fluidi uključeni u stapanje omotača iznad subdukovane okeanske litosfere. Ovi elementi zajedno sa B, Pb, As i Sb su u značajnoj meri rastvoreni u ovim fluidima. Što se tiče većine baznih i plemenitih metala, očekuje se da će oni imati umerenu rastvorljivost u ovim relativno oksidovanim, slanim fluidima. To posebno važi

za Tl i Cu (Noll et al., 1996) ali i za Au i platinide (Dale et al., 2009). Zbog toga, neki modeli predlažu da rastopi nastali stapanjem okeanske kore predstavljaju „medijum“ koji bi trebalo da bude efikasniji u transportovanju zlata i bakarnih sulfida u poređenju sa fluidima nastalim dehidratacijom okeanske litosfere. Naime, iako eksperimentalni podaci ukazuju da je stapanje okeanske kore u zonama subdukcije manje verovatan proces od njene dehidratacije, empirijski podaci ukazuju na neobičan geohemijski trend u nekim dacitima i andezitima aktivnih margina, koji pokazuju nizak sadržaj teških elemenata retkih zemalja i visok odnos Sr/Y (Slika 13.5.). Ove lave se zovu adakiti po ostrvu Adak⁹⁷ (vulkan Adakdag), i neka od najznačajnijih porfirskih ležišta na Filipinima koji su jedan od glavnih proizvođača zlata i bakra na svetu, povezana su sa pojavama ovih lava (Thieblemont et al., 1997). Smatra se da adakiti ne mogu biti generisani normalnim procesima magmageneze koji uključuju stapanje omotača (Defant i Drummond, 1990), već samo stapanjem hidratizane okeanske kore u zonama subdukcije.



Slika 13.5. Dijagram koncentracije Y prema odnosu koncentracija Sr/Y u vulkanitima aktivnih margina. Koristi se za razlikovanje kalkalkalnih lava koje nastaju stapanjem omotača od adakitskih lava.

Zašto se geohemijske karakteristike koje pokazuju adakiti interpretiraju na taj način? U subdukovanoj okeanskoj litosferi (facija zelenih škriljaca- greenschist), amfibol sadrži Y (+ teške elemente retkih zemalja) plagioklas sadrži Sr. Fazne promene tokom subdukcije transformišu okeansku koru od greenschist do blueschist facije - ovo ima relativno mali ili nikakav efekat na Y i Sr. Sa povećanjem pritiska i ulaskom u eklogitsku faciju plagioklas je nestabilan, pa Sr nema mineral koji ga koncentriše, dok granat preuzima Y. Ako dođe do stapanja okeanske kore u eklogitskoj faciji, Y (+teški elementi retkih zemalja) će biti koncentrisani u granatu i delom u amfibolu, a Sr će biti obogaćen u rastopu. Cu koji je delom „otišao“ dehidratacijom i fluidima, sada će biti potpuno mobilisan.

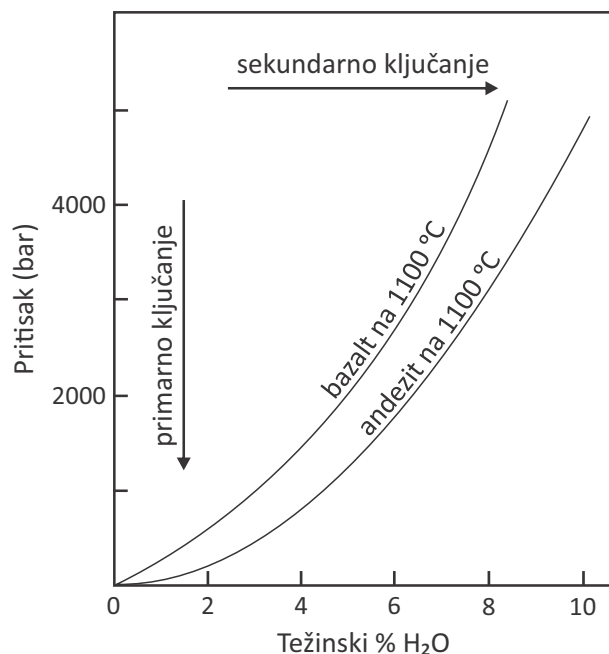
97 51°45'41.71" N 176°37'18.29" W – ukucajte u Google Earth

Ipak, najnovije studije sve više objašnjavaju petrogenezu andezita koji nose adakitski geohemijski karakter modelom koji uključuje frakcionaciju amfibola u primarnoj normalnoj ark - lavi, na visokim pritiscima u donjoj kori, praćenom uspinjanjem i frakcionacijom plagioklasa uz izvesnu kornu kontaminaciju u gornjoj kori (Kolb et al., 2012, Macpherson et al., 2006). Prema ovom modelu, deficit teških elemenata retkih zemalja i Y posledica su upravo te intenzivne frakcionacije amfibola. Veza sa orudnjenjem nije baš najjasnija, ali je rana kristalizacija amfibola sigurna indikacija da je magma veoma bogata vodom.

U zaključku, može se reći da će tokom dehidratacije okeanske litosfere, čitav niz elemenata poreklom iz okeanske kore i sedimenata uključujući K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, U, B, Pb, As, Sb, Tl, Cu, Au, Re i platinide, zajedno sa velikim količinama H₂O, Cl i S, obogatiti omotač, indukujući metasomatizam i parcijalno stapanje snižavanjem solidusa peridotita. Nakon stapanja takvog omotača, dobijene magme imaju najviše potencijala da budu obogaćene Cu, Mo i Au.

Transport metala i njihova depozicija

Vodom bogati fluidi rastvoreni u magmi koja se uzdiže do srednje i gornjih delova kore, igraju ključnu ulogu u transportu metala i generisanju porfirskih ležišta. Rastvorljivost vode u magmatskim rastopima nije ista za sve sastave magmi, i sistematski je veća za rastope andezitskog nego za rastope bazaltnog sastava.

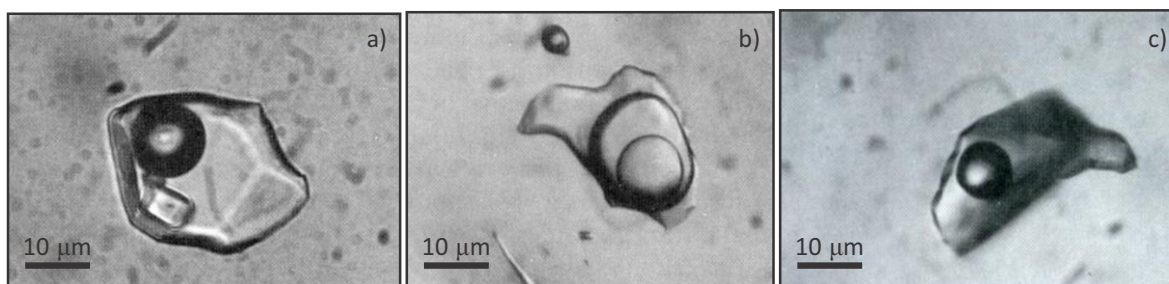


Slika 13.6. Dijagram koji pokazuje krivu odnosa između pritiska i koncentracije H₂O rastvorene u magmama bazaltnog i andezitskog sastava na temperaturi 1100°C.

Eksperimentalni i empirijski podaci sugerišu da se zasićenje magme volatilima (vodom) obično dešava kada gornji delovi plutona dosegnu dubinu od 5 - 10 km. Tada dolazi do tzv. primarnog ključanja, odnosno izdvajanja isparljivih komponenti usled dekompresije i brzog uspinjanja „ključale“ magme, odnosno rastopa koji je zbog izdvajanja volatila pun mehurića

i manje je ukupne gustine od okolnih stena, usled čega se uspinje i utiskuje u vidu dajkova i štokova ka površini (Slika 13.6). Rudni metali (Cu, Mo, Au) imaju afinitet da se koncentrišu upravo u gasovito/tečnoj fazi izdvojenoj iz magmatskog rastopa, koja sadrži visoku koncentraciju rastvorenih soli (prvenstveno NaCl; 2 -13 mas.% NaCl ekvivalent) i sumpora. Obe ove komponente od presudne su važnosti u narednim fazama geneze porfirskih ležišta. Ipak, za trenutak ćemo se osvrnuti na to kako određujemo sastav ovih fluida kao i kako je moguće najpribližnije odrediti temperaturu kristalizacije rudnih mineralnih parageneza.

Vrednosti za ove parametre moguće je dobiti ispitivanjem fluidnih inkluzija, koje nam daju informacije o temperaturama i sastavu (termalni stočić; LAM-ICP-MS). Prilikom kristalizacije ili rekristalizacije minerala, nepravilnosti, koje su veoma česte u toku rasta, mogu imati za posledicu zaklapanje malih porcija okolnog fluida koji tada postaje inkluzija. Fluidne inkluzije mogu biti primarne ili sekundarne. Većinom su dimenzije fluidnih inkluzija od 0.01 do 2×10^{-5} mm. Fluidne inkluzije najvećim delom čine vodeni rastvori, tako da njihovo prisustvo neretko može da izazove pogrešne rezultate pri određivanju sadržaja vode u mineralima.

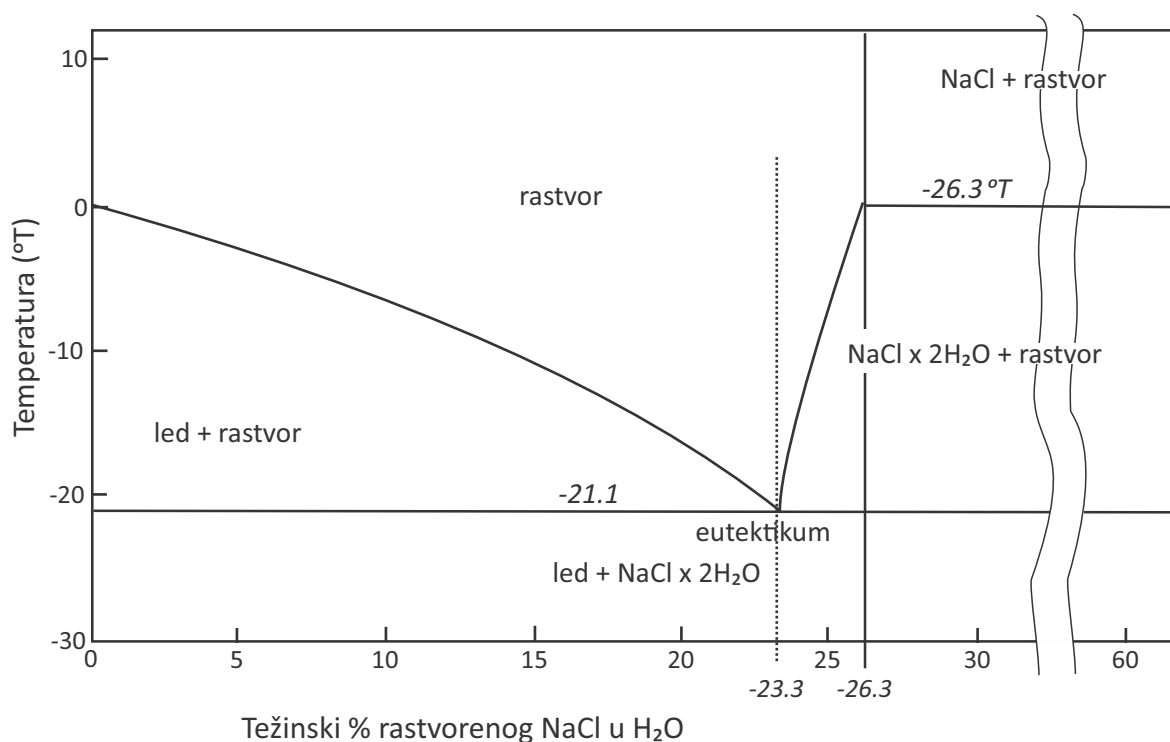


Slika 13.7. Trofazna a), dvofazna b) i jednofazna c) inkluzija u kvarcu (Roedder, 1962).

