

UTILIZZO DEI GEOTERMobarOMETRI

Generalità, condizioni di applicabilità, esempi pratici di applicazione

Introduzione

L'utilizzo dei geotermobarometri ha come scopo principale la determinazione delle condizioni P-T di riequilibrio di una paragenesi mineralogica. La conoscenza di tali condizioni è necessaria per la comprensione di un qualsiasi processo geologico. La costruzione di una "griglia petrogenetica" (*petrogenetic grid*) in un determinato sistema richiede, ad esempio, l'esatta localizzazione, in uno spazio P-T, delle curve univarianti di equilibrio tra due o più fasi coinvolte in un processo di reazione.

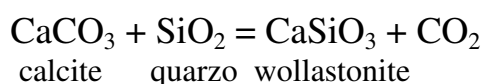
Quello che occorre precisare è che le condizioni P-T desunte dall'applicazione di un qualsiasi geotermobarometro rappresentano le *condizioni di riequilibrio ultima di una paragenesi e non le sue condizioni di formazione*. In altre parole, la geotermobarometria permette di risalire alle condizioni P-T ultime alle quali un processo di reazione ha raggiunto una condizione di equilibrio termodinamico, oltre la quale non ha più avuto la possibilità di procedere essenzialmente a causa di fattori cinetici. Con il termine "equilibrio termodinamico" si intende uno stato di equilibrio *stabile* in cui i componenti chimici sono soggetti a scambi dinamici e reversibili tra le fasi di un sistema eterogeneo.

La storia degli studi geotermobarometrici è lunga e travagliata ed è proceduta di pari passo con lo sviluppo della stessa geochimica e petrologia magmatica e metamorfica. Dalla determinazione del grado metamorfico delle rocce attraverso il riconoscimento qualitativo di "minerali-indice" e l'inserimento all'interno di facies metamorfiche precostituite, si è passati progressivamente al calcolo quantitativo, in chiave termodinamica e cristallografica, delle condizioni P-T di equilibrio, sulla base dei processi di reazione, di scambio e di ordine/disordine dei composti cristallini.

Tre sono i fondamenti di una qualsiasi analisi termobarometrica:

- 1) gli studi sperimentali effettuati in laboratorio su sistemi sintetici, solitamente in un range composizionale e termobarometrico ristretto e definito;
- 2) la modellizzazione termodinamica del comportamento di *mixing* (ideale o non ideale) di fasi cristalline che formano miscele solide;
- 3) l'analisi tessiturale e composizionale delle paragenesi metamorfiche, effettuata sul terreno (prima) e in laboratorio (poi)

E' sorprendente notare come in passato, in assenza di tecniche analitiche sofisticate e dati termodinamici affidabili, alcuni autori furono in grado di arrivare a stime termobarometriche che, nonostante il loro carattere spiccatamente comparativo, si dimostrarono di straordinaria lungimiranza e precisione. Bowen (1940), ad esempio, studiando gli equilibri tra le fasi nel sistema CaO-MgO-SiO₂-CO₂-(H₂O), fu in grado di collocare le reazioni:



in un range P-T comparabile, a meno di 50-60°C, con quello attualmente stimato e riconosciuto. Schuiling (1957) fissò il punto triplo dei polimorfi dell'Al₂SiO₅ (cianite-andalusite-sillimanite) a 3.5 Kbar e 540°C, confutando in questo modo la convinzione di molti petrologi sperimentali dell'epoca secondo cui la cianite non avrebbe potuto essere stabile al di sotto dei 10 Kbar per temperature dell'ordine dei 500-600°C (solo in seguito si capì che l'errore nella stima era dovuto, in parte, al fatto che le reazioni venivano svolte in condizioni di P non idrostatica).

Prima di descrivere nel dettaglio come funziona un geotermobarometro, è necessario introdurre quelli che sono alcuni concetti fondamentali relativi alla loro "calibratura" (o "taratura") e al loro grado di accuratezza e consistenza.

Calibrare un geotermobarometro significa stabilire una correlazione tra la costante distributiva del processo di reazione considerato (K_D) e la T (o, meglio, 1/T), in un determinato range di P. Le osservazioni sperimentali, infatti, vengono generalmente effettuate fissando la P e determinando le condizioni di T attraverso la composizione delle fasi e i modelli di miscela relativi alle fasi coinvolte nel processo di reazione; la successiva estrapolazione dei valori ad un determinato intervallo di P va effettuata con estrema cautela tenendo conto di tutta una serie di fattori limitanti (vedi dopo).

Il grado di accuratezza (*accuracy*) di un geotermobarometro, che esprime in pratica l'errore commesso nella determinazione P-T, è definibile attraverso una serie di parametri statistici. Senza entrare troppo nel dettaglio, possiamo dire che uno dei parametri utilizzati a questo riguardo è la deviazione media quadratica riferita ad un preciso standard (σ_n), definita da Perchuk (1991) come:

$$\sigma_n = [\sum_i (t_i - t)^2 / n]^{1/2}$$

Dove:

t_i = temperatura media ottenuta attraverso l'*i-esimo* geotermometro

t = temperatura media quadratica stimata attraverso il geotermometro utilizzato come standard

n = numero delle stime geotermobarometriche.

Naturalmente minore è il valore di σ_n , maggiore sarà l'accuratezza della mia determinazione termobarometrica. Per esempio, Perchuk (1991) ha calcolato un grado di accuratezza di $\sigma_n = \pm 11^\circ\text{C}$ per il geotermometro granato-cordierite e di $\sigma_n = \pm 13.5^\circ\text{C}$ per il geotermometro biotite-granato.

Il livello di consistenza (*consistency*) di un geotermobarometro viene stimato fissando un opportuno standard (per esempio, il geotermometro biotite-granato o granato-cordierite) e definendo il parametro (Perchuk, 1991):

$$L_c(\%) = 100 \sigma_{n-1} / t$$

Dove:

σ_{n-1} = deviazione media quadratica per n stime di T effettuate utilizzando il geotermometro di interesse

t = temperatura media quadratica calcolata attraverso il geotermometro standard.

Naturalmente la consistenza del geotermometro biotite-granato (utilizzato come standard di riferimento) è nulla, mentre il parametro L_c per i più comuni geotermometri varia dall'1% al 3.5%. Partendo da una precisa paragenesi metamorfica, è possibile elaborare un set di geotermometri calibrati e internamente consistenti.

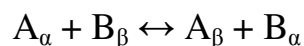
Classificazione dei geotermobarometri

A seconda del livello a cui i processi di reazione e scambio ionico tra fasi vengono considerati, è possibile definire alcune tipologie fondamentali di geotermobarometri:

- 1) Geotermobarometria basata su equilibri di scambio intercristallino
- 2) Geotermobarometria basata su equilibri di scambio intracristallino
- 3) Geotermobarometria basata su equilibri solido-solido (*net transfer*)
- 4) Geotermobarometria di *solvus*
- 5) Geotermobarometria basata su equilibri di scambio solido-fluido
- 6) Geotermobarometria basata su equilibri in fase gassosa
- 7) Geotermobarometria basata su equilibri di scambio isotopico
- 8) Altre tecniche geotermobarometriche (inclusioni fluide, grado di cristallinità delle illiti, etc.).

Geotermometria di scambio intercristallino

Considera processi di scambio ionico tra due fasi (miscele solide) in coesistenza all'equilibrio. Un generico processo di scambio intercristallino può essere schematizzato attraverso la reazione:



Dove:

A e B = componenti ionici nelle fasi del sistema

α e β = fasi del sistema, rappresentate da due generiche miscele solide binarie (A,B)M e (A,B)N.

La trattazione termodinamica di un processo di scambio intercristallino porta alla definizione della relazione fondamentale (*legge di Nernst*):

$$\Delta G_{\text{reaz}} = -RT \ln K_{P,T,X}$$

Questa relazione permette di definire il luogo delle condizioni P-T che soddisfano l'equilibrio tra le fasi del sistema nel processo di reazione considerato.

Da notare che la relazione precedente deriva da:

$$\Delta G_{\text{reaz}} = \sum_i \mu_i \nu_i = \sum_i \mu_i = 0$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Con:

$$K_{P,T,X} = \prod_i a_i^{v_i}$$

Dove:

μ_i = potenziale chimico del componente *i-esimo* nella fase considerata

μ_i^0 = potenziale chimico del componente *i-esimo* nella fase considerata, allo stato standard (puro componente in pura fase a 1bar e 298.15K)

v_i = coefficiente stechiometrico del componente *i-esimo* nel processo di reazione considerato (>0 per i prodotti, <0 per i reagenti)

a_i = attività del componente *i-esimo* nella fase considerata

\prod_i = produttorio sugli *i-esimi* componenti del sistema

Quindi:

$$K = a_{A,\beta} \cdot a_{B,\alpha} / a_{A,\alpha} \cdot a_{B,\beta} = (X_{A,\beta} \cdot X_{B,\alpha}) / (X_{A,\alpha} \cdot X_{B,\beta}) \cdot (\gamma_{A,\beta} \cdot \gamma_{B,\alpha}) / (\gamma_{A,\alpha} \cdot \gamma_{B,\beta}) = K_D K_\gamma$$

Con:

K_D = costante di distribuzione dei componenti in miscela

K_γ = costante di interazione dei componenti in miscela

La dipendenza della costante termodinamica di equilibrio ($K_{P,T}$) dalle variabili intensive P-T è descritta dalle derivate parziali:

$$(\partial \ln K / \partial P)_{T,X} = -[\partial(\Delta G_{\text{reaz}}^0 / RT) / \partial P]_{T,X} = -\Delta V / RT$$

$$(\partial \ln K / \partial T)_{P,X} = -[\partial(\Delta G_{\text{reaz}}^0 / RT) / \partial T]_{P,X} = \Delta H / RT^2$$

$$[\partial \ln K / \partial (1/T)]_{P,X} = -\Delta H / R$$

Più il valore di ΔV della reazione di scambio è alto, meno la reazione dipenderà dalla variabile P e avrà un valore geobarometrico. Più il valore di ΔH della reazione di scambio è alto, meno la reazione dipenderà dalla variabile T e avrà un valore geotermometrico. Ricordando che, in base all'equazione di Clapeyron, $dT/dP = \Delta V_{\text{reaz}} / \Delta S_{\text{reaz}} = T \Delta V_{\text{reaz}} / \Delta H_{\text{reaz}}$, possiamo dire che, dal punto di vista analitico, una reazione geobarometrica mostrerà una correlazione T-P ad alta pendenza, mentre una reazione geotermometrica mostrerà una correlazione T-P a bassa pendenza. Da questo punto di vista, ci sono fasi mineralogiche più adatte e fasi mineralogiche meno adatte all'applicazione geotermobarometrica: il granato, ad esempio, è una fase largamente utilizzata, dati i suoi elevati valori di volume molare ed entalpia rispetto a quelli di altre fasi; al contrario, lo scambio intercristallino $\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ tra olivina pirosseni non si presta all'utilizzo geotermometrico a causa dei bassi valori del ΔH di reazione.

Poiché le reazioni di equilibrio intercristallino considerano generalmente processi di scambio ionico di elementi con uguale carica, dimensioni compatibili e spiccate

proprietà di diadochia (es. $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$, $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$), le variazioni di volume molare di reazione risultano, di solito, scarsamente significative (i.e. $\Delta V \approx 0$). Questo vuol dire che l'influenza della P sulla costante di equilibrio è trascurabile e che, quindi, i processi di scambio intercristallino vengono utilizzati essenzialmente come geotermometri.

La relazione di Nernst può essere riespressa come segue:

$$\Delta H - T\Delta S + (P - P_r)\Delta V + RT\ln K_D + RT\ln K_\gamma = 0$$

Poiché ΔH , ΔS , ΔV e K_γ sono calcolabili o determinabili sperimentalmente (attraverso misure calorimetriche e modelli termodinamici di interazione tra i componenti nelle fasi), è possibile esprimere la T in funzione della K_D . Una volta determinata, quindi, la composizione delle fasi, si può risalire alla T di riequilibrio ultima della paragenesi (sempre che di paragenesi effettivamente si tratti, ossia sempre che le fasi del sistema si sono effettivamente riequilibrate).

Procedendo all'applicazione di un geotermometro di scambio intercristallino, occorre innanzitutto legare il valore della costante di equilibrio del processo di reazione ($K_{P,T}$) alle frazioni ioniche dei componenti nelle fasi ($X_{A,\alpha}$, $X_{A,\beta}$, $X_{B,\alpha}$, $X_{B,\beta}$), e ai parametri d'interazione dei componenti in miscela. Quest'ultimi vengono definiti in maniera diversa a seconda del tipo di miscela considerata. Se, per esempio, le fasi α e β sono rappresentate da miscele solide binarie non-ideali, regolari e con proprietà simmetriche, allora è sufficiente definire due parametri d'interazione (W_α e W_β). Se, invece, le fasi α e β sono rappresentate da miscele solide binarie non-ideali, subregolari e con proprietà asimmetriche, allora è necessario definire quattro parametri d'interazione (coefficienti di Guggenheim: $A_{0,\alpha}$, $A_{0,\beta}$, $A_{1,\alpha}$ e $A_{1,\beta}$ oppure parametri di Margules: $W_{AB,\alpha}$, $W_{AB,\beta}$, $W_{BA,\alpha}$, $W_{BA,\beta}$). Naturalmente, se le fasi α e β sono costituite da miscele ideali, i coefficienti di attività razionale dei componenti nelle fasi saranno unitari.

A questo punto si stabilisce una correlazione (lineare) tra la costante di equilibrio (K) e l'inverso della temperatura (1/T) in un diagramma semilogaritmico di Arrhenius, fissando un determinato valore di P (compatibile con la stabilità delle fasi considerate nel processo di equilibrio intercristallino).

Nello stabilire una correlazione si tiene conto che:

$$K = K_D \cdot K_\gamma$$

Per cui:

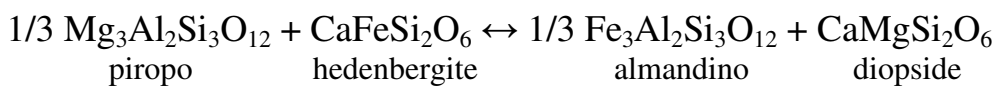
$$\ln K = \ln K_D + \ln K_\gamma$$

Ricordiamo che K_D e K_γ sono ricavabili, rispettivamente, dalla composizione delle fasi α e β (più precisamente, dalle frazioni ioniche dei componenti A e B nelle fasi α e β) e dalle interazioni dei componenti in miscela (più precisamente, dai coefficienti di attività razionale dei componenti A e B nelle fasi α e β). Determinando K, al valore

di P fissato, e inserendolo nel grafico di correlazione, otteniamo la T di riequilibratura ultima della coppia geotermometrica considerata, a quella data P.

Dopo aver effettuato un'opportuna calibratura, il geotermometro può assumere, quindi, una forma in cui la T di riequilibratura viene direttamente stimata a partire dal $\ln K_D$: questa forma, "pronta all'uso" e di immediata applicazione petrologica, viene spesso indicata come "forma predigerita" del geotermometro di scambio intercristallino. Diremo in seguito come l'uso indiscriminato di queste forme sia limitato da una serie di fattori di natura composizionale e cinetica.

A titolo di esempio, prendiamo in considerazione la correlazione lineare K vs 1/T stabilita da Ganguly(1979) per la coppia grt-cpx a P=30Kbar (vedi Fig. 1), a partire dalla reazione di scambio intercristallino:



cioè:

$$\ln K_D = [4100 + 11.07 P(\text{Kbar})] \cdot T^{-1}(\text{K}^{-1}) + c$$

dove $c = -2.4$ per $T < 1060^\circ\text{C}$ e $c = -2.93$ per $T > 1060^\circ\text{C}$.

Gli effetti sui valori di T del geotermometro di eventuali componenti aggiuntivi presenti all'interno delle fasi [e.g. componente calcico (grossularia, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) nel granato e componente sodico (jadeite, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) nel cpx] sono stati modellizzati da diversi autori. Ad esempio, Ellis&Green(1979) hanno ricavato la seguente relazione:

$$T(\text{K}) = [3104 X^{\text{grt}}_{\text{grossularia}} + 3030 + 10.86 P(\text{Kbar})] / (\ln K_D + 1.9039)$$

Il geotermometro grt-cpx è stato applicato con successo alla ricostruzione dell'evoluzione termica di rocce metamorfiche di alto grado quali granuliti, anfiboliti, peridotiti a granato ed eclogiti.

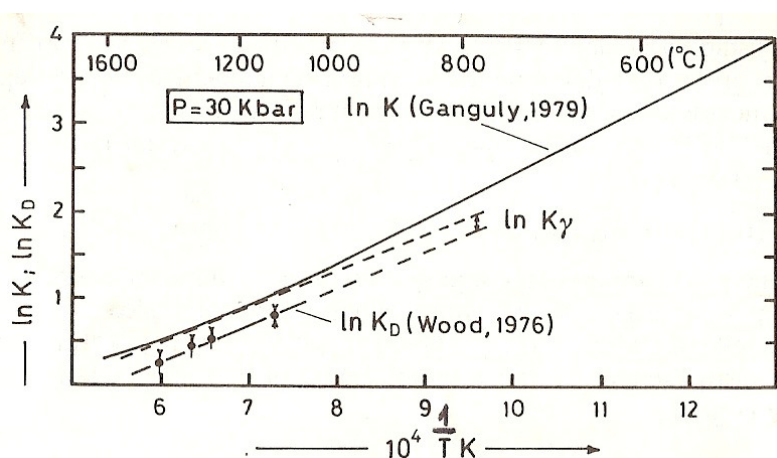


Fig. 1

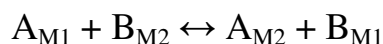
Naturalmente un geotermometro di scambio intercristallino sarà tanto più efficace quanto più il valore di ΔG_{reaz} (e, quindi, di K) è influenzato dai valori di T e sarà tanto

più preciso quanto più la parametrizzazione delle proprietà d'interazione dei componenti in miscela è accurata.

