

Nell'ultima lezione si è parlato di soluzioni non ideali e dell'associato concetto di *attività* di un componente in soluzione (o di *fugacità* di un gas). Questi argomenti sono anche trattati nelle dispense (da pagina 45, nella sezione dedicata ai sistemi non ideali).

In questa ultima lezione trattiamo del programma [PerpleX](#) che è usato in tutto il Mondo per la modellizzazione dei sistemi petrologici a varia complessità. Il programma (che è *free*) può essere usato dagli studenti per mettere in pratica molte delle cose che hanno imparato in un corso come questo, e rispondere a molti *perché* riguardo il comportamento dei sistemi petrologici (rocce) nonché, a livello professionale, dai ricercatori che si occupano di metamorfismo o di struttura e dinamica del mantello terrestre.

La teoria che c'è dietro le quinte di PerpleX è quella che abbiamo studiato nel corso di queste lezioni: a livello fondamentale non c'è niente di più di quanto abbiamo studiato. C'è semmai un'algoritmo molto sofisticata che, a differenza dei semplici programmi Python che abbiamo analizzato e usato nelle esercitazioni, consente di trattare sistemi di grande complessità che prevedono un gran numero di componenti e di fasi, alcune delle quali anche liquide o gassose (o in condizioni *super-critiche*, cioè al di là di quelle condizioni termiche dove sparisce la distinzione tra un liquido e un gas).

L'uso del programma è piuttosto semplice: ho predisposto un [video](#) dove spiego dove trovarlo, come installarlo e come usarlo. Le difficoltà non stanno nel sapere quali programmi del *pacchetto* utilizzare, e in quale sequenza vadano lanciati... Le difficoltà da superare per usare il sistema in modo professionale sono connesse ai database termodinamici, ai dati che contengono, alla loro affidabilità che dipende dal contesto nel quale sono stati *ottimizzati*.

Il capitolo 4 delle dispense (quello dedicato alla modellizzazione termodinamica) riassume e ripercorre quanto abbiamo già considerato nelle lezioni passate, e costituisce la base teorica che è alla base di programmi come PerpleX. Nello stesso capitolo si riassumono anche tutti i parametri termodinamici che devono essere contenuti nei database e che riguardano i componenti puri. In aggiunta a quei parametri, servono anche quelli che consentono la modellizzazione delle miscele (*soluzioni*): si tratta dei parametri di Margules di cui abbiamo parlato nelle ultime lezioni.

La strategia che PerpleX usa per il trattamento delle soluzioni solide prevede la definizione di ***pseudo-composti***: in pratica, invece di un'unica fase che sia soluzione, e la cui energia libera sia funzione della composizione, si considerano un numero N di fasi, a composizione fissa, le cui proprietà termodinamiche siano quelle della soluzione con quella data composizione: queste fasi a composizione fissa sono gli *pseudo-composti*.

Per chiarire, se consideriamo la nostra olivina a composizione variabile tra i due estremi forsterite e fayalite, anziché modellizzare il sistema usando una singola funzione

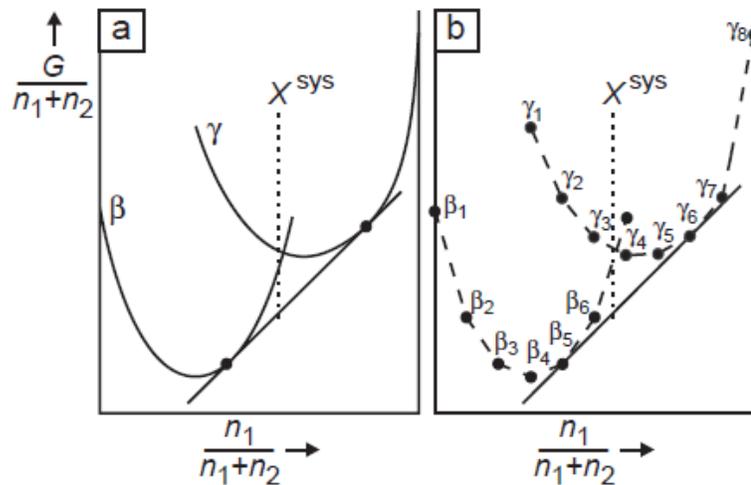
$$\mu^{ol}(P, T, x)$$

consideriamo N fasi come fossero pure, a composizione x_i ($i = 1, \dots, N$), la cui energia libera è

$$\mu_i = x_i \mu_{Mg}^0 + (1 - x_i) \mu_{Fe}^0 + RT[x_i \log x_i + (1 - x_i) \log(1 - x_i)]$$

Si va poi a vedere quali di questi pseudo-composti determini la minima energia libera del sistema complessivo quando siano in equilibrio con altri pseudo-composti relativi ad altre fasi.

