

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	59	1	287-295	Београд, децембар 1995 Belgrade, Decembre 1995
--	----	---	---------	---

УДК 548.5:549.3+549.454.2.

Оригинални иаучни рад

ПРИМЕНА СЛОБОДНИХ ПОВРШИНСКИХ ЕНЕРГИЈА КРИСТАЛА ЗА ИЗРАЧУНАВАЊЕ РЕЛАТИВНИХ ТЕМПЕРАТУРА ОБРАЗОВАЊА

ОД

Данила Бабича *

У раду се дају резултати примене слободних површинских енергија кристала (100)(111) облика за израчунавање температуре постанка. Ако се посматра равнотежна форма кристала, која је дата Gibbs–Wulfovom теоремом, и увођењем зависности слободне површинске енергије од температуре, могуће је добити изразе на основу којих се израчунава релативна температура образовања датог кристалног облика. Израчунавања су примењена на кристале пирита (FeS_2), галенита (PbS) и флуорита (CaF_2) (100)(111) облика који су постали у хидротермалном стадијуму. Применом програмског пакета "SURFER" добијене су изотерме постанка у зависности од величине хексаедарске и октаедарске пљосни.

Кључне речи: слободна површинска енергија, температура постанка, пирит, галенит, флуорит.

УВОД

Као што је познато (Babič 1982,1984) Gibbs–Wulfova теорема је применљива и на кристале већих димензија. У хидротермалном стадијуму при неким (p , T , $C, \dots$) вредностима, на равнотежну форму кристала одређеног облика могуће је применити Gibbs–Wulfovu теорему. Равнотежна форма кристала у току раста, је она форма која има минималну слободну површинску енергију при некој константној запремини кристала, односно

$$E_{\text{пов}} = \sum \gamma_j P_j = \min. \quad (1); \text{ где је}$$

$V_k = \text{const.}$

γ_j – слободна површинска енергија j -те (hkl) пљосни,

P_j – површина j -те (hkl) пљосни.

Применом Gibbs–Wulfove теореме на кристале пирита, галенита и флуорита (100)(111) облика (сл. 1), добијамо да је

* Рударско–геолошки факултет, Институт за МКПГ, Ђушина 7, 11000 Београд.

$$X = \left[\frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}\gamma_{(111)}}{2\gamma_{(100)}} \right] Y \quad (2); \text{ где је}$$

X – величина октаедарске пљосни,

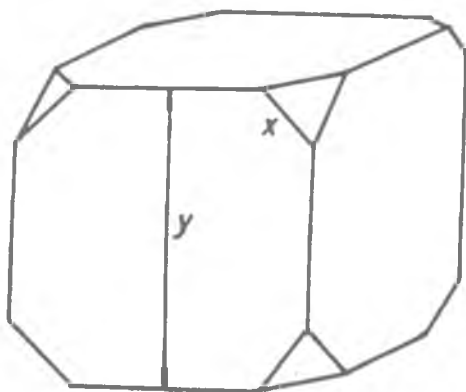
Y – величина хексаедарске пљосни

$\gamma_{(111)}$ – површинска енергија (111) пљосни

$\gamma_{(100)}$ – површинска енергија (100) пљосни

Према томе, величина октаедарске пљосни је функција од $\beta (\beta = \gamma_{(111)}/\gamma_{(100)})$ и величине хексаедарске пљосни, односно

$$X = f(\beta, Y) \quad (3).$$



Сл. 1 Кристал (100)(111) облика.

Fig.1 Krystal (100)(111) form.

ЗАВИСНОСТ $\gamma_{(hkl)}$ ОД ТЕМПЕРАТУРЕ

Зависност површинске енергије пљосни од температуре може се дати следећим изразом (Babič 1976)

$$\gamma_{(hkl)} = (T_k - T)^n \quad (4), \text{ где је}$$

T_k – критична температура образовања дате минералне врсте,

T – температура, и

n – експонент који се може одредити.

Ако познајемо вредности за $\gamma_{(hkl)}$ које могу бити израчунате применом различитих метода, као и вредности T_k могуће је израчунати зависност $\gamma_{(hkl)} = f(T)$ примењујући израз (4).