La maggior parte dei geotermometri di scambio intercristallino si basa sullo scambio ionico e la ripartizione di Fe^{2+} e Mg^{2+} tra diverse fasi mineralogiche, le più importanti delle quali sono rappresentate da olivina, ortopirosseno, clinopirosseno, spinello, granato, biotite, cordierite, orneblenda, cummingtonite, ilmenite, staurolite, clorite, cloritoide. Uno dei principali problemi della geotermometria di scambio intercristallino Fe^{2+} - Mg^{2+} è che essa può risentire di eventuali errori commessi nella stima dei valori del rapporto $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ a partire da analisi in microsonda.

Geotermometria di scambio intracristallino

Considera processi di scambio ionico all'equilibrio tra due siti reticolari di una fase cristallina (miscela solida). Solitamente il *partitioning* sistematico di due o più elementi tra i siti di una struttura cristallina è massimo in condizioni di bassa T e diminuisce all'aumentare di T (a parità di altre condizioni); questo accade perché, in linea generale, la struttura si espande all'aumentare di T e l'entropia della fase aumenta (così come il suo grado di disordine interno). I siti reticolari interessati dallo scambio intracristallino devono essere ovviamente compatibili in termini di dimensioni, coordinazione e bilancio di cariche. Pirosseni e feldspati sono fasi che ben si prestano, per le loro caratteristiche strutturali e termodinamiche, ad essere utilizzate come geotermometri di scambio intracristallino. Un generica reazione di scambio intracristallino all'equilibrio tra due siti reticolari di una miscela solida può essere scritta come:

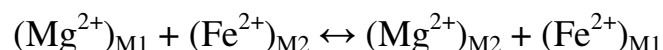


Dove:

A e B = componenti ionici nella miscela solida binaria (A,B)N

M1 e M2 = siti reticolari della fase

Ad esempio, considerando lo scambio Fe^{2+} - Mg^{2+} tra i siti M1 e M2 di una miscela solida enstatite-ferrosilite $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (fase opx), la reazione di scambio intracristallino sarà rappresentata da:



Se il processo di *mixing* sui siti reticolari della fase è ideale, la ripartizione degli elementi è totalmente disordinata e la permutabilità sui siti raggiunge il suo valore massimo di configurazione *random*: questo vuol dire che, in tali condizioni, i valori di attività dei componenti ionici all'interno dei siti della fase sono esattamente uguali a quelli di concentrazione (visto che le interazioni sui siti sono nulle e i coefficienti d'interazione sono unitari) (i.e. $a_i = X_i$, con $\gamma_i = 1$) e che, di conseguenza, $(a_{\text{Mg}})_{M1} = (X_{\text{Mg}})_{M1} = (a_{\text{Mg}})_{M2} = (X_{\text{Mg}})_{M2}$ e $(a_{\text{Fe}})_{M1} = (X_{\text{Fe}})_{M1} = (a_{\text{Fe}})_{M2} = (X_{\text{Fe}})_{M2}$.

In una miscela solida ideale, quindi, i valori della costante distributiva (K_D), della costante d'interazione (K_γ) e della costante di equilibrio (K) sono unitari e identici tra loro, cioè:

$$K = (X_{Mg,M2} \cdot X_{Fe,M1}) / (X_{Mg,M1} \cdot X_{Fe,M2}) = K_D \cdot K_\gamma = 1$$

Con:

$X_{Mg,M1} = (1 - X_{Fe,M1})$ = concentrazione (o frazione) molare di Mg^{2+} nel sito M1

$X_{Mg,M2} = (1 - X_{Fe,M2})$ = concentrazione (o frazione) molare di Mg^{2+} nel sito M2

$X_{Fe,M1}$ = concentrazione (o frazione) molare di Fe^{2+} nel sito M1

$X_{Fe,M2}$ = concentrazione (o frazione) molare di Fe^{2+} nel sito M2

L'ortopirosseno, tuttavia, non è una miscela solida con proprietà ideali e nella stima della costante di equilibrio bisogna tenere conto degli effetti di interazione sui siti. Adottando un modello di miscela regolare simmetrica, Saxena&Ghose(1971) hanno definito la costante di equilibrio della reazione di scambio intracristallino attraverso una coppia di parametri di interazione di Margules sui due siti (W_{M1} e W_{M2}), nel modo seguente:

$$\ln K = \ln K_D + (W_{M1}/RT)(1 - 2X_{Fe,M1}) - (W_{M2}/RT)(1 - 2X_{Fe,M2})$$

Ovviamente, se le interazioni sui siti sono nulle (i.e. $W_{M1}=W_{M2}=0$), riotteniamo $\ln K = \ln K_D$. Il valore dei parametri d'interazione è variabile con T, secondo le relazioni:

$$W_{M1} = 3525(10^3/T) - 1667 \quad (\text{cal/mole})$$

$$W_{M2} = 2458(10^3/T) - 1261 \quad (\text{cal/mole})$$

L'utilizzo di tali parametri, tuttavia, non sempre è indispensabile. Anche per miscele solide non-ideali, infatti, si è osservato come la distribuzione intracristallina sia in molti casi descrivibile senza tenere conto delle interazioni sui siti. Considerando nel calcolo di K_D i parametri W_{M1} e W_{M2} , si verificano solo delle leggere fluttuazioni nell'andamento della funzione distributiva. Ritornando al calcolo della costante di equilibrio, Saxena&Ghose(1971), dopo aver ricavato sperimentalmente la K di reazione (attraverso i valori di distribuzione intracristallina di Fe e Mg) in una vasta gamma di condizioni di T, hanno espresso la seguente relazione geotermometrica per la fase opx:

$$-RT \ln K_D = -RT \ln [X_{Fe,M1}(1-X_{Fe,M2}) / X_{Fe,M2}(1-X_{Fe,M1})] = \Delta G_{\text{reaz}} = 4479 - 1948(10^3/T)$$

Conoscendo i valori di distribuzione intracristallina $X_{Fe,M1}$ e $X_{Fe,M2}$ [attraverso raffinamenti strutturali su cristallo singolo o su polveri, analisi spettroscopiche, etc.] è possibile, quindi, stimare la T di riequilibrio della fase (i.e. di chiusura degli scambi intracristallini) a P nota.

Plottando i valori di $X_{Fe,M1}$ vs $X_{Fe,M2}$ a varie T si ottengono degli andamenti iperboliche, con o senza fluttuazioni a seconda che vengano o meno considerate interazioni sui siti (vedi Fig. 2).

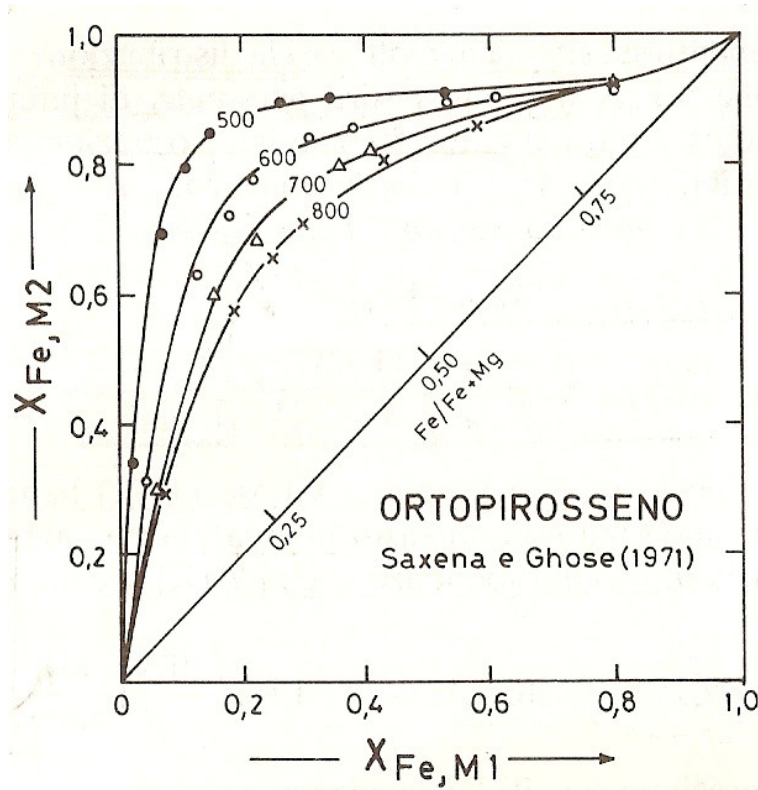


Fig.2

Quali possono essere gli inconvenienti che si possono incontrare nell'applicazione di geotermometri di scambio intracristallino? Innanzitutto la determinazione dei valori di occupanza sui siti dei vari elementi all'interno della struttura della fase d'interesse è meno immediata, dal punto di vista analitico, rispetto alla stima composizionale delle fasi utilizzata nella geotermometria di scambio intercristallino. Inoltre, se da un lato la diffusione elementare nei processi di scambio intracristallino avviene su percorsi più brevi, favorendo la riequilibrio completa della fase (condizione necessaria per l'applicazione di un qualsiasi geotermobarometro) e garantendo una minore influenza della cinetica di reazione, dall'altro la maggior facilità di riomogeneizzazione composizionale di una fase a livello intracristallino gioca a sfavore del suo utilizzo come geotermometro. Le probabilità di *resetting* composizionale del sistema durante il suo raffreddamento, infatti, sono molto più alte in uno scambio intracristallino, piuttosto che in uno scambio intercristallino. Ecco, quindi, che il geotermometro di scambio intracristallino Fe-Mg applicato alla fase opx, difficilmente registrerà condizioni termometriche di *peak* metamorfico a $T > 600^\circ\text{C}$, ma, verosimilmente, condizioni di T più basse (realizzate in seguito al *resetting* retrogrado del sistema). Infine, la stima termometrica basata su scambi intracristallini può perdere di definizione verso i limiti composizionali del sistema (e.g. $X_{Fe,M1} \rightarrow 0$ e $X_{Fe,M2} < 0.2$ in Fig. 2); in questo caso, il problema può essere risolto

plottando i valori della costante distributiva K_D in funzione del tenore molare di uno dei componenti (ad esempio X_{Fe}) nella fase.

Utilizzo di reazioni solido-solido (*net transfer*) ed equilibri di fase a scopi geotermobarometrici: determinazione sperimentale e calcolo teorico

La coesistenza di fasi solide pure in condizioni di equilibrio può essere opportunamente descritta da reazioni chimiche reversibili tra i componenti maggiori delle fasi. Fasi mineralogiche a composizione fissa e controllata ed *end-members* di miscele solide rientrano nel concetto di “fase pura”. Gli equilibri di *net transfer* tra fasi solide pure vengono utilizzati a scopi geotermobarometrici, in quanto la loro localizzazione in uno spazio P-T non dipende in prima approssimazione dalla composizione delle fasi (caratterizzate da valori di attività e concentrazione unitari, in quanto fasi pure) e dalla presenza di fluidi nel sistema. Sebbene le condizioni di equilibrio di una reazione solido-solido dipendino sia da T che da P, l'utilizzo di tali reazioni è per lo più di natura geobarometrica, visti gli elevati valori di ΔV_{reaz} da cui risultano solitamente caratterizzate (vedi dopo); le condizioni di T vengono invece bloccate separatamente ricorrendo a stime geotermometriche di altro tipo (e.g. scambi intercristallini).

L'equazione generale che regola una qualsiasi reazione tra fasi solide all'equilibrio è la consueta relazione di Nernst:

$$\Delta G_{P,T} = -RT \ln K_{P,T}$$

che, in virtù delle condizioni di equilibrio termodinamico raggiunte dalla reazione (relativamente alle quali si ha $\Delta G_{\text{reaz}}^0 = 0$), può essere riespressa come:

$$\Delta H_{P,T} - T \Delta S_{P,T} + (P - P_r) \Delta V_{P,T} + RT \ln K_{P,T} = 0$$

dove:

$K_{P,T}$ = costante di equilibrio della reazione alle condizioni P-T d'interesse = $\prod_i a_i^{v_i}$

v_i = coefficienti stechiometrici dei componenti delle fasi coinvolte nel processo di reazione (con valori >0 per i prodotti, <0 per i reagenti)

a_i = attività dei componenti nelle fasi del sistema

Ovviamente, nel caso di reazioni all'equilibrio tra fasi solide *pure*, si avrà che $K_{P,T} = 1$ (visto che $a_i = X_i = 1$) e che $\ln K_{P,T} = 0$.

La stima dei valori di $\Delta H_{P,T}$, $\Delta S_{P,T}$, $\Delta V_{P,T}$ (e, quindi, di $\Delta G_{P,T}$) e il calcolo di $\ln K_{P,T}$ (basato sulla conoscenza delle relazioni attività-composizione per le fasi coinvolte nel processo di reazione), permettono di risalire alla condizione di equilibrio tra le fasi del sistema nelle condizioni P-T d'interesse. Mentre il valore di $\ln K_{P,T}$ è noto dalla composizione delle fasi, i valori di $\Delta H_{P,T}$, $\Delta S_{P,T}$, $\Delta V_{P,T}$ e $\Delta G_{P,T}$ possono essere determinati in uno dei seguenti modi:

- 1) riproducendo la reazione in condizioni sperimentali, costruendo il relativo equilibrio di fase e determinando i valori di entropia, entalpia e volume molare

della reazione a partire dai valori di pendenza e intercetta della retta di equilibrio univariante, i.e.:

$$\text{slope } (dP/dT) = \Delta S_{P,T} / \Delta V_{P,T}$$

$$\text{intercept} = -\Delta G_{P,T} / \Delta V_{P,T}$$

- 2) determinando sperimentalmente i valori di entropia, entalpia e volume molare della reazione (e.g. attraverso la stima calorimetrica dei valori di C_p delle fasi);
- 3) calcolando *ab-initio* i parametri termodinamici della reazione.

Tralasciamo la descrizione dei metodi elencati ai punti 1 e 3 (che esulerebbe in parte dagli scopi generali della nostra trattazione) e soffermiamoci sull'approccio descritto al punto 2. A partire dalla metà degli anni '70, contemporaneamente allo sviluppo delle applicazioni calorimetriche, un grandissimo sforzo sperimentale è stato compiuto al fine di ottenere un *database* termodinamico in grado di fornire i valori di entropia, entalpia, volume molare, energia libera di Gibbs e calore specifico delle principali fasi di interesse mineralogico e/o geochimico. Tale operazione, che è ancora ben lungi dall'essere completata, ha portato allo sviluppo di estese tabulazioni che definiscono i parametri termodinamici di un grandissimo numero di fasi. Ai fini del calcolo dei valori di $\Delta H_{P,T}$, $\Delta S_{P,T}$, $\Delta V_{P,T}$ e $\Delta G_{P,T}$ per una reazione qualsiasi, oltre ai valori di V^0 , H^0 , S^0 delle fasi a T e P di riferimento (i.e. 298.15K e 1bar), è necessario conoscere anche i loro valori di espansione termica (α_V) e compressibilità di volume (β_V). Questi valori, infatti, risultano indispensabili per stimare il $\Delta G_{P,T}$ della reazione in condizioni di P diverse da quelle atmosferiche di riferimento (i.e. $P_r=1\text{bar}$). Cerchiamo di vedere in che modo. Partiamo dall'espressione dei differenziali esatti delle funzioni di stato H e S (*equazioni di Gibbs*):

$$dH = (\partial H / \partial T)_{P,X} dT + (\partial H / \partial P)_{T,X} dP$$

$$dS = (\partial S / \partial T)_{P,X} dT + (\partial S / \partial P)_{T,X} dP$$

Ricordando che:

$$(\partial H / \partial T)_{P,X} = C_p$$

$$(\partial H / \partial P)_{T,X} = V - T(\partial V / \partial T)_{P,X}$$

$$(\partial S / \partial T)_{P,X} = C_p / T$$

$$(\partial S / \partial P)_{T,X} = -(\partial V / \partial T)_{P,X}$$

Si ha che :

$$dH = C_p dT + [V - T(\partial V / \partial T)_{P,X}] dP$$

$$dS = C_p / T dT - [(\partial V / \partial T)_{P,X}] dP$$

Integrando:

$$\int_{(T_r, P_r; T, P)} dH = H_{T,P} - H^0_{T_r, P_r} = \int_{(T_r, T)} C_p dT + \int_{(P_r, P)} [V - T(\partial V/\partial T)_{P,X}] dP$$

$$\int_{(T_r, P_r; T, P)} dS = S_{T,P} - S^0_{T_r, P_r} = \int_{(T_r, T)} (C_p/T) dT - \int_{(P_r, P)} (\partial V/\partial T)_{P,X} dP$$

Quindi:

$$H_{T,P} = H^0_{T_r, P_r} + \int_{(T_r, T)} C_p dT + \int_{(P_r, P)} [V - T(\partial V/\partial T)_{P,X}] dP$$

$$S_{T,P} = S^0_{T_r, P_r} + \int_{(T_r, T)} (C_p/T) dT - \int_{(P_r, P)} (\partial V/\partial T)_{P,X} dP$$

Volendo esplicitare i termini integrali in dT, possiamo esprimere C_p attraverso un'espansione polinomiale di tipo Haas-Fisher (a cinque coefficienti), i.e. :

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^{-1/2}$$

Per cui:

$$\int_{(T_r, T)} C_p dT = a(T - T_r) + b/2 (T^2 - T_r^2) - c(T^{-1} - T_r^{-1}) + d/3 (T^3 - T_r^3) + 2e (T^{1/2} - T_r^{1/2})$$

$$\int_{(T_r, T)} (C_p/T) dT = a \ln(T/T_r) + b(T - T_r) - c/2 (T^{-2} - T_r^{-2}) + d/2 (T^2 - T_r^2) - 2e(T^{1/2} - T_r^{1/2})$$

I contributi su P all'entropia e all'entalpia delle fasi coinvolte nel processo di reazione all'equilibrio, invece, vengono calcolati a partire dalla loro espansione termica isobara e dalla loro compressibilità di volume isoterma, i.e.:

$$\alpha_V = 1/V (\partial V/\partial T)_{P,X}$$

$$\beta_V = -1/V (\partial V/\partial P)_{T,X}$$

L'energia libera di Gibbs della fase pura a qualsiasi condizioni di P e T è, infine, data da:

$$G_{T,P} = H_{T,P} - TS_{T,P} = H^0_{T_r, P_r} - TS^0_{T_r, P_r} + \int_{T_r}^T C_p dT - \int_{T_r}^T \frac{C_p}{T} dT + \int_{P_r}^P V dP$$

L'ultimo termine a secondo membro rappresenta il cosiddetto "integrale VdP" ed esprime il contributo degli effetti di pressione all'energia libera di Gibbs della fase. Ovviamente, se l'equilibrio di fase univariante si instaura in condizioni di alta P e T (come nel caso dei principali equilibri di interesse geofisico), il contributo di questo integrale può essere assai rilevante. Per calcolare l'integrale VdP è possibile adottare la seguente procedura (Ganguly, 2009). Innanzitutto si scinde l'integrale VdP,

definito da una pressione ambientale P_r (limite inferiore di integrazione) a una pressione d'interesse P' (limite superiore di integrazione), in due contributi, i.e.:

$$\int_{P_r}^{P'} V dP = \int_{P_r V(P_r)}^{P' V(P')} d(PV) - \int_{V_r}^{V'} P dV = [P'V(P') - P_r V(P_r)] - \int_{V_r}^{V'} P dV$$

Ricordando l'espressione dell'equazione di stato isoterma Birch-Murnaghan di terzo ordine (BM3-EOS), i.e.:

$$P(V) = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}$$

espandendo in serie di Taylor il secondo membro di questa equazione in potenze di V/V_0 ed integrando membro a membro, si ottiene:

$$\int_{V_r}^{V'} P dV = \frac{9}{4} K_0 V_0^{5/3} \left[\frac{1}{V^{2/3}} - \frac{1}{2V^{4/3}} \right]_{V_r}^{V'} + \frac{9}{16} K_0 (K'_0 - 4) \left[\frac{1}{V^2} + \frac{3}{2V_0^{2/3} V^{4/3}} - \frac{1}{3V_0^{4/3} V^{2/3}} \right]_{V_r}^{V'}$$

dove:

K_0 = bulk modulus a $P=0$.

