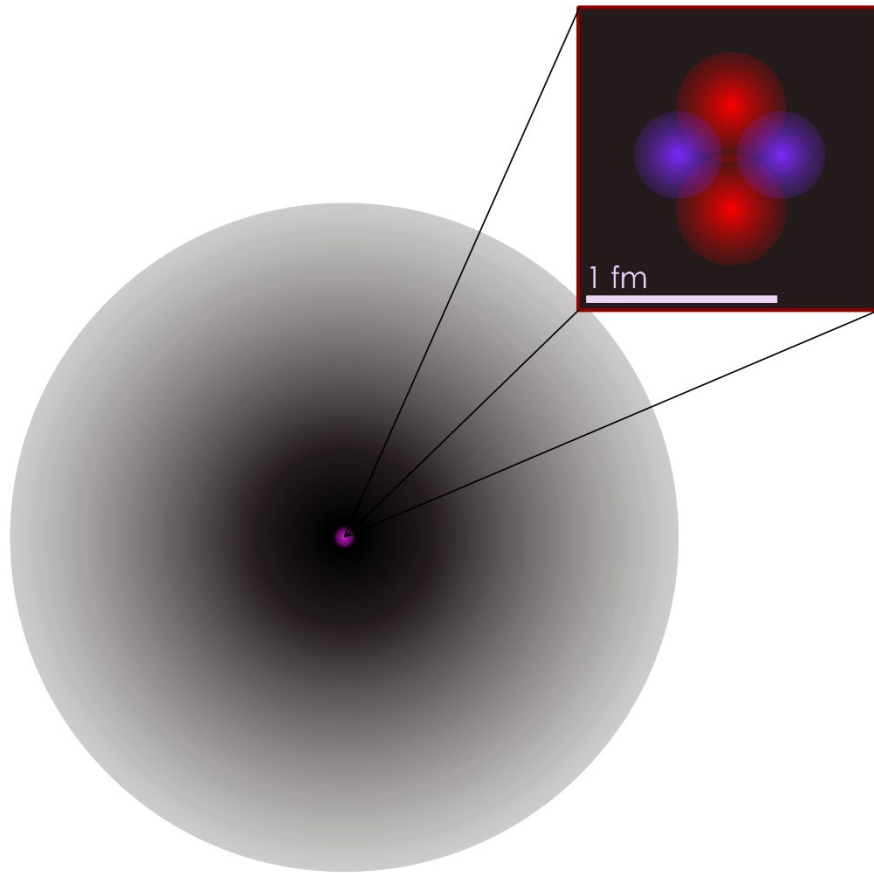


Geochemie exogenních procesů

4. Vazby, struktury a minerály na
povrchu Země

ČÁSTICE A VAZBY

Stavba atomu

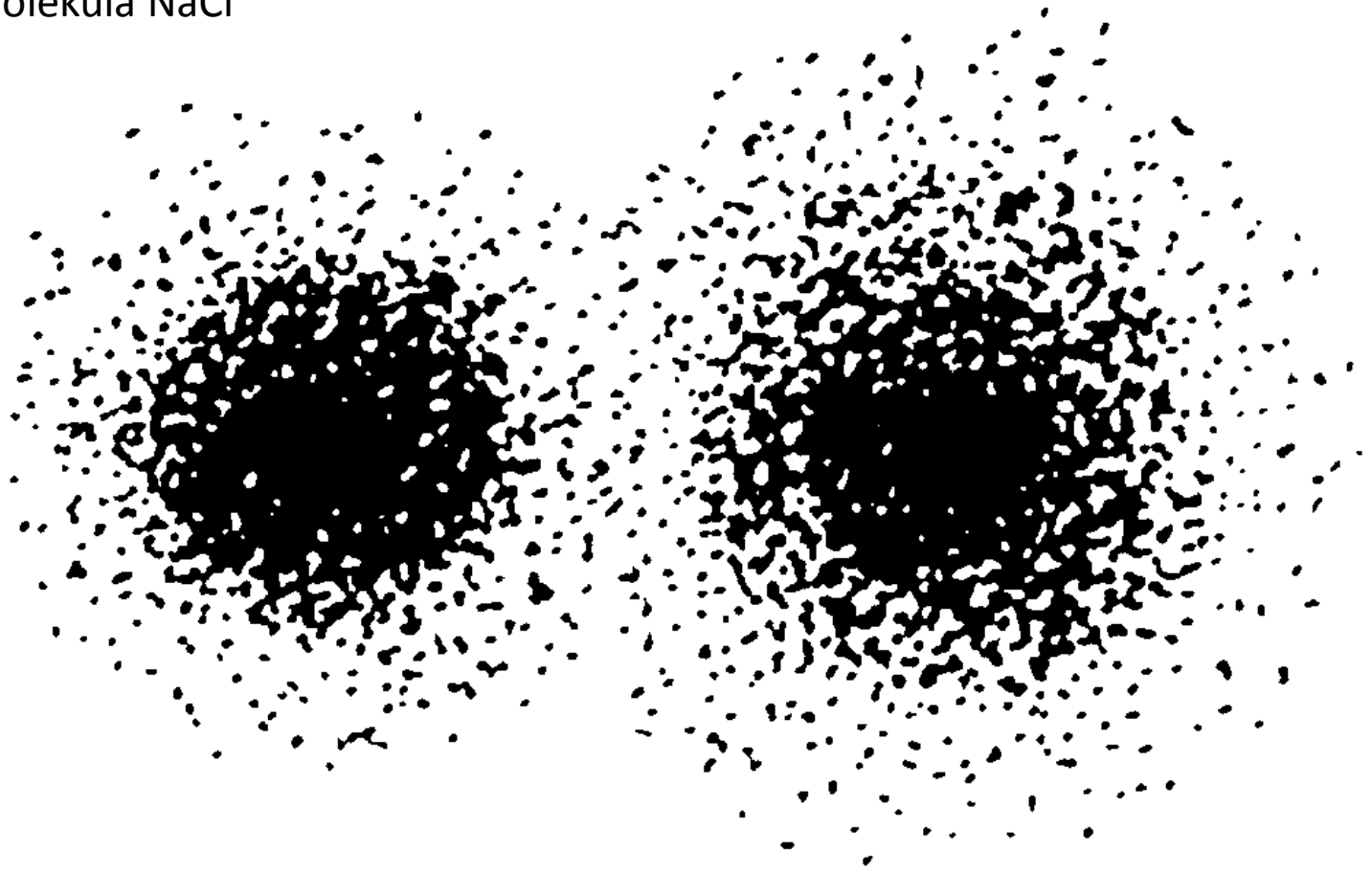


- Kladně nabitá jádra
 - Hmotnost atomu
- Záporně nabité elektrony
 - Objem atomu
- Elektronový orbital

1 Å = 100,000 fm

Elektronová hustota

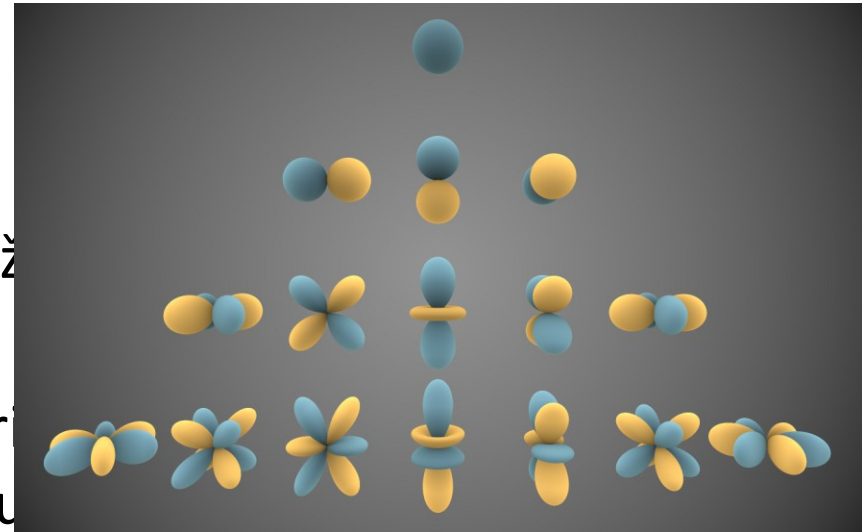
Molekula NaCl



Převzato z Gill (2015)

Orbitaly

- Předpokládáme, že každý elektron se v atomu pohybuje v určité oblasti blízko jádra = atomový orbital.
- Oblast, kde se vyskytuje s pravděpodobností 95 %.
- Každý orbital může obsahovat až dva elektrony.
- Orbitaly se liší ve tvaru a symetrii a ovlivňuje i chemické vazby a strukturu molekuly.
- Protože je elektron zároveň i částice, jeho stav (a tím i orbital) popisuje jednoelektronová **vlnová funkce**.



Kvantová čísla

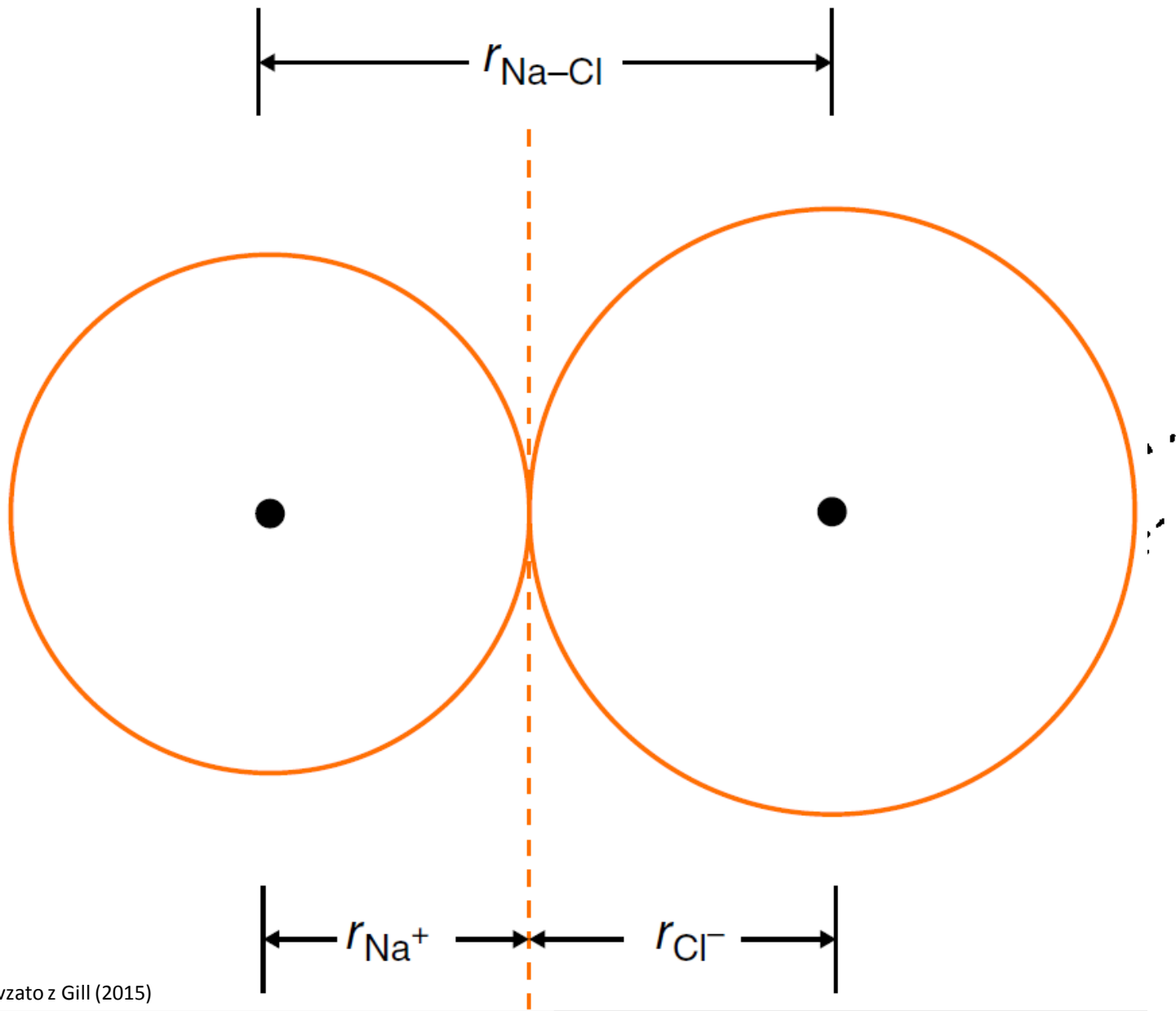
- Charakterizují vlnovou funkci elektronu a tím orbital, ve kterém se nachází. Udávají energii, moment hybnosti, složku momentu hybnosti elektronů.
- Hlavní kvantové číslo n
 - Hodnoty 1, 2, 3, 4, 5...
- Vedlejší kvantové číslo l
 - Hodnoty $n-1$, tj. 0, 1, 2...
 - Přiřazují se jim písmena (0=s, 1=p, 2=d, 3=f)
- Magnetické kvantové číslo m
 - Rozmezí $-l$ až $+l$
- Spinové kvantové číslo
 - Hodnoty $+1/2$ a $-1/2$

Energie slupek

- Elektrony ve stavech se stejným hlavním kvantovým číslem n tvoří elektronovou slupku (vrstvu) – např. $2s$ a $2p$.
- Elektrony se stejným hlavním a stejným vedlejším číslem tvoří podslupku (hladinu, např. $3p$) a elektrony jedné podslupky mají stejnou energii.
- Energie roste s n a v rámci vrstvy s rostoucím l .

Velikosti

- Velikosti stavebních částic minerálů
 - U neutrálních atomů závisí poloměr na atomovém čísle, tedy na počtu elektronů v elektronovém obalu atomu.
 - U nabitých částic – iontů – závisí na jejich náboji.



Vazby

- Známe dva typy sil působících ve vazbách – jedná se pravděpodobně o dva způsoby popisu vazebných situací stejného původu. Tj. v pozadí je pravděpodobně jeden sjednocující mechanismus.
- Vazba vzniká, pokud energie vzniklé částice je nižší než celková energie reaktantů (celkový pokles G a nárůst S).
- Několik typů vazeb
 - kovalentní, iontová, koordinačně-kovalentní, kovová, Van der Waalsova, vodíková – ve strukturách minerálů se většinou setkáváme s jejich kombinacemi.
 - **Iontová vazba** – mezi atomy s velkým rozdílem elektronegativit.
 - **Kovalentní vazba** – mezi atomy s malým rozdílem elektronegativit.

IONTOVÝ MODEL CHEMICKÝCH VAZEB

Iontové krystaly

- Předpokládáme, že ionty jsou kulově symetrické částice
- Vnitřní struktura iontových krystalů je pak dána skládáním kulových částic ve třech rozměrech
- Platí tři pravidla vedoucí k maximální stabilizaci:
 1. Ionty se musí kombinovat v poměrech vedoucích k elektricky neutrálnímu krystalu.
 2. Čím blíže má vzdálenost sousedících jader opačně nabitých iontů k rovnovážné vzdálenosti s nejnižší energií, tím stabilnější uspořádání (příliš daleko se nepřitahují a příliš blízko se odpuzují).
 3. Každý iont by měl být obklopen co nejvíce opačně nabitými ionty – *koordinační číslo*.
- Rozhodující vliv velikosti a náboje stavebních částic – **iontový potenciál** (poměr náboje ku velikosti).

