

Global Chemical Differentiation

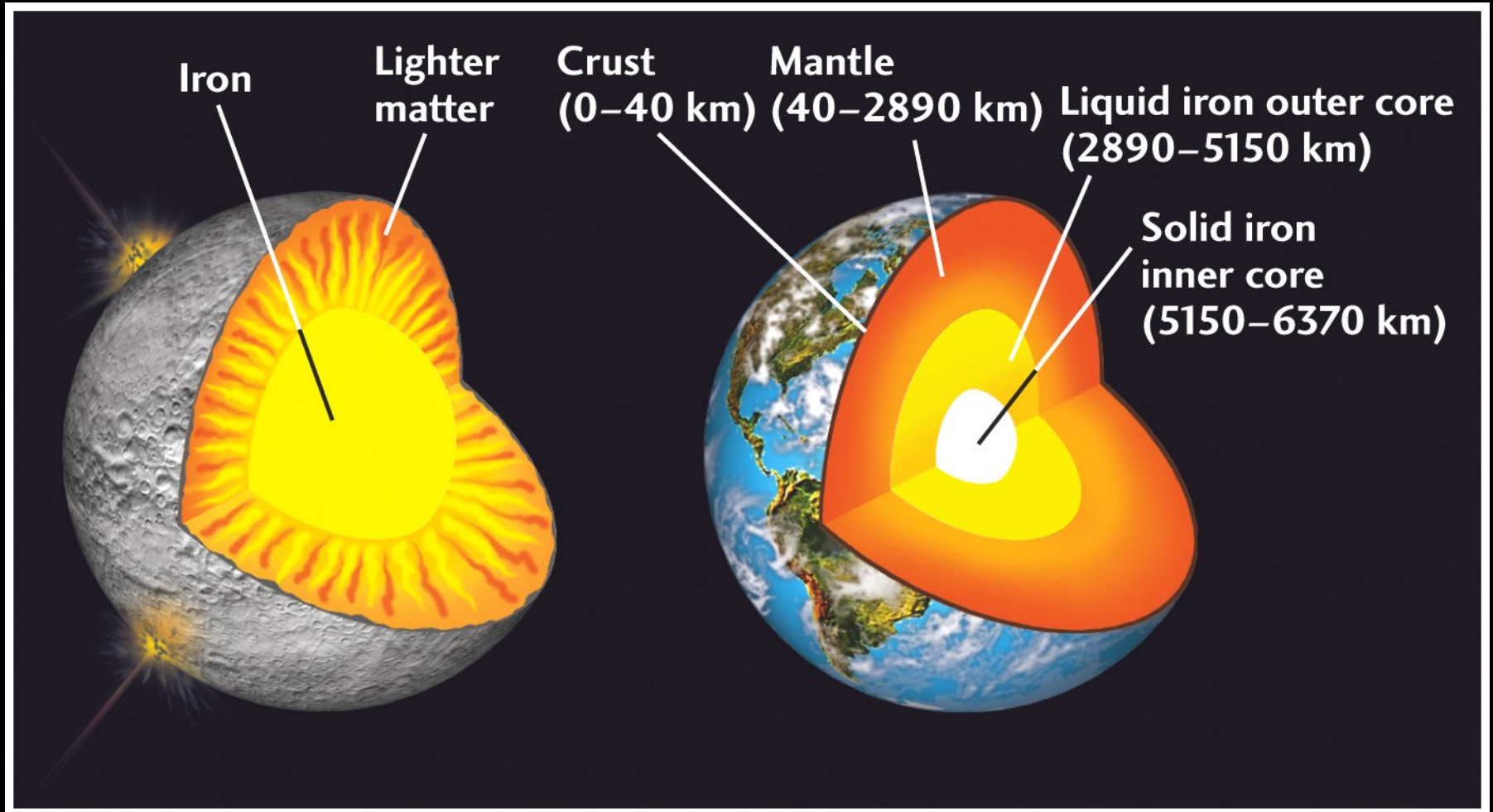


Table 4.1 Physical Dimensions of the Earth Including the Continental Crust

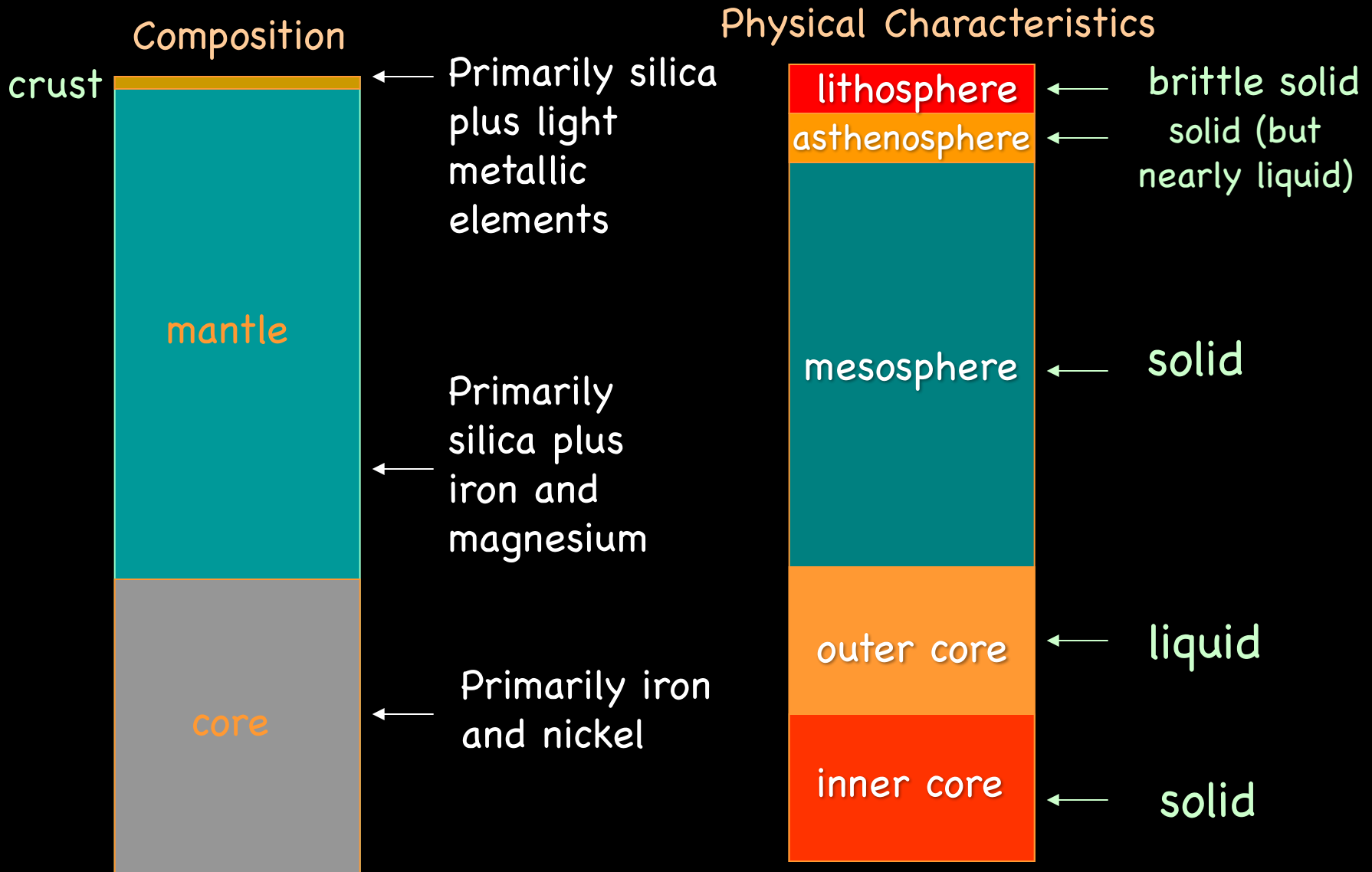
	<i>Thickness, km</i>	<i>Volume, 10^{27} cm^3</i>	<i>Average density, g/cm^3</i>	<i>Mass, 10^{27} g</i>	<i>Mass, %</i>
Whole Earth	6371 ^a	1.083	5.52	5.976	100
Core	3471 ^a	0.175	10.7	1.876	31.5
Mantle	2883	0.899	4.5	4.075	68.1
Crust ^b	40	0.008 42	2.8	0.023 6	0.4
Hydrosphere	3.8 (av.)	0.001 37	1.03	0.001 41	0.024
Atmosphere	—	—	—	0.000 005	0.000 09

^aRadius.

^bContinental crust.

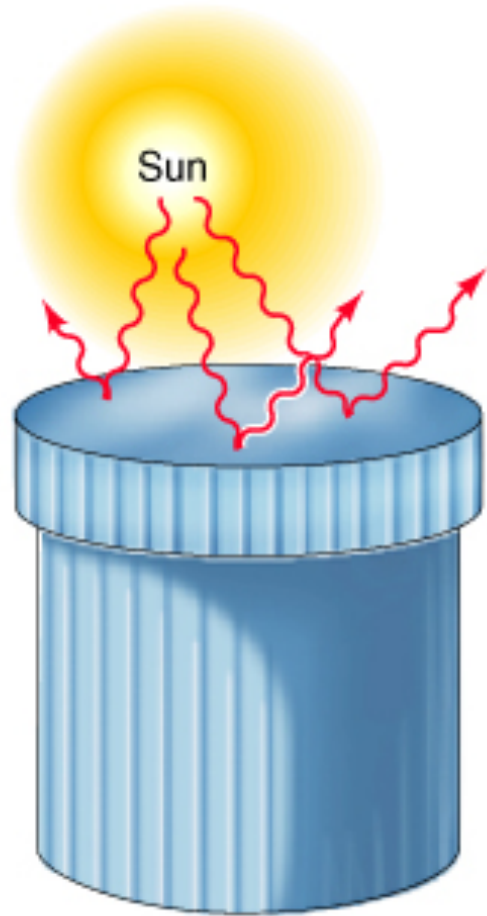
SOURCE: Parker (1967) and Taylor and McLennan (1985).

Earth's Layers: Composition and Mechanical Characteristics

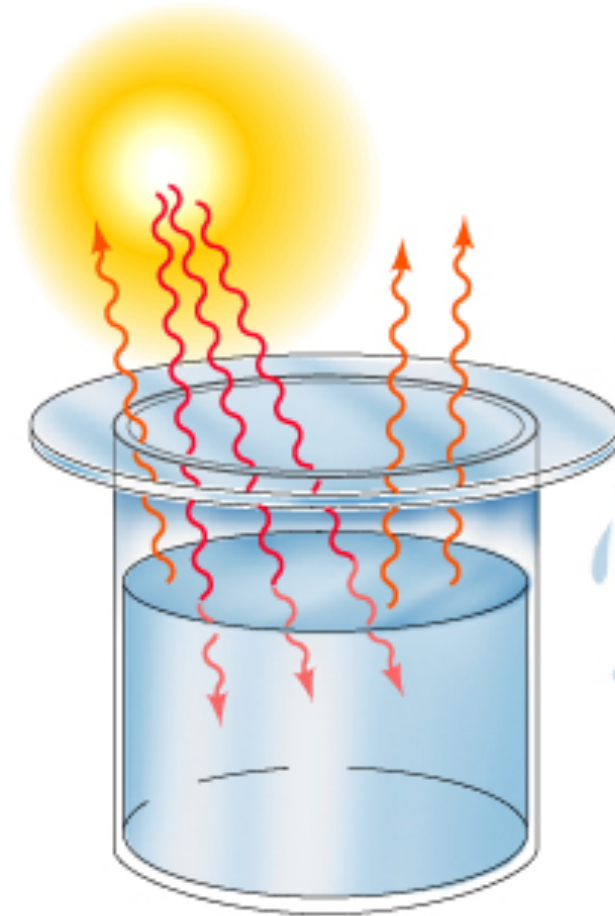


Note: Lithosphere contains both crust and uppermost (brittle) layer of mantle

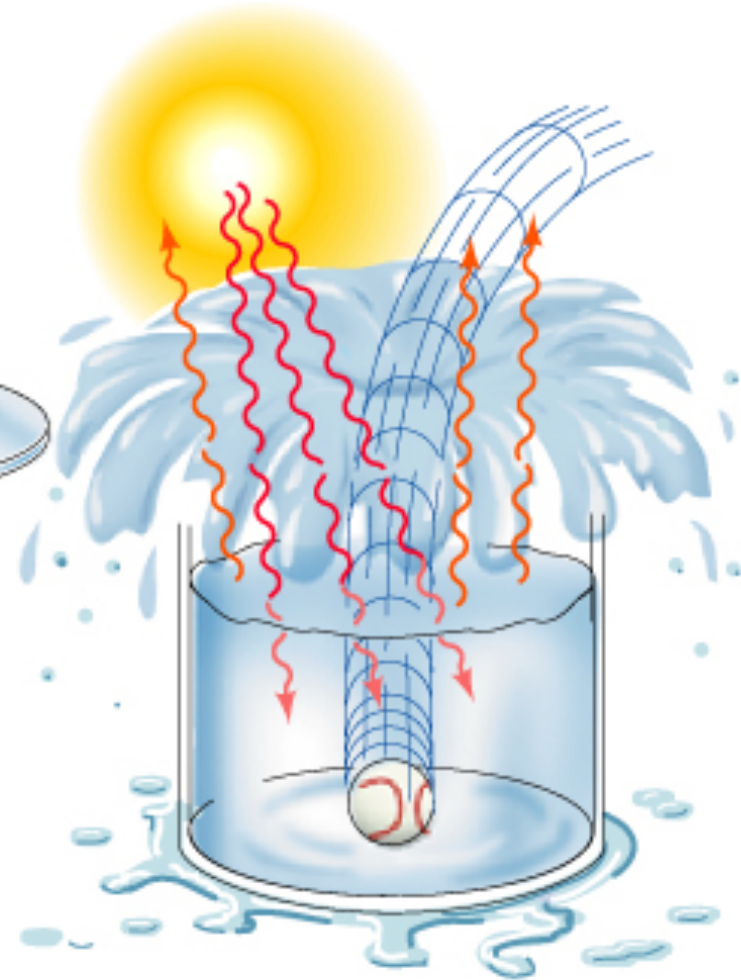
La Terra come un sistema chiuso



A. Isolated system



B. Closed system



C. Open system

Copyright 1999 John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

Sistema chiuso: scambio di energia ma scambio di massa trascurabile

Come calcolo la composizione della Terra?

Tre sfere concentriche:

Nucleo – Mantello – Crosta: oceanica e continentale

Nucleo: analisi indiretta → meteoriti Fe-Ni

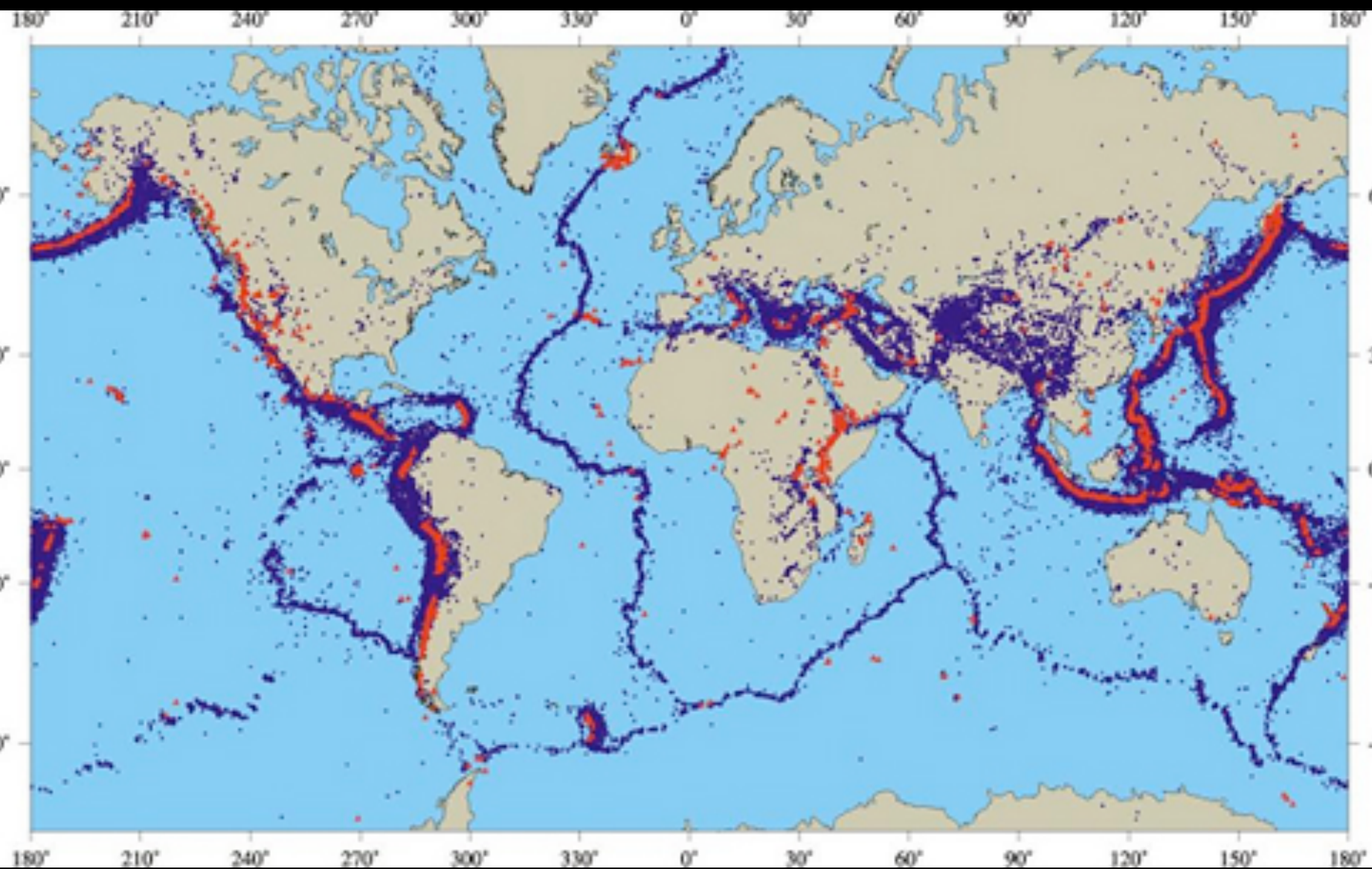
Crosta: osservazione diretta


Mantello: analizzo i prodotti (e.g. lave) e desumo la composizione della sorgente



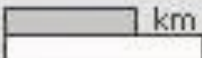
Noduli (xenoliti ultramafici)

Slice tettonici



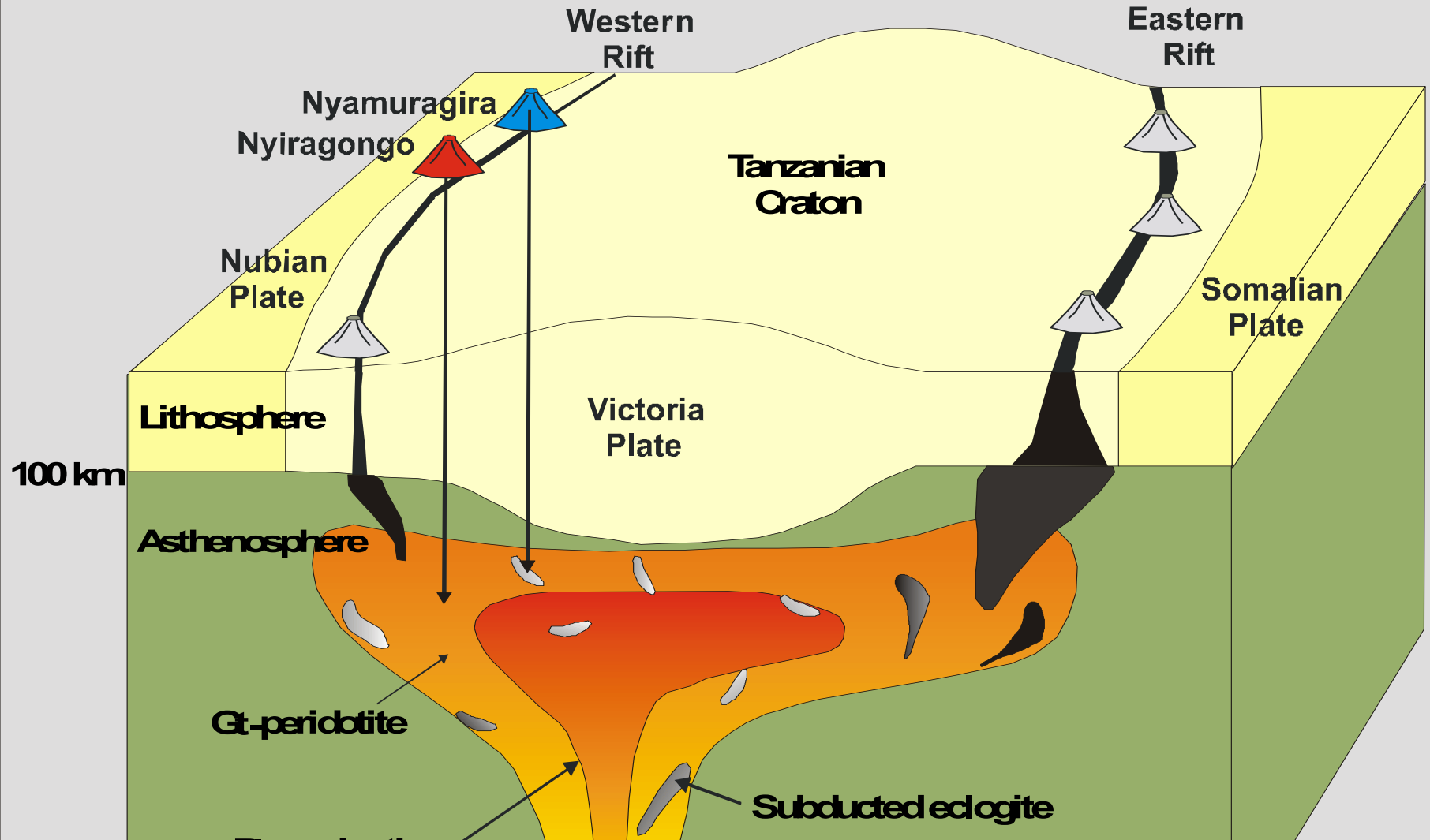
-  Fault lines
-  Tectonic plate boundary
-  Major active volcanoes
-  Major dormant or extinct volcanoes



500  km
mi



The Plume debate

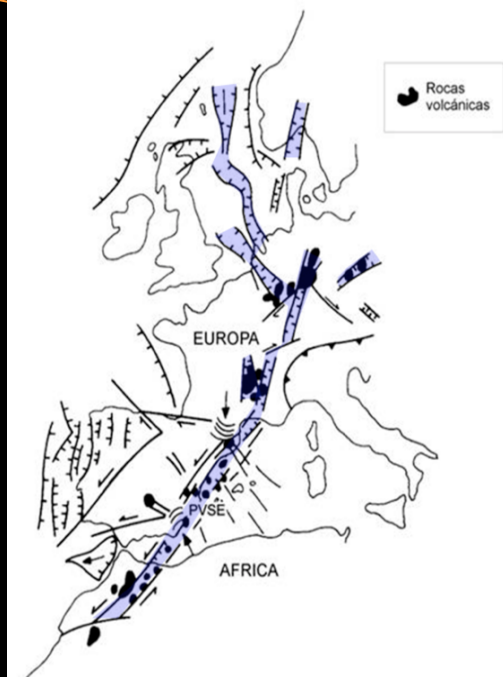


1. Two Plumes model (Rogers; others);
2. One Super plume model with multiple stems arising from a common large plume at depth (Furman and others)

