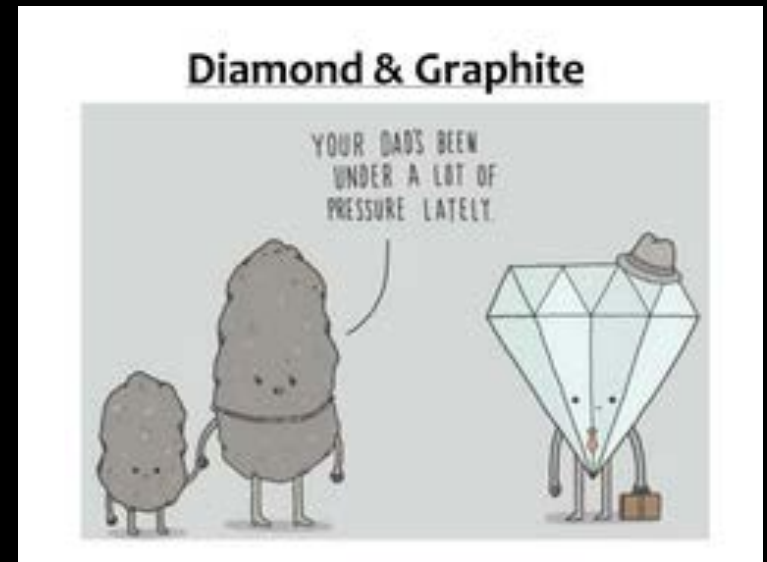
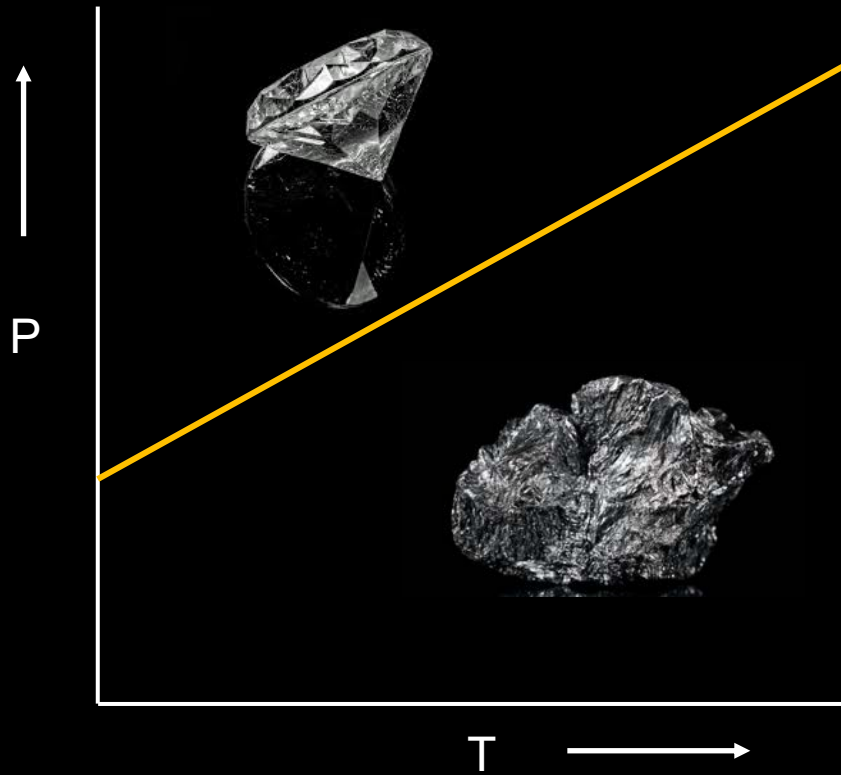
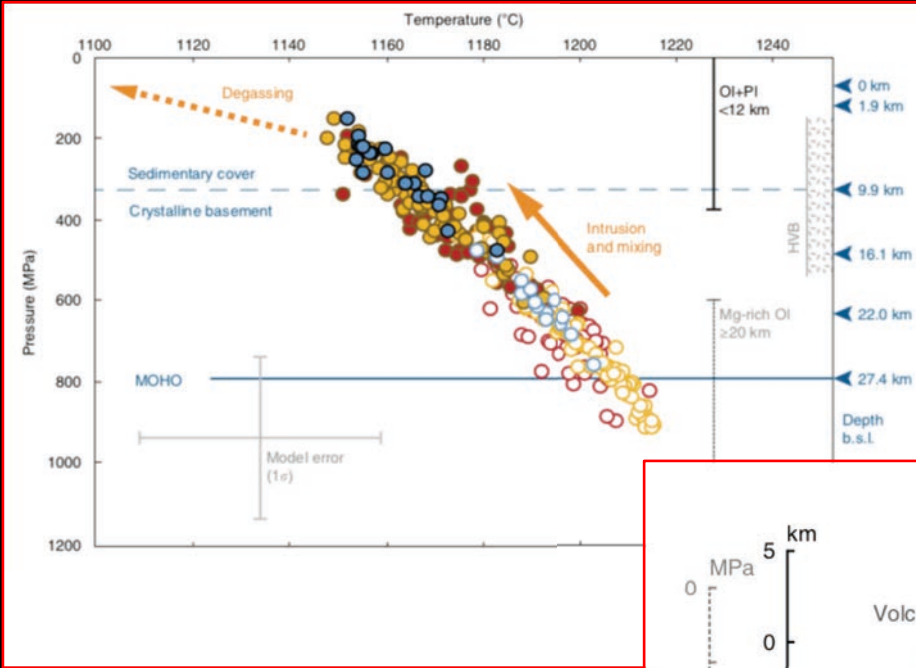


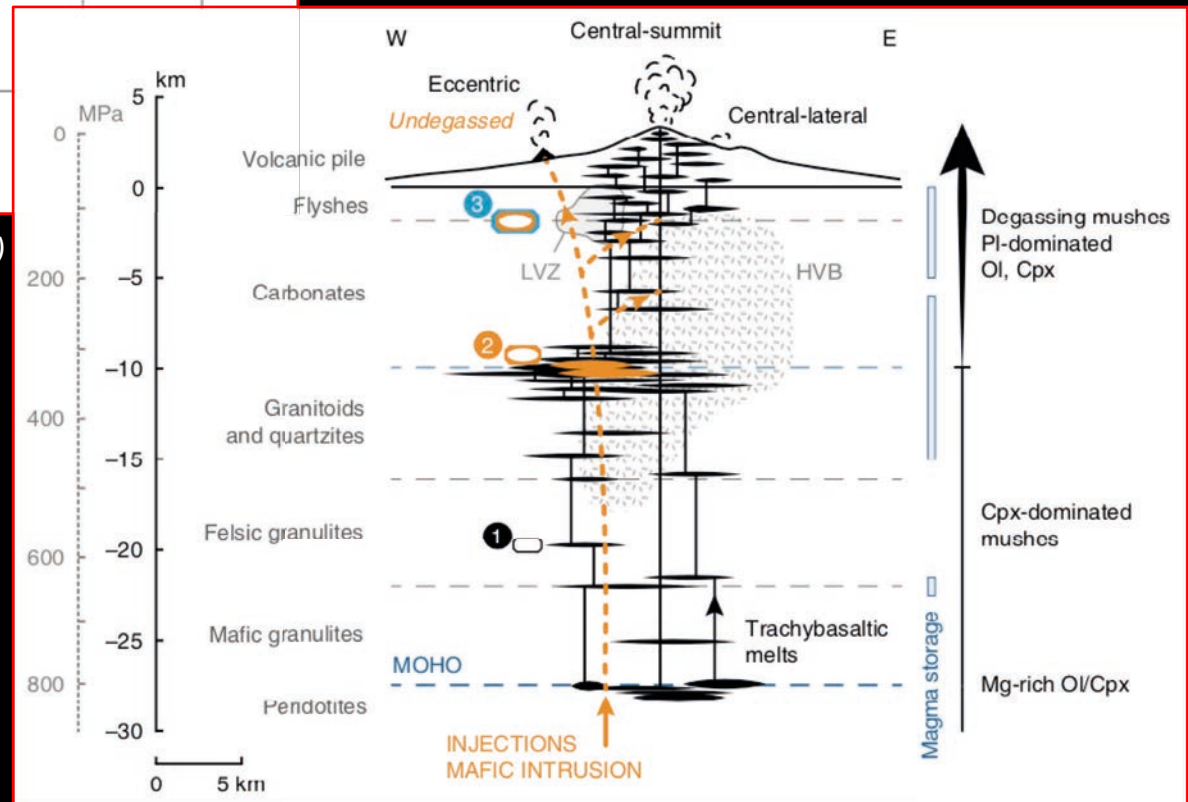
Termodinamica applicata alla petrologia: Termobarometria e modelli termodinamici diretti



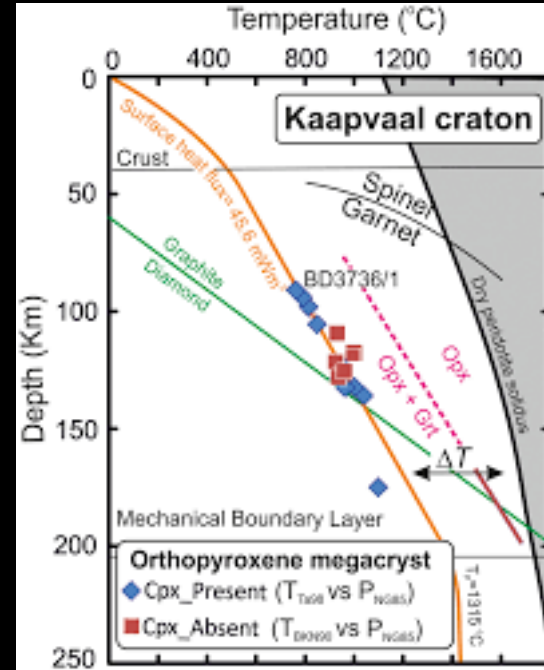
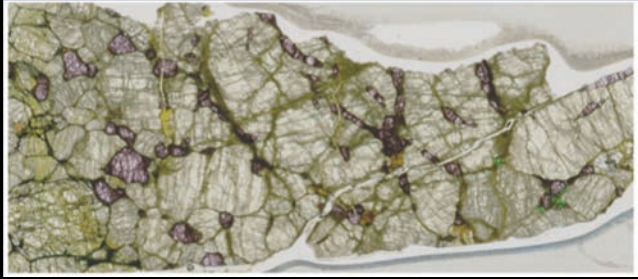
La termobarometria per capire i sistemi vulcanici



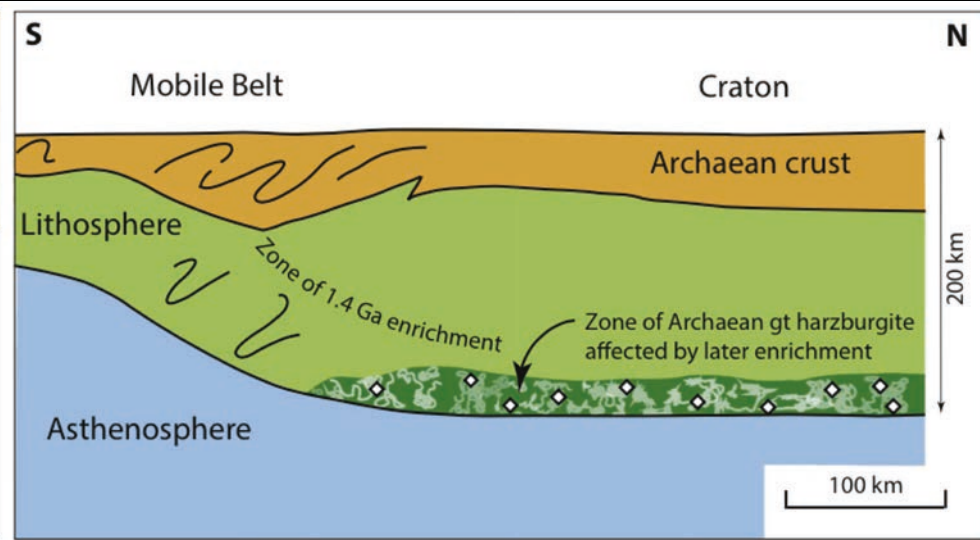
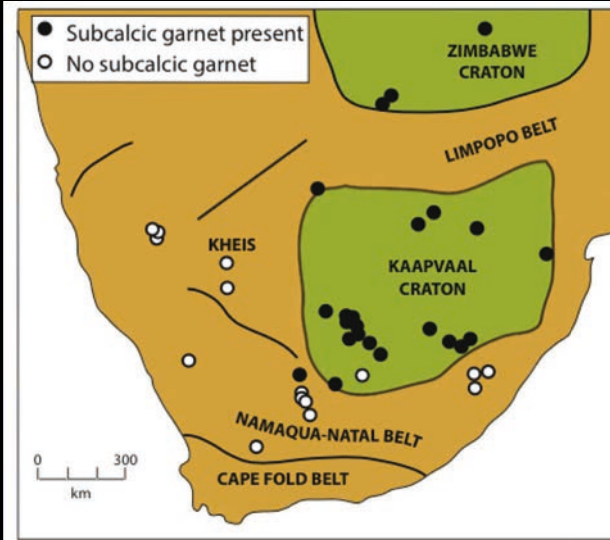
Ubide & Kamber (2018; Nat. Comm.)



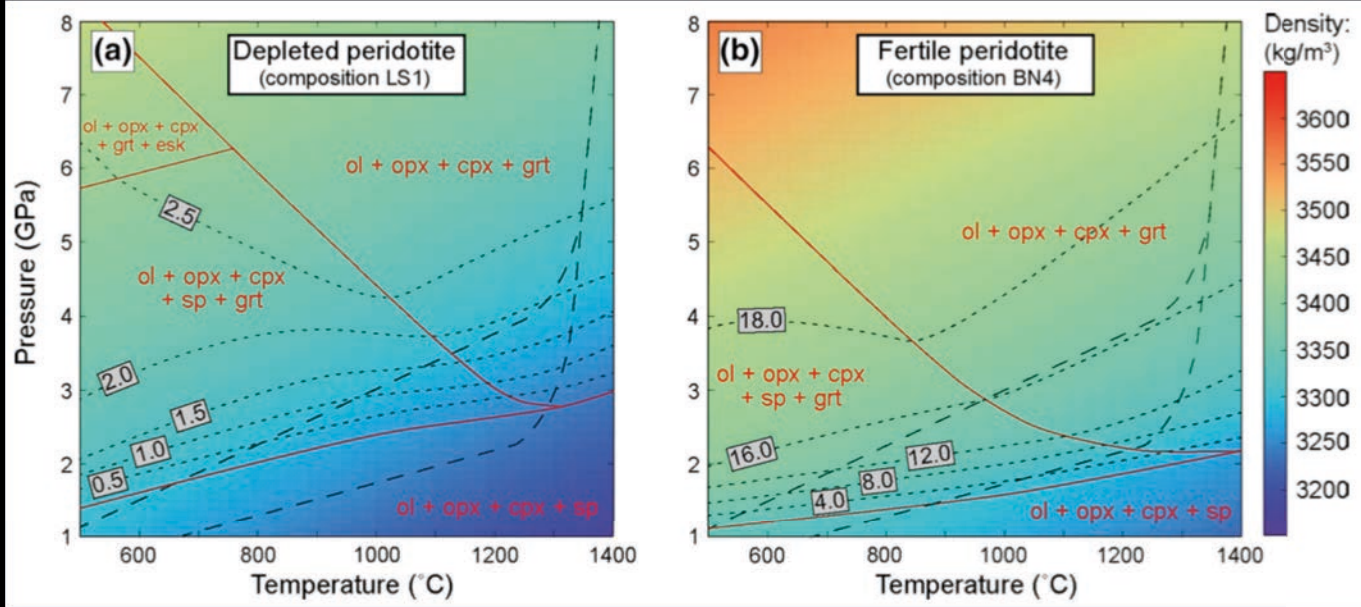
Termobarometria applicata alle rocce di mantello



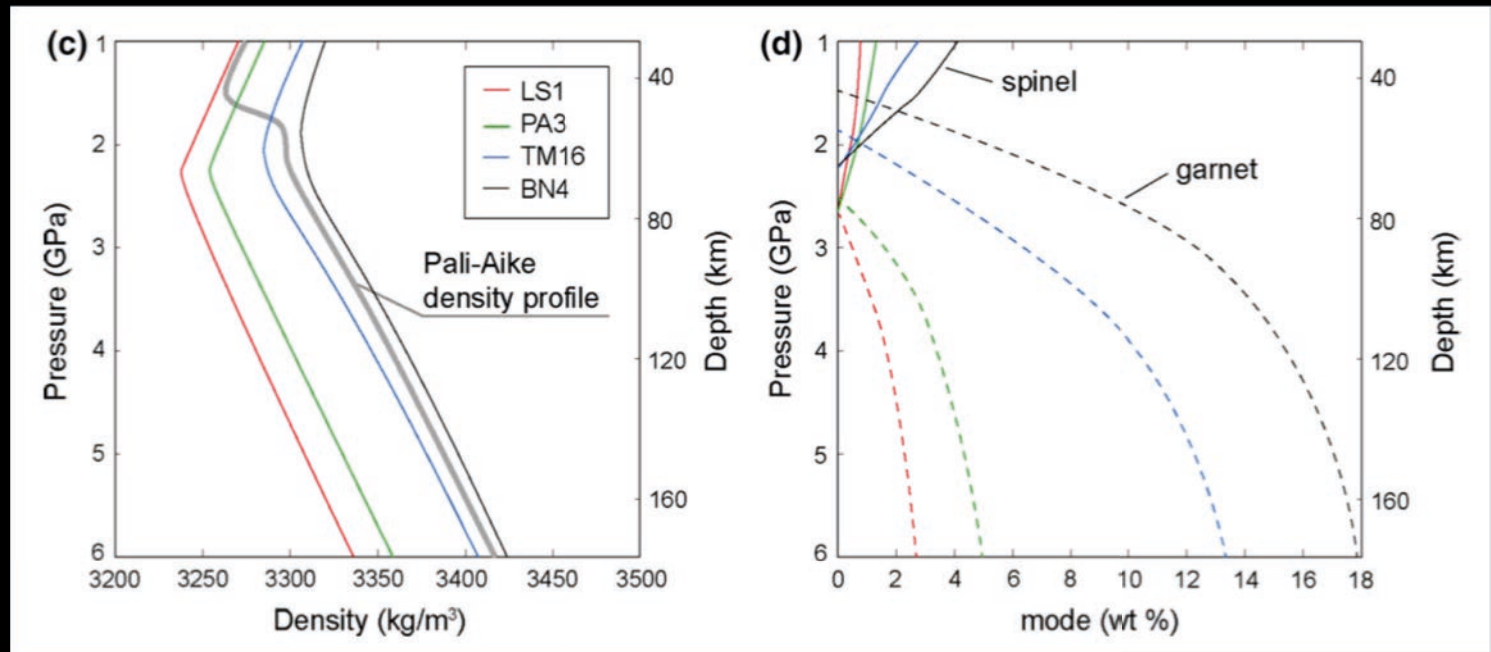
Kamber & Tomlinson (2018, Chem Geol)



Modelli termodinamici del mantello superiore



Ziberna et al. (2016; CMP)



Modelli termodinamici per studiare gli altri pianeti...

Smrekar et al. (2019; Space Sci Rev)

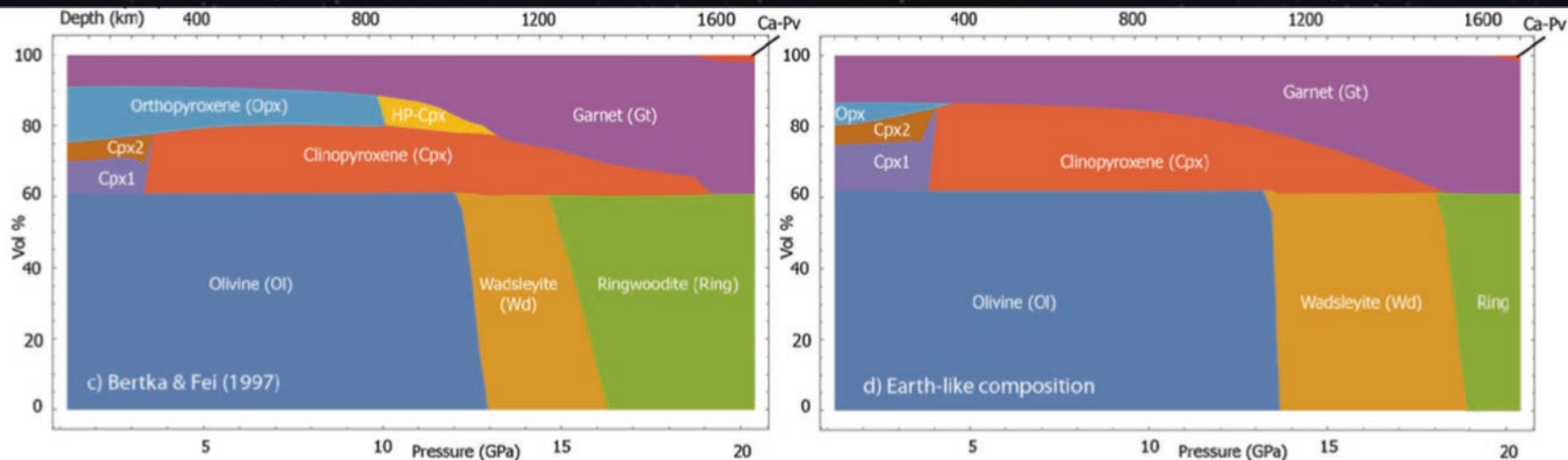
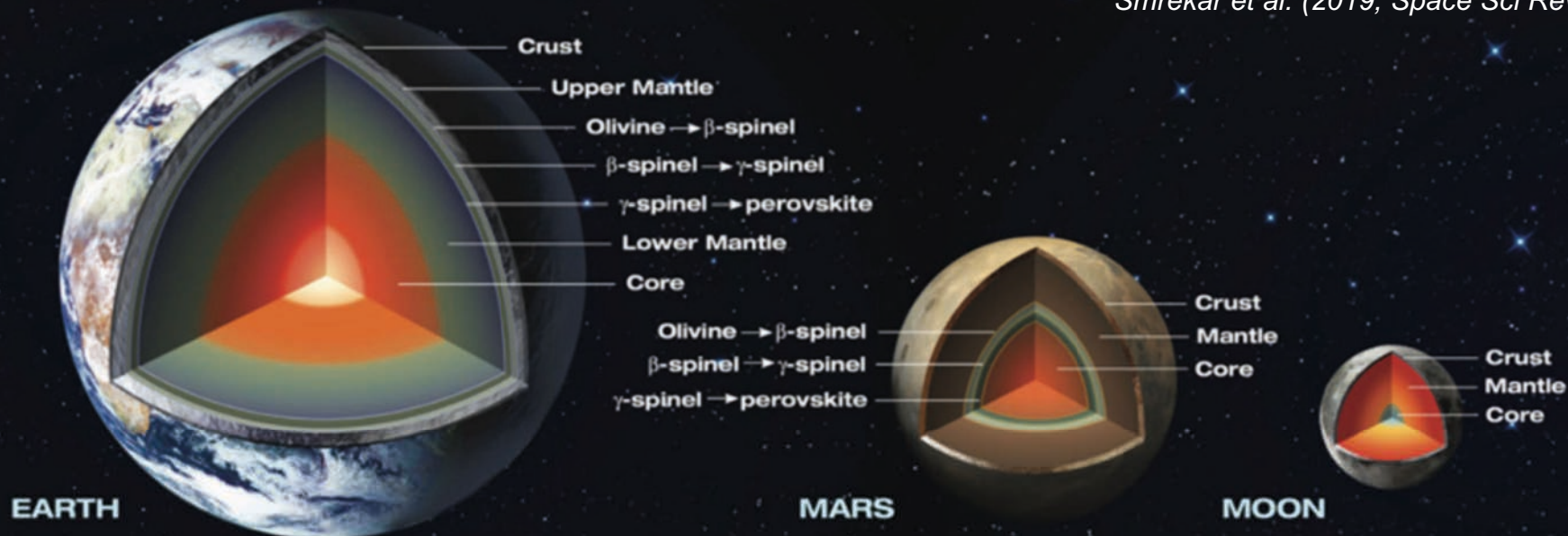


Fig. 3 Modal mineralogy of Mars as a function of pressure for four bulk compositions. (a) Olivine-rich composition of Dreibus and Wänke (1985) revised by Taylor (2013); (b) Pyroxene-rich composition of Sanloup et al. (1999); (c) Modal composition synthesized by Bertka and Fei (1997) at high pressure and high temperature. The iron content of the three Martian models (Fe#0.2) is twice the Earth's mantle value (Fe#0.1). An Earth-like pyrolytic composition (Ringwood 1975) is displayed in panel (d) for comparison

Termodinamica

Definizione generale:

È la teoria delle relazioni tra calore ed energia meccanica e delle conversioni tra esse

Definizione più comune in petrologia:

È la scienza che permette di calcolare la stabilità delle fasi (e.g., minerali, liquidi, gas) all'interno di un certo sistema (e.g., roccia metamorfica, magma) in funzione delle condizioni (e.g., pressione, temperatura).

La termodinamica può essere usata per predire quali sono le condizioni alle quali si possono formare determinati minerali e rocce e come le loro proprietà fisiche e chimiche variano all'interno dei pianeti.

Definizioni

SISTEMA

È il gruppo di atomi, molecole, minerali o rocce che vengono prese in considerazione.

Isolato

Energia e massa non possono essere scambiati con l'esterno

Chiuso

Può scambiare energia ma non massa

Aperto

Scambia sia energia che massa con l'esterno

Definizioni

Un sistema è composto da una o più *fasi*.

Una fase è una parte del sistema con determinate proprietà chimiche e fisiche

Ciascuna fase in un sistema può essere considerata come composta da uno o più *componenti*

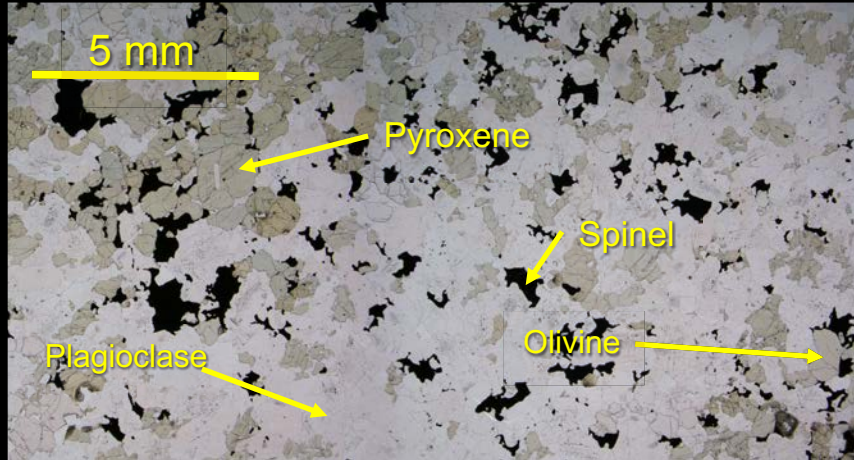
Come viene scomposta una fase? La scelta dipende dal tipo di problema termodinamico che si sta considerando.

Nella trattazione termodinamica di minerali, generalmente i componenti sono gli *end-member* delle soluzioni solide. La ragione in questa scelta sta nella disponibilità dei dati termodinamici.

La creazione di un modello petrologico (nel nostro caso, termodinamico)
implica una semplificazione del nostro sistema naturale e una
scomposizione di esso in più parti (fasi, componenti, etc).

Esempio: Gabbro cumulitico

Campione naturale



Plagioclase Pyroxene Olivine Spinel

O, Si, Al, Ca, Na, K, Fe ³⁺ , Ba, Rb, ..., ...	O, Si, Mg, Fe ²⁺ , Ca, Al, Fe ³⁺ , Na, Cr, Ti, ..., ...	O, Si, Mg, Fe ²⁺ , Ca, Mn, Ni, Cr, Al, ..., ...	O, Mg, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al, Cr, Ti, Si, V, ..., ...
---	--	--	--

Modello

Plagioclase	Pyroxene	Olivine	Spinel
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	Mg_2SiO_4	MgAl_2O_4
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	Fe_2SiO_4	FeAl_2O_4
	$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$		Fe_3O_4
	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$		

SiO_2	SiO_2	SiO_2	MgO
Al_2O_3	MgO	MgO	FeO
CaO	FeO	FeO	Al_2O_3
Na_2O	Al_2O_3		Fe_2O_3
	CaO		
	Na_2O		

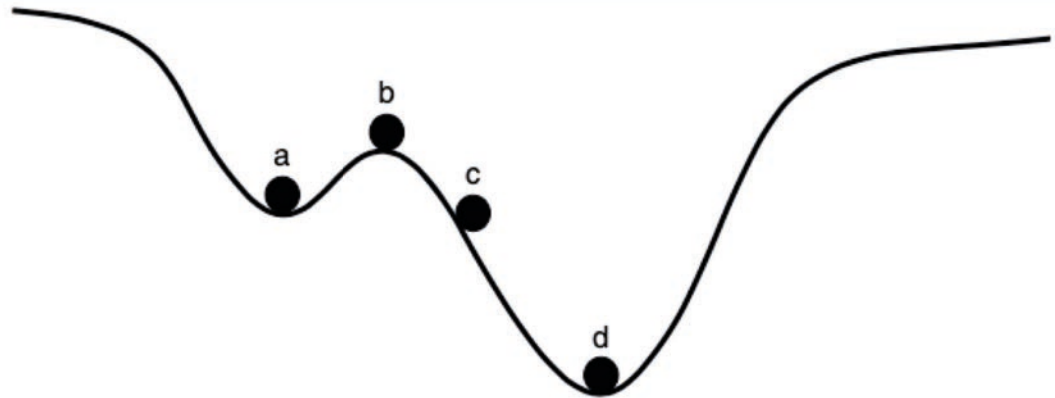
Definizione di equilibrio

Un sistema si dice essere all'equilibrio quando:

1. nessuna delle sue proprietà cambia, indipendentemente dal tempo di osservazione
2. torna al suo stato originario anche dopo essere stato disturbato, ossia dopo che una o più delle sue proprietà sono state leggermente modificate, per poi tornare al loro valore originario.

(da Anderson, 2005)

Figure 2.3 Four positions of a ball on a surface, to illustrate the concept of equilibrium. Position a – metastable equilibrium. Position b – unstable. Position c – unstable. Position d – stable equilibrium.



Equilibrio (tratto da *Powell, 1978*)

Supponiamo di avere una miscela di halite (NaCl) e silvite (KCl) a 300°C e 1 bar e di misurare la loro composizione ad intervalli regolari. Le due fasi dissolveranno gradualmente l'una nell'altra, fino a quando non cambieranno più composizione con il tempo. **Le fasi avranno quindi raggiunto l'equilibrio. Ciò significa che le loro composizioni non cambierebbero se le loro condizioni verrebbero mantenute tali in modo indefinito.** Se però le condizioni ambientali vengono cambiate allora le composizioni cambieranno fino a quando non raggiungeranno le composizioni all'equilibrio alle nuove condizioni. Un aspetto cruciale dell'equilibrio è il tasso con il quale l'equilibrio viene raggiunto. Nell'esempio, questo tasso dipende dalla velocità di migrazione e incorporazione del Na dalla halite alla silvite e del K dalla silvite alla halite. Ovviamente, queste velocità dipenderanno da varie cose, come per esempio dalla granulometria, dalla presenza di un fluido interstiziale e dalla temperatura (T) e pressione (P).

Chiaramente, i materiali geologici non sono il risultato di esperimenti chimici controllati. Per esempio, il metamorfismo di una roccia pelitica di un originale argilla segue un certo percorso P-T attraverso il tempo (t) come risultato del seppellimento e riscaldamento, seguiti da riesumazione e raffreddamento. Possiamo quindi parlare di equilibrio in rocce metamorfiche? Questo dipenderà completamente dal tasso con il quale si raggiunge l'equilibrio lungo il percorso P-T-t. Quindi, se il tasso di riequilibratura è veloce in comparazione con il tasso con il quale variano le condizioni P-T con il tempo allora la roccia manterrà l'equilibrio lungo il suo percorso P-T e verrà riesumata sulla superficie terrestre come un assemblaggio di bassa T di minerali delle argille. Questo nella maggior parte dei casi non succede, in quanto la roccia verrà riesumata sulla superficie terrestre con un assemblaggio che rappresenta condizioni di alta P e T. Un'interpretazione ragionevole è che durante il raffreddamento il tasso di riequilibratura della roccia era molto più lento rispetto al tasso di cambiamento di P-T, tale che la mineralogia della roccia ha registrato qualche condizione di equilibrio ad alte P e T a cui la roccia era sottoposta prima del raffreddamento e riesumazione. **Si dice quindi che l'equilibrio rappresentato nella mineralogia è stato congelato.**

Equilibrio (tratto da *Powell, 1978*)

Le rocce metamorfiche sono spesso complicate. Per esempio i minerali possono essere zonati. La roccia può aver subito metamorfismo in più fasi oppure si possono essere formati minerali di alterazione. La zonatura può essere interpretata in vari modi, ma principalmente è l'indicazione che il tasso di formazione di un grano non zonato era più lento del tasso di cambiamento della pressione e della temperatura con il tempo. Per esempio, un granato zonato in una metapelite si può essere formato come il risultato di una crescita di un granato attraverso una sezione di un percorso P-T-t, dove ogni nuova zona del granato raggiunge l'equilibrio con il resto dei minerali e il tasso di cambiamento della composizione del granato già formato è insufficiente per formare grani omogenei. La presenza di minerali di alterazione secondaria suggerisce che l'assemblaggio di alta P e T ha avuto delle condizioni favorevoli per riequilibrarsi parzialmente a nuove condizioni di pressioni e temperatura più basse. Nel caso della sostituzione secondaria di granato con clorite, la circostanza favorevole potrebbe essere l'influsso di acqua nell'assemblaggio. Nel caso di invece di zonature di minerali, ogni nuova zona sulla superficie del minerale potrebbe essere in equilibrio con il resto dell'assemblaggio, in modo tale da potersi riferire all'equilibrio di superficie tra il minerale e il resto dell'assemblaggio. Nel caso invece dei minerali di alterazione, l'equilibrio potrebbe essere raggiunto tra i minerali di alterazione ma non tra i minerali di alterazione e i minerali primari che vengono alterati.

Lo stesso argomento può essere sviluppato anche per le rocce ignee e sedimentarie. Certe caratteristiche degli assemblaggi possono essere interpretati come il raggiungimento dell'equilibrio in momenti differenti a condizioni differenti. Deve essere chiaro che l'equilibrio può essere raggiunto totalmente o parzialmente in vari stadi dell'evoluzione di una roccia, con i testimoni di questi equilibri congelati all'interno di questa roccia. Per questo motivo, per ogni roccia il crucio è l'interpretazione geologica dei vari stadi di equilibrio che possono essere stati raggiunti durante l'evoluzione della stessa.

Equilibrio (tratto da *Powell, 1978*)

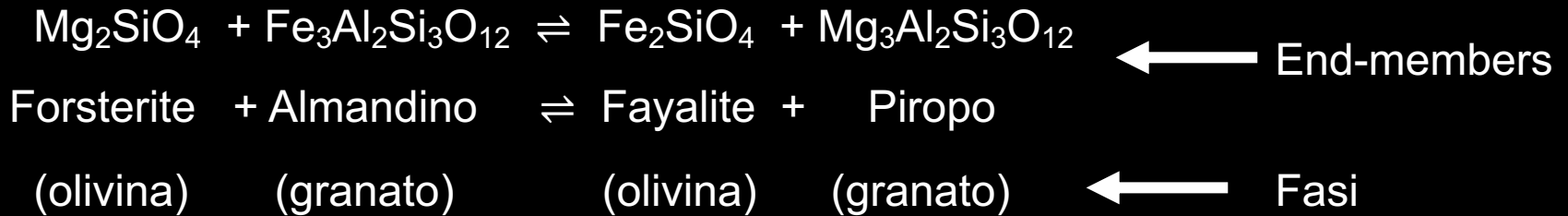
Due aspetti del raggiungimento dell'equilibrio ad una condizione particolare dell'evoluzione di una roccia sono:

- 1) Il tempo disponibile per l'equilibrio ad essere raggiunto ad una certa P e T
- 2) La scala alla quale l'equilibrio è raggiunto

Maggiore sarà il tempo nel quale il sistema è sottoposto a certe particolari condizioni, maggiore sarà il volume nel sistema che avrà raggiunto l'equilibrio. Dopo un breve periodo un sistema potrebbe essere formato da tanti piccoli volumi (domini) i quali hanno raggiunto l'equilibrio, ma il sistema in toto potrebbe non averlo raggiunto. Dopo un lungo tempo, l'intero sistema potrebbe aver raggiunto l'equilibrio. L'idea di un equilibrio locale o un equilibrio a mosaico in un sistema ampio che può non aver raggiunto l'equilibrio è importante in quanto ci può aiutare a ragionare sull'equilibrio, anche se a larga scala questo non è stato raggiunto. Per esempio, grani di biotite e clorite in una sezione sottile di una roccia potrebbero avere un ampio spettro di composizioni, ma grani adiacenti di biotite e clorite potrebbero aver raggiunto l'equilibrio (locale). **Il lavoro del petrologo è riconoscere la scala alla quale l'equilibrio può essere stato raggiunto.**

E' importante realizzare che si avrà disequilibrio laddove un qualsiasi cambiamento del sistema cambia le condizioni e il raggiungimento dell'equilibrio è lontano (questo è completamente diverso dal caso di un assemblaggio di alta P e T completamente al di fuori dall'equilibrio sulla superficie della Terra). Questo potrebbe essere vero particolarmente a basse temperature, alle quali il tasso di equilibratura è molto lento (per esempio in tanti processi sedimentari), e quando le condizioni stanno cambiando molto velocemente, cioè più velocemente che il tasso di equilibratura (per esempio, nella cristallizzazione rapida di magmi sulla superficie, in tanti processi sedimentari, etc).

Esempio di una relazione tra fasi



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}} a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{Grt}}}{a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}} a_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{Grt}}} \right) = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq} = 0$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

Potenziale chimico

Per determinare la direzione degli scambi chimici nelle rocce, bisogna introdurre il concetto di potenziale chimico dei componenti presenti nelle rocce.

