

Capítulo 6

Regla de las fases y sistemas de uno y dos componentes

Introducción

Aquí se presenta el comportamiento de sistemas químicos sencillos como análogos de los sistemas naturales más complejos. En la fig. 6-1, se muestran secuencias específicas de sólidos que se forman cuando el magma se enfría. El olivino cristaliza primero, seguido por piroxeno, después las plagioclasas y finalmente óxidos de Fe y Ti (ilmenita y titanomagnetita). Cuando se analiza este orden de cristalización del fundido basáltico, se observa que es similar al postulado por la Serie de Reacción de Bowen. Otra característica es que la cantidad de olivino se incrementa con el descenso de temperatura entre 1205 y 1180° C, indicando que luego el olivino comienza a ser consumido por reacción con el fundido, por el progresivo descenso de la temperatura.

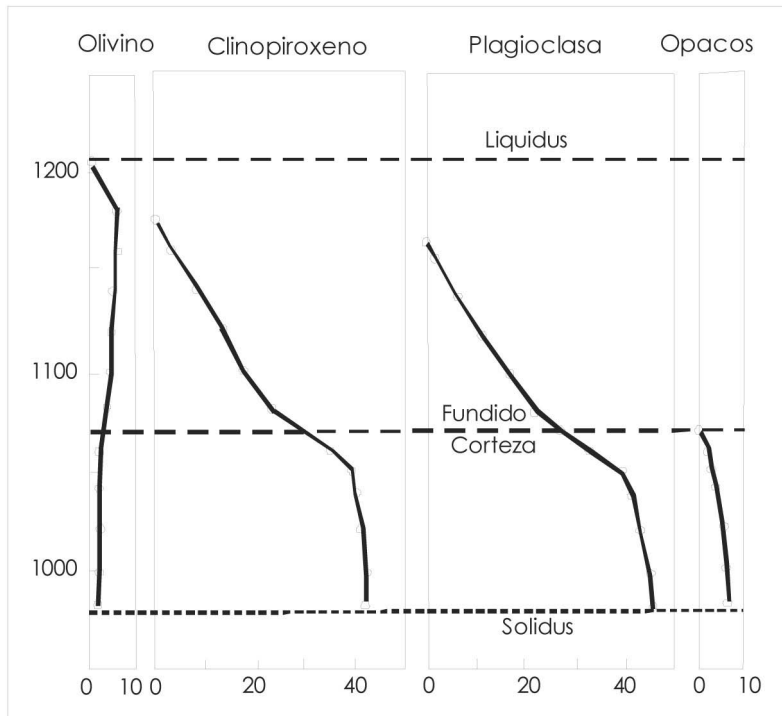


Figura 6-1. Porcentaje en peso de minerales de las lavas en función de la temperatura.

En muy raras instancias se puede observar directamente el comportamiento de la cristalización en sistemas naturales, pero se puede estudiar la cristalización en forma indirecta, utilizando las texturas secuenciales, o produciendo fundidos en el laboratorio, u observando la cristalización de sales desde soluciones sobresaturadas. De los criterios logrados de tales estudios texturales y experimentales, se puede confirmar que los fundidos cristalizan en un rango de temperaturas, dando una secuencia de minerales, que varían en sus composiciones, en dicho rango. Claramente los minerales que forman un granito, no son los mismos que

forman un basalto y el rango de temperaturas de unos y otros son diferentes. Los fundidos graníticos cristalizan a temperaturas más bajas que los basaltos y la secuencia de cristalización de un magma granítico puede comenzar con anfíbol o biotita y finalizar con feldespatos o cuarzo y dicha secuencia de cristalización varía con la composición y la presión.

De los datos texturales y experimentales, se hacen observaciones generales sobre el comportamiento de los fundidos naturales que cristalizan (Best 1982):

1. Los fundidos que se enfrían, pasan desde un líquido a un sólido cristalino, en un rango de temperaturas (y presiones).
2. Distintas fases minerales cristalizan en un rango de temperatura y el número de minerales que se forman, tiende a incrementarse con el descenso de la temperatura.
3. Los minerales cristalizan en forma secuencial y con considerable solapamiento.
4. Los minerales que constituyen soluciones sólidas cambian su composición con el enfriamiento progresivo.
5. La composición del fundido cambia durante la cristalización.
6. Los minerales que cristalizan y la secuencia en la que se forman, depende de la temperatura y de la composición del fundido.
7. La presión afecta el rango de temperaturas a la cual los minerales cristalizan.
8. Los componentes volátiles (H₂O, CO₂, F, B, etc.) y la presión a la que están, afectan el rango de temperaturas de cristalización de la secuencia mineral.

Hasta aquí se puede ver que los magmas son demasiado complejos para entenderlos y la aplicación de un modelo de sistema real de roca es imposible y tampoco es efectivo.

Fases en equilibrio y regla de las fases

Para tratar de entender a los sistemas fundidos simplificados, se necesita una base teórica, para poder analizarlos sobre una base dinámica y valorar la contribución de cada componente químico a las variaciones de esa dinámica. Si se entiende, como el agregado de componentes adicionales afectan al sistema, se podrá entender el comportamiento de sistemas naturales más complejos. La Regla de las Fases es un tratamiento teórico simple de esta aproximación.

La mineralogía de las rocas muestreadas en la superficie de la Tierra, reflejan las condiciones de temperatura y presión bajo las cuales fueron formadas y sus composiciones químicas. Los cuerpos rocosos poseen una amplia variedad de propiedades físicas, químicas, espaciales y cronológicas que reflejan los procesos geológicos responsables de su formación. Las propiedades más importantes son la composición química y mineralógica del cuerpo, su fábrica y sus relaciones de campo. Para comprender como y porque estas cuatro propiedades son petrológicamente significativas, debemos considerar algunas relaciones básicas entre energía, materia y estados de equilibrio, gobernados por la temperatura y la presión.

Todos los procesos naturales, involucran transferencia y transformación de diferentes formas de energía y movimiento de materia, estableciendo nuevos estados de equilibrio más estables. Un estado particular de equilibrio mineralógico está gobernado por la presión (P), la temperatura (T) y la composición química (X) del sistema geológico y es reflejado en la composición mineralógica del cuerpo de roca. El campo de estudio de estos conceptos es la termodinámica, que toma su nombre de la energía térmica. La termodinámica se ocupa de las relaciones que rigen los cambios de un sistema.

Se llama **sistema** a una porción del universo de la que se hace abstracción. Pej. una galaxia, un batolito, una falla, una colada, un volcán, una asociación de cristales, una porción

de un cristal. Los petrólogos se refieren por ej. al sistema albíta-anortíta, en este sentido, significa todos los sistemas termodinámicos posibles, compuestos por mezclas de albíta y anortíta.

Sistema aislado: se define así al que no cambia energía ni materia con el exterior.

Sistema cerrado: es aquel que cambia energía con el exterior, pero no materia. Por ejemplo, la cristalización de un plutón. Los minerales cristalizan por pérdida de temperatura y/o presión, pero los componentes químicos se mantienen sin cambios..

Sistema abierto: es el que intercambia energía y también materia con el exterior. Por ejemplo, el metasomatismo de contacto entre una caliza y un intrusivo ácido (skarn de contacto); la asimilación de roca de caja por un granito; la alteración hidrotermal, etc.

Las partes del sistema: Un sistema está compuesto por los componentes y las fases.

Se llama **componente** al número más pequeño de elementos químicos en función de los cuales queda representada una **fase**. Generalmente un componente de un sistema petrológico se representa por el porcentaje en óxido, por el número de moles o por la fracción molar de ese componente. Esto depende del sistema que tratamos. Por ejemplo, el Sistema Agua, tiene un sólo componente H₂O, mediante el que se expresa su estado o fases presentes, hielo, agua y vapor. En el sistema Forsterita-sílice, la composición se expresa por sus fracciones molares o por sus porcentajes en peso, para establecer la reacción entre ambos para dar Enstatita.

Fases: son las porciones del sistema, físicamente homogéneas en todas sus propiedades y mecánicamente separable del resto del sistema. En los ejemplos dados, en el sistema agua, pueden existir tres fases: hielo, agua líquida y vapor de agua. En el sistema Forsterita-Sílice, pueden coexistir fases cristalinas y fundido, además los diversos minerales Forsterita, Tridimita y Enstatita, constituyen las fases del sistema.

