

Koziol and Newton (1988), AmMin

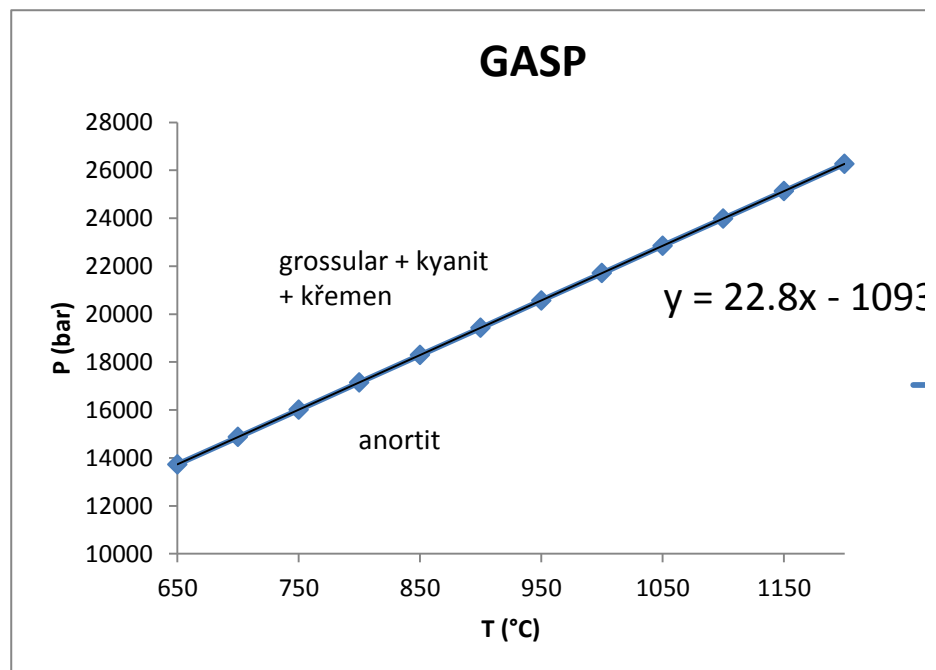
kalibrace reakce GASP



Úloha: Koziol a Newton (1988) nakalibrovali polohu univariantní přímky pro reakci GASP: P(b

- (1) Vytvořte pro reakci diagram T(K)-P(bar).
- (2) Proneste body diagramu regresní přímku a zjistěte rovnici regrese.
- (3) Zjistěte termodynamické parametry ΔH a ΔS pro reakci GASP. Reakční změna objemu ΔV

T (°C)	P (bar)
650	13727
700	14867
750	16007
800	17147
850	18287
900	19427
950	20567
1000	21707
1050	22847
1100	23987
1150	25127
1200	26267



$$P(\text{bar}) = 22,8T(^{\circ}\text{C}) - 1093$$

vyjádření barometru:

$$P = \left[\frac{-\Delta H_{<T>}^{\circ} + T\Delta S_{<T>}^{\circ}}{\Delta V} \right]$$

$$V = -6,21 \text{ J/bar}$$

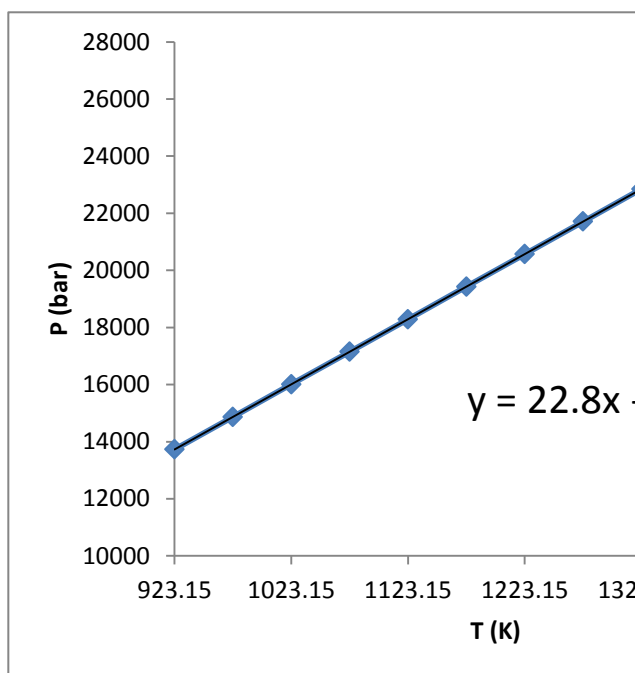
pro reakci koncových členů, kde $K = 1$ platí:

$$P = \left[\frac{-\Delta F}{V} \right]$$

3

—◆— GASP

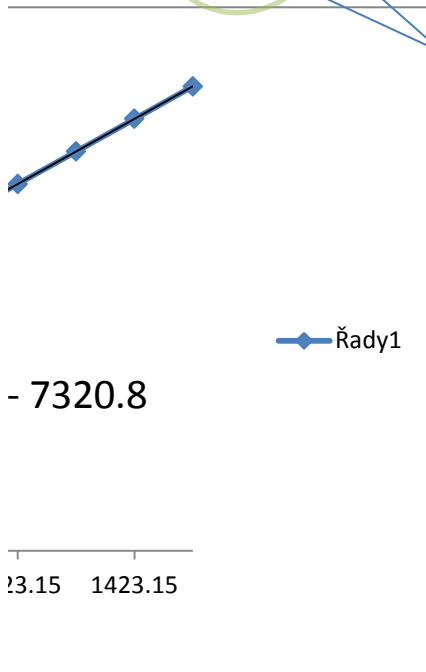
T (K)	P (bar)
923.15	13727
973.15	14867
1023.15	16007
1073.15	17147
1123.15	18287
1173.15	19427
1223.15	20567
1273.15	21707
1323.15	22847
1373.15	23987
1423.15	25127
1473.15	26267



$$\left[\frac{\ln K + \Delta V}{T} \right] - \left[\frac{RT \ln K}{\Delta V} \right]$$

$$\left[\frac{\ln K + \frac{T \Delta S^\circ_{<T>}}{\Delta V} + \Delta V}{T} \right]$$

$$P = 22.8 * T - 7320.8$$



ΔH
 ΔS
 ΔV

-45457.2 J/mol
 -141.588 J/(mol*K)
 -6.21 J/bar

Koziol and Newton (1988), AmMin

kalibrace reakce GASP

Úloha: Vyneste izoplety rovnováhy GASP pro různé hodnoty rovnovážné konstanty.

3 anortit = grossular + 2 kyanit + křemen

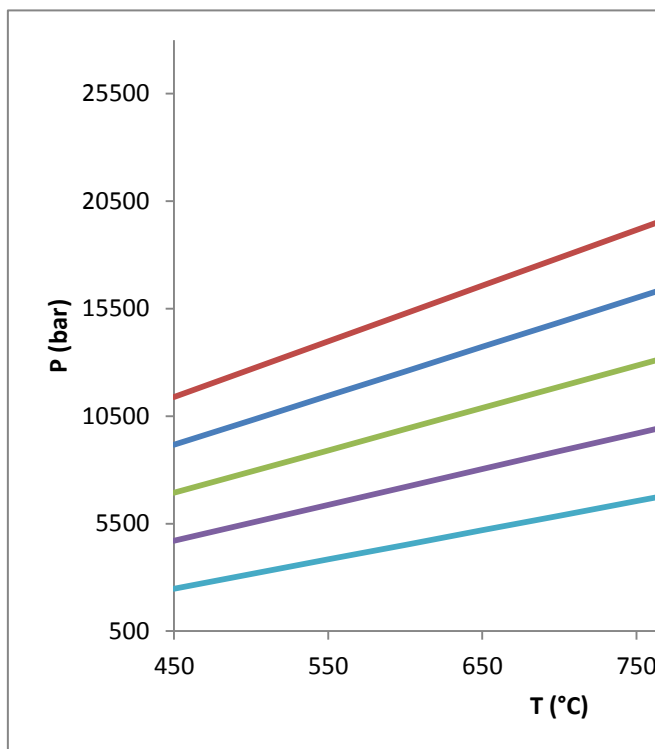
K=	10	1	0.1	0.01	0.001
T (K)	P (bar)	P (bar)	P (bar)	P (bar)	P (bar)
723.15	11396	9167	6938	4708	2479
773.15	12691	10307	7923	5540	3156
823.15	13985	11447	8909	6372	3834
873.15	15279	12587	9895	7203	4512
923.15	16573	13727	10881	8035	5189
973.15	17867	14867	11867	8867	5867
1023.15	19161	16007	12853	9698	6544
1073.15	20455	17147	13839	10530	7222
1123.15	21750	18287	14824	11362	7899
1173.15	23044	19427	15810	12194	8577
1223.15	24338	20567	16796	13025	9254
1273.15	25632	21707	17782	13857	9932