Nakon uklapanja male količine fluida u kristalu, vremenom može doći do različitih promena koje se mogu podeliti na one koje su vezane za sâm fluid (fazne promene) i one koje se odnose na fizičke karakteristike inkluzije (oblik i veličinu). Fazne promene uključuju izdvajanje mehurića i nemešljivih faza. Najmarkantniju morfološku karakteristiku većine tečnih inkluzija predstavlja prisustvo mehurića koji je ponekad, dejstvom gravitacije ili termalnog gradijenta, u konstantnom kretanju (drhturenju). Ovo izdvajanje mehurića iz homogenog fluida nastaje pri snižavanju temperature kao posledica razlika u zapreminskim koeficijentima termičkog širenja (i skupljanja) kristala „domaćina” i fluida. Ukoliko je u uklopljenom fluidu bila rastvorena i neka gasovita komponenta, onda sa snižavanjem temperature dolazi i do snižavanja pritiska u inkluziji, tako da se, kad pritisak padne do vrednosti pritiska zasićenja, izdvaja gasovita faza. Odnos tečne i gasovite faze zavisi od gustine (denziteta) uklopljenog fluida. Količina gasovite faze najčešće je mala. Još 1895. godine Sorby, jedan od prvih istraživača fluidnih inkluzija, objasnio je kako nastaju ovi mehurići predviđajući da zagrevanjem inkluzije može doći do homogenizacije na temperaturi (temperatura homogenizacije - T_h) koja, kad se koriguje na vrednosti pritiska, predstavlja temperaturu uklapanja inkluzije (temperatura uklapanja - T_u). Mehurić najčešće ispunjava gas koji je pod niskim pritiskom (kad je u pitanju vodeni rastvor) ili je pod totalnim vakuumom (kod inkluzija vulkanskog stakla). Zagrevanjem kristala na termalnom stočiću moguće je određivanje

temperature homogenizacije fluidne inkluzije. Naime, na temperaturi uklapanja fluida, dolazi do homogenizacije inkluzije i nestanka mehurića i ta temperatura se naziva temperatura homogenizacije (Th).

Sastav hidrotermalnih fluida može se takođe određivati proučavanjem fluidnih inkluzija, ali sada snižavanjem temperature. Ponašanje inkluzija tokom snižavanja temperature zavisi od njihovog sastava. Zbog činjenice da su fluidne inkluzije izgrađene mahom od vode i rastvorenih soli, dominantno NaCl, temperatura na kojoj dolazi do smrzavanja fluida u direktnoj je zavisnosti od saliniteta fluida. Dijagram na slici 13.8 pokazuje fazni dijagram zavisnosti temperature i količine rastvorenog NaCl. Određivanjem temperature na kojoj na termalnom stočiću fluid u inkluziji počinje da se smrzava, koristeći likvidus liniju na dijagramu na slici 13.8 i skidajući vrednosti težinskih procenata NaCl rastvorenog u vodi, dobija se salinitet rastvora.

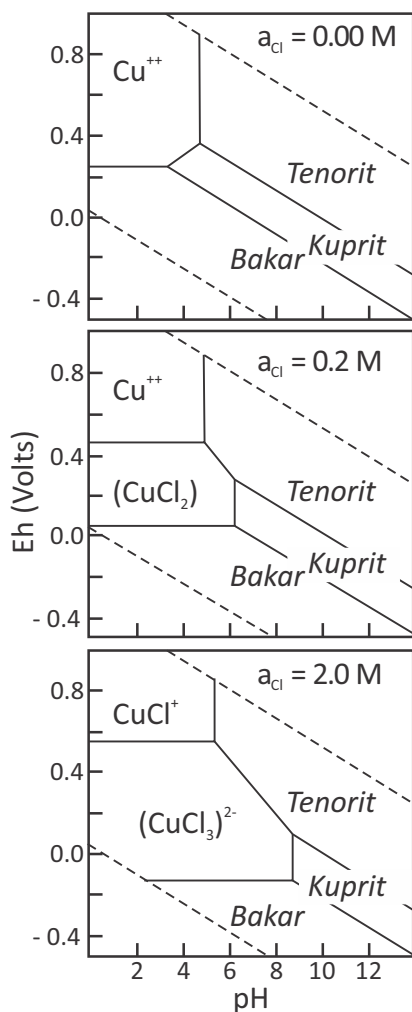


Slika 13.8. Fazni dijagram zavisnosti temperature i količine rastvorenog NaCl (Roedder, 1962). Vrednosti težinskih procenata NaCl rastvorenog u vodi dobijaju se kada se sa likvidus linije na temperaturi na kojoj na termalnom stočiću fluid u inkluziji počinje da se smrzava (y osa) skine vrednost težinskih procenata NaCl rastvorenog u vodi koja je prikazana na x osi.

Rastvorene soli, naročito hloridi, presudno utiču na rastvarački kapacitet hidrotermalnih rastvora. Bakar će se u prirodi naći u dva valentna stanja Cu^+ i Cu^{2+} , iako monovalentni jon bakra prevlađuje u većini hidrotermalnih rastvora. On najčešće formira stabilne komplekse Cu^+ - hlorida i Cu^+ - sulfida, kao i hidroksida ako drugi ligandi nisu dostupni.

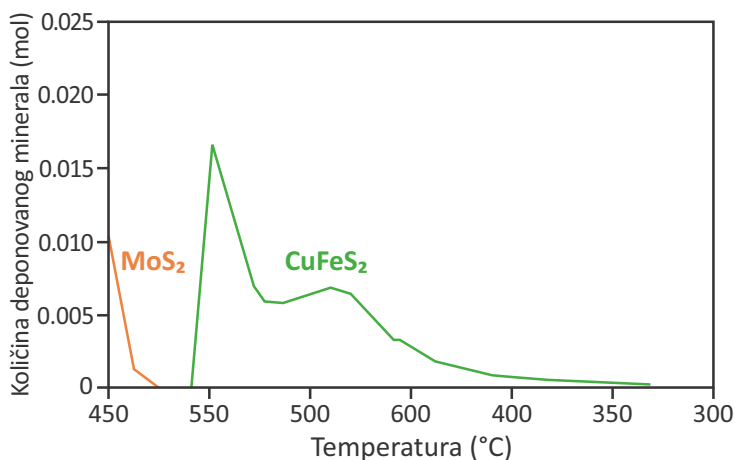
Slika 13.9 prikazuje pH-Eh dijagrame rastvorljivosti Cu u vodenim rastvorima sa različitim koncentracijama hloridnog jona. Dijagrami ukazuju da je upravo salinitet rastvora glavni faktor koji stabilizuje bakar u vidu rastvorljivih kompleksa. Polje stabilnosti kompleksa Cu sa Cl povećava se sa povećanjem koncentracije hlora. Obaranje (kristalizacija) može da se vrši promenom Ph vrednosti na primer.

Kako se hidrotermalni fluidi koji nose metale penju i hlade, dolazi do njihovog zasićenja usled smanjenja rastvorljivosti. Tada dolazi do kvantitativne precipitacije Cu i Mo u temperaturnom opsegu od 425°C - 320°C na dubini od 1 - 6 km (obično ≤ 2 km) (Richards, 2011).



Slika 13.9. Eh-pH dijagrami u Cu-H₂O-Cl sistemu na 75 °C na osnovu termodinamičkih podataka po Wagman et al. (1982).

Glavni minerali koji se pojavljuju u mineralnim paragenezama jesu pirit, halkopirit, bornit i molibdenit. Zlato je samorodno u vidu malih zrna duž granice sulfidnih minerala. Većina sulfida javlja se u venama ili su vezani za frakture; većina ih je prorasla sa kvarcom ili sericitom. Porfiriska Cu-Mo ležišta su obično zonarna sa dubljim zonama bogatim molibdenitom i plićim halkopiritskim zonama. Ova zonarnost posledica je različitih temperatura precipitacije ovih mineralnih parageniza, što ilustruje i dijagram na slici 13.10 koji pokazuje eksperimentalno utvrđenu kristalizacionu sekvencu tokom hlađenja jednog sintetičkog hidrotermalnog rastvora zasićenog Cu i Mo. Ovde se jasno vidi da će molibdenit kristalisati na višoj temperaturi od halkopirita.



Slika 13.10. Dijagram koji ilustruje eksperimentalno utvrđenu kristalizacionu sekvencu tokom hlađenja hidrotermalnog rastvora koji sadrži 2M NaCl, 0.5M KCl, 4000 ppm Cu i 1000 ppm Mo i koji je u ravnoteži sa K-feldspatom, muskovitom i kvarcom (Seo et al., 2012).

Datiranja porfirskih ležišta: sistem Re-Os

Datiranje rudnih ležišta nije trivijalan zadatak, i predstavlja jednu od teže savladivih prepreka u definisanju glavnih parametara koji kontrolišu genezu jednog ležišta. Veoma je retko da je moguće direktno datiranje minerala koji su deo mineralne parageneze orudnjenja, i obično se onda kao alternativa datiraju silikatni minerali koji su u paragenezi sa rudnim mineralima i za koje se pretpostavlja da su sinhrono kristalisali. Ipak, u pojedinim slučajevima moguće je datirati direktno kristalizaciju rudne parageneze i takav je slučaj sa porfirskim ležištima. Naime, pošto su to najčešće i ležišta Mo, glavni rudni mineral u paragenezi tipičnih porfirskih ležišta je molibdenit. To je mineral koji je moguće datirati preko sistema Re-Os. U tom sistemu, renium ^{187}Re čiji je atomski broj 75 predstavlja radioaktivni roditelj ćerke radiogenog izotopa osmijuma ^{187}Os . Naime, renijum čiji je jonski radijus Re^{4+} 0.63 Å veoma sličan jonskom radijusu Mo^{4+} 0.65 Å, intenzivno se ugrađuje u molibdenit i to do nekoliko hiljada ppm. Zahvaljujući tome, molibdenit (MoS_2) zapravo predstavlja glavnu rudu renijuma na svetu.

