

Geochemie endogenních procesů – 5. část

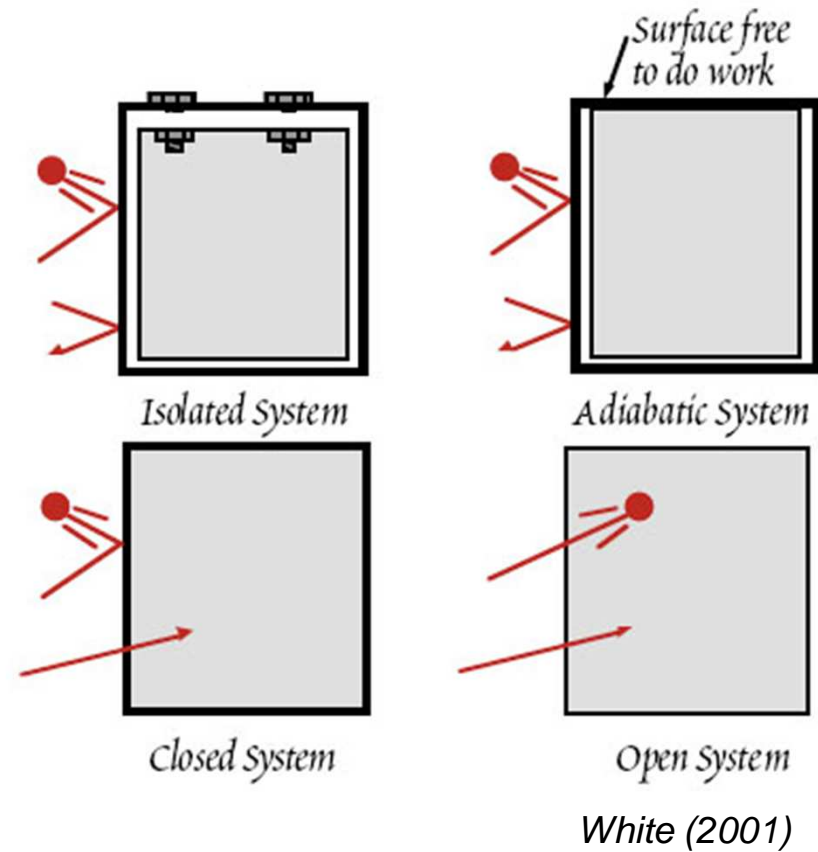
Základy termodynamiky Geothermobarometrie

Termodynamika

- TERMODYNAMIKA = studium energie a její transformace
- chemické reakce → změna energie → možnost predikce vývoje chemických systémů (teplota, posloupnost krystalizace, posloupnost metamorfních reakcí atd.)
- termodynamika v převážné většině pracuje se systémy v rovnováze

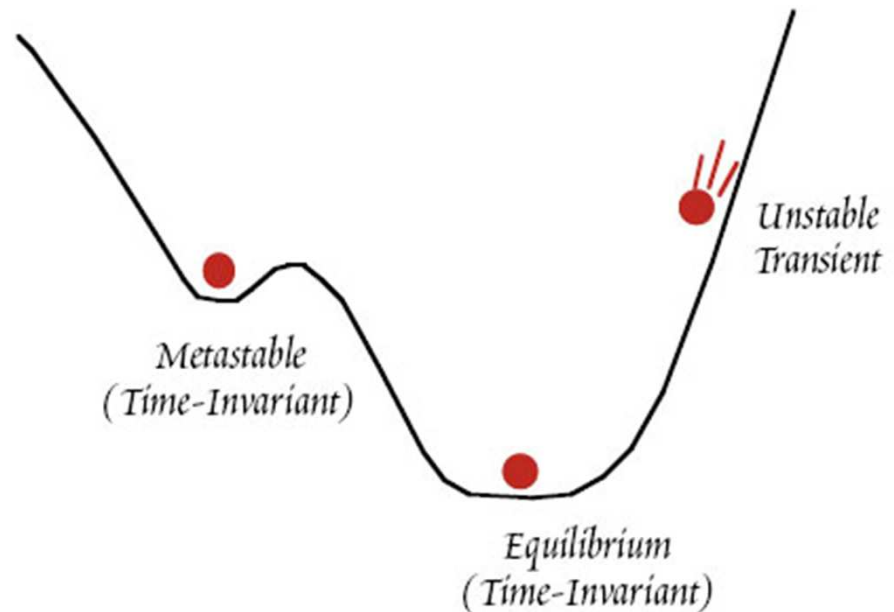
Termodynamický systém

- systém = jakákoliv zvolená část vesmíru 😊
- izolovaný (X látka, X energie)
- adiabatický (energie ve formě práce, X látka)
- uzavřený (energie ve formě práce i tepla, X látka)
- otevřený (energie, látka)



Rovnováha

- statický stav
(nezměřitelný rozdíl ve stavu v čase)
- reverzibilní stav (rychlost reakce $A \rightarrow B$ je stejná jako $B \rightarrow A$)
- po dosažení rovnováhy už nejsme schopni určit původní složení a jakým způsobem byla rovnováha dosažena
- metastabilní stav
(nutnost dodání energie)



White (2001)

Energie

- 2 hlavní formy energie - **práce** a **teplo**
- **teplo** (tepelná energie) vzniká náhodným pohybem molekul v látce
- **práce** popisuje pohyb hmoty (M) na nějakou vzdálenost (x) proti síle (F)
 - pozitivní – práce na systém
 - negativní – práce kterou systém dělá
- **potenciální energie** – daná umístěním tělesa v silovém poli (gravitace, el. pole apod.)
- **chemická energie** – energie v chemických vazbách dané látky (elektromagnetické síly působící na atomy a elektrony)

