

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	59	2	327-338	Београд, децембар 1995 Belgrade, Decembre 1995
--	----	---	---------	---

УДК 549.642.1:549.08

Оригинални паучни рад

ТЕРМОДИНАМИКА ОРТОПИРОКСЕНСКИХ ЧВРСТИХ РАСТВОРА

од

Данила Бабича*

У раду су представљени резултати термодинамике ортопироксенских чврстих раствора на примерима неких природних ортопироксена. Применом кинетике једноставних или регуларних чврстих раствора, могуће је добити функције за измену у M_1 и M_2 положајима, као и одговарајуће вредности за измену.

Кључне речи: ортопироксени, термодинамика, енергије M_1 , M_2 положаја, чврсти раствори.

УВОД

Ортопироксени представљају веома значајне минералне врсте, који се јављају у многим врстама стена. Више од 95% ортопироксена представљају чврсте растворе између крајњих чланова енстатита ($Mg_2Si_2O_6$) и феросилита ($Fe_2Si_2O_6$). Fe^{2+} и Mg^{2+} су у структури дистрибуирани између два нееквивалентна положаја M_1 и M_2 .

Fe^{2+} и Mg^{2+} могу се одредити у положајима M_1 и M_2 применом рентгенских метода, или применом Mössbauer-овог спектроскопског метода (Evans et al., 1967; Takeda and Ridley, 1972; итд.). Ови подаци могу бити искоришћени за одређивање термодинамичких особина ортопироксенских чврстих раствора (Virgo and Hafner, 1969; Saxena and Ghose 1971; итд.).

ТЕОРИЈА ИНТЕРКРИСТАЛНЕ ИЗМЕНЕ ЗА ОРТОПИРОКСЕНСКЕ ЧВРСТЕ РАСТВОРЕ

Кристалини чврсти раствор (А, В) М може имати два катијона А и В распоређена у нееквивалентним структурним позицијама α и β у структури. М је инертан силицијски анијон. У силикатима који су чврсти раствори, процеси уређења – неуређења су веома значајни. Следећи Diener-a (1955), Mueller-a (1960, 1962, 1969) процеси неуређења се могу приказати са реакцијом измене

* Рударско-геолошки факултет, Институт за МКПГ, Бушина 7, 11000 Београд.



Временска зависност измене А у положају β према кинетичкој теорији дата је са

$$-dX_{A-\beta}/dt=K_{\beta-\alpha}\omega_{\beta-\alpha}X_{A-\beta}X_{B-\alpha}-K_{\alpha-\beta}\omega_{\alpha-\beta}X_{B-\beta}X_{A-\alpha} \quad (2).$$

У изразу (2) X је молски садржај, $K_{\alpha-\beta}$ и $K_{\beta-\alpha}$ су константе које зависе од (p,T); $\omega_{\alpha-\beta}$ и $\omega_{\beta-\alpha}$ су коефицијенти активности у хемијском систему и зависе како од састава тако и од (p,T).

У равнотежи $dX_{A-\beta}/dt=0$, и за константу равнотеже реакције (1) имамо

$$K=K_{\beta-\alpha}/K_{\alpha-\beta}=(X_{A-\beta}f_{A-\beta}X_{B-\alpha}f_{B-\alpha})/(X_{B-\beta}f_{B-\beta}X_{A-\alpha}f_{A-\alpha}) \quad (3).$$

У једначини (3) израз $X_{A-\beta}X_{B-\alpha}/X_{B-\beta}X_{A-\alpha}=K_D$ представља коефицијент расподеле, (f) је парцијални коефицијент активности, те се једначина (3) може написати у облику

$$K=K_D(f_{A-\beta}f_{B-\alpha})/(f_{B-\beta}f_{A-\alpha}) \quad (4).$$

Константа равнотеже је генерално функција (p, T). Но, ако је промена запремине у измени веома мала, могуће је занемарити зависност (K) од (p) и (K) зависи само од (T).