Radioaktivno raspadanje ^{187}Re u ^{187}Os dešava se emisijom β^- - čestice, odnosno uz emisiju jednog elektrona (+ antineutrino) i konverziju neutrona u proton. Jednačina radioaktivnog raspada predstavljen je na sledeći način:

$$\frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}} = \left(\frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{188}\text{Os}} \right)_i + \frac{{}^{187}\text{Re}}{{}^{188}\text{Os}} (e^{\lambda t} - 1)$$

$$T = \frac{\ln \left[\left(\frac{{}^{187}\text{Os}}{{}^{187}\text{Re}} \right) + 1 \right]}{\lambda}$$

Porfirski Cu-Ag ležišta u Srbiji

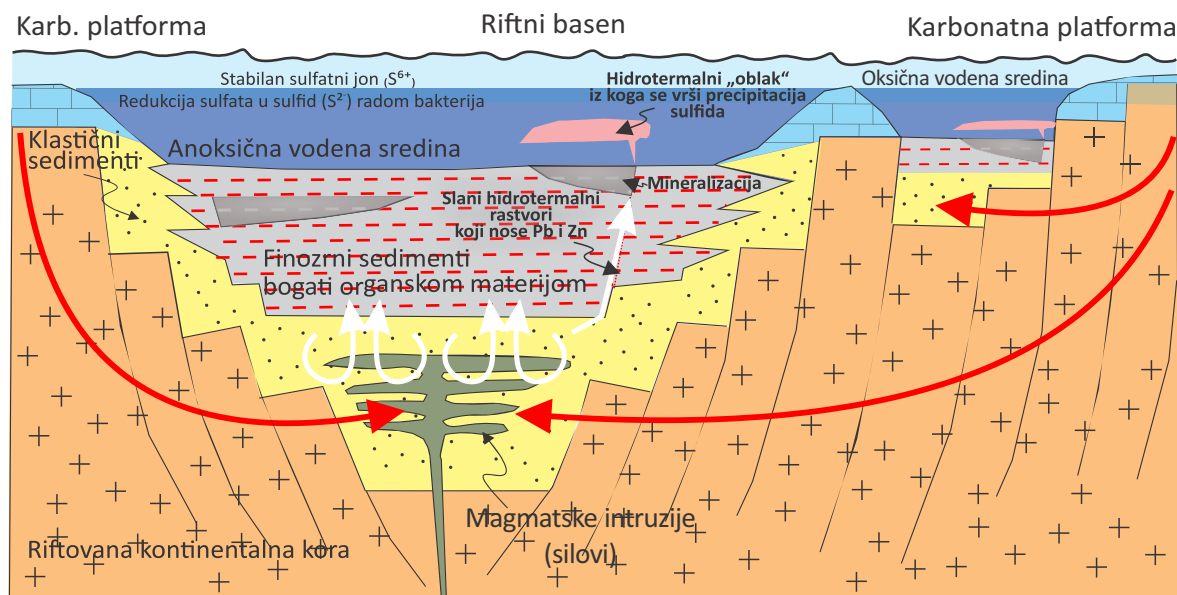
Porfirski ležišta u Srbiji pojavljuju se u istočnom delu naše zemlje, i deo su Karpato-Balkanske metalogenetske provincije. Ova provincija se nalazi u okviru većeg Tetijskog Evroazijskog metalogenetskog pojasa. U Srbiji ova zona je dominantno razvijena u takozvanom Timočkom eruptivnom kompleksu kredne starosti koji je dugačak oko 80 km i širok 20 km, i koji se sastoji od produkata tri glavne epizode vulkanske aktivnosti koje su dominantno kalkoalkalnog karaktera. Smatra se da je glavni pokretač i uzrok vulkanizma u celom pojasu Karpato-Balkanske metalogenetske provincije subdukcija okeanske litosfere pod kontinentalnu na istoku (Srpsko-makedonska masa) koja je najverovatnije započela krajem donje krede (Gallhofer et al., 2015).

Ne postoje podaci o tome kada je počeo vulkanizam u Timočkoj eruptivnom kompleksu, ali se za sada smatra da najstariji vulkaniti nisu stariji od 90 Ma. Glavna faza mineralizacije je sinhrona sa hornblenda ± biotit andezitskim lavama i piroklastitima, a najnoviji Re-Os podaci ukazuju da je starost mineralizacije u Boru 86 Ma, a u Majdanpeku 84 Ma (Zimmerman et al., 2008). Inače, vulkanizam je bio aktivan u rasponu od najmanje 30 My

(Lips et al., 2004) za koje vreme se centar vulkanizma premeštao sa istoka (Timok) na zapad (Ridanj-Krepoljin). Mineralizacija je tipično porfirska, dakle mineralizovane su vulkanske stene uključujući vulkanoklastite i vulkanske breče. Glavni minerali koji izgrađuju mineralizaciju su halkopirit, pirit, halkozin, kovelin, enargit, i podređeno barit.

13.4. Niskotemperaturna hidrotermalna ležišta Pb-Zn u sedimentnim stenama

Niskotemperaturna hidrotermalna ležišta Pb-Zn u sedimentnim stenama (Carne i Cathro, 1982) nose najznačajniji udeo svetskih rezervi ovih metala (Bauchau, 1971). Kao što im samo ime kaže, mineralizacija u ovim ležištima je smeštena u sedimentnim basenima, i u ranijim klasifikacionim šemama ova ležišta su se zvala SEDEX (Sedimentary exhalative deposits). Kada se razmatra vreme mineralizacije u odnosu na sedimentacione procese, smatra se da su ova ležišta najčešće nastala tokom sedimentacije ili malo kasnije, tokom dijageneze. Mineralizacija je najčešće stratiformna i predstavljena slojevima laminiranih sulfida koji se međusobno prožimaju najčešće sa klastičnim i karbonatnim sedimentima. Može da ima značajno horizontalno rasprostiranje, dok je vertikalno uglavnom ograničeno na nekoliko desetina metara. Podinski delovi niskotemperaturnih hidrotermalnih ležišta najčešće se karakterišu značajnom hidrotermalnom silifikacijom u vidu kvarcnih žica i impregnacija, koja je upravo posledica aktivnosti hidrotermalnih fluida.



Slika 13.11. Generalni model stvaranja niskotemperaturne hidrotermalne mineralizacije u sedimentnim stenama. Model prikazuje jedan kontinentalni riftni basen u kome se vrši sedimentacija klastičnih sedimenata. Voda je stratifikovana, odnosno postoje fizički odvojeni oksični i anoksični horizonti. Kroz duboke razlomne zone vrši se cirkulacija morske vode, koja predstavlja glavni fluid u hidrotermalnim slanim rastvorima. Modifikovano po Goodfellow (2004).

Na slici 13.11. prikazan je generalni model obrazovanja jednog niskotemperaturnog hidrotermalnog sin - sedimentacionog ležišta. Sedimentacija i uz nju vezana mineralizacija javlja se u različitim tektonskim režimima, ali najčešće u intrakontinentalnim riftnim basenima koji su bili podvrgnuti naizmeničnim epizodama riftovanja i klastične sedimentacije, uz istovremeni magmatizam. Sedimentne sekvence u ovim basenima obično počinju sa najmanje 4 do 10 km grubozrnih klastičnih sedimenata koji su intrudovani magmatitima različitog karaktera, čineći zajedno sinriftne formacije. Ove stene su obično pokrivene fino-zrnim organogenim sedimentima, glincima, karbonatima itd (Lidon, 1983; Large, 1986). Akumulacija sedimenata u basenima direktna je posledica ekstenzije, normalnih raseda koji nastaju kao njena posledica, i kasnijeg sleganja terena. Lokalno, riftovanje ima kao posledicu nagle promene sedimentnih facija i debljine sedimenata, kao i pojave breča, i to sve zajedno ukazuje na nagle promene sedimentacionih uslova. Zbog svega toga se smatra da tektonika igra presudnu ulogu u obrazovanju ovih ležišta. Riftni baseni i rasedne strukture u njima, ne samo da predstavljaju značajne morfološke sredine sedimentacije, već takođe služe i kao kanali za hidrotermalne fluide. Takođe, ključnu ulogu u obrazovanju ovih ležišta igra upravo anoksični uslovi u delu vodenog stuba basena⁹⁸ koji pomažu akumulaciji i stabilizaciji sulfida (Goodfellow, 2004).

Niskotemperaturna hidrotermalna mineralizacija Pb-Zn u u ovakvim basenima obrazuje se iz hidrotermalnih rastvora na relativno niskim temperaturama koje su obično < 150 °C. Osim sfalerita i galenita, prateće su pojave fluorita i barita. Metali u ovim ležištima mogu da vode poreklo iz kontinentalne kore, sedimenata, a delom i iz magmatskih stena (Lidon i sar., 2000). S druge strane, za njihovo obaranje na dnu basena najčešće su odgovorni redukcionni uslovi u anoksičnom delu vodenog stuba basena (Slika 13.11) koji je glavni rezervoar bakteriogenog H₂S (Goodfellow, 2004).

Niskotemperaturna hidrotermalna ležišta Pb-Zn u Srbiji: Bobija

Polimetalno ležište barita i Pb-Zn sulfida na planini Bobiji (1100 m nadmorske visine), nalazi se na istočnim padinama Sokolskih planina, na oko 14 km severoistočno od Ljubovije u zapadnoj Srbiji. Geotektonski, ovaj deo Srbije pripada Jaderskom bloku, koji predstavlja jednu od nekoliko tektonskih celina izvedenih iz delova Adrije (Karamata 2000; Schmid et al. 2008; Robertson et al. 2009; Cvetković et al., 2016). U pogledu mineralogije i porekla mineralizacije, ležište Bobija se razlikuje od susednih ležišta Pb-Zn koja su tercijarne starosti, a koja okružuju granodioritski pluton Boranje (Radosavljević et al., 2013a, b, 2016). Na osnovu vulkansko - sedimentne sukcesije, mineralizacija je klasifikovana kao vulkanogeno - sedimentna vezana za trijaski riftni magmatizam (Janković 1990).

