

بررسی عوامل ترمودینامیکی و ارائه مدل اختلاط ایده آل برای بلورهای گارنت در سنگ های منطقه همدان

هاله قربانی، دانشجوی دکتری زمین شناسی دانشگاه تبریز، Ghorbanihaleh@yahoo.com

چکیده

منطقه ی مورد مطالعه بخشی از استان همدان بوده که در نوار دگرگونی سنندج- سیرجان قرار گرفته است. بلورهای گارنت تقریباً در تمامی سنگ های منطقه مورد مطالعه حضور دارند. گارنت ها از نظر ترکیبی بین دو عضو انتهایی Gr-Py قرار گرفته اند. جانشینانی اتمی Ca-Mg در سیستم دوتایی گارنت باعث افزایش آنتروپی انحلال جامد نسبت به آنتروپی عضو نهایی شده است. براساس مطالعات انجام شده می توان گفت که G^{total} و $\Delta G^{ideal\ mix}$ به ترکیب شیمیایی در یک محلول ایده آل دوتایی وابسته هستند. انرژی آزاد گیبس یک محلول جامد از انرژی آزاد گیبس اعضای نهایی کمتر است. فاز همگن گارنت همواره انرژی آزاد گیبس اختلاط کمتری از اختلاط مکانیکی دارد و بنابراین همیشه پایدارتر است. در محلول های جامد مورد نظر با نزدیک شدن ترکیب محلول جامد به ترکیب عضو نهایی، انرژی آن همیشه کمتر از انرژی عضو نهایی یا خالص است. دماهای بیشتر تشکیل محلول های جامد کامل را تسهیل می کنند. به طور کلی می توان گفت با جایگزین کردن Ca-Mg و با افزایش دما مقدار انرژی آزاد گیبس برای محلول جامد به تدریج منفی تر می شود. به طوری که با در نظر گرفتن جایگزینی Ca-Mg ترکیباتی که در آن ها دما در حدود $823.5\ K$ بوده دارای مقدار انرژی منفی تری نسبت به محلول های جامد در دمای $793.5\ K$ دارند. و با نزدیک شدن ترکیب محلول جامد به ترکیب عضو نهایی Gr-Py انرژی آن همیشه کمتر از انرژی عضو نهایی است.

کلیدواژه: آنتروپی اختلاط ایده آل، انرژی آزاد گیبس، جانشینانی اتمی Ca-Mg، محلول جامد گارنت، همدان.

مقدمه

در سال های اخیر بررسی ویژگی های ترمودینامیکی موثر بر اختلاط مورد توجه قرار گرفته، به طوری که افراد بسیاری در این زمینه پژوهش کرده اند (Berman and Brown, 1984; Blander and Pelton, 1987; Byerley and Takebe, 1972; Gaskell, 1977; Larrain, 1980; Hölttä, 1997). به طور کلی ارتباط بین ویژگی های ترمودینامیکی از ادغام روابط ترمودینامیکی و ریاضی تغییرات مقادیر به دست می آید (پارسافر و نجفی، ۱۳۹۳). نحوه اختلاط در یک کانی اساساً توسط اندازه و بار الکتریکی اتمهای مخلوط شونده در یک موقعیت مشخص بلوری و همچنین شکل هندسی موقعیت مذکور کنترل می شود. توزیع اتم ها در یک ساختمان بلوری بر مقدار انرژی گیبس مولی یک محلول جامد و در نتیجه بر فعالیت (activity) یک عضو نهایی مثل i در این محلول تاثیر می گذارد. همچنین توزیع اتم ها در ساختمان بلوری بر آنتروپی اختلاط (mixing entropy), S_{mix}^{real} و یا آنتروپی آرایشی (configuration entropy), S_{config} موثر می باشد. در دمای معینی، محلول جامد کاملاً نامنظم بالاترین مقدار ممکن آنتروپی آرایشی را دارد. برعکس آنتروپی آرایشی محلول جامد، با توزیع کاملاً منظم اتم ها صفر است. آرایش های اتمی نیمه منظم یا نامنظم، مقادیر آنتروپی