Teplota, absolutní teplota a nultý zákon termodynamiky

- teplota plynu → průměrná kinetická energie jeho molekul
- absolutní teplota K → teplota ideálního plynu při $V = 0$ (tzn. reálné plyny nikdy nemohou dosáhnou absolutní teploty)
 - $0 \text{ K} = -273.16 \text{ }^\circ\text{C}$
- **nultý zákon termodynamiky** → zákon tepelné rovnováhy – „2 tělesa v termální rovnováze mají stejnou teplotu“ nebo „Jsou-li dvě a více těles v termodynamické rovnováze s tělesem dalším, pak jsou všechna tato tělesa v rovnováze“

Energie a 1. zákon termodynamiky

„Celková energie izolované soustavy je stálá (časově neměnná). Energie tedy v izolované soustavě nemůže samovolně vznikat ani zanikat“

„Druh energie se však může měnit, např. mechanická energie (práce) může přecházet na teplo“

„Nelze sestavit stroj který by vykonával práci bez odpovídajícího množství dodané energie“

2. zákon termodynamiky

- „Je nemožné sestrojít stroj, který by byl schopen přepravovat teplo z jednoho rezervoáru o nízké teplotě do druhého rezervoáru o vysoké teplotě bez toho abychom dodali energii (práci) z vnějšku“*
- „Efektivita systému není nikdy 100 %“*
- „Každý systém který se ponechá svému osudu se (v průměru) vyvíjí směrem k podmínkám, které jsou nejvíce pravděpodobné“*

Entropie

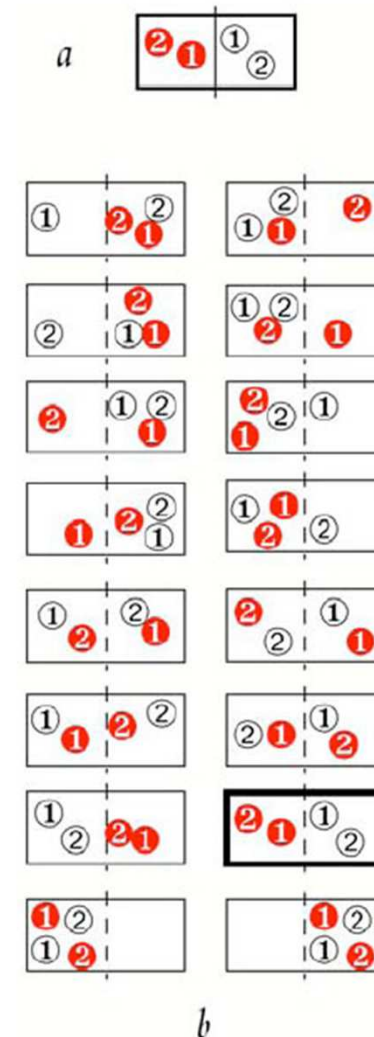
„Entropie vesmíru se pokaždé
zvětšuje“

„Se zvyšující se entropií máme méně
informací o daném systému“

Entropie (S) = míra neuspořádanosti
systému

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

k – konstanta, Ω - kombinační číslo



Entalpie

- **Entalpie (H)** = $U + PV$ (U - interní energie, H je pak $\text{J/mol}\cdot\text{K}$)
- klíčová je změna entalpie \rightarrow při konst. T a pokud je P-V práce jediná kterou systém vykonává \rightarrow entalpie = tepla přidaném/odebraném
- význam entalpie \rightarrow měření spotřebované nebo získané energie (tepla) při chemických reakcích (kalorimetrie)

Tepelná kapacita

- **tepelná kapacita (C)** = množství tepla (J nebo cal) potřebné k ohřátí systému o 1 K
- při konst. V (C_v) → veškeré přidané teplo přeměněno na energii
- při konst. P (C_p) → při změně V je část tepla spotřebována (reálná geol. situace)
- rozdíl mezi C_p a C_v záleží na T-P složek, nicméně $C_p > C_v$

Změny entalpie v důsledku reakcí a změny stavu

- měříme ΔH složek při 25 °C a 1 bar (ΔH_0)
→ databáze dat pro jednotlivé složky
- ΔH_0 udává entalpii pro vytvoření složky z jednotlivých chemických prvků
 - $\Delta H_0 >$ endotermická reakce
 - $\Delta H_0 <$ exotermická reakce
- z ΔH_0 se následně počítají změny entalpie při chemické reakci (ΔH_r)
 $\rightarrow \Delta H_{\text{produktů}} - \Delta H_{\text{reaktantů}}$

Helmholtzova volná energie

- množství interní energie, která je k dispozici pro provedení nějaká práce (volná energie)

$$A = U - TS$$

A – Helmholtzova volná energie

U – interní energie

T – teplota

S – entropie

Gibbsova volná energie

- množství energie, která je k dispozici pro provedení práce

$$G = H - TS$$

- je to vlastně volná H minus H vázaná při dané T, kterou nelze přeměnit na práci
- T a P jsou nezávislé proměnné,

Gibbsova volná energie

Produkty a reaktanty jsou v rovnováze pokud se jejich hodnoty Gibbsovy energie rovnají

→ pokud je systém v rovnováze → $\Delta G = 0$

Při fixních PT podmínkách se reakce vyvíjí vždy ve směru systému s nižší Gibbsovou energií

- **soustava jde vždy směrem ke stavu nejnižší energie (*kámen na svahu*)**
- **přeměna jde vždy směrem ke zvyšující se entropii (*sklenice vs. střepy*)**