⁹⁸ Anoksične vodene sredine predstavljaju delove stuba morske ili jezerske vode koji su osiromašeni rastvorenim kiseonikom, odnosno koncentracija kiseonika u njima manja je od 0,5 mg/L. Razlog ovog osiromašenja može biti i ograničena razmena između vode i atmosfere, ili obilje organske materije koja konzumira velike količine kiseonika. Smatra se da se delovi vodenog stuba koji su anoksični, odvajaju od gornjih delova fizičkom barijerom usled razlika u gustini ili salinitetu. Trenutno anoksični delovi basena postoje, u Baltičkom moru, Crnom moru, Meksičkom zalivu itd. Više o anoksičnim basenima možete pročitati u vikipediji: https://en.wikipedia.org/wiki/Anoxic_waters

Geohronološki podaci dobijeni na cirkonima iz vulkanogenih epiklastita Pietra Verde (Slika 13.13) ukazuju na postojanje nekoliko generacija cirkona sa starostima koji sežu i do arhaika, što jasno ukazuje da se sedimentacija vršila u kontinentalnim uslovima. Ipak, najmlađe starosti dobijene merenjem cirkona su srednjetrijaske i odgovaraju anizijskom katu - 243.2 ± 1.3 Ma. Ovo ograničava vulkansku aktivnost koja je dala materijal za vulkanogene epiklastite na vreme trijaskog riftovanja u delovima Gondvane (Palinkaš et. al. 2008) na Balkanskom poluostrvu, kada je i započelo otvaranje Neotetisa uz istovremeno zatvaranje Paleotetisa (Gawlick et al. 2012).



Slika 13.12. Ležišta Pb-Zn na Bobiji, Z. Srbija.

Slika 13.13. Sintetski stratigrafsko/litološki stub niskotemperaturnog hidrotermalnog ležišta Pb-Zn na Bobiji (Maurer et al., 2019).

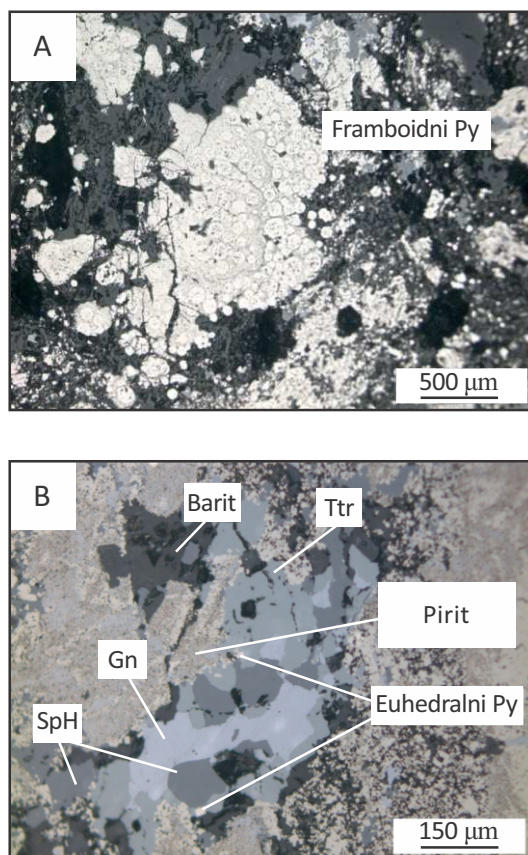


Mineralizacija na Bobiji je predstavljena paragenezom barit - pirit - sfalerit - galenit (Radosavljević et al., 2013b, 2016). Na slici 13.13 prikazan je sintetski stratigrafsko /litološki stub ležišta (Maurer et al., 2019), koji uključuje podinske jedinice crnih organogenih škriljaca, trijasku sedimente koji glavni nosioci mineralizacije, trijasku vulkanogeno - sedimentnu sukcesiju, kao i povlatne jedinice izgrađene od trijaskih krečnjaka.

Sulfidi koji se pojavljuju u mineralizovanim delovima profila uglavnom se sastoje od framboidnog pirita (vidi dole) (Slika 13.14) i manjih količina galenita, sfalerita i tetraedrita masivne teksture (Slika 13.14). Mestimično, oni pokazuju interkalacije i međusobna prorastanja sa nepravilno raspoređenim sočivima barita. Cela mineralizovana zona je brečirana i ponovo mineralizovana i cementirana istim materijalom dominantno izgrađenim od sulfida Fe i Zn. Jedna od važnih teksturnih karakteristika niskotemperaturnih hidrotermalnih ležišta Pb-Zn predstavlja pojava takozvanog framboidnog pirita. Sam izraz framboidni potiče od francuskog naziva za malinu (*framboise*) i nije ograničen samo na pirit već ovu teksturu mogu imati i drugi sulfidi gvožđa kao što je na pr. markasit. Predstavlja specifičnu mikroskopsku formu sferoidalnih nagomilanja mikrokristala međusobno sličnih dimenzija i formi, nalik na malinu (Slika 13.14). Ovi mikroskopski agregati se u prirodi mogu naći sa mikrokristalima različitih dimenzija u rasponu od 1 do 250 μm u prečniku, ali najčešće su veličine 10 μm . Ovakva forma pirita prisutna je u recentnim marinskim i slatkovodnim sedimentima, i najverovatnije se formira singenetski (unutar vodenog stuba tokom sedimentacije) i dijagenetski (nastali unutar sedimenata nakon sedimentacije) (npr. Raiswell & Berner, 1985; Wilkin et al., 1996). Smatra se da se framboidni pirit stvara na granici između anoksičnog i oksičnog dela vodenog stuba, uz prisustvo sumpora i dvovalentnog gvožđa, kada kristališe u vidu koloida (Skei, 1988).

Temperature stvaranja i poreklo S i metala u mineralizaciji na Bobiji

Sastav glavnih elemenata tradicionalno se koristi za diskriminaciju sfalerita koji kristališu u različitim temperaturnim opsezima (Qian, 1987). U najnovijoj studiji razvijen je geotermometar zasnovan na uporednoj statističkoj analizi objavljenih podataka hemizma



Slika 13.14. Mineralizacija u ležištu Bobija. A - Framboidni pirit (Py); B - Prorastanje galenita (Gn), sfalerita (SpH), tetraedrita (Ttr) i euhedralnog pirita (Maurer et al., 2019).

sfalerita i temperatura dobijenih na osnovu homogenizacije fluidnih inkluzija u njima (Frenzel et al., 2016). Koristeći ovaj geotermometar, dobijene su temperature kristalizacije sfalerita iz mineralizacije na Bobiji u opsegu od 152 ± 18 °C do 179 ± 14 °C, što ukazuje na prisustvo relativno niskotemperaturnih hidrotermalnih rastvora, najverovatnije pod uticajem istovremenog vulkanizma.

Bliže određivanje porekla sumpora u mineralizaciji Bobije utvrđeno je preko izotopskog sastava ovog elementa. Mereni su uzorci barita, kao i uzorci pirita iz mineralizacije. Vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ u baritu variraju od + 21.8 do + 23.2 ‰, dok u uzorku pirita $\delta^{34}\text{S}$ iznosi - 6.3 ‰. Velika razlika u izotopskom sastavu ova dva minerala ukazuje da sumpor u njima vodi poreklo iz različitih geohemijskih rezervoara.

Dobijene vrednosti $\delta^{34}\text{S}$ u baritu praktično su identične sa podacima o izotopskom sastavu sumpora za morsku vodu iz srednjeg trijasa u anizijskom katu koja iznosi + 23 ‰ (Bernasconi et al., 2017). Ovo ukazuje da sumpor, a najverovatnije i hidrotermalni fluidi iz kojih je nastala mineralizacija, vode poreklo iz morske vode, slično drugim niskotemperaturnim hidrotermalnim ležištima Pb-Zn na Balkanu (Palinkaš et al., 2003). S druge strane, značajno niža vrednost $\delta^{34}\text{S}$ u piritu iz mineralizovane zone koji iznosi - 6.3 ‰ ukazuje da bar deo sumpora potiče iz sedimentnih stena u kojima je sumpor prošao kroz ciklus bakterijske redukcija sulfata iz morske vode (Poglavlje 8).

13.5. Ležišta dijamanata

Malo je minerala koji su u toj meri „iskočili“ iz udžbenika i naučnih studija i zauzeli posebno mesto u čovekovoju istoriji, ali i popularnoj kulturi i konzumerizmu, kao što je slučaj sa dijamantom. Ovaj moćni mineral pominje se još u mitologiji Antičke Grčke a tokom srednjeg veka brojni avanturisti i trgovci stizali su sve do Persije i Indije u pohodu za dijamantima. U dvadesetom veku, marketinška kampanja kompanije De Beers iz 1947. koja je insistirala na sloganu „Diamonds are forever“, nehotice je dotakla samu suštinu geneze dijamanata i dugotrajnost i „neuništivost“ kratona koji predstavljaju glavna mesta njihove „proizvodnje“. Ova globalna kampanja kasnije je inspirisala i autore filmova o Džemu Bondu iz 1971. godine da tako nazovu jedan od nastavaka poznate franšize.

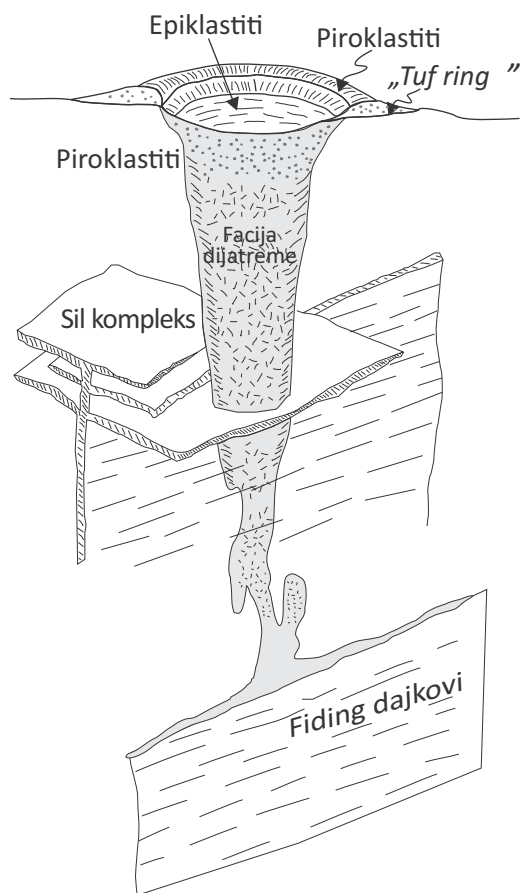
Dijamant ima jednostavnu kristalnu strukturu, u kojoj je svaki atom ugljenika vezan sa četiri susedna atoma u tetraedarsku koordinaciju. Upravo ova struktura kao i kovalentni karakter C-C veze, objašnjava većinu fizičkih svojstava dijamanta. Osim što je izuzetan po načinu prelamanja svetlosti i opčinjavajuće sjajnosti, dijamant je najtvrdi prirodni materijal, i na Mosovoj (Friedrich Mohs) skali tvrdoće minerala njegova vrednost iznosi 10. Zbog takvih svojstava, osim u juvelirstvu i industriji dragog kamenja, dijamanti predstavljaju i stratešku mineralnu sirovinu od naročite važnosti za industriju abraziva. Njegova visoka gustina (3.51 gcm^{-3}) u odnosu na gustinu grafita (2.20 gcm^{-3}), je jasan pokazatelj da je nastao na visokom pritisku, omogućavajući mu da bude ključni pokazatelj događaja duboko u unutrašnjosti planete.

