

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

ΥΛΙΚΑ ΤΗΣ ΓΗΣ II:
ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΧΗΜΕΙΑ-ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΗ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ

Εργαστήριο 2^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΦΥΛΛΑΔΙΟ



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ



1. ΓΕΝΙΚΑ-ΟΡΙΣΜΟΙ

Τα διαγράμματα φάσεων είναι ένα μέσο για να παρουσιαστούν πειραματικά δεδομένα, από περίπλοκες φυσικές διεργασίες. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται το πώς μπορούν δυο ή περισσότερες φάσεις (ορυκτά) να εμφανίζονται και να συνδυάζονται σε ισορροπία, σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Πριν προχωρήσουμε, πρέπει προηγουμένως να δοθούν κάποιοι ορισμοί εννοιών, που θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια. Διαβάστε προσεκτικά τα παρακάτω, ώστε να σιγουρευτείτε ότι κατανοήσατε πλήρως αυτές τις έννοιες. Είναι καλό επίσης, αφού διαβάσετε όλο το Εισαγωγικό φυλλάδιο, να επανέλθετε να ξαναδιαβάσετε τους ορισμούς που ακολουθούν:

ΣΥΣΤΗΜΑ (system): ονομάζεται οποιοδήποτε τμήμα μέσα στο σύμπαν, που μπορεί να απομονωθεί και να μελετηθεί πειραματικά. Το σύστημα κάθε φορά επιλέγεται σχεδόν αυθαίρετα, ανάλογα με τις ανάγκες της μελέτης μας. Για παράδειγμα, ένα

σύστημα μπορεί να αποτελεί ένα μάγμα το οποίο κρυσταλλώνεται, ή ένα πέτρωμα το οποίο περιέχει συγκεκριμένα ορυκτά.

ΚΛΕΙΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ (closed system): ονομάζεται αυτό, το οποίο είναι απομονωμένο από το υπόλοιπο περιβάλλον, όσον αφορά στην είσοδο ή έξοδο υλικού προς ή από αυτό. Αντίθετα, η θερμότητα (ενέργεια) μπορεί να ανταλλάσσεται με το περιβάλλον.

ΑΝΟΙΚΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ (open system): ονομάζεται αυτό, το οποίο δεν είναι απομονωμένο από το υπόλοιπο περιβάλλον και μπορεί να πραγματοποιεί ανταλλαγή υλικού με το περιβάλλον του.

ΦΑΣΗ (phase): ονομάζεται οποιοδήποτε τμήμα του συστήματος, το οποίο είναι ομοιογενές, έχει συγκεκριμένη σύσταση και μπορεί, με μηχανικό τρόπο, να διαχωριστεί και να απομονωθεί από τις υπόλοιπες φάσεις, για να μελετηθεί πειραματικά. Στην Ορυκτολογία-Πετρολογία για παράδειγμα, ένα σύστημα που αποτελείται από ένα μίγμα ορυκτών ολιβίνη και πλαγιόκλαστου, περιέχει τις φάσεις ολιβίνη και πλαγιόκλαστο. Γενικά θα ασχοληθούμε με πρωτογενείς φάσεις, δηλαδή με ορυκτά (κρυσταλλικές φάσεις) τα οποία μπορούν να συνυπάρχουν με τήγμα και να έχουν προέλθει (κρυσταλλωθεί) από αυτό.

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ (component): Ο μικρότερος αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών χημικών συστατικών, που είναι αναγκαία για να καθοριστεί κάποια φάση μέσα στο σύστημα. Τα συστατικά μπορεί να είναι οξείδια, στοιχεία ή ορυκτά, ανάλογα με το σύστημα το οποίο εξετάζεται. Για παράδειγμα, αν εξετάσουμε πειραματικά το σύστημα H_2O , οι φάσεις που εμφανίζονται σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων είναι ο πάγος, το νερό και οι υδρατμοί, ενώ το συστατικό κάθε φάσης είναι μόνο ένα, το H_2O .

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ (equilibrium): Η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας του συστήματος. Στην κατάσταση αυτή, μια αντίδραση δεν θα αλλάξει με την πάροδο του χρόνου, με την προϋπόθεση ότι η πίεση και η θερμοκρασία θα παραμείνουν σταθερές.

Στην πειραματική Ορυκτολογία υπάρχουν τρία πρακτικά κριτήρια που χρησιμοποιούνται για να εξεταστεί αν κάποιο σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία:

1. Αν με την πάροδο του χρόνου το σύστημα δεν αλλάζει τη φυσική ή την χημική του κατάσταση
2. Αν επιτυγχάνεται η κατάσταση ισορροπίας από δυο κατευθύνσεις. Για παράδειγμα, για τον προσδιορισμό του σημείου τήξης του Αλβίτη (Πλαγιόκλαστο), να ξεκινήσουμε από ένα τήγμα με σύσταση Αλβίτη ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), το οποίο ψύχεται μέχρι να κρυσταλλωθούν οι πρώτοι κρύσταλλοι Αλβίτη, σε θερμοκρασία $T=1100^\circ\text{C}$. Επίσης για τον ίδιο προσδιορισμό, να ξεκινήσουμε από την κατάσταση όπου συνυπάρχουν κρύσταλλοι αλβίτη με τήγμα ίδιας σύστασης και θερμαινόμενα να τακούν πλήρως οι κρύσταλλοι, σχηματίζοντας ρευστό, σε θερμοκρασία $T=1120^\circ\text{C}$. Άρα σημείο τήξης του Αλβίτη $=1110 \pm 10^\circ\text{C}$.
3. Η ισορροπία να επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας διαφορετικά αντιδρώντα σώματα και διαφορετικές διαδικασίες. Για παράδειγμα, να καθοριστεί για τον Αλβίτη το ίδιο σημείο τήξεως χρησιμοποιώντας είτε σκόνη από καθαρό δείγμα Αλβίτη είτε μίγμα κονιοποιημένων οξειδίων, σε αναλογία τέτοια ώστε να αντιστοιχεί στο ορυκτό Αλβίτη ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)

ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ (homogeneous reaction): ονομάζεται αυτή η οποία πραγματοποιείται με μια φάση του συστήματος

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ (heterogeneous reaction): ονομάζεται αυτή η οποία πραγματοποιείται με περισσότερες από μια φάσεις του συστήματος

ΣΤΑΘΕΡΗ ΦΑΣΗ (stable phase): είναι μια φάση όταν βρίσκεται σε κατάσταση ελάχιστης ενέργειας

ΜΗ ΣΤΑΘΕΡΗ ΦΑΣΗ (unstable phase): είναι μια φάση όταν βρίσκεται σε κατάσταση όπου η ενέργεια δεν είναι η ελάχιστη.

ΜΕΤΑΣΤΑΘΗΣ ΦΑΣΗ (metastable phase): είναι μια φάση όταν βρίσκεται σε συνθήκες, όπου η ενέργεια του συστήματος υπερβαίνει αυτήν που έχει κάποια άλλη διαμόρφωση του συστήματος.

ΒΑΘΜΟΙ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑΣ (ή ΜΕΤΑΒΛΗΤΟΤΗΤΑ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ)

(freedom degrees): είναι ο αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών, οι οποίες μπορούν αυθαίρετα να τροποποιηθούν και το σύστημα να μπορεί να περιγραφεί πλήρως. Στην ορυκτολογία, οι πιο συνηθισμένες μεταβλητές είναι η πίεση, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση.

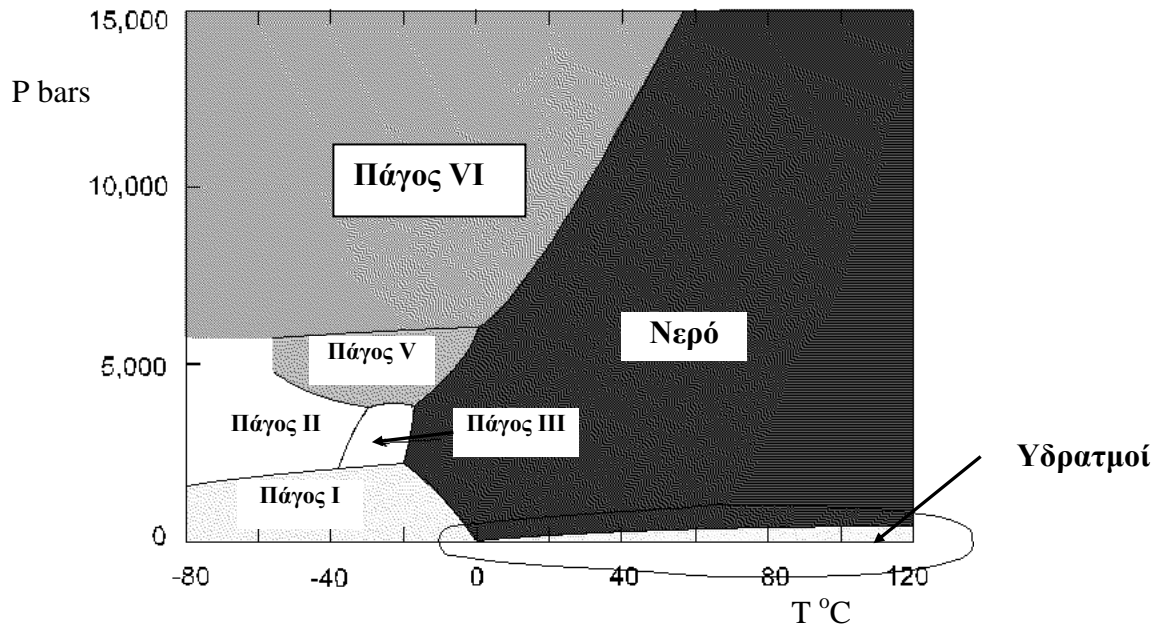
2. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ (Unary systems)

Στα συστήματα αυτά προφανώς συμμετέχει μόνο ένα συστατικό. Τυπικές περιπτώσεις αποτελούν τα συστήματα του H_2O και του SiO_2 , που περιγράφονται παρακάτω

