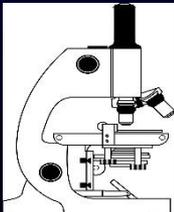


Capítulo 11b

Reacciones – Diagramas petroquímicos



Prof. Pablo J. Caffè

La Renovación Mineral: reacciones metamórficas

Los sistemas de rocas metamórficas adaptan su composición mineralógica en equilibrio como resultado de los cambios ambientales. Este proceso de **renovación mineral** al estado sólido implica reacción entre minerales pre-existentes, lo cual lleva a la blastesis o neoformación de minerales metamórficos. Al igual que en el proceso de cristalización de un magma, la blastesis se da en varios pasos. Lo único que varía entre los dos es la **cinética** del proceso para alcanzar el equilibrio, mucho más lenta en el caso metamórfico. Los pasos de la **blastesis** son:

- a) Activación
- b) Migración
- c) Nucleación
- d) Crecimiento

a) **Activación:** Todos los sistemas tienden a ser **metaestables**. La barrera energética a superar para poner en marcha el proceso metamórfico que deviene en alcanzar un equilibrio estable es la **energía de activación**. Una forma de activar un sistema es a partir de T o P en aumento, presiones dirigidas o circulación de fluidos. En un contexto progradante, la energía de activación disminuye progresivamente con sucesivos eventos metamórficos.

b) **Migración:** cuando un sistema se activa, comienza la movilización de los elementos químicos en forma de **iones**, ya que las nuevas fases minerales pueden formarse en diferentes sitios que las predecesoras. El principal mecanismo de migración en el metamorfismo es la **difusión iónica**, que depende de la **porosidad** y **permeabilidad** de la roca, la presencia de **fluidos** y de **gradientes** en las **variables intensivas físicas** (T-P, viscosidad) y **potencial químico** (compensación de gradientes composicionales), **movilidad del elemento**, etc.

c) **Nucleación:** aparición del primer núcleo mineral estable, para una fase dada.

d) **Crecimiento:** modificación del límite granular de los nuevos núcleos, así como de las fases pre-existentes. Depende de la disponibilidad de los elementos componentes de las fases, así como de la velocidad con que es nutrido el nuevo blasto (difusión).

Las reacciones químicas en el metamorfismo

Se conocen a partir de:

- **estudio petrográfico**
- trabajos experimentales de laboratorio y de geotermobarometría
- modelos teóricos termodinámicos

Las reacciones pueden clasificarse de la siguiente manera:

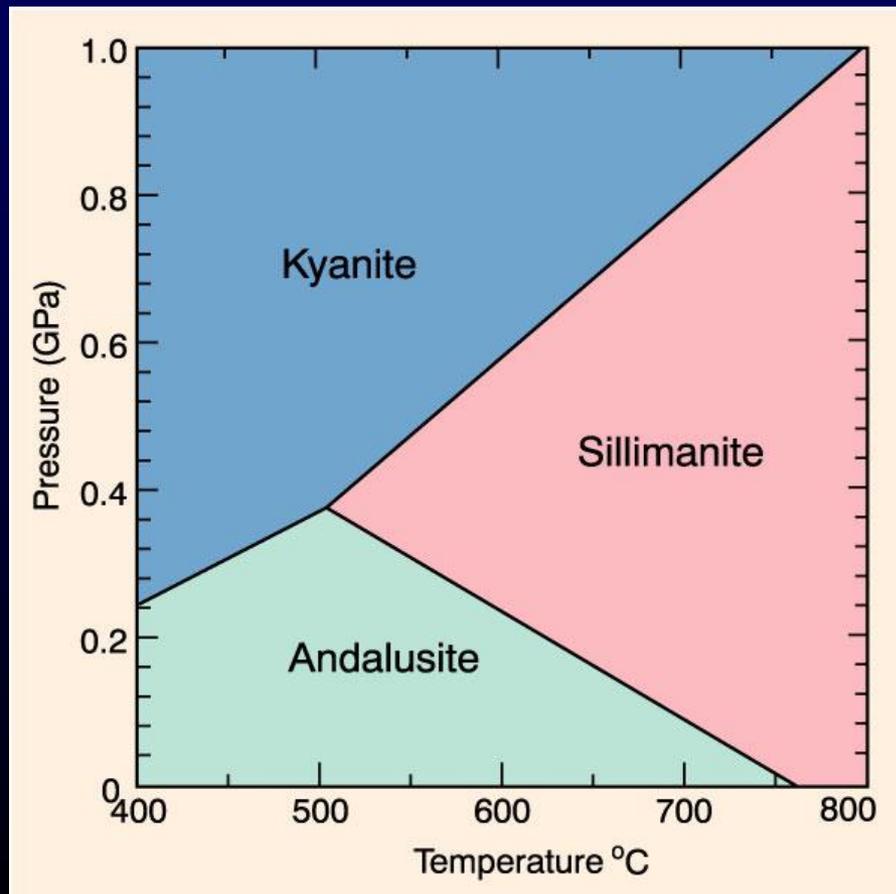
- a) **Sólido – Sólido**
- b) **Sólido – [Sólido + fluido]**
- c) **Óxido - reducción**

Reacciones Sólido – Sólido

No involucran fases fluidas

1) Transformación polimórfica o de transición de fases

Sistemas de 1 componente, con ajuste de la estructura del mineral. P.ej.: SiO_2 , CO_3Ca , C, Al_2SiO_5



2) **Soluciones sólidas:** ajuste de la composición de la solución sólida por intercambio iónico (sin participación de volátiles) entre varios minerales de distinta composición o en una única variedad.

Ejemplos:

Si $T \uparrow$ hay reajuste de Al y Ca en la Plagioclasa

Intercambio de Fe-Mg entre Olivino y Opx

Fo en Ol + Fs en Opx = Fa en Ol + En en Opx

Intercambio de Fe-Mg entre Cpx y Granate

Di en Cpx + Alm en Grt = Hd en Cpx + Prp en Grt

Fo= Mg_2SiO_4 En= $Mg_2Si_2O_6$ Di= $(Mg,Ca)Si_2O_6$ Prp= $Al_2Mg_3Si_3O_{12}$

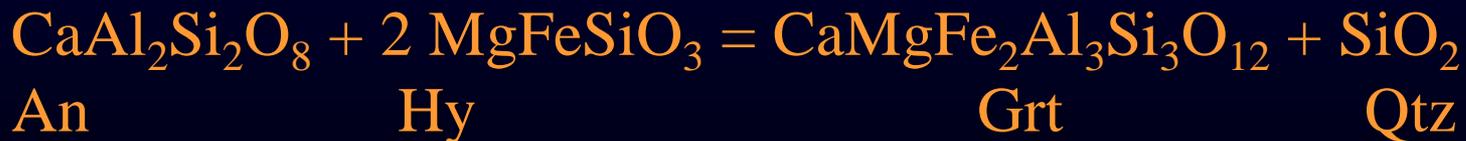
Fa= Fe_2SiO_4 Fs= $Fe_2Si_2O_6$ Hd= $(Fe,Ca)Si_2O_6$ Alm= $Al_2Fe_3Si_3O_{12}$

3) Reacciones heterogéneas de minerales anhidros por inestabilidad de su asociación: el campo de estabilidad de una fase mineral se achica cuando hay otra disponible para reaccionar.

Ejemplo: Cuando baja la P y sube la T, la asociación Jadeíta-Cuarzo se hace inestable, reaccionando para dar Albita.



Otra usual, por aumento de P:



Reacciones Sólido – [Sólido+Fluido]

Los fluidos (H₂O, CO₂) participan como reactante o producto de la reacción

1) Reacción de deshidratación

Sabemos que al aumentar la T las asociaciones se vuelven progresivamente más anhidras, por liberación de volátiles.

Ejemplo: metamorfismo progradante para protolitos máficos:



* Pmp ~10OH; Chl ~16OH; Zo 1OH; Prh 2OH; Tr 2OH

2) Reacción de hidratación

Generalmente grados bajos y protolitos máficos o ultramáficos. También en la alteración hidrotermal

Ejemplo: serpentización de peridotitas



Fo Qtz Agua Crisotilo

Reacciones Sólido – [Sólido+Fluido]

3) **Reacción de descarbonatización:** son las reacciones donde se libera CO_2 como producto.

Ejemplo:



Al igual que con la reacción de deshidratación, la liberación progresiva de CO_2 en el sistema incrementa la proporción molar de ese gas en la fase fluida (P_{CO_2} parcial crece, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ parcial baja). Esto inhibe progresivamente la descarbonatización, requiriendo cada vez mayor T para provocar una reacción de esta clase.

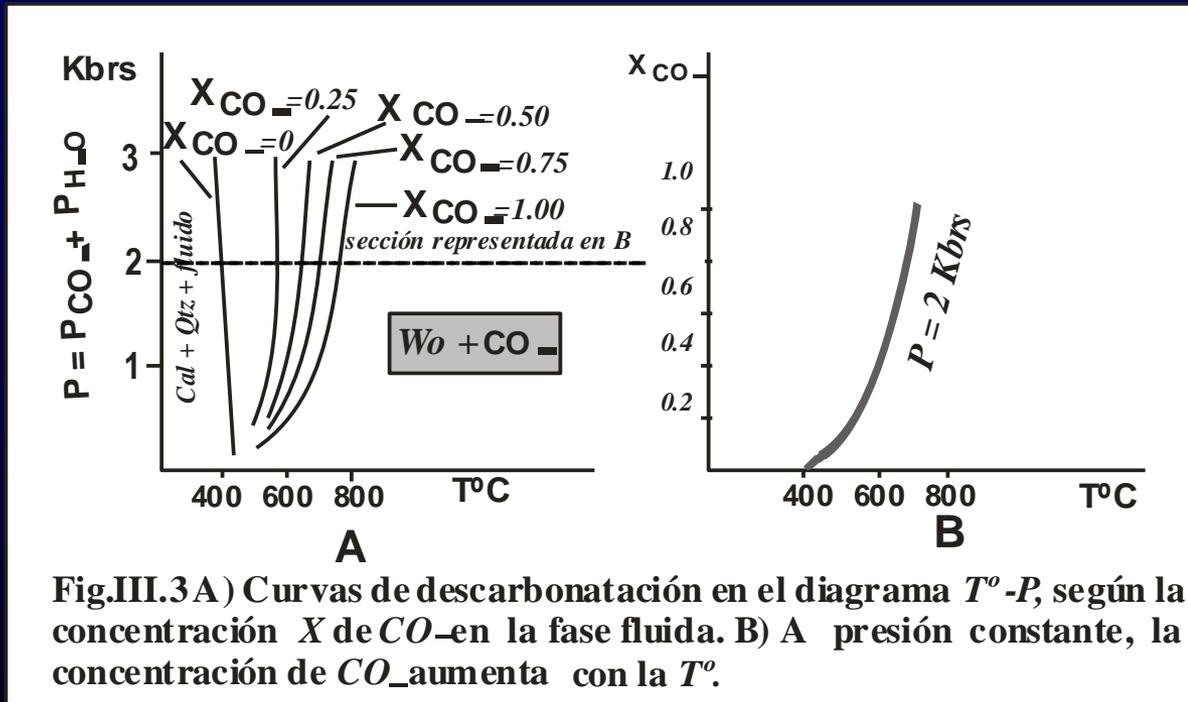


Fig.III.3 A) Curvas de descarbonatización en el diagrama T° - P , según la concentración X de CO_2 en la fase fluida. B) A presión constante, la concentración de CO_2 aumenta con la T° .

