

# Termobarometria

## (Modelli termodinamici inversi)

La termobarometria è la stima quantitativa delle condizioni di formazione di minerali e rocce.

La termobarometria classica sfrutta i principi della termodinamica per calcolare le condizioni ( $P$ ,  $T$ ,  $fO_2$ ) alle quali un certo insieme di minerali, liquidi e/o gas con determinate composizioni chimiche si è formato.

Ossia: La termobarometria classica utilizza le relazioni di equilibrio tra i vari componenti elementari in una roccia naturale multicomponente.

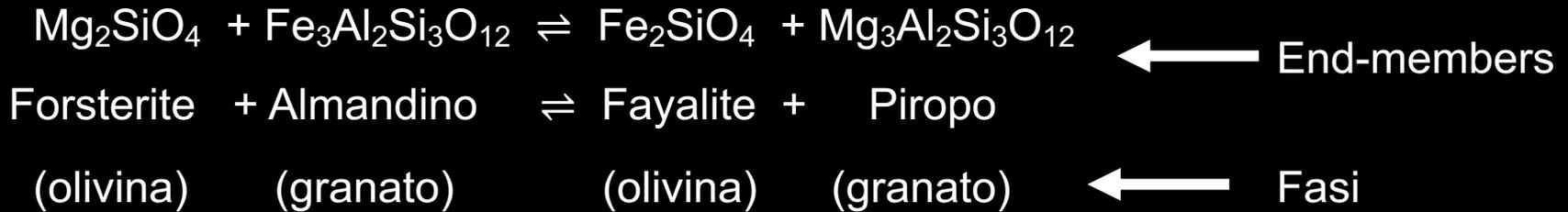
Il principio fondamentale su cui si basa è:

**Se nella roccia c'è equilibrio tra le varie fasi allora il  $\Delta G$  delle reazioni deve essere sempre uguale a zero.**

Che cos'è il  $\Delta G$  di una reazione e come si calcola?

# Termobarometria

Consideriamo una reazione del tipo:



All'equilibrio:

$$\mu_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}} + \mu_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{Grt}} = \mu_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}} + \mu_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{Grt}}$$

$$\Delta G = \mu_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}} + \mu_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{Grt}} - \mu_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}} - \mu_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{Grt}} = 0$$

# Termobarometria

$$\mu_{Fe_2SiO_4}^{Ol} = \mu_{Fe_2SiO_4}^0 + RT \ln(a_{Fe_2SiO_4}^{Ol})$$

$$\mu_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt} = \mu_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^0 + RT \ln(a_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt})$$

$$\mu_{Mg_2SiO_4}^{Ol} = \mu_{Mg_2SiO_4}^0 + RT \ln(a_{Mg_2SiO_4}^{Ol})$$

$$\mu_{Fe_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt} = \mu_{Fe_3Al_2Si_3O_{12}}^0 + RT \ln(a_{Fe_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt})$$

# Termobarometria

$$\mu_{Fe_2SiO_4}^{Ol} = \mu_{Fe_2SiO_4}^0 + RT \ln(a_{Fe_2SiO_4}^{Ol})$$

$$\mu_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt} = \mu_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^0 + RT \ln(a_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt})$$

$$\mu_{Mg_2SiO_4}^{Ol} = \mu_{Mg_2SiO_4}^0 + RT \ln(a_{Mg_2SiO_4}^{Ol})$$

$$\mu_{Fe_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt} = \mu_{Fe_3Al_2Si_3O_{12}}^0 + RT \ln(a_{Fe_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt})$$

$\Delta G$

$$\begin{aligned} &= \mu_{Fe_2SiO_4}^0 + RT \ln(a_{Fe_2SiO_4}^{Ol}) + \mu_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^0 + RT \ln(a_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt}) - \mu_{Mg_2SiO_4}^0 \\ &- RT \ln(a_{Mg_2SiO_4}^{Ol}) - \mu_{Fe_3Al_2Si_3O_{12}}^0 - RT \ln(a_{Fe_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt}) = 0 \end{aligned}$$

