

iako velike, ne utječu mnogo. U već prije razrađenim formulama za određivanje utjecaja topografije uključen je utjecaj defekta mase — izostazije, te se tako dobivaju topoizostazijski otkloni. Kad se astronomski podaci reduciraju na topoizostazijske otklone, mogu se bolje izjednačiti astronomsko-geodetske mreže, pravilnije podesiti elipsoid, a rezultat izravnjanja dat će nove otklone vertikalna, svakako tada već mnogo manje, a nove se reducirane vrijednosti topoizostazijskih otklona mogu dalje iskoristiti za određivanje oblika geoida. Mreža astronomskih točaka može se progustiti dovoljno gustim gravimetrijskim točkama, pa će se gravimetrijski dobiveni otkloni interpolirati u elipsoidne. Tako se najbolje može orijentirati elipsoid i odrediti geoid.

Geoid je nivo-ploha, tj. ploha konstantnog potencijala u polju sile teže, pa se ta ploha može dobiti i gravimetrijskim mjerenjima. Već je G. Stokes 1849. g. postavio formulu za izračunavanje visina geoida nad elipsoidom a na temelju anomalija sile teže. Anomalije su razlike izmjerene sile teže i normalne njezine vrijednosti. Normalna vrijednost sile teže funkcija je geografske širine na nekom općem elipsoidu, koji općenito uzevši nije identičan s referentnim elipsoidom koji služi kao podloga za proračun. Takva gravimetrijska metoda određivanja geoida prikladna je za definiranje geoida za cijelu Zemlju, uz pretpostavku da je širom Zemlje, pa i na morima, dovoljno gusto izmjerena sila teže. Tako određene visine geoida mogu se nazvati apsolutnim.

N. Čubranić

**GEOKEMIJA**, znanost koja proučava raspodjelu kemijskih elemenata i izotopa u pojedinim geološkim sredinama, zakonitosti koje upravljaju tom raspodjelom i praćenje promjene zakona raspodjele u toku geološkog razvoja.

Geokemija je nikla iz tijesne veze s osnovnim prirodnim znanostima, s geološkim disciplinama kao što su petrografija, mineralogija, kristalografija i geologija, te kemijom i fizikom.

Mnogi problemi kemije Zemljine kore jednako su važni u geokemiji i u mineralogiji. To su problemi stvaranja minerala, (v. *Mineralogija*), sastava i podrijetla mineralnih otopina, izomorfizam, polimorfizam i energetska svojstva kristala (v. *Kristalografija*). U geologiji (v. *Geologija*), geokemija je našla svoje mjesto u određivanju starosti stijena radiološkim metodama, određivanju paleotemperature pomoću izotopa, što je od posebne važnosti za paleogeografsku rekonstrukciju. S fizikom i kemijom geokemija je vezana širokom primjenom fizičko-kemijskih metoda (v. *Geofizika*) a obilno se koristi i osnovnim zakonima fizike i kemije za objašnjenje raspodjele i migraciju elemenata u prirodi. Geofizika i geokemija vezane su u pitanju energetike različitih dubinskih zona naše planete.

Posebnu ulogu u geokemiji imaju živi organizmi. Ravnoteža između atmosfere, litosfere i hidrosfere te kružni ciklus mnogih elemenata u uskoj je direktnoj ili indirektnoj vezi sa živim organizmima.

Praktičnu primjenu geokemija je našla u razrađenim geokemijskim metodama mineralne prospekcije, naročito u otkrivanju rijetkih i rasijanih elemenata. U istraživanju rudišta primjenom izotopa rješava se pitanje geneze rudnih tijela. Konačno, zajedno s kozmokemijom i astrofizikom, geokemija pridonosi stjecanju i tumačenju novih spoznaja o sastavu svemira.

Povijest geokemije ima tri razdoblja. Prvo, pripremno razdoblje obuhvaća razvoj geokemije do 1900. U tom su razdoblju nađene osnovne relacije između kemizma i geoloških materijala. Mada su spoznaje vezane za proizvodnju metala ljudi stjecali već u najstarije doba u Babilonu, Indiji i Kini, bitno je bilo uvođenje pojma o kemijskom elementu kao osnovnoj jedinici materija (Robert Boyle, 1627—1691). Ipak, početak geokemije kao znanosti uzima se od C. F. Schönbeina (1799—1868), koji je uveo i zalagao se za upotrebu naziva *geokemija*. U toku XVIII stoljeća već ima radova posve geokemijske problematike. Takvi su radovi o srednjem sastavu Zemljine kore, dok je utjecaj živih organizama na okolicu shvatio već A. Humboldt (1769—1858). On se bavio i sastavom atmosfere i vode. Prve sabrane podatke o sastavu minerala i stijena daje K. G. Bischof (1792—1870).

U drugom, klasičnom razdoblju razvoja geokemije, od 1900. do 1950. godine, dolazi do intenzivnog istraživanja sastava zemaljske i izvanzemaljske tvari. Američki kemičar F. W. Clarke (1847—1931), osnivač klasične geokemije, daje mnoge temeljne podatke o sadržaju elemenata u Zemljinoj kori u svom radu »Data of Geochemistry« koji je doživio mnoga izdanja.

U Evropi u tom razdoblju djeluju također poznata imena kao što su V. M. Goldschmidt (1888—1947), mineralog i geokemičar, osnivač moderne analitičke geokemije, posebno u pogledu primjene termodinamskih i kristalokemijskih zakonitosti u rješavanju mineraloško-geokemijskih problema, P. Niggli (1888—1953), švicarski mineralog i začetnik moderne petrokemije i mineralne kemije, W. Noddack (1898—1966), njemački učenjak, koji je uveo velike novine u istraživanju elemenata u tragovima.

