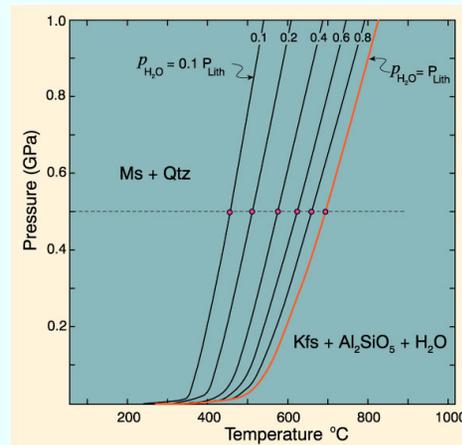
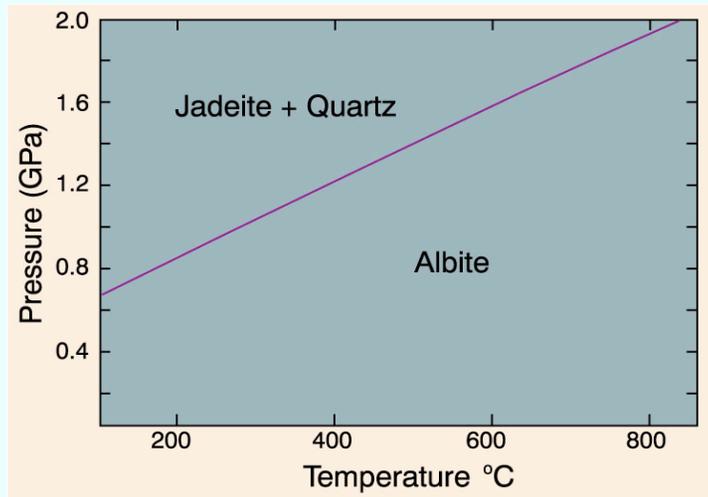
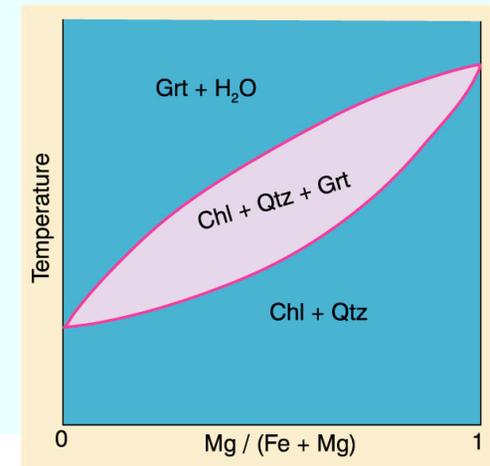


# 5. Reazioni metamorfiche



*Figs after Winter (2001)*



[http://serc.carleton.edu/research\\_education/equilibria/reactioncurves.html](http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/reactioncurves.html)  
[http://serc.carleton.edu/research\\_education/equilibria/simplephasediagrams.html](http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/simplephasediagrams.html)

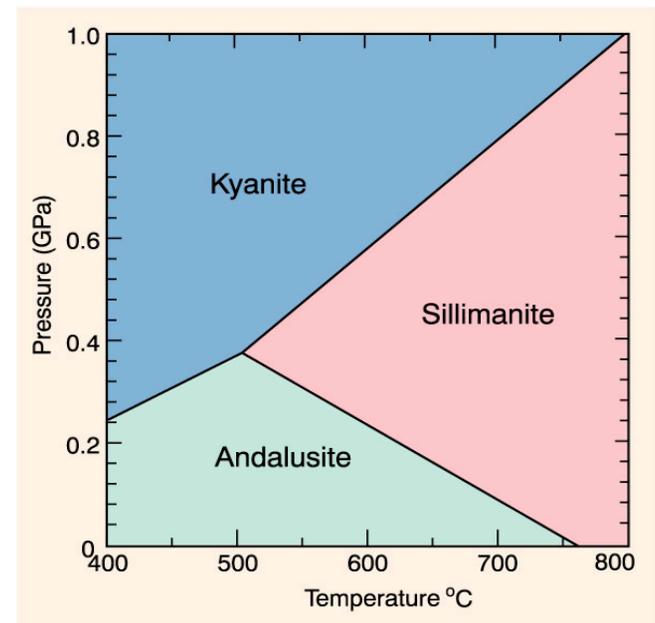
## Reazioni solido – solido

Non sono influenzate direttamente dalla fase fluida (funzione cinetica e catalitica)