Raggruppando:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{a_{Fe_2SiO_4}^{Ol} a_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt}}{a_{Mg_2SiO_4}^{Ol} a_{Fe_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt}} \right) = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq} = 0$$

# Termobarometria

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{a_{Fe_2SiO_4}^{Ol} a_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt}}{a_{Mg_2SiO_4}^{Ol} a_{Fe_3Al_2Si_3O_{12}}^{Grt}} \right) = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq} = 0$$

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

# Termobarometria

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

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

$$RT \ln \left( \frac{a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{ol} a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{Grt}}{a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{ol} a_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{Grt}} \right)$$

$$a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{ol} = \gamma_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{ol} X_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{ol}$$

# Che cos'è la fugacità di ossigeno?

La fugacità di ossigeno ( $f_{O_2}$ ) è una variabile termodinamica che si usa per quantificare il potenziale degli elementi ad essere in uno stato più ossidato o più ridotto.

In termini prettamente termodinamici, la  $f_{O_2}$  è la pressione parziale di ossigeno ( $O_2$ ) corretta per il suo comportamento non ideale in un gas multi-componente.

Nell'interno terrestre, l'ossigeno libero è molto scarso o assente e la  $f_{O_2}$  si stima indirettamente tramite dei calcoli termodinamici che esprimono le reazioni di ossido-riduzione in termini di acquisto o perdita di  $O_2$ .

Esempio:  $2 Fe_2O_3 (liq) = 4 FeO (liq) + O_2$

## Che cos'è la fugacità di ossigeno?

Dato che il Fe è l'elemento più abbondante nelle rocce magmatiche che si può presentare in diversi stati di ossidazione, la  $f_{O_2}$  è comunemente calcolata utilizzando equilibri redox che coinvolgono *end-member* di fasi liquide o cristalline che contengono Fe.



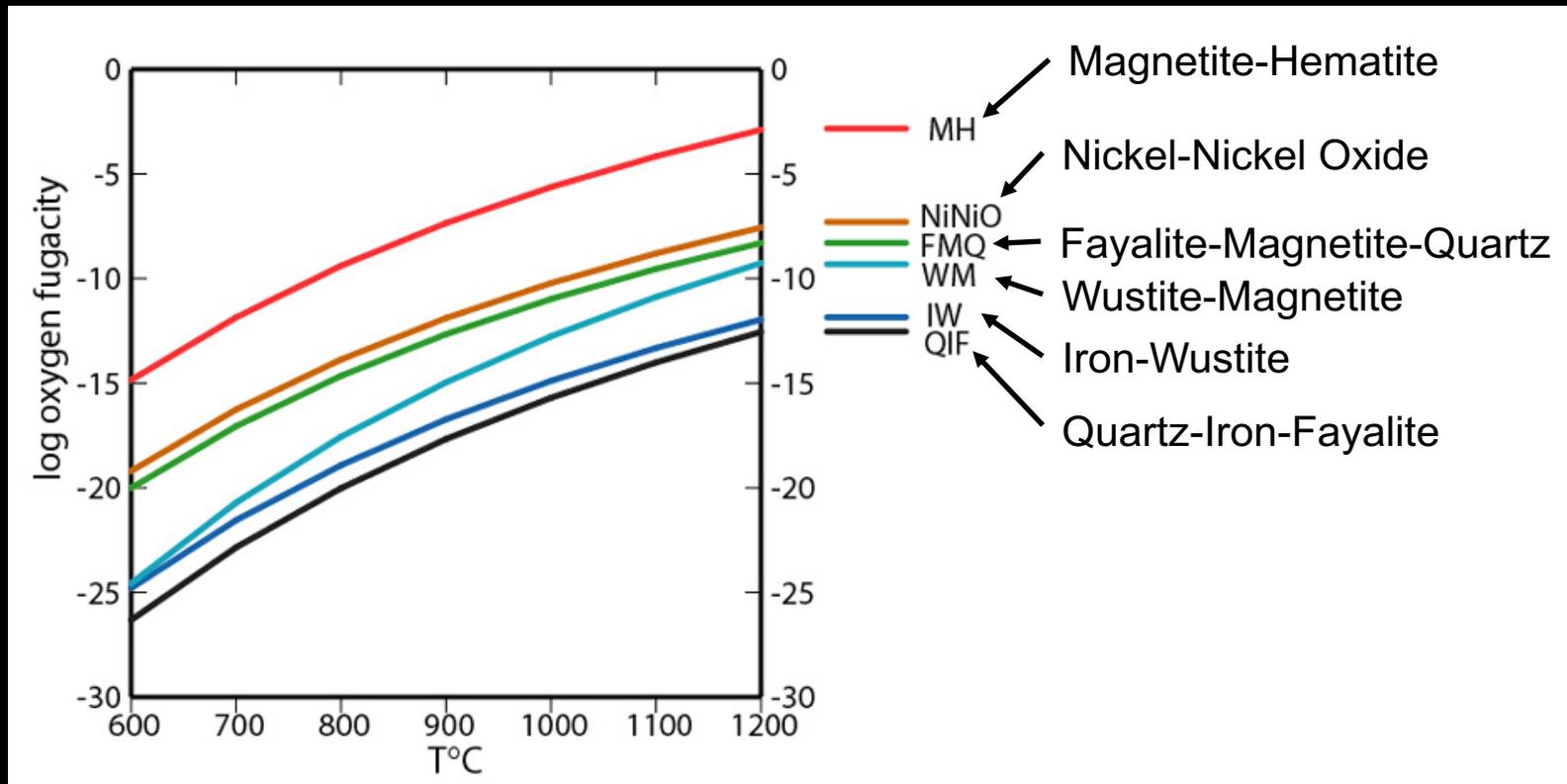
$$\Delta G^0 = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{FeO}(\text{liq})}^4 \cdot f_{\text{O}_2}}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{liq})}^2} \right)$$