K'_0 = derivata isoterma del bulk modulus rispetto a P (calcolata a $P=0$).

V_0 = volume molare della fase a $P=0$.

V = volume molare della fase a P e T d'interesse.

Andando a sostituire, si ottiene l'integrale VdP . L'effetto di T sul volume molare della fase viene stimato a partire dai valori di espansione termica. Esprimendo i dati di espansione termica con una funzione polinomiale di tipo:

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^{-1} + \alpha_3 T^{-2} + \alpha_4 T^{-3}$$

il volume molare della fase può essere espresso in funzione di T (a P nota) attraverso la relazione:

$$V_T = V_0 \left[\exp \int_{T_r}^{T'} \alpha(P_0, T) dT \right]$$

Giunti a questo punto, abbiamo definito tutte le grandezze termodinamiche in grado di definire i valori molari di energia libera di Gibbs di tutte le fasi (pure) coinvolte nel processo di reazione a qualsiasi condizione di P e T . Minimizzando il ΔG di reazione ad una data P , è possibile ricavare il valore della T di equilibrio a quella data P (e viceversa). Infatti, poiché:

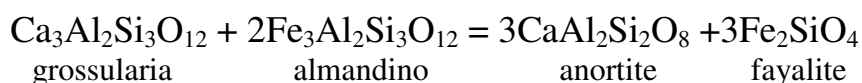
$$\Delta G_{T,P,reak} = \sum v_i G_{T,P,prodotti} - \sum v_i G_{T,P,reagenti}$$

Se $\Delta G_{T,P,reak} < 0$, la reazione avviene spontaneamente e a quelle condizioni P-T sono stabili i prodotti; se $\Delta G_{T,P,reak} > 0$, la reazione non è spontanea e a quelle condizioni P-T siamo nel campo di stabilità dei reagenti; se $\Delta G_{T,P,reak} = 0$, ci troviamo esattamente nella condizioni P-T di equilibrio univariante.

Il programma GAUPVREAZ.FOR (Ottonello, *unpublished*) permette di calcolare, noti i valori di $\Delta H_{P,T,reak}$, $\Delta S_{P,T,reak}$ e $\Delta V_{P,T,reak}$ (ricavati tramite calcolo integrale mediante l'utilizzo di funzioni gaussiane) e imponendo un valore di $P_{equilibrio}$ (in GPa), il valore di $T_{equilibrio}$ (in K) sulla curva univariante di reazione. I dati di *input* del programma sono rappresentati dai valori del volume molare di stato standard ($V_{298,15}^0$), dei coefficienti del calore specifico a P costante (i.e. $C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^{-1/2}$), dei coefficienti dell'espansione termica di volume (i.e. $\alpha_T = \alpha_0T + \alpha_1 + \alpha_2T^{-1} + \alpha_3T^{-2} + \alpha_4T^{-3}$), del *bulk modulus* (K_0 , in GPa) e delle sue derivate rispetto a P e T [i.e. $K' = (\partial K/\partial P)_T$ e $(\partial K/\partial T)_P$], per le varie fasi coinvolte nel processo di reazione. Se i dati termodinamici per le fasi in questione sono frammentari (caso comune soprattutto per quel che riguarda i dati di espansione termica e compressibilità), per ricavare con buona approssimazione i valori di $T_{equilibrio}$ e $P_{equilibrio}$ sulla curva univariante di reazione è possibile utilizzare una relazione semplificata che trascura i termini integrali su P, i.e.:

$$\Delta H_{Pr,T,reak} - T\Delta S_{Pr,T,reak} + (P - P_r)\Delta V_{Pr,T,reak}^0 = 0$$

Le curve univarianti di equilibrio calcolate con il procedimento appena descritto risultano in ottimo accordo con quelle ricavate da equilibri di fase sperimentali. Riportiamo, a titolo di esempio, i valori P-T di equilibrio calcolati per la reazione:



che, in pratica, coincidono quasi esattamente con quelli determinati sperimentalmente da Bohlen et al.(1983) ([vedi Fig.3](#)).

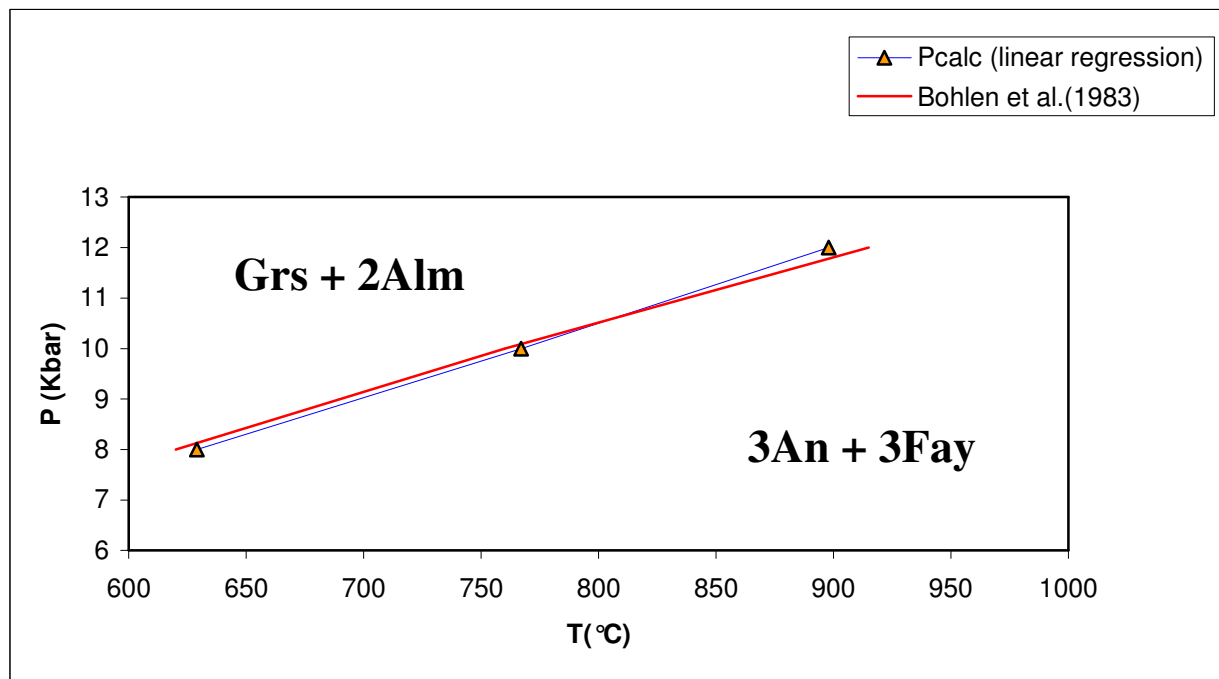
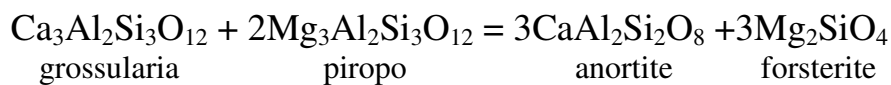


Fig. 3. $(dP/dT)_{\text{calc}}=0.0144 \text{ Kbar}/^{\circ}\text{C}$ vs $(dP/dT)_{\text{exp}}=0.0143 \text{ Kbar}/^{\circ}\text{C}$

Considerando, invece, la reazione tra *end-members* magnesiaci, i.e.:



si nota come l'equilibrio si sposti verso condizioni di P più elevata (vedi Fig. 4). Inoltre, sempre in Fig. 4, si vede come considerando miscele solide almandino-piropo e forsterite-fayalite (e aumentando, in questo modo, l'interesse geologico e la possibilità di applicazione petrologica degli equilibri di fase), le curve di equilibrio risultano *shiftate* verso l'alto a causa del fatto che la costante di equilibrio della reazione non è più unitaria (i.e. $\ln K_{P,T} = 0$), come nel caso di fasi pure, ma dà un contributo non trascurabile al valore di $\Delta G^0_{T,P,\text{reaz}}$; considerando, ad esempio, miscele solide $\text{Alm}_{50}\text{Pyp}_{50}$ e $\text{Fa}_{50}\text{Fo}_{50}$, si ha che:

$$\log K_{T,P} = \log \left[\frac{a_{\text{An}}^3 \cdot a_{\text{Fa}}^3}{a_{\text{Gross}} \cdot a_{\text{Alm}}^2 \cdot a_{\text{Pyp}}^2} \right] \cong -0.6$$

Occorre tenere presente, tuttavia, che per dare un corretto valore alla costante di equilibrio a T e P è necessaria un'accurata modellizzazione di quelle che sono le proprietà di miscela delle fasi coinvolte nel processo di reazione (i.e. granato, plagioclasio e olivina). Tutti gli equilibri di *net transfer* appena descritti possono essere utilizzati come geobarometri, in un opportuno *range* P-T di calibratura, in virtù dell'elevato valore di ΔV^0_{reaz} ad essi associato (rispettivamente $85.38 \text{ cm}^3/\text{mole}$ per $\text{Grs}+2\text{Alm}=3\text{An}+3\text{Fa}$ e $82.85 \text{ cm}^3/\text{mole}$ per $\text{Grs}+2\text{Pyp}=3\text{An}+3\text{Fo}$). Poiché, tuttavia, anche il valore di ΔH^0_{reaz} non è poi così basso (rispettivamente 32.8 kJ/mole per $\text{Grs}+2\text{Alm}=3\text{An}+3\text{Fa}$ e -11.0 kJ/mole per $\text{Grs}+2\text{Pyp}=3\text{An}+3\text{Fo}$), la curva di equilibrio mostra anche una certa dipendenza da T. Il geobarometro può essere

applicato a rocce femiche o ultrafemiche a granato-olivina-plagioclasio [e.g. metagabbri olivini a granato (Bohlen et al.,1983)].

Le reazioni solido-solido, per poter essere applicate a fini geotermobarometrici, hanno bisogno di analisi chimiche e calcoli termodinamici per tenere nella dovuta considerazione gli effetti dovuti a eventuali componenti aggiuntivi presenti all'interno delle fasi del sistema. La presenza di tali componenti, modificando il calcolo della costante di equilibrio della reazione e la varianza stessa del sistema, può portare a variazioni, anche drammatiche, nella stabilità delle fasi e spostare sensibilmente gli equilibri (*displaced equilibria*): ad esempio, nella reazione considerata precedentemente (i.e. $\text{Grs}+2\text{Alm}=3\text{An}+3\text{Fa}$), l'aggiunta di un componente magnesiacco al sistema ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ o Mg_2SiO_4), oltre a rendere il sistema bivalente, sposta la curva di equilibrio ed espande il campo di stabilità dei reagenti verso condizioni di P più elevate (vedi curva tratteggiata in Fig.4). Il contributo dei componenti aggiuntivi, per quanto bassa possa essere la loro concentrazione nel sistema, non può, quindi, essere assolutamente trascurato. Da questo punto di vista, le analisi composizionali effettuate in microsonda elettronica possono nascondere delle insidie: alcuni minerali (quali talco, flogopite o tremolite), infatti, sono caratterizzate da estese possibilità di vicarianze o sostituzioni che spesso non vengono messe in evidenza con le comuni analisi e che necessitano dell'utilizzo di strumenti analitici più sofisticati (e.g. sostituzione dei gruppi ossidrilici OH da parte di anioni F). Tali sostituzioni possono influenzare sensibilmente il campo di stabilità delle fasi. Un altro problema può essere costituito dall'eventualità (tutt'altro che remota) che alcuni minerali (quali calcite, feldspati, magnetite, etc.), che apparentemente mostrano una composizione vicina a quella di un termine puro, rappresentino in realtà il prodotto di un *reset* composizionale retrogrado di miscele solide di più alta T: in questo caso, le condizioni P-T ricostruite dall'equilibrio di *net transfer* non rappresentano, ovviamente, quelle reali. In definitiva, gli effetti del chimismo delle fasi sulla geotermobarometria di reazioni solido-solido sono di fondamentale importanza. Non sempre, tuttavia, questo è uno svantaggio. Se la presenza di componenti aggiuntivi viene correttamente valutata e le proprietà di *mixing* delle fasi compiutamente modellizzate, la presenza di miscele solide in luogo di fasi pure negli equilibri di fase generalmente espande il campo di stabilità delle fasi verso regioni P-T d'interesse geologico, oltre a permettere l'applicazione delle stime geotermobarometriche ad una più vasta gamma di rocce (le cui paragenesi saranno definite, verosimilmente, da miscele solide più che da fasi pure).

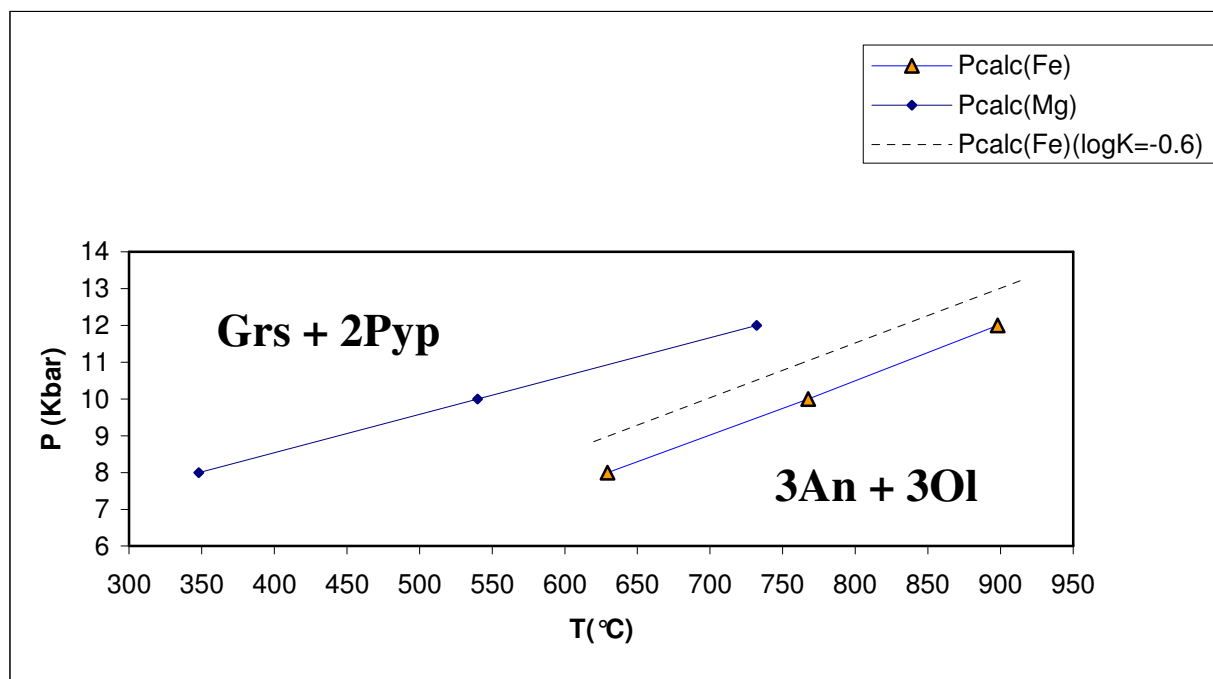


Fig. 4. $(dP/dT)_{\text{calc}}=0.0105$ Kbar/°C per $\text{Grs}+2\text{Pyp}=3\text{An}+3\text{Ol}$

Limiti e condizioni di applicabilità dei geotermobarometri

La scelta del geotermobarometro da applicare ad una determinata paragenesi metamorfica per la stima delle sue condizioni ultime di riequilibrio è legata a tutta una serie di controlli preliminari.