Reacciones Sólido – [Sólido+Fluido]

3) **Reacción con fases fluidas multicomponente:** Son las reacciones donde la fase fluida no es pura, sino que está compuesta por una mezcla de H_2O y CO_2 en la mayoría de las ocasiones.

Como se acotó previamente, las presiones parciales de cada componente volátil (relación H_2O/CO_2) en el sistema controlará cuál de las fases se devolatilizará a determinada T (decarbonatación o deshidratación). Generalmente se utiliza la X_{CO_2} únicamente para caracterizar el comportamiento de estas reacciones ($X_{CO_2} = 0$ deshidrat. pura; $X_{CO_2} = 1$ decarbonat. pura).

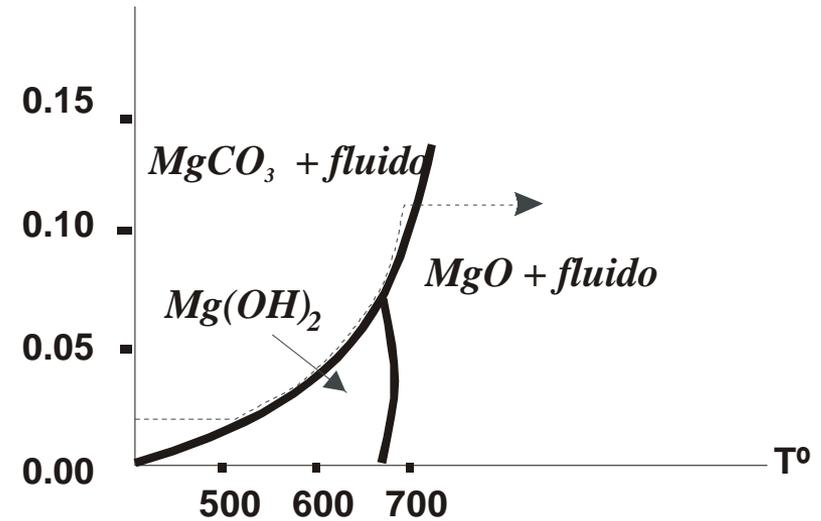
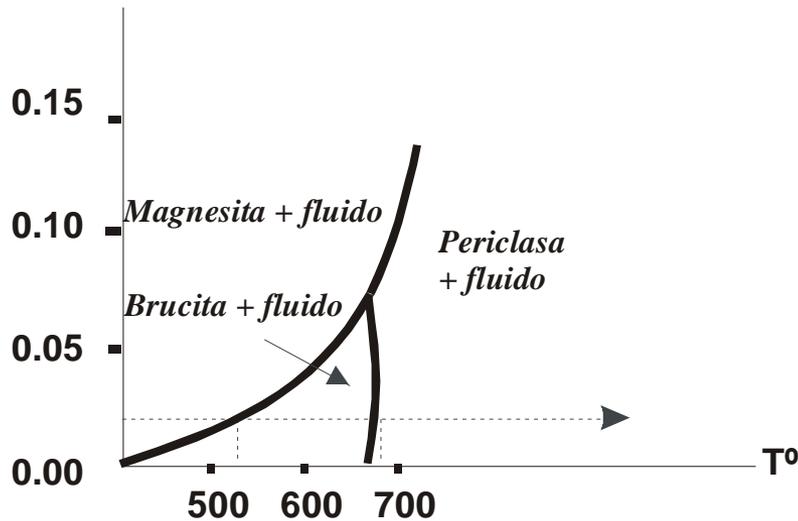
Dos casos:

- ✓ La permeabilidad es grande, como para permitir la circulación del fluido por los poros.
- ✓ La permeabilidad es baja y el fluido no puede circular.

X_{CO_2} Sistema permeable

$P = cte$

X_{CO_2} Sistema impermeable



Permeable: a c/mol de H_2O consumida corresponde una de CO_2 producida, que se elimina por los poros manteniendo X_{CO_2} constante (movilidad perfecta del fluido)

Impermeable: aumenta progresivamente X_{CO_2} a partir de consumo de H_2O e incremento relativo de CO_2 en la fase fluida

Reacciones de Oxido-Reducción

Muy comunes en sistemas con minerales de elementos tales como Mn, Fe y otros de valencia variables. Depende de la disponibilidad efectiva de O (fugacidad de O₂). Incluso con amplia disponibilidad del mismo, como su principal fuente es el H₂O, las reacciones en el ambiente metamórfico tenderán a ser reductoras (2H por cada O).

Ejemplo:



Asociaciones minerales y paragénesis metamórficas

Las rocas metamórficas son asimilables a sistemas termodinámicos de varios componentes (mayores, trazas, fluidos, etc)

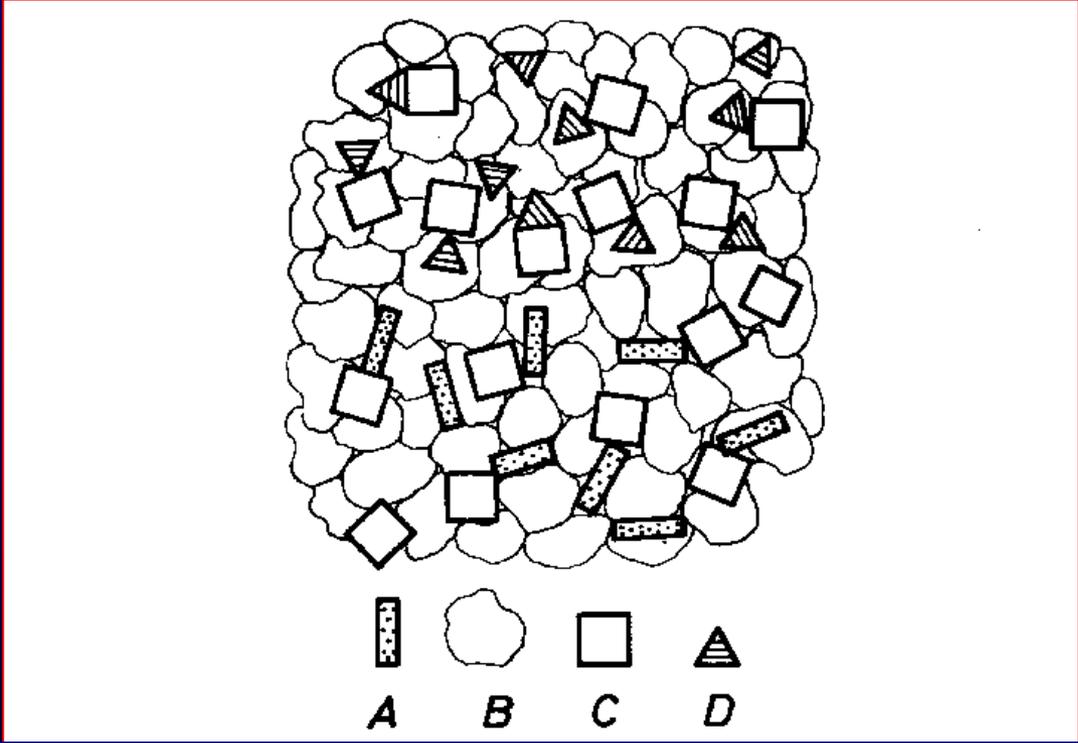
Minerales: fases cristalinas estables o metaestables dentro del sistema.

Acomodan los componentes químicos del sistema y son la expresión de las condiciones P-T del sistema (ojo, no siempre!!!).

Asociación mineral: son las distintas fases minerales que componen la roca, pero no necesariamente representativas de una situación de equilibrio. Ej.: minerales incluidos en un blasto neoformado, minerales metaestables, etc.

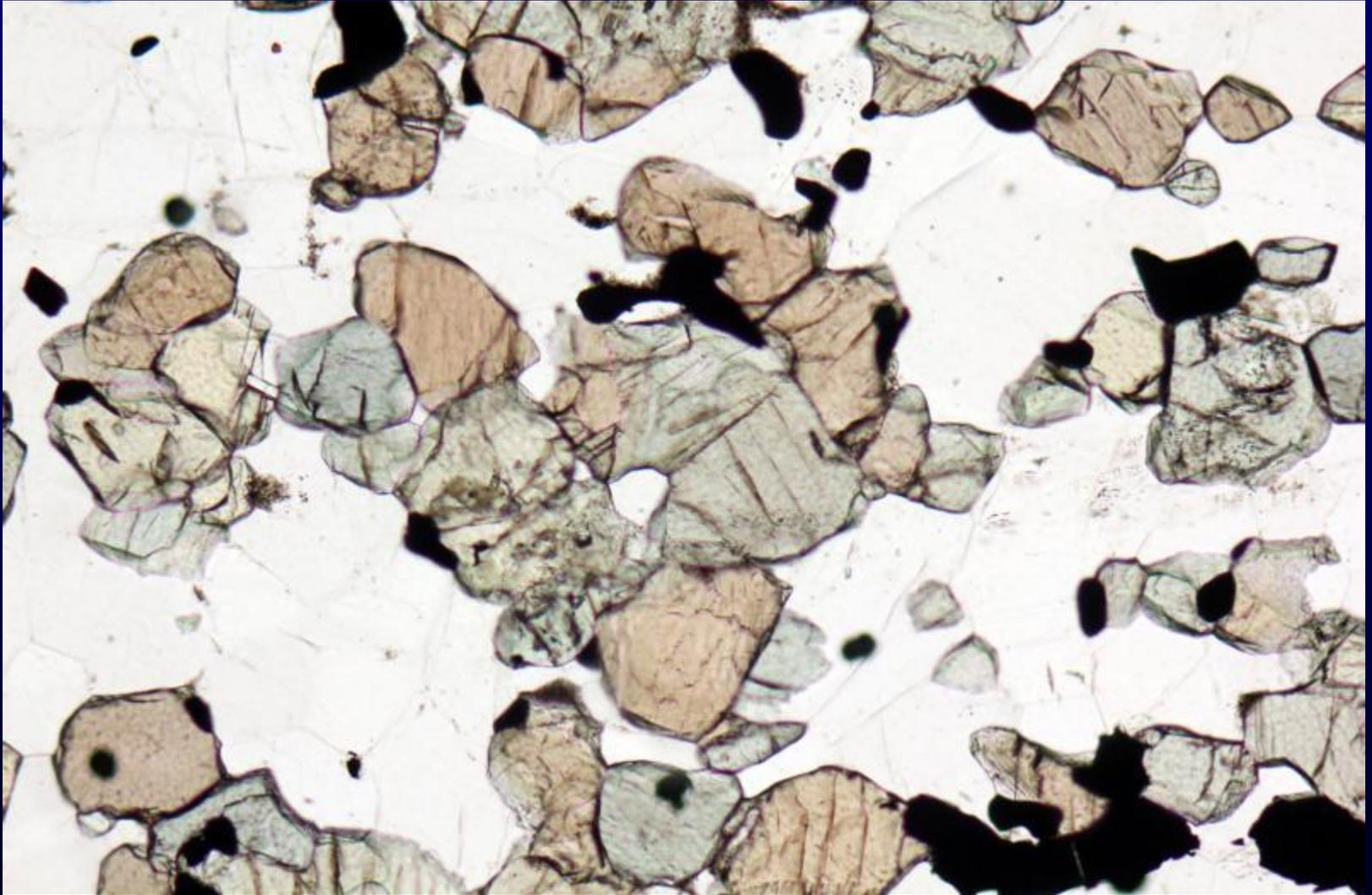
Paragénesis: o asociación mineral en equilibrio. Son fases minerales que están en mutuo contacto (en la roca, en un corte). Para definir las debemos realizar cuidadosos estudios texturales.