Energie uspořádání

$$E_p = -\frac{e^2}{r} + \frac{be^2}{r^{12}}$$

long-range attraction *short-range repulsion*

e ... rozdíl v nábojích

r ... vzdálenost mezi jádry iontů

Celková *potenciální energie* E_p
uspořádání je suma

- A. Přitažlivých sil mezi ionty s opačným nábojem (záporné členy)
- B. Odpudivých sil mezi ionty se stejným nábojem (kladné členy)

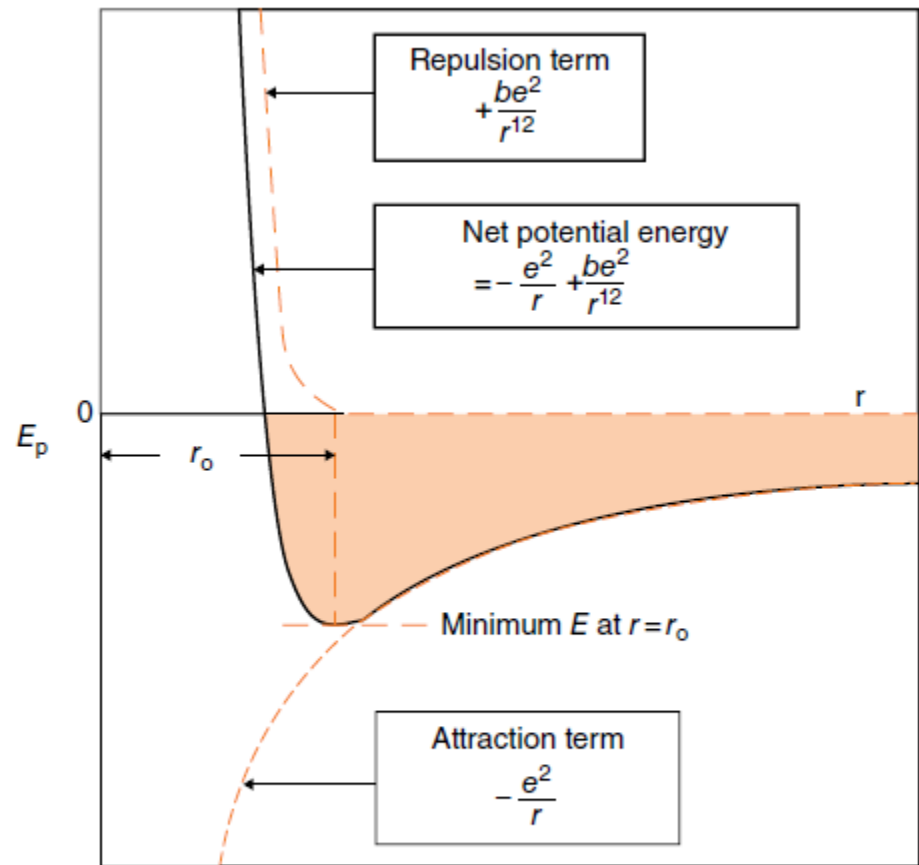
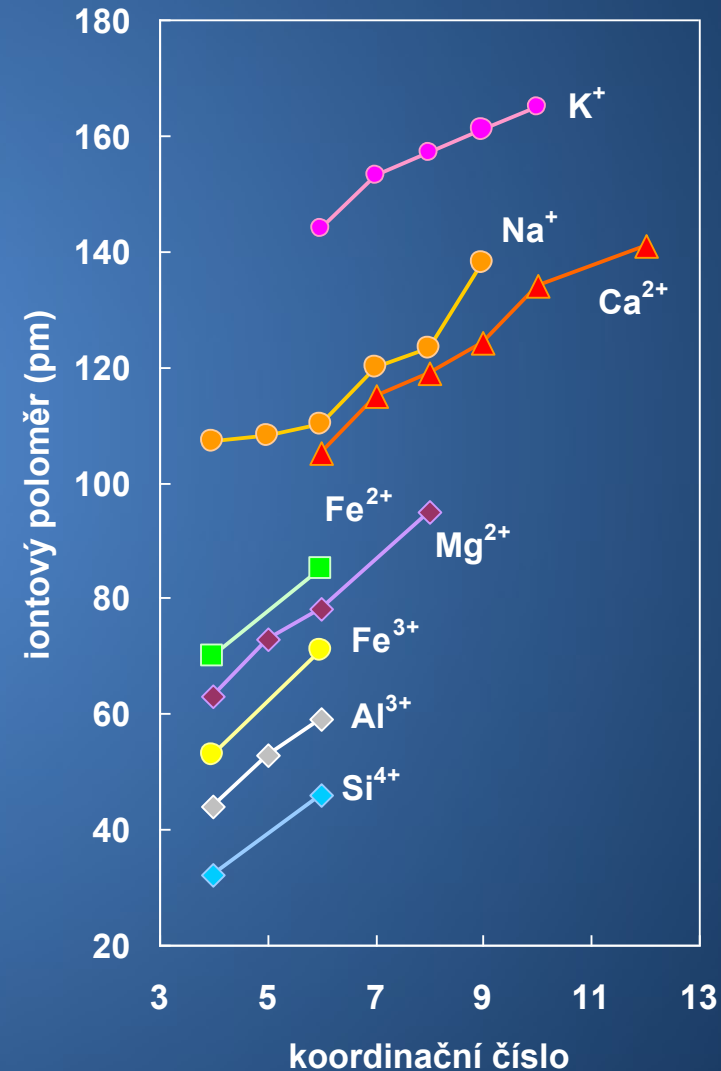
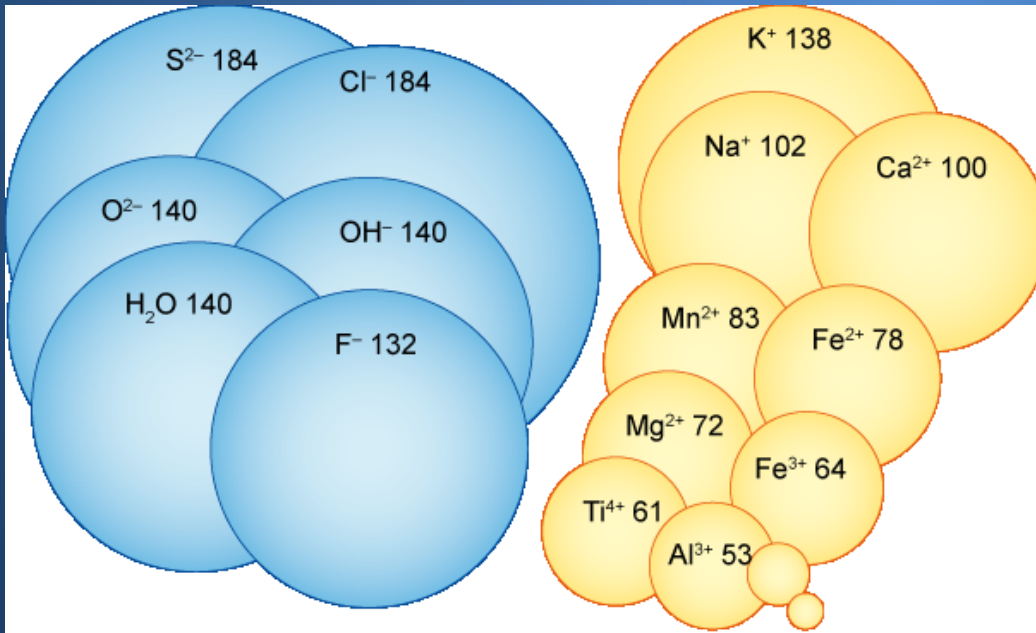


Figure 7.1.1 How the potential energy E_p of two oppositely charged ions varies with internuclear distance r .

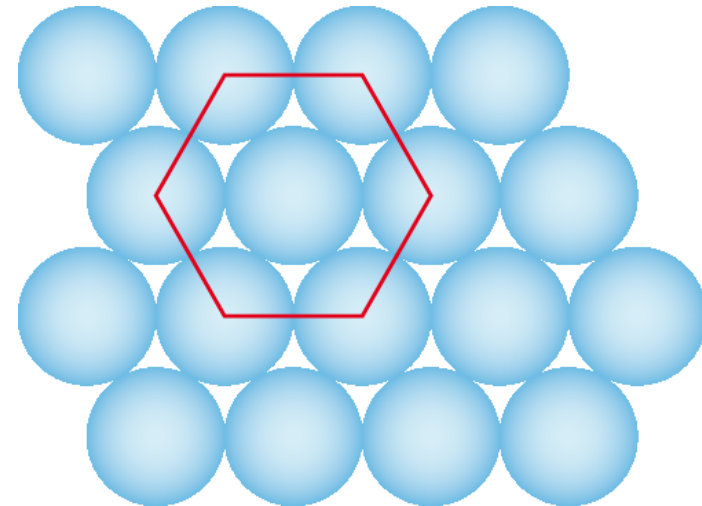
Velikosti

- Čím vyšší kladný náboj, tím jsou ionty menší
 - výrazné přitahování kladným nábojem jádra.
- Čím vyšší záporný náboj, tím jsou ionty větší
 - vzájemné odpuzování elektronů.

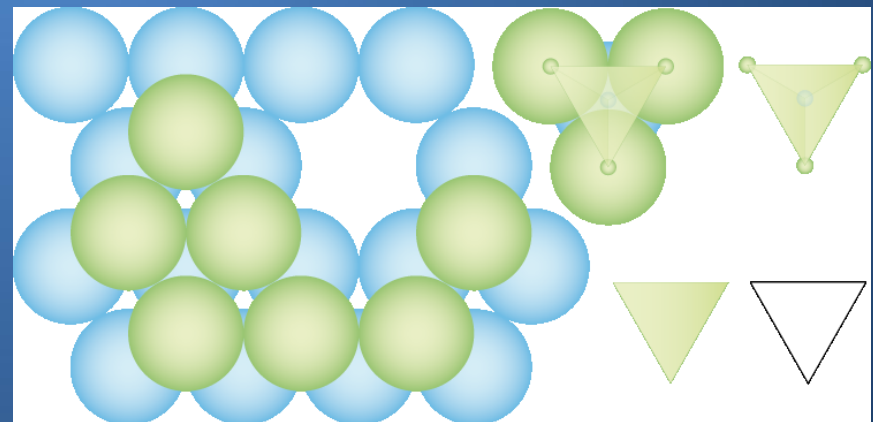
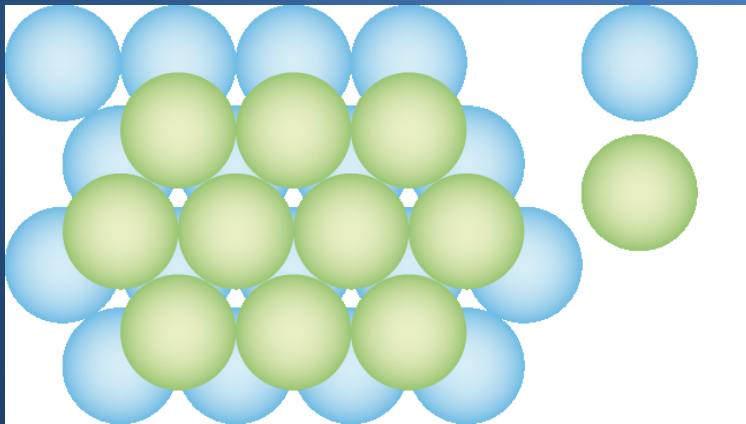
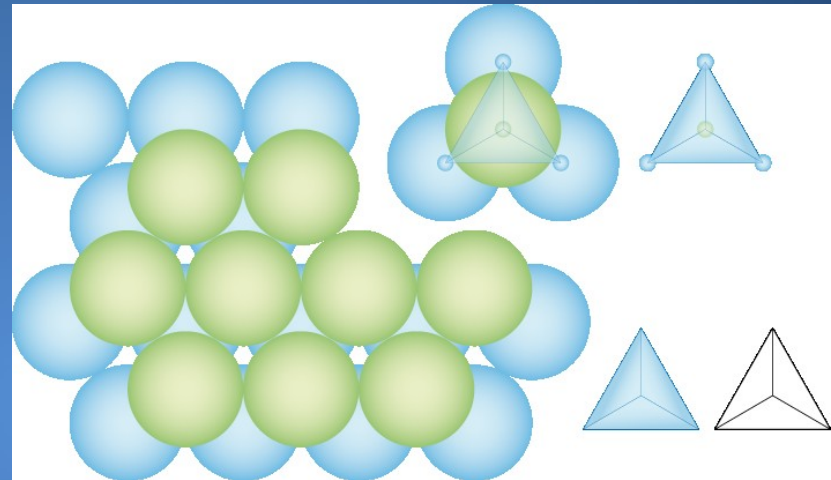
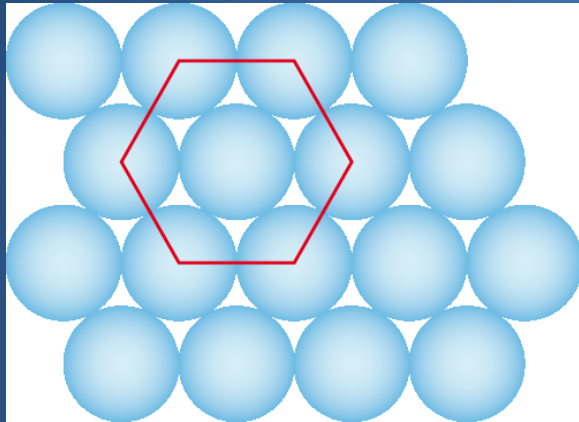


Uspořádání

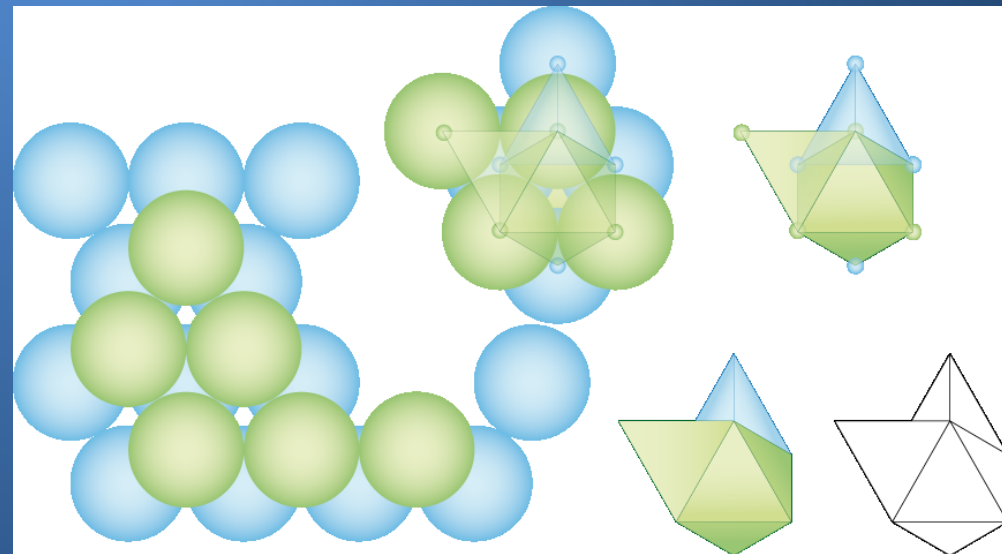
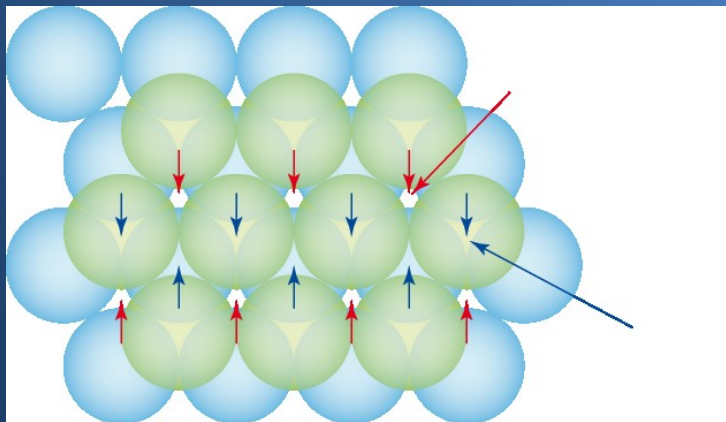
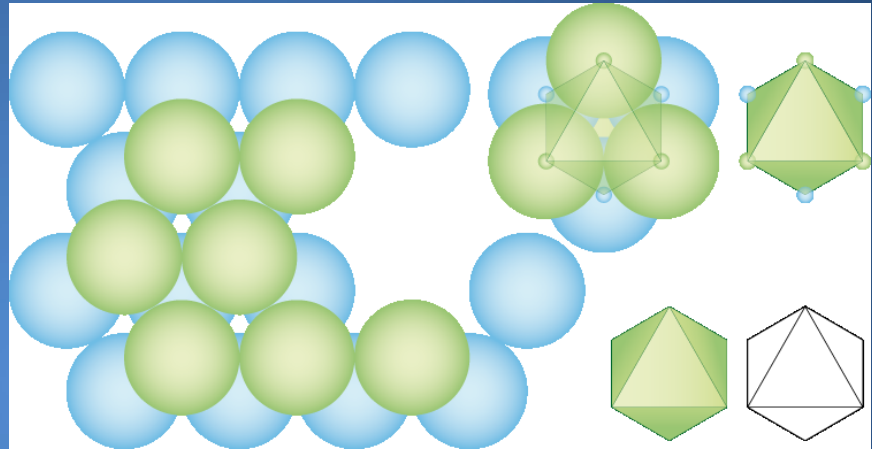
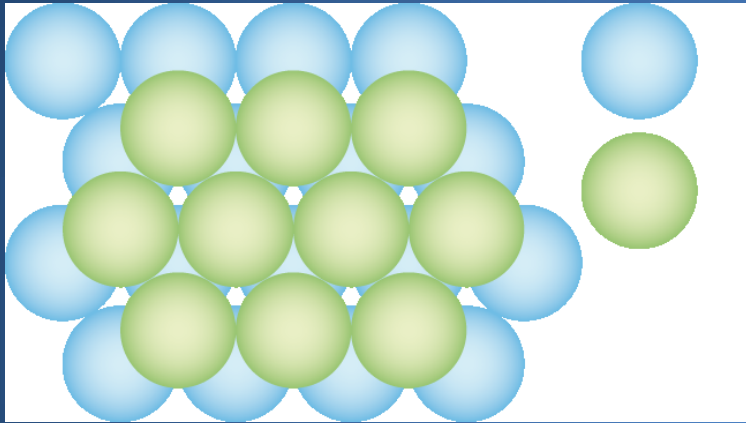
- Při skládání kulových částic o stejné velikosti je nejtěsnějším uspořádáním stoh pravidelných vrstev.
- Každá vrstva má hexagonální symetrii.
- Další vrstva je umístěna na ni s každou částicí umístěnou do d'olíku mezi třemi částicemi v nižší vrstvě