آرایشی بین دو مقدار نهایی فوق را دارند. همیشه افزایش بی نظمی باعث افزایش آنتروپی محلول می شود. چنان که آنتروپی آرایشی و یا اختلاط یک محلول به صورت تابعی از فشار (P)، دما (T) و ترکیب شیمیایی (X_i) کانی معلوم باشد. یک کانی به صورت ایده آل مخلوط می شود اگر گرمای اختلاط و حجم اختلاط صفر باشد و همچنین اتم ها به صورت کاملا تصادفی در شبکه ای غیرمنظم توزیع شوند (موذن، ۱۳۸۴). در سیستم های طبیعی نمونه های گارنت محلول های جامد گسترده ای را نشان می دهند، در نتیجه ترکیبات شیمیایی آن ها اغلب نسبت مولی از اعضای نهایی را بیان می کند (Hawthorne, 2002). در این پژوهش سعی شده به بررسی عوامل ترمودینامیکی و روابط شیمی فیزیکی محتمل برای تشکیل محلول جامد گارنت و در نهایت ارائه مدل اختلاط ایده آل پرداخته شود.

روش بررسی

به منظور انجام این پژوهش ابتدا چند نمونه از بلورهای گارنت منطقه همدان که انحلال جامد بین اعضای نهایی Gr-Py را نشان می دادند انتخاب شد و پس از تعیین فرمول ساختاری و کسر مولی آن ها به بررسی روابط و متغیرهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد و سپس آنتروپی اختلاط ایده آل پرداخته شد و سپس با استفاده از روابط موجود مدل اختلاط ایده آل برای گارنت های مورد مطالعه ارائه شده است. به این ترتیب، عوامل گوناگون موثر برای انحلال جامد گارنت سنجیده شد و در نهایت، شرایط ترمودینامیکی تشکیل محلول جامد تشریح شده است.

بررسی ترمودینامیکی محلول جامد گارنت: در هر مول از یک ماده $10^{23} \times 6/02$ اتم وجود دارد (عدد آووگادرو)، و هر شکل آرایش متفاوت از این تعداد اتم باعث ایجاد آنتروپی اختلاطی ویژه ای و در نتیجه باعث ایجاد فعالیت های متفاوتی برای اعضای نهایی کانی ها در محلول می شود. بنابراین تعیین معادله S_{mix}^{real} به صورت تابعی از T, P و X_i برای یک کانی واقعی حتی برای فازهایی که انحراف بسیار جزئی از حالت اختلاط ایده آل نشان می دهند کاملا تقریبی است (Powell, 1983). S_{mix}^{real} نتیجه مستقیم انواع حالات آرایشی اتم ها در ساختمان بلوری است. شمارش حالات مختلف آرایشی اتم ها در ساختمان بلورهای طبیعی غیر ممکن است مگر این که بعضی فرض های محدودکننده تعداد حالات را در نظر بگیریم (برای مثال Powell and Holland, 1993). این در واقع به علت تاثیرپذیری شدید آرایش اتم ها در یک ساختمان بلوری از نظم دوربرد به صورت انتقالی در کل ساختمان بلوری عمل می کند و عبارت است از توزیع اتم های موجود در یک موقعیت مشخص بلوری. به عبارت دیگر نظم دوربرد را می توان توسط کسر مولی و یا کسر اتمی موقعیت اشغال شده توسط عنصر i در موقعیت s، X_i, s ، نشان داد. معمولا چنین نظمی را اختلاط غیروابسته و یا تصادفی می نامند. اختلاط تصادفی، بلورهای کاملا نامنظم را تولید می کند و آنتروپی آرایشی در این حالت برابر آنتروپی آرایشی اختلاط ایده آل، S_{mix}^{id} می باشد. نظم کوتاه برد در جانشینی های دوگانه دارای توازن بار حائز اهمیت است و مسئول انحراف از اختلاط تصادفی و در نتیجه انحراف از حالت ایده آل است. بدین ترتیب با تغییر شرایط P-T، نظم کوتاه برد مسئول تغییر حالات نظم یک بلور و در نتیجه انحراف از حالت اختلاط ایده آل می باشد (موذن، ۱۳۸۴). به عبارت دیگر فعالیت اختلاط ایده آل که کسر مولی ترمودینامیکی (Powell, 1978)، کسر مولی (Ganguly and Saxena, 1987) و یا فعالیت آرایشی (Ghiorso, 1987) می باشد.