Drugo središte razvoja geokemije vezano je za velika imena ruskih znanstvenika. V. J. Vernadski (1863—1945) osnivač je ruske geokemijske škole i posebno je zaslužan za područje biogeokemije i geokemije izotopa. A. F. Fersman (1883—1945) dao je znatan prilog razvoju istraživanja na području energije rešetke, pegmatita i u geokemijskoj prospekciji. A. A. Saukov (1902—1964) bavio se historijskom geokemijom, prospekcijom i istraživao pravilnosti migracije elemenata.

U trećem, modernom razdoblju, od 1950. pojačavaju se naponi da se empirijski nađeni zakoni potvrde eksperimentalnim i dedukcijskim metodama.

Geokemija se obično svrstava prema geološkom objektu istraživanja i prema posebnim područjima istraživanja. Prema geološkom objektu istraživanja, ona se svrstava na litogeokemiju (geokemiju Zemljine kore), hidrogeokemiju (geokemiju površinskih i podzemnih voda), atmozeokemiju (geokemiju plinova i atmosfere), biogeokemiju (geokemiju žive i fosilne materije) i kozmokeemiju (kemiju izvanzemaljskih materijala); prema posebnim područjima istraživanja, geokemija može biti geokemija izotopa, fizička geokemija, geokemija mikroelemenata, regionalna geokemija, geokemijska prospekcija i historijska geokemija. *Geokemija izotopa* bavi se primjenom izotopa u rješavanju geokemijskih problema kao što su određivanje starosti stijena stabilnim i nestabilnim izotopima. U *fizičkoj geokemiji* ispituje se primjena fizičko-geokemijskih zakona na tokove raspodjele elemenata i eksperimentalno se određuju uvjeti ravnoteže između mineralnih faza i otopina. *Geokemija mikroelemenata* rješava probleme podrijetla i postanka stijena i minerala primjenom elemenata u tragovima. *Regionalna geokemija* bavi se određivanjem geokemijskih karakteristika regionalnih geoloških jedinica kao što je određivanje tzv. klark-vrijednosti geokemijskih ili petrokemijskih i rudnih provincija. *Geokemijska prospekcija* primjenjuje se bilo samostalno, bilo u okviru opće rudarsko-geološke prospekcije za proučavanje i iskorištavanje zakona o migraciji i raspodjeli elemenata pri pronalaženju rudnih ležišta. *Historijska geokemija*, konačno, istražuje međuovisnost geokemijskih zakona i geološke povijesti Zemlje. U ovom je članku geokemija opisana uglavnom prema geološkom objektu istraživanja.

**Litogeokemija.** Fizička i kemijska nehomogenost građe Zemlje relativno je dobro poznata zahvaljujući seizmičkim podacima, mada se tumačenje o sastavu dubljih zona temelji samo na pretpostavkama. Strukturni model sastava Zemljine unutrašnjosti prvi je predložio Goldschmidt kao ishod istraživanja i usporedbe sa sastavom meteora (siderita i aerolita) i procesa taljenja u visokim pećima. Strukturno, Zemlja je lupinaste građe.

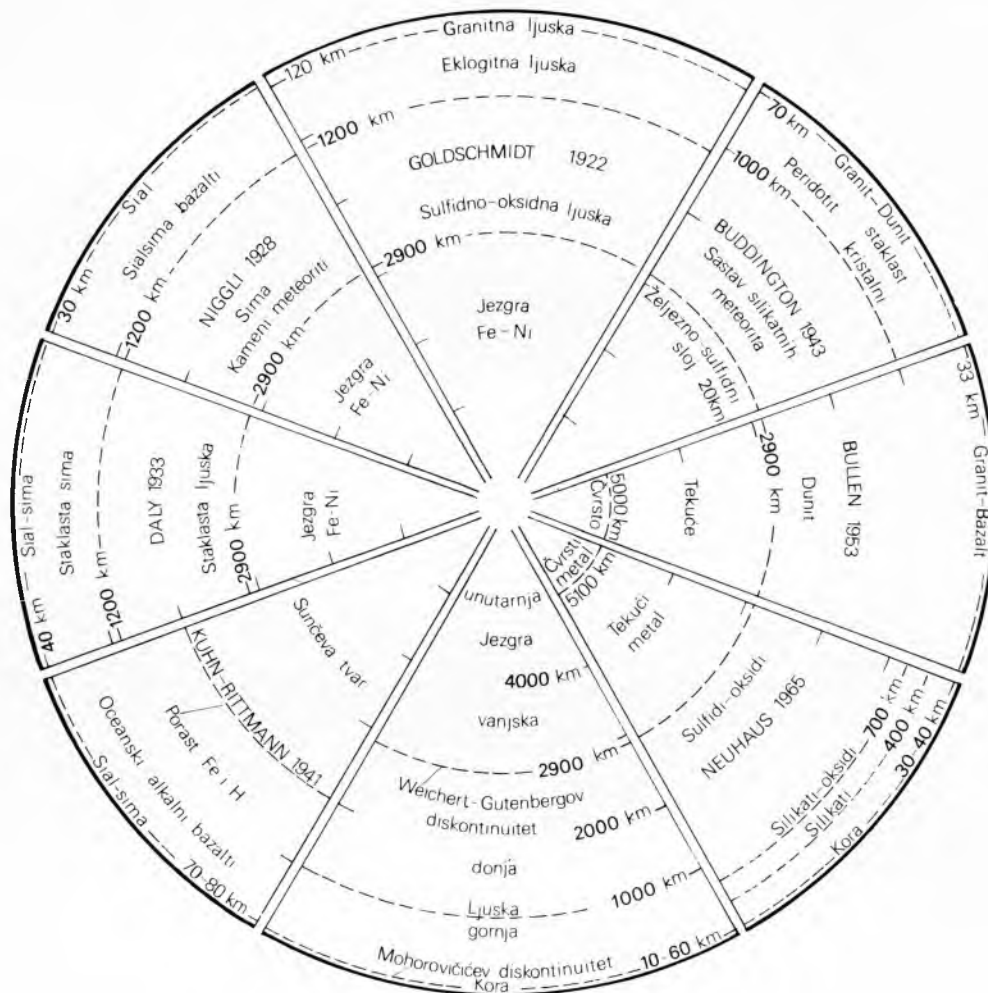
Tablica 1  
NAJVAŽNIJI PODACI I NAZIVI GEOSFERA