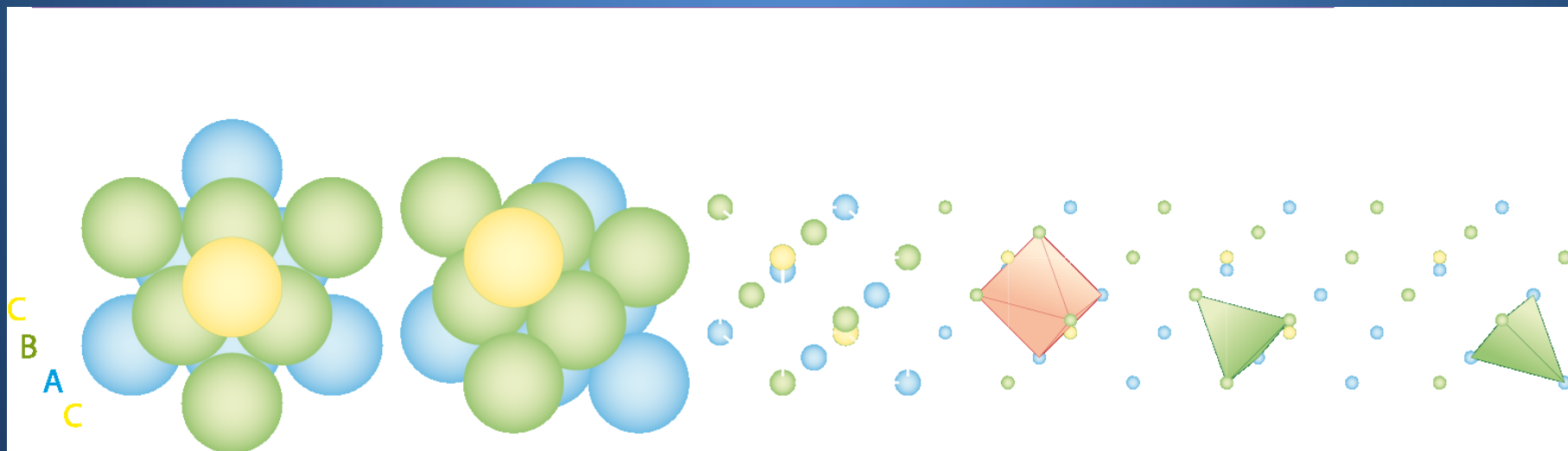
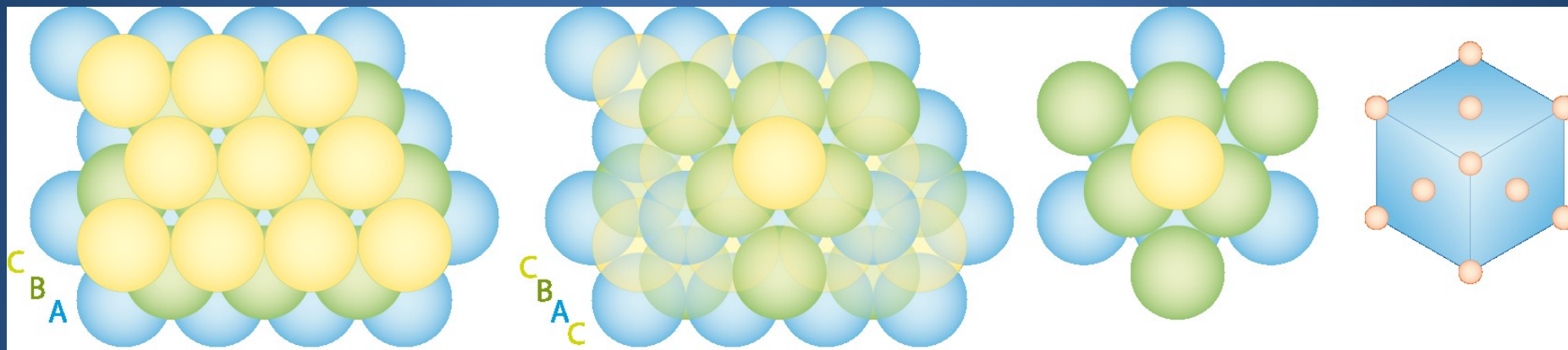
Uspořádání – 2 vrstvy



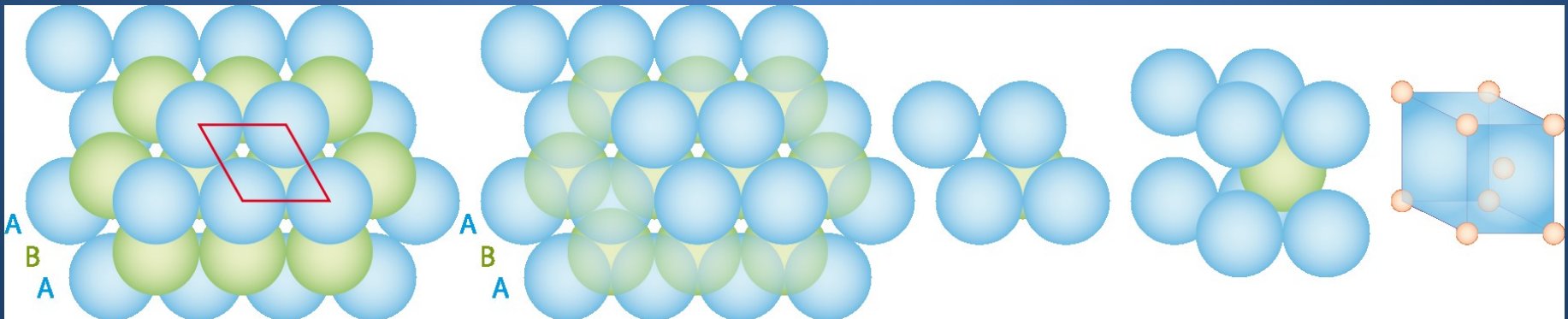
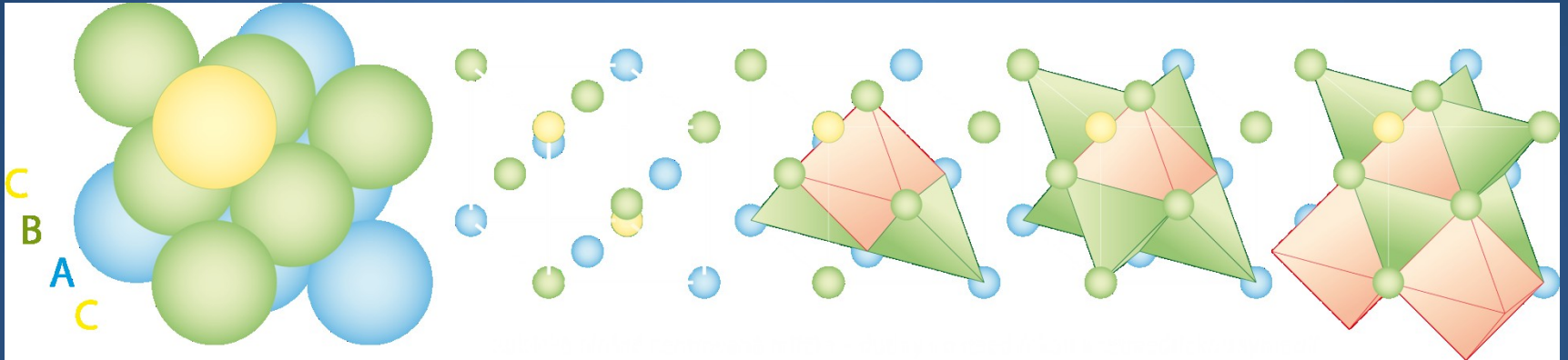
Uspořádání – 2 vrstvy



Uspořádání – 3 vrstvy



Uspořádání – 3 vrstvy



Uspořádání

poměr $r_{\text{kat}}/r_{\text{O}_2}$	koordinací číslo	koord. polyedr
1	12	středy hran krychle
0,73 – 1	8	hexaedr
0,41 – 0,73	6	oktaedr
0,22 – 0,41	4	tetraedr
0,15 – 0,22	3	uprostřed trojúhelníka

- Oba typy dutin jsou významně větší než prostory mezi částicemi v jedné vrstvě.
- Ve většině krystalů jsou v těchto dutinách kationty.
- C^{4+} vždy obsazuje mezery mezi třemi kyslíky (karbonáty)
- Si^{4+} obsazuje pozice v tetraedrických dutinách (může být zastoupen také Al^{3+} – alumosilikáty, výjimečně Ti^{4+} – pyroxeny, amfiboly)
- další ionty (Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Na^+) obsazují oktaedrické dutiny v nejtěsnějším uspořádání kyslíků, přičemž se ve strukturách dobře zastupují (obsazují strukturně stejné pozice): Fe^{3+} – Mg^{2+} – Fe^{2+} – Mn^{2+} , Ca^{2+} – Na^+
- K^+ obsazuje pozice kyslíků, stejně jako skupiny OH^-

Iontová substituce

1. Ionty jednoho prvku mohou běžně nahrazovat ionty jiného prvku, pokud se jejich velikost liší o méně než cca. 15 %.
2. Pokud se náboj iontů liší o 1, mohou se běžně zastupovat je-li zachovaná elektroneutralita krystalu. Při větším rozdílu nábojů dochází k substituci v mnohem menším rozsahu.
3. Pokud mohou pozici obsadit dva různé ionty, iont s vyšším iontovým potenciálem tvoří silnější vazbu s okolními ionty.
4. Vzájemná substituce podobných iontů může být omezena odlišnou elektronegativitou a tvorbou vazeb rozdílné iontové povahy.

KOVALENTNÍ VAZBY

Elektron

- Kovalentní vazba vzniká výměnou/sdílením elektronů mezi atomy.
- Proto můžeme rozdělit elektrony na dvě hlavní skupiny:
 - a. **Valenční elektrony** – představují elektrony dostupné pro interakce mezi atomy a
 - b. **vnitřní elektrony** – příliš pevně vázány k jádru, aby mohly vstupovat do vazeb (blíže k jádru, hlouběji ve struktuře).
- Rozdělení je založeno na energetické úrovni elektronů.

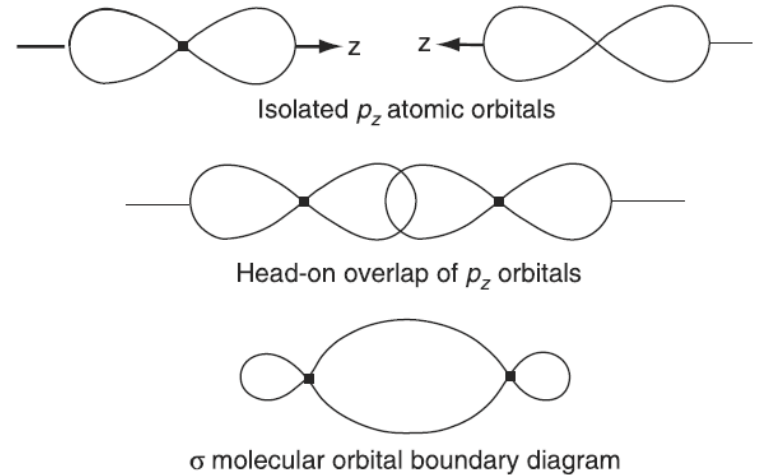
Kovalentní vazba

- Princip sdílení nepárových elektronů mezi sousedními atomy.
- Pokud se orbitaly překryjí, vznikne molekulární orbital.
 - Sdílené orbitaly mají nižší celkovou energii než každý zvlášť
- Vazby pevnější, směrové
- Malé stabilní molekuly (O_2 , H_2O , CH_4 ...)

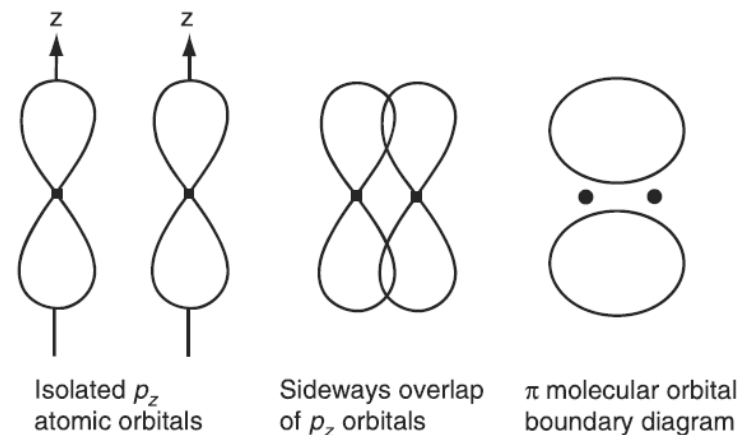
Vazby σ a π

- Orbital σ je souměrný podle spojnice jader vázaných atomů.
 - Velká hustota elektronů mezi jádry
 - Jednoduchá vazba
- Osy orbitalů jsou rovnoběžné a leží nad a pod spojnicí jader (uzlová rovina)
 - Elektrony nad uzlovou rovinou
 - Dvojná vazba

(a) σ molecular orbital from p_z atomic orbitals



(b) π molecular orbital from p_z atomic orbitals

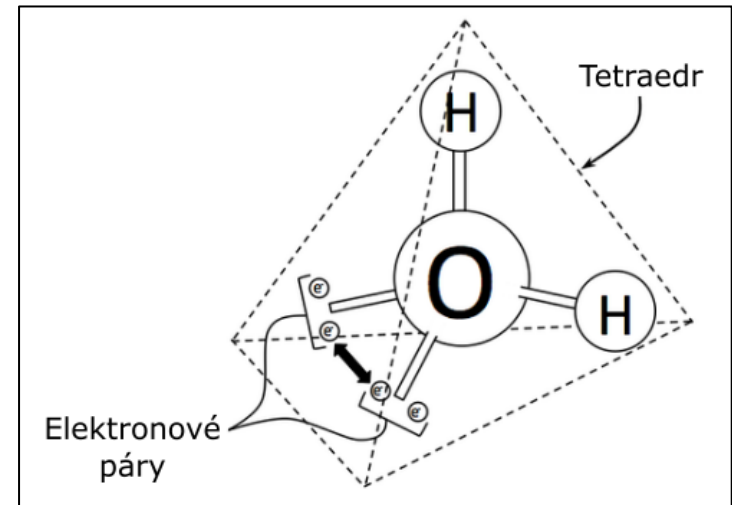


Koordinační vazba

- Vazba mezi donorem a akceptorem:
 - Donor má elektronový pár.
 - Akceptor má prázdný orbital.
- Překryvem vznikají komplexní sloučeniny.
- Centrální atom (často přechodný kov – akceptor) a kolem něj několik ligandů (donoři).
- Komplexy jsou důležité pro mobilitu kovů v životním prostředí.

Kovalentní krystaly

- Struktura dána tvarem vazeb (hybridizace orbitalů).
- V diamantu každý uhlík vázán se 4 dalšími do mřížky z tetraedrů.
 - Pevné vazby, pevné materiály



Nepravidelný tvar molekuly vody

Volné elektronové páry v molekule vody způsobují deformaci tvaru – molekula není lineární H-O-H, elektronové páry a vodíky se snaží umístit do vrcholů tetraedru. Výsledkem je částečně deformovaný (všechny úhly nejsou stejné) tetraedr.

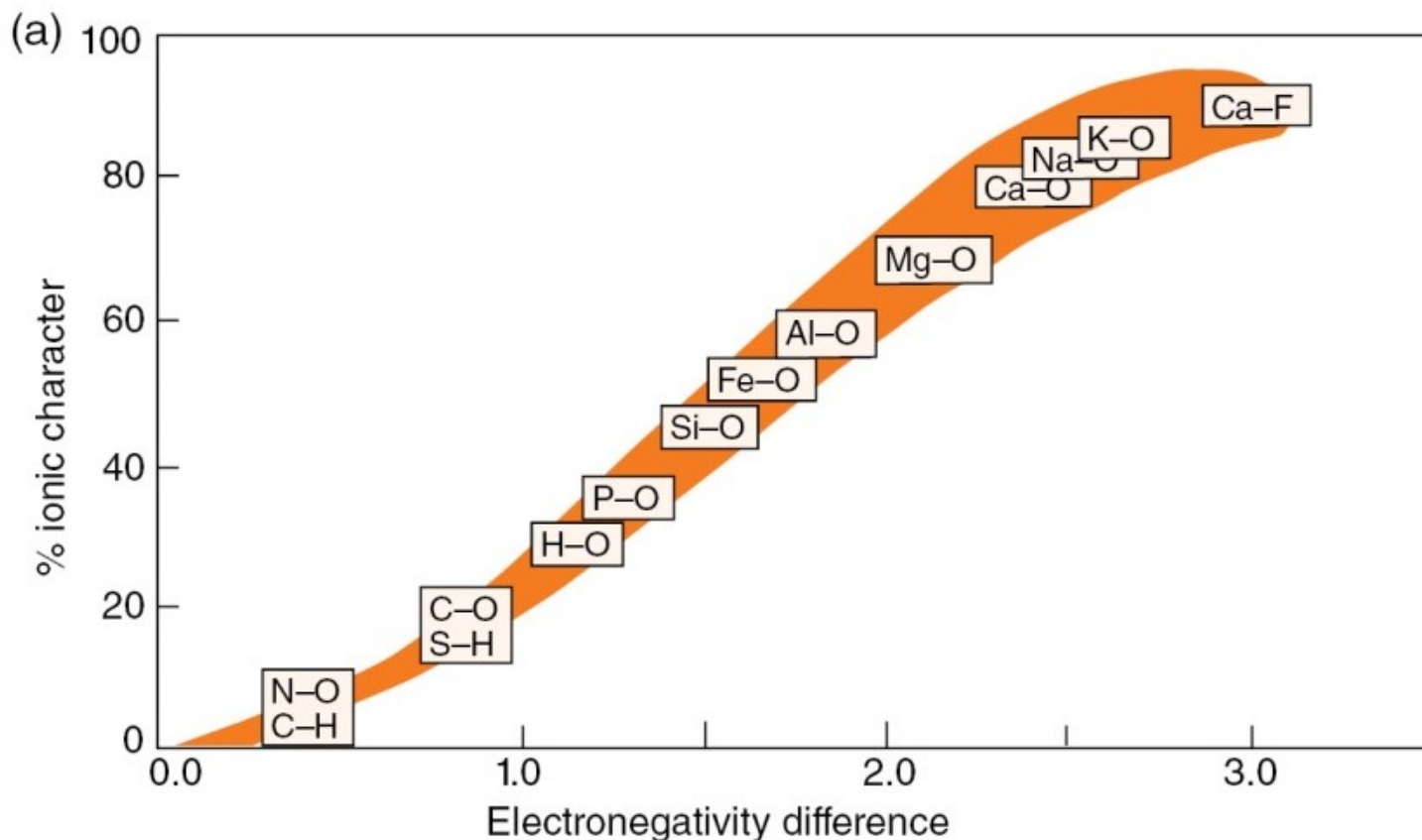
VAZBY V MINERÁLECH

Neideální vazby

- Většina sloučenin spadá vazbou mezi extrémní iontové a kovalentní vazby.
- Reálné vazby se liší od ideálních modelů.
- V každé **iontové vazbě** dochází k vychýlení výskytu elektronu vlivem elektrostatické síly.
 - Čím menší kationt, tím blíže je aniontu a tím větší vliv (Si^{4+} vs K^+).
 - Vliv velikosti náboje kationtu.
- Rozdíl v elektronegativitě způsobuje, že jeden atom si vazebné elektrony **kovalentní vazby** přitahuje více.
 - Polarizace vazby – vykazuje pak určitý stupeň „iontovosti“.