(1984; Price, 1985) نیز نامیده می شود، به علت نظم دوربرد ایجاد می شود. فعالیت اختلاط ایده آل را می توان توسط S_{mix}^{id} به دست آورد (موذن، ۱۳۸۴).

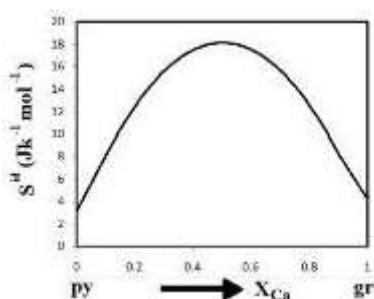
آنتروپی اختلاط ایده آل (یا آنتروپی آرایشی ایده آل): آنتروپی (S) معیاری از میزان بی نظمی در ماده است. کلیه سیستم ها تمایل دارند که آنتالپی خود را به حداقل و آنتروپی خود را به حداکثر برسانند. در مطالعات سنگ شناسی می توان معادله آنتروپی آرایشی سیستم دوتایی A-B را به صورت زیر بیان کرد:

$$S_{config}^{id} = -qR \sum X_i^s \ln X_i^s = R \sum X_i^s \ln \frac{1}{X_i^s} \quad (1)$$

آنتروپی آرایشی دو عضو نهایی همیشه صفر است. زیرا به ازای $X_i=1$ و $X_i=0$ و $X_i \ln(X_i)^0 = 0$ است. به بیان دیگر هر دو عضو نهایی کاملا منظم هستند زیرا تنها کاتیون های Ca^{2+} و Mg^{2+} در موقعیت هگزاهدر قرار می گیرند. جانشینی اتمی باعث افزایش آنتروپی انحلال جامد نسبت به آنتروپی عضو نهایی می شود. کانی که ترکیب آن حدواسط دو عضو نهایی است بالاترین آنتروپی آرایشی ایده آل را در یک سیستم دوتایی دارد (موذن، ۱۳۸۴). با استفاده از معادله ۱ آنتروپی اختلاط ایده آل برای گارنت های منطقه مورد مطالعه که ترکیب شیمیایی آن ها بین دو عضو انتهایی Gr-Py بوده و در سیستم (CMAS) قرار می گیرند محاسبه شده است. فرمول های به دست آمده برای این گارنت ها در جدول ۱ آمده است. شکل ۱ ارتباط بین آنتروپی اختلاط ایده آل و ترکیب انحلال جامد گارنت در سیستم CMAS را نشان می دهد.

جدول ۱. فرمول محاسبه شده برای گارنت های مطالعه شده با استفاده از محاسبات انجام شده بر روی داده های میکروپروب.

Ha 1A	$(Ca_{0.9}Mg_{0.1})_3Al_2^M Si_3O_{12}$
Ha 1B	$(Ca_{0.8}Mg_{0.2})_3Al_2^M Si_3O_{12}$
Ha 1C	$(Ca_{0.62}Mg_{0.38})_3Al_2^M Si_3O_{12}$
Ha 1D	$(Ca_{0.35}Mg_{0.65})_3Al_2^M Si_3O_{12}$



شکل ۱. S^{id} در محلول جامد گارنت های مورد مطالعه در سیستم دوتایی Gr-Py به صورت تابعی از ترکیب یا X_{Ca} .