За реакцију (1) промена Гибсове слободне енергије измене може се дати са

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (5);$$

R – је универзална гасна константа, T – температура.

Примењујући па реакцију (1) кинетику једиоставних или регуларних чврстих раствора, имамо

$$\ln K = \ln K_D - W_{\alpha}(1-2X_{A-\alpha})/RT + W_{\beta}(1-2X_{A-\beta})/RT \quad (6).$$

Израз (6) је необично значајан, и може се користити код ортопироксена као чврстих раствора.

Код ортопироксена, израз (1) може се написати као



Константа равнотеже за реакцију (7) износи

$$K_{(7)} = (X_{FeM_1} f_{FeM_1} X_{MgM_2} f_{MgM_2}) / (X_{FeM_2} f_{FeM_2} X_{MgM_1} f_{MgM_1}) \quad (8);$$

и углавном је зависна од температуре. Промена Гибсове слободне енергије за реакцију (7) је

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_{(7)} \quad (9).$$

За ортопироксенске чврсте растворе израз (6) може се написати у облику

$$\ln K_{(7)} = \ln K_D + W_{M_1}(1-2X_{FeM_1})/RT - W_{M_2}(1-2X_{FeM_2})/RT \quad (10);$$

где је $K_D = X_{FeM_1}(1-X_{FeM_2})/X_{FeM_2}(1-X_{FeM_1})$; а X_{FeM_1} и X_{FeM_2} – садржаји Fe у изостацијама M_1 и M_2 .

У табели 1 дати су литературни подаци о садржајима Fe и Mg код неких ортопироксена у позицијама M_1 и M_2 .

Табела 1. Садржаји Fe и Mg код неких ортопироксена.

Table 1. The values of Fe and Mg in M_1 and M_2 sites.

Минерал (Mineral)	Fe M_1	Fe M_2	Mg M_1	Mg M_2	Литература (References)
Бронзит (Bronzite)	0,07	0,29	0,86	0,64	Takeda (1972)
Бронзит (Bronzite)	0,07	0,50	0,91	0,44	Takeda & Ridley (1972)
Бронзит (Bronzite)	0,064	0,39	0,81	0,52	Takeda & Ridley (1972)
Al-бронзит (Al-Bronzite)	0,036	0,359	0,764	0,10	Kasoi et al. (1975)
Хиперстен (Hyperstene)	0,157	0,90	0,85	0,10	Ghose (1965)
Хиперстен (Hyperstene)	0,069	0,811	0,931	0,159	Kasoi (1974)

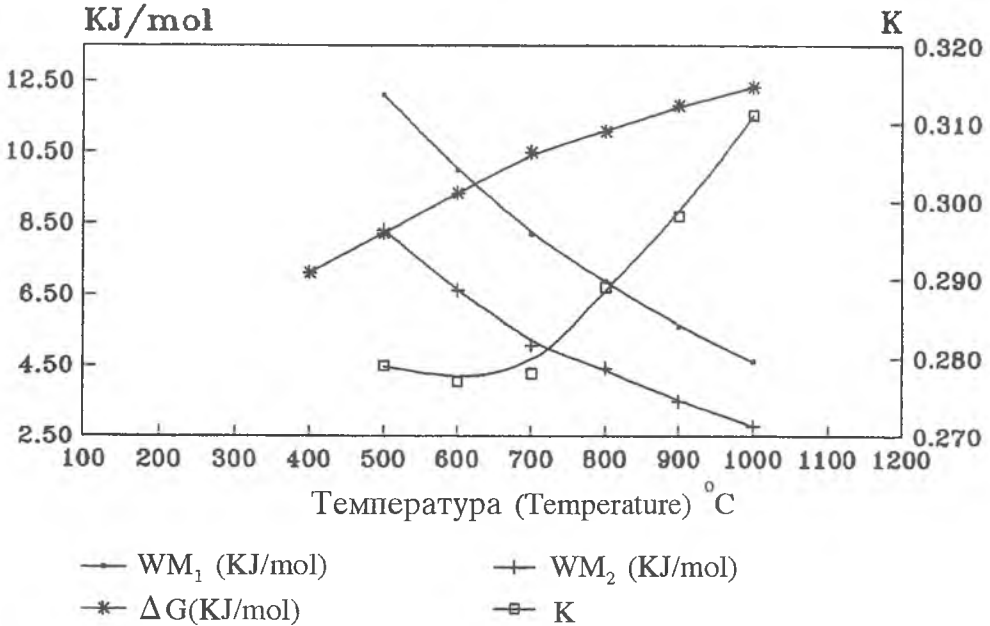
Вредности дате у табели 1 коришћене су за израчунавање $K_{(7)}$, WM_1 , WM_2 употребом програма REGSOL1 (Guggenheim, 1967). Овај програм, који представља нелинеарни метод најмањих квадрата вишеструким итеративним поступцима израчунава вредности $K_{(7)}$, WM_1 и WM_2 . У табели 2 дате су израчунате вредности $K_{(7)}$, WM_1 , WM_2 као и ΔG° у интервалу температура од 500–1000°C (773–1273 K).