Charakter vazeb

- Povaha vazeb je spojitá a iontové a kovalentní vazby představují extrémny.



Korelace mezi iontovým charakterem vazby a rozdílem elektronegativit atomů podle Paulinga. Vyznačeny jsou geologicky významné vazby. Převzato z Gill (2015)

Kyslíkaté sloučeniny

- Karbonáty, fosfáty, dusičnany...
- Iontová vazba mezi aniontem a kationtem (např. Ca^{2+} a CO_3^{2-}).
- Kovalentní vazby v aniontu (v karbonátech mezi uhlíkem a kyslíky).

Velmi velká skupina, která si zaslouží svou vlastní kapitolu

SILIKÁTOVÉ KRYSTALY

Silikátové vazby

- Vazba Si-O má iontový charakter cca 50 % a vykazuje tak zhruba stejně intenzivní iontový a kovalentní charakter.
- V reálné stavbě silikátů připadá na kationt Si zhruba poloviční náboj (Si^{2+}).
- Kovalentní povaha vazby umožňuje strukturní pevnost silikátových řetězců a struktur.
 - Křemíky určují stavbu silikátových struktur.
- Ostatní vazby v silikátových minerálech jsou iontovějšího charakteru (Al-O, Mg-O, Na-O, Ca-O, K-O) – jejich strukturu dobře popisuje iontový model.
 - Ionty omezují vzájemné uspořádání Si-O struktur v minerálu.
- Hliník díky své velikosti může vstupovat do oktaedrických i tetraedrických poloh.

Polymerizace

- Tetraedry SiO_4 mezi sebou sdílejí kyslíky.
- Dochází k vzniku polymerové struktury s řetězcí.
- -Si-O-Si-O-Si-O-
- Zatímco v olivínu není křemíky sdílen žádný kyslík, v křemeni jsou sdíleny všechny kyslíky.
- Velká strukturní diverzita silikátových minerálů.

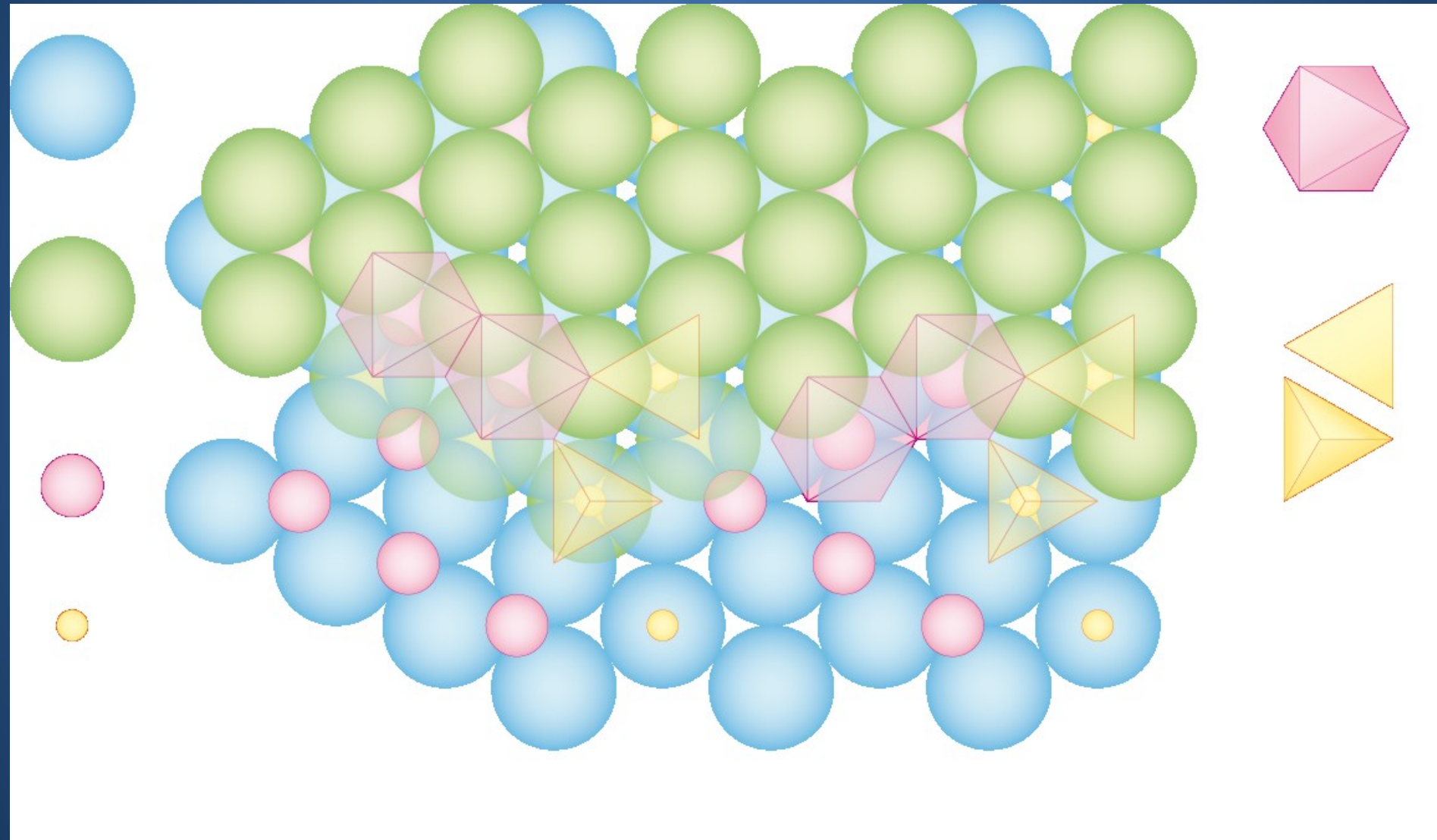
Uspořádání

skupina	obecný vzorec*	valence O	Si vyvazuje	kat. vyváz.	poměr	minerál	vzorec
	SiO_2	4	4	0	4:0	křemen	SiO_2
tekto-	$\text{M}^+\text{Si}_3\text{AlO}_8$	16	12	4	3:1	albit	$\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$
fylo-	$\text{M}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	22	16	6	2,7:1,3	mastek	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
ino-	$\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	12	8	4	2:1	diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
neso-	M_2SiO_4	8	4	4	1:1	olivín	$(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$

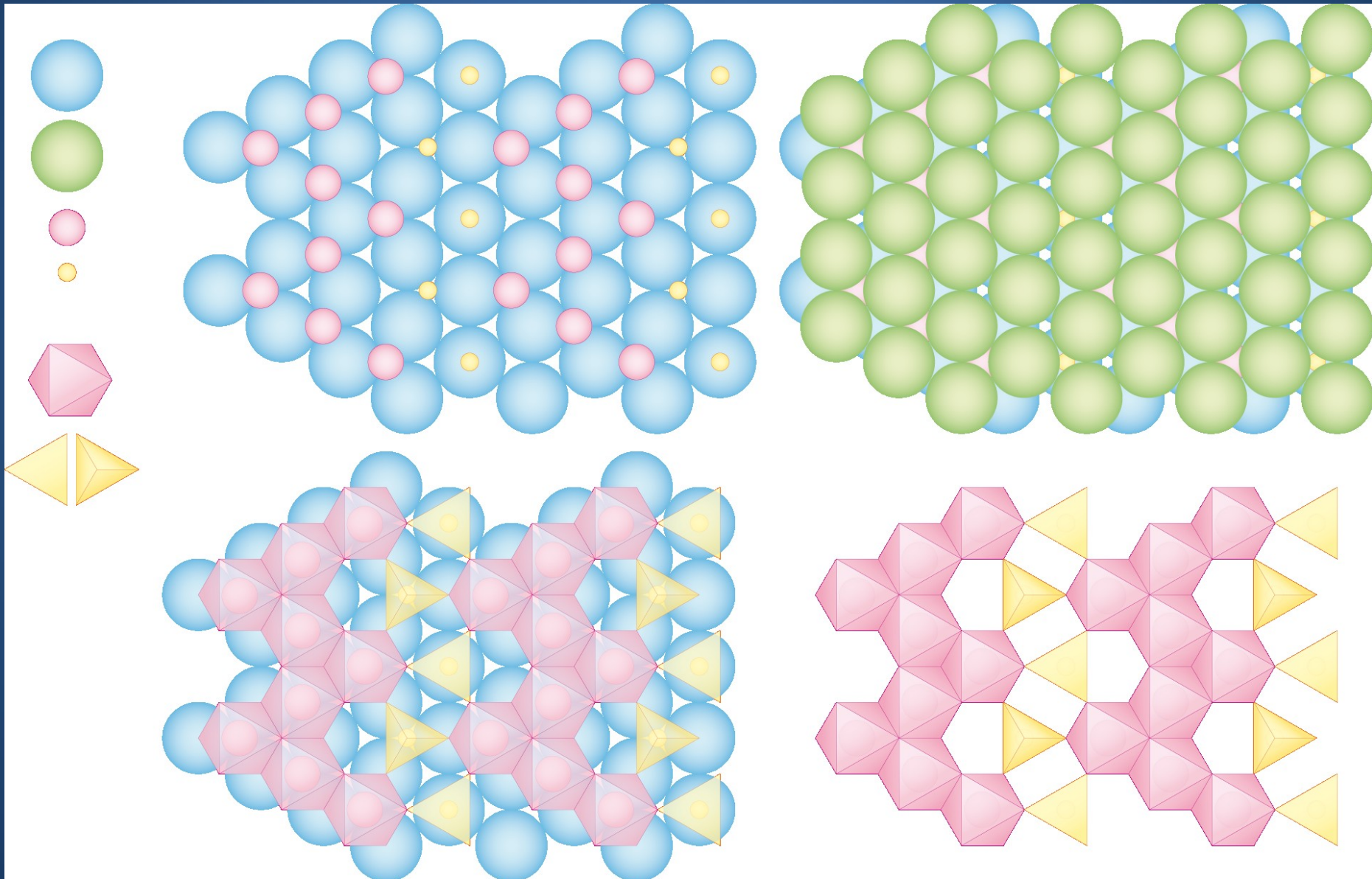
Nesosilikáty

- Jednoduché tetraedry SiO_4 mají vyvážanu pouze polovinu kyslíkových vazeb:
- Jeden Si^{4+} na čtyři $\text{O}^{2-} \Rightarrow \text{SiO}_4^{4-}$
- Je-li v tavenině hojně přítomný volný elektropozitivní iont (typicky Mg^{2+}), bude vyvazovat tetraedry SiO_4^{4-}
- Vzniká typická olivínová struktura (zejm. forsterit Mg_2SiO_4), která neobsahuje žádné přímé vazby mezi sousedícími tetraedry.
 - Soudržnost krystalu je dána iontovou vazbou mezi Mg^{2+} a SiO_4^{4-}
- Dalšími příklady jsou granáty (např. $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), zirkon (ZrSiO_4) nebo topaz (AlSiO_4F_2).

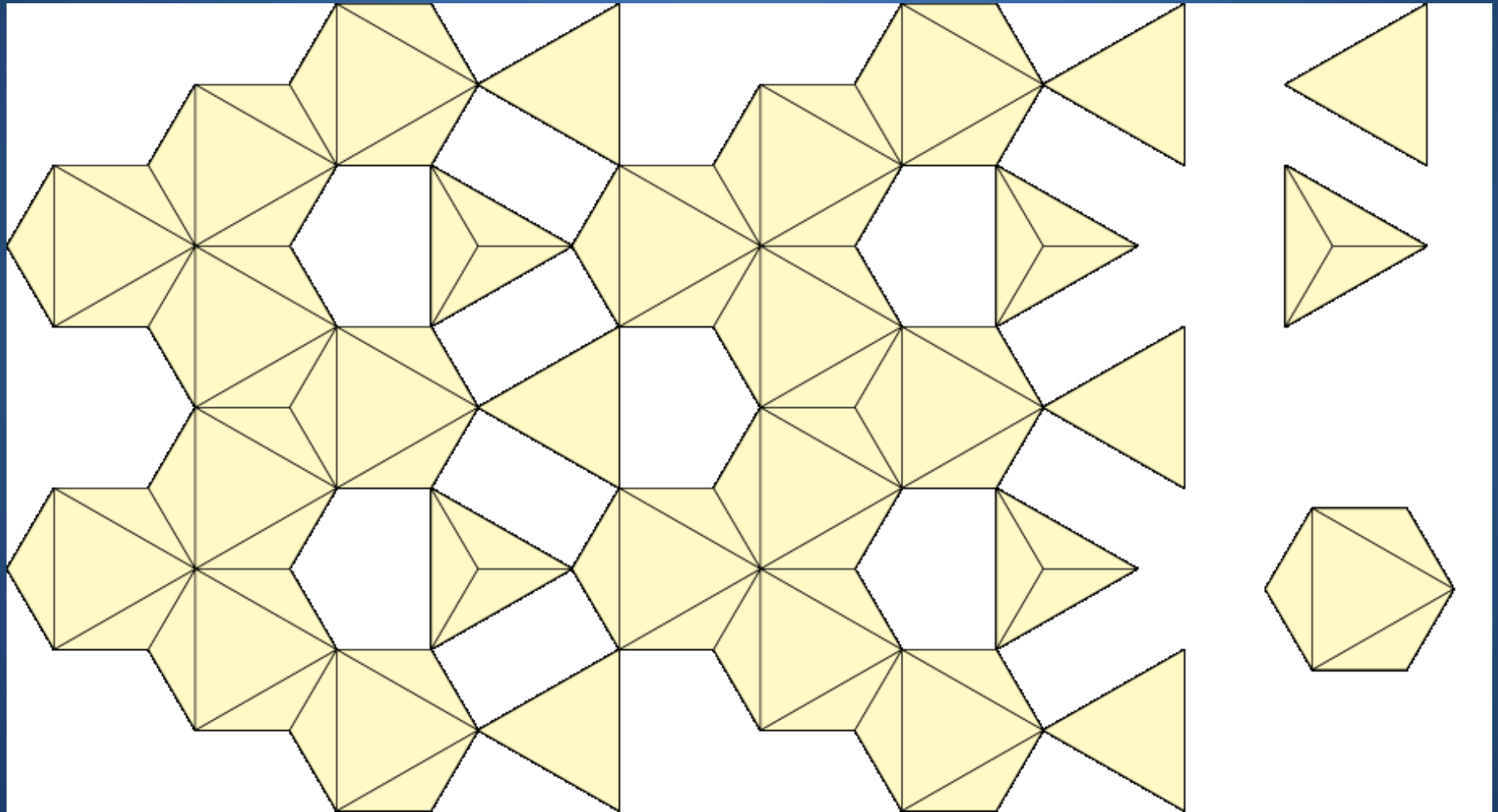
Olivín – $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$