Josiah Willard Gibbs (1876):

If to any homogeneous mass in a state of hydrostatic stress we suppose an infinitesimal quantity of any substance to be added, the mass remaining homogeneous and its entropy and volume remaining unchanged, the increase of the energy of the mass divided by the quantity of the substance added is the potential for that substance in the mass considered.

(Se ad una certa massa omogenea, sottoposta ad uno stress idrostatico, supponiamo di aggiungere una quantità infinitesima di una sostanza mantenendo la massa omogenea e senza variare la sua entropia e volume, l'aumento di energia della massa diviso per la quantità di sostanza aggiunta sarà il potenziale chimico della sostanza nella massa considerata.)

Potenziale chimico

Il flusso dei componenti va sempre dalle regioni con potenziale chimico maggiore a quelle con potenziale chimico minore, in modo tale che il sistema approcci l'energia più bassa.

Le relazioni tra due o più fasi vengono usualmente descritte tramite delle reazioni chimiche bilanciate tra i componenti di interesse.

Esempi: calcite → aragonite

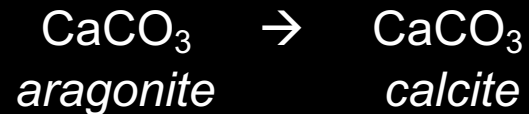
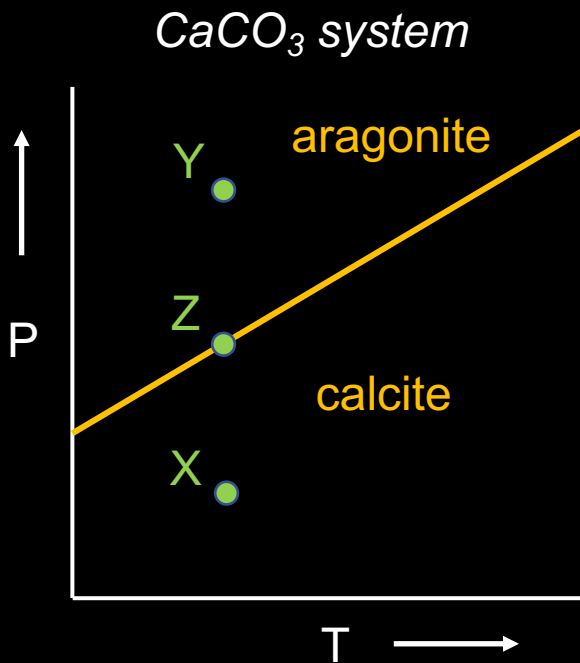
grafite → diamante

Ciascuna componente ha un suo potenziale chimico, che si esprime in J/mol

(in passato si usava cal/mol)

Potenziale chimico

Per convenzione, la reazione si considera sempre procedere da sinistra a destra, in modo che i componenti nella parte destra della reazione vengano considerati i prodotti e quella nella parte sinistra i reagenti.



$$\Delta\mu = \mu^{\text{prodotti}} - \mu^{\text{reagenti}} \quad (\text{eq. 1})$$

$$\Delta\mu_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{calcite}} - \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{aragonite}}$$

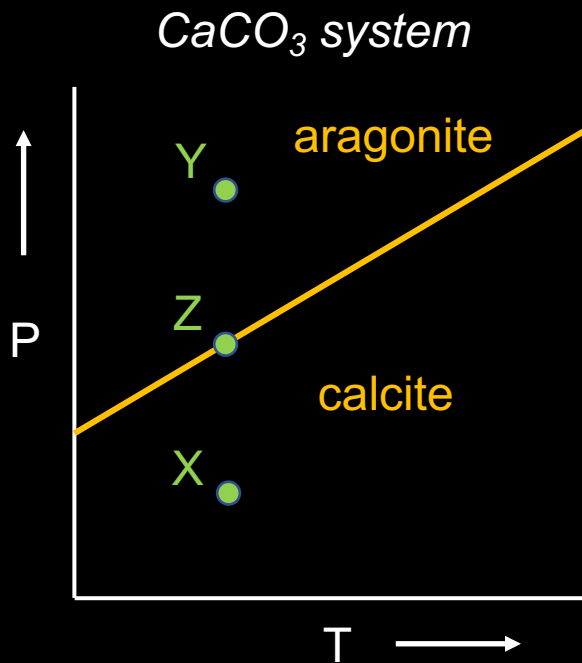
$$X \quad \Delta\mu_{\text{CaCO}_3} < 0$$

$$Y \quad \Delta\mu_{\text{CaCO}_3} > 0$$

$$Z \quad \Delta\mu_{\text{CaCO}_3} = 0$$

Potenziale chimico

Il potenziale chimico è una proprietà intensiva, cioè non dipende dalla massa. Altre proprietà intensive sono pressione, temperatura, indice di rifrazione, etc.



Il potenziale chimico è funzione dello stato del sistema:

Ciascun potenziale chimico di un componente i (μ_i) ha un valore che dipende da pressione, temperatura e composizione del sistema. Questo valore è indipendente dal percorso fatto dal sistema per arrivare a quello stato.

Energia libera di Gibbs

La somma dei potenziali chimici di tutti i componenti di una fase o sistema, pesata per le moli dei componenti, viene definita energia libera di Gibbs:

$$G_{total} = \sum_i \mu_i n_i \quad (eq. 2)$$

Esempio: olivina $MgFeSiO_4$

$$G_{MgFeSiO_4} = 0.5 \mu_{Mg_2SiO_4} + 0.5 \mu_{Fe_2SiO_4}$$

G è quindi dipendente dal numero di moli dei componenti presenti e quindi è una proprietà estensiva, come anche massa, volume, entalpia

Energia libera di Gibbs

$$G_{total} = \sum_i \mu_i n_i$$

Per una fase monocomponente: $G = \mu n$ $\mu = G/n$

L'unità di misura di G è il *Joul*.

Molto spesso è conveniente esprimere le proprietà molari delle fasi o dei componenti. Qui seguiremo la terminologia:

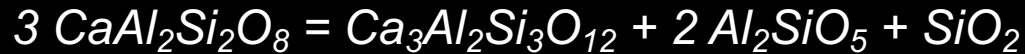
G_j = energia libera per mole della fase j

μ_i^j = potenziale chimico della componente i nella fase j

Se j è monocomponente: $G_j = \mu_i^j$

Equilibri che coinvolgono più di un componente

Esempio:



$$\Delta\mu = \mu_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}} + 2 \mu_{\text{Al}_2\text{SiO}_5} + \mu_{\text{SiO}_2} - 3 \mu_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8}$$

All'equilibrio: $\Delta\mu = 0$

In natura, fasi come plagioclasio, granato, etc., non sono quasi mai monocomponenti, ma sono soluzioni solide multicomponenti.

