

# Πετρολογία Μαγματικών και Μεταμορφωμένων Πετρωμάτων

---

## Διάλεξη 10<sup>η</sup>:

- ✓ **Μεταμορφικές Αντιδράσεις**
- ✓ **Προσδιορισμός συνθηκών P-T**

Ακαδημαϊκό Έτος 2019-2020

Διδάσκων: I. Ηλιόπουλος

# Μεταμορφικές αντιδράσεις

---

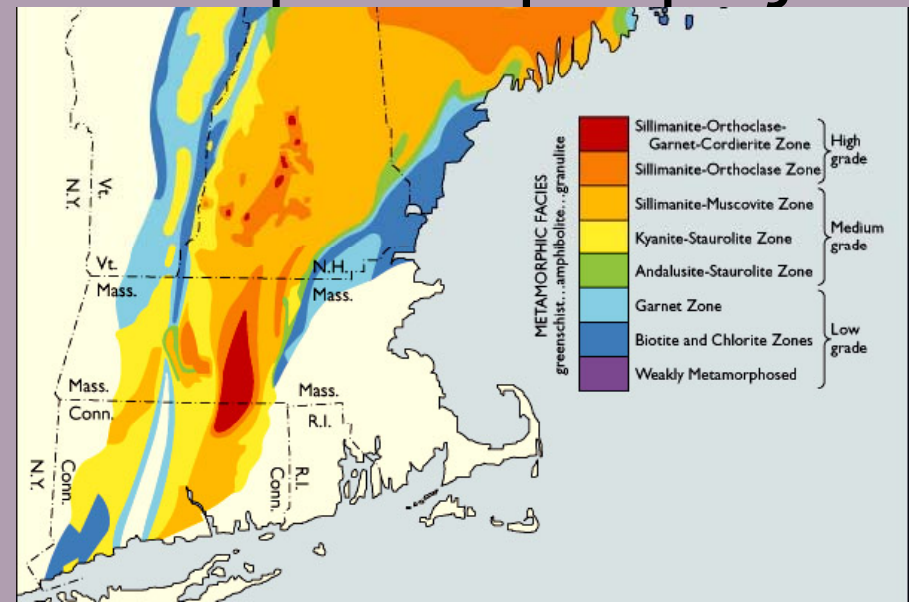
- Τα όρια των ζωνών ονομάζονται **ισόβαθμες (isograds)** και παριστάνουν επιφάνειες πάνω στις οποίες ο βαθμός μεταμόρφωσης είναι ~σταθερός.
- Παράδειγμα: η ισόβαθμος του γρανάτη είναι η επιφάνεια που διαχωρίζει πετρώματα της ζώνης του γρανάτη από εκείνα της ζώνης του βιοτίτη.

# Μεταμορφικές αντιδράσεις

Αν θεωρήσουμε τις ισόβαθμες ως αντιδράσεις μπορούμε:

- να κατανοήσουμε ποιες φυσικές συνθήκες μπορεί να επηρεάσουν μια συγκεκριμένη ισόβαθμος
- να είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε τις P-T-X συνθήκες που αντιπροσωπεύει μια ισόβαθμος

Από:  
Understanding  
Earth, Press and  
Siever. Freeman.



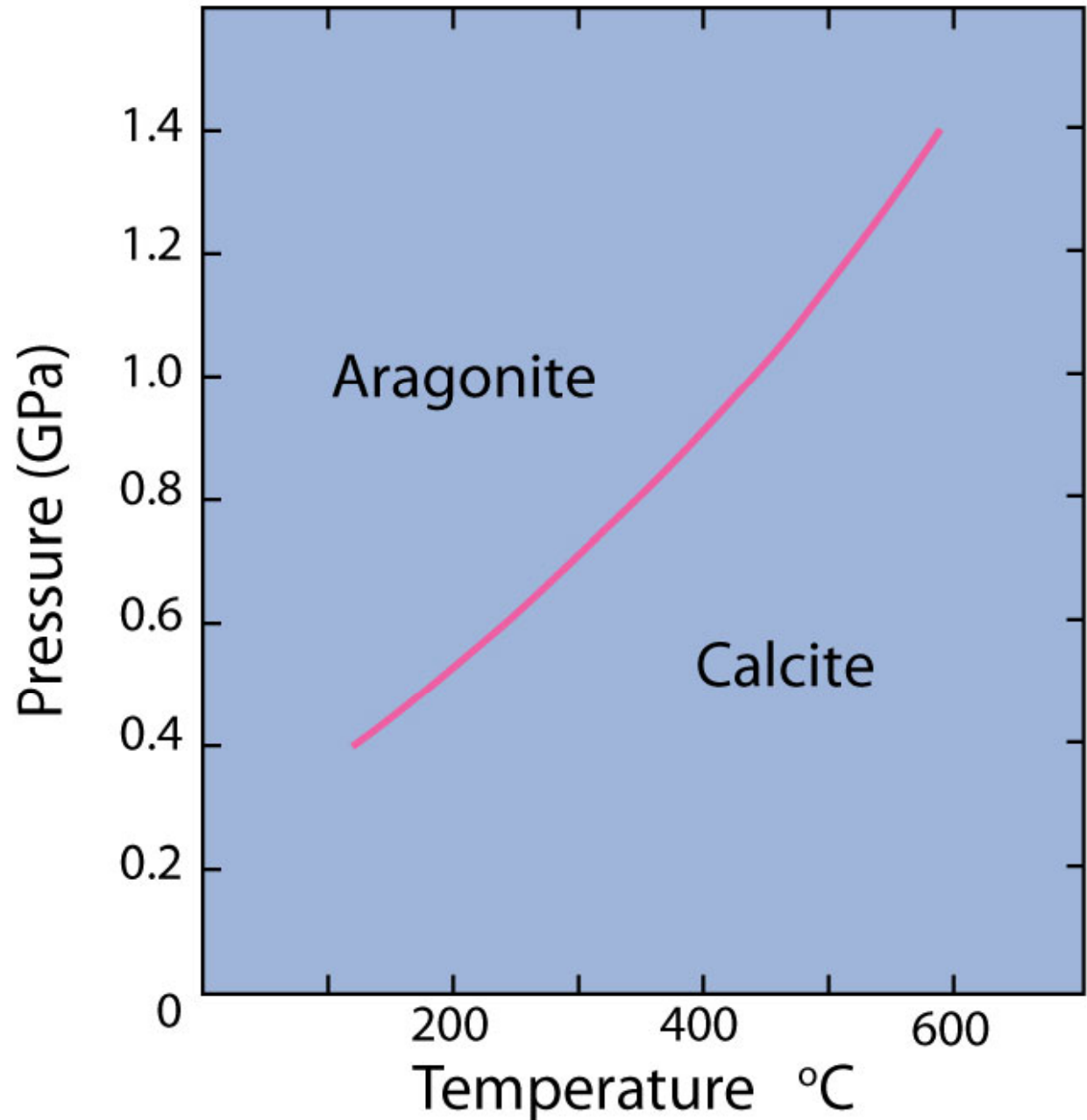
# 1. Πολυμορφικοί Μετασχηματισμοί φάσεων

---

- Ισοχημικοί
- Παραδείγματα: τα πολύμορφα του  $\text{SiO}_2$  ή του  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  ή γραφίτης-διαμάντι ή ασβεστίτης-αραγωνίτης
- Απλούστερη των περιπτώσεων: **εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και την πίεση**
- **Δεν εξαρτάται από την παρουσία άλλων ορυκτών ή ρευστών**

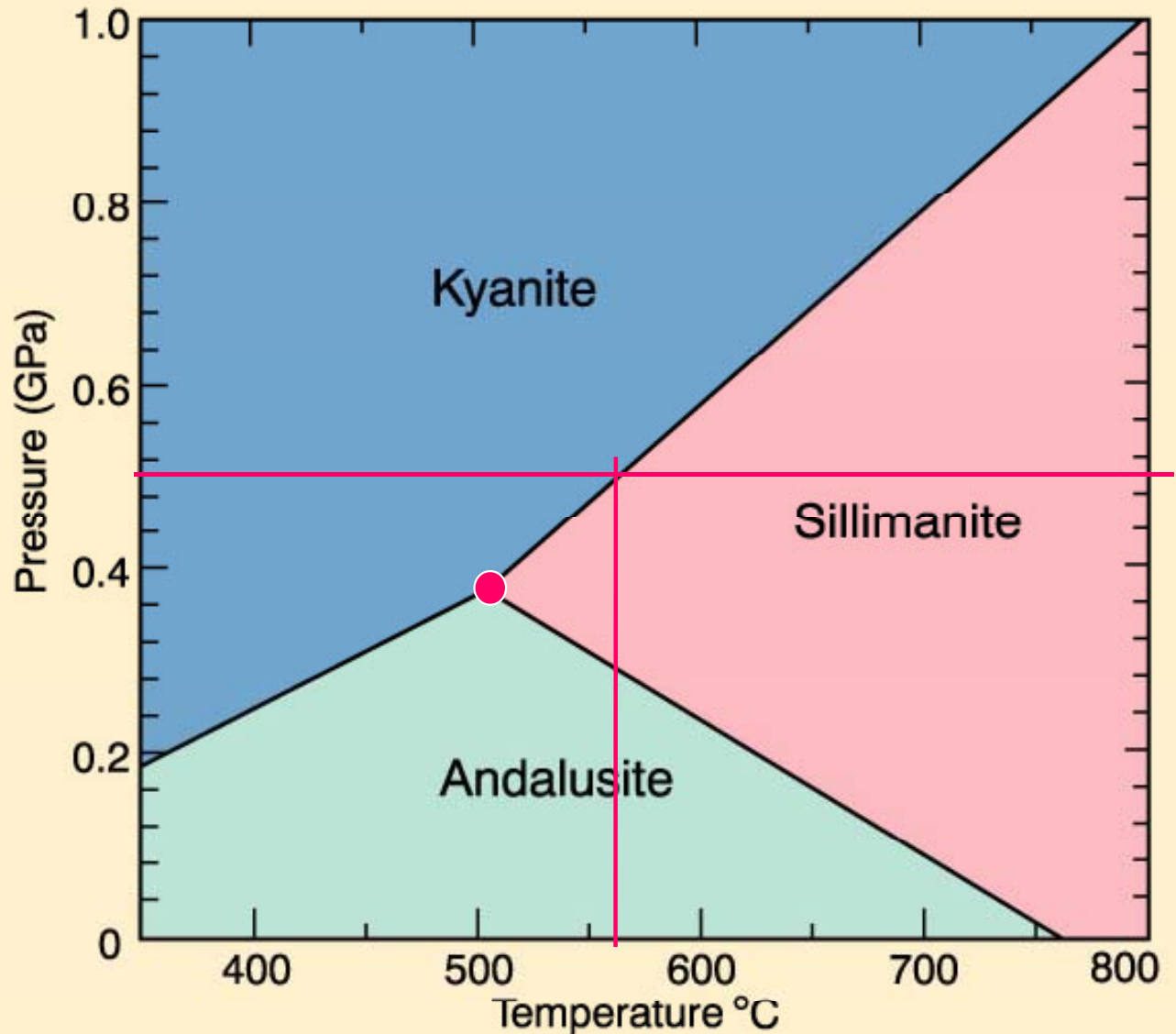
# 1. Πολυμορφικοί Μετασχηματισμοί φάσεων

**Figure 26.1.** A portion of the equilibrium boundary for the calcite-aragonite phase transformation in the  $\text{CaCO}_3$  system. After Johannes and Puhan (1971), *Contrib. Mineral. Petrol.*, 31, 28-38. Winter (2010) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall.



# 1. Μετασχηματισμοί φάσεων

**Figure 26.15.** The P-T phase diagram for the system  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  showing the stability fields for the three polymorphs andalusite, kyanite, and sillimanite. Calculated using the program TWQ (Berman, 1988, 1990, 1991). Winter (2010) An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall.



# 1. Πολυμορφικοί Μετασχηματισμοί φάσεων

---

- Μικρή  $\Delta S$  για τους περισσότερους από τους πολυμορφικούς μετασχηματισμούς
- $\rightarrow$  μικρή  $\Delta G$  μεταξύ δύο εναλλακτικών πολυμορφων, ακόμη και σε απόσταση αρκετών δεκάδων  $^{\circ}\text{C}$  από την καμπύλη ισορροπίας
- $\rightarrow$  μικρή η κινητήρια δύναμη για να προχωρήσει η αντίδραση  $\rightarrow$  συνήθως η **μετασταθής παρουσία** υπολειμάτων του ενός μέσα στο πεδίο σταθερότητας του άλλου
- Συνυπάρχοντα πολύμορφα μπορεί να αποτελούν **καταστάσεις μη ισορροπίας**

# 1. Πολυμορφικοί Μετασχηματισμοί φάσεων

---

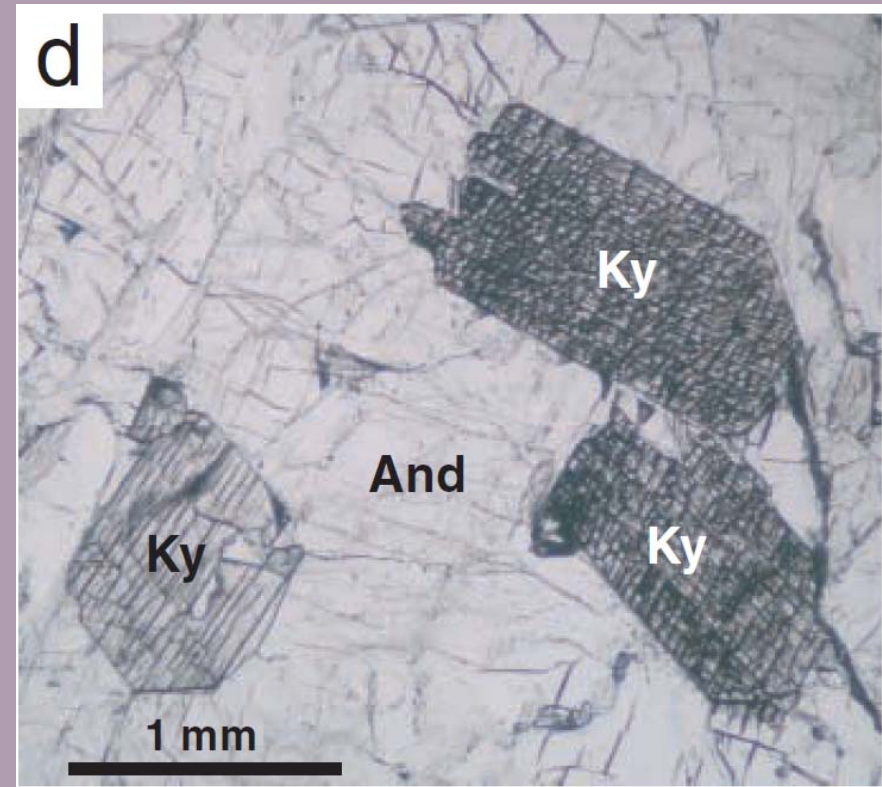
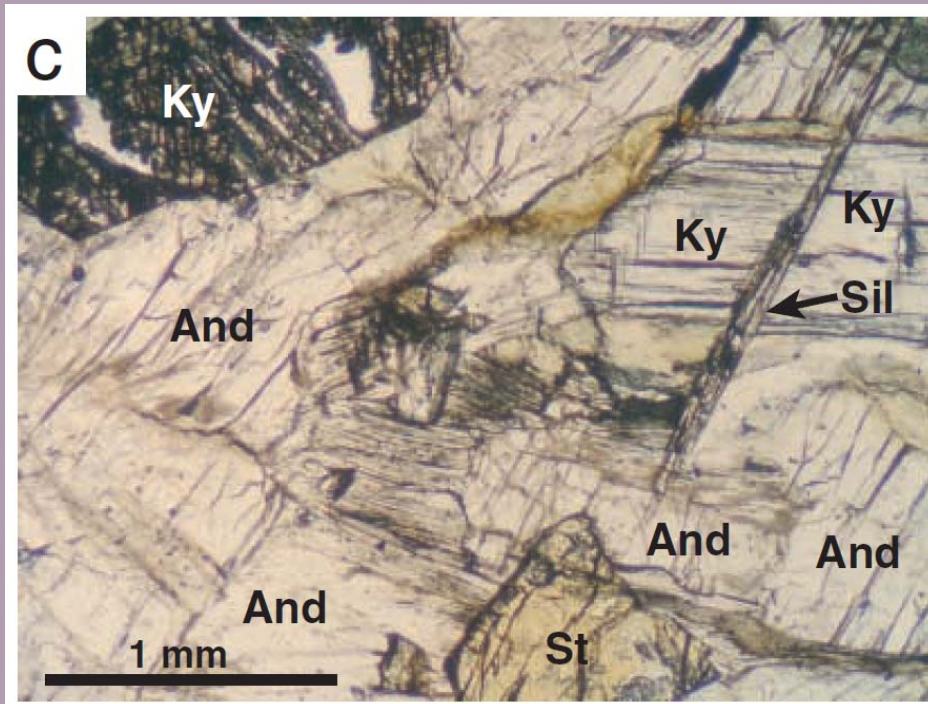
- Hietanen (1956) ανέφερε συνύπαρξη και των τριών πολυμόρφων  $Al_2SiO_5$  στο Βόρειο Idaho, και πρότεινε ότι το μεταμορφικό γεγονός συνέβη πολύ κοντά στο αμετάβλητο σημείο
- Πιο πιθανό ωστόσο σενάριο:
  - μερική αντικατάσταση Ky από Sill κατά τη διάρκεια ενός προοδευτικού μεταμορφικού γεγονότος κοντά στο όριο Ky-Sill, και
  - αντικατάσταση Ky από And κατά τη διάρκεια ενός μεταγενέστερου γεγονότος σε χαμηλότερες P.



# 1. Πολυμορφικοί Μετασχηματισμοί φάσεων

Petrogenesis of andalusite–kyanite–sillimanite veins and host rocks, Sanandaj-Sirjan metamorphic belt, Hamadan, Iran

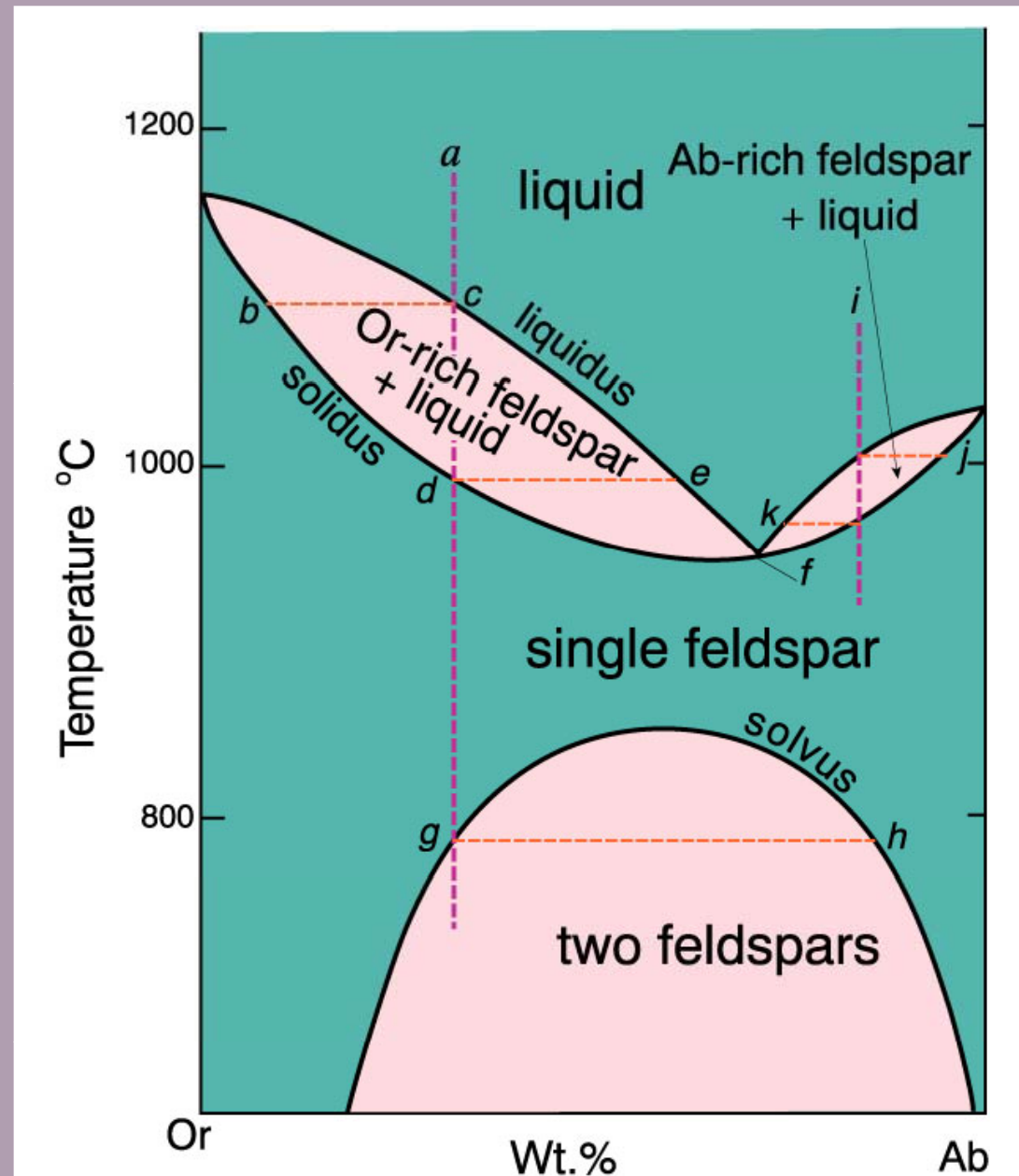
A. A. SEPAHI<sup>1</sup>, D. L. WHITNEY<sup>2</sup> AND A. A. BAHARIFAR<sup>3</sup>



- Προσεκτική ιστολογική παρατήρηση → μερική αντικατάσταση και μετασταθή συνύπαρξη από την πραγματική κατάσταση ισορροπίας

## 2. Αντιδράσεις απόμιξης

**Figure 6.16.** T-X phase diagram of the system albite-orthoclase at 0.2 GPa H<sub>2</sub>O pressure. After Bowen and Tuttle (1950). *J. Geology*, 58, 489-511. Winter (2010) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall.