Proposed model for the genesis of the Virunga volcanics in the west rift (Chakrabarti et. al., 2009)

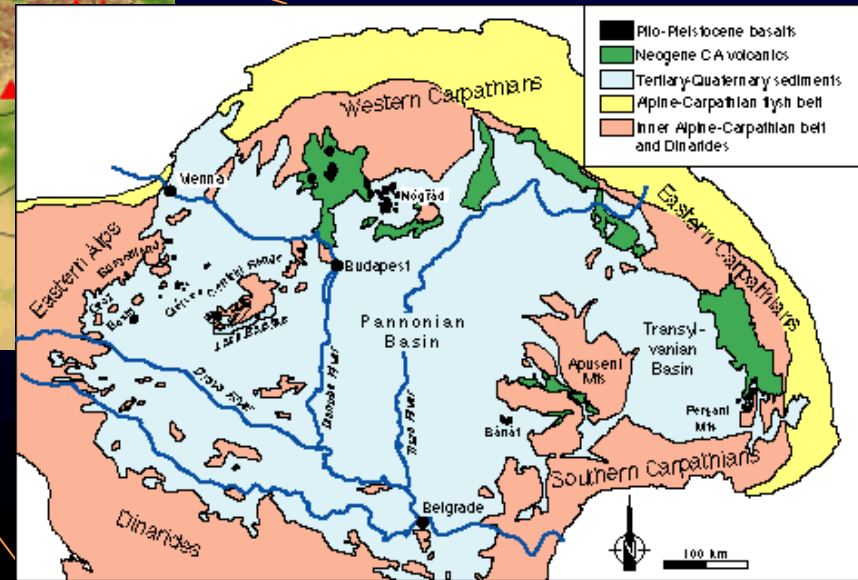
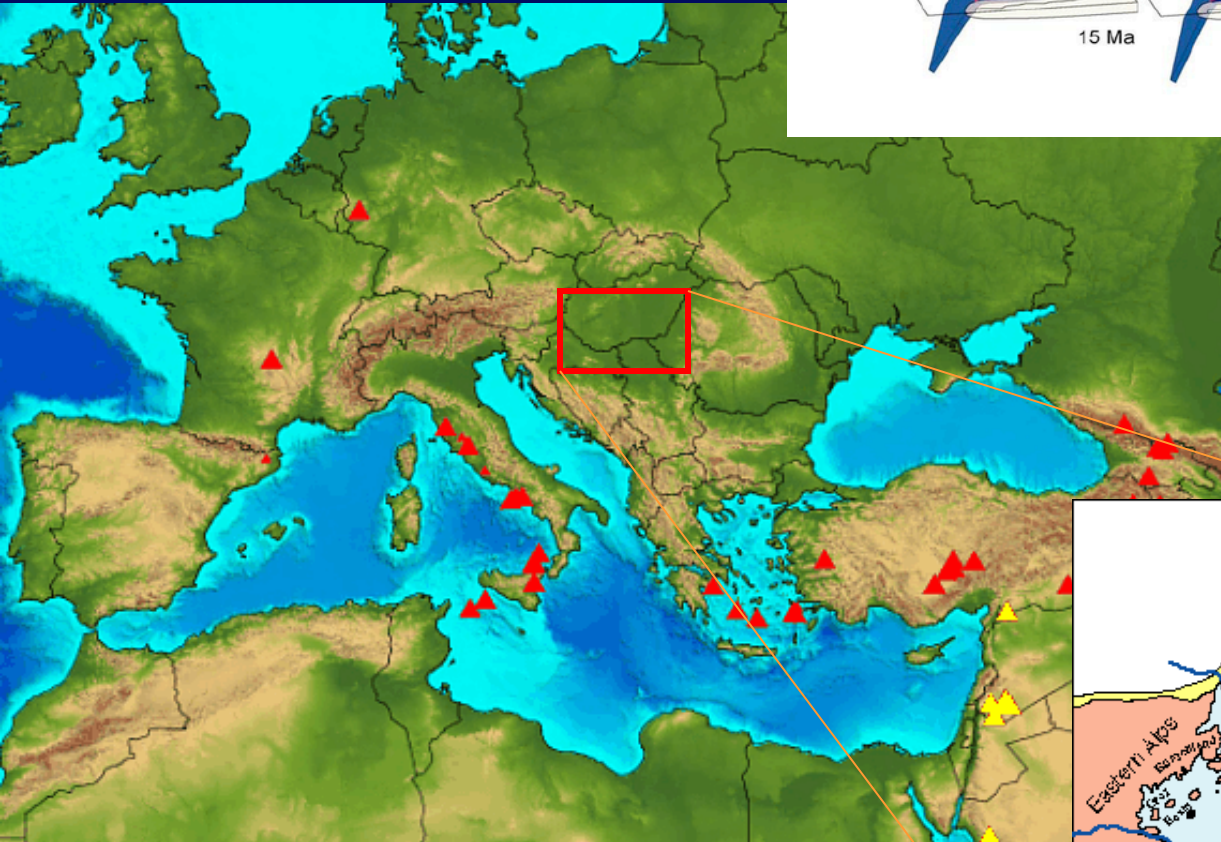
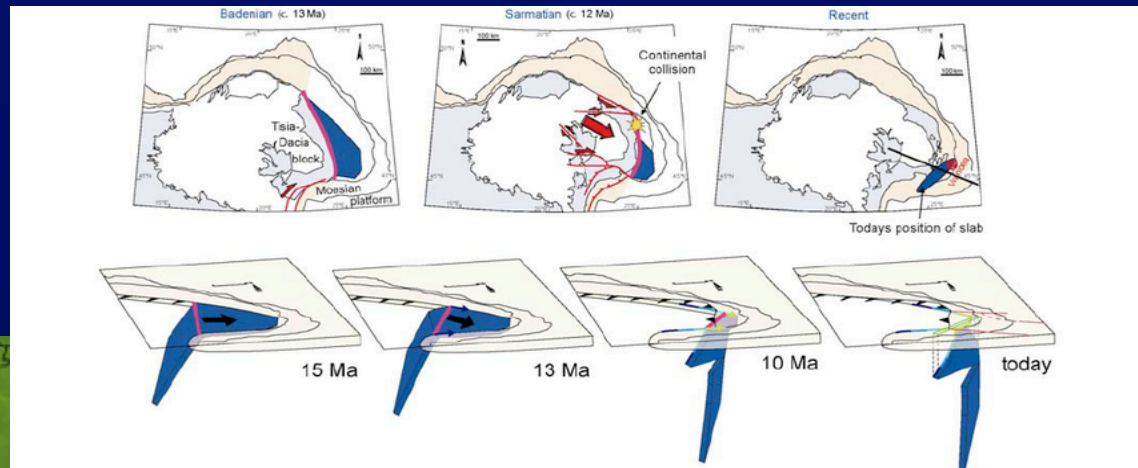


Eifel: rift abortito

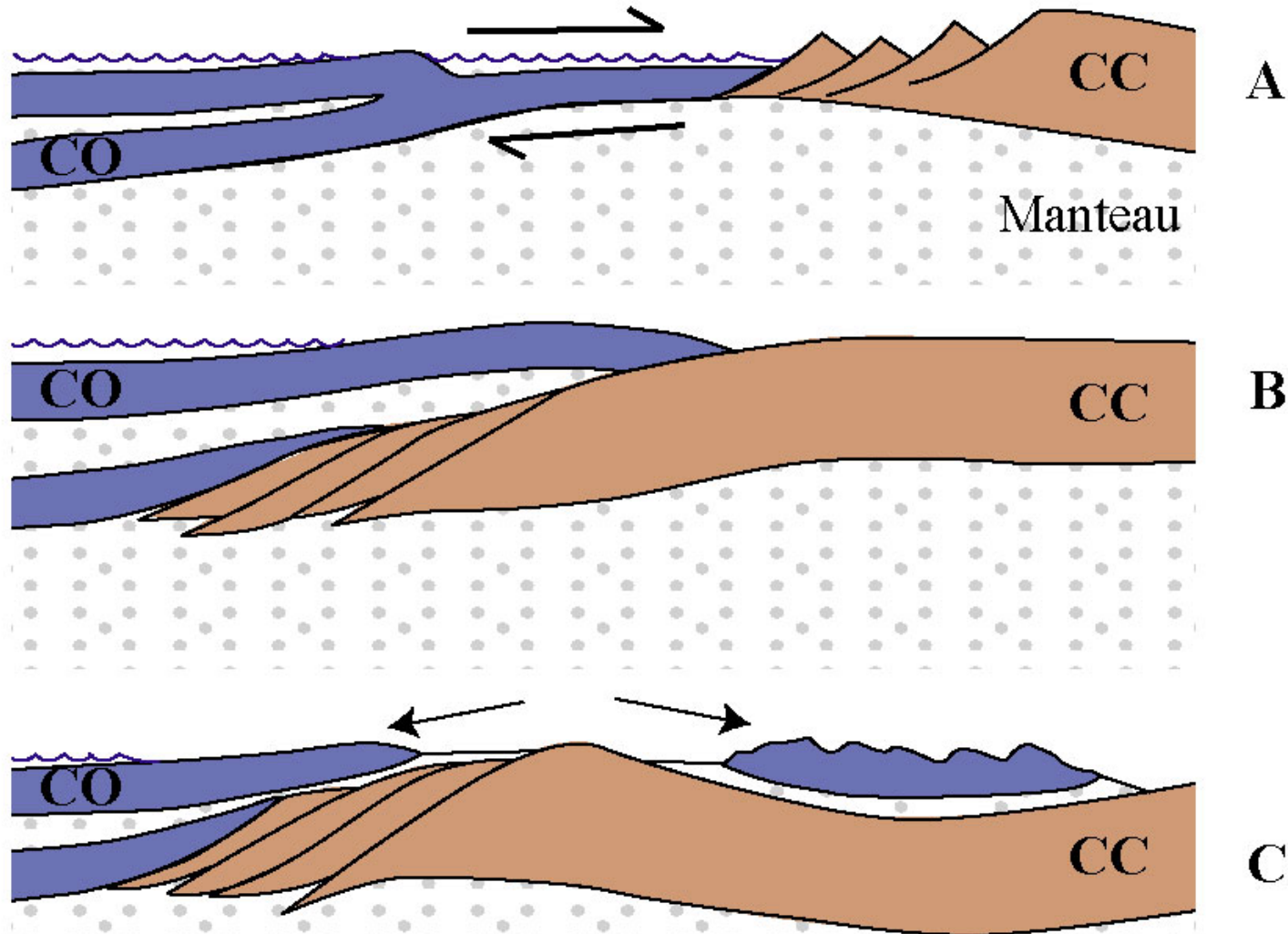


Trans-Moroccan, Western
Mediterranean, European Fault
Zone: **TMWMEFZ**

Bacino Pannonico: vulcanismo di intraplacca o di back-arc



Obduzione



L'obduzione è un processo opposto alla subduzione. Qui, brandelli di crosta oceanica vengono spinti verso l'alto, anziché sprofondare verso il basso e sovrascorrono il margine di contatto con altra crosta continentale o oceanica.

Table 4.2 Estimates of the Chemical Composition of the Mantle of the Earth

	<i>Sample 1^a</i>	<i>Sample 2^b</i>	<i>Sample 3^c</i>
SiO ₂	45.2	48.1	45.0
MgO	37.5	31.1	39.0
FeO	8.0	12.7	8.0
Al ₂ O ₃	3.5	3.1	3.5
CaO	3.1	2.3	3.25
Na ₂ O	0.57	1.1	0.28
Cr ₂ O ₃	0.43	0.55	0.41
MnO	0.14	0.42	0.11
P ₂ O ₅	0.06	0.34	—
K ₂ O	0.13	0.12	0.04
TiO ₂	0.17	0.12	0.09
NiO	—	—	0.25
Sum	98.8	99.95	99.93

^aPyrolite (Ringwood, 1966).

^bMantle plus crust based on meteorites (Mason, 1966).

^cUndepleted mantle based on lherzolites (Hutchison, 1974).

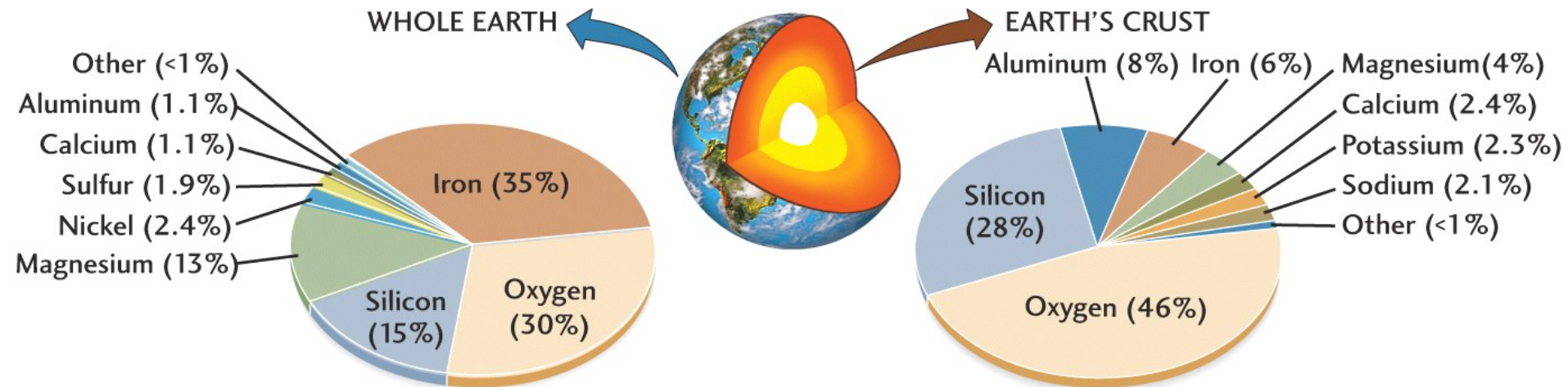
Solo per il
Mantello

Pyrolite: 1 parte di tholeite e 3 parti dunite

Chemical Composition of Earth

Whole Earth:
 $Fe+O+Si+Mg = 93\%$

Crust:
 $Si+O+Al = 82\%$



% in peso degli elementi più abbondanti

O	45.5	Mg	3.2
Si	26.8	Na	2.3
Al	8.4	K	0.9
Fe	7.1	Ti	0.5
Ca	5.3		

% in peso	Silicate Earth	Mantle	Cont. Crust	Andesite
SiO ₂	47.9	45.7	60.2	57.6
TiO ₂	0.02	0.09	0.7	0.77
Al ₂ O ₃	3.9	3.4	15.2	17.3
Fe ₂ O ₃			2.5	3.1
FeO	8.9	8.0	3.8	4.3
MnO	0.14	0.14	0.1	0.15
MgO	34.1	38.4	3.1	3.6
CaO	3.2	3.1	5.5	7.2
Na ₂ O	0.25	0.4	3.0	3.2
K ₂ O	0.02	0.1	2.9	1.5
P ₂ O ₅				0.21
H ₂ O				1.0

L'apparente differenziazione geochimica riflette il modo in cui i processi geologici operano sul nostro Pianeta selezionando gli elementi sulla base delle proprietà chimiche

Elemento	Mantello	Crosta
SiO ₂ %	44.0	57.9
TiO ₂	0.09	1.2
Al ₂ O ₃	2.27	15.2
FeO	8.43	7.6
MnO	0.14	0.2
MgO	41.4	5.3
CaO	2.15	7.1
Na ₂ O	0.24	3.0
K ₂ O	0.05	2.1
Li ppm	1.5	20
F	88	625
Cl	53	130
V	56	135
Cr	2690	100
Ni	2160	75
Rb	1.9	90
Sr	49	375
Y	4.4	33
Zr	21	165
Ba	33	425
La	2.6	50
Ce	6.3	60
Pb	0.2	12
Th	0.7	9.6
U	0.1	1.7

↑ ↑
 mg/L μmol/mol

I valori sono in %:

1/100 in peso

o in ppm:

1/1.000.000

o parti per milione

mg/kg

$Rb/Sr_{mantle} = 0.04$

$Rb/Sr_{crust} = 0.24$

Dal momento che le rocce sono costituite prevalentemente da minerali ove l'ossigeno funge da anione e i vari metalli da cationi, la composizione chimica delle rocce viene espressa sotto forma di ossidi

La crosta continentale consiste di:

- **95% rocce ignee**
- **5% rocce sedimentarie: 4% argille, 0.75% arenarie, 0.25% calcari**

La composizione chimica è stata stimata sulla base di:

- **valori medi di numerose analisi chimiche;**
- **combinazione di analisi chimiche di rocce differenti tenendo conto delle loro abbondanze;**
- **analisi dei sedimenti derivanti dal disfacimento dei continenti;**
- **da modellizzazioni**

Nonostante i differenti tipi di approccio i risultati sono decisamente simili

Elementi in traccia - Definizioni

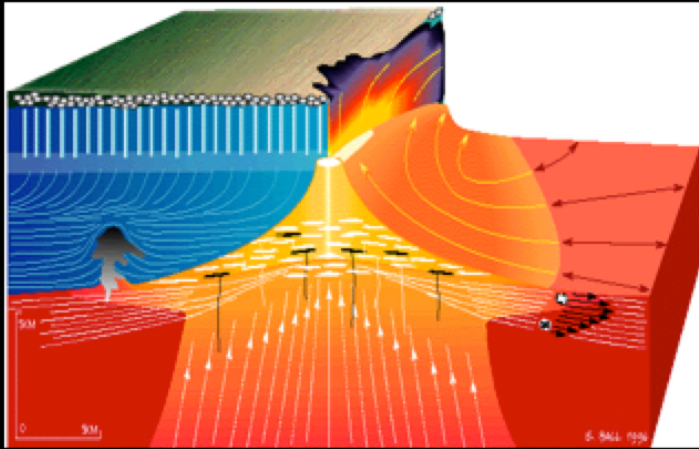
Elementi che non sono costituenti stechiometrici nelle fasi del sistema di interesse

Non interessano significativamente le proprietà chimiche e fisiche del sistema di studio

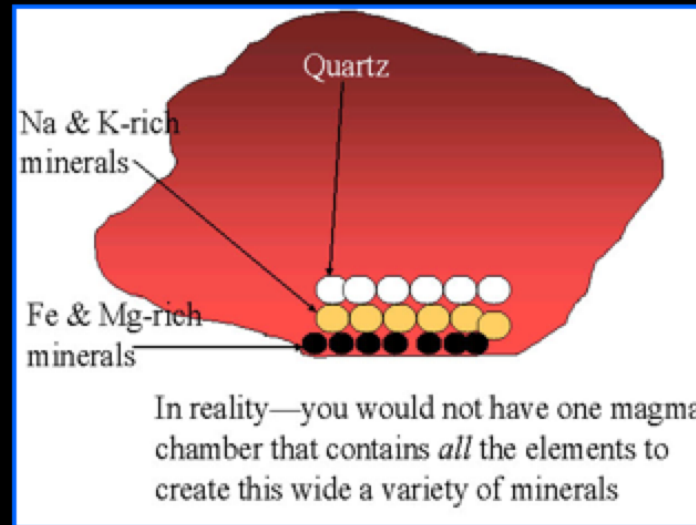
Elementi che obbediscono alla Legge di Henry (*i.e. la quale asserisce che qualora si tratti di specie altamente diluite le soluzioni possono considerarsi ideali*)

La classificazione geochimica degli elementi

Le leggi principali della geochimica



In una camera magmatica in raffreddamento avvengono processi di separazione chimico-fisica che permettono l'arricchimento di elementi nella fase liquida (fuso magmatico) e il depauperamento di altri elementi per segregazione di fasi cristalline (cristallizzazione frazionata).



Elementi compatibili

Elementi ospitati nelle prime fasi della cristallizzazione magmatica

Elementi incompatibili

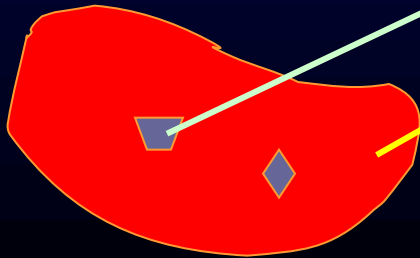
Elementi che tendono a concentrarsi nei fusi residuali

La compatibilità ed incompatibilità di un elemento si definiscono quantitativamente attraverso il **COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE**

$$K_d = C_m / C_f$$

Concentrazione elemento nel minerale

Concentrazione elemento nel fuso



Tanto + alto è il K_d tanto più un elemento si ripartisce nel minerale

Nel processo magmatico si parla di

Rimangono nei cristalli

Elementi compatibili

Rimangono nel fuso

Elementi incompatibili

Nei processi superficiali si parla di:

Tendono a liberarsi dal mezzo di origine durante i processi chimico-fisici

Elementi mobili

Tendono a rimanere nel mezzo di origine durante i processi chimico-fisici

Elementi immobili

Sono termini relativi al materiale geologico che si studia

Elementi mobili: prediligono la fase liquida

Elementi immobili: una volta liberati dalla fase solida si allontanano da quella liquida

Lo stato cristallino

Minerale: sostanza inorganica naturale con una composizione chimica ben definita ed una struttura atomica caratteristica

Atomi e Ioni costituiscono i minerali i quali si combinano con vari tipi legame

Legame interatomico: a) legame metallico (Ag, Au), e⁻ di valenza libero; b) legame ionico (NaCl); c) legame covalente (HCl, H₂O): legame intermedio; d) legame omeopolare (legame covalente puro);

Legame ione = trasferimento di elettroni

Legame covalente = condivisione di elettroni

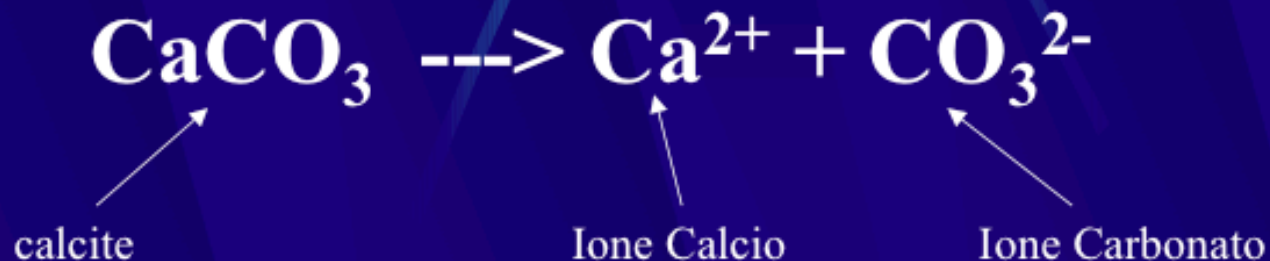
Gli elettroni non sono mai trasferiti o condivisi completamente con l'eccezione di molecole diatomiche H₂, O₂ o N₂, i quali hanno legami totalmente covalenti.

I minerali comuni si approssimano a strutture ioniche: ossigeno (anione); altri elementi (cationi, salvo gli al

Cosa comporta a livello geochimico il fatto di avere un legame ionico o un legame covalente?