Secuencia paregenética: sucesión de asociaciones minerales en equilibrio que reemplazan otras previamente estables.

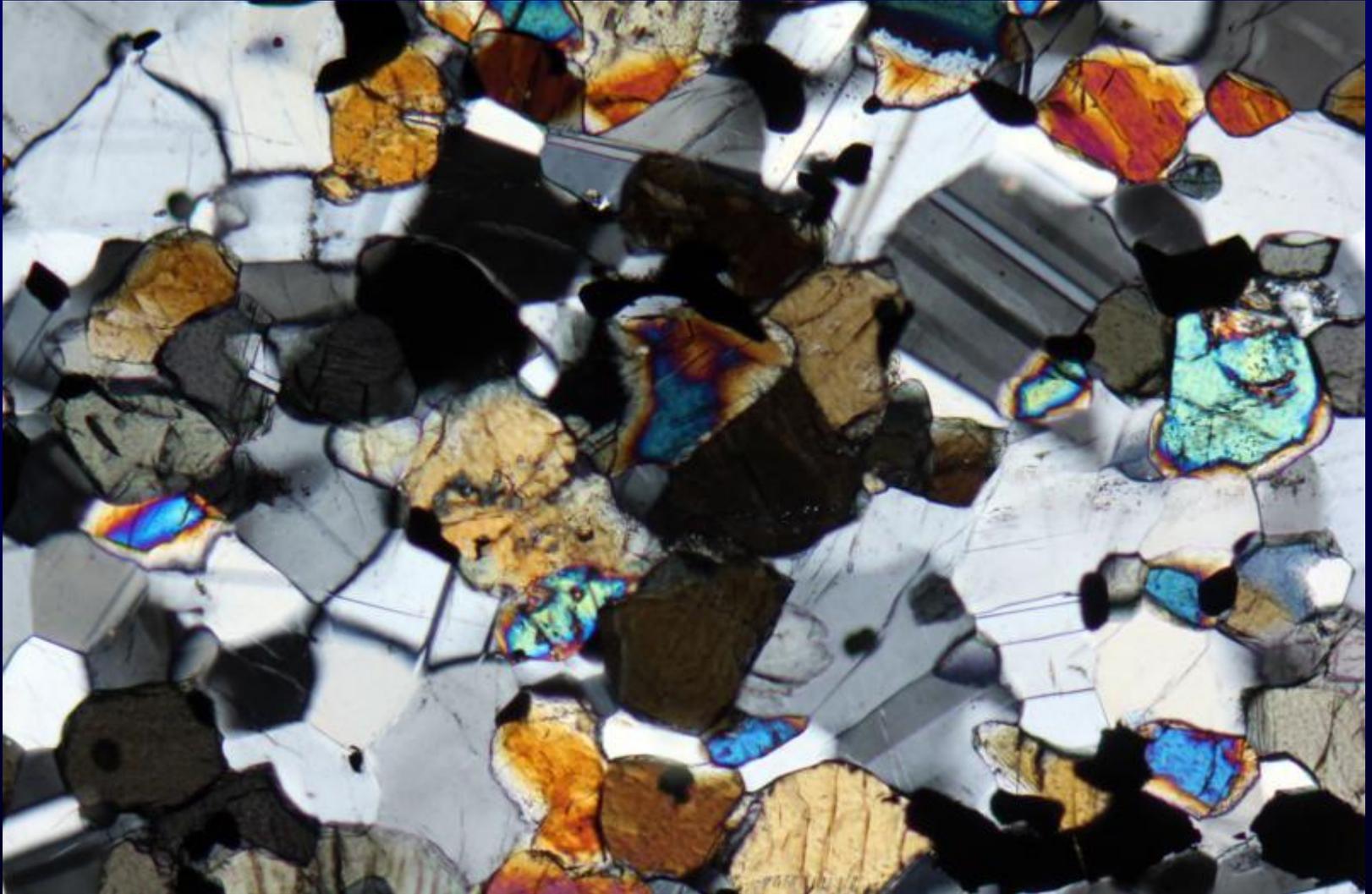


Paragénesis?

Paragénesis?



Paragénesis?



La regla de las fases

- Regla de las fases, aplicada a sistemas en equilibrio:

$$F = C - \phi + 2$$

ϕ = número de fases en el sistema

C = el número de componentes: el **mínimo** número de constituyentes químicos requeridos para definir cada fase del sistema

F = el número de grados de libertad: el número de parámetros intensivos de estado que pueden variar independientemente (temperatura, presión, presión de fluidos, soluciones sólidas etc.)

- La situación más común en el campo es que nuestra muestra **no represente** una isograda (línea de igual condición de P-T). Lo más usual entonces es una condición **divariante** ($F = 2$), lo que significa que P y T pueden variar independientemente dentro de un rango sin afectar la asociación mineral en equilibrio
- En sistemas naturales complejos, es probable que el equilibrio se mantenga aún cuando la composición de las fases sea variable en un cierto rango (por ejemplo soluciones sólidas): $F \geq 2$
- La aparición de ciertas paragénesis minerales en distintas partes del mundo confirma la propuesta de que $F \geq 2$, porque tales asociaciones son más probables de representar variables condiciones P-T-X que situaciones más restringidas e irreales.

La regla de las fases

Si $F \geq 2$ es la situación más común, entonces la regla de las fases puede ajustarse a:

$$F = C - \phi + 2 \geq 2$$

$$\phi \leq C$$

- La regla mineralógica de las fases (Goldschmidt)

En el caso más común de una roca en equilibrio, la regla dice que el número de fases es igual o menor que el número de componentes

La regla de las fases

Dado C para una roca metamórfica hallada en el campo:

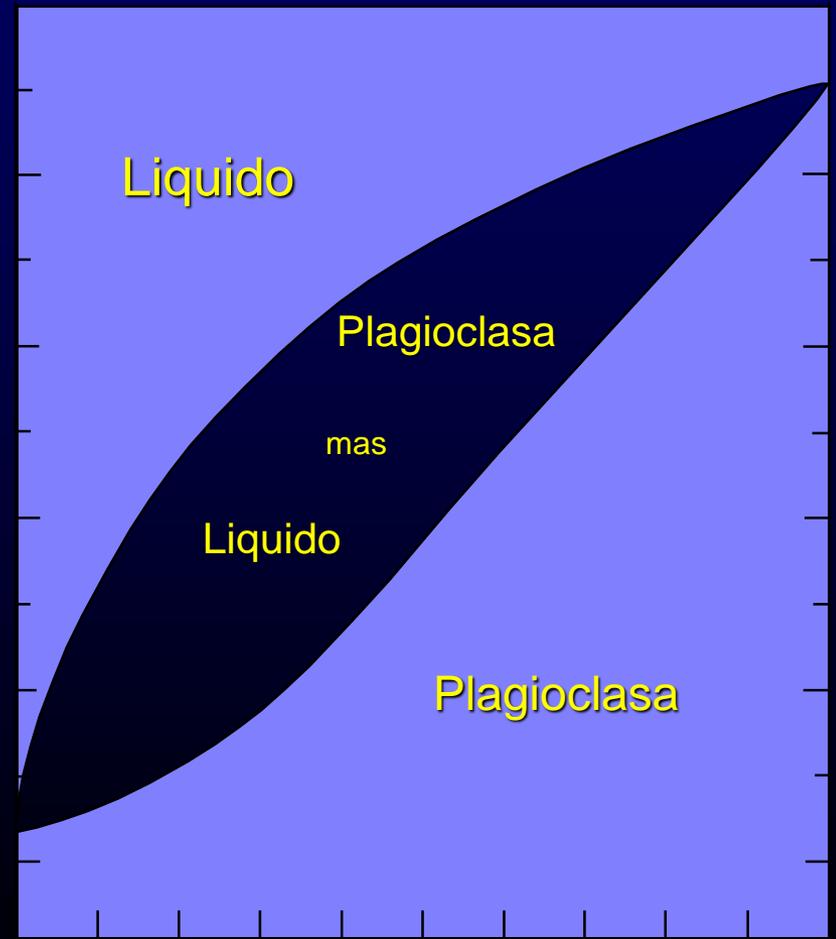
a) $\phi = C$

- ☞ La situación divariante estandar
- ☞ La roca probablemente representa una asociación mineral en equilibrio dentro de una zona metamórfica

La regla de las fases

b) $\phi < C$

☞ Probablemente se trata de un sistema con minerales en solución sólida



La regla de las fases

c) $\phi > C$

↳ Causado por una de las tres siguientes situaciones:

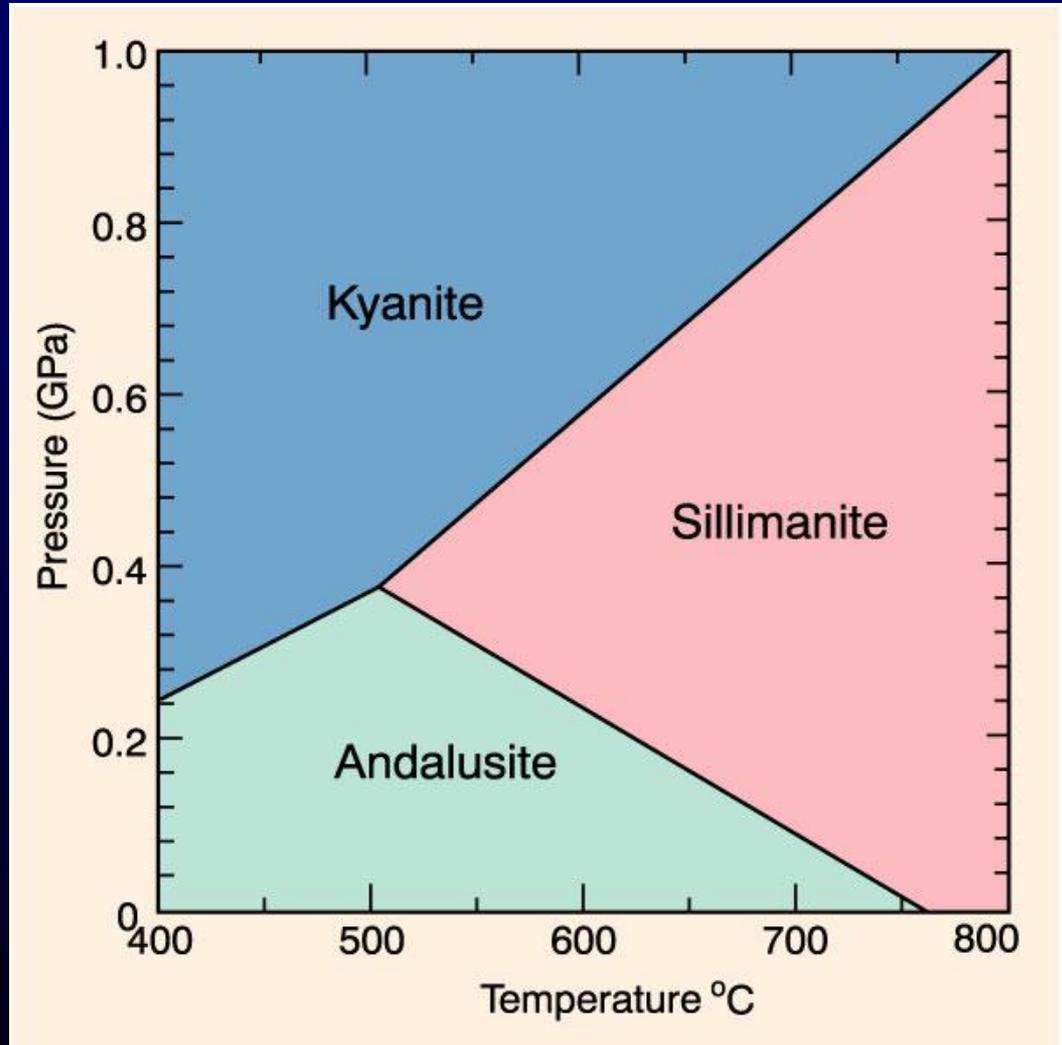
1) $F < 2$

- La muestra se ha colectado justo sobre una curva de reacción univariante (isograda) o sobre un punto invariante