### 3. Αντιδράσεις στερεού-στερεού

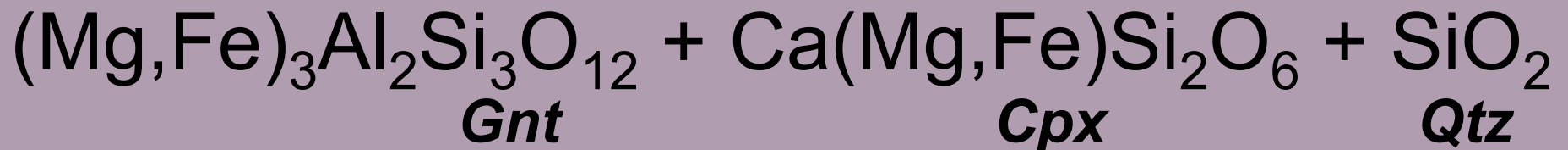
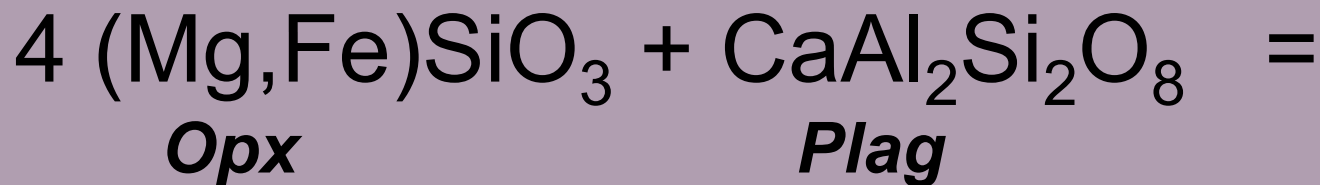
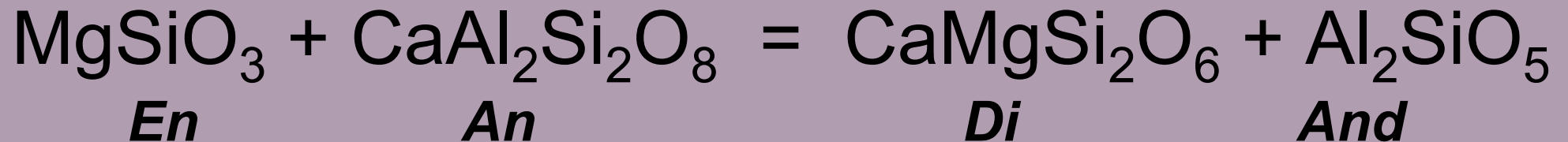
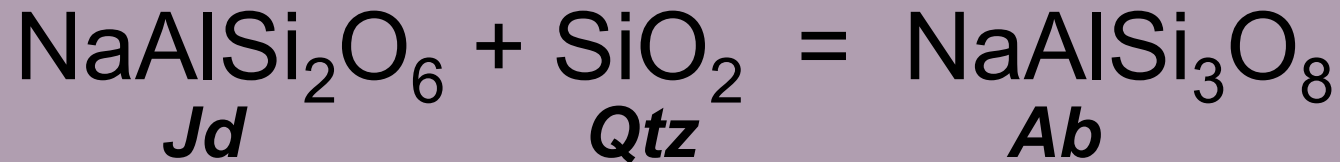
---

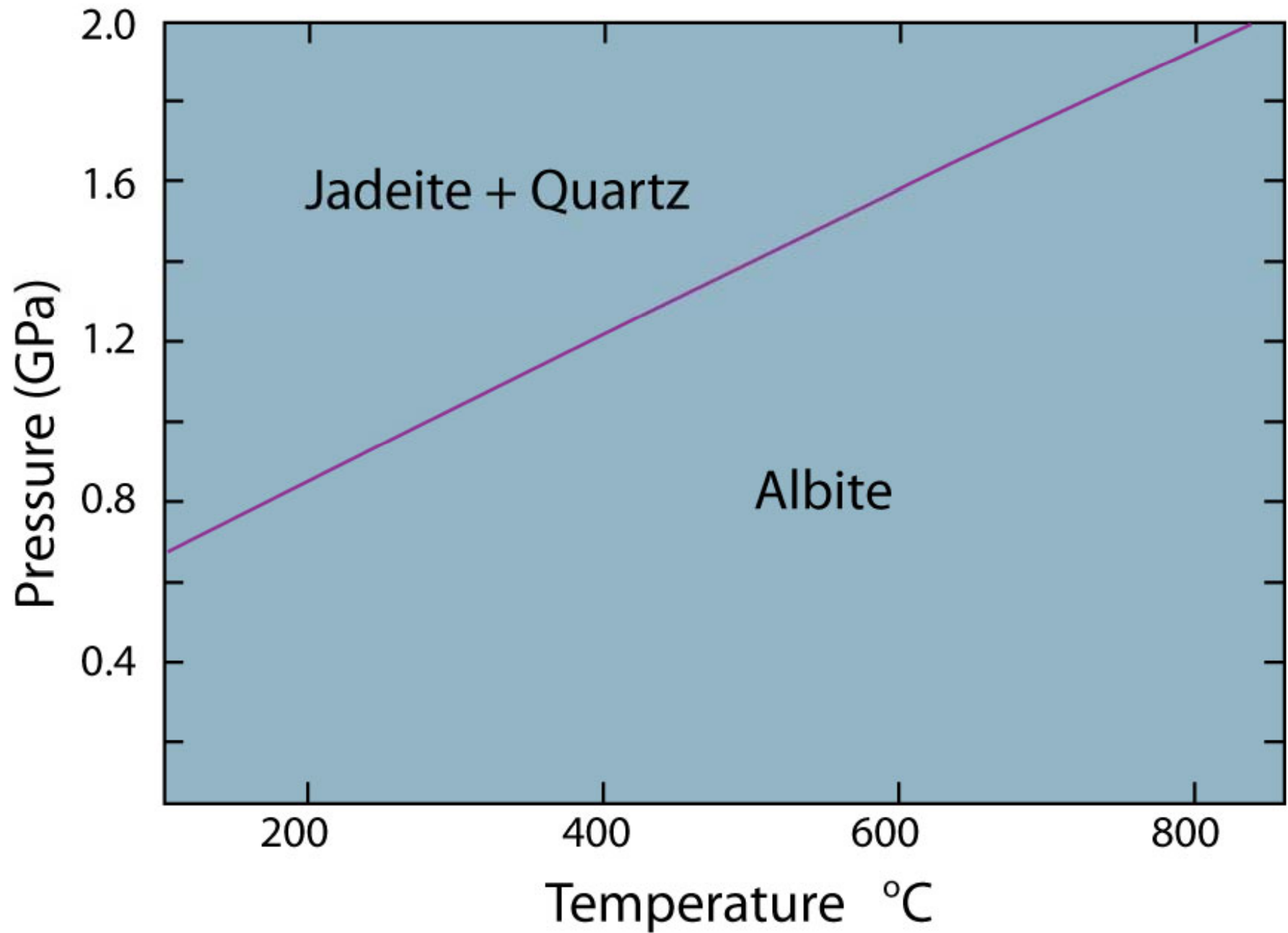
- Αφορούν μόνο στερεά
- **Διαφορά** με πολυμορφικούς μετασχηματισμούς:  
*«αφορά στερεά διαφορετικής σύστασης, και άρα θα πρέπει να υπάρξει διάχυση υλικού από την μία θέση στην άλλη ώστε πραγματοποιηθεί η αντίδραση»*
- **Διαφορά** με τις αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων:  
*«στις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης υπάρχει αλλαγή της ποσοτικής συμμετοχής των φάσεων που εμπλέκονται»*

### 3. Αντιδράσεις στερεού-στερεού

---

Παραδείγματα:





**Figure 27-1.** Temperature-pressure phase diagram for the reaction: Albite = Jadeite + Quartz calculated using the program TWQ of Berman (1988, 1990, 1991). Winter (2010) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall.

### 3. Αντιδράσεις στερεού-στερεού

---

- Αν τα ορυκτά περιέχουν πτητικά συστατικά, τότε αυτά **πρέπει να διατηρούνται** στην αντίδραση ώστε να μην παράγεται και να μην καταναλώνεται καμία ρευστή φάση
- Για παράδειγμα, η αντίδραση:



### 3. Αντιδράσεις στερεού-στερεού

---

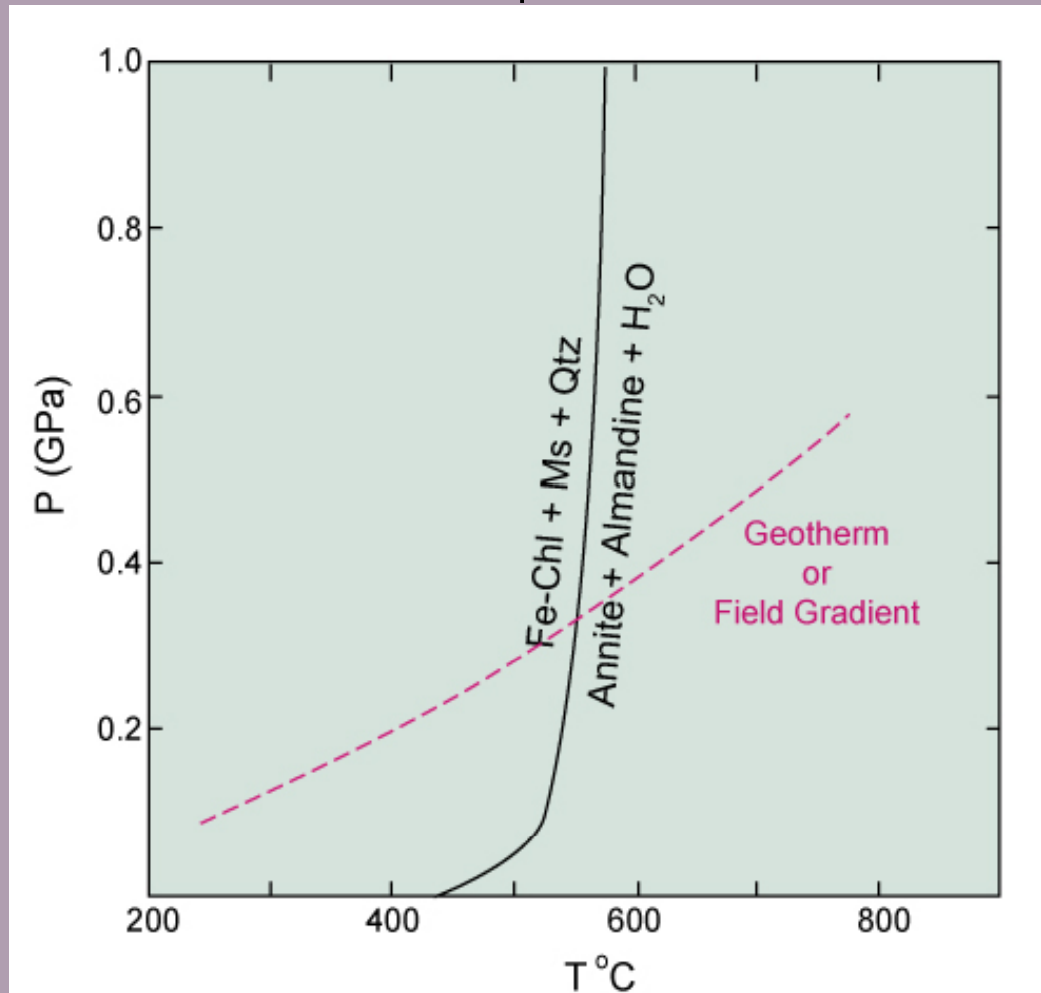
- Αν η παρουσία στερεού διαλύματος είναι περιορισμένη τότε οι αντιδράσεις είναι ασυνεχείς
- Απότομη διάσπαση μιας φάσης ή παραγένεσης σύμφωνα με μια καμπύλη του πεδίου P-T.
- Έχουν έναν βαθμό ελευθερίας, γίνονται για δεδομένη P σε συγκεκριμένη T, και ο αριθμός των συμμετεχόντων φάσεων είναι μεγαλύτερος κατά ένα από τον αριθμό των χημικών συστατικών.

### 3. Αντιδράσεις στερεού – στερεού

Οι **ασυνεχείς** αντιδράσεις συμβαίνουν σε μια σταθερή θερμοκρασία

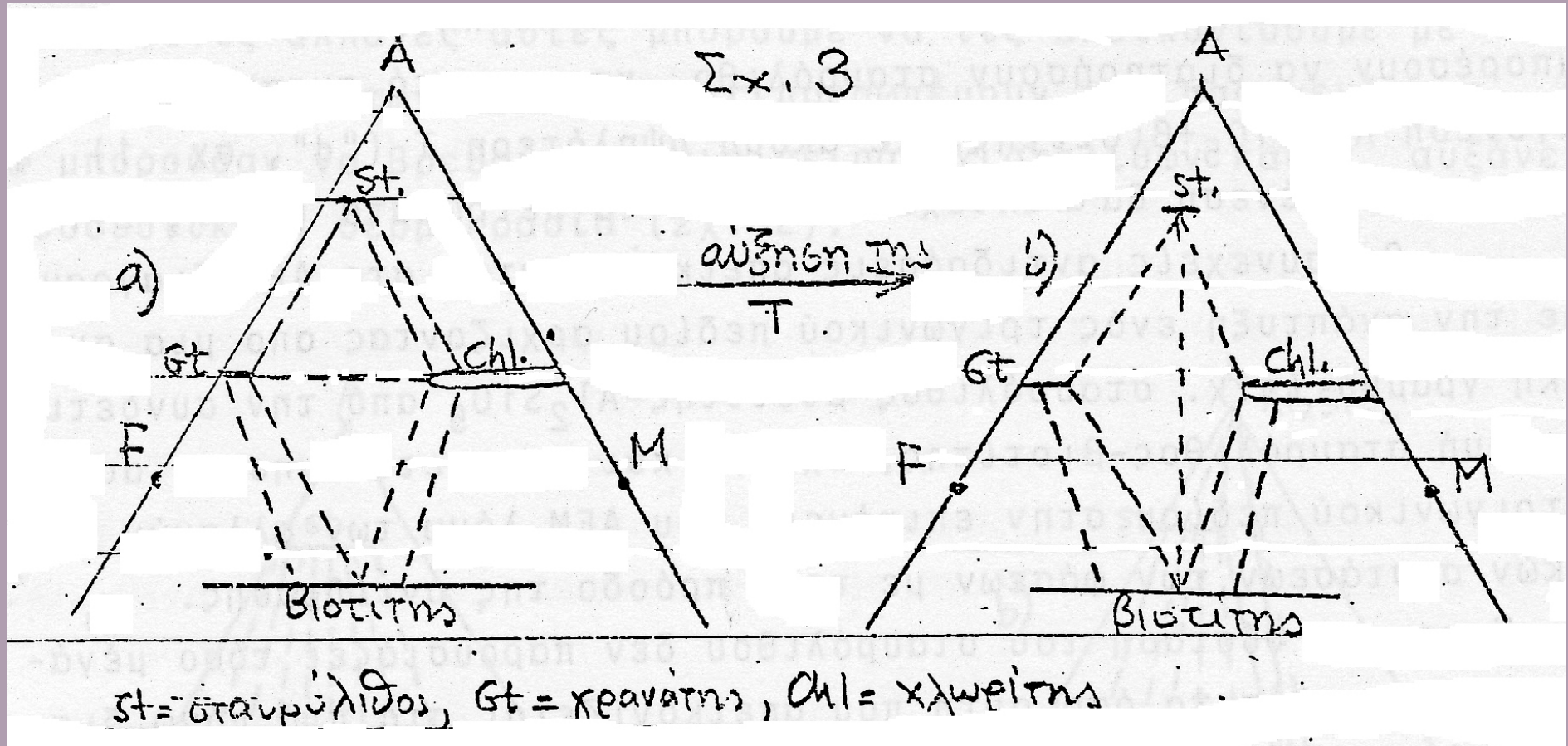


στο KFMASH  $F = C - \phi + 2 = 5 - 6 + 2 = 1$

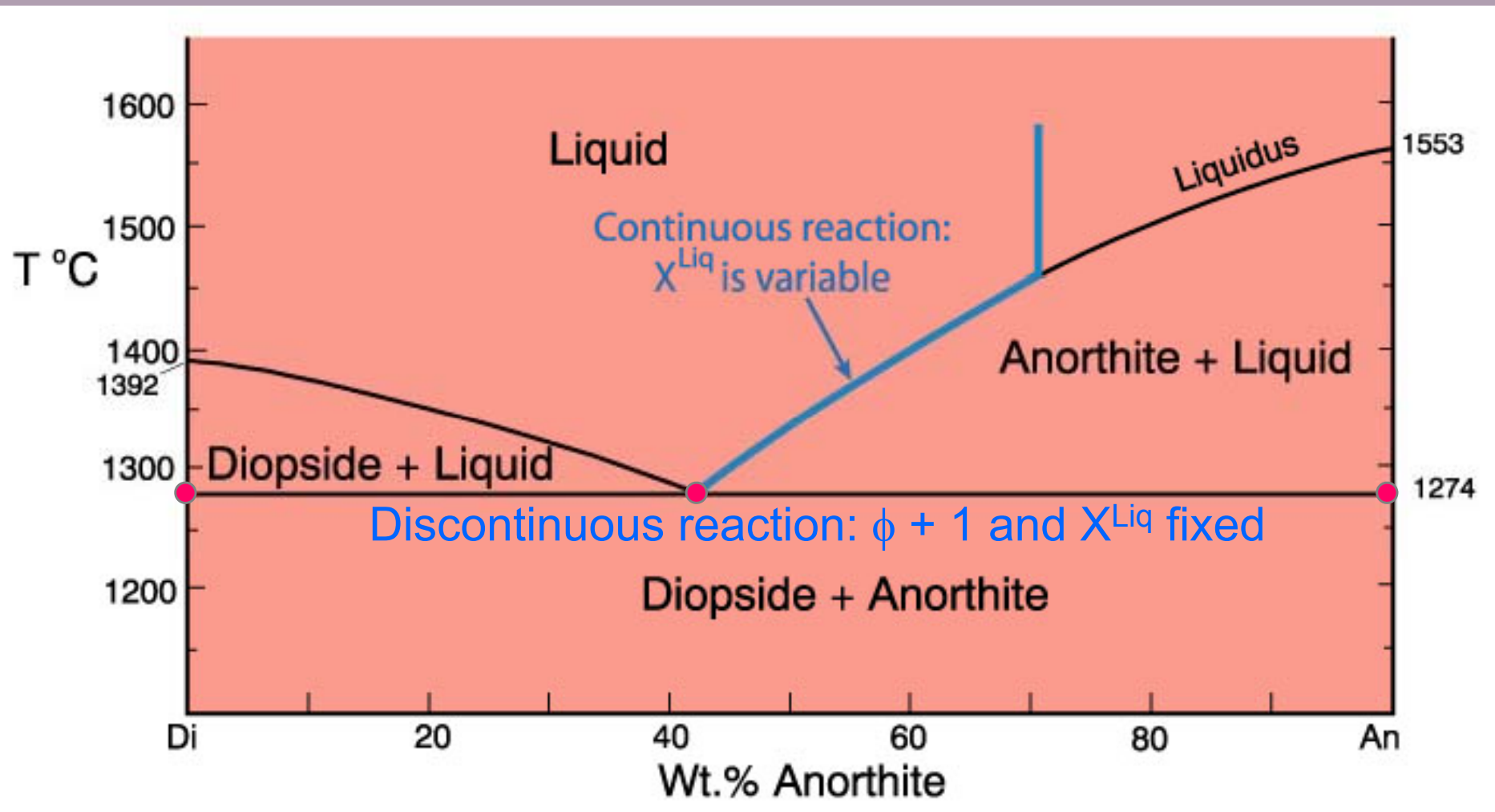




### 3. Αντιδράσεις στερεού-στερεού



### 3. Αντιδράσεις στερεού-στερεού



# Μεταμορφικές αντιδράσεις

---

- Οι πολυμορφικοί μετασχηματισμοί, οι αντιδράσεις απόμιξης και οι αντιδράσεις στερεού-στερεού με μικρή περιεκτικότητα στερεού διαλύματος είναι **σχετικά απλές και ξεκάθαρες**
- Σχετίζονται με τις μεταβολές  $P$  και  $T$ , δίχως επιπλοκές λόγω μεταβολών της χημικής σύστασης πετρώματος ή ρευστής φάσης
- Η παρουσία αντιδρώντων ή προϊόντων χρησιμοποιείται συχνά από κοινού με την πειραματική έρευνα, η οποία προσδιορίζει την θέση της αντίδρασης στο πεδίο  $P$ - $T$ - $X$ , για την εκτίμηση των ορίων των συνθηκών  $P$  και  $T$  ενός μεταμορφικού γεγονότος

## 4. Αντιδράσεις έκλυσης πτητικών συστατικών

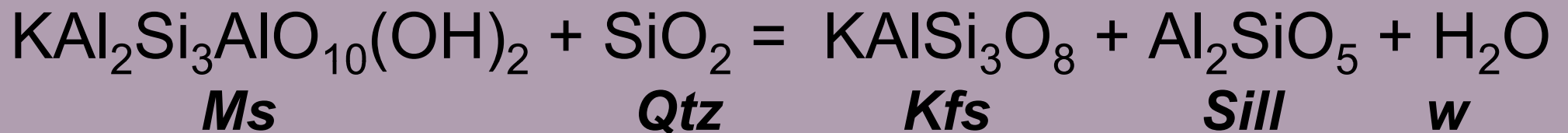
---

- Από τις πιο κοινές μεταμορφικές αντιδράσεις
- Πιο συνήθη τα συστήματα  $H_2O-CO_2$ , ωστόσο οι αρχές που διέπουν όλες τις αντιδράσεις με πτητικά συστατικά είναι παρόμοιες
- Οι αντιδράσεις δεν εξαρτώνται μόνο από P και T, αλλά και από **την μερική πίεση των πτητικών συστατικών**

## 4. Αντιδράσεις έκλυσης πτητικών συστατικών

---

Για παράδειγμα η θέση σε ένα διάγραμμα φάσεων P-T της αφυδατωτικής αντίδρασης:



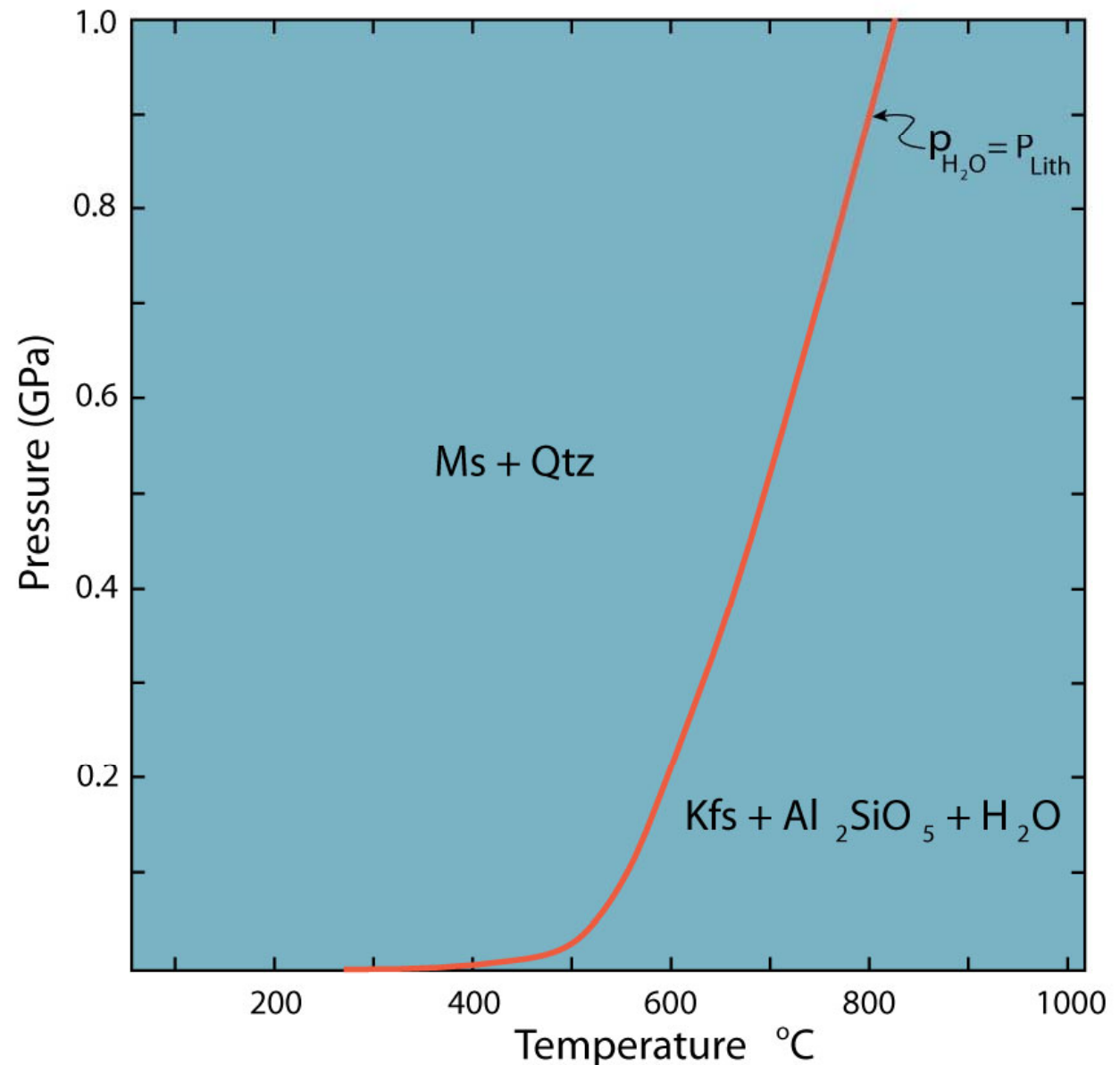
εξαρτάται από τη μερική πίεση του  $\text{H}_2\text{O}$  ( $p_{\text{H}_2\text{O}}$ )