Iako se genetski mogu razlikovati magmatski (kimberlitski), aluvijalni, superduboki, metamorfni i impaktni dijamanti, ovi prvi koji nastaju u litosferi a donešeni kimberlitskom magmom su najzastupljeniji i predstavljaju ujedno i najpoznatiju vrstu magmatskih ležišta. Naučni značaj kimberlita višestruko prevazilazi njihovu zastupljenost u prirodi, upravo zahvaljujući činjenici da nose dijamante koji nam služe kao jedinstvene kapsule donoseći materijal is nedostupnih delova Zemljinog omotača. Kimberlit predstavlja ultramafičnu alkalnu magmu bogatu fluidima, prvenstveno vodom i CO₂. Osim toga, kimberliti su obogaćeni kalijumom i čitavim nizom nekompatibilnih mikroelemenata. Nastaju kompleksnom interakcijom između sublitosferskih rastopa, i litosferskog omotača koji predstavlja jedan od glavnih rezervoara dijamanata (Bussweiler et al., 2015, Tappe et al., 2013, Tappe et al., 2014, Tappe et al., 2009). Kimberlitske intruzije nastaju eksplozivnim vulkanskim erupcijama čineći male, kružne, levkaste kratere koji se nazivaju lule i koje nastaju slično maar intruzijama (Slika 13.15.). One se isključivo pojavljuju na kontinentima, dominantno u područjima stabilnih arhajskih kratona.

Geneza dijamanata u litosferskom omotaču

Striktno govoreći, dijamanti u kimberlitima nisu magmatskog porekla. Naime, smatra se da oni, kao i najveći deo kristala olivina u kimberlitima, predstavljaju strane kristale ili tzv. ksenokristale koji potiču iz najdubljih delova litosferskog omotača, i koji su uključeni u kimberlitsku magmu prilikom njenog uzdizanja iz sublitosferskog magmatskog rezervoara do površine a kao posledica interakcije sa litosferskim peridotitom (Slika 13.16.). Termodinamički podaci ukazuju da se granica stabilnosti dijamanta i grafita, koji je polimorfna modifikacija ugljenika stabilna u uslovima niskog pritiska, nalazi na pritisku od oko 50 kbar-a, odnosno na dubinama od oko 150 km, što odgovara uslovima u donjem delu litosfere kratona. To znači da ukoliko postoji dovoljno slobodnog ugljenika, on će kristalisati ili kao grafit na dubinama manjim od ove granice, ili na većim dubinama kao dijamant. Stoga je jasno da kratonska litosfera, naročito njen donji peridotitski deo, igra najvažniju ulogu u genezi dijamanata.

Štaviše, s obzirom na to da je ugljenik relativno obilan nemetal u omotaču, najverovatnije je da ovaj njegov duboki deo predstavlja značajan rezervoar dijamanata. To sve znači da



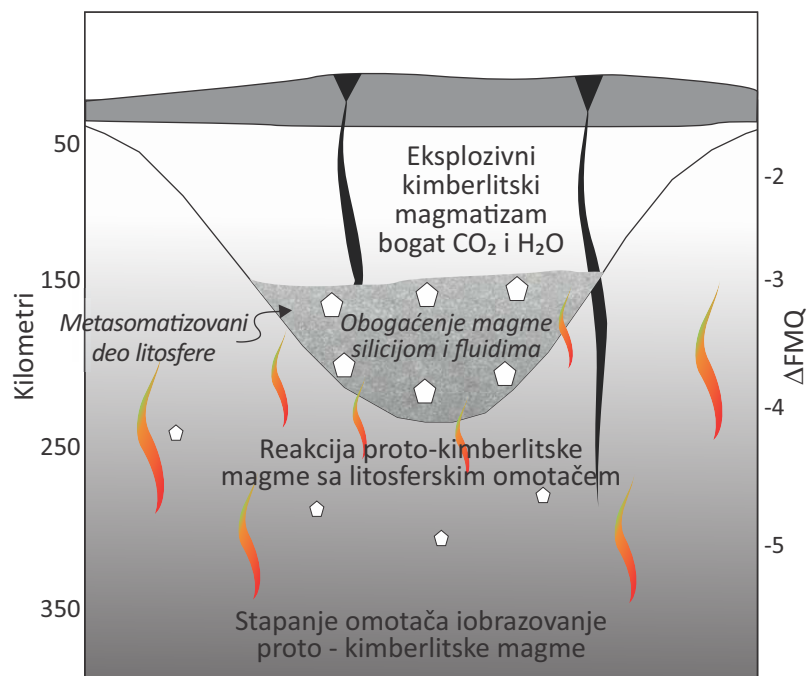
Slika 13.15. Tipična kimberlitska intruzija, tzv. lula ili maar (Mitchell, 1986).

kimberlitska magma predstavlja samo „sredstvo transporta“ za dijamente koje ih „prevozi“ do Zemljine površine, i to dovoljno brzo da ne dođe do njihove transformacije u grafit.

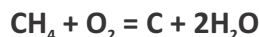
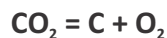
Kratoni predstavljaju najstarije delove kontinenata sa korom koja je dominantno arhajske starosti (> 2.5 Ga), blagog reljefa i malim nadmorskim visinama. Peridotitski deo većine kratonskih litosferskih blokova na Zemlji nastao je tokom prve polovine istorije naše planete i stabilizovan je događajima poznatim pod zajedničkim nazivom „kratonizacija“, uglavnom pre oko 2.500 miliona godina. Zbog te dugovečnosti, slogan „Diamonds are forever“ veoma često je korišćen za kratonske litosferske blokove: naime, nakon formiranja stabilnih kontinentalnih jezgara u arhaiku, kratoni najvećim delom predstavljaju geološki inertne blokove koji su podređeno bili reciklirani tokom orogenih ciklusa, i uz koje su uglavnom prirastali mlađi kontinentalni pojasevi (Hoffman, 1988). Ovu stabilnost i dugovečnost, kratoni u najvećoj meri duguju peridotitskom delu litosfere, koji je zadebljan, hladan i hemijski osiromašen. Upravo se smatra da je ta hemijska osiromašenost (depletion) razlog inertnosti i izostatičke stabilnosti kratona. Naime, niži sadržaj gvožđa u peridotitima kratona čini da je njihov sastav dominantno dunitski i harzburgitski (Boyd, 1989) i da je značajno je manje gustine od mlađih lerzolititskih litosferskih blokova koji izgrađuju mlađu litosferu (Jordan, 1978). Takođe, dominantne litologije u kratonskoj litosferi (duniti i harzburgiti) predstavljaju visokotemperaturne peridotite što dodatno povećava inertnost kratona.

Stvaranje dijamanata u omotaču rezultat je kompleksnih procesa (Slika 13.19.) koji uključuju interakciju sublitosferskih nadkritičnih fluida ili rastopa s mineralima iz donjeg dela kratonskog omotača u koji se infiltriraju. Procesi koji obuhvataju ovu interakciju nazivaju se zajedničkim nazivom „metasomatizam“.

Slika 13.16. Šematski prikaz koji ilustruje termodinamičke uslove (npr. dubina, fugacitet kiseonika) u kojima se stvaraju litosferski dijamenti (Shirey et al., 2013). Detalji geneze dijamanata u kratonskoj litosferi i metasomatski procesi koji dovode do njihove kristalizacije objašnjeni su u tekstu.



Smatra se da su sublitosferski rastopi koji nastaju duboko u astenosferi ili čak u tranzicionoj zoni, karbonatitskog sastava, ili su to silikatni rastopi koji su u značajnoj meri obogaćeni karbonatitskom komponentom (Tappe, 2006). Prilikom interakcije sa litosferom, dolazi do kristalizacije dijamanata kao posledica redukcije ugljenika iz rastopa kroz sledeće reakcije (O'Reilly & Griffin, 2013):



Ovaj proces se kolokvijalno naziva redukciono smrzavanje (engl. redox freezing).

Proces redukcije fluida i rastopa koji interaguju sa litosferskim peridotitom i formiranje dijamanata, usko je povezan sa fugacitetom kiseonika u omotaču (redoks potencijal), koji u najvećoj meri kontroliše stabilnost polivalentnih elemenata u silikatima i rastopima. Imajući u vidu značaj fugaciteta kiseonika za genezu dijamanata, u sledećem poglavlju biće podrobnije objašnjen ovaj koncept.

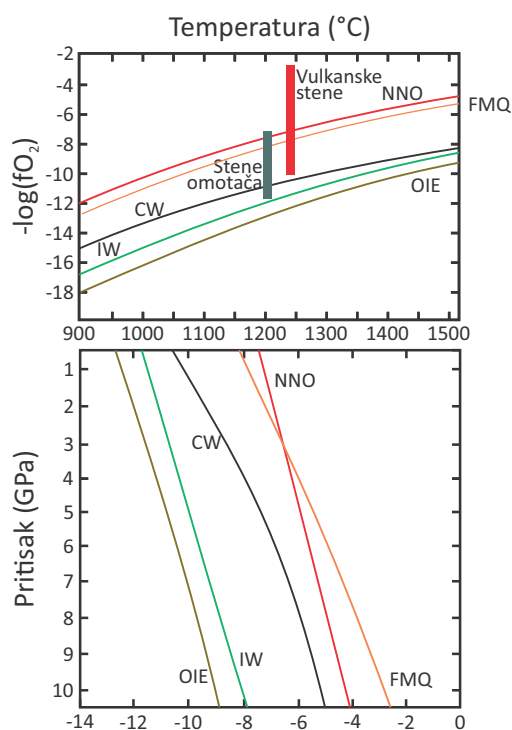
Fugacitet kiseonika

Dostupnost kiseonika u geohemijskim sistemima određuje stabilnost mnogih minerala, posebno onih koji sadrže polivalentne elemente poput gvožđa koji se pojavljuje u više od jednog oksidacionog stanja. U vodenoj sredini na niskim temperaturama, dostupnost kiseonika izražava se preko oksidacionog potencijala Eh, koncepta koji je objašnjen u prethodnim poglavljima zajedno sa pH vrednostima sredine. Tako geohemijske sredine koje imaju slobodan pristup atmosferskom kiseoniku imaju visoke vrednosti Eh, dok anaerobne i anoksične uslove karakterišu niske vrednosti Eh.