Las propiedades termodinámicas de un sistema pueden divididas en **variables extensivas** o intensivas.

Las variables **extensivas:** dependen de la cantidad de material del sistema, tales como masa, volumen, número de moles, etc. y valor total es igual a la suma de sus valores en cada una de las partes del sistema. Tales variables no son propiedades intrínsecas de las sustancias del sistema.

Las variables **intensivas:** son las que no dependen de la cantidad de materia del sistema y son propiedades de las sustancias que lo componen, tales como presión, temperatura, densidad, concentración de componentes en cada fase, etc. Hay un gran número de variables intensivas y muchas son interdependientes. Volviendo a la cuestión de interpretación de las rocas, nosotros debemos especificar como conocer el estado de un sistema. Considerando por ejemplo un pequeño volumen de roca que está bajo cristalización en el interior de la corteza y en el que las propiedades intensivas, T y P son uniformes, se puede asumir que la roca ha alcanzado el equilibrio químico. Para tal sistema, la regla de las fases de Gibbs (1928), se expresa como:

$$V = c + 2 - f \geq 0$$

Donde **V** es el número de grados de libertad o varianza, **c** es el número de componentes independientes necesarios para definir la composición de las fases en el sistema, y **f** es el número de fases.

La varianza del sistema es el máximo número de variables intensivas a las que se les pueden asignar valores arbitrarios, o que pueden ser cambiadas independientemente, sin causar cambios en el número de fases en el sistema en equilibrio. Si se le asignan valores específicos a **V**, el estado del sistema está definido y así las otras variables intensivas del sistema también tienen valores específicos.

El término “independiente” se aplica a los componentes cuya composición no puede ser expresada en términos de otros componentes. La varianza o grados de libertad del sistema, se define como el número mínimo de variables intensivas necesarias para definir completamente el estado de un sistema en equilibrio. La regla de las fases puede ser expresada como:

$$V = c - f + 2 \quad (\text{regla de las fases de Gibbs}) \quad 6-1$$

Pueden darse casos especiales como por ejemplo, en un sistema compuesto por roca sólida y fluidos que rellenan fisuras en equilibrio, si las paredes de las fisuras son mecánicamente fuertes, el sólido y el fluido pueden estar a presiones diferentes, de manera que el sistema total tiene dos presiones diferentes. Esto incrementa el número de variables intensivas en uno (1), la varianza entonces es: $V = c + 3 - f$. En los casos de sistemas que estén expresados en referencia a una presión particular, las variables intensivas quedan restringidas a uno (1).

Notar que la regla de las fases solo se aplica a sistemas que están en equilibrio químico. No se puede aplicar a asociaciones en desequilibrio, tales como en rocas graníticas que se están enfriando, porque el equilibrio cambia constantemente.

Clasificación de los sistemas

Los sistemas pueden ser clasificados en términos del número de componentes requeridos para describir la composición química de todas las fases que aparecen en ellos. Por ejemplo, si se trabaja con H_2O , las únicas fases que aparecerán sobre un amplio rango de P y T, serán hielo, agua y vapor; cada una de estas fases tiene la composición H_2O , como único parámetro químico. Este sistema se denomina de un componente o unitario.

Si se realizan experimentos a alta temperatura y a 1 atmósfera de presión con mezcla de MgO y SiO_2 , producen las fases sólidas periclasa (MgO), forsterita (Mg_2SiO_4), enstatita ($MgSiO_3$), cristobalita y tridimita. En este sistema tres constituyentes químicos Mg, Si y O, están presentes pero la composición de todas las fases es tal que pueden ser expresadas enteramente en términos de dos óxidos (MgO y SiO_2). Este es un sistema de dos componentes o binario. El sistema Diópsido-Anortita-Forsterita, se toma como un ejemplo de un sistema ternario que es representado por un triángulo, en el que cada componente se ubica en un vértice del mismo.

Sistemas de un solo componente

- a) Fusión congruente: augita $[(Ca,Mg,Fe,Ti,Al)_2(Si,Al)_2O_6]$, sílice (SiO_2).
- b) Fusión incongruente:

a) **Fusión congruente:** la temperatura para la cual un sólido está en equilibrio con un líquido de su misma composición, es lo que se conoce en general como punto de fusión, de la sustancia. Si la temperatura aumenta por encima del punto de fusión, el potencial químico del líquido disminuye más rápidamente que el sólido, haciéndose mayor la entropía del líquido. Para las temperaturas superiores al punto de fusión, la fase líquida es la única estable. De la misma forma si aumenta la presión, el potencial químico de cada fase, aumenta en forma proporcional a su volumen molecular y puesto que el volumen del líquido es mayor que el del sólido, el potencial químico del líquido, en la mayoría de los casos, aumenta más rápidamente y el sólido se transforma entonces en fase estable. Si la temperatura y la presión, aumentan

simultáneamente, el equilibrio entre el líquido y el sólido, puede mantenerse únicamente, en el caso de que el efecto de la temperatura sea contrarrestada exactamente por el efecto de la presión (ecuación de Clasius Clapeyron).

Tomemos como ejemplos las sustancias mostradas en la Fig. 6-2. El componente A cuando se enfría por debajo de su punto de cristalización, comienza a formar núcleos de cristalización, en número progresivamente mayor con el descenso de temperatura, hasta llegar a un máximo. En este intervalo se forman pocos cristales por unidad de volumen, los cristales que lo hacen tienen espacio para crecer y disponibilidad de material, por lo que la tendencia es a formar relativamente pocos cristales y adquirir tamaños grandes; lo que progresivamente se va invirtiendo. Cuando se supera el pico de la curva la velocidad de formación de núcleos minerales se incrementa rápidamente, por lo que los cristales que se forman son pequeños, por la competencia entre ellos por capturar los componentes y la falta de espacio, que les obliga a interferir entre sí.

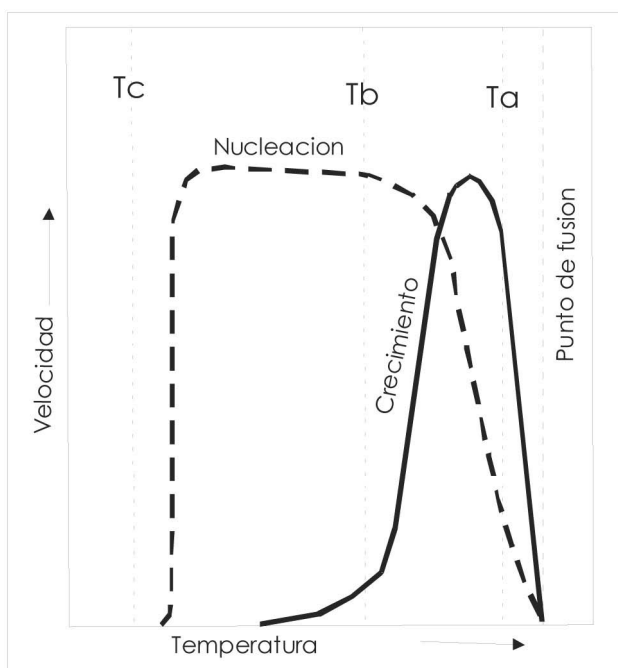


Fig. 6-2. Relación entre velocidad de crecimiento y nucleación, con el enfriamiento.

Por ejemplo, la **cristalización congruente de la augita**, que es medida por el número de cristales iniciados por unidad de volumen, por unidad de tiempo. La región de temperaturas en la cual la generación de cristales es lenta se llama metaestable; aquella en la cual la rapidez de cristalización es alta, es la región lábil. Así surgen diferentes texturas de rocas petrográficas y químicamente equivalentes.

Sistema Sílice (SiO₂)

La Fig. 6-3 corresponde al diagrama presión-temperatura del sistema sílice. El límite superior de 10Gpa y 1900° C refleja el límite superior de P y T a las cuales la SiO₂ pura podría

formarse en la naturaleza (1 Gpa representa aproximadamente la profundidad de 35 km, correspondiente a la base de la corteza continental y los minerales de SiO_2 no son comunes en el manto). En el diagrama quedan expresados polimorfos sólidos de sílice y fase líquida, con sus correspondientes campos de estabilidad. Las fases minerales son: cuarzo- α , cuarzo- β , tridimita, cristobalita, coesita y stishovita.