Tutto ciò è spiegato in modo abbastanza didattico nell'[articolo](#) di Connolly (l'autore del programma) che ho messo sul sito Campusnet per chi sia interessato ad approfondire. In particolare, la figura 1 dell'articolo, e il testo che la descrive, spiega cosa si intenda con pseudo-composti e loro energia libera.



Qui, le fasi β_i e γ_j sono appunto considerate vere a proprie fasi e non termini di composizione x_i^β e x_j^γ delle due soluzioni β e γ .

In Perplex, la costruzione di diagrammi di stato e di **pseudo-sezioni** (una pseudo-sezione è essenzialmente un diagramma P/T calcolato per una composizione globale fissata del sistema) è fatta usando delle griglie definite nello spazio delle variabili indipendenti.

Per esempio, in una pseudo-sezione P/T si definisce una griglia di punti che sono coppie di valori (P, T) e, per ogni punto di questa griglia, si va a cercare quale sia la fase minerale o l'insieme di fasi minerali (eventualmente pseudo-composti), con la loro abbondanza relativa, a cui compete la minima energia libera.

La strategia di calcolo è anche illustrata nel notebook [melt_perplex](#), che fa uso del programma Python [melt_perplex.py](#) (scaricare anche il database [perplex2_db.dat](#)). [Qui](#) potete trovare l'immagine html del notebook.

Come illustrato nel [video tutorial](#), il pacchetto PerpleX è una suite di programmi che vanno lanciati da una sessione DOS del proprio PC, e poi entrare nel folder dove è stato installato PerpleX.

I comandi della suite Perplex vanno tutti lanciati (*a riga di comando*) dalla sessione DOS creata.

Lo schema di funzionamento complessivo è riassunto nella slide seguente (oltre che nel video tutorial)



Perplex: schema di funzionamento complessivo

Preparazione dell'input



build

database
termodinamici

File generato da **build** che costituisce l'input al programma **vertex**, il quale effettua il calcolo termodinamico



progetto.dat

Programma che fa il calcolo termodinamico vero e proprio



vertex

perplex_option.dat

Analisi numerica dell'output



werami

pssect



progetto.ps



ghostview

generazione del file postscript per la visualizzazione grafica dell'output



visualizzazione del postscript



Una volta lanciato, il programma **build** pone una serie di domande che utilizza per la preparazione dell'input al programma **vertex**.

Una delle cose essenziali che richiede sono le componenti necessarie per descrivere il sistema. Per esempio, se specifichiamo MgO, FeO, SiO₂ come componenti, **vertex** costruirà tutte le possibili fasi con quelle componenti:

MgO (periclasio)
FeO (wustite) } e soluzioni solide (nella forma di pseudocomposti)

SiO₂ (quarzo e altri polimorfi della silice)

