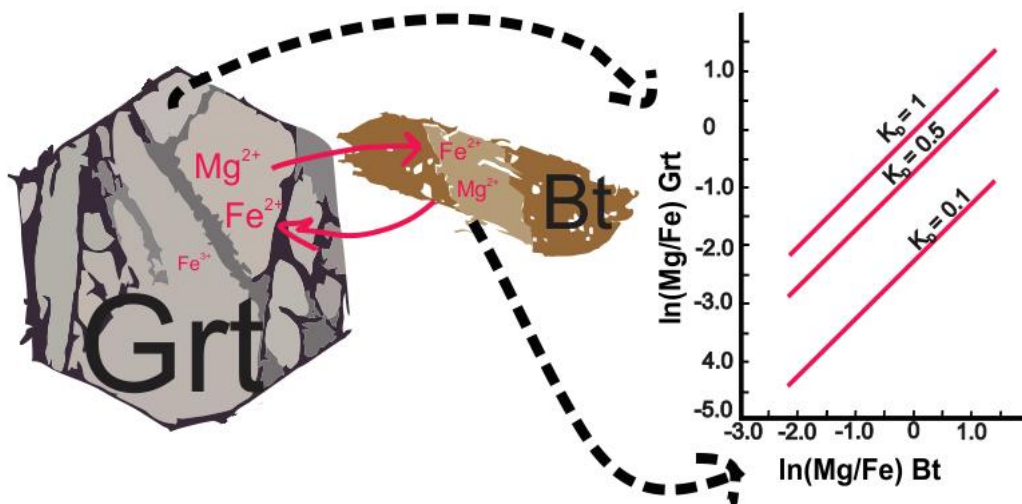




ΧΡΗΣΤΟΣ ΣΤΕΦΑΝΟΥ
ΑΕΜ 5518

ΓΕΩΘΕΡΜΟΜΕΤΡΟ ΓΡΑΝΑΤΗ-ΒΙΟΤΙΤΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΣΤΑ
ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΛΑΜΠΡΙΝΗ ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2022





ΧΡΗΣΤΟΣ ΣΤΕΦΑΝΟΥ

ΓΕΩΘΕΡΜΟΜΕΤΡΟ ΓΡΑΝΑΤΗ-ΒΙΟΤΙΤΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

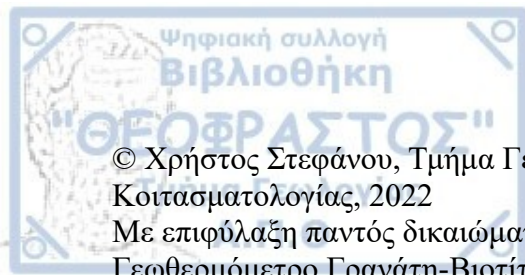
Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Λαμπρινή Παπαδοπούλου

© Χρήστος Στεφάνου, 2022

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.



© Χρήστος Στεφάνου, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2022
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.
Γεωθερμόμετρο Γρανάτη-Βιοτίτη και εφαρμογές του στα Μεταμορφωμένα Πετρώματα. – Διπλωματική εργασία

© Christos Stefanou, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2022
All rights reserved
Garnet-biotite Geothermometer and its application on metamorphic rocks. – *Bachelor Thesis*

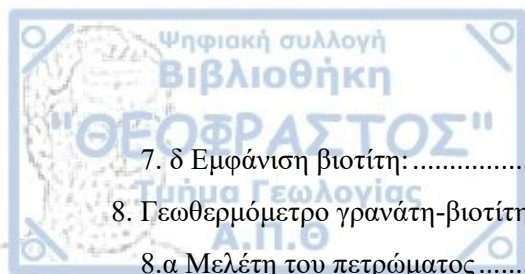
Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: Χρήστος Στεφάνου, διάγραμμα: *F. S. Spear, 1993*



Περίληψη	7
Abstract	8
1.Θερμοδυναμικά συστήματα	9
1.α Θερμοδυναμική.....	9
1.β Το πέτρωμα ως θερμοδυναμικό σύστημα	10
2.Η μεταμορφική πορεία των πετρωμάτων	12
2.α Μεταμορφωμένα πετρώματα	12
2.β Όρια της μεταμόρφωσης.....	14
2.γ PT time path	15
2.δ Μεταπηλίτες.....	17
2.ε Αριστερόστροφο PT time path.....	21
2.ζ Συμπέρασμα	22
3. Στερεά διαλύματα και τύποι αντικατάστασης	23
3.α Στερεά διαλύματα	23
3.β Τύποι στερεών διαλυμάτων	24
3.γ Σχόλιο.....	26
4. Γεωθερμομετρία και γεωβαρομετρία.....	27
5. Έννοιες θερμοδυναμικής	30
5.α Θερμότητα	30
5.β Θερμοχωρητικότητα	30
5.γ Εσωτερική ενέργεια	31
5.δ Ενθαλπία	31
5.ε Εντροπία.....	32
5.ζ Θερμοδυναμικό δυναμικό και κριτήριο ισορροπίας	33
5.η Η σχέση Clapeyron	35
6. Χημικό δυναμικό μ	36
6.α Κανόνας φάσεων.....	37
6.β Συμπεράσματα	39
7. Τα ορυκτά του γρανάτη και του βιοτίτη	40
7.α Οι γρανάτες.....	40
7.β Εμφάνιση	41
7.γ Ο βιοτίτης.....	43