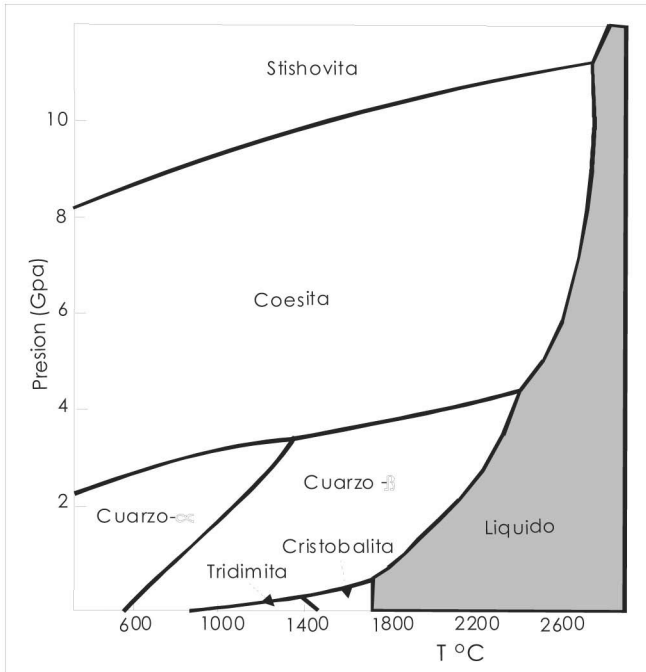
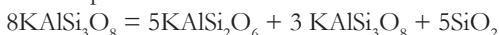


Fig. 6-3. Diagrama de fases P-T para la SiO_2 (Swamy y Saxena 1994).

Cuando las condiciones físicas se proyectan dentro de cualquier campo, una fase es estable y en ella: $f = 1$ y $V = 1 - 1 + 2 = 2$. Estas áreas son llamadas divariantes ($V = 2$). Las curvas que separan los campos, representan condiciones bajo las cuales dos fases coexisten en equilibrio; $f = 2$ y $V = 1 - 2 + 2 = 1$. Las curvas son llamadas univariantes ($V = 1$). Hay también puntos donde las líneas univariantes se intersectan y tres fases coexisten. Cuando $f = 3$ y $V = 1 - 3 + 2 = 0$, el sistema está completamente determinado y se llama punto invariante ($V = 0$).

b) Fusión incongruente: existe un cierto número de minerales, que cuando se calientan a una cierta temperatura (punto de fusión incongruente), se descomponen para dar dos fases, una de las cuales es entonces líquida (líquido peritético) y otra sólida, de diferentes composición al mineral original. Ejemplos:

Ortosa (KAlSi_3O_8) funde incongruentemente a 1150°C para formar leucita (KAlSi_2O_6) + líquido con mayor riqueza en sílice que la ortosa. La fusión completa de la leucita así formada se presenta a 1533°C únicamente.



Ortosa Leucita Mezcla fundida

Mullita: ($\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{13}$) funde incongruentemente a $1810^\circ\text{C} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ + líquido

Monticellita: (CaMgSiO_4) funde incongruentemente a $1503^\circ\text{C} \rightarrow \text{MgO}$ + líquido

Acmita: $(\text{Na}_2\text{FeSiO}_6)$ funde incongruentemente a $990^\circ\text{C} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{liquido}$

*Proto-Enstatita: (MgSiO_3) funde incongruentemente a $1557^\circ\text{C} \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{liquido}$
 (*polimorfo de alta T° de la Enstatita)

Hornblenda pargasítica funde incongruentemente, dando Dióxido + Forsterita + Espinela + liquido

Sistemas de dos componentes

Cuando un segundo componente se agrega al sistema, el mismo puede interactuar con el primero, condicionando diferentes caminos. En los sistemas binarios $C = 2$ la varianza puede ser tan alta como $V = 3$ en un sistema con una fase y requiriéndose diagramas tridimensionales para representar adecuadamente al sistema. Pero para simplificarlos utilizaremos el enfriamiento del sistema, dejando fija las presiones, para discutir las variaciones que tienen lugar. Si se restringe la presión la regla de las fases se expresa: $V = c - f + 1$.

- a) Sistemas de tipo eutéctico
- b) Sistemas de disolución sólida completa
- c) Sistemas de fusión incongruente
- d) Sistemas de desmezcla de disoluciones sólidas

a) Sistemas de tipo eutéctico:

El agregado de un segundo componente tiene un profundo efecto sobre un sistema de un componente ya que cambia las relaciones de fusión. Un componente puro tiene un punto de fusión, que cambia con la presencia y contenido de otro componente. Entre los sistemas eutécticos comunes tenemos:

ortosa:cuarzo	-	72,5 : 27,5 %
anortita:olivino	-	70 : 30 %
dióxido:enstatita	-	45 : 55 %
dióxido:anortita	-	58 - 42 %
nefelina:albita	-	24 : 76 % (1068° C – en seco)

Sistema Dióxido – Anortita

El sistema dióxido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, Di) – Anortita ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$, An), es interesante porque provee un análogo al sistema basáltico (clinopiroxeno - plagioclasa) y forma parte del tetraedro basáltico. El sistema, temperatura versus composición, está ilustrado en la Fig. 6-4, como isobárico a presión atmosférica. Este tipo de sistema tiene un punto mínimo del liquidus llamado **punto eutéctico**, por lo que se denominan “Sistemas binarios con Punto Eutéctico”. Aquí se describe un enfriamiento con cristalización en equilibrio, desde un líquido que tiene una composición global de 70% peso de An, en el punto A. Como el diagrama de temperatura (T) y composición (X) es isobárico, la ecuación es: $V = 2 - 1 + 1 = 2$. Así que podemos determinar completamente el sistema para una T específica y XliqAn o XliqDi . Por enfriamiento a 1450°C (punto B) comienza a cristalizar el componente An pura (punto c). Aquí $V = 2 - 2 + 1 = 1$. Fijando una variable, como la T, todas las otras

quedan determinadas a la T especificada. Si se continúa enfriando el sistema, la composición del líquido cambia desde B hasta D, cristalizando siempre An pura. Naturalmente si la An cristaliza desde el fundido, la composición del líquido remanente debe desplazarse, desde la An hacia la izquierda del diagrama. La cristalización de la An es una reacción continua, que tiene lugar en un rango de temperatura y que puede ser representada por:



Aquí se puede aplicar la Regla de Lever para determinar las cantidades relativas de sólido y de líquido, sobre la base del 70% de An.

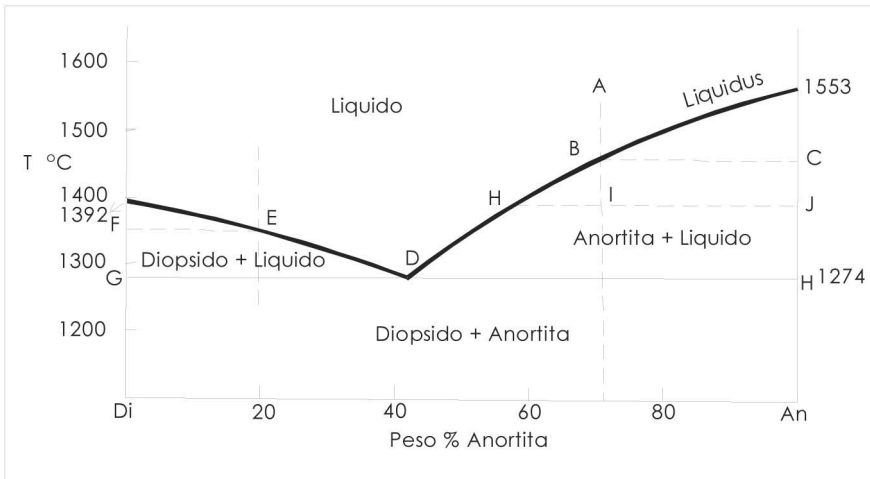


Fig. 6-4. Sistema Diópsido-Anortita, isobárico (0,1 MPa), según Bowen (1951).