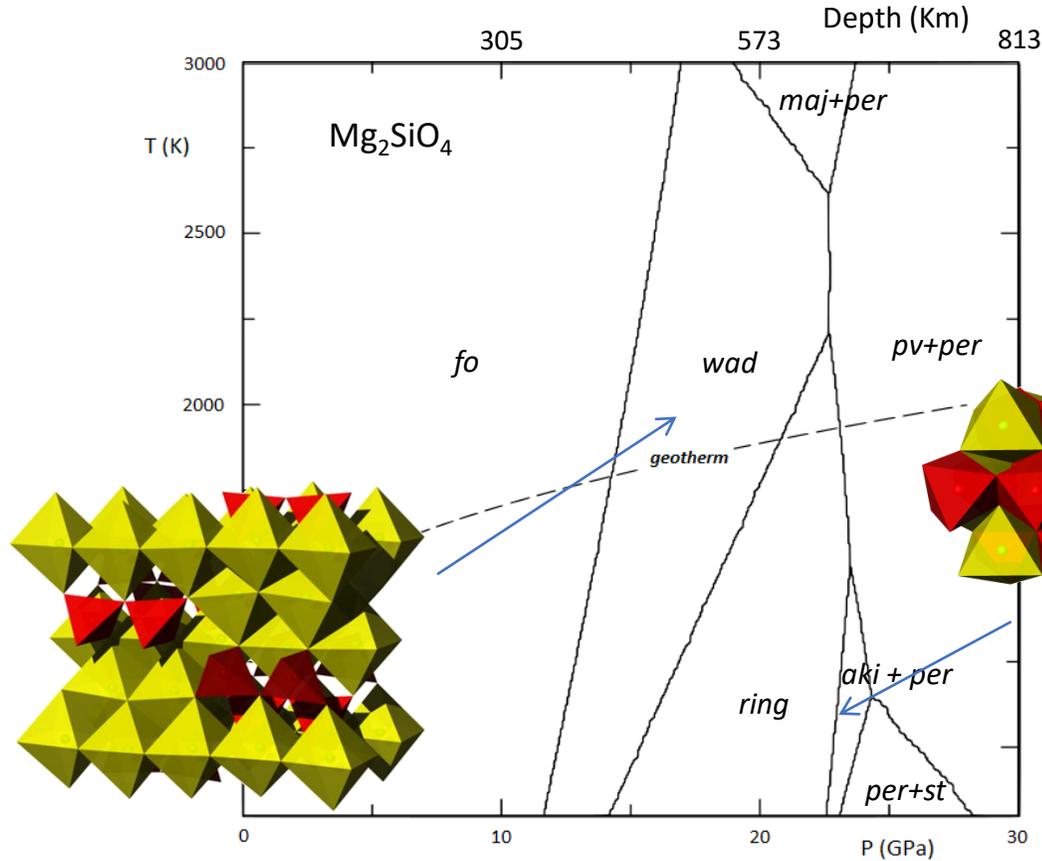
Mg₂SiO₄ (forsterite)
Fe₂SiO₄ (fayalite) } e soluzioni solide, nonché tutti i polimorfi di alta pressione (wadsleyite, ringwoodite)

Mg₂Si₂O₆ (enstatite)
Fe₂Si₂O₆ (ferrosilite) } e soluzioni solide, nonché altri polimorfi di alta pressione come la bridgmanite (Mg-perovskite)

Ad ogni coppia di valori P e T , le fasi presenti, la loro composizione e relativa abbondanza vengono determinate da **vertex**, minimizzando l'energia libera del sistema complessivo.

Questo è il risultato di un calcolo fatto con Perplex di un sistema le cui componenti sono solo MgO e SiO₂, date in proporzione 2:1.

A bassa pressione abbiamo la *forsterite*; a più alta pressione la *wadsleyite* che poi *transisce* a *ringwoodite* se la temperatura non è troppo alta. Queste fasi si decompongono in *Mg-perovskite* (*bridgmanite*) e *periclasio* a pressioni più elevate.



fo: forsterite
wad: wadsleyite
ring: ringwoodite
maj: majorite
pv: perovskite
per: periclasio
aki: akimotoite
st: stishovite

Wadsleyite: Mg₂SiO₄
Space group *Imma*

Akimotoite: MgSiO₃ with *ilmenite* type structure. Space group *R $\bar{3}$*



Ringwoodite: *spinel* type structure

In un [breve video](#) su Youtube potete vedere come ho realizzato il calcolo che porta al diagramma P/T della slide precedente.