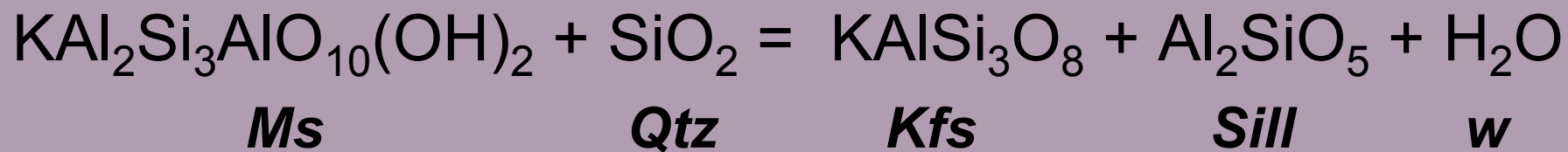
- Αυτή η εξάρτηση αποδεικνύεται εύκολα μέσω της εφαρμογής της αρχής του ***Le Châtelier*** όταν η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία

## 4. Αντιδράσεις έκλυσης πτητικών συστατικών

Η καμπύλη ισορροπίας αντιπροσωπεύει συνθήκες ισορροπίας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων σε συνθήκες κορεσμού σε νερό ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{Lithostatic}}$ )

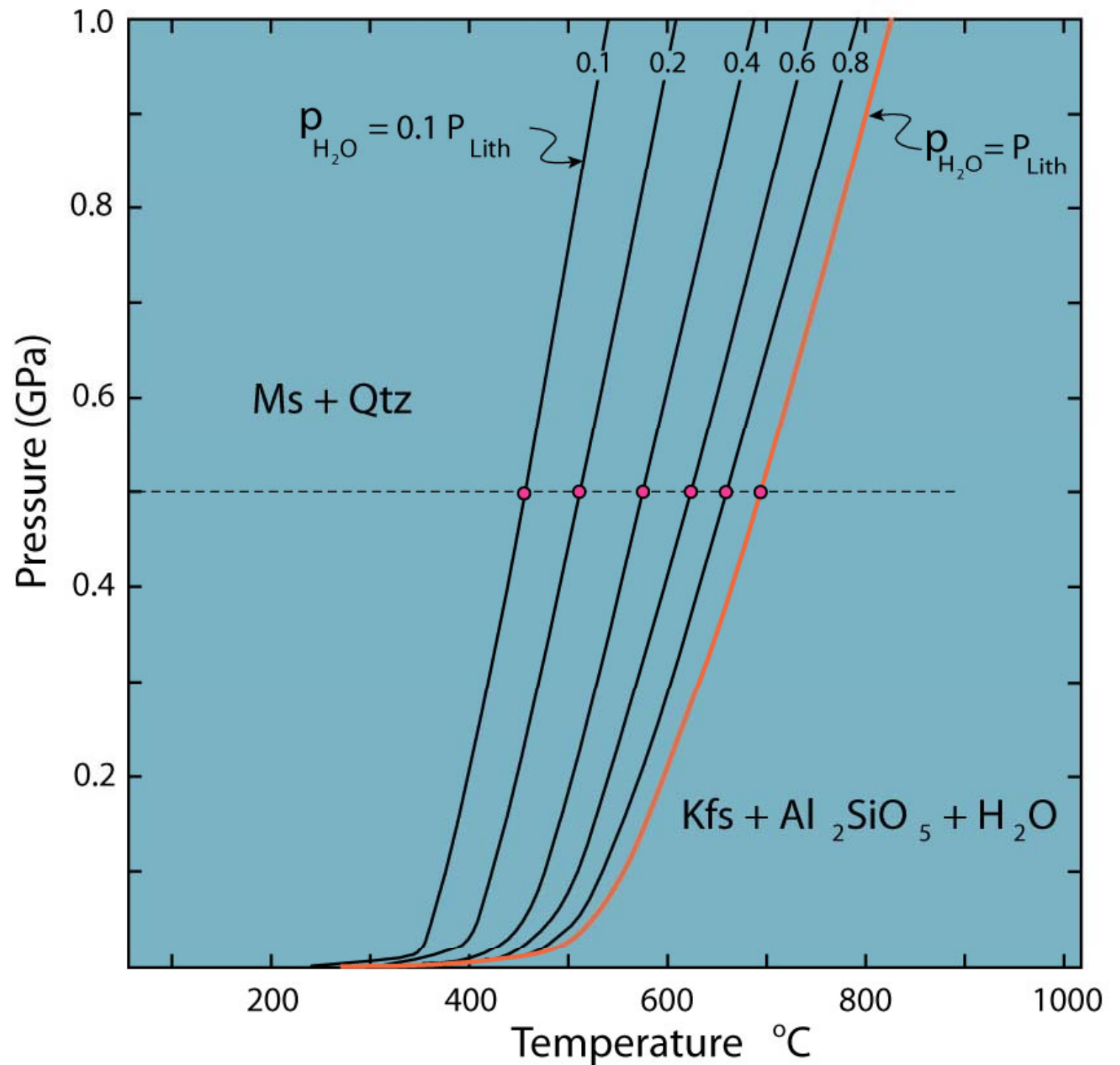
**Εικόνα 26.2(a).** P-T διάγραμμα φάσεων για την αντίδραση  $\text{Ms} + \text{Qtz} = \text{Kfs} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$  που δείχνει τη μεταβολή των συνθηκών ισορροπίας καθώς μεταβάλλεται η  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (υποθέτοντας ιδανική μίξη  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ). Υπολογισμένο μέσω του λογισμικού TWQ του Berman (1988, 1990, 1991). Από Winter (2010) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall.





- Υποθέστε ότι το  $\text{H}_2\text{O}$  απομακρύνεται από το σύστημα σε κάποιο σημείο της κορεσμένης σε νερό καμπύλης ισορροπίας :  $p_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{lithostatic}}$
- Σύμφωνα με την αρχή του Le Châtelier, η απομάκρυνση νερού σε συνθήκες ισορροπίας θα αποκατασταθεί μέσω της πορείας της αντίδρασης προς τα δεξιά, και συνεπώς παράγοντας περισσότερο νερό.
- Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του δεξιού σκέλους της αντίδρασης σε βάρος του αριστερού σκέλους
- Έτσι όσο απομακρύνεται νερό από το σύστημα το πεδίο σταθερότητας του  $\text{Kfs} + \text{Sill} + \text{H}_2\text{O}$  διευρύνεται ελαφρά σε βάρος του πεδίου σταθερότητας του  $\text{Mu} + \text{Qtz}$ , και η **καμπύλη της αντίδρασης μετακινείται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες**

**Εικόνα 26.2(b).** P-T  
 διάγραμμα φάσεων για την  
 αντίδραση  $Ms + Qtz = Kfs +$   
 $Al_2SiO_5 + H_2O$  που δείχνει τη  
 μεταβολή των συνθηκών  
 ισορροπίας καθώς  
 μεταβάλλεται η  $p_{H_2O}$   
 (υποθέτοντας ιδανική μίξη  
 $H_2O-CO_2$ ). Υπολογισμένο  
 μέσω του λογισμικού TWQ  
 του Berman (1988, 1990,  
 1991). Από Winter (2010) An  
 Introduction to Igneous and  
 Metamorphic Petrology.  
 Prentice Hall.





## 4. Αντιδράσεις έκλυσης πτητικών συστατικών

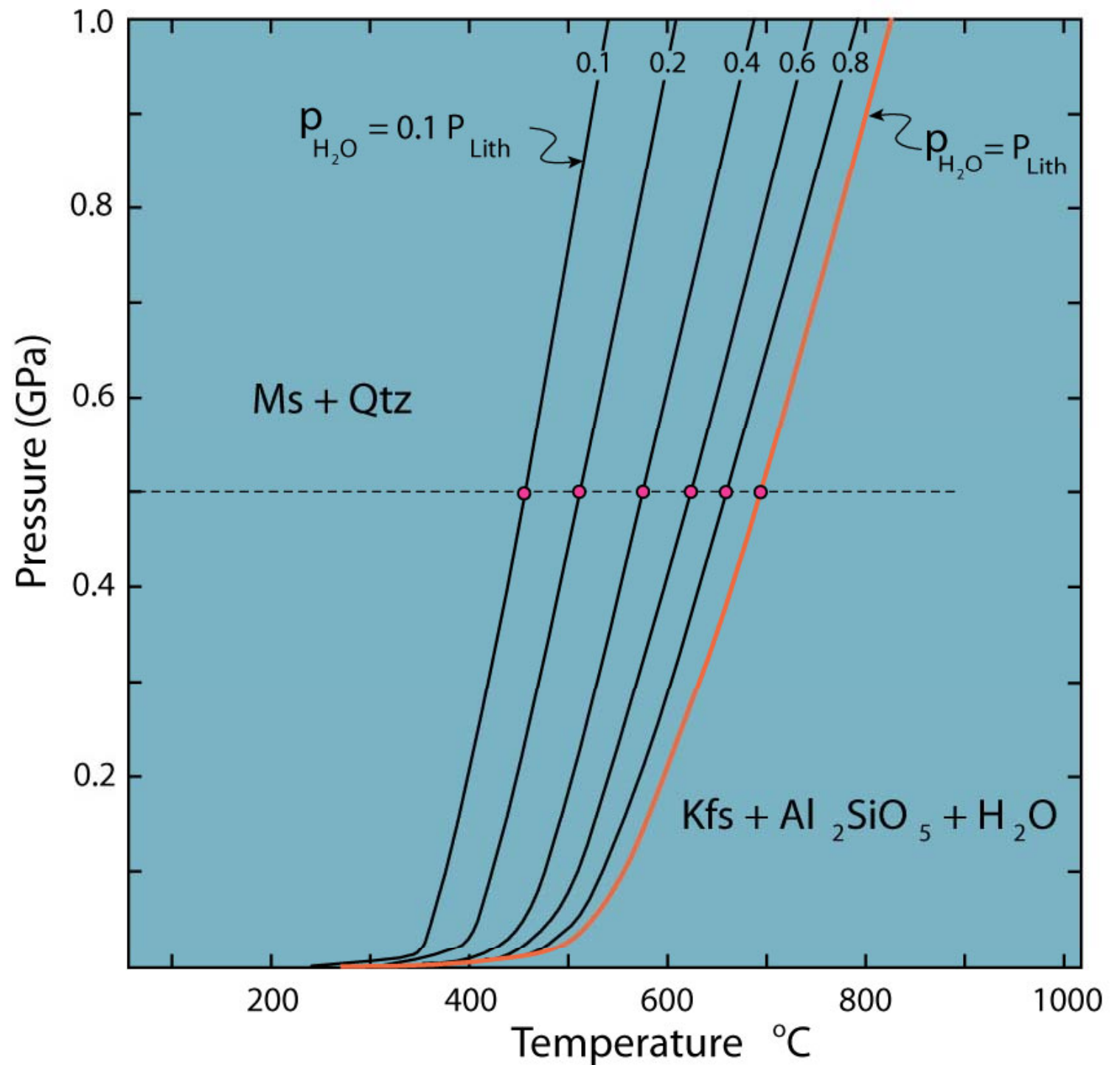
---

Η  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  μπορεί να γίνει μικρότερη από την  $P_{\text{Lith}}$  με έναν από τους δύο τρόπους

- $P_{\text{fluid}} < P_{\text{Lith}}$  με “στέγνωμα” του πετρώματος και μείωση του περιεχόμενου ρευστού
- $P_{\text{fluid}} = P_{\text{Lith}}$ , αλλά μπορεί να επέλθει αραίωση του νερού μέσα στη ρευστή φάση μέσω της πρόσθεσης κάποιου άλλου ρευστού συστατικού όπως το  $\text{CO}_2$  ή κάποιας άλλης πτητικής φάσης

Στην προηγούμενη εικόνα έχουν υπολογιστεί οι καμπύλες για τη δεύτερη περίπτωση βάσει της ιδανικής μίξης  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$

**Εικόνα 26.2(b).** P-T  
 διάγραμμα φάσεων για την  
 αντίδραση  $Ms + Qtz = Kfs +$   
 $Al_2SiO_5 + H_2O$  που δείχνει τη  
 μεταβολή των συνθηκών  
 ισορροπίας καθώς  
 μεταβάλλεται η  $p_{H_2O}$   
 (υποθέτοντας ιδανική μίξη  
 $H_2O-CO_2$ ). Υπολογισμένο  
 μέσω του λογισμικού TWQ  
 του Berman (1988, 1990,  
 1991). Από Winter (2010) An  
 Introduction to Igneous and  
 Metamorphic Petrology.  
 Prentice Hall.



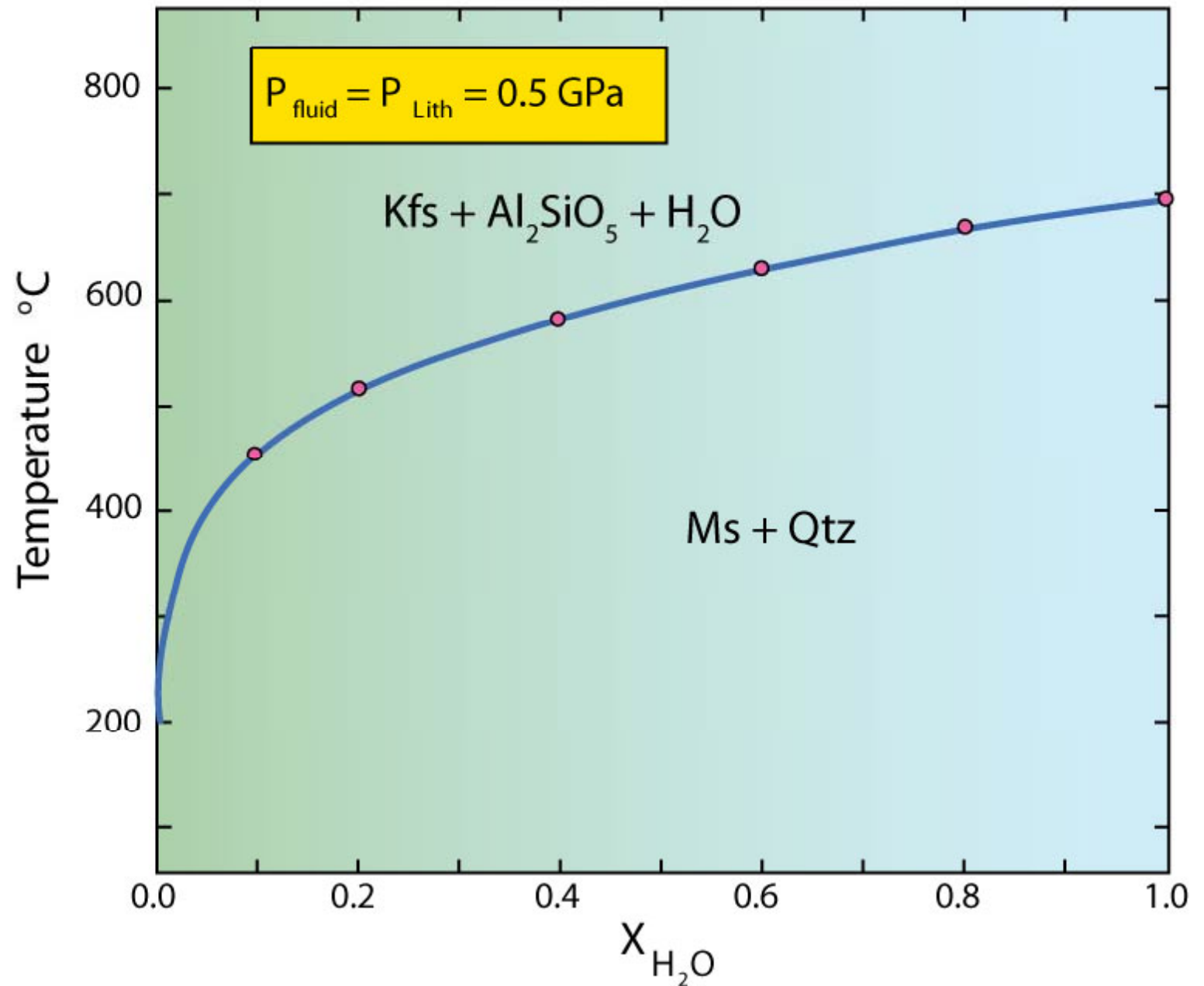
## 4. Αντιδράσεις έκλυσης πτητικών συστατικών

---

- Ένα σημαντικό στοιχείο που προκύπτει από την Εικ. 26.2 είναι:
  - ✓ Η  $T$  μιας ισόβαθμης που προκύπτει από μια αφυδατωτική αντίδραση παρουσιάζει ευαισθησία στη μερική πίεση των πτητικών συστατικών που συμμετέχουν
- Μια εναλλακτική: **διαγράμματα φάσεων  $T-X_{\text{fluid}}$** 
  - Επειδή τα  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}_2$  είναι τα πλέον συνήθη πτητικά, το  $X$  στα διαγράμματα αυτά είναι συνήθως **το μοριακό κλάσμα του  $\text{CO}_2$  (ή  $\text{H}_2\text{O}$ ) στα μίγματα  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$**
  - Επειδή η  $P$  μεταβάλλεται αρκετά, ένα διάγραμμα  $T-X_{\text{fluid}}$  **πρέπει να αναφέρεται σε μία συγκεκριμένη πίεση**

## 4. Αντιδράσεις έκλυσης πτητικών συστατικών

Figure 26.4. T- $X_{\text{H}_2\text{O}}$  phase diagram for the reaction  $\text{Ms} + \text{Qtz} = \text{Kfs} + \text{Sil} + \text{H}_2\text{O}$  at 0.5 GPa assuming ideal  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  mixing, calculated using the program TWQ by Berman (1988, 1990, 1991). Winter (2010) An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall.



# 4. Αντιδράσεις έκλυσης πτητικών συστατικών

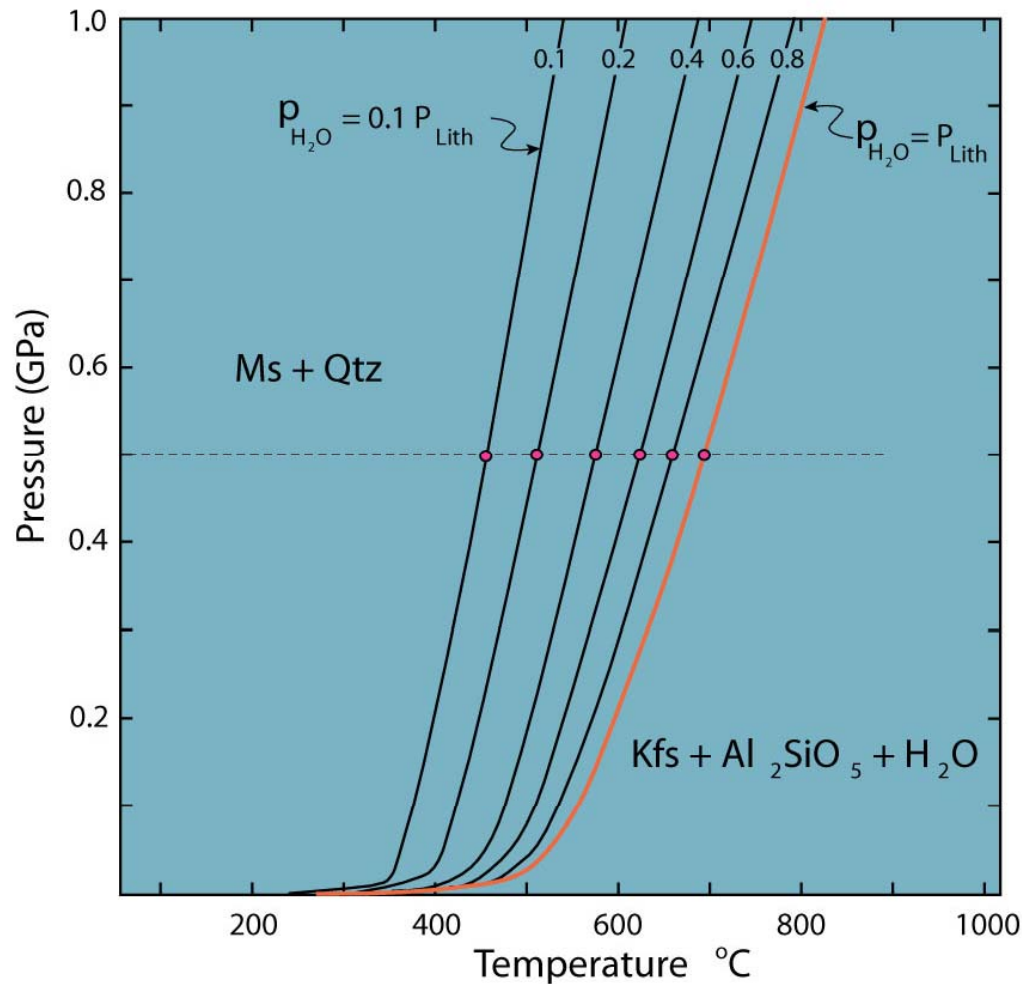


Figure 26.2. Winter (2010) An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall.