Geosfera	Fizičko stanje	Glavni sastojci	Vjerojatna debljina km
Atmosfera	Plinovito	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> plemeniti plinovi	100
Biosfera	Čvrsto, djelomično čvrsto	C, H, O, N, S, u organskim spojevima	1
Hidrosfera	Tekuće i čvrsto	Voda (slana, slatka, led, snijeg), soli	4
Litosfera Sial	Čvrsto	Gornji dio kisele silikatne stijene: Si, Al, Na, K. Donji dio bazične stijene: Si, Al, Ca, Mg, Fe	10—80
Ljuska Sima	Čvrsto	Bazične i ultrabazične stijene, a u donjem dijelu i sulfidi: Si, Mg, Fe, Ca, Al, S	2900
Jezgra ili barisfera Nife	Čvrsto i tekuće	Slitina Ni-Fe	3400

Prema seizmičkim podacima, dvije glavne plohe diskontinuiteta dijele unutrašnjost Zemlje na tri dijela. Prvi je *Mohorovičićev* diskontinuitet na dubini oko 30-50km, a drugi je *Weichert-Gutenbergov* na 2900km. Shematski presjek Zemljine unutrašnjosti prikazan je na sl. 1, dok je kompletniji pregled sastava, fizičkog stanja i debljine svih Zemljinih omotača naveden u tabl. 1. U novije vrijeme za Zemljine omotače uveden je naziv *geosfera*.

skom dnu je najtanja, oko 10km. Gornji se sloj litosfere po svom sastavu približava dubinskim stijenama — granodioritima. Donji dio litosfere odijeljen je od gornjeg *Conradovim* diskontinuitetom, a sastoji se od bazičnih stijena. Srednji sastav gornjeg dijela litosfere, izračunat prema relativnoj obilnosti pojedinih tipova stijena, prikazan je u tabl. 3.

Obilnost elemenata u litosferi izražava se *klarkom* (po F. W. Clarkeu). To je geokemijska jedinica koju je predložio Fersman,



Sl. 1. Pretpostavljeni sastav Zemlje (prema različitim autorima)

Kemijski sastav pojedinih geosfera određen je prema indirektnim dokazima (meteoriti, uklopci u dubinskim stijenama, gustoća Zemlje); tako je za srednji sastav jezgre uzet srednji sastav siderita (željeznog meteorita), za ljusku srednji sastav harchburgita (stijena sastavljena od feromagnezijskih bezvodnih silikata), a sastav Zemlje kao tijela, uz pretpostavljeni odnos geosfera, izračunat je iz spomenutih podataka. U tabl. 2 dan je sastav Zemlje prema Masonu. Prema novijim geokemijskim i geofizičkim istraživanjima vrlo je vjerojatno da je gornjih 1000km Zemlje područje neprekidnih promjena i diferencijacije tvari. Zato se u posljednje vrijeme i pridaje velika važnost istraživanju gornjeg sloja ljuske i njegova odnosa prema litosferi. Debljina se litosfere mijenja od 20 do 45km, a na ocean-

a predstavlja prosječnu količinu nekog elementa u Zemljinoj kori izraženu u postocima. Prateći obilnost elemenata zapažene su slijedeće važne okolnosti: a) razlike u obilnosti rijetkih i najobilnijih elemenata dosežu raspone do  $10^{10}$ , b) od svih elemenata u Zemljinoj kori prevladava samo 8 elemenata: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K i Mg, c) obilnost elemenata u uskoj je vezi s nuklearnim svojstvima atoma, tako da su elementi parnog broja obilniji od neparnih (Oddo-Harkinsovo pravilo), d) znatnu obilnost pokazuju lakši elementi, do rednog broja 28.

Elementi se u litosferi javljaju najčešće u obliku kemijskih spojeva, vezanih u kristalnim rešetkama minerala, a rjeđe samorodno. Kretanje elemenata u prirodi ovisi o strukturnim svojstvima i veličini slobodne energije kristalne rešetke minerala koja određuje tok kemijskih reakcija. Način ugrađivanja ele-

Tablica 2  
SASTAV ZEMLJE PREMA MASONU, 1966

Element	%	Element	%	Element	%
O	29,53	Al	1,09	K	0,07
Si	15,20	Na	0,57	Ti	0,05
Mg	12,70	Cr	0,26	Ni	2,39
Fe	34,63	Mn	0,22	Co	0,13
Ca	1,13	P	0,10	S	1,93

Tablica 3  
SREDNJI SASTAV LITOSFERE

Sastojak	%	Sastojak	%	Sastojak	%
SiO <sub>2</sub>	65,4	FeO	3,3	Na <sub>2</sub> O	3,3
TiO <sub>2</sub>	0,7	MnO	0,1	K <sub>2</sub> O	3,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,8	MgO	2,3	H <sub>2</sub> O	0,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	CaO	4,0	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2

menata u strukturne rešetke minerala, kao što su izomorfija, dijadohija i atomska supstitucija, u različitim geokemijskim sredinama, od posebnog su značenja za geokemiju magmatskih, metamorfnih i sedimentnih procesa.

