

# Kvantitativna i izotopna geokemija (13)

Termodinamika (2)

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec  
ak. god. 2020./2021.

# Ravnoteža u prirodnim sustavima

- osnovno svojstvo svih prirodnih sustava – teže stanju **minimalne** energije = stabilno stanje
- **stabilno stanje**
  - ono u kojem tijelo posjeduje minimalnu energiju (meh. sustavi: minimalna potencijalna e., kemijski sust.: minimalna slobodna e.)
- **nestabilno stanje**
  - energetska stanje koje nije održivo i rezultirat će brзом promjenom u stanje minimuma energije
- (ne)stabilnost ovisi o **energetskoj razlici** između nekoliko energetski različitih stanja, ne o apsolutnom iznosu energije

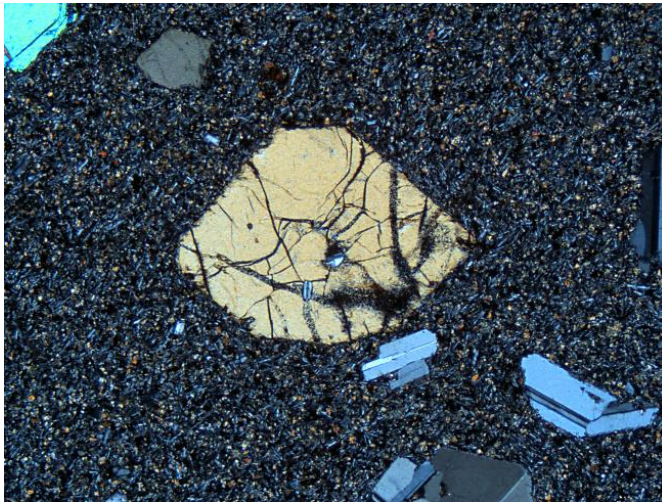
- postoje situacije koje nisu karakterizirane minimalnom energijom, ali ipak mogu biti stabilne neko određeno vrijeme
  - uvjet "stabilnosti": da ne dođe do poremećaja sustava odnosno uvođenja energije koja bi uvjetovala promjenu u najstabilnije stanje
- kod takvih sustava govorimo o **metastabilnosti**
  - postojanje određene energetske barijere koja mora biti prevladana da bi sustav prešao u najniže energetske stanje
  - moramo prvo uložiti (najčešće vrlo malu) određenu količinu energije, da bi zatim sustav postigao minimalnu e. → takvi sustavi **ne prelaze spontano** do stabilnog stanja
- pitanje stabilnosti - vrlo važno u promatranju mineralnih promjena u različitim geološkim uvjetima, bilo da se radi o (pri)površinskim okolišima (= vodeni sustavi) ili visokotemperaturnim (= magmatski i metamorfni)

# Fazni dijagrami

- uobičajeni način prikaza **stabilnosti mineralnih faza** = fazni dijagrami
- terminologija :
- **sustav** (sistem) = pojam kojim opisujemo bilo koji dio svemira koji je predmet našeg istraživanja; ovisan o mjerilu proučavanja
  - u većini slučajeva sustav se može definirati i kao skup geoloških faza koje su u međusobnoj interakciji
- pojam sustav često se koristi i u kontekstu većeg broja različitih kemijskih sastava koji nastaju miješanjem dviju krajnjih komponenti, npr: MgO-SiO<sub>2</sub> sustav
  - ovako opisani sustav u petrologiji npr. uključuje sve minerale čiji sastavi leže unutar toga raspona (minerali SiO<sub>2</sub>, olivini i pirokseni)

## **Faza**

- dio ili dijelovi sustava koji zauzima određeni volumen, a karakteriziran je **uniformnim** kemijskim i fizičkim karakteristikama, po kojima se **razlikuje** od ostatka sustava
- svaki pojedini mineral u stijeni = pojedinačna faza
- oprez: faza može biti i **taljevina** (npr. nađemo staklo ili sitnozrnati matriks u stijeni) i **plinovita komponenta** (npr. nađemo vezikule, prazne ili ispunjene)



*Sitnozrnati bazalt s fenokristalima olivina - faze: taljevina (matriks) + olivin (fenokristal) + plagioklas (sivkasti fenokristali)*

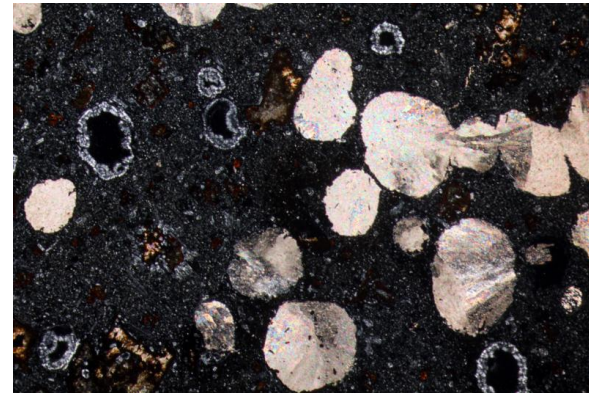


*Plovućac: vezikule ukazuju na prisutnost volatila kao zasebne faze*

- voda – poseban slučaj: može biti otopljena u taljevini ili "vezana" uz OH-minerale = tada se ne računa kao posebna faza; ako su prisutne vezikule, tada znači da je sustav bio zasićen vodom i da je ona bila prisutna kao zasebna faza



*Biotitno-muskovitni granit: voda NIJE izdvojena kao zasebna faza*



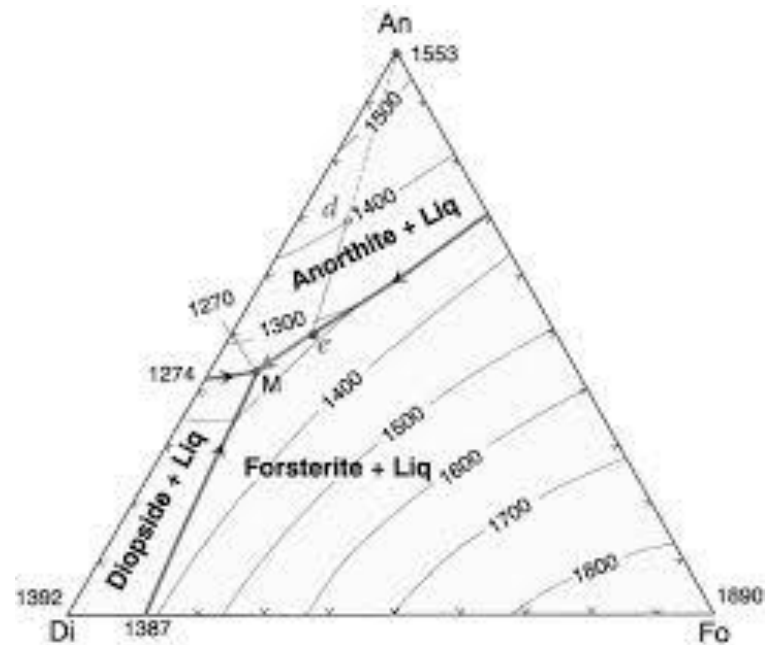
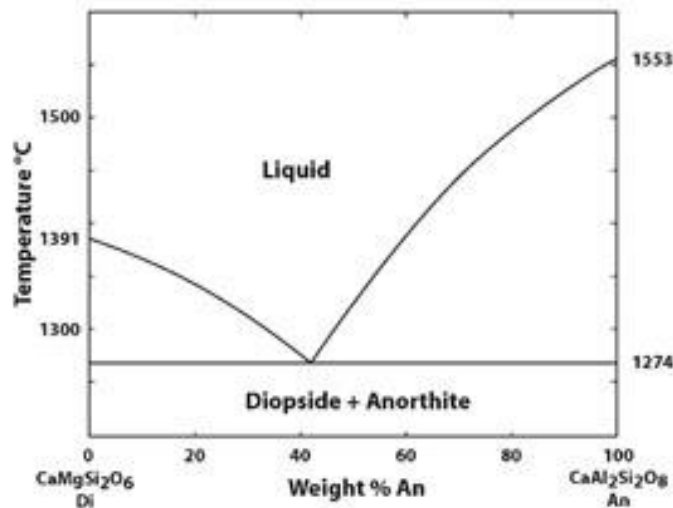
*Bazalt s mandulastom teksturom: voda JE BILA prisutna kao zasebna faza*