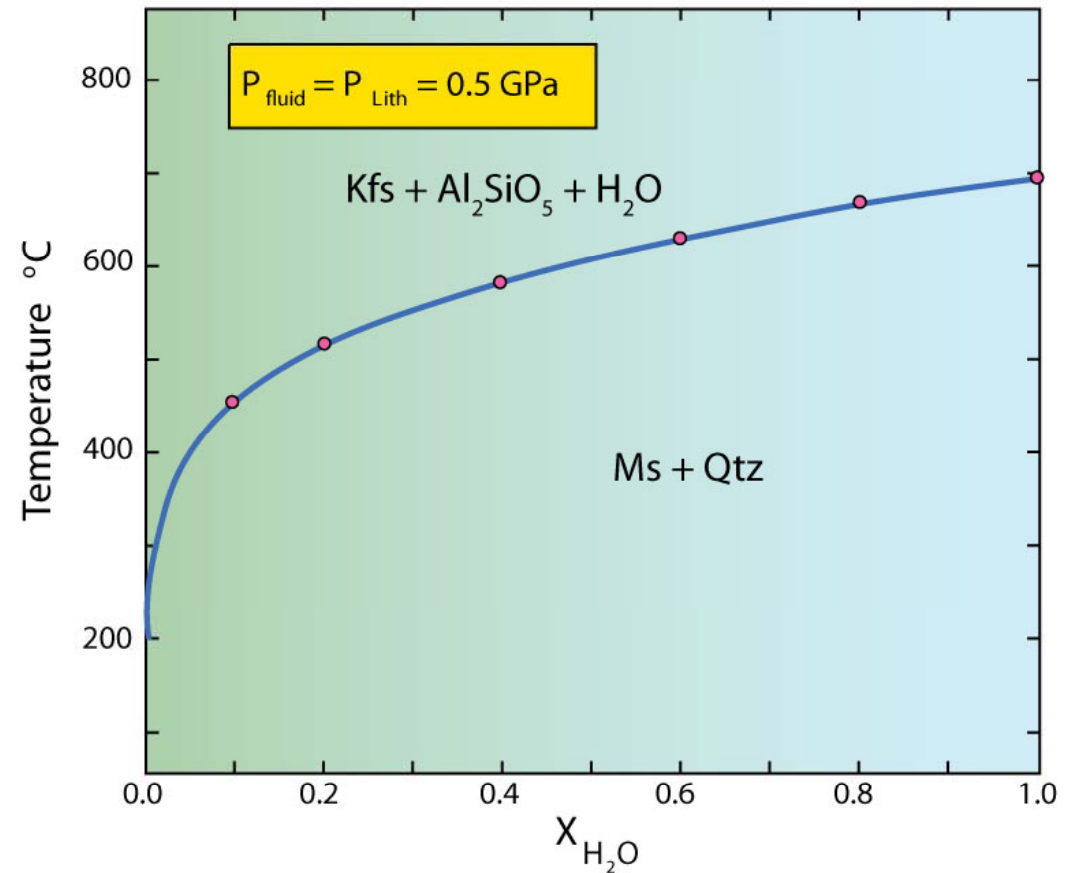


Figure 26.4. Winter (2010) An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall.

## 4. Αντιδράσεις έκλυσης πτητικών συστατικών

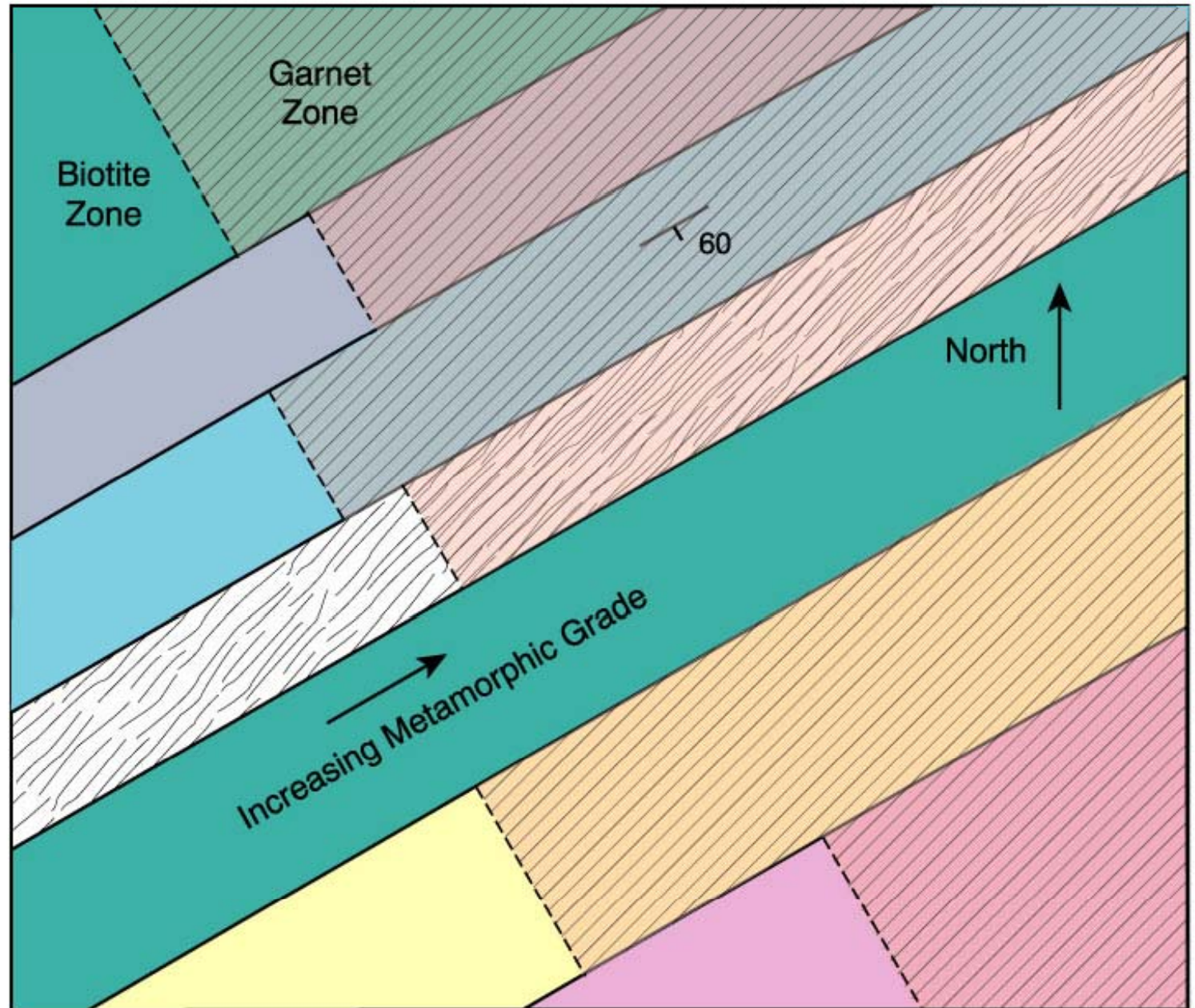
---

Το σχήμα όλων σχεδόν των αφυδατωτικών καμπυλών στα διαγράμματα  $T$ - $X_{\text{fluid}}$  είναι ανάλογο με εκείνο της Εικ. 26.2

- Η  $T_{\text{max}}$  βρίσκεται στην πλευρά με το καθαρό  $\text{H}_2\text{O}$ , και κλίνει ομαλά σε υψηλές τιμές  $X_{\text{H}_2\text{O}}$ , αλλά πολύ πιο απότομα στις χαμηλές τιμές  $X_{\text{H}_2\text{O}}$ , και καταλήγει σχεδόν κατακόρυφη στις πολύ χαμηλές τιμές  $X_{\text{H}_2\text{O}}$
- Η  $T$  της αντίδρασης μπορεί συνεπώς να είναι οποιοδήποτε  $T$  κάτω από την μέγιστη σε  $p_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{lith}}$
- ΠΡΟΣΟΧΗ! Απαιτείται προσδιορισμός της σύστασης της ρευστής φάσης (έαν είναι δυνατός) πριν τη χρήση κάποιας αφυδατωτικής αντίδρασης για τον προσδιορισμό του βαθμού μεταμόρφωσης

# 5. Συνεχείς αντιδράσεις

**Εικόνα 26.8.** Γεωλογικός χάρτης μιας υποθετικής περιοχής όπου μεταμορφωμένα πηλιτικά ιζήματα με διεύθυνση στρωμάτων παράλληλη προς την αύξηση του βαθμού μεταμόρφωσης. Από Winter (2010) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall.



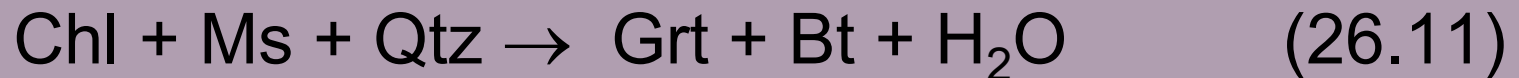
## 5. Συνεχείς αντιδράσεις

---

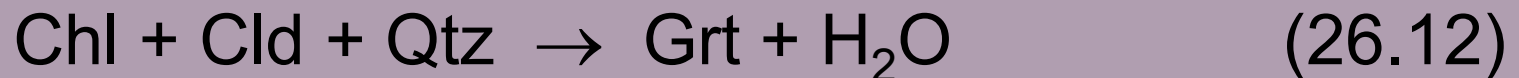
Δύο οι πιθανοί λόγοι:

1. Έντονη διαφοροποίηση των συστάσεων → παραγωγή γρανάτη μέσω διαφορετικών αντιδράσεων

Παράδειγμα: Ο γρανάτης σε κάποιους πηλίτες μπορεί να δημιουργηθεί από την (μη ισοσκελισμένη) αντίδραση



Ενώ στους πιο Fe-rich και K-poor πηλίτες, η παρουσία του γρανάτη μπορεί να προέλθει από την (μη ισοσκελισμένη) αντίδραση :





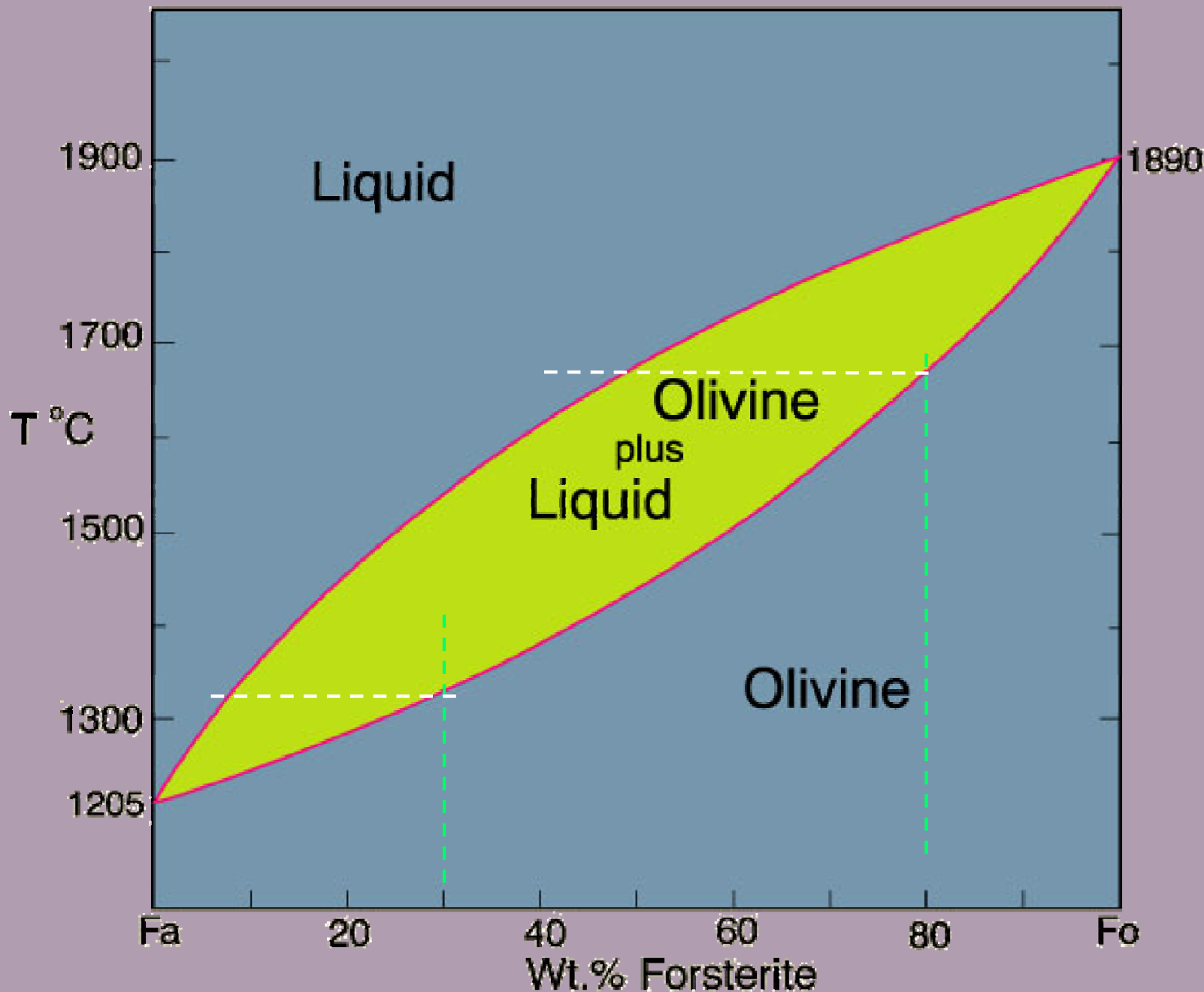
## 5. Συνεχείς αντιδράσεις

---

2. Η αντίδραση στην οποία βασίζεται η ισόβαθμος είναι η ίδια, αλλά αποτελεί μια **συνεχή αντίδραση**, και η θέση της είναι ευαίσθητη στην χημική σύσταση είτε των στερεών διαλυμάτων είτε των πτητικών συστατικών που συμμετέχουν

Οι διαφοροποιήσεις που προκύπτουν στη θέση της ισόβαθμου κατ'αυτόν τον τρόπο είναι συνήθως πιο ανεπαίσθητες από εκείνες της προηγούμενης περίπτωσης, όμως σε κάποιες περιπτώσεις είναι αξιόλογες.

## 5. Συνεχείς αντιδράσεις



**Fig. 6.10.** Isobaric T-X phase diagram at atmospheric pressure After Bowen and Shairer (1932), Amer. J. Sci. 5th Ser., 24, 177-213. Winter (2010) An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall.

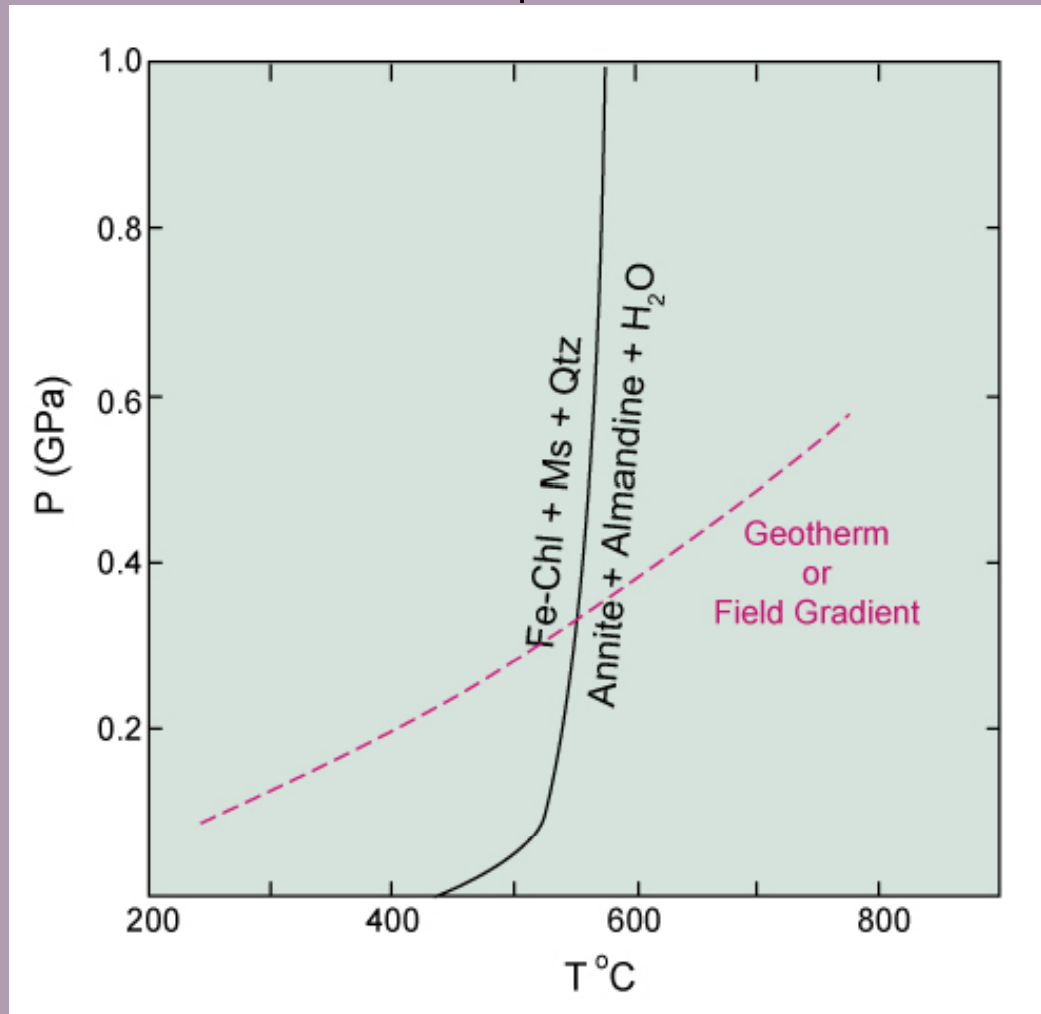
“Melt-in”  
isograd?

# 5. Συνεχείς αντιδράσεις

Οι **ασυνεχείς** αντιδράσεις συμβαίνουν σε μια σταθερή θερμοκρασία

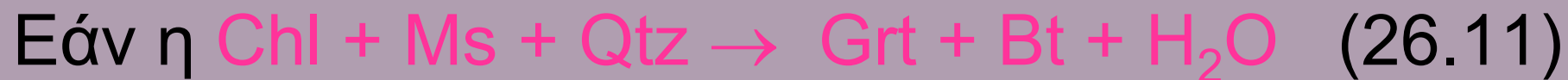


στο KFMASH  $F = C - \phi + 2 = 5 - 6 + 2 = 1$



## 5. Συνεχείς αντιδράσεις

---

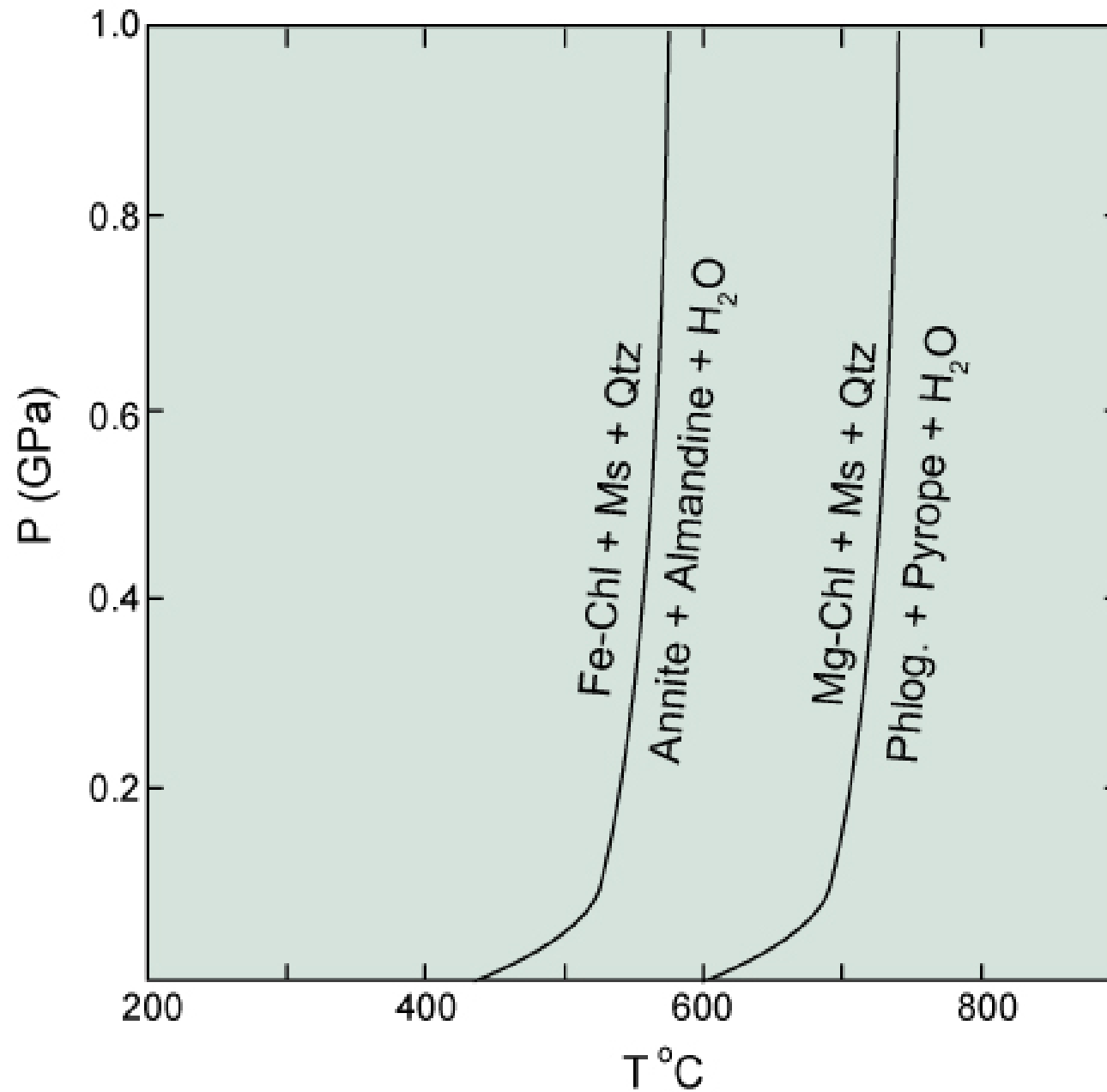


συνέβαινε στο KFMASH

και ήταν μια συνεχής αντίδραση, τότε θα βρίσκαμε να συνυπάρχουν χλωρίτης, μοσχοβίτης, χαλαζίας, βιοτίτης και γρανάτης στο ίδιο πέτρωμα για ένα πεδίο του βαθμού μεταμόρφωσης πάνω από την ισόβαθμο του γρανάτη

- Η σύσταση των φάσεων με στερεά διαλύματα ποικίλει εντός του πεδίου αυτού, και οι αναλογίες των ορυκτών τροποποιούνται έως ότου κάποιο από τα αντιδρώντα εξαφανιστεί κατά την αύξηση του βαθμού μεταμόρφωσης

## 5. Συνεχείς αντιδράσεις



Οι συνεχείς αντιδράσεις συμβαίνουν όταν  $F > 1$ , και τα προϊόντα και τα αντιδρώντα συνυπάρχουν για ένα πεδίο θερμοκρασιών (ή βαθμού μεταμόρφωσης)

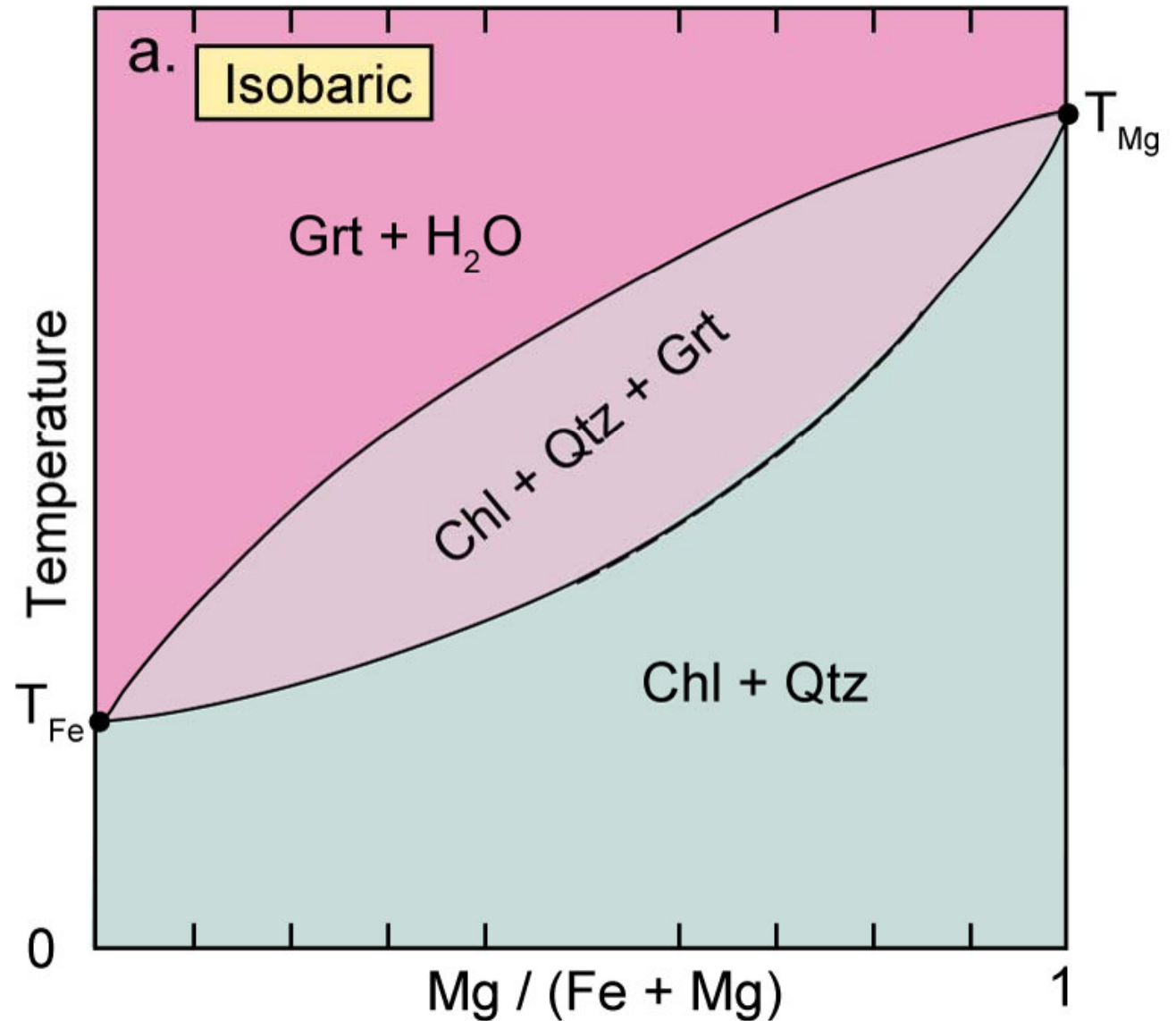


Fig. 26.9a. Schematic isobaric T-X<sub>Mg</sub> diagram representing the simplified metamorphic reaction  $\text{Chl} + \text{Qtz} \rightarrow \text{Grt} + \text{H}_2\text{O}$ . From Winter (2010) An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall.

