

GMG0332 – Diagramas de Fase

GMG0332 Petrologia Metamórfica

Diagramas de fases e sua utilização na Petrologia Metamórfica

GMG0332 – Diagramas de Fase

F = C - P + 2

Regra das Fases de Gibbs

GMG0332 – Diagramas de Fase

O que são **diagramas de fases**?

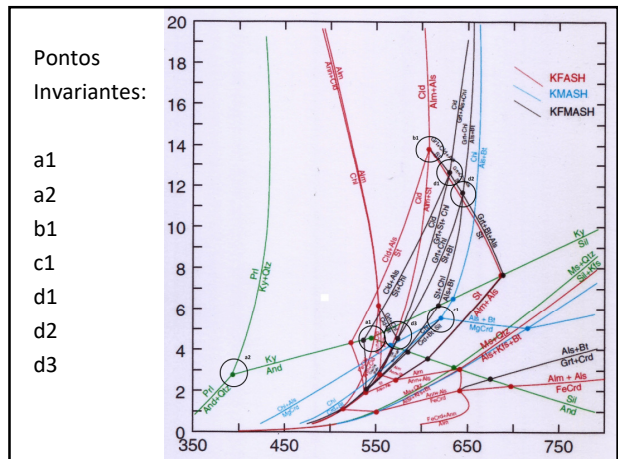
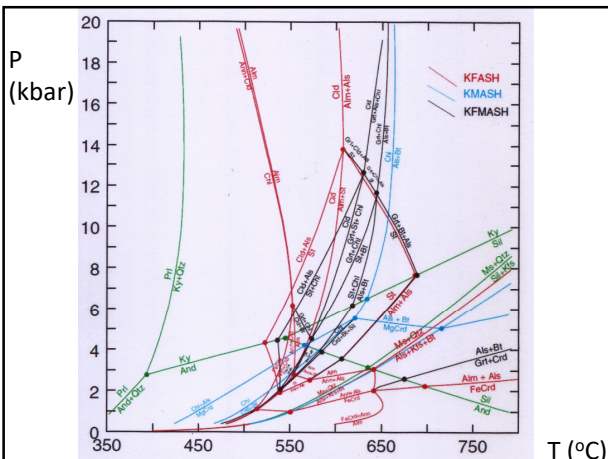
São as representações gráficas das condições físico-químicas em que determinadas fases ou associações de fases ocorrem em equilíbrio em um sistema de composição determinada.

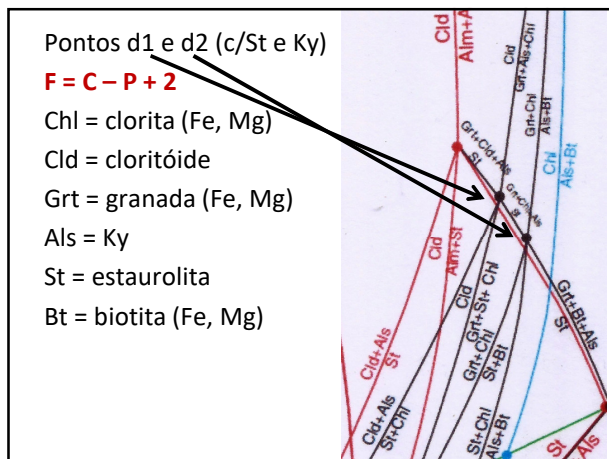
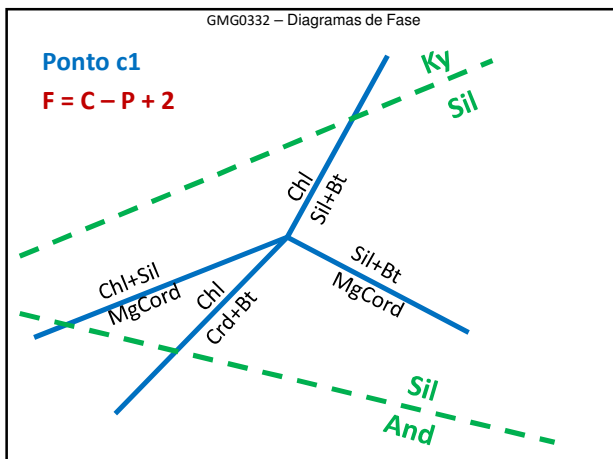
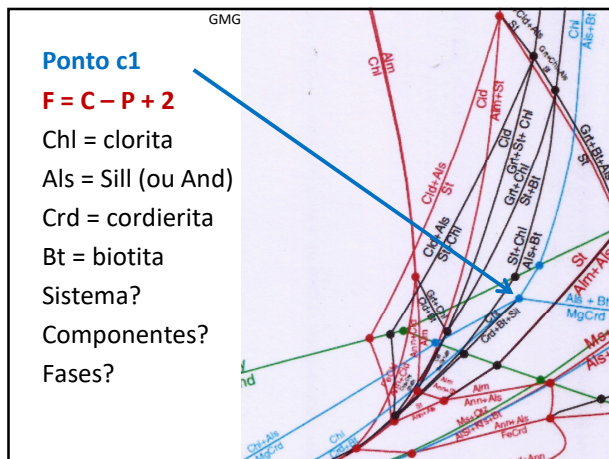
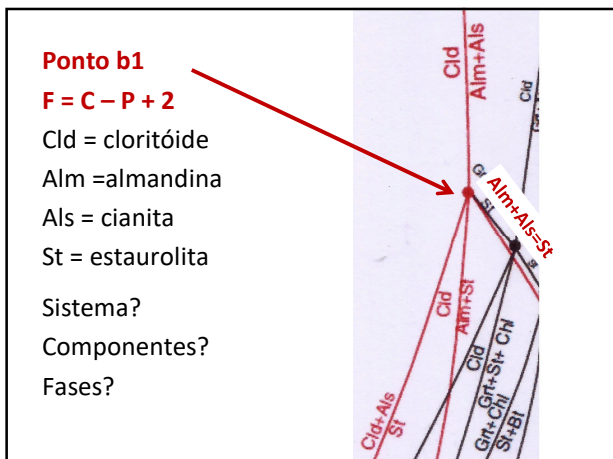
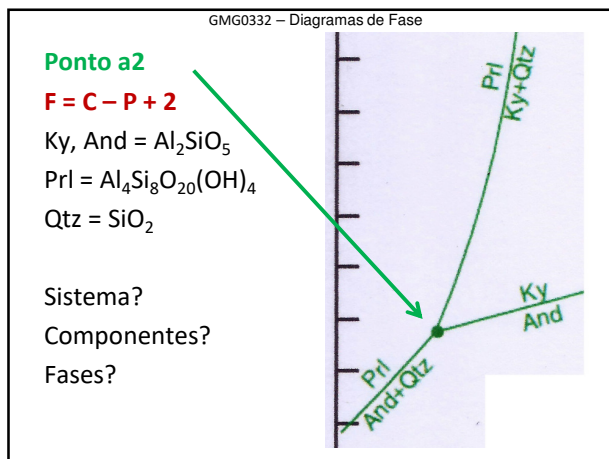
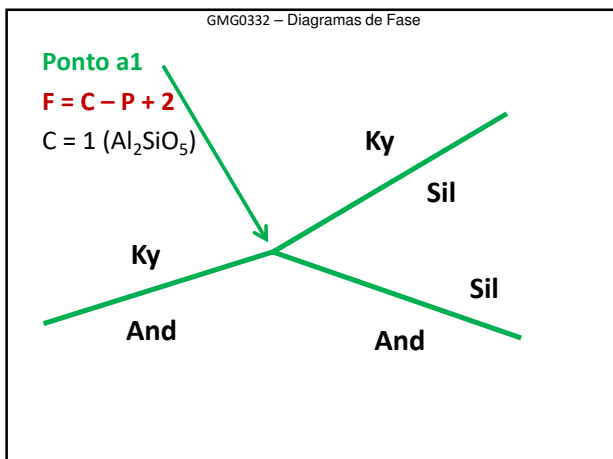
- Sistema
- Fases
- Componentes
- Variáveis