Fázová rovnováha

- **fáze** = homogenní části soustavy, které lze vzájemně mechanicky od sebe oddělit (např. minerál)
- **složka** = základní chemické součásti soustavy, jimiž lze jednoduše a kvantitativně vyjádřit složení fází (volíme co nejmenší počet), složky nemohou vznikat ani mizet
- **stupeň volnosti** = počet libovolných možných změn v soustavě (většinou P-T), kterými se neporuší fázová rovnováha

Gibbsovo fázové pravidlo

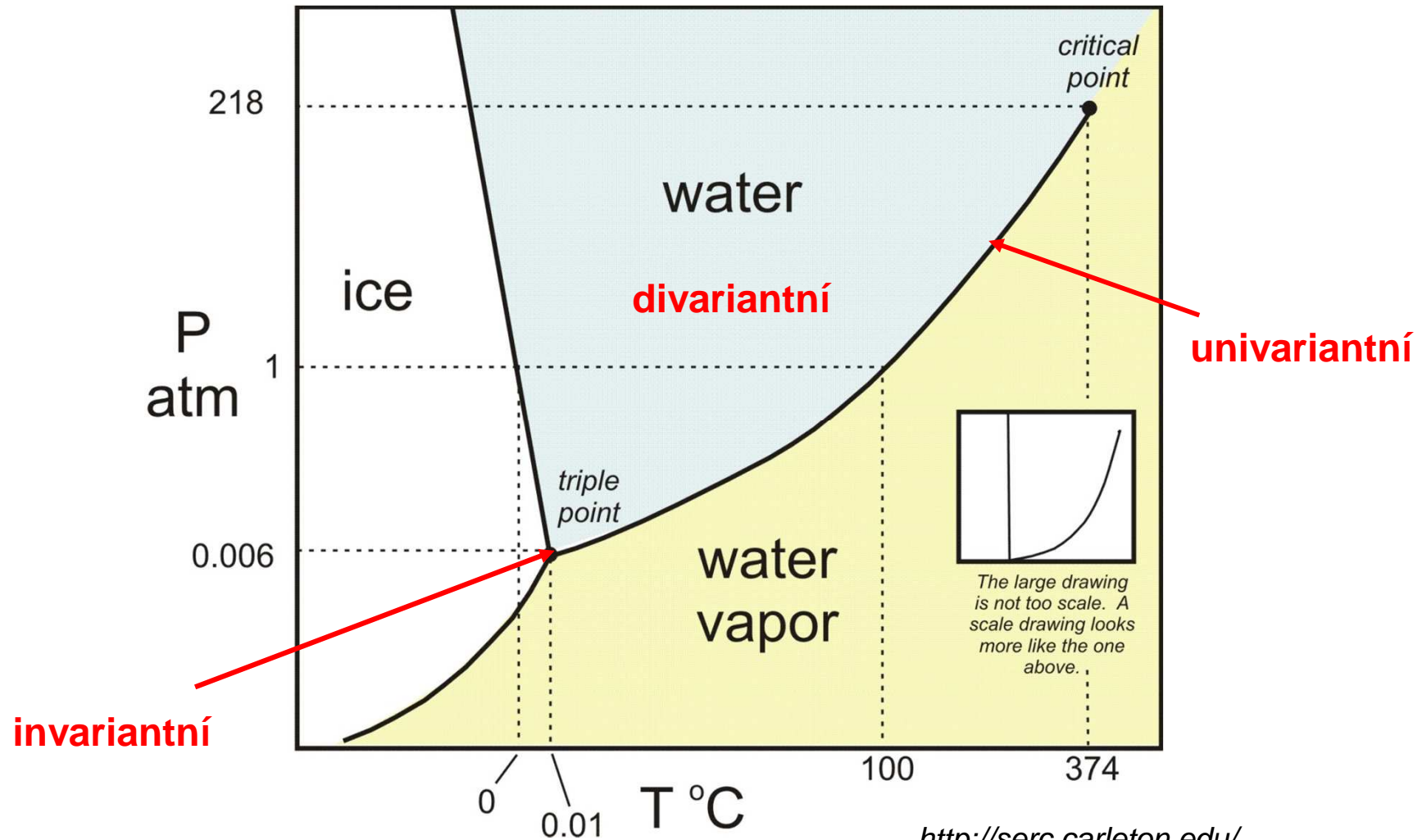
- pravidlo popisující vztah stupňů termodynamické volnosti (nezávisle proměnných) k počtu složek a fází systému, který je v rovnováze

$$v = s - f + 2 \quad (\text{česky})$$

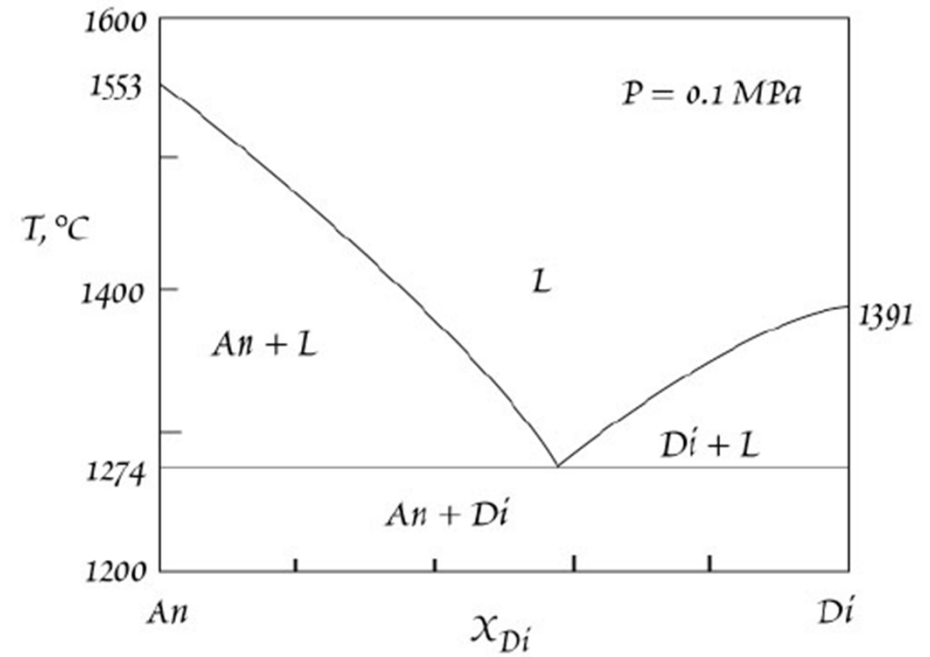
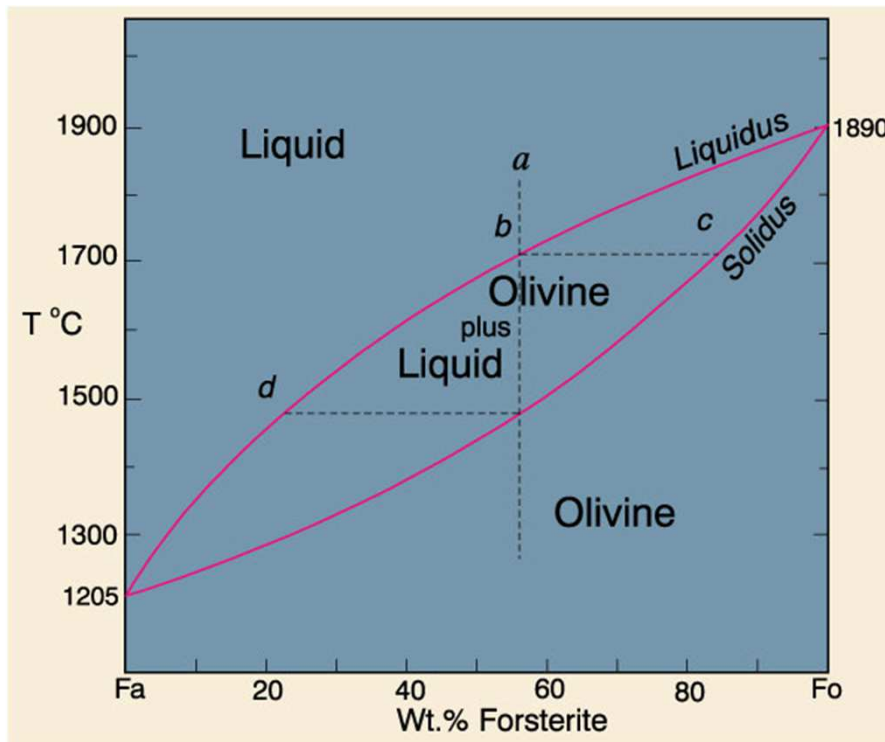
$$F = C - f + 2 \quad (\text{anglicky})$$

v (F) = počet stupňů volnosti, s (C) = minimální počet složek, který musí být stanoven, aby se určily všechny fáze, f (P) = počet fází