**Magmatski procesi** teku uz konstantan pad temperature, pa se zbog toga uvjeti za vrijeme tog procesa neprekidno mijenjaju. Te promjene omogućuju kristalizaciju različitih tipova silikatnih minerala, zbog čega se odvija neprekidna diferencijacija elemenata iz prvobitno homogene taline.

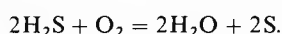
Od **metamorfnih procesa** koji prouzrokuju znatne migracije tvari, za geokemiju su važni alokemijski ili metasomatski metamorfizam i regionalni metamorfizam. U metasomatskim procesima dolazi do odvoda ili dovoda elemenata. Svi elementi u tim procesima nemaju jednaku pokretljivost, jer ona ovisi o mnogim faktorima i mijenja se prema geološkim uvjetima. Regionalni metamorfizam zahvaća prostrana područja Zemljine kore, i vezan je s porastom tlaka i temperature. Najznatniji izvor topline je unutrašnjost Zemlje. Ta se toplina obično izražava geotermalnim stupnjem. Geotermalni stupanj varira: u orogenim područjima porast temperature iznosi 35–50°C/km, na platformama 15–35°C/km, a na kontinentalnim štitovima 10–15°C/km. Zbog porasta temperature i tlaka u dubljim dijelovima litosfere dolazi do djelomičnog ili potpunog taljenja stijena. Lakši elementi migriraju u gornje slojeve litosfere, pa se dublji horizonti osiromašuju elementima kao što su Si, K, H i O, a obogaćuju se elementima Mg, Fe, Ti i Al. Regionalni metamorfizam tako vodi diferencijaciji tvari unutar litosfere.

**Hydrogeokemija.** Hidrosfera je vodeni omotač Zemlje. Goldschmidt je 1933. izračunao da na svaki m<sup>2</sup> Zemljine površine otpada 273 l hidrosfere, i to: morske vode 268,45 l leda 4,5 l, slatke vode 0,1 l i vodene pare 0,0013 l. Iz toga slijedi da na morsku vodu otpada 97%, a svega 3% na slatku vodu. Ravnoteža između hidrosfere i atmosfere dio je geokemijskog ciklusa koji se sastoji od isparivanja, padavina i drenaže. Količina otopljenog materijala (u 1000g vode) određuje *salinitet* vode a izražava se u promilima (‰). Za dopunsku informaciju uveden je pojam *kloriniteta* koji određuje sadržaj Cl(Br, I) u gramima na jedan kg morske vode. Srednji je salinitet oceana  $S = 35‰$ , a klorinitet  $Cl = 10‰$ . Sastav morske vode za  $S = 35‰$ , temperature 8°C, gustoće 1,025g/cm<sup>3</sup> i pH = 8,17 daje tabl. 4.

Tablica 4  
SASTAV MORSKE VODE

Sastojak	g/kg	Sastojak	g/kg	Sastojak	g/kg
Cl <sup>-</sup>	19,36	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,70	Br	0,06
F <sup>-</sup>	0,001	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,116	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,001
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,012	Na <sup>+</sup>	10,77	Mg <sup>2+</sup>	1,29
Ca <sup>2+</sup>	0,41	K <sup>+</sup>	0,38	Sr <sup>2+</sup>	0,014

Od ukupne sume tvari otopljenih u *morskoj vodi*, 95,8% otpada na glavne ione, navedene u tabl. 4, a samo 4,2% na ione svih ostalih kemijskih elemenata. Neki elementi, iako s niskom koncentracijom, veoma su važni u geokemijskim procesima mora i morskih organizama. Od njih su najvažniji P, Si, Ca, te plinovi otopljeni u vodi kao što su kisik, dušik, ugljik-dioksid i sumporovodik. *Dušik* dolazi u morsku vodu uglavnom iz atmosfere. Vertikalna je raspodjela ravnomjerna i blizu zasićenja. Nitrificirajuće bakterije imaju sposobnost vezanja dušika u spojeve, ali uloga tih procesa u ravnoteži dušika nije velika. *Kisik* također dolazi iz atmosfere. Najviše su obogaćeni gornji slojevi mora, čemu pridonosi i fotosinteza planktona. Vertikalno i horizontalno strujanje vodenih masa prenose kisik u dublje slojeve, gdje se troši na oksidaciju. Količina *ugljične kiseline* ovisi o parcijalnom tlaku ugljičnog dioksida u atmosferi. Kako je taj tlak nizak, to je i sadržaj ugljične kiseline u moru nizak. Izvor CO<sub>2</sub> su i procesi oksidacije uginulih organizama, pa se koncentracija CO<sub>2</sub> s dubinom povećava. *Sumporovodik* (H<sub>2</sub>S) nastaje u dubokomorskim sredinama gdje je slaba cirkulacija. U prisustvu kisika može se oksidirati, pa se dobiva elementarni sumpor i voda:



H<sub>2</sub>S može nastati i posredstvom mikroorganizama (*Microspira*) razlaganjem organskih ostataka.

**Meteorna voda** uključuje vode ledenjaka, jezera, rijeka, podzemne i termalne vode. Najveći dio voda stvara se od atmosferskih padavina koje se odlikuju malim sadržajem otopljenih tvari. Kemijski sastav površinskih voda ovisi o geološkim i fizičko-kemijskim uvjetima. Izvori topljivih soli površinskih voda mogu biti različiti: eruptivne i metamorfne stijene koje otpuštaju topljive sastojke, neka sedimentna ležišta topljivih soli, te soli adsorbirane u sedimentima. Srednji sastav riječnih voda prikazuje tabl. 5. Kemizam rijeka ovisi o godišnjem doba; tako je najveća mineralizacija zimi kad se rijeke obogaćuju podzemnim vodama, a najmanja u proljeće za jakih kišnih razdoblja ili topljenja leda.