La regla de las fases

$$C = 1$$

- ♦ $\phi = 1$ común
- ♦ $\phi = 2$ raro
- ♦ $\phi = 3$ sólo en condiciones coincidentes con el punto invariante (~ 0.37 GPa y 500°C)

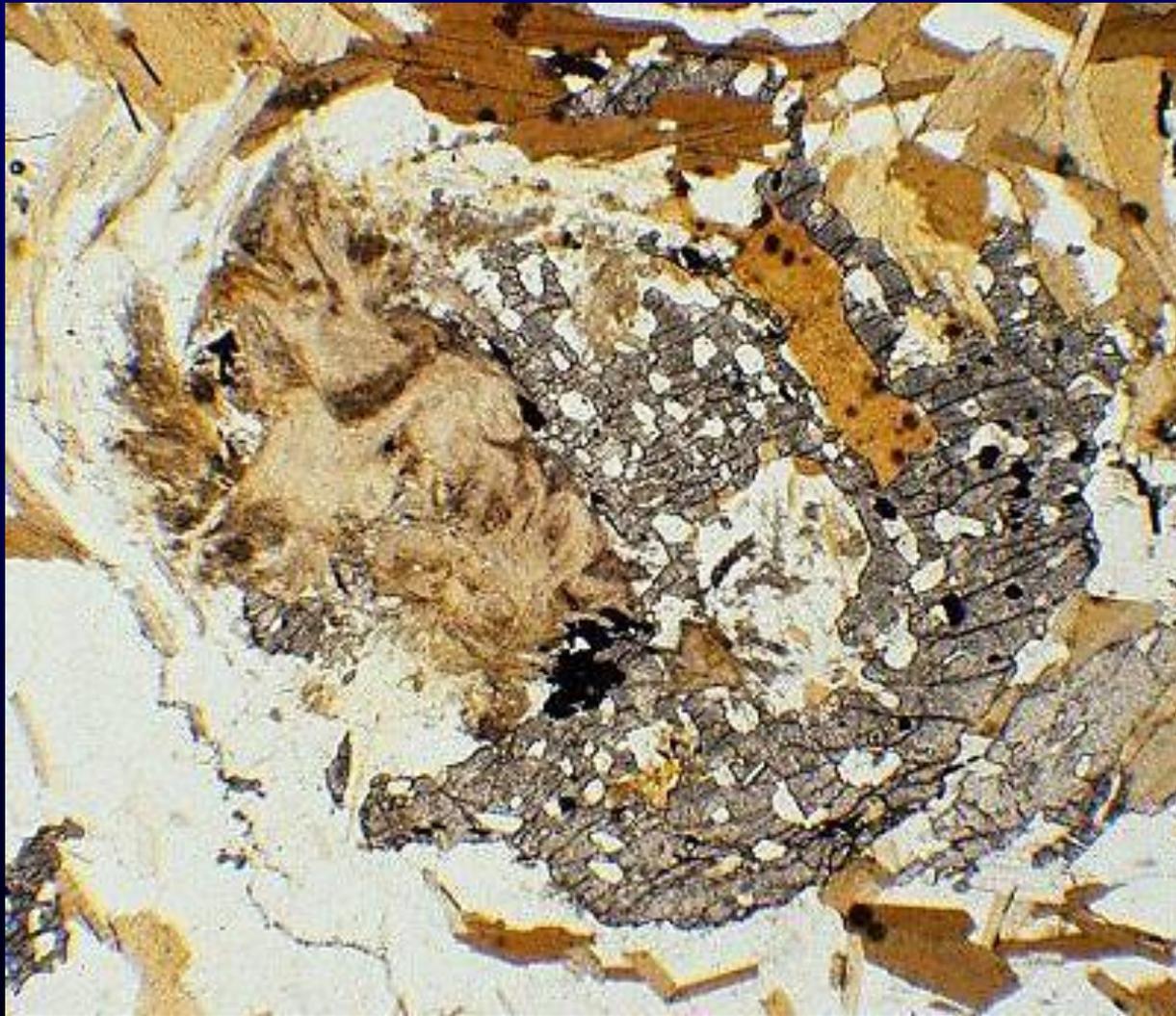


La regla de las fases

2) El equilibrio no ha sido alcanzado

- La regla de las fases se aplica sólo para sistemas en equilibrio, y podrían coexistir demasiadas fases ($\phi > C$) en el caso que el equilibrio no fuera alcanzado. Ejemplos: metagrauvacas u otras rocas de grado muy bajo; reacciones de retrogradación incompletas; fases metaestables (inclusiones) incorrectamente consideradas paragenéticas

Paragénesis?



La regla de las fases

3) La selección del # de componentes fue inadecuada

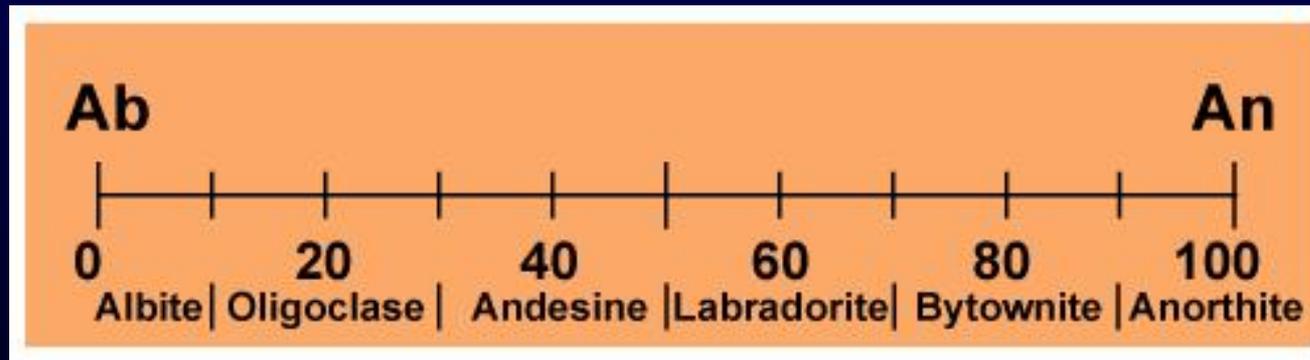
No se pueden elegir todos los elementos de un análisis químico para definir C, sino los esenciales para explicar las fases presentes.

- Si un componente entra en **una sola fase**, se lo elimina del tratamiento termodinámico, al igual que la fase que lo acomoda (p.e. P_2O_5 = Apatita, o TiO_2 = ilmenita)
- Los elementos **traza** frecuentemente no se consideran
- Los componentes que se **sustituyen** entre sí pueden ser combinados (Fe + Mg + Mn). OJO
- Los componentes **perfectamente móviles** (sistema permeable) pueden ser eliminados

Diagramas petroquímicos

Permiten la representación gráfica de la química de las asociaciones minerales y la roca que las contiene

Un ejemplo simple: el sistema de la s.s. de plagioclasas, como una proyección de $C = 2$:



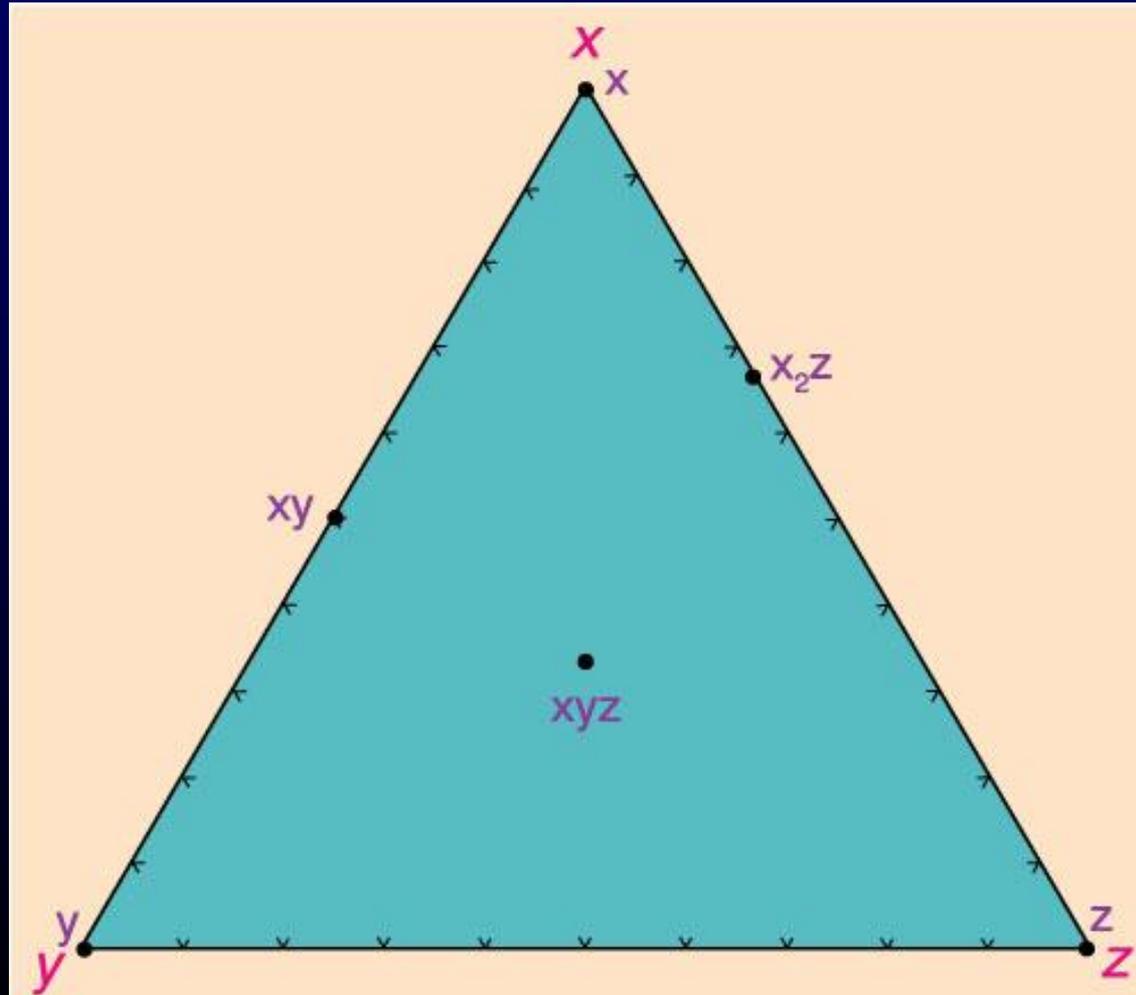
$$= 100 \text{ An}/(\text{An}+\text{Ab})$$