2.1 Το σύστημα H_2O

Σε αυτό έχουν προσδιοριστεί επτά διαφορετικές φάσεις, η καθεμιά από τις οποίες έχει την ίδια σύσταση δηλαδή H_2O , σε πιέσεις που κυμαίνονται από 0 έως 15 kbars (Εικ. 1). Οι φάσεις αυτές είναι:

- Πάγος I
- Πάγος II
- Πάγος III
- Πάγος IV
- Πάγος V
- Νερό
- Υδρατμοί

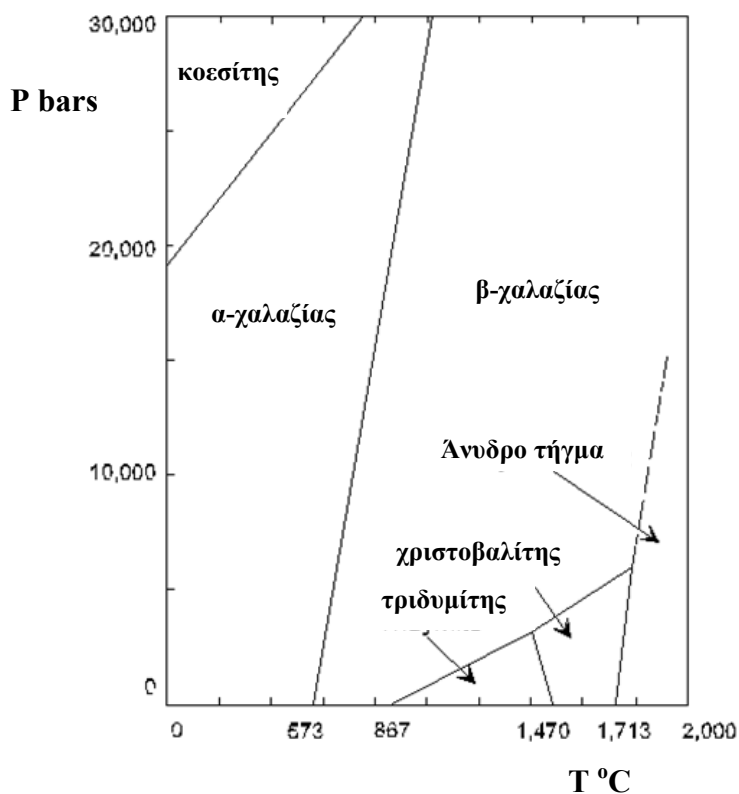


Εικ. 1. Διάγραμμα φάσεων ενός συστατικού, του συστήματος H₂O.

2.2 Το σύστημα SiO₂

Σε αυτό το σύστημα ενός συστατικού έχουν προσδιοριστεί έξι φάσεις, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 0 έως 2000°C και πιέσεις που κυμαίνονται από 0 έως 30 kbars (Εικ. 2). Σε πίεση πάνω από 30 kbar έχει προσδιοριστεί και η ύπαρξη μιας επιπλέον φάσης, του στισοβίτη. Οι έξι υπόλοιπες φάσεις είναι:

- κοεσίτης
- α-χαλαζίας (τριγωνικό)
- β-χαλαζίας (εξαγωνικό)
- τριδυμίτης
- χριστοβαλίτης
- άνυδρο τήγμα



Εικ. 2. Διάγραμμα φάσεων ενός συστατικού, του συστήματος SiO_2 .

2.3 Ο Κανόνας των Φάσεων στα συστήματα ενός συστατικού (phase rule)

Ο κανόνας των φάσεων είναι ένα πολύτιμο εργαλείο στη μελέτη των διαγραμμάτων φάσεων και γενικότερα στις πειραματικές μελέτες ορυκτών και πετρωμάτων. Για ένα σύστημα, το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία, συνδέει τον αριθμό των φάσεων P που συνυπάρχουν με τον αριθμό C , των συστατικών που συνιστούν τις φάσεις και τους βαθμούς ελευθερίας F , με τη σχέση:

$$P + F = C + 2$$

Οι βαθμοί ελευθερίας αντιπροσωπεύουν τις περιβαλλοντικές παραμέτρους, που μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα μεταξύ τους, χωρίς να μεταβάλλεται ο αριθμός των φάσεων του συστήματος. Οι παράμετροι αυτές μπορούν να είναι:

- Θερμοκρασία
- Πίεση
- Χημική σύσταση
- pH
- Eh (δυναμικό οξειδαναγωγής)
- Πτητικότητα οξυγόνου (f_{O_2}) (oxygen fugacity)

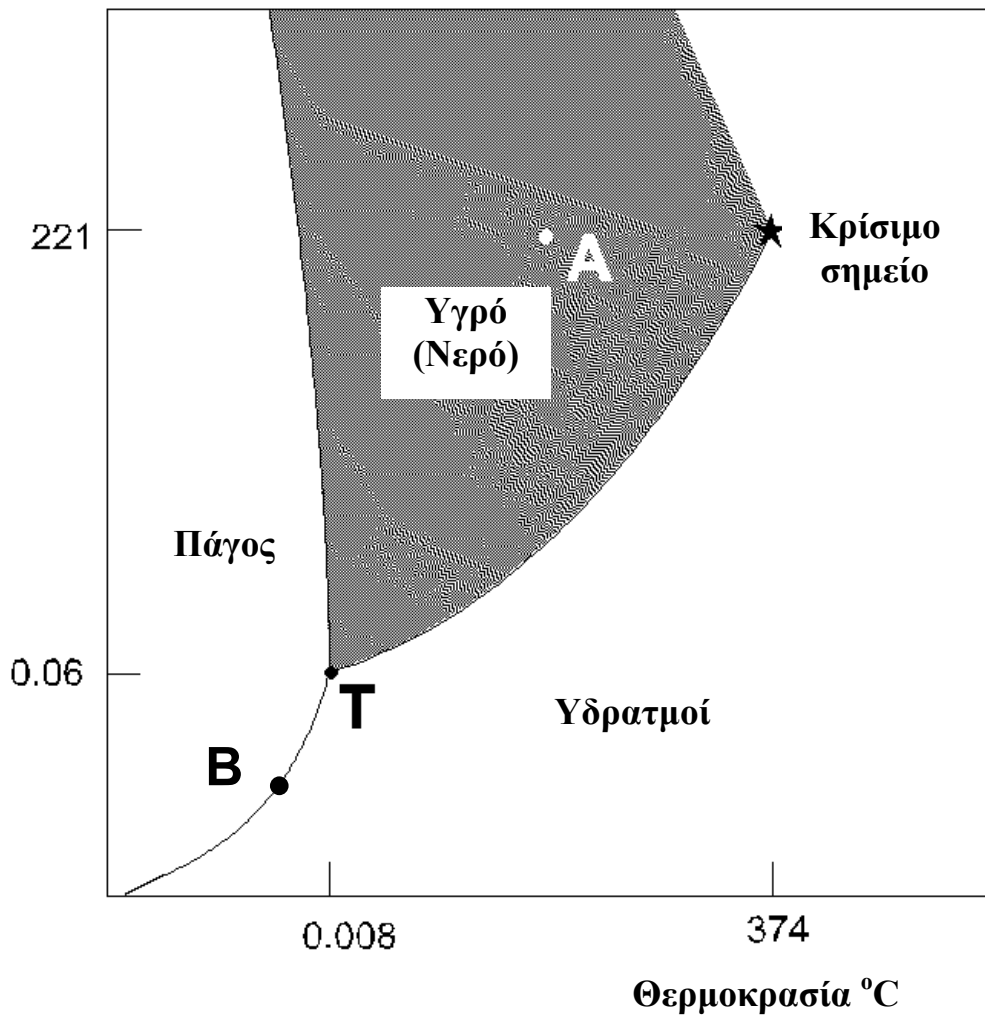
Αν εφαρμόσουμε τον κανόνα των φάσεων στο απλοποιημένο διάγραμμα H_2O , όπου συμμετέχει ένα συστατικό, άρα $C=1$, θα έχουμε $P+F=3$.

Έτσι στις συνθήκες που περιγράφονται από το σημείο A (Εικ 3), όπου υπάρχει μια μόνο φάση το νερό, θα ισχύει $P=1$ και επομένως $F=2$. Αυτό σημαίνει ότι έχουμε 2 βαθμούς ελευθερίας και μπορούν να μεταβάλλονται ανεξάρτητα η πίεση και η θερμοκρασία (σε μικρές αλλά αξιόλογες τιμές) χωρίς να καταστρέφεται η ισορροπία του συστήματος (δηλαδή να εξακολουθούμε να έχουμε μια φάση, το νερό).

Το σημείο B (Εικ. 3) βρίσκεται πάνω στη διαχωριστική γραμμή των πεδίων των φάσεων του Πάγου και των Υδρατμών. Έτσι λοιπόν έχουμε συνύπαρξη 2 φάσεων, άρα $P=2$ και επομένως $F=1$. Αυτό σημαίνει, ότι για να διατηρηθεί η ισορροπία Πάγου-Υδρατμών, μόνο μια παράμετρος μπορεί να μεταβληθεί (ένας βαθμός ελευθερίας). Αυτή θα είναι είτε η πίεση είτε η θερμοκρασία και σε κάθε περίπτωση, η μεταβολή της μιας από αυτές, θα οδηγήσει αυτόματα στη μεταβολή και της άλλης, προκειμένου να παραμείνουν σε ισορροπία και οι δύο φάσεις του Πάγου και των Υδρατμών.

Στο Σημείο T (Εικ. 3) έχουμε την συνύπαρξη 3 φάσεων (Νερού, Πάγου και Υδρατμών). Έτσι λοιπόν $P=3$ και επομένως $F=0$. Τότε το σύστημα λέγεται αμετάβλητο, αφού δεν υπάρχει κανένας βαθμός ελευθερίας. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι δεν μπορεί κανείς παράγοντας να μεταβληθεί χωρίς να καταστραφεί η ισορροπία των τριών φάσεων του συστήματος. Οποιαδήποτε μεταβολή είτε της πίεσης είτε της

Θερμοκρασίας, θα οδηγήσει στην εξαφάνιση τουλάχιστον μιας φάσης. Από τα τελευταία εξάγεται το συμπέρασμα, ότι ο μέγιστος αριθμός φάσεων που μπορούν να συνυπάρξουν σε ισορροπία, σε ένα σύστημα ενός συστατικού, είναι 3 και τότε δεν θα υπάρχει κανένας βαθμός ελευθερίας.