- uobičajeno je faze nazivati njihovim mineralnim imenima: kvarc, kijenit, olivin....
- naime, ključna razlika među pojedinim fazama je njihova kristalografska struktura, a ne kemijski sastav!!!

## ***Komponenta***

- osnovni kemijski konstituenti sustava od kojih su sastavljene različite faze
- komponente sustava obuhvaćaju **minimalan broj kemijskih** (atomskih ili molekulskih) **vrsta** koje su **nužne** kako bi se mogao točno definirati sastav svih faza u promatranom sustavu
- primjeri:
  - kalcit – može se opisati na više načina odnosno sa više kemijskih vrsta
    - a) kao  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$
    - b) kao  $\text{CaO}$  i  $\text{CO}_2$
  - olivin
    - a) kao koncentracije elemenata: Mg, Fe, Si, O
    - b) u formi oksida:  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$
    - c) u obliku dvaju krajnjih članova:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$

- kemijske vrste kojima se opisuju komponente - u pravilu tvari koje postoje u prirodi, dok same komponentne nužno ne moraju
- ovisno o broju komponenata, sustavi mogu biti:
  - binarni/dvokomponentni – 2 komponente
  - ternarni/trokomponentni – 3 komponente
  - kvartarni /četverokomponentni – 4 komponente





## Gibbsovo pravilo faza

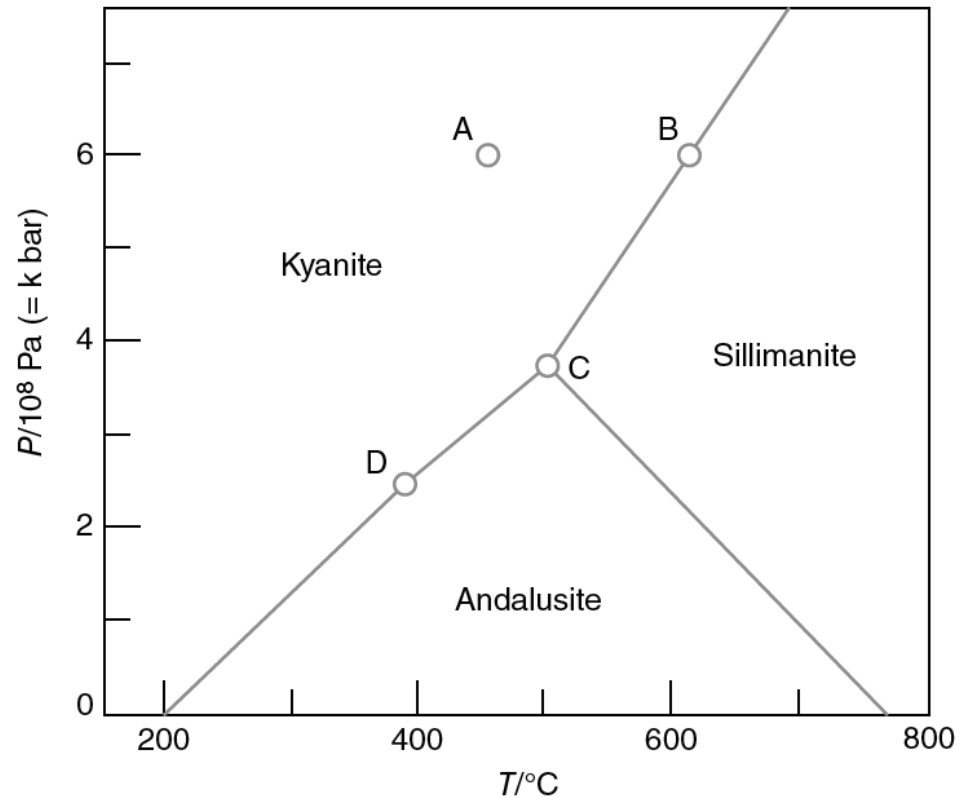
- pitanja:
  - *Koliko faza može istovremeno postojati u međusobnoj ravnoteži?*
  - *Koji faktori određuju mineralošku kompleksnost prirodnih sustava?*
  - *Koji aspekt kemijske ravnoteže kontrolira broj faza koje u njoj sudjeluju?*
- J. W. Gibbs, 1870-ih god. → inženjer, pionir moderne termodinamike
- rezultat njegovih istraživanja: **pravilo faza** = opisuje koliko **faza** može postojati u međusobnoj ravnoteži (P), izraženo kroz broj **komponentata** prisutnih u sustavu (C) i **varijance** (F)
- izraz pravila faza:

$$P + F = C + 2$$

- varijanica – poznata i pod pojmom broj stupnjeva slobode (*number of degrees of freedom*, F)

- najjednostavniji prikaz – sustav s jednom komponentom i nekoliko različitih faza →  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polimorfi: andaluzit, sillimanit, kjanit
- fazni dijagrami obično se crtaju za određeni raspon P-T vrijednosti

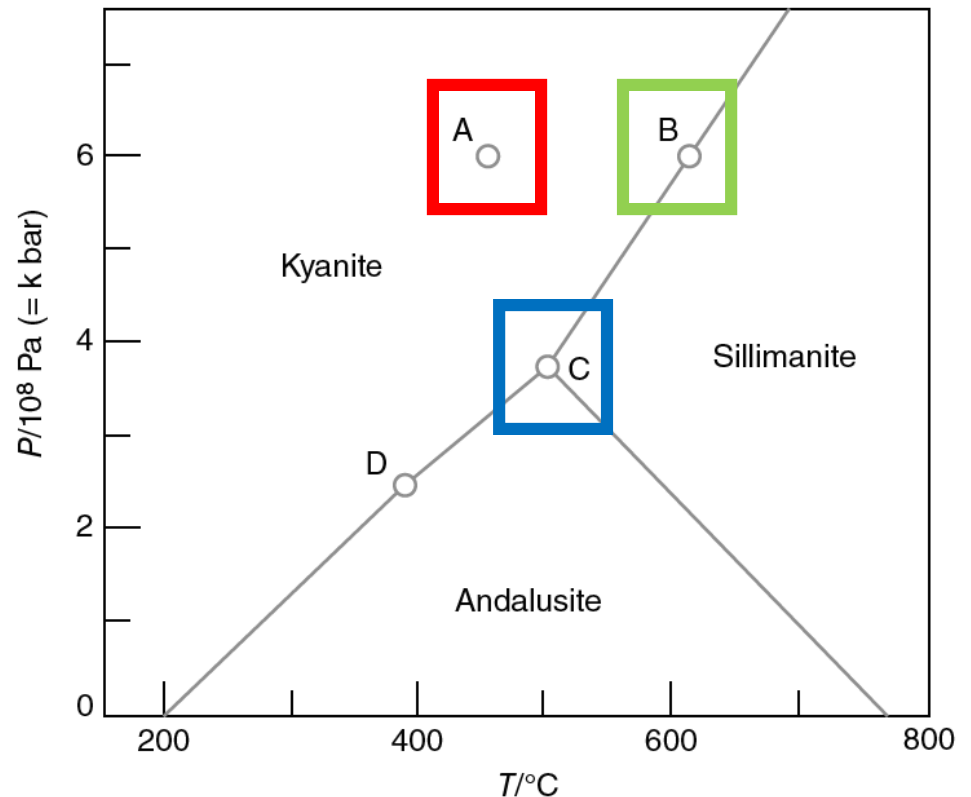
- tri točke A, B, C - ucrtane u P-T prostor prikazanog dijagrama
- različiti položaji točaka odražavaju **tri tipa ravnoteže** koja se može postići u prikazanom sustavu