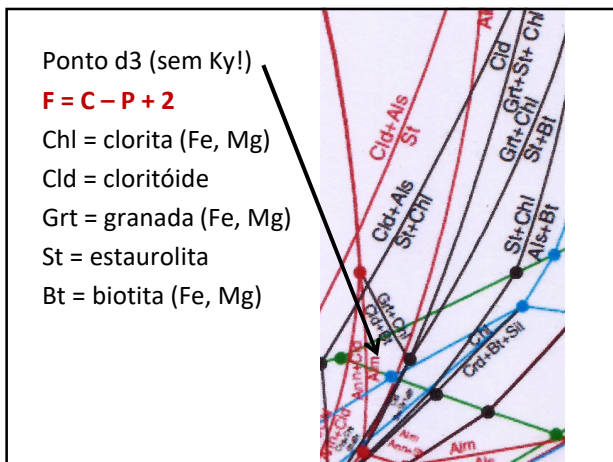
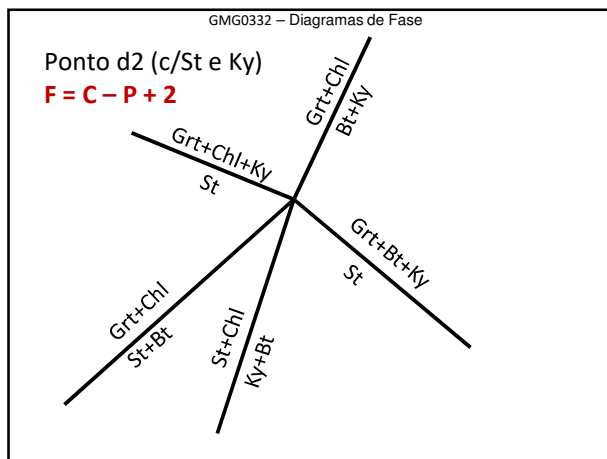
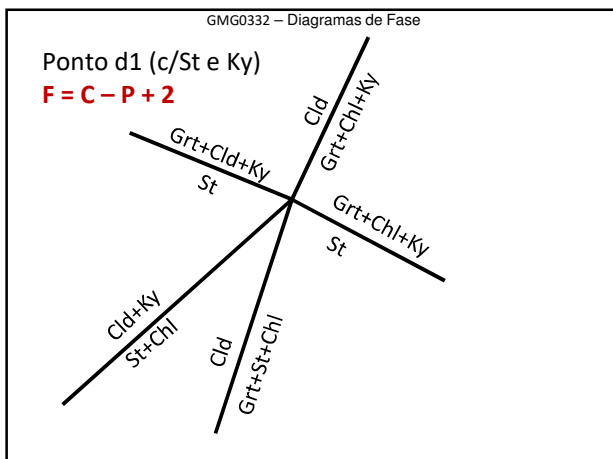
GMG0332 – Diagramas de Fase

Diagramas de fases

- representação gráfica das condições de estabilidade de fases ou associações de fases em função das variáveis intensivas ($P, T, pH, f_{O_2}, Eh, etc$), extensivas (composição) ou mistas;
- em um dado sistema, permitem identificar as **fases presentes**, a **composição de cada fase** e sua **proporção relativa em relação à soma de todas as fases** sob determinadas condições;







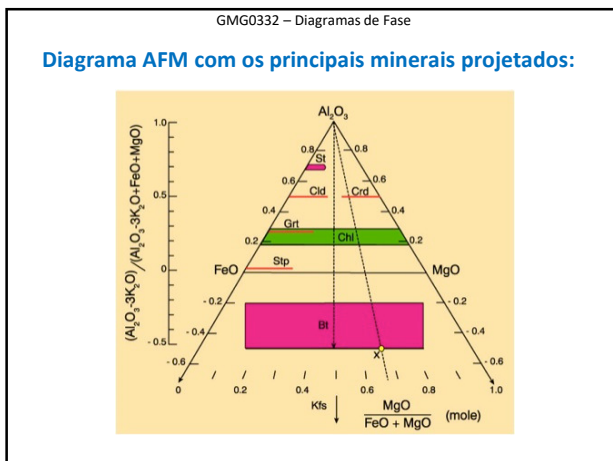
GMG0332 – Diagramas de Fase

Sistema mais completo: **KFMASH**
 ($K_2O - FeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$)

Sub-sistemas:

- KFASH**
- KMASH**
- ASH**
- AS** ($Al_2SiO_5 = Al_2O_3 + SiO_2$)

Componentes em excesso: SiO_2, K_2O, H_2O
 Diagrama de compatibilidade: **AFM**



GMG0332 – Diagramas de Fase

Sistema: parte do universo isolada para fins de estudos termodinâmicos. Pode ser:

- **Isolado:** sem troca de matéria ou energia com o meio, e sem trabalho executado por ou sobre o sistema;
- **Fechado:** troca de energia (calor) mas não de matéria, e trabalho pode ser executado por ou sobre o sistema;
- **Aberto:** troca energia e matéria com o meio e trabalho pode ser executado por ou sobre o sistema;

(Em Petrologia: **Semiaberto** – troca calor, trabalho e fluidos, mas não demais componentes químicos)

GMG0332 – Diagramas de Fase

Sistema: constituído de **fases**. Em Petrologia Metamórfica = **minerais, fluídos** (geralmente, uma única fase fluida em estado supercrítico).
Dimensões: pode ser de afloramento, amostra de mão, banda específica, lâmina, núcleo x bordas, etc; geralmente = **rocha**

Fase: constituinte com propriedades químicas e físicas distintas, próprias, fisicamente indivisível e fisicamente separável das demais fases. Em petrologia: **minerais, fluidos e líquido** (fusão).

(ATENÇÃO: fluido ≠ líquido!)

GMG0332 – Diagramas de Fase

Componentes: (= **componentes químicos**) podem ser escolhidos conforme conveniência, a partir de fórmulas químicas simples, independentes (devem ser linearmente independentes - um componente não pode ser descrito como combinação dos outros). Ex: **Mg, Fe, MgO, FeO, Al₂SiO₅, AlO_{1,5}**, etc.

Tipos de componentes:

- **do sistema:** para descrever a variação química do sistema;
- **de fases:** para descrever a variação de fases específicas (membros finais, ideais das soluções sólidas). Ex: **olivina:** forsterita, fayalita; **granadas:** grossulária, almandina, piropo, espessartita, etc.

GMG0332 – Diagramas de Fase

Variáveis que descrevem a condição termodinâmica de um sistema: **intensivas** e **extensivas**

Intensivas: independem da quantidade, não são aditivas – **T, P, μ_i** (potencial químico);

Extensivas: dependem da quantidade – são aditivas – **E** ou **U** (energia interna), **S** (entropia), **H** (entalpia), **G** (energia livre de Gibbs), **n_i** (número de moles de um componente i), **M** (massa), **V** (volume); podem ser convertidas em intensivas se transformadas em **quantidades molares**;

GMG0332 – Diagramas de Fase

Funções de estado de sistemas termodinâmicos:

- **Energia livre de Gibbs:** define a direção em que uma determinada reação ocorrerá (sempre em direção à configuração de menor energia);
- **Entalpia:** define o balanço térmico do sistema;
- **Entropia:** define o grau de ordenamento do sistema – aumenta com T;
- **Volume:** define as variações de volume do sistema (entre produtos e reagentes - soma do V dos produtos vs. soma do V dos reagentes)

GMG0332 – Diagramas de Fase

Energia livre de Gibbs (J, kJ):

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

H = Entalpia

T = Temperatura

S = Entropia

U = Energia int. do sistema (potencial+cinética)

P = Pressão

V = Volume

GMG0332 – Diagramas de Fase

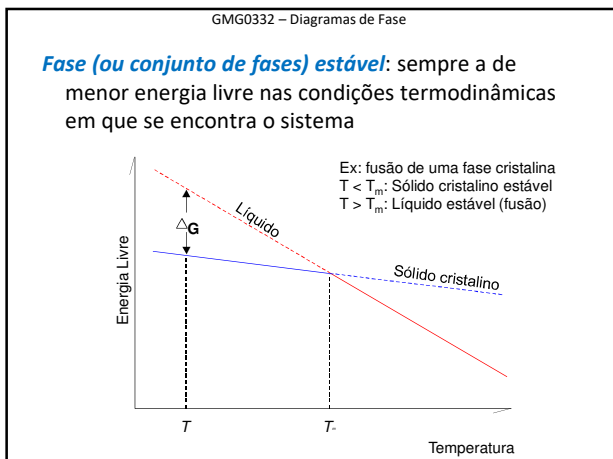
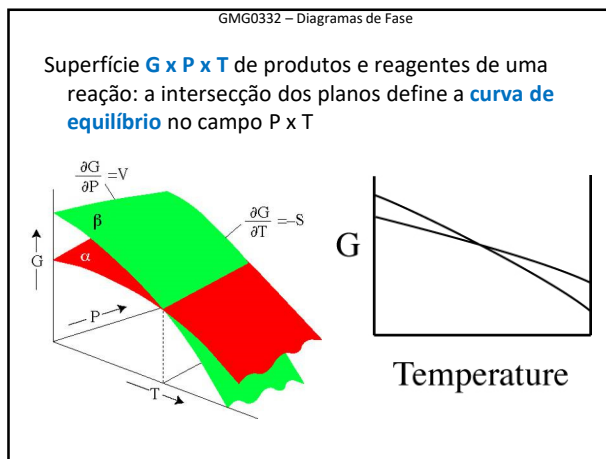
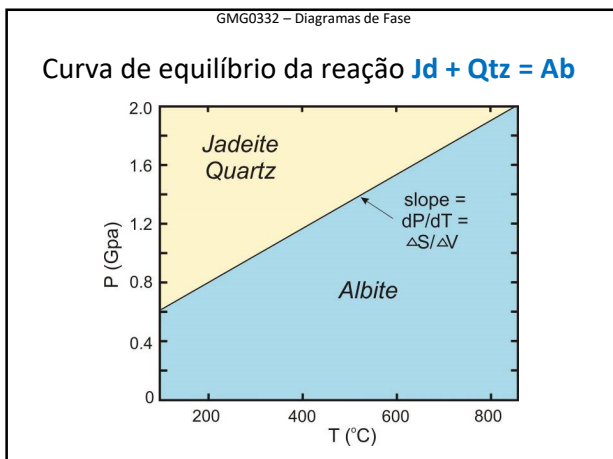
A **energia livre de Gibbs** não pode ser medida diretamente: mede-se a sua variação de uma situação termodinâmica para outra.