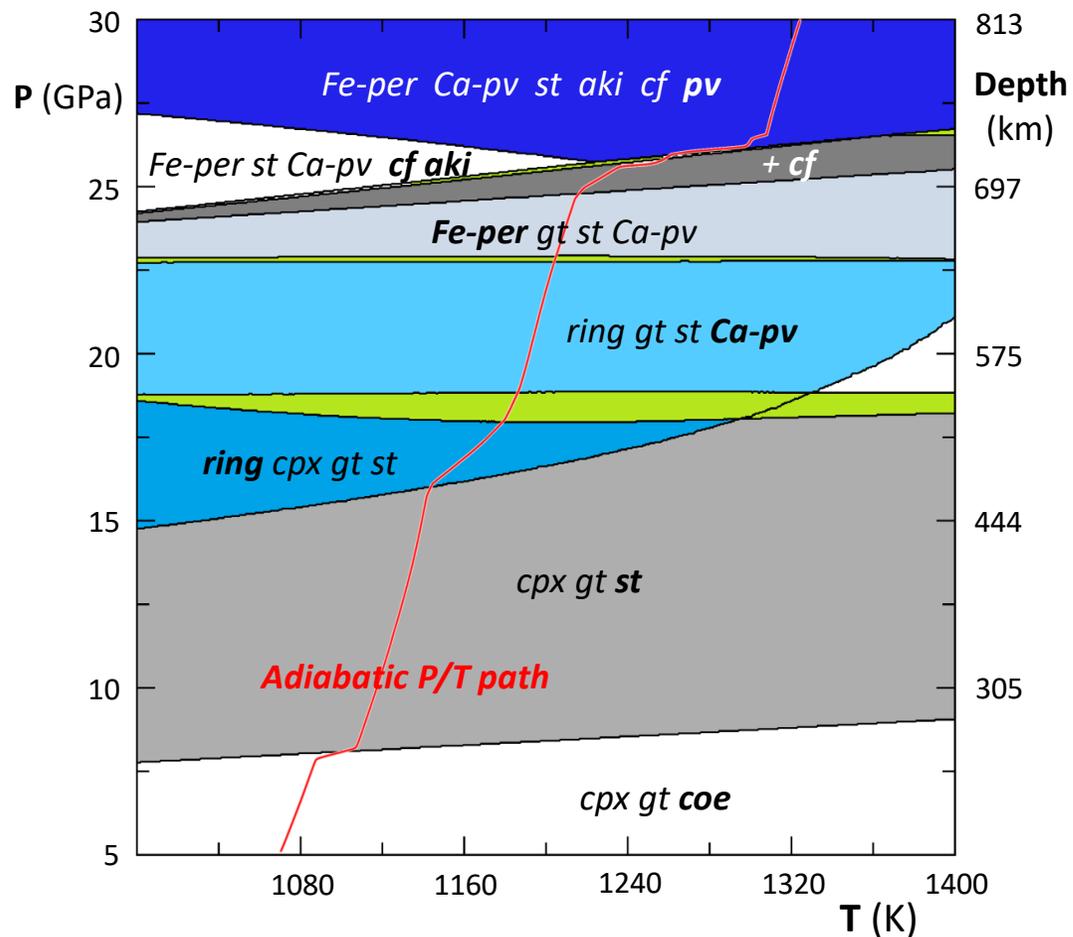
Il database termodinamico usato è quello di *Stixrude* (adatto per la modellistica del mantello in condizioni di alta pressione).

Le componenti utilizzate sono MgO (2 moli) e SiO₂ (1 mole)

Data la composizione, non si prevedono soluzioni solide, quindi alla domanda rilevante (in **build**) non si specifica alcun file delle *soluzioni*. Nel caso si arricchisse la composizione con, per esempio, una certa quantità di FeO (supponiamo MgO, 1.7 moli; FeO, 0.3 moli e SiO₂, 1 mole), andrebbero considerate anche le soluzioni solide e quindi andrebbe specificato anche il file che contiene i dati (parametri di Margules) di queste. Nel caso del database di Stixrude per le fasi pure (*stx11ver.dat*), occorre usare il *giusto* file delle soluzioni: *stx11_solution_model.dat* (invece del default *solution_model.dat*).

Un calcolo più complesso, per un un **MORB** (corso di petrologia con il prof. Castelli) con la composizione indicata nella tabella alla slide successiva (dove si danno le percentuali in peso di ogni componente, e non le moli), illustra cosa succede quando uno *slab oceanico va in subduzione*.

In questo caso è stato anche calcolato un profilo P/T adiabatico, usando (con PerpleX) la stessa tecnica che abbiamo impiegato nell'esercitazione sulle [adiabatiche](#): seguiamo un *profilo a entropia costante* (**perche?**) a partire da un certo valore di temperatura a una data pressione; in tal caso: $T = 1000$ K a $P = 5$ GPa (corrispondenti a 160 km di profondità). Le fasi che si formano scendendo in profondità sono quelle attraversate dall'adiabatica (**curva in rosso**). Le discontinuità che osservate nella curva adiabatica (*aumenti improvvisi di temperatura*) sono dovute alle reazioni di trasformazione *esotermiche* delle fasi minerali coinvolte.