K=	10
T (°C)	P (bar)
450	11396
500	12691
550	13985
600	15279
650	16573
700	17867
750	19161
800	20455
850	21750
900	23044
950	24338
1000	25632

R 8.3145 J/(mol*K)
 ΔV -6.21 J/bar

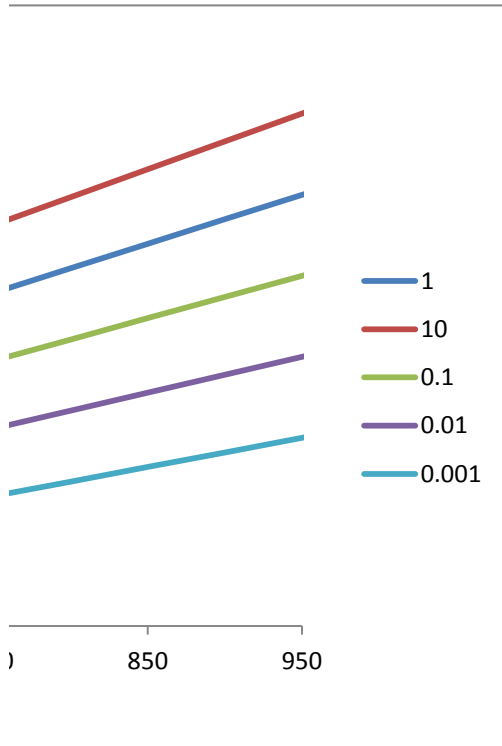
$$P = \left[\frac{-\Delta H^{\circ}_{<T>} + T\Delta S^{\circ}_{<T>} +}{\Delta V} \right]$$

	1	0.1	0.01	0.001
P (bar)	P (bar)	P (bar)	P (bar)	P (bar)
9167	6938	4708	2479	
10307	7923	5540	3156	
11447	8909	6372	3834	
12587	9895	7203	4512	
13727	10881	8035	5189	
14867	11867	8867	5867	
16007	12853	9698	6544	
17147	13839	10530	7222	
18287	14824	11362	7899	
19427	15810	12194	8577	
20567	16796	13025	9254	
21707	17782	13857	9932	



$$\left[\frac{-\Delta V}{RT} \right] - \left[\frac{RT \ln K}{\Delta V} \right] \text{ kde } \mathbf{K} = \left(\frac{a_{\text{grs}}^{\text{grt}} \cdot \cancel{a_{\text{ky}}^2} \cdot \cancel{a_{\text{qtz}}}}{(a_{\text{an}}^{\text{pl}})^3} \right)$$

$$a_{\text{ky}} \approx a_{\text{qtz}} \approx 1$$



Hodges and Spear, 1982, AmMin

sample 90A

gt+pl+qz+k

kalibrace rovnováhy GASP podle Koziol a Newton 1988

Úloha: Vypočtete polohu univariantní křivky pro rovnováhu GASP, kde hodnota rovnovážné konstanty GASP je barometr, tudíž počítáme tlak pro námi zvolenou hodnotu teploty. Postupně zvolíme teplotu

- (1) Vyjádřete kompoziční parametry X_{grs} a X_{Mg} pro granát a X_{an} pro plagioklas.
- (2) Vypočtete aktivity grossularu a anortitu, které určují hodnotu rovnovážné konstanty. Použijte rovnici (1).
- (3) Vyjádřete hodnotu rovnovážné konstanty. Zkuste nyní najít tuto hodnotu v diagramu na předchozí straně.
- (4) Pomocí formulace barometru vypočtete tlak pro vámi zjištěnou rovnovážnou konstantu. Stejně jako v předchozím kroku.