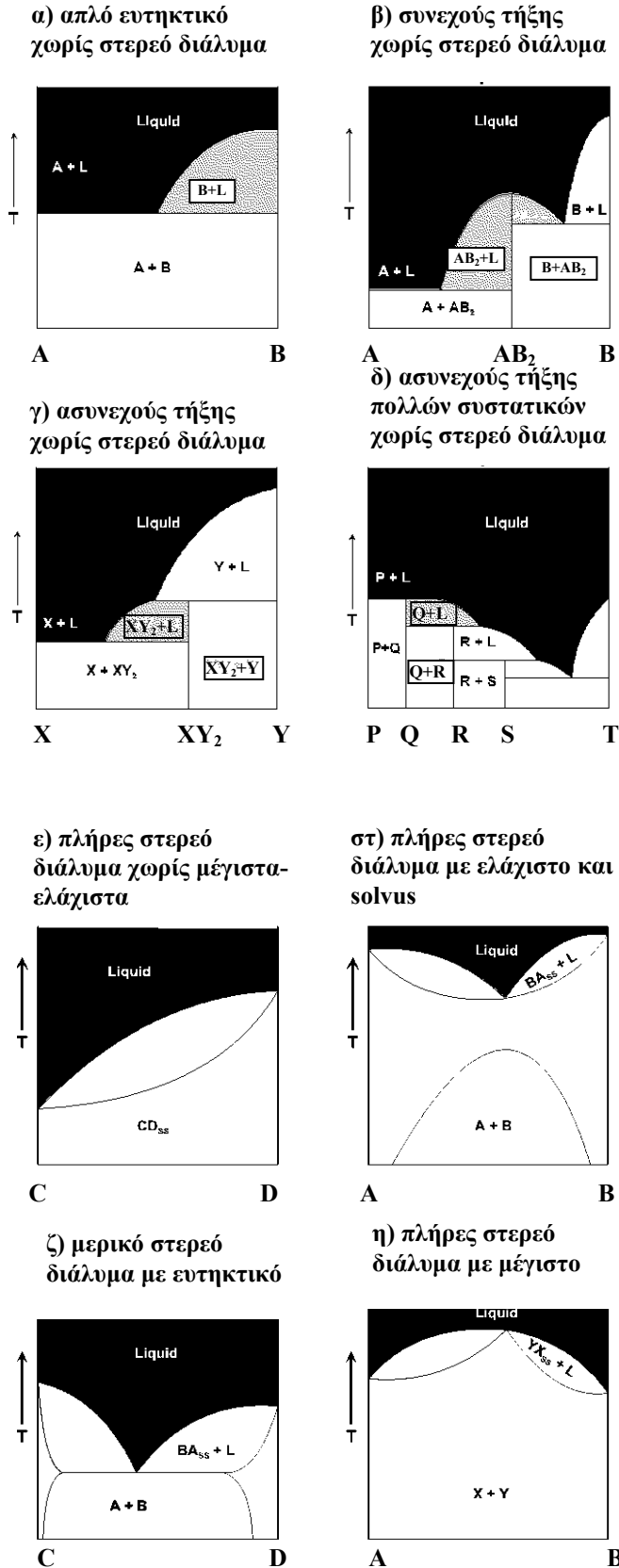
Εικ. 3. Απλοποιημένο διάγραμμα φάσεων του συστήματος H₂O.

3. ΔΥΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ (binary systems)

Στα συστήματα αυτά συμμετέχουν 2 συστατικά και μπορούν να απεικονιστούν τρεις μεταβλητές παράμετροι. Συνήθως χρησιμοποιούνται η πίεση (P), η θερμοκρασία (T) και η συγκέντρωση των συστατικών (X). Για να απεικονιστεί γραφικά ένα τέτοιο διάγραμμα, πρέπει μια από τις μεταβλητές αυτές να θεωρηθεί σταθερή και αυτή συνήθως είναι η πίεση. Έτσι λοιπόν, το διάγραμμα που απεικονίζεται είναι διάγραμμα μεταβολών T-X, σε σταθερές και δεδομένες συνθήκες πίεσης.

Υπάρχουν 8 τύποι Δυαδικών διαγραμμάτων φάσεων, τα οποία χρησιμεύουν στις Ορυκτολογικές-Πετρολογικές μελέτες (Εικ. 4). Στα πλαίσια του μαθήματος εμείς θα μελετήσουμε σχέσεις κρυστάλλωσης και τήξης σε τρία από αυτά τα οποία είναι:

1. Απλό ευτηκτικό διάγραμμα χωρίς στερεό διάλυμα (Εικ. 4α)
2. Διάγραμμα ασυνεχούς τήξης χωρίς στερεό διάλυμα (Εικ. 4γ)
3. Διάγραμμα πλήρους έως μερικού στερεού διαλύματος (Εικ. 4ε, στ, ζ)

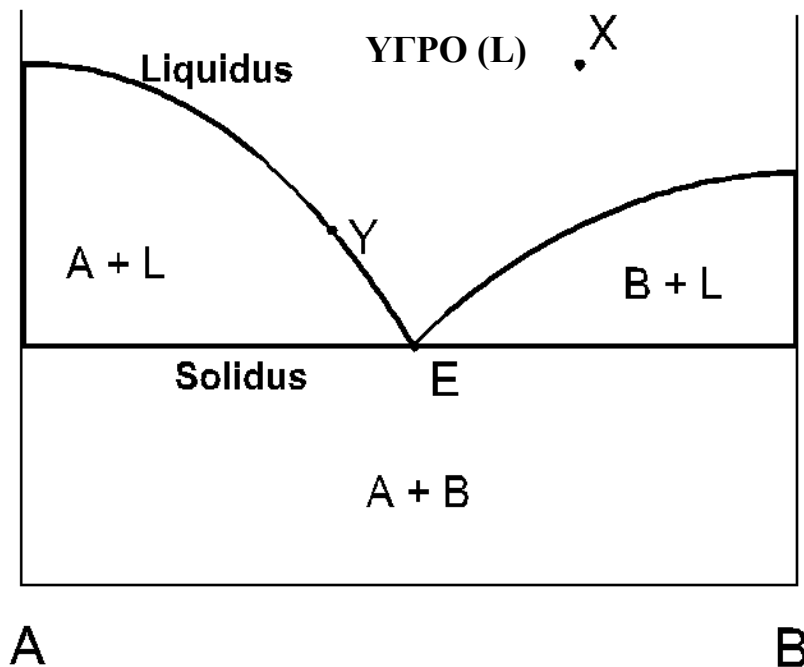


Εικ. 4. Παραδείγματα Δυαδικών συστημάτων φάσεων

3.1 Μελέτη των δυαδικών διαγραμμάτων

Στα δυαδικά διαγράμματα φάσεων θα συναντήσουμε τρία χαρακτηριστικά (Εικ. 5):

1. Την καμπύλη liquidus, που είναι η επιφάνεια πάνω από την οποία δεν υπάρχει καθόλου στερεά φάση
2. Την καμπύλη solidus, που είναι η επιφάνεια κάτω από την οποία δεν υπάρχει καθόλου υγρή φάση. Στο διάγραμμα της Εικόνας 5, η solidus είναι μια ευθεία, η οποία αντιπροσωπεύει σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμη)
3. Το ευτηκτικό σημείο (eutectic point) (E), το οποίο είναι το σημείο κατώτερης θερμοκρασίας, όπου συνυπάρχουν η υγρή και η στερεά φάση, σε ένα ισοβαρές (σταθερής πίεσης) διάγραμμα T-X. Στο διάγραμμα της Εικόνας 5 το ευτηκτικό σημείο είναι το σημείο τομής της liquidus και της solidus.



Εικ. 5. Παράδειγμα ενός Δυαδικού συστήματος φάσεων.

Στο παράδειγμα της Εικόνας 5, τα δυο συστατικά του συστήματος είναι τα A και B και από αυτά τα συστατικά τρεις φάσεις μπορούν να συνυπάρχουν: στερεό A, στερεό B και τήγμα. Πάνω από την liquidus υπάρχει υγρό, με συστάσεις που είναι μίγματα των συστατικών A και B και κάτω από τη solidus υπάρχουν μόνο στερεά, με συστάσεις που είναι μίγματα των A και B.

3.2 Ο Κανόνας των Φάσεων σε δυαδικά συστήματα

Τα Δυαδικά συστήματα κατασκευάζονται συνήθως θεωρώντας τον παράγοντα της πίεσης σταθερό. Έτσι η πίεση δεν αποτελεί πλέον μεταβλητή του συστήματος και γι' αυτό ο κανόνας των φάσεων μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$P + F = C + 1$$

Αν εφαρμόσουμε τον κανόνα των φάσεων στο υποθετικό διάγραμμα των δυο συστατικών A και B, της Εικόνας 5, θα έχουμε τα εξής:

Στις συνθήκες που περιγράφονται με το σημείο X, όπου υπάρχει μόνο μια φάση, θα είναι $P=1$, $C=2$ και επομένως $F=2$ βαθμοί ελευθερίας. Έτσι ορίζεται μια διμεταβλητή περιοχή. Άρα μπορούν να μεταβληθούν και η θερμοκρασία και η πίεση αυθαίρετα και ανεξάρτητα μεταξύ τους και το σύστημα να εξακολουθήσει να βρίσκεται σε ισορροπία.

Στις συνθήκες που περιγράφονται με το σημείο Y, όπου συνυπάρχουν δυο φάσεις (στερεό A + Τήγμα) θα είναι $P=2$, $C=2$ και επομένως $F=1$ βαθμός ελευθερίας. Έτσι ορίζεται μια μονομεταβλητή καμπύλη (η liquidus), όπου μόνο η συγκέντρωση ή η θερμοκρασία μπορεί να μεταβληθεί και τότε η άλλη παράμετρος θα τροποποιηθεί αυτόματα, προκειμένου το σύστημα να ξαναβρεθεί σε ισορροπία.