Табела 2. Израчунате вредности $K_{(7)}$, WM_1 , WM_2 и ΔG° Table 2. The values of equilibrium constant $K_{(7)}$, WM_1 , WM_2 and $\Delta G^\circ = -RT \ln K_7$

T°K	$K_{(7)}$	WM_1 (J/mol)	WM_2 (J/mol)	ΔG° (J/mol)
773	0,279	12101,42	8029,09	8203,60
873	0,277	9999,76	6601,32	9342,87
973	0,273	8016,54	5083,56	10497,65
1073	0,289	6865,94	4422,48	11070,86
1173	0,298	5598,19	3489,45	11790,51
1273	0,311	4610,76	2803,28	12338,61

На сл. 1 дата је графичка зависност величина $K_{(7)}$, WM_1 , WM_2 и ΔG° од температуре. Методом најмањих квадрата израчуната је зависност величина са температуром следећег облика

$$\begin{aligned}
 WM_1 &= 14748,60(10^3/T) - 6973,06 \\
 WM_2 &= 10284,27(10^3/T) - 5276,02 \\
 \Delta G^\circ &= 18749,09 - 8150,43(10^3/T)
 \end{aligned}
 \tag{11}$$



Сл. 1. Зависност $K_{(7)}$, WM_1 , WM_2 и ΔG° од T
 Fig. 1. WM_1 , WM_2 and ΔG° plotted against T

ТЕРМОДИНАМИЧКЕ ПАРЦИЈАЛНЕ ФУНКЦИЈЕ МЕШАЊА ЗА M_1 , M_2 ПОЛОЖАЈЕ КАО ПРОСТА МЕШАВИНА

Парцијалне термодинамичке функције мешања у M_1 и M_2 положајима, могу бити израчунате на основу релација (Saxena, 1973)

$$G^P(M_1) = X_{FeM_1} X_{MgM_1} WM_1 \quad (12)$$

$$G^P(M_2) = X_{FeM_2} X_{MgM_2} WM_2$$

Како су вредности за WM_1 и WM_2 дате са (11), једначине (12) се могу напшати као

$$G^P(M_1) = (X_{FeM_1} X_{MgM_1}) \times 14748,60(10^3 / T) - 6973,06 \quad (13)$$

$$G^P(M_2) = (X_{FeM_2} X_{MgM_2}) \times 10284,27(10^3 / T) - 5276,02$$

Вредности за $X_{FeM_1}, \dots, X_{MgM_2}$ дате су у табели 1, те се на основу (13) могу израчунати вредности $G^P(M_1)$ и $G^P(M_2)$. Израчунате вредности дате су у табелама 3 и 4.