Olivín – $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$



Olivín – $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$

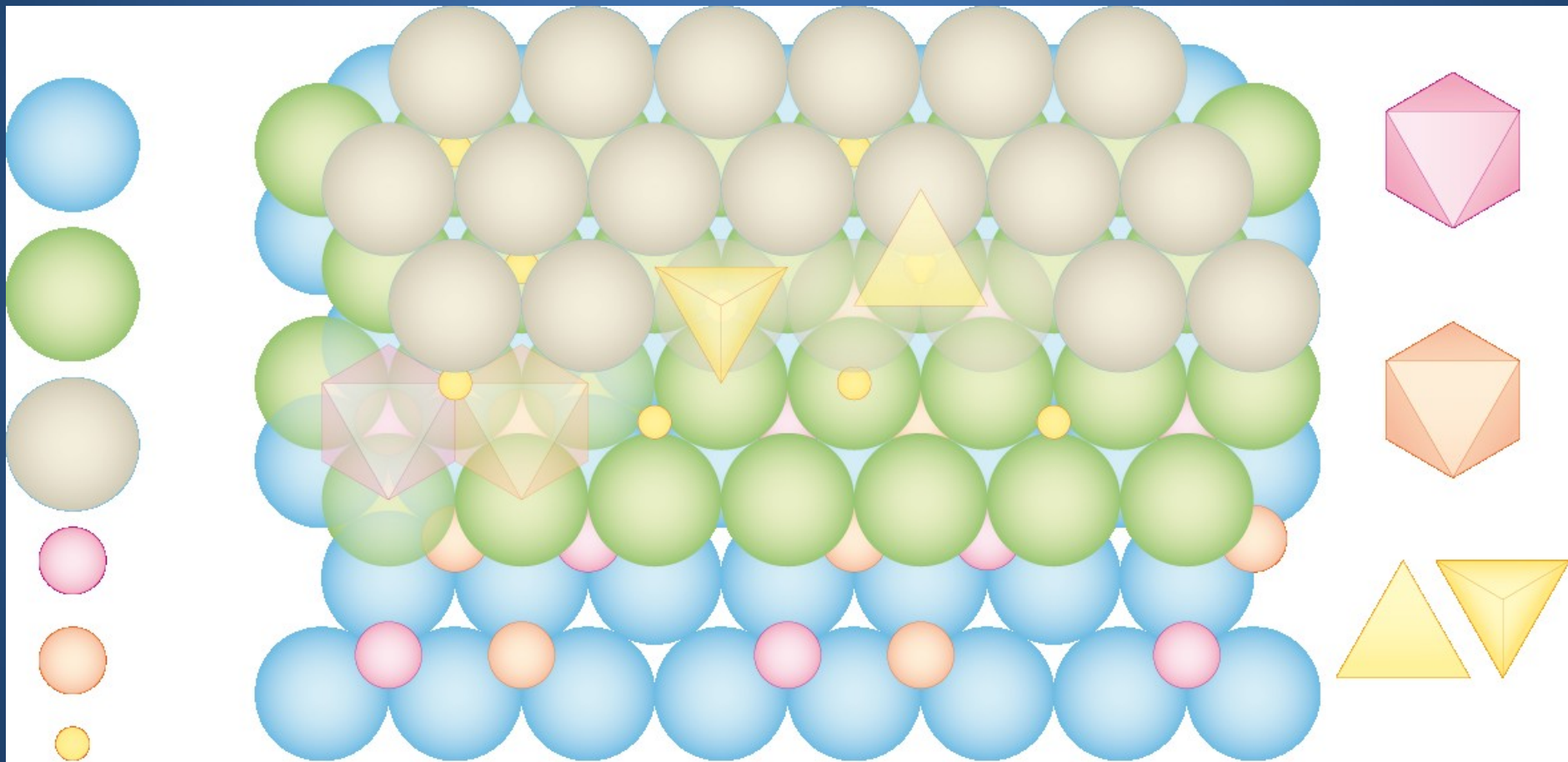


Inosilikáty

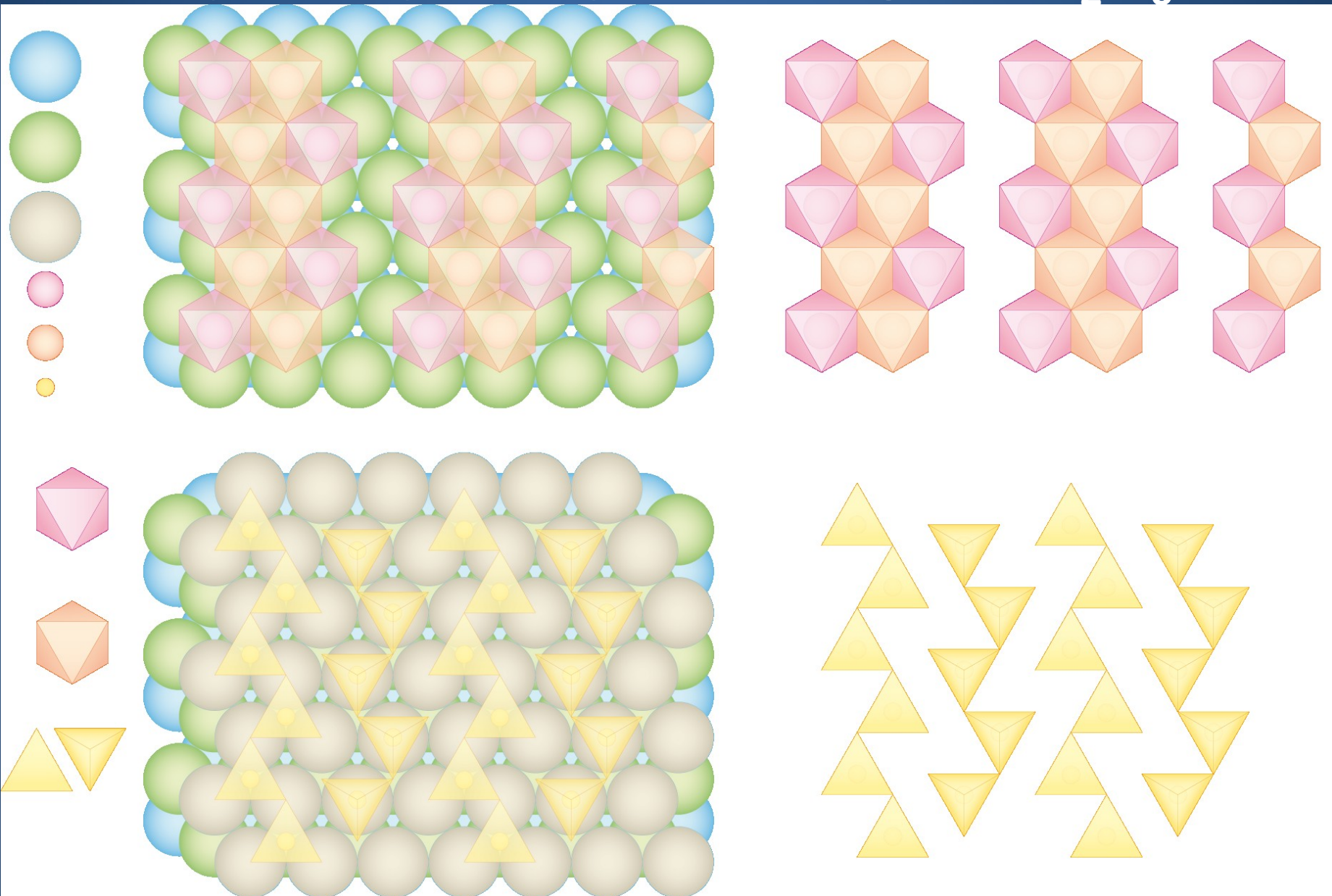
- **Pyroxeny**

- Každý Si sdílí dva kyslíky s vedlejšími tetraedry.
- Strukturně můžeme zapsat jako $(\text{SiO}_3)_n$, kde n je počet tetraedrů v řetězci.

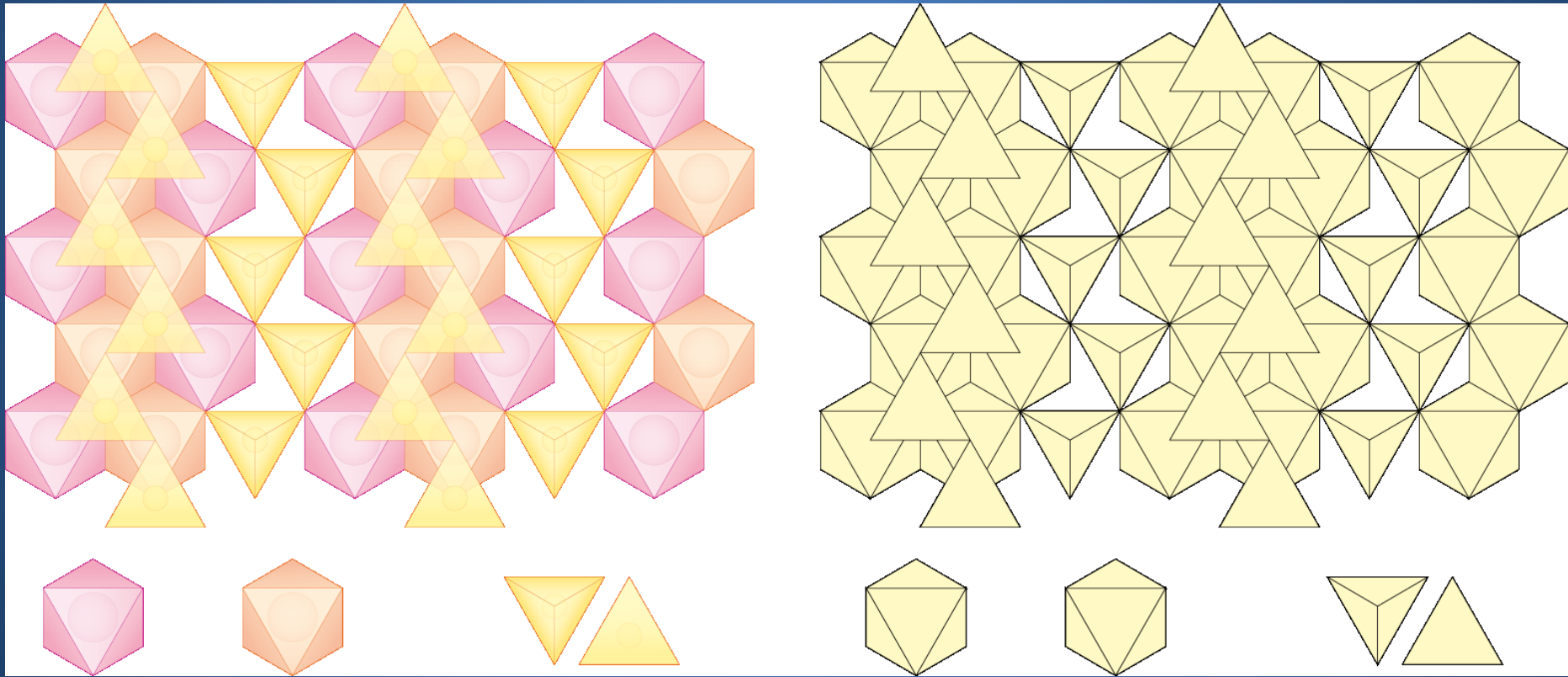
Pyroxeny – diopsid $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$



Pyroxeny – diopsid $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$



Pyroxeny – diopsid $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$

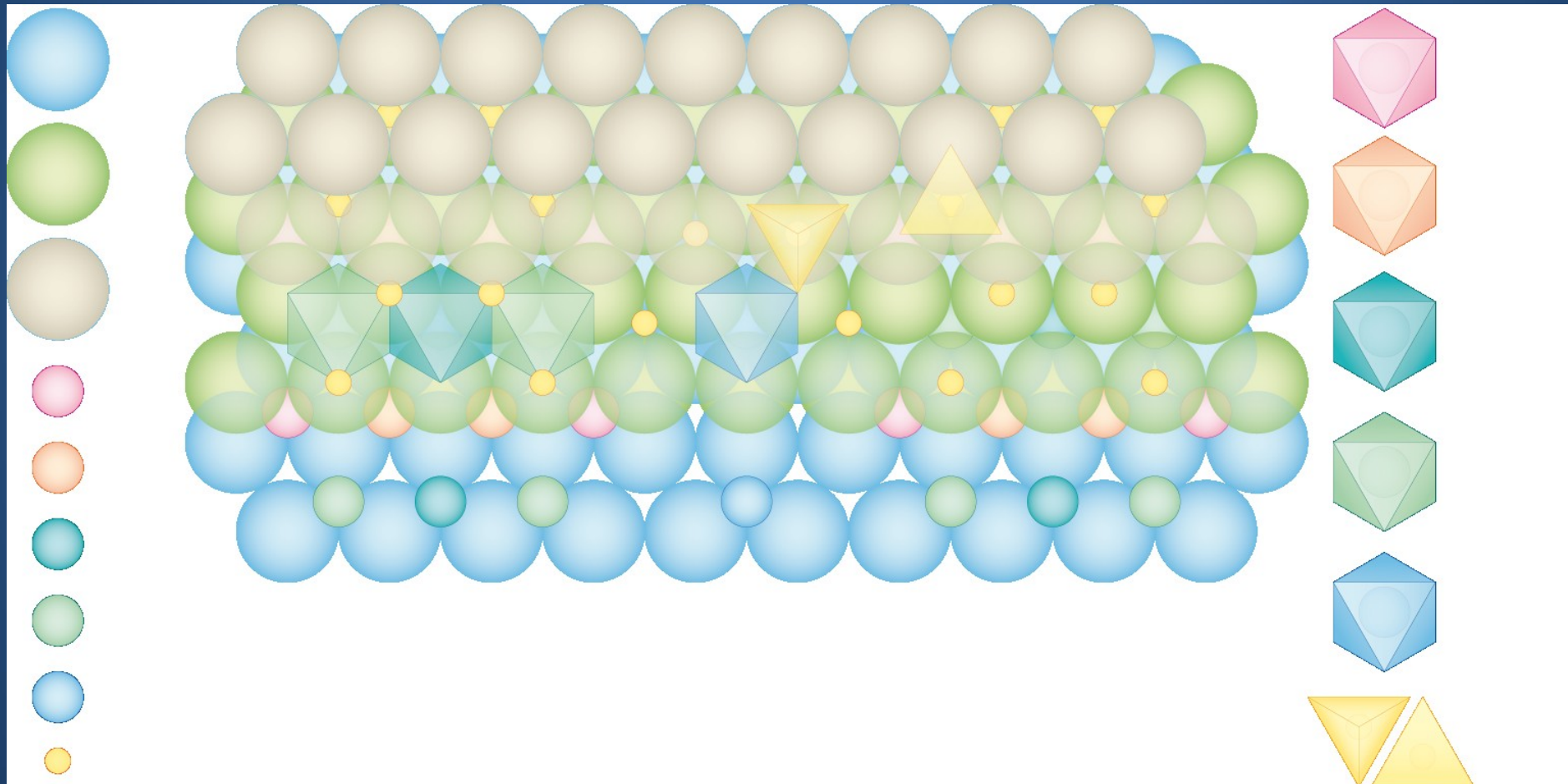


Inosilikáty

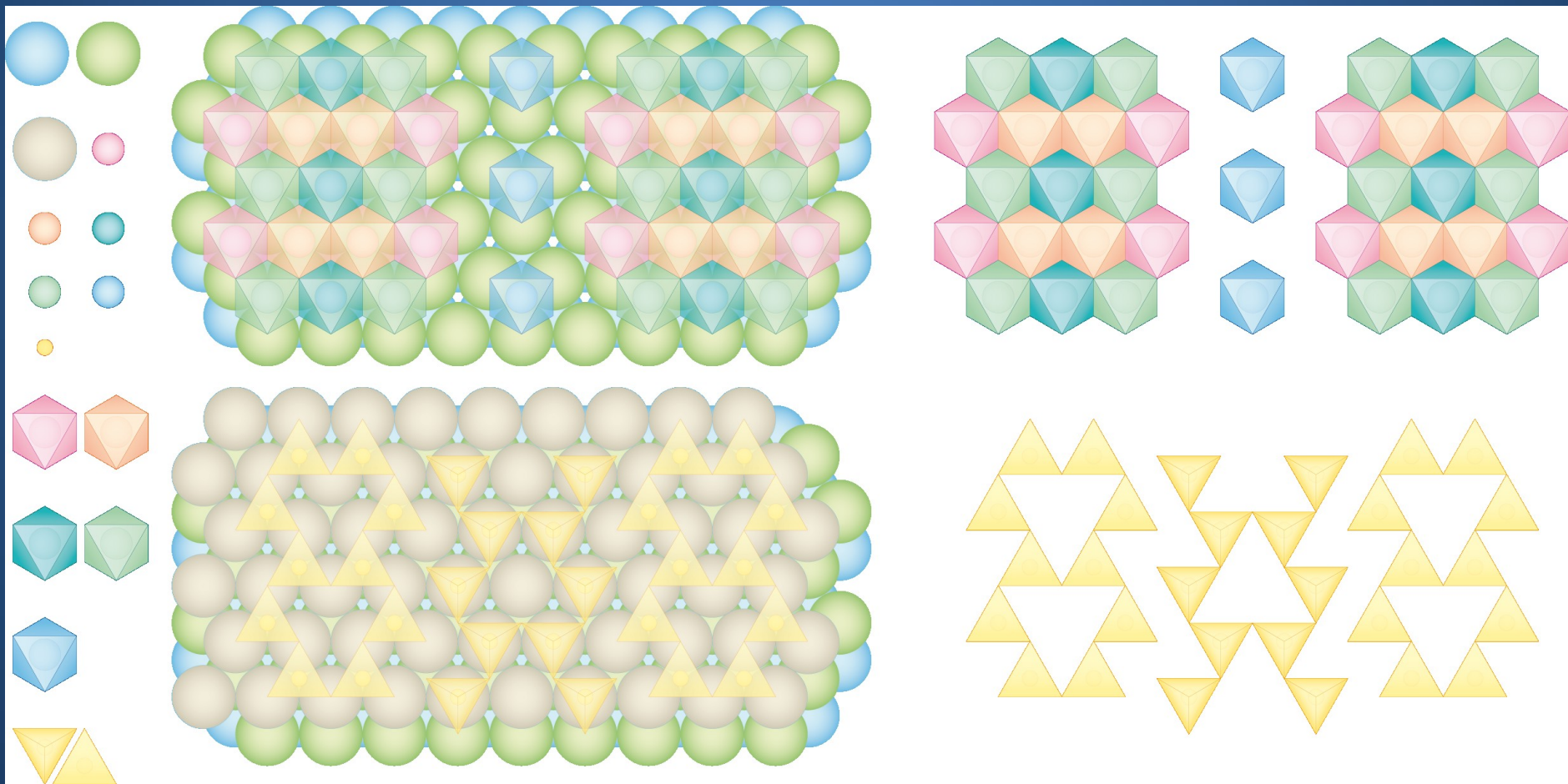
- **Amfiboly**

- Každý druhý Si sdílí tři kyslíky s vedlejšími tetraedry.
- Dva spojené pyroxenové řetězce, mezi kterými vznikají větší dutiny, do kterých se vlezou velké anionty (OH^- nebo F^-).
- Díky nim nižší stabilita za vysokých teplot.
- Strukturně můžeme zapsat jako $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$.