S druge strane, termin "fugacitet kiseonika" razvijen je u eksperimentalnoj petrologiji i predstavlja meru aktiviteta kiseonika na visokim pritiscima i temperaturama. Zasniva se na upotrebi „čvrstih“ kiseoničnih pufera u eksperimentima pod visokim pritiskom i temperaturom (Eugster, 1957). Naravno, koncentraciju kiseonika nije jednostavno meriti, pa se fugacitet kiseonika posredno i empirijski izražava kroz niz mineralnih reakcija. Naime, i u čvrstom odn. mineralnom stanju, postoji veliki broj hemijskih reakcija u kojima učestvuju polivalentni elementi kod kojih stabilnost pojedinih oblika različite valentnosti direktno zavisi upravo od fugaciteta kiseonika. Tako, na primer, reakcija u čvrstom stanju između hematita (Fe(III) oksid Fe_3O_4 : $\text{FeOxFe}_2\text{O}_3$), i kiseonika zavisi od fugaciteta kiseonika:



Sve dok imamo u eksperimentalnoj kapsuli stabilnu jednu mineralnu fazu koja čini redoks reakciju, dotle ova faza služi kao pufer koji stabilizuje fugacitet na određenom nivou. Sledeće reakcije definišu tipične puferne po opadajućem fugacitetu kiseonika:

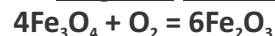


Slika 13.17. Varijacija fugaciteta kiseonika sa temperaturom i pritiskom za tipične reakcije pufera. (Foley, 2011).

Kimberliti su magmatske stene nezasićene silicijom i bogate olivinom (~50 modalnih %) Oni su obogaćeni CO_2 (~ 10 mas.%) i H_2O (≥ 5 mas.%), kalijumom i čitavim nizom nekompatibilnih elemenata, a osiromašeni Al_2O_3 (< 3.0 tež.%). Kimberliti su zapravo u najvećoj meri alterisane hibridne stene koje sadrže brojne ksenokristale, delimično primarno magmatske nastale kumulacijom kimberlitske magme, ali ipak dominantno poreklom iz litosferskog omotača: to samo po sebi sprečava identifikaciju primarnog kimberlitskog rastopa na osnovu ukupnog hemijskog sastava stena. I sami dijamanti u kimberlitskoj magmi se smatraju ksenokristalima iz litosferskog omotača. Jedan od najvažnijih dokaza da oni nisu kristalisali direktno iz kimberlitske magme jeste upravo njihova starost, koja se ne poklapa sa starošću kimberlita koji ih nose. Ovo je ilustrovano na slici 13.18., koja pokazuje dva dijagrama izohrone za kimberlite i dijamante iz ležišta jurskih kimberlita Klipspringer u Južnoafričkoj Republici (Westerlund et al., 2004) koji su konstruisani koristeći dva različita sistema radiogenih izotopskih sistema: Rb-Sr za same kimberlite i Re-Os za sulfidne inkluzije u dijamantima.

Kimberliti se dominantno pojavljuju u vidu vulkanskih intruzija (Slika 13.15.) i lula (pajpova) (Mitchell, 1986), koji se sastoje (u višim delovima) od dijatreme i tuf - prstena (tuff ring). Smatra se da praktično ne postoje lave kimberlitskog sastava. Ovakvo pojavljivanje ukazuje da su ove magme izrazito eksplozivne. Kimberliti predstavljaju magme koje imaju najdublji izvor od svih terestričnih magmata i isključivo su vezane sa kratone. Tokom uspinjanja, ove magme putuju oko 150 kilometara kroz kratonski litosferski omotač i koru. Tokom tog uspinjanja, u njihov sastav ulazi više od 25 % (vol) ksenolitskog materijala (uključujući i dijamante). Što je još fascinantiije, kimberlitske magme imaju veću brzinu uspinjanja od

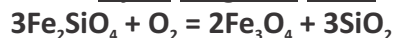
MH magnetit-hematit



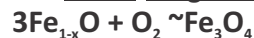
NiNiO nikl-nikl oksid



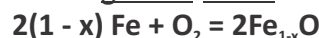
FMQ fajalit-magnetit-kvarc



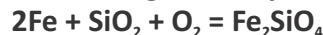
WM vustit-magnetit



IW gvožđe-vustit

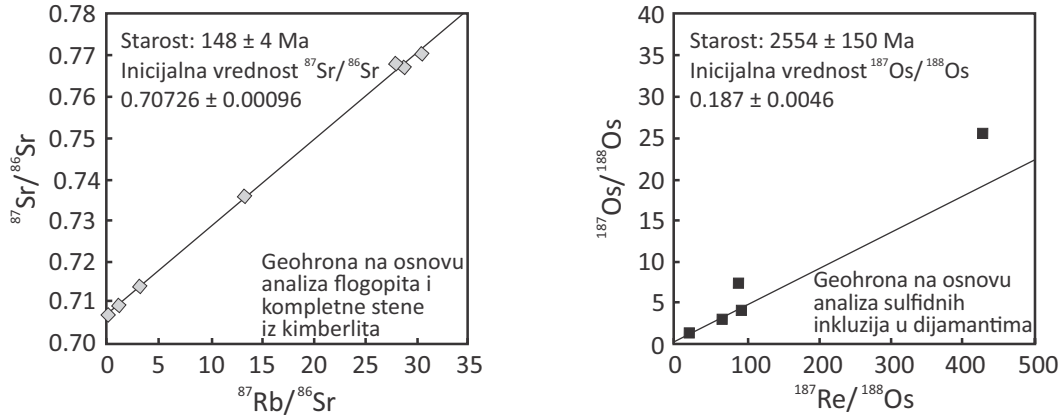


QIF kvarc-gvožđe-fajalit

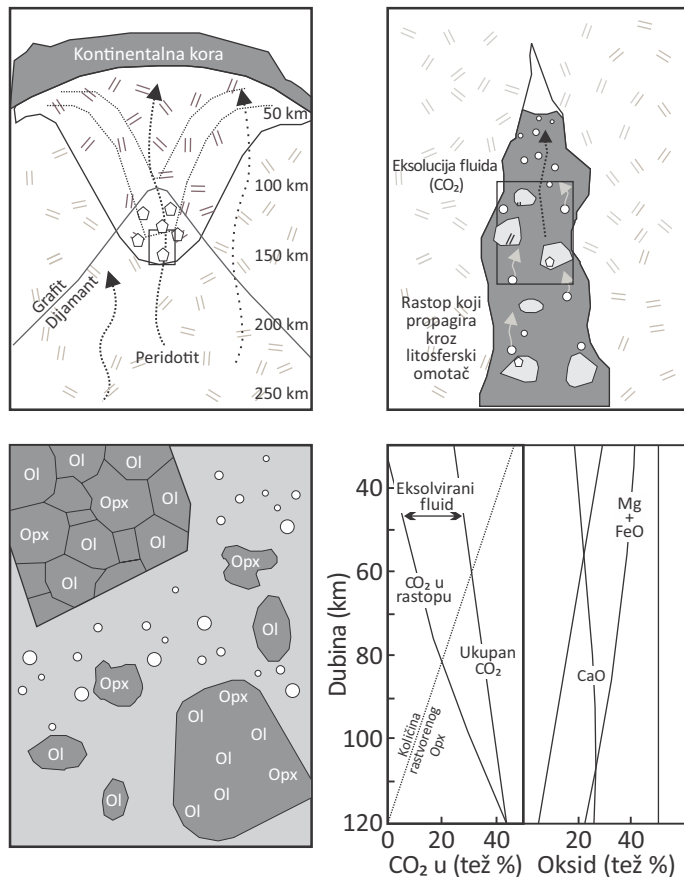


Transport dijamanata

drugih bazaltnih magmi koje takođe mogu da nose ksenolite. Eksolucija rastvorenih volatila, u prvom redu ugljendioksida i vode se smatra da pruža dovoljan potisak za brzi uspon ovih gustih, kristalima bogatih magmi.



Slika 13.18. a) Rb-Sr isohrona za jurske Klipspringer kimberlite WR i flogopitski koncentrat. b) Re-Os isohrona za dijamante iz istih uzoraka kimberlita: analizirane su sulfidne inkluzije (Westerlund et al., 2004).



Slika 13.19. Model geneze kimberlitske magme (Russell et al., 2012). a) Šematski profil kroz kratonsku litosferu, koji pokazuje dubine stabilnosti grafita i dijamanta, izolinije temperatura u litosferi; pravougaonik ovičava područje prikazano na sledećoj slici; b) Rastopi primarne kimberlitske magme karbonatitskog sastava reaguju sa peridotitima litosferskog omotača koji se razlomljeni asimiliraju u kimberlitskoj magmi; pravougaonik ovičava područje prikazano na sledećoj slici; c) Kao posledica ove interakcije oslobađa se gasovita komponenta - CO_2 -ključanje. Asimilacija ortopiroksena je najznačajnija u ovoj interakciji i pukotine su propagirane upravo kao posledica ovog naglog izdvajanja volatila. d) Hemijska evolucija rastopa tokom uspona kimberlitske magme, uključujući sadržaj CO_2 u sistemu, u rastopu; desni panel pokazuje kako variraju oksidi u rastopu (SiO_2 , MgO , FeO , CaO).

Recentni modeli koji objašnjavaju kimberlitski magmatizam pretpostavljaju da su primarno ovi rastopi bili karbonatitskog sastava. U tranzitu kroz litosferski omotač, ovi Si-nezasićeni rastopi asimiliraju minerale omotača, posebno ortopiroksen (Slika 13.19.). Ovo ima dramatičan efekat na celi sistem: dovodi do povećanja SiO_2 u rastopu što značajno smanjuje rastvorljivost CO_2 u magmi. Pad rastvorljivosti manifestuje se tako što dolazi do trenutne eksolucije fluidne faze, čime se smanjuje gustina, povećava uzgon, i ubrzava uspon kimberlitske magme (Slika 13.19.).

13.6. Ležišta boksita

Boksit predstavlja litološki materijal specifičnog mineralnog i hemijskog sastava, dominantno izgrađen od minerala gibsite, bemita i dijaspora, koji po svom hemizmu odgovaraju hidroksidima i oksid - hidroksidima aluminijuma. Boksiti nastaju kao proizvod ekstremnog površinskog raspadanja u tropskim krajevima gde uz česte periode intenzivnih padavina dolazi do lateritizacije sedimentnih i magmatskih stena. O procesima površinskog raspadanja bilo je reči u prethodnim poglavljima, ali bez posebnog izdvajanja različitih tipova ovog procesa u zavisnosti od intenziteta i klimatskih uslova, što bi u velikoj meri izašlo iz okvira koji treba da ima. Ipak, ovde ćemo se kratko zadržati kod procesa lateritizacije i lateritskog raspadanja.