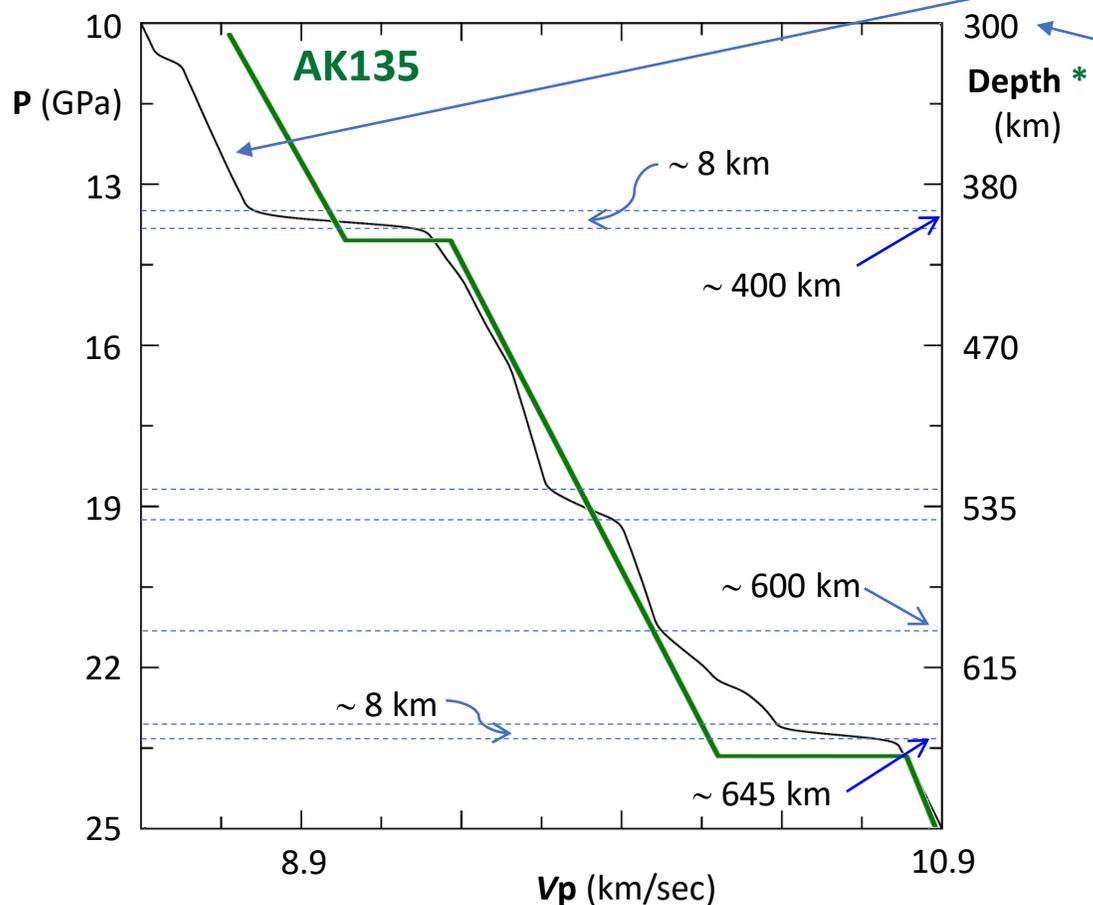
Si passa dunque da clinopirosseno (*cpx*) + granato (*gt*; *majorite*) + coesite (*coe*) a *cpx* + *gt* + stishovite (*st*). A più alta pressione si forma la ringwoodite (*ring*), quindi una Ca-perovskite (*Ca-pv*). La *Ca-pv* accoglie il calcio che proviene dalla distruzione clinopirosseno.

Bulk composition (wt%)

MgO	10.2
CaO	13.2
FeO	8.0
Na ₂ O	2.0
Al ₂ O ₃	16.5
SiO ₂	50.1
Fe/(Fe+Mg) = 0.3	

A pressioni ancora più elevate si hanno *Ca-pv*, *st*, calcio-ferrite (*cf*), Fe-periclasio (*Fe-per*), akimotoite (*aki*) e perovskite (*pv*).

Calcolate le fasi minerali presenti (con la loro abbondanza e composizione), ad ogni valore di temperatura e pressione, si possono determinare altre proprietà fisiche interessanti da confrontare per esempio con dati *geofisici*. In questo caso, per un mantello di composizione *pirolitica* (composizione chimica *media* che si presume abbia il mantello terrestre), possiamo per esempio calcolare le velocità delle onde sismiche primarie (V_p), che poi andiamo a confrontare con quelle misurate, provenienti dalle tecniche di tomografia sismica (in questo caso, la curva *calcolata* viene confrontata con la [AK135](#)).



Ol: 64% vol (*fo* 0.90)
Gt: 7% (*py* 0.54)
Cpx: 11% (*di* 0.76)
Opx: 18% (*en* 0.84)

Bulk composition (wt%)

MgO	41.4
CaO	3.1
FeO	8.3
Al ₂ O ₃	1.5
SiO ₂	45.7
Fe/(Fe+Mg) = 0.1	

Il buon accordo tra dati calcolati e dati sismici sperimentali, è una conferma del successo del modello.

La geofisica ricostruisce i profili di velocità sismica e le discontinuità; la termodinamica interpreta quei dati e ricostruisce la struttura interna del Pianeta.

Per un approfondimento consiglio [l'articolo di Frost](#), apparso sulla rivista [Elements](#) nel 2008.