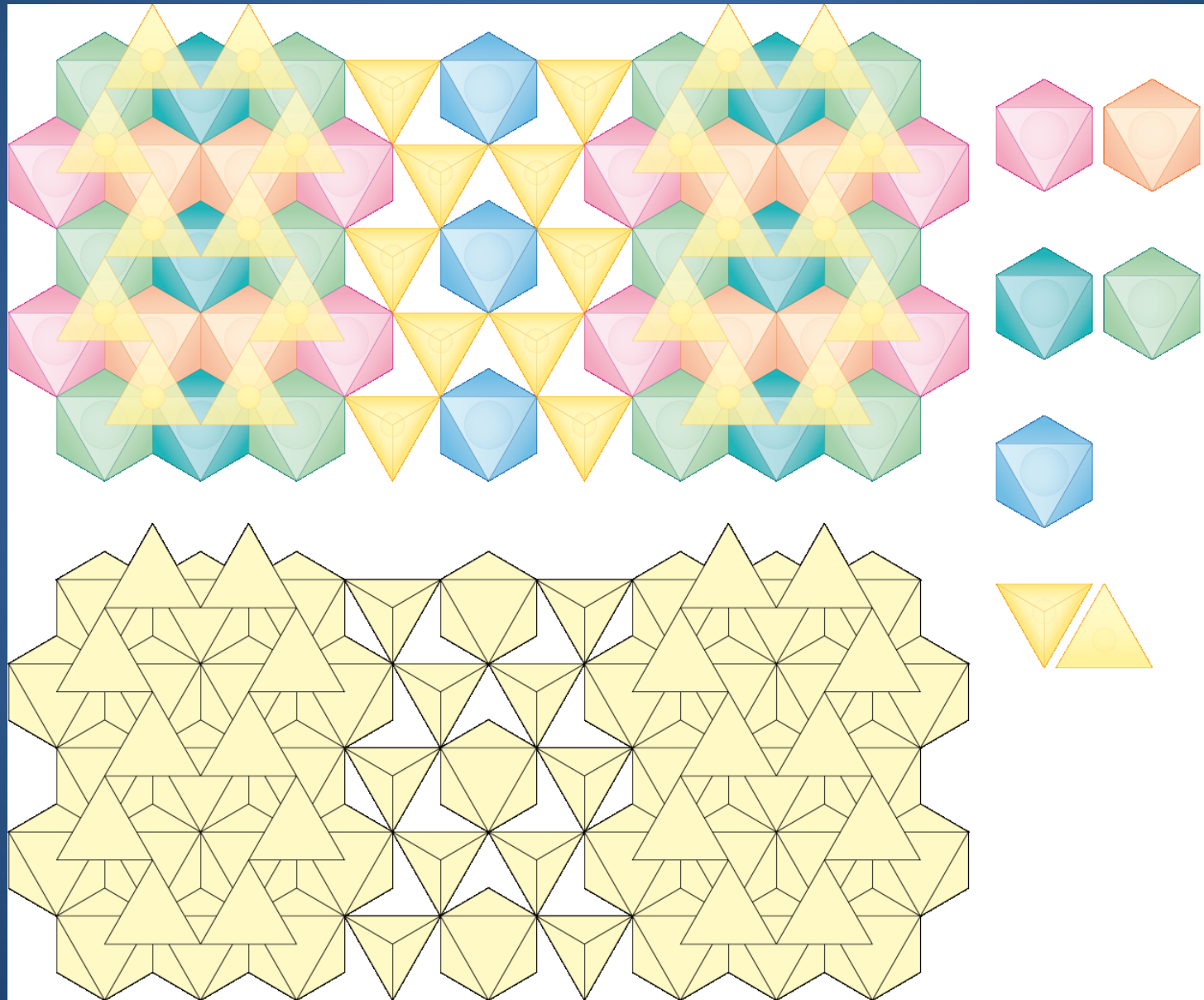
Amfiboly – $\text{NaCa}_2(\text{Mg, Fe, Al})_5(\text{OH})_2(\text{Si, Al})_8\text{O}_{22}$



Amfiboly – $\text{NaCa}_2(\text{Mg, Fe, Al})_5(\text{OH})_2(\text{Si, Al})_8\text{O}_{22}$



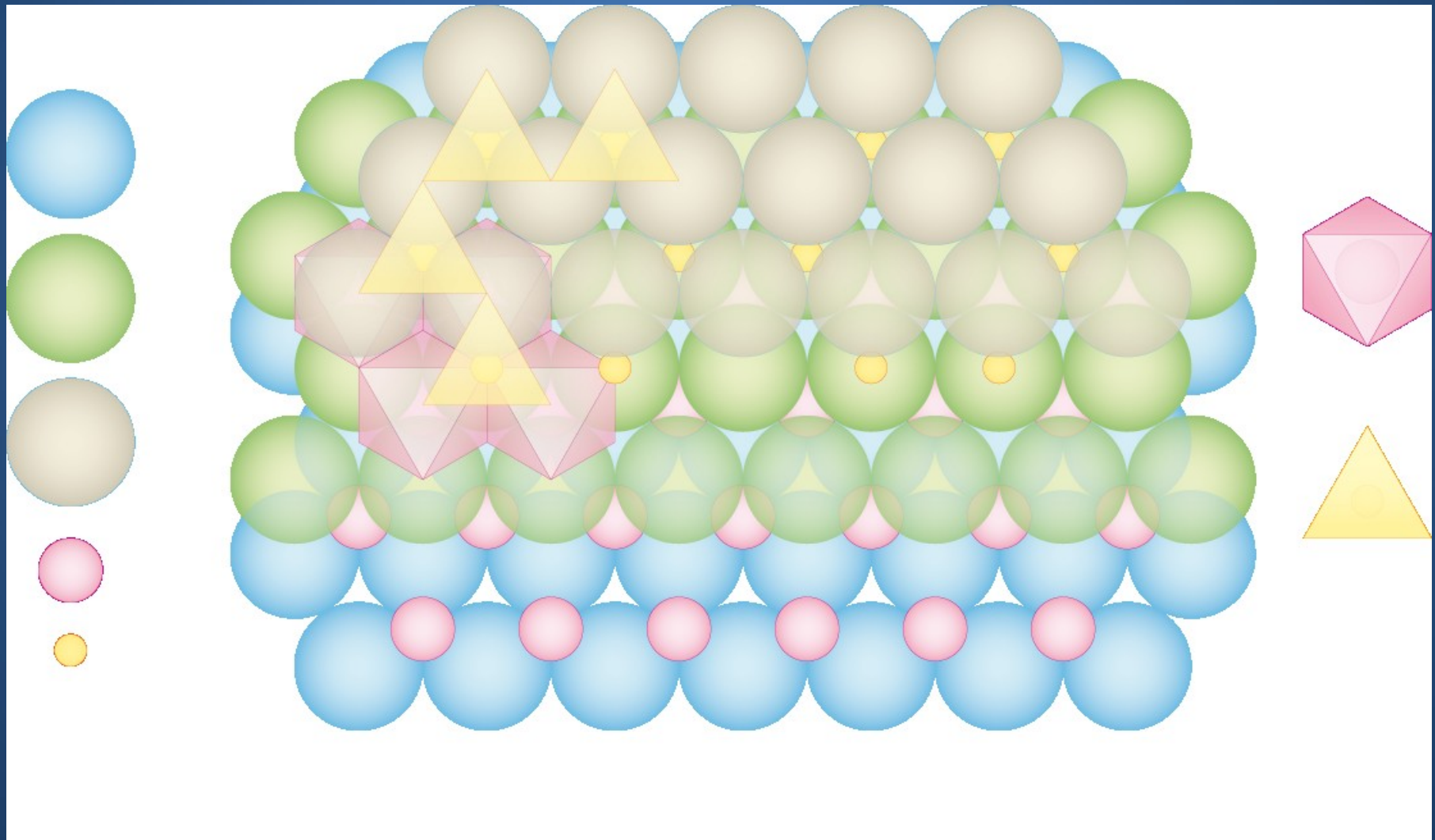
Amfiboly – $\text{NaCa}_2(\text{Mg, Fe, Al})_5(\text{OH})_2(\text{Si, Al})_8\text{O}_{22}$



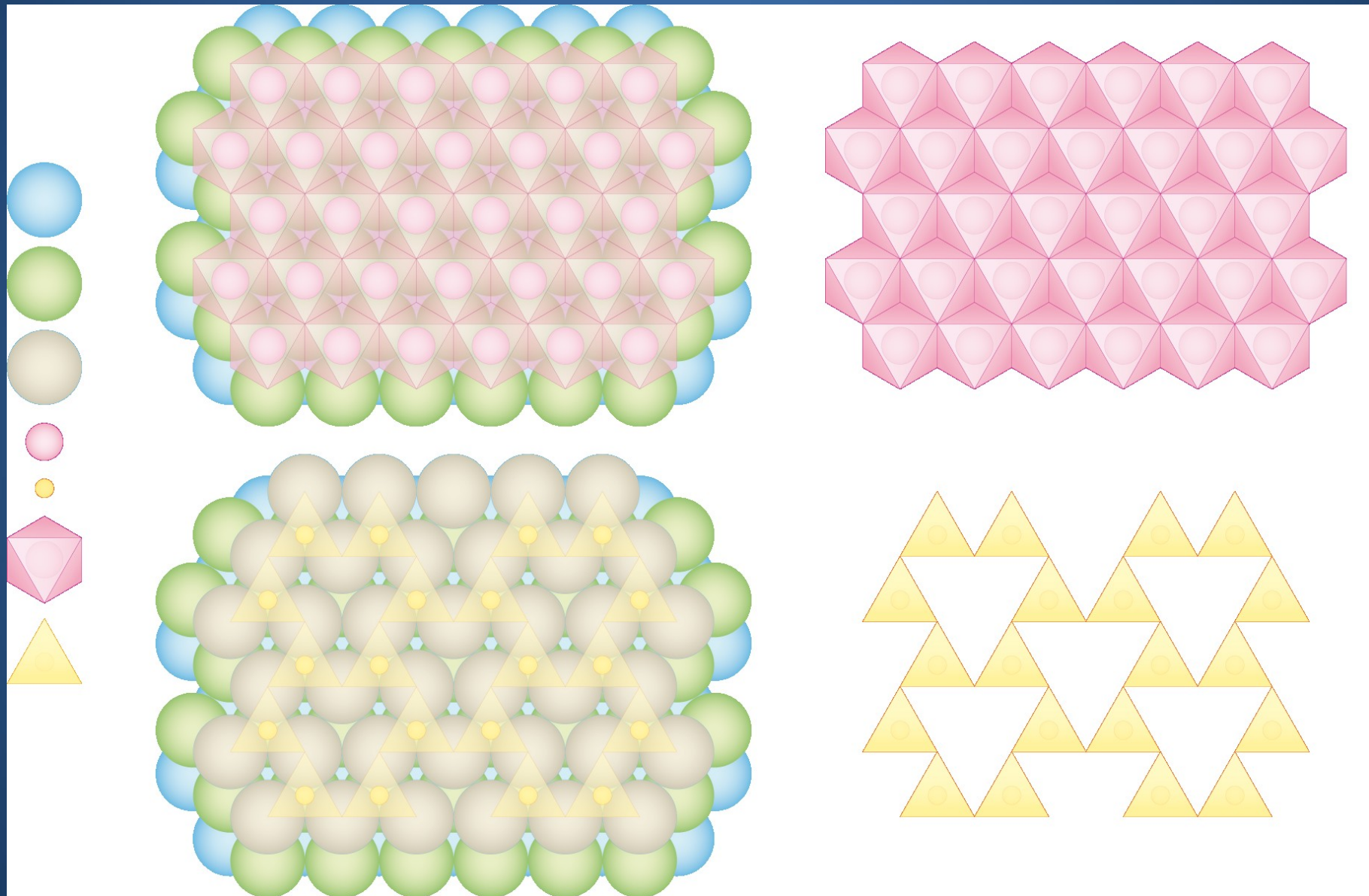
Fylosilikáty

- Pokud všechny tetraedry sdílí tři kyslíky s vedlejšími tetraedry, vzniká souvislá rovinná struktura.
- Do ok v síti opět mohou vstupovat anionty.
- Obecný vzorec je Si_4O_{10} .
- Různé typy fylosilikátů (živce, chlority, jílové minerály) se liší „výplní“ mezi silikátovými vrstvami.
- Silikátové vrstvy jsou mnohem soudržnější než výplň – proto jsou plošně štěpné (typicky slídy).

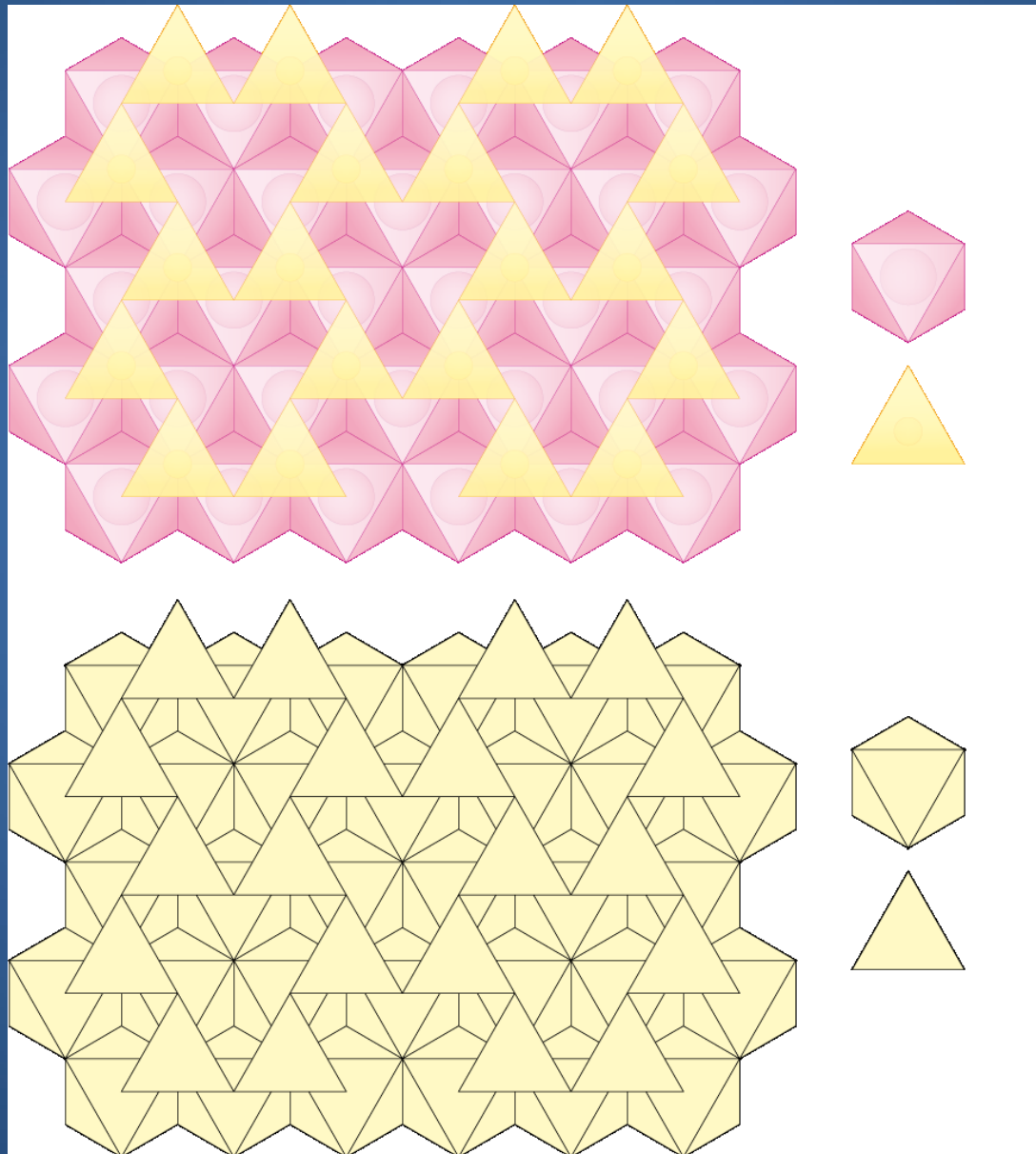
Fylosilikáty – mastek $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$



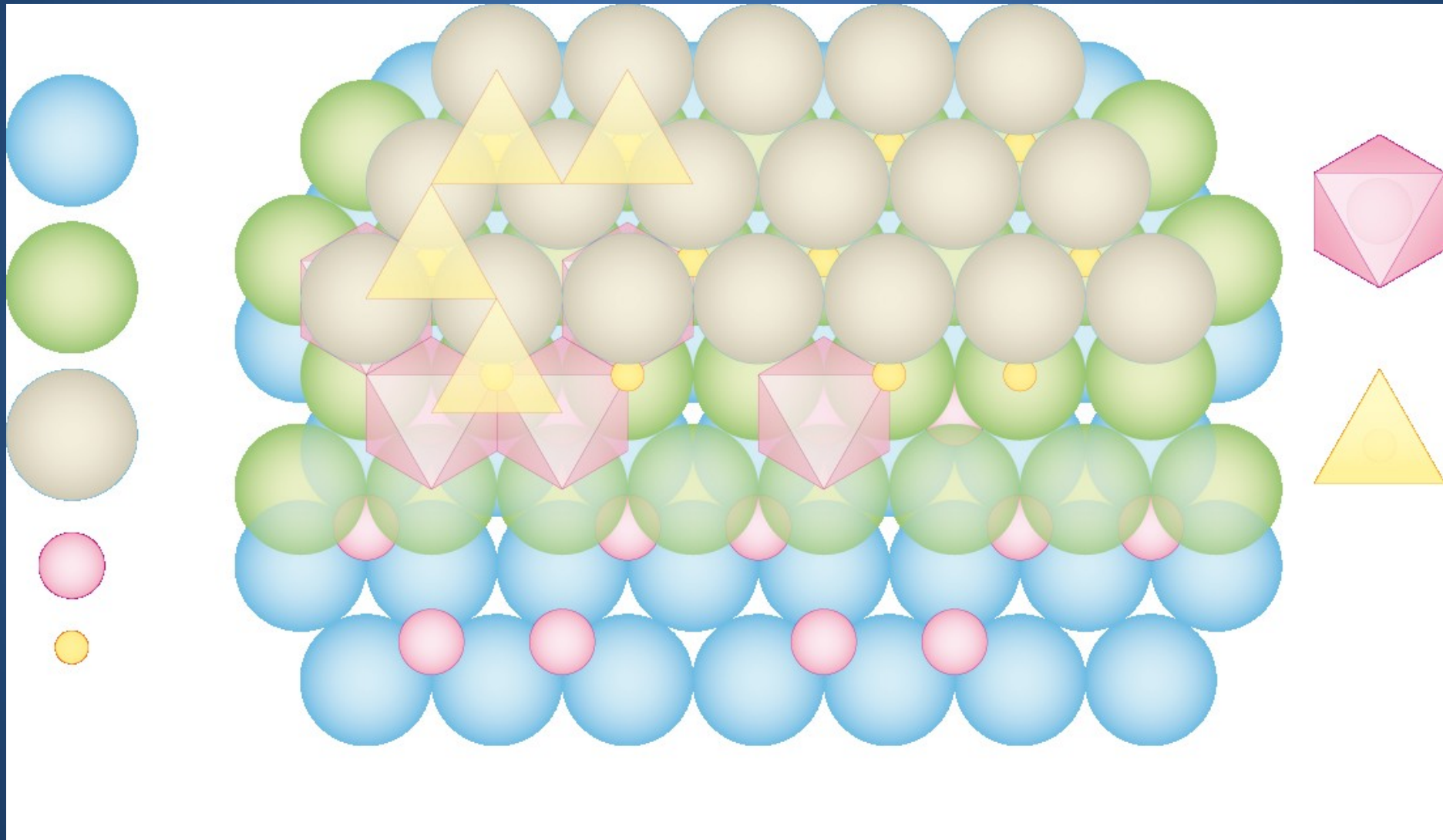
Fylosilikáty – mastek $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$