Los componentes de las rocas metamórficas suelen representarse como cantidades molares, no como % en peso

Diagramas petroquímicos

Composiciones minerales de 3-C se proyectan en diagramas triangulares

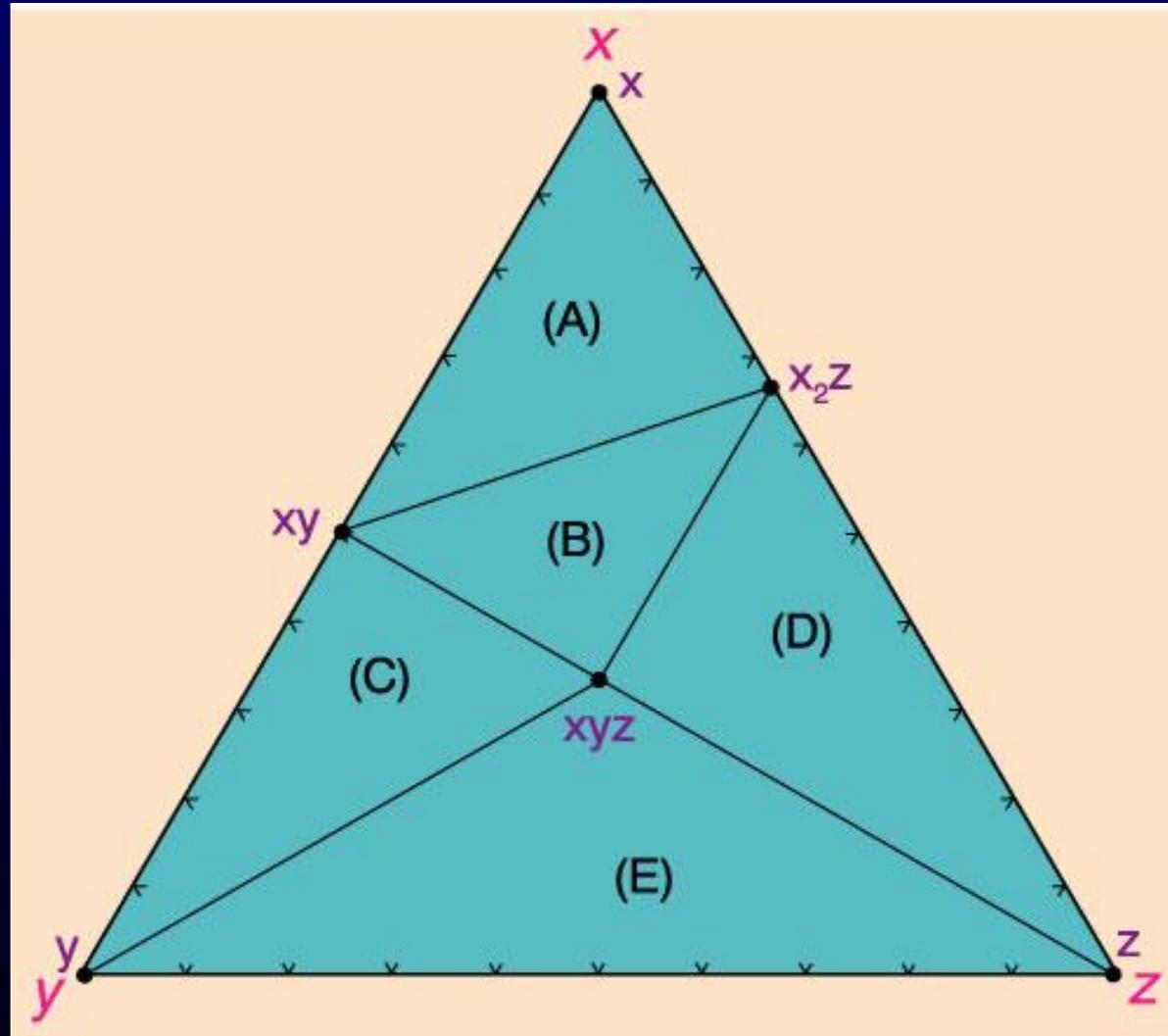
x, y, z, xy, xyz, x₂z
son todas fases posibles
de representar en este
sistema



Suponiendo que las rocas de nuestra zona de estudio presentan las siguientes 5 asociaciones:

- ☞ $x-xy-x_2z$
- ☞ $xy-xyz-x_2z$
- ☞ $xy-xyz-y$
- ☞ $xyz-z-x_2z$
- ☞ $y-z-xyz$

Las fases que están en equilibrio están conectadas en el diagrama por líneas, definiendo áreas triangulares. La composición de las rocas de nuestro estudio caerán dentro de esos triángulos. Cualquier roca que caiga dentro del triángulo E, desarrollará la asociación mineral $y-z-xyz$



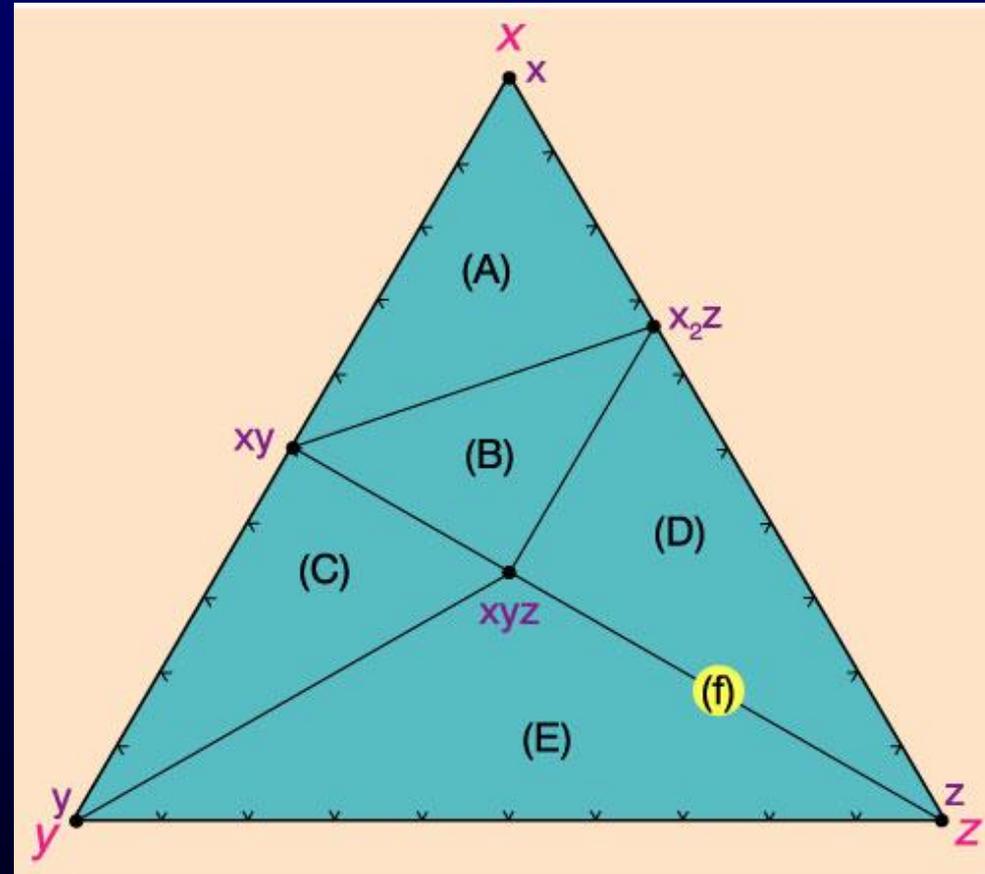
Un punto cualquiera dentro del triángulo corresponde a 3 fases... $\phi = C$

Nuestro diagrama petroquímico es entonces un diagrama de compatibilidad

Cuando la composición de la roca cambia lo suficiente (de un triángulo a otro) cambia la asociación mineral en equilibrio... OJO: todas se formaron a igual P-T!!! (facies)

Notar que aunque la roca de composición A puede estar en la “zona de xyz” nunca desarrollará el mineral índice xyz

Según el diagrama, los minerales x, y, z nunca pueden coexistir a las condiciones P-T que afectaron la región (no hay líneas de unión entre ellos)



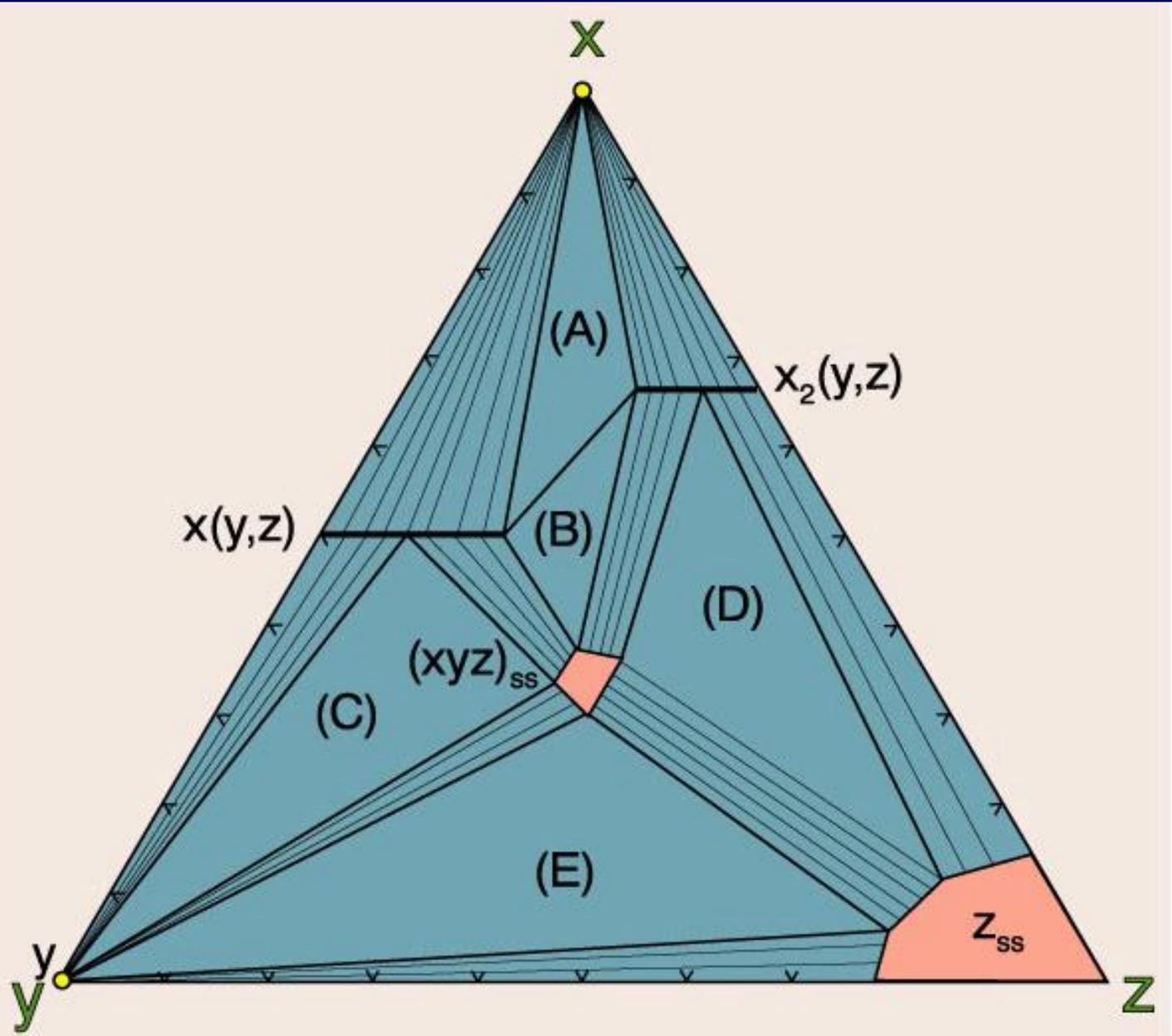
Si la composición de la roca cae en una línea de unión (f), **cuántas fases en equilibrio tiene?** $\phi = 2$ y $C=3$