ЗАВИСНОСТ $\gamma_{(hkl)}$ КОД ПИРИТА, ГАЛЕНИТА И ФЛУОРИТА ОД ТЕМПЕРАТУРЕ

Код пирита $\gamma_{(111)}=4733 \text{ erg/cm}^2$; $\gamma_{(100)}=3155 \text{ erg/cm}^2$ при чему је зависност од температуре следећег облика (Babič 1984)

$$\begin{aligned}\gamma_{(100)} &= (T_k - T)^{1,225} = (1014 - T)^{1,225} \\ \gamma_{(111)} &= (T_k - T)^{1,287} = (1014 - T)^{1,287}\end{aligned}\quad (5)$$

где је $T_k=741^\circ\text{C}=1014 \text{ K}$ у систему Fe-S

За галенит израчунате вредности за међуфазне енергије износе: $\gamma_{(100)}=1707 \text{ erg/cm}^2$; $\gamma_{(111)}=2563 \text{ erg/cm}^2$ (Babič 1993). Како је критична температура образовања галенита $716^\circ\text{C}=989 \text{ K}$ (Brett, Kullerud 1967), за зависност површинске енергије од температуре добијамо

$$\begin{aligned}\gamma_{(100)} &= (T_k - T)^{1,137} = (989 - T)^{1,137} \\ \gamma_{(111)} &= (T_k - T)^{1,199} = (989 - T)^{1,199}\end{aligned}\quad (6)$$

У таб. 1 дате су вредности $\gamma_{(100)}$ и $\gamma_{(111)}$ код галенита у зависности од температуре.

Табела 1. Вредности $\gamma_{(100)}$, $\gamma_{(111)}$ галенита у зависности од температуре

Table 1. The values of $\gamma_{(100)}$, $\gamma_{(111)}$ of galenite in function on T

T K	$\gamma_{(100)} \text{ erg/cm}^2$	$\gamma_{(111)} \text{ erg/cm}^2$
373	1485	2211
473	1214	1788
573	950	1381
673	695	993
773	451	629
873	222	298
973	23	27
989	0	0

Табела 2. Вредности $\gamma_{(100)}$, $\gamma_{(111)}$ флуорита у зависности од температуре

Table 2. The values of $\gamma_{(100)}$, $\gamma_{(111)}$ of fluorite in function on T

T K	$\gamma_{(100)} \text{ erg/cm}^2$	$\gamma_{(111)} \text{ erg/cm}^2$
323	279	391
373	205	283
398	169	231
423	133	179
448	98	129
473	63	82
498	30	37
523	0	0

За флуорит $\gamma_{(100)}=318 \text{ erg/cm}^2$, $\gamma_{(111)}=450 \text{ erg/cm}^2$ (Gillman 1960). Како је критична температура образовања флуорита око $250^\circ\text{C}=523 \text{ K}$, то за зависност међуфазне енергије плосни (100) и (111) од температуре добијамо

$$\begin{aligned}\gamma_{(100)} &= (T_k - T)^{1,063} = (523 - T)^{1,063} \\ \gamma_{(111)} &= (T_k - T)^{1,127} = (523 - T)^{1,127}\end{aligned}\quad (7)$$

Израчунате вредности за $\gamma_{(100)}$, $\gamma_{(111)}$ код флуорита дате су у Таб. 2.

ИЗРАЧУНАВАЊЕ РЕЛАТИВНИХ ТЕМПЕРАТУРА ОБРАЗОВАЊА КРИСТАЛА ПИРИТА, ГАЛЕНИТА И ФЛУОРИТА (100)(111) ФОРМИ

Како познајемо зависност међуфазних енергија код пирита, галенита и флуорита од температуре, изразе за величину октаедарске пљосни код пирита, галенита и флуорита можемо написати у облику

$$\begin{aligned} \text{за пирит } X &= (3/2 - \sqrt{3}/2 (T_k - T)^{0,062}) Y \\ \text{за галенит } X &= (3/2 - \sqrt{3}/2 (T_k - T)^{0,062}) Y \\ \text{за флуорит } X &= (3/2 - \sqrt{3}/2 (T_k - T)^{0,064}) Y \end{aligned} \quad (8);$$