(1)

mineral compositions in apfu

garnet

Si	3.003
Al	1.998
Mg	0.296
Fe ²⁺	2.187
Mn	0.415
Ca	0.089

plagioclase

Si	2.843
Al	1.166
Ca	0.136
Na	0.795
K	0.025

X_{an} 0.142259

X_{grs}	0.029795782
X_{Mg}	0.119210632

(2)

activity-composition model

odhad T 500 °C

773.15 K

garnet

Koziol and Newton (1989)

W _{Ca}	1492.366418
W _{FM}	-110.40921
V_{grs}	1.242471896
a_{grs}	5.07369E-05

plagioclase

Newton (1980)

a_{an}	0.234862
----------	----------

$$a_{grs}^{grt} = (X_{grs} \gamma_{grs})^3$$

$$RT \ln \gamma_{grs} = (1 - X_{grs})^2 [W_{Ca} + 2 X_{grs} (W_{FM} - W_{Ca})]$$

where:

$$W_{Ca} (J) = -2060 + 3.57 \times 10^4 (Mg\#) - 4.95 \times 10^4 (Mg\#)^2$$

$$W_{FM} (J) = 3390 - 3.71 \times 10^4 (Mg\#) + 6.49 \times 10^4 (Mg\#)^2$$

barometer GASP

calibration of Koziol and Newton (1988)

ΔH	-45457.2 J/mol
ΔS	-141.588 J/(mol*K)
ΔV	-6.21 J/bar

(3)

K	0.0039
---	--------

$$K = \frac{a_{grs}^{grt} \cdot a_{ky}^2 \cdot a_{qtz}}{(a_{an}^{pl})^3} \quad a_{ky} \approx a_{qtz}$$

(4)

P	4570 bar
---	----------

P	4570 bar
---	----------

$$P = \frac{[-\Delta H_{<T>}^\circ + T\Delta S_{<T>}^\circ + \Delta V]}{RT}$$

y+ms+bt

R =

8.31 J/(mol*K)

stany je definována složením plagioklasu a granátu ze vzorku 90A. ploty 300, 500 a 700°C, čímž dostaneme křivku v P-T diagramu.

e aktivní modely Koziol a Newton (1989) a Newton (1980). Povšimněte si, že pro vyjádření aktivit je po dchozím listě. Dá se odhadnou, v jakém rozpětí se může přibližně pohybovat vypočtený tlak? jného výsledku můžete dosáhnout ať použijete odvozené hodnoty ΔH a ΔS nebo zjednodušenou formulu:

pozn.: v aktivním modelu plagioklasu podle Newtona je plynová konst. v jednotkách cal/(mol*K)

R 1.987 cal/(mol*K)

$$\alpha_{an} = \frac{X_{an}(1 + X_{an})^2}{4} \exp \left\{ \frac{(1 - X_{an})^2}{RT} (2050 + 9000 X_{an}) \right\}$$

[Ca]

10⁴(Mg #)²

10⁴(Mg #)²

z ≈ 1

$$- \left[\frac{RT \ln K}{\dots} \right]$$

potřeba hodnota teploty - hodnota je stejná, pro kterou počítáme hodnotu tlaku.

aci ve formátu $P = a \cdot T + b - c \cdot \ln K$.

$392 X_{an} \}$

Hodges and Spear, 1982, AmMin

sample 90A

gt+pl+qz+k

kalibrace Mg-Fe výměnného termometru granát-biotit

Úloha: Podobně jako v předchozí úloze vypočtete univariální křivku, tentokrát pro distribuci M. Tentokrát počítáme termometr, tedy teplotu pro námi zvolený tlak. Termometr je formulován v

mineral compositions in apfu

garnet

Si	3.003
Al	1.998
Mg	0.296
Fe ²⁺	2.187
Mn	0.415
Ca	0.089

X _{prp}	0.099096083
X _{alm}	0.732172749
X _{sps}	0.138935387
X _{grs}	0.029795782

biotite

Si	2.714
Al(IV)	1.286
Al(VI)	0.4875
Ti	0.0735
Mg	1.18
Fe ²⁺	1.161
Mn	0.008
Ca	0.001
Na	0.0415
K	0.712

X _{phl}	0.406616
X _{ann}	0.400069

activity-composition model

odhad T 500.3223 °C
odhad P 4500 bar

773.4723 K

W_{CaMg} 2139.791507

V_{prp}/V_{alm} 1.04235678

exchange thermometer Grt-Bt

K 0.002674414

ΔG_r 0 pro rovnováhu platí $\Delta G_r = 0$

y+ms+bt

R =

8.31 J/(mol*K)

lg a Fe mezi granátem a biotitem ve vzorku 90A.