A 1274°C se produce una nueva situación, el Di comienza a cristalizar juntamente con la An. Tenemos ahora tres fases en equilibrio que coexisten, dos sólidos y un líquido. La línea horizontal (isotérmica) conecta al Di puro (G) con la An pura (H) y el líquido en (D), punto mínimo eutéctico. $F = 3$, $V = 2 - 3 + 1 = 0$. Este es un nuevo tipo de situación invariante, no representada en ningún punto invariante de las fases del diagrama. Como es un punto invariante, la temperatura y las variables composicionales están fijadas (por los puntos G, D y H). Este sistema está completamente determinado y proseguirá la cristalización a esta temperatura hasta que termine la cristalización. La cuantificación de la evolución del sistema puede ser realizada utilizando la Regla de Lever. Por ejemplo para determinar la proporción de cristales y líquido en el punto H, utilizamos la línea AI, que proyecta la composición original (70%) y la línea HJ, paralela al eje x, que corta la proyección de la composición original en I. Con estos valores se puede establecer la relación cristal-líquido, según las relaciones:

$$\text{HI/HJ} \times 100 = \text{porcentaje de anortita}$$

$$\text{IJ/HJ} \times 100 = \text{porcentaje de líquido}$$

En el caso que estamos viendo, la reacción es:



Porque el fluido está en el medio. Esta es una **reacción discontinua**, porque tiene lugar a una temperatura fija, hasta que una fase es consumida. Cuando la cristalización se ha completado, por desaparición de una fase (líquido en este caso) resulta en un incremento de la varianza desde cero a uno y así la temperatura puede volver a descender, con las dos fases que coexisten a baja temperatura, diópsido y anortita.

En la Fig. 6-4, tenemos también la posibilidad de iniciar la cristalización en el campo del

diópsido, con una composición de 20% en peso (punto E) a 1350°C. El diópsido cristaliza hasta el punto D, a partir del cual, cristaliza simultáneamente con la anortita.

FUSIÓN EN EQUILIBRIO

Es opuesta a la cristalización en equilibrio, cualquier mezcla de diópsido y anortita comienza a fundir a 1274°C, y la cristalización del primer fundido es siempre igual a la cristalización del eutéctico D. Una vez que comienza la fusión, el sistema es invariante y permanecerá sin cambios a 1274°C hasta que uno de los dos sólidos que se están fundiendo se consuma. Cual de los sólidos se consumirá primero, depende de la cristalización global. Si Xt está entre Di y D, la anortita se consumirá primero y la cristalización del líquido, con el incremento de temperatura, se desplazará hacia Di, hasta que el líquido alcance Xt, en la cual los últimos cristales de Di serán disueltos. Si Xt está entre An y D, el diópsido se consumirá primero y el líquido progresará hacia la An.

CRISTALIZACIÓN FRACCIONADA

No se ha efectuado experimentalmente el patrón que sigue el líquido en sistemas sin solución sólida. Contrariamente a los sistemas de la plagioclasa y del olivino, la remoción del sólido de composición constante, no afectará la composición del sólido final ni del líquido. Las composiciones de los sólidos son fijas y los líquidos deben alcanzar la composición eutéctica, donde los sólidos pueden ser removidos o no. Sólo la composición final de la roca es afectada. Si la cristalización en equilibrio continúa, la composición final de la roca es la misma que la composición global Xt. Si la cristalización fraccionada es eficiente, la composición de la roca final es igual al eutéctico, porque los cristales tempranos se pierden y el líquido final es siempre el líquido eutéctico.

FUSIÓN PARCIAL

No afecta el patrón seguido por el líquido. La perfecta fusión fraccionada (cualquier tipo de fundido es removido tan pronto como se forma), no debería ocurrir en la naturaleza. Una cantidad crítica (tal vez del 1-10%) debe formarse antes de que pueda removerse físicamente del sólido. Si un pequeño porcentaje de fundido fuera continuamente removido desde el sólido de Di + An, los primeros fundidos deberían tener la composición eutéctica D (1274°C), hasta que una de las fases fuera consumida por la fusión, entonces el sólido remanente pasaría a ser de un componente; que si fuera el Di, el campo de fusión subiría desde 1274°C hasta 1392°C y si fuera la An subiría hasta 1553°C. Así un fundido parcial originado en el manto, si es deprimido en una fase mineral, requerirá una alta temperatura para crear fundidos. Si sólo hubiera calor suficiente para producir el fundido inicial a temperatura eutéctica, la consumición de un mineral aumentaría el punto de fusión del sólido residual en algunos centenares de grados, cerrando la posibilidad de alimentar áreas volcánicas.

FUSIÓN PARCIAL EN EQUILIBRIO

Suponiendo que se produce fusión parcial en equilibrio, un fundido intermedio se separa desde el sólido como un evento simple en cualquier punto durante el proceso de fusión. Este fundido tiene una composición diferente que el sistema original. Extrayendo dicho fundido y cristalizándolo en una cámara magmática más somera producirá una roca con diferente relación An/Di a la roca original. En otras palabras los fundidos parciales no tienen la misma composición que la fuente y ellos se enriquecen en los componentes de menor punto de fusión (más altos en Fe/Mg, Na/Ca, etc.)

¿Que dice el sistema An-Di simplificado sobre el basalto? Explica como líquidos

integrados por más de un componente cristalizan en un amplio rango de temperaturas, aún sin solución sólida. Ilustra sobre la textura oofítica en los basaltos, con la cristalización más temprana de los cristales de anortita euhedral, seguida posteriormente por augita posterior, que envuelve a los primeros. Si la composición global está a la izquierda, los cristales de augita se formarían primero.

b) De disolución sólida completa

SISTEMA DE LAS PLAGIOCLASAS

Las curvas líquidus y solidus de las plagioclasas están determinadas por la temperatura y el calor de fusión de los componentes puros albita y anortita, que constituyen una solución sólida completa (Fig. 6-5). Las dos curvas dan las composiciones de las fases líquidas y sólidas, que están en equilibrio mutuo, para las temperaturas dentro del intervalo de fusión.

¿Cuales son las posibles variables composicionales? Se elige la fracción en peso del componente An en la fase líquida:

$$X_{\text{liqAn}} = \frac{n_{\text{An}}}{(n_{\text{An}} + n_{\text{Ab}})}$$

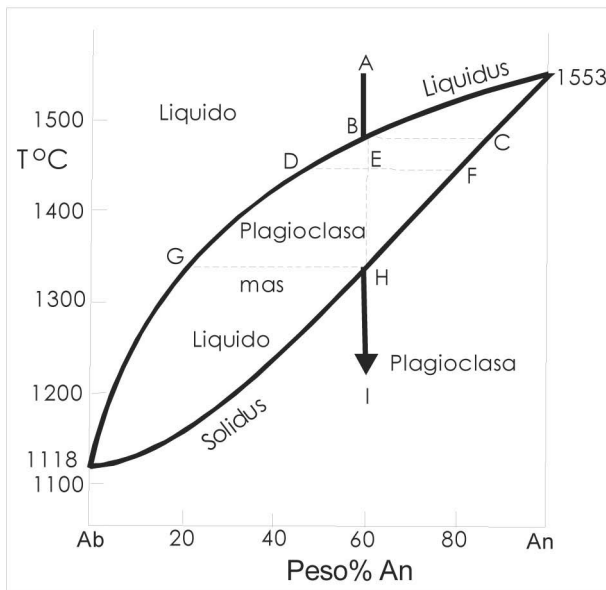


Fig. 6-5. Sistema de solución sólida de las plagioclasas.

Donde n representa en número de gramos de cualquier componente. Si el sistema pesa 100 g, y $n_{\text{An}} = 60$ g, entonces $X_{\text{liqAn}} = 60 / (60 + 40) = 0,60$. La regla de las fases nos dice que si el líquido Ab-An está a una presión fija, a una temperatura determinada la variable composicional está completamente determinada en el sistema. Si tomamos $T = 1600^\circ \text{C}$, y $X_{\text{liqAb}} = 0,60$, la única variable composicional intensiva remanente es X_{liqAn} y como el sistema es binario, se tiene que $X_{\text{liqAb}} = 1 - X_{\text{liqAn}}$, que es 0,40.