$$\Delta G_r = \Delta U_r + P\Delta V_r - T\Delta S_r$$

Exemplo: reação **Jd + Qtz = Ab**

$$\Delta G_r = G_{Ab} - (G_{Jd} + G_{Qtz})$$

Obs: ΔG_r = energia livre da reação (subscrito ,)



GMG0332 – Diagramas de Fase

Condições sobre a curva de equilíbrio: $\Delta G = 0$

Para **fases puras** (indicadas por G^0, V^0, S^0 , etc)

$$0 = \Delta G_{P_2, T_2}^0 = \Delta G_{P_1, T_1}^0 + \int_{P_1}^{P_2} \Delta V_{R,T}^0 dP - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_{R,T}^0 dT$$

Para **fases com soluções sólidas:**

$$0 = \Delta G_{P_2, T_2}^0 + RT \ln K$$

K = constante de equilíbrio para as fases consideradas

GMG0332 – Diagramas de Fase

Energia livre de Gibbs: atividade dos componentes (soluções sólidas): $\Delta G^0(P, T) = -RT \ln K$

Ex: $Fo + Fs = Fa + En$
 $Mg_2SiO_4 + 2FeSiO_3 = Fe_2SiO_4 + 2MgSiO_3$

$$K = \frac{a_{Fa} a_{En}^2}{a_{Fo} a_{Fs}^2} = \frac{(X_{Fa} X_{En})(\gamma_{Fa} \gamma_{En})}{(X_{Fo} X_{Fs})(\gamma_{Fo} \gamma_{Fs})}$$

$$K_d = \frac{(X_{Fa}/X_{Fo})/(X_{Fs}/X_{En})}{(Fe/Mg)_{Ox}} = \frac{(Fe/Mg)_{Ox}}{(Fe/Mg)_{Opx}}$$

$$\Delta G^0(P, T) = -RT \ln \frac{(X_{Fa} X_{En})(\gamma_{Fa} \gamma_{En})}{(X_{Fo} X_{Fs})(\gamma_{Fo} \gamma_{Fs})} = -RT \ln K_d \frac{(\gamma_{Fa} \gamma_{En})}{(\gamma_{Fo} \gamma_{Fs})}$$

γ = coef. de atividade (mistura não-ideal)
 K = constante de equilíbrio
 R = constante universal dos gases

GMG0332 – Diagramas de Fase

Relações entre **fração molar (X_i)**, **atividade (a_i)**, **coeficiente de atividade (γ_i)** e **potencial químico (μ_i)** de um **componente i** em uma fase com solução sólida:

$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i$ (solução ideal)
 $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ (solução não ideal)
 $\gamma_i = a_i / X_i$

R – constante universal dos gases
 μ_i^0 – energia livre molar de Gibbs parcial do componente i puro no estado de referência

GMG0332 – Diagramas de Fase

Como são produzidos os diagramas de fase?

- Através de resultados de **petrologia experimental**;
- Por cálculos calorimétricos;
- Através de programas baseados em conjuntos de dados termodinâmicos internamente consistentes (THERMOCALC, TWK, Perplex, etc);

Em todos os casos: são consideradas as limitações e lógica impostas pela Regra das Fases, tratadas através das **Regras de Schreinemakers**.

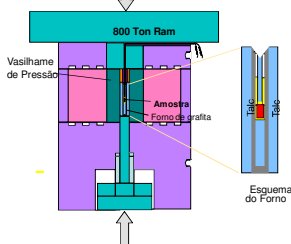
GMG0332 – Diagramas de Fase

Aparato pistão-cilindro do Laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimental (NAP Geoanalítica – IGc-USP)



GMG0332 – Diagramas de Fase

Esquema de forno uniaxial para petrologia experimental



Fonte: Winter

GMG0332 – Diagramas de Fase

Construção experimental de diagramas de fases

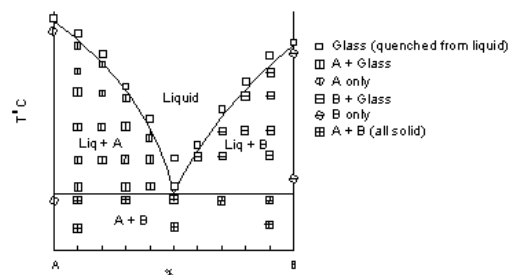
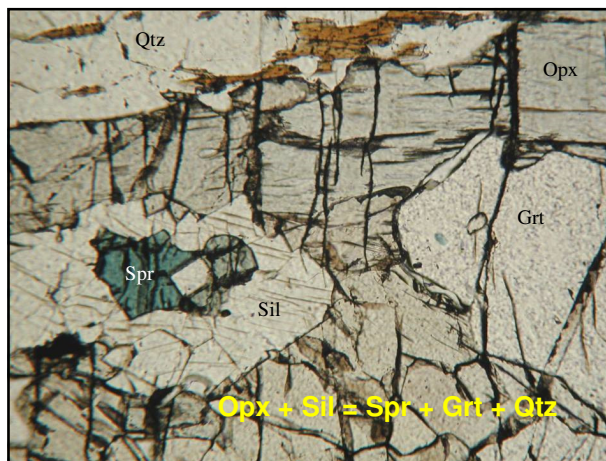
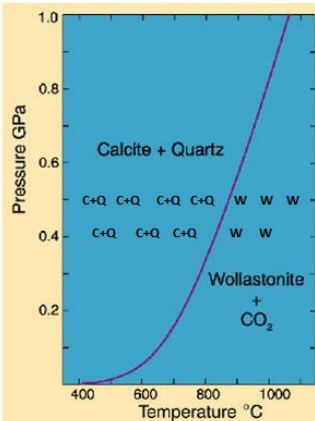
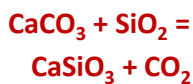
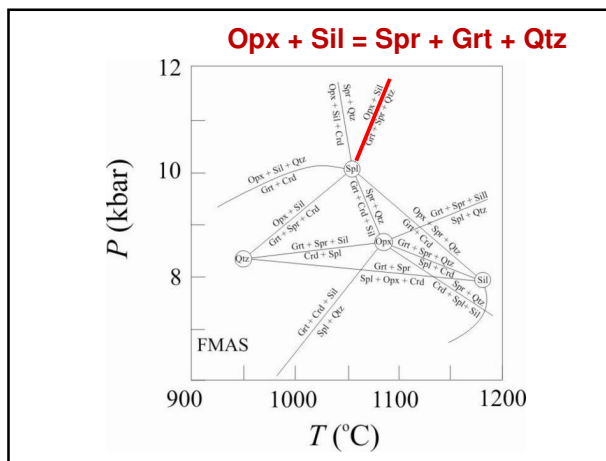
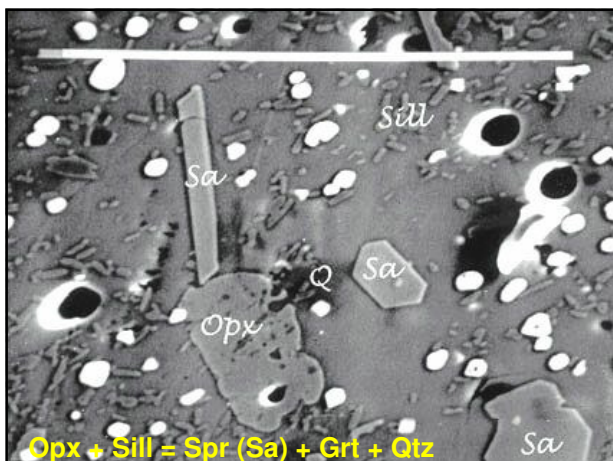


Diagrama de fases da reação de formação da wollastonita a partir de calcita + quartzo