In ogni caso, se nella roccia c'è equilibrio tra le varie fasi allora il ΔG della reazione deve essere sempre uguale a zero.

Equilibri che coinvolgono più di un componente

L'utilizzo delle relazioni di equilibrio tra i vari componenti elementari in una roccia naturale multicomponente è uno strumento fondamentale nelle applicazioni a problemi geologici.

Più elevato è il numero di reazioni che si possono scrivere in termini di componenti elementari e maggiori sono le informazioni che si riescono ad ottenere dall'insieme di minerali.

Determinazione di μ e G

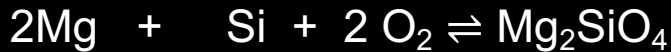
L'energia libera di una fase o un sistema (a $P=1$ bar) può essere espressa come:

$$G = H - TS \quad (\text{eq. 3})$$

H : entalpia, S : entropia, T : temperatura assoluta

H viene espressa relativamente alle entalpie degli elementi costituenti, che per convenzione sono presi essere uguali a zero ad 1 bar e alla T di interesse.

Esempio forsterite:



cristallo cristallo gas forst.

$$\Delta H_{\text{reazione}} = H_{\text{forst.}} - 2H_{\text{Mg}} - H_{\text{Si}} - 2H_{\text{O}_2} = H_{\text{forst.}} - 0 = -2177.23 \text{ kJ}$$

(a 1 bar e 298 K; valore determinato sperimentalmente; Wood & Fraser, 1977)

L'entropia è la misura del grado di disordine di un sistema (o fase). Maggiore è il grado di disordine e maggiore è l'entropia.

$$S_{\text{gas low P}} > S_{\text{gas high P}} > S_{\text{liquid}} > S_{\text{solid}}$$

Determinazione di μ e G

Anche H and S possono essere espresse come proprietà molari e le loro unità di misura saranno rispettivamente $J mol^{-1}$ e $J mol^{-1} K^{-1}$.

Il potenziale chimico di una componente i in una fase j si può quindi esprimere:

$$\mu_i^j = \bar{H}_i^j - T\bar{S}_i^j \quad (eq. 4)$$

\bar{H}_i^j è l'entalpia molare parziale della componente i nella fase j . Se la fase j fosse costituita solamente dalla componente i , allora $\bar{H}_i^j = H_i$

(stessa cosa per \bar{S}_i^j)

Dipendenza di H , S , μ e G dalla temperatura

Se una sostanza viene riscaldata a P costante, la sua entalpia aumenta proporzionalmente al suo aumento in T .

La relazione tra l'aumento in T e l'aumento in H è diversa per le diverse sostanze e viene espressa dalla **capacità termica C_p** .

$$dH = C_p dT \quad (eq. 5)$$

Nei dataset termodinamici (e.g., Robie & Waldbaum, 1968; Holland & Powell, 2011), H di minerali, liquidi e gas viene fornita per un certo valore di T (298.15 K) e 1 bar. Per ottenere i valori di H alla temperatura T desiderata (es.: quella di un magma), bisogna integrare l'equazione (5) per ciascun minerale/liquido/gas.

Dipendenza di H , S , μ e G dalla temperatura

Per ottenere H alla temperatura T , conoscendo H_{298} e C_P :

$$\int_{298}^T dH = \int_{298}^T C_P dT \quad H_T - H_{298} = \int_{298}^T C_P dT$$

Generalmente, C_P è dipendente dalla T . Per temperature superiori a 298.15 K, questa dipendenza può essere rappresentata da:

$$C_P = a + bT + cT^{-2} \quad (\text{eq. 6})$$

a , b e c sono costanti determinate sperimentalmente per ciascuna delle sostanze di interesse e vengono periodicamente pubblicate nei dataset termodinamici, assieme a H , S , etc (es.: Holland & Powell, 2011).

Quindi:

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^T (a + bT + cT^{-2}) dT = H_{298} + \left[aT + \frac{bT^2}{2} - \frac{c}{T} \right]_{298}^T$$

Dipendenza di H , S , μ e G dalla temperatura

L'aumento di calore di una sostanza porta anche a un aumento della sua entropia S . Se un certo dH viene fornito a pressione costante, si ha:

$$dS = \frac{dH}{T}$$

Sostituendo:

$$dS = \frac{C_P dT}{T}$$

Quindi, per ottenere S alla temperatura T :

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \left(\frac{a}{T} + b + cT^{-3} \right) dT = S_{298} + \left[a \ln T + bT - \frac{c}{2T^2} \right]_{298}^T$$

Dipendenza di μ e G dalla pressione

A T costante, l'effetto della pressione P sull'energia libera di una fase j (G_j) è data da :

$$\left(\frac{\partial G_j}{\partial P}\right)_T = V_j$$

dove V_j è volume molare. Analogamente, la variazione del potenziale chimico di un componente i in una fase j è uguale al volume molare parziale di i in j :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^j}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_i$$

Per una reazione che coinvolge un cambio di volume ΔV :

$$\Delta V = \sum V_{prodotti} - \sum V_{reagenti} \quad \text{si ha} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V \quad (eq. 7)$$

Variazione di V con la pressione e temperatura

I parametri termodinamici che esprimono la variazione del volume in funzione di temperatura e pressione sono l'**espansione termica** α e la **compressibilità** β .

$$V = V_{1,298} + \alpha(T - 298) + \beta(P - 1)$$

dove: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

Quindi, il contributo a G è dato da:

$$\int_1^P V dP = \int_1^P [V_{1,298} + \alpha(T - 298) + \beta(P - 1)] dP$$

In certi casi, si può assumere che il volume dei solidi è indipendente da P e T.

Dipendenza di μ e G dalla pressione e temperatura

Considerando quindi una reazione come ad esempio:



Sapendo che, per definizione, all'equilibrio $\Delta G = 0$ e applicando l'equazione per calcolare ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \int_1^P \Delta V dP = 0$$

$$\Delta G = \Delta H_{1 \text{ bar}, 298 \text{ K}} + \int_{298}^T \Delta C_P dT - T \left(\Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \right) + \int_1^P \Delta V dP = 0$$

Conoscendo quindi i parametri termodinamici delle componenti considerate (in questo caso fasi pure), possiamo determinare quali sono le condizioni di P e T per le quali $\Delta G=0$ e quindi le condizioni in cui tutte le fasi pure coesisteranno. Queste saranno rappresentate da una curva in uno spazio di P e T :

Dipendenza di μ e G dalla pressione e temperatura