- **točka A** – leži u **polju** u kojem je stabilna samo **jedna** mineralna faza
- **točka B** – leži na **granici** među fazama odnosno između dva polja stabilnosti – na toj granici istovremeno su stabilne **dvije** faze koje se nalaze u susjednim poljima

- **točka C**

- tzv. **trojna točka**
- mjesto u kojem se sastaju tri polja stabilnosti odnosno tri granice među fazama → moguća je **samo jedna kombinacija tlakova i temperatura** na kojoj će sve tri faze **stabilno koegzistirati**



- na temelju položaja **točke C** u dijagramu jasno je da **trofazna mineralna zajednica**, kada se javlja u realnom geološkom sustavu (stijeni), upućuje na **vrlo precizne P-T uvjete** u kojima je nastala – ta tri minerala mogu koegzistirati samo pri jednom, točno definiranom iznosu P i T

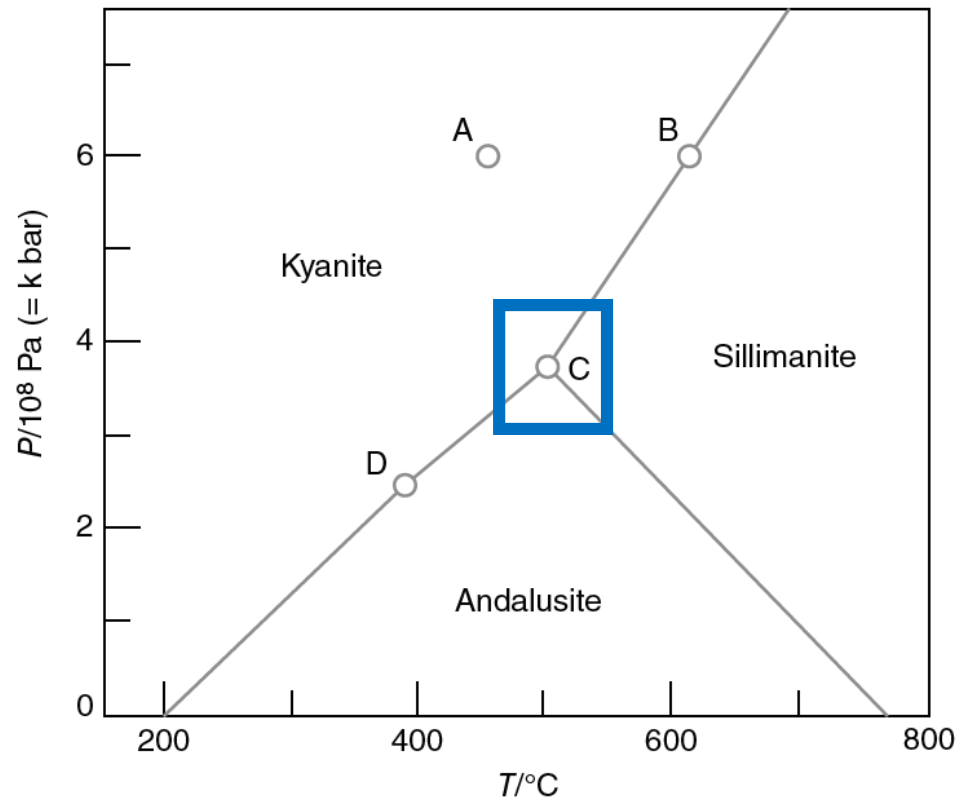
- pravilo faza - izračun iznosa varijance (stupnjeva slobode)