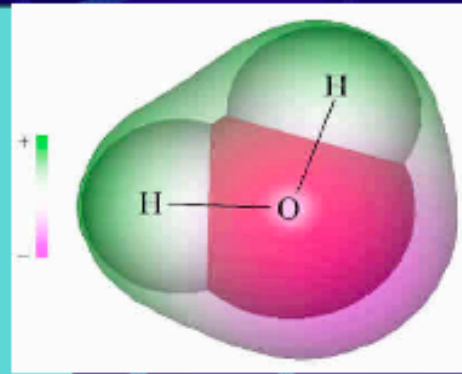
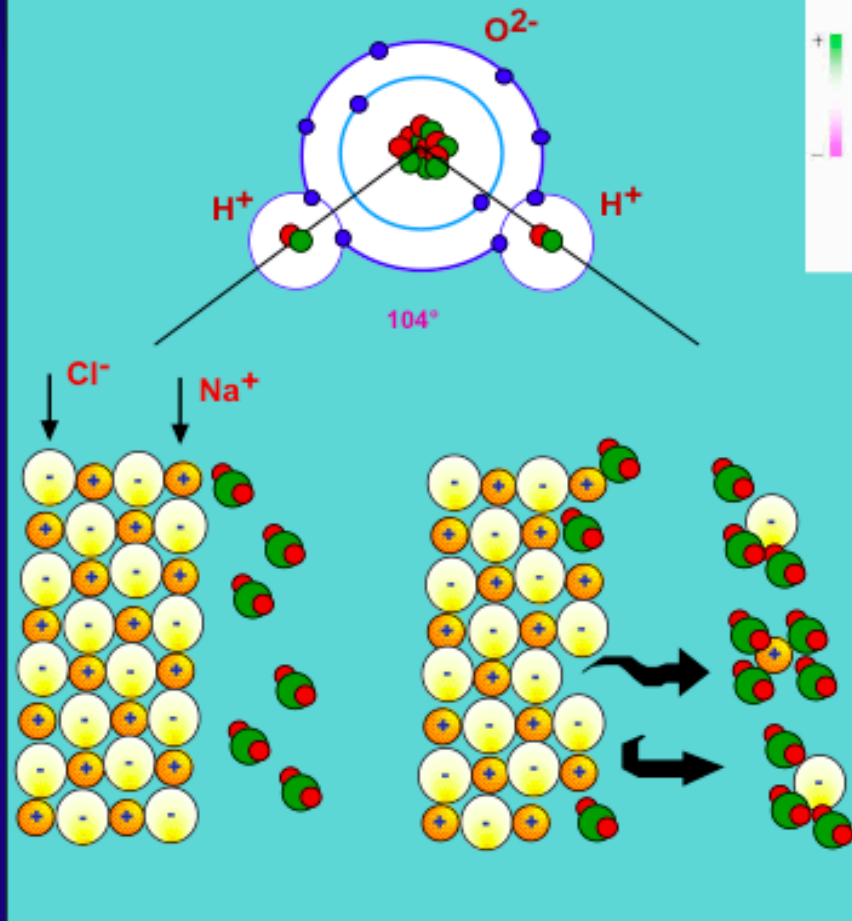
LE PROPRIETA' FISICHE E CHIMICHE DI TUTTI I COMPOSTI DIPENDONO DAL CARATTERE DEI LEGAMI CHE TENGONO ASSIEME GLI ATOMI

Un'importante proprietà di molti minerali è che essi si dissociano in ioni quando si dissolvono in acqua



Non si dissocia poichè è fortemente covalente

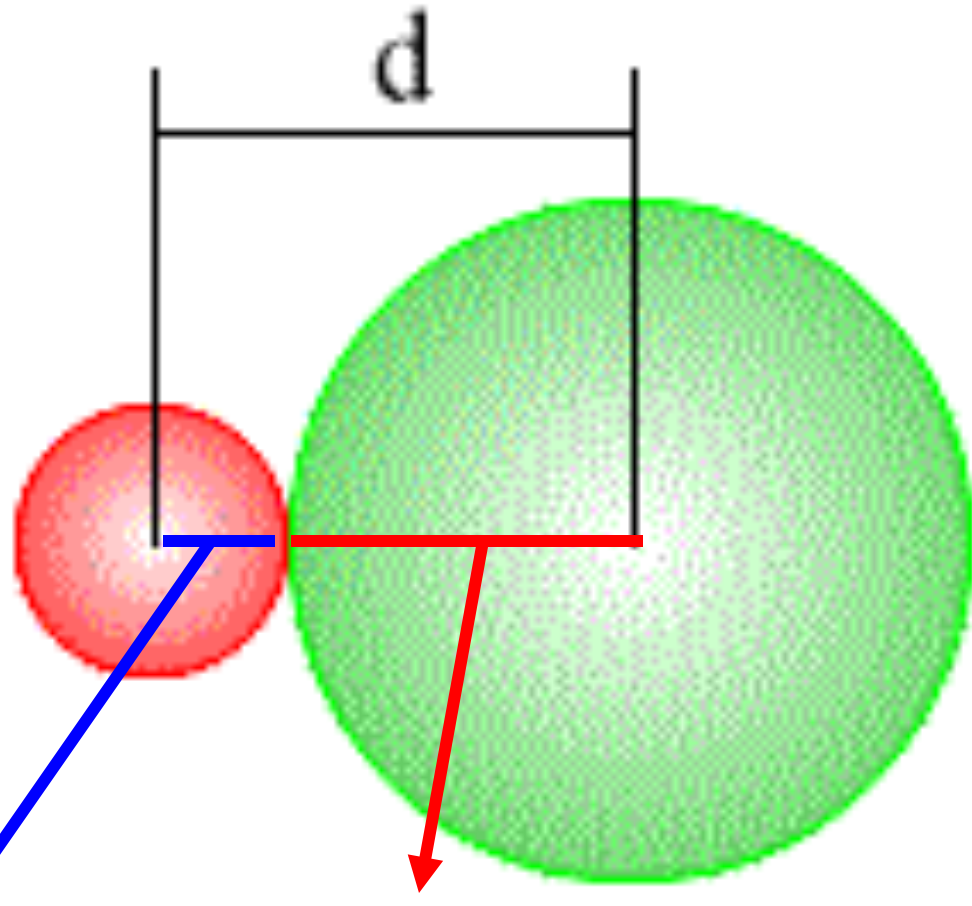
L'ACQUA COME SOLVENTE



Il legame H-O è per circa il 60% covalente. L'ossigeno è fortemente elettronegativo e cerca di attrarre gli elettroni di H. L'ineguale condivisione di elettroni fra H e O causa una carica netta negativa sugli atomi di O dell'acqua, mentre H ha una carica netta positiva. In pratica la molecola H₂O ha una polarità elettrica ed è quindi, detta **POLARE**

Strutture dei cristalli ionici

- Gli ioni che formano un cristallo si aggregano affinché si abbia il "massimo impacchettamento".
- Questa è conseguenza della Legge di Coulomb.
$$F = \frac{e_1 e_2}{r^2}$$
- Gli ioni si arrangiano affinché le distanze interioniche siano minimizzate.
- Assumendo gli ioni come sfere incomprimibili, è possibile usare il concetto di "rapporto del raggio ionico (cat/an)" come una chiave per spiegare le strutture cristalline.



$$D = r(\text{catione}) + r(\text{anione})$$

Numero di Coordinazione

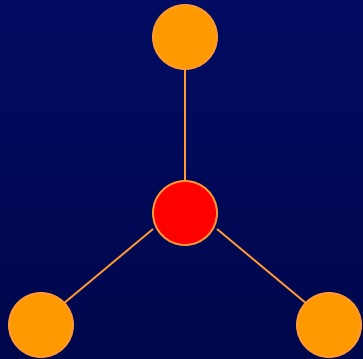
- Numero di coordinazione – Numero di anioni che circondano un dato catione.
- Il numero di coordinazione è deducibile dal rapporto del raggio del catione rispetto a quello dell'anione (R_c/R_a).
- Come il rapporto aumenta, più anioni possono andare a distribuirsi attorno ad un catione.

Numero di coordinazione:

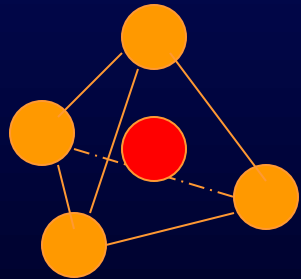
il numero di ioni che un determinato ione di carica opposta riesce a coordinare



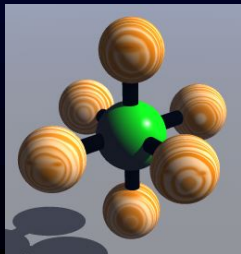
Lineare R_c/R_a
<0.155



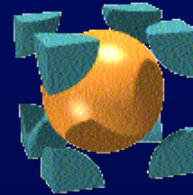
Triagonale planare
0.155-0.225



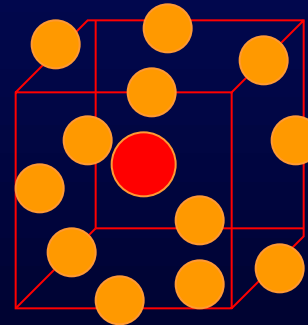
Tetraedrica
0.225-0.414



Ottaedrica
0.414-0.732



Cubica a corpo centrato
0.732-1.000



Cubica a bordo centrato
>1.00



Catione



Anione

L'ENERGIA RETICOLARE

L'energia che tiene l'impalcatura ionica è chiamata *Energia Reticolare*, U_o , e può essere determinata sperimentalmente o calcolata.

U_o è la misura dell'energia liberata come gli ioni in fase gassosa fossero assemblati per formare una struttura cristallina. Un'energia reticolare deve essere sempre esotermica.



Possiamo usare la grandezza degli ioni per capire quale tipo di struttura un solido ionico possa adottare e useremo l'arrangiamento strutturale per determinare l'energia che tiene il solido assieme - L'ENERGIA RETICOLARE, U_o .

Reazioni ENDOTERMICHE: reazioni chimiche dove il contenuto delle energie dei prodotti è maggiore di quello dei reagenti. IL CALORE E' PRESO DAL SISTEMA.

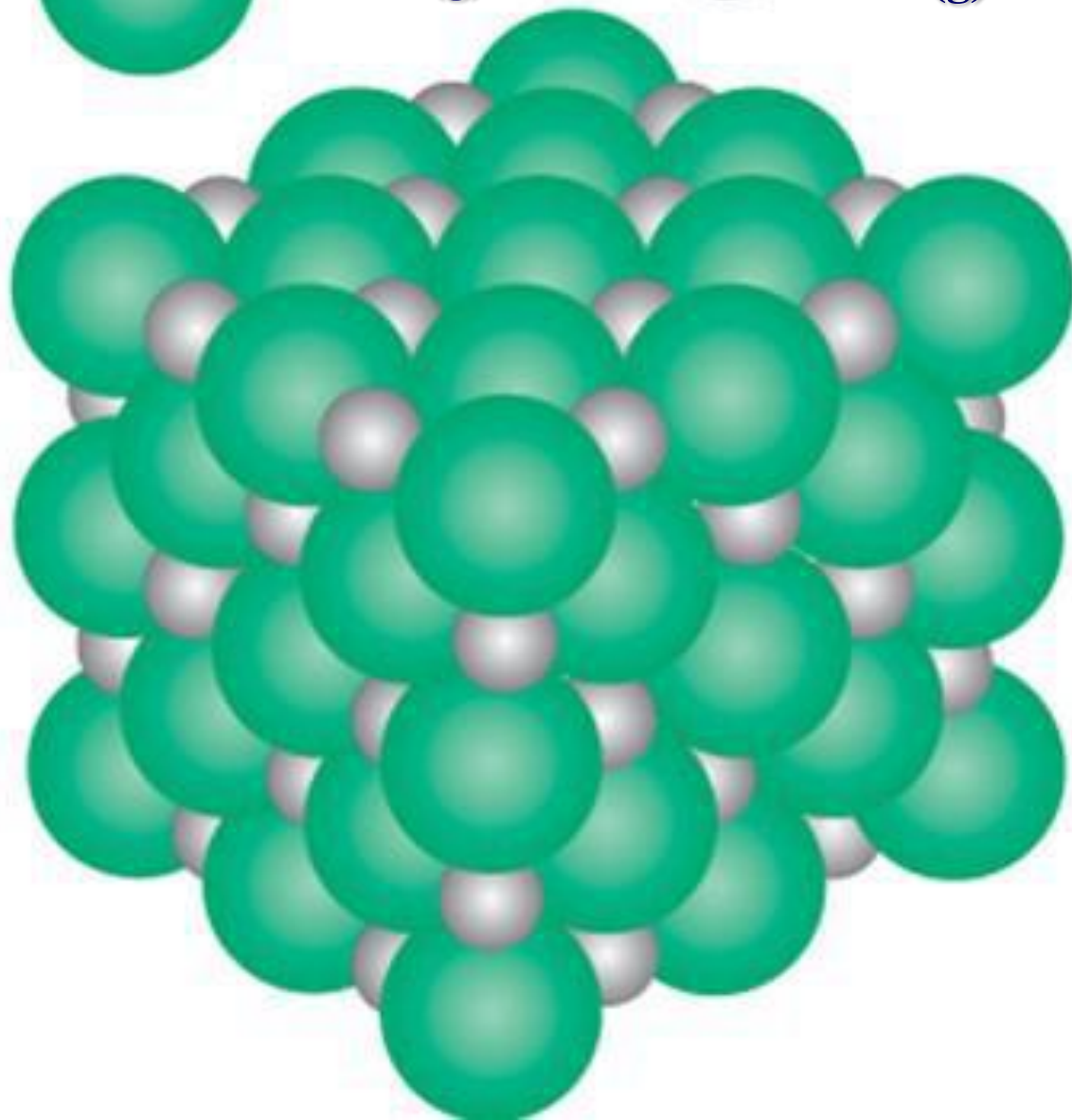
Reazioni ESOTERMICHE: reazioni chimiche dove il contenuto delle energie dei prodotti è minore di quello dei reagenti.; IL CALORE E' CEDUTO AL SISTEMA.



$\text{Cl}^-_{(g)}$



$\text{Na}^+_{(g)}$

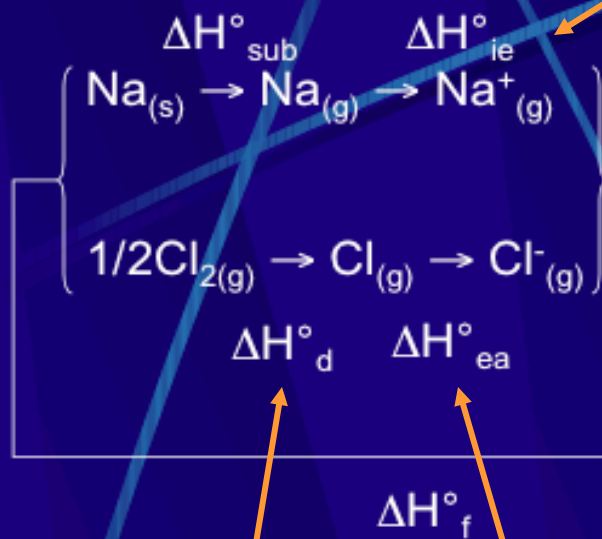


Energia di sublimazione

Energia di ionizzazione

Energia di formazione (ENTALPIA DI FORMAZIONE)

Energia Reticolare, U_o



$$\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_{\text{sub}} + \Delta H^\circ_{\text{ie}} + 1/2 \Delta H^\circ_{\text{d}} + \Delta H^\circ_{\text{ea}} + U_o$$

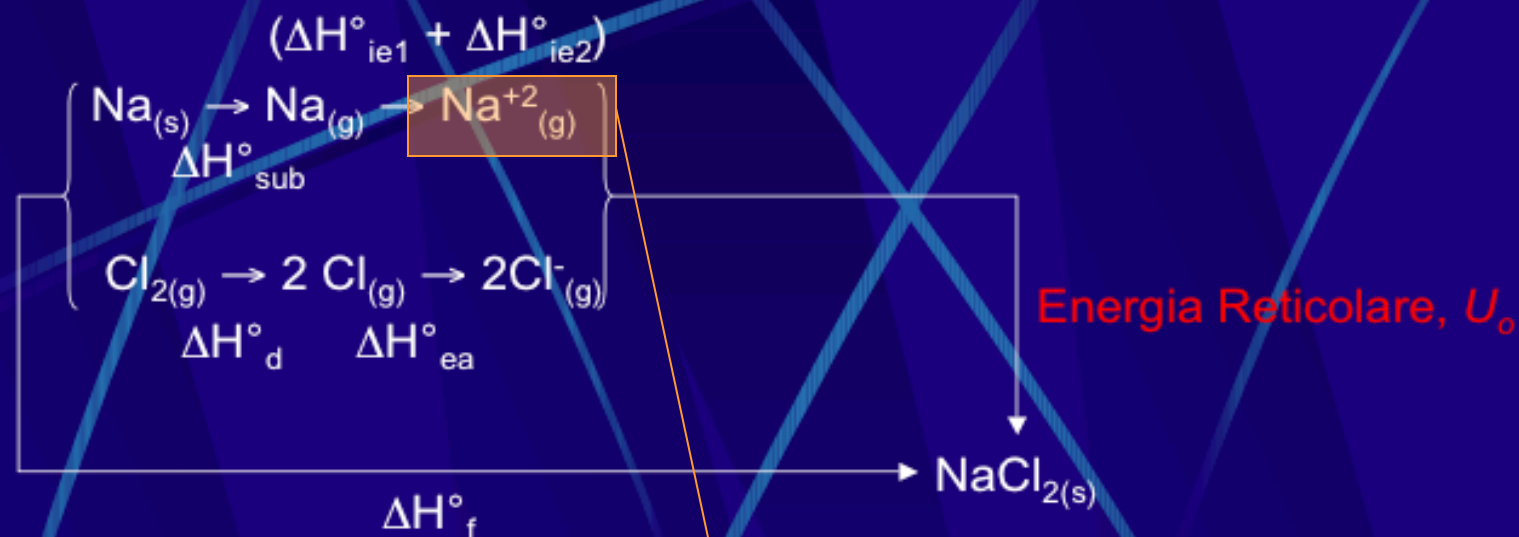
$$-411 = 109 + 496 + 1/2 (242) + (-349) + U_o$$

$$U_o = -788 \text{ kJ/mol}$$

Energia di dissociazione del legame covalente

Energia di ionizzazione

La negatività esprime l'esotermicità



$$\Delta H^\circ_{\text{f}} = \Delta H^\circ_{\text{sub}} + \Delta H^\circ_{\text{ie1}} + \Delta H^\circ_{\text{ie2}} + \Delta H^\circ_{\text{d}} + \Delta H^\circ_{\text{ea}} + U_o$$

$$\Delta H^\circ_{\text{f}} = 109 + 496 + 4562 + 242 + 2 \cdot (-349) + -2180$$

$$\Delta H^\circ_{\text{f}} = +2531 \text{ kJ/mol}$$

Questo mostra che la formazione di NaCl_2 sarebbe fortemente endotermica e sfavorita.

Per i nostri scopi in prima approssimazione possiamo considerare (assumere) che i legami dei vari minerali siano considerati come IONICI.

Su questa base, il lavoro del Goldschmidt (assieme a Pauling) ha permesso di capire le leggi di distribuzione degli elementi chimici.

Il loro punto di vantaggio è stato quello di capire la struttura interna dei cristalli in termini di GRANDEZZA e CARICA degli ioni e che uno ione di un elemento può sostituire lo ione di un altro elemento se GRANDEZZA E CARICA SONO SIMILI.

LE REGOLE DELLA SOSTITUZIONE ISOMORFOGENA DEL GOLDSCHMIDT

Atomi e ioni

Raggi Ionici

Variazioni secondo un gruppo:

Il Raggio Ionico aumenta con Z:

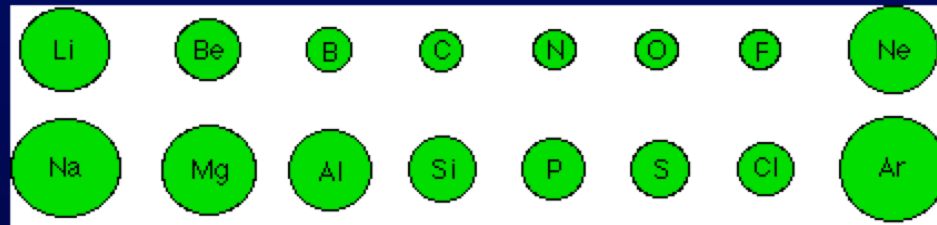


1.12, Ba²⁺ 1.34

Variazioni secondo un periodo:

Il Raggio Ionico diminuisce con Z: N³⁻ 0.97, Mg²⁺ 0.66, Al³⁺ 0.51, Si⁴⁺ 0.48, P⁵⁺ 0.35, S⁶⁺ 0.30

Raggi Ionici in Funzione del Gruppo e del Periodo



30, Mn³⁺ 0.66, Mn⁴⁺ 0.60

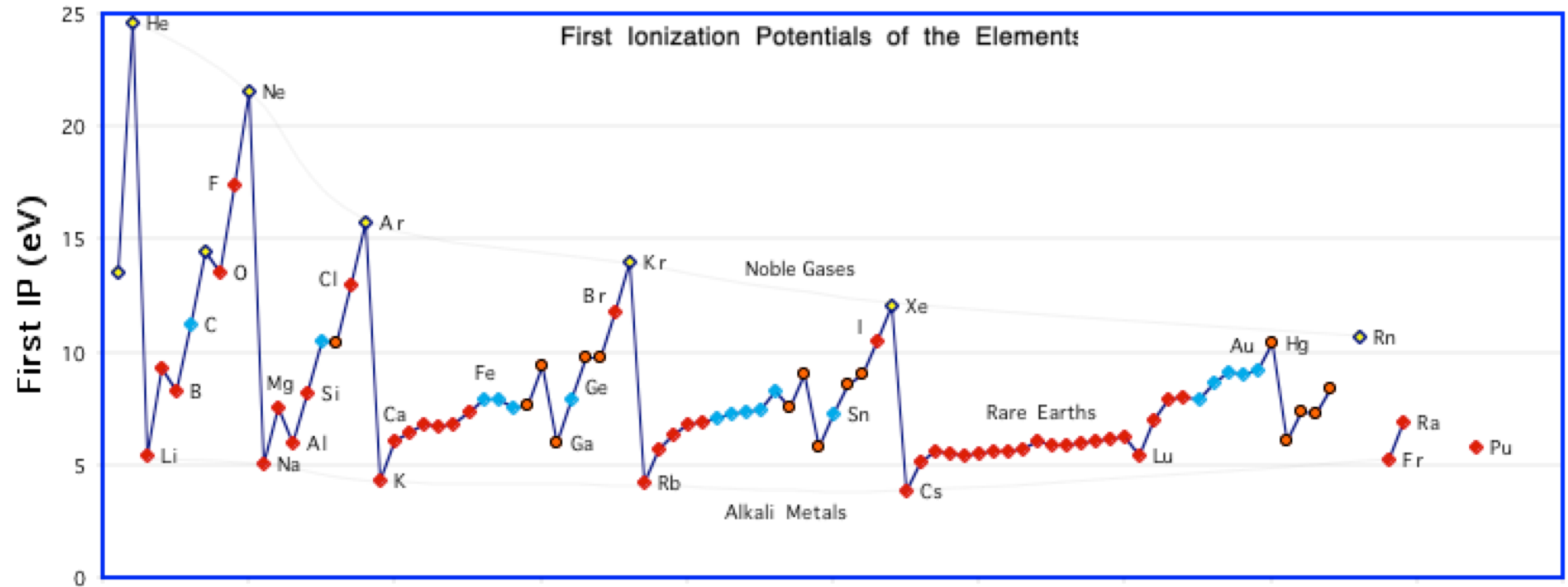
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

UNITA' DI MISURA DEI RAGGI IONICI: Angstrom (Å)

La tendenza di un elemento a formare un certo legame è funzione di due parametri importanti:

1. **Energia di prima ionizzazione:** è l'energia richiesta per rimuovere un elettrone.