Hodges a Spear (1982) následovně:

$$\Delta_r G = 0 = 12454 - 4.662T(^{\circ}\text{K}) + 0.0$$

pozn.: u tohoto termometru je plynová konst. v jednotkách cal/(mol*K)

R 1.987 cal/(mol*K)

$57P(\text{bars})$

$+ RT(^{\circ}\text{K})\ln K_1$

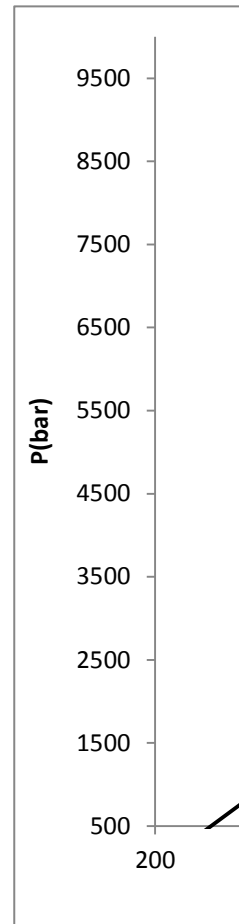
Úkol: Vyneste univariantní křivky obou rovnovah pro horniny z předešlých listů. Při jakých podmínkách s

GASP

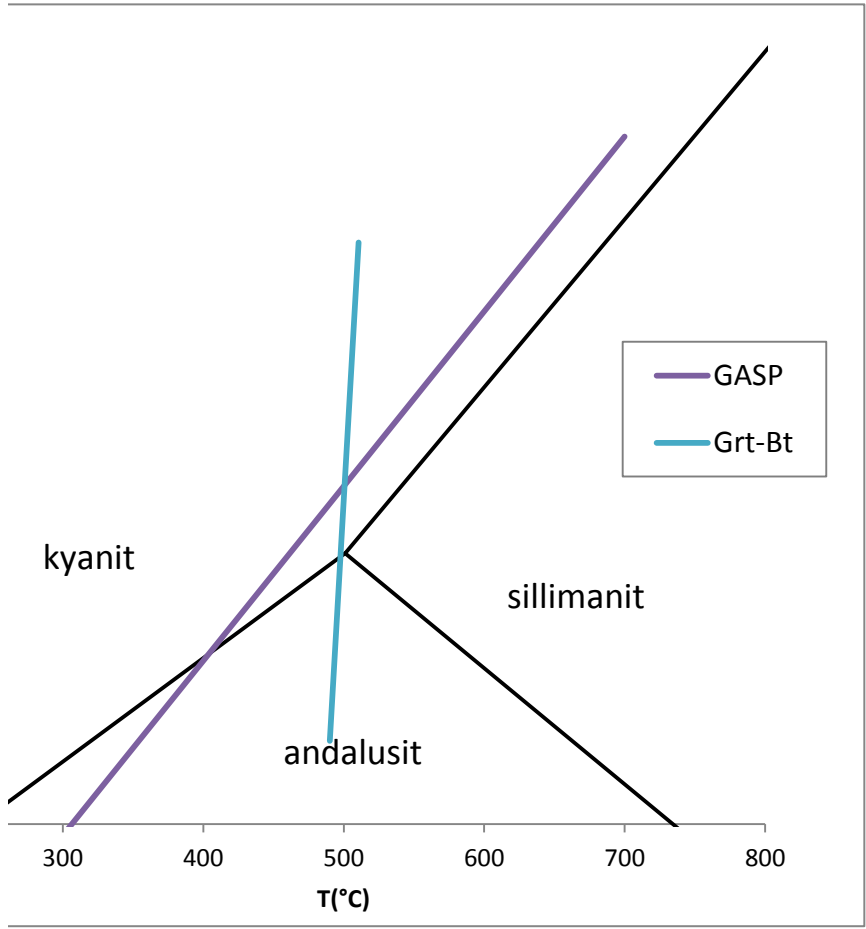
T(°C)	P (bar)
300	365
500	4570
700	8774

Grt-Bt TM

T(°C)	P(bar)
490	1500
500	4500
510	7500



se protínají?



200	1
501	3760
770	1
501	3760
501	3760
810	10000