одакле је

$$\begin{aligned} \text{за пирит и галенит } (T_k - T)^{0,062} &= (2X - 3Y) / -\sqrt{3} Y \\ \text{за флуорит } (T_k - T)^{0,064} &= (2X - 3Y) / -\sqrt{3} Y \end{aligned} \quad (9)$$

Пирит, галенит и флуорит се у различитим хидротермалним парагенезама могу често јавити у кристалима (100)(111) облика. За израчунавање релативних температура образовања, употребљени су кристали пирита и галенита (100)(111) форми из Рб, Zn лежишта Сребреница који су раније скупљени теренским радом. Пирит и галенит се парагенетски јављају заједно са сфалеритом и деформисаним кристалима сидерита (Okil) форми.

Кристали флуорита за израчунавање релативних температура образовања, (100)(111) форми скупљени су у Рб, Zn лежишту Равнаја. Број кристала је нешто смањен, јер у лежишту доминира (100) облик кристала.

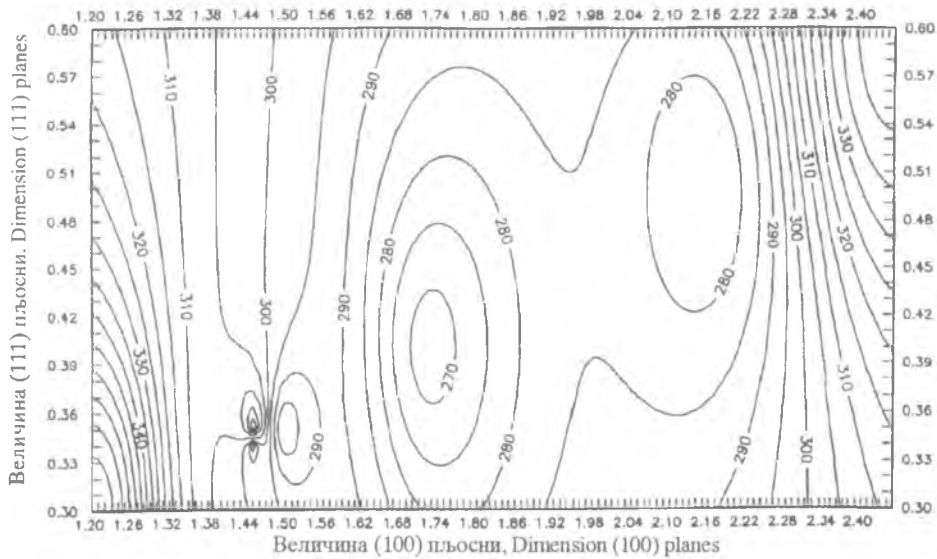
Сваком кристалу су под бинокуларном лупом уз употребу микрометарског окулар мерене величине октаедарске и хексаедарске пљосни. Резултати одређивања релативних температура образовања код пирита, галенита и флуорита дати су у Таб. 3.

Табела 3. Израчунате релативне температуре постанка кристала пирита, галенита и флуорита (100)(111) облика.

Table 3. Calculated relative values of the origin temperature of pyrite, galenite and fluorite crystall (100)(111) forms.