$$\log(f_{\text{O}_2}) = -\frac{\Delta G^0}{2.303 \cdot R \cdot T} - 4 \log(a_{\text{FeO}(\text{liq})}) + 2 \log(a_{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{liq})})$$

L'unità di misura della  $f_{O_2}$  comunemente usata è *bar*.

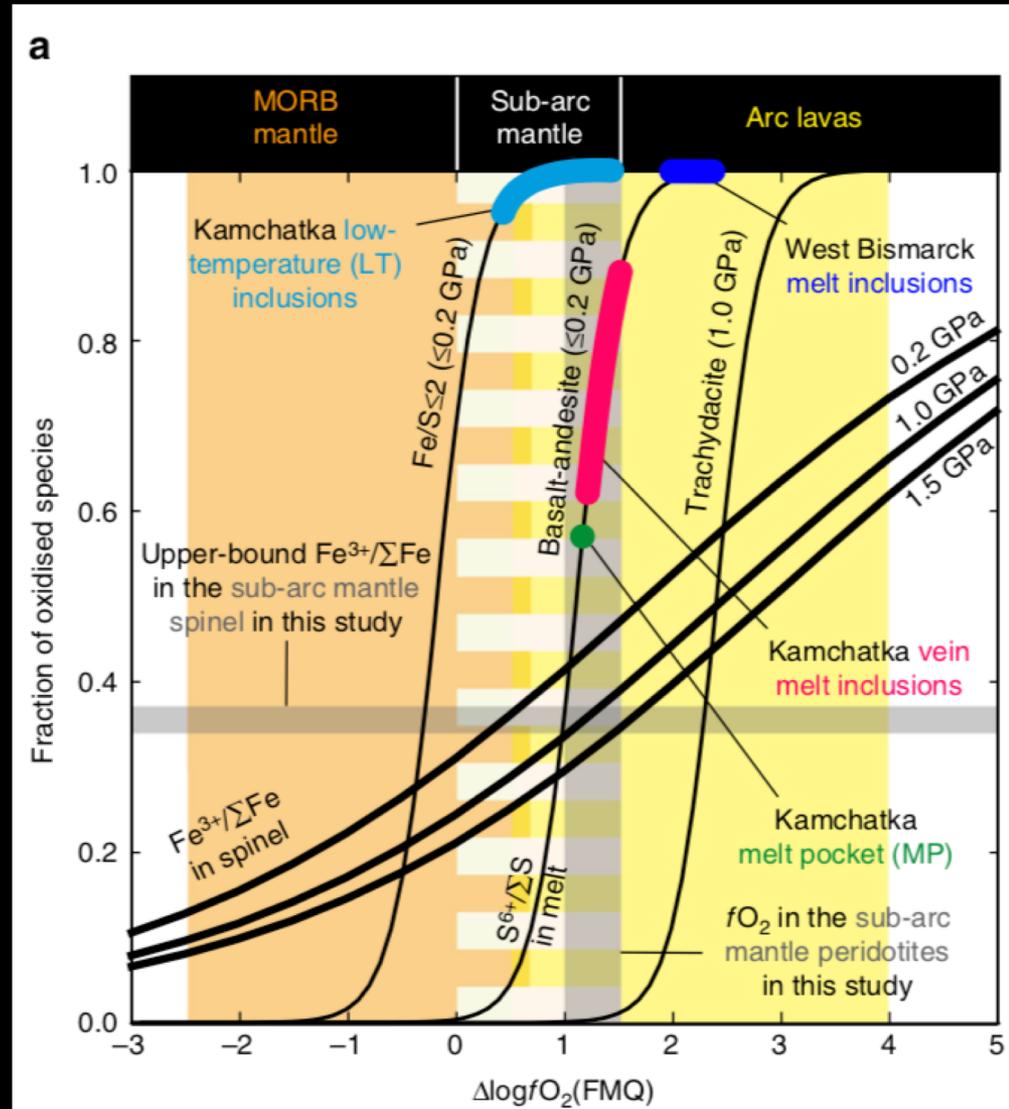
# Che cos'è la fugacità di ossigeno?

Dato che la  $f_{O_2}$  dipende da  $T$  e  $P$  e che questa dipendenza è simile per tanti equilibri redox tra fasi solide, i risultati dei calcoli di  $f_{O_2}$  (*oxybarometry*) sono comunemente riportati relativamente a degli equilibri redox ben conosciuti.