Στις συνθήκες που περιγράφονται από το ευτηκτικό σημείο E, όπου συνυπάρχουν τρεις φάσεις (στερεό A + στερεό B + Τήγμα), θα είναι $P=3$, $C=2$ και επομένως $F=0$ βαθμοί ελευθερίας. Έτσι ορίζεται ένα αμετάβλητο σημείο, όπου κανείς παράγοντας δεν μπορεί να μεταβληθεί χωρίς να καταστραφεί η ισορροπία. Η

παραμικρή μεταβολή στη σύσταση ή στη θερμοκρασία θα προκαλέσει την εξαφάνιση τουλάχιστον μιας φάσης.

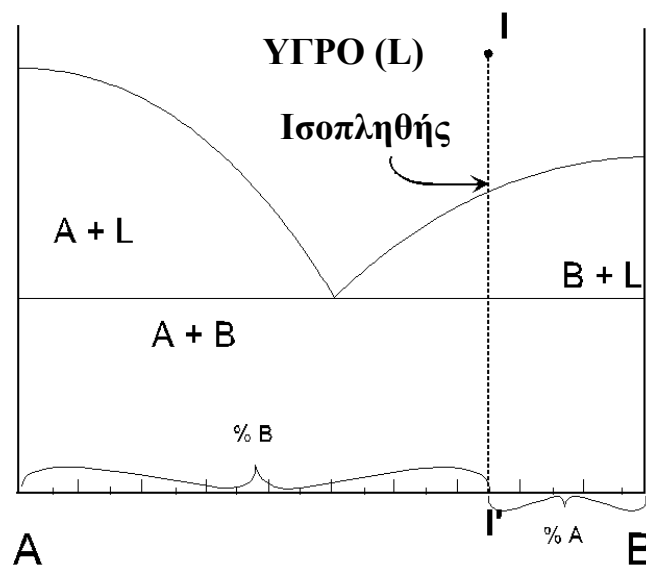
3.3 Ο Κανόνας του Μοχλού (lever rule)

Ο κανόνας αυτός είναι μια τεχνική, με τη βοήθεια της οποίας προσδιορίζονται οι συστάσεις των φάσεων καθώς και η σχετική αναλογία των φάσεων μεταξύ τους, σε ένα μίγμα.

Ας υποθέσουμε αρχικά ότι θέλουμε να υπολογίσουμε, με τη βοήθεια του διαγράμματος της Εικόνας 6, την ποσοστιαία συμμετοχή των συστατικών A και B σε τήγμα, το οποίο έχει τη σύσταση που δίδεται από το σημείο I (πάνω από τη liquidus). Για τον προσδιορισμό αυτό φέρουμε από το I την κάθετη II' στη βάση AB του διαγράμματος. Αυτή η ευθεία αντιπροσωπεύει μια γραμμή σταθερών συστάσεων και ονομάζεται *ισοπληθής*. Η αναλογία των συστατικών A και B βρίσκεται αφού μετρήσουμε τα μήκη των τμημάτων AI', BI' και AB, ως εξής:

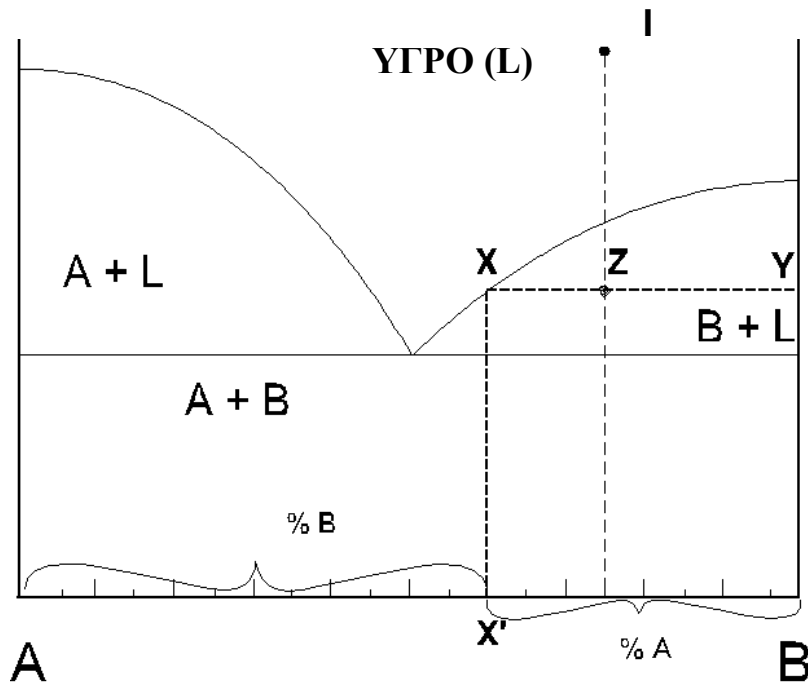
$$\%A = (I'B/AB) \times 100$$

$$\%B = (I'A/AB) \times 100$$



Εικ. 6. Εφαρμογή του κανόνα του μοχλού σε δυαδικό διάγραμμα φάσεων

Ας υποθέσουμε τώρα ότι θέλουμε να υπολογίσουμε τη σύσταση του υλικού που αφορά στο σημείο Z (Εικ. 7). Το σημείο αυτό βρίσκεται στην ίδια ισοπληθή με το I αλλά σε χαμηλότερη θερμοκρασία και μεταξύ της solidus και της liquidus. Επομένως, σε αυτές τις συνθήκες συνυπάρχουν δυο φάσεις: το στερεό B και υγρό. Στόχος μας είναι τελικά, αφενός να προσδιορίσουμε την αναλογία στερεού B/υγρού και αφετέρου τη σύσταση του υγρού και του στερεού B.



Εικ. 7. Εφαρμογή του κανόνα του μοχλού σε δυαδικό διάγραμμα φάσεων, στο σημείο Z

Για να προσδιορίσουμε την αναλογία στερεού B/υγρού, φέρουμε από το Z παράλληλη προς τη βάση AB του διαγράμματος, η οποία τέμνει τη liquidus και τη solidus στα σημεία X και Y. Η ευθεία αυτή αφορά σε σημεία ίσων θερμοκρασιών και ονομάζεται *ισόθερμη*. Αφού μετρήσουμε τα μήκη ZX, ZY και XY εφαρμόζουμε και πάλι τον κανόνα του μοχλού:

$$\%B = (ZX/XY) \times 100 = 38\% B$$

$$\%Υγρό = (ZY/XY) \times 100 = 62\% Υγρό$$

Στη συνέχεια, για να υπολογίσουμε τη σύσταση του στερεού (κρυστάλλων) B χρησιμοποιούμε τη θέση του σημείου Y, το οποίο αντιστοιχεί σε 100%B και 0%A. Δηλαδή οι κρύσταλλοι έχουν σύσταση καθαρού B. Πρέπει να τονιστεί ότι το σύστημα αυτό είναι το απλούστερο δυνατό, χωρίς να εμπλέκονται στερεά διαλύματα και οι φάσεις που συμμετέχουν έχουν καθορισμένη σύσταση.

Το υγρό που βρίσκεται σε ισορροπία με τους κρυστάλλους B έχει σύσταση, η οποία αντιπροσωπεύεται από το σημείο X, στην επιφάνεια liquidus. Για να υπολογίσουμε τη σύσταση που αντιστοιχεί στο X φέρουμε από το σημείο αυτό την κάθετη στην βάση AB και εφαρμόζουμε και πάλι τον κανόνα του μοχλού, αφού μετρήσουμε τα μήκη των τμημάτων AX', BX' και AB:

$$\%A = (BX' / AB) \times 100 = 40\% A$$

$$\%B = (AX' / AB) \times 100 = 60\% B$$

Άρα το τήγμα αυτό αποτελείται από 40% σε συστατικό A και 60% σε συστατικό B.

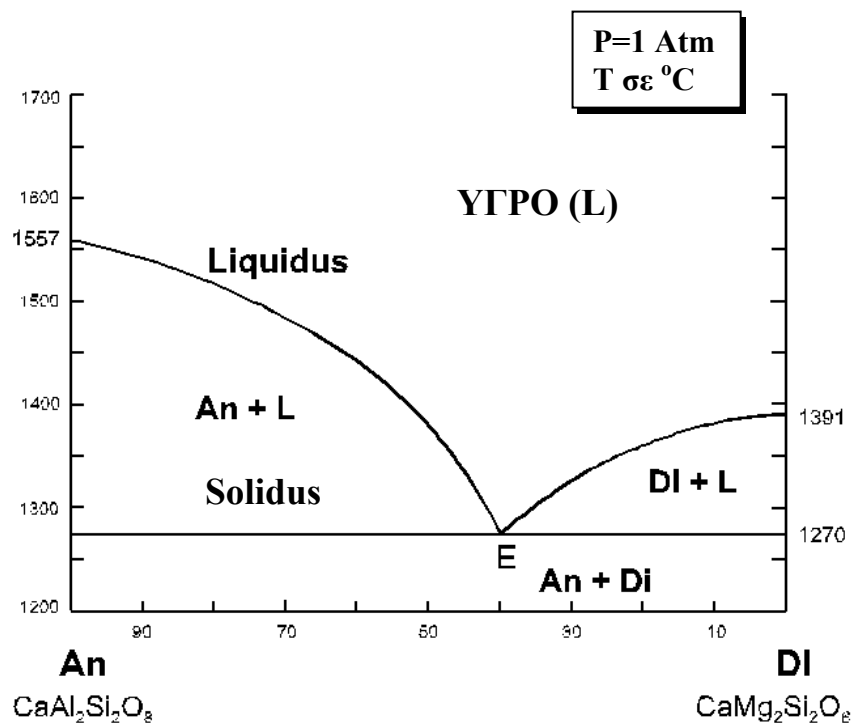
3.4 Κρυστάλλωση στα Δυαδικά συστήματα

Στη συνέχεια θα δούμε πώς μπορούμε να μελετήσουμε διαδικασίες ψύξης και κρυστάλλωσης με τη βοήθεια των Δυαδικών Συστημάτων Φάσεων. Υπάρχουν δυο κατηγορίες κρυστάλλωσης: Η κρυστάλλωση ισορροπίας και η κλασματική κρυστάλλωση. Κατά την πρώτη, οι κρύσταλλοι που σχηματίζονται κατά την ψύξη του μάγματος και το υγρό παραμένουν διαρκώς σε επαφή και δεν συμβαίνει αλλαγή στη συνολική χημική σύσταση. Αντίθετα στην κλασματική κρυστάλλωση, οι κρύσταλλοι που σχηματίζονται απομακρύνονται και δεν βρίσκονται σε επαφή με το υπόλοιπο

υγρό. Έτσι αυτοί δεν αντιδρούν συνεχώς με το υγρό για να μεταβάλλουν τη σύσταση τους και το τελικό υγρό έχει εντελώς διαφορετική σύσταση από την αρχική συνολική χημική σύσταση.