7. δ Εμφάνιση βιοτίτη:.....	44
8. Γεωθερμόμετρο γρανάτη-βιοτίτη (ga-bi).....	46
8.α Μελέτη του πετρώματος.....	46
8.β Ιοντική διάχυση σε στερεά διαλύματα.....	47
8.γ Ταχύτητα της αντίδρασης και χημική ισορροπία.....	49
8.δ Γεωθερμόμετρο γρανάτη-βιοτίτη (ga-bi).....	50
8.ε Γραφική παράσταση διαμερισμού των κατιόντων στις δύο φάσεις γρανάτη-βιοτίτη.....	50
8.ζ Γεωθερμόμετρο γρανάτη - βιοτίτη κατά Ferry και Spear (1978).....	51
8.η Γεωθερμόμετρα ανταλλαγής Ga – Bi από διάφορους ερευνητές.....	54
9. Εφαρμογές 1.....	56
9.α Γεωθερμομετρία σε μεταπηλίτη από τη νήσο Αμμουλιανής.....	56
9.β Αποτελέσματα θερμομέτρησης ενός βιοτίτη και δυο γρανατών.....	57
9.γ Συμπεράσματα.....	58
9.δ Δεδομένα.....	59
10. Εφαρμογές 2.....	61
10.α Φαινόμενα διάχυσης κατά την ανάδρομη μεταμόρφωση.....	61
10.β Ανάλυση δεδομένων.....	61
10.δ Αποτελέσματα και Συμπέρασμα.....	64
11. Συμπεράσματα.....	66
12. Βιβλιογραφία.....	67
Ιστοχώροι.....	68

Γεωθερμόμετρο Γρανάτη-Βιοτίτη και εφαρμογές του στα Μεταμορφωμένα Πετρώματα

Στην μελέτη της γεωλογικής ιστορίας ενός σχηματισμού, δημιουργείται η ανάγκη ποσοτικοποίησης των παραμέτρων που συντέλεσαν στη μεταμορφωτική πορεία του σχηματισμού. Οι εγγενείς αδυναμίες μιας ποιοτικής πετρολογικής προσέγγισης που μας προσφέρουν εργαλεία όπως τα ορυκτά δείκτες και τα διαγράμματα φάσης P-T, έρχεται να καλύψει η γεωθερμοβαρομετρία. Μία προσέγγιση που εστιάζει στις θερμοδυναμικές παραμέτρους ενός σχηματισμού και πώς αυτές διαγράφονται στα δομικά στοιχεία του πετρώματος, τα ορυκτά, μέσα από χημικές και ιστολογικές αλλαγές που προκαλούν. Όταν η θερμοδυναμική ισορροπία ενός πετρώματος διαταράσσεται, η δομή του σε μικροσκοπικό επίπεδο γίνεται πιο ασταθής, καθώς η ύλη που το αποτελεί χάνει το μέτρο της τάξης που την χαρακτηρίζει. Συστατικά των ορυκτών του πετρώματος με αυξημένη εσωτερική ενέργεια, συνήθως ιόντα, αποκτούν κινητικότητα που καθορίζεται από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs, κινούνται ανάμεσα στις επιφάνειες που χωρίζουν τα ορυκτά που είναι σε επαφή και γίνονται αποδεκτά σε αντίστοιχες θέσεις γειτονικών ορυκτών. Με αυτό τον τρόπο δημιουργούν κρυστάλλους, στερεά διαλύματα σε επαφή. Αυτοί οι κρύσταλλοι αντιπροσωπεύουν μία χημική αντίδραση. Υπάρχουν κατηγορίες αντιδράσεων που είναι ευαίσθητες στην αλλαγή της θερμοκρασίας και άλλες σε αλλαγή της πίεσης. Μία παραγένεση γρανάτη-βιοτίτη, όπου χημικά συντελείται διακρυσταλλική ανταλλαγή ιόντων, είναι μία ιδανική χημική αντίδραση για να προσδιορίσουμε την θερμική πορεία του πετρώματος, καθώς είναι σταθερή σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Μία καθοριστική παράμετρος για αυτό τον σκοπό είναι η σταθερά ισορροπίας που καθορίζεται από την συγκέντρωση των ιόντων του σιδήρου και μαγνησίου στο σημείο επίτευξης σταθερότητας. Η παράμετρος αυτή μπορεί να καθοριστεί εργαστηριακά και την χρησιμοποιήσουμε στην κατασκευή εξίσωσης/θερμομέτρου, που εφαρμόζεται σε δεδομένα χημικής ανάλυσης ενός πετρώματος.



Garnet-biