

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Geol. Penins. Balk.	61	2	393-400	Београд, децембар 1997 Belgrade, Decembre 1997
--	----	---	---------	---

УДК 550.4:550.84

Оригинални научни рад

МИНЕРАЛОГИЈА, ПЕТРОЛОГИЈА, ГЕОХЕМИЈА
MINERALOGIE, PETROLOGIE, GEOCHIMIE

ЈОНСКИ ПОТЕНЦИЈАЛ АНЈОНА: ГЕОХЕМИЈСКИ ЗНАЧАЈ И ОДГОВАРАЈУЋА ПОДЕЛА АНЈОНА

од

Адама Дангића*

Јонски потенцијал (ЈП), параметар дефинисан као количник наелектрисања и радијуса јона (Carridge, 1928), има дугу и значајну примену у геохемији, али ограничену само на катјоне. На основу ЈП издвајају се 3 групе катјона: растворни катјони, елементи хидролизата и растворни комплексни анјони (Goldschmidt, 1934; 1937). У раду се разматрају радијуси и јонски потенцијали анјона и геохемијски услови њиховог појављивања. На основу положаја на дијаграму *јонско наелектрисање (валенца) – јонски радијус*, као и геохемијских карактеристика, анјони су подељени у 3 групе: (1) *расиворни анјони*, са ЈП $< [0.8] / F^{1-}$, Cl^{1-} , Vr^{1-} и Cl^{1-} ; (2) *анјони редузациа*, са ЈП од -0.8 до -1.2 $/S^{2-}$, Se^{2-} и Te^{2-} ; и (3) *анјони неубичајених аноксичних система*, са ЈП $> [1.2] / As^{3-}$, Bi^{3-} , Sb^{3-} , N^{3-} , P^{3-} , C^{4-} и Si^{4-} . Геохемијске карактеристике група указују на велики значај ЈП анјона за објашњење понашања одговарајућих елемената у геохемијским системима. Стога се очекује широка примена ЈП анјона и дате поделе анјона на групе у геохемији.

Кључне речи: јонски потенцијал, анјони, анјонски потенцијал, геохемија, геохемијске групе анјона, растворни анјони, анјони редузата, анјони неубичајених аноксичних система.

УВОД

Јонски потенцијал је параметар који се користи преко 60 година у геохемији и који се налази у скоро свим геохемијским уџбеницима и приручницима. Дефинисан као количник јонског радијуса и наелектрисања (валенце) јона (Carridge, 1928), јонски потенцијал може да се изрази и за катјоне и за анјоне. Међутим, геохемијска примена јонског потенцијала, од његовог увођења у геохемију (Goldschmidt, 1934; 1937) до данас, ограничена је на катјоне. Добро позната Голдшмитова подела елемената према јонском потенцијалу на 3 групе се базира на јонском потенцијалу катјона. Дакле, њима нису обухваћени или су само делом обухваћени хемијски елементи који су заступљени у геохемијским системима углавном као прости анјони или који се појављују претежно као катјони, могу да образују и анјоне.

* Рударско-геолошки факултет, Бушвина 7, 11000 Београд, Југославија.

Рад разматра јонске радијусе, јонске потенцијале и геохемијске пачише појављивања ових анијона. Према својим јонским потенцијалима и положајима на дијаграму набој (валенца)–јонски радијус, анијони су подељени у 3 групе, које указују на њихове геохемијске сепарације.

ЈОНСКИ ПОТЕНЦИЈАЛ И ЊЕЈ ОВА ПРИМЕНА У ГЕОХЕМИЈИ

Јонски потенцијал је један од важних геохемијских фактора који се користе за објашњење понашања многих хемијских елемената у различитим геохемијским системима. Дефинисан је (Cartledge, 1928) као количник јонског набоја (Z) и јонског радијуса (r , изражен у ангстремима): $F=Z/r$. Cartledge је нашао да је овај фактор индикатор базичног или киселог карактера као и неких других особина хемијских елемената. Само неколико година касније, Goldschmidt (1934; 1937) уводи овај фактор у геохемију. Користећи јонски потенцијал катјона и дијаграм *јонски набој – јонски радијус*, он је објаснио сепарацију хемијских елемената у систему *морска вода–седименти*. На основу положаја катјона на дијаграму и њиховом геохемијском понашању у проучаваој систему, Голдшмит је извео добро познату поделу елемената на три групе: (1) растворне катјоне, (2) елементе хидролизата, и (3) растворне комплексе анијоне.

Голдшмитове групе анијона и одговарајући дијаграм се налазе у већини уџбеника опште и примењене геохемије, као важни за објашњење понашања хемијских елемената у седиментационим процесима и/или процесима супергене миграције (на пример у: Goldschmidt, 1954; Mason, 1966; Rankama and Sahama, 1968; Scherbina, 1972; Rose et al., 1979). Јонски потенцијал је касније такође примењен за објашњење структурне улоге катјона у магматским минералима (Ringwood, 1955) и њиховог понашања током образовања кристаластих стена (Shaw, 1964).

Све ове геохемијске примене јонског потенцијала третирају само катјоне. Међутим, има хемијских елемената, међу којима су неки релативно обилни и геохемијски врло значајни, који се појављују у геохемијским системима као прости анијони. Ови елементи, поред кисеоника, су: халогени, сумпор, селен, телур, арсен, антимои, бизмут, ванајум, азот, фосфор, силицијум. За халогене анијонски облик је уобичајени начин појављивања у геохемијским системима. Сумпор, селен и телур уобичајено граде и катјоне и анијоне. За остале, уобичајени начин појављивања је у облику катјона, али у неким специфичним геохемијским системима граде и анијоне. Разлике у геохемијском карактеру ових елемената и њиховој способности да граде анијоне у геохемијским системима указују да је могуће да њихово геохемијско раздвајање зависи од јонског потенцијала анијона.

ЈОНСКИ ПОТЕНЦИЈАЛ АНИЈОНА И ОД ОВАРАЈУЋЕ АНИЈОНСКЕ ГРУПЕ

Јонски радијус анијона се обично приказују у литератури само за неколико елемената: халогене, сумпор, и ређе селен и телур (Ahrens, 1952; Mason, 1956; Krauskopf and Bird, 1995; и др.). Геохемија ових елемената и геохемијска улога њихових анијона су добро познати. За друге елементе јонски радијус анијона се прилично ретко и већином некомплетно појављују и користе у литератури: Shannon (1976), Smith (1963), and Bokić and Belov (1949).

Анјони, њихови радијуси и јонски потенцијали (или: анјонски потенцијали) су приказани у Табели 1. Анјонски набоји (наелектрисања) варирају од (-1) (халогени) до -4 (угљеник и силицијум). Њихови радијуси варирају од 1.33 (F⁻) до 2.21 Å (Te²⁻) а јонски потенцијали од (-0.46) (I⁻) до (-2.61) (C⁴⁻).

За халогене – флуор, хлор, бром и јод, анјонски облик је уобичајени начин појављивања у скоро свим геохемијским системима. Ови анјони су растворни у уобичајеним сувергенним системима и стога се акумулирају у океанима.

Сумпор, селен и телур се појављују као анјони у редукционим геохемијским системима, таквим као што су магматска и хидротермална рудна лежишта и редуктивни, образујући минерале сулфиде, селениде, телуриде и сулфосоли.

Други елементи се појављују као анјони у прилично неуобичајеним редукционим, врло апоксицимним, системима. Арсен, антимон и бизмут се појављују као анјони у неким врло специфичним сулфидним рудним лежиштима, већином са металима Pt-групе (Guilbert and Park, 1986; Mulja and Mitchell, 1990; и сл.). Они образују минерале арсениде, антимониде и бизмутиде. Азот, фосфор, угљеник и силицијум су нађени као анјони само у неким доста ретким минералима метеорита, лунарних материјала и веома ретких земаљских система (Frye, 1981; Keil, 1969; Mason, 1966; Rankama and Sahama, 1968; и сл.). Они образују минерале нитриде, фосфиде, карбиде и силициде.

Табела 1. Јонски радијуси и јонски потенцијали анјона.

Table 1. Ionic radii and ionic potentials of the anions.

Елемент (Element)	Анјон (Anion)	Јонски радијус (Ionic radius) (Å)	Извор ¹ (Source ¹)	Јонски потенцијал (Ionic potential)
Флуор (Fluorine)	F	1.33	1	-0.75
Хлор (Chlorine)	Cl ⁻	1.81	1	0.55
Бром (Bromine)	Br	1.96	1	0.51
Јод (Iodine)	I ⁻	2.20	1	-0.46
Сумпор (Sulfur)	S ²⁻	1.84	1	1.09
Селен (Selenium)	Se ²⁻	1.98	1	-1.01
Телур (Tellurium)	Te ²⁻	2.21	1	-0.91
Арсен (Arsenic)	As ³⁻	2.05	2	1.46
Антимон (Antimony)	Sb ³⁻	2.08	3	1.44
Бизмут (Bismuth)	Bi ³⁻	2.13	3	1.41
Азот (Nitrogen)	N ³⁻	1.45	2	-2.07
Фосфор (Phosphorus)	P ³⁻	1.90	2	-1.58
Угљеник (Carbon)	C ⁴⁻	1.53	2	-2.61
Силицијум (Silicon)	Si ⁴⁻	1.98	2	2.02

Извори за јонске радијусе: 1- Shannon (1976); 2- Smith (1968); 3- Bokij and Belov, 1949 (из: Bokij, 1954).

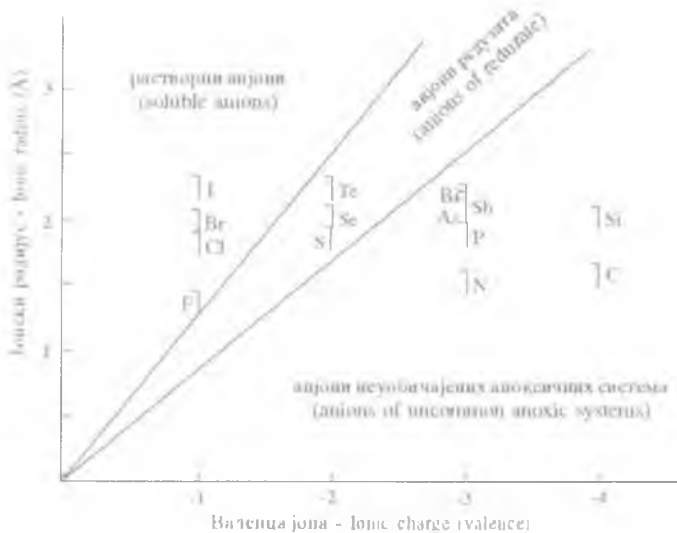
Sources for ionic radii: 1- Shannon (1976); 2- Smith (1968); 3- Bokij and Belov, 1949 (from: Bokij, 1954).

Према јонском потенцијалу (JП) и геохемијским условима појављивања, анјони на дијаграму *анјонски радијус–анјонски набој* су подељени у 3 групе, са вредностима JП (-0.8) и (-1.2) као границама (сл. 1). Групе су назване према најкарактеристичнијој геохемијској особености анјона и/или геохемијских система у којима се анјони појављују:

(1) **Расиворни анјони.** Група обухвата анјоне са ЈП вредностима $<[0.8]$: халогене – флуор, хлор, бром и јод. Група је названа по аналогији са Голдшмитовом групом *расиворни катијони*.

(2) **Анјони редуцаји** Група обухвата анјоне са ЈП вредностима између (-0.8) и (-1.2) : сумпор, селен и телур. Група је названа по аналогији са Голдшмитовом групом *елементарна хидролизаши*.

(3) **Анјони необичајених аноксичних система.** Група обухвата анјоне са вредностима $ЈП > [1.2]$: антимон, арсен, бизмут, угљеник, азот, фосфор и силицијум. Име групе је одабрано да укаже на разлику између ових и мање аноксичних уобичајених редуцатних и одговарајућих хидротермалних система у којима се акумулирају сулфиди, селениди и телуриди.



Сл. 1. Геохемијска подела анјона према њиховом јонском потенцијалу.
Fig. 1. Geochemical division of anions according their ionic potentials.

Издвојене анјонске групе веома јасно указују да диференцирање анјона и елемената у геохемијским системима значајно зависи од њихових анјонских потенцијала.