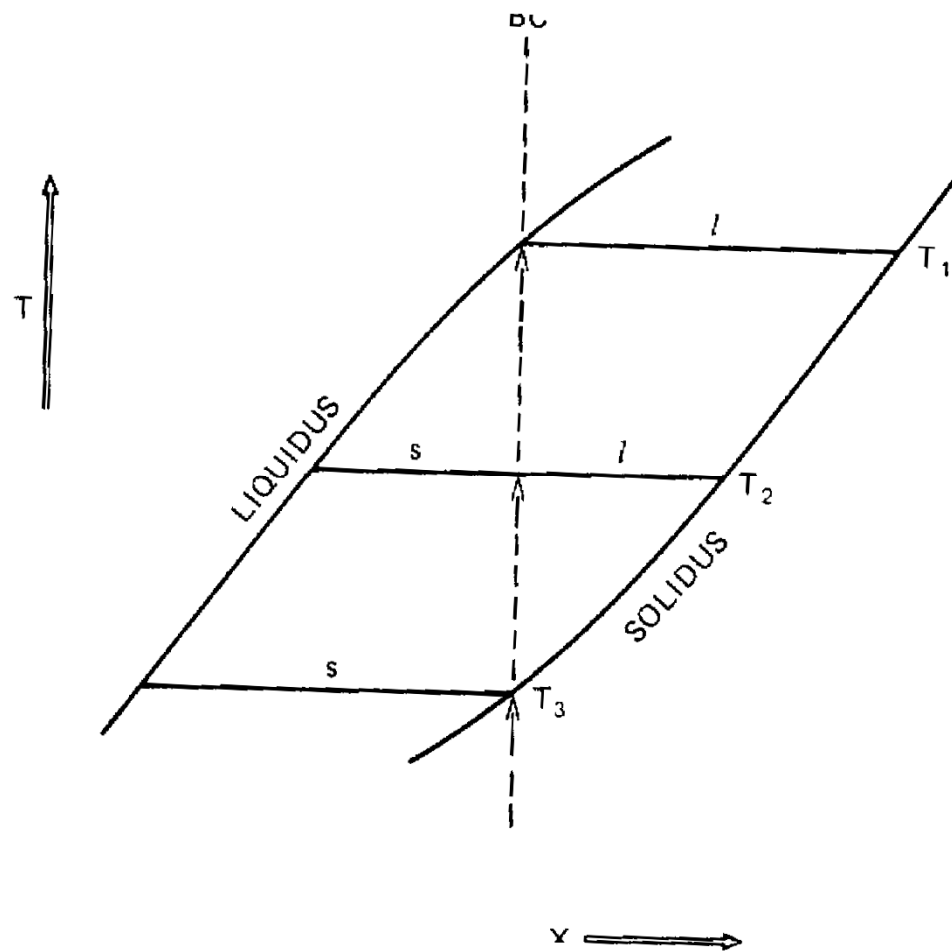
Gibbsovo fázové pravidlo



Binární fázové diagramy



Pákové pravidlo



Geotermometrie a geobarometrie

- stanovení (výpočet) teploty a tlaku minerální rovnováhy
- tj. výpočet PT podmínek vzniku minerálů (hornin) → klíčová informace pro geotektonické modely
- 2 podmínky
 - minerály našeho zájmu jsou v rovnováze
 - systém neprošel následnou re-ekvilibrací při nižších PT podmínkách (výstup apod.)

Geotermometrie a geobarometrie

- závislost PT na rovnovážné konstantě K

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_{T,P_{ref}}^{\circ} + \Delta V_{T,P_{ref}}^{\circ} (P - P_{ref})}{RT^2}$$

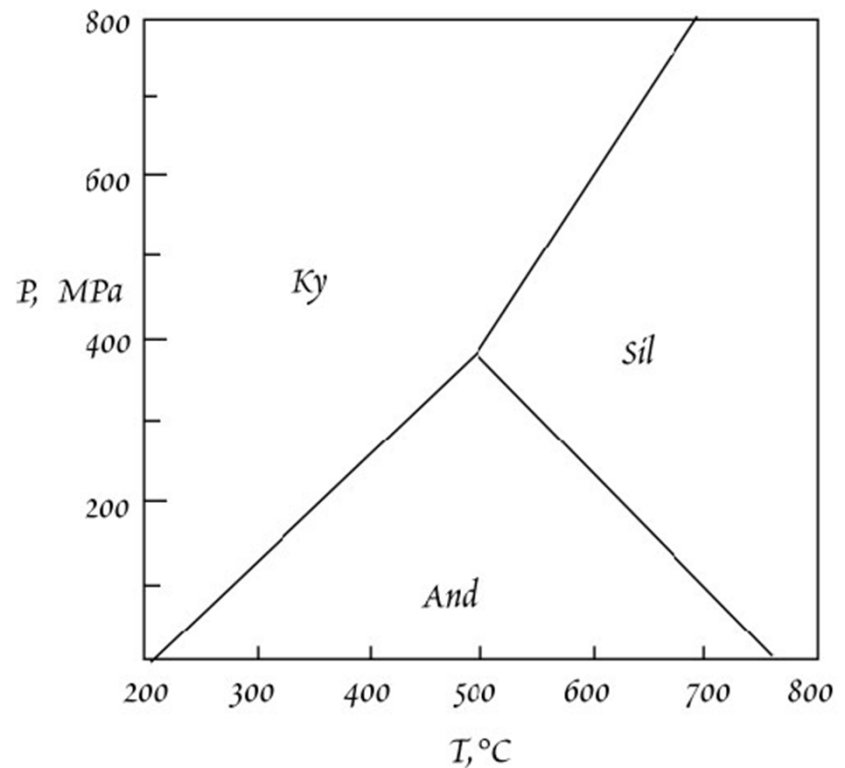
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta V_{T,P_{ref}}^{\circ}}{RT}$$

- **dobrý termometr** – K silně závislá na T, ale ne P, ΔH co největší
- **dobrý barometr** – K silně závislá na P, ale ne na T, ΔV co největší

Geotermobarometrie

Univariantní reakce

- C, SiO₂, Al₂SiO₅
- většinou dobré barometry → velká ΔV
- nevýhodou je nutnost přítomnosti min. 2 fází v systému k určení přesnějších PT podmínek

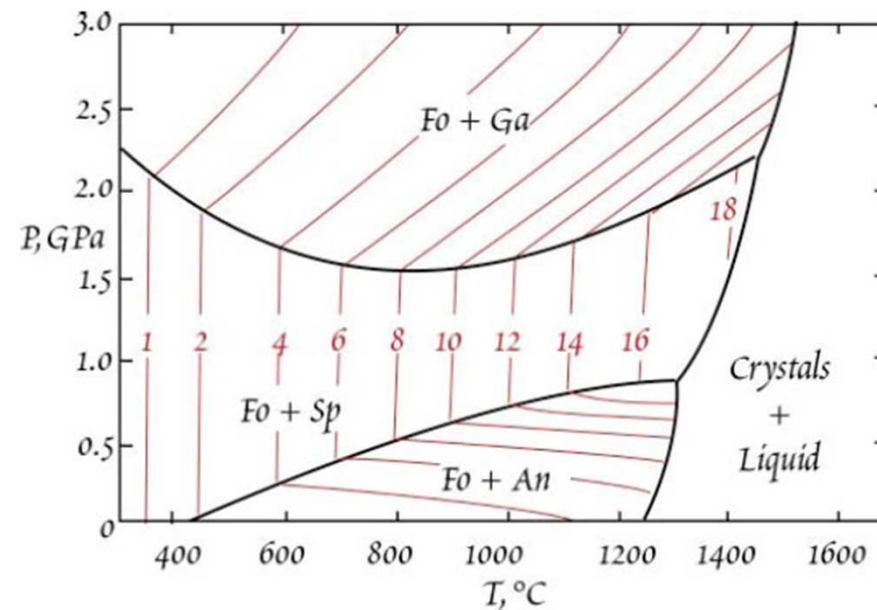


White (2001)