Innanzitutto ci si deve chiedere quanto il geotermobarometro sia calibrato nel sistema d'interesse. La storia delle relazioni di stabilità dei polimorfi dell' Al_2SiO_5 dovrebbe rappresentare un esempio significativo circa la cautela da utilizzare a riguardo. Per tarare sperimentalmente un geotermobarometro nelle condizioni d'interesse è necessario svolgere alcune operazioni di fondamentale importanza: la completa caratterizzazione dei prodotti di reazione, l'accertamento del senso di avanzamento della reazione considerata, l'effettuazione di un accurato *reversal* degli esperimenti (attraverso cui riprodurre l'equilibrio di fase in senso inverso, cioè a partire dai prodotti). La naturale conseguenza dell'accurata calibratura di un geotermobarometro è la sua applicazione esclusiva al range P-T per il quale è stato definito. Estrapolazioni a condizioni P-T poste al di fuori del campo di taratura del geotermobarometro vanno evitate: se, infatti, il margine di errore del *reversal* di un equilibrio di fase sperimentale è ampio, la curva di equilibrio univariante che separa il campo di stabilità dei reagenti da quello dei prodotti può essere caratterizzata da valori di pendenza dP/dT (*Clapeyron slope*) estremamente variabili; tale variabilità può condizionare anche in maniera drammatica la stima termobarometrica (vedi Fig.5). Ecco quindi che i più importanti geotermometri di scambio intercrystalino (come granato-clinopirosseno, granato-biotite, granato-cordierite) si applicano bene a rocce di alto grado ($T > 800-900^\circ\text{C}$), ma la loro estrapolazione a rocce cristalline di basso grado metamorfico appare in molti casi ingiustificata. Avere a disposizione un *constraint* sul valore di pendenza di una curva univariante di equilibrio può essere

importante per aumentare l'affidabilità di un'estrapolazione termobarometrica: da questo punto di vista, il calcolo *ab-initio* dei valori di ΔH^0 , ΔS^0 , ΔV^0 e ΔG^0 di reazione (attraverso cui ricavare la pendenza dP/dT) può rappresentare uno straordinario strumento di indagine, oltre che di controllo dei dati sperimentali. Le condizioni di calibratura sono, in genere, più alte rispetto alle condizioni metamorfiche di riequilibrio indagate; nonostante ciò, con le dovute cautele e grazie soprattutto al proliferare degli studi sperimentali sugli equilibri di fase effettuati in una vasta gamma di valori P-T, l'applicazione termobarometrica è oggi possibile praticamente in tutte le condizioni.

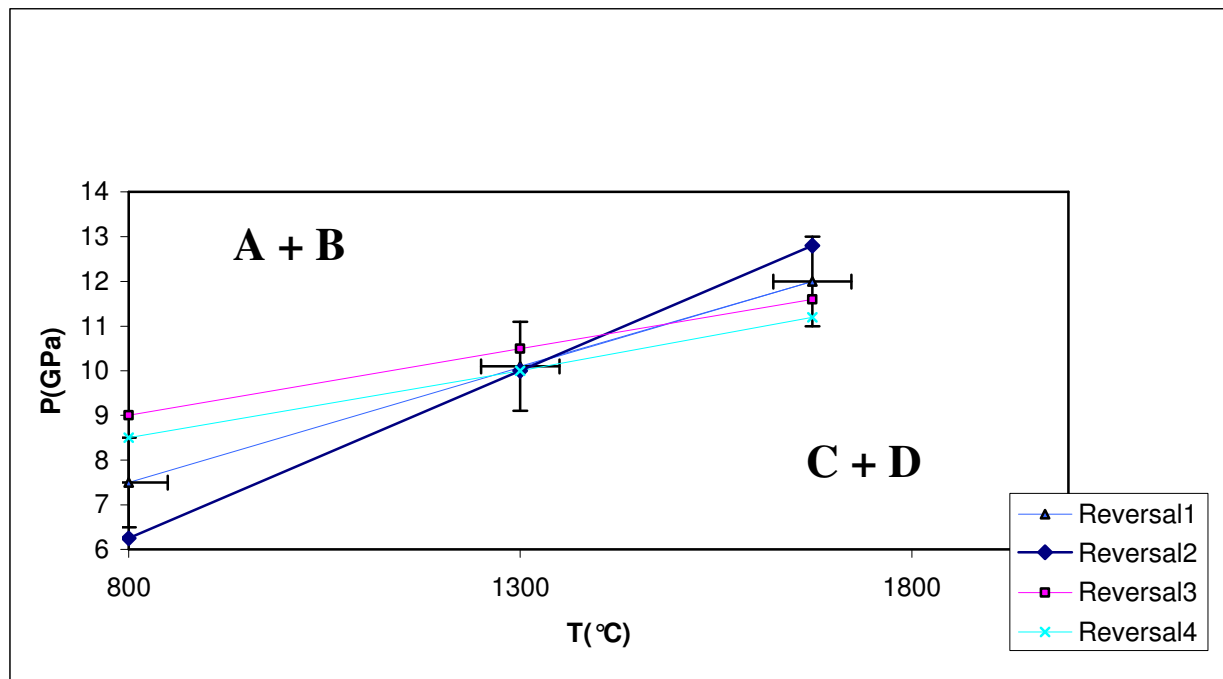


Fig. 5

In secondo luogo ci si deve interrogare su quanto il sistema sia sensibile, nelle condizioni d'interesse, a variazioni di T e P. E' ovvio, per esempio, che in rocce riequilibrate a $T < 800^\circ\text{C}$, la scelta di utilizzare il geotermometro di *solvus* dei pirosseni (diopside-enstatite) non sia la migliore, a causa della particolare conformazione del campo di *solvus* a queste T (caratterizzato, in uno spazio T-X, da bracci estremamente ripidi) e del fatto che anche piccoli errori nella determinazione analitica della composizione delle fasi possono indurre a grossi errori nella deduzione delle T di equilibrio (vedi Fig. 6). Anche gli effetti di P sullo stato di disordine interno di una fase cristallina possono essere tutt'altro che trascurabili e influenzare pesantemente le proprietà di volume della fase (alterando il valore del ΔG^0 di reazione e della costante distributiva dello scambio intracristallino e modificando, di conseguenza, la stima termometrica).

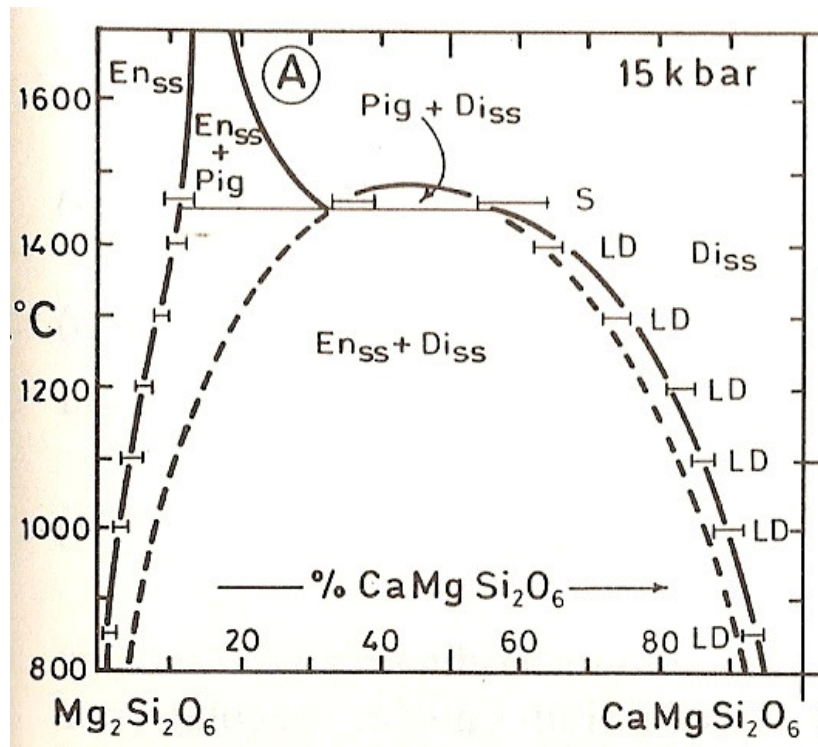
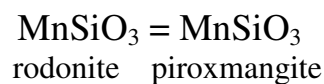


Fig. 6

In terzo luogo ci si deve chiedere quanto il sistema considerato sia sensibile a variazioni di chimismo nelle fasi. L'aggiunta di nuove componenti alle fasi del sistema può, infatti, modificarne in maniera sensibile le proprietà di *mixing* e determinare, di conseguenza, variazioni non trascurabili della costante di equilibrio. A questo riguardo si possono fare due esempi significativi: il primo è relativo al geotermometro granato-clinopirosseno, per il quale l'effetto conseguente all'aggiunta di componente grossularitico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) nel granato e di componente jadeitico ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) nel clinopirosseno si ripercuote sulla determinazione dei valori di attività dei componenti in miscela e, quindi, della costante di equilibrio. Il secondo, riportato da Essene (1982), è relativo alla reazione:



caratterizzata da un valore di ΔV^0 molto basso ($\approx 0.2 \text{ cm}^3/\text{mole}$). Questo, in base alla relazione precedentemente vista:

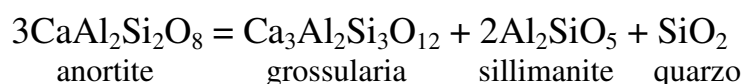
$$(\partial \ln K / \partial P)_{T,X} = -[\partial(\Delta G^0_{\text{reaz}} / RT) / \partial P]_{T,X} = -\Delta V^0 / RT$$

significa che bastano piccole imperfezioni nella determinazione della costante di equilibrio (K) (i.e. dei valori di attività dei componenti nelle fasi) per generare ampi margini di errore nella stima, a T fissata, della P di riequilibrio della coppia rodonite-piroxmangite. E variazioni nella determinazione di K possono essere per l'appunto indotte dalla presenza di componenti aggiuntivi all'interno delle fasi del

sistema (ad esempio, Ca^{2+} in vicinanza di Mn^{2+}). Un discorso analogo va fatto per la potenziale applicazione di reazioni geotermometriche che presentano un valore di ΔS^0 (e, quindi, di ΔH^0) troppo basso. Come regola pratica possiamo dire che reazioni con un $\Delta S^0 < 4 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$ e un $\Delta H^0 < 1 \text{ KJ/mole}$ non andrebbero mai utilizzate come geotermometri, mentre reazioni con un $\Delta V^0 < 2 \text{ cm}^3/\text{mole}$ non andrebbero mai utilizzate come geobarometri.

Un altro elemento da considerare nell'applicazione dei geotermobarometri è lo stato strutturale (i.e. il grado di disordine interno) delle fasi coinvolte nel processo di reazione. E' ovvio, innanzitutto, che le fasi mineralogiche sintetiche utilizzate nelle reazioni standard di riferimento devono avere la stessa composizione, nonché la stessa struttura, dei minerali metamorfici oggetto dell'indagine termobarometrica. Per questo motivo, gli esperimenti effettuati sulla stabilità della cordierite non possono, ad esempio, essere applicati alle cordieriti naturali presenti all'interno di rocce metamorfiche. Bisogna inoltre considerare il fatto che lo stato strutturale delle fasi metamorfiche può variare durante l'evoluzione termica e il raffreddamento della roccia. E' questo il caso, ad esempio, dei feldspati, che, in rocce metamorfiche di medio-basso grado (500-600°C), possono resettare il proprio stato di disordine interno passando da forme disordinate (es. sanidino) a forme parzialmente o totalmente ordinate (rispettivamente, ortoclasio e microclino). Teoricamente ad ogni grado di disordine interno delle fasi dovrebbe corrispondere un'applicazione termobarometrica; si capisce bene, quindi, come spesso sia necessario effettuare delle semplificazioni a riguardo.

Se i componenti cristallini si trovano in condizioni di elevata diluizione (i.e. bassa concentrazione) nelle fasi coinvolte nel processo di reazione termobarometrica, si possono compiere errori sensibili nella stima delle condizioni P-T di riequilibrio della paragenesi. Per esempio, il geotermobarometro granato-sillimanite-quarzo-plagioclasio, definito dalla reazione:



viene comunemente applicato a granati con solo il 5% (in moli) di grossularia. Il valore di attività del componente calcico nel granato è, quindi, soggetto ad errori analitici che comportano consistenti variazioni nel valore della costante di equilibrio (o della costante distributiva se adottiamo modelli di miscela solida ideale per le fasi coinvolte nel processo di reazione solido-solido). Inoltre, la modellizzazione delle proprietà di *mixing* del componente calcico nella fase granato può non essere ottimale in condizioni di estrema diluizione.

Un altro fattore da prendere in considerazione per la sua influenza sulle stime geotermobarometriche è la possibile ristrutturazione composizionale delle fasi (*chemical reset*), dovuta a processi secondari di retrocessione metamorfica. L'individuazione di tale effetto attraverso una semplice analisi microstrutturale della paragenesi (ottenuta, ad esempio, tramite l'individuazione di tessiture pre-, sin- o post-cinematiche, rispetto ad un certo evento deformativo, in sezione sottile) non

sempre è possibile e, comunque, non è sufficiente. I processi di diffusione elementare tra le fasi, che possono condurre ad una loro totale o parziale riomogeneizzazione composizionale in condizioni retrograde, possono, infatti, avvenire anche senza ricristallizzazione della roccia. Ci sono, tuttavia, altri indizi che possono far sorgere il sospetto di un *reset* composizionale. Il più importante di questi è rappresentato dalla stessa analisi dei valori P-T ottenuti attraverso l'applicazione geotermobarometrica: se questi sono troppo bassi, è probabile che le fasi si siano riomogeneizzate. L'affidabilità della stima geotermobarometrica è, in questo caso, bassa. Altri mezzi di riconoscimento sono rappresentati, sul terreno, dalla descrizione del sito di campionamento (es. presenza di *shear zones* tardive, etc.) e, in sezione sottile, dalla crescita di fasi retrograde su strutture preesistenti. La geotermometria di scambio ionico (intercristallino o intracristallino) è, come abbiamo detto, legata a processi di reazione caratterizzati da alti valori di ΔH^0 e da bassi valori di ΔV^0 ; questo fatto la rende particolarmente esposta a fenomeni di *chemical resetting* che possono avvenire senza variazioni volumetriche legate a processi di ricristallizzazione della roccia. Poiché, poi, le distanze di diffusione intercristallina sono di circa quattro ordini di grandezza superiori a quelle di diffusione intracristallina (ordine dei mm vs ordine degli Å), i geotermometri di scambio intercristallino saranno meno soggetti dei geotermometri di scambio intracristallino a processi di ristrutturazione composizionale delle fasi e, quindi, più affidabili in questo senso. Dal punto di vista della cinetica di reazione, invece, accade esattamente il contrario, nel senso che gli effetti della cinetica sui processi di distribuzione intracristallina sono meno marcati di quelli sui processi di distribuzione intercristallina, a causa dei ridotti tragitti elementari: ecco, perché, a parità di condizioni, le T registrate dai termometri di scambio intracristallino (più esposti ad effetti di *resetting* composizionale) sono solitamente inferiori rispetto a quelle dei termometri di scambio intercristallino. In generale, per ovviare agli effetti di *resetting* composizionale, le fasi mineralogiche più utilizzate nei geotermometri di scambio ionico sono quelle più "refrattarie" ai processi di riequilibrio metamorfica retrograda (quali, prima fra tutte, il granato). I fattori che limitano l'utilizzo dei geotermobarometri sono, quindi, molteplici e di diversa natura. Nessuno, tuttavia, è probabilmente più importante dell'effetto della cinetica di diffusione sugli scambi ionici tra fasi cristalline. Tale effetto richiede pertanto un approfondimento specifico.

Effetti della cinetica di reazione sulla geotermometria di scambio ionico

L'analisi degli aspetti cinetici delle reazioni di scambio ionico tra fasi mineralogiche è allo stesso tempo complessa e affascinante: complessa, poiché la modellizzazione dei processi di diffusione (o interdiffusione) tra fasi mineralogiche richiede l'utilizzo di equazioni matematiche non sempre così immediate; affascinante, poiché i formalismi matematici non sono mai fini a se stessi, ma trovano una loro diretta applicazione nella ricostruzione dell'evoluzione termica di una roccia. La trattazione degli effetti della cinetica di reazione sulla geotermometria di scambio ionico ha, pertanto, una spiccata (e irrinunciabile) matrice matematica, ma, allo stesso tempo, una straordinaria potenzialità di applicazione petrologica.

Da un punto di vista puramente termodinamico, i valori P-T dedotti a partire da una determinata coppia termobarometrica rappresentano la condizione di equilibrio ultimo a cui la coppia è pervenuta. La costante distributiva K_D del processo di scambio ionico dovrebbe essere valida a tali condizioni di P e T su tutte le porzioni delle fasi cristalline all'equilibrio; in termini cinetici, ciò equivarrebbe a dire che la diffusività ionica del processo di scambio è estremamente elevata o, comunque, sufficientemente elevata da garantire la completa omogeneizzazione composizionale delle fasi. Se due fasi α e β all'equilibrio sono omogenee, le concentrazioni dei componenti A e B all'interno delle fasi (i.e. $X_{A,\alpha}$ e $X_{B,\beta}$) non variano man mano che ci si sposta dall'interfaccia (*rim*) al nucleo (*core*) dei granuli (vedi caso A di Fig. 7): in questo caso, si può parlare di fasi "geotermometricamente ideali", in quanto la cinetica del processo diffusivo non gioca alcun ruolo nella determinazione della costante distributiva della reazione di scambio intercristallino. Nel caso, invece, in cui la cinetica di diffusione non è sufficientemente elevata rispetto alla velocità di raffreddamento del sistema, le fasi possono non raggiungere una condizione di equilibrio termodinamico in tutte le loro porzioni e sviluppare zonazioni di natura composizionale: in questo caso, si generano perturbazioni nei profili di concentrazione all'interfaccia tra le fasi e gradienti ad andamento iperbolico nei valori di $X_{A,\alpha}$ e $X_{B,\beta}$ (vedi caso B di Fig. 7). Ovviamente, l'applicazione di una data funzione geotermometrica in un punto piuttosto che in un altro di una fase zonata, porterà necessariamente a valori di T contrastanti ("caso non-ideale").