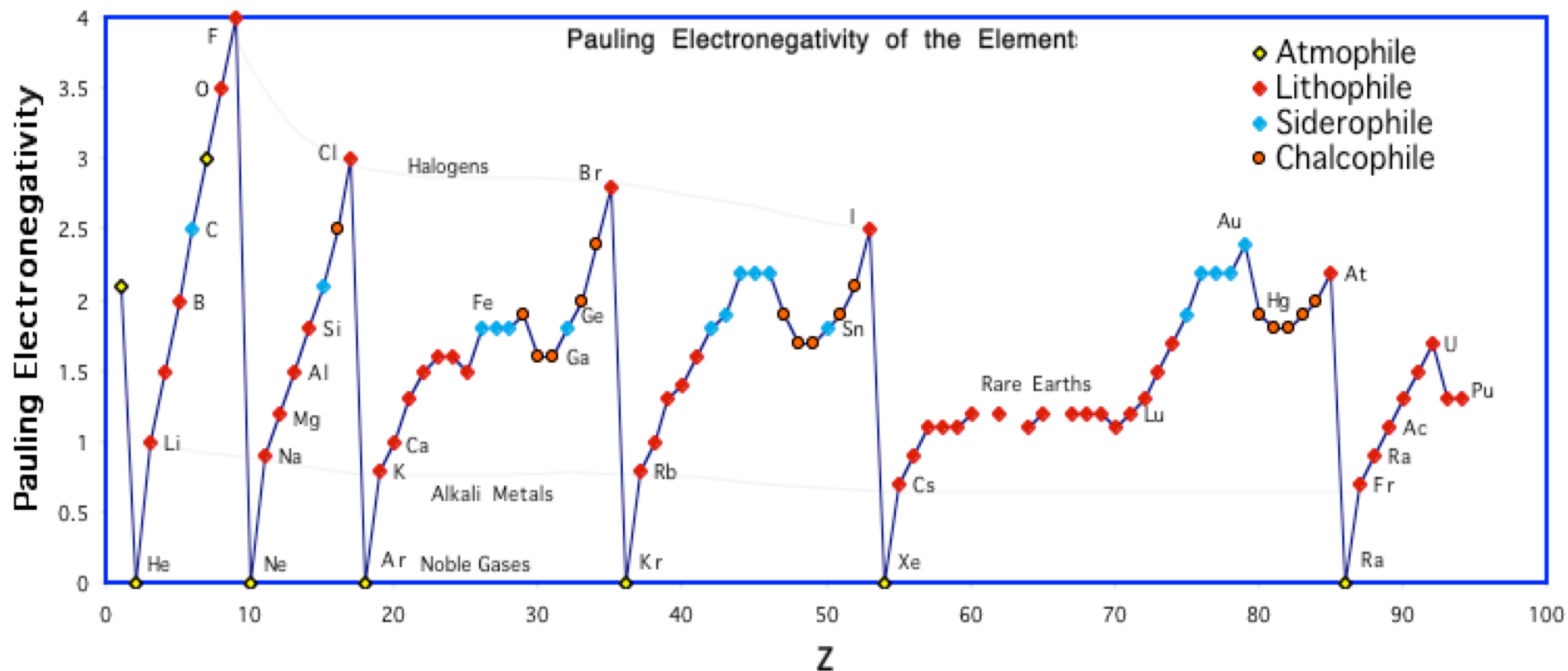
2. **Elettronegatività:** è la misura dell'abilità di un atomo o molecola ad attrarre elettroni;

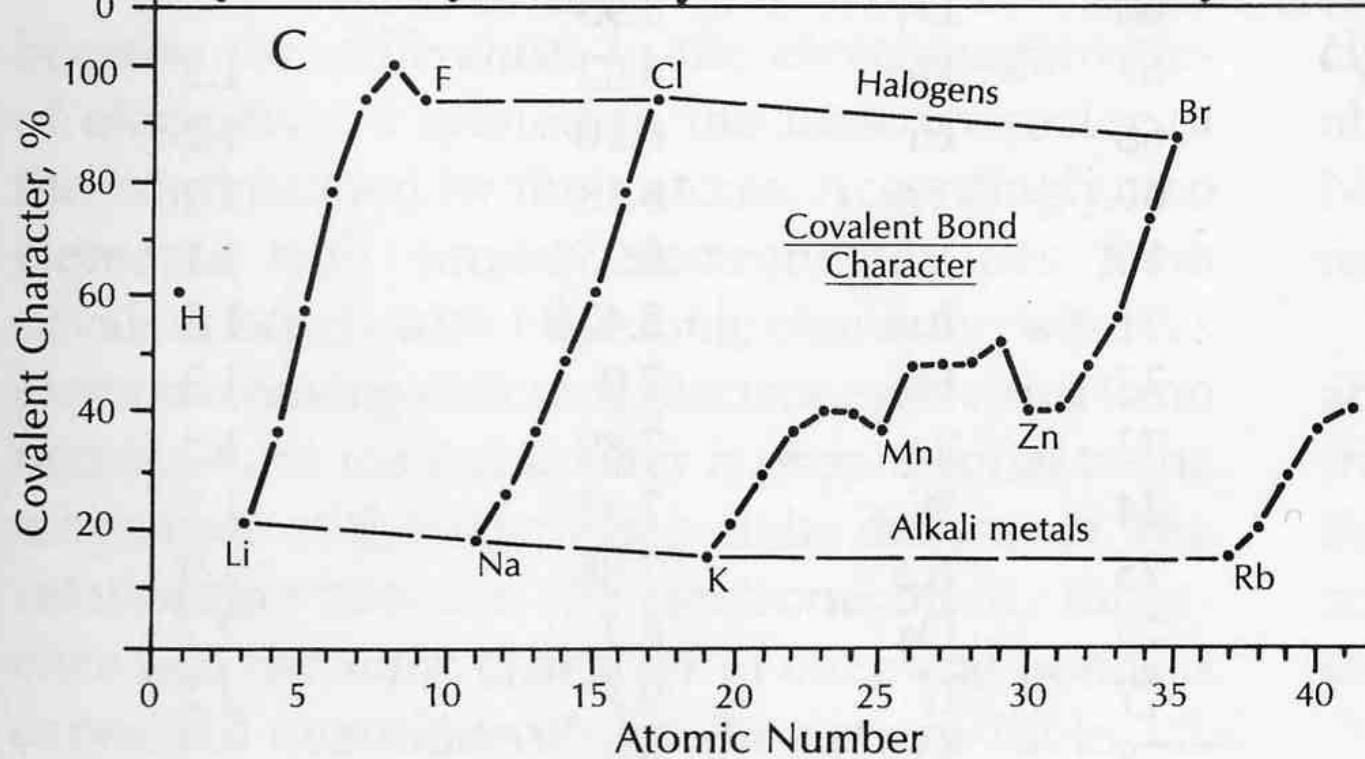


La tendenza di un elemento a formare un certo legame è funzione di due parametri importanti:

1. **Energia di prima ionizzazione:** è l'energia richiesta per rimuovere un elettrone.

2. **Elettronegatività:** è la misura dell'abilità di un atomo o molecola ad attrarre elettroni;





La tendenza a formare legami di natura covalente.

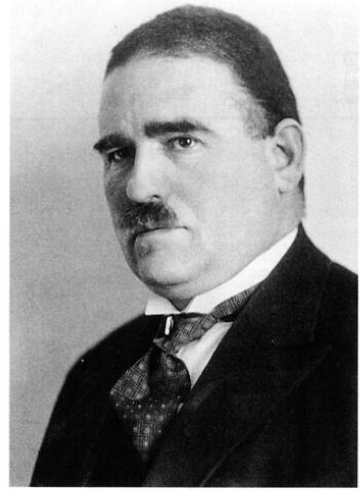


Fig. 1. V.M. Goldschmidt at Göttingen (ca. 1932)

Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947)

L'inventore della Cristallografia

Leggi geochimiche di distribuzione degli elementi

Classificazione geochimica degli elementi



Meteoriti



Fasi metalliche, a solfuri e silicatiche in processi metallurgici



Rocce silicatiche e depositi solfurei nella crosta

Le Regole di Goldschmidt

1. Gli ioni di un elemento possono essere sostituiti da un altro (a parità di carica), quando la differenza fra i loro raggi è <15%
2. La sostituzione di uno ione la cui carica differisce di un'unità rispetto allo ione da sostituire è possibile, fermo restando il mantenimento della neutralità di carica
3. Quando due ioni occupano una posizione particolare nel reticolo cristallino, quello con il POTENZIALE IONICO più alto forma legami più forti con l'anione rispettivo.
4. La **sostituzione isomorfofoga** può essere limitata quando gli ioni competitori hanno differenti elettronegatività e formano legami differenti da quello ionico (modificata da Ringwood...e.g. Na e Cu hanno stessa carica e raggio ionico ma non si sostituiscono)

POTENZIALE IONICO: $PI = \text{carica}/\text{raggio}$

1ª regola

Sostituzione (camuffamento): raggi simili e uguale carica

2ª regola

Sostituzione accoppiata: sostituzione di ioni con carica diversa mantenimento dell'elettroneutralità

Adsorbimento: superfici cariche delle argille

3ª regola

Cattura: ioni con alto PI sono preferiti ad altri perché conferiscono una maggior stabilità reticolare

Ammissione: basso PI ma carica + bassa o + largo r.i.

4ª regola

Elementi minori possono sostituire i maggiori solo se le elettronegatività sono simili

CAMOUFLAGE

- Si ha quando l'elemento minore ha la stessa carica e raggio ionico simile a quello dell'elemento maggiore (stesso potenziale ionico).
- Zr^{4+} (0.80 Å); Hf^{4+} (0.79 Å)
- Hf normalmente non forma minerali propri; è camuffato nello zircone (ZrSiO_4)

Sostituzione accoppiata

Può Si^{4+} essere sostituito da P^{5+} secondo le regole di Goldschmidt?

Regola 1: Quando $\text{CN} = 4$, $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.34 \text{ \AA}$, $r_{\text{P}^{5+}} = 0.25 \text{ \AA}$.
OK?!?

Regola 2: Solo 1 unità di carica di differenza. **OK!**

Regola 3: Potenziale ionico (Si^{4+}) = $4/0.34 = 11.76$;
Potenziale ionico (P^{5+}) = $5/0.25 = 20$. **OK!**

Regola 4: $\chi_{\text{Si}} = 1.8$; $\chi_{\text{P}} = 2.1$. **OK!**

Sostituzione accoppiata

Può Th^{4+} sostituire Ce^{3+} nella monazite (CePO_4)?

Regola 1: Quando $\text{CN} = 9$, $r_{\text{Th}^{4+}} = 1.17 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ce}^{3+}} = 1.23 \text{ \AA}$. **OK!**

Regola 2: Solo 1 unità di carica di differenza. **OK!**

Regola 3: Potenziale ionico (Th^{4+}) = $4/1.17 = 3.42$;
potenziale ionico (Ce^{3+}) = $3/1.23 = 2.44$, quindi Th^{4+}
è preferito!

Regola 4: $\chi_{\text{Th}} = 1.3$; $\chi_{\text{Ce}} = 1.1$. **OK!**

Ma dobbiamo avere una sostituzione completa per mantenere la neutralità:



Altri esempi di sostituzione accoppiata

Plagioclasio: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$



Oro e arsenico nella pirite (FeS_2):



REE e Na nell'apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$):



Le Terre Rare

	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	132.91	137.33	138.91	178.49	180.95	183.84	186.21	190.23	192.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.2	208.98	(209)	(210)	(222)
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						
	(223)	(226)	(227)	(261.1)	(262.1)	(263.1)	(262.1)	(265.1)	(266.1)	(269)	(272)	(277)						

	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Lanthanide Series	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	140.12	140.91	144.24	(144.9)	150.36	151.97	157.25	158.93	162.5	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

$^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}$ per decadimento α

$$\lambda = 6.54 \times 10^{-13} \text{ a}^{-1} \quad (T_{1/2} \text{ 106 Ga})$$

- L'equazione di riferimento è al ^{144}Nd non-radiogenico
- $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_0 + (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}) (e^{\lambda t} - 1)$

Cosa sono le Terre Rare?

Rare Earth Elements

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

Lanthanides

Y
39

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	An	Lr															

Table 1. Names and symbols of the REE:

La	lanthanum	Tb	terbium
Ce	cerium	Dy	dysprosium
Pr	praseodymium	Ho	holmium
Nd	neodymium	Er	erbium
Pm	promethium	Tm	thulium
Sm	samarium	Yb	ytterbium
Eu	europium	Lu	lutetium
Gd	gadolinium	Y	yttrium

Le REE sono uno dei gruppi di elementi in traccia più importanti per lo studio delle rocce ignee, sedimentarie e metamorfiche.

Table 4.4 The rare earth elements

Atomic number	Name	Symbol	Ionic radius for eight-fold coordination *	
57	Lanthanum	La	La ³⁺	1.160
58	Cerium	Ce	Ce ³⁺ Ce ⁴⁺	1.143 0.970
59	Praesodymium	Pr	Pr ³⁺	1.126
60	Neodymium	Nd	Nd ³⁺	1.109
61	Promethium	Pm	Not naturally occurring	
62	Samarium	Sm	Sm ³⁺	1.079
63	Europium	Eu	Eu ³⁺ Eu ²⁺	1.066 1.250
64	Gadolinium	Gd	Gd ³⁺	1.053
65	Terbium	Tb	Tb ³⁺	1.040
66	Dysprosium	Dy	Dy ³⁺	1.027
67	Holmium	Ho	Ho ³⁺	1.015
68	Erbium	Er	Er ³⁺	1.004
69	Thulium	Tm	Tm ³⁺	0.994
70	Ytterbium	Yb	Yb ³⁺	0.985
71	Lutetium	Lu	Lu ³⁺	0.977
39	Yttrium	Y	Y ³⁺	1.019

LREE

MREE

HREE

* From Shannon (1976), in Ångstroms (10⁻¹⁰ m).

Ca: 0.99

Sono tutte +3 (salvo Eu (+2) e Ce (+4)), e diminuiscono il loro raggio ionico all'aumentare di Z ("contrazione lantanidica")

ENERGY PRODUCTION



Petroleum Refining

La

High-Powered Electric Motors

Nd Dy Tb

New Generation Vehicles

La

ENERGY REDUCTION



UV Filters in Glass

Ce

Reducing Fuel Consumption

Nd

Lighter Vehicles - Improved performance

Dy

ENERGY EFFICIENCY



New Generation Vehicles

Nd Sm

Rechargeable Batteries

La

Energy-Efficient Lighting

Pr Eu

LIFESTYLE



Colour Screen LCDs/PDPs

Eu Tb Y

Components to Hardware

Nd

Medical Services

Nd Gd

Medical Services

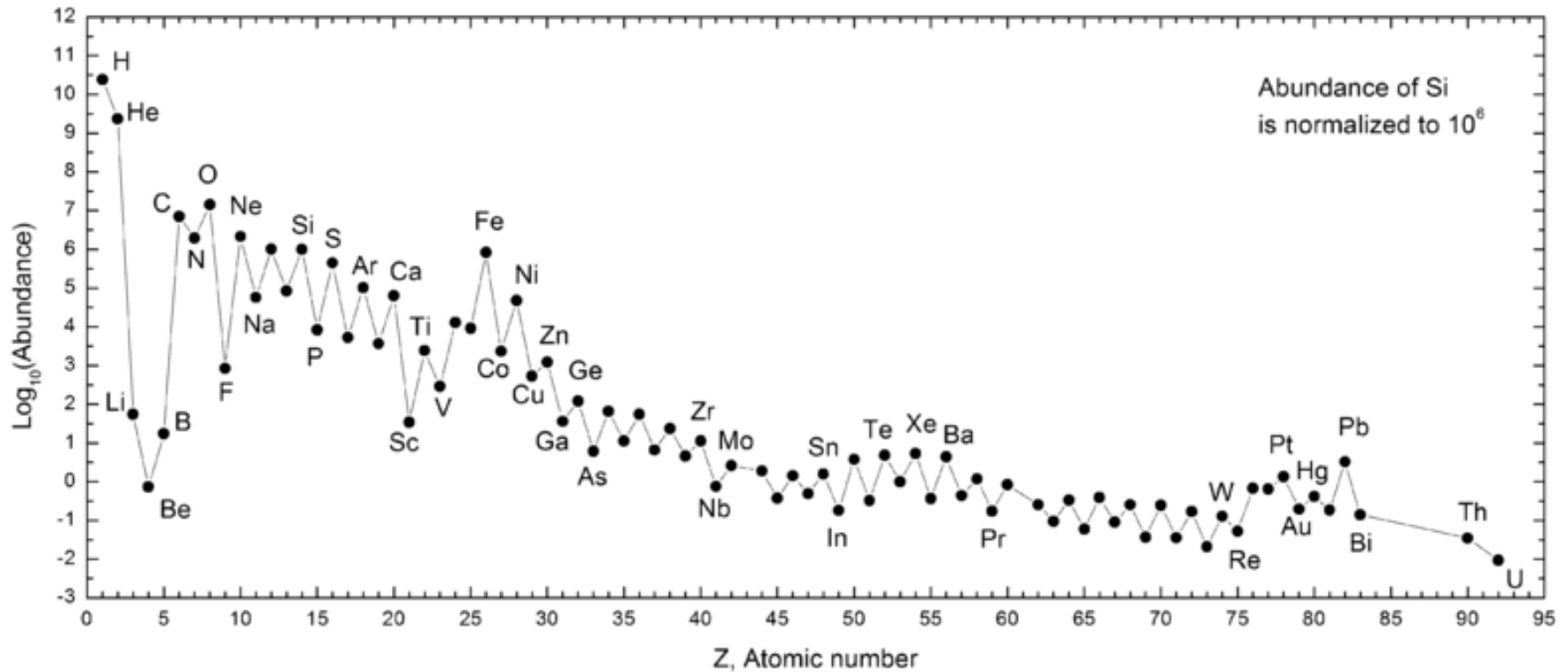
Ce

La (Lanthanum) Nd (Neodymium) Dy (Dysprosium) Tb (Terbium)
Ce (Cerium) Sm (Samarium) Pr (Praseodymium) Eu (Europium)
Y (Yttrium) Gd (Gadolinium)

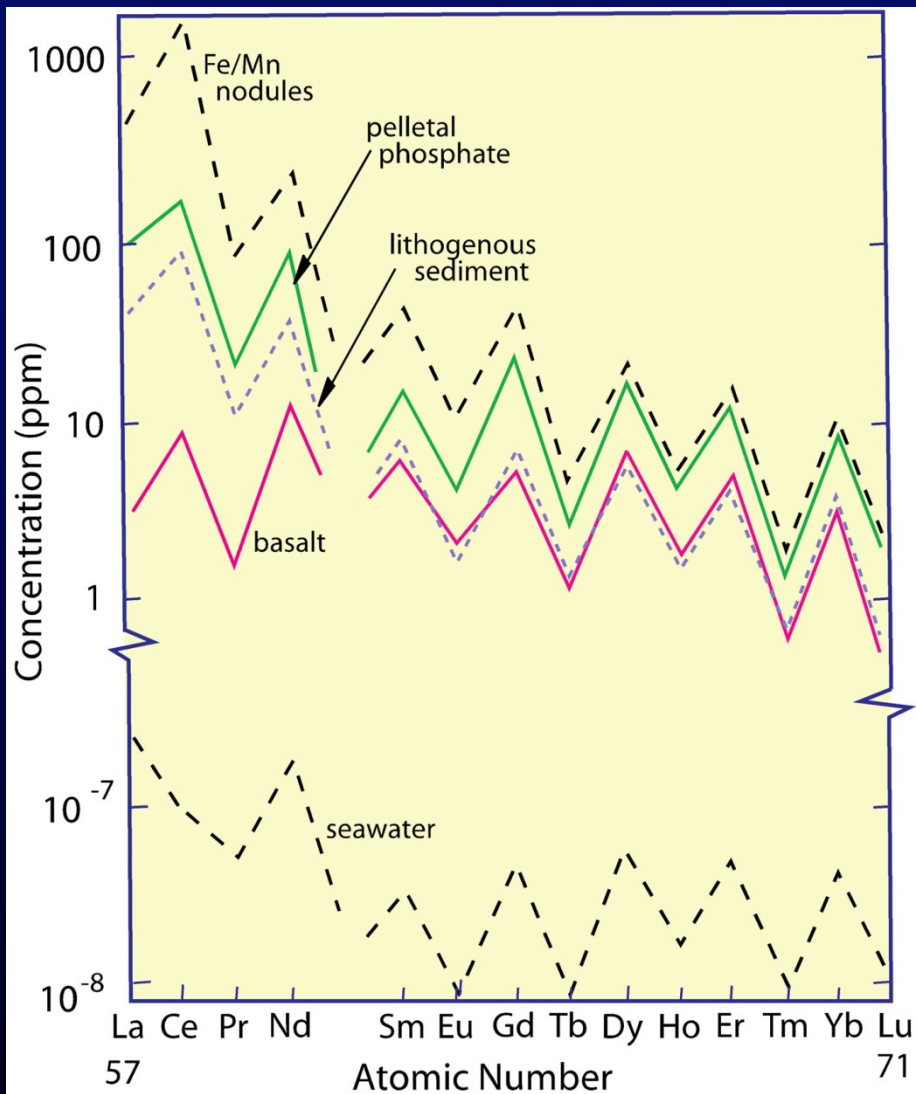
A table listing the seventeen rare earth elements, their atomic number and symbol, the etymology of their names, and their main usages (see also Applications of lanthanides) is provided here. Some of the rare earth elements are named after the scientists who discovered or elucidated their elemental properties, and some after their geographical discovery.