$$P = 3$$

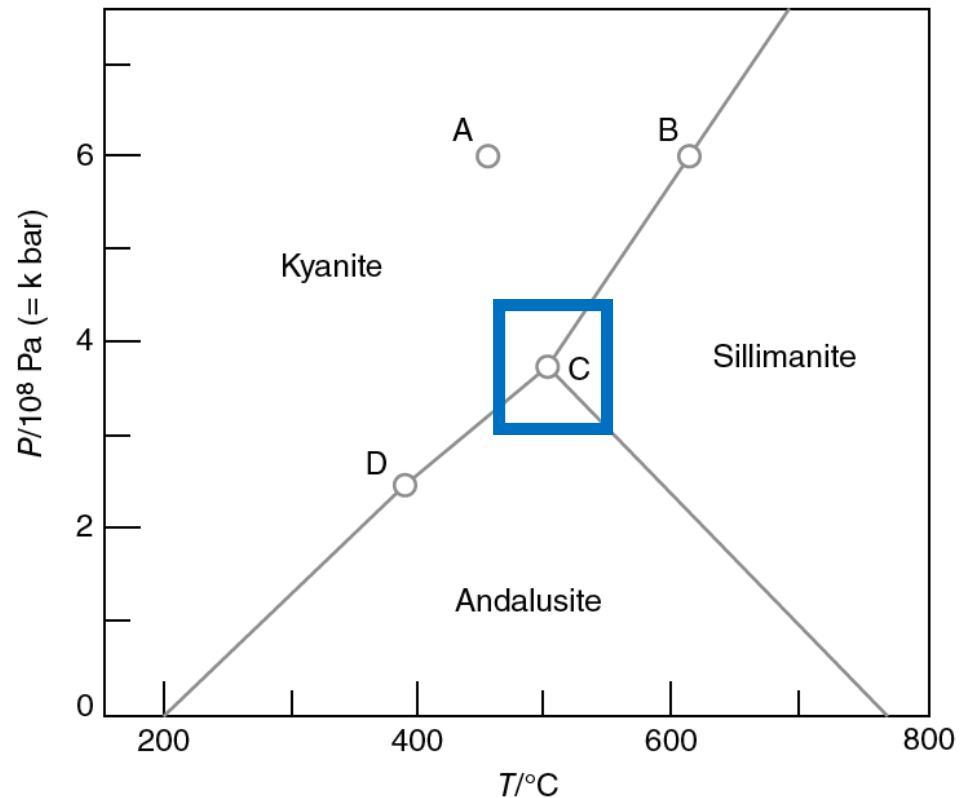
$$C = 1$$

$$3 + F = 1 + 2 \rightarrow F = 0$$

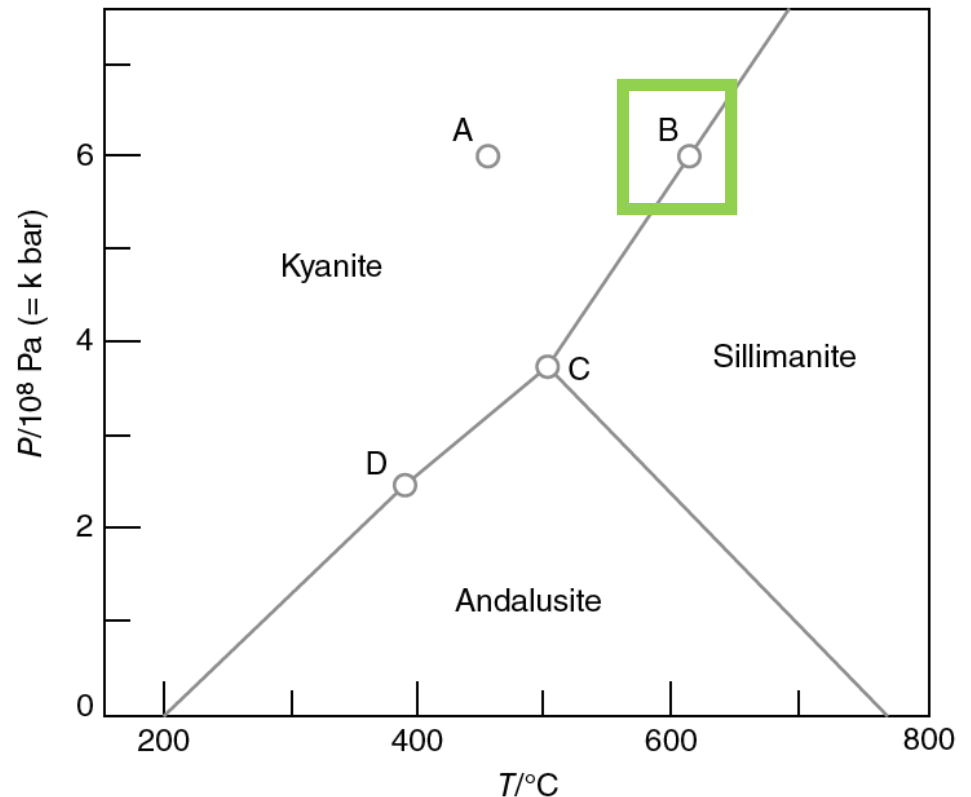
- jednak nuli = ne možemo mijenjati niti P niti T, a da pri tome sustav ostane u ravnoteži



- takva situacija u kojoj je broj stupnjeva slobode jednak nuli zove se invarijantna = **invarijantna točka**
- što nam to znači u realnim uvjetima – u stvarnoj stijeni:
  - 1) da imamo stijenski zapis ravnotežnog stanja, a ne samo nepotpunu reakciju prijelaza jednog polimorfa u drugi;
  - 2) P-T koordinate invarijantne točke su nam točno poznate iz eksperimentalnih podataka

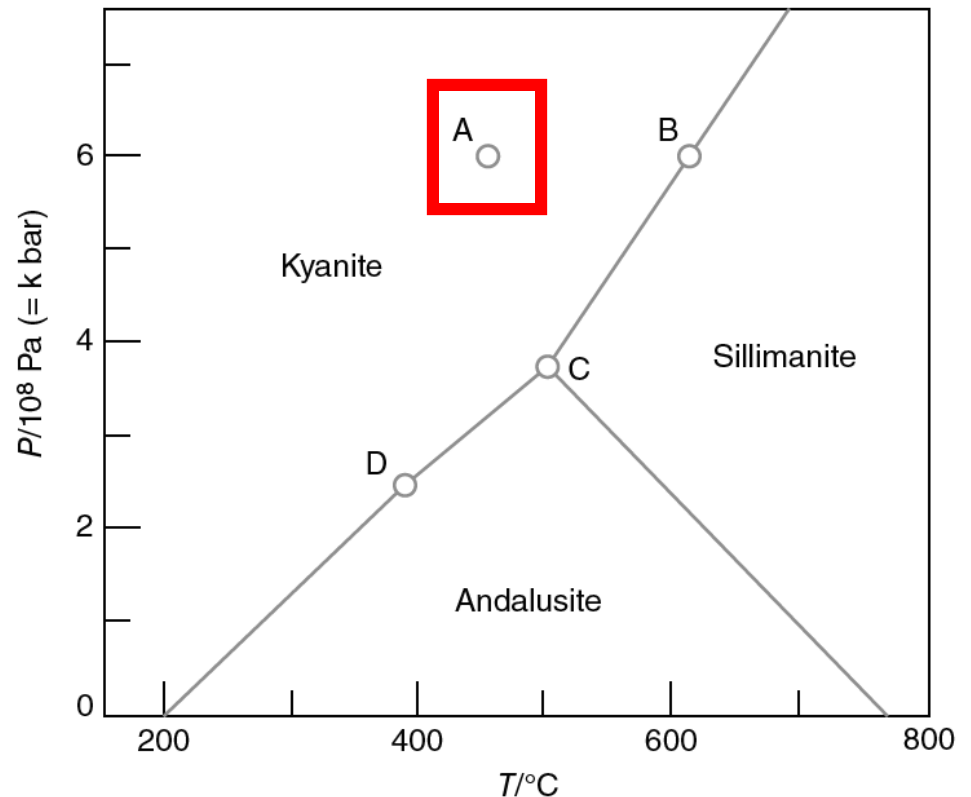


- **dvofazna ravnoteža** – daje manje informacija o postizanju ravnoteže
  - koegzistencija dviju faza upućuje na nešto veću mogućnost **varijacije** tlaka i temperature nego u prethodnom slučaju
- položaj točke B na granici među fazama = koegzistiraju dvije mineralne faze
- ne možemo znati točnu vrijednost tlaka (ili temperature) ukoliko nam druga vrijednost iz tog para nije fiksna/poznata
- imamo mogućnost odrediti samo jednu vrijednost, P ili T, → druga će biti točno određena zbog položaja točke na granici među fazama
- broj stupnjeva slobode (varijanca) je u ovom slučaju 1 = linija je **univarijantna**



- u slučaju točke A, kada se jedna faza javlja samostalno, odnosno točka nalazi unutar polja, možemo neovisno varirati P i T
- broj stupnjeva slobode je 2 = polje je **dvovarijantno**

- jednofazna polja nose **najmanje** geoloških informacija odnosno pronalazak samo jednog minerala u stijeni daje nam mogućnost vrlo velike varijacije i tlaka i temperature, stoga ne možemo mnogo reći u postizanju ravnoteže u promatranom sustavu



- realnost:
- kompleksniji sustavi (kakvi su uobičajeni u prirodi)
  - za potpunu definiciju stanja sustava potrebno je uključiti sastave svih prisutnih faza u smislu odgovarajućih komponenti jer tada i molarni udjeli pojedinih komponenti (označavaju se sa  $X$ ) imaju utjecaja na ukupnu varijancu sustava