3.4.1 Κρυστάλλωση ισορροπίας (equilibrium crystallization)

Το σύστημα Ανορθίτη-Διοψίδιου είναι η απλούστερη μορφή Δυαδικών διαγραμμάτων (Εικ. 8). Περιέχει ένα ευτηκτικό σημείο και δεν περιέχει στερεό διάλυμα. Είναι ένα σύστημα που εφαρμόζεται στη μελέτη γαββρικών πετρωμάτων, τα οποία αποτελούνται κυρίως από πλαγιόκλαστο και κλινοπυρόξενο.



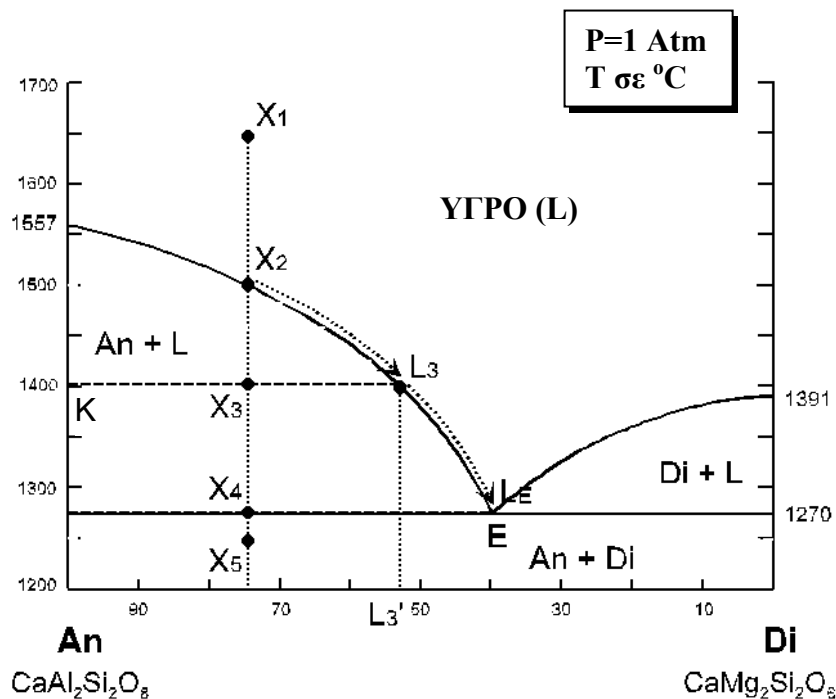
Εικ. 8. Το Δυαδικό διάγραμμα Ανορθίτη-Διοψίδιου (An-Di)

Τα δυο συστατικά του συστήματος είναι:

- ✓ Διοψίδιος - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
- ✓ Ανορθίτης - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Προσπαθήστε να αναζητήσετε στην Εικόνα 8 τα σημεία τήξης των καθαρών ακραίων μελών. Τα σημεία τήξης του καθενός μειώνονται όταν αυτά τα ακραία μέλη αναμιγνύονται μεταξύ τους (είναι τα σημεία της liquidus στην εκάστοτε σύσταση). Το κατώτερο σημείο τήξης ανταποκρίνεται στο ευτηκτικό σημείο E πάνω στην liquidus, όπου συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις (Διοψίδιος, Ανορθίτης και τήγμα)

Ας δούμε για παράδειγμα ένα αρχικό τήγμα με ολική σύσταση X_1 (75% An και 25% Di) (Εικ. 9). Αν συμβεί κρυστάλλωση ισορροπίας, το τελικό στερεό που θα δημιουργηθεί θα έχει την ίδια σύσταση, δηλαδή θα είναι μίγμα 75% Ανορθίτη με 25% Διοψίδιο.



Εικ. 9. Παράδειγμα κρυστάλλωσης ισορροπίας Υγρού με αρχική σύσταση X_1 , στο διάγραμμα An-Di

1. Στους 1600°C το σημείο X_1 αντιπροσωπεύει 100% υγρό. Καθώς μειώνεται η θερμοκρασία από το X_1 στο X_2 , η χημική σύσταση φτάνει την liquidus, στη θερμοκρασία των 1500°C , περίπου.

2. Στο σημείο X_2 της liquidus, το υγρό αρχίζει να κρυσταλλώνει καθαρό Ανορθίτη, ο οποίος βρίσκεται σε ισορροπία με το υγρό. Στη θερμοκρασία αυτή και για τη συγκεκριμένη σύσταση, το σύστημα αποτελείται από 1% An και 99% υγρό.
3. Στο σημείο X_3 , η θερμοκρασία έχει φτάσει στους 1400°C και το σύστημα αποτελείται από Ανορθίτη σε ισορροπία με το υγρό. Το X_3 , βρίσκεται στο πεδίο Ανορθίτης + Υγρό. Εδώ θα χρησιμοποιηθεί ο κανόνας του μοχλού, προκειμένου να υπολογίσουμε αφενός την αναλογία κρυστάλλων/υγρού και αφετέρου τη σύσταση των κρυστάλλων και του υγρού. Έτσι θα έχουμε:

➤ % Κρύσταλλοι An = $(X_3L_3/KL_3) \times 100 = 47\%$

➤ % Υγρό = $(X_3K/KL_3) \times 100 = 53\%$

Όσον αφορά δε στις συστάσεις των κρυστάλλων και του υγρού θα έχουμε:

➤ Κρύσταλλοι Καθαρού Ανορθίτη - $CaAl_2Si_2O_8$ (100% An 0% Di)

➤ Υγρό με σύσταση που αντιπροσωπεύεται από το L_3 , στην επιφάνεια liquidus:

$$\% \text{ σε An} = (L_3'Di/AnDi) \times 100 = 53\% \text{ An}$$

$$\% \text{ σε Di} = (L_3'An/AnDi) \times 100 = 47\% \text{ Di.}$$

4. Στο σημείο X_4 , το σύστημα βρίσκεται στην ευτηκτική θερμοκρασία των 1270°C. Η σύσταση του υγρού έχει μετατοπιστεί στο κατώτερο σημείο της liquidus, στο ευτηκτικό σημείο (ευτηκτικό υγρό). Η σύσταση αυτή είναι 42% An και 58% Di. Δηλαδή το υγρό άλλαξε σύσταση από 75% σε Ανορθίτη που είχε αρχικά, σε μόλις 42% An. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι κρύσταλλοι του Ανορθίτη κρυσταλλώνονταν συνεχώς από το τήγμα, κατά την πτώση της θερμοκρασίας από τους 1500° στους 1270°C, κάνοντας το έτσι φτωχό σε αυτό συστατικό. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αναλογίες και οι συστάσεις των φάσεων μεταβάλλονται αλλά η συνολική σύσταση (υγρού + κρυστάλλων) παραμένει

σταθερή. Στο X_4 η αναλογία κρυστάλλων Ανορθίτη/Υγρού είναι 56/44, όπως μπορεί να βρεθεί από τον κανόνα του μοχλού. Το υγρό παραμένει στους 1270°C , στο ευτηκτικό σημείο (ευτηκτικό υγρό) και αρχίζει να κρυσταλλώνει και Διοψίδιο μαζί με τον Ανορθίτη. Η αναλογία κρυστάλλων είναι 42% An και 58% Di, σύμφωνα με τη σύσταση που αναλογεί στο σημείο αυτό. Η ταυτόχρονη αυτή κρυστάλλωση Ανορθίτη και Διοψιδίου θα συνεχιστεί μέχρι να κρυσταλλωθεί όλο το υγρό. Μόλις κρυσταλλωθεί και η τελευταία σταγόνα του υγρού, το σύστημα συνεχίζει να ψύχεται.

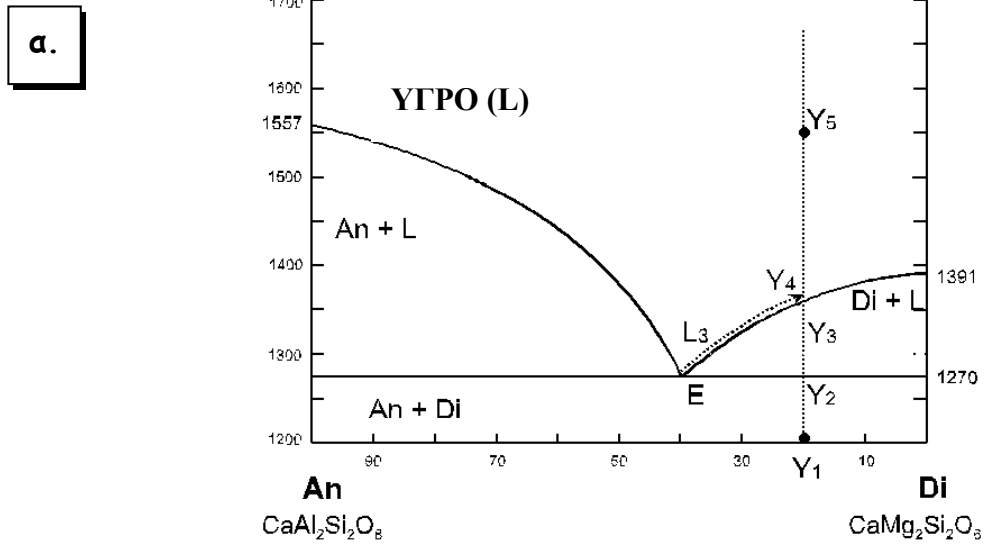
5. Στις θερμοκρασίες κάτω από τους 1270°C , το σύστημα περιέχει δυο στερεές φάσεις. Στο X_5 ($T=1250^{\circ}\text{C}$), υπάρχουν σε ισορροπία αυτές οι φάσεις του Ανορθίτη και του Διοψιδίου. Η αναλογία των κρυστάλλων An/Di είναι η ίδια με αυτή που είχε το αρχικό υγρό (σημείο X) στα συστατικά An και Di. Δηλαδή στην κρυστάλλωση ισορροπίας, η ολική τελική σύσταση των στερεών είναι ίδια με την ολική αρχική σύσταση του Υγρού. Κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης η στερεά φάση που κρυσταλλώνεται κάνει το Υγρό φτωχότερο στο συστατικό αυτής της φάσης.