Tablica 5  
SREDNJI SASTAV RIJEČNIH VODA

Sastojak	%	Sastojak	%
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	35,2	Ca <sup>2+</sup>	20,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,1	Mg <sup>2+</sup>	3,4
Cl <sup>-</sup>	5,7	Na <sup>+</sup>	5,8
SiO <sub>2</sub>	11,7	K <sup>+</sup>	2,1

Mineralizacija jezera ovisi o fizičko-geografskim uvjetima. U umjerenoj klimi obično je slabija mineralizacija nego u aridnoj gdje se koncentracije povisuju zbog jakog isparivanja.

Podzemne su vode u neprekidnom kontaktu s mineralima različitih stijena, pa se zbog toga odlikuju različitim mineralizacijom. Te vode nisu vezane za atmosferu, pa su siromašne kisikom koji se uz to troši još i na oksidaciju. U gornjim se slojevima podzemne vode miješaju s osnovnim vodama i kao takve sudjeluju u geokemijskom ciklusu jer hrane mnoge rijeke i jezera.

Pod utjecajem Sunčeve energije, vode hidrosfere su u neprekidnom kretanju u obliku pare, kiša, rijeka, te vertikalne i horizontalne cirkulacije oceana (v. *Hidrologija*). Kapljice se vode u atmosferi maksimalno zasićuju kisikom, koji se zatim troši u litosferi na oksidaciju. Istraživanja pomoću izotopa (tricija i deuterija) pokazala su da se molekule vodene pare vraćaju u obliku oborina nakon 9–10 dana zadržavanja u atmosferi. Vrijeme zadržavanja molekula vode u rijekama može biti nekoliko godina, a u morima do 10000 godina. U geokemijskom ciklusu, sve vode hidrosfere čine jedinstveni sustav, unutar kojeg je ostvarena tijesna veza između voda hidrosfere, atmosfere i biosfere, a u reakcijama s litosferom utječu i na geokemijski ciklus elemenata. Ti zajednički procesi atmosfere, hidrosfere, biosfere i litosfere obuhvaćaju promjene koje se nazivaju trošenje. Glavni su činioči kemijskog trošenja utjecaj kisika, ugljik-dioksida i različitih kiselina, a s tim u vezi je kiselost sredine (pH), redoks procesi, topljivost minerala.

**Atmogeokemija.** Atmosfera u ukupnoj masi Zemlje sudjeluje samo sa 0,00009% mase. Zemljina atmosfera podijeljena je na nekoliko slojeva na osnovi temperature, sastava i reakcija s fotonima. Od ukupne količine Sunčevog zračenja, oko 40% se gubi refleksijom natrag u prostor, a 60% reagira sa Zemljinom površinom i atmosferom.

Uobičajena je slijedeća vertikalna podjela atmosfere na bazi temperature. Najniži je dio atmosfere *troposfera*, u kojoj molekule vodene pare apsorbiraju najveći dio infracrvenog zračenja. To je dio atmosfere s najintenzivnijim kretanjem zraka, pa je zato sastav troposfere dosta ujednačen. Srednji sastav troposfere prikazan je u tabl. 6. U višim slojevima troposfera postaje sve hladnija (0,5°C/100m). Tako na gornjoj granici troposfere (oko 12km), koja se zove *tropopauza*, temperatura dosiže –55°C. Iznad tropopauze temperatura stalno raste do ~50km, tj. do temperature od 0°C. Taj dio atmosfere zove se *stratosfera*. Tu se nalazi pojas ozona na ~20km koji apsorbira i opasno ultraljubičasto zračenje. Između 50 i 80km nalazi se *mezosfera*, gdje temperatura ponovo pada. Od 80 do 100km je pojas snažnog zagrijavanja zbog fotodisocijacije i fotoionizacije. Taj sloj zove se *termosfera*. Najviša temperatura postiže

se na ~70km, a to je ujedno i granica termosfere i egzofere. Egzosfera je područje atmosfere sa stalnom visokom temperaturom.

Najvažnije reakcije atmosfere vezane su za reakcije sa Sunčevim zračenjem. Apsorpcijom kvanta svjetlosti molekula kisika daje ozon (O<sub>3</sub>), ili se može disociirati na ione (fotodisocijacija). Fotodisocijacija kisika odvija se na visinama oko 150km, dok se disocijacija dušika odvija na većim visinama, oko 200...300km.

Tablica 6  
SREDNJI SASTAV ZRAKA NA MORSKOJ RAZINI

Komponenta	Vol. %	Komponenta	Vol. %
N <sub>2</sub>	78,08	Ne	0,0018
O <sub>2</sub>	20,95	He	0,0005
CO <sub>2</sub>	0,03	Kr	0,0001
Ar	0,93	H	0,00005

**Biogeokemija.** Na Zemlji živi 1,5 milijuna vrsta organizama, od toga 260000 u morskoj sredini. Prema načinu hranjenja organizmi mogu biti autotrofni (biljke), kojima su za ishranu potrebne anorganske materije, i heterotrofni (životinje), koji se hrane drugim živim bićima. Za razvoj organizama potrebni su određeni uvjeti (temperatura, tlak, vlaga i salinitet), pa prema tome oni naseljavaju samo neke Zemljine sfere, tj. hidrosferu, površinski dio litosfere i donji dio atmosfere (troposferu), gdje utječu na geokemijski ciklus pojedinih elemenata.