## 5. Συνεχείς αντιδράσεις

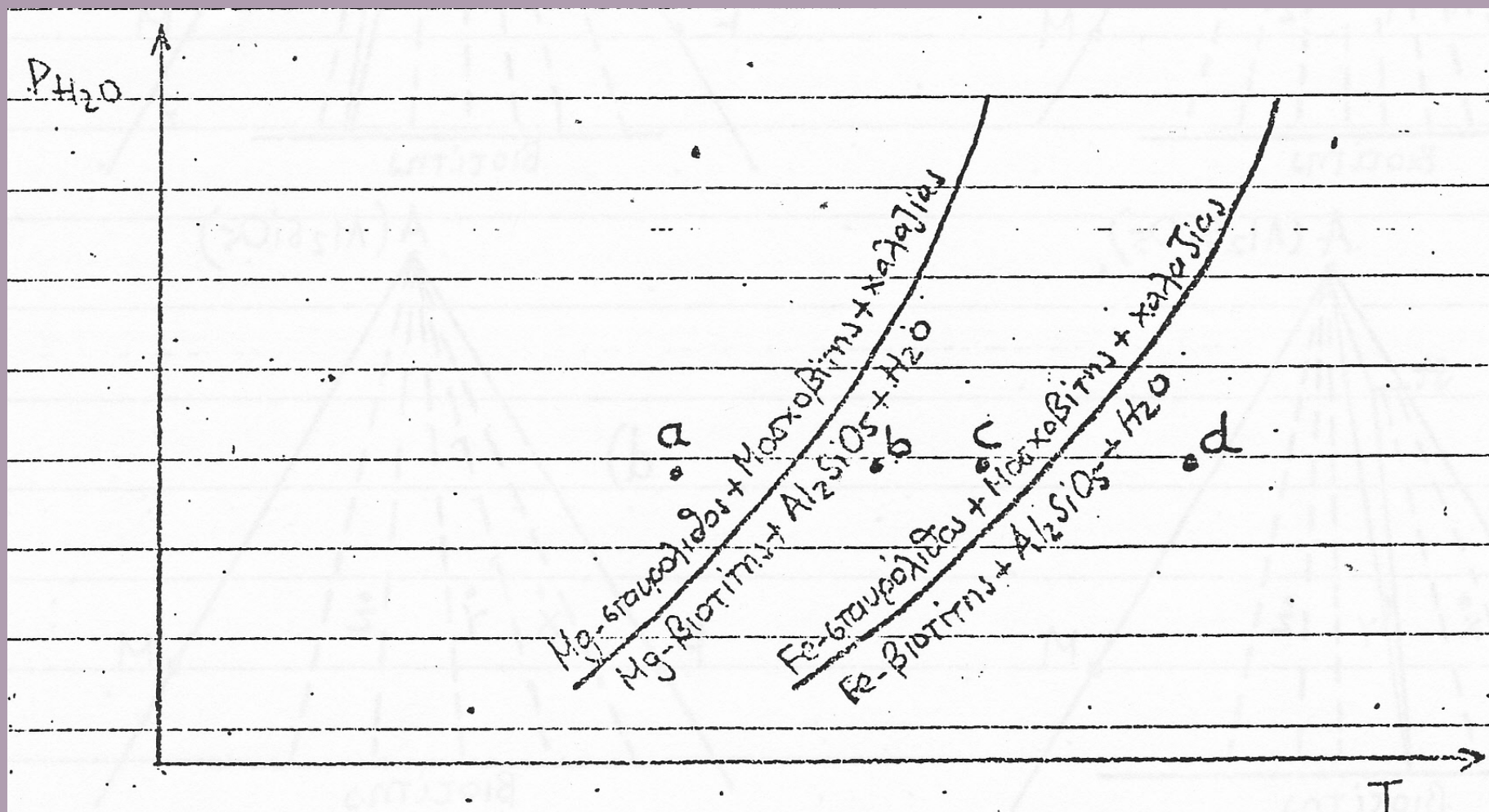
---

- ✓ Συμμετέχουν στην καταστροφή ή την αύξηση των ορυκτών, αλλά οι παραγενέσεις αναπτύσσονται ή εξαφανίζονται σε ένα διάστημα P-T
- ✓ Αριθμός φάσεων που συμμετέχει στην αντίδραση ίσος (ή μικρότερος) με τον αριθμό των χημικών συστατικών
- ✓  $F$  παραγένεσης = 2
- ✓ Εμπλέκουν στερεά διαλύματα ορυκτών που μεταβάλλουν τη σύστασή τους με την εξέλιξη της αντίδρασης

## 5. Συνεχείς αντιδράσεις

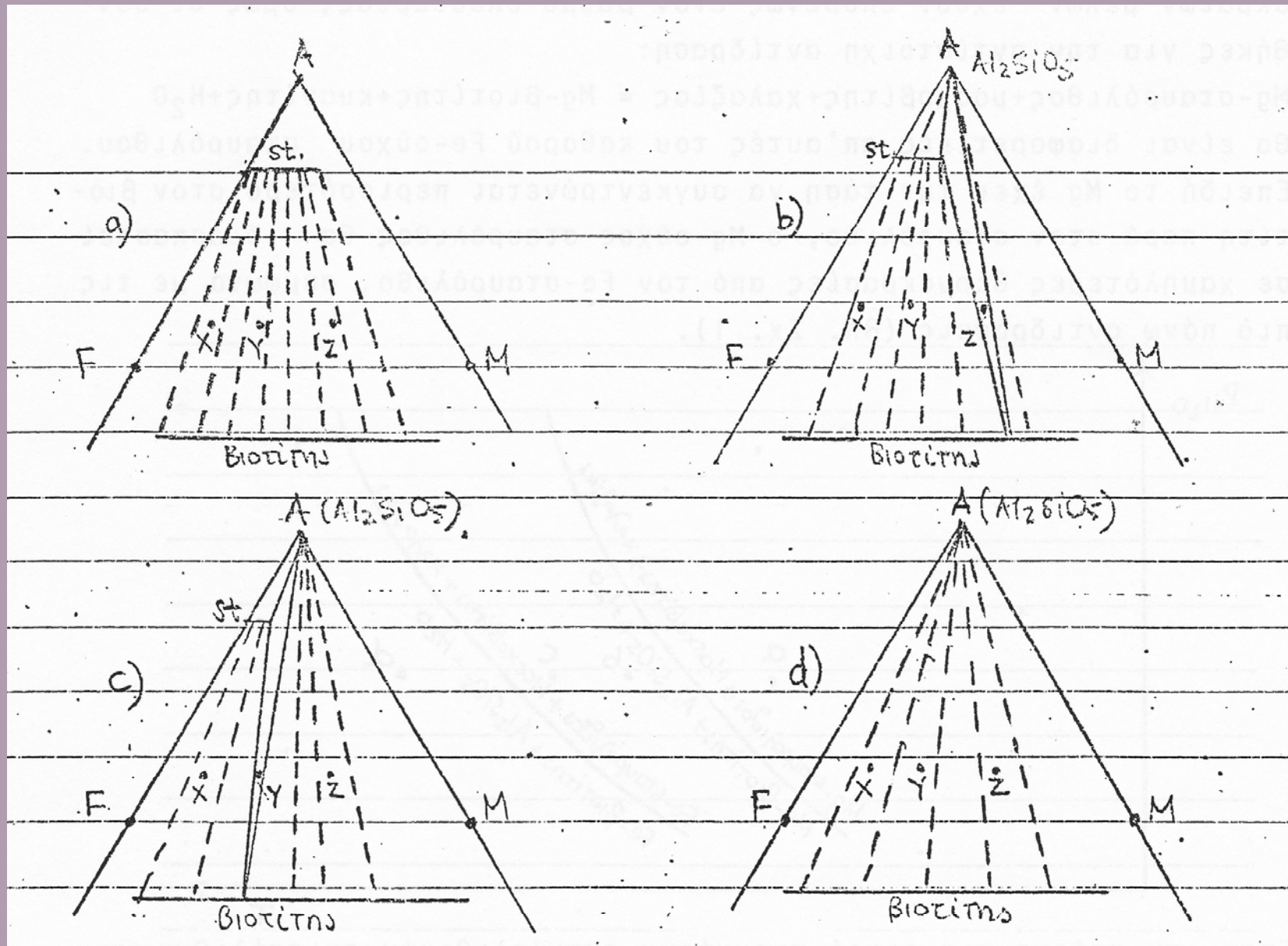
Fe-σταυρόλιθος + μωσχοβίτης + χαλαζίας = Fe-βιοτίτης + κυανίτης + H<sub>2</sub>O

Mg-σταυρόλιθος + μωσχοβίτης + χαλαζίας = Mg-βιοτίτης + κυανίτης + H<sub>2</sub>O

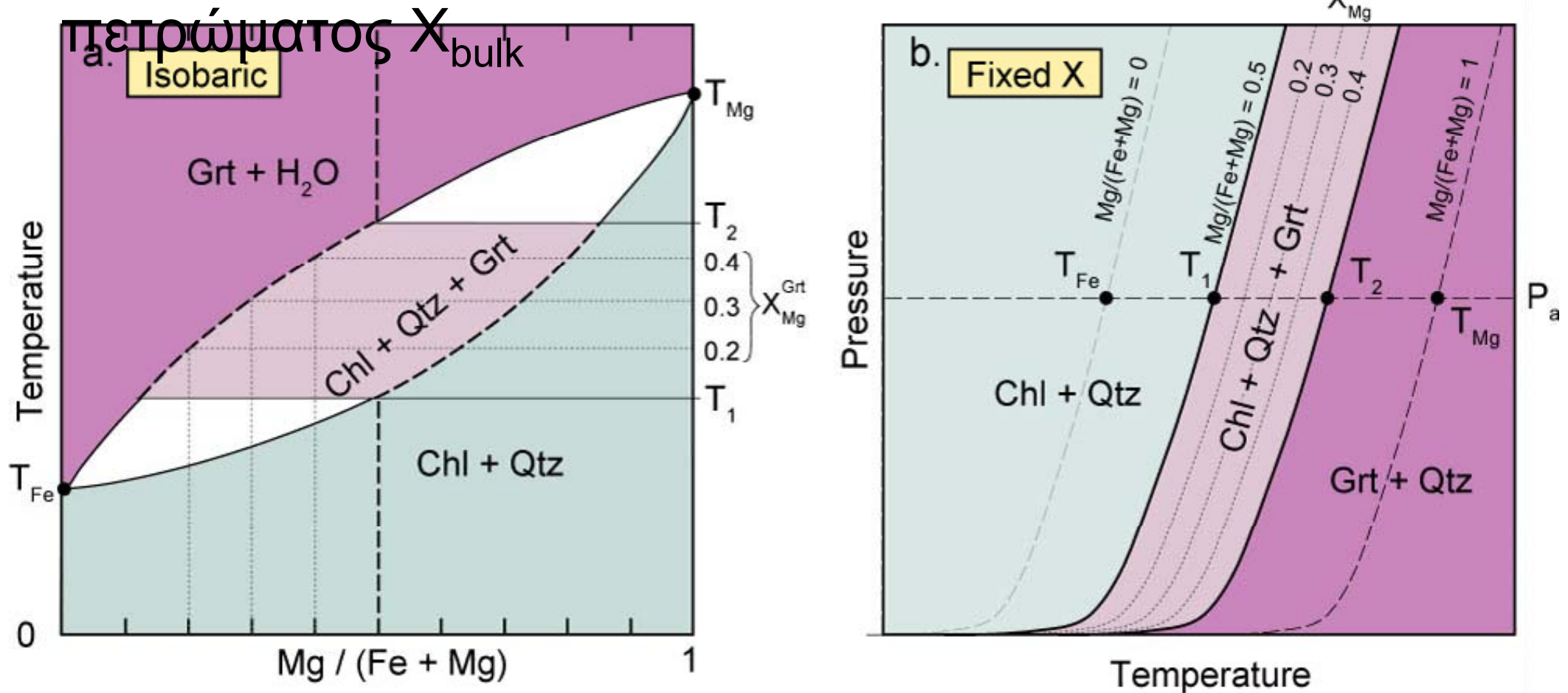




# 5. Συνεχείς αντιδράσεις



Οι **Pseudosections** περιλαμβάνουν μόνον εκείνες από τις (συνεχείς ή ασυνεχείς) αντιδράσεις που επηρεάζουν μια συγκεκριμένη ολική χημική σύσταση πετρώματος  $X_{\text{bulk}}$

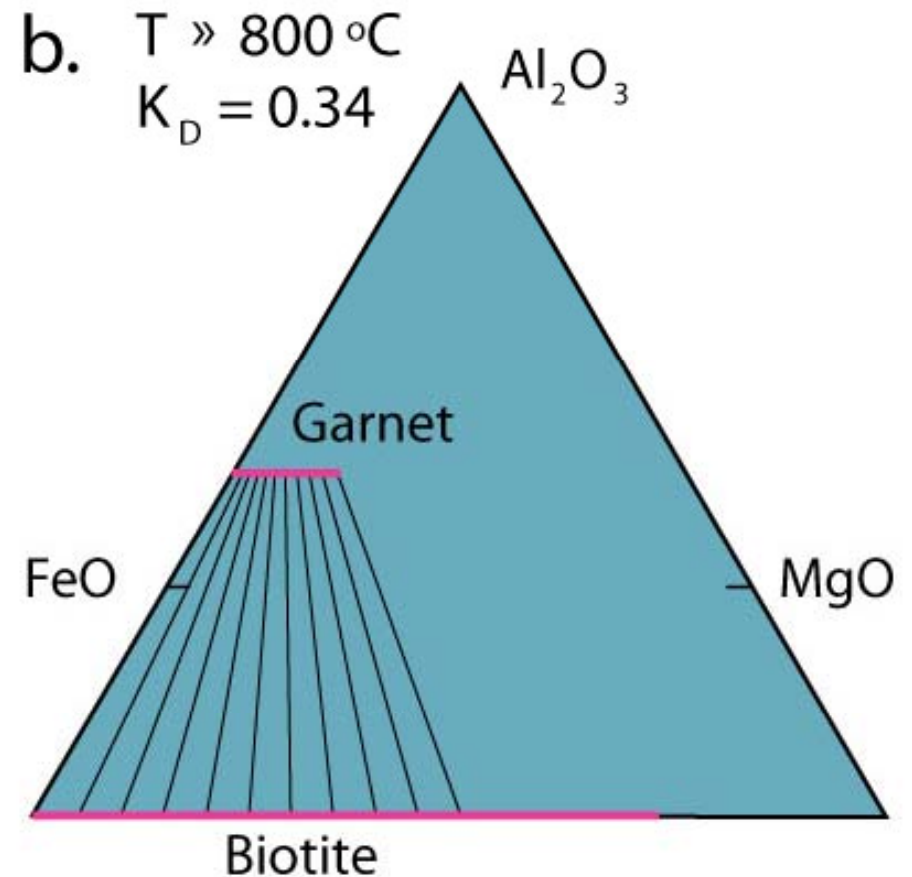
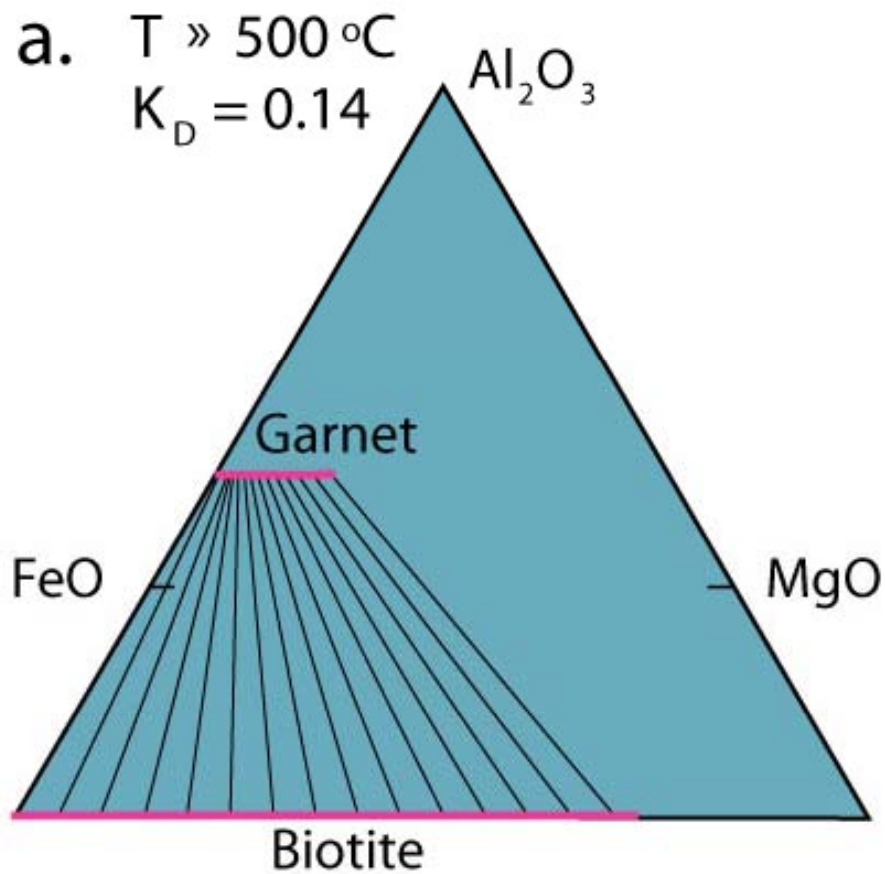


**Fig. 26.9b.** Schematic P-T “pseudosection” for a specific bulk composition (in this case for Mg/(Mg + Fe) = 0.5 and quartz-excess) showing the stability fields of Chl + Qtz, Chl + Grt + Qtz, and Grt + Qtz. Note the continuous nature of the reaction when all solid phases are present (shaded area). Note also that one can contour the shaded divariant field in (b) for specific compositions of either garnet (as has been done) or chlorite. The boundaries and contours would change for a different  $X_{\text{bulk}}$  (i.e. different  $X_{\text{Mg}}$ ), and even the field assemblages might change: for example the higher temperature garnet + quartz field would be garnet + chlorite if the SiO<sub>2</sub> content were so low that quartz were consumed before chlorite by the reaction. From *Windschitler (2010) A Petrological Approach to Metamorphic Petrology*.

## 6. Αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων

---

- Αμοιβαία αντικατάσταση συστατικών μεταξύ 2 ή περισσότερων ορυκτών
  - $\text{MgSiO}_3 + \text{CaFeSi}_2\text{O}_6 = \text{FeSiO}_3 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$   
*En Hed Fs Di*
  - Annite + Pyrope = Phlogopite + Almandine
- Παριστάνονται σαν καθαρά ακραία μέλη, αλλά στην πραγματικότητα εμπεριέχουν αντικατάσταση Mg-Fe (ή και άλλες) ανάμεσα σε ενδιάμεσα συστάσεις (διαλύματα)
- Αποτελούν βάση πολλών **γεωθερμοβαρομέτρων**
- Προκαλούν στροφή των συνδετικών γραμμών σε διαγράμματα ισορροπίας φάσεων



**Figure 27.6.** AFM projections showing the relative distribution of Fe and Mg in garnet vs. biotite at approximately 500°C (a) and 800°C (b). From Spear (1993) *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. Mineral. Soc. Amer. Monograph 1. MSA. Winter (2010) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall.