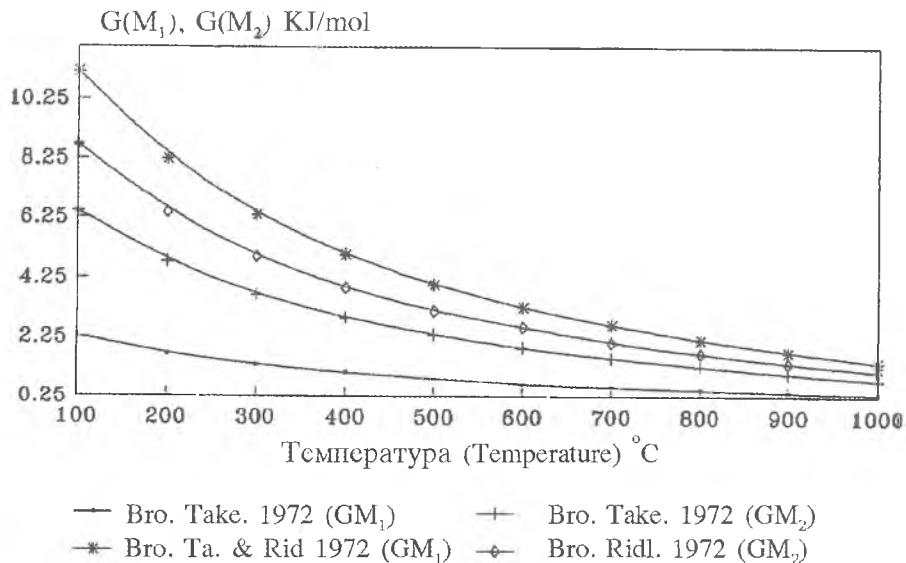
Резултати дати у табелама 3 и 4 показују да су енергије уласка Fe^{2+} много веће у положајима M_2 у структурама ортопироксена у поређењу са M_1 положајима. На

Табела 3. Израчунате вредности парцијалних функција мешања у KJ/mol на основу података из табеле 1.
Table 3. The calculated values of partial function of mixing $G^P(M_1)$, $G^P(M_2)$ in KJ/mol, based on the data in table 1.

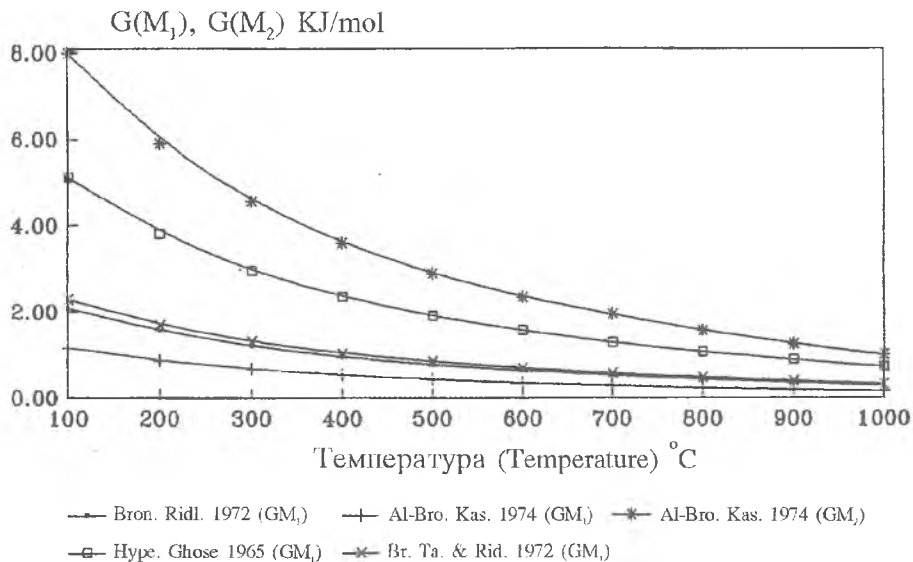
Минерал (Mineral)	Бронзит (Bronzite) Takeda (1972)		Бронзит (Bronzite) Takeda & Ridley (1972)		Бронзит (Bronzite) Ridley (1972)	
	$G^P(M_1)$	$G^P(M_2)$	$G^P(M_1)$	$G^P(M_2)$	$G^P(M_1)$	$G^P(M_2)$
100	2,28	6,47	2,28	11,15	2,08	8,70
200	1,69	4,78	1,69	8,24	1,55	6,42
300	1,31	3,67	1,31	6,34	1,20	4,94
400	1,04	2,90	1,04	5,00	0,95	3,90
500	0,85	2,33	0,85	4,01	0,77	3,13
600	0,69	1,88	0,69	3,25	0,63	2,59
700	0,57	1,53	0,57	2,64	0,52	2,06
800	0,47	1,25	0,47	2,15	0,43	1,68
900	0,39	1,01	0,39	1,74	0,36	1,36
1000	0,32	0,81	0,32	1,40	0,29	1,09