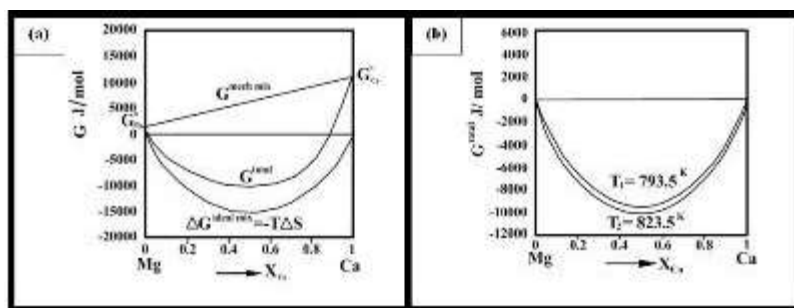
مدل اختلاط ایده آل: یک کانی به صورت ایده آل مخلوط می شود اگر (۱) گرمای اختلاط و حجم اختلاط صفر باشد و (۲) اتم ها به صورت کاملا تصادفی در شبکه ای غیرمنظم توزیع شوند. به علاوه هرگونه جانشینی صورت گرفته در کانی ها



نباید تغییر در انرژی محلول ایجاد کند. بنابراین انرژی آزاد گیبس اختلاط ایده آل کل به صورت زیر خواهد بود (معادله ۲):

$$\Delta G^{\text{ideal mix}} = \sum_{i=1}^n X_i G_i^* + qRT \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i = G^{\text{mech mix}} + \Delta G^{\text{ideal mix}} \quad (2)$$

انرژی آزاد گیبس یک محلول جامد از انرژی آزاد گیبس اعضای نهایی کمتر است. در نتیجه یک محلول همگن همیشه پایدارتر از مخلوط مکانیکی اعضای نهایی کانی است (مودن، ۱۳۸۴). این مفهوم در شکل ۲. a نمایش داده شده است. با استفاده از رابطه های ارائه شده، انرژی آزاد گیبس در محلول جامد گارنت را می توان بر حسب ترکیب شیمیایی محاسبه کرد. نمودار شکل ۲. a وابستگی G^{total} و $\Delta G^{\text{ideal mix}}$ را به ترکیب شیمیایی در یک محلول ایده آل دوتایی نشان می دهد. انرژی آزاد گیبس مکانیکی اختلاط با یک خط مستقیم که انرژی گیبس اعضای نهایی یعنی G_A^* و G_B^* را به هم وصل می کند مشخص شده است (شکل ۲. a). انرژی آزاد گیبس اختلاط یعنی $\Delta G^{\text{ideal mix}}$ و انرژی آزاد گیبس کلی یعنی G^{total} توسط منحنی های محدب نشان داده شده اند (شکل ۲. a). این نمودار برای دمای 823.5 K رسم شده است. شکل ۲. a نشان می دهد که یک فاز همگن همواره انرژی آزاد گیبس اختلاط کمتری از اختلاط مکانیکی دارد بنابراین همیشه پایدارتر است. اگر ترکیب شیمیایی در محلول جامد مطالعه شده به سمت ۱ یا صفر میل کند در این حالت شیب منحنی های G^{total} و $\Delta G^{\text{ideal mix}}$ به سمت بی نهایت میل کنند. در نتیجه حتی با نزدیک شدن ترکیب محلول جامد به ترکیب عضو نهایی، انرژی آن همیشه کمتر از انرژی عضو نهایی یا خالص است. نمودارهای مزبور در دمای 793.5 K و 823.5 K درجهی کلون، در شکل ۲. b نشان داده شده اند. شکل ۲. b نشان می دهد که افزایش دما باعث کاهش انرژی آزاد گیبس مخلوط می شود زیرا $-T\Delta S$ در معادله ۲ بیشتر می گردد. در نتیجه، منحنی $G-X$ به سمت انرژی های پایین تر سوق پیدا می کند و به علاوه انحنای آن نسبت به دمای پایین تر، بیشتر می گردد (شکل ۲. b). این موضوع یک پیش بینی نظری در زمینه انحلال جامد را به دست می دهد و می توان گفت دماهای بیشتر تشکیل محلول های جامد کامل را تسهیل می کنند. و مشاهدات در کانی های طبیعی با این مطلب سازگار است (مودن، ۱۳۸۴).



