

**GMG5852**  
**Petrologia das Rochas**  
**Metamórficas**  
**Diagramas de fases e sua**  
**utilização na Petrologia**  
**Metamórfica**

1

F = C - P + 2

Regra das Fases de Gibbs

2

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.

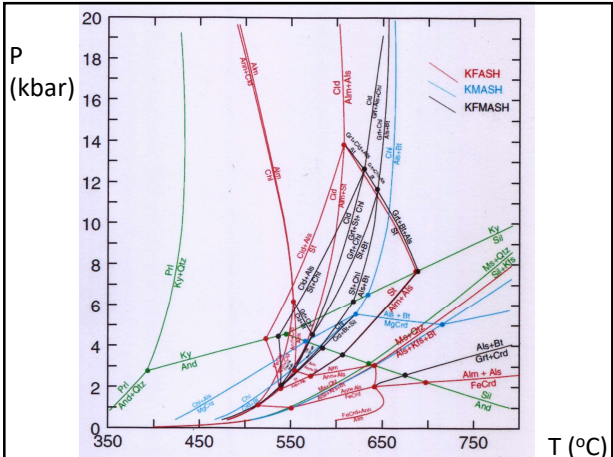
- Sistema
- Fases
- Componentes
- Variáveis

3

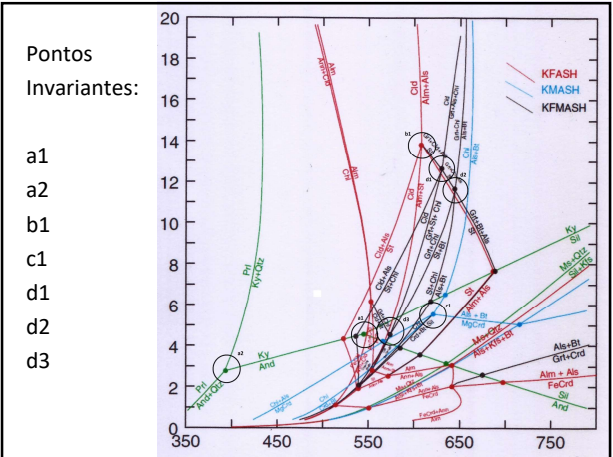
**Diagramas de fases**

- 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;

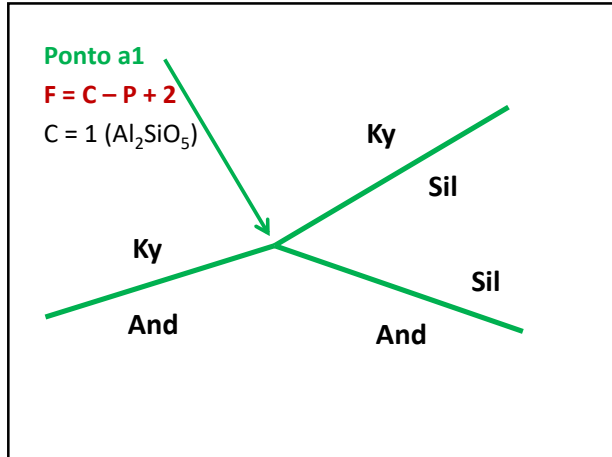
4



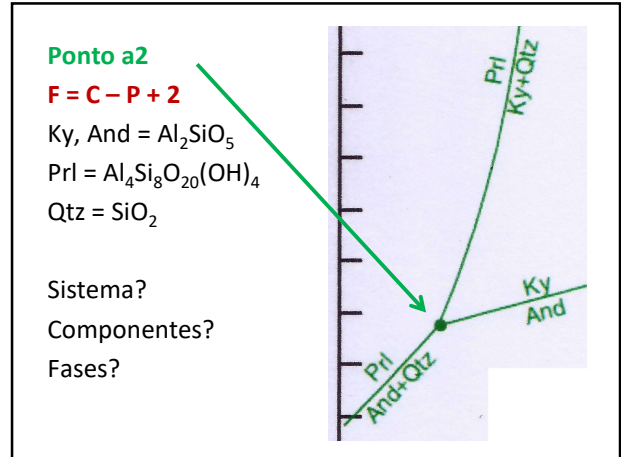
5



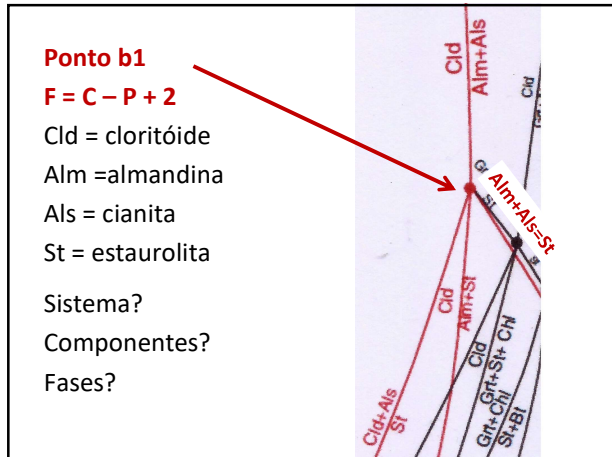
6



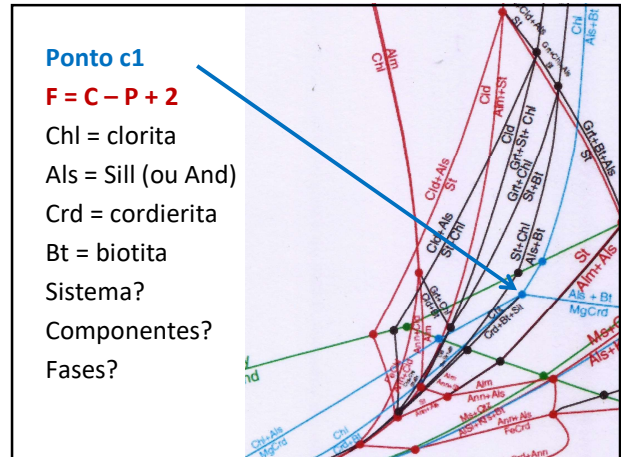
7



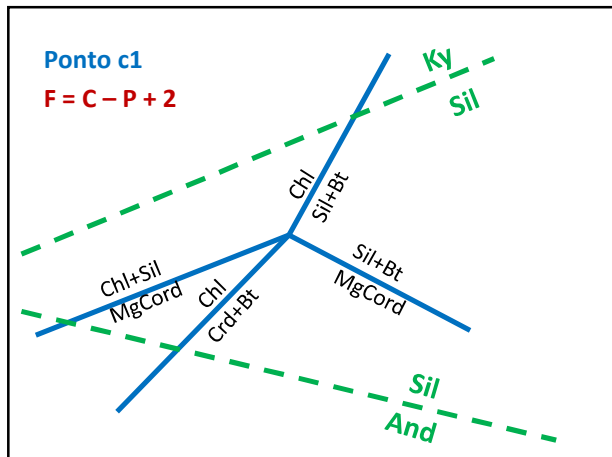
8



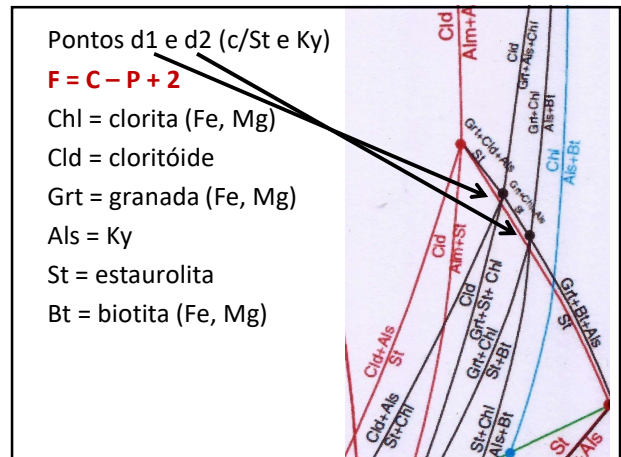
9



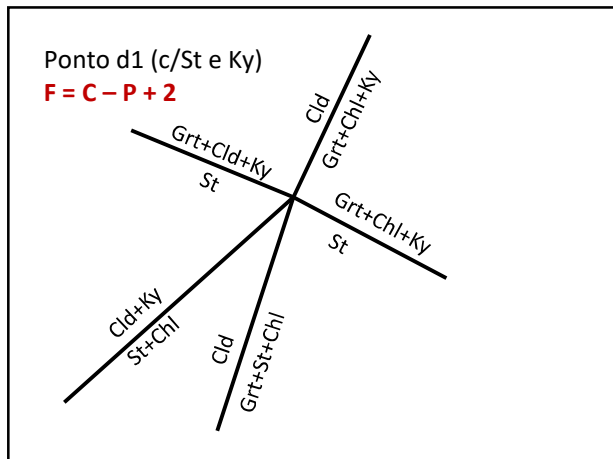
10



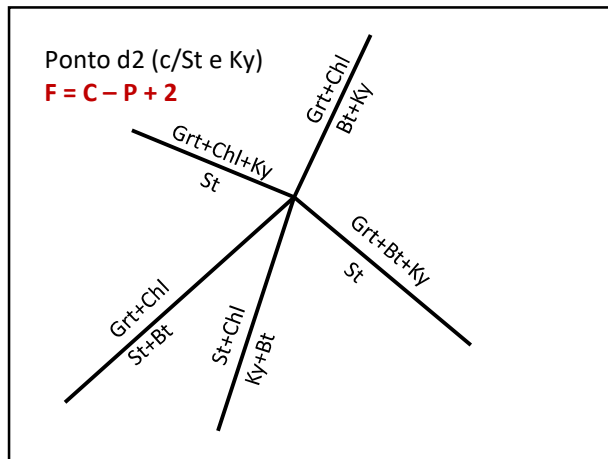
11



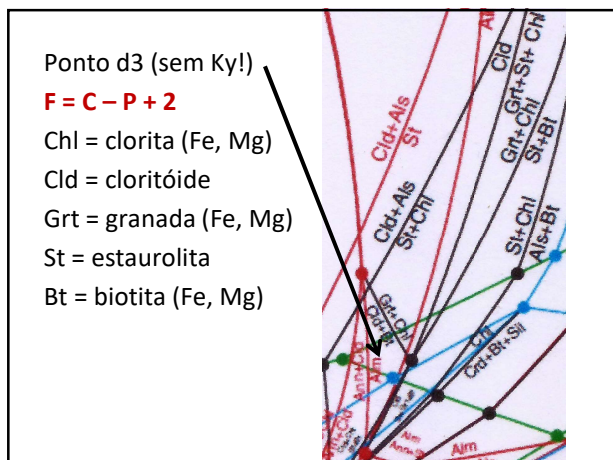
12



13



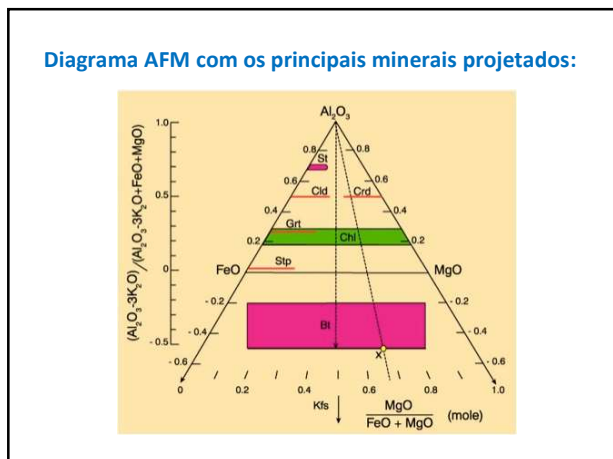
14



15

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**

16



17

**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 fluídos, mas não demais componentes químicos)

18

**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, fluídos e líquido** (fusão).

**(ATENÇÃO: fluido ≠ líquido!)**

19

**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, Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, AlO<sub>1,5</sub>**, 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.

20

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

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

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

21

**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)

22

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

23

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

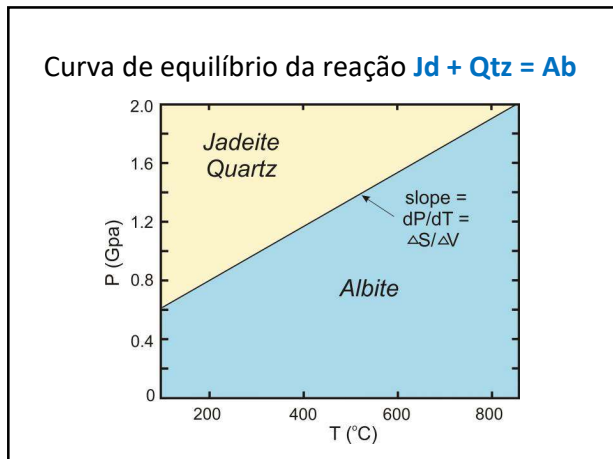
$$\Delta G_r = \Delta U_r + P\Delta V_r - T\Delta S_r$$

Exemplo: reação **Jd + Qtz = Ab**

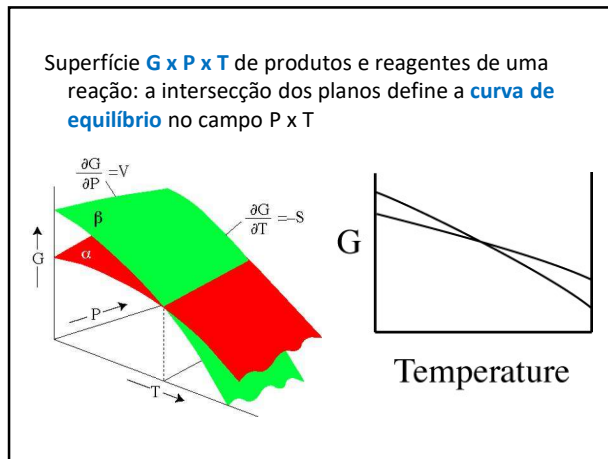
$$\Delta G_r = G_{Ab} - (G_{Jd} + G_{Qtz})$$

Obs:  $\Delta G_r$  = energia livre da reação (subscrito ,)

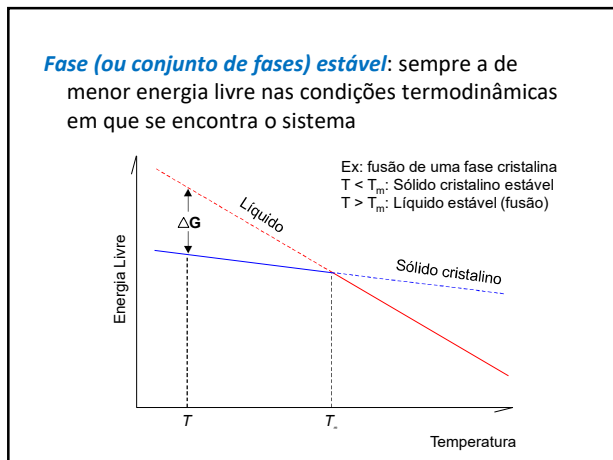
24



25



26



27

**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**

28

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

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

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

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

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

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

29

Relações entre **fração molar** ( $X_i$ ), **atividade** ( $a_i$ ), **coeficiente de atividade** ( $\gamma_i$ ) e **potencial químico** ( $\mu_i$ ) 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  
 $\mu_i^0$  – energia livre molar de Gibbs parcial do componente i puro no estado de referência

30



**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, Domino, etc);

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

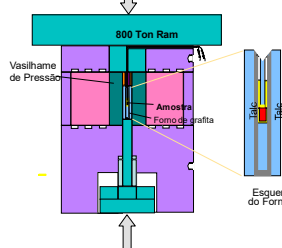
31

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



32

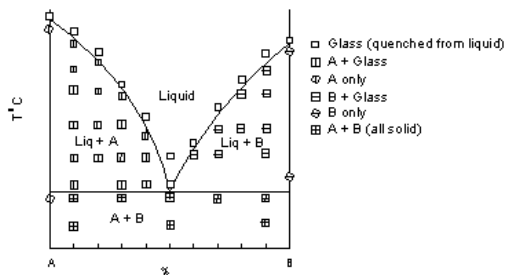
**Esquema de forno uniaxial para petrologia experimental**



Fonte: Winter

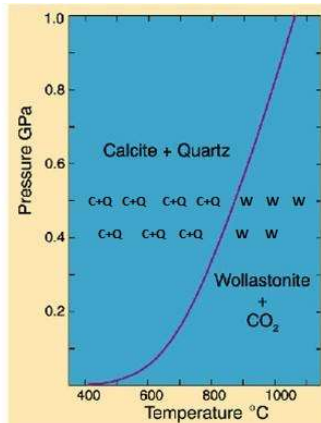
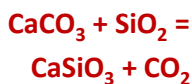
33

**Construção experimental de diagramas de fases**

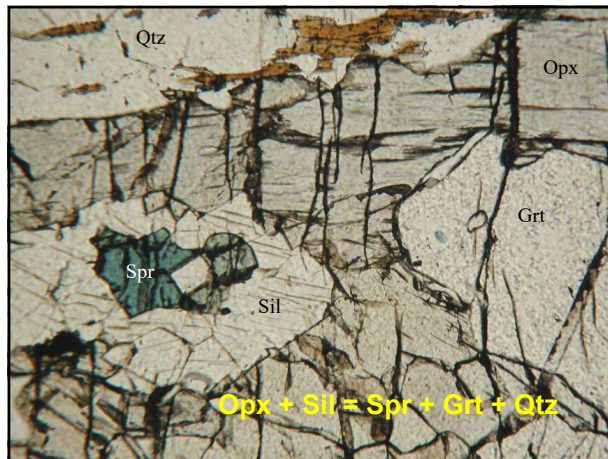


34

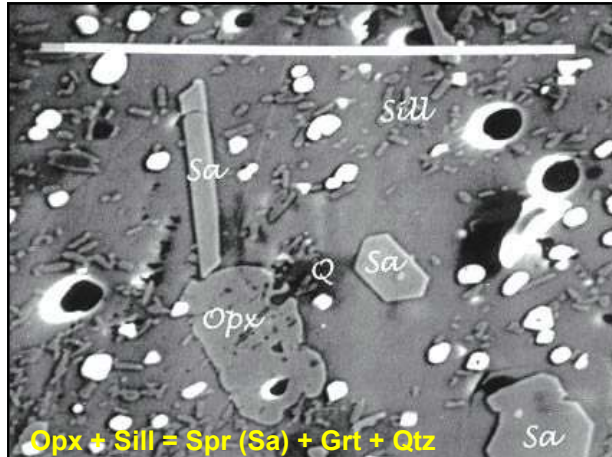
**Diagrama de fases da reação de formação da wollastonita a partir de calcita + quartzo**



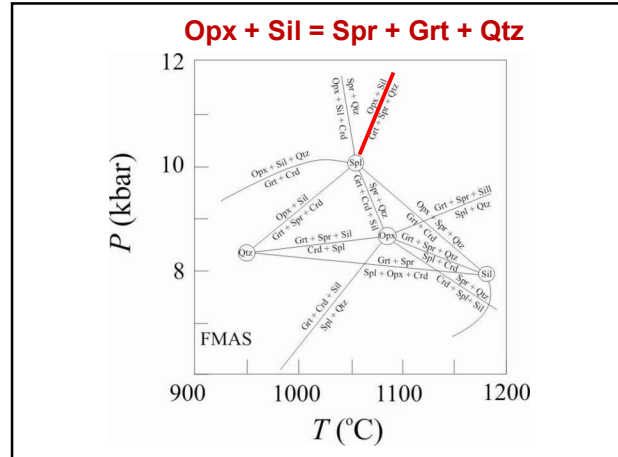
35



36



37

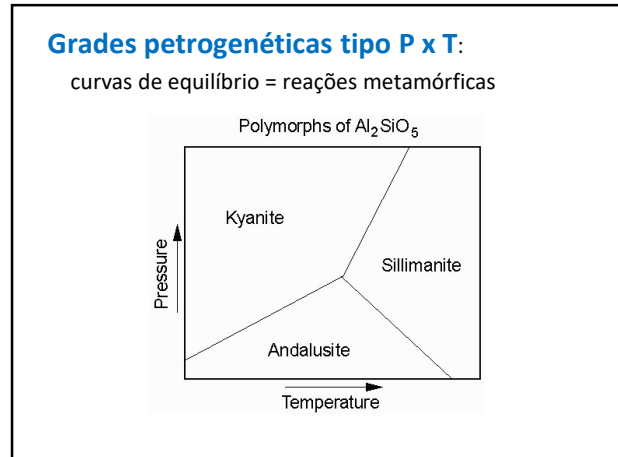


38

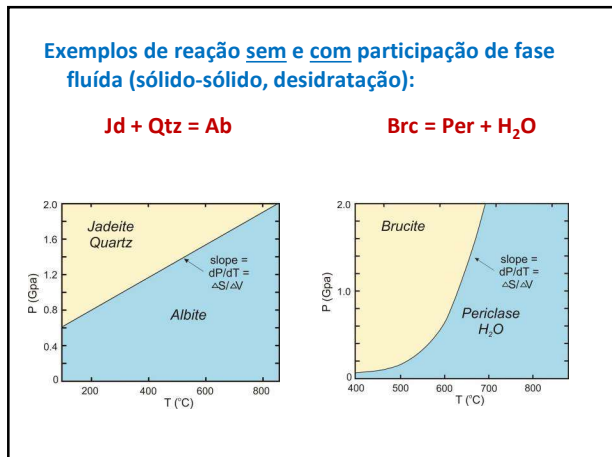
**Tipos de diagramas de fases:**

- **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<sub>CO2</sub>, 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)

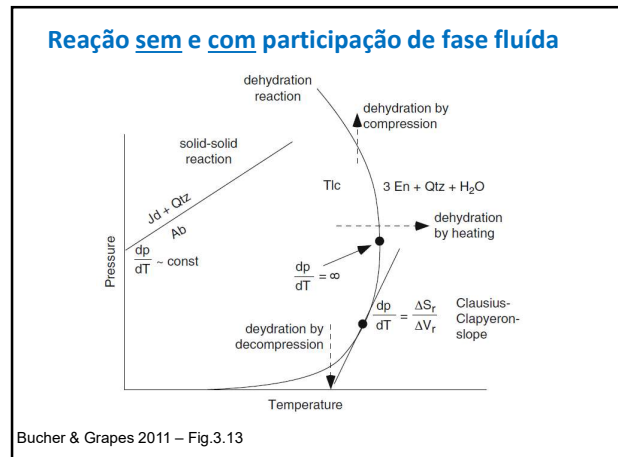
39



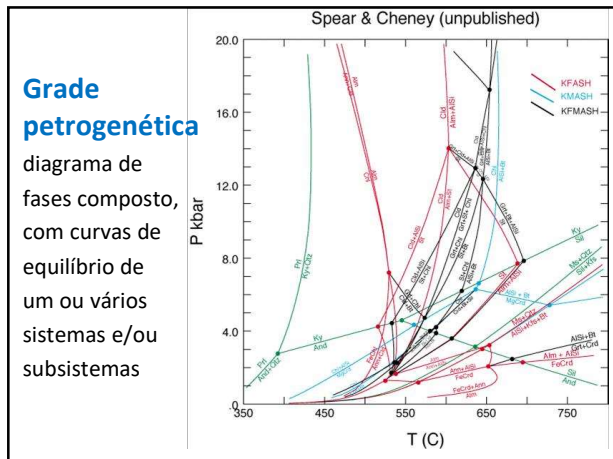
40



41



42



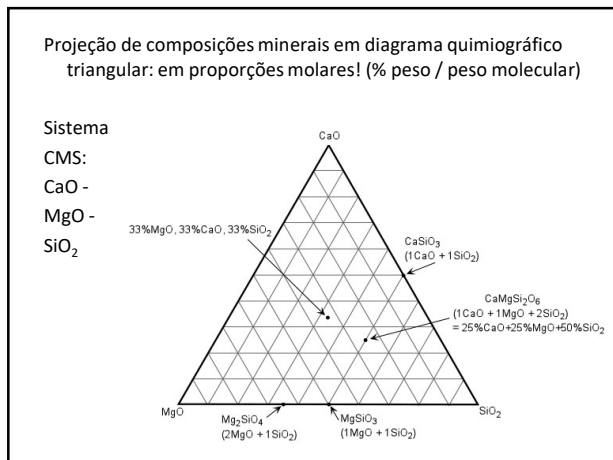
43

### Diagramas Quimiográficos

Permitem visualizar a composição das fases de interesse de um sistema e sua variação composicional em função de componentes seleccionados, dentro de um **espaço composicional** definido.

Para representação gráfica (bi-dimensional), podem ser de 2 componentes (em linha) ou 3 componentes (triângulo). Para mais de 3 componentes, torna-se necessário fazer reduções através de projecções a partir de componentes / fases em excesso.

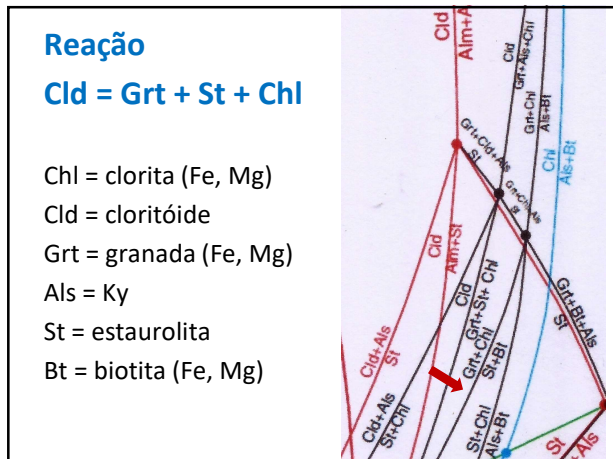
44



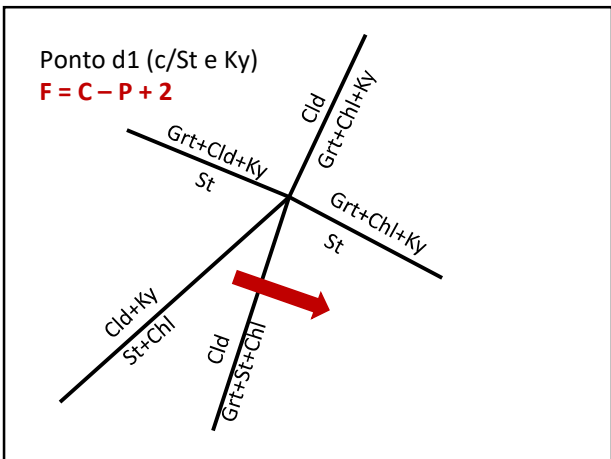
45

**Tie-lines** (linhas de amarração): indicam compatibilidade entre as fases. Os minerais A e B reagem, e são substituídos pelos minerais C e D. Para composições mais ricas no componente X, a paragênese será A + C + D; para mais pobres em X (abaixo de C-D), B + C + D.

46

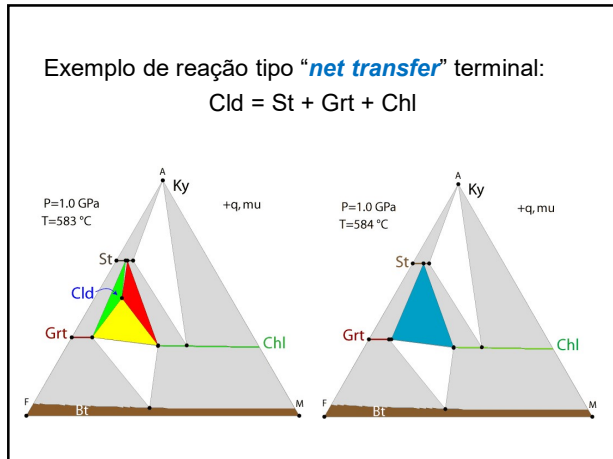


47

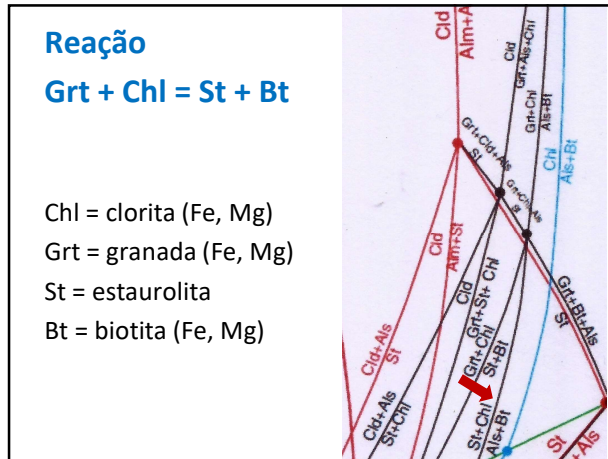


48

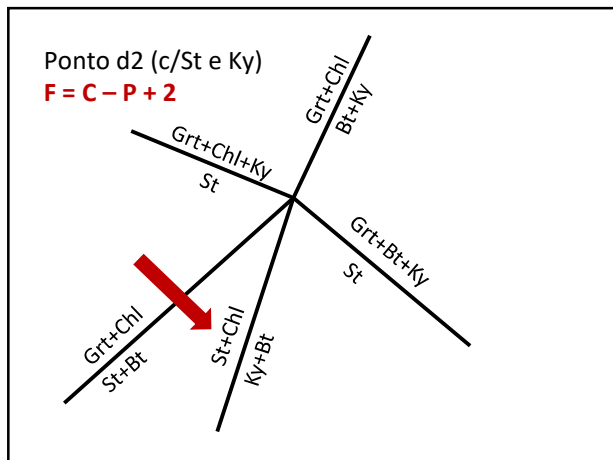




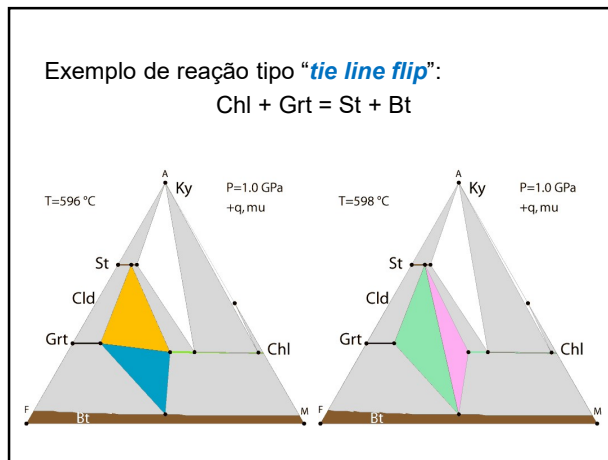
49



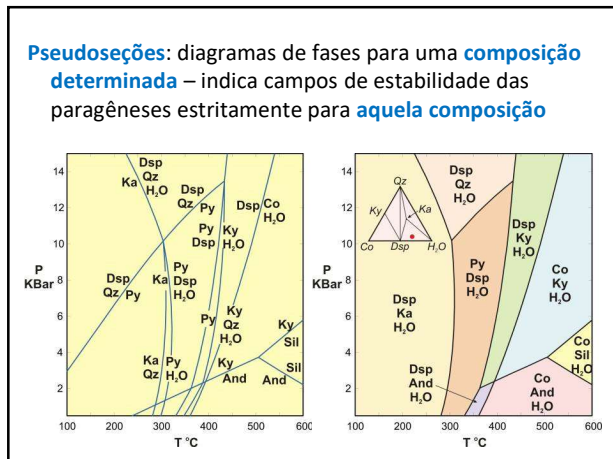
50



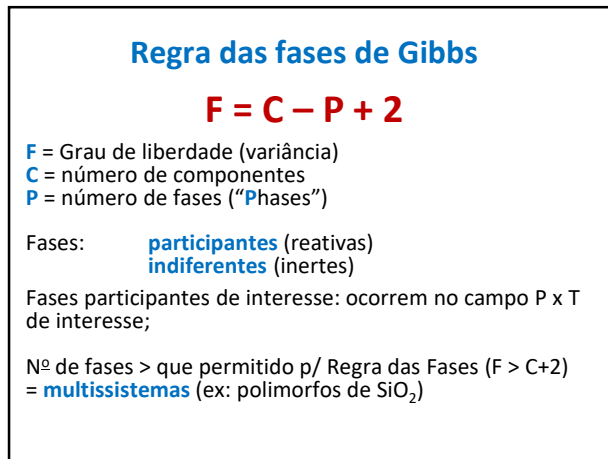
51



52



53



54

## Dedução da Regra de Fases

Estado de um sistema heterogêneo (= rocha) – função de variáveis de estado (P, T,  $\mu_i$ ). A Regra de Fases relaciona n° de variáveis do sistema e n° de equações em condições de equilíbrio.

Para  $C$  componentes:

- p/cada fase – T, P e  $C-1$  variáveis composicionais =  $C+1$
- p/sistema de p fases:  $p(C+1)$  variáveis

55

## Dedução da Regra de Fase (cont.1)

Condições p/equilíbrio:

- T igual p/todas as fases (equilíbrio térmico):  
p-1 equações  $T_\alpha = T_\beta$
- P igual p/todas as fases (equilíbrio mecânico) : p-1 equações  $P_\alpha = P_\beta$
- Potencial químico do componente i = para todas as fases (equilíbrio químico): c(p-1) equações  $\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}$  (p-1 equações p/cada componente de 1 a c).

56

## Dedução da Regra de Fase (cont.2)

N° total de variáveis:  $n_v = p(C+1)$

N° total de equações:  $n_e = 2(p-1)+C(p-1)$

$F = n_v - n_e$  = variância ou graus de liberdade – quantas variáveis podem ser modificadas em um sistema em equilíbrio

$$F = [p(c+1)-2(p-1)-c(p-1)] = \underline{C-P+2}$$

57

**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.

58

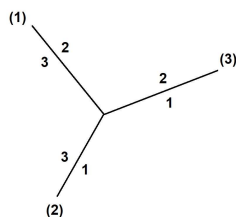
## Regras de Schreinemakers para 1 componente

(**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!)

59

## $C = 1$ ( $Al_2SiO_5$ )

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

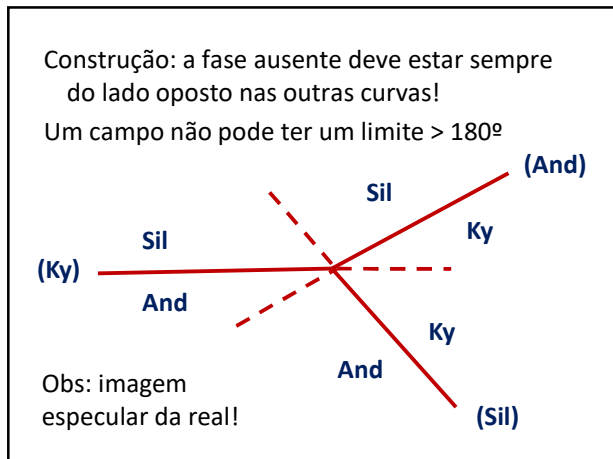
Qdo  $F = 1$ ,  $P = 2$  (Ky-Sil, Ky-And, And-Sil)

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

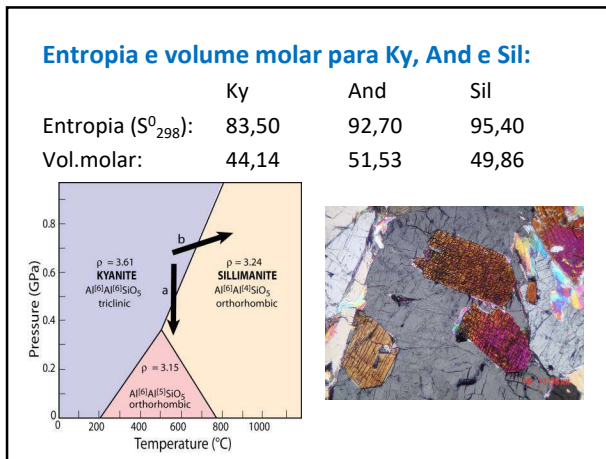
Do ponto invariante, irradiam 3 curvas (retas) univariantes, denominadas pela fase ausente

- |       |           |
|-------|-----------|
| (Ky)  | And = Sil |
| (And) | Sil = Ky  |
| (Sil) | Ky = And  |

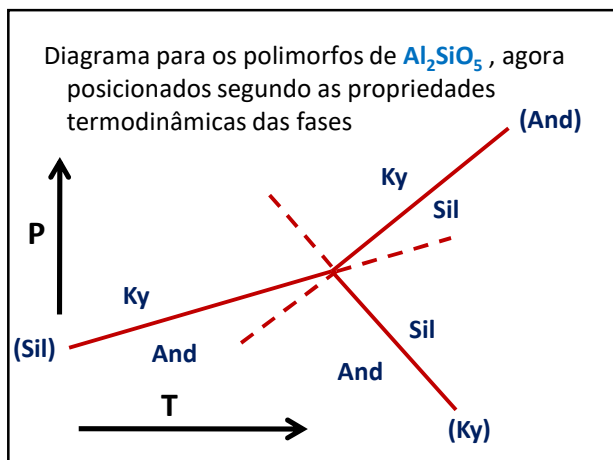
60



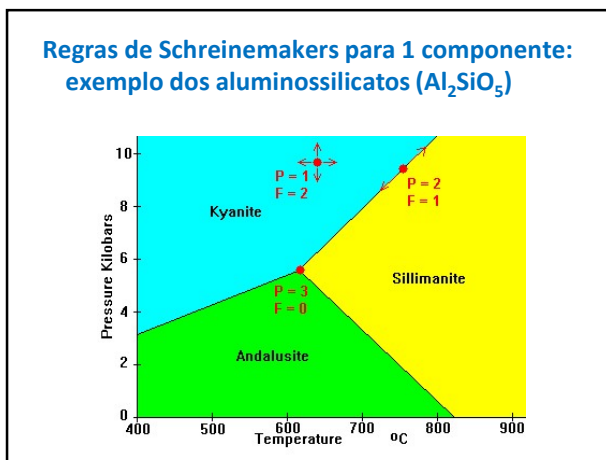
61



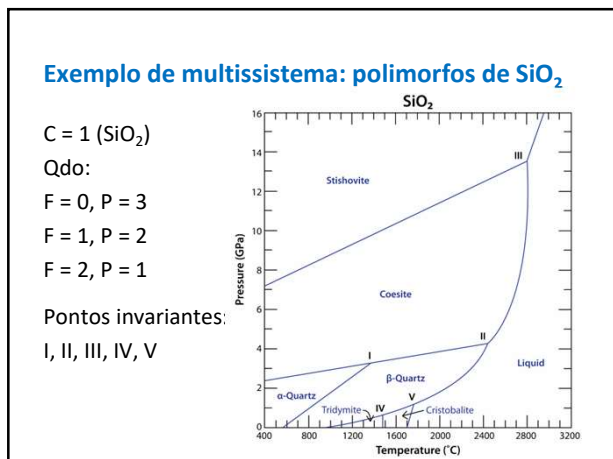
62



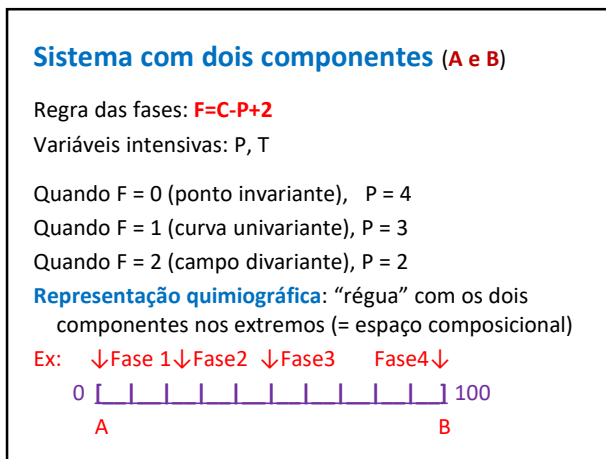
63



64



65



66

**Composição das fases:** Fase 1 = A  
 Fase 2 = A<sub>3</sub>B  
 Fase 3 = AB  
 Fase 4 = B

Reações: identificadas pela **fase ausente ("missing")**

(1) 2 + 4 = 3 (A<sub>3</sub>B + 2B = 3AB)  
 (2) 1 + 4 = 3 (A + B = AB)  
 (3) 1 + 4 = 2 (3A + B = A<sub>3</sub>B)  
 (4) 1 + 3 = 2 (2A + AB = A<sub>3</sub>B)

67

**Topologia das curvas de equilíbrio ao redor do ponto invariante - C = 2**

Número de fases correlacionadas através deste ponto invariante: **P = 4**

**C + 2 = 4 curvas** irradiando deste ponto invariante

As fases devem estar sempre do lado oposto em relação à curva da fase correspondente ausente

Um campo de variância = 2, com C (= 2) fases não pode ocupar um espaço > 180°

A topologia apenas define a distribuição lógica das curvas ao redor do ponto invariante, sem implicações termodinâmicas – duas opções especulares (enantiomórficas)

68

Começando com a reação (1) 2 + 4 = 3

69

Reação (2) 1 + 4 = 3

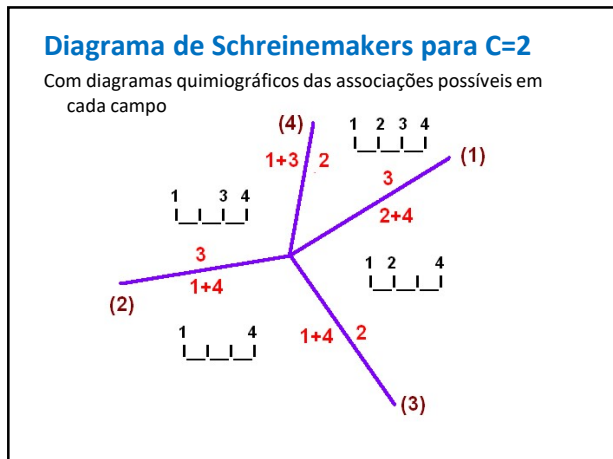
70

Reação (3) 1 + 4 = 2

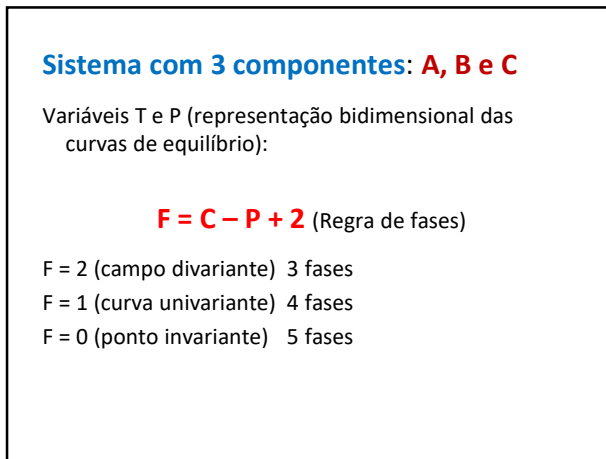
71

Reação (4) 1 + 3 = 2

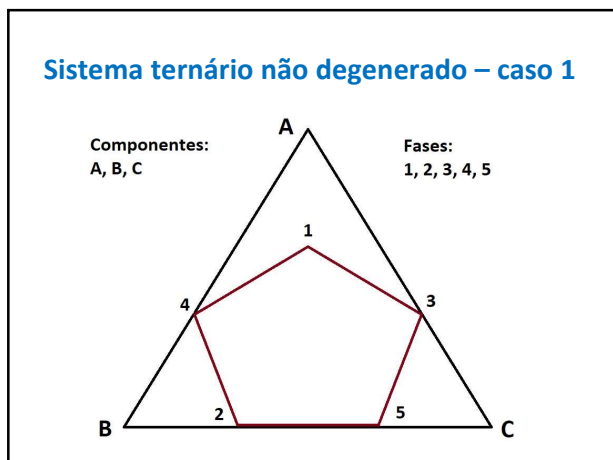
72



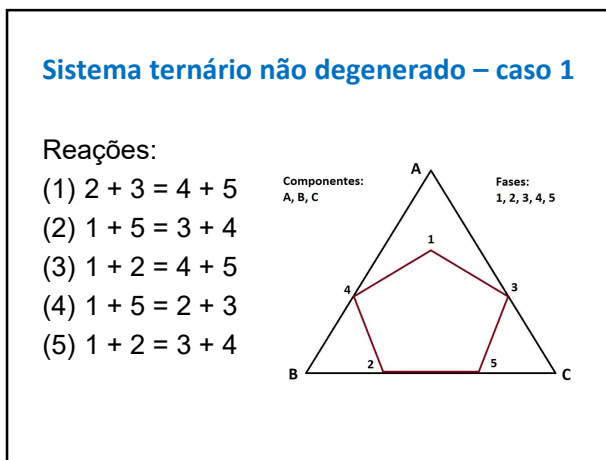
73



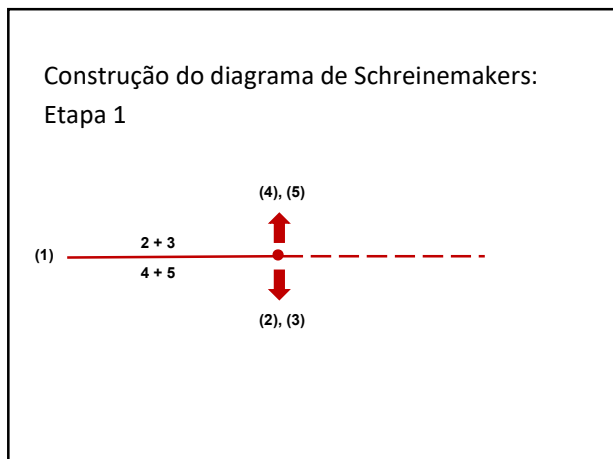
74



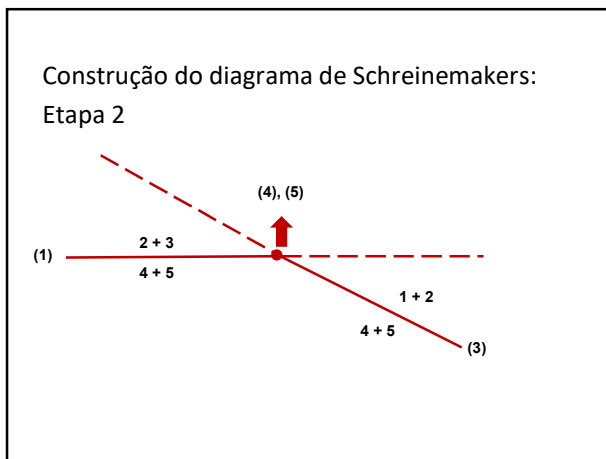
75



76

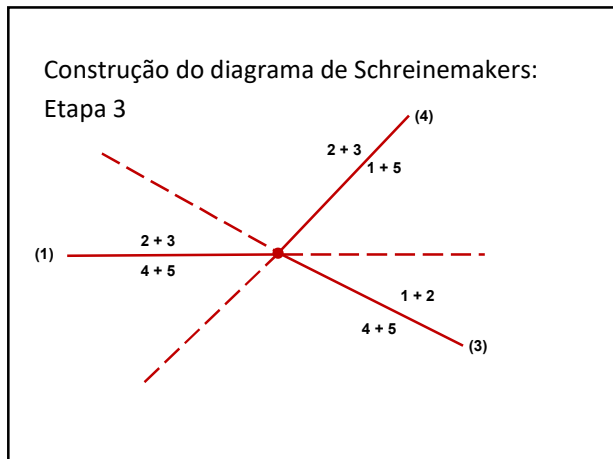


77

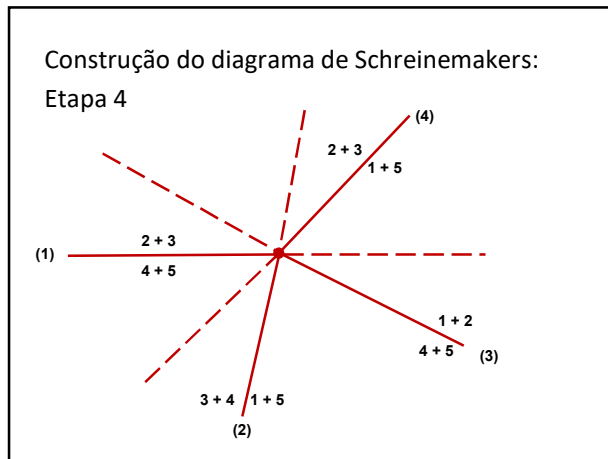


78

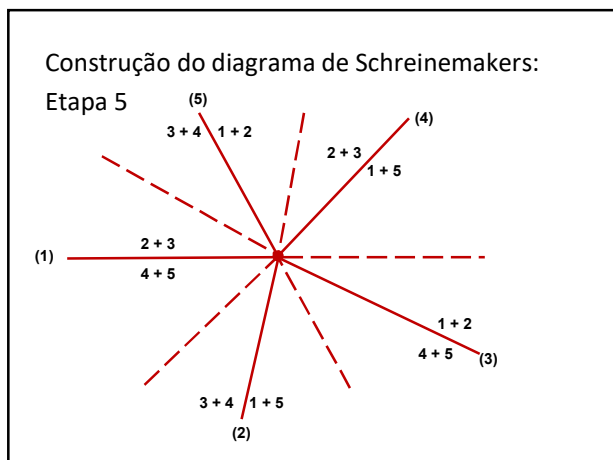




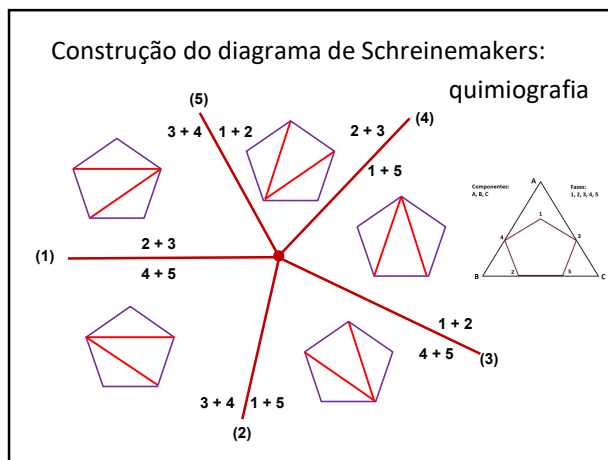
79



80



81



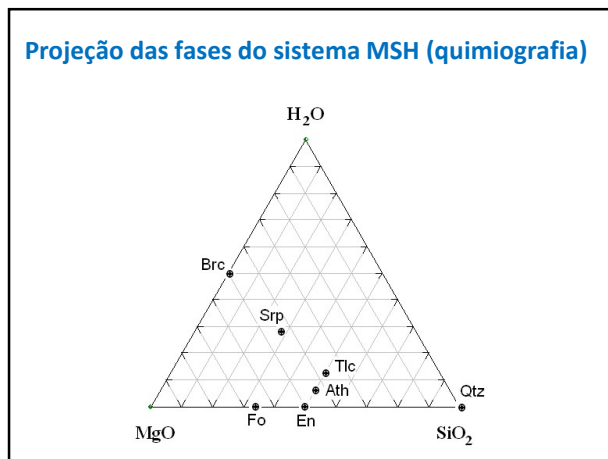
82

**Exemplo de sistema com 3 componentes:**  
**MSH (MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)**

Minerais característicos e suas proporções moleculares:

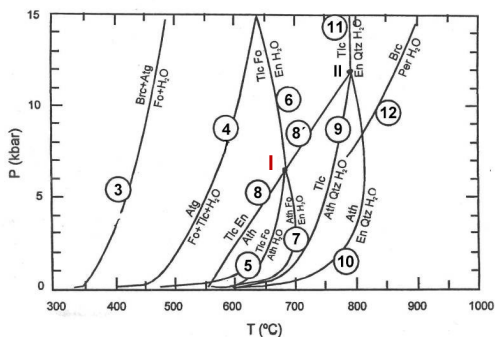
- **Serpentinas (Srp)** – Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (3MgO:2SiO<sub>2</sub>:2H<sub>2</sub>O)
- **Brucita (Br)** – Mg(OH)<sub>2</sub> (1MgO:1H<sub>2</sub>O)
- **Talco (Tlc)** – Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> (3MgO:4SiO<sub>2</sub>:1H<sub>2</sub>O)
- **Forsterita (Fo)** – Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (2MgO:1SiO<sub>2</sub>)
- **Antofilita (Ath)** – Mg<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub> (7MgO:8SiO<sub>2</sub>:1H<sub>2</sub>O)
- **Enstatita (En)** – Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (1MgO:1SiO<sub>2</sub>)

83



84

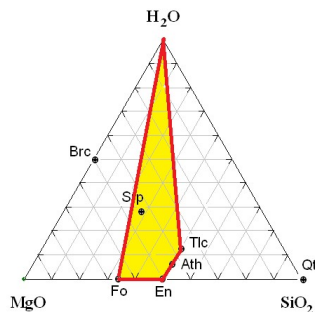
Curvas de equilíbrio no espaço P x T para o sistema MSH



85

Espaço composicional para as reações do ponto invariante I no sistema MSH, entre Ath-Fo-En-Tlc-H<sub>2</sub>O:

Todas as reações possíveis tem que ser deduzidas para composições dentro deste espaço!



86

Sistema MSH: ponto invariante I

5 Fases no ponto invariante: Fo, En, Tlc, Ath, H<sub>2</sub>O

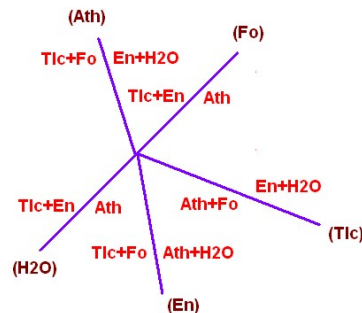
5 reações:

- (Fo) Tlc + 4 En ⇌ Ath
- (En) 9 Tlc + 4 Fo ⇌ 5 Ath + 4 H<sub>2</sub>O
- (Tlc) 2 Ath + 2 Fo ⇌ 9 En + H<sub>2</sub>O
- (Ath) 2 Tlc + 2 Fo ⇌ 5 En + H<sub>2</sub>O
- (H<sub>2</sub>O) 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°)

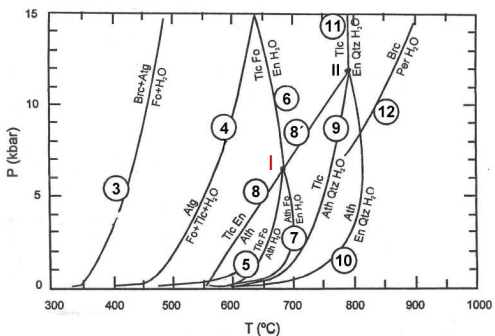
87

Diagrama de Schreinemakers para sistema MSH – ponto invariante I



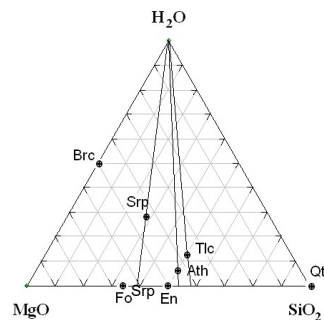
88

Curvas de equilíbrio no espaço P x T para o sistema MSH: observar ponto invariante I!



89

Projeção do sistema MSH do vértice H para a base MS - redução para sistema binário MS (+H) (excesso de H<sub>2</sub>O)



90