U najširem smislu, laterit je stena bogata kaolinitskim glinama kao i hidroksidima Fe i Al. Smatra se da lateriti predstavljaju međufazu u procesu obrazovanja boksita u tropskim klimatskim uslovima sa obilnim kišama. Oni nastaju kao proizvod intenzivnog površinskog raspadanja različitog stenskog materijala u kontinentalnoj sredini i tokom dužeg perioda vremena. Glavni procesi lateritizacije tokom kojih se vrše mineralne transformacije i intenzivno ispiranje većine elemenata uključuju hidrolizu, oksidaciju, rastvaranje, helataciju itd.

Slika 13.20. prikazuje generalizovani lateritski profil (Robb, 2005). U svojoj osnovi, profil počinje svežim stenama koje prelaze u zonu grusa. Ovu zonu karakteriše relativno mali intenzitet alteracije (< 20 %) i u njoj je primarna tekstura stene još uvek sačuvana. S obzirom na to da su fluidi koji učestvuju u površinskom raspadanju ovih stena tipično oksidacioni i blago kiseli, ovu zonu karakteriše destabilizacija sulfida karbonata i ispiranje većine halkofilnih metala i alkalnih/zemnoalkalnih elemenata. Saproilitnu zonu (Slika 13.20.) karakteriše potpuno rušenje strukture feldspata i feromagnezijskih minerala, i prelazak Si i Al u minerale glina (kaolinit i haloizit). Fe oksidi/oksihidroksidi takođe nastaju u ovoj zoni u fazama kao što su hematit i getit.



Slika 13.20. Generalizovani lateritski profil (Robb, 2005).

Gornji deo profila karakteriše zona u kome se razvija zemljište, i koje je u višim delovima potpuno prešlo u laterit. U ovom delu, tekstura primarne stene nije više sačuvana, i praktično je došlo do ispiranja svih elemenata osim onih najimobilnijih kao što su Al, Si, Fe, Cr, Ni itd. Dakle, ovom zonom geohemijski dominiraju Si, Al i Fe koji se javljaju uglavnom u kaolinitu, kvarcu, i hematit/getitu. Sastav ove zone zavisi od stenske podloge na kojoj nastaje, tako da u slučaju mafičnih i ultramafičnih stena razvija se gvoždem - bogata zona, dok se kaolinitske gline razvijaju na granitskim i uopšte na felzičnim podlogama.

Geohemijski, lateriti se mogu podeliti na ferogene (gvoždem bogate) i aluminijske (bogate aluminijumom odn. boksite). Obe vrste laterita vezane su za specifične klimatske uslove sa visokim temperaturama i obilnim padavinama, s tim da se smatra da se tamo gde je količina padavina na godišnjem nivou manja od oko 1700 mm, razvija ferogeni laterit, dok se u klimatima sa većom količinom padavina stvara aluminijski tip laterita.



Slika 13.21. Ležište boksita Podvračan Milići, u Republici Srpskoj, Bosna i Hercegovina.

Karstni boksiti nastaju obično nakon akumulacije glinovitih sedimenata u kraškim krečnjačkim depresijama, koje tokom dužeg vremenskog perioda bivaju izložene intenzivnom ispiranju kao posledica tropske klime i padavina. Osnovni proces koji dovodi do boksitizacije sedimenata u karstnim depresijama jeste geohemijsko razdvajanje silicije od aluminije. Naime, rastvorljivost SiO_2 je 30 puta veća od Al_2O_3 ili $\text{Al}(\text{OH})_3$ između pH 5.5 i 9.5 (Keller 1962). Podzemne vode u kraškim sredinama prolazeći kroz krečnjake rastvaraju CO_2 iz krečnjaka i vazduha što dovodi do hidrolize vode koja tada ima pH vrednosti i do 8.4 (Slika 12.1.). Kao posledica toga, silicijum se brže mobiliše i uklanja iz sredine od aluminijuma i drugih elemenata u kraškom okruženju (Maksimović & Pantó 2004). Imajući u vidu dugotrajno delovanje vode u tropskim klimatskim uslovima koja protiče kroz karstne depresije ispunjene sedimentnim materijalom, silicijum se kvantitativno uklanja iz sistema dok aluminijum oksid ostaje (Maksimović & Pantó 2004). U mineraloškom smislu, ovaj proces dovodi do potpunog raspadanja silikata i alumosilikata, koji konačno prelaze u okside i hidrokside aluminijuma.

Mediteranski boksiti

Izraz „Mediteranski boksiti“ prvi je upotrebio Bushinsky (1970) opisujući boksitonosne slojeve koji u povlati isključivo imaju karstifikovane karbonatne stene. Većina ovih pojava nalaze se u okviru Alpsko-himalajskog orogenog pojasa i u najvećem broju slučajeva odnos prema protolitnom materijalu im je nejasan (Bardossy, 1983). Ovi boksiti su arhetipski karstni boksiti, i pojavljuju se u brojnim ležištima u Dinaridima i to u Crnoj Gori, Hrvatskoj, Bosni i Hercegovini itd. Iako je vreme nakon drugog svetskog rata obilovalo istraživanjima geoloških karakteristika i geneze ovih ležišta (Grubić, 1975; Maksimović & Pantó, 2004), veliki broj pitanja vezanih za njihovu genezu i dalje je ostalo nerazjašnjeno. Tako je takozvana teorija *terra rossa* (Dolfuss, 1905) koja je bila aktuelna do sredine druge polovine dvadesetog veka interpretirala Mediteranske boksiti kao *in situ* tvorevine nastale raspadanjem velikih količina krečnjaka tokom dugog vremenskog perioda u uslovima povoljne subtropsko-tropske klime. U geološkim naukama Jugoslavije uspostavljeno je slično tumačenje boksita u radovima Kišpatića (1912) i Tućana (1912), ali je vremenom ta teorija odbačena zbog brojnih problema na koje ova teorija nije uspevala da ponudi adekvatne odgovore: 1) aluminijum se u karbonatima nalazi u količinama od stotog do desetog dela procenta, te bi stoga bile potrebne nerealne količine krečnjaka za proizvodnju sloja boksita skromne moćnosti (npr Hill, 1955), 2) sadržaj mikroelemenata u boksitima i naročito obogaćenje Cr, Ni, Y itd. isključuju mogućnost krečnjaka kao jedinog protolita (Maksimović & Pantó, 2004).

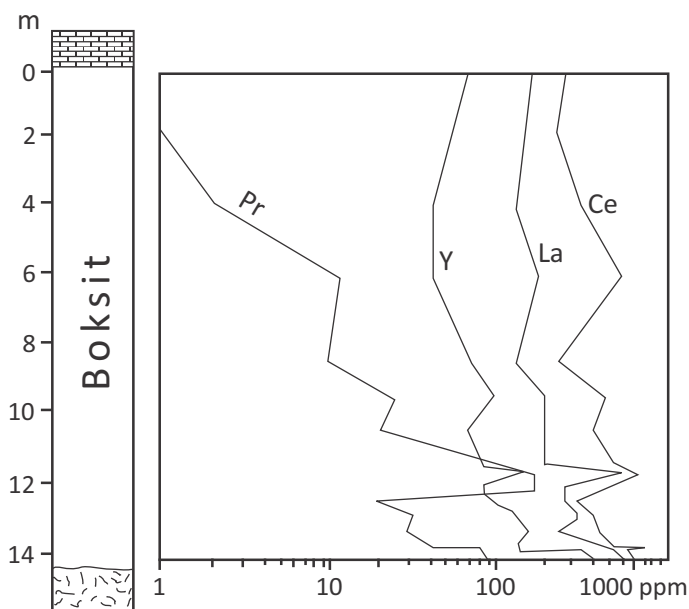


Slika 13.22. Ostaci karstifikovanih trijaskih krečnjaka u ležištu boksita Podvračan Milići, u Republici Srpskoj, Bosna i Hercegovina (foto Sava Marković).

Osim problema u interpretaciji protolita boksita, nepoznati aspekti su i oblik u kojem raspadnuti materijal protolita biva odložen u karstnim depresijama i uloga koju karstifikovane karbonatne stene imaju u procesu boksitizacije (Maksimović, 2004). Danas je preovlađujuće mišljenje da protolit kod Mediteranskih boksita može biti bilo koja stena koja se našla u povoljnim uslovima raspadanja i da transport u zavisnosti od ležišta može biti i u vodenoj sredini ali i energijom vetra (Bardossy, 1983). To praktično znači da se svakom ležištu mora pristupiti posebno i uz detaljno istraživanje bez donošenja opštih zaključaka ili primene generalnih modela (Radusinović et al., 2016).

ERZ u boksitima

U poslednjih nekoliko godina, sve je veći ekonomski interes za elemente retkih zemalja (ERZ). Jedan od glavnih razloga za to jeste njihova sve veća primena u high-tech proizvodima koji se koriste u takozvanim "zelenim tehnologijama" visoke energetske efikasnosti. Elementi retkih zemalja koriste se danas gotovo isključivo u elementarnom stanju ili jedinjenjima visoke čistoće, u brojnim visoko-tehnološkim oblastima, npr. za katalizatore, „štedljive“ sijalice, NiMH baterije i kao i za izradu moćnih magneta koji se ugrađuju u savremene elektromotore električnih i hibridnih vozila ili turbina na vetar.



Slika 13.23. Vertikalna distribucija mikroelemenata Pr, Y, La i Ce u rudnom telu Braćan (preuzeto iz Maksimović & Dangić, 1985).

Snabdevanje evropske ekonomije elementima retkih zemalja postalo je kritično od 2009. zbog daljeg povećanja trgovinskih ograničenja za izvoz ovih elemenata od strane DR Kine, koja je danas najveći svetski snabdevač. Od tada, kineske vlasti su objavile stroge izvozne kvote ili čak izvozne zabrane za pojedine elemente retkih zemalja i njihova jedinjenja, koje mogu izazvati globalne probleme u snabdevanju svetskog tržišta. Ova činjenica je inicirala da je Evropska komisija 2011. i 2014. godine uspostavila spisak kritičnih sirovina za EU, sa ERZ koji se na listi nalaze zajedno sa drugim strateškim sirovinama velikog ekonomskog značaja čije snabdevanje je pod visokim političkim rizikom. Kao što smo u prethodnim poglavljima već objasnili, elementi retkih zemalja

(ERZ) predstavljaju geohemijsku grupu metala u periodnom sistemu koja obuhvata 14 elemenata počev od lantana, koji su zbog toga poznati i pod imenom lantanidi. Zbog geohemijske sličnosti, grupi su pridodati i itrijum i skandijum.