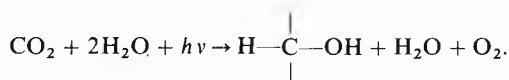
Biofilni elementi, tj. oni vezani za egzistenciju živih bića, imaju brojne i važne zadaće u organizmu. C, H, O, N dolaze kao sastavni dio organskih spojeva (ugljikohidrata, masti i bjelancevina), a Ca, Mg, Si kao sastavni dio skeleta životinja. H i O imaju važnu zadaću pri izmjeni tvari u organizmu, dok mnogi elementi služe kao katalizatori različitih bioloških funkcija (Fe, Cu, Mn, Zn, I i S), a utjecaj nekih elemenata još nije potpuno objašnjen. Srednji sastav najvažnijih elemenata biosfere daje tabl. 7. Ostali elementi koji služe kao katalizatori dolaze u mnogo nižim koncentracijama.

Tablica 7  
SREDNJI SASTAV BIOSFERE PREMA VINOGRADOVU

Element	Tež. %	Element	Tež. %
O	70,0	Mg	0,04
C	18,0	P	0,07
H	10,5	S	0,05
Ca	0,5	Na	0,02
K	0,3	Cl	0,02
N	0,3	Fe	0,01
Si	0,2		

Biljke uzimaju elemente vezane u ionima, ili u spojevima. Neki organizmi akumuliraju pojedine elemente, tako Al koncentriraju porodica *Lycopodiaceae*, ili Si porodica *Monocotyledona*; u životinja npr. puževi (*Murex puppureus*) koncentriraju Br. Pomanjkanje nekih elemenata u tlima uzrokuje regionalna oboljenja, a isto tako povećanje otrovnih sastojaka uzrokuje patološke posljedice. Od živih organizama posebno su važne bakterije, jer podnose visoke raspone u promjeni temperature i tlaka, a utječu na promjene pH svojim biološkim funkcijama, pa time i na redoks-potencijale mnogih elemenata. Dok heterotrofne bakterije iskorišćuju energiju iz organske tvari, posebno u procesu raspadanja, dotle autotrofne iskorišćuju energiju oksidacije anorganskih supstancija. Bakterije su važne i u stvaranju nafte, a i podrijetlo mnogih ležišta željeza i mangana pripisuje se njihovom utjecaju.

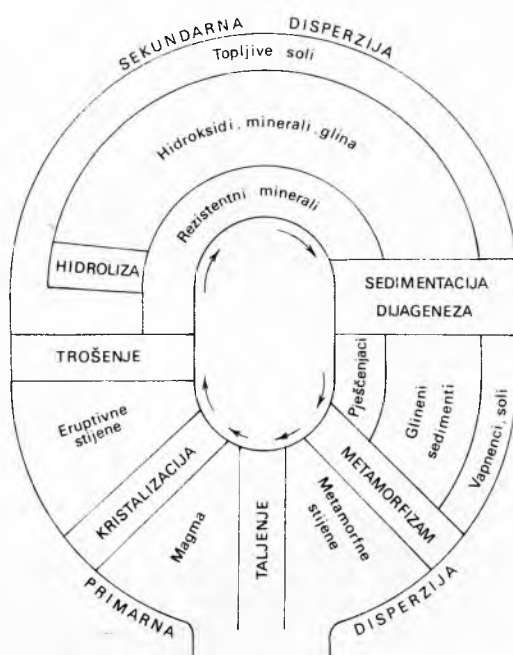
Jedan od najbitnijih procesa za život na Zemlji jest fotosinteza biljaka, koja godišnje stvori 4 · 10<sup>11</sup> tona kisika. Proračuni su pokazali da je za potpunu obnovu atmosfere potrebno 3000 godina. S kemijskog gledišta, fotosinteza je redoks-reakcija uz sudjelovanje klorofila i Sunčeve energije prema slijedećoj shemi:



Konačni produkti biosfere jesu organogeni sedimenti — bioliti. Jednu grupu čine akaustobioliti kao što su vapneni, fosforni i silicijski sedimenti, a drugu kaustobioliti (različite vrste ugljena i nafta).

**Geokemijska evolucija Zemlje.** Proučavanje podrijetla Sunčeva sustava i materijala koji danas izgrađuje planete spada u domenu astronomije. Najranija astronomska povijest Zemlje obuhvaća razdoblje kad je ona bila homogeno plinovito tijelo što se odvojilo od prasnog materije i brzo hladilo, a završava kondenzacijom plinovite faze. Stvaranjem tekuće faze počinje geokemijska diferencijacija Zemlje. Proces stvaranja Zemljinih sfera vezani su za separaciju prvobitne taline na tri faze: metalnu, silikatnu i sulfidnu. U tom se stadiju raspodjela ostalih elemenata između ovih faza odvijala prema njihovom afinitetu. Siderofilni elementi koncentrirali su se u metalnoj, litofilni elementi u silikatnoj, a halkofilni u sulfidnoj fazi. Na taj se način kemijskom diferencijacijom odvojila metalna faza koja se koncentrirala u jezgri, zatim silikatna faza iz koje je iskristalizirala prvobitna ljuska, dok je formiranje aluminosilikatne kore oceanskog i kontinentalnog tipa vezano za kasnije fizičko-kemijske procese u ljusci. Nulta točka geološke evolucije Zemlje počinje kad se stvorila stabilna *Zemljina kora*. Stvaranje Zemljine kore vezano je za brojne faze pretaljanja, zbog čega su lagane granitne magme počele migraciju u više razine uz konačno uspostavljanje (izostatičke) ravnoteže. U početku je kora bila vrlo tanka, ali se postepeno povećavala neprekidnim intruzijama granitnih magmi regionalnog karaktera u toku arhaika. U tom najranijem razdoblju evolucije vulkanska aktivnost je bila vrlo snažna. Početak trošenja predstavlja treći stadij geokemijske diferencijacije Zemlje, a obuhvaća egzogeni ciklus koji se odnosi na procese stvaranja sedimentata. Pod utjecajem geoloških faktora egzogeni procesi prelaze u endogene uz konstantnu cirkulaciju tvari (sl. 2).