3.5 Τήξη σε Δυαδικά συστήματα

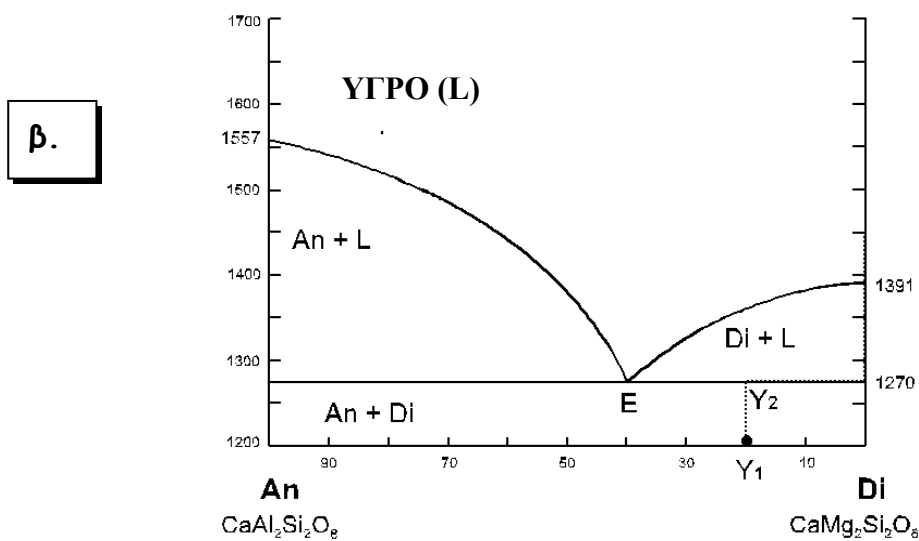
Όπως είναι γνωστό, η τήξη είναι μια διαδικασία αντίστροφη της κρυστάλλωσης. Σε αντιστοιχία με την κρυστάλλωση διακρίνουμε επίσης τήξη ισορροπίας και κλασματική τήξη.

Στην πρώτη, το Υγρό που παράγεται με την άνοδο της θερμοκρασίας, παραμένει διαρκώς σε επαφή με το στερεό που τήκεται κι επομένως το τελικό Υγρό έχει σύσταση ίδια με αυτήν που είχε το αρχικό στερεό υλικό (Εικ. 10α). Η διαδρομή που ακολουθείται σε μια τέτοια διαδικασία φαίνεται επίσης στην Εικόνα 10α.

Κατά τη κλασματική τήξη, το Υγρό που παράγεται απομακρύνεται από το σύστημα και γι' αυτόν το λόγο δεν είναι δυνατό να έρθει σε ισορροπία με το υπολειμματικό στερεό (βλ. Εικ. 10β).

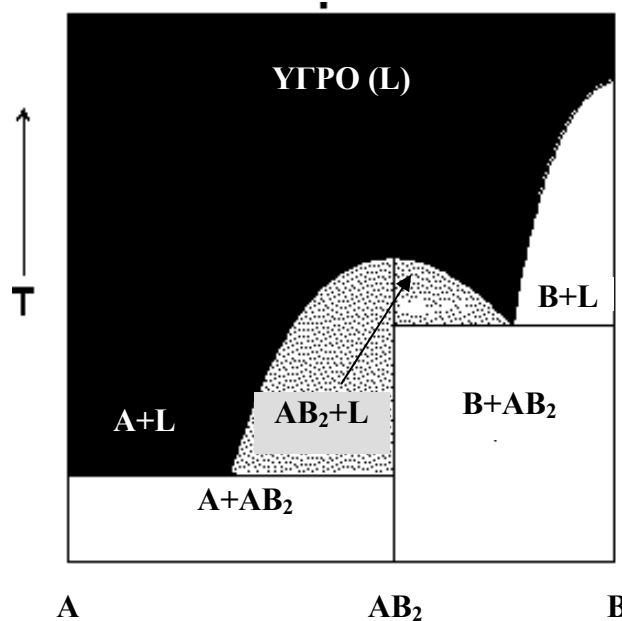


Εικ. 10. Παραδείγματα τήξης ισορροπίας (α) και κλασματικής τήξης (β) στο διάγραμμα An-Di



3.6 Διαδικό σύστημα με ενδιάμεσο συστατικό που τήκεται σύμφωνα (congruent melting)

Συστατικό που τήκεται σύμφωνα (congruently melting compound), είναι αυτό το οποίο, όταν θερμαίνεται, τήκεται σε υγρό με ακριβώς ίδια χημική σύσταση. Σε αυτά τα συστήματα, το ενδιάμεσο συστατικό παράγει ένα θερμικό μέγιστο, με αποτέλεσμα το σύστημα να μπορεί να διαιρεθεί σε δυο Διαδικά διαγράμματα, το καθένα με ένα απλό ευτηκτικό σημείο (Εικ. 11), όπως περιγράφηκε προηγουμένως.



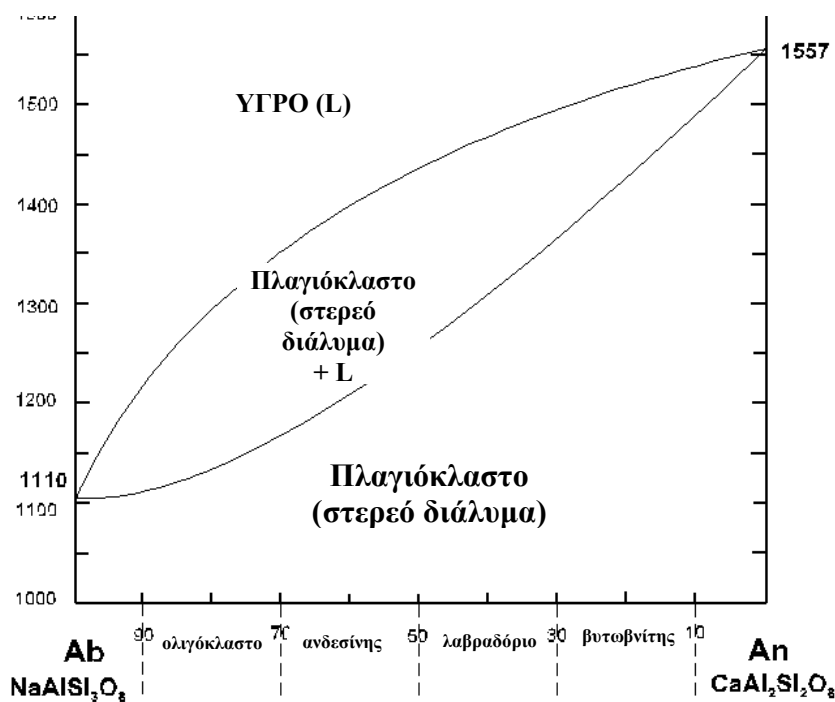
Εικ. 11. Διαδικό σύστημα με ενδιάμεσο συστατικό που τήκεται σύμφωνα.

3.7 Διαδικό σύστημα με πλήρες στερεό διάλυμα

3.7.1 Το σύστημα Ab-An

Ως στερεό διάλυμα (solid solution) χαρακτηρίζεται ένα ορυκτό, το οποίο παρουσιάζει ποικίλη σύσταση. Η ποικιλία αυτή αντιπροσωπεύει την αντικατάσταση ενός στοιχείου στο πλέγμα του από ένα άλλο. Για παράδειγμα, στον Ολιβίνη, μπορούμε να έχουμε αντικατάσταση του Fe από Mg και στο Πλαγιόκλαστο αντικατάσταση CaAl από NaSi.

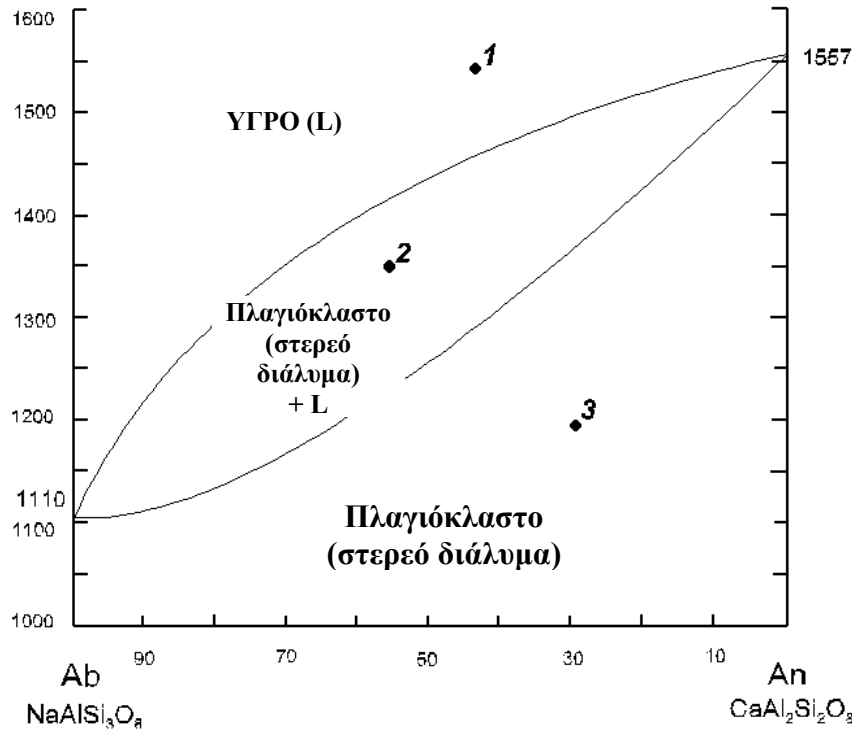
Στο Διαδικό σύστημα Ab-An, προβάλλονται ως ακραία μέλη ο Αλβίτης και ο Ανορθίτης, που σχηματίζουν πλήρες στερεό διάλυμα (Εικ. 12). Το σύστημα αυτό περιέχει μια liquidus και μια solidus. Πάνω από τη liquidus υπάρχει μόνο υγρό και κάτω από τη solidus μόνο στερεά. Σε αυτό το τελευταίο πεδίο σταθερότητας, αντί να έχουμε δυο διαφορετικές στερεές φάσεις, όπως προηγουμένως, υπάρχει μια μοναδική στερεά φάση με διακύμανση στη χημική της σύσταση, που είναι το ορυκτό πλαγιόκλαστο.