Z	Symbol	Name	Etymology	Selected applications
21	SC	<u>Scandium</u>	from <u>Latin</u> Scandia (Scandinavia).	Light <u>aluminium-scandium alloys</u> for aerospace components, additive in <u>metal-halide lamps</u> and <u>mercury-vapor lamps</u> , radioactive tracing agent in oil refineries
39	Y	<u>Yttrium</u>	after the village of <u>Ytterby, Sweden</u> , where the first rare earth ore was discovered.	<u>Yttrium aluminium garnet (YAG) laser</u> , yttrium vanadate (YVO ₄) as host for europium in TV red phosphor, <u>YBCO high-temperature superconductors</u> , <u>yttria-stabilized zirconia (YSZ)</u> , <u>yttrium iron garnet (YIG) microwave filters</u> , energy-efficient light bulbs, ^[5] <u>spark plugs</u> , gas mantles, additive to steel
57	LA	<u>Lanthanum</u>	"lanthanein", meaning to be hidden.	High <u>refractive index</u> and alkali-resistant glass, flint, hydrogen storage, battery-electrodes, <u>camera lenses</u> , <u>fluid catalytic cracking catalyst</u> for oil refineries
58	CE	<u>Cerium</u>	<u>Ceres</u> , named after the Roman goddess of agriculture.	Chemical <u>oxidizing agent</u> , polishing powder, yellow colors in glass and ceramics, catalyst for <u>self-cleaning ovens</u> , <u>fluid catalytic cracking catalyst</u> for oil refineries, <u>ferrocium</u> flints for lighters
58	PR	<u>Praseodymium</u>	"prasios", meaning leek-green, and "didymos", meaning twin.	<u>Rare-earth magnets</u> , <u>lasers</u> , core material for <u>carbon arc lighting</u> , colorant in <u>glasses</u> and <u>enamels</u> , additive in <u>didymium glass</u> used in <u>welding goggles</u> , <u>ferrocium firesteel (flint) products</u> .
60	ND	<u>Neodymium</u>	from the Greek "neos", meaning new, and "didymos", meaning twin.	<u>Rare-earth magnets</u> , <u>lasers</u> , violet colors in glass and ceramics, <u>didymium glass</u> , <u>ceramic capacitors</u>

Z	Symbol	Name	Etymology	Selected applications
61	PM	Promethium	after the TitanPrometheus, who brought fire to mortals.	Nuclear batteries
62	SM	Samarium	after mine official,Vasili Samarsky-Bykhovets.	Rare-earth magnets, lasers, neutron capture, masers
63	EU	Europium	after the continent of Europe.	Red and blue phosphors, lasers, mercury-vapor lamps, fluorescent lamps, NMR relaxation agent
64	GD	Gadolinium	after Johan Gadolin (1760–1852), to honor his investigation of rare earths.	Rare-earth magnets, high refractive index glass or garnets, lasers, X-ray tubes,computer memories, neutron capture, MRI contrast agent, NMR relaxation agent, magnetostrictive alloys such as Galfenol , steel additive
65	TB	Terbium	after the village of Ytterby, Sweden.	Green phosphors, lasers, fluorescent lamps, magnetostrictive alloys such as Terfenol-D
66	DY	Dysprosium	from the Greek "dysprositos", meaning hard to get.	Rare-earth magnets, lasers, magnetostrictive alloys such as Terfenol-D
67	HO	Holmium	Latin, "Holmia", native city of one of its discoverers.	Lasers, wavelength calibration standards for optical spectrophotometers, magnets
68	ER	Erbium	after the village of Ytterby, Sweden.	Infrared lasers, vanadium steel, fiber-optic technology
69	TM	Thulium	after the mythological northern land of Thule.	Portable X-ray machines, metal-halide lamps, lasers
70	YB	Ytterbium	after the village of Ytterby, Sweden.	Infrared lasers, chemical reducing agent, decoy flares, stainless steel, stress gauges, nuclear medicine
71	LU	Lutetium	after Lutetia , the city which later became Paris .	Positron emission tomography – PET scan detectors, high refractive index glass, lutetium tantalate hosts for phosphors



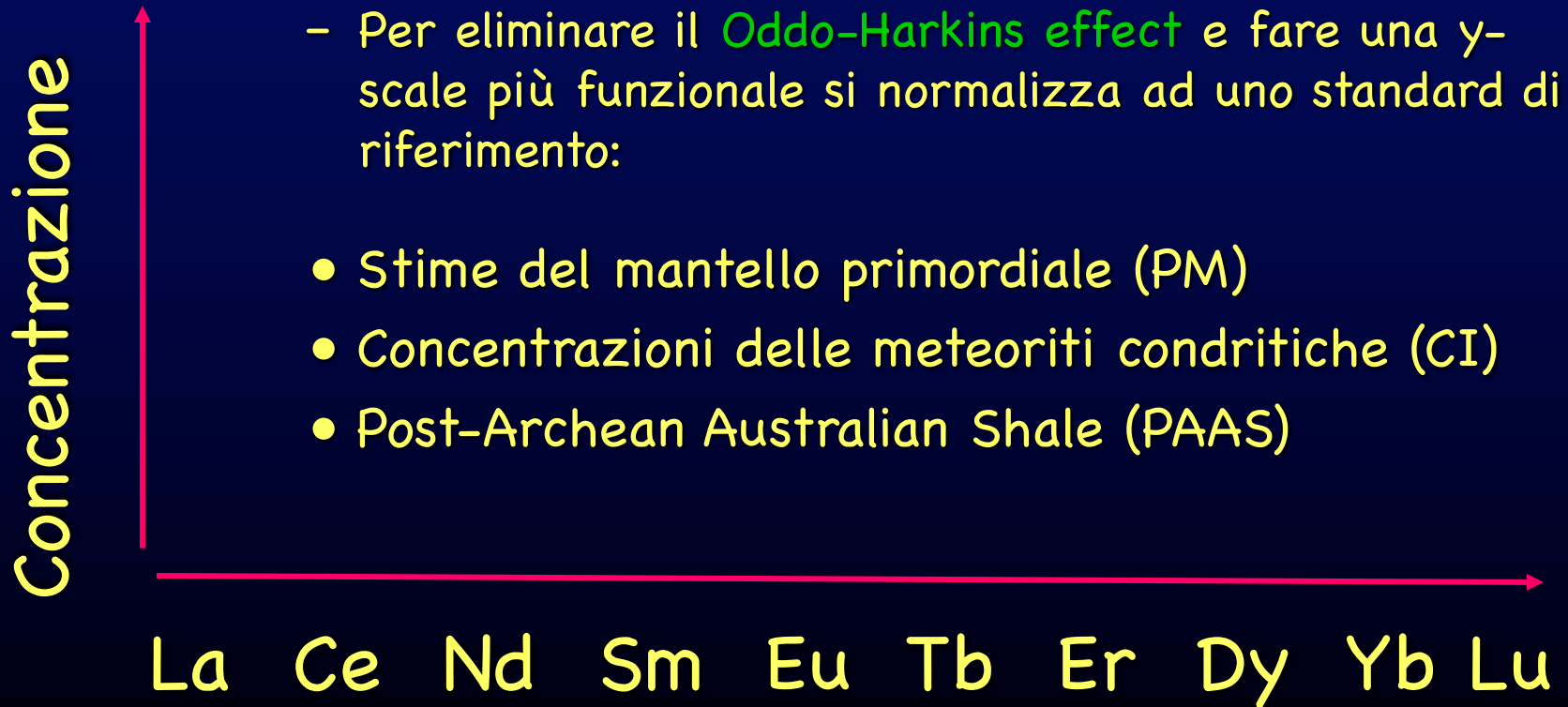
Elementi con numero atomico dispari sono meno abbondanti degli elementi con numero atomico pari. Questo porta ad un andamento (pattern) a denti di sega in un diagramma abbondanza elemento vs. numero atomico.



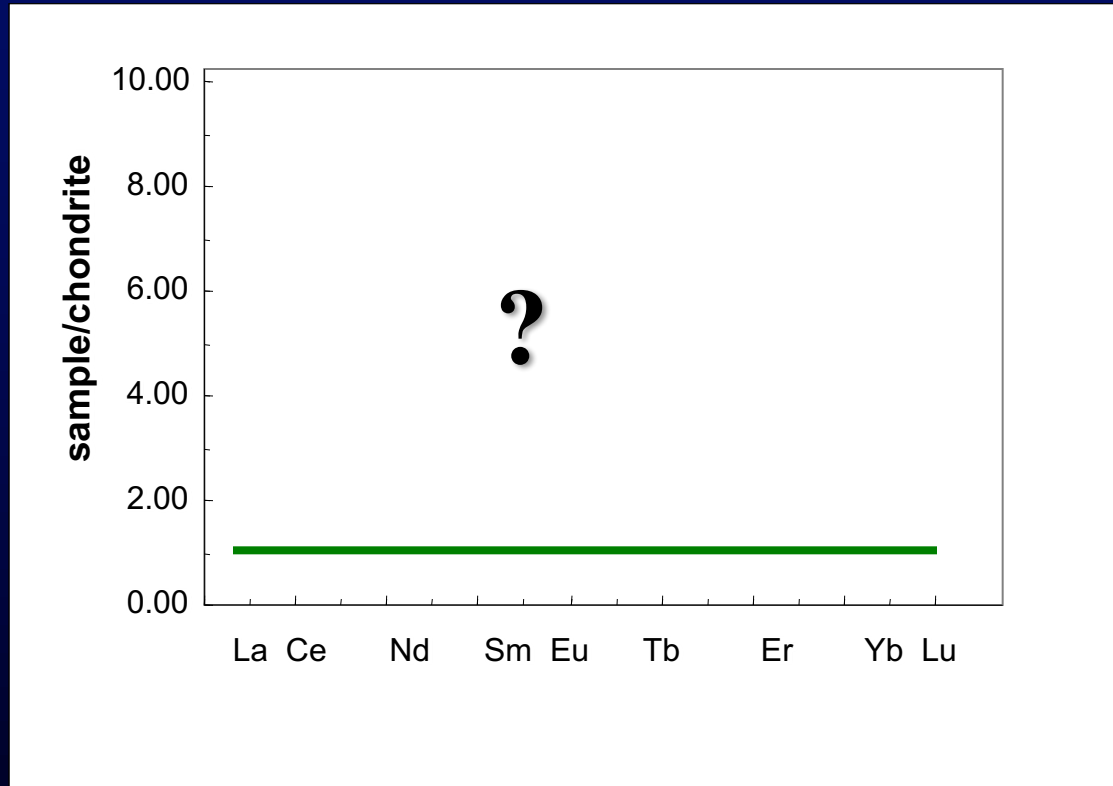
Tale andamento si osserva anche per gli elementi delle Terre Rare.

Diagrammi con REE

Diagrammi di concentrazione vs. Z. Il grado di compatibilità aumenta da sinistra verso destra.



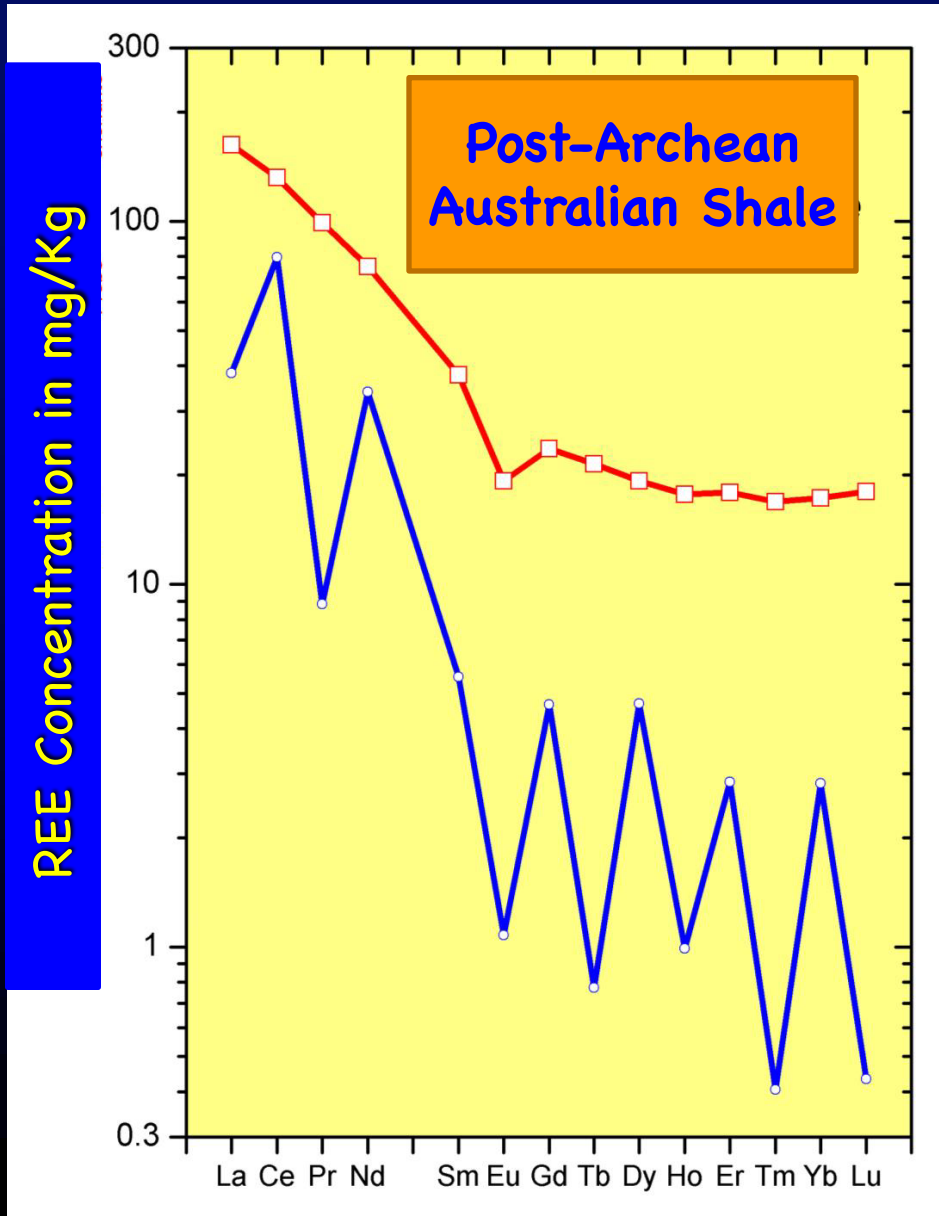
Come sarà un diagramma delle REE (REE pattern) per una condrite/primitive mantle/PAAS?



La_N
 $(La/Ce)_N$
 $(La/Yb)_N$

Si utilizza la condrite perché rappresenta campioni non frazionati del sistema solare o il PM (mantello primitivo) o il PAAS (per i sedimenti). Inoltre: a) la normalizzazione annulla l'effetto Oddo-Harkins; b) permette di evidenziare fenomeni di frazionamento rispetto al CI, PM o PAAS.

Effetto della normalizzazione

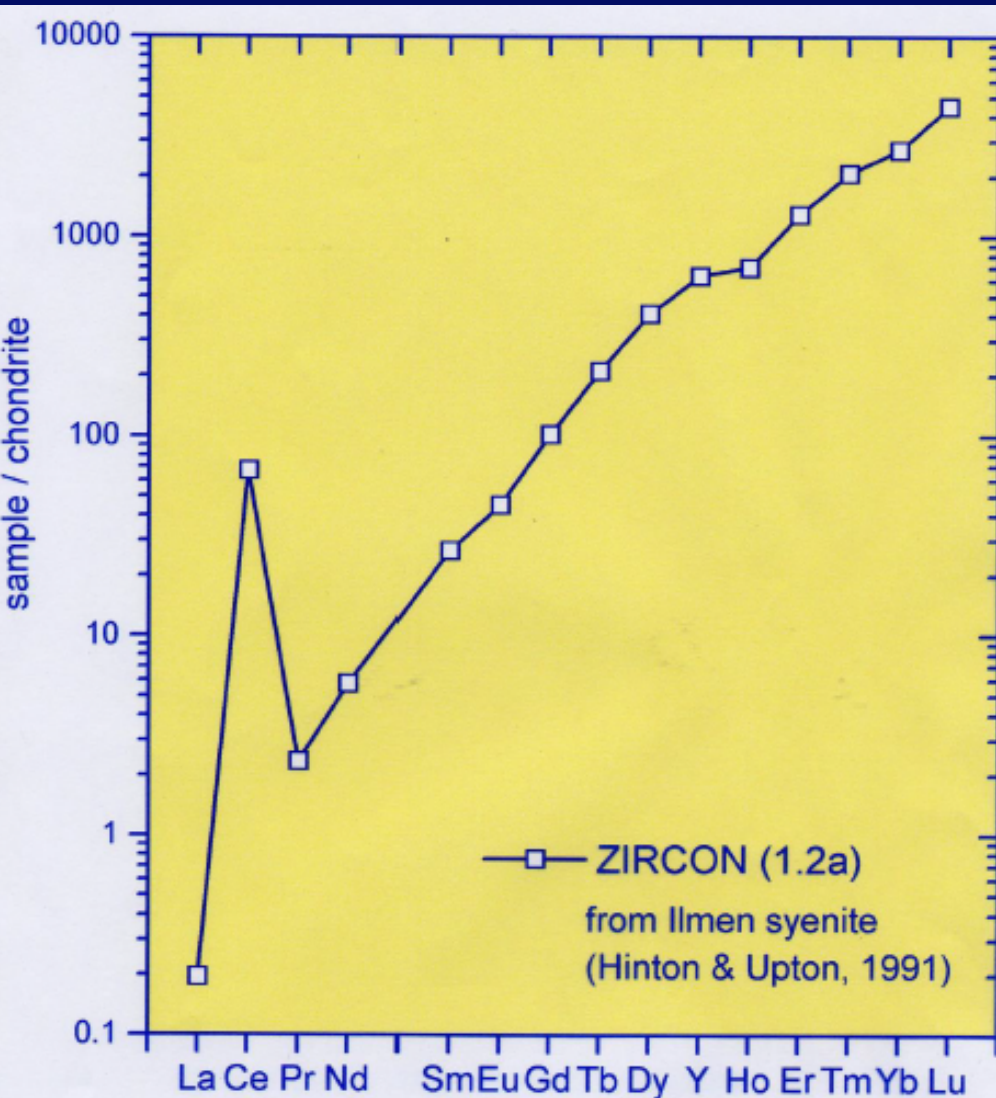


REE Concentration normalised to chondrite

La normalizzazione alla condrite smussa il pattern a dente di sega e rende possibile notare l'arricchimento, ad esempio, delle argille nelle LREE e mostra una anomalia negativa di Eu.

PM
CI
PAAS

Anomalia positiva di Ce nello Zircone



La struttura dello zircon favorisce l'incorporamento delle HREE, comunemente associata alla sostituzione accoppiata



Il Ce^{3+} è troppo grosso per entrare nella struttura ma come Ce^{4+} è molto simile all'Yb.

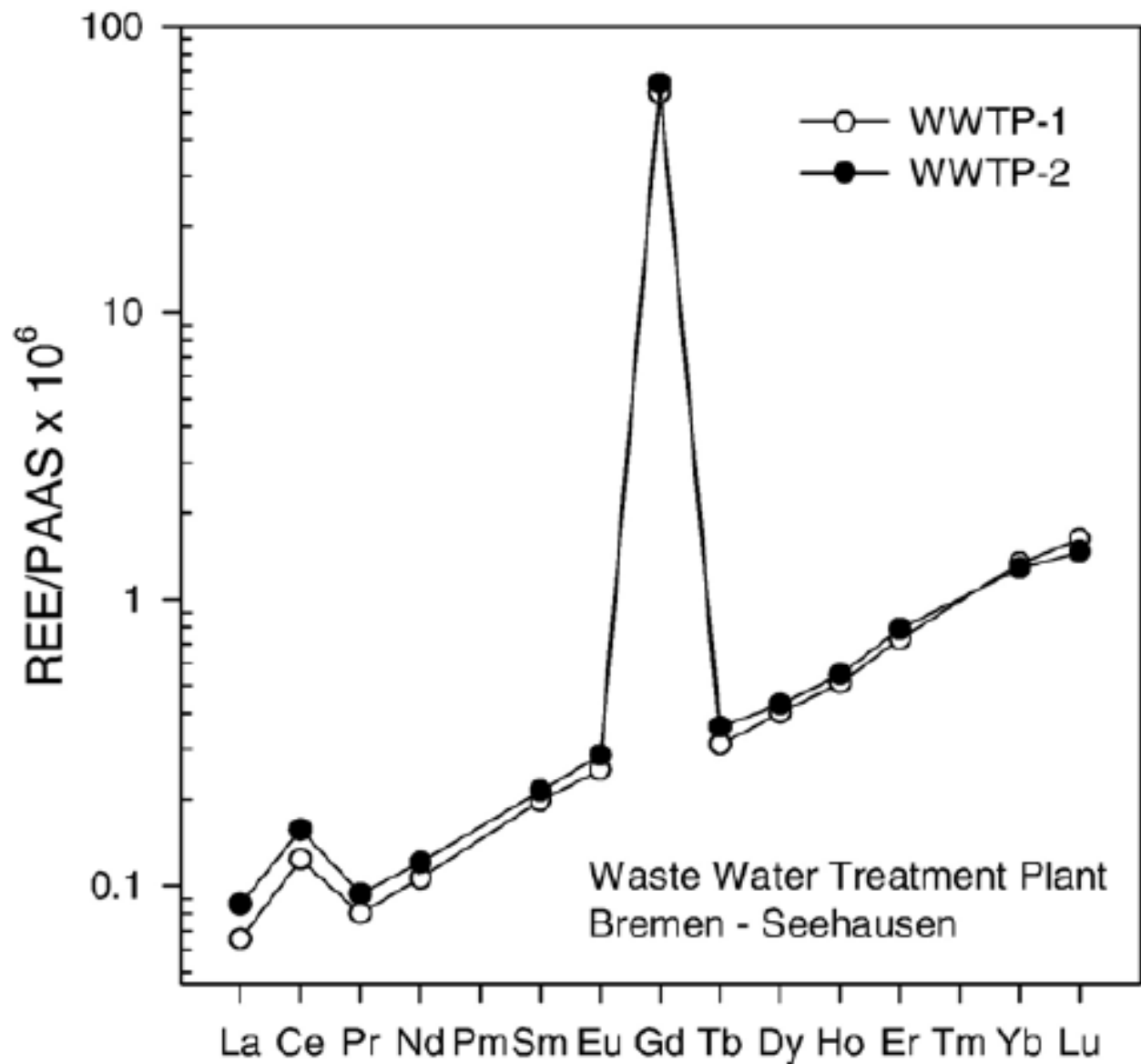


Fig. 6. REE_{SN} pattern of the discharge into the Weser River from the waste water treatment plant at Bremen–Seehausen. Note the very large anthropogenic positive Gd anomaly that results from Gd-based contrast agents used in magnetic resonance imaging.

