

# Studijní opory k předmětu Mineralogie I

## Všeobecná mineralogie, část VI.

podzimní semestr, rozsah výuky 3/0

vypracoval: Václav Vávra

Základní orientace v textu:

**červeně** jsou označeny důležité základní definice

**modře** jsou značené doplňující informace

**zeleně** jsou značeny základní anglické termíny

obrázky a doplňující informace najdete na: <http://mineralogie.sci.muni.cz>

## 6 Stabilita minerálů

Důležitým kritériem pro studium vztahů mezi minerály v horninových systémech je stabilita jednotlivých minerálů při různých termodynamických podmínkách (teplota, tlak, složení).

### 6.1 Stabilita systému

Pojem systém můžeme chápat jako část prostoru, který je určitým způsobem ohraničen, tedy je omezen vůči svému okolí. Častěji se používá pojem termodynamická soustava. Tato soustava se může chovat různým způsobem vzhledem ke svému okolí – podle typů interakce se svým okolím rozlišujeme:

- otevřená termodynamická soustava je schopna vyměňovat se svým okolím hmotu a energii
- uzavřená termodynamická soustava vyměňuje se svým okolím energii, ale nemůže vyměňovat hmotu
- izolovaná termodynamická soustava je vůči svému okolí zcela uzavřená, nevyměňuje s ním energii ani hmotu.

Jako systém, který je otevřenou termodynamickou soustavou, si můžeme představit např. magmatický krb, který se svým okolím (pevné horniny) vyměňuje energii ve formě tepla a zároveň i hmotu (na okrajích tavenina tuhne a pevné horniny se naopak taví). Jako uzavřenou termodynamickou soustavu si můžeme představit např. systém roztoku NaCl v kádince, kdy k výměně hmoty s okolím nedochází, ale výměna tepelné energie je možná. Izolovaný systém může být podobný tomu předcházejícímu, ale uzavřený v dokonalé termosce (i když taková ve skutečnosti neexistuje).

Každý systém (termodynamická soustava) můžeme úplně definovat pomocí stavových veličin, mezi které patří zejména chemické složení, tlak, teplota, objem, koncentrace nebo hustota. Jsou-li v průběhu času všechny stavové veličiny konstantní, je daný systém v termodynamické rovnováze. Pokud za určitých stavových podmínek existují vedle sebe voda a led v konstantním množství, hovoříme o tom, že systém voda a led je v rovnováze. Stejně tak mohou být v rovnováze minerály v hornině např. po dobu desítek miliónů let. V okamžiku, kdy dojde ke změně libovolné stavové veličiny (změna tlaku, teploty, přísos jiných chemických látek apod.), původní rovnováha je porušena a v hornině můžeme například pozorovat vznik nových minerálů nebo reakce mezi minerály. Doba, potřebná k ustavení termodynamické rovnováhy v systému, může být z časového hlediska různá. V některých systémech vznikne rovnováha během vteřin, v horninových systémech se může jednat řádově o miliony let.

## **6.2 Základy termodynamiky**

Termodynamika je obor, který se zabývá popisem stability a dějů v systémech.

### **6.2.1 Nultý zákon termodynamiky**

Systémy v termické rovnováze mají stejnou teplotu. Nultý zákon nám zavádí teplotu jako termodynamickou veličinu.

### **6.2.2 První zákon termodynamiky**

Vnitřní energie ( $E$ ) izolovaného systému je konstantní. Změna vnitřní energie  $dE$  je součtem tepla, které bylo dodáno do systému ( $dQ$ ) a práce, která byla na systému vykonána ( $dW$ ). Změnu vnitřní energie můžeme zapsat jako  $dE = dQ - dW$ .

Veličina  $dW$  je vlastně objemovou prací – změna objemu ( $dV$ ) systému za konstantního tlaku ( $P$ ). Změna objemové práce se vyjádří jako  $dW = PdV$ , takže změnu vnitřní energie můžeme zapsat jako:

$$dE = dQ - PdV.$$

Na příkladu to znamená, že dodáme-li krystalu energii ve formě tepla, vzroste jeho vnitřní energie o tolik, kolik se nespotřebuje na práci spojenou s růstem jeho objemu (expanzí).