Табела 4. Израчунате вредности парцијалних функција мешања у KJ/mol на основу података из табеле 1.
Table 4. The calculated values of partial function of mixing $G^P(M_1)$, $G^P(M_2)$ in KJ/mol, based on the data in table 1.

Минерал (Mineral)	Ал-Бронзит (Al-Bronzite) Kasoi et al. (1974)		Хиперстен (Hyperstene) Ghose (1965)		Хиперстен (Hyperstene) Kasoi (1974)	
	$G^P(M_1)$	$G^P(M_2)$	$G^P(M_1)$	$G^P(M_2)$	$G^P(M_1)$	$G^P(M_2)$
100	1,17	8,00	5,11	20,07	2,25	18,08
200	0,87	5,91	3,80	14,82	1,67	13,36
300	0,67	4,55	2,95	11,40	1,29	10,28
400	0,54	3,59	2,34	9,00	1,03	8,11
500	0,43	2,88	1,90	7,22	0,83	6,51
600	0,35	2,33	1,56	5,85	0,68	5,27
700	0,29	1,90	1,28	4,76	0,56	4,29
800	0,24	1,55	1,06	3,88	0,47	3,49
900	0,20	1,25	0,88	3,14	0,39	2,83
1000	0,16	1,00	0,71	2,52	0,32	2,27

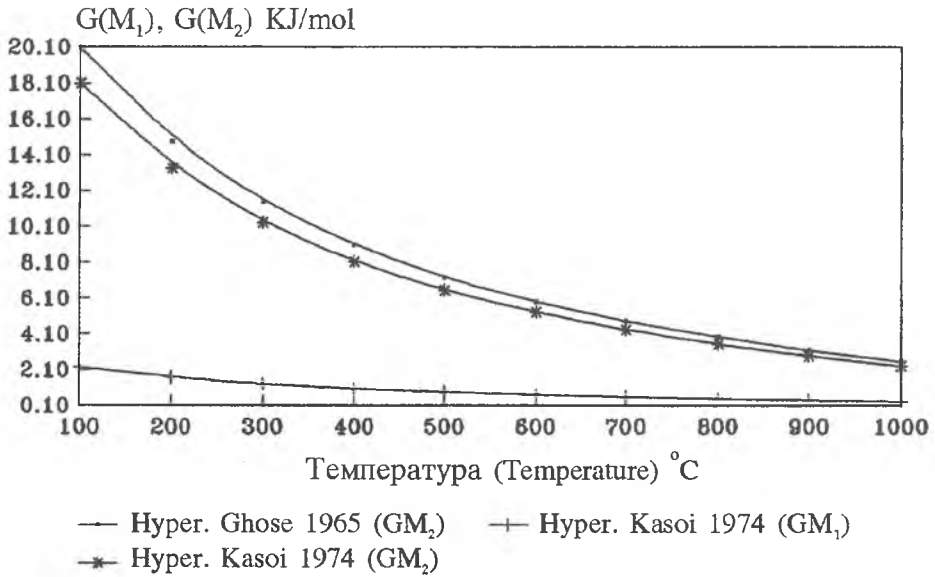


Сл. 2. Парцијалне енергије код неких ортопироксена.
 Fig. 2. The partial energies for some orthopyroxenes.