### (i) Trasformazioni polimorfe

$\text{SiO}_2$ , C,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  etc

➤ La posizione delle curve di equilibrio nel piano P-T è indipendente da Xroccia



Standard phase diagrams are graphical representations of the equilibrium relationships between minerals (or others phases). These relationships are governed by the laws of thermodynamics. Standard phase diagrams show how phases or phase assemblages change as a function of temperature, pressure, phase composition, or combinations of these variables.



## (ii) Reazioni legate a soluzioni solide

### La composizione delle fasi varia in $f(P,T)$

(es.: al crescere di  $T$  i Pl diventano ricchi in Ca e Al, gli Anf ricchi in Al, etc.)

◆ Nelle **eclogiti** è presente un px (onfacite)  ${}^8(\text{Ca,Na})^6(\text{Mg,Al})^4\text{Si}_2\text{O}_6$  che è una soluzione solida tra Jd, Di e Acm. Il contenuto in mol giadeitica è  $f(P) \rightarrow$  **indicatore geobarometrico**

◆ Le variazioni di composizione che avvengono in minerali soluzioni solide con solubilità limitata al diminuire di  $T$  (**reazioni di solvus**: es. Ms-Pg; Cc-Dol; Opx-Cpx) possono essere utilizzate come **geotermometri**

### (iii) Reazioni di scambio ionico

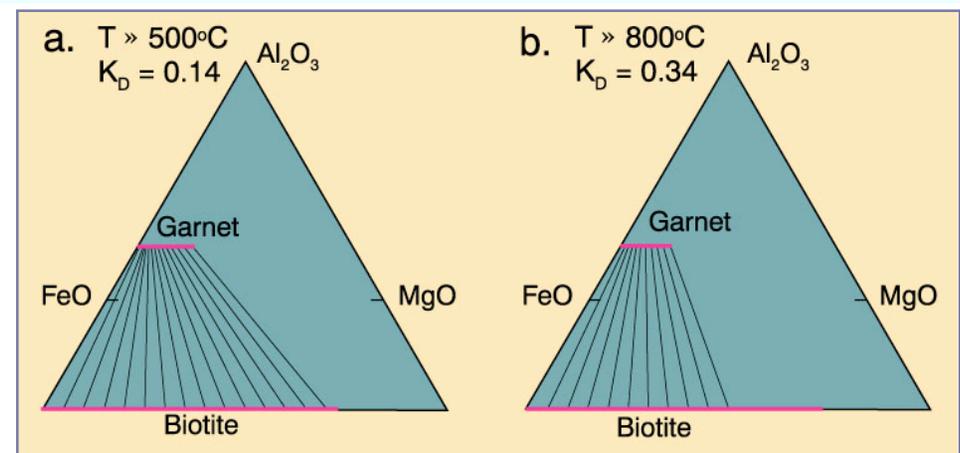
Scambio di componenti tra minerali coesistenti senza modificare le quantità modali delle fasi

esempio: scambio Fe-Mg tra grt e bt vs. T



scambio Fe-Mg tra grt e bt vs. T:  
 indicatore *geotermometrico*

(after Winter, 2001)