## 6. Αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων

---

- Και αυτές όπως και οι συνεχείς περιλαμβάνουν μεταβολή στους λόγους Mg/Fe, εδώ όμως η **ποσοτική συμμετοχή των ορυκτών δεν μεταβάλλεται**
- Γίνονται μεταξύ ορυκτών που παρουσιάζονται ως στερεά διαλύματα
- Αλληλο-αντικατάσταση 2 κατιόντων συγκεκριμένων θέσεων του πλέγματος
- $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  διαφέρουν ως προς μέγεθος και ηλεκτρονική διάταξη  $\rightarrow$  διάφορα πλέγματα ορυκτών δείχνουν προτίμηση για κάποιο από αυτά

## 6. Αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων

---

- Για συνυπάρχοντα ορυκτά η  $X_{Mg}$  ( $Mg/Mg+Fe$ ) διαφέρει συστηματικά
- Συνεχής δόνηση των ατόμων στις διάφορες θέσεις  $\rightarrow$  δυνατή μετακίνηση μεταξύ ομοίων θέσεων
- Αύξηση  $T \rightarrow$  αυξανόμενη κίνηση στο πλέγμα των ορυκτών  $\rightarrow$  πιο εύκολη η αποδοχή ατόμων σε κάποιες θέσεις
- Έτσι η τάση που έχει για προτίμηση Fe ή Mg ελαττώνεται

## 6. Αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων

---

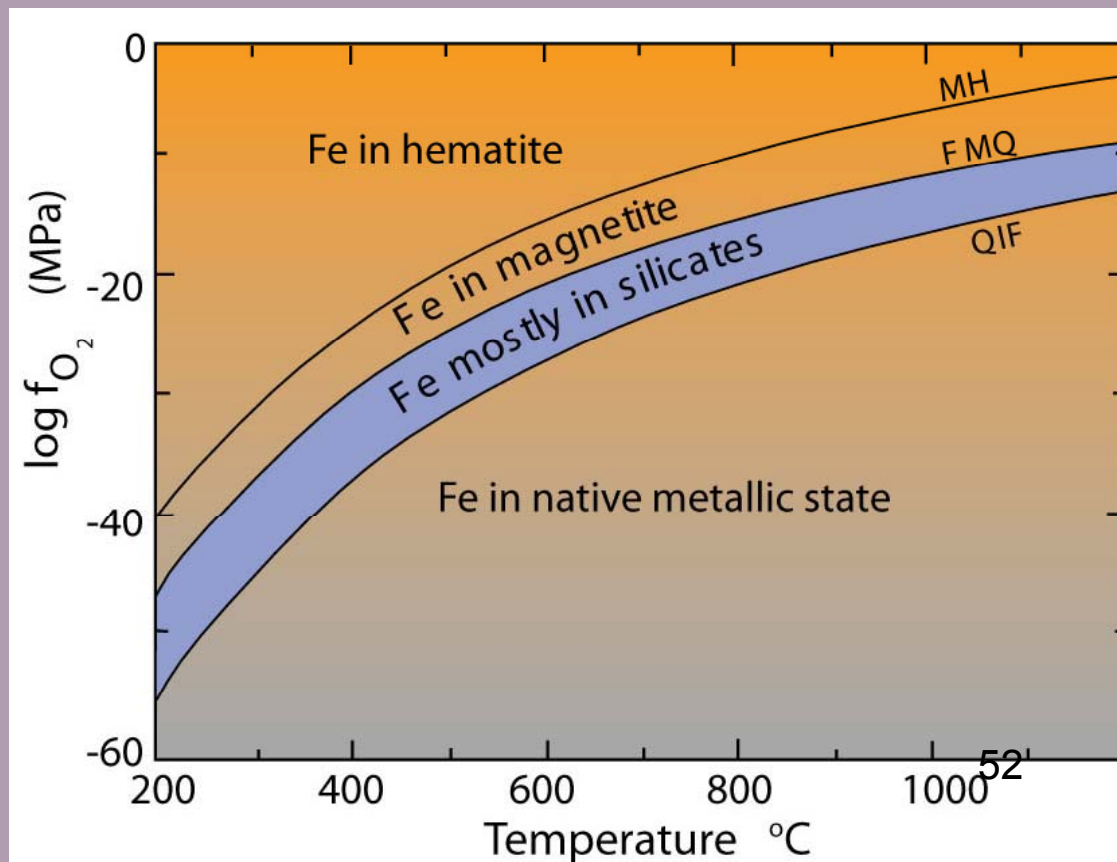
Παράδειγμα:

- Θέρμανση πετρώματος που περιέχει γρανάτη και βιοτίτη
- Fe  $\rightarrow$  από γρανάτη σε βιοτίτη, και αντικαθιστάται
- Mg  $\rightarrow$  από βιοτίτη σε γρανάτη
- Όμως σε όλο το διάστημα συνθηκών μεταμόρφωσης  $X_{\text{Mg}}$  (γρανάτη)  $<$   $X_{\text{Mg}}$  (βιοτίτη)
- Fe-γρανάτης + Mg-βιοτίτης  
= Mg-γρανάτης + Fe-βιοτίτης
- Mg/Fe γρανάτη  $\times$  Fe/Mg βιοτίτη =  $K_D^{\text{γρ-βι Fe-Mg}}$
- **Συντελεστής κατανομής:** σταθερός σε P,T

# 7. Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής

- Περιλαμβάνει την αλλαγή στο καθεστώς οξείδωσης κάποιου στοιχείου
  - $6 \text{Fe}_2\text{O}_3 = 4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$
  - $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{SiO}_2 = 3 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2$
- Σε κάθε συγκεκριμένη πίεση αυτές αποτελούν ρυθμιστές οξυγόνου (oxygen buffers)

Fig. 26.10. Isobaric T-f<sub>O<sub>2</sub></sub> diagram showing the location of reactions (26.13) - (26.15) used to buffer oxygen in experimental systems. After Frost (1991), *Rev. in Mineralogy*, 25, MSA, pp. 469-488. Winter (2010) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall.





## 8. Αντιδράσεις με διαλελυμένα συστατικά

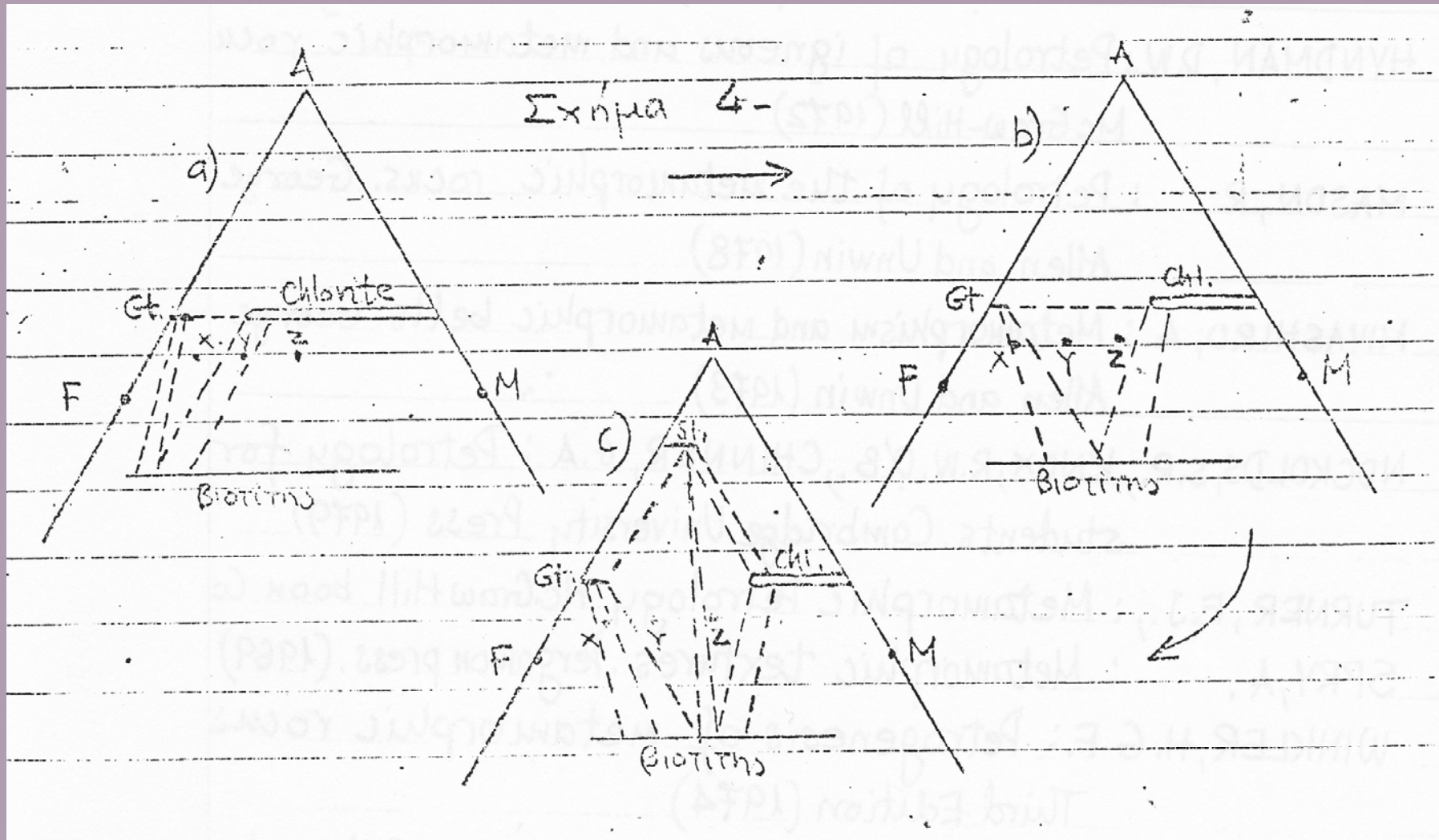
- Ορυκτά και ιόντα ουδέτερων μορίων διαλελυμένων σε ένα ρευστό
- Ένα παράδειγμα αποτελεί η υδρόλυση:
  - $2 \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{SiO}_2 + 2 \text{K}^+$   
Kfs            aq. species            kaolinite            aq. species

Μπορούμε να χειρισθούμε τέτοιες αντιδράσεις με βάση τον κανόνα των φάσεων: P, T, και συστάσεις των αντιδρώντων συστατικών

- Διαγράμματα T-P για συγκεκριμένη σύσταση ή για ισοσυστασιακές καμπύλες  $C_i$
- Ισοβαρή διαγράμματα T- $C_i$  diagrams
- Ισοθερμικά και ισοβαρή διαγράμματα  $C_i - C_j$
- Η παραπάνω αντίδραση μπορεί να παρασταθεί σε ένα διάγραμμα T vs.  $C_{\text{K}^+}/C_{\text{H}^+}$

# Σχέση μεταξύ διαφόρων τύπων αντιδράσεων

χλωρίτης+μοσχοβίτης+χαλαζίας =  
γρανάτης+βιοτίτης+H<sub>2</sub>O



# Προσδιορισμός συνθηκών P-T

---

«Κάποτε θα μπορέσουμε να προσδιορίσουμε ένα μεγάλο αριθμό **καμπυλών ισορροπίας**. Οι καμπύλες ισορροπίας μεταξύ των στερεών... θα τέμνουν τις καμπύλες ισορροπιών στις οποίες συμμετέχει αέριο. Οι τεμνόμενες καμπύλες αυτών των δύο τύπων αντιδράσεων θα χωρίζουν το γενικό P-T διάγραμμα σε ένα δίκτυο, το οποίο μπορούμε να το ονομάσουμε **πετρογενετικό δίκτυο**. Με τα αναγκαία δεδομένα που θα προκύψουν από πειράματα είναι πιθανό να μπορούμε να προσδιορίσουμε με μεγάλη προσέγγιση, χρησιμοποιώντας το δίκτυο, τη θερμοκρασία και την πίεση σχηματισμού των πετρωμάτων οποιασδήποτε περιοχής... Οι προσδιορισμοί που απαιτούνται για την κατασκευή ενός τέτοιου δικτύου αποτελούν ένα κολοσσιαίο στόχο, όμως τα δεδομένα σταδιακά θα συλλεχθούν»

(Bowen, 1940)

# Πετρογενετικά δίκτυα - Petrogenetic Grids

Διαγράμματα P-T για πολυσυστασιακά συστήματα τα οποία δείχνουν μια ομάδα αντιδράσεων, και που γενικά αναφέρονται σε ένα συγκεκριμένο τύπο πετρώματος.

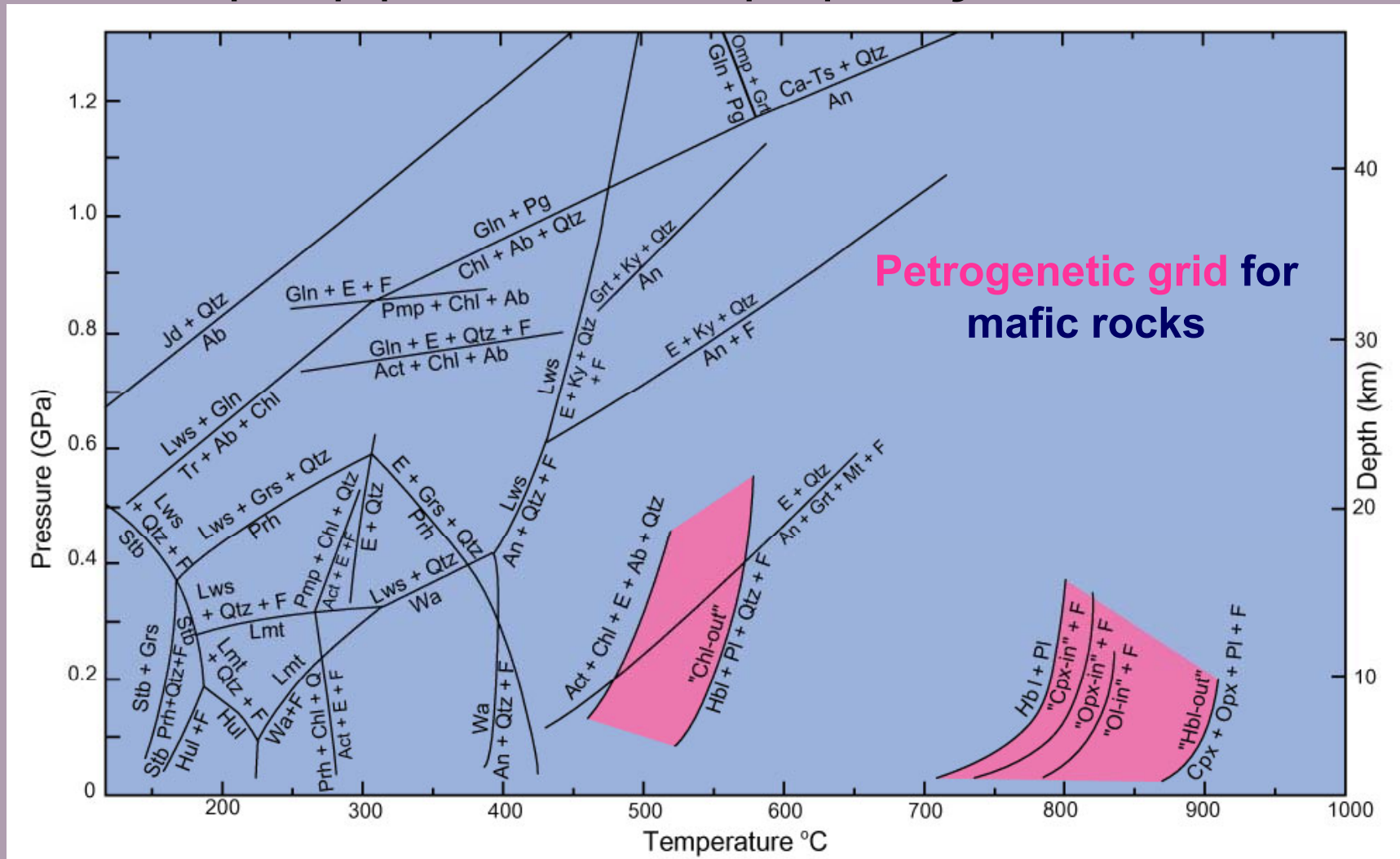
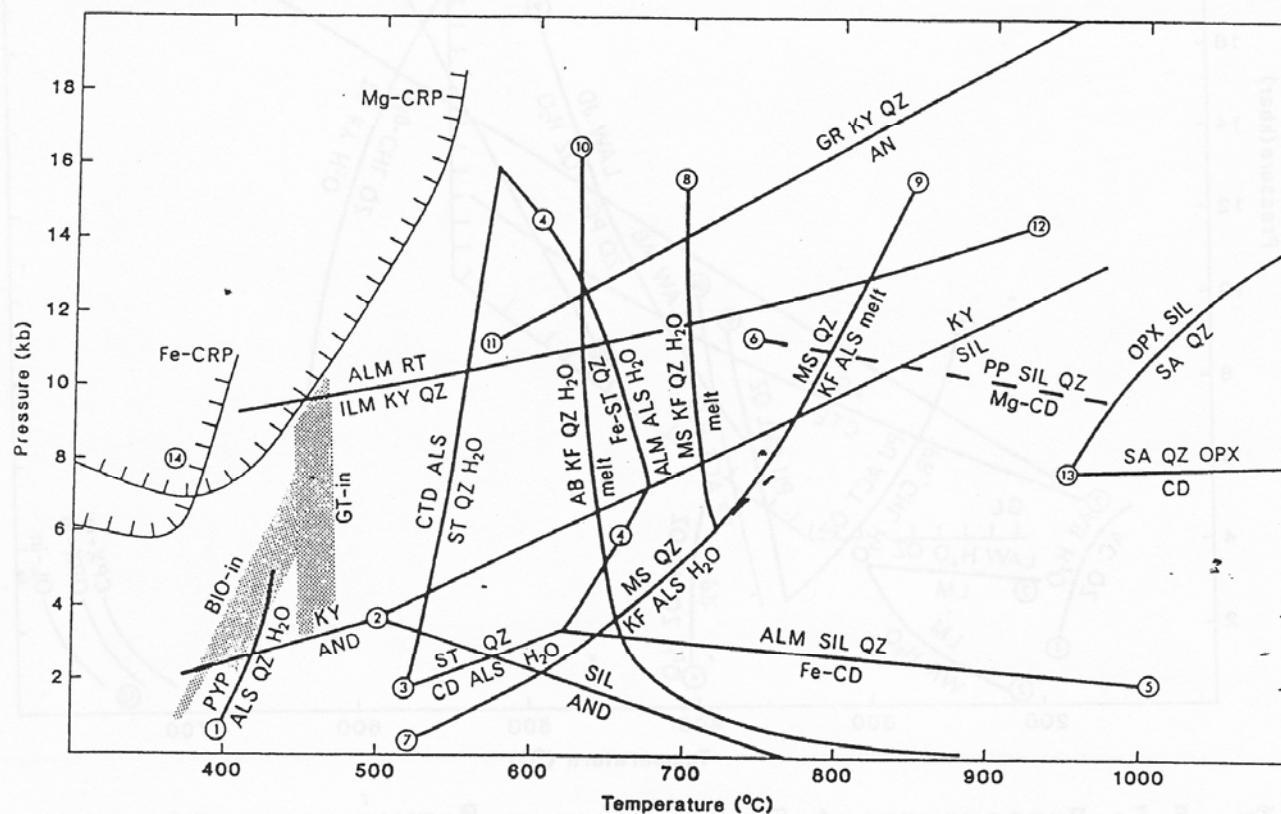


Fig. 26.19. Simplified petrogenetic grid for metamorphosed mafic rocks showing the location of several determined univariant reactions in the  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-(Na_2O)$  system ("C(N)MASH"). Winter (2010) An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall.

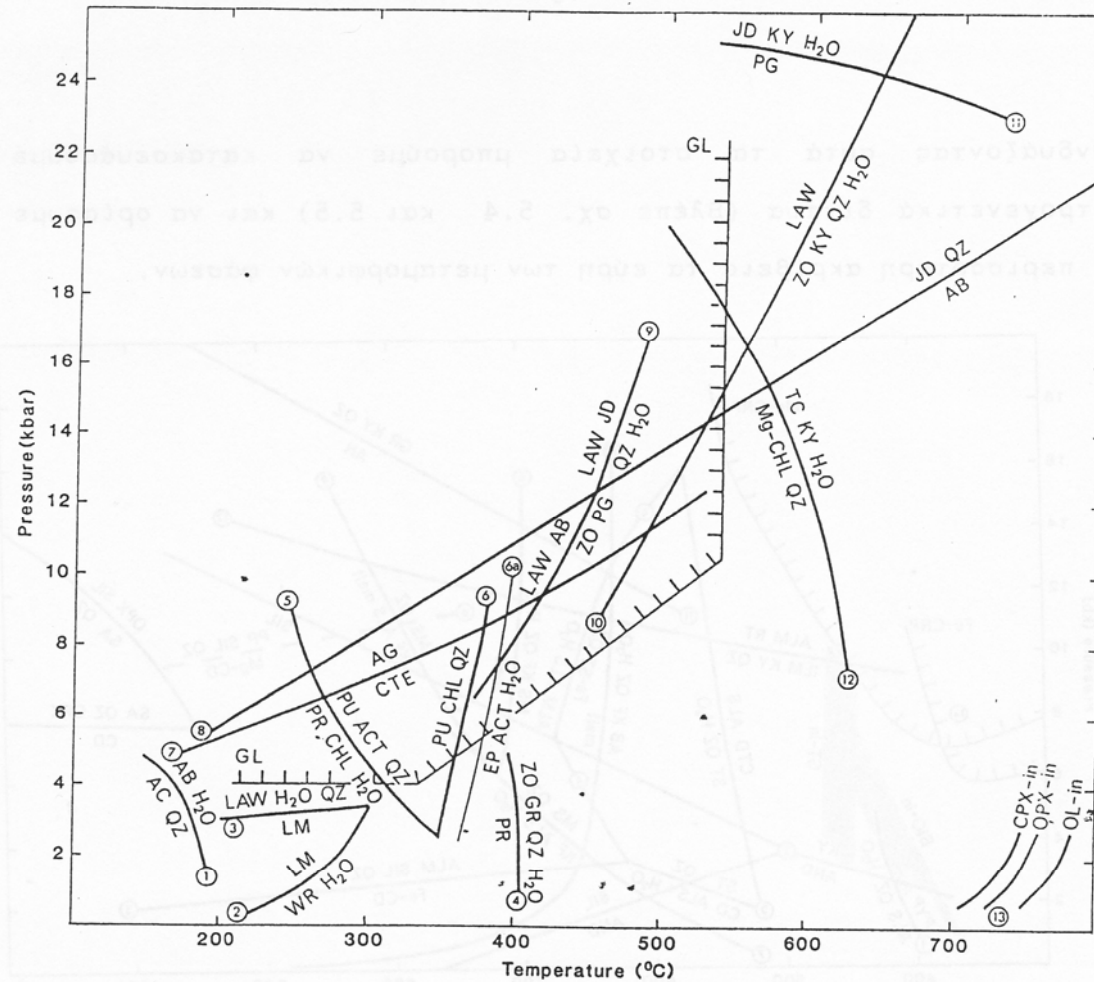
# Προσδιορισμός συνθηκών P-T



Σχ. 5.4: Πετρογενετικό δίκτυο για μεταπηλιτικά πετρώματα με  $P=P$ . AB=αλβίτης, ALM=αλμανδίνης, ALS=αλουμινοπυριτικό,  $H_2O$

AN=ανορθίτης, AND=ανδαλουσίτης, BIO=βιοτίτης, CD=κορδιερίτης, CRP=καρφόλιθος, CTD=χλωριτοειδές, GR=γροσσουλάριος, GT=γρανάτης, ILM=ιλμενίτης, KF=K-ούχος άστριος, KY=κυανίτης, MS=μοσχοβίτης, OPX=ορθοπυρόξενος, PP=πυρωπό, PYP=πυροφυλλίτης, QZ=χαλαζίας, PT=ρουτίλιο, SA=σαφιρίνη, SIL=σιλλιμανίτης, ST=σταυρόλιθος. Οι στικτές ζώνες παριστάνουν τις κατα προσέγγιση συνθήκες των ισοβάθμων του βιοτίτη και του γρανάτη. (Επιλογή των πειραματικών και θεωρητικών στοιχείων των αντιδράσεων του δικτύου από Yardley, 1989).