شکل ۲. a. انرژی آزاد گیبس مکانیکی اختلاط ($G^{\text{mech mix}}$)، انرژی آزاد گیبس ایده آل اختلاط ($\Delta G^{\text{ideal mix}}$)، و انرژی آزاد گیبس کلی (G^{total})، یک محلول ایده آل در گارنت های مورد مطالعه به صورت تابعی از ترکیب شیمیایی است. b. نمودار $G-X$ در نمونه های مطالعه شده، انرژی آزاد گیبس کلی (G^{total}) در دماهای 793.5 K و 823.5 K ، و به صورت تابعی از دماست.

نتیجه گیری



بر پایه ی مطالعات صورت گرفته بر روی محلول جامد گارنت منطقه همدان می توان گفت که جاننشینی اتمی باعث افزایش آنتروپی محلول جامد نسبت به آنتروپی عضو نهایی می شود. کانی که ترکیب آن حدواسط دو عضو نهایی است بالاترین آنتروپی ایده آل آرایشی را در یک سیستم دوتایی دارد. انرژی گیبس با دما و فشار تغییر می کند و همواره نتیجه می گیریم: (۱) با افزایش دما همواره G کم می شود (در فشار و ترکیب ثابت). (۲) هر قدر که آنتروپی سیستم بیشتر باشد کاهش G نیز شدیدتر است. بر طبق نمودار انرژی آزاد گیبس ترسیم شده برای نمونه های منطقه همدان براساس مدل اختلاط ایده آل برای فاز جامد $Ca-Mg$ ، می توان گفت با افزایش مقدار کلسیم، احتمال تشکیل محلول جامد $Ca(Mg)$ از نظر ترمودینامیکی ممکن بوده است. با جایگزین کردن کلسیم به جای منیزیم و با افزایش دما مقدار انرژی آزاد گیبس برای محلول جامد به تدریج منفی تر می شود. به طوری که ترکیباتی از منطقه که در آن ها دما در حدود $823.5 K$ است دارای مقدار انرژی منفی تری نسبت به دمای 793.5 هستند. و با نزدیک شدن ترکیب محلول جامد به ترکیب عضو نهایی، انرژی آن همیشه کمتر از انرژی عضو نهایی یا خالص است. در نتیجه یک محلول همگن همیشه پایدارتر از مخلوط مکانیکی اعضای نهایی کانی است و یک فاز همگن همواره انرژی آزاد گیبس اختلاط کمتری از اختلاط مکانیکی دارد و بنابراین همیشه پایدارتر است. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که با افزایش دما به دلیل افزایش بی نظمی مقدار آنتروپی در سیستم دوتایی محلول جامد گارنت افزایش یافته و همچنین با افزایش دما انرژی آزاد گیبس کاهش می یابد.

منابع فارسی

حسین میرزایی، ز.، سپاهی، ع. ا.، مودن، م.، حسین میرزایی، ز.، ۱۳۸۹، "بررسی عوامل کنترل کننده ی ریخت شناسی بلورهای گارنت در سنگ های دگرگون و آذرین منطقه ی همدان"، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال هجدهم، شماره ۴، ۵۱۹-۵۳۰.

پارسافر، غ.، نجفی، ب.، ۱۳۹۳، "شیمی فیزیک"، چاپ پانزدهم، ۱۲۳-۱۷۵، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.

مودن، م.، ۱۳۸۴، "تعادلات فازی در سنگ های دگرگونی زمینه ای ترمودینامیکی و کاربردهای پترولوژیکی"، چاپ اول، ۱۱-۱۰۲، انتشارات دانشگاه تبریز، تبریز.

References

Berman, R.G., Brown, T.H., 1984. "A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 661-678.

Blander, M., Pelton, A. D., 1987. "Thermodynamic analysis of binary liquid silicates and prediction of ternary solution properties by modified quasichemical equations", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, p. 85-95.

Byerley, J.J., Takebe, N., 1972. "Thermodynamics of the $Fe-Ni-S$ system at $1250^\circ C$ ", *Metallurgical Transactions*, v. 3, p. 559-564.

Ganguly, J., Saxena, S.K., 1987. "Mixtures and mineral reactions", Springer-verlag, Berlin, p. 291.