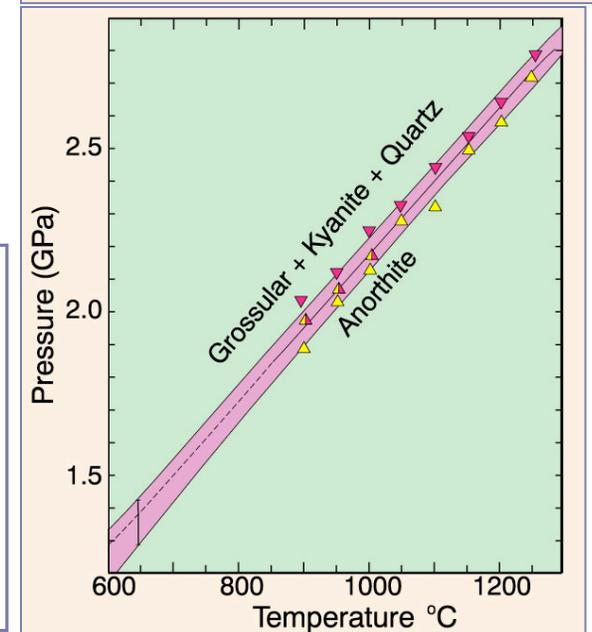
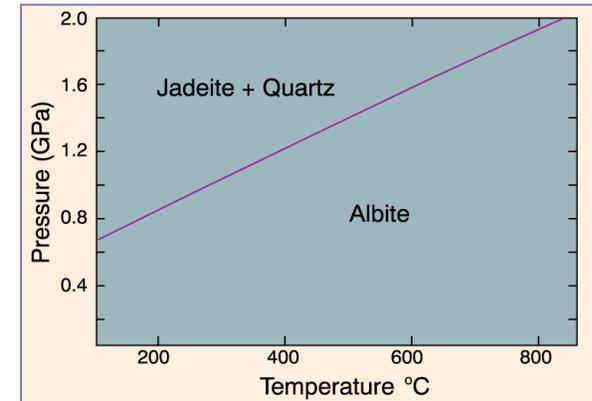
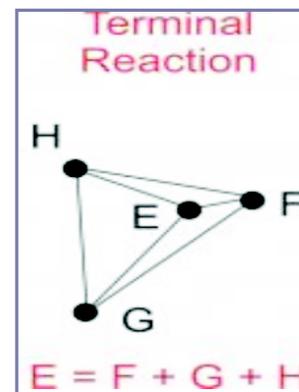
## (iv) Reazioni “net-transfer” discontinue/continue

Instabilità dell'associazione mineralogica al variare delle condizioni P-T: reazione con trasferimento di componenti dai reagenti ai prodotti.

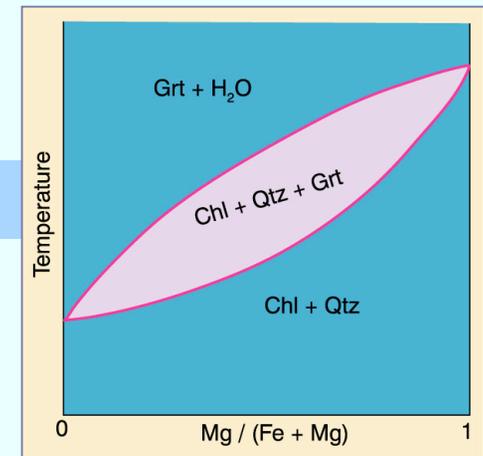
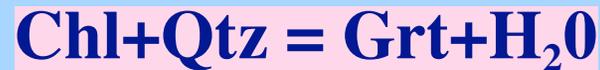
es. reazioni di destabilizzazione dei **PI**



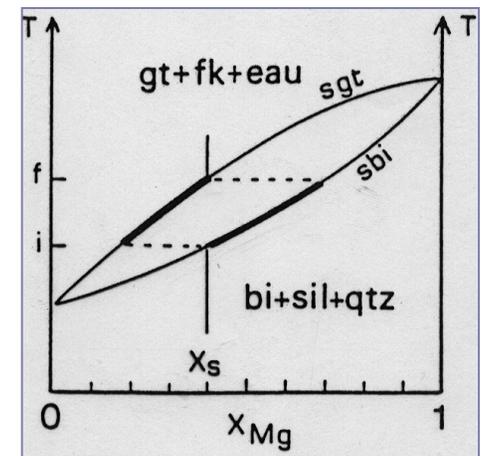
✚ si tratta di due *reazioni discontinue* (V=1) *terminali* (scomparsa/comparsa di una fase) che possono essere utilizzate come *indicatori geobarometrici*



## Reazioni net-transfer continue



**+** *reazioni continue* ( $V > 1$ ): al variare delle condizioni P-T, variano le quantità modali e cambiano le composizioni di Chl-Grt e Grt-Bt coesistenti



✚ Le **curve di equilibrio** nello spazio P-T delle reazioni *sol-sol* sono rappresentate da **rette** la cui *pendenza\** (positiva/negativa) può essere stimata mediante l'equ. di Clausius-Clapeyron