Εικ. 12. Το Διαδικό διάγραμμα με στερεό διάλυμα Ab-An (Αλβίτη-Ανορθίτη)

3.7.1.1 Ο κανόνας των φάσεων στα Διαδικά συστήματα με στερεό διάλυμα

Ο κανόνας των φάσεων βρίσκει εφαρμογή και σε αυτήν την κατηγορία συστημάτων. Αν τον εφαρμόσουμε για τα σημεία 1, 2 και 3 του παρακάτω διαγράμματος (Εικ. 13) έχουμε:



Εικ. 13. Παράδειγμα Διαδικού συστήματος με στερεό διάλυμα (Ab-An) και η εφαρμογή του κανόνα των φάσεων

1. Σημείο 1.

Βρίσκεται πάνω από τη liquidus και μέσα στο πεδίο του Υγρού, άρα:

- $P = 1$ - το Υγρό
- $C = 2$ - τα συστατικά Ab και An
- $F = 2$ - δυο βαθμοί ελευθερίας
- Για να διατηρηθεί η ισορροπία μπορούμε να μεταβάλλουμε τόσο την θερμοκρασία όσο και τη σύσταση του Υγρού σε An. Σε οποιαδήποτε από αυτές τις μεταβολές θα εξακολουθεί να υπάρχει μόνο η ρευστή φάση.

2. Σημείο 2.

Βρίσκεται στο πεδίο μεταξύ liquidus και solidus, όπου συνυπάρχουν κρύσταλλοι με το τήγμα, άρα:

- $P = 2$ - το Πλαγιόκλαστο (στερεό διάλυμα) και το Υγρό
- $C = 2$ - τα συστατικά Ab και An
- $F = 1$ - ένας βαθμός ελευθερίας
- Για να διατηρηθεί η ισορροπία μπορούμε να μεταβάλλουμε μόνο την θερμοκρασία ή μόνο τη σύσταση του Υγρού σε An , για να εξακολουθεί να υπάρχει η συνύπαρξη κρυστάλλων-Υγρού σε ισορροπία. Για συγκεκριμένη σύσταση των κρυστάλλων πλαγιόκλαστου αντιστοιχεί και συγκεκριμένη σύσταση του Υγρού σε An .

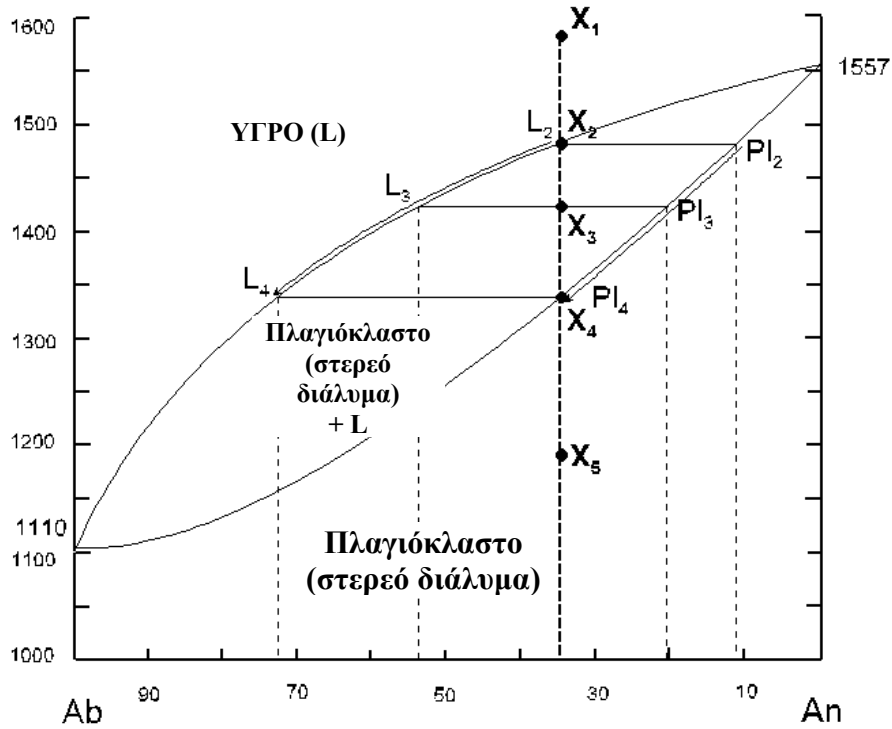
3. Σημείο 3.

Βρίσκεται κάτω από τη *solidus*, στο πεδίο σταθερότητας του πλαγιόκλαστου ως στερεού διαλύματος, άρα:

- $P = 2$ - το Πλαγιόκλαστο (στερεό διάλυμα)
- $C = 2$ - τα συστατικά Ab και An
- $F = 2$ - δυο βαθμοί ελευθερίας
- Όπως και στο σημείο 1, μπορούμε να μεταβάλλουμε τόσο την θερμοκρασία όσο και τη σύσταση του στερεού σε An και να εξακολουθεί να υπάρχει μόνο μια στερεή φάση.

3.7.1.2 Κρυστάλλωση ισορροπίας

Στην Εικόνα 14, το σημείο X έχει ολική σύσταση 65% An - 35% Ab και εφόσον πρόκειται για κρυστάλλωση ισορροπίας, το τελικό στερεό θα έχει την ίδια ακριβώς σύσταση. Η θέση της τελικής σύστασης του στερεού θα είναι κάποιο σημείο πάνω στην ισοπληθή που διέρχεται από το αρχικό σημείο X_1 , και σε κατάλληλη θερμοκρασία.



Εικ. 14. Παράδειγμα κρυστάλλωσης ισορροπίας ενός Υγρού με σύσταση X_1 στο Διαδικό διάγραμμα Ab-An.

1. Από το X_1 στο X_2 το Υγρό απλά ψύχεται μέχρι την επιφάνεια liquidus.
2. Στο σημείο X_2 πάνω στην επιφάνεια liquidus, αρχίζει να κρυσταλλώνεται το πλαγιόκλαστο. Οι κρύσταλλοι αυτοί έχουν σύσταση που αντιπροσωπεύεται από το Pl_2 και είναι σε ισορροπία με το Υγρό σύστασης L_2 . Παρατηρείστε ότι ένα πλούσιο σε An πλαγιόκλαστο βρίσκεται σε ισορροπία με Υγρό πλούσιο σε Ab
3. Από το X_2 στο X_3 , η σύσταση του Υγρού μεταβάλλεται κατά μήκος της liquidus, από το L_2 στο L_3 και γίνεται προοδευτικά πλουσιότερο σε Ab. Ταυτόχρονα η σύσταση του στερεού Πλαγιόκλαστου μεταβάλλεται κατά μήκος της solidus, από το Pl_2 στο Pl_3 και γίνεται προοδευτικά πλουσιότερο σε Ab. Παρατηρείστε και πάλι ότι το εκάστοτε Υγρό, που είναι σε ισορροπία με τον εκάστοτε κρύσταλλο πλαγιόκλαστου, είναι πλουσιότερο σε Ab. Σε αυτό το είδος διαγραμμάτων, οι οριζόντιες γραμμές από τη liquidus προς τη solidus,

είναι ισόθερμες και συνδέουν συνεχώς τη σύσταση του Υγρού με αυτήν του στερεού, που βρίσκονται κάθε χρονική στιγμή σε ισορροπία. Για να διατηρηθεί η ισορροπία του συστήματος κατά την ψύξη, οι συστάσεις Υγρού και κρυστάλλων μεταβάλλονται διαρκώς.

4. Στο σημείο X_4 πάνω στη solidus, κρυσταλλώνεται η τελευταία σταγόνα Υγρού (με σύσταση που αντιπροσωπεύεται από το L_4) και το πλαγιόκλαστο έχει σύσταση 65% An - 35% Ab (σημείο Pl_4), όπως είχε και το αρχικό Υγρό.