Сл. 3. Парцијалне енергије код неких ортопироксена.
 Fig. 3. The partial energies for some orthopyroxenes.

сл. 2, 3 и 4 дат је графички приказ парцијалних енергија уласка Fe^{2+} у положаје M_1 и M_2 у структурама ортопироксена. Из графичког приказа произилази, да су најоптималнији услови уласка Fe^{2+} у одговарајуће структурне позиције у интервалу температура од 500–1000 °C, што одговара условима образовања ортопироксена у дубљим нивоима регионалног метаморфизма односно магматском стадијуму.



Сл. 4. Парцијалне енергије код неких ортопироксена.

Fig. 4. The partial energies for some orthopyroxenes.

Ови резултати могу бити корисно употребљени за термометријска одређивања услова образовања ортопироксена у стенама дубљег нивоа регионалног метаморфизма, као и услова образовања у неким магматским стенама, при чему је рад по овим питањима у току, на узорцима из наших локалности након одређивања садржаја Fe^{2+} у одговарајућим структурним позицијама.

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	59	2	327-338	Београд, децембар 1995 Belgrade, Decembre 1995
--	----	---	---------	---

UDC 549.642.1:549.08

Original scientific paper

THE THERMODYNAMICS OF ORTHOPYROXENE CRYSTALLINE SOLUTIONS

by

Danilo Babič*

In the paper are presented the results of the thermodynamics of orthopyroxene solid-solutions for some natural orthopyroxene. By applying the kinetics of simple mixture or regular solution, function of ion exchange in the M_1 and M_2 sites may established. This function may be used later for the thermometric investigation.

Key words: orthopyroxenes, thermodynamic, energy M_1 , M_2 sites, solid-solutions.

INTRODUCTION

Orthopyroxenes are very important rock-forming minerals, which occur in regional metamorphic and magmatic rocks. More than 95% of the orthopyroxenes are a solid-solution of the end members enstatite ($Mg_2Si_2O_6$) and ferrosilite ($Fe_2Si_2O_6$). Fe^{2+} and Mg^{2+} in the crystall structure are distributed between two nonequivalent sites M_1 and M_2 .

By the use of X-ray or Mössbauer method, it is possible determine the Fe^{2+} and Mg^{2+} in the sites M_1 , M_2 (Evans et al., 1967; Takeda and Ridley 1972; etc.). These data can be used to determine the thermodynamics properties of the orthopyroxene solid solutions (Virgo and Hafner, 1969; Saxena and Ghose, 1971; etc.).

THEORY OF INTERCRYSTALLINE ION EXCHANGE FOR ORTHOPYROXENE SOLID-SOLUTION

A solid-solution (A, B) M may have two cations – A and B, distributed between nonequivalent sites α and β in the crystall structure. M is the inert silicate framework. In the silicate minerals which appeared as solid-solutions, the order – disorder processes are

*University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Institute of MCPG, Djušina 7, Belgrade.

very important. Following Dienes (1955), Mueller (1960, 1962, 1969) the disordering process may be represented by the exchange type reaction



The time-rate of change A in site b in the terms of kinetic theory is given by

$$-dX_{A-\beta}/dt = K_{\beta-\alpha} \phi_{\beta-\alpha} X_{A-\beta} X_{B-\alpha} - K_{\alpha-\beta} \phi_{\alpha-\beta} X_{B-\beta} X_{A-\alpha} \quad (2).$$

In the equation (2) X refers to the mole fractions, $K_{\beta-\alpha}$ and $K_{\alpha-\beta}$ are constants which depend of p, T; $\phi_{\beta-\alpha}$ and $\phi_{\alpha-\beta}$ are the activity coefficient in a chemical system, and depend of p, T and composition.