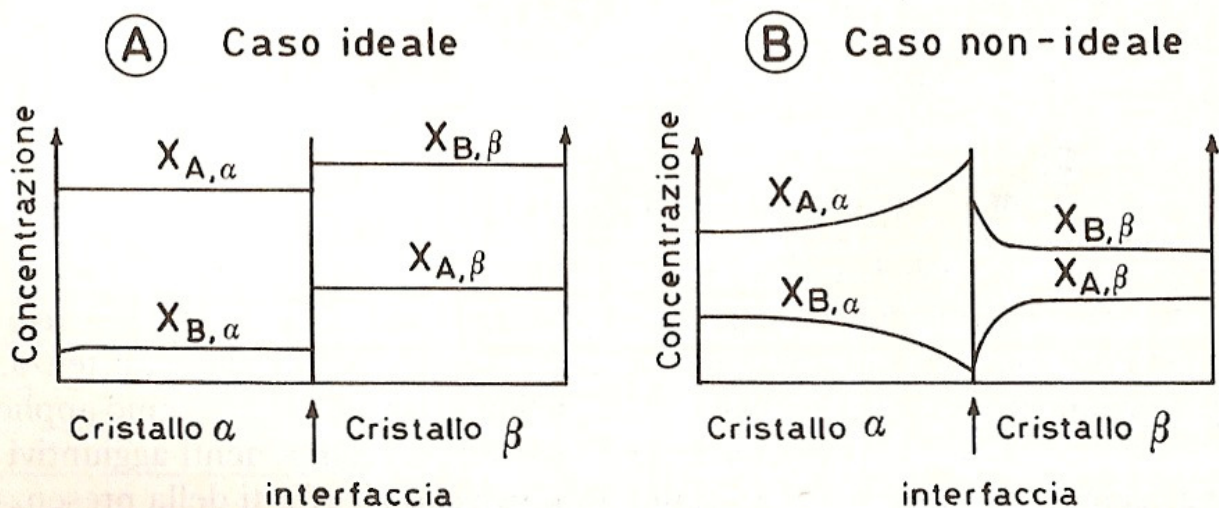


Fig. 7

La valutazione degli effetti della cinetica di diffusione sulla termometria di scambio ionico tra fasi silicatiche definisce una branca della geotermobarometria nota complessivamente con il termine di *geospeedometry* (Lasaga, 1983).

La diffusività ionica varia esponenzialmente con T secondo la relazione:

$$D_{(T)} = A \exp(-E_a/RT)$$

Dove :

A = termine pre-esponenziale (costante su T)

E_a = energia di attivazione del processo diffusivo

La diffusività al tempo (t) può essere messa in relazione alla diffusività iniziale al tempo (t_0), associando al tempo t una temperatura $T(t)$ e al tempo t_0 una temperatura $T^0(t_0)$, i.e.:

$$D_{(t)} = D_{(t_0)}^0 \exp(E_a/R[1/T(t) - 1/T^0(t_0)])$$

Assumendo un decremento lineare della T nel tempo, i.e.:

$$T(t) \approx T^0(t_0) - vt$$

Con:

v = velocità di raffreddamento del sistema (in °C/anno)

La relazione precedente si riduce a:

$$D_{(t)} = D_{(t_0)}^0 \exp(-\gamma t)$$

Dove:

$$\gamma = E_a v / R [T^0(t_0)]^2$$

Il parametro γ è di fondamentale importanza per definire l'intervallo di tempo (t') entro cui avvengono e si concludono gli scambi elementari tra le fasi del sistema, a partire dal tempo iniziale t_0 (in cui la temperatura è uguale a T^0), per arrivare fino al tempo finale t (e alla temperatura T). Infatti:

$$t' = 1/\gamma [1 - \exp(-\gamma t)] < 1/\gamma$$

Se, ad esempio, $E_a=50$ Kcal/mole, $v=2^\circ\text{C}/10^6$ anni e $T^0(t_0)=1000\text{K}(\cong 727^\circ\text{C})$, poiché risulta $\gamma=0.05 \cdot 10^{-6}$ anni⁻¹, gli scambi si concluderanno entro un tempo $t' < 2 \cdot 10^5$ anni.

Considerando l'effetto di T sulla costante distributiva, in caso di fasi ideali K_D e K coincideranno tra loro (visto che $K_\gamma=1$) e si potrà scrivere che:

$$K_D = K_{D0} \exp[\Delta H^0/R(1/T - 1/T^0)]$$

Dove:

K_{D0} = costante distributiva nella condizione iniziale (t_0 ; T^0)

ΔH^0 = entalpia molare della reazione termometrica allo stato standard

Analogamente a quanto fatto con $D_{(t)}$, è possibile definire K_D in funzione del tempo t , nel modo seguente:

$$K_{D(t)} = K_{D(t_0)} \exp(-\varepsilon' t)$$

Dove:

$$\varepsilon' = \Delta H^0 \nu / R [T^0(t_0)]^2$$

Il parametro ε' è necessario per definire un altro parametro cinetico di fondamentale importanza: il parametro ε . Ammettendo, infatti, che la concentrazione molare del componente A nella fase α all'interfaccia con una fase β al tempo t obbedisca alla legge (Lasaga, 1979):

$$X_{A,\alpha,t} = X_{A,\alpha}^0 \exp(-\varepsilon' t)$$

E applicando le leggi di Fick sui flussi diffusivi all'interfaccia, i.e.:

$$-D_{\alpha,t}(\partial X_{A,\alpha} / \partial \chi) = -D_{\beta,t}(\partial X_{A,\beta} / \partial \chi)$$

$$-D_{\alpha,t}(\partial X_{B,\alpha} / \partial \chi) = -D_{\beta,t}(\partial X_{B,\beta} / \partial \chi)$$

Dove:

χ = distanza frazionaria dall'interfaccia tra i granuli (con valori variabili da 0.0 al bordo, fino a 1.0 al nucleo)

$D_{\alpha,t}$ e $D_{\beta,t}$ = coefficienti di interdiffusione dei componenti elementari A e B nelle fasi α e β al tempo t

Si ha una relazione ben precisa tra ε' ed ε , i.e.:

$$\varepsilon = \varepsilon' (D_{\beta}^0 / D_{\alpha}^0)^{1/2} / (D_{\beta}^0 / D_{\alpha}^0)^{1/2} (1 + X_{A,\alpha}^0 / X_{B,\alpha}^0) (X_{A,\alpha}^0 / X_{A,\beta}^0 + X_{A,\alpha}^0 / X_{B,\beta}^0)$$

Dove:

$X_{A,\alpha}^0$, $X_{B,\alpha}^0$, $X_{A,\beta}^0$, $X_{B,\beta}^0$ = concentrazioni molari dei componenti elementari A e B nelle fasi α e β inizialmente omogenee alla temperatura T^0 e la tempo t_0

D_{α}^0 e D_{β}^0 = coefficienti di interdiffusione nelle fasi α e β alla temperatura T^0

Se $D_{\beta}^0 \gg D_{\alpha}^0$ e $X_{B,\alpha}^0 > X_{A,\alpha}^0$, allora:

$$\varepsilon \approx \varepsilon'$$

E:

$$\varepsilon / \gamma \approx \Delta H^0 / E_a$$

Mentre se $D_{\beta}^0 < D_{\alpha}^0$ e $X_{B,\alpha}^0 > X_{A,\alpha}^0$, allora:

$$\varepsilon = \varepsilon' (D_{\beta}^0 / D_{\alpha}^0)^{1/2}$$

E:

$$\varepsilon/\gamma \approx \Delta H^0$$

L'analisi dei dati esistenti mostra che il rapporto ε/γ nelle principali fasi di interesse geotermometrico assume valori compresi tra 0.01 e 0.2. I valori più elevati corrispondono a minerali con bassa diffusività ionica, quelli più bassi a minerali con alta diffusività ionica.

Definendo, ora, il parametro:

$$\gamma = E_a v a^2 / D_{\alpha}^0 R [T^0(t_0)]^2$$

dove:

a = lunghezza del cristallo misurata perpendicolarmente all'interfaccia (in μm), si hanno a disposizione due parametri cinetici (ε/γ e γ) che ci permettono, attraverso i loro valori, di verificare l'attendibilità dei valori geotermometrici derivati in funzione della dimensione dei granuli cristallini (i.e. della distanza dall'interfaccia dei granuli) e della velocità di raffreddamento del sistema (reale o ipotizzata). Il parametro γ , inoltre, è importante per stabilire se i nuclei dei cristalli in via di riequilibratura hanno mantenuto o meno la composizione che avevano al momento iniziale della loro cristallizzazione (i.e. al tempo t_0 e alla temperatura T^0): calcoli pratici hanno dimostrato che ciò avviene generalmente se $\gamma > 10$. Gli effetti combinati di ε/γ e γ sulla cinetica di scambio di un minerale di una coppia geotermometrica sono visibili in Fig. 8. Per bassi valori di γ la composizione originaria del nucleo non viene preservata nemmeno in fasi dove la diffusione è lenta (elevati valori di ε/γ) (vedi caso A di Fig.8). Se γ supera un valore critico pari a 10, invece, il nucleo è in grado di preservare la composizione iniziale (sempre che la diffusione sia sufficientemente lenta), mentre i bordi del granulo possono non avere la stessa composizione (i.e. lo stesso valore di $X_{A,\alpha}$): si hanno, quindi, maggiori probabilità che i nuclei mostrino composizioni in disequilibrio con quelle, resettate in condizioni retrograde, dei bordi (vedi caso B di Fig. 8). A parità di γ , i profili di concentrazione risultano più o meno perturbati rispetto alla condizione iniziale in funzione della velocità di diffusione: se questa è alta [e.g. $\varepsilon/\gamma=0.01$ (basso)], maggiori saranno le probabilità di una completa riequilibratura della fase e maggiore sarà l'attendibilità della stima geotermometrica (vedi casi C e D di Fig.8); se questa è bassa [e.g. $\varepsilon/\gamma=0.15$ (alto)], maggiori saranno le probabilità di disomogeneità e zonature composizionali all'interno della fase e più incerta sarà la stima geotermometrica (vedi casi A e B di Fig. 8).

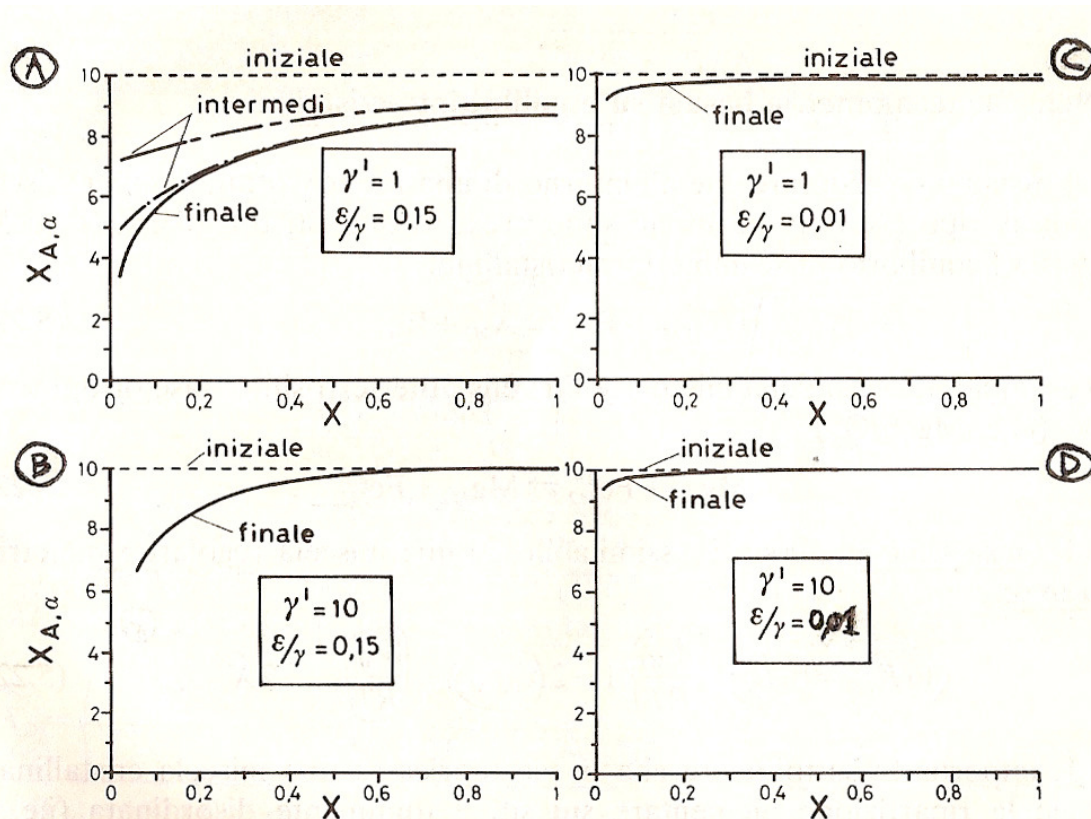


Fig. 8. I valori di X sull'asse delle ascisse esprimono la distanza frazionaria dal bordo del cristallo (i.e. $X=0.0$ al bordo, $X=1.0$ al nucleo)

Una verifica di massima dell'affidabilità di un calcolo geotermometrico può essere effettuata andando a controllare preventivamente i valori di T (iso- γ') che ci si aspetta che le diverse fasi mineralogiche (inizialmente omogenee) preservino come valori di equilibrio per una certa velocità di raffreddamento del sistema (vedi Fig. 9, con legenda); tali valori sono contenuti all'interno di estese tabulazioni [vedi, ad esempio, Lasaga(1983)]. Prendendo ad esempio il pirosseno, si ha che, per basse velocità di raffreddamento del sistema ($<10^\circ\text{C}/10^6$ anni), $\gamma'=10$ e $a=1\text{mm}$, temperature dell'ordine degli $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ possono essere considerate effettivamente come temperature congelate all'equilibrio (i.e. T di formazione o di ricristallizzazione), mentre la preservazione di T più elevate (i.e. $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$) richiederebbe velocità di raffreddamento del sistema molto elevate (e realizzabili solo in condizioni del tutto particolari) per prevenire l'alterazione dei profili di concentrazione della fase. I dati cinetici permettono, quindi, un controllo indiretto sulla bontà del calcolo geotermometrico effettuato (e sul reale raggiungimento delle condizioni di equilibrio da parte delle fasi utilizzate nel calcolo).

| ν ($^{\circ}\text{C}/10^6$ anni) | T ($^{\circ}\text{C}$) | | | |
|---------------------------------------|----------------------------|---------|------|---------|
| | Pirosseno | Granato | | Olivina |
| | | (a) | (b) | |
| 0,01 | 805 | 565 | 785 | — |
| 0,1 | 865 | 610 | 840 | — |
| 1 | 935 | 665 | 907 | 315 |
| 10,0 | 1010 | 720 | 980 | 370 |
| 100,0 | 1100 | 790 | 1050 | 430 |
| 1000,0 | 1200 | 860 | 1155 | 500 |
| 10000,0 | 1320 | 945 | 1260 | 585 |

Fig. 9. Per il granato, valori in (a) calcolati in base ai dati di diffusione di Lasaga et al.(1977), valori in (b) calcolati in base ai dati di diffusione di Elphick et al.(1981)

Applicazioni giacimentologiche della geotermobarometria: utilizzo del geotermometro "Ni-in-garnet" nella prospezione di giacimenti a diamante

Tenendo presente che, soltanto negli Stati Uniti, vengono spesi in media ogni anno circa 400 milioni di dollari nella ricerca e nello sfruttamento di giacimenti a diamante, appare ovvio come in un qualsiasi programma di prospezione mineraria il riconoscimento di rocce "sterili" (in senso giacimentologico) costituisca una fase prioritaria di fondamentale importanza. Il processo di *area selection* si avvale di tutta una serie di metodologie d'indagine di tipo diretto e indiretto, volte all'individuazione e alla caratterizzazione delle rocce che ospitano i potenziali giacimenti (*host-rocks*): kimberliti¹ e lamproiti². Tali metodologie vanno dal campionamento diretto (sempre accompagnato da un'analisi statistica dei dati) all'individuazione e al riconoscimento di anomalie geomagnetiche nella crosta.

Non sempre, tuttavia, l'utilizzo di questi metodi nell'identificazione di *targets* anti-economici dà la sicurezza che le rocce ospiti siano effettivamente sterili: localizzare una kimberlite e dire se essa sia diamantifera o meno sono, infatti, due cose ben distinte.

¹ Le kimberliti sono rocce magmatiche potassiche ultrabasiche, ricche in volatili, caratterizzate da una tessitura fortemente inequigranulare per la presenza di macrocristalli (i.e. xenocristalli e fenocristalli con dimensioni comprese tra 0.5÷10mm, costituiti essenzialmente da olivina, ilmenite, granato, Cr-diopside, cromite, flogopite, enstatite) in una matrice fine (costituita essenzialmente da olivina, flogopite, monticellite, perovskite, spinello, carbonati e serpentino) (Mitchell, 1986).

² Le lamproiti sono rocce magmatiche femiche ricche in K, Ba, Ti e Mg costituite da fenocristalli di flogopite, pirosseno, olivina e leucite immersi in una matrice fine costituita dagli stessi minerali più anfibolo (K-richterite), feldspati, apatite, perovskite, spinello, silicati di K-Zr (wadeite) e ossidi di K-Ba-Ti-Fe. Sono spesso ricche di xenoliti di mantello, mentre sono totalmente prive di plagioclasio, melilite, monticellite, granato e feldspatoidi (Shelley, 1996).

Per valutare effettivamente il potenziale di un giacimento a diamanti entrano in gioco, allora, la ricerca di minerali indicatori (*indicator minerals*) (quali granato, cromite, ilmenite, olivina, Cr-diopside, oltre, ovviamente, allo stesso diamante) nei camini kimberlitici e nei sedimenti fluviali e glaciali ad essi associati e il confronto della loro composizione in elementi maggiori e in tracce con quella dei macrocristalli (xenocristalli+fenocristalli) di kimberliti diamantifere che, in altre località del mondo, sono state sfruttate con successo. Ecco, quindi, che granati harzburgitici ricchi in Cr e bassi in Ca (i cosiddetti “G10”) sono molto ricercati come minerali indicatori, in quanto la loro composizione è vicina a quella di molti granati trovati sotto forma di inclusioni all’interno dei diamanti (vedi Fig. 10); ma anche ilmeniti alte in Mg e Ti (vedi Fig. 11) e cromiti alte in Cr e basse in Ti possono rappresentare utili (e ricercati) minerali indicatori e dare informazioni, ad esempio, sullo stato di ossidazione, alterazione e conservazione dei diamanti. Anche i criteri composizionali volti alla valutazione del potenziale di un giacimento diamantifero, tuttavia, possono essere ambigui: alcuni camini kimberlitici ad alto potenziale (quali Argyle in Australia) si sono dimostrati, ad esempio, molto poveri in “G10”, mentre altri camini praticamente sterili (quali Zero in Sud Africa, Sekameng in Lesotho e Bulja in Australia) contengono grandi quantità di “G10”. Allo stesso modo, cromiti “promettenti” dal punto di vista composizionale possono trovarsi anche all’interno di litotipi femici e ultrafemici a potenziale diamantifero pressoché nullo (komatiiti e basalti in sequenze di *greenstone*, peridotiti e gabbri ofiolitici, complessi cumulitici stratificati).