Rani stadij geokemijske diferencijacije obuhvaća stvaranje plinovite faze — protoatmosfere, koja uključuje atmoferne elemente, vodik, dušik, plemenite plinove, ugljik i volatilne elemente kao što su As, Te, Se, S, Hg, Cl, Br. Kad je silikatna ljuska počela kristalizirati, velika količina plinovitih komponenta je isparila u prostor, a daljim hlađenjem Zemlje taj se gubitak smanjivao. U tom stadiju atmosfera se sastojala od CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, vodene pare i ostataka protoatmosfere koji imaju



Sl. 2. Veliki geokemijski ciklus

višu temperaturu od kritične temperature vode. U tom stadiju Zemljina atmosfera nije sadržavala kisik. Stvaranje kisika vezano je za termalnu disocijaciju vodene pare, fotokemijsku disocijaciju vodene pare, a najvažniji izvor je vezan za fotosintezu biljaka. Pojavom organizama na Zemlji uspostavlja se geokemijska ravnoteža  $O_2$ ,  $CO_2$  i  $N_2$  u atmosferi.

Stvaranje *hidrosfere* počinje kondenzacijom vodene pare. O veličini i sastavu prvobitnih oceana postoje različita suprotna mišljenja. Dok neki autori vjeruju da se volumen oceana mijenjao od paleozoika do danas, drugi smatraju da je bio konstantan. O volumenu oceana pojedinih geoloških razdoblja sudi se na osnovi geoloških činjenica kao što su debljina sedimenata i fosilnih ostataka. I kemijski sastav znatno se mijenjao. Prvobitno je ocean sadržavao one komponente kojih je bilo u tadašnjoj atmosferi.

*Biosfera* se razvila kao posljednja, jer su za nju potrebni određeni uvjeti. Prvi fosili potječu iz kambrija, ali su primitivni organizmi morali proći dug evolucijski ciklus do tog stadija. Organske supstancije su sintetizirane iz prvobitne atmosfere koja je sadržavala biofilne elemente, dušik i ugljik, te amonijak. Vjeruje se da su prvi organizmi bili amonijski. Biljke su se razvile tek kad se pojavio slobodni kisik. Razvika biosfere bio je veoma bitan u egzogenom geokemijskom ciklusu tvari. Shematski prikaz egzogenog i endogenog geokemijskog ciklusa vidi se na sl. 2.

*Geokemijska prospekcija.* Geokemijskom se prospekcijom traže i pronalaze ležišta mineralnih sirovina u Zemljinoj kori, a ona se osniva na sustavnom određivanju kemijskih svojstava prirodnih materijala nekog određenog područja. Studiraju se svi prirodni materijali, kao što su stijene, vegetacija, rijeke, jezera, jezerski sedimenti i tla. U prvom redu potrebno je odrediti normalan sadržaj nekog elementa u sterilnoj stijeni koji se obično naziva *fon*. Vrijednost je fona promjenljiva i ovisi o prirodi materijala i raspodjeli elemenata u pojedinim sredinama. Odstupanje koncentracije nekog elementa od vrijednosti fona u nekome području naziva se *geokemijska anomalija*. Anomalije mogu biti u vezi s orudnjenjem, to su onda tzv. perspektivne anomalije, ali sva područja s visokim sadržajem metala nisu automatski i rudna tijela. Da bi se utvrdilo postojanje anomalije, potrebno je prije svega odrediti prag ili gornju granicu promjene normalnog fona. Sve vrijednosti iznad utvrđenog praga predstavljaju anomalije kojih se maksimalne vrijednosti koncentriraju u blizini rudnog tijela. Postoje primarne i sekundarne anomalije. Primarne geokemijske anomalije vezane su za magmatske i metamorfne procese, a mogu biti singenetske i epigenetske. Singenetski oblici rasijavanja ili disperzije nastaju istodobno sa stijenama u kojima se nalaze, dok epigenetski oblici nastaju dovodom materijala u već formirane stijene. U primarne geokemijske anomalije spadaju i geokemijske provincije, odnosno područja koja imaju veći sadržaj nekog elementa od prosječnog. Kad se radi o sadržaju metala ili ruda određenog tipa, govori se o metalogenim provincijama.

Tablica 8

NAČINI TVORBE SEKUNDARNIH ANOMALIJA

	Singenetske anomalije			Epigenetske anomalije	
	Klasični	Hidromorfni	Biomorfni	Hidromorfni	Biomorfni
Način prijenosa	gravimetrijski led voda vjetar	podzemne vode površinske vode	adsorpcija	podzemne vode površinske vode	hranjive otopine i zemljišna vlaga
Način pojavljivanja rasi-janih elemenata	stabilni primarni i sekundarni minerali	kompleksne soli i koloidi	metalno-organski spojevi	ioni apsorbirani u glinama, hidroksidi, metalno-organski spojevi	

Sekundarne anomalije nastaju pod utjecajem trošenja, prijenosa i sedimentacije. Pri tom djeluju mehanički ili kemijski faktori. Izgled anomalija je različit, pa postoje lepezaste, krovinske, lateralne, pukotinske i asimetrične anomalije. Najvažniji načini prijenosa i stvaranja sekundarnih anomalija prikazani su u tabl. 8.

Koristeći se spoznajama moderne geokemije, regionalno geokemijsko kartiranje može usmjeriti pažnju na područja koja se inače možda ne bi ni istraživala. Primjena geokemijskih postupaka postaje sve važnija u istraživanjima nafte, zatim na području agronomije gdje se ispituje utjecaj pojedinih mikro i makro-elemenata na plodnost biljaka, a u najnovije se vrijeme geokemijski postupci s uspjehom uvode i pri istraživanju rezervi oceana.