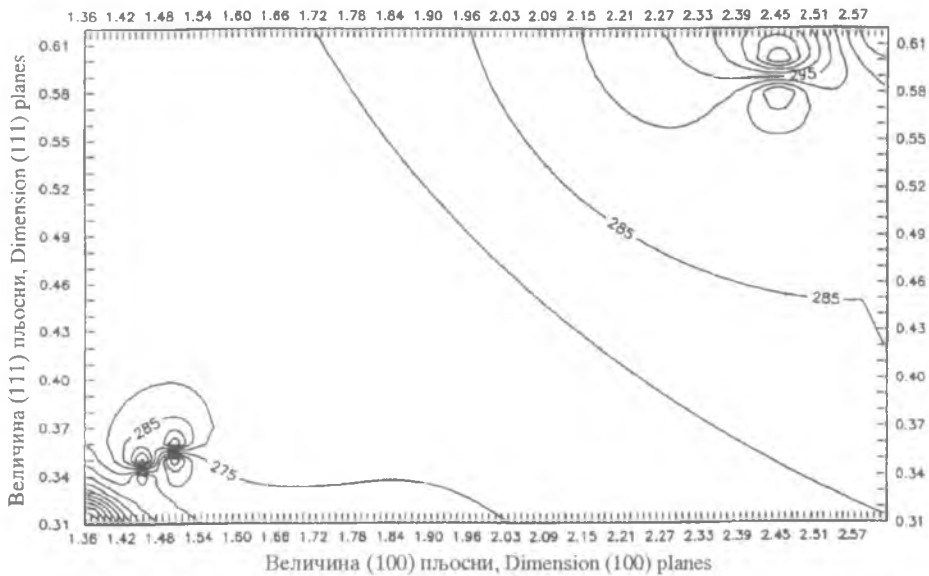
Пирит (Pyrite)			Галенит (Galenite)			Флуорит (Fluorite)		
X	Y	T°C	X	Y	T°C	X	Y	T°C
0,30	1,20	369	0,60	2,45	319	0,36	0,93	200
0,35	1,45	326	0,34	1,45	262	0,40	0,93	223
0,35	1,50	281	0,35	1,45	302	0,35	0,95	185
0,34	1,45	287	0,31	1,36	223	0,35	0,93	192
0,40	1,73	268	0,62	2,62	276	0,55	1,43	198
0,50	2,15	276	0,35	1,50	256			
0,60	2,45	344	0,36	1,50	299			
			0,38	1,60	279			

Резултати дати у Таб. 3, применом програма "SURFER" коришћени су за цртање изотерми постанка кристала пирита, галенита и флуорита (100)(111)



Сл. 2. Изотерме образовања пирита (100)(111) форме у зависности од X и Y.

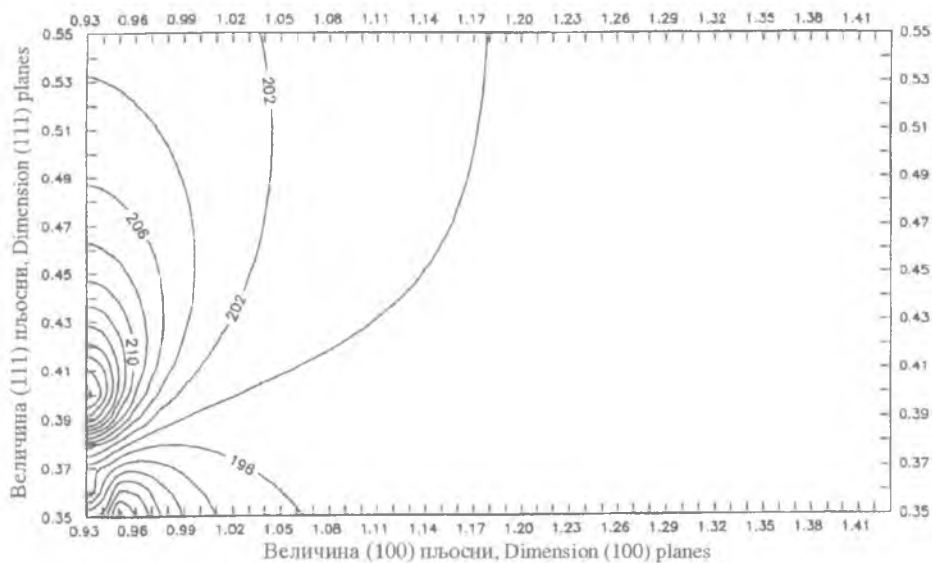
Fig. 2. The origin isotherms for pyrite crystal (100)(111) form in dependance on X and Y.



Сл. 3. Изотерме образовања галенита (100)(111) форме у зависности од X и Y.

Fig. 3. The origin isotherms for galenite crystal (100)(111) form in dependance on X and Y.

форми. На сл. 2 дат је графички ириказ изотерми образовања кристала пирита (100)(111) форми, у зависности од величине хексаедарске и октаедарске пљосни. Дијаграм на сл. 2 може се користити и за одређивање релативних температура образовања и кристала пирита (100)(111) облика из других лежишта и минерализација.



Сл. 4. Изотерме образовања флуорита (100)(111) форме у зависности од X и Y
Fig. 4. The origin isotherms of the fluorite crystal (100)(111) form in dependance on X and Y

На сл. 3, 4 дате су изотерме образовања галенита и флуорита такође (100)(111) форми у зависности од величине хексаедарске и октаедарске пљосни. И ови дијаграми се могу користити за одређивање релативних температура образовања кристала галенита и флуорита (100)(111) форми.

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	59	1	287-295	Београд, децембар 1995 Belgrade, Decembre 1995
--	----	---	---------	---

UDC 548.5:549.3+549.454.2.

Original scientific paper

APPLICATION THE SURFACE FREE ENERGY OF CRYSTALL FORM FOR CALCULATION THE RELATIVE ORIGIN TEMPERATURE

by

Danilo Babič*

In paper are presented results of the application surface free energy of the (100)(111) form, for calculation the relative origin temperature. Calculation are applicated for (100)(111) crystall form beside pyrite, galenite and fluorite crystall.

Key words: Surface free energy, origin temperatures, pyrite, galenite, fluorite.

INTRODUCTION

As is know (Babič 1982, 1984), application of Gibbs–Wulf's theorem is possible on larger crystall. The equilibrium form of the crystall for some (p, T, C,...) values in the hydrothermal solution is given with

$$\begin{aligned} E_{svr} = \sum \gamma_j P_j = \text{minimum} \\ V_k = \text{const.} \end{aligned} \quad (1); \text{ where is}$$

γ_j – the surface free energy of the j – planes

P_j – the surface of j – planes

V_k – crystall volume.

Applying Gibbs–Wulf's theorem on the pyrite, galenite and fluorite crystall (100)(111) form (Fig. 1) we obtain

$$X = \left[\frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}\gamma_{(111)}}{2\gamma_{(100)}} \right] Y \quad (2); \text{ where is}$$

X – dimension of the (111) planes

Y – dimension of the (100) planes

$\gamma_{(111)}$ – surface free energy of the (111) planes

$\gamma_{(100)}$ – surface free energy of the (100) planes.

Accordingly, the dimension of (111) planes is function on β ($\beta = \gamma_{(111)}/\gamma_{(100)}$), and the dimension of (100) planes in case of the crystall growth, respectively

$$X = f(\beta, Y) \quad (3)$$

DEPENDANCE SURFACE FREE ENERGY ON THE TEMPERATURE

Dependence surface free energies of the (hkl) planes on temperature, may be given (Babič, 1976) with

$$\gamma_{(hkl)} = (T_k - T)^n \quad (4), \text{ where}$$

T_k - is the critical temperature of origin

T - is the temperature

If known values of the $g_{(hkl)}$ which are calculated based on the different model, and if known values for T_k then is possible calculation of the $\gamma_{(hkl)} = f(T)$ applying Eqs (4).

DEPENDANCE $\gamma_{(hkl)}$ AT PYRITE, GALENITE AND FLUORITE CRYSTALL FROM TEMPERATURE

For pyrite crystall (Babič 1984) $\gamma_{(111)} = 4733 \text{ erg/cm}^2$, $\gamma_{(100)} = 3155 \text{ erg/cm}^2$, and

$$\begin{aligned} \gamma_{(111)} &= (T_k - T)^{1,287} = (1014 - T)^{1,287} \\ \gamma_{(100)} &= (T_k - T)^{1,225} = (1014 - T)^{1,225} \end{aligned} \quad (5)$$

where $T_k = 741^\circ\text{C} = 1014 \text{ K}$ in the Fe-S system.