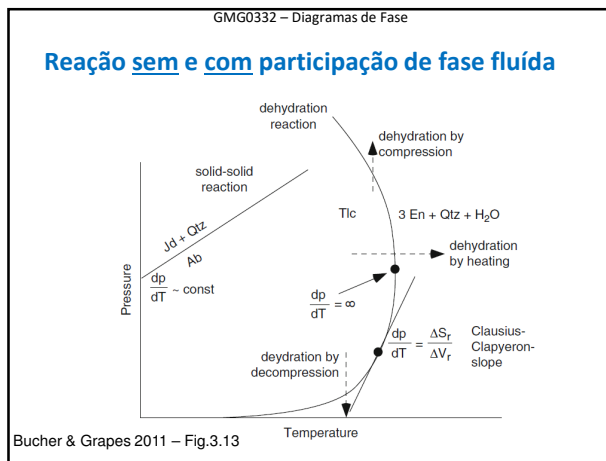
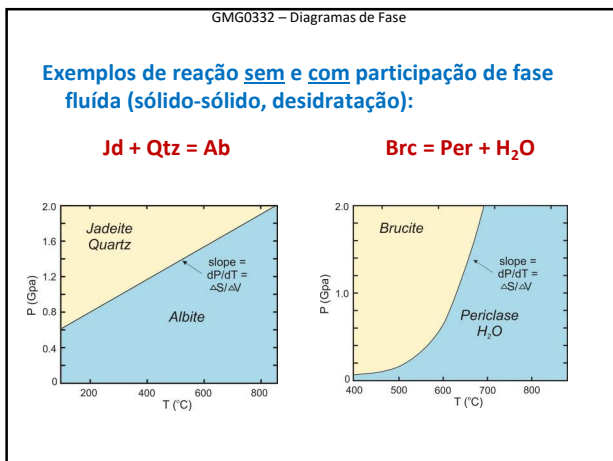
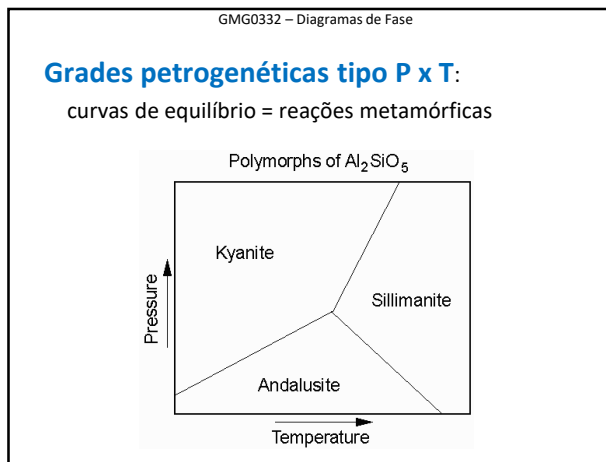


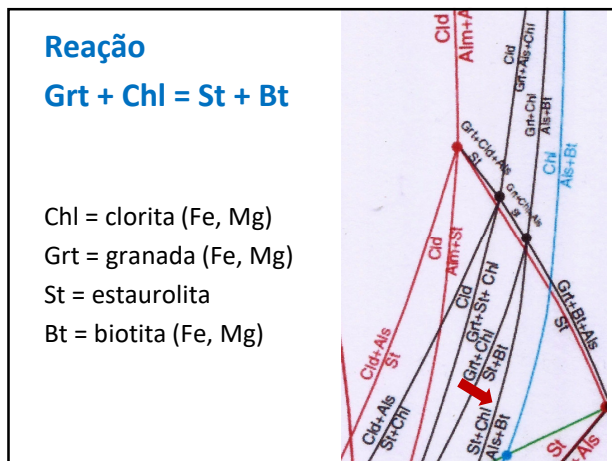
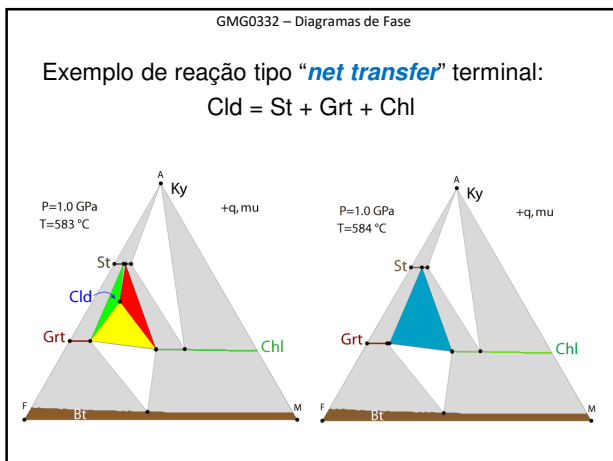
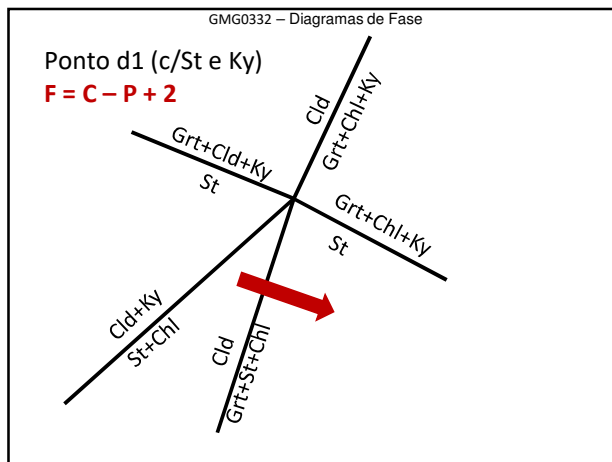
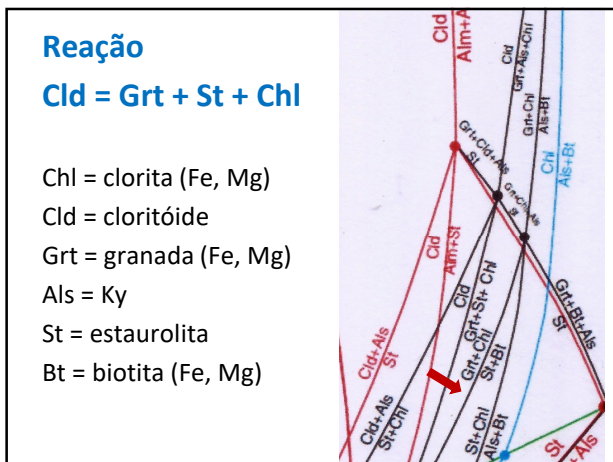
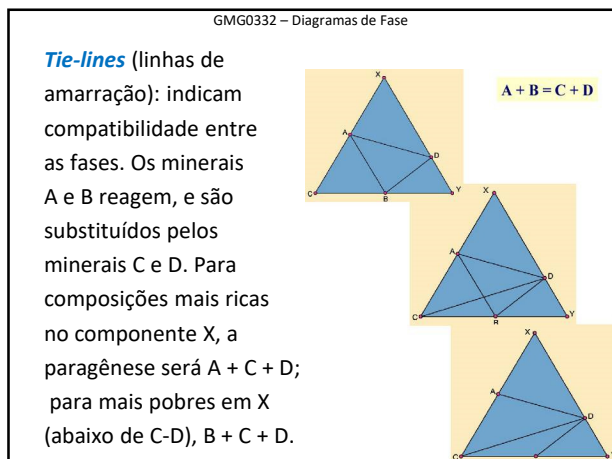
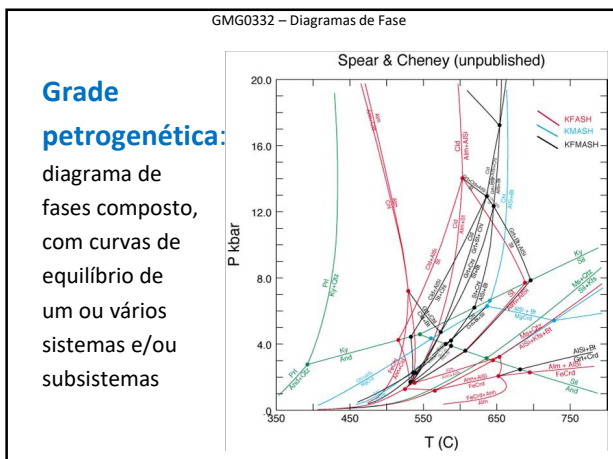


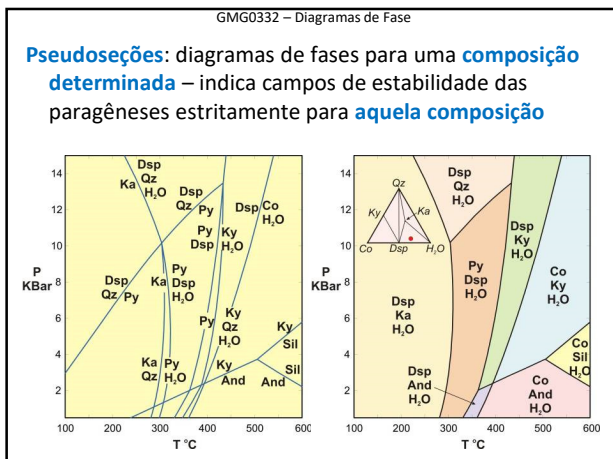
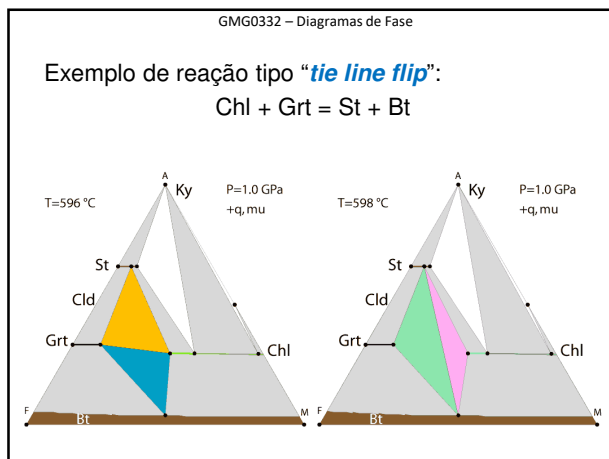
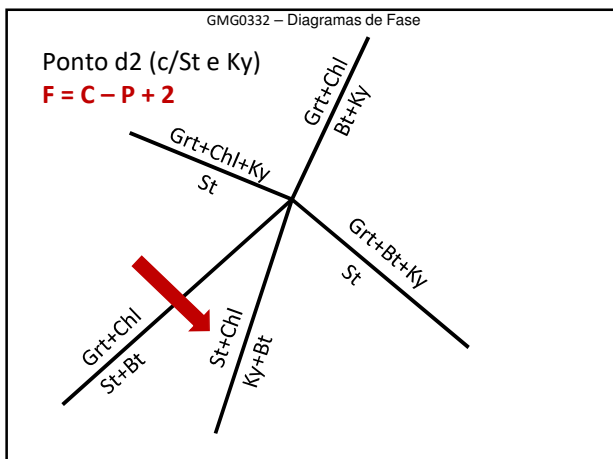
GMG0332 – Diagramas de Fase

Tipos de diagramas de fases:

- **Grades petrogenéticas:** em função das variáveis intensivas – ex: P x T: relações de equilíbrio entre fases em “janelas” P x T de interesse (ou T x X_{CO_2} , T x μ , etc);
- **Composicionais, quimiográficos ou de compatibilidade:** relações das fases em função das variáveis extensivas (composição) a P x T fixas. Ex: MSH, CMS(H), AFM, ACF, A'KF, etc;
- **Pseudoseções:** diagramas P x T calculados para determinadas composições de rocha total (sistemas complexos)







GMG0332 – Diagramas de Fase

Regra das fases de Gibbs

$F = C - P + 2$

F = Grau de liberdade (variância)
 C = número de componentes
 P = número de fases (“Phases”)

Fases: **participantes** (reativas)
indiferentes (inertes)

Fases participantes de interesse: ocorrem no campo P x T de interesse;

Nº de fases > que permitido p/ Regra das Fases (F > C+2) = **multissistemas** (ex: polimorfos de SiO₂)

GMG0332 – Diagramas de Fase

Regras de Schreinemakers: para deduzir a **topologia** das **curvas de equilíbrio** ao redor de um **ponto invariante**.

Caso geral: **n+2** fases em equilíbrio no **ponto invariante** (n=C), **n+2 curvas univariantes** ao redor, cada qual com **n+1** fases em equilíbrio, separando **campos divariantes** com **n** fases.

Casos “degenerados”: há menos fases em algumas curvas do que **n+1**; causa: **coincidência composicional** (polimorfismo), ou **colinearidade composicional**;

- menos que n+2 curvas – sobreposição de duas curvas;
- curvas que continuam de ambos lados do ponto invariante (a 180°): sobreposição da ponta metaestável de uma com a estável da outra.

GMG0332 – Diagramas de Fase

Regras de Schreinemakers para 1 componente (C=1): caso dos **polimorfos**

- F = 0; P = 3
- F = 1; P = 2
- F = 2; P = 1

Reações possíveis:

- (1) 2 = 3
- (2) 1 = 3
- (3) 2 = 1

Topologia (lembrar que poderia ser a imagem especular!)

GMG0332 – Diagramas de Fase

C = 1 (Al₂SiO₅)

Qdo F = 0, P = 3 (Ky, And, Sil)

Qdo F = 1, P = 2 (Ky-Sil, Ky-And, And-Sil)

Qdo F = 2, P = 1 (Ky ou Sil ou And)

Do ponto invariante, irradiam 3 curvas (retas) univariantes, denominadas pela fase ausente

(Ky) And = Sil

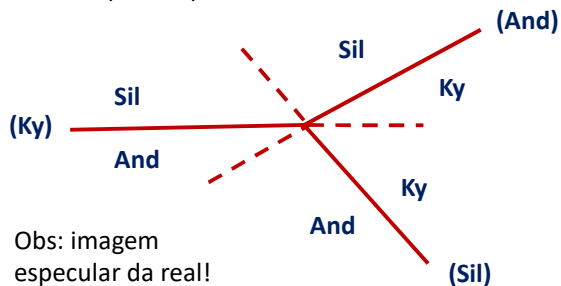
(And) Sil = Ky

(Sil) Ky = And

GMG0332 – Diagramas de Fase

Construção: a fase ausente deve estar sempre do lado oposto nas outras curvas!

Um campo não pode ter um limite > 180º

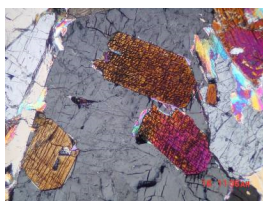
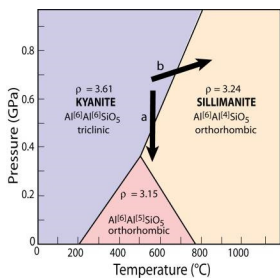


Obs: imagem especular da real!

GMG0332 – Diagramas de Fase

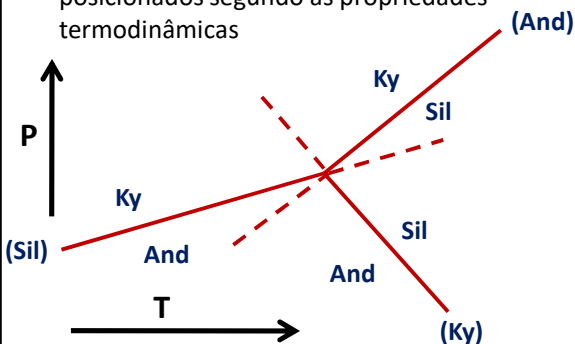
Entropia e volume molar para Ky, And e Sil:

	Ky	And	Sil
Entropia (S ⁰ ₂₉₈):	83,50	92,70	95,40
Vol.molar:	44,14	51,53	49,86



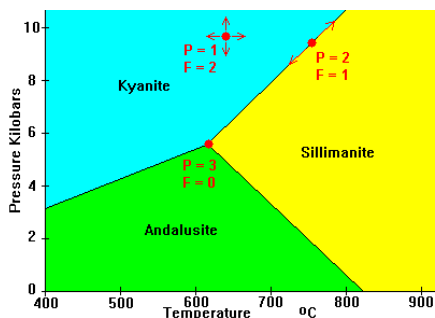
GMG0332 – Diagramas de Fase

Diagrama para os polimorfos de Al₂SiO₅, agora posicionados segundo as propriedades termodinâmicas



GMG0332 – Diagramas de Fase

Regras de Schreinemakers para 1 componente: exemplo dos aluminossilicatos (Al₂SiO₅)



GMG0332 – Diagramas de Fase

Exemplo de multissistema: polimorfos de SiO₂

C = 1 (SiO₂)

Qdo:

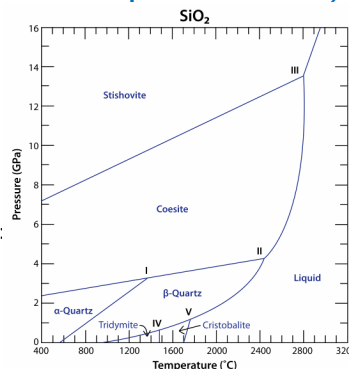
F = 0, P = 3

F = 1, P = 2

F = 2, P = 1

Pontos invariantes:

I, II, III, IV, V



GMG0332 – Diagramas de Fase

Sistema com dois componentes (A e B):

Regra das fases: $F=C-P+2$

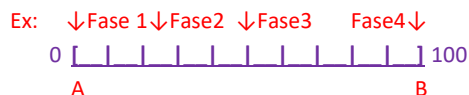
Variáveis intensivas: P, T

Quando $F = 0$ (ponto invariante), $P = 4$

Quando $F = 1$ (curva univariante), $P = 3$

Quando $F = 2$ (campo divariante), $P = 2$

Representação quimiográfica: “régua” com os dois componentes nos extremos



GMG0332 – Diagramas de Fase

Composição das fases:
 Fase 1 = A
 Fase 2 = A_3B
 Fase 3 = AB
 Fase 4 = B

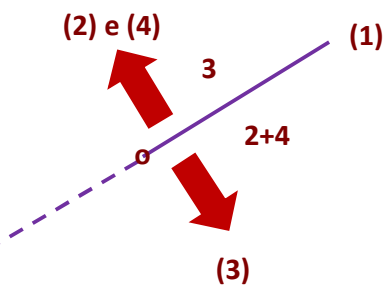
Reações: identificadas pela **fase ausente** (“missing”)

- (1) $2 + 4 = 3$ ($A_3B + 2B = 3AB$)
- (2) $1 + 4 = 3$ ($A + B = AB$)
- (3) $1 + 4 = 2$ ($3A + B = A_3B$)
- (4) $1 + 3 = 2$ ($2A + AB = A_3B$)



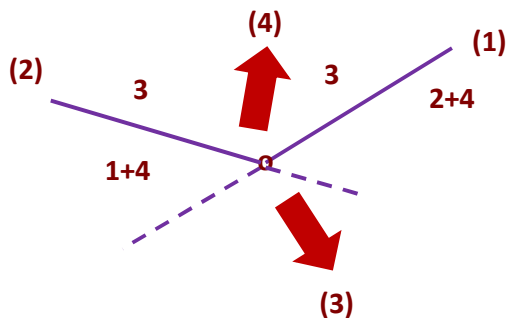
GMG0332 – Diagramas de Fase

Começando com a reação (1) $2 + 4 = 3$



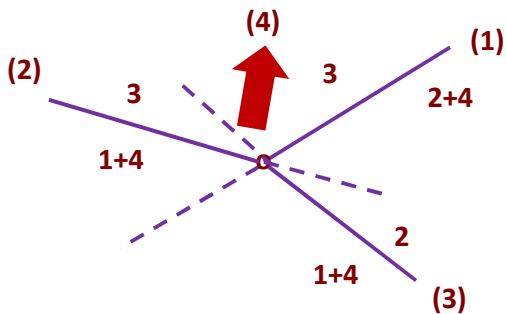
GMG0332 – Diagramas de Fase

Reação (2) $1 + 4 = 3$



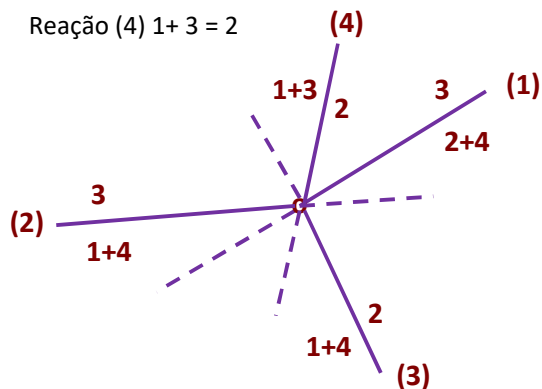
GMG0332 – Diagramas de Fase

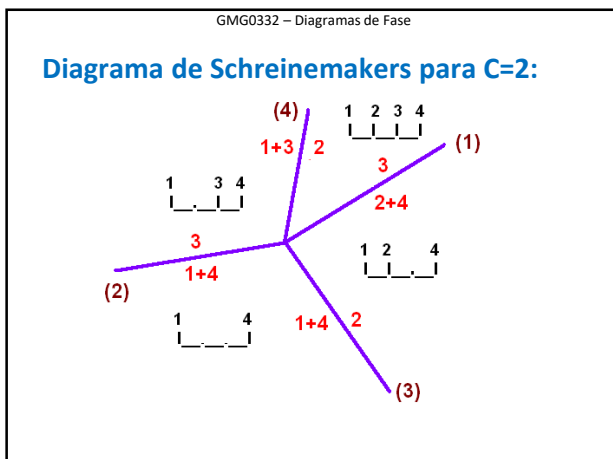
Reação (3) $1 + 4 = 2$



GMG0332 – Diagramas de Fase

Reação (4) $1 + 3 = 2$





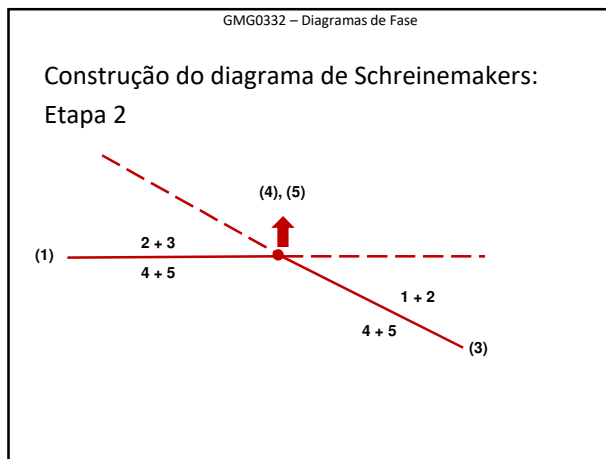
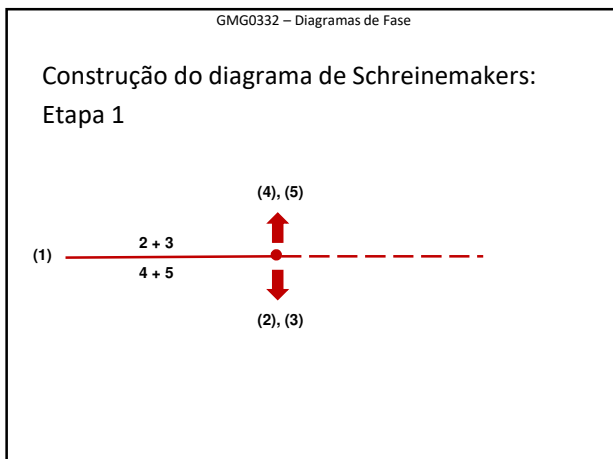
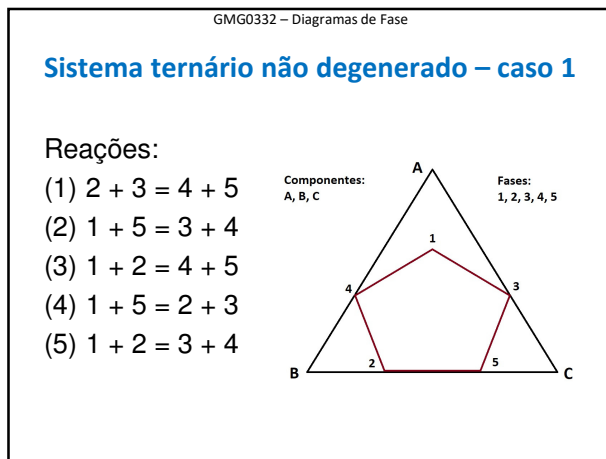
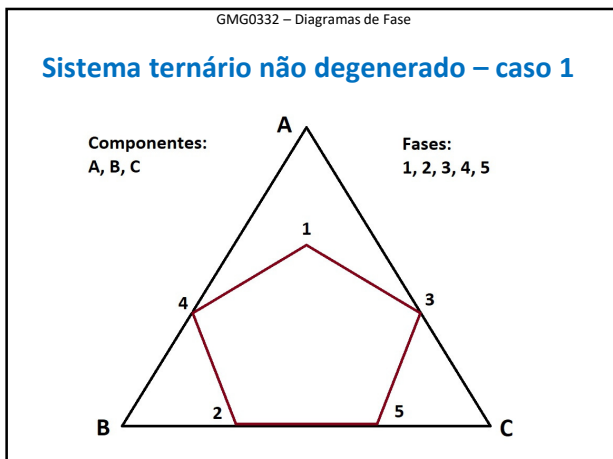
GMG0332 – Diagramas de Fase

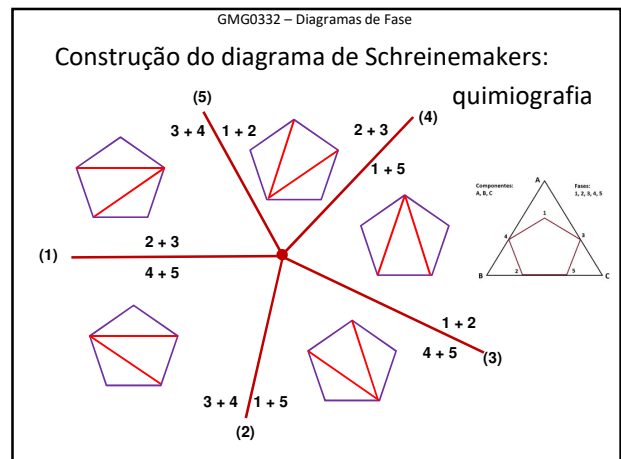
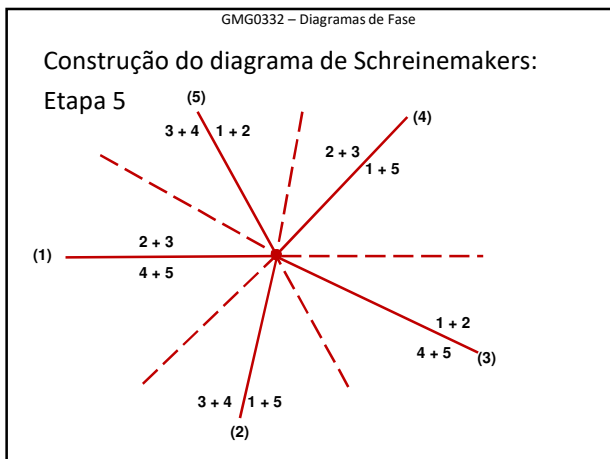
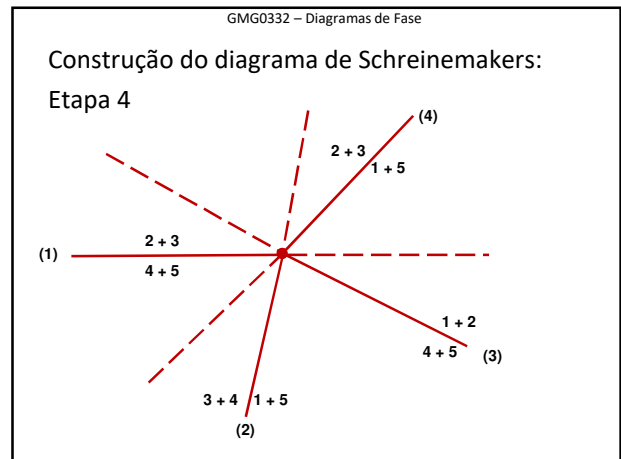
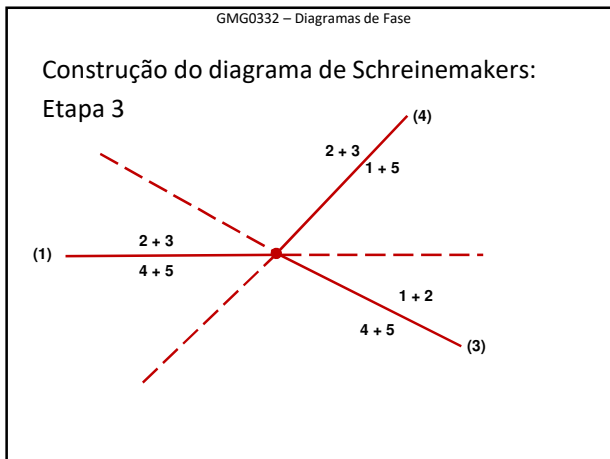
Sistema com 3 componentes: A, B e C

Variáveis T e P (representação bidimensional das curvas de equilíbrio):

$F = C - P + 2$ (Regra de fases)

F = 2 (campo divariante) 3 fases
 F = 1 (curva univariante) 4 fases
 F = 0 (ponto invariante) 5 fases



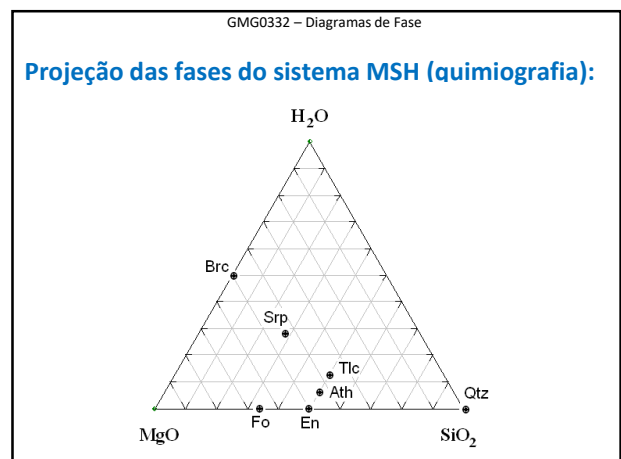


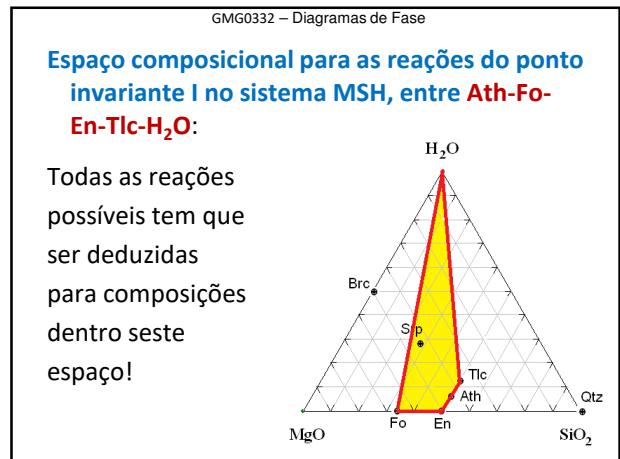
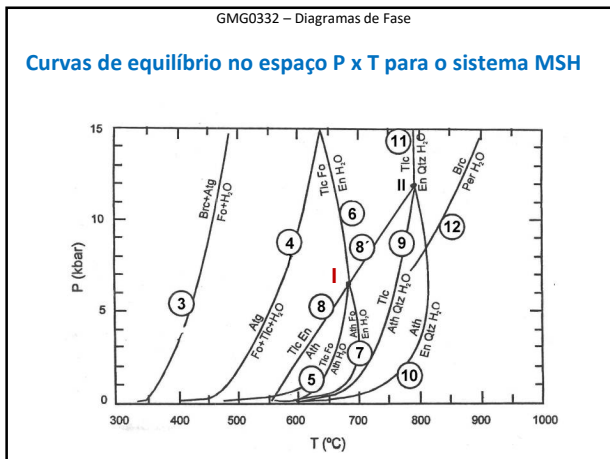
GMG0332 – Diagramas de Fase

**Exemplo de sistema com 3 componentes:
MSH (MgO-SiO₂-H₂O)**

Minerais característicos e suas proporções moleculares:

- **Serpentinas (Srp)** – Mg₃Si₂O₅(OH)₄ (3MgO:2SiO₂:2H₂O)
- **Brucita (Br)** – Mg(OH)₂ (1MgO:1H₂O)
- **Talco (Tlc)** – Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ (3MgO:4SiO₂:1H₂O)
- **Forsterita (Fo)** – Mg₂SiO₄ (2MgO:1SiO₂)
- **Antofilita (Ath)** – Mg₇Si₈O₂₂(OH)₂ (7MgO:8SiO₂:1H₂O)
- **Enstatita (En)** – Mg₂Si₂O₆ (1MgO:1SiO₂)





GMG0332 – Diagramas de Fase

Sistema MSH: ponto invariante I

5 Fases no ponto invariante: Fo, En, Tlc, Ath, H₂O

5 reações:

(Fo) Tlc + 4 En ⇌ Ath

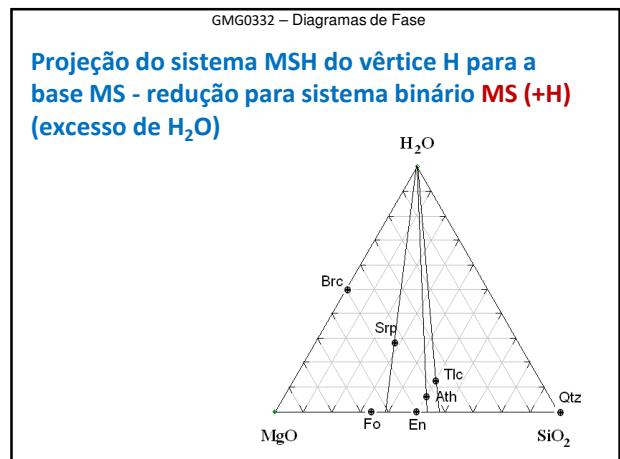
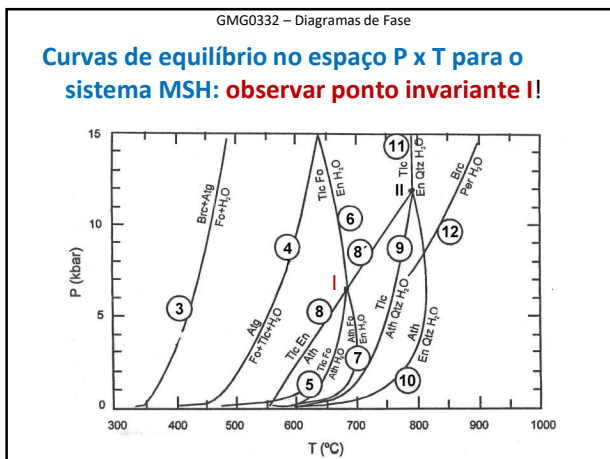
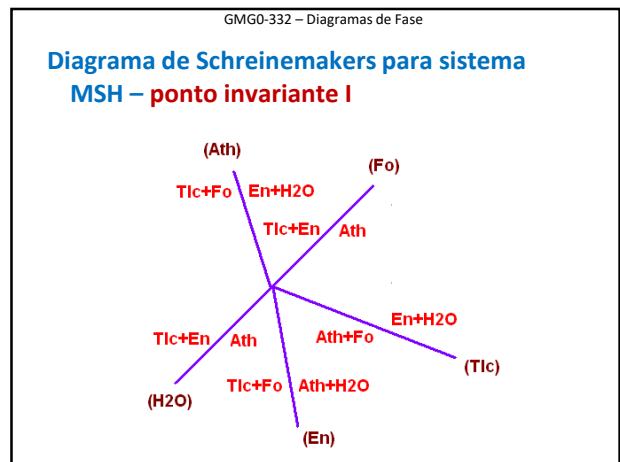
(En) 9 Tlc + 4 Fo ⇌ 5 Ath + 4 H₂O

(Tlc) 2 Ath + 2 Fo ⇌ 9 En + H₂O

(Ath) 2 Tlc + 2 Fo ⇌ 5 En + H₂O

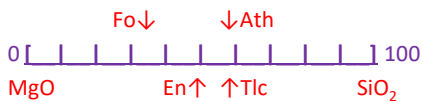
(H₂O) Tlc + 4 En ⇌ Ath

ATENÇÃO! Sistema degenerado – colinearidade composicional entre En, Ath e Tlc – reações (Fo) e (Ath) se sobrepõem às respectivas pontas metaestáveis, em continuidade (180°)



GMG0332 – Diagramas de Fase

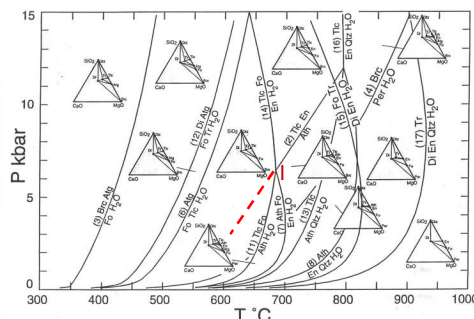
Exemplo de sistema com 3 componentes **projetado**:
MS (+H) (MgO-SiO₂, H₂O em excesso)



Passam a ser considerados 2 componentes: **MgO e SiO₂**, e 4 fases: **Fo, En, Ath, Tlc**. Agora, teremos 4 curvas intersectando-se no ponto invariante – a curva (H₂O) desaparece (perde o sentido – por quê?)

GMG0332 – Diagramas de Fase

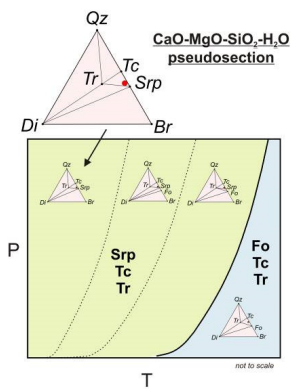
Curvas de equilíbrio no espaço P x T, sistema CMS (+H):
observar ponto invariante I (curvas 2, 7, 11 e 14)



GMG0332 – Diagramas de Fase

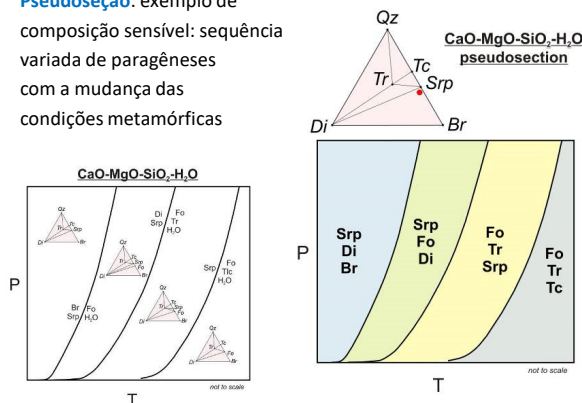
Pseudoseção: diagrama de fases para uma determinada composição específica (ponto vermelho)

Exemplo de composição pouco sensível: pequena variação das paragêneses com a mudança das condições metamórficas.



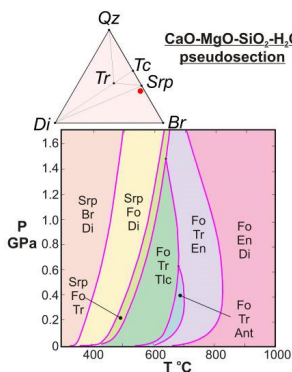
GMG0332 – Diagramas de Fase

Pseudoseção: exemplo de composição sensível: sequência variada de paragêneses com a mudança das condições metamórficas



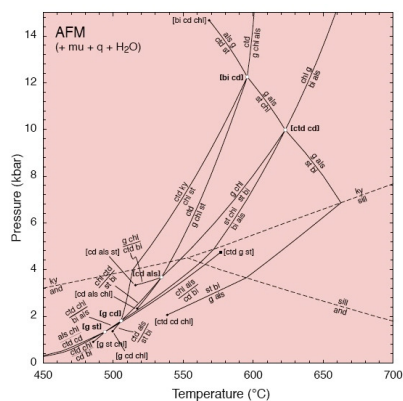
GMG0332 – Diagramas de Fase

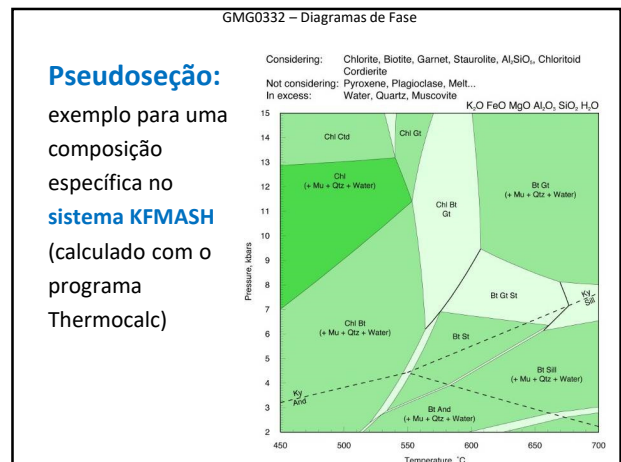
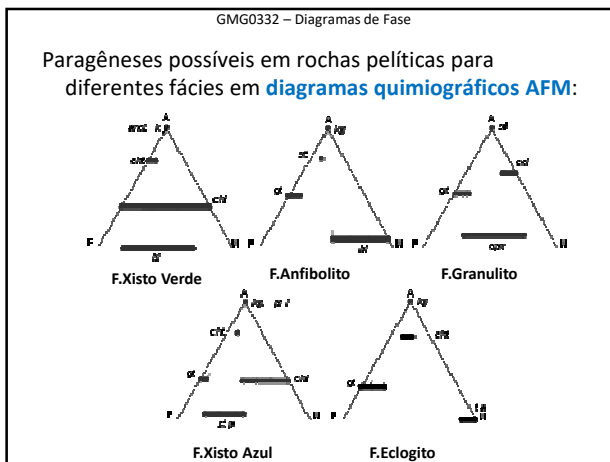
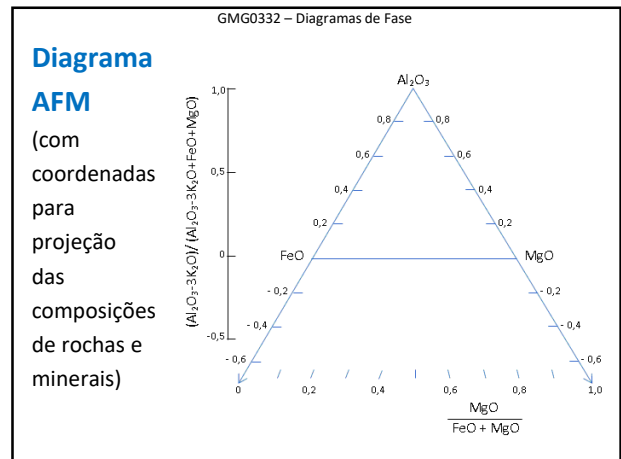
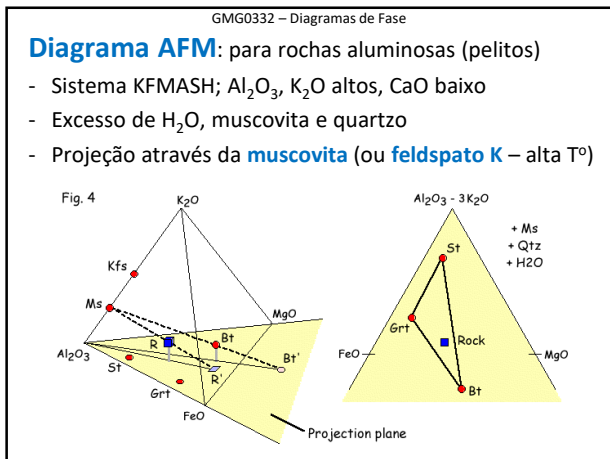
Pseudoseção completa para a composição "sensível" anterior – campo PxT entre 0,0 - 1,6 GPa (0 a 16 Kbar) e 0 - 1000°C



GMG0332 – Diagramas de Fase

Grade petrogenética P x T para o sistema **KFMASH: Mu, Qz e H₂O em excesso** (metapelitos)





Algumas referências e fontes de ilustrações:

- Teaching Phase Equilibria: http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/
- Bucher, K.; Grapes, R. 2011 Petrogenesis of Metamorphic Rocks 8th Ed. Springer Verlag. Cap.2 e 3
- Nelson, S.A. <http://www.tulane.edu/~sanelson/geol212>
- Spear, F.S. 1993 Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths. MSA Monograph. Cap. 6 e 8.
- Candia, M.A.F.; Szabó, G.A.J.; Del Lama, E.A. 2003 Petrologia Metamórfica – Fundamentos para a Interpretação de Diagramas de Fase. EDUSP. Cap.1 e 2
- Yardley, B.W.D. 2004 Introdução à Petrologia Metamórfica. UnB. Cap. 2
- Winter, J. <http://www.whitman.edu/geology/winter/Petrology>