Con el enfriamiento del sistema hasta el punto B a 1475°C , la plagioclasa comienza a cristalizar y los primeros cristales que se forman tienen una composición C (An87), diferente de la composición del líquido del cual se separan. Mientras que en los sistemas de un componente, una sola curva separa los campos del líquido y sólido; aquí tenemos

dos curvas que especifican las composiciones del líquido y del sólido, con respecto a la temperatura. La curva superior es llamada **líquidus** y especifica la composición de cualquier líquido que coexista con un sólido a una temperatura particular. La curva inferior es la del **sólidus** y especifica la composición de cualquier sólido que coexista con un líquido a una temperatura particular. Los puntos B y C representan las composiciones del líquido y del sólido respectivamente. En esta situación la regla de las fases expresa: Para un sistema de dos componentes con dos fases y a una presión fija, la composición de ambas fases (líquida y sólida) dependen sólo de la temperatura.

Al continuar con el enfriamiento la composición de las fases variarán, el líquido se moverá desde B hacia G; mientras que la plagioclasa cambiará desde C hacia H. Este proceso tiene lugar por intercambio y reacción entre los componentes sólido y líquido, constituyendo una reacción continua, que se puede expresar por la reacción:



Para la cuantificación de las composiciones del líquido y sólido se pueden usar las relaciones geométricas entre las líneas de unión de las temperaturas específicas, para cuantificar los contenidos de cristales y líquido del sistema, utilizando la Regla de Lever como sigue:

$$(\text{DE}/\text{DF}) \times 100 = \text{Porcentaje de cristales de anortita}$$

$$(\text{EF}/\text{DF}) \times 100 = \text{Porcentaje de líquido}$$

En otras palabras la longitud en es proporcional a las cantidades de las fases sólidas y líquidas. Con el enfriamiento de ambas fases (sólida y líquida), se vuelven mas ricas en Ab (componente de menor punto de fusión). Cuando la temperatura se aproxima de 1340° C, la composición de la plagioclasa alcanza H, que es igual a la composición global (An60); obviamente aquí termina la reacción por agotamiento del líquido y quedando una única fase.

Si el enfriamiento del fundido es suficientemente lento, los minerales se mantienen homogéneos, eso significa un equilibrio constante entre cristales y líquido. Pero en muchos casos las plagioclasas están zonadas, esto significa que no se logra el equilibrio entre los cristales y el líquido, desde el cual se separan; al no poder re-equilibrarse todo el volumen del cristal en crecimiento, se van agregando nuevas capas que están en equilibrio con el líquido desde el cual se separan y se denomina zonamiento composicional (Fig. 6-6).

ZONEADO COMPOSICIONAL

Es otro proceso de desequilibrio que puede tener lugar en sistemas de solución sólida. Al no poder reaccionar con el fundido y re-equilibrarse, un mineral puede simplemente agregarse como anillos. La plagioclasa, por ejemplo, añade anillos de crecimiento nuevo, al no poder reaccionar para mantener una composición homogénea. De esto resulta un núcleo más cálcico y que progresivamente se hace más sódico hacia los bordes.

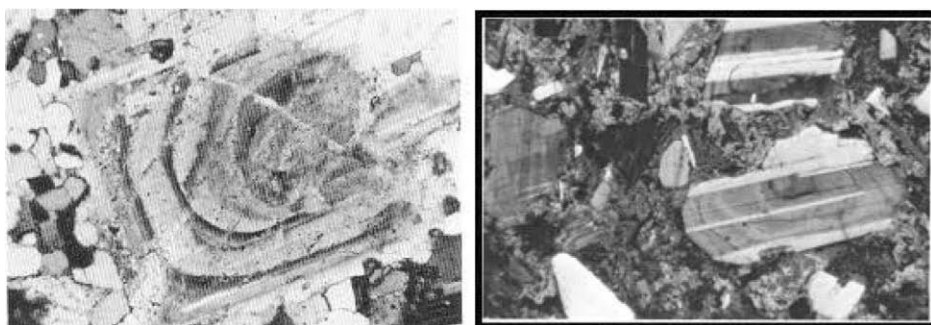


Fig. 6-6. Cristal zoneado de plagioclasa, evidenciando claro desequilibrio en la formación de las zonas en relación con el líquido.

Pero también ocurre lo inverso, que el núcleo es más albitico y los bordes más ricos en An; o que la composición de las capas oscila alternativamente entre capas más y menos ricas en albita. Por esto se supone que durante la cristalización magmática los cristales de plagioclasa dejan con frecuencia de mantener el equilibrio con el fundido desde el cual separan y que están sometidos a temperaturas y presiones oscilantes. La fluctuación de la presión hidrostática puede ser particularmente eficiente en la aparición del zoneado oscilatorio, porque su aumento disminuye la temperatura de cristalización; o la pérdida súbita de volátiles por parte del fundido, inversamente, aumentaría la temperatura de cristalización.

O sea que la velocidad de enfriamiento de un fundido, es un factor de crucial importancia que controla el zoneamiento de las plagioclasa ígneas. Si el enfriamiento es muy lento los cristales son homogéneos; cuando el enfriamiento es más rápido, el reajuste entre los cristales y la mezcla fundida es incompleta y los cristales formados son zoneados. Cuando el enfriamiento es muy rápido, como en la pasta de algunas lavas, la mezcla está fuertemente sobreenfriada y da lugar a cristales no zoneados de la misma composición que la mezcla fundida.

LA FUSIÓN DE EQUILIBRIO INCONGRUENTE

Es simplemente el proceso opuesto y el primer líquido que se forma es de composición más rica en Ab y a medida que aumenta la temperatura aumenta el fundido y tanto el líquido como los cristales que se van formando se hacen más ricos en An.

Así tenemos cristalización en equilibrio y fusión en equilibrio, en los cuales la plagioclasa que cristaliza y los fundidos, se mantienen en equilibrio químico. Es también posible que se produzca cristalización fraccionada, que involucra la separación física de los cristales, del fundido desde el cual se forman, esto impide su reacción con el líquido y entonces se van formando cristales progresivamente más ricos en albita.

FUSIÓN FRACCIONADA

Es otro importante proceso geológico, que significa la continua extracción de fundido a medida que se forma. Si se comienza a fundir An60, el primer fundido tiene composición An20. Si se extrae el fundido, el sólido residual se enriquece progresivamente en componentes fundidos de alta temperatura y cambia constantemente la composición del sólido remanente en el sistema. El sólido final, y el líquido que se deriva de él, se desplazan hacia la anortita.

La mayoría de los magmas naturales, una vez creados, son extraídos desde la roca fuente antes de que se complete la fusión. Esto es llamado fusión parcial, que puede resultar de fusión fraccionada o puede involucrar equilibrio con el fundido, hasta que suficiente líquido se acumula y puede separarse del sistema. La **fusión parcial**, entonces, incrementa la concentración de los componentes de menor punto de fusión en el sistema fundido y concomitantemente, incrementa las concentraciones de los componentes de alto punto de fusión en el residuo sólido, del que se extraen los fundidos.

SISTEMA FORSTERITA – FAYALITA

Es una serie de disolución sólida, con miscibilidad completa entre los miembros extremos. La sustitución más común en los minerales máficos, es la que ocurre entre Fe y Mg. Esto ocurre en todos los minerales máficos y tiene un efecto en la fusión similar al sistema de las plagioclasas. El sistema olivino, Mg_2SiO_4 (Fo – forsterita) – Fe_2SiO_4 (Fa – fayalita), está ilustrado en la Fig. 6-7. El Mg y el Fe tienen tamaño y valencia similares. El Mg es ligeramente más pequeño y así forma fuertes enlaces en las fases minerales y se enriquece en el sólido en

comparación con el líquido en composiciones intermedias. Un fundido de composición a (Fo56), produce un sólido C (Fo84) a aproximadamente 1700° C, y cristaliza completamente a 1480°C cuando el líquido final se consume en el punto D (Fo₂₃). En su comportamiento el sistema del olivino es enteramente análogo, al de las plagioclasas.