### **6.2.3 Druhý zákon termodynamiky**

Druhý zákon je postaven na definici entropie, která je extenzivní funkcí definující stav systému. Zjednodušeně řečeno, entropie definuje neuspořádanost systému. Celková změna entropie v uzavřeném systému je součtem změny entropie uvnitř systému a entropie, která je do systému přenesena z jeho okolí. Entropie přenášená do systému se definuje jako

$dS = dQ/T$ , kde  $dQ$  je dodané teplo a  $T$  je teplota. Je zřejmé, že změna entropie systému při konstantní hodnotě tepla je větší při nižší teplotě.

Pro reversibilní procesy a rovnovážné stavy platí, že změna entropie je nulová  $dS = 0$ . Pro spontánní proces v systému pak platí  $dS > 0$ . Můžeme říci, že entropie se nikdy samovolně nezmenšuje.

#### 6.2.4 Třetí zákon termodynamiky

Jestliže se teplota ideálního krystalu blíží absolutní nule, blíží se nule i jeho entropie.

### 6.3 Gibbsova funkce

Gibbsova funkce (někdy označovaná jako Gibbsova energie nebo volná entalpie) je jedna ze stavových veličin systému a je funkcí jiných stavových veličin ( $P$ ,  $T$ , složení). Z hlediska geologických procesů je tato stavová funkce důležitá, protože její změny probíhají spolu se změnou teploty a tlaku. Pro uzavřený systém za rovnováhy je možné definovat změnu Gibbsovy funkce jako:

$$dG = VdP - SdT,$$

kde objem systému ( $V$ ) a jeho entropie ( $S$ ) jsou konstantní a proměnnými jsou teplota ( $T$ ) a tlak ( $P$ ).

Absolutní hodnota Gibbsovy funkce není stanovena, vychází se z dohody, že za standardních podmínek je hodnota Gibbsovy funkce pro každý prvek nulová. Za daných podmínek, tj. při určitém tlaku a teplotě, je systém v rovnováze, pokud bylo dosaženo minima Gibbsovy funkce.

Pro libovolnou reakci platí, že její celková hodnota Gibbsova funkce je rovna rozdílu hodnot Gibbsovy funkce produktů a reaktantů:

$$G_{\text{celk.}} = G_{\text{prod.}} - G_{\text{reakt.}}$$

Pro průběh reakce pak platí:

- celková hodnota Gibbsovy funkce reakce je menší než 0 – stabilní jsou produkty
- celková hodnota Gibbsovy funkce reakce je rovna 0 – reakce je v rovnováze
- celková hodnota Gibbsovy funkce reakce je větší než 0 – stabilní jsou reagující látky

Gibbsovu funkci lze využít pro stanovení stability minerálů a sestavení tzv. fázových diagramů. Je-li reakce mezi dvěma fázemi (minerály) v rovnováze, jsou si rovny Gibbsovy funkce reaktantů a produktů (index  $p$  a  $r$  značí produkty a reaktanty,  $V$  je molární objem):

$$V_r dP - S_r dT = V_p dP - S_p dP$$

odtud pak dalšími úpravami

$$(V_p - V_r)dP = (S_p - S_r)dT$$

pro celou reakci také

$$dP / dT = \Delta S / \Delta V,$$

kde  $\Delta S$  je  $S_p - S_r$  a  $\Delta V$  je  $V_p - V_r$ .

Reagují-li dvě fáze, pak výraz  $dP/dT$  je směrnice křivky jejich fázového rozhraní ve fázovém diagramu a výraz  $\Delta S/\Delta V$  získáme výpočtem z termodynamických tabulek. Tímto obecným postupem lze stanovit fázová rozhraní pro reakce různých minerálů i v poměrně komplikovaných systémech.

## 6.4 Fázové pravidlo

Gibbsovo fázové pravidlo definuje počet fází, které mohou koexistovat v jedné asociaci za termodynamické rovnováhy. Fázové pravidlo lze formulovat vzorcem:

$$P + F = C + 2.$$

Proměnná  $P$  označuje počet fází v daném systému (asociaci).