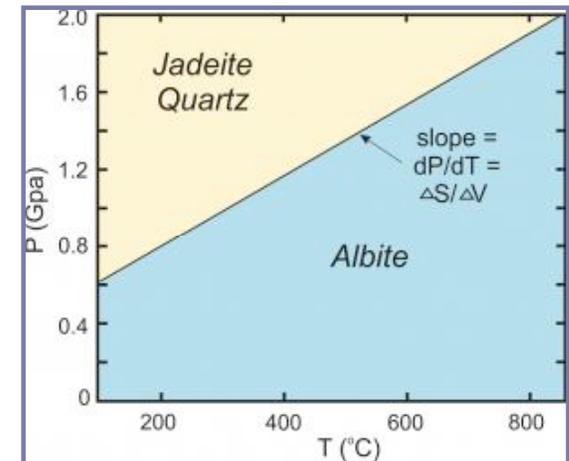
In un sistema di  $X=\text{cost}$ ,  $G = f(P, T)$

$$dG = VdP - SdT$$

All'equilibrio  $dG_p = dG_r$

$$V_p dP - S_p dT = V_r dP - S_r dT$$

$$(V_p - V_r) dP = (S_p - S_r) dT$$



$$dP/dT = (S_p - S_r) / (V_p - V_r) = \Delta S / \Delta V \cong \text{cost}$$

\* $dP/dT > 0$ : pendenza positiva;  $dP/dT < 0$ : pendenza negativa

## Esempio: reazione $Ab = Jd + Qtz$

reagenti

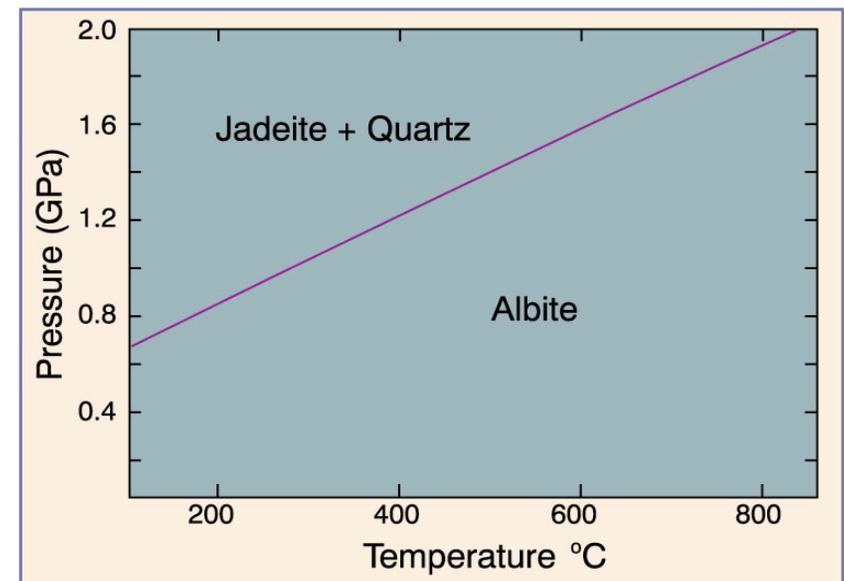
prodotti

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{P}} - \Delta G_{\text{R}} = G_{\text{Jd}} + G_{\text{Qtz}} - G_{\text{Ab}}; \text{ all'equilibrio } \Delta G_{\text{r}} = 0$$

- Possibilità di calcolare il gradiente della curva di reazione mediante l'equ. Di Clausius-Clapeyron, noti i valori di  $\Delta S$  e  $\Delta V$
- E' possibile tracciare la curva di equilibrio nel piano P-T, utilizzando l'equ.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + (P-1)\Delta V$$

(nell'ipotesi che Ab e Jd siano fasi pure)





## + Reazioni solido = solido+fluido

Curve di reazione e influenza della  $X_{Fl}$  sulla stabilità dei minerali

Coinvolgono una fase fluida come prodotto o reagente

### *Reazioni di deidratazione/decarbonatazione*



Esempi: reazione  $Tlc = 3En + 1Qtz + H_2O$   
reazione  $Cc + Qtz = Wo + CO_2$

Reazioni solido-solido+fluido

La pendenza della tg alla curva di reazione in ogni punto è data dall' equ. di Clausius-Clapeyron

$$dP/dT = \Delta S_r / \Delta V_r$$

Essendo  $\Delta S_r > 0$

*la curvatura della curva di equilibrio è f( $\Delta V_r$ )*

Bucher & Frey, 1994)