ЗАКЉУЧЦИ

Јонски потенцијал се примењује у геохемији преко 60 година, али су његове примене ограничене само на катијоне. Добро позната Голдшмитова геохемијска подела па елементе у три групе према јонском потенцијалу се такође базира на катијонским облицима елемената.

У овом раду су размотрени елементи који се појављују у облику анјона и радијуси и јонски потенцијали анјона, као и геохемијски услови њиховог појављивања. Нађено је да па дијаграму јонски набој (валенца)– јонски радијус анјони могу да поделе у три групе, према јонском потенцијалу и геохемијским карактеристикама система у којима се појављују.

Подела анјона у три групе и карактеристике група јасно указују да је јонски потенцијал анјона значајан фактор за геохемијску диференцијацију анјона и анјонских елемената. Стога, може да се очекује значајна примена анјонског потенцијала и постављене геохемијске поделе анјона у геохемији.

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Geol. Penins. Balk.	61	2	393-400	Београд, децембар 1997 Belgrade, Decembre 1997
--	----	---	---------	---

UDC 550.4:550.84

Original scientific paper

МИНЕРАЛОГИЈА, ПЕТРОЛОГИЈА, ГЕОХЕМИЈА
MINERALOGIE, PETROLOGIE, GEOCHIMIE

**IONIC POTENTIAL OF ANIONS: GEOCHEMICAL
IMPORTANCE AND RELATED DIVISION OF ANIONS**

by

Adam Dangić*

Ionic potential (IP), a parameter defined as the ratio of ionic charge and ionic radius (Cartledge 1928), has a long time an important application in geochemistry, but it is restricted only on cations. According IP 3 groups of cations are selected: soluble cations, elements of hydrolizates, and soluble complex anions (Goldschmidt, 1934; 1937). The paper considers radii and ionic potential of anions as well as geochemical conditions of their appearing. According their position on an appropriate *ionic charge (valence) ionic radius* diagram and geochemical characteristics, anions are divided into 3 groups. The groups are: (1) *soluble anions*, with IP $<[0.8]$ /F¹⁻, Cl¹⁻, Br¹⁻ and Cl¹⁻/; (2) *anions of reduzates*, with IP from -0.8 to 1.2 /S²⁻, Se²⁻ and Te²⁻/; and (3) *anions of uncommon anoxic systems*, with IP $>[1.2]$ /As³⁻, Bi³⁻, Sb³⁻, N³⁻, P³⁻, C⁴⁻ and Si⁴⁻/. Geochemical characteristics of the groups indicate that IP of anions appears to be important for explanation of behavior of related chemical elements in geochemical systems. That indicates that one can expect a wide application of IP of anions and the established division of anions in the geochemistry.

Key words: Ionic potential, Anions, Anionic potential, Geochemistry, Geochemical groups of anions, Soluble anions, Anions of reduzates, Anions of uncommon anoxic systems.

INTRODUCTION

Ionic potential is a parameter that is used in geochemistry more than 60 years and it appears to be reported in almost all geochemical textbooks. Defined as a ratio of ionic radius and charge (valence) of ions (Cartledge, 1928), it may be calculated for both cations and anions. However, its geochemical applications, at the beginning (Goldschmidt, 1934; 1937) and later, are restricted to cations. The well known Goldschmidt's division of elements according ionic potential into 3 groups is based on ionic potentials of cations.

However, there are chemical elements that appear in almost of geochemical systems as anions and those which although mostly appear as cations may more or less commonly form also anions.

* Faculty of Mining and Geology, Džušina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia

The paper discussed the ionic radii, ionic potentials and geochemical modes of occurrence of these anions. According their ionic potentials and positions on the diagram ionic charge (valence)–ionic radius, anions are divided into 3 groups, indicating their geochemical separations.

IONIC POTENTIAL AND ITS APPLICATIONS IN GEOCHEMISTRY

Ionic potential is one of important geochemical factors that is used to explain geochemical behavior of several chemical elements in diverse geochemical systems. It has been defined by Cartledge (1928) as a ratio of the ionic charge (Z) and ionic radius (r , expressed in angstroms): $I^+ = Z/r$. Cartledge found that this factor is an indicator of basic or acid characteristics as well as of some other features of an element.