## *Le Chatelierovo načelo*

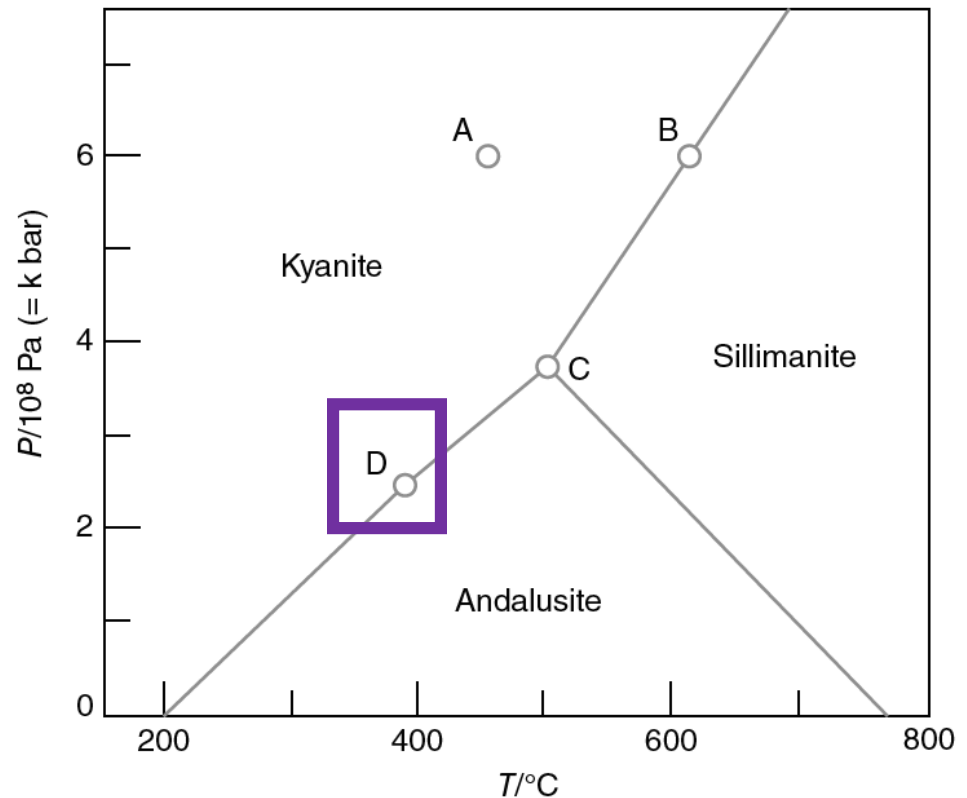
- podloga faznih dijagrama - eksperimentalno utvrđene vrijednosti
- pitanje rasporeda faza u faznom dijagramu
  - *Zašto je neki mineral stabilan na visokim tlakovima, dok je drugi samo na niskim? Koje svojstvo minerala određuje njihovo takvo ponašanje? Itd.*
- odgovori - u jednostavnom načelu koje je objavio Le Chatelier 1884: kada sustav, koji se nalazi u ravnoteži, prolazi kroz promjenu fizičkih uvjeta, tada će se on mijenjati u onom smjeru koji teži minimiziranju/ponišćavanju promjena
- "fizički uvjeti" znače tlak i temperaturu
  
- praktični primjer: promatramo sustav kjanit-andaluzit u točki D na prethodnom dijagramu

▪ *Kako će sustav u ravnoteži odgovoriti na pokušaj promjene tlaka (bez istovremene promjene temperature)?*

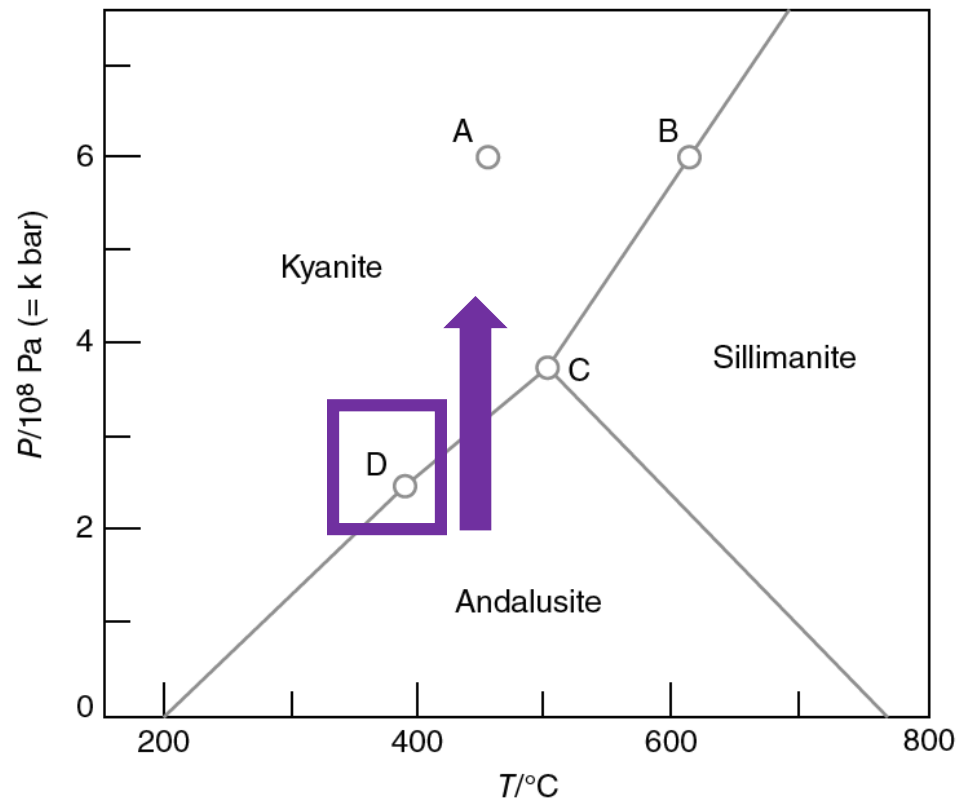
▪ mineralna zajednica prilagodit će se na način da pređe u kompaktniji oblik, jer na taj način može kompenzirati povećanje tlaka

▪ sustav andaluzit-kijanit: andaluzit (gustoće  $3.2 \text{ kgdm}^{-3}$ ) rekristalizira u gušći kijanit ( $3.6 \text{ kgdm}^{-3}$ )

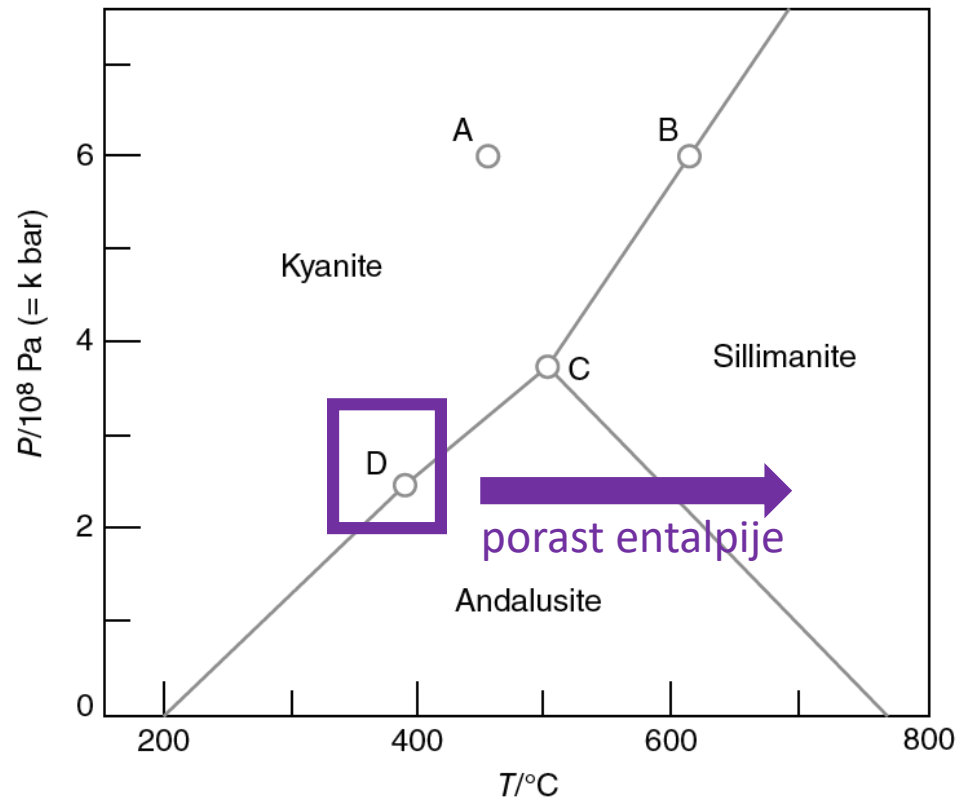
▪ dopuštanjem da udio kijanita raste na račun andaluzida, sustav će u tom trenutku **spriječiti** bilo kakvu promjenu tlaka