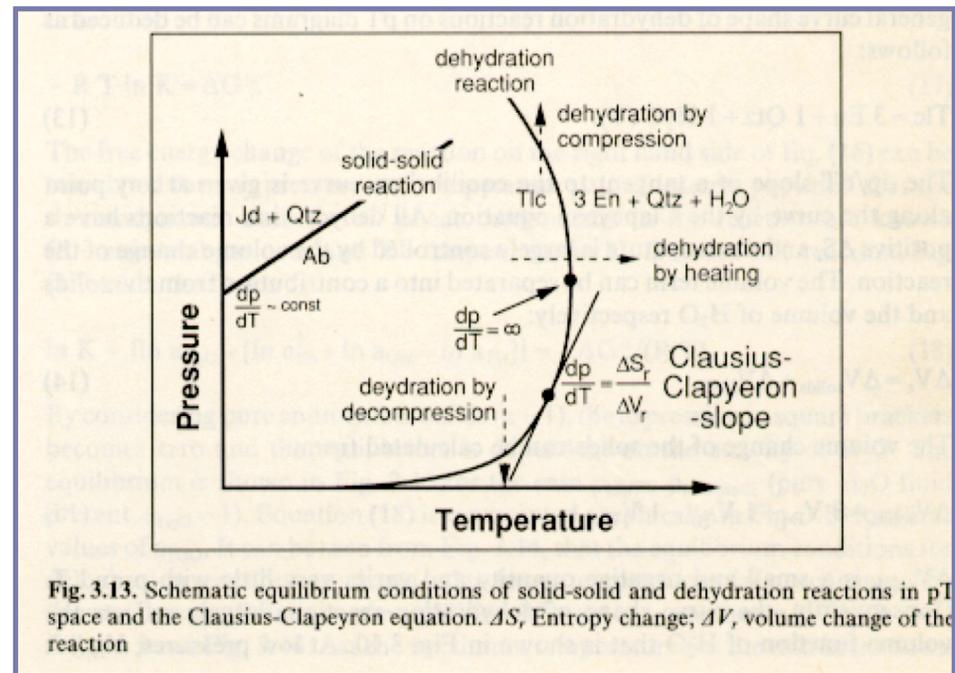


Fig. 3.13. Schematic equilibrium conditions of solid-solid and dehydration reactions in p-T space and the Clausius-Clapeyron equation.  $\Delta S$ , Entropy change;  $\Delta V$ , volume change of the reaction

$$\Delta V_r = \Delta V_s + \Delta V_{H_2O}$$

$$\Delta V_s = 3V_{en} + 1V_{qtz} - 1V_{tlc} \text{ (quantità piccola e negativa)}$$

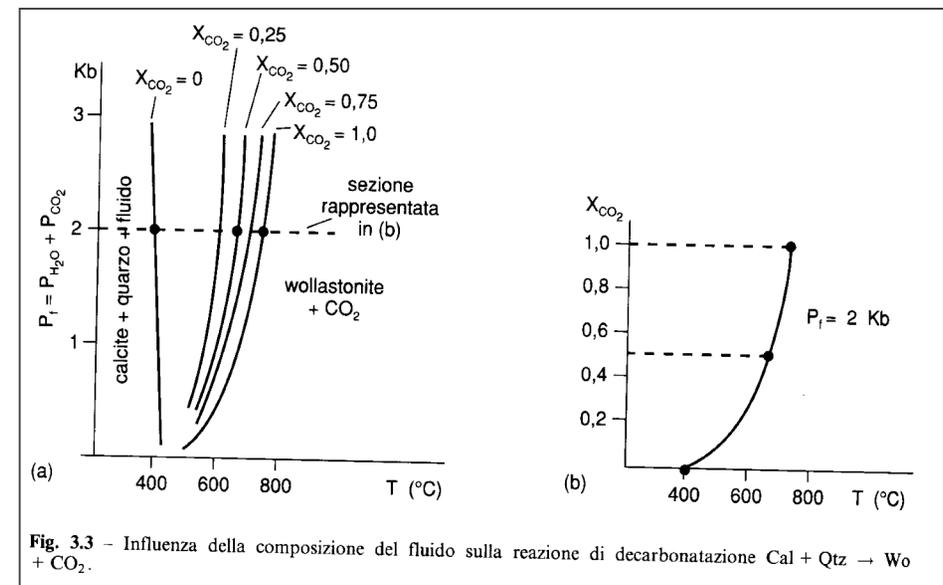
⇒ *la pendenza della curva di deidratazione riflette la  $\Delta V_{H_2O}$  vs P*