Only a few years later, Goldschmidt (1934, 1937) introduced this factor into geochemistry. Using ionic potentials of cations and a diagram *ionic charge–ionic radius*, he explains separations of chemical elements in the system see water–sediments. Based on position of the cations in the diagram and their geochemical behavior in the studied system, Goldschmidt divided the elements into 3 well known groups: *Soluble cations*, *Elements of hydrolizates*, and *Complex oxygen anions*. The Goldschmidt's groups of cations and the related diagram appear to be reported in most of textbooks of general and applied geochemistry, as important for behavior of the elements in sedimentary processes and/or supergene migration (for example, in: Goldschmidt, 1954; Mason, 1966; Rankama and Sahama, 1968; Scherbina, 1972; Rose et al., 1979). Ionic potential was later also applied to explain structural role of cations in magmatic minerals (Ringwood, 1955) and their behavior during formation of crystalline rocks (Show, 1964).

All these geochemical applications of the ionic potential treated only cations. However, there are the elements, some of which are relative abundant and geochemically very important, which appear in geochemical systems in anionic forms. These elements, besides oxygen, are: halogens, sulfur, selenium, tellurium, arsenic, antimony, bismuth, carbon, nitrogen, phosphorous, silicon. For halogens, the anionic form is common mode of occurrence in geochemical systems. For sulfur, selenium, and tellurium are common both cationic and anionic forms. Others form commonly cations, but in some specific geochemical systems may appear as anions. Diversities in geochemical character of these elements and in ability to form anions in geochemical systems indicate that their geochemical separations relating to ionic potential of anions are possible.

IONIC POTENTIAL OF ANIONS AND RELATED ANIONIC GROUPS

Ionic radii of anions are commonly reported only for a few elements: halogens, and sulfur, and, less commonly, selenium, and tellurium (Ahrens, 1952; Mason, 1956; Krauskopf and Bird, 1995; etc.). Geochemistry of these elements and geochemical role of their anions are well known. For other elements, ionic radii of anions are rather rarely and mostly incompletely reported. For our considerations, three sources of radii of anions are used: Shannon (1976), Smith (1963), and Bokij and Belov (1949).

Anions, their radii and ionic potentials (or: anionic potentials) are shown in Table 1. The anionic charge varies from (–1) (halogens) to –4 (carbon and silicon). Their radii vary from 1.33 (F[–]) to 2.21 (Te^{2–}) and ionic potentials from (–0.46)(I[–]) to (–2.61) (C[–]).

For halogens – fluorine, chlorine, bromine, and iodine, anionic state is a common mode of occurrence in almost geochemical systems. These anions are soluble in common supergenic systems and appear to be accumulated in oceans.

Sulfur, selenium, and tellurium, appear as anions in reduced geochemical systems, such as magmatic and hydrothermal ore deposits and redusates, forming sulfide, selenide, telluride, and sulfosalt minerals.

Other elements appear as anions in rather uncommon reduced, very anoxic, systems. Arsenic, antimony, and bismuth appear as anions in some very specific sulfide, mostly with Pt–metal group, ore deposits (Guilbert and Park, 1986; Mulja and Mitchell, 1990; etc.). They form arsenide, antimonide, and bismuthide minerals. Nitrogen, phosphorus, carbon, and silicon have been found as anions only in some rather rare minerals of meteorites, lunar materials, and very rare terrestrial systems (Frye, 1981; Keil, 1969; Mason, 1966; Rankama and Sahama, 1968; etc.). They form nitride, phosphide, carbide, and silicide minerals.

According ionic potential (IP) and geochemical conditions of occurrences, anions on the diagram *anionic radius–anionic charge* are divided into 3 groups, with IP values (–0.8) and (–1.2) as boundaries (Fig. 1). The groups are named after most characteristic geochemical features of anions and/or geochemical systems in which anions occur:

(1) *Soluble anions*. The group includes anions with IP values $<[0.8]$: halogens – fluorine, chlorine, bromine, and iodine. The group is named after an analogy to the Goldschmid's group *soluble cations*.

(2) *Anions of redusates*. The group includes anions with IP values between (–0.8) and (–1.2) – sulfur, selenium, and tellurium. The group is named after an analogy with the Goldschmidt's group *elements of hydrolizates*.