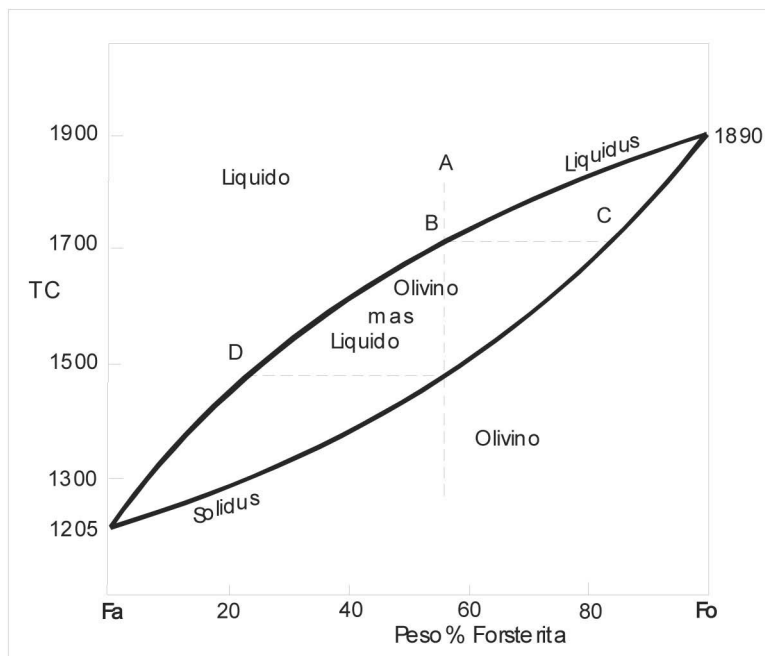


Fig. 6-7. Sistema de solución sólida del olivino.

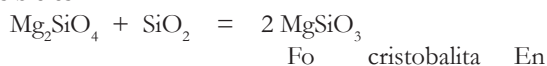
c) De fusión incongruente:

Sistemas peritéticos binarios

SISTEMA FORSTERITA - SÍLICE

Como ejemplo de sistema peritético binario, veremos el sistema forsterita – sílice ($Mg_2SiO_4 - SiO_2$), que se expresa en la Fig. 6-8, como diagrama isobárico a 0,1 Mpa, de fases T-X. Además del mínimo eutéctico (punto C) hay otro punto de inflexión en el sistema (punto I), llamado punto peritético, por lo que se denomina sistema peritético. El sistema tiene sólo dos componentes, con una fase intermedia de enstatita (En), que se ubica entre los miembros extremos forsterita (Fo) y el polimorfo de la sílice (S). La fase de la sílice presente varía con la temperatura. El campo de dos líquidos, sobre la derecha de la figura, es otra característica inusual, pero no es esencial en el sistema.

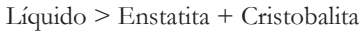
La composición de la En, se proyecta entre la forsterita y la cristobalita. La reacción posible es:



El olivino rico en Mg y el cuarzo, nunca coexisten en equilibrio en las rocas ígneas, y ellos reaccionan para formar ortopiroxena, hasta que uno de ellos se consume. Solo el miembro extremo del olivino, rico en Fe puede coexistir en equilibrio con el cuarzo en algunos granitos

y riolitas alcalinas y rocas ricas en hierro poco comunes.

Suponiendo que en la Fig. 6-7, se inicia el enfriamiento con la composición a, la $V = 2 - 1 + 1 = 2$, por lo que puede variar la T y X independientemente. El descenso de temperatura interseca la curva a 1660°C , donde comienza a cristalizar cristobalita (punto B), porque $f = 2$ y $V = 2 - 2 + 1 = 1$, la composición del líquido y la temperatura son dependientes y con el enfriamiento continuará cristalizando cristobalita hasta el punto c, con la cristalización del eutéctico cristobalita-enstatita, a 1543°C . Aquí $C = 2$ y $f = 3$, $V = 2 - 3 + 1 = 0$, así que la temperatura debe permanecer constante hasta que el líquido se consuma, por reacción discontinua para formar enstatita y cristobalita, según la reacción:



Una vez que el líquido es consumido, sólo quedan dos fases sólidas (En-Cristobalita) y $V = 1$, así puede seguir descendiendo la temperatura y a 1470°C se forma una fase de transición en el sistema sílice, donde la cristobalita invierte a tridimita.

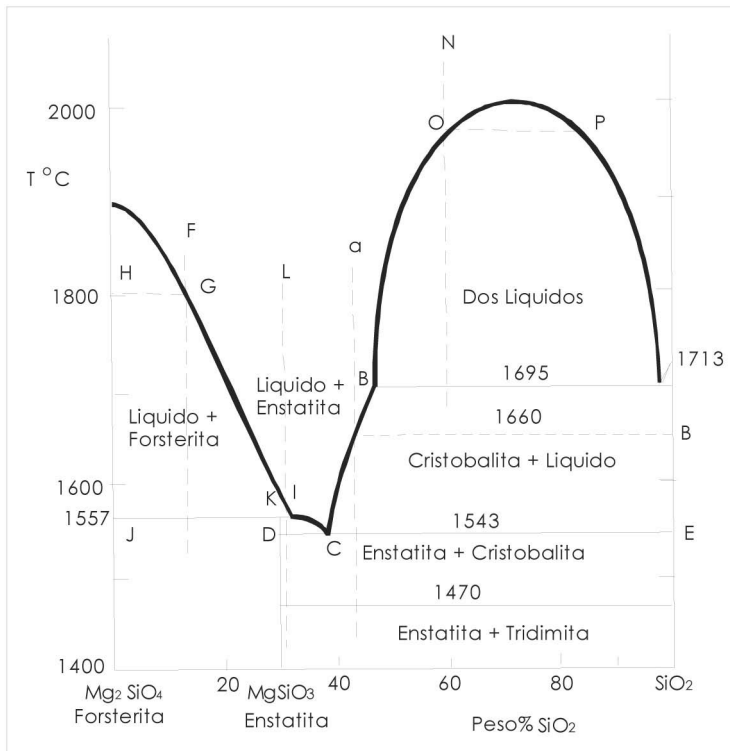


Fig. 6-8. Sistema Forsterita-sílice a 0,1 MPa.

Veamos ahora el lado izquierdo de la Fig. 6-8, con un líquido de composición F. A alta temperatura nosotros comenzamos con el líquido y $V = 2$. A 1800°C la Fo comienza a cristalizar en el punto H, donde coexisten dos fases, $V = 2 - 2 + 1 = 1$, así que X depende de la temperatura. Con el descenso de la temperatura, se incrementa la cantidad de Fo y disminuye el contenido de líquido hasta llegar a 1557°C en el punto K de la En, el punto J de la Fo y el punto I del líquido. Porque $f = 3$ y $V = 2 - 3 + 1 = 0$. Este peritectico es un nuevo tipo de situación invariante, porque la $V = 0$, todas las variables intensivas son fijas, incluyendo la T y la X de todas las fases. El eutéctico es $\text{Di} + \text{An} + \text{Líquido}$, y el sistema debe permanecer a temperatura constante hasta que una fase se agote y entonces la

temperatura puede seguir descendiendo. Se debe notar que hay tres fases en un sistema de dos componentes y que las tres fases son colineares, implicando que la reacción debe tener lugar. Notar que la composición de la En (punto K) cae entre las del líquido (punto I) y la Fo (punto J). Esta es una situación eutéctica diferente, donde el líquido cae en el centro. La reacción es:

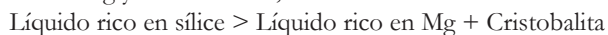


Aquí tenemos a un líquido que reacciona con un sólido para producir otro sólido con el enfriamiento, esta reacción es discontinua ($V = 0$), y por lo tanto tiene lugar a temperatura constante y continuará hasta que uno de los reactantes se agote y el otro coexiste estable con el mineral formado. En la presente situación la composición global (punto F), que cae entre la Fo y la En, por lo que el líquido es el primero en consumirse y la Fo remanente coexiste con la En ($F = 2$ y $V = 1$) con la caída de la temperatura. Observar que los cristales de Fo comienzan a formarse a 1800°C , continúan creciendo durante el enfriamiento y comienzan a consumirse formando con el fundido En. Este fenómeno puede observarse en algunos basaltos, donde los cristales de olivino presentan fenómenos de resorción. La En producida puede presentarse como anillos de reacción o manto sobre el olivino, en la zona en que los dos reactantes se ponen en contacto.

CRISTALIZACIÓN FRACCIONADA

La izquierda del peritético de la Fig. 6-8 involucra el aislamiento de los cristales de olivino, lo que desplaza la composición global (que es igual a la composición del líquido). Si la fraccionación del olivino es efectiva, el líquido final siempre alcanzará el eutéctico.