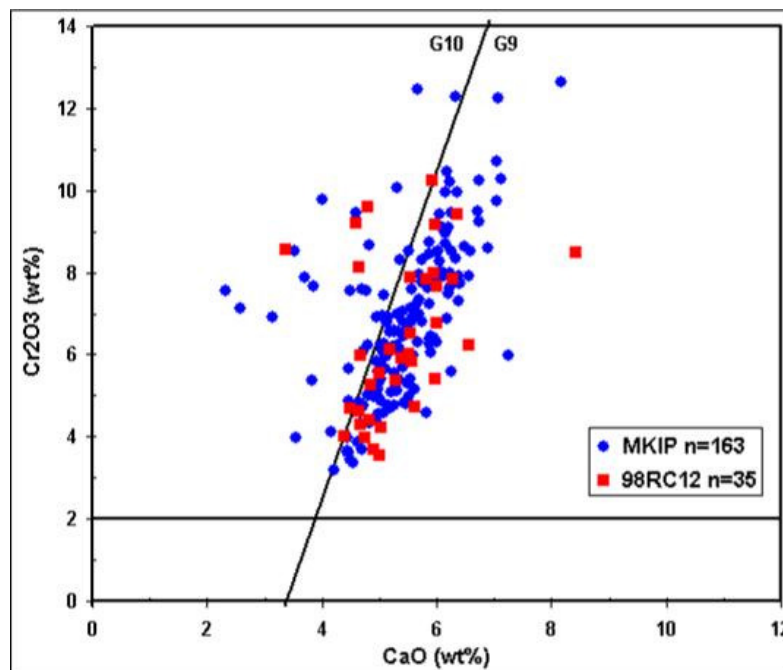


Fig. 10

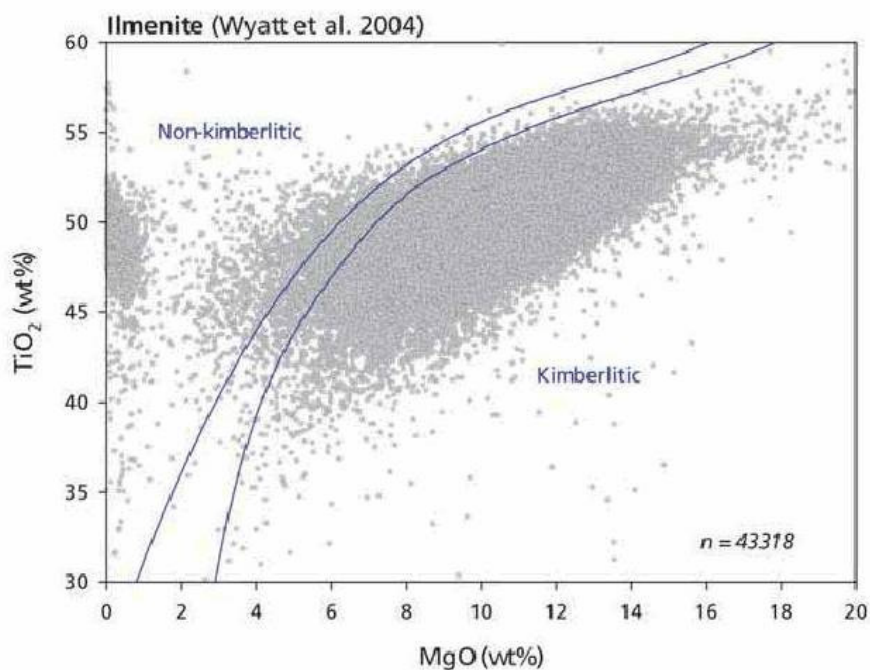


Fig. 11

In questo contesto complesso e variegato, le tecniche geotermobarometriche si inseriscono a supporto delle metodologie classiche d'indagine per la prospezione di giacimenti a diamante (*diamond exploration*). In particolare, il cosiddetto geotermometro "Ni-in-garnet" permette, a partire da accurate analisi della composizione in *trace elements* dei granati (attraverso cui il geotermometro viene calibrato) e da stime geobarometriche indipendenti, di definire e localizzare la cosiddetta "finestra dei diamanti" (*diamond window*), ossia un *range* cruciale di condizioni P-T in cui la probabilità di formazione dei diamanti si suppone massima. Visto che è ormai appurato che i diamanti si possono formare solo in condizioni di P-T elevata, le condizioni più favorevoli alla loro genesi possono essere visualizzate andando ad intersecare le geoterme vigenti a livello locale nella zona oggetto dello sfruttamento minerario con la curva di equilibrio univariante grafite↔diamante (vedi Fig. 12): in questo modo, la condizione di P che marca l'ingresso nella *diamond window* viene bloccata. Mentre la transizione grafite-diamante è stata oggetto di numerosi studi sperimentali ed è ormai stata caratterizzata compiutamente in un vasto *range* di condizioni P-T, la definizione delle geoterme in un determinato ambiente geodinamico dipende da tutta una serie di parametri di natura geofisica [flusso di calore nella litosfera (propagato dal sottostante mantello astenosferico o di natura radiogenica), spessore litosferico, conducibilità termica e diffusività, etc.] e può essere effettuata attraverso modellizzazioni inverse o direttamente attraverso l'analisi di xenoliti di mantello (sempre che lo stato di alterazione dei campioni lo permetta). Sebbene la genesi dei diamanti possa avvenire attraverso processi anche molto diversi tra loro, si ritiene che gran parte di essi si formi nel mantello litosferico al di sotto di spesse aree cratoniche e venga portata rapidamente in superficie da magmi kimberlitici sotto forma di xenocristalli³ (vedi Fig. 13). Aree caratterizzate da alti gradienti geotermici (i.e. da geoterme "calde" e "poco ripide", ossia con bassa

pendenza dP/dT) e da scarsi spessori litosferici, saranno quelle potenzialmente meno interessanti per la prospezione mineraria, semplicemente perché, in tali condizioni, la probabilità che un magma kimberlitico in risalita dalla base della litosfera riesca a inglobare materiale diamantifero saranno minori. Viceversa, più i gradienti sono bassi e “freddi” (i.e. ad alta pendenza dP/dT) e più la litosfera è spessa, più alto sarà il potenziale diamantifero dell’area indagata. Ecco perché, le kimberliti più economiche da sfruttare sono solitamente confinate in aree cratoniche.

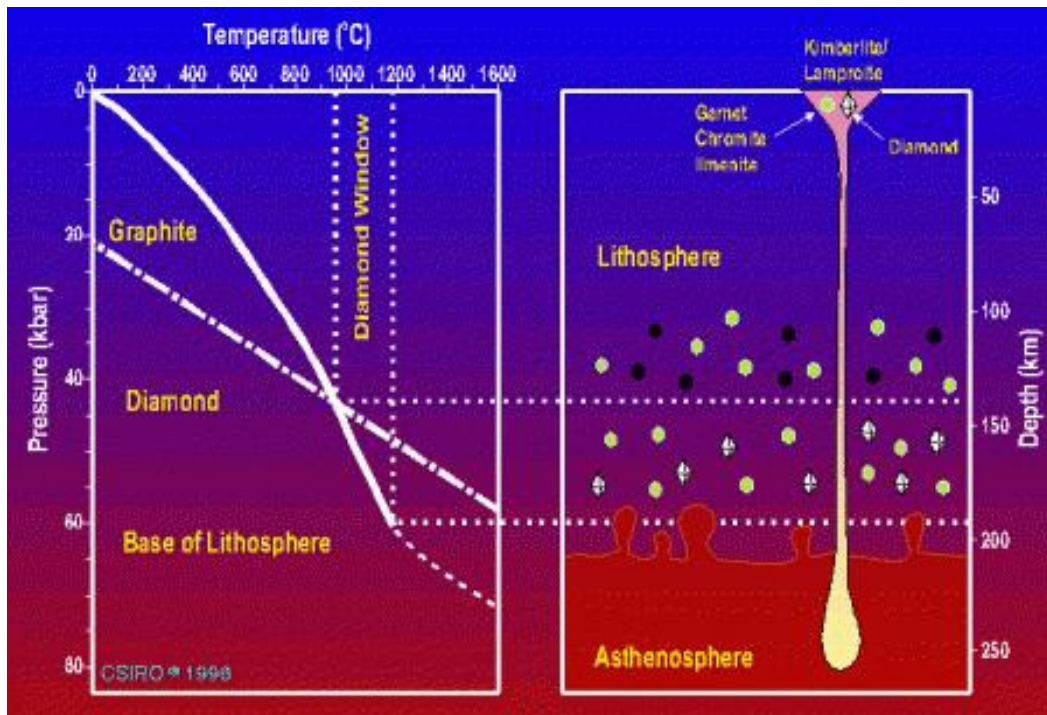
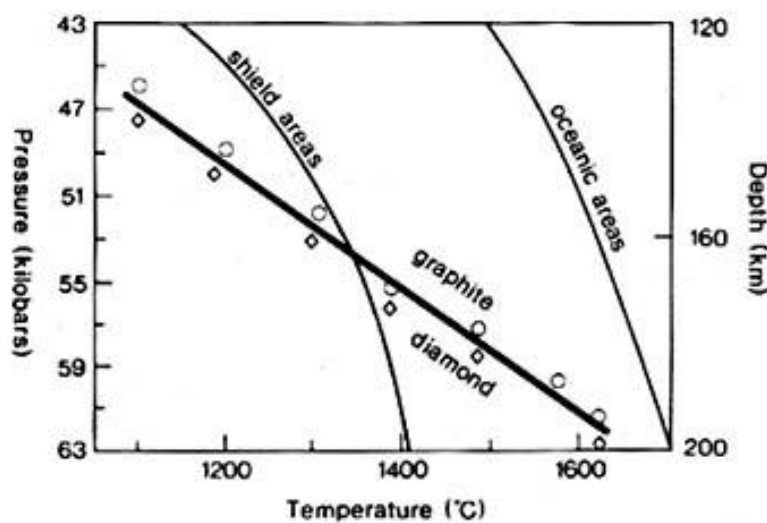


Fig. 12



³ I diamanti possono formarsi anche all’interno di rocce di ultra-alta pressione in zone di subduzione (ed essere portati in superficie da processi di riesumazione molto rapidi o da magmi provenienti dallo *slab*) oppure precipitare direttamente dal magma kimberlitico sotto forma di

fenocristalli (caso raro). Secondo alcuni, inoltre, la loro genesi potrebbe essere in alcuni casi astenosferica, e non litosferica come comunemente assunto.

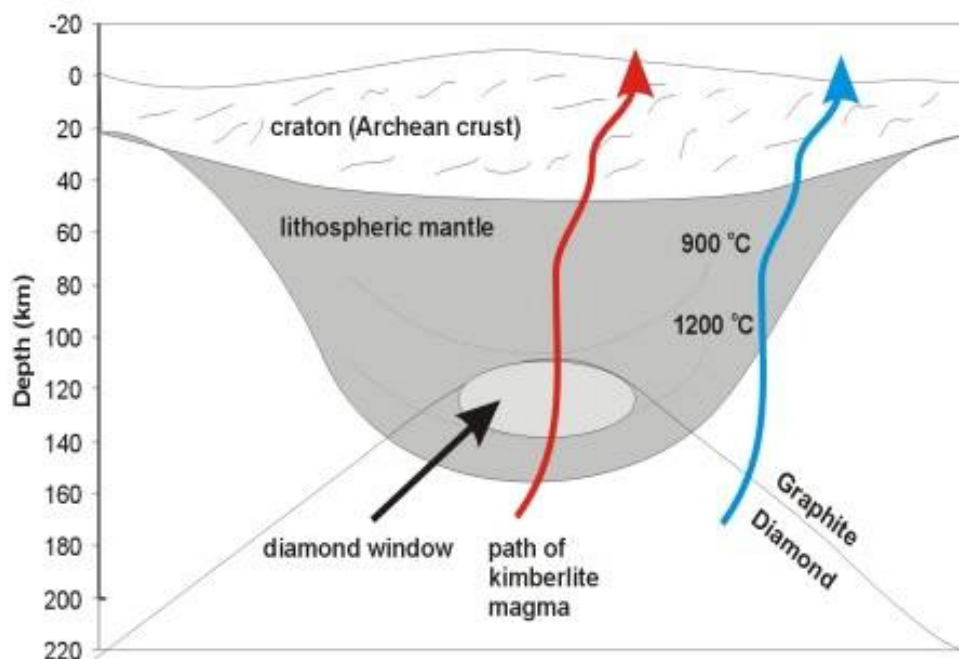


Fig. 13

Nella prospezione di giacimenti a diamanti l'individuazione del limite litosfera-astenosfera può essere importante quanto la caratterizzazione geotermica dell'area indagata: essa, infatti, viene utilizzata per definire il limite inferiore della *diamond window* (vedi Fig. 12). La base della litosfera può essere localizzata identificando in profondità un *boundary layer* in corrispondenza del quale le geoterme si inflettono, sia a causa della transizione da meccanismi di propagazione del calore per conduzione (meno efficienti) nella litosfera a meccanismi di propagazione del calore per convezione (più efficienti) nel mantello astenosferico, sia a causa della localizzazione essenzialmente crostale delle principali sorgenti di calore radiogenico. Oppure può essere identificata dal punto di vista geochimico distinguendo un mantello litosferico presumibilmente depleto in ambienti di scudo continentale tettonicamente stabili da un mantello astenosferico "fertile" in convenzione, attraverso la composizione in tracce di alcuni minerali indicatori. Plottando, ad esempio, il contenuto in Y (in ppm) dei granati contenuti all'interno di diversi litotipi di ambiente cratonico in funzione della loro T di riequilibrio in profondità (ottenuta mediante l'applicazione del geotermometro "Ni-in-garnet"), si può notare una netta separazione tra composizioni deplete (caratterizzate da concentrazioni di $Y < 10 \text{ ppm}$) a basse condizioni di T (o T_{Ni}) e composizioni "fertili" ($Y = 10 \div 100 \text{ ppm}$) caratteristiche, invece, di più elevate condizioni di T ($> 1000 - 1200^\circ\text{C}$) (vedi Fig. 14). La discontinuità che si osserva nei valori di $Y_{\text{ppm}}(\text{grt})$ viene utilizzata per identificare, in maniera più o meno accurata a seconda del grado di dispersione dei dati analitici, il limite litosfera-astenosfera (BOL=*base of lithosphere* in Fig. 14): i granati "fertili" di

più alta T sarebbero caratterizzati, infatti, da un *emprinting* geochimico risultante dall'interazione con fusi di origine astenosferica e affine a quello di materiale di origine astenosferica (o, in alternativa, a quello di materiale litosferico profondamente modificato da processi astenosferici); i granati "depleti" di più bassa T mostrerebbero, invece, affinità geochimiche con una litosfera non modificata, in un ambiente di scudo continentale, da processi di interazione con l'astenosfera. Le inflessioni registrate nell'andamento delle geoterme non di rado si sono dimostrate in buon accordo con le stime del limite litosfera-astenosfera effettuate sfruttando la geochimica degli elementi in tracce dei minerali indicatori [i.e. Y_{ppm} (ma anche Zr_{ppm} o Ti_{ppm}) vs T_{Ni} nei granati].

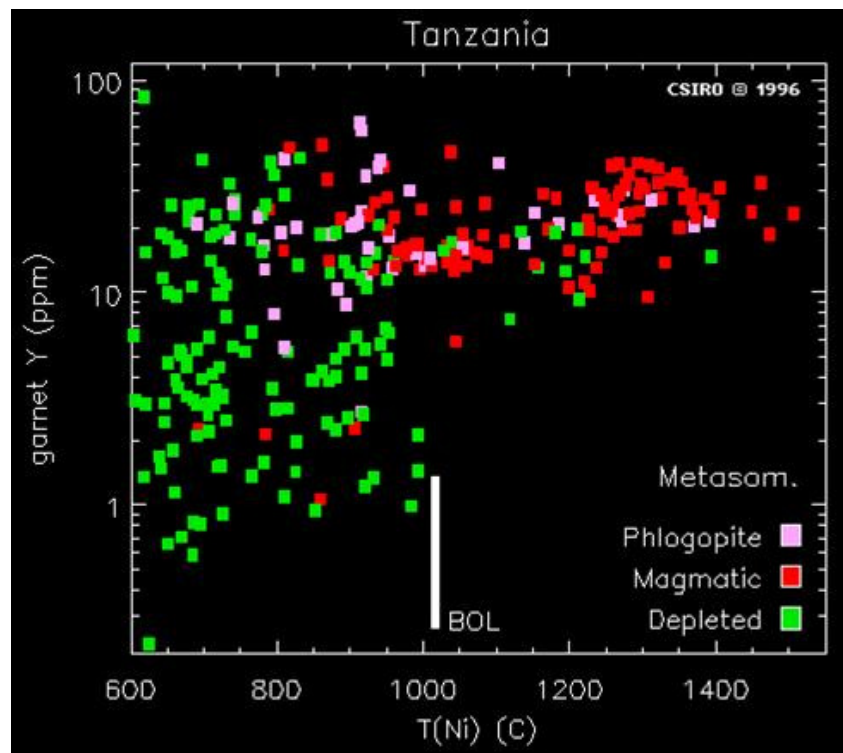


Fig. 14

Nessuno dei criteri descritti appare, tuttavia, risolutivo. Nella discriminazione geochimica fra mantello litosferico e astenosferico, può essere difficile tener conto degli effetti di arricchimento dovuti a processi metasomatici (molto diffusi in questi ambienti): alcune flogopiti, ad esempio, mostrano contenuti in Y elevati (i.e. $>10ppm$) sia a bassa che ad alta T. La modellizzazione geofisica, d'altro canto, può essere complicata dal gran numero di variabili che entrano in gioco al suo interno. L'identificazione della base della litosfera rimane, pertanto, altamente speculativa, anche se numerose stime concorrono a localizzarla, in ambienti cratonici, a profondità comprese tra i 150 e i 250 Km.