(3) *Anions of uncommon anoxic systems*. The group includes anions with IP values $>[1.2]$: antimony, arsenic, bismuth, carbon, nitrogen, phosphorus, and silicon. The name of the group is chosen to indicate a distinction between them and less anoxic common redusate and related hydrothermal systems in which may be accumulated sulfides, selenides, and tellurides.

These anionic groups well indicate that separations of anions and the elements in geochemical systems depend importantly on their anionic potentials.

CONCLUSIONS

Ionic potential is using in geochemistry more than 60 years, but its applications are restricted only to the cations. The well known Goldschmidt's geochemical division of the elements into three groups according ionic potentials is also based on cationic forms of the elements.

The present paper considered elements that appear to form anions and radii and ionic potentials of anions, as well as geochemical conditions of their occurring. It was found that on the diagram ionic charge (valence)–ionic radius anions may be divided into three groups according both their ionic potential and geochemical characteristics.

The division of anions into the groups and their characteristics clearly indicate that ionic potential of anions is a significant factor for geochemical separations of the anions

and anionogenic elements. Thus, one can expect an important application of ionic potential and proposed division of anions in geochemistry.

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Ahrens L. H., 1952: The use of ionisation potentials. I. Ionic radii of the elements.– *Geochim. Cosmochim. Acta* 2, 155–169.
- Bokij G. B., 1954: Introduction to Crystallochemistry.– MGU, 450 pp, Moscow (In Russian).
- Cartledge G. H., 1928: Studies on the Periodic System. I. The ionic potential as a periodic function. *J. Am. Chem. Soc.* 50, 2855–2863.
- Cartledge G. H., 1928a: Studies on the Periodic System. II. The ionic potential and related properties.– *J. Am. Chem. Soc.* 50, 2863–2872.
- Frye K., 1981: The Encyclopedia of Mineralogy.– Hutchinson Ross Publishing Comp. Stroudsburg, Pennsylvania. (Russian edition: *Mineralogicheskaja enciklopedija*, Nedra, 512 pp, Leningrad).
- Goldschmidt V. M., 1934: Drei Vorträge über Geochemie. *Geol. Fören. Stockholm Förh.*, 56, 385.
- Goldschmidt V. M., 1937: The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc. for 1937*, 655–673, London.
- Goldschmidt V. M., 1954: Geochemistry. 2nd edition.– Clarendon Press, 730 pp, Oxford.
- Guilbert J. M. and Park C. F. Jr., 1986: The geology of ore deposits – W. H. Freeman and Company, 985 pp, New York.
- Keil K., 1969: Meteorite composition. In: K. H. Wedepohl et al. (Eds.) *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag, Vol. I, 79–115.
- Krauskopf K. B. and Bird D. K., 1995: Introduction to geochemistry. Third edition. – McGraw Hill, Inc., 647 pp, New York.
- Mason B., 1966: Principles of geochemistry. Third edition – John Wiley & Sons, Inc., 1–329 pp, New York.
- Mulja T. and Mitchell R. H., 1990: Platinum group minerals and tellurides from the Gordie Lake Intrusion, Coldwell complex, Northwestern Ontario.– *Can. Mineral.* 28, 489–501.
- Rankama K. and Sahama Th. G., 1968: Geochemistry. (Publ. 1950). Sixth Impression.–The Univ. of Chicago Press, 912 pp, Chicago.
- Ringwood A. E., 1955: The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. I. The influence of electronegativity. II. The Role of complex formation.– *Geochim. Cosmochim. Acta* 7, 189–202, 242–254.
- Rose A. W., Hawkes H. E. and Webb J. S., 1979: Geochemistry in Mineral Exploration.– Academic Press, 675 pp, London.
- Shannon R. D., 1976: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.– *Acta Cryst. A* 32, 751–767.
- Shaw D. M., 1964: Interpretation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines.– Masson et C^{ie}, éditeurs, 237 pp, Paris.
- Shcherbina V. V., 1972: Basic Geochemistry.– Nedra, 296 pp., Moscow (In Russian).
- Smith F. G., 1963: Physical Geochemistry.– Addison-Wesley Publ. Comp. 624 pp., Palo Alto-London.