**Reazioni solido-solido+fluido**

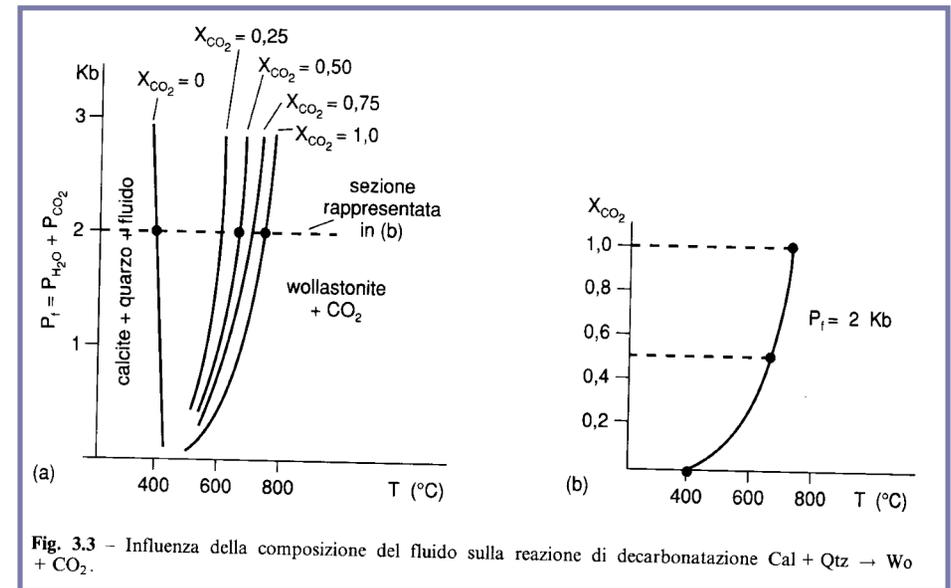
In presenza di una *fase fluida multicomponente* ( $H_2O + CO_2$ ), la  $T_r = f(X_{CO_2})$

⇒ *Equilibri bivarianti* dipendenti da P, T,  $X_{H_2O/CO_2}$  rappresentati da una superficie complessa nello spazio P-T- $X_{CO_2}$  (cf. Fig. 10.5 in Philpotts, 1990)

✓ Per mostrare l'effetto della composizione della fase fluida si ricorre a diagrammi di fase isobari/isotermi T/P- $X_{H_2O/CO_2}$  (Greenwood, 1962)



## Reazioni solido-solido+fluido



(D'Amico et al., 1987)

## ● Implicazioni petrologiche

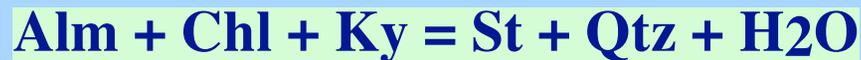
➤ Sia nelle stime di  $T$  che nel rilevamento (*mapping*) dell'isograda “**Wo-in**” è necessario tenere conto della composizione della fase fluida (sistema aperto)

## Reazioni discontinue/continue vs. chemografia

### ◆ Reazioni discontinue ( $V = 1$ )

- *comparsa o scomparsa di un nuovo minerale*
- *variazione della topologia nei diagrammi chemografici*