Diagramas petroquímicos

Los diagramas deben ser referenciados a un rango específico de condiciones P-T, tal como una zona metamórfica o una facies, porque la estabilidad de los minerales y su agrupamiento varía con P y T

- Los diagramas hipotéticos previos, consideraban que en cierto rango de P-T los grupos definidos de minerales ficticios x , y , z , xy , xyz , y x_2z son todos estables
- A diferentes grados metamórficos el diseño de agrupamiento y tipos de fases deberían cambiar. Puede ocurrir que:
 - ☞ Otros minerales se vuelven estables
 - ☞ Diferentes líneas de unión conectan las mismas fases coexistentes de distinta forma

Si los minerales no son puros, sino que exhiben soluciones sólidas



Diagramas Petroquímicos para Rocas Metamórficas

- La mayoría de las rocas naturales contienen los siguientes elementos mayores: SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , CaO , Na_2O , FeO , MgO , MnO y H_2O tal que $C = 9$
- Tres componentes es el máximo número que podemos representar con facilidad en 2 dimensiones
- Elección de componentes y diagramas para representar el sistema !!!

El Diagrama ACF

- Sirve para ilustrar las asociaciones minerales metamórficas de composiciones máficas, calcosilicatadas o mármoles en un diagrama simplificado de 3-C
- Se enfoca en la representación de los minerales que aparecen y desaparecen durante el metamorfismo, siendo útil como indicador del grado metamórfico

El Diagrama ACF

- Los tres **pseudo**-componentes son calculados sobre base atómica (proporción molecular = % peso ox/peso molecular):



- En **A** Na y K se restan porque representan el Al_2O_3 combinado para formar feldespato K y Ab (minerales muy comunes de muchos grados metamorficos distintos). Queremos representar el Al ubicado en otras fases más diagnósticas.
- En **C** sustraemos $3.3 \text{P}_2\text{O}_5$ del CaO para eliminar de nuestra consideración el P_2O_5 y la única fase que lo controla (apatita)
- En **F** Fe, Mg y Mn se combinan para disminuir componentes (pero no podremos observar variaciones por s.s. en muchas fases)

El Diagrama ACF

- El agua es omitida bajo la premisa de que es una fase perfectamente móvil
- SiO_2 es simplemente ignorada pues la gran mayoría de los minerales pueden ser representados sin considerarla.

El Diagrama ACF

Un ejemplo:

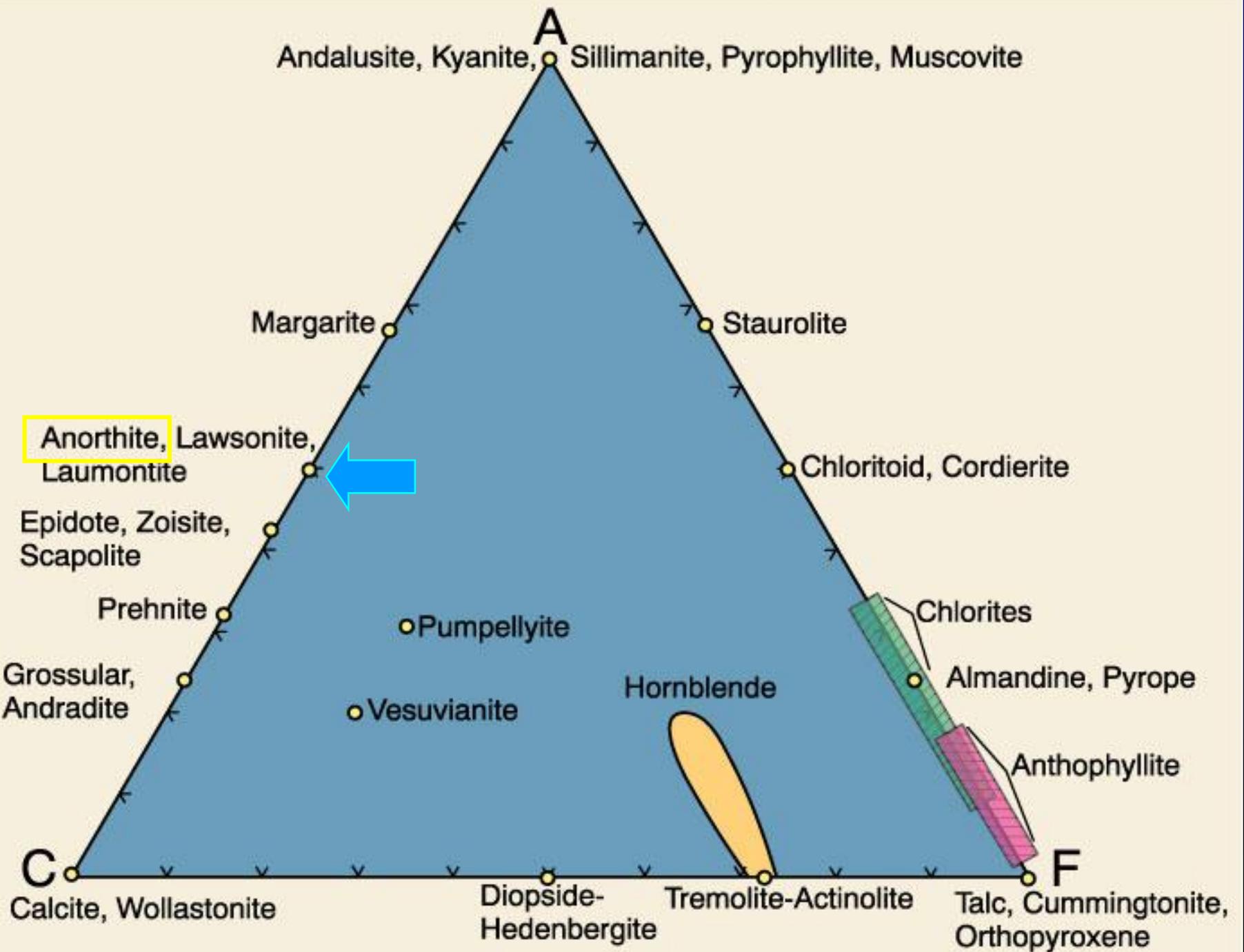
- Anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
- $A = 1 + 0 - 0 - 0 = 1$, $C = 1 - 0 = 1$, y $F = 0$
- Normalizando a 1.0, resulta en

$$A = 0.5$$

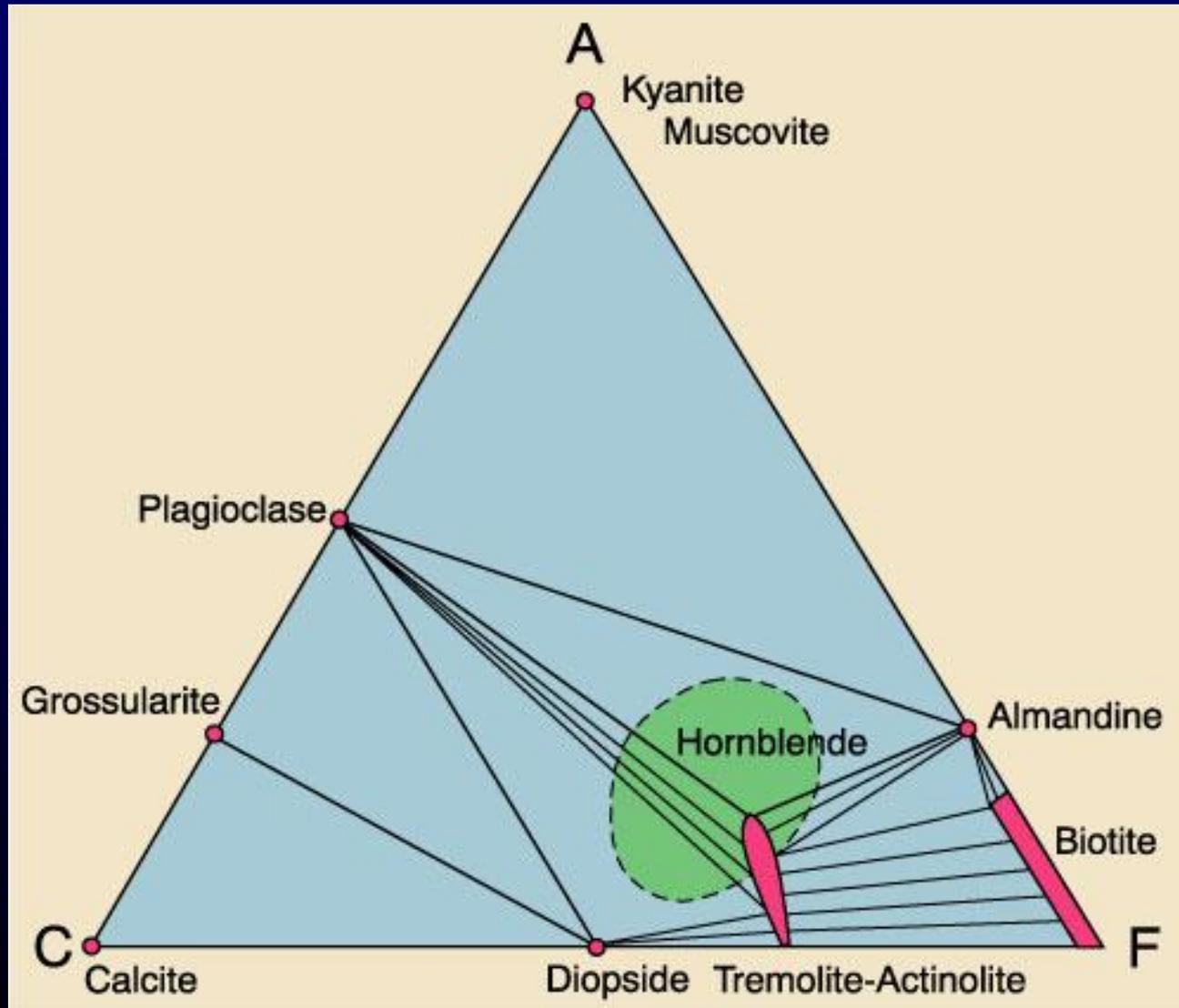
$$C = 0.5$$

$$F = 0$$

Cuáles son los parámetros para Ab ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y Or ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)? Y para una plagioclasa cualquiera?