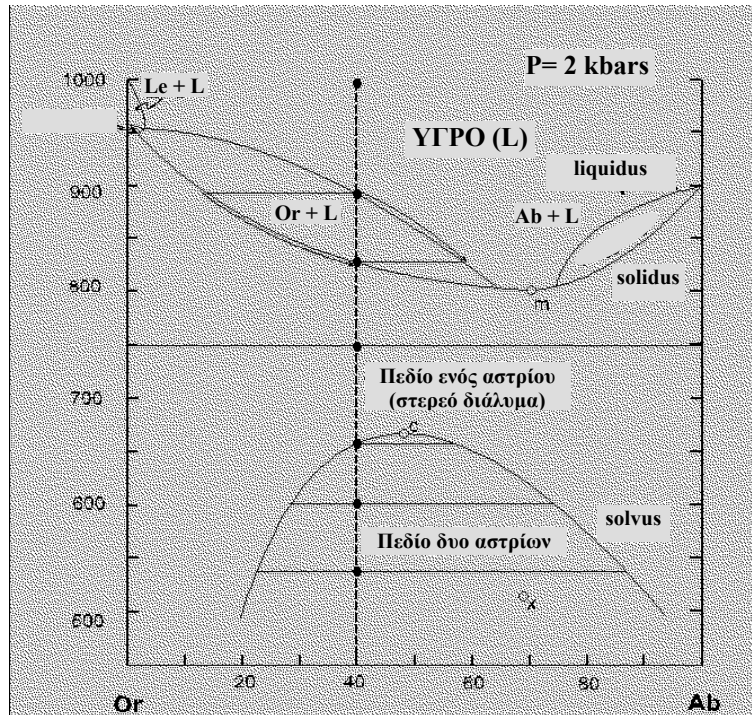
Είναι αξιοσημείωτο ότι η σύσταση του Πλαγιόκλαστου είναι πάντα πλουσιότερη σε An, απ' ό,τι το αντίστοιχο Υγρό, με το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία.

3.7.2 Το σύστημα Ab-Or

Το σύστημα αυτό σε συνδυασμό και με το προηγούμενο, βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στη μελέτη κρυστάλλωσης των γρανιτικών πετρωμάτων. Περιλαμβάνει τα ακραία μέλη Αλβίτη και Ορθόκλαστο (Κ-άστριος). Σε πιέσεις <4 Kbars, το σύστημα Ab-Or εμφανίζει πλήρη στερεά διαλυτότητα μεταξύ των συστατικών Ab και Or. Σε πιέσεις >4 kbars, το σύστημα αυτό εμφανίζει μερική στερεά διαλυτότητα μεταξύ των συστατικών Ab και Or. Στο σύστημα αυτό είναι επίσης σημαντική η παρουσία μιας καμπύλης, που ονομάζεται solvus. Κάτω από αυτήν, το στερεό διάλυμα των αστρίων υφίσταται απόμιξη και παράγονται δυο διαφορετικοί κρύσταλλοι αστρίων: ένας πλούσιος σε Ab (πλαγιόκλαστο) και ένας πλούσιος σε Or (Κ-άστριος) (Εικ. 15).

Η λειτουργία αυτού του διαγράμματος είναι όπως ακριβώς και του διαγράμματος Ab-An. Μοναδική διαφορά αποτελεί η ύπαρξη της καμπύλης solvus, κάτω από την οποία απομιγνύονται οι δυο άστριοι, ένας πλούσιος σε Αλβίτη και ένας πλούσιος σε Ορθόκλαστο (Εικ. 15). Αυτό το φαινόμενο δημιουργεί συχνά δομές ορατές στο μικροσκόπιο. Συγκεκριμένα εμφανίζονται παράλληλες ταινίες (λαμέλλες) ενός ορυκτού, το οποίο απομιγνύεται από το άλλο. Αν παρατηρούμε κρύσταλλο Ορθόκλαστου στον οποίο υπάρχουν λαμέλλες απόμιξης Αλβίτη, τότε ο κόκκος αυτός

είναι ένας Περθίτης και εμφανίζει περθιτική δομή. Αν παρατηρούμε κρύσταλλο Αλβίτη στον οποίο υπάρχουν λαμέλλες απόμιξης Ορθόκλαστου, τότε ο κόκκος αυτός είναι ένας Αντιπερθίτης και εμφανίζει αντιπερθιτική δομή.



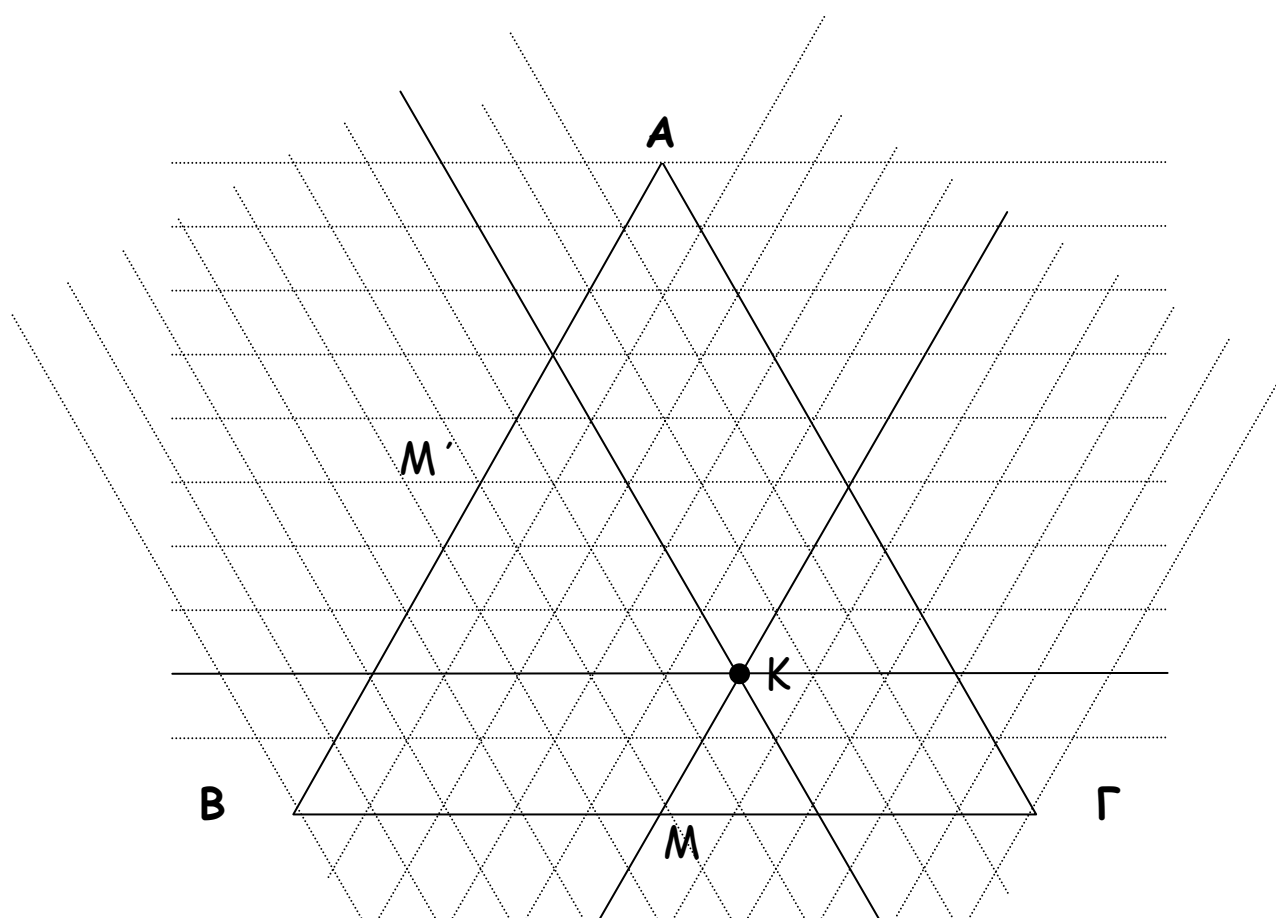
Εικ. 15. Το Διαδικό διάγραμμα του συστήματος Ορθόκλαστο-Αλβίτη (Or-Ab).

4. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ

Υπάρχουν επίσης συστήματα στα οποία συμμετέχουν 3 φάσεις και παρουσιάζονται σε διαγράμματα τριγωνικής μορφής. Τα συστήματα αυτά θα τα μελετήσετε με λεπτομέρεια σε μεγαλύτερα έτη.

Όμως εδώ θα μάθουμε πώς μπορούμε να προσδιορίσουμε τη θέση ενός σημείου πάνω σε ένα τριγωνικό διάγραμμα. Ας υποθέσουμε ότι ζητείται να προβάλουμε στο παρακάτω τριγωνικό διάγραμμα (Εικ. 16), τη θέση ενός σημείου, το οποίο αντιστοιχεί σε συστάσεις 20% Α, 30% Β και 50% Γ. Αυτό μπορεί να είναι για παράδειγμα ένα πέτρωμα, το οποίο αποτελείται από τα ορυκτά Α, Β και Γ σε αναλογία 20%, 30% και 50% αντίστοιχα.

Η αρχή είναι ότι η βάση του τριγώνου που υπάρχει απέναντι από κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε 0% του συστατικού αυτού, ενώ η κορυφή αντιστοιχεί σε ποσοστό 100%, για το συστατικό αυτό. Δηλαδή, η ευθεία ΒΓ αντιστοιχεί σε 0% για το συστατικό Α και η κορυφή Α αντιστοιχεί σε 100% του συστατικού Α. Στο προηγούμενο παράδειγμα λοιπόν φέρω μια ευθεία παράλληλη στην ευθεία ΒΓ και σε απόσταση ίση με τα 2/10 της απόστασης ΑΜ (Μ το μέσο της ΒΓ). Όλα τα σημεία της ευθείας αυτής αντιπροσωπεύουν συστάσεις σε αναλογία 20% σε συστατικό Α. Στη συνέχεια φέρω ευθεία παράλληλη στην πλευρά ΑΒ και σε απόσταση ίση με τα 5/10 της απόστασης ΓΜ' (Μ' το μέσο της ΑΒ). Όλα τα σημεία της ευθείας αυτής αντιπροσωπεύουν συστάσεις σε αναλογία 50% σε συστατικό Γ. Το σημείο τομής Κ των δυο ευθειών επομένως είναι το ζητούμενο καθότι αντιστοιχεί ταυτόχρονα σε σύσταση 20% Α και 50% Γ. Είναι προφανές ότι το ίδιο σημείο Κ, αντιστοιχεί και σε σύσταση 30% Β κι επομένως αν χαράξουμε την παράλληλη προς την ΑΓ, στην κατάλληλη απόσταση, θα διέλθει υποχρεωτικά από το σημείο αυτό.



Εικ. 16. Προβολή ενός σημείου, το οποίο αντιστοιχεί σε σύσταση 20% Α, 30% Β και 50% Γ, σε τριγωνικό διάγραμμα.