Si volvemos al campo de los dos líquidos de la fig. 6-7 y enfriamos un fundido de composición n, el mismo intersectará la curva del líquido. Esta curva es llamada solvus y representa el proceso de desmezcla (separación de fases mezcladas), esta es una desmezcla de líquidos. El líquido inicial ($f = 1$ y $V = 1$) ocurre a aproximadamente 1980°C y se separan dos líquidos inmiscibles, y se forma un segundo líquido de composición p. Ahora tenemos $f = 2$, $V = 2 - 2 + 1 = 1$, así la composición de los dos líquidos es dependiente de la temperatura y sigue las dos ramas de la curva con el enfriamiento. Uno de los líquidos es más rico en sílice y el otro más rico en Mg. A 1695°C el líquido rico en sílice alcanza un eutéctico y cristaliza cristobalita. El sistema contiene ahora dos líquidos mas un sólido y es invariante ($V = 2 - 3 + 1 = 0$). La temperatura permanece constante como una reacción discontinua que involucra estas tres fases colineares. Como el líquido rico en sílice se proyecta entre el líquido rico en Mg y la cristobalita, la reacción es:



Donde la temperatura no seguirá descendiendo hasta que el líquido se consume.

RELACIONES DE FUSIÓN

Comenzando con En pura y fundido, se producirá un líquido de composición I (composición peritética) y Fo por la reacción inversa de ($\text{Fo} + \text{Liq.} > \text{En}$) con incremento de temperatura. Proceso por el cual funde el sólido En, dando un líquido y se forma otro sólido (Fo), ambos con diferentes composiciones que los originales. A este fenómeno se lo denomina **fusión incongruente**. La En es un mineral que funde incongruentemente. Todos los sistemas peritéticos tienen este patrón y el diagrama de fases peritético se llama "diagrama de fusión incongruente". Otro proceso que comienza con una mezcla de olivino sólido y enstatita, es si el fundido inicial tiene una composición I, que es más rico en sílice que alguno de los dos sólidos. Si se remueve el fundido de la fusión parcial y el fundido cristaliza,

resultará una mezcla de enstatita + cuarzo. Así se comienza con piroxena-olivino y se termina con piroxena-cuarzo.

e) Desmezcla de disoluciones solidas

SISTEMA DE LOS FELDESPATOS ALCALINOS

El sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (Ab – Or) se denomina sistema de los feldespatos alcalinos. El diagrama de fases T-X se simplifica a la $\text{PH}_2\text{O} = 0,2$ Gpa, que se ilustra en la Fig. 6-9. El sistema a baja P es como la solución sólida de las plagioclasas y el eutéctico Di-An. La solución sólida completa solo es posible si hay un par de curvas sólido-líquido (como en los sistemas de las plagioclasas y del olivino). Las curvas muestran un mínimo de temperatura y así forman dos curvas, una a cada lado del punto eutéctico mínimo F. Las trayectorias de enfriamiento son similares al sistema de las plagioclasas. El enfriamiento del fundido comienza en A, y desde el líquido cristaliza un feldespato alcalino rico en potasio (ortosa) de composición B a $\sim 1100^\circ\text{C}$. Este feldespato coexiste con un fundido más rico en sodio, punto C. Porque $V = 2 - 2 + 1 = 1$, o sea que ambos fundido y feldespato son dependientes de la temperatura, siguiendo respectivamente las curvas del líquido y del sólido. El enfriamiento es seguido por una reacción continua, donde la cantidad relativa del líquido decrece y la del sólido aumenta y puede ser determinada en cualquier punto por la Regla de Lever. Cuando la composición del feldespato alcanza el punto D, la composición del sólido es igual a la composición total y hay sólo una pequeña cantidad de líquido de composición E remanente. La última gota de líquido es usada en este punto y hay un único feldespato a la temperatura mas baja, donde $f = 1$ y $V = 2$, en el campo divariante de un “único feldespato”. Con un único feldespato se debe definir T y X_{feldAb} o X_{feldOr} , para determinar el sistema.

Con la composición I debería resultar con el enfriamiento la cristalización de un feldespato rico en sodio de composición J, a $\sim 1000^\circ\text{C}$, que coexiste con un fundido más rico en feldespato potásico. Con el enfriamiento, tanto el líquido como los sólidos se vuelven menos sódicos y el líquido final tendrá la composición K, que coexiste con un cristal de composición I.

La cristalización fraccionada, puede afectar a esta solución sólida desplazando la composición del líquido y del sólido hacia el punto eutéctico, indiferentemente de que lado composicional se encuentre la composición total.

Hay también un solvus en el sistema, que involucra la separación de dos fases sólidas desde una solución sólida homogénea. El solvus es causado por la diferencia en el tamaño de los iones K^+ (radio iónico = $1,59 \text{ \AA}$) y los iones Na^+ (radio iónico = $1,24 \text{ \AA}$). En los miembros puros, la diferencia de tamaño es acomodada por un ligero aumento de tamaño de la celda unidad de la ortosa que en la de albita. Ambas estructuras son estables, pero cuando alguno de los iones K^+ mas grandes son introducidos dentro de la celda unidad más pequeña de la albita, y viceversa, se producen resultados distorsionales. Si la distorsión no es suficientemente grande, cada miembro es capaz de aceptar una cantidad limitada de cationes extraños, antes que la distorsión producida empiece a rechazarlos, impidiendo nuevos agregados. Esto pone un límite a la cantidad de Na^+ que la ortosa puede aceptar y a la cantidad de K^+ que la albita puede aceptar. A altas temperaturas, la energía vibracional en la estructura cristalina permite a los minerales aceptar más iones extraños. En el caso de los feldespatos alcalinos, un rango total de sustitución es posible (solución sólida completa). Cuando la temperatura descende, la estructura cristalina pierde energía vibracional y se vuelve

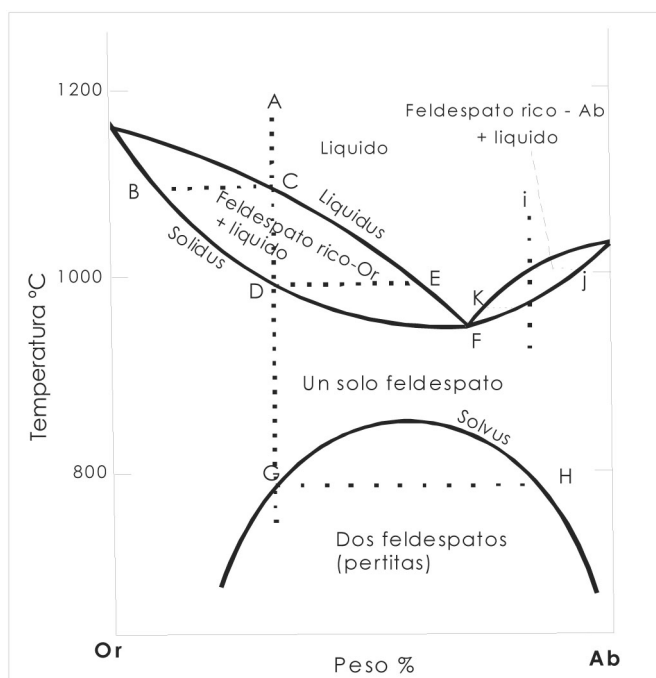


Fig. 6-9. Sistema albíta-ortosa. (Bowen 1913).

más rígida y acepta menos iones complementarios. Este proceso es incremental y la cantidad de impurezas que se aceptan, decrece progresivamente con el descenso de temperatura. La curva del solvus es convexa hacia arriba.

Con la composición a, el solvus intersecciona a la curva a 780° C y el feldespato homogéneo único, se separa en dos feldespatos: uno más rico en K (composición G) y el otro más rico en Na (composición H).

La movilidad de los iones dentro de la estructura sólida es comúnmente bastante limitada y como resultado, la separación es también limitada para formar cristales separados. Asimismo las fases menos abundantes, comúnmente desarrollan formas irregulares, cristalográficamente orientadas según bandas planas o **lamelas de desmezcla** en el mineral hospedante, que son de feldespato alcalino. Cuando la composición global es rica en K (como en la composición A), lamelas de feldespato rico en Na se forman en el feldespato potásico hospedante, desarrollando la **textura pertítica**. Cuando la composición global es rica en Na (composición I), lamelas de feldespato rico en K se forman en el feldespato sódico hospedante y la textura se denomina **antipertítica** (Fig. 6-10).

Cuando dos feldespatos coexisten ($f = 2, V = 1$) significa que la composición de ambos feldespatos es función de la temperatura. Como la temperatura decrece, las composiciones de ambos feldespatos siguen la curva del sólido, con el feldespato sódico que se vuelve más sódico y el feldespato potásico que se vuelve más potásico. Este es un ejemplo de técnica de "geotermometría", por la que se puede calcular la temperatura de equilibrio, utilizando la composición química de minerales que coexisten.

El sistema de los feldespatos alcalinos nos muestra otro importante ejemplo de los efectos de la presión sobre los sistemas minerales. El incremento de la PH_2O , es mayor sobre el equilibrio sólido-líquido que para el solvus, porque el líquido es más compresible que el

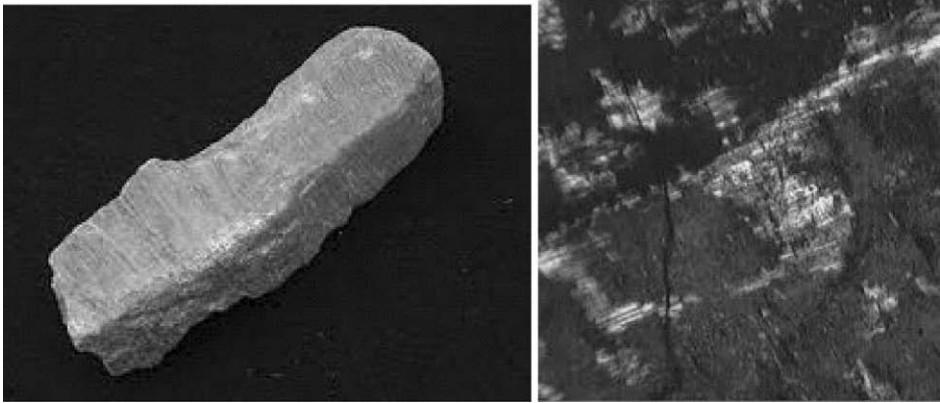


Fig. 6-10. A: Desarrollo de feldespato potásico en plagioclasa (antiperitita). **B:** Desarrollo de albita en microclino (peritita).

sólido y es la única fase que puede aceptar algo de H₂O. La adición de H₂O puede agregarse al líquido estabilizándolo a expensas del sólido. El aumento de la PH₂O, por otra parte baja el punto de fusión y tendrá efecto menor sobre el solvus.

La Fig. 6-11 muestra que, cuando la PH₂O se incrementa, el líquidus y el solidus se desplazan hacia temperaturas mas bajas, mientras que el solvus no es afectado. El líquidus y el solidus eventualmente intersectan al solvus a presiones de agua mayores a 0,5 MPa (Fig. 6-11C y D). Notar que el área de solución sólida de “1 feldespato alcalino”, se hace progresivamente menor con el incremento de la presión de agua y por encima de 0,5 MPa el rango de solución sólida no es completo. El sistema de la Fig. 6-11C, es denominado “solución sólida límite”.

A aproximadamente 600°C se forma la tercera fase, un feldespato potásico de composición C, juntamente con el líquido y el feldespato sódico. La V = 0, por lo que tenemos completamente determinado el sistema y la temperatura no puede descender hasta que una fase sea consumida. Con el enfriamiento la fase que se forma desde el fundido es:

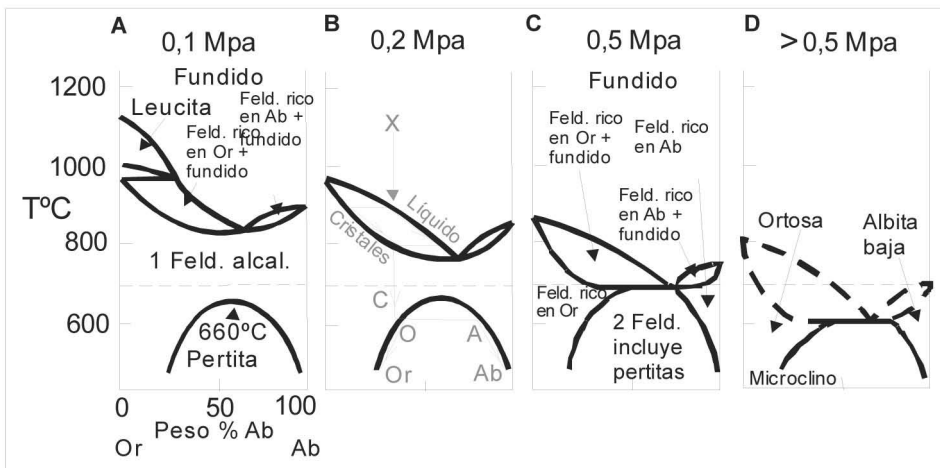


Fig. 6-11 A, B, C, D. Sistema albita-ortosa a diferentes presiones de agua. (Modificado de Sood 1981).

Porque la composición del fundido no se mueve entre los dos sólidos

En el sistema natural Ca-Na-K, se separa un feldespato alcalino rico en K (usualmente ortosa) y plagioclasa rica en Na-Ca. El comportamiento de este sistema es familiar para nosotros, ya que resulta en la coexistencia de dos feldespatos, plagioclasa y ortosa, que se encuentra en las rocas graníticas. En la Fig. 6-11C se llama sistema de los feldespatos subsolvus, porque el solvus es truncado y no pueden formarse feldespatos únicos de rango medio. La adición de Ca expande el solvus, resultando en el comportamiento del subsolvus aún a presiones de agua mas bajas.

Las figuras 6-9 y 6-11 A y B, son llamados sistemas de feldespatos hipersolvus, porque en la cristalización completa desde un fundido, cristaliza solo “un feldespato alcalino” por encima del solvus, seguido por la desmezcla en estado sólido. Las rocas graníticas que se forman en cámaras someras (con baja presión de agua) pueden exhibir feldespatos intermedios (pertitas o antipertitas), más que cristales separados de ortosa y albita (Fig. 6-11 C y D).

Una vez que el fundido está completamente cristalizado, el enfriamiento posterior causa el cambio en la composición en dos sólidos vía reacción continua a lo largo de la curva del solvus, expulsando algunos de los componentes extraños. Las reacciones subsolidus, tales las que ocurren a lo largo del solvus son muy lentas, porque ocurren en estructuras de cristales sólidos a baja temperatura. Si el sistema se enfría más rápidamente, el equilibrio no se alcanza y los sólidos no pueden exsolverse. Los feldespatos volcánicos y de aquellas intrusiones pequeñas y someras, pueden enfriarse rápidamente y suprimen las texturas pertíticas.

Lecturas sugeridas

- Best, M. 1982. *Igneous and Metamorphic Petrology*. 630 pp. W.H. Freeman & Co.
- Bowen, N., 1913. The melting phenomena of the Plagioclase Feldspars. *American Journal of Sciences*. Serie 4, 35: 577-599.
- Bowen, N.L. 1951. The crystallization of haplodioritic, and related magmas. *Amer. Jour. Sci.* 40: 161-185.
- Cox, K.G., Bell, J.D., y Pankhurst, R.J. 1979. *The Interpretation of Igneous Rocks*. 450 pp. London. George Allen & Unwin.
- Deer, W.A., Howie, R.A., y Zussman, J. 1962. *Rock-forming minerals*, 5 volúmenes. London. Longman.
- Hyndman, D.W. 1973. *Petrology of Igneous and Metamorphic Rocks*. 533 pp. International Series in the Earth and Planetary Sciences. McGraw-Hill Book Co.
- McBirney, A.R. 1984. *Igneous Petrology*. 509 pp. Freeman, Cooper & Co.
- Morse, S.A. 1968. Feldspars. *Carnegie Institut Washington Yearb.* 67: 120-126.
- Sood, M.K. 1981. *Modern Igneous Petrology*. 244 pp. John Wiley & Sons.
- Swamy, V., y Saxena, S.K. 1994. A thermodynamic assessment of silica phase diagram. *J. Geophys. Res.* 99: 11787-11794.