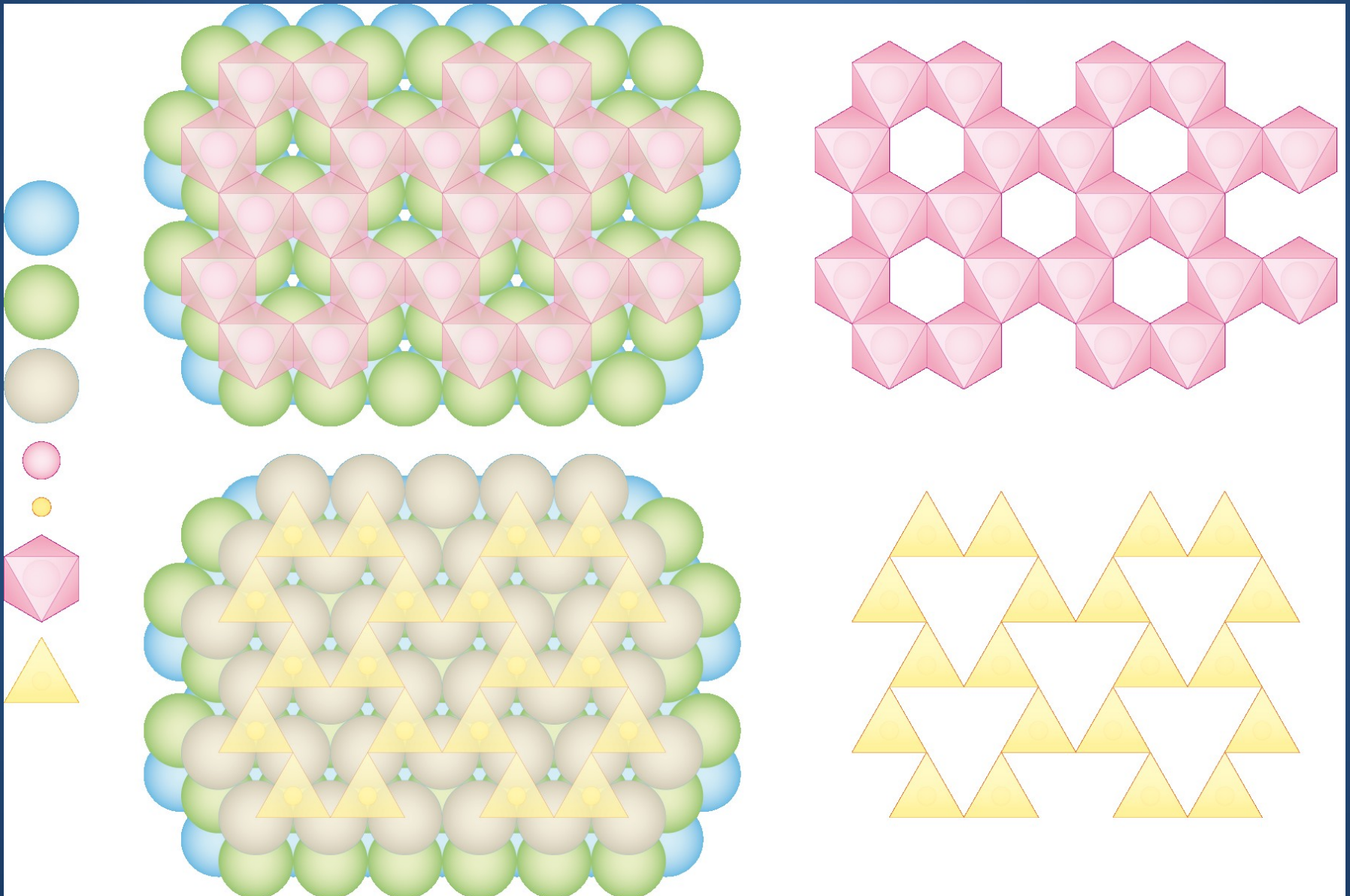
Fylosilikáty – mastek $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$



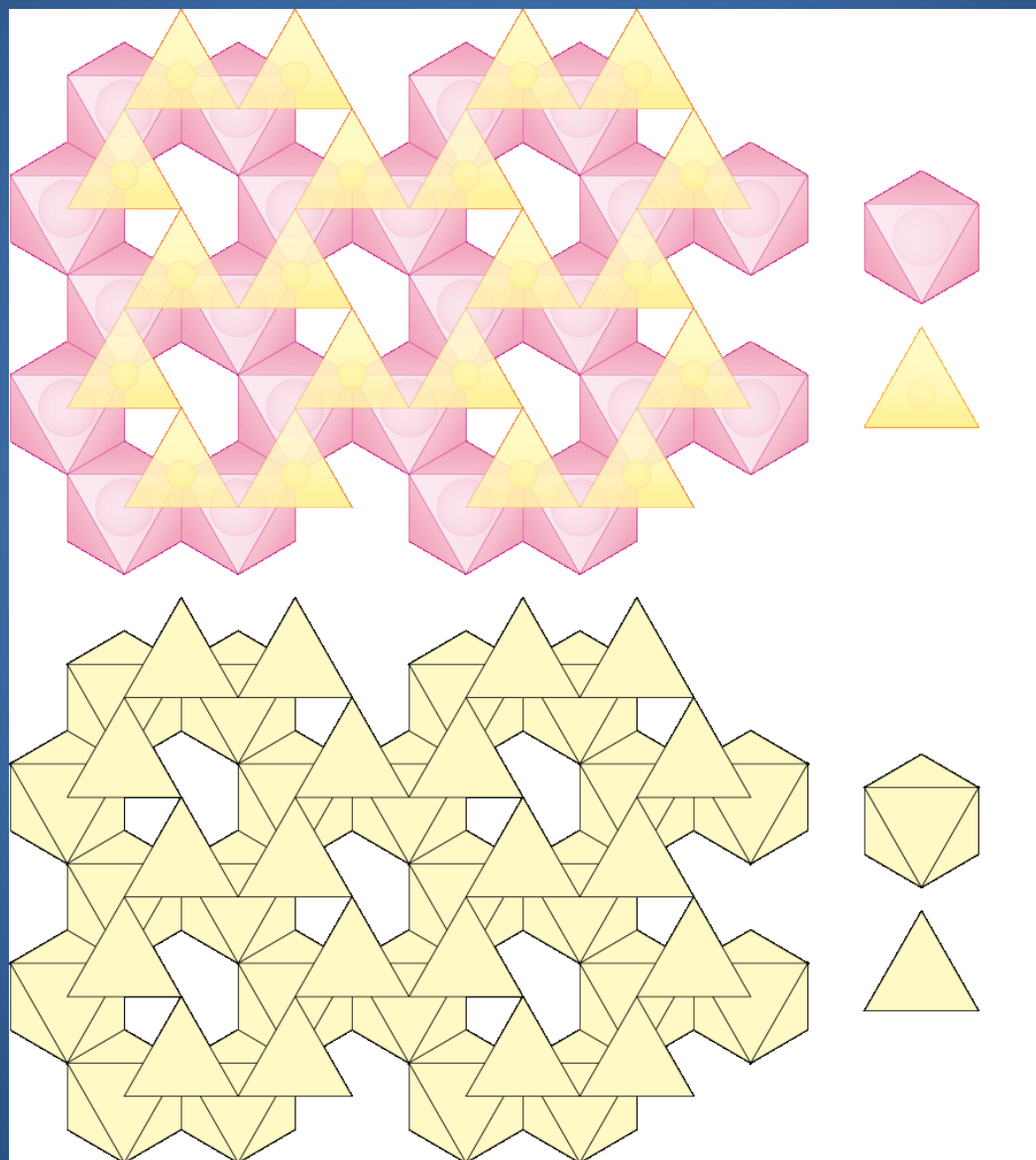
Fylosilikáty – pyrofillit $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$



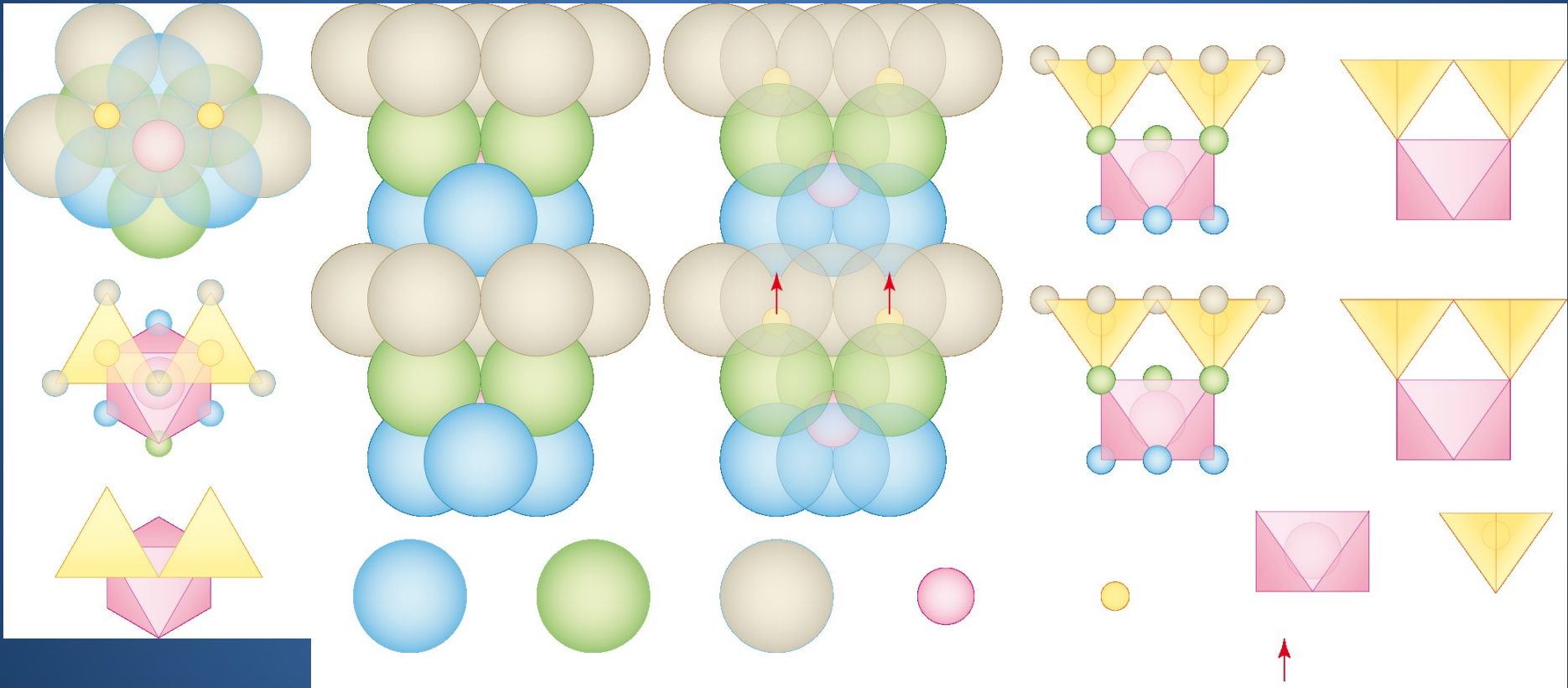
Fylosilikáty – pyrofillit $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$



Fylosilikáty – pyrofillit $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$

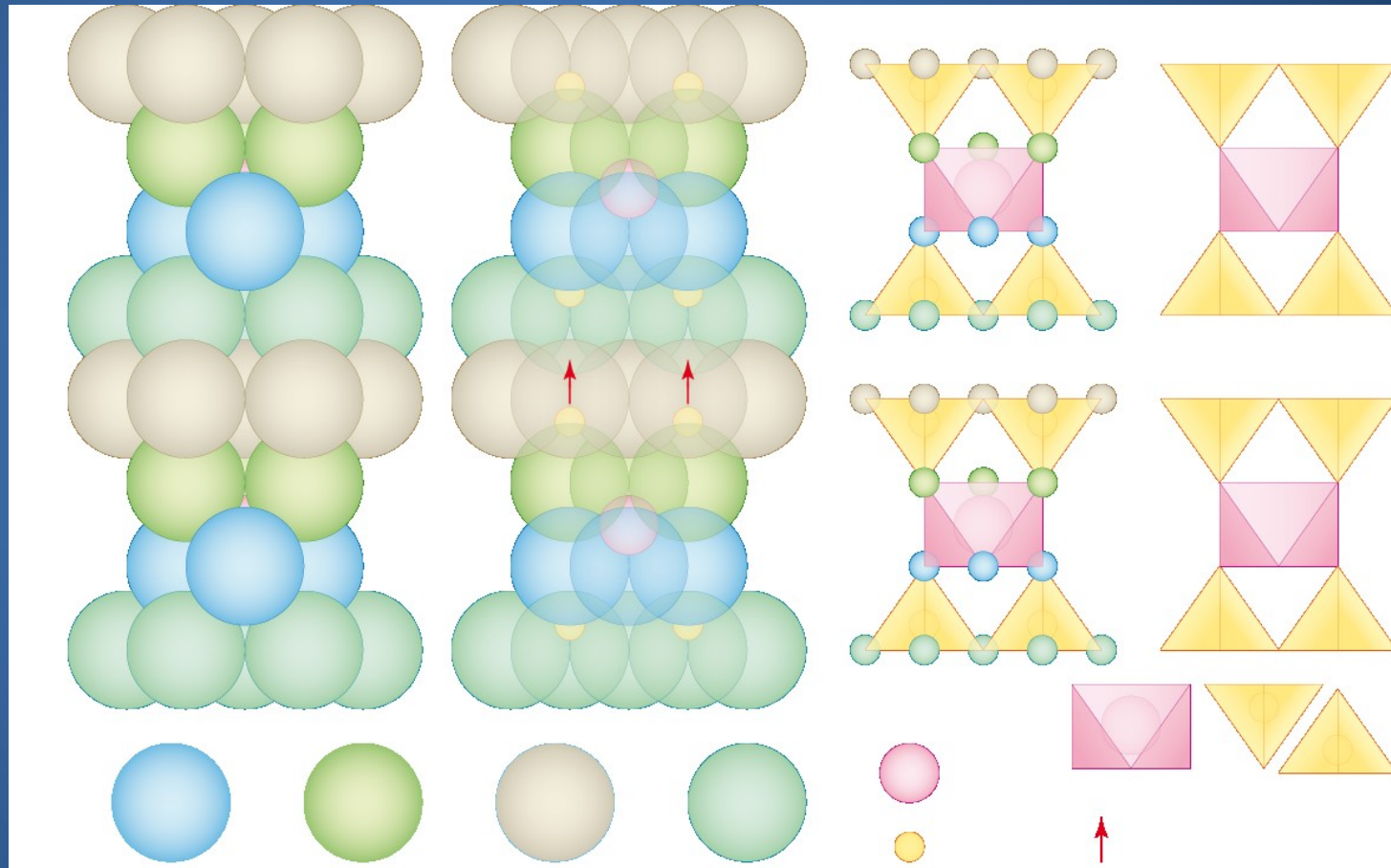
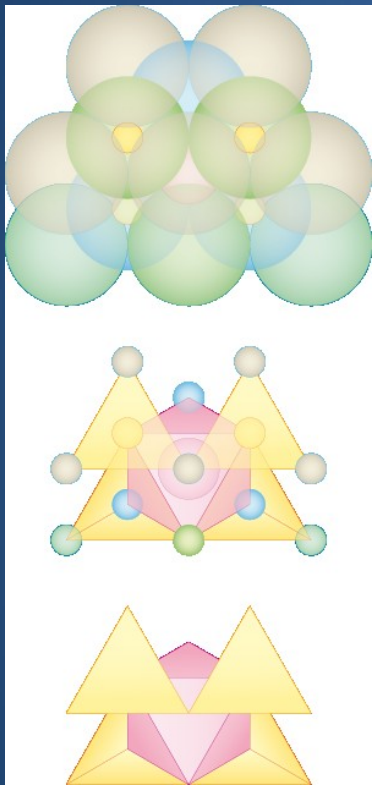