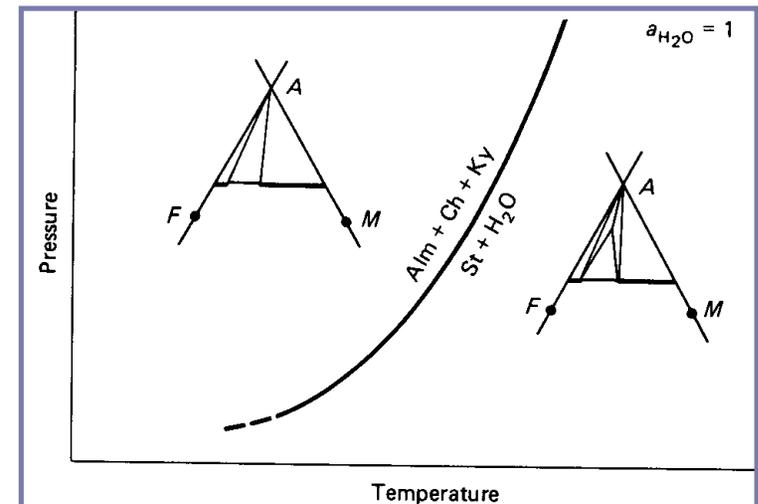
### *Esempio*



reazione discontinua terminale

- In un diagramma P-T avremo una **curva di equilibrio univariante** (nel caso di *fasi pure*) che separa le due associazioni mineralogiche

- Alla Treazione da questi 3 minerali si forma la St, dando luogo a 3 nuovi triangoli delle fasi: Alm+St+Ky; Ky+St+Chl; Alm+St+Chl (Philpotts, 1990)

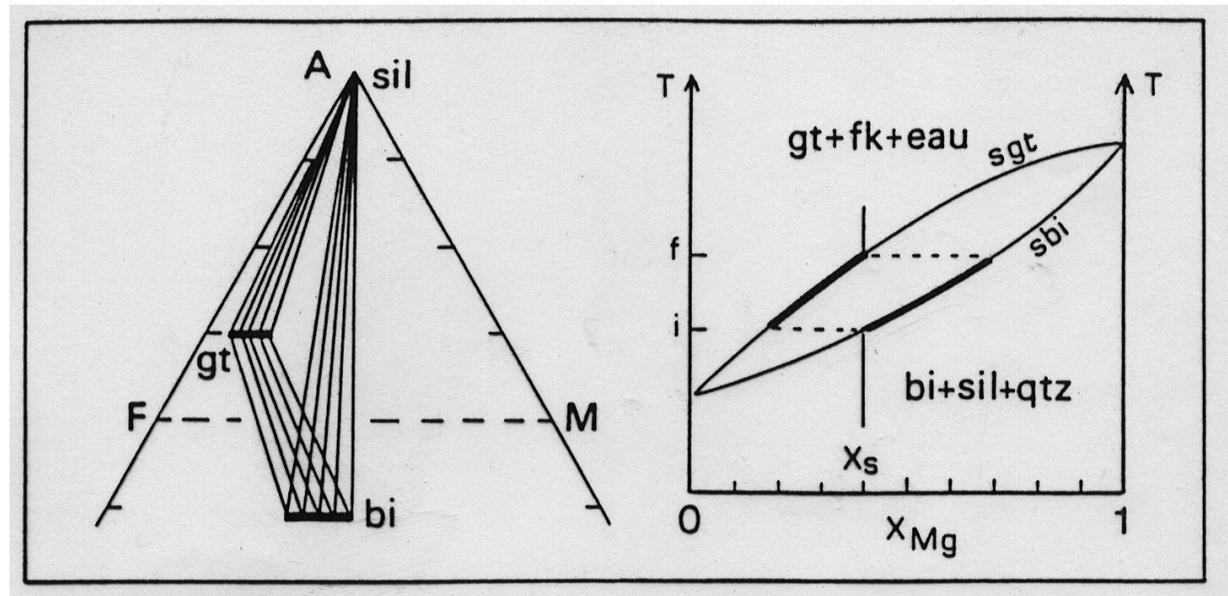


**FIGURE 17-5**  $P$ - $T$  plot of the discontinuous reaction  $\text{almandine} + \text{chlorite} + \text{kyanite} = \text{staurolite} + \text{quartz} + \text{H}_2\text{O}$  for  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . This reaction is terminal to staurolite, because staurolite is not stable at temperatures below this reaction.

