

Rozprawa doktorska

**ZMIENNOŚĆ WŁAŚCIWOŚCI TERMODYNAMICZNYCH ROZTWORÓW
STAŁYCH MINERALÓW Z SZEREGÓW PIROMORFIT-WANADYNYT
ORAZ MIMETYT-WANADYNYT**

Urszula Solecka

Streszczenie

Celem rozprawy doktorskiej jest synteza apatytów: piromorfitu $Pb_5(PO_4)_3Cl$, mimetytu $Pb_5(AsO_4)_3Cl$, wanadynitu $Pb_5(VO_4)_3Cl$ i roztworów stałych szeregów piromorfit-wanadynit $Pb_5(PO_4)_3Cl-Pb_5(VO_4)_3Cl$ oraz mimetyt-wanadynit $Pb_5(AsO_4)_3Cl-Pb_5(VO_4)_3Cl$, a następnie eksperymentalne określenie ich właściwości termodynamicznych takich jak współczynnik rozpuszczalności K_{sp} , entalpia tworzenia ΔH_f , energia swobodna Gibbsa tworzenia ΔG_f , entropia ΔS oraz ciepło właściwe C_p . Zbadanie możliwości tworzenia się roztworów stałych szeregów piromorfit-wanadynit i mimetyt-wanadynit oraz określenie ich właściwości termodynamicznych pozwoliło na rozszerzenie wiedzy na temat procesów i przemian tych minerałów w środowisku naturalnym.

Stwierdzono, że piromorfit, mimetyt i wanadynit oraz roztwory stałe szeregów piromorfit-wanadynit i mimetyt-wanadynit mogą krystalizować z niskotemperaturowych roztworów wodnych, czyli w warunkach zbliżonych do hipergenicznych. Szeregi piromorfit-wanadynit i mimetyt-wanadynit są szeregami izomorficznymi ciągłymi, zaś podstawienia izomorficzne w strukturze apatytów w tych szeregach powodują systematyczne zmiany w ich właściwościach termodynamicznych. Zmienności termodynamiczne badanych faz można powiązać z prawidłowościami zmian ich struktury i chemizmu. W niniejszej pracy oparto się na laboratoryjnych eksperymentach (syntezy, eksperymenty rozpuszczania) oraz analizach instrumentalnych ciał stałych i roztworów. Otrzymane podczas syntez fazy stałe scharakteryzowano przy użyciu analizy rentgenograficznej metody prozkowej XRD, skaningowej mikroskopii elektronowej SEM z mikroanalizą EDS, spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni FTIR oraz spektroskopii ramanowskiej. Roztwory wodne scharakteryzowano przy użyciu atomowej spektroskopii absorpcyjnej oraz spektrofotometrii UV-Vis.

Syntetyczne osady zidentyfikowano metodą XRD jako piromorfit, mimetyt, wanadynit oraz ich roztwory stałe. Piki dyfrakcyjne roztworów stałych systematycznie przesuwały się w wyniku zastępowania PO_4 przez VO_4 i AsO_4 przez VO_4 . Zaobserwowano również systematyczne zmiany parametrów komórki elementarnej w zależności od składu

chemicznego próbki. Taka sytuacja wskazuje na równoważną pozycję tetraedrów TO_4 w strukturze apatytów ołowiowych. Obserwacje dokonane przy pomocy SEM pokazują, że dla obydwu szeregów osad wytrącił się głównie w postaci heksagonalnych pryzm, zaś wielkość ziaren nie przekroczyła $1\ \mu\text{m}$. Dla roztworów stałych szeregu piromorfit-wanadynit, na widmach MIR zaobserwowano zarówno pasma pochodzące od drgań realizowanych w tetraedrze PO_4 jak i drgań w tetraedrze VO_4 . Dla roztworów stałych szeregu mimetyt-wanadynit, widma z podczerwieni również mają mieszany charakter. Na widmach Ramana roztworów stałych szeregu piromorfit-wanadynit zaobserwowano pasma charakterystyczne dla drgań w tetraedrach PO_4 i VO_4 . Podobna sytuacja zachodzi w przypadku roztworów stałych szeregów mimetyt-wanadynit. Na widmach można zaobserwować pasma charakterystyczne dla drgań w tetraedrach AsO_4 i VO_4 . Widma Ramana i w zakresie środkowej podczerwieni MIR pozwoliły zaobserwować przesuwanie się pasm spowodowane przez podstawienia. Pozycja pasm badanych faz różni się w zależności od stosunku $P/(P+V)$ oraz $As/(As+V)$ w strukturze ciała stałego. Jest to spowodowane różnicami w masach atomowych zastępujących się anionów.

Właściwości termodynamiczne piromorfitu, mimetytu, wanadynitu oraz roztworów stałych szeregów piromorfit-wanadynit i mimetyt-wanadynit zostały obliczone w oparciu o wyniki eksperymentów rozpuszczania. Rozpuszczanie piromorfitu oraz mimetytu było kongruentne. Wanadynit oraz pozostałe fazy z szeregów piromorfit-wanadynit oraz mimetyt-wanadynit rozpuszczały się niekongruentnie. W trakcie rozpuszczania badanych minerałów z roztworu wytrącał się chervetyt $Pb_2V_2O_7$. Pomimo to udało się obliczyć stałe rozpuszczalności wszystkich badanych faz. Wszystkie obliczenia były przeprowadzone dla stanu równowagi pomiędzy osadem a roztworem. Porównanie $\log K_{sp}$ piromorfitu, mimetytu oraz wanadynitu pokazało, że wanadynit jest słabiej rozpuszczalny niż piromorfit i mimetyt. W szeregach piromorfit-wanadynit oraz mimetyt-wanadynit wartość K_{sp} dla roztworów stałych wzrastają liniowo wraz ze wzrostem zawartości P lub As w strukturze apatytu. Zauważono także, że rozpuszczalność roztworów stałych szeregów piromorfit-wanadynit oraz mimetyt-wanadynit wzrasta wraz ze zmniejszającym się pH oraz wzrostem temperatury, zaś skład chemiczny ciała stałego ma bardzo duży wpływ na stałą rozpuszczalności. Stałe termodynamiczne takie jak entalpia ΔH_f , energia swobodna Gibbsa ΔG_f , entropia ΔS i ciepło właściwe C_p określono stosując model krzywoliniowy $\log K_{sp}$ od temperatury wg krzywej regresji ($\log K_{sp} = A - B/T + D \log T$). Zmienność powyższych stałych termodynamicznych w obrębie obydwu szeregów była nieliniowa.