In the equilibrium $dX_{A-\beta}/dt=0$; and for equilibrium constant reaction (1) we have

$$K = K_{\beta-\alpha}/K_{\alpha-\beta} = (X_{A-\beta} f_{A-\beta} X_{B-\alpha} f_{B-\alpha}) / (X_{B-\beta} f_{B-\beta} X_{A-\alpha} f_{A-\alpha}) \quad (3).$$

In the equation (3) $X_{A-\beta} X_{B-\alpha} / X_{B-\beta} X_{A-\alpha} = K_D$; f - is the partial activity coefficient. Equation (3) may be written as

$$K = K_D (f_{A-\beta} f_{B-\alpha}) / (f_{B-\beta} f_{A-\alpha}) \quad (4).$$

The equilibrium constant K is generally a function of p, T parameters. If the volume changes involved in the ion exchanges are very small, we can ignore the dependence of K on p, and K is then a function only of T.

The standard site preference energy, or inter crystalline ion exchange energy ΔG^0 for the reaction (1) is given by

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (5);$$

R - is universal gas constant, and T- is temperature in $^{\circ}K$.

By applying for reaction (1) the kinetic of simple mixture or regular solution, becomes

$$\ln K = \ln K_D - W_{\alpha}(1-2X_{A-\alpha})/RT + W_{\beta}(1-2X_{A-\beta})/RT \quad (6).$$

Equation (6) is very important, and may be used for ortho pyroxene crystalline solutions.

For the orthopyroxene ion exchange in the site M_1 and M_2 equation (1) may be written as



The equilibrium constant for the reaction (7) is

$$K_{(7)} = (X_{FeM_1} f_{FeM_1} X_{MgM_2} f_{MgM_2}) / (X_{FeM_2} f_{FeM_2} X_{MgM_1} f_{MgM_1}) \quad (8);$$

$K_{(7)}$ has a little influence of pressure. $K_{(7)}$ is mainly a function of temperature. The inter-crystalline ion exchange energy for reaction (7) is

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{(7)} \quad (9).$$

This energy is a part of the total Gibbs free energy of pyroxene crystal, and ΔG° is therefore a very important thermodynamic quantity. For the orthopyroxene crystalline solution Eqs (6) may be written as

$$\ln K_{(7)} = \ln K_D + W_{M_1} (1 - 2X_{FeM_1}) / RT - W_{M_2} (1 - 2X_{FeM_2}) / RT \quad (10);$$

where $K_D = X_{FeM_1} (1 - X_{FeM_2}) / X_{FeM_2} (1 - X_{FeM_1})$; X_{Fe} - is the site occupancy, and W is the energy constant of the simple mixture model.

In Tab. 1 are given the values for content of Fe^{2+} and Mg^{2+} in M_1 and M_2 sites in the orthopyroxene crystalline solution.

This values were attended for calculation values K_7 , WM_1 and WM_2 (program REG-SOL1, Guggenheim, 1967). REGSOL1 is a nonlinear least-squares program operating by simultaneous iterations to calculate K_7 , WM_1 and WM_2 . In Tab. 2 are given calculated values of K_7 , WM_1 , WM_2 and ΔG° for $T=773-1273$ K.