## ◆ Reazioni continue (sliding reactions)\* ( $V>1$ )

Nei diagrammi di fase che contengono minerali *soluzioni solide* al variare delle condizioni P-T, **varia l'orientazione delle tie-lines (tie-lines shift)** ma non la

configurazione generale (**topologia**) del diagramma (*cambia la lunghezza dei segmenti o l'estensione delle aree che rappresentano la composizione delle fasi*)



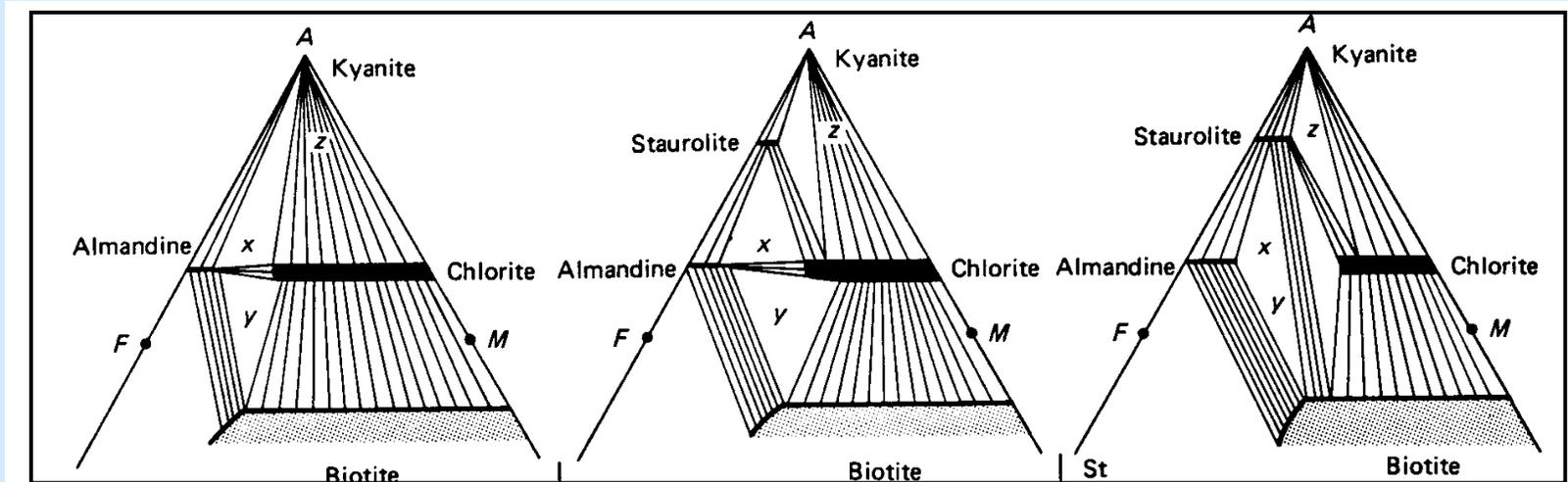
\*La maggior parte dei minerali sono *soluzioni solide* la cui composizione varia in  $f(P,T)$

*Reazioni metamorfiche*

Diagrammi **AFM** vs. **T** in un *sistema pelitico*: effetti della **X** sulla formazione della staurolite a seguito di

- *reazioni discontinue* in rocce di composizione **x**:  $Ky + Alm + Chl = St$  ( $T_1$ ) e **y**:  $Alm + Chl + Bt = St$  ( $T_3 > T_1$ )

- *reazioni continue* in rocce di composizione **z**:  $Ky + Chl = St$  ( $T_1 < T_2 < T_3$ ) (after Philpotts, 1990)



**T** →



## Reazioni metamorfiche

Reazioni che portano alla formazione della staurolite in un sistema pelitico al crescere di T: effetti della X sistema (roccia) e implicazioni petrologiche (*significato dell'isograda St-in*)

- ◆ Un'isograda basata unicamente sulla “*prima comparsa*” di un minerale non è un'accurato indicatore di T. L'isograda St-in viene raggiunta a T molto differenti ( $T_1 \Rightarrow T_3 \Rightarrow T_2$ ) in rocce di composizione  $X \Rightarrow Y \Rightarrow Z$
- ◆ Per evitare l'effetto del fattore compositivo, la valutazione del grado metamorfico deve essere basata sulla comparsa di *un'associazione mineralogica* anzichè sulla comparsa di un singolo minerale