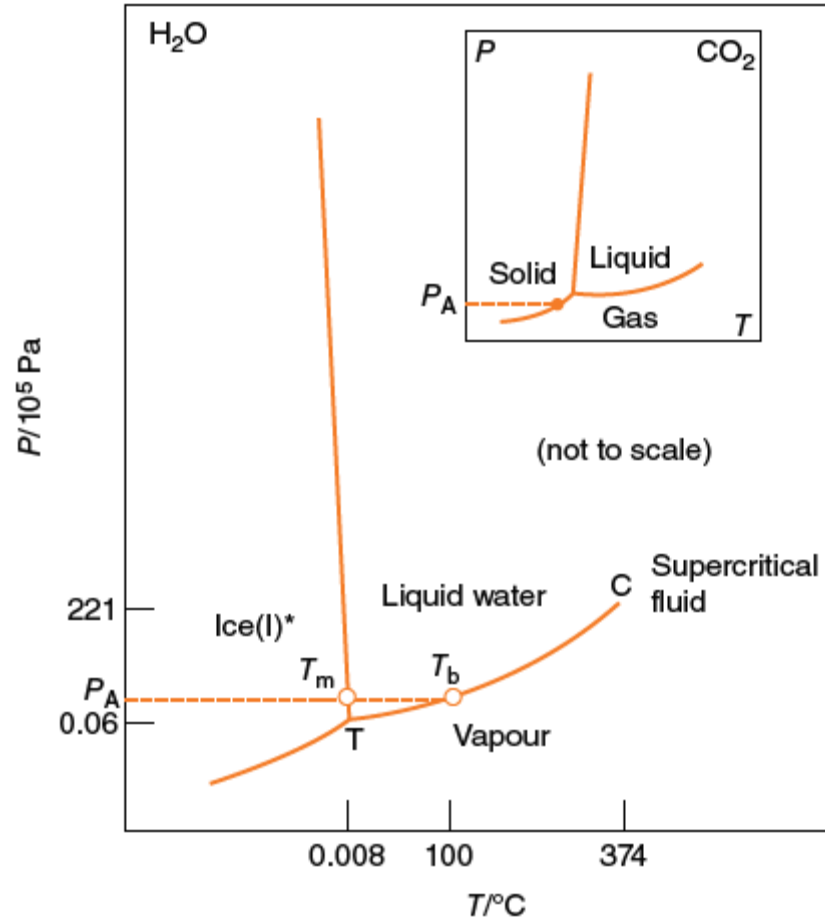
- međutim, ako dođe do potpune transformacije odnosno utroška andaluzita, sustav više neće biti u stanju univarijantne ravnoteže → porast tlaka i ulazak u kvanitno polje
- prema Le Chatelierovom načelu može se pokazati da će u bilo kojem faznom dijagramu mineralna zajednica veće gustoće (manjeg molarnog volumena) biti na visokotlačnoj strani reakcijske krivulje/granice



- druga posljedica Le Chatelierovog načela:
  - mineralna zajednica na visokotemperaturnoj strani ravnotežne granice je uvijek ona koja ima višu entalpiju

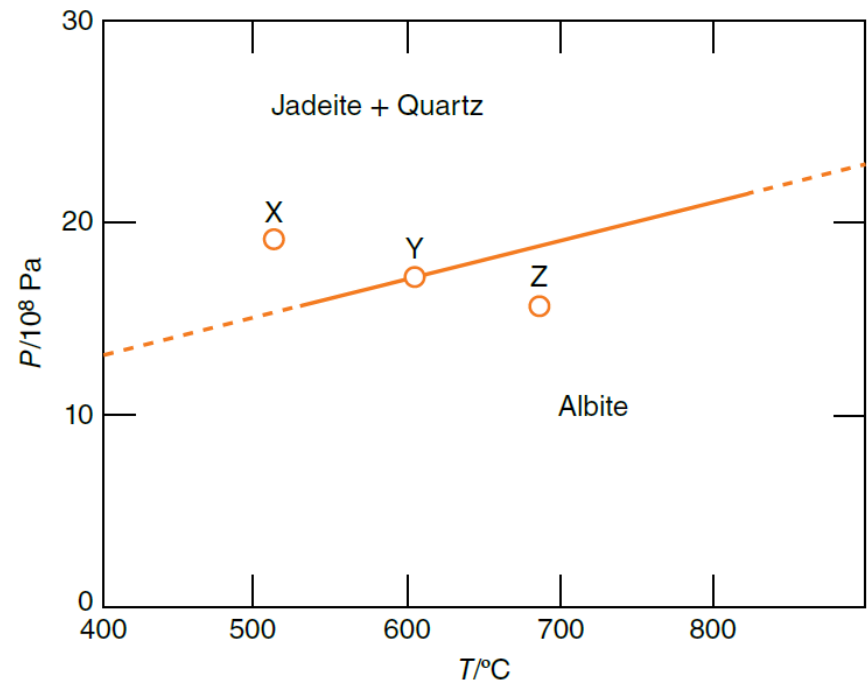
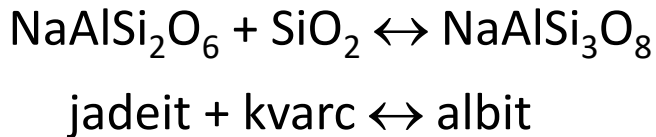


- drugi primjer - voda (Gill, Box 2.2, str. 22-23)!