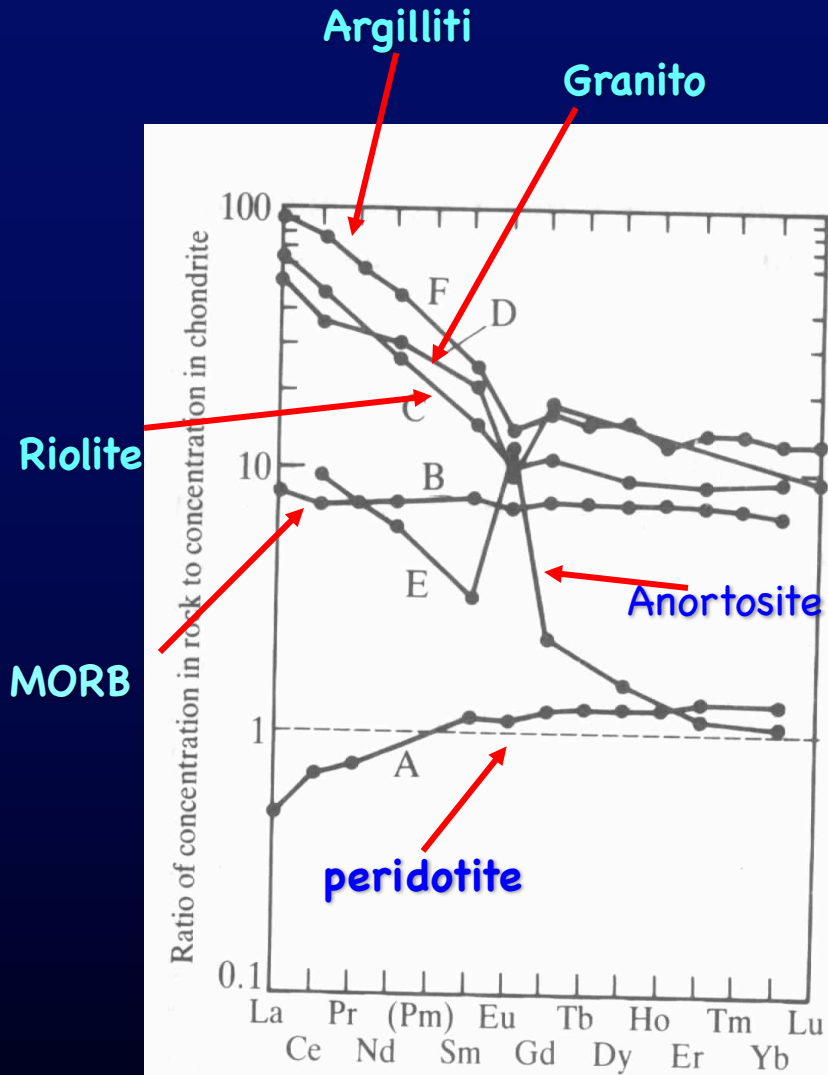
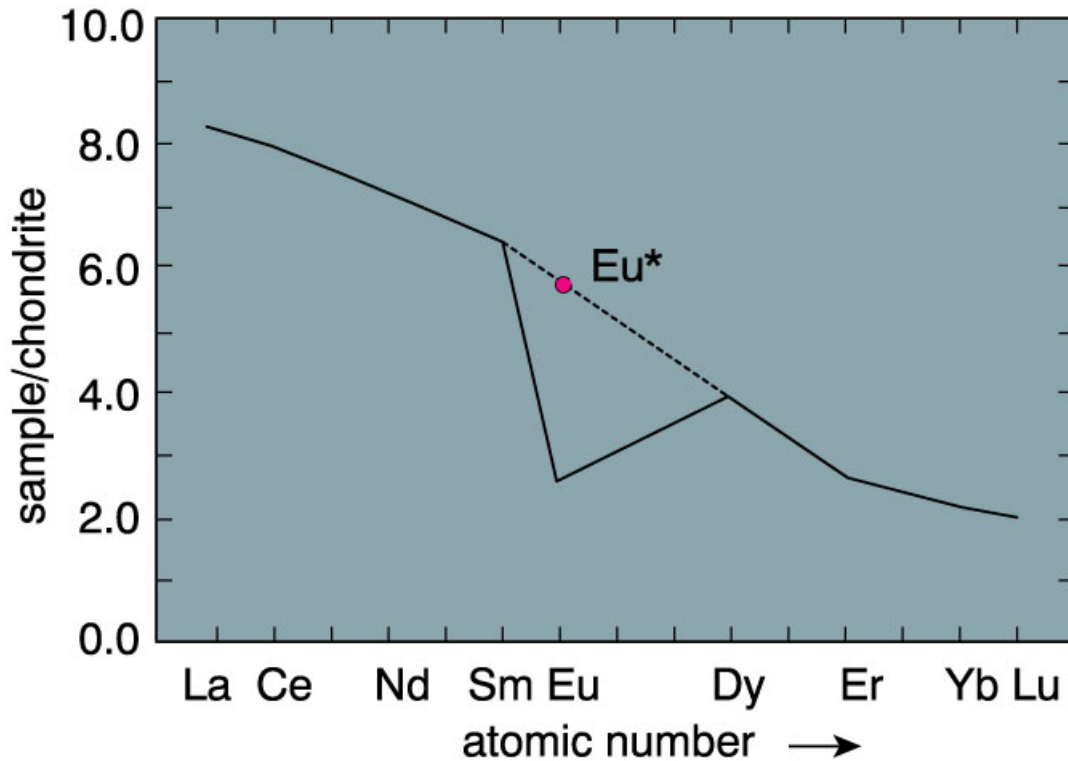


FIGURE 20-2

Chondrite-normalized rare-earth analyses for six rock samples. Each point is the ratio of the concentration of a rare-earth element to the concentration of the same element in an average chondrite meteorite. Rocks and sources: A: *Peridotite* xenolith from lava flow. Jagoutz, E.: *Proc. Lunar and Planetary Conference*, vol. 10, p. 2031, 1979. B: *Mid-ocean ridge basalt*. Langmuir, C. H., J. F. Bender, A. E. Bence, G. N. Hanson, and S. R. Taylor: *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 36, p. 133, 1977. C: *Rhyolite*. Jahn, B. M., A. Y. Glikson, J. J. Peucat, and A. H. Hickman: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 45, p. 1633, 1981. D: *Granite*. Shaw, S. E., and R. H. Flood: *Jour. Geophys. Research*, vol. 86, p. 10,530, 1981. E: *Anorthosite*. Simmons, E. C., and G. N. Hanson: *Contrib. Mineralogy and Petrology*, vol. 66, p. 119, 1978. F: *North American shales*. Haskin, L. A., M. A. Haskin, F. A. Frey, and T. R. Wildman, in Ahrens, L. A., ed.: *Origin and Distribution of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1968, p. 899.

- Anomalia in Europio quando il plagioclasio è
 - Un fenocristallo (cristallizzazione frazionata)
 - o
 - Un solido residuale nella sorgente



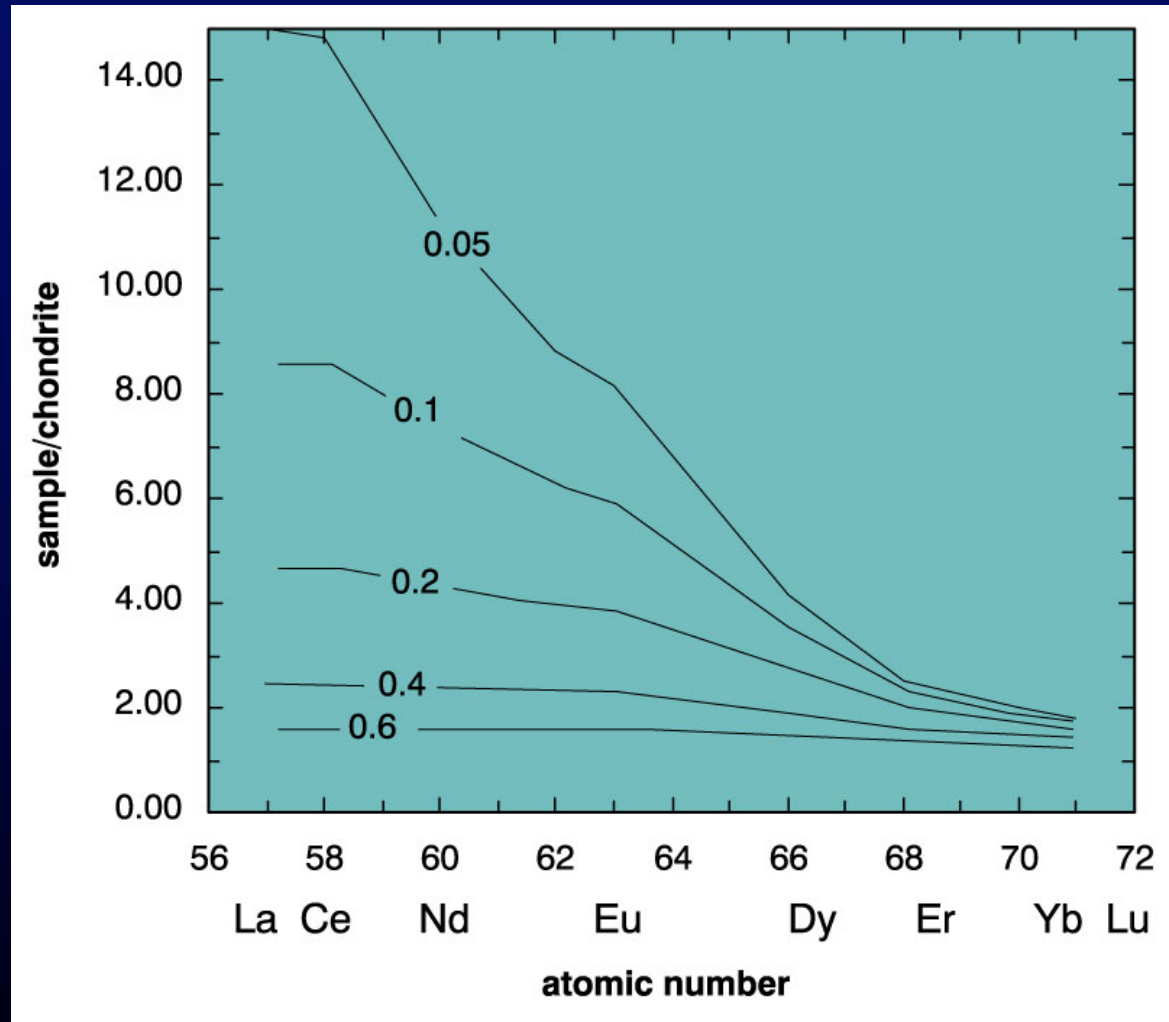
REE diagram for a hypothetical lherzolite with 20% plagioclase, resulting in a pronounced negative Europium anomaly when melts are extracted

Esprime la misura dell'anomalia →

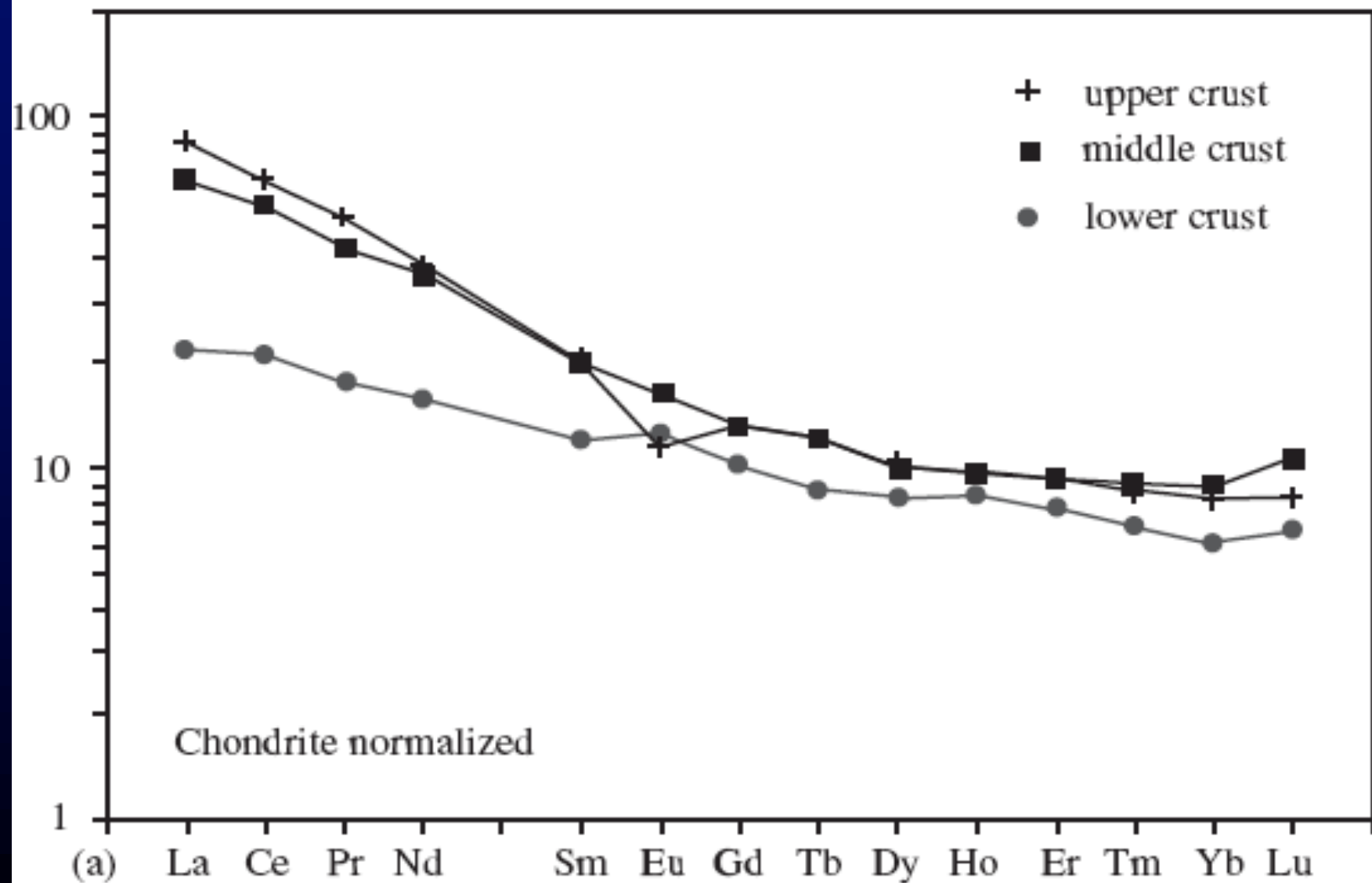
$$\frac{Eu}{Eu^*} = \frac{Eu_N}{\frac{1}{2} (Sm_N + Gd_N)}$$

Terre Rare

Concentrazioni delle REE normalizzate alla condrite per fusi prodotti a vari valori di F via melting di una lherzolite a granato



<-- Incompatibilità crescente



1ª regola

Sostituzione (camuffamento): raggi simili e uguale carica

2ª regola

Sostituzione accoppiata: sostituzione di ioni con carica diversa mantenimento dell'elettroneutralità

Adsorbimento: superfici cariche delle argille

3ª regola

Cattura: ioni con alto PI sono preferiti ad altri perché conferiscono una maggior stabilità reticolare

Ammissione: basso PI ma carica + bassa o + largo r.i.

4ª regola

Elementi minori possono sostituire i maggiori solo se le elettronegatività sono simili

CATTURA

- Si ha quando un elemento minore entra in un cristallo preferenzialmente all'elemento maggiore perchè ha un potenziale ionico più alto dell'elemento maggiore stesso.
- Esempio, K-feldspato cattura Ba^{2+} (1.44 Å; $Z/r = 1.39$) o Sr^{2+} (1.21 Å; $Z/r = 1.65$) al posto di K^+ (1.46 Å, $Z/r = 0.68$).
- Richiede una sostituzione accoppiata per bilanciare la carica: $\text{K}^+ + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+} (\text{Ba}^{2+}) + \text{Al}^{3+}$

Ammissione

- Coinvolge l'ingresso di uno ione "estraneo" con un potenziale minore di quello dell'elemento maggiore.
- Esempio Rb^+ (1.57 \AA ; $Z/r = 0.637$) per K^+ (1.46 \AA , $Z/r = 0.68$) in K-feldspato.
- Lo ione maggiore è preferito.

Elettronegatività

Raramente vengono osservate sostituzioni fra ioni con ugual carica e raggio ionico qualora siano presenti significative differenze di elettronegatività

Na^+ (0.93)– Cu^+ (1.90)

Ca^{2+} (1.00)– Cd^{2+} (1.69)

Gruppo del sodio e calcio

Na ⁺	0,97
Ca ⁺²	0,99
La ⁺³	1,14
Ce ⁺³	1,07
...	
Yb ⁺³	0,92
Lu ⁺³	0,85

ioni
trivalenti
delle
«terre rare»

Gruppo degli alcalini pesanti

K ⁺	1,33
Rb ⁺	1,47
Cs ⁺	1,67
NH ₄ ⁺	1,45 - 1,70
Tl ⁺	1,47
(Ba ⁺²)	1,34

Gruppo degli alcalino-terrosi

(Ca ⁺²)	0,99
Sr ⁺²	1,12
Ba ⁺²	1,34
Ra ⁺²	1,43
Pb ⁺²	1,20

Gruppo del magnesio e del ferro bivalente

Mg ⁺²	0,66
Fe ⁺²	0,74
Mn ⁺²	0,80
Co ⁺²	0,72
Ni ⁺²	0,69
Cu ⁺²	0,72
Zn ⁺²	0,74
Cd ⁺²	0,97
Li ⁺	0,68
(Ca ⁺²)	0,99

Gruppo dei metalli trivalenti

Al ⁺³	0,51
Ga ⁺³	0,62
Co ⁺³	0,63
Fe ⁺³	0,64
Mn ⁺³	0,66
Cr ⁺³	0,63
V ⁺³	0,74
Ti ⁺³	0,76
Ti ⁺⁴	0,68

Gruppo del silicio

Si ⁺⁴	0,42
Al ⁺³	0,51
Ge ⁺⁴	0,53
(Ti ⁺⁴)	0,68
(Sn ⁺⁴)	0,71
(Pb ⁺⁴)	0,84

Gruppo dello zirconio e dell'uranio

Zr ⁺⁴	0,79
Hf ⁺⁴	0,78
Ce ⁺⁴	0,94
Th ⁺⁴	1,02
U ⁺⁴	0,97
La ⁺³	1,14
Ce ⁺³	1,07
...	
Yb ⁺³	0,92
Lu ⁺³	0,85

ioni
trivalenti
delle
«terre rare»

Gruppo Na e Ca

Gruppo trivalenti

Gruppo alcalini

Gruppo Si

Gruppo alc-terr

Gruppo Zr e U

Gruppo Fe e Mg

Elementi in traccia incompatibili ed elementi in traccia compatibili

Elementi incompatibili: elementi che sono o troppo grossi e/o con carica troppo elevata per entrare nei minerali che comunemente costituiscono i minerali di prima formazione di rocce derivanti dalla cristallizzazione di un fuso silicatico. Questi elementi si concentreranno nei fusi.

Large-ion lithophile elements (LILE): Elementi incompatibili perchè aventi raggio ionico grosso, e.g., Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , (K^+) .

High-field strength elements (HFSE): Elementi incompatibili perchè aventi carica elevata, e.g., Zr^{4+} , Hf^{4+} , Ta^{4+} , Nb^{5+} , Th^{4+} , U^{4+} , Mo^{6+} , W^{6+} , etc.

Elementi compatibili: elementi che entrano facilmente nei minerali di prima cristallizzazione, e.g., Cr, V, Ni, Co, Ti, etc.

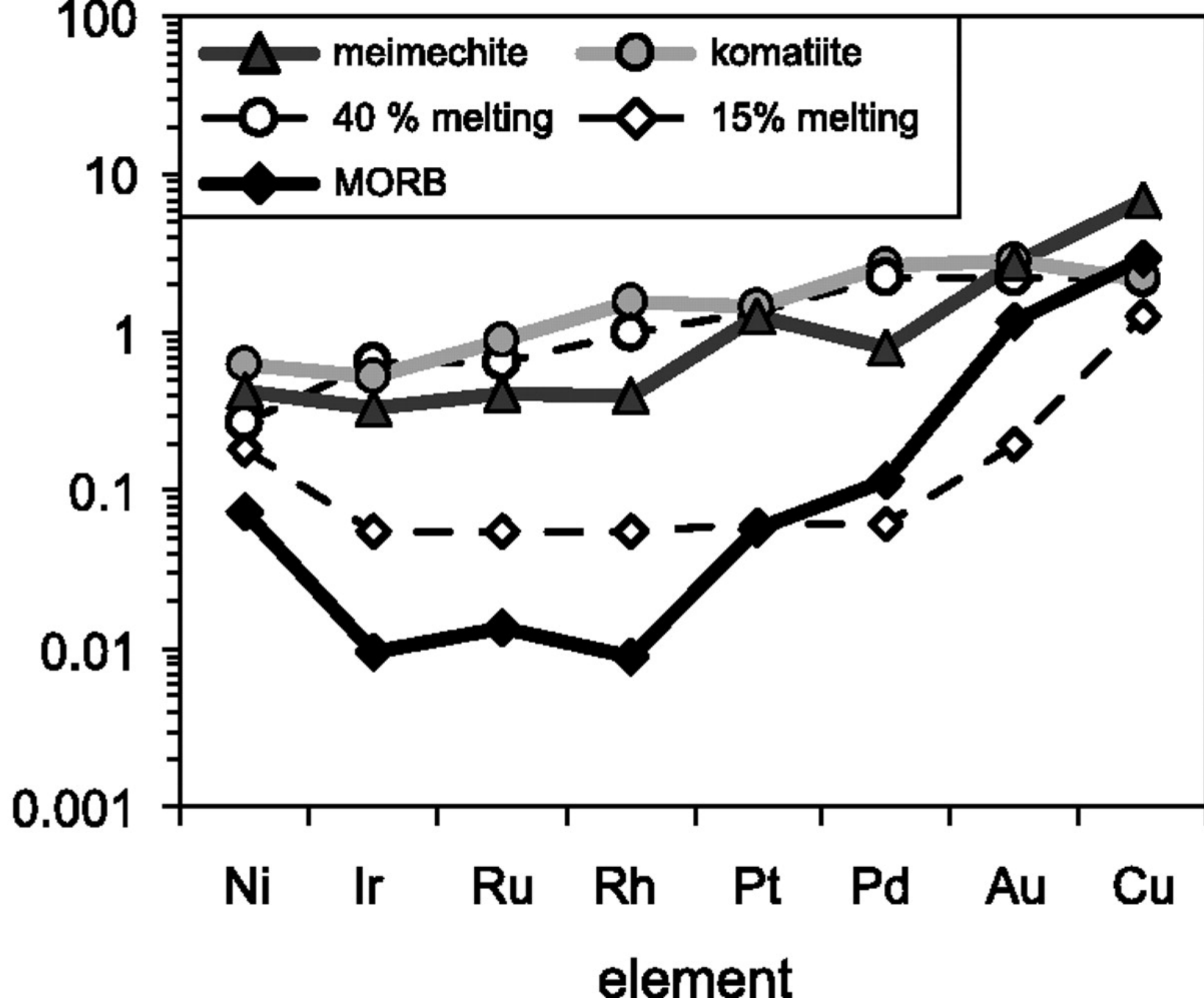
The Periodic Table of the Elements: Platinum Group Metals

Platinum Group Metals

The image shows a periodic table of elements with the Platinum Group Metals (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au) highlighted in red. A callout box labeled "Platinum Group Metals" points to this group. The table is organized into 7 rows and 18 columns. The elements are as follows:

1	H																	He															
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne															
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar															
4	K	Ca						Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
5	Rb	Sr						Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
6	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
	1	2																3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18

rock/primitive mantle



MAJOR ELEMENT

SUBSTITUTING TRACE ELEMENT(S)

Si

Ge, P

Ti

V

Al

Ga

Fe

Cr, Co, Ni

Mg

Cr, Co, Ni

Ca

Sr, Eu, REEs

Na

Eu

K

Rb, Ba, Sr, Eu

Victor Moritz Goldschmidt



Meteoriti



Fasi metalliche, a solfuri e silicatiche in processi metallurgici



Rocce silicatiche e depositi sulfurei nella crosta

Classificazione geochemica degli elementi secondo Goldschmidt

Siderofili	Calcofilo	Litofili	Atmofili	Talassofili	Biofilo
Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Au, Mo, Ge, Sn, C, P, (Pb), (As), (W)	Cu, Ag, (Au), Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, (Ge), Sn, Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te, (Fe), (Mo), (Re)	Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, (Pb), B, Al, Sc, Y, REE, (C), Si, Ti, Zr, Hf, Th, (P), V, Nb, Ta, O, Cr, W, U, (Fe), Mn, F, Cl, Br, I, (H), (Tl), (Ga), (Ge), (I)	H, N, (C), (O), (F) (Cl), (Br), (I), He, Ne, Ar, Kr, Xe, Ne	B, (C), Cl, (Mg), S, Na, Br, (I), H, O, N	H, C, O, N, P, (Na), (Mg), (S) (Cl), (K), (Ca) (Fe), (B), (F), (Si), (Mn), (Cu), (Zn), I