Geotermobarometrie

Posunutá rovnováha

- větší rozsah PT podmínek
- závislost rozpustnosti jedné složky v určitém minerálu

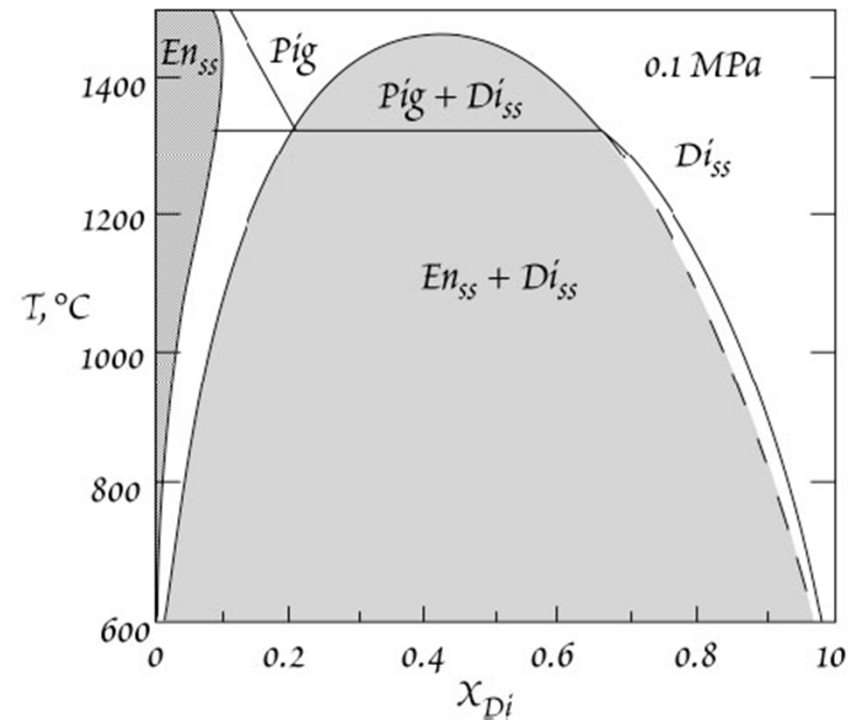


White (2001)

Geotermobarometrie

Solvus

- termometr
- opx-cpx, Kfs-plg
- problémy s příměsí dalších složek (např. Fe, Ca)



White (2001)

Geotermobarometrie

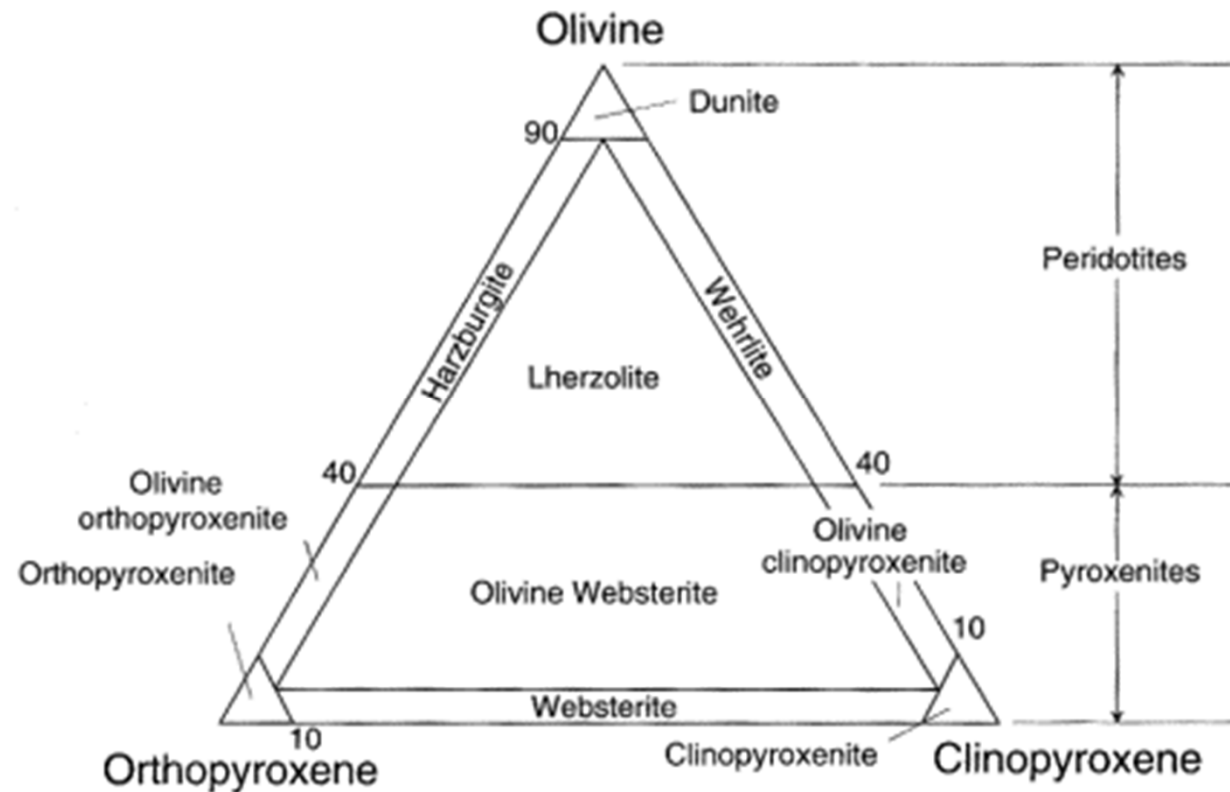
Výměnné reakce

- výměna dvou složek mezi fázemi (např. MgO-Fe, CaO-NaO), minerálem a taveninou nebo složek na jednotlivých krystalografických pozicích
- např. olivín-tavenina, opx-cpx
(**termometry**), Al-Mg-Cr v cpx, Al v opx
(**barometry**)

Geotermobarometrie

- experimenty → měření distribuce prvků mezi minerály při známých PT podmínkách → nastavení geotermobarometru
- výpočet PT podmínek reálných vzorků na základě reálného složení minerálů → analýza minerálů, které jsou v rovnováze (homogenní, jádra zrn atd.)