Na svetskom nivou, glavna ležišta elemenata retkih zemalja se nalaze u Kini, u Bajan Obo gde glinoviti sedimenti sadrže u proseku oko 6% Σ ERZ (zbir oksida elemenata retkih zemalja) sa rezervama od oko 600 - 800 miliona tona rude. U Evropi, poznata ležišta ERZ se nalaze samo u Rusiji (Poluostrvo Kola) sa Lovozerska ležištem koje predstavlja deo velikog Lovozero alkalnog kompleksa gde se rezerve procenjuju na oko 4.4 miliona tona rude. Slično tome, postoji nekoliko potencijalno važnih ležišta i pojava ERZ u okviru alkalnih kompleksa u Južnom Grenlandu, karbonatita u Zapadnom Grenlandu, na severu Švedske itd. Povišeno prisustvo minerala ERZ utvrđeno je u donjim horizontima nekih ležišta Mediteranskih boksita na Balkanskom poluostrvu (Maksimović & Dangić, 1985; Radusinović et al., 2016).

Obogaćivanje elemenata retkih zemalja u boksitnim horizontima ima za rezultat kristalizaciju autigenih ERZ - minerala, akumulaciju rezidualnih ERZ - minerala koji vode poreklo još iz ishodišne stene odakle je sediment nastao, kao i adsorpciju jona na mineralima glina. Čitav spektar različitih minerala ERZ može se pojaviti u boksitima, kao npr. fluorokarbonati ERZ koji pripadaju bastnezitskoj grupi minerala. Ovi minerali su uglavnom koncentrisani u donjim boksitnim horizontima kao rezultat alkalne barijere u blizini krečnjačke podine mada se ponekad pojedini minerali kao što je cerianit ((Ce⁴⁺,Th)O₂) mogu pojaviti u najvišim horizontima boksitnih ležišta, šta se opet pripisuje promeni oksido-redukcionih uslova i oksidacije Ce³⁺ u Ce⁴⁺. Osim u boksitima, ERZ mogu biti značajno koncentrisani u crvenom mulju (glinici) koji se dobija kao otpad nakon izdvajanja aluminijuma iz boksita Bajerovim procesom. Step en obogaćenja u crvenom mulju može biti i veći od jednog reda veličine u odnosu na prirodno obogaćivanje u samim boksitima. Jedan od glavnih izazova koji predstavlja najznačajniji faktor rizika kada su u pitanju boksiti i njihova potencijalnost u pogledu elemenata retkih zemalja jeste heterogena prostorna distribucija ERZ prvo u samim boksitima, a onda i u crvenom mulju. Nepoznavanje stepena obogaćenja kao i horizontalne i vertikalne distribucije predstavlja glavni otežavajući faktor za ekstrakciju ERZ iz boksita i crvenog mulja, što opet ima za posledicu potrebu za razvijanjem odgovarajućih metoda obrade.

Procenjuje se da se oko 3.5 miliona tona boksita godišnje preradi u karstnim ležištima na području Evrope, što rezultira sa oko 1.4 miliona tona crvenog mulja (Deady et al., 2014). Zbog toga je od suštinske važnosti da se razume koje ležišta boksita su obogaćena u ERZ, u kolikoj koncentraciji jeste to obogaćenje, koji horizonti nose najviše obogaćenje, kao i ultimativno zašto su neka ležišta obogaćena a neka ne. Ovo razumevanje je od ključnog značaja za procenu potencijala boksita kao budućeg resursa ERZ.

Iako su elementi retkih zemalja obogaćeni u nekim ležištima karstnih boksita na Balkanskom poluostrvu, na žalost, do sada nije sprovedeno sistematsko proučavanje u svim ležištima koje bi imalo za rezultat pouzdane podatke o stepenu obogaćenja i njihovoj potencijalnosti. Postojeći skromni podaci iz nekoliko ležišta boksita (npr. Crna Gora, Grebnik, Kosovo) ukazuju značajno obogaćenje ERZ i to u nižim horizontima, koji su povećani u odnosu na prosečne sastava najmanje šest puta tokom procesa boksitizacije. Najnoviji podaci iz nekoliko horizonata boksita Nikšićke Župe u Crnoj Gori ukazuju na to da suma ERZ u nekim uzorcima ide i preko 1 % (Radinović et al., 2016). Može se reći da je Balkan potencijalno veoma interesantno područje gde se značajne količine ERZ nalaze u pojavama, koje na žalost,

sa genetske tačke gledišta, ne razumemo u potpunosti. Osim toga, ne postoje jasni genetski kriterijumi koji mogu da se koriste u oceni potencijalnosti pojedinih ležišta. Većina ovih problema zapravo proizlaze iz nedostatka podataka koji bi primenili savremene analitičke metode i to iz nekoliko pravaca geološke nauke, uključujući sedimentologiju, geohemiju, mineralogiju i petrologiju.

Indeks

A

Abrazivni pH, 207
Adakiti, 223
Adijabatska dekompresija, 171
Alkalni metali, 245
Aluminijum, 260
Anjonski kompleksi, 204
Asteroid vesta, 32
Atmofilni elementi, 17
Atmosfera, 61
Atomske supstitucije, 82

B

Barijum, 170, 258
Barovijan serija, 178
Beli patuljci, 22
Boksit, 239

C

Cezijum, 252
Crveni džinovi, 16
Čvrsti rastvor, 82

D

Datiranje porfirskih ležišta Re-Os, 228
Defekt mase, 20
Doplerov efekat, 18
Drugi princip termodinamike, 156
Dubina kompenzacije karbonata (CCD), 64, 257
Fumarola Duvalo, 175

E

Egzogeni geohemijski ciklus, 183
Eksfolijacija, 206
Elektronegativnost po Paulingu, 78
Entalpija, 151, 152
Entropija, 156

F

Franciskan serija, 179
Fraunhoferove linije, 19, 24
Fugacitet kiseonika, 91, 236
Fuzija, 19

G

Geohemija elemenata retkih zemalja, 108, 128, 173, 242, 266
Geohemija Marsa i Meseca, 67
Geohemija stabilnih izotopa, 136
Geohemijska i kosmohemijska klasifikacija elemenata, 28
Gibs-ova slobodna energija, 158
Goldšmitova pravila, 85
Granica litosfera – astenosfera (lithosphere-asthenosphere boundary-LAB), 35
Gravitaciona energija, 19
Gravitacioni kolaps, 19
Gutenbergov diskontinuitet, 36
Gvožđe, 200, 262

H

Halkofilni elementi, 29
Hemijske veze, 76

Hidroliza, 189
Hidroliza silikata, 207
Hidrolizati, 213
Hidrotermalna ležišta, 217
Hondriti, 25
Howardite-eucrite-diogenite (HED) meteoriti, 31

I

Itrijum, 266
Izdiferencirani meteoriti, 25
Izomorfizam, 80, 82
Izomorfne serije, 82
Izotopi, 95
Izotopi O, 141
Izotopi S, 146
Izotopski efekat, 136
Izotopski sistem ^{182}HF - ^{182}W , 41
Izumiranje dinosaurus, 14

J

Jack Hills, 53
Jadarit, 252
Jonizaciona energija, 77
Jonska veza, 78
Jonski potencijal, 92, 204
Jonski radijus, 80

K

Kalcijum, 255
Karstni boksiti, 241
Kiseonik poreklo, 61
Koeficijent distribucije, 87
Koncentracija vodoničnog jona, pH, 187
Kondukcija, 38
Konkordija dijagram, 119
Kontinentalna kora u Srbiji, 57
Konvekcija, 38
Koordinacioni broj, 82
Kosmohemijska i geohemijska
Klasifikacija elemenata, 28
Kovalentna veza, 92
Krater chickulub, 15
Kratoni, 235
KREEP bazalti, 69

K-T granica, 9
Kuglasto raspadanje, eks, 206

L

Linija geohrone Pb-Pb, 134
Litijum, 250
Litofilni elementi, 29
Luminoznost zvezda, 21
Lunarne stene, 69

M

Maar, 234
Magmatizam, 163
Magmatizam na Balkanu, 174
Magnezijum, 255
Majoritski granat, 35, 48
Marijanski trog, 37
Meteoriti, 25
Mezinijska kriza, 64
Minerali evaporata, 250
Mineralni sastav omotača, 48
MOHO-Mohorovičićev diskontinuitet, 35

N

Najstarija kontinentalna kora, 14, 53
Neizdiferencirani meteoriti, 25
Nukleosinteza, 19

O

Odo-Harkinsovo pravilo, 28
Olimpus Mons, 27, 68

P

Pajp, 237
Paulijev princip, 73
Petersonova izohrona, 134
Poreklo atmosfere, 61
Porfirska ležišta u Srbiji, 228
Primarna geohemijska diferencijacija, 40, 53

R

Radioaktivnost, 97, 98
Radiogeni izotopi u trasiranju, 121
Rastvorljivi katjoni, 204

Redoks pufer, 263
Rezidentno vreme, 63
Ringvudit, 16, 36, 48
Rubidijum, 252

S

Sastav hidrotermalnih fluida, 226
Sastav Sunčevog sistema, 23
SEDEX ležišta, 229
Sekundarna geohemijska diferencijacija, 53
Siderofilni elementi, 29
Sistem Rb-Sr, 101
Sistem Sm-Nd, 106
Sistem U-Pb, 117
Skandijum, 266
SNC meteoriti, 27
Spilitizacija, 248
Stroncijum, 258
Stvaranja sunčevog sistema, 31

T

Temperatura zatvaranja, 111
Termodinamika, 150

Tetraedarska koordinacija, 82
Toplotni kapacitet, 152
Tranziciona (prelazna) zona, 35, 48
Treći princip termodinamike, 157
Troilit, 29

U

Ugljen-dioksid poreklo, 61
Ugljenični hondriti ci, 25
Uslojene gvožđevite formacije
(BIF - Banded Iron Formations), 62, 202

V

Vadsleit, 16, 36, 48
Veliki prasak, 18

Z

Zakon o očuvanju energije, 152
Zemljin omotač, 43
Zemljina kora, 49
Zemljino jezgro, 40
Zvezde glavne sekvence, 21

Izdavač:
Rudarsko - geološki fakultet
Đušina 7, 11000 Beograd

Urednik:
Dr Kristina Šarić

Autor:
Dr Dejan Prelević

Recenzenti:
Dr Vladica Cvetković
Dr Vidojko Jović

Dizajn korica: Aleksandar Pasku
Autor grafike na koricama: Milomir Petrović Lore
Grafička priprema: Stanislav Pavlović

Štampa: Forma B
Tiraž: 500 primeraka

Mesto i godina izdanja:
Beograd, 2021

CIP - Каталогизација у публикацији
- Народна библиотека Србије, Београд
550.4(075.8) ПРЕЛЕВИЋ, Дејан, 1965-
Geohemija / Dejan Prelević. - 1. izd. - Beograd :
Rudarsko-geološki fakultet, 2021
(Beograd : Forma B). - 283 str. : ilustr. ; 27 cm
Tiraž 500. - Bibliografija: str. 270-279. - Registar.
ISBN 978-86-7352-356-9 (broš.)
a) Геохемија
COBISS.SR-ID 47777289