**Fáze jsou takové složky soustavy, které se vzájemně odlišují fyzikálními i chemickými vlastnostmi.**

Různá skupenství hmoty stejného chemického složení považujeme za různé fáze (např. látka se složením  $H_2O$  může tvořit fáze páru, vodu a led), stejně jako jsou různými fázemi jednotlivé polymorfní modifikace (např. látka se složením  $Al_2SiO_5$  může tvořit tři různé fáze – andalusit, sillimanit a kyanit). Pod pojmem fáze si můžeme v určitém přiblížení představit homogenní minerál, např. nízkoteplotní křemen se složením  $SiO_2$ . V případě minerálů, které se vyskytují jako pevné roztoky, můžeme mluvit o fázové oblasti. Příkladem je řada olivínu s koncovými členy forsteritem  $Mg_2SiO_4$  a fayalitem  $Fe_2SiO_4$ .

Proměnná  $C$  definuje ve vzorci počet složek (komponent) v systému.

**Složky jsou sloučeniny nebo radikály, jejichž vzorce dokáží charakterizovat složení všech fází v reakci a jsou voleny tak, aby počet složek byl co nejmenší.**

Například komponentou pro třífázový systém andalusit – sillimanit – kyanit je jejich vzorcová jednotka  $Al_2SiO_5$ , která jednoznačně definuje složení celého systému.

Poslední proměnnou ve vzorci je  $F$ , která udává počet stupňů volnosti daného systému. Počet stupňů volnosti fázové asociace odpovídá počtu intenzivních stavových veličin (např. tlak, teplota, složení), které můžeme v určitém rozpětí nezávisle měnit, aniž změníme počet fází v existující rovnovážné asociaci. Někdy se používá termín variance systému a rozlišují se systémy:

- invariantní bez stupňů volnosti ( $F = 0$ )

- univariantní s jedním stupněm volnosti ( $F = 1$ )
- divariantní se dvěma stupni volnosti ( $F = 2$ ) atd.

Platnost fázového pravidla lze ukázat na jednoduchém příkladu asociace tří polymorfních modifikací andalusitu, sillimanitu a kyanitu. Tato asociace je složena ze tří fází ( $P = 3$ ) a může být popsána jedinou složkou  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  ( $C = 1$ ). Pravá strana rovnice  $P + F = C + 2$  bude tedy nabývat hodnoty 3. Na ose  $x$  je teplota systému a na ose  $y$  je tlak v systému.  $PT$  prostor je rozdělen na tři části, ve kterých jsou stabilní jednotlivé polymorfní modifikace. Tyto části jsou odděleny fázovým rozhraním vždy dvou fází a tato rozhraní se sbíhají v jediném bodě (teplota asi  $530\text{ }^\circ\text{C}$  a tlak  $3,7\text{ kbar}$ ).

Jestliže teplota a tlak v systému odpovídají bodu A je zřejmé, že v asociaci je stabilní pouze jediná fáze (sillimanit). Hodnoty teplot a tlaků můžeme v rámci pole stability sillimanitu měnit, aniž by došlo k porušení rovnováhy systému. Počet stupňů volnosti je tedy  $F = 2$  (měníme tlak a teplotu – dvě intenzivní stavové veličiny). Dosadíme-li do rovnice fázového pravidla počet stabilních fází  $P = 1$ , počet složek zůstává  $C = 1$  a počet stupňů volnosti je  $F = 2$ , platí  $P(1) + F(2) = C(1) + 2$ .

Odpovídá-li teplota a tlak v systému bodu B (obrázek 64-1), dostáváme se na fázové rozhraní mezi sillimanitem a kyanitem. Na fázovém rozhraní jsou stabilní obě fáze a pokud tento stav chceme udržet v rovnováze, můžeme v rámci daného fázového rozhraní měnit teplotu, ale pak je jasně definován tlak nebo obráceně. Tato asociace má jeden stupeň volnosti ( $F = 1$ ) při rovnováze dvou fází ( $P = 2$ ). Pro rovnici fázového pravidla platí:  $P(2) + F(1) = C(1) + 2$ .