For galenite (Babič 1993) $\gamma_{(111)} = 2563 \text{ erg/cm}^2$; $\gamma_{(100)} = 1707 \text{ erg/cm}^2$. Critical temperature for galenite is $716^\circ\text{C} = 989 \text{ K}$ (Brett & Kullerud, 1967) and for dependence of the surface free energies on T , we have

$$\begin{aligned} \gamma_{(111)} &= (T_k - T)^{1,199} = (989 - T)^{1,199} \\ \gamma_{(100)} &= (T_k - T)^{1,137} = (989 - T)^{1,137} \end{aligned} \quad (6)$$

In Tab.1 are given the values of the $\gamma_{(111)}$, $\gamma_{(100)}$ in dependence on T .

For fluorite $\gamma_{(111)} = 450 \text{ erg/cm}^2$, $\gamma_{(100)} = 318 \text{ erg/cm}^2$ (Gillman, 1960). The critical temperature for fluorite is about $250^\circ\text{C} = 523 \text{ K}$, and for dependence surface free energy on temperature, we have

$$\begin{aligned} \gamma_{(111)} &= (T_k - T)^{1,127} = (523 - T)^{1,227} \\ \gamma_{(100)} &= (T_k - T)^{1,063} = (523 - T)^{1,063} \end{aligned} \quad (7)$$

In Tab. 2 are given calculated values for fluorite crystall in dependence on T .

CALCULATION OF THE ORIGIN TEMPERATURE FOR PYRITE, GALENITE AND FLUORITE CRYSTALL (100)(111) FORM

Pyrite, galenite and fluorite in different hydrothermal paragenesis have often crystall (100)(111) forms. How we know dependence the surface free energies on the

temperature for pyrite, galenite and fluorite crystall, we can write

for pyrite and galenite $X = (3/2 - \sqrt{3/2}(T_k - T)^{0.062})Y$

for fluorite $X = (3/2 - \sqrt{3/2}(T_k - T)^{0.064})Y$ (8)

From (8) we have for pyrite and galenite crystall (100)(111) form:

for pyrite $(1014 - T)^{0.062} = (2X - 3Y)/(-\sqrt{3}Y)$ (9)

for galenite $(989 - T)^{0.062} = (2X - 3Y)/(-\sqrt{3}Y)$ (10)

and for fluorite crystall (100)(111) form $(523 - T)^{0.064} = (2X - 3Y)/(-\sqrt{3}Y)$ (11).

Eqs. (9), (10) and (11) may be used for calculation the relative origin temperature of pyrite, galenite and fluorite crystall (100)(111) form, if we know dimension of the (111) and (100) planes. For calculation the relative origin temperature we are used pyrite and galenite crystall from Pb, Zn weins (Srebrenica), where pyrite and galenite crystall are in paragenesis with siderite crystals deformed (Okil) form. Fluorite are from Pb, Zn deposit Ravnaja.

Under binocular lupe, with micrometer ocular, we are measured X and Y dimensions of the crystall. The calculated relative origin temperature for pyrite, galenite and fluorite crystall (100)(111) form based on Eqs. (9), (10) and (11) are presented in Tab.3.

The values given in Tab. 3 application computer program "SURFER" are used to plot the relative origin isotherms for pyrite galenite and fluorite crystall (100)(111) form. Fig. 2, 3 and 4 show a plot the relative origin isotherms for pyrite, galenite and fluorite crustall (100)(111) form.

Diagrams at Fig. 2, 3 and 4 may be used for determination the relative origin temperature and other pyrite, galenite and fluorite crystall with different dimensions of the X and Y.

Translated by the author

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Babič D., 1976: Kristalomorfologija pirita i njen genetski značaj.- Magistarski rad, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd
- Babič D., 1982: Some aspects on the hydrothermal crystallisation of FeS_2 (Pyrite).-Neu. Jah. Mineral. Mh.,12, 551-557.
- Babič D., 1984: Teorijsko i eksperimentalno modeliranje postanka kristala pirita u hidrotermalnom stadijumu - Doktorska disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd
- Бабић Д. (=Babič), 1993: Поверхинска енергија галенита.- Геол. ан. Балк. пол., 57, Београд. (у штампи)
- Brett P.R. & Kullerud G., 1967: The Fe-Pb-S system.- Eco. geolo., 62, 614-631.
- Gillman J. J., 1960: Surface free energies of CaF_2 - Jou. Appl. Phys., 2208-2214.