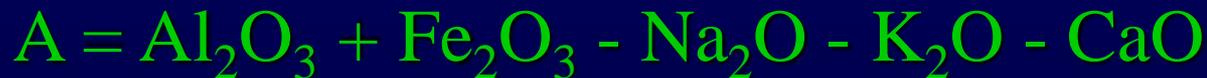
Un diagrama ACF de compatibilidad típico (referido a rango P-T = zona de cianita) en los Highlands de Escocia



El Diagrama AKF (también A'KF)

Para rocas de composición **pelítica**: altos Al_2O_3 y K_2O ; bajo CaO .

- Los pseudo-componentes del diagrama **AKF** son:



- En **A** se sustraen K, Na y Ca para considerar el Al_2O_3 que se acomoda en otros minerales aluminosos fuera de los feldespatos.
- **TODAS** las plagioclasas quedan eliminadas de la representación.
- El feldespato K se proyecta, pero gracias al parámetro K

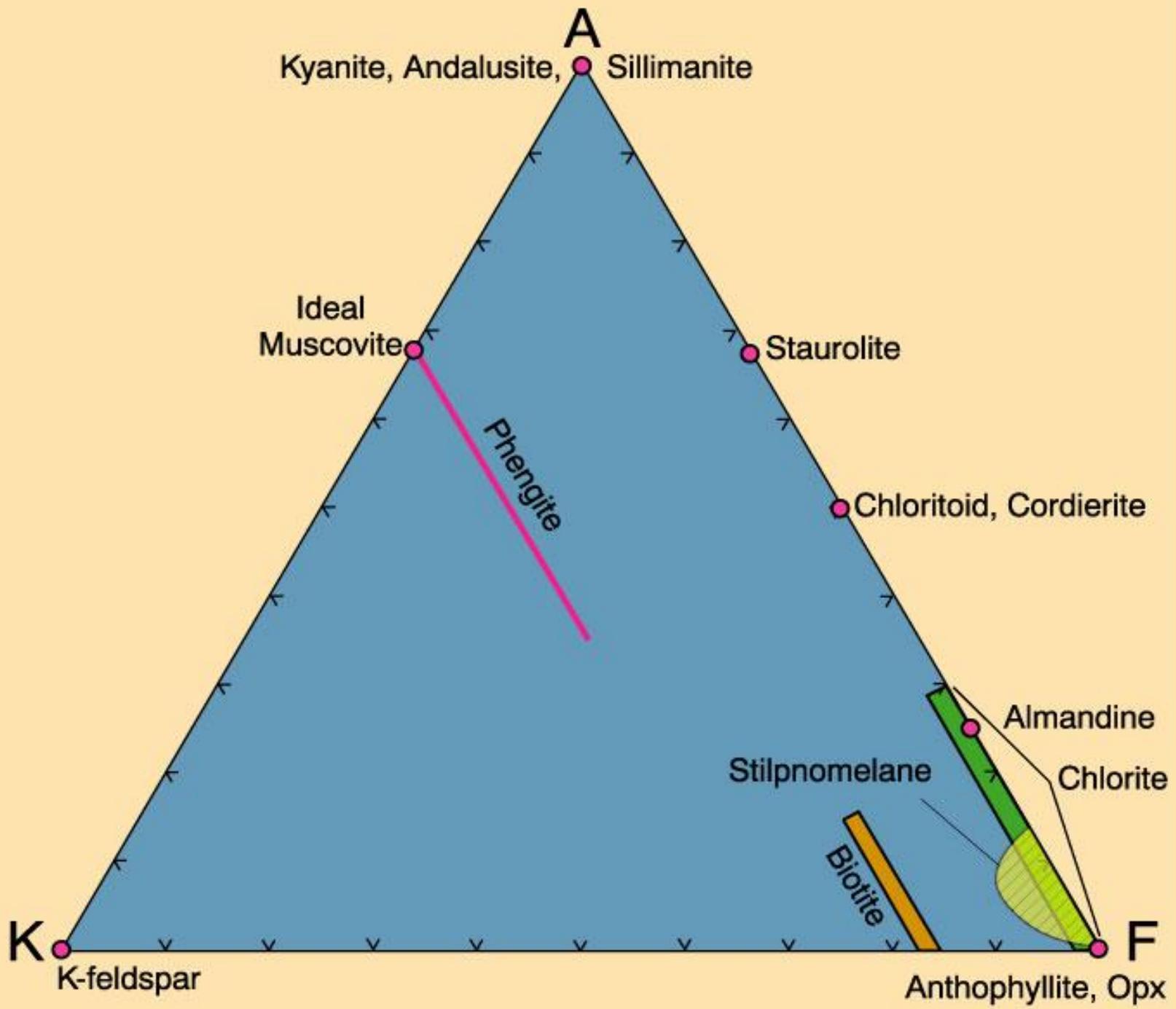


Diagrama de compatibilidad AKF (Eskola, 1915) ilustrando la paragénesis de hornfels pelíticos, región de Orijärvi, Finlandia

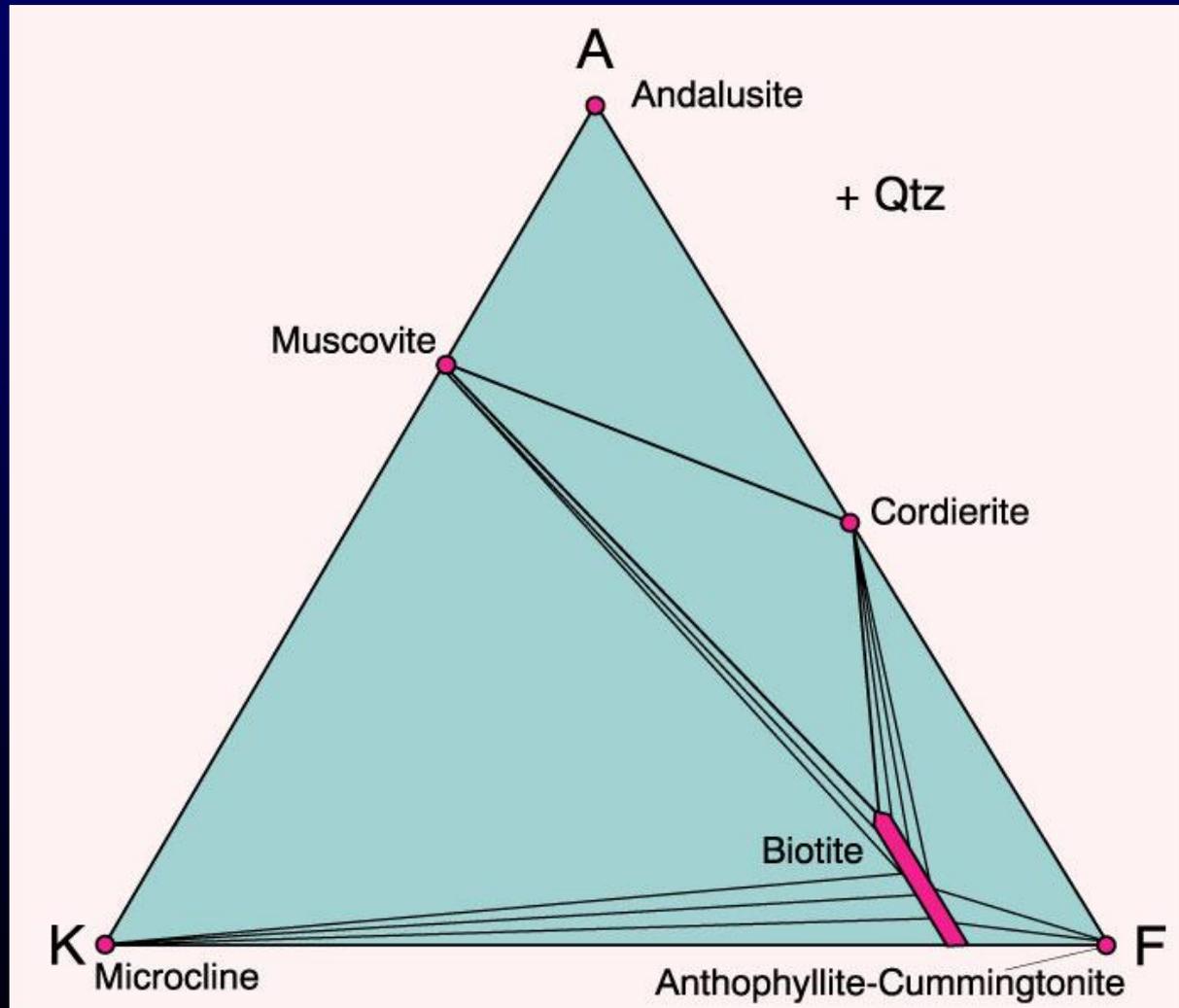


Diagrama AFM(K) de Thompson

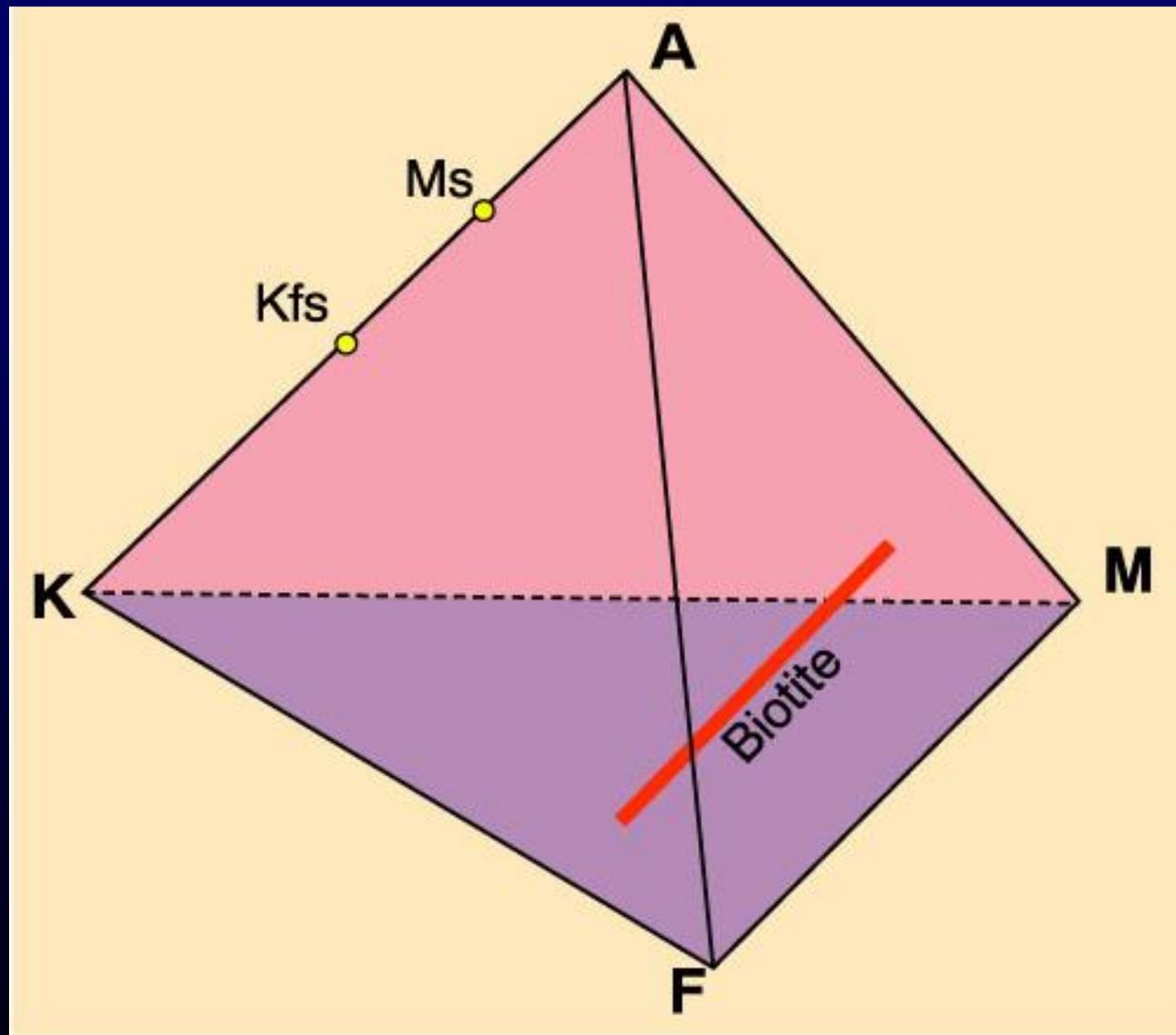
Es una alternativa mejor para rocas pelíticas metamorfozadas