Una volta che la P è stata bloccata andando a intersecare le geoterme definite nell'area d'interesse con la curva di transizione grafite \leftrightarrow diamante⁴ e una volta che è

stato individuato il limite litosfera-astenosfera, la *diamond window* può essere definita in larghezza attraverso una stima termometrica effettuata mediante l'utilizzo del geotermometro “*Ni-in-garnet*”.

Il geotermometro “*Ni-in-garnet*” è stato calibrato sperimentalmente da Canil(1999) e si basa sul *partitioning* del Ni tra olivina e granato, fortemente dipendente da T. Uno dei motivi di tale *partitioning* va ricercato nella marcata differenza dell'energia di stabilizzazione in campo cristallino del Ni ($|\Delta CFSE| = \text{delta crystal-field stabilization energy}$) tra i siti dodecaedrici del granato e i siti ottaedrici dell'olivina (Ross et al., 1996). Sulla base di esperimenti e accurati *reversals* effettuati a 1200°C-3GPa, 1300°C-3.5GPa, 1300°C-7GPa e 1500°C-5GPa in *piston-cylinder* e *multi-anvil apparatus*, Canil(1999) ha dedotto la seguente forma termometrica “pre-digerita” per abbondanze relative del Ni comparabili con quelle osservate all'interno di rocce naturali (i.e. 70÷740ppm nel granato, 1730ppm÷10000ppm nell'olivina):

$$T_{Ni}(K) = 8772 / (2.53 - \ln D_{Ni}^{gt/ol})$$

Con:

$$D_{Ni}^{gt/ol} = [Ni]_{gt}ppm/[Ni]_{ol}ppm$$

che esprime il cosiddetto *coefficiente di ripartizione convenzionale* dell'elemento in traccia (i.e. Ni) tra le fasi granato e olivina. Il valore di $D_{Ni}^{gt/ol}$ varia in funzione della composizione in elementi maggiori delle fasi e in funzione di T (ma non di P), mentre, in base alla legge di Henry, *non varia* in funzione della concentrazione (molare o in peso) dell'elemento in traccia all'interno delle fasi (fino ad un certo limite di concentrazione!) e in funzione della concentrazione di altri *trace elements* presenti all'interno delle fasi del sistema. Plottando i valori di $D_{Ni}^{gt/ol}$ vs 1/T in un diagramma semilogaritmico di Arrhenius si ottiene una retta la cui pendenza è compatibile con i valori di *partitioning* ricavati dagli esperimenti (*reversal brackets*) e con dati sperimentali di più alta T (vedi Fig. 15). La calibrazione termometrica di Canil(1999) differisce in parte da quella ricavata precedentemente dallo stesso autore (Canil,1994) a partire da diverse concentrazioni di Ni nelle due fasi (di molto superiori a quelle osservate in casi naturali); ma, soprattutto, differisce in maniera sostanziale dalla calibrazione dello stesso geotermometro effettuata empiricamente da altri autori (Griffin&Ryan,1995; Ryan et al.,1996) e utilizzata nel metodo della “*diamond window*”⁵.

⁴ La stima barometrica necessaria per marcare la soglia d'ingresso nella *diamond window* può avvenire per altra via, ad esempio costruendo “geoterme del granato” (*garnet geotherms*) sulla base del loro contenuto %wt in Cr₂O₃ (Griffin&Ryan,1995; Ryan et al.,1996) oppure utilizzando il geobarometro “*Cr-in-chromite*” (Griffin&Ryan,1995); tali stime possono essere, tuttavia, affette da sensibili errori, a causa del loro spiccato carattere empirico (Griffin&Ryan,1996; Canil,1996).

⁵ Il geotermometro “*Ni-in-garnet*” è stata oggetto di un acceso dibattito (Canil, 1996; Griffin&Ryan, 1996) e ha prodotto calibrazioni anche molto differenti tra loro (vedi Fig. 15). In particolare, la calibrazione su cui è fondato il metodo della *diamond window*, effettuata da

Griffin&Ryan(1995) e Ryan et al.(1996) attraverso l'utilizzo di geoterme prestabilite e stime barometriche indipendenti, è stata messa in discussione (Canil,1996 e 1999) per la sua natura empirica e per il fatto che, a causa della sua più bassa pendenza, sovrastima sensibilmente i valori di T_{Ni} a $T > 900^\circ C$ e li sottostima a $T < 900^\circ C$ (per ogni dato valore del $\ln D_{Ni}^{gt/ol}$).

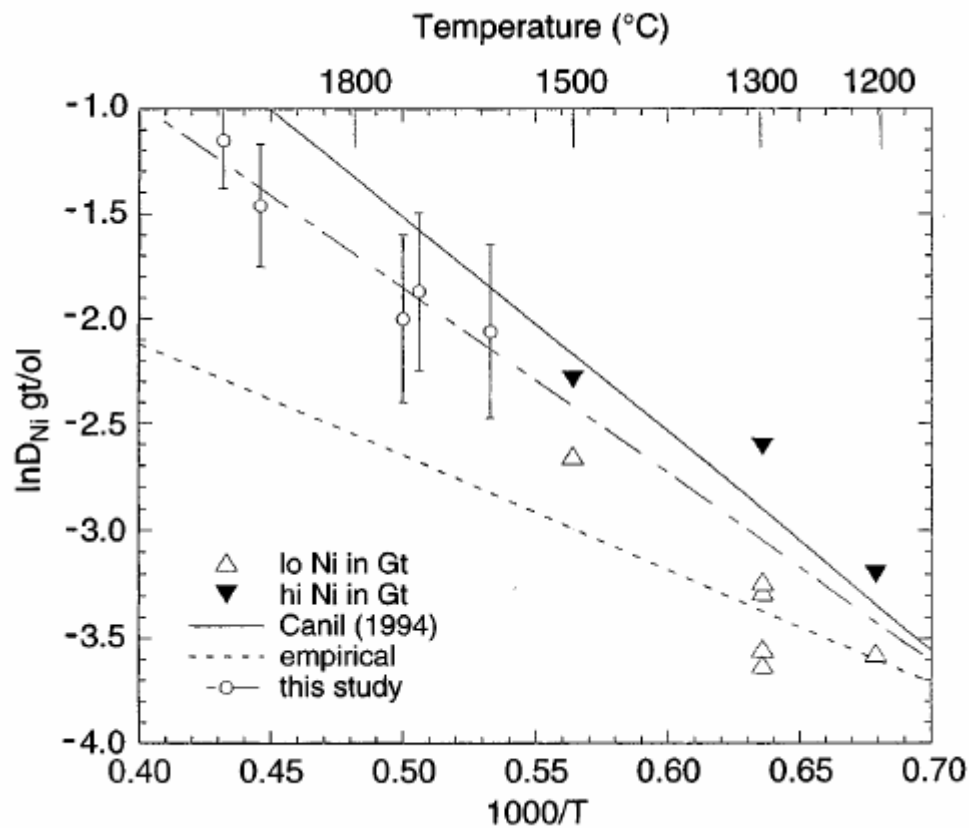


Fig. 15

La qualità della stima geotermometrica è favorita dal fatto che a T elevate, dove è il geotermometro è più sensibile all'errore analitico (visto che la scala di T sulle ascisse si restringe), le concentrazioni relative di Ni nel granato saranno più elevate e, quindi, le misure effettuate in microsonda elettronica saranno verosimilmente più precise.

Per poter definire il geotermometro "*Ni-in-garnet*" e affinché l'utilizzo dei valori di $D_{Ni}^{gt/ol}$ ai fini della stima termometrica sia giustificato, è necessario verificare che il Ni abbia veramente un comportamento da elemento in traccia all'interno delle fasi del sistema. In altre parole, occorre verificare se il Ni segue la legge di Henry e fino a quali concentrazioni (limite massimo di concentrazione della legge di Henry per soluzioni cristalline).

La legge di Henry ha un campo di validità che si estende da un determinato valore di concentrazione (solitamente basso) di un componente in traccia all'interno di una fase fino alla condizione di diluizione infinita (i.e. $X_{i,\alpha} \rightarrow 0$, dove i =componente in traccia nella fase α). In questo campo le relazioni attività-concentrazione per la fase vengono riferite ad uno stato standard diverso rispetto a quello utilizzato per le miscele solide (i.e. lo stato standard di Henry e non lo stato di puro componente in pura fase a 298K, 1bar) e risultano definite da:

$$\mu_{i,\alpha} = \mu^*_{i,\alpha} + RT \ln X_{i,\alpha}$$

Con:

$\mu_{i,\alpha}$ = potenziale chimico del componente i nella fase α a P,T d'interesse, definito rispetto allo stato standard di puro componente in pura fase a 298K, 1bar

$\mu^*_{i,\alpha}$ = potenziale chimico del componente i nella fase α a P,T d'interesse, definito rispetto allo stato standard di Henry (potenziale chimico della legge di Henry)

La relazione tra stato standard di puro componente in pura fase a 298K, 1bar e stato standard di Henry è espressa da:

$$\mu^*_{i,\alpha} = \mu^0_{i,\alpha} + RT \ln \gamma_{h,i,\alpha}$$

Dove:

$\gamma_{h,i,\alpha}$ = costante di Henry (con valori sempre <1)

La costanza del termine $\gamma_{h,i,\alpha}$ implica che, in una soluzione cristallina⁶ che segue perfettamente la legge di Henry, esistono interazioni tra “soluto” (i.e. tra elemento in traccia, nel nostro caso Ni) e “solvente” (i.e. elemento maggiore o *carrier*, nel nostro caso Mg), ma queste sono costanti e non variano all'aumentare della concentrazione del *trace element* nella fase. In termini di attività si avrà che (vedi Fig. 16):

$$a_{i,\alpha} = \exp(\mu_{i,\alpha} - \mu^0_{i,\alpha}/RT) = X_{i,\alpha} \gamma_{h,i,\alpha}$$

In una miscela solida *ideale* che segue la legge di Raoult (il cui campo di validità si estende dalla condizione di puro componente, i.e. $X_{i,\alpha}=1$, ad un determinato valore di concentrazione, solitamente abbastanza elevato), invece, i valori di attività coincidono esattamente con quelli di concentrazione, dato che sono assenti interazioni tra i componenti in miscela (i.e. $\gamma_{i,\alpha}=1$) (vedi Fig. 16):

$$a_{i,\alpha} = \exp(\mu_{i,\alpha} - \mu^0_{i,\alpha}/RT) = X_{i,\alpha}$$

Solitamente, tuttavia, le soluzioni cristalline non seguono perfettamente la legge di Henry su tutto il campo composizionale, ma tendono a violarla al di là di un certo limite di concentrazione: la deviazione dalla legge di Henry viene espressa attraverso un parametro Δ , di valore più o meno elevato (vedi Fig. 16).

⁶ Parliamo di “soluzione cristallina” o “soluzione solida” quando non tutti i suoi componenti vengono definiti allo stesso modo (i.e. in riferimento allo stesso stato standard), ma si possono distinguere un “soluto” (i.e. il componente in traccia, definito rispetto allo stato standard di Henry) e un “solvente” (i.e. uno dei componente maggiori della fase, definiti rispetto allo stato di puro componente in pura fase a 298K, 1 bar). Se tutti i componenti vengono trattati allo stesso modo si può parlare di “miscela solida” (Ottonello,1997)

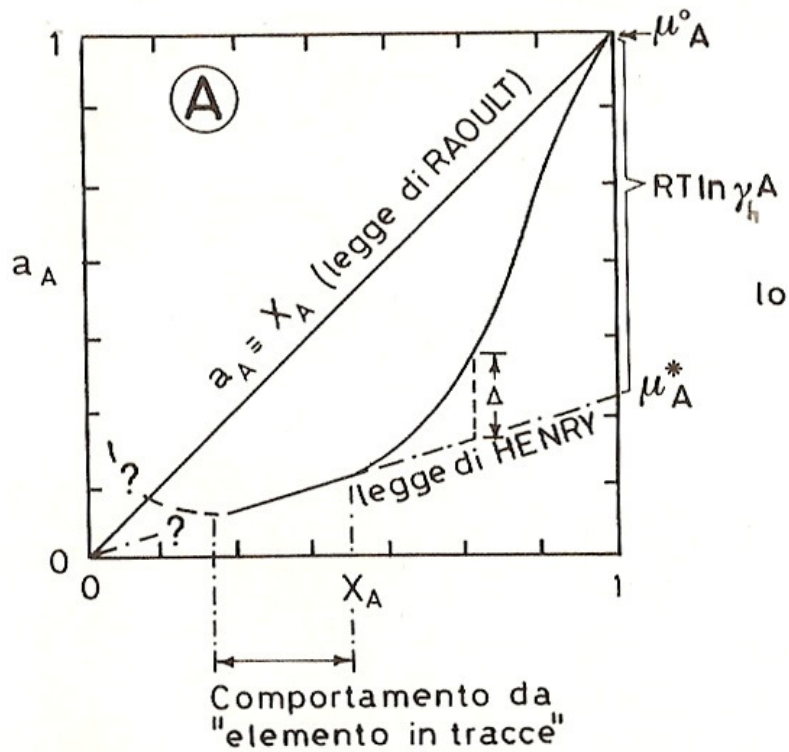


Fig. 16

La solubilità del Ni all'interno dell'olivina, sia come componente maggiore (i.e. Ni_2SiO_4 , liebenbergite) che come componente in traccia, è stata oggetto di numerosi studi sperimentali e sembra oramai appurato che, in condizioni di alta T, la soluzione solida abbia un comportamento compatibile con la legge di Henry fino a concentrazioni elevate (vedi, ad esempio, Hirschmann&Ghiorso, 1994).

Per quanto riguarda, invece, la definizione del limite massimo di concentrazione della legge di Henry per il Ni nella fase granato, poco o niente si sapeva fino al lavoro di Canil(1999) sulla calibrazione del geotermometro "*Ni-in-garnet*". Plottando i valori del $\ln D_{\text{Ni}}^{\text{gt/ol}}$ vs $\log[\text{Ni}]_{\text{grt}}$ si può osservare, in particolare, come non ci sia alcun effetto sulla ripartizione da parte della concentrazione dell'elemento in traccia nella fase fino ad un valore $[\text{Ni}]_{\text{grt}} \approx 3000 \text{ ppm}$, che, quindi, può essere considerato come il limite superiore di concentrazione della legge di Henry a T dell'ordine dei $1200 \div 1500^\circ\text{C}$ (vedi Fig. 17). Ovviamente le concentrazioni di Ni all'interno dei granati utilizzati per la calibrazione del geotermometro sono ben al di sotto di questo limite (i.e. $[\text{Ni}]_{\text{grt}} = 70 \div 740 \text{ ppm}$).

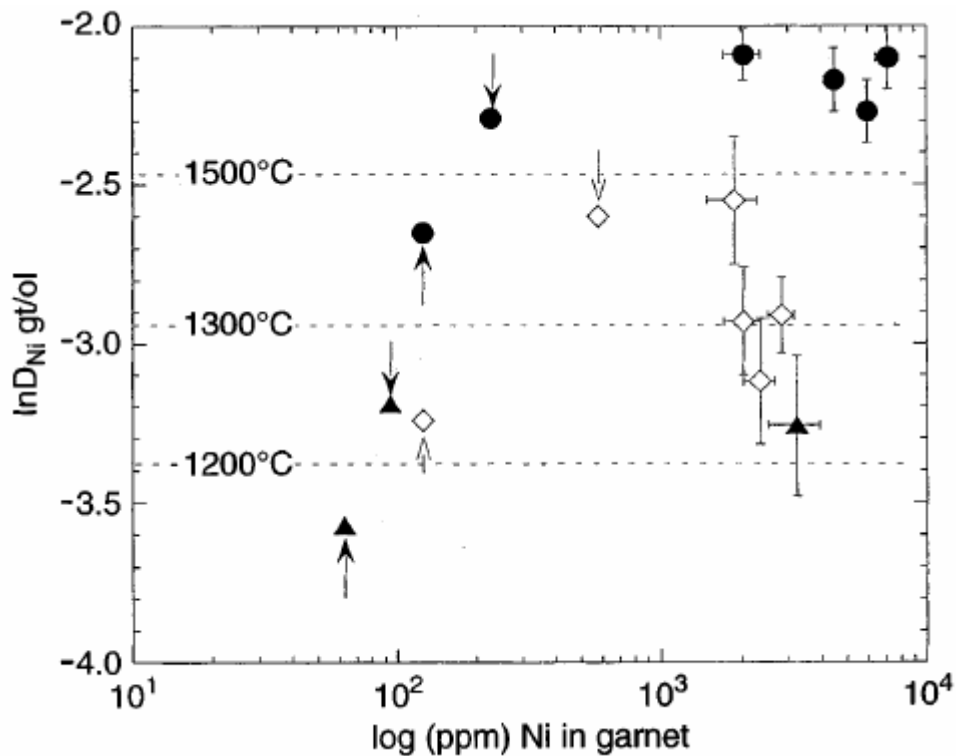


Fig. 17

Il geotermometro “*Ni-in-garnet*” è stato utilizzato moltissimo (e continua tutt’ora ad essere utilizzato) nella prospezione di giacimenti a diamanti, anche se spesso in maniera del tutto indiscriminata (ignorando le cautele precedentemente illustrate). Nelle fasi di selezione del sito di sfruttamento (*area selection*) e valutazione del suo potenziale estrattivo (*target evaluation*) è fondamentale visualizzare, attraverso l’uso di istogrammi, il numero di analisi in rapporto al potenziale diamantifero dei granati analizzati. I giacimenti potenzialmente più ricchi sono quelli in cui è maggiore la quantità di granati la cui T di riequilibrio, stimata con il “*Ni-in-garnet*” (i.e. T_{Ni}), rientra nelle condizioni di definizione della *diamond window*. Qui di seguito viene presentata una serie di *case studies*, tratta da Griffin&Ryan(1995) (vedi Fig. 18-23).