Fylosilikáty



kaolinit $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (dioktaedrický), serpentin $\text{Mg}_6(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (trioktaedrický)

Fylosilikáty



pyrofilit $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (dioktaedrický), mastek $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (trioktaedrický)

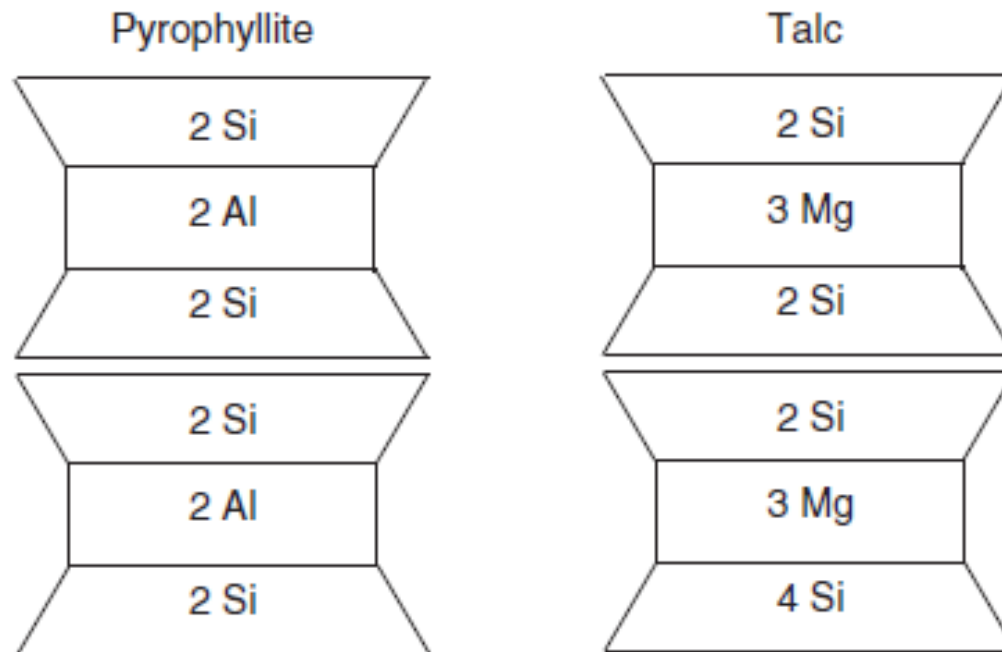


Fig. 2.17 Schematic of pyrophyllite (left) and talc (right). Note (a) substitution of 3 Mg (talc) for 2 Al (pyrophyllite) in octahedral sheet, and (b) absence of interlayer cations in both.

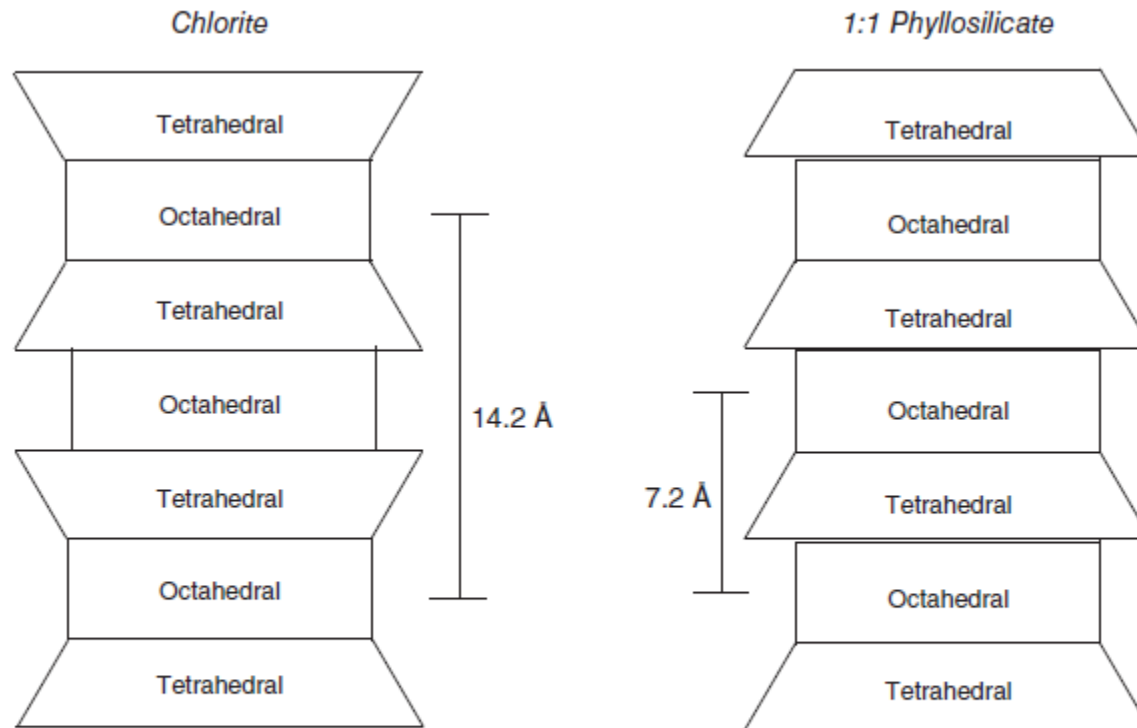
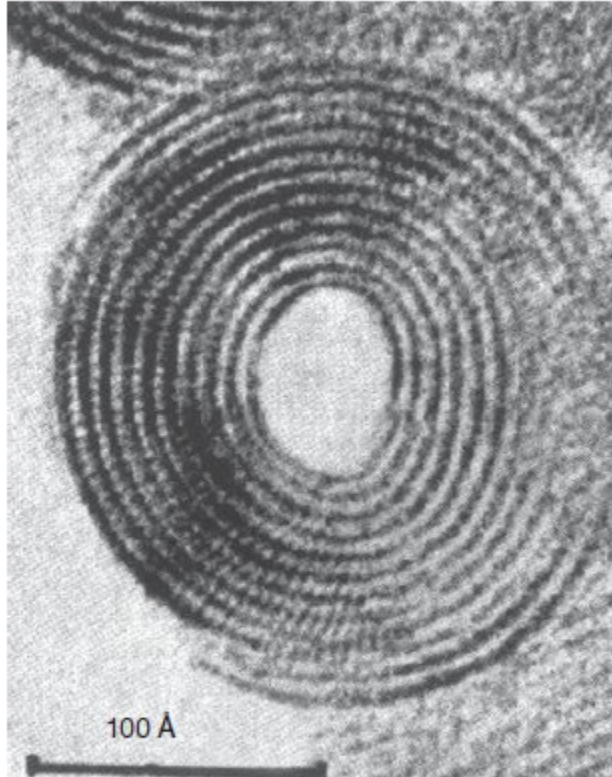


Fig. 2.19 Chlorite (left) and a 1:1 phyllosilicate (e.g. serpentine or kaolinite). Note that the interlayer in chlorite is an octahedral sheet, and that both chlorite and 1:1 phyllosilicates consist of alternating octahedral and tetrahedral sheets, the difference being the orientation of every other tetrahedral sheet.

(A)



(B)

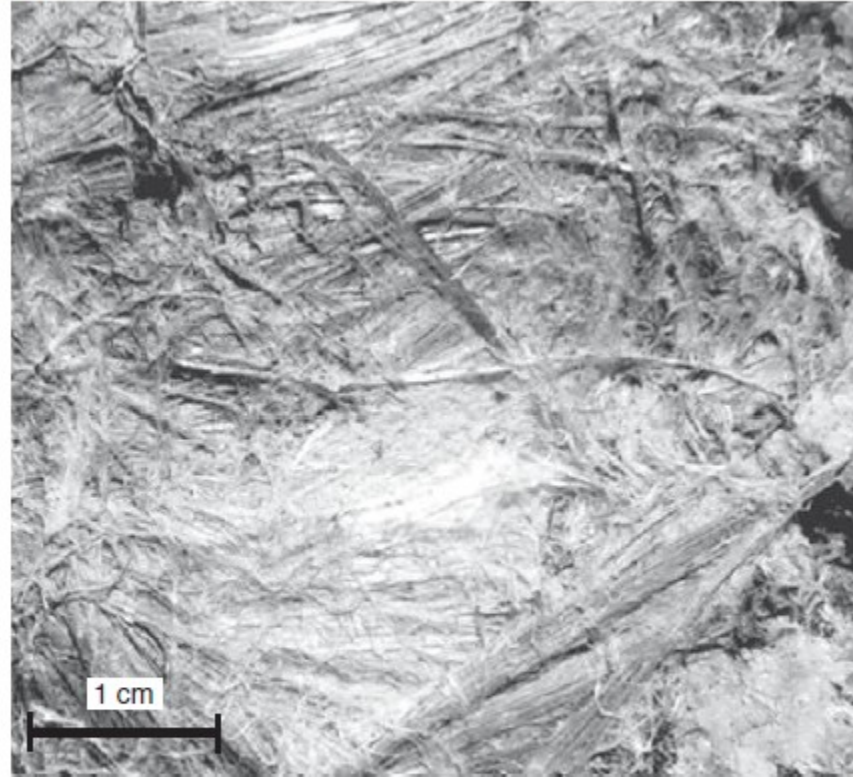


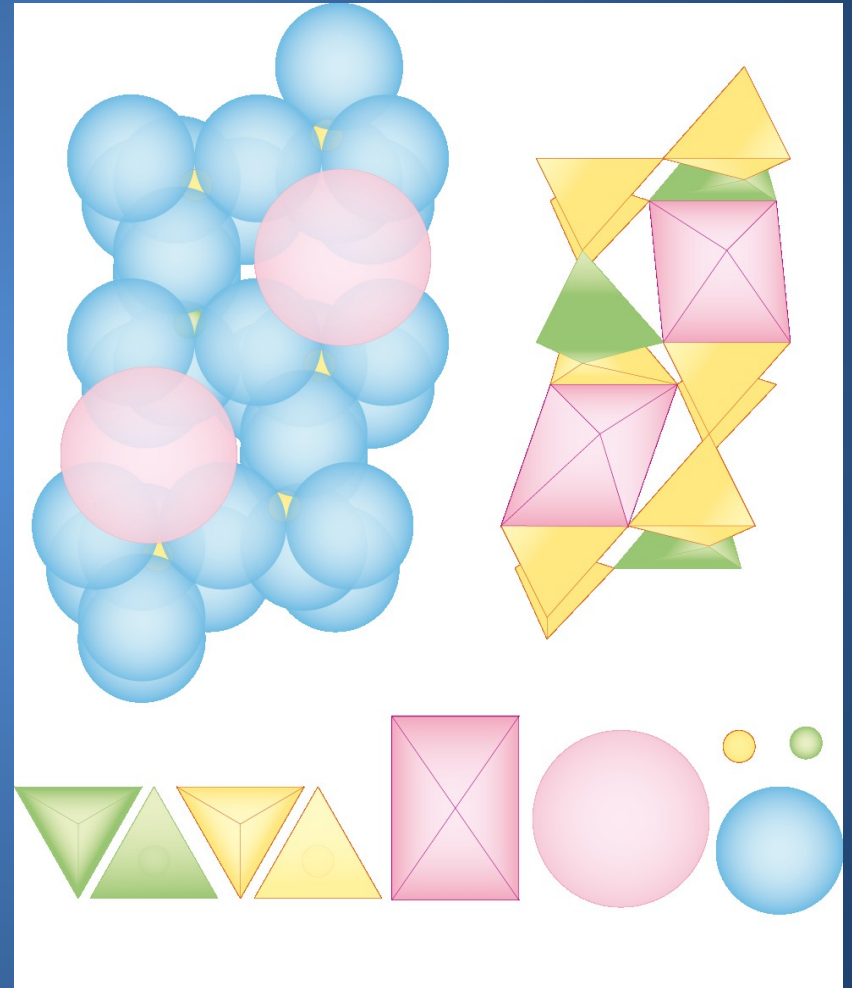
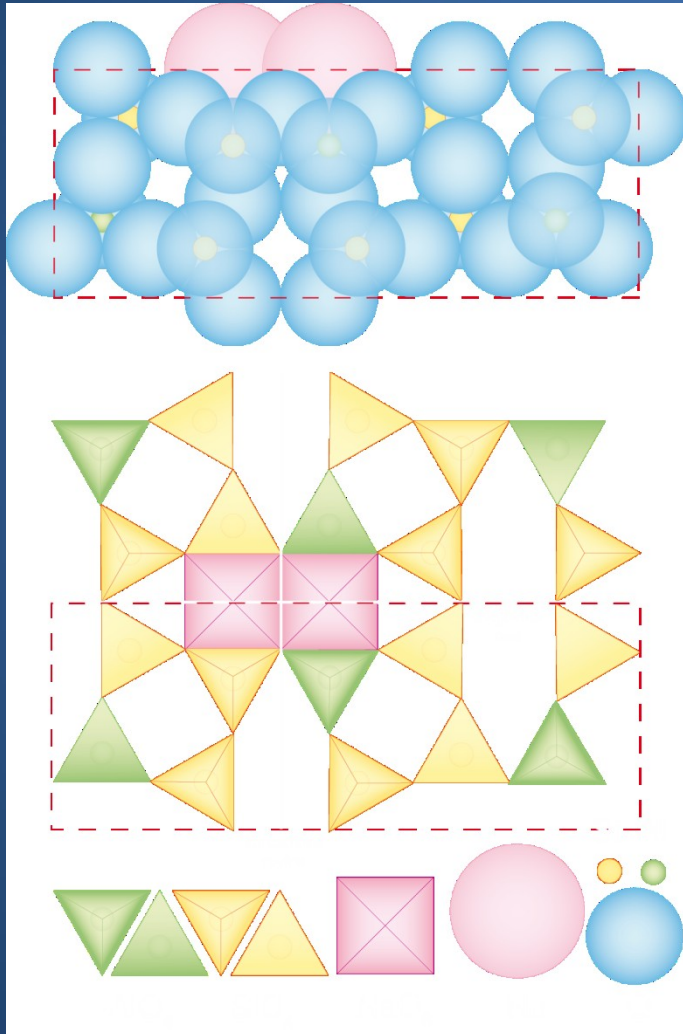
Fig. 2.21 Rolled tetrahedral and octahedral sheets viewed down long axis of chrysotile from a transmission electron microscope image (A) (Yada 1971, reproduced with permission from IUCR) and fibrous white chrysotile on a serpentine rock surface (B).

Převzato z Ryan (2014)

Tektosilikáty

- Tetraedry sdílí všechny kyslíky – každý kyslík je sdílen dvěma tetraedry.
- Objem krystalů je dán zcela kovalentní vazbou a ne uložením iontů.
 - Špatná štěpnost.
- Struktura obsahuje velké prostory a kanály, kterými mohou difundovat kationty i celé molekuly.
- Základní struktura je SiO_2 .
- Při nahrazení křemíku hliníkem (Al^{3+}) mohou do struktury vstupovat poměrně velké ionty (Na^+ , K^+ , Ba^{2+})
 - živce.

Tektosilikáty



Smektity

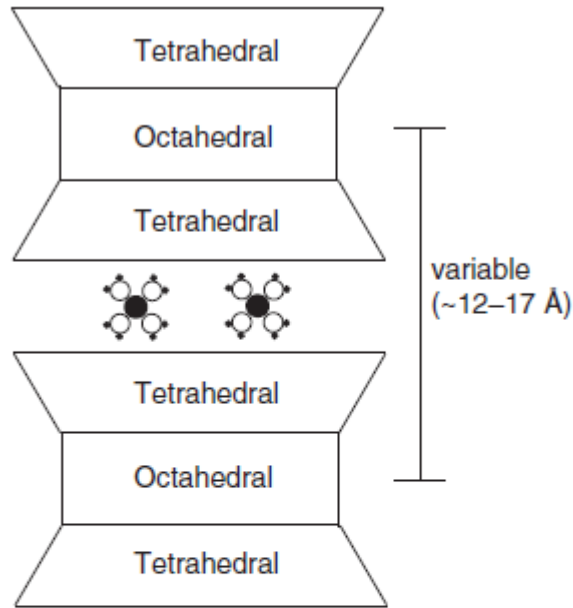


Fig. 2.23 Two smectite 2:1 layers with hydrated cations (black spheres) occupying the interlayer site. Layer charge on each of the 2:1 layers (T–O–T) is -0.2 to -0.5 and this negative charge attracts cations to the interlayer. Variability in c -axis spacing is due to ability to intercalate different amounts of interlayer water (where the water is bonded to cations).

Table 2.3 Classification of smectites based on octahedral occupancy and origin of 2:1 layers charge (i.e. octahedral vs. tetrahedral sheets).

	Dominant Origin of 2:1 Layer Charge	
	Tetrahedral Sheet	Octahedral Sheet
<i>Diocahedral Smectites</i>		
Al-rich	Montmorillonite	Beidellite
Fe-rich	N/A	Nontronite
<i>Triocahedral Smectites</i>		
Mg-rich	Hectorite (Mg + Li)	Saponite

Zdroje

- Neozdrojované obrázky jsou převzaté se svolením doc. Zemana nebo autorské.
- Některé ilustrace dále pochází z učebnic:
 - Gill, R. (2015). Chemical Fundamentals of Geology and Environmental Geoscience. 3rd Edition. John Wiley and Sons. 288p. ISBN: 978-0-470-65665-5
 - Misra, K. (2012). Introduction to geochemistry: principles and applications. Wiley-Blackwell. 438p. ISBN 978-1-4443-5095-1.
 - Ryan, P. (2014). Environmental and low temperature geochemistry. John Wiley and Sons. 402p. ISBN 978-1-4051-8612-4 (pbk.)