Geotermobarometrie svrchního pláště



Geotermobarometrie svrchního pláště (spinelový peridotit)

- **opx-cpx termometrie**
 - Ca-Na mezi cpx a opx na T (Brey a Kohler, 1990)
 - korekce na Fe v opx → distribuce Ca mezi opx a cpx
 - velmi málo závislý na P
 - možnost použití pro #Mg od 0.8
- **olivín-spinel termometrie**
 - Mg-Fe mezi ol a spl (Ballhaus et al., 1991)
- **opx termometrie**
 - Al v opx (Witt-Eickschen a Seck (1991)
 - Ca v opx (Brey a Kohler, 1990)

Geotermobarometrie svrchního pláště (granátický peridotit)

- problém s častou silnou metamorfózou („reset“ systému, ovlivnění chemismu)
- **olivín-granát termometrie**
 - Fe-Mg mezi ol a grt (O`Neill a Wood, 1979)
 - výhoda → grt má pomalou difúzi, složení olivínu reflektuje „celkové složení“
- **opx-grt, cpx-grt termometrie**
 - Fe-Mg mezi opx/cpx a grt (např. Powell, 1985)
- **opx-cpx termometrie**

Geotermobarometrie svrchního pláště (granátický peridotit)

- **Al v opx barometrie**
 - výměna Al mezi opx a grt
 - ideální pro silně metamorfované horniny díky pomalé Al difúzi v opx
 - bohužel silná závislost na T
- **Cpx barometrie**
 - rozpustnost Ca-Tschermakitu v cpx v koexistenci s grt
 - ideální pro pyroxenity a eklogity

Geotermobarometrie kůry Granulity, amfibolity

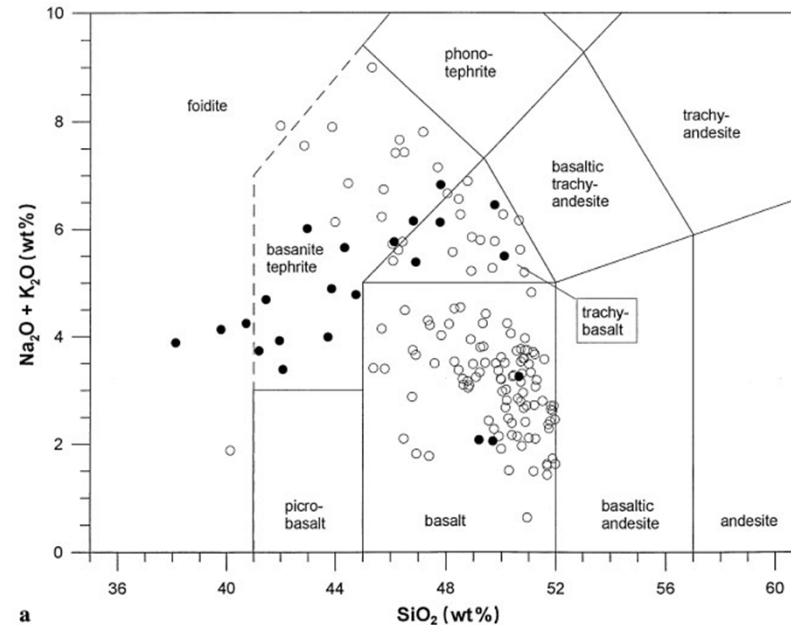
- **termometr klinopyroxen-granát**
 - výměna Fe-Mg
- **termometr biotit-granát**
 - výměna Fe-Mg
- **2 živcová termometrie**
 - plg-Kfs
 - často peritické živce → nutno přepočítat
- **granát- Al_2SiO_5 -plagioklas-křemen barometrie**
 - výměna Ca mezi grt a plg

Geotermobarometrie kůry Gabra, bazalty, granity

- **termometr plagioklas-amfibol**
 - závislost změny Al v amfibolu v koexistenci s plg
 - pro SiO₂-saturované i nesaturované horniny
- **termometr klinopyroxen-tavenina**
 - výměna Jd-Hd-Di mezi klinopyroxenovými megakrysty a taveninou
 - ideální pro bazalty
- **2 živcová termometrie**
 - Plg-Kfs
 - velmi problematické díky nízké An v Kfs

Geotermobarometrie kůry Gabra-bazalty

- klinopyroxen barometr (Nimis a Ulmer, 1999)
 - závislost celkového V a V_{M1}
 - vhodné pro plutonity a vulkanity velmi variabilního složení
 - bohužel silná závislost na T