Sud Africa

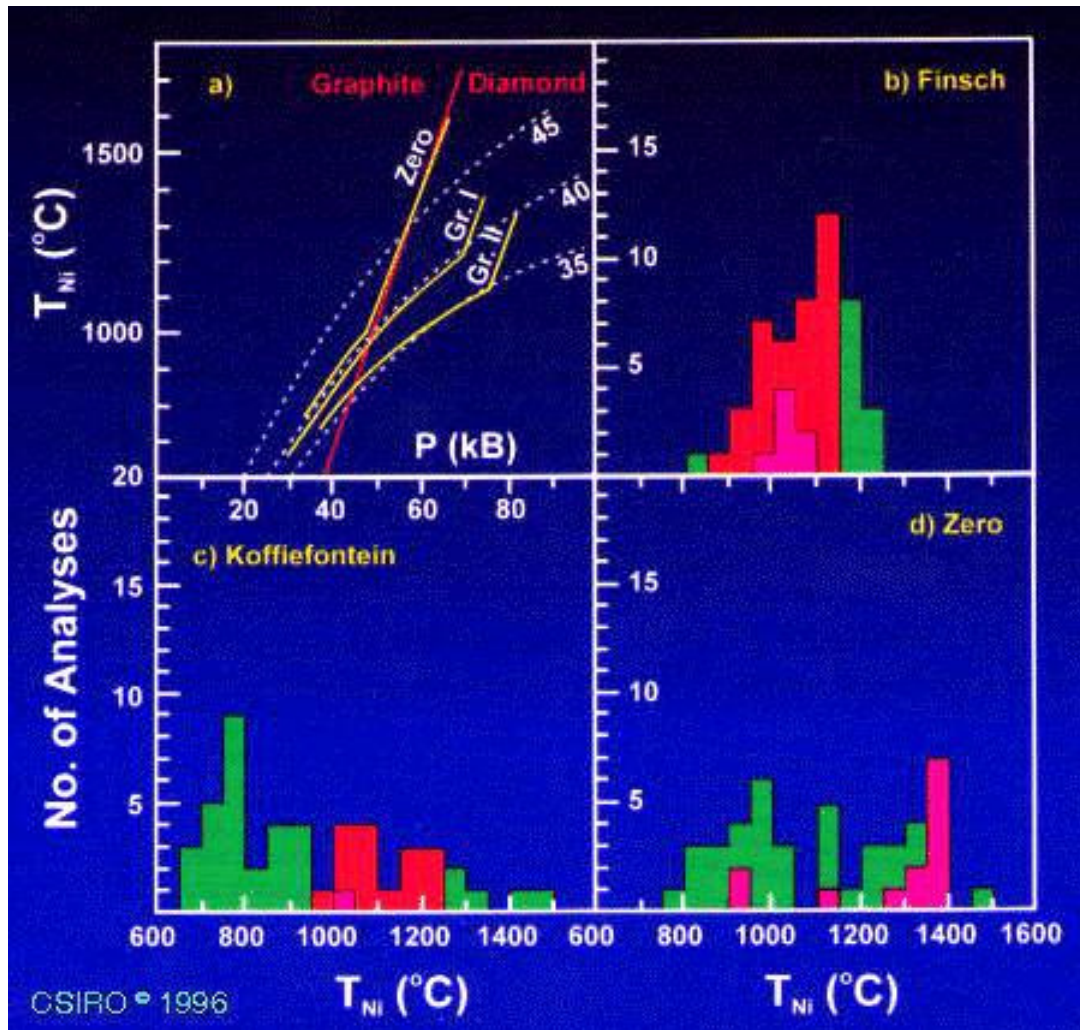


Fig. 18. In rosso i granati provenienti dalla *diamond window*, in rosa i granati subcalcici di tipo “G10” (spesso associati a quelli della *diamond window*, ma a più basso potenziale), in verde i granati di tipo “G9” (“sterili”)

Russia

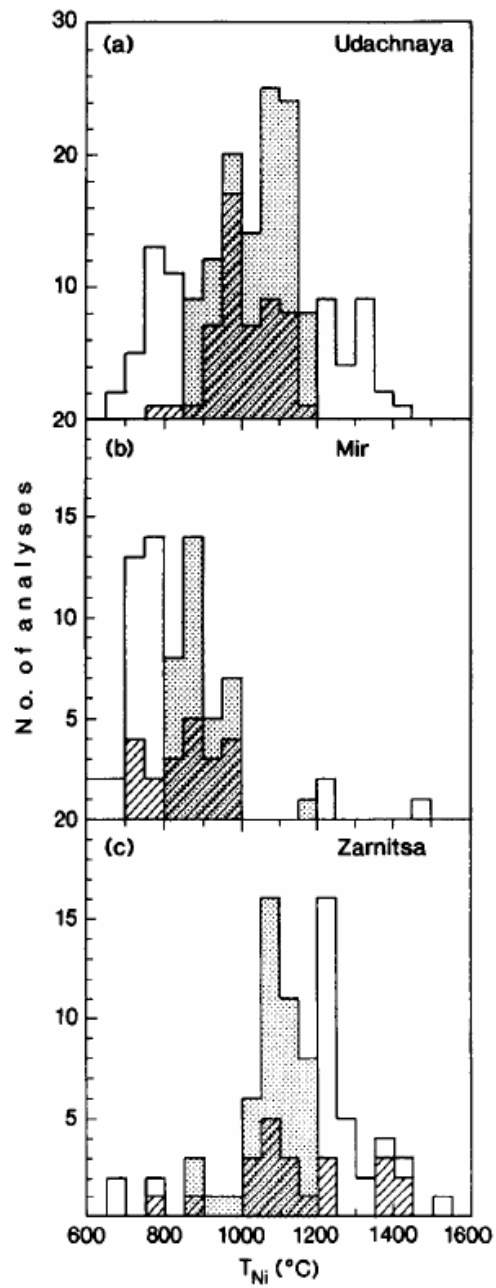


Fig. 19. Ombreggiato=*diamond window garnets*, Rigato=*"G10" garnets*, Bianco=*"G9" garnets*

Cina

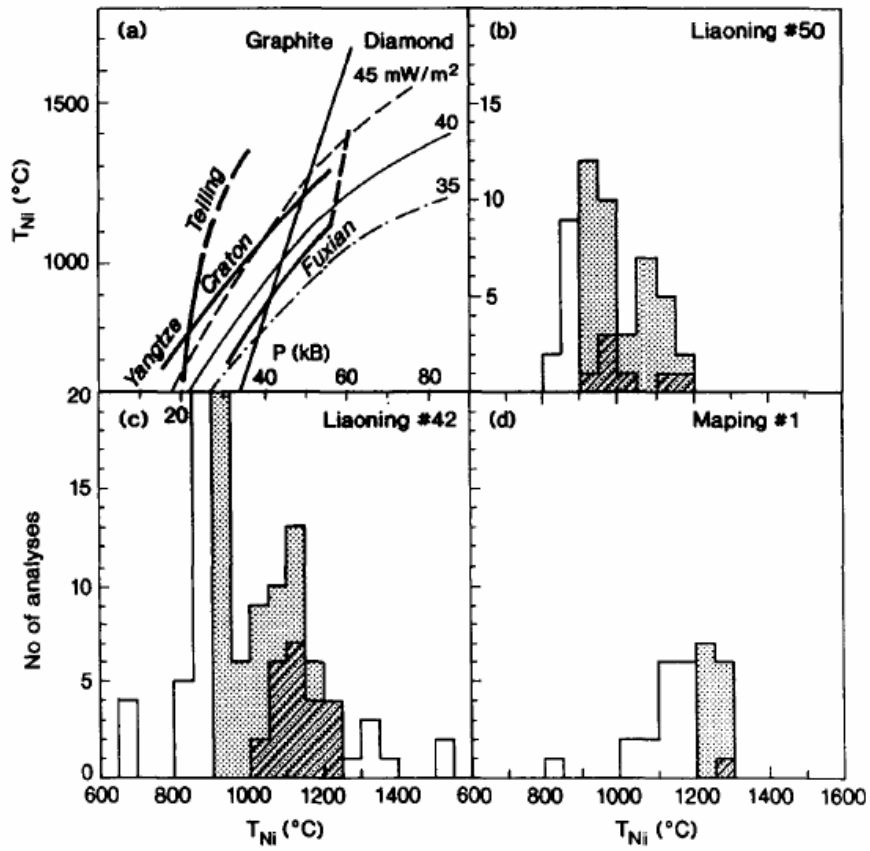


Fig. 20

Australia

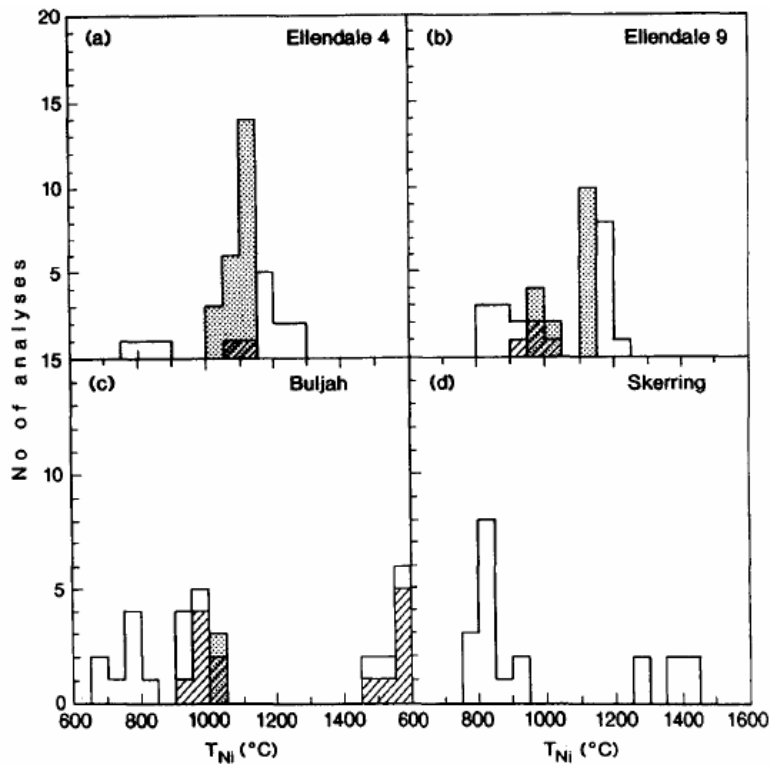


Fig. 21

Tanzania

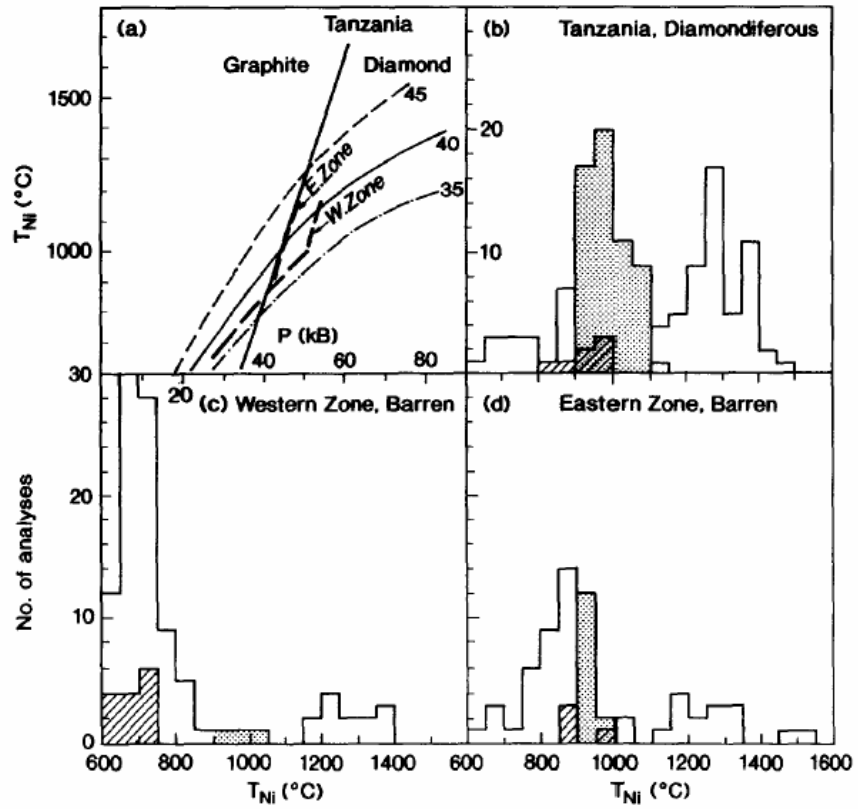


Fig. 22

Nord America

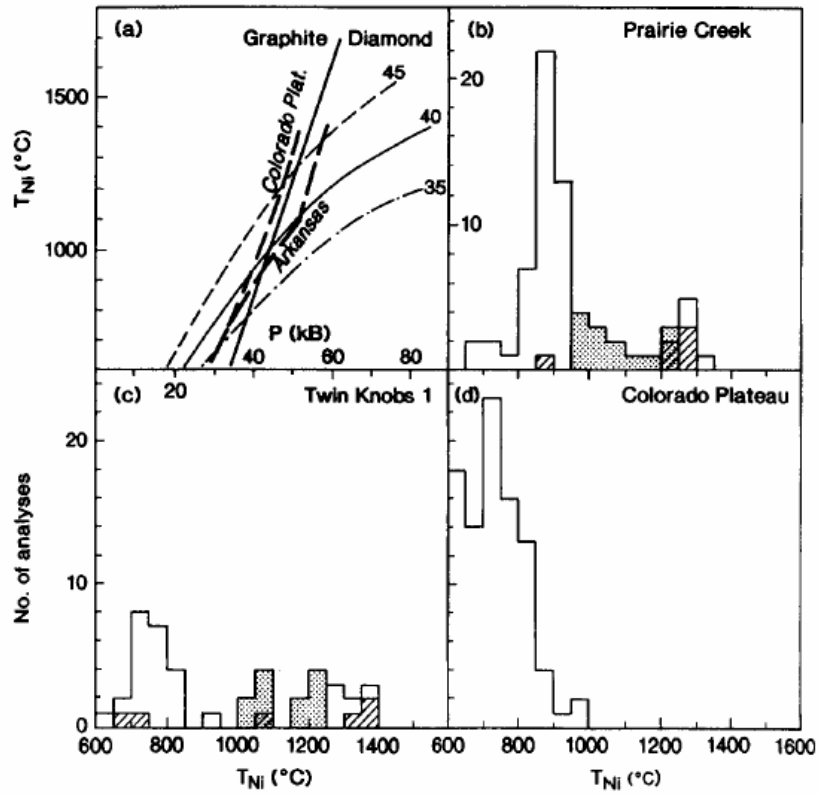


Fig. 23

Ringraziamenti

Si desidera ringraziare il Dr. Andrea De Stefano (Diamond Exploration Laboratory, UBC Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, University of British Columbia, Vancouver, Canada) per aver concesso le Fig. 10–14 e 18–23 relative alla prospezione dei giacimenti a diamante e per le utili discussioni a riguardo.

Riferimenti

Bohlen S.R., Wall V.J. & Boettcher A.L., (1983), “Geobarometry in granulites”, In: *Advances in Physical Geochemistry*, Vol. 3, S.K. Saxena (ed.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.

Canil D., (1994), “An experimental calibration of the ‘Ni in garnet’ geothermometer with applications”, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 117, 410-420.

Canil D., (1996), “An experimental calibration of the ‘Ni in garnet’ geothermometer with applications: reply”, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 124, 219-223.

Canil D., (1999), “The Ni-in-garnet geothermometer: calibration at natural abundances”, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 136, 240-246.

Ellis D.J. & Green D.H., (1979), “An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene exchange equilibria”, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 71, 13-22.

Elphick S.C., Ganguly J. & Leonis T.P., (1981), “Experimental study of Fe-Mg interdiffusion in aluminosilicate garnet (abstract)”, *EOS Transactions*, American Geophysical Union, 62, 411.

Essene E.J., (1982), “Geologic thermometry and barometry”, In: *Reviews in Mineralogy*, Vol. 10, P.H. Ribbe (ed.), Mineralogical Society of America.

Ganguly J., (1979), “Garnet and clinopyroxene solid solutions and geothermometry based on Fe-Mg distribution coefficient”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1021-1029

Ganguly, J. (2009) *Thermodynamics in Earth Sciences*, Springer.

Griffin W.L. & Ryan C.G., (1995), “Trace elements in indicator minerals: area selection and target evaluation in diamond exploration”, *J. Geochem. Explor.*, 53, 311-337.

Griffin W.L. & Ryan C.G., (1996), "An experimental calibration of the 'Ni in garnet' geothermometer with applications: discussion", *Contrib. Mineral. Petrol.*, 124, 216-218.

Hirschmann M. & Ghiorso M.S., (1994), "Activities of nickel, cobalt and manganese silicates in magmatic liquids and applications to olivine/liquid and silicate/metal partitioning", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 4109-4126.

Lasaga A.C., (1979), "Multicomponent exchange and diffusion in silicates", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 455-469.

Lasaga A.C., (1983), "Geospeedometry: an extension of geothermometry", In: *Advances in Physical Geochemistry*, Vol. 2, S.K. Saxena (ed.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.

Lasaga A.C.,(1998), *Kinetic Theory in the Earth Sciences*, Princeton University Press

Lasaga A.C., Richardson S.M. & Holland H.D., (1977), "The mathematics of cation diffusion and exchange between silicate minerals during retrograde metamorphism", In: *Energetics of Geological Processes*, S.K. Saxena & G. Bhattacharji (eds.), Springer-Verlag, New York.

Mitchell R.H., (1986), *Kimberlites. Mineralogy, Geochemistry, and Petrology*, Plenum Press, New York.

Ottonello G., (1997), *Principles of Geochemistry*, Columbia University Press.

Perchuk L.L., (1991), "Derivation of thermodynamically consistent set of geothermometers and geobarometers for metamorphic and magmatic rocks", In: *Progress in metamorphic and magmatic petrology*, L.Perchuk (ed.), Cambridge University Press.

Ross C.R. II, Keppler H., Canil D. & O'Neill H.St.C., (1996), "Structure and crystal field spectra of $\text{Co}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ and $(\text{Mg,Ni})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ garnet", *American Mineralogist*, 81, 61-66.

Ryan C.G., Griffin W.L. & Pearson N.J., (1996), "Garnet geotherms: Pressure-temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks", *J. Geophys. Res.*, 101, B3, 5611-5625.

Saxena S.K. & Ghose S., (1971), " Mg^{++} - Fe^{++} order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene-crystalline solution", *American Mineralogist*, 56, 532-559.

Shelley D., (1998), *Igneous and Metamorphic Rocks under the Microscope*,
Chapman&Hall