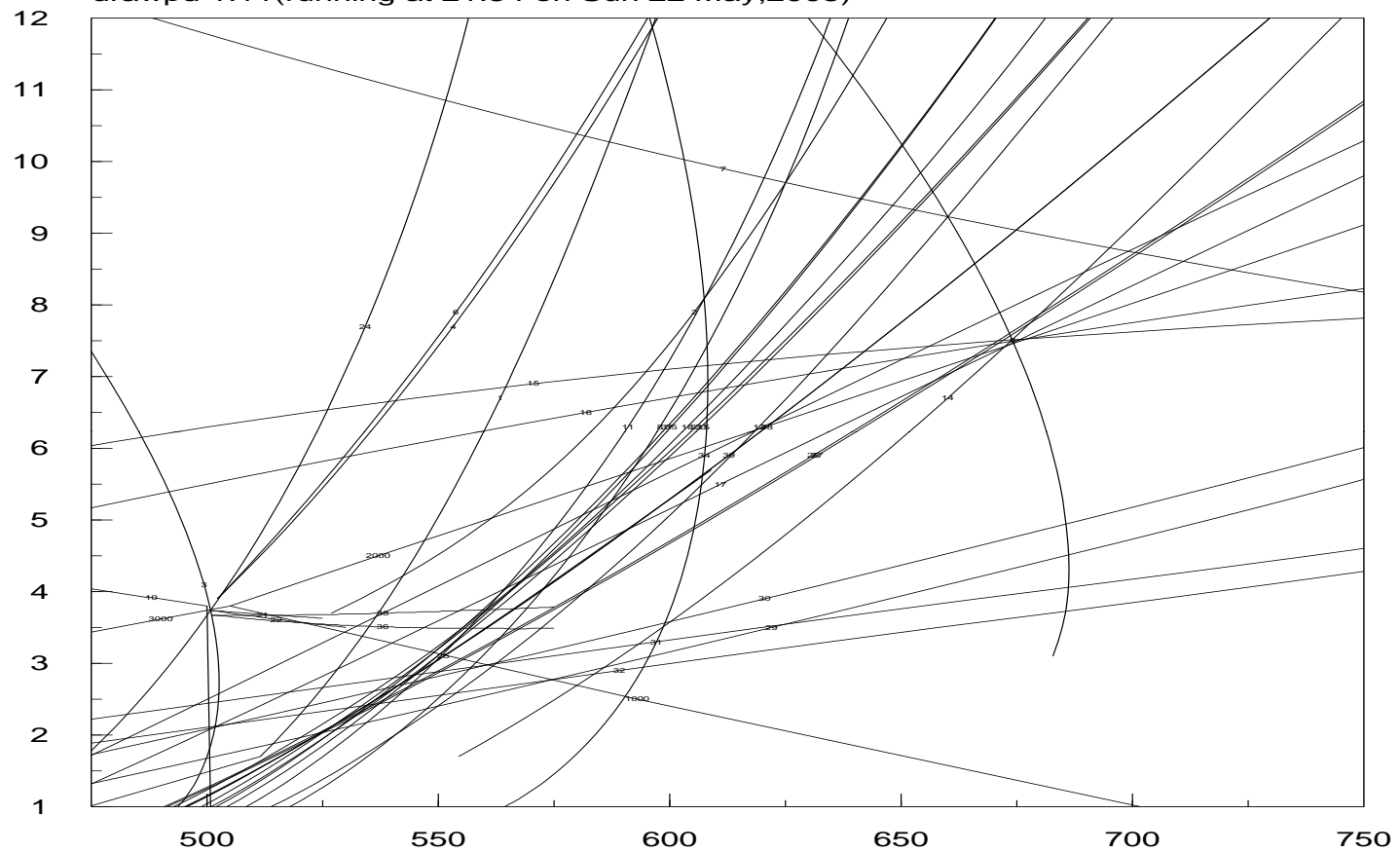
# Προσδιορισμός συνθηκών P-T



Σχ. 5.5: Πετρογενετικό δίκτυο για μεταβασικά πετρώματα με P=P H<sub>2</sub>O

AB=αλβίτης, AC=ανάκτιμο, ACT=ακτινόλιθος, AG=αραγωνίτης, CHL=χλωρίτης, CPX=κλινοπυρόξενος, CTE=ασβεστίτης, EP=επίδοτο, GL=γαλκοφανής, GR=γροσσουλάριος, JD=ιαδεΐτης, KY=κυανίτης, LAW=λωζονίτης, LM=λωμονίτης, OL=ολιβίνης, OPX=ορθοπυρόξενος, PG=παραγωνίτης, PR=πρενίτης, PU=πουμελλλιϋίτης, QZ=χαλαζίας, TC=τάλκης, WP=βαΐρακίτης, ZO=ζωΐσιτης. Η τεθλασμένη γραμμή με τις μικρές γραμμώσεις ορίζει το πεδίο σταθερότητας του γλαυκοφανούς. (Επιλογή των πειραματικών και θεωρητικών στοιχείων των αντιδράσεων του δικτύου από Yardley, 1989).

drawpd 1.11 (running at 21.54 on Sun 22 May, 2005)



```

outbik.txt - Notepad
File Edit Format Help
=====
phases ignored this run: liq opx (from script)
phases in excess: q (from script)
composition (from script)
Al2O3  MgO  FeO  K2O
48.36  20.76  21.94  8.94
<=====
phases : chl, bi, st, g, mu, ky, (q, fluid)

P(kbar)  T(^C)  x(chl)  y(chl)  q(chl)  x(bi)  y(bi)  q(bi)  x(st)  x(g)  x(mu)  y(mu)
-----
11.20    639.6  0.3066  0.5534  0.4465  0.3495  0.2009  0.4347  0.7462  0.7243  0.6197  0.7793
=====

phases ignored this run: liq opx (from script)
phases in excess: q (from script)
equilibria now effectively univariant (eg a line in PT)
composition (from script)
Al2O3  MgO  FeO  K2O
48.36  20.76  21.94  8.94
<=====
phases : bi, st, g, mu, ky, (q, fluid)

P(kbar)  T(^C)  x(bi)  y(bi)  q(bi)  x(st)  x(g)  x(mu)  y(mu)
-----
10bi + 177st + 755q = 243g + 10mu + 1343ky + 353H2O
5.90     682.9  0.6418  0.5006  0.1715  0.8751  0.8671  0.8194  0.8614
10bi + 173st + 741q = 239g + 10mu + 1317ky + 347H2O
6.10     682.0  0.6229  0.4846  0.1863  0.8688  0.8602  0.8101  0.8588
10bi + 170st + 728q = 235g + 10mu + 1293ky + 340H2O
6.30     681.1  0.6049  0.4688  0.2012  0.8627  0.8534  0.8009  0.8563
10bi + 167st + 716q = 231g + 10mu + 1272ky + 335H2O
6.50     680.1  0.5877  0.4533  0.2158  0.8567  0.8468  0.7920  0.8537
10bi + 165st + 704q = 228g + 10mu + 1251ky + 330H2O
6.70     679.1  0.5713  0.4381  0.2303  0.8509  0.8404  0.7834  0.8510
10bi + 162st + 694q = 224g + 10mu + 1232ky + 324H2O
6.90     677.9  0.5557  0.4232  0.2444  0.8453  0.8342  0.7749  0.8483
10bi + 160st + 683q = 221g + 10mu + 1213ky + 320H2O
7.10     676.7  0.5409  0.4088  0.2582  0.8398  0.8281  0.7666  0.8456
10bi + 157st + 674q = 218g + 10mu + 1195ky + 315H2O
7.30     675.4  0.5268  0.3948  0.2717  0.8345  0.8222  0.7585  0.8428
10bi + 155st + 664q = 215g + 10mu + 1177ky + 310H2O
7.50     674.1  0.5133  0.3812  0.2846  0.8292  0.8164  0.7505  0.8400
10bi + 153st + 654q = 212g + 10mu + 1159ky + 306H2O
7.70     672.7  0.5006  0.3681  0.2971  0.8241  0.8107  0.7427  0.8372
10bi + 151st + 645q = 209g + 10mu + 1142ky + 301H2O

mode      bi      st      g      mu      ky
0.8666    0.0259  0.1074  0.3122
0.8391    0.0581  0.1028  0.2845
-----
P(kbar)  T(^C)  x(bi)  y(bi)  q(bi)  x(st)  x(g)  x(mu)  y(mu)
-----
7.90     671.3  0.4885  0.3554  0.3091  0.8191  0.8052  0.7349  0.8343
10bi + 148st + 636q = 206g + 10mu + 1125ky + 297H2O

mode      bi      st      g      mu      ky
0.8134    0.0507  0.1359  0.3059
0.7648    0.1099  0.1254  0.2509
-----
P(kbar)  T(^C)  x(bi)  y(bi)  q(bi)  x(st)  x(g)  x(mu)  y(mu)
-----
8.10     669.7  0.4769  0.3432  0.3206  0.8141  0.7997  0.7274  0.8313
10bi + 146st + 627q = 203g + 10mu + 1109ky + 293H2O

mode      bi      st      g      mu      ky
0.7666    0.0724  0.1610  0.3001
0.7031    0.1528  0.1441  0.2202
-----
P(kbar)  T(^C)  x(bi)  y(bi)  q(bi)  x(st)  x(g)  x(mu)  y(mu)
-----
8.30     668.2  0.4659  0.3314  0.3315  0.8093  0.7943  0.7199  0.8283
10bi + 144st + 618q = 201g + 10mu + 1092ky + 288H2O

mode      bi      st      g      mu      ky
0.7249    0.0918  0.1833  0.2948

```



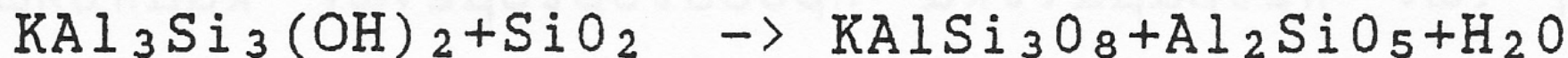
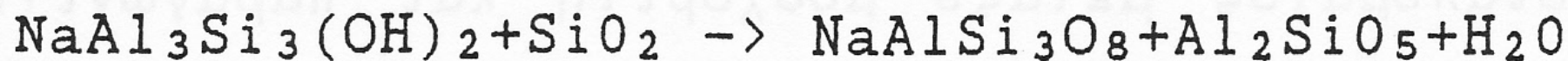
# Προσδιορισμός συνθηκών P-T

---

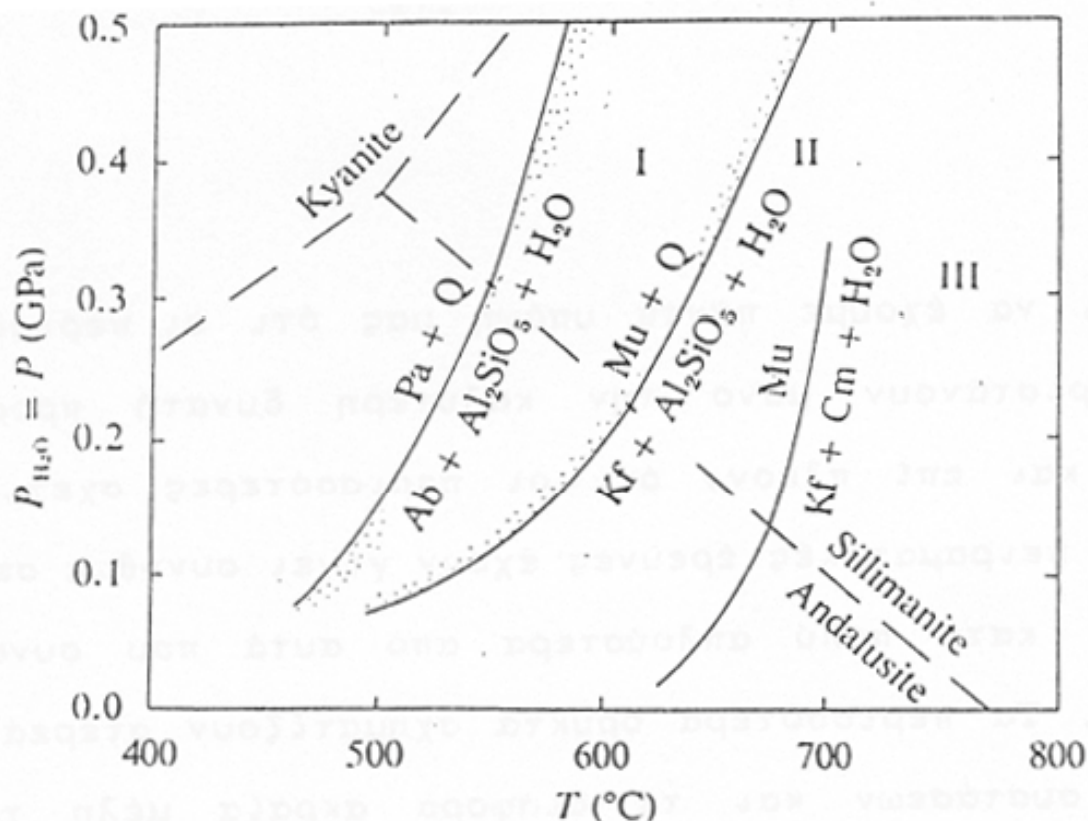
- Ο προσδιορισμός της P συγκριτικά λιγότερο ακριβής από τον προσδιορισμό της T
- Οι αντιδράσεις παριστάνουν την καλύτερη δυνατή προσέγγιση
- Τα περισσότερα ορυκτά σχηματίζουν στερεά διαλύματα διαφόρων συστάσεων και τα διάφορα ακραία μέλη έχουν διαφορετικά όρια ισορροπίας

# Προσδιορισμός συνθηκών P-T

- Μαρμαρυγίες που βρίσκονται σε μεταπηλιτικά πετρώματα μετρίου βαθμού μεταμόρφωσης είναι στερεά διαλύματα μεταξύ του K-ούχου και Na-ούχου ακραίου μέλους ( $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  και  $\text{NaAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ).
- Στο σχ. 5.6 δίνονται οι μονομεταβλητές καμπύλες διάσπασης αυτών των μαρμαρυγιών με την παρουσία χαλαζία μέσω των αντιδράσεων:



# Προσδιορισμός συνθηκών P-T



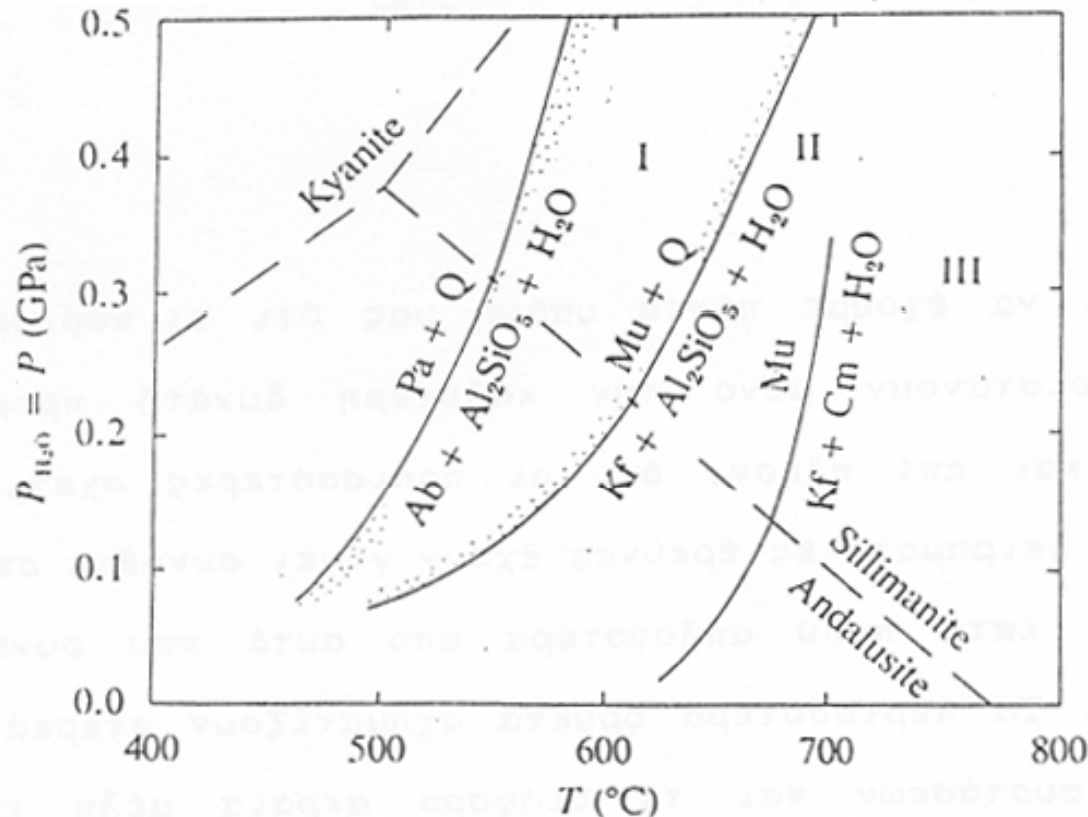
Σχ.5.6: Μονομεταβλητές καμπύλες διάσπασης του μοσχοβίτη και του παραγωνίτη παρουσία χαλαζία. Οι στικτές ζώνες δείχνουν τις συνθήκες P-T που απαιτούνται για τη διάσπαση K-ούχου παραγωνίτη και Na-ούχου μοσχοβίτη. Παρατήρησε το αυξημένο πεδίο σταθερότητας του Μοσχοβίτη εφόσον δεν συνυπάρχει με άλλη φάση. Ab=αλβίτης, Cm=κορούνδιο, Kf=K-ούχος άστριος Mu=μοσχοβίτης, Pa=παραγωνίτης, Q=χαλαζίας. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τα όρια σταθερότητας των πολυμόρφων  $Al_2SiO_5$ .

# Προσδιορισμός συνθηκών P-T

---

- Επειδή οι φυσικοί μαρμαρυγίες σχηματίζουν περιορισμένο στερεό διάλυμα μεταξύ τους, η διάσπασή του θα γίνεται σε ενδιάμεσες συνθήκες ανάλογα με τη σύστασή του και σε μικρό εύρος P και T.
- Η διάσπαση π.χ. του παραγωνίτη που περιέχει μικρό ποσοστό μοσχοβίτη θα δώσει αρχικά ως προϊόντα έναν περισσότερο πλούσιο σε K παραγωνίτη + Na-ούχο άστριο + αλουμινοπυριτικό όρυκτό (and ή sill) + H<sub>2</sub>O.
- Με αύξηση της T, ο προηγούμενος K-ούχος παραγωνίτης αποσυντίθεται ολοκληρωτικά σε αλκαλικό άστριο που περιέχει Na και K με **λόγο Na/K ίδιο με αυτόν του K-ούχου παραγωνίτη.**

# Προσδιορισμός συνθηκών P-T

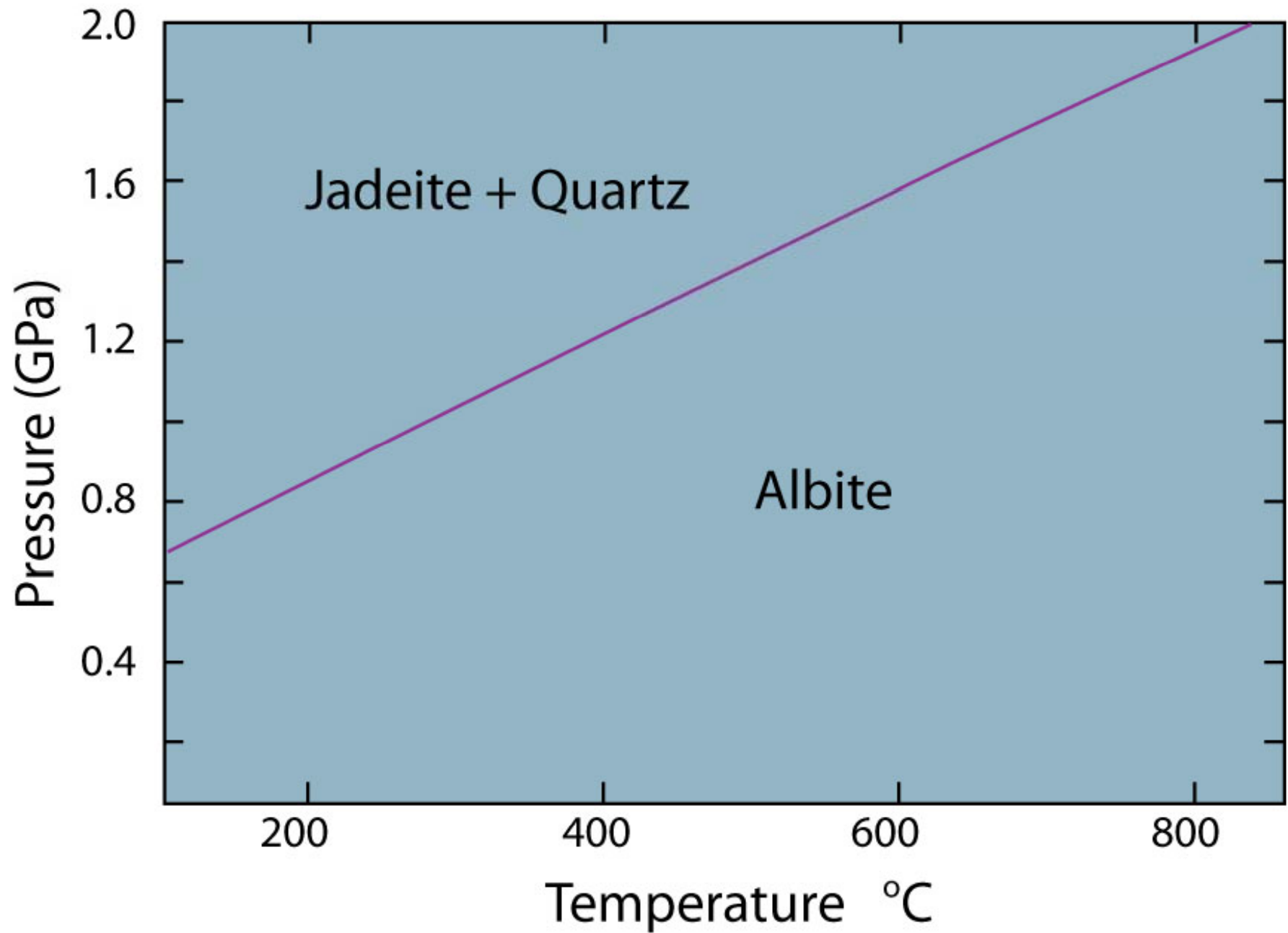


Σχ.5.6: Μονομεταβλητές καμπύλες διάσπασης του μοσχοβίτη και του παραγωνίτη παρουσία χαλαζία. Οι στικτές ζώνες δείχνουν τις συνθήκες P-T που απαιτούνται για τη διάσπαση K-ούχου παραγωνίτη και Na-ούχου μοσχοβίτη. Παρατήρησε το αυξημένο πεδίο σταθερότητας του Μοσχοβίτη εφόσον δεν συνυπάρχει με άλλη φάση. Ab=αλβίτης, Cm=κορούνδιο, Kf=K-ούχος άστριος Mu=μοσχοβίτης, Pa=παραγωνίτης, Q=χαλαζίας. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τα όρια σταθερότητας των πολυμόρφων  $Al_2SiO_5$ .