Termodynamika tavenin

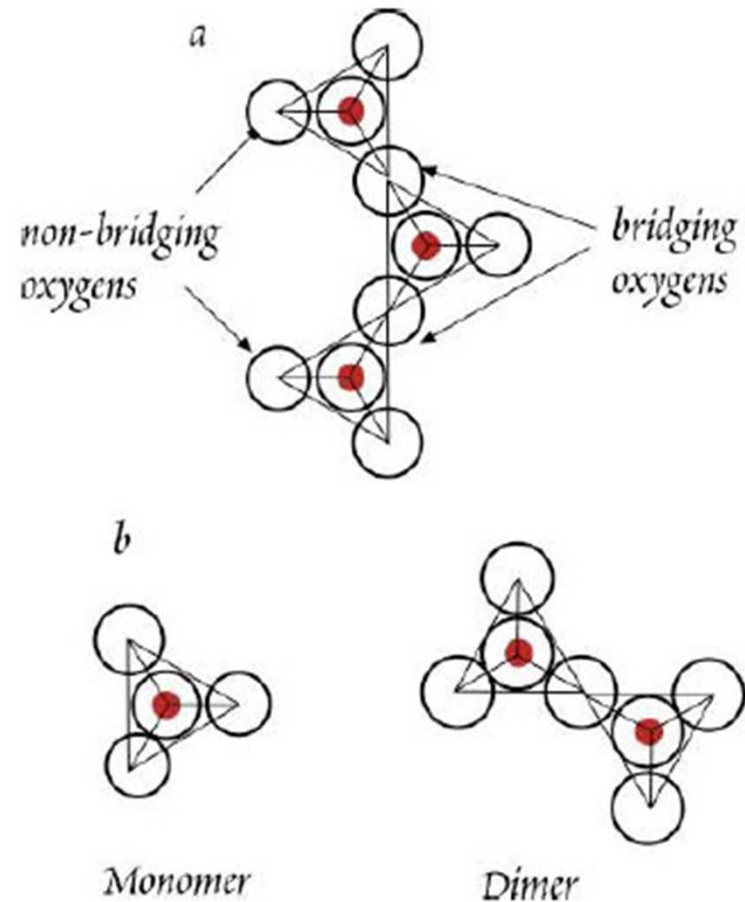
- experimenty poskytují pouze omezené informace o struktuře tavenin → reálné taveniny jsou mnohem více komplexní
- modely interakce složek v tavenině → odvození rovnováhy v tavenině při různých podmínkách
- taveniny jsou stabilní pouze při vysokých T → studium struktury tavenin pomocí **skel**

Struktura silikátových tavenin

- silikátové taveniny mají teploty mezi cca 590 a 1400 °C
- studium skel ukázalo na podobnou strukturu jako silikáty
 - SiO_4 tetraedry propojené jedním kyslíkem (můstkový kyslík), ostatní jsou nemůstkové kyslíky
- stupeň polymerizace (viskozita) závisí na vazbách v tetraedru

Struktura silikátových tavenin

- **monomer** - samostatný tetraedr SiO_4^{4-}
- **dimer** - dva tetraedry spojené můstkovým kyslíkem ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$)
- SiO_3^{2-} - řetězce tetraedrů → např. křemen nebo živec



Struktura silikátových tavenin

Si - O - Si nebo **Si - O - M** (**M** = Ca, Mg, Fe)

síťotvořiče - Si, Al_{IV}³⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, méně B³⁺, P³⁺
(základní struktura tetraedrů) **Si - O - Si**

síťoměniče - Al_{VI}³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ (pozice M),
Si - O - M

balanční kationty - K⁺, Na⁺, H⁺ (vyvážení náboje)

Struktura silikátových tavenin

- **převaha síťotvořičů**
 - vysoký stupeň polymerace (vzájemného sepětí Si-tetraedrů) → viskózní magma
- **převaha síťoměničů**
 - klesá polymerizace, klesá viskozita, roste bazicita magmatu

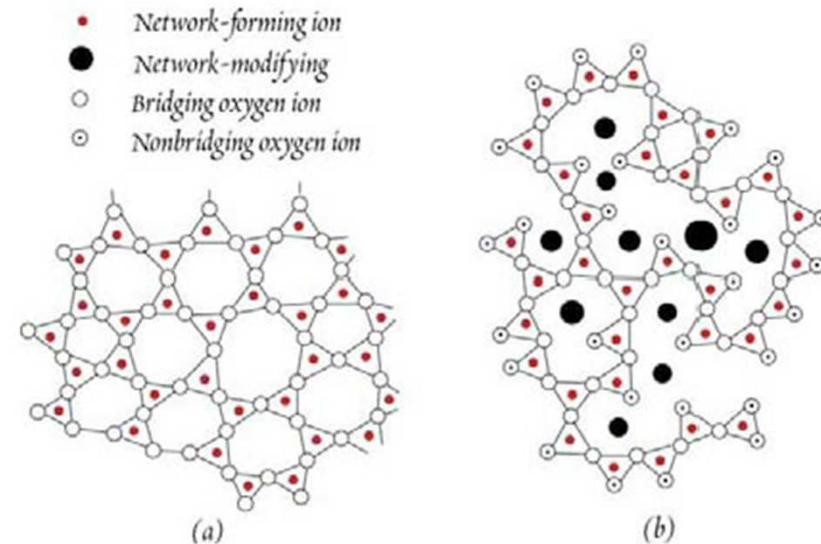


Figure 4.22. (a) structure of pure silica glass and (b) a silica-rich glass with additional component ions.

Struktura silikátových tavenin

- viskozita obecně stoupá se stupněm polymerizace

Si-O-Si + M - O - M
polymerizace



2 Si - O - M
depolymerizace

(viskozita stoupá)

*(viskozita klesá, velké množství síťomněničů
M=Ca, Mg, Fe bazalty)*

- stupeň polymerizace je tedy závislý na množství SiO_2 v tavenině