Třetí možností je, že se systém nachází v podmínkách, které odpovídají bodu C (obrázek 64-1). V tomto bodě se stýkají fázová rozhraní všech tří fází, takže za daných  $PT$  podmínek jsou v asociaci stabilní všechny tři fáze. Pokud chceme tento stav zachovat nesmíme změnit žádnou stavovou proměnnou – systém je tedy invariantní a stupně volnosti jsou  $F = 0$ . Stabilní jsou tři fáze ( $P = 3$ ), takže platí  $P(3) + F(0) = C(1) + 2$ .

## 6.5 Fázové diagramy

Popsat chování krystalů, kapalin a plynů různého složení v různých termodynamických podmínkách (teplota a tlak) lze pomocí fázových diagramů (diagramů stability). Fázový diagram si lze představit jako vícerozměrný geometrický útvar, ve kterém se vynášejí fázové asociace vzhledem ke stavovým veličinám (nejčastěji tlak, teplota, složení nebo aktivita). Do takových diagramů se vynášejí pouze rovnovážné fázové asociace. Z fázových diagramů vícetvarových soustav se obvykle konstruují rovinné řezy nebo trojrozměrné projekce.

Složitost diagramů závisí především na počtu složek, které se v systémové rovnováze zúčastní. Charakteristika základních typů fázových diagramů je v následujících kapitolách.

### 6.5.1 Jednosložkové fázové diagramy

Jedná se o fázové diagramy, které charakterizují polymorfní nebo polytypní přeměny, ve kterých je jediná složka charakterizující složení celého systému a mění se pouze teplota a tlak.

Příkladem jsou fázové diagramy pro systémy grafit-diamant, kalcit – aragonit nebo andalusit – sillimanit- kyanit.

### 6.5.2 Dvousložkové fázové diagramy

Složení těchto systémů lze vyjádřit pomocí dvou složek, které se vynášejí na osu  $x$ . Na vertikální ose  $y$  se obvykle vynášejí teplota (fázový diagram za konstantního tlaku), ale také tlak nebo aktivita. Mezi nejčastěji používané fázové diagramy patří diagramy pro rovnovážnou krystalizaci a rovnovážné tání. První z diagramů definuje rovnovážnou krystalizaci a tání dvou dokonale mísitelných pevných fází (obě fáze spolu v pevném stavu tvoří pevný roztok). Diagram má na ose  $x$  složení systému – symbol A představuje jednu a symbol B druhou koncovou fázi. Na ose  $y$  vynášejí teplotu, tlak se předpokládá konstantní. Horní křivka v diagramu je křivka **likvidu**, která představuje mezní složení kapaliny, s níž koexistuje pevná fáze. Spodní křivka je křivka **solidu**, která udává mezní složení pevné fáze v koexistenci s kapalinou. Oblast nad křivkou likvidu je oblastí kde může existovat pouze kapalná fáze (tavenina) a v oblasti pod křivkou solidu může existovat pouze pevná fáze. Oblast mezi křivkami je oblast koexistence kapalně a pevně fáze za přesně definovaných podmínek. Obě křivky se na diagramu spojují v krajních polohách složení systému a tyto body udávají teplotu tání fáze A, resp. fáze B. Tímto způsobem krystalizuje například systém forsterit – fayalit nebo albit – anortit.

Jiným příkladem fázového diagramu je rovnovážná krystalizace s eutektickou reakcí dvou nemísitelných pevných fází. Na ose  $x$  je složení systému definované nemísitelnými fázemi A a B, na ose  $y$  je teplota. V diagramu najdeme dvě křivky likvidu, které se spojují v bodě E (eutektikum), křivky solidu jsou svislé linie od teploty eutektika po body tání zúčastněných složek (body A a B). Příkladem takového fázového diagramu je systém albit – cristobalit.

### 6.5.3 Vícesložkové fázové diagramy

V reálném horninovém prostředí pracujeme zpravidla s vícesložkovým systémem, jehož znázornění do diagramu je často velmi komplikované. Z tohoto důvodu se používají různé typy trojrozměrných diagramů nebo výřezů z víceprostorových grafů.

entropie – entropy	komponenta – component
Gibbsovo fázové pravidlo – Gibbs phase rule	likvidus – liquidus
fáze – phase	solidus – solidus
stupeň volnosti – degree of freedom	eutektikum – eutectic point