- **Principal ventaja:** Las metapelitas son muy sensibles a variaciones de P y T, produciendo muchos cambios mineralógicos a medida que el grado incrementa. Como Fe y Mg no se distribuyen de manera uniforme en los minerales máficos en la mayoría de las rocas, un diagrama que permita discriminarlos como componentes individuales puede ser muy útil.

$A = Al_2O_3$; $F = FeO$; $M = MgO$; $K = K_2O$

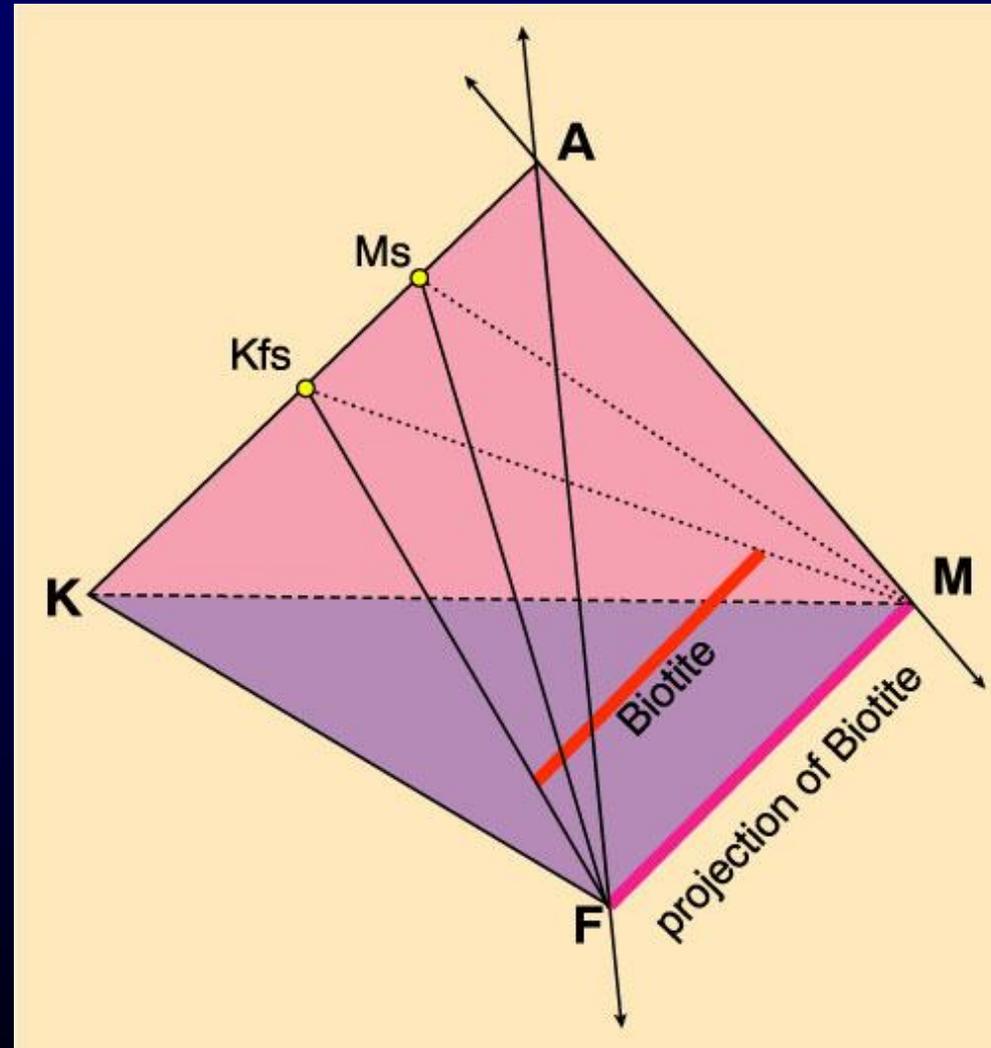
Cuatro
componentes =
representación
espacial
(tetraedro)

Las fases son
proyectadas en la
cara AFM,
eliminando el
 K_2O .



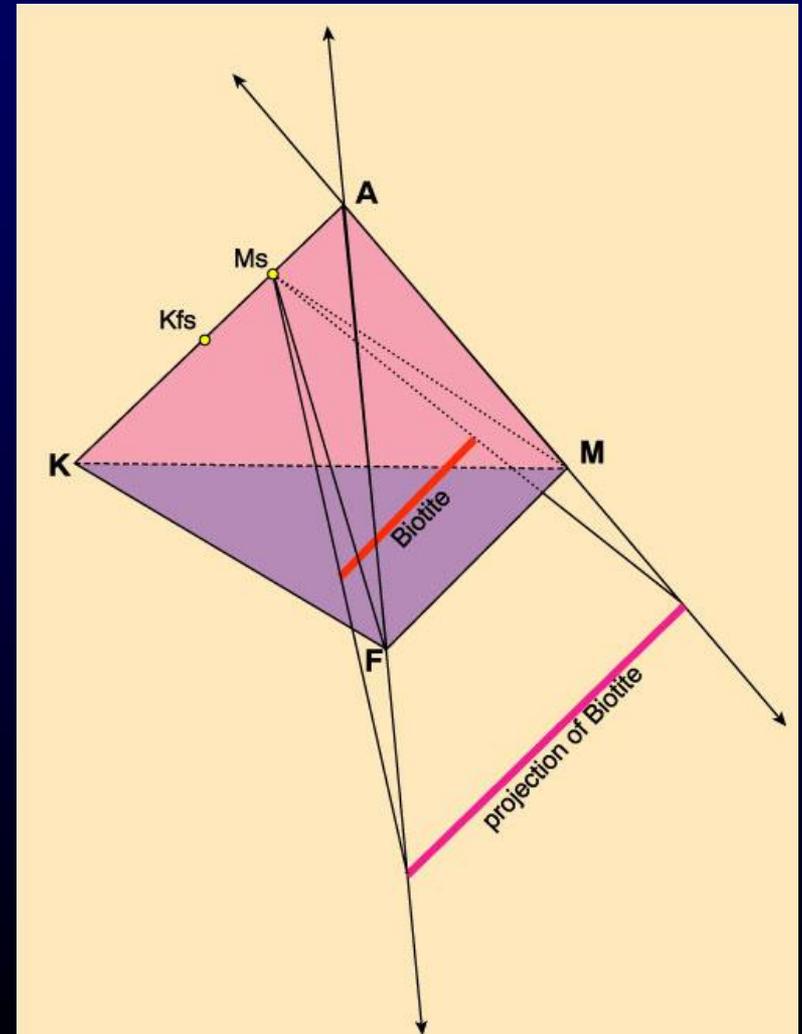
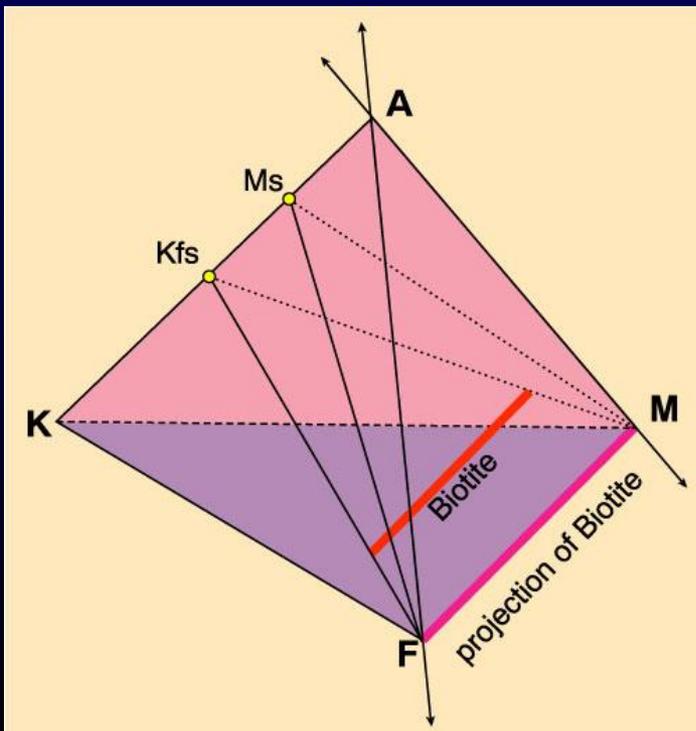
Kfs se usa para representar paragénesis de alto grado, cuando por deshidratación la Ms ya no es estable.

- Proyectada desde Kfs, la composición de la biotita cae **dentro** del diagrama (base del triángulo AFM)
- La proyección es una línea, más que un punto debido a la posibilidad de variables contenidos de Fe y Mg de las biotitas



AFM

- ☞ $A = \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{K}_2\text{O}$ (proyectando desde Ms)
 $= \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ (proyectando desde Kfs)
- ☞ $F = \text{FeO}$
- ☞ $M = \text{MgO}$



Proyectando Biotita desde Ms



Fórmula sintética de biotita (11 O)

Proporción de óxidos en fórmula real (22 O)

$\text{K}_2\text{O} = 1$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$; $\text{FeO} = 2$; $\text{MgO} = 4$

$$A = 0.5 - 3 (0.5) = -1$$

$$F = 1$$

$$M = 2$$

Para normalizar se multiplica
c/parámetro por $1/A+F+M$

$$1.0 / (2 + 1 - 1) = 1.0 / 2 = 0.5$$

Así: $A = -0.5$

$$F = 0.5$$

$$M = 1$$