LIT.: K. Rankama, *Th. G. Sahama*, Geochemistry. University of Chicago Press, Chicago 1950. — V. M. Goldschmidt, Geochemistry. Clarendon Press, Oxford 1954. — B. Mason, Principles of geochemistry. J. Wiley and Sons, New York 1958. — H. Hawkes, J. S. Webb, Geokemija i istraživanje mineralnih sirovina (prijevod s engleskog). Izdanje Zajednice jugoslavenskih univerziteta, «Savremena administracija», Beograd 1968. — K. H. Wedepohl, Geochemistry. Holt, Rinehart and Winston, New York 1970.

V. Marci

**GEOLOGIJA**, znanost o Zemlji, o njenoj građi i o njenoj prostornoj i vremenskoj dinamici. U širim okvirima geologije postoje posebne discipline, koje su međusobno usko povezane: geodinamika, geotektonika, stratigrafija (v. *Stratigrafija*), paleontologija (v. *Paleontologija*), petrologija (v. *Petrologija*), mineralogija (v. *Mineralogija*), geokemija (v. *Geokemija*), hidrogeologija i dr. Uže shvaćeno, geologija je znanost o razvoju, strukturi i dinamici litosfere ili Zemljine kore. S obzirom na cjelovitost određene tematike geologija se najčešće dijeli na opću geologiju (dinamika i tektonika), stratigrafsku ili historijsku geologiju (kronološki prikaz promjena Zemlje) i regionalnu geologiju (regionalni prikaz većih cjelina). Naziv je stvoren prema grč. *γη* ge *zemlja* i *λόγος* logos *riječ, govor*.

Geološke pojave i procesi na površini Zemlje poticali su već u dalekoj prošlosti na pokušaje znanstvene interpretacije. Tales od Mileta (+640–547) objašnjava deltu Nila kao *kopno nastalo iz vode*. O promjenama u rasporedu kopna i mora govore još egipatski svećenici, zatim Pitagora (+580–500), Ksenofan (+570–480), Herodot (+484–425), Aristotel (+384–322) i Strabon (+63–20 n.e.). Prema Aristotelu, voda koja izlazi na izvorima nastala je u podzemlju kondenzacijom ili spajanjem kapljica. Lukrecije (+97–55) opisuje vrulju, a smatra da se morska voda, ušavši u kopno, filtrira i da se oslađena ponovno vraća u more. Pitagora, Platon (+427–347), Strabon i drugi pišu o vulkanima, a Plinije Mlađi (63–113) opisuje erupciju Vezuva 79. god. Pitagora također spominje i potrese. Nalazi fosila dokazuju promjene u rasporedu kopna i mora (Pitagora, Herodot, Aristotel i drugi). O razvoju života na Zemlji valja istaći Aristotelovo shvaćanje o utjecaju sredine na rast biljaka i životinja.

Širenjem kršćanstva potisnut je interes za objašnjavanje prirodnih procesa. Već poznate činjenice i novootkrivene pojave nastoje se svesti u biblijske okvire. Tako se, npr., želi protumačiti da su fosili nastali »igrom prirode«, da su ostaci općeg potopa, da su nastali djelovanjem neodređene sile »*ovis plastica*« itd. Usprkos takvim okolnostima bilo je i izvanrednih zapažanja i objašnjenja prirodnih pojava od kojih neka vrijede i danas. Tako Leonardo da Vinci (1452–1519) smatra da se jednim potopom ne može objasniti pojava ostataka priobalnih školjaka na različitim visinama. Da Vinci nadalje opisuje prvi geokemijski ciklus: voda s kopna odnosi sol u more, dizanjem dna mora stvaraju se lagune u kojima se sol taloži u slojeve, koji se opet mogu otopiti. Veće je tada smatrao da erozija remeti izostatsku ravnotežu, što dovodi do izdizanja kopna. Naziv fosil spominje se prvi put 1530. god. (Agricola). N. Steno (Niels Stensen, 1638–1687) postavlja osnove zakona o superpoziciji slojeva. Nešto kasnije nastaje sukob neptunista (A. G. Werner, 1749–1817), koji su smatrali da su sve stijene osim amorfne lave nastale iz vode, te plutonista (J. Hutton, 1726–1797), koji su priznavali sedimentno podrijetlo dijela stijena i smatrali da vulkansko podrijetlo imaju i mnoge druge stijene litosfere. G. C. Fuchs (1722–1773) zagovarao je, a Ch. Lyell (1797–1875) uveo aktualistički pristup u rekonstrukciji geoloških zbivanja, po kojem je sadašnjost ključ za razumijevanje prošlosti. I niz drugih znanstvenika zaslužni su što je geologija postala istaknuta prirodna znanost. Tako su i naši znanstvenici u svjetskim razmjerima sudjelovali u raspravama o različitim problemima. R. Bošković (1711–1787) razmatrao je izostaziju i poremećaje sile teže zbog različitih gustoća gornjih i donjih masa Zemljine kore. Đ. Pilar (1846–1893) raspravljao je o uzrocima ledenog doba i o potresima. A. Mohorovičić (1857–1936) dokazao je da postoji jak diskontinuitet u širenju potresnih valova (Mohorovičićev diskontinuitet, Moho-diskontinuitet), a A. Milanković (1879–1958) proučavao je uzroke glacijacija u kvartaru.

Na osnovi mjerenja brzine širenja, refleksije i refrakcije potresnih valova ustanovljeno je da je Zemlja *zonalna* (lupinasto) građena. Na prijelazu iz jedne zone u drugu mijenja se brzina širenja potresnih valova, pa se zbog toga ta područja nazivaju *diskontinuitetima*. Razlikuju se tri glavne zone: *jezgra, plašt i litosfera* (sl. 1). Na prijelazu iz jezgre u plašt nalazi se Wiechert–Gutenbergov, a iz plašta u litosferu Mohorovičićev diskontinuitet.