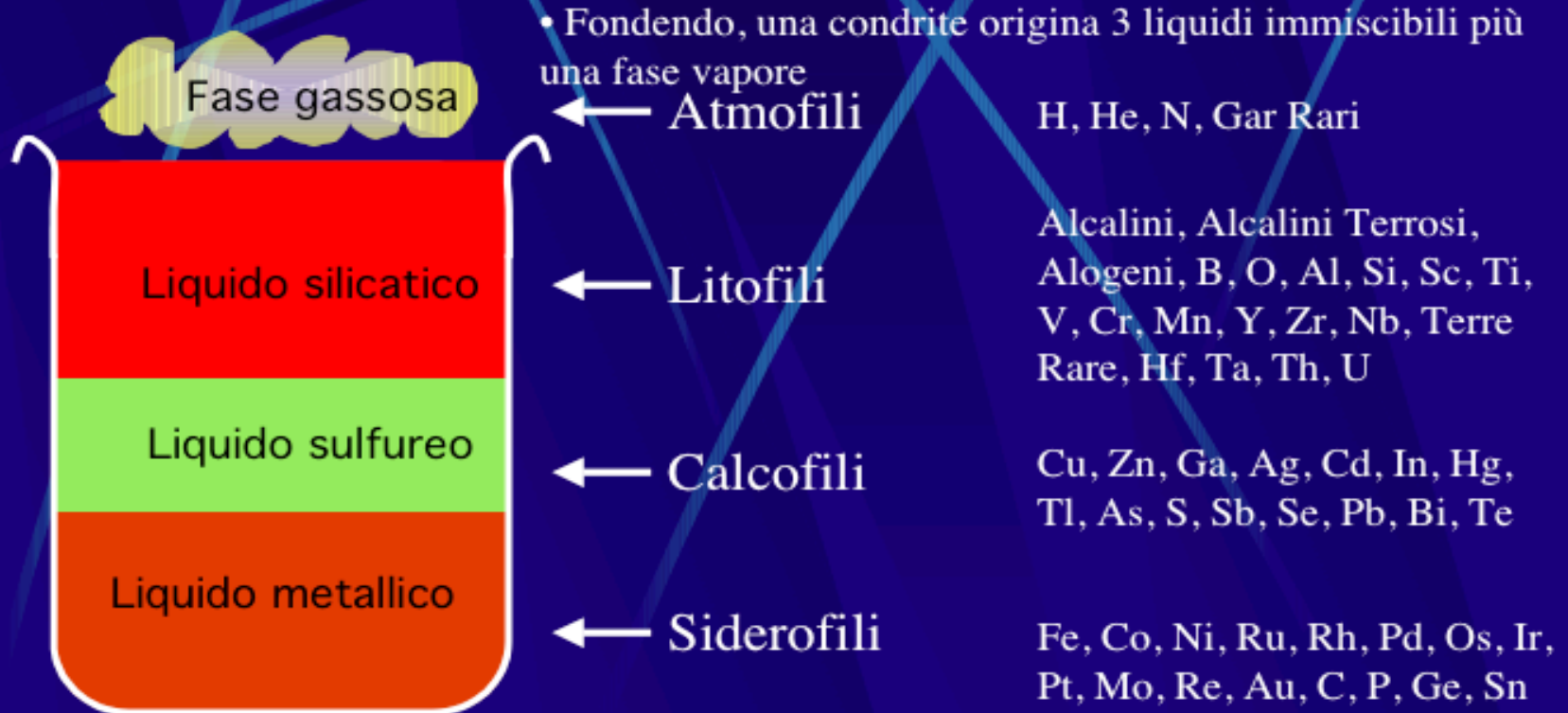
GEOSFERE	Spessore km	Volume 10^{27} cm^3	Massa 10^{27} g	Densità g/cm^3
Atmosfera	8		0.000005	0.0013
Idrosfera	3.8	0.0014	0.00141	1.03
Crosta	continentale 30	0.0073	0.02	2.75
	oceanica 6	0.0089	0.0025	2.8
Mantello	sopra i 1000 km 990	0.424	1.63	3.90
	sotto i 1000 km 1900	0.898	4.03	4.5
Nucleo	3741	0.175	1.92	11
Intera Terra	6371	1.083	5.976	5.52

Le sfere geochimiche individuano i luoghi dei punti nei quali si verificano condizioni unificanti per lo svolgimento prevalente di un particolare tipo di circolazione e interazione degli elementi con l'ambiente.



Affinita' Geochmica

- Nello schema classificativo di Goldschmidt, gli elementi sono divisi secondo la loro ripartizione fra **LIQUIDI COESISTENTI SILICATICI, SOLFUREI, METALLICI** e **FASE GASSOSA**



Affinita' Geochimica

- Cosa è che fa di un elemento un siderofilo o un litofilo? E' importante come le categorie del Goldschmidt siano ben raggruppate nella tavola periodica degli elementi

		IA IIA												III A	IV A	VA	VIA	VII A	VIII A																		
1		1	H											2	He																						
2		3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne										
3		11	Na	12	Mg	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar										
4		19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
5		37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
6		55	Cs	56	Ba			72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
7		87	Fr	88	Ra			104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt																		
Lanthanides		57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu						
Actinides		89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr						

- Siderofili - elettronegatività intermedia, legame metallico; Litofili - preferiscono legami ionici; Calcofili - legame covalente; Atmosfili - nobili

MANTELLO SUPERIORE:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
46%	0.2%	4%	7.5%	38%	3.2%	0.3%	0.01%

Olivina

Ortopirosseno

Clinopirosseno

Più una fase alluminifera dipendente dalla profondità

<30, *Feldspato (Plagioclasio)*

30-50, *Spinello*

>80 km, *Granato*

(Mg,Fe)₂SiO₄

(Mg,Fe)₂SiO₆

Ca(Mg,Fe)Si₂O₆

CaAl₂Si₂O₈-NaAlSi₃O₈

MgAl₂O₄

(Fe,Mg,Ca)₃Al₂Si₃O₁₂

Una roccia con un simile assemblaggio è detta *peridotite*.

CROSTA CONTINENTALE:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
57%	0.9%	16%	9%	5%	7.4%	3.1%	1.0%

Feldspati (Plagioclase)

Feldspati (Feldspati alcalini)

Quarzo

Mica: Biotite

Mica: Muscovite

CaAl₂Si₂O₈-NaAlSi₃O₈

NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈

SiO₂

KMg₃(AlSi₃)O₁₀(OH)₂

KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂

Le rocce vulcaniche variano, a seconda della composizione, da *andesiti* a *rioliti*.

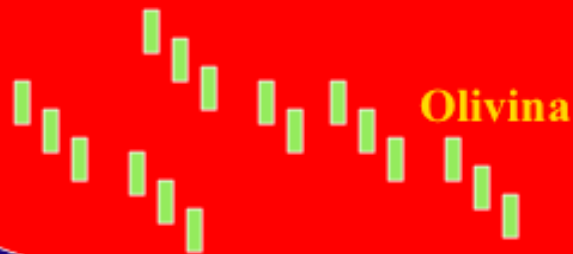
Le rocce plutoniche variano da *dioriti* a *graniti*.

Temperatura di circa 1000 °C

MAGMA

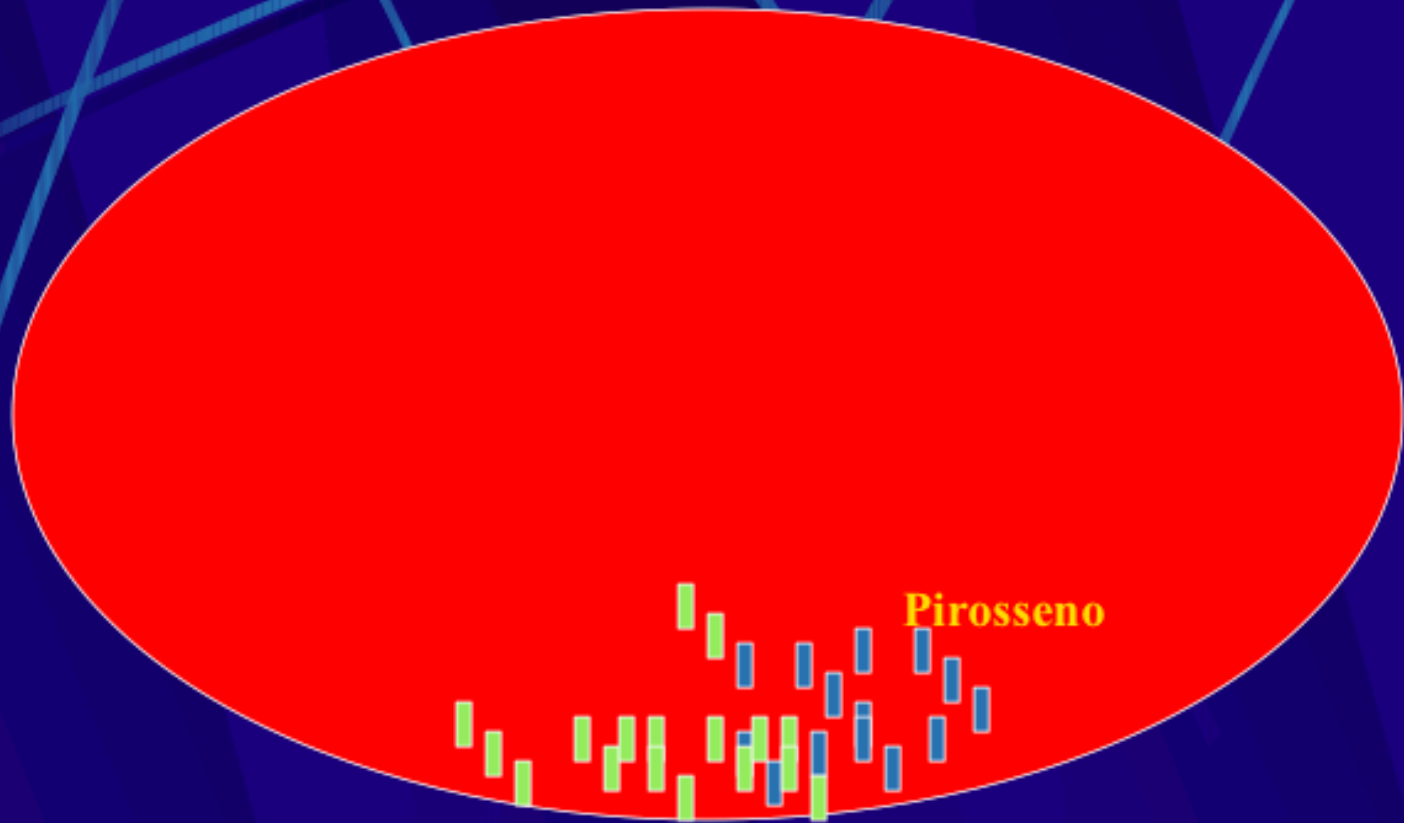
Iniziamo a raffreddare

MAGMA



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

Arricchimento di elementi quali Si-Al-Na-K (Liquido): Rb, Ba, Cs, ecc.

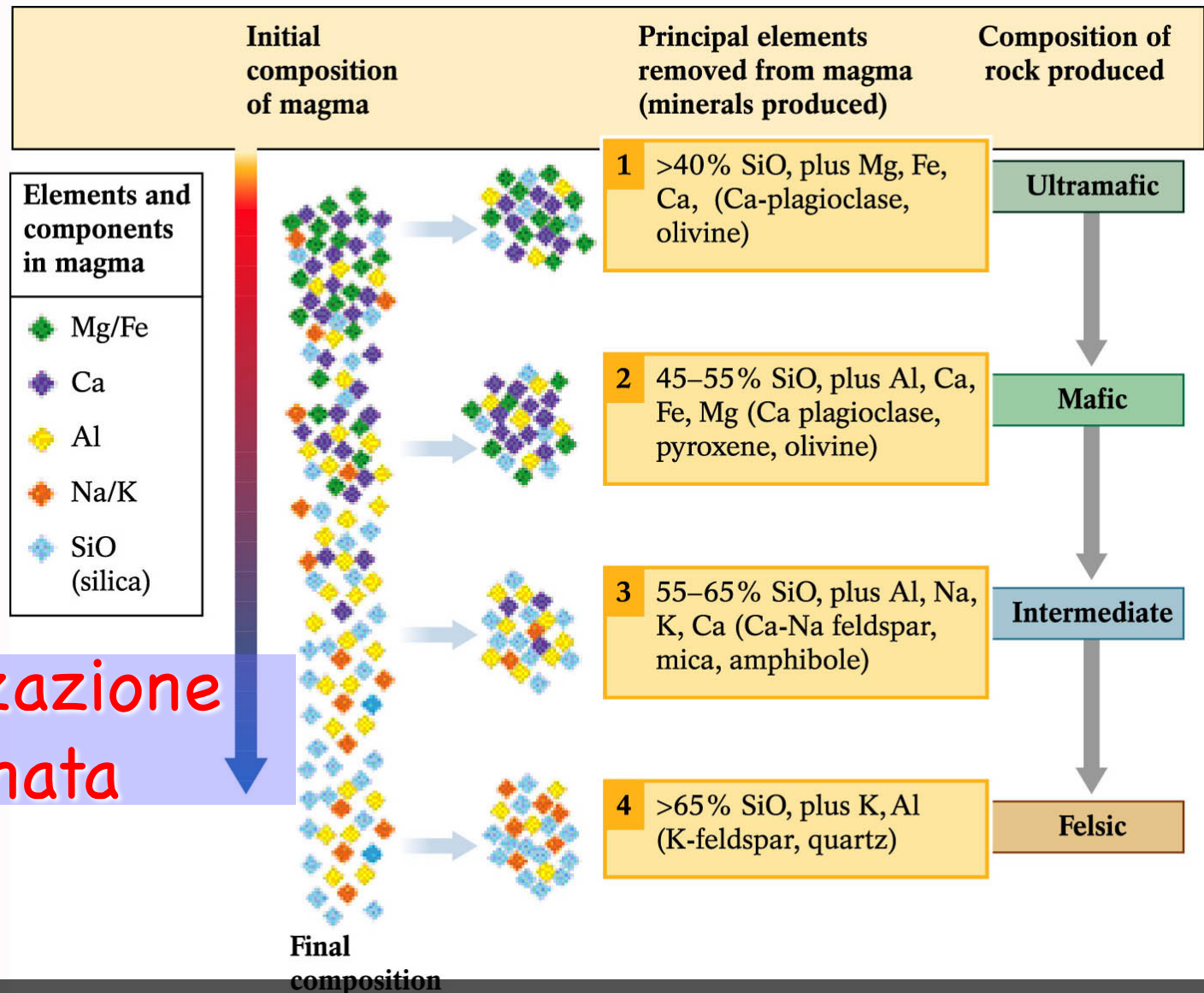


Sottrazione di elementi Fe-Mg (SOLIDO): Ni, Co, Cr, ecc.

<i>Ortopirosseno</i>	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_6$
<i>Clinopirosseno</i>	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$

Cristallizzazione frazionata

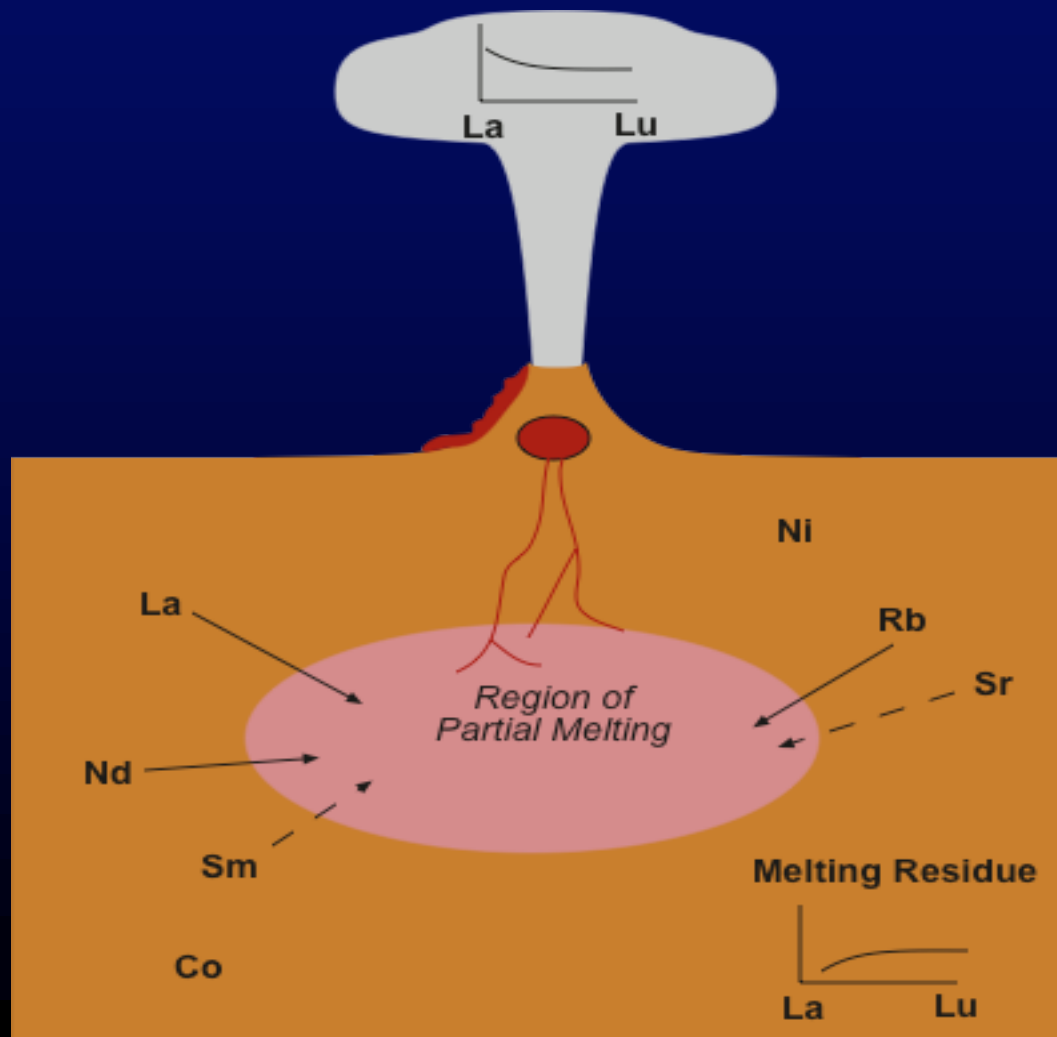
- I minerali cristallizzano in una sequenza ben definita
- Ogni minerale ha una composizione chimica che è differente dal magma coesistente
- La composizione del magma cambia come procede la cristallizzazione



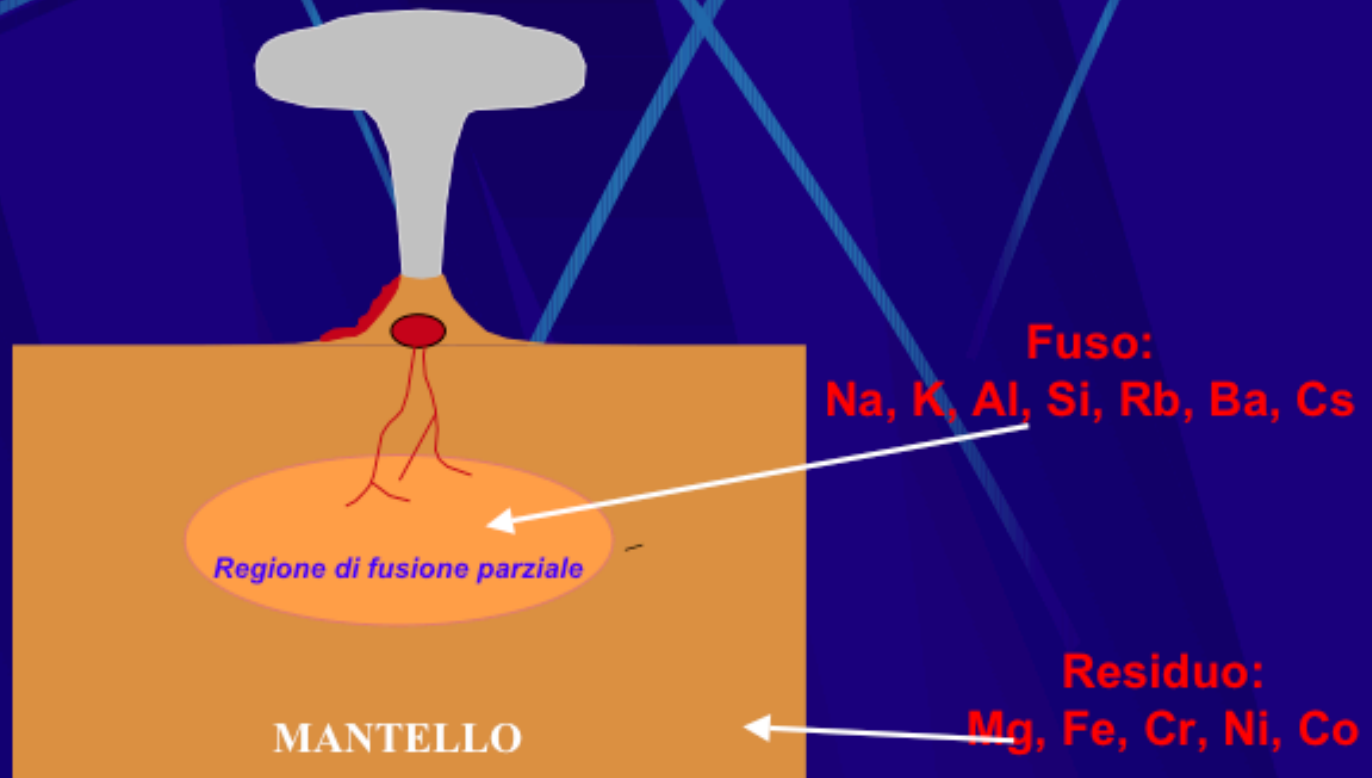
Cristallizzazione Frazionata

In una camera magmatica in raffreddamento avvengono processi di separazione chimico-fisica che permettono l'arricchimento di elementi nella fase liquida (fuso magmatico) e il depauperamento di altri elementi per segregazione di fasi cristalline (cristallizzazione frazionata)

Frazionamento degli elementi in traccia durante la fusione parziale

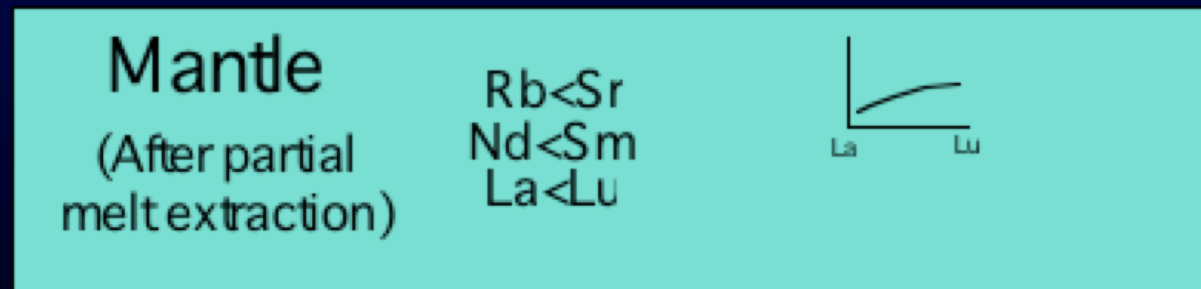


Frazionamento degli elementi in traccia durante la fusione parziale



La % di fusione dipende dalla temperatura e dalla pressione

Differenziazione della Terra



- I fusi estraggono preferenzialmente gli elementi incompatibili, così facendo:
 - ✦ La crosta continentale si arricchisce in elementi incompatibili
 - ✦ Il mantello diviene depleto in elementi incompatibili