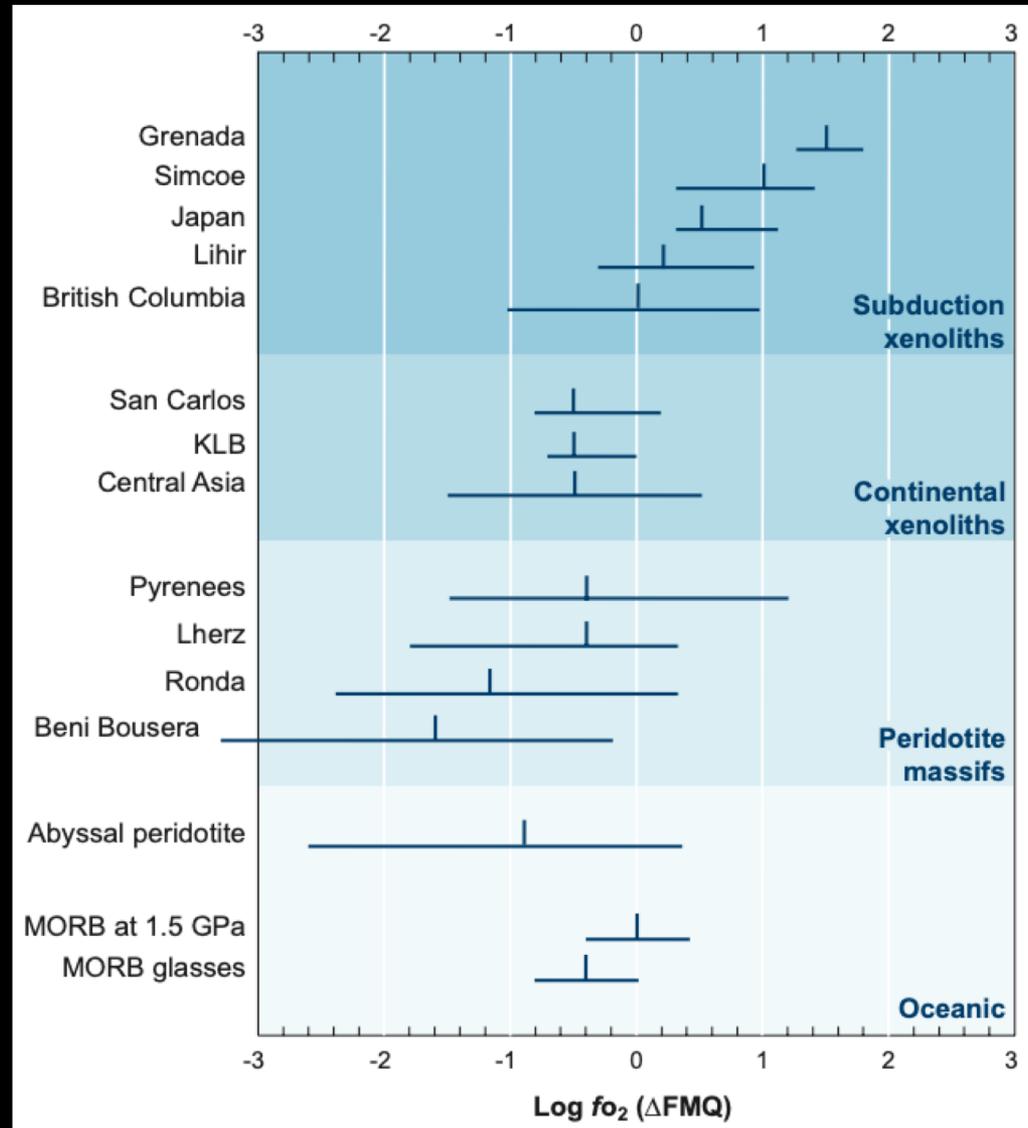
# Che cos'è la fugacità di ossigeno?

La  $fO_2$  nel mantello superiore e nei magmi



# Che cos'è la fugacità di ossigeno?

La  $fO_2$  nel mantello superiore e nei magmi





*G. Pearson, Univ. Alberta, Canada*



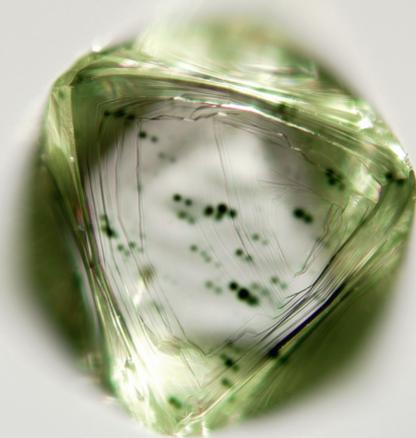
SPECIAL ISSUE THE NATURE OF DIAMONDS AND THEIR USE IN EARTH'S STUDY  
 edited by F. NESTOLA, M. ALVARO, D.G. PEARSON AND S.B. SHIREY  
 responsible Editor-in-Chief, MARCO SCAMBELLURI