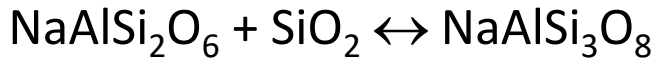
## Fazni dijagrami u P-T prostoru

- najčešći oblik faznih dijagrama
- primjer faznog dijagrama koji pokazuje varijaciju tlaka i temperature u sustavu koji se sastoji od više komponenata:



- napomena: univarijantna granica NIJE prijelaz između faza, već reakcijska odnosno ravnotežna linija između različitog broja komponenti

- *Koliko komponenata je potrebno da kemijski opiše sve faze u sustavu?*



*Odgovor:*

dvije komponente:

1)  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$

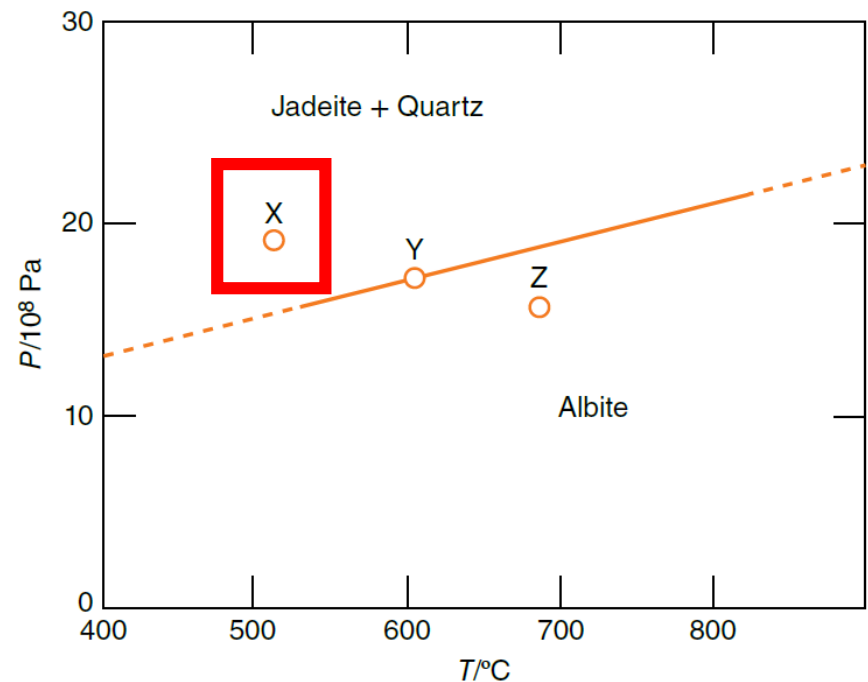
2)  $\text{SiO}_2$

**Točka X** - Koliki je broj stupnjeva slobode?

Primjena pravila faza:

$$P + F = C + 2$$

slijedi:  $F = 2 \rightarrow$  dvovarijantno polje



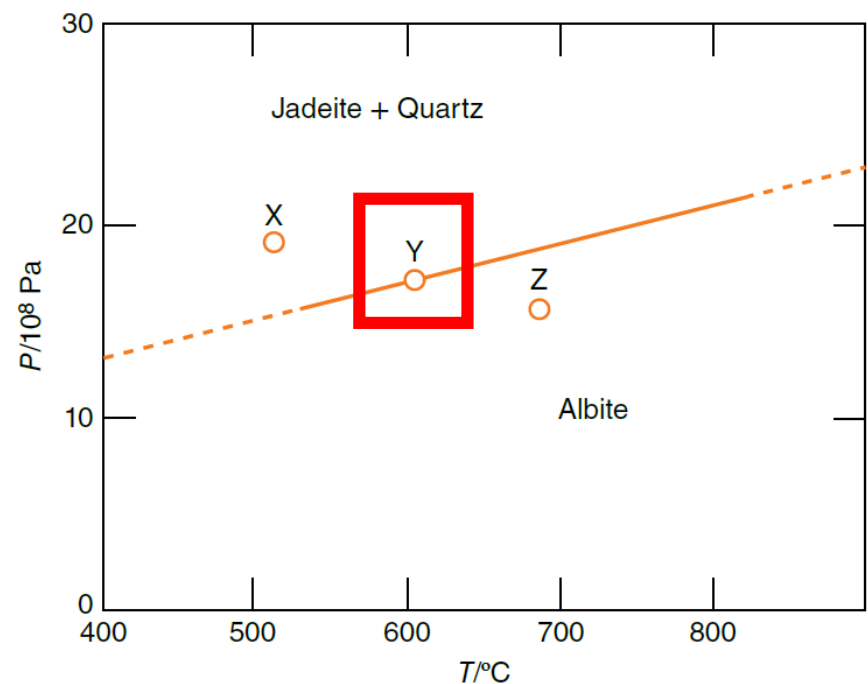
**Točka Y** - Koliki je broj stupnjeva slobode?

Primjena pravila faza:

$$P + F = C + 2$$

slijedi:  $F = 1 \rightarrow$  univarijantna linija

Na njoj su stabilne sve tri faze, samo jedna varijabla (P ili T) mora biti specificirana kako bismo odredili fizičko stanje sustava. Vrijednost druge varijable očitava se sa reakcijske linije.





**Točka Z** - Koliki je broj stupnjeva slobode?

Oprez: polje albite!!! - samo jedna mineralna faza

Primjena pravila faza:

$$P + F = C + 2$$

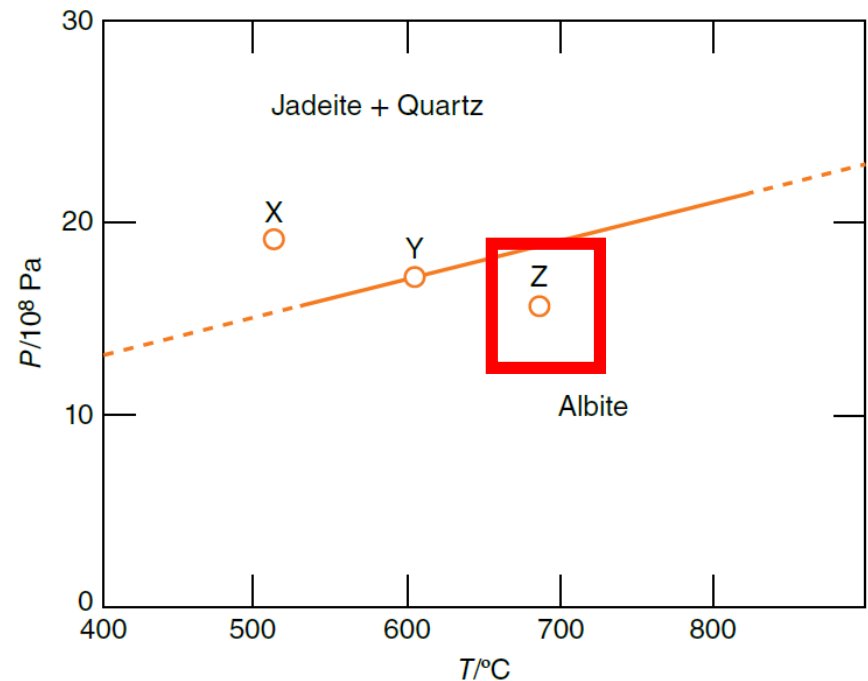
slijedi:  $F = 3$

Polje pokazuje trivarijantnu ravnotežu - može se mijenjati neovisno tri varijable.

Dvije: tlak i temperatura.

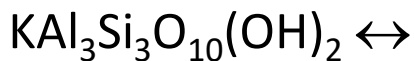
Treća: kemijski sastav - točno određeni omjer jadeita i kvarca dati će albit, a da pri tome ne ostane kvarca u suvišku.

Slijedi da je treća varijabla omjer  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 : \text{SiO}_2$ .