# Προσδιορισμός συνθηκών P-T

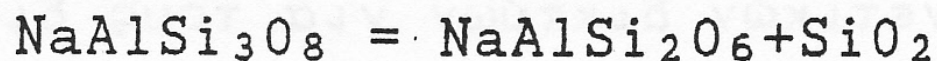
---

- Οι σχετικές P και T σχηματισμού παραγενέσεων ορυκτών που βρέθηκαν σε ισορροπία μπορούν συνήθως να προσδιορισθούν με την ταξινόμηση των πετρωμάτων σε μια μεταμορφική φάση και με την χρήση ενός πετρογενετικού δικτύου να προσεγγίσουμε τις αριθμητικές τους τιμές
- Πιο ακριβείς ωστόσο ο προσδιορισμός εφόσον είναι γνωστή η ακριβής χημική σύσταση των συνυπαρχόντων ορυκτών
- Συνδυασμός μικροαναλύσεων και πειραματικών δεδομένων έδειξε ότι πολλές αντιδράσεις με ορυκτά που παρουσιάζουν περιορισμένο στερεό διάλυμα → μονομεταβλητές
- Εκτεταμένο στερεό διάλυμα → η αντίδραση θα πραγματοποιείται σε διαφορετικές συνθήκες



**Figure 27-1.** Temperature-pressure phase diagram for the reaction: Albite = Jadeite + Quartz calculated using the program TWQ of Berman (1988, 1990, 1991). Winter (2010) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall. 67

# Προσδιορισμός συνθηκών P-T



αλβίτης

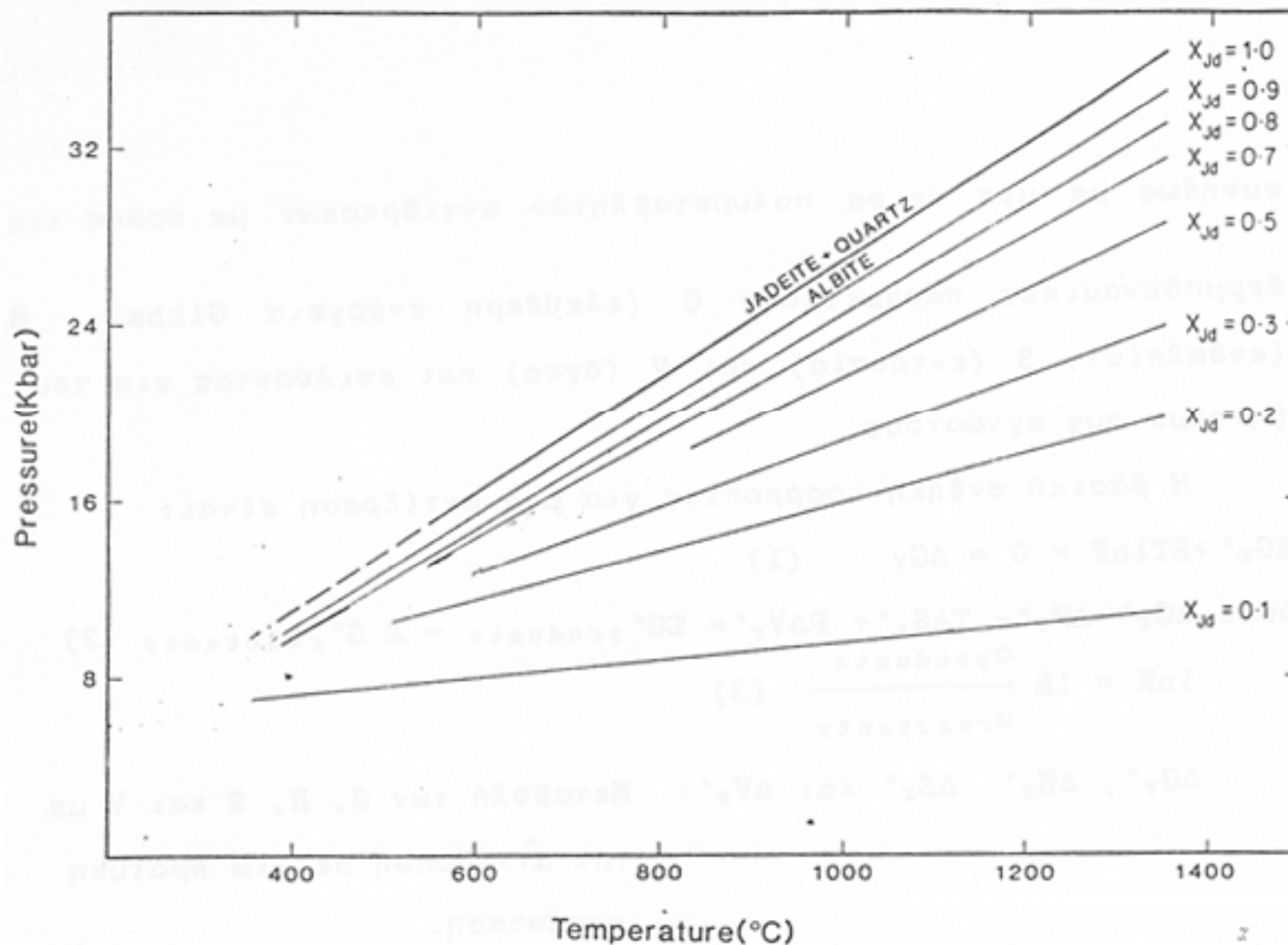
Ιαδεΐτης

Χαλαζίας

- Είναι μονομεταβλητή για το σύστημα των καθαρών ακραίων μελών
- Η παραγένεση Jd+Qz περιορίζεται σε πολύ υψηλές P
- Σε πετρώματα όμως της Γλαυκοφανιτικής και της Εκλογιτικής φάσης εμφανίζονται Na-ούχοι πυρόξενοι, συνυπάρχοντες με Ab και Qz που παρεκκλίνουν από την ιδανική σύσταση, παρουσιάζοντας σημαντική συμμετοχή ακμίτη ( $\text{NaFe}^{+3}\text{Si}_2\text{O}_6$ ) και διοψιδίου ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )
- Η αύξηση των συστατικών του συστήματος οδηγεί στην αύξηση των βαθμών ελευθερίας  $\rightarrow$  η αντίδραση θα γίνεται συνεχώς κατά τρόπο που η αντιδρώσα φάση και τα προϊόντα της αντίδρασης να συνυπάρχουν σε ισορροπία σε ένα διάστημα P και T.



# Προσδιορισμός συνθηκών P-T



Σχ. 5.7: Μονομεταβλητή καμπύλη της αντίδρασης αλβίτη=ιαδεΐτης+ χαλαζίας ( $X_{Jd}=1.0$ ) και συνθήκες ισορροπίας της παραγένεσης αλβίτη+ιαδεΐτικός πυρόξενος+χαλαζίας για διάφορες τιμές της περιεκτικότητας του Na-ούχου πυρόξενου σε ιαδεΐτικό μόριο ( $X_{Jd}$ ). (Κατά Holland, 1983).

# Προσδιορισμός συνθηκών P-T

---

- Τέτοιου είδους αντιδράσεις είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό P-T, εάν δεν υπάρχουν πειραματικά στοιχεία για τις συγκεκριμένες συστάσεις των στερ. διαλυμάτων
- Αν όμως οι συστάσεις των συνυπαρχόντων φάσεων είναι γνωστές, τότε αυτό είναι δυνατό με τη χρήση θερμοδυναμικών υπολογισμών.
- Γίνονται καθορίζοντας ένα σύστημα ισορροπίας, συνήθως με μια σειρά πολυμεταβλητών αντιδράσεων με όρους τις θερμοδυναμικές παραμέτρους
  - G: ελεύθερη ενέργεια Gibbs
  - H: ενθαλπία
  - S: εντροπία
  - V: όγκος

και επιλύοντας για τους ζητούμενους αγνώστους

# Προσδιορισμός συνθηκών P-T

Η βασική συνθήκη ισορροπίας για μία αντίδραση είναι:

$$\Delta G_r^\circ + RT \ln K = 0 = \Delta G_r \quad (1)$$

$$\text{όπου } \Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ + P \Delta V_r^\circ = \sum G^\circ_{\text{products}} - \sum G^\circ_{\text{reactants}} \quad (2)$$

$$\ln K = \ln \frac{\alpha_{\text{products}}}{\alpha_{\text{reactants}}} \quad (3)$$

$\Delta G_r^\circ$ ,  $\Delta H_r^\circ$ ,  $\Delta S_r^\circ$  και  $\Delta V_r^\circ$ : Μεταβολή των G, H, S και V με την αντίδραση σε μία πρότυπη κατάσταση.

K = σταθερά της αντίδρασης.

R = σταθερά των αερίων = 1.987 cal/bar.

$\alpha$  = ενεργότητα κάποιου συστατικού i από φάση j.

# Προσδιορισμός συνθηκών P-T

---

- **Ενεργότητα:** η θερμοδυναμικά ενεργή συγκέντρωση ενός συστατικού σ' ένα διάλυμα
- Εκφράζει το βαθμό κατά τον οποίο η φάση  $j$  παρεκκλίνει από την σύσταση του καθαρού ακραίου μέλους  $i$ , έτσι ώστε για μία καθαρή φάση  $a=1$  και  $RT \ln a=0$ .
- π.χ. για έναν καθαρό ιαδειίτη ( $jd$ ),  $a_{jd}=1$  ενώ για έναν ενδιάμεσο νατριούχο κλινοπυρόξενο η  $a_{jd}$  θα είναι μικρότερη και θα εξαρτάται από την εκάστοτε ακριβή σύσταση του ορυκτού.

# Προσδιορισμός συνθηκών P-T

---

- Με βάση τα στοιχεία των βάσεων θερμοδυναμικών δεδομένων είναι δυνατόν να προβλέψουμε τις σχέσεις ισορροπίας σε συστήματα πολλών συστατικών.

Μπορούμε να προβούμε σε:

- ✓ Υπολογισμό διαγραμμάτων φάσεων και κατασκευή πετρογενετικών δικτύων
- ✓ Έλεγχο της προσέγγισης των θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών μεταξύ πειραματικών ερευνών και φυσικών παραγενέσεων
- ✓ Προγραμματισμό πρόσθετων πειραματικών ερευνών για διαλεύκανση τυχόν ασυνεπειών και αβεβαιοτήτων των θερμοδυναμικών δεδομένων

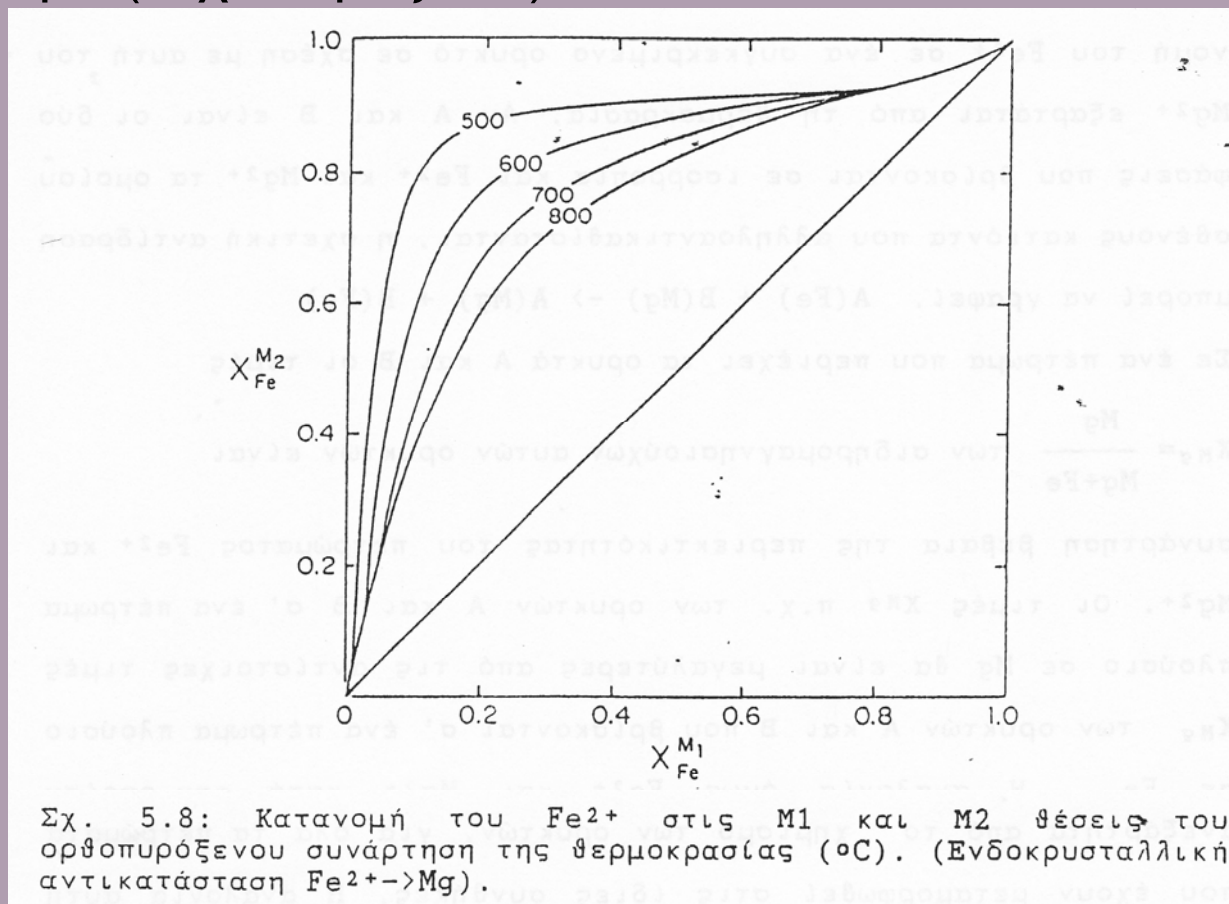
# Προσδιορισμός συνθηκών P-T

---

- Στοιχεία για τον προσδιορισμό P-T μας παρέχουν και οι αντιδράσεις αντικατάστασης
- Χαρακτηρίζονται από την αλληλοαντικατάσταση δύο ατόμων που έχουν παρόμοιες ιδιότητες
  - μεταξύ δύο διαφορετικών θέσεων της δομής ενός ορυκτού → **Ενδοκρυσταλλική** αντικατάσταση, ή
  - μεταξύ δύο διαφορετικών ορυκτών → **Διακρυσταλλική** αντικατάσταση
- Απλά ανακατανομή ιόντων
  - μεταβολή του όγκου ή της ποσότητας του ορυκτού ή των ορυκτών είναι αμελητέα ( $\Delta V_r \sim 0$ ),
  - η αντικατάσταση είναι ανεξάρτητη της P και εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία

# Ενδοκρυσταλλική αντικατάσταση

- Συστηματικός διαχωρισμός των διαφόρων στοιχείων μεταξύ των δύο θέσεων μιας κρυσταλλικής δομής
- Ο διαχωρισμός είναι μέγιστος σε χαμηλές  $T$  και ελαττώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας
- Ορυκτά με δύο τουλάχιστον θέσεις παρόμοιας συνδιάταξης  $\rightarrow$  γεωθερμόμετρα (π.χ. πυρόξενοι)



# Διακρυσταλλική αντικατάσταση

---

- Συμβαίνει όπου δύο ή περισσότερα ορυκτά παρουσιάζουν την ίδια αντικατάσταση ιόντων σε θέσεις που έχουν παρόμοια συνδιάταξη.
- Συνήθως μεταξύ στοιχείων με ίδιο σθένος και παρόμοια ακτίνα ιόντος (π.χ.  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}$ ,  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  )
- Γεωθερμομετρία:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Mg}$  και  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$
- Η μεταβολή του  $K_D$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία  $\rightarrow$  γεωθερμόμετρο



# Διακρυσταλλική αντικατάσταση

- Οι αντιδράσεις αντικατάστασης σε ζεύγη Fe-Mg ορυκτών οφείλονται στην εξάρτηση της κατανομής Fe και Mg σε ένα συγκεκριμένο ζεύγος ορυκτών από τη θερμοκρασία.
- Αν A και B δύο φάσεις σε ισορροπία και  $Fe^{2+}$  και  $Mg^{2+}$  τα ομοίου σθένους ιόντα που αλληλοαντικαθίστανται:

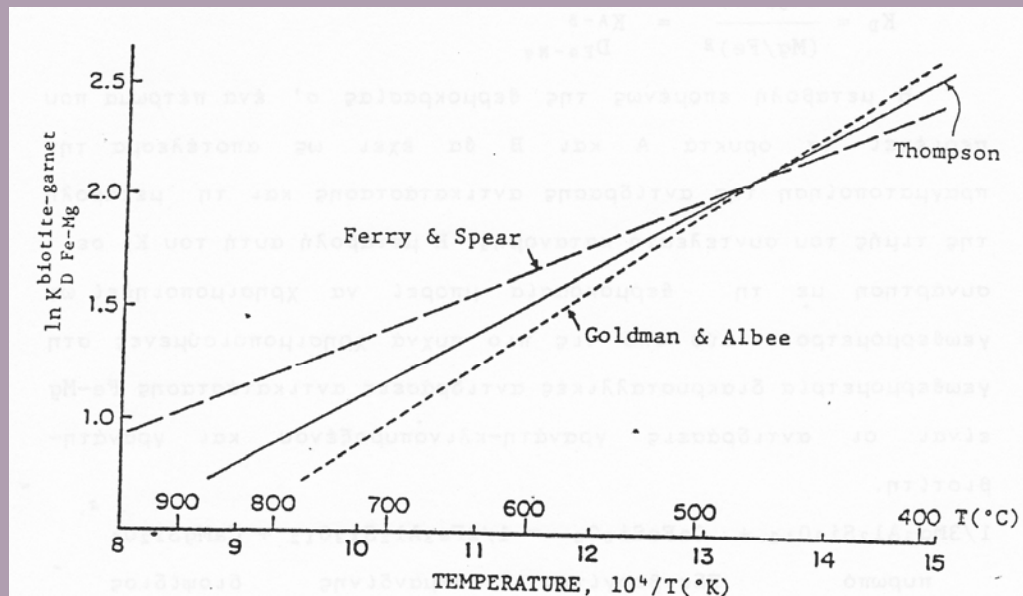
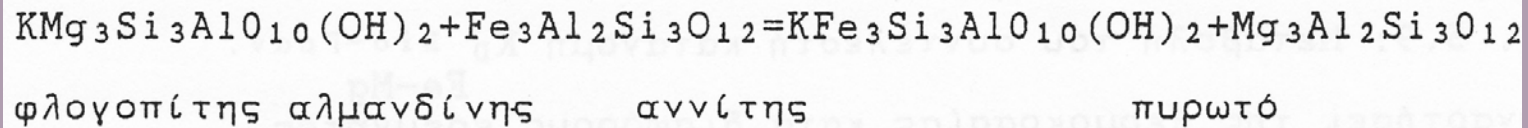


- Σε ένα πέτρωμα που περιέχει τα A, B οι τιμές  $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe)$  είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του σε  $Fe^{2+}$  και  $Mg^{2+}$
- Η αναλογία  $Fe^{2+}$  και  $Mg^{2+}$  κατά την οποία κατανέμονται μεταξύ των A και B είναι σταθερή, ανεξάρτητα από το χημισμό των ορυκτών, για όλα τα πετρώματα που μεταμορφώθηκαν στις ίδιες συνθήκες.
- Η αναλογία αυτή είναι ο συντελεστής κατανομής:

$$K_D = \frac{(Mg/Fe)^A}{(Mg/Fe)^B} = \frac{K_{A-B}}{D_{Fe-Mg}}$$

# Διακρυσταλλική αντικατάσταση

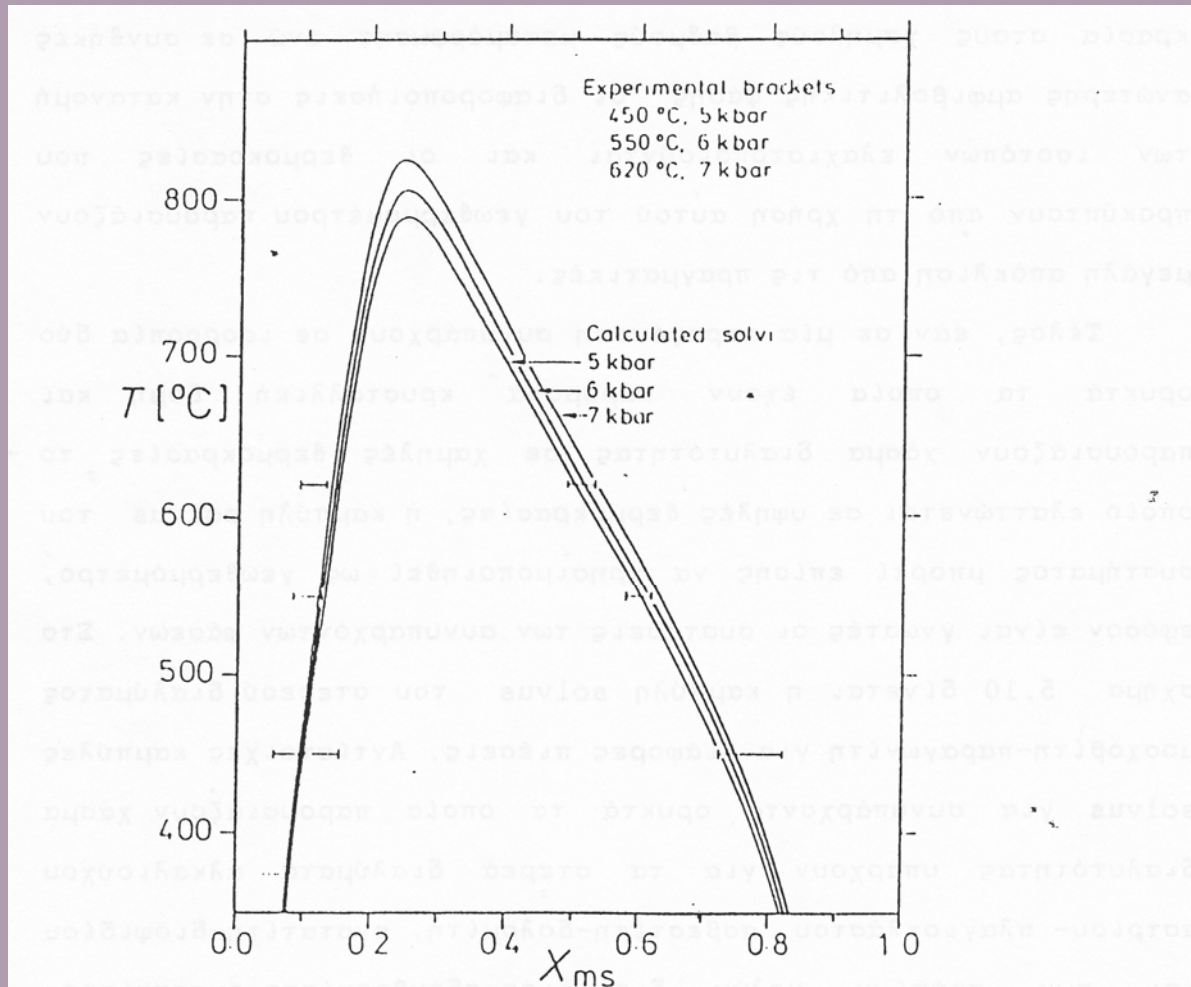
$$K_D^{\text{Biot.}-\gamma\text{ραν.}}_{\text{Fe-Mg}} = \frac{(\text{Fe/Mg})^{\text{Biot.}}}{(\text{Fe/Mg})^{\gamma\text{ραν.}}}$$



Σχ. 5.9: Μεταβολή του συντελεστή κατανομή  $K_D^{\text{Biot.}-\gamma\text{ραν.}}_{\text{Fe-Mg}}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά διαφόρους ερευνητές.

# Καμπύλη solvus

- Εάν σε μια παραγένεση συνυπάρχουν σε ισορροπία δύο ορυκτά παρόμοιας κρυσταλλικής δομής και παρουσιάζουν χάσμα διαλυτότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες το οποίο ελαττώνεται σε υψηλές  $T$ , η καμπύλη solvus  $\rightarrow$  γεωθερμόμετρο.



Σχ. 5.10: Θεωρητικά και πειραματικά προσδιορισμένες Solvi για το στερεό διάλυμα μοσχοβίτης-παραγωνίτης στα 5,6 και 7 kb. (Chatterjee and Flux. Journal of Petrology, 27, 677-693, 1986).