Elementi compatibili

Elementi ospitati nelle prime fasi della cristallizzazione magmatica

Elementi incompatibili

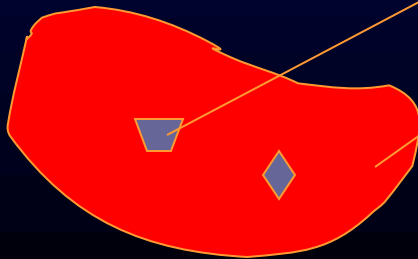
Elementi che tendono a concentrarsi nei fusi residuali

La compatibilità ed incompatibilità di un elemento si definiscono quantitativamente attraverso il **COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE**

$$K_d = C_m / C_f$$

Concentrazione elemento nel minerale

Concentrazione elemento nel fuso



Tanto + alto è il K_d tanto più un elemento si ripartisce nel minerale

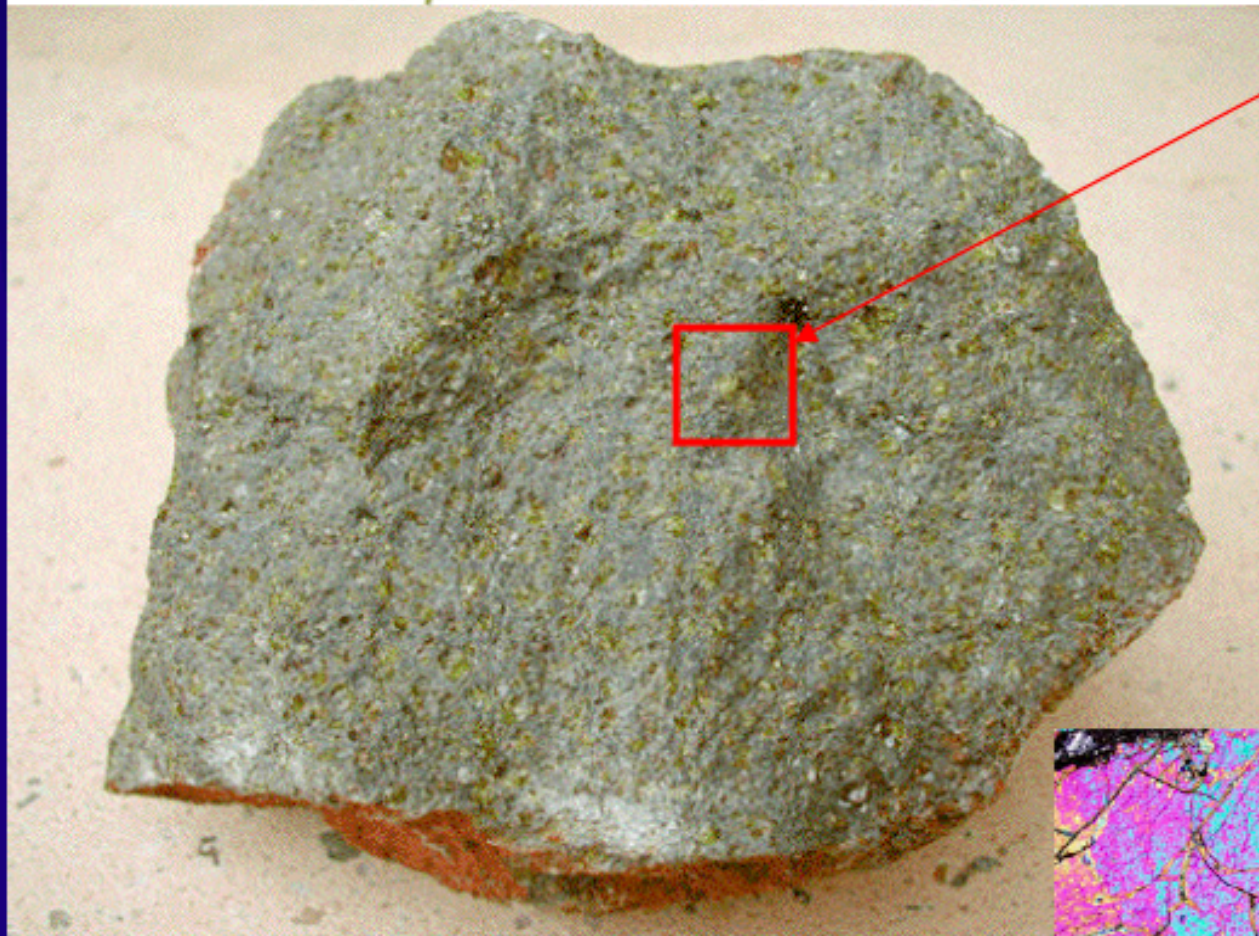
- *Elementi incompatibili* sono concentrati nel fuso

$$K_D \ll 1$$

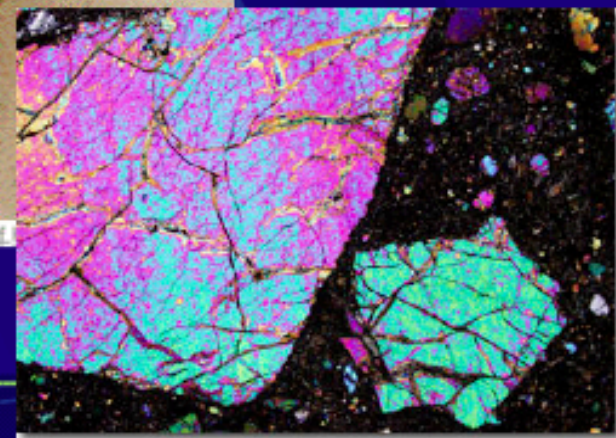
- *Elementi compatibili* sono concentrati nel solido

$$K_D \gg 1$$

Hand sample of Hawaiian olivine basalt



Olivine



Ni nell'olivina: $K_d = 8-19$

COMPATIBILE

Al nell'olivina: $K_d = 0.011-0.012$ **INCOMPATIBILE**



INCOMPATIBILE

Ni nel plagioclasio: $K_d =$ estremamente basso

Al nel plagioclasio: $K_d = 1.6-2.1$

COMPATIBILE



La compatibilità dipende anche dai minerali e dal fuso.

Table 9-1. Partition Coefficients (C_S/C_L) for Some Commonly Used Trace Elements in Basaltic and Andesitic Rocks

	Olivine	Opx	Cpx	Garnet	Plag	Amph	Magnetite
Rb	0.010	0.022	0.031	0.042	0.071	0.29	
Sr	0.014	0.040	0.060	0.012	1.830	0.46	
Ba	0.010	0.013	0.026	0.023	0.23	0.42	
Ni	14	5	7	0.955	0.01	6.8	29
Cr	0.70	10	34	1.345	0.01	2.00	7.4
La	0.007	0.03	0.056	0.001	0.148	0.544	2
Ce	0.006	0.02	0.092	0.007	0.082	0.843	2
Nd	0.006	0.03	0.230	0.026	0.055	1.340	2
Sm	0.007	0.05	0.445	0.102	0.039	1.804	1
Eu	0.007	0.05	0.474	0.243	0.1/1.5*	1.557	1
Dy	0.013	0.15	0.582	1.940	0.023	2.024	1
Er	0.026	0.23	0.583	4.700	0.020	1.740	1.5
Yb	0.049	0.34	0.542	6.167	0.023	1.642	1.4
Lu	0.045	0.42	0.506	6.950	0.019	1.563	

Data from Rollinson (1993).

* $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ *Italics* are estimated

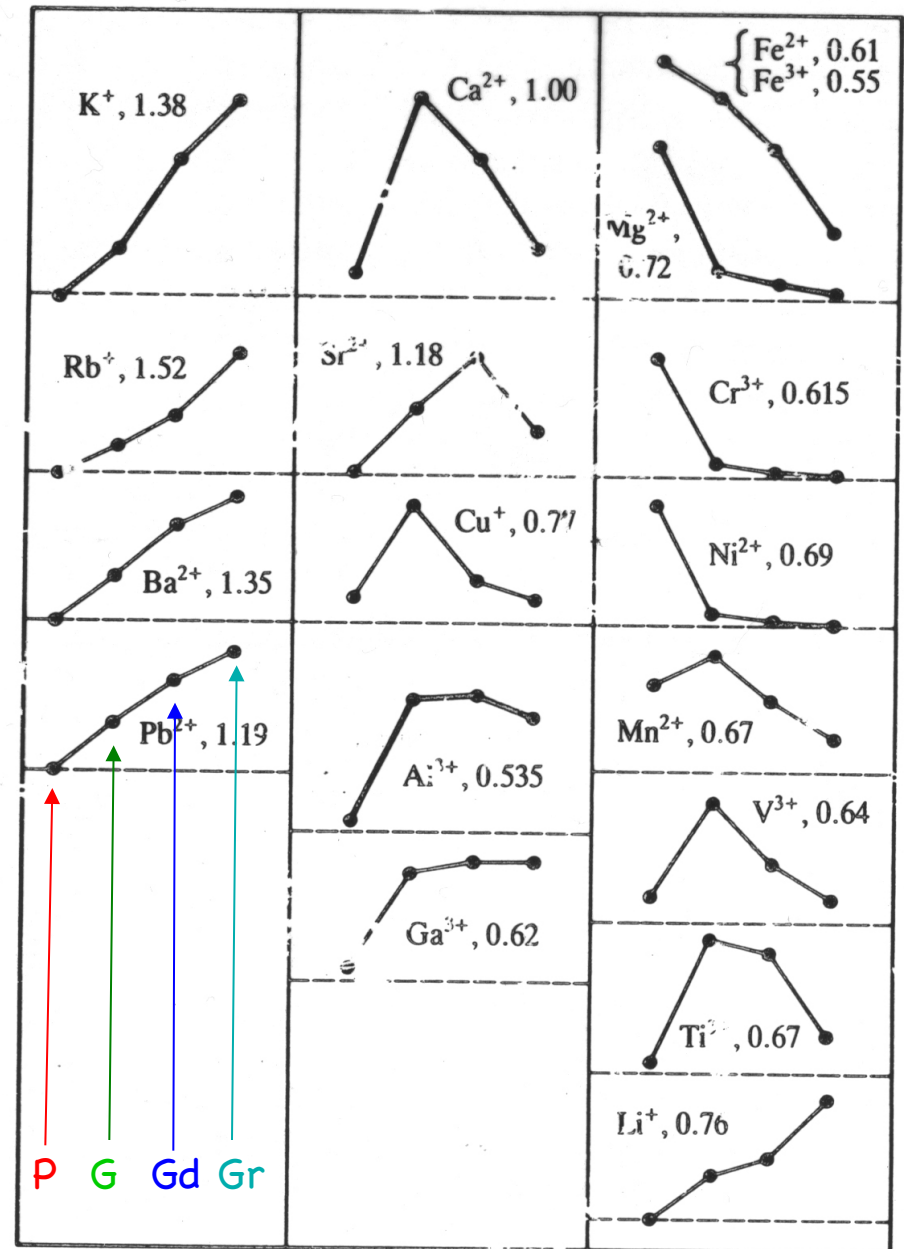


Granito

Granodiorite

Gabbro

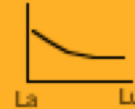
Peridotite



Isotopi radiogenici e evoluzione crosta-mantello

Continental Crust

Rb > Sr high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Nd > Sm low $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$



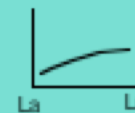
Melt

same $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and
 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ as mantle

Mantle

(After partial
melt extraction)

Rb < Sr low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Nd < Sm high $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$



Infine, i rapporti padre-figlio si riflettono nei rapporti degli isotopici radiogenici

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}$$

0.51264

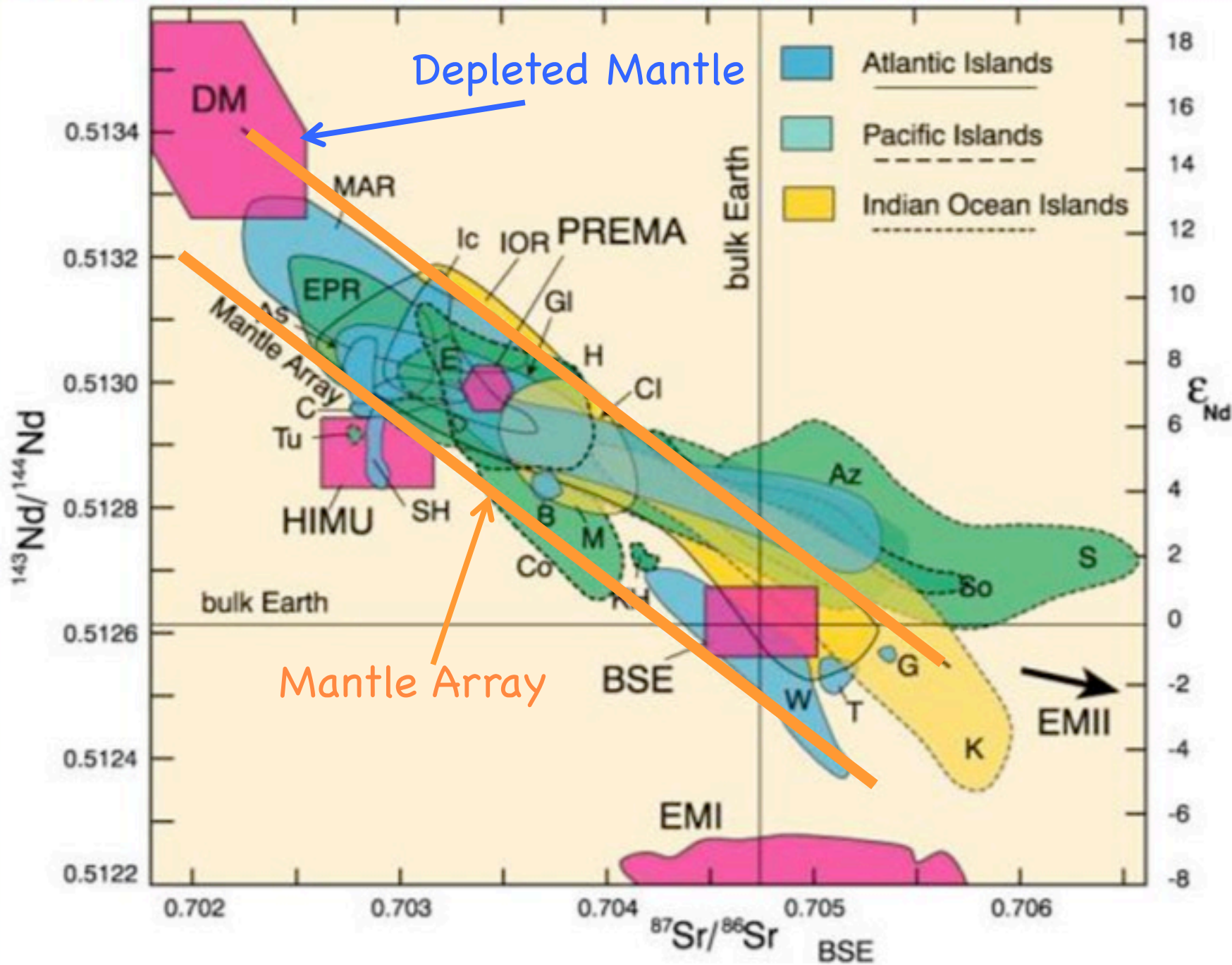
Verso quale direzione si sposterà un mantello depleto??

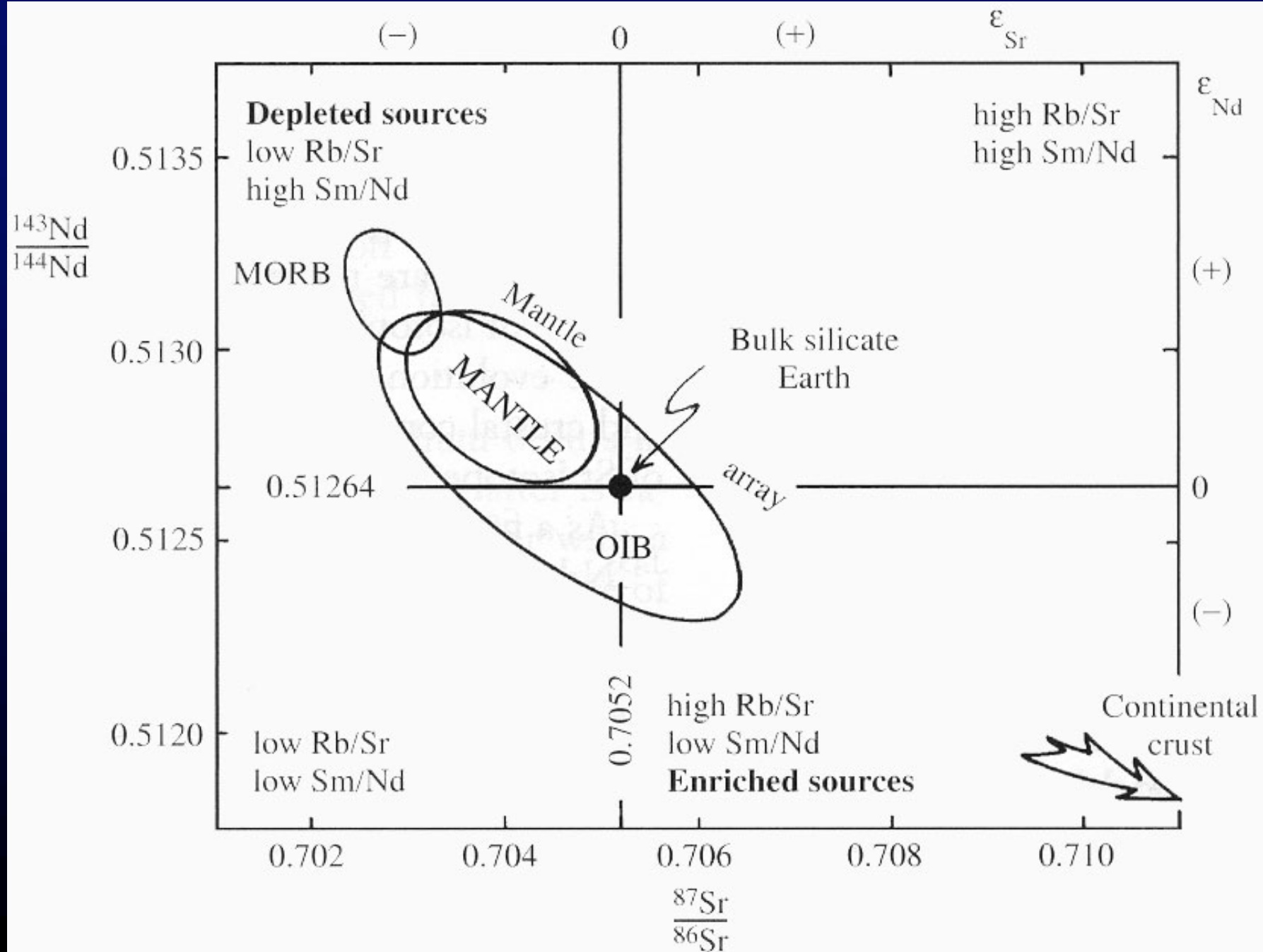
BSE

0.7052

Verso quale direzione si sposterà fuso mantellico contaminato da fluidi o contaminanti da subduzione??

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}$$





Differenziazione della Terra

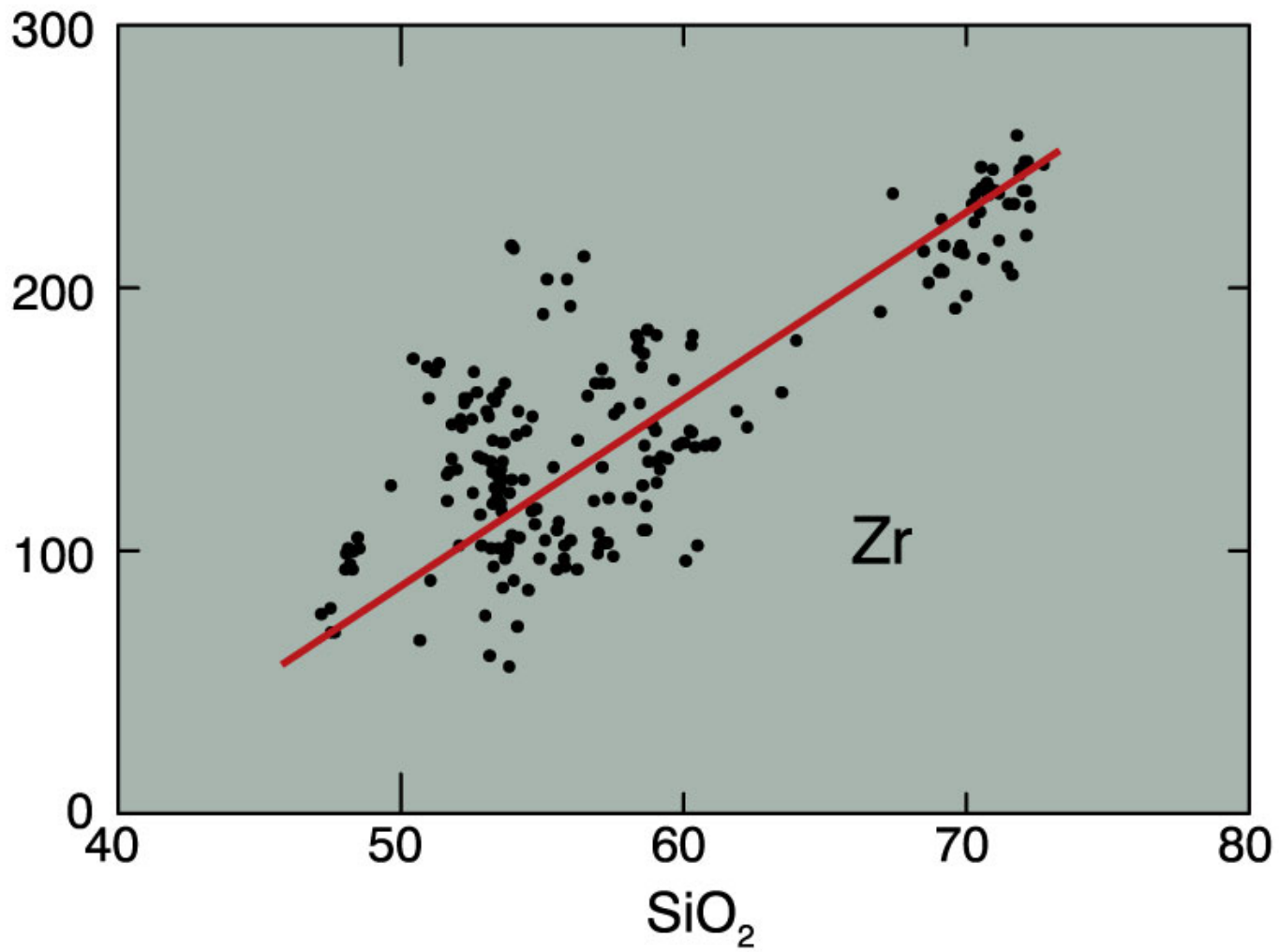
Crosta continentale

Liquidi arricchiti in elementi incompatibili

Mantello

Mantello arricchito in elementi compatibili post-fusione parziale

- I fusi estratti dal mantello risalgono nella crosta, trasportando con loro un arricchimento di quegli elementi che non hanno trovato allocamento nelle fasi mineralogiche di prima cristallizzazione magmatica.
 - Questo spiega come mai esista una differenziazione chimica fra crosta continentale e mantello.
 - La crosta risulta essere arricchita in “elementi incompatibili”
 - Il mantello risulta arricchito in “elementi compatibili”



Come si può spiegare?