Fig. 1 shows a relation of WM_1 , WM_2 , K_7 and ΔG° in dependence of T . Fig. 1 is clear, so the values have a good approximate linear relation. The equations for WM_1 , WM_2 and ΔG° are

$$\begin{aligned} WM_1 &= 14748,60(10^3/T) - 6973,06 \\ WM_2 &= 10284,27(10^3/T) - 5276,02 \\ \Delta G^\circ &= 18749,09 - 8150,43(10^3/T) \end{aligned} \quad (11)$$

TERMODINAMIC PARTIAL FUNCTION OF MIXING FOR M_1 , M_2 SITES AS SIMPLE MIXTURE

The partial function of mixing in M_1 and M_2 sites may be calculated from the relations (Saxena, 1973)

$$\begin{aligned} G^P(M_1) &= X_{FeM_1} X_{MgM_1} WM_1 \\ G^P(M_2) &= X_{FeM_2} X_{MgM_2} WM_2 \end{aligned} \quad (12)$$

Because the values for WM_1 and WM_2 are given with (11), equations (12) may be written as

$$\begin{aligned} G^P(M_1) &= (X_{FeM_1} X_{MgM_1}) \times 14748,60(10^3 / T) - 6973,06 \\ G^P(M_2) &= (X_{FeM_2} X_{MgM_2}) \times 10284,27(10^3 / T) - 5276,02 \end{aligned} \quad (13)$$

Because the values for $X_{FeM_1}, \dots, X_{MgM_2}$ are given in Tab. 1, we can use (13) for calculation $G^P(M_1)$ and $G^P(M_2)$ values. The calculated values are given in Tab. 3, 4.

The results which are presented in Tab. 3, 4 show that in the orthopyroxene crystalline structure the M_2 sites have high energy of inter-crystalline ion exchanges for Fe^{2+} . On

Fig. 2, 3 and 4 are presented partial energies of Fe^{2+} in the M_1 and M_2 sites, based on the values in Tab. 3, 4.

The optimal values for Fe^{2+} ion exchange in the M_1 and M_2 sites in orthopyroxene structure are in interval 500–1000°C, which correspond to the origin of the orthopyroxene in the same regional metamorphic or magmatic rock.

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Evans B. J., Ghose S. and Hafner S., 1967: Hyperfine splitting of ^{57}Fe and Mg-Fe order-disorder in orthopyroxene crystalline solution.— *Jou. Geol.*, 75, 306–322, London.
- Dienes D. and Hafner S., 1969: Fe^{2+} , Mg order – disorder in heated orthopyroxenes.— *Min. Soc. Ame.*, 2, 67–81, New York.
- Ghose S., 1965: Mg, Fe^{2+} order in an orthopyroxenes.— *Zs. Krist.*, 122, 81–99, Frankfurt.
- Guggenheim E. A., 1967: Thermodynamics.— *Nort. Holland Pub. Co.*, p. 352, Amsterdam.
- Kasoi A. I., Malkova I. A. and Frank-Kameneckii V. A., 1974: Crystall – chemical characteristics of rombic pyroxenes.— *Kristallografia*, 19, 182–188, Moskva.
- Mueller R. F., 1960: Compositional characteristics and equilibrium relations in mineral assemblages.— *Am. Jou. Scie.*, 258, 449–493, New York.
- Mueller R. F., 1962: Energetic of certain silicate solutions.— *Geoch. Cosmo. Acta.*, 26, 581–598, Oxford.
- Mueller R. F., 1969: Kinetics and thermodynamics of intercrystalline distributions.— *Min. Soc. Ame.*, 2, 83–89.
- Ridley W. I., 1972: Crystallography of some orthopyroxenes.— *Proc. 3-rd Lunar Sci. Conf.*, 1, 431–438.
- Saxena S. K., 1973: Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions.— *Springer Verlag Berlin*, p. 188, New York.
- Takeda H. And Ridley W. I., 1972: Crystallography and chemical trends of orthopyroxene.— *Proc. 3-rd Lunar Sci. Conf.*, 1, 23–430, London.
- Takeda H., 1972: Crystallographic studies of coexisting ortho pyroxene and augite.— *Jou. Geophy. Res.*, 77, 5798–5811.
- Virgo D. and Hafner S., 1969: Fe^{2+} , Mg order-disorder in heated orthopyroxenes.— *Min. Soc. Ame.*, 2, 67–81, New York.