## Primjena pravila faza u sustavima koji sadrže volatile (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>...)

- P<sub>v</sub>-T dijagrami
- npr. reakcije dehidracijskog taljenja
- primjer:

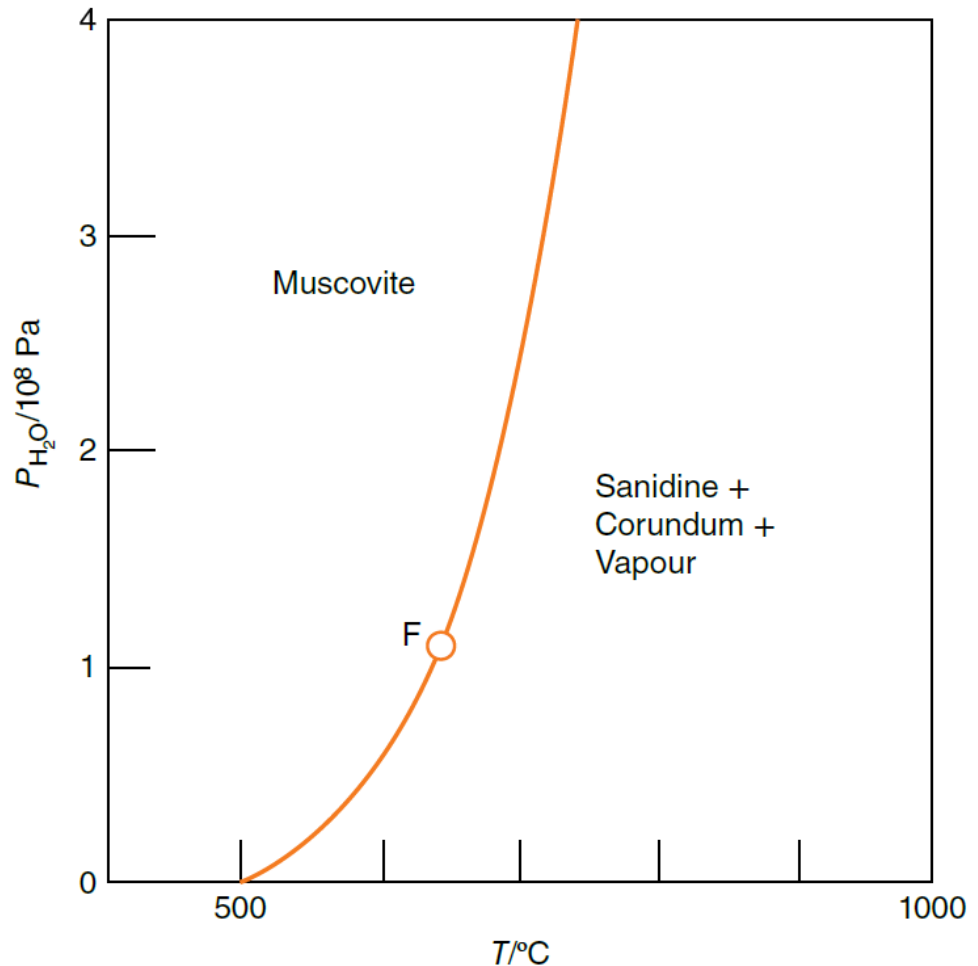


muskovit ↔ sanidin +  
korund + voda

Vrijedi primjena pravila faza,  
jedino su reakcijske granice  
povijene jer imamo  
kompresibilnu fazu (volumen!).

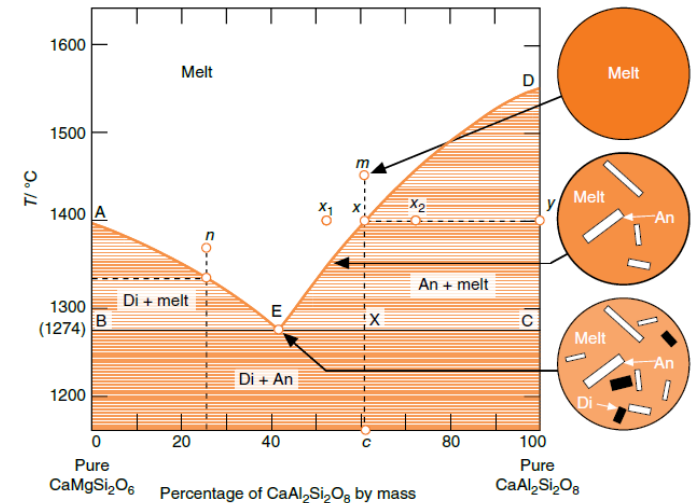
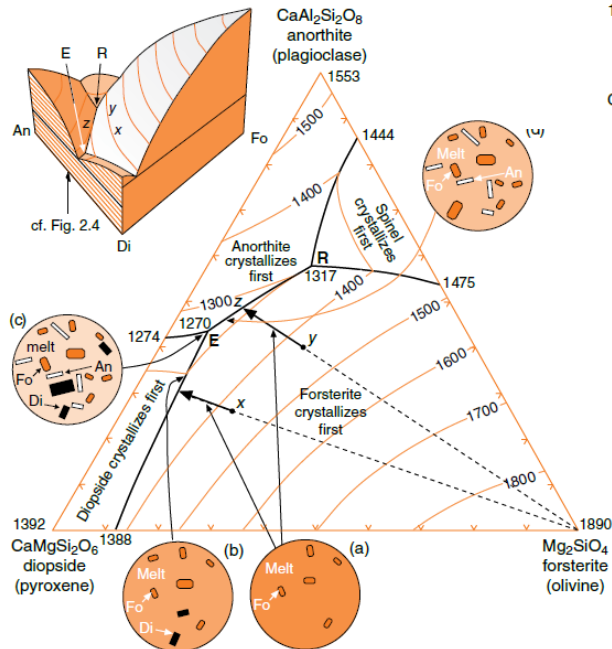
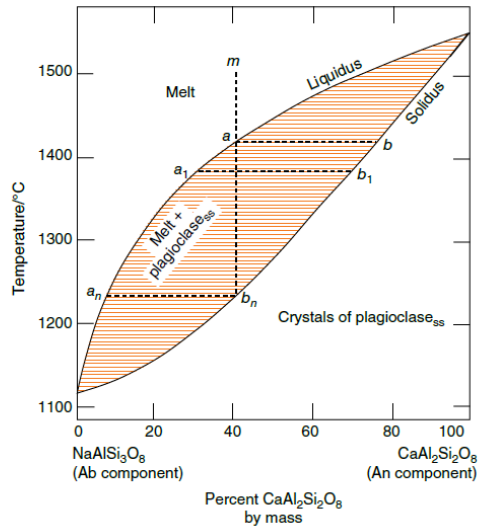
Komponente: KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
H<sub>2</sub>O

**Točka F** = na univarijantnoj liniji - jedan stupanj slobode



# Fazni dijagrami u T-X prostoru

- petrologija, 2. godina preddiplomskog studija - reakcije taljenja odnosno kristalizacije!



# Zaključno

- glavni ciljevi termodinamičkog promatranja geokemijskih sustava:
  - pitanje stabilnosti (ravnoteže)
  - definiranje uvjeta u kojima je nastala neka stijena odnosno mineralna zajednica
  - predviđanje mogućih promjena u sustavu ukoliko mijenjamo neki od parametara (P, T ili X)
  
- najšira primjena:
  - magmatska i metamorfna petrologija, rekonstrukcija geodinamskih okoliša nastanka stijena...
  - kompleksni prirodni sustavi → velik broj kemijskih komponenata i faza → korištenje računalnih termodinamičkih programa (THERMOCALC, PerpleX...)