# LITHOS

An International Journal of Petrology,  
 Geochemistry and Mineralogy

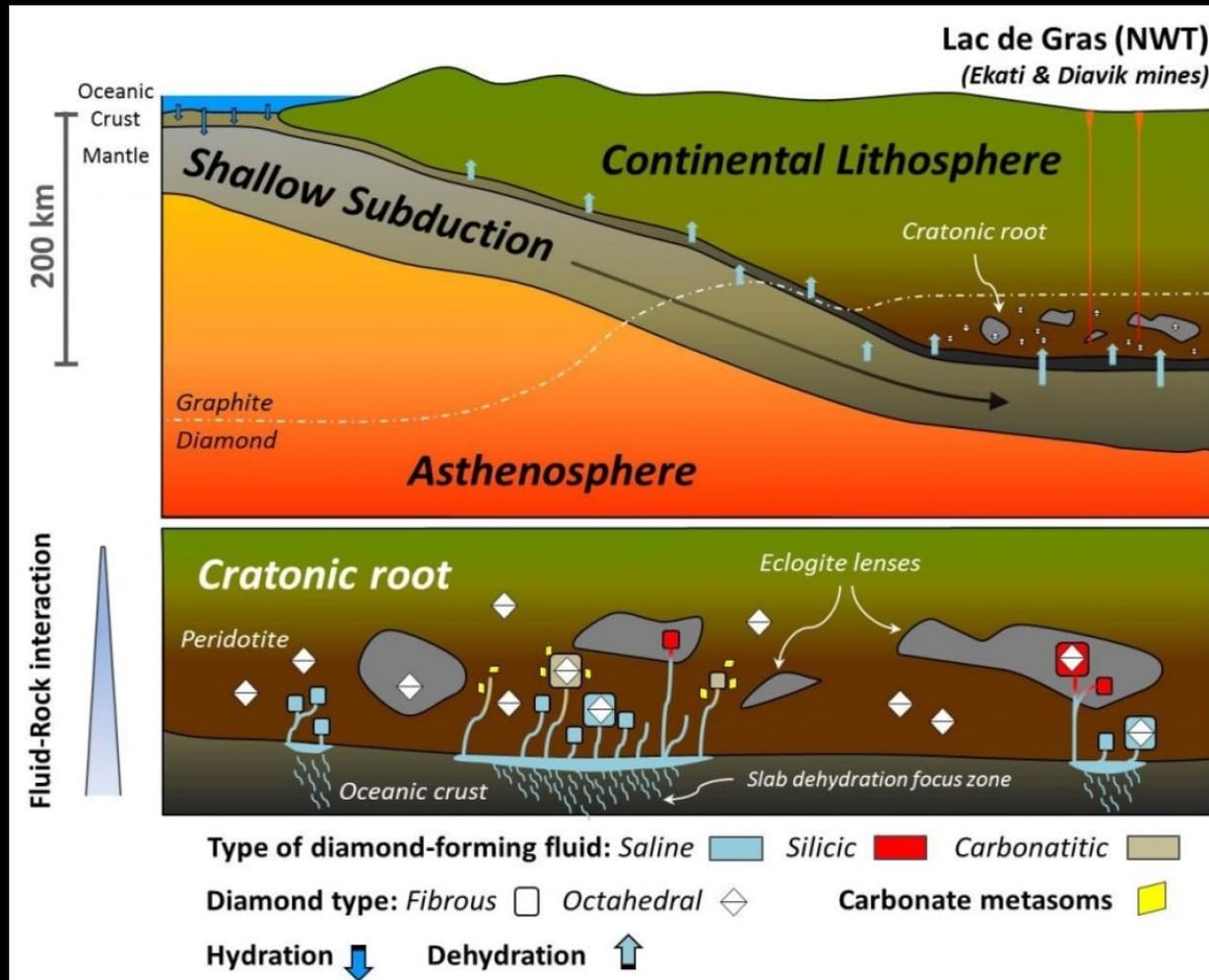
EDITORS:  
 S.-L. CHUNG  
 G.A. LEVY  
 A.C. KERR  
 M. SCAMBELLURI

VOLUME 265  
 NOVEMBER 15, 2019  
 ISSN 0024-4337



[www.elsevier.com/locate/lithos](http://www.elsevier.com/locate/lithos)

Cover photograph: One of the most spectacular diamonds from Guimao, Venezuela. The pattern of green inclusion-damage spots is remarkable: all spots come in pairs, with the same interdistance and the same intensity ratio within each pair.



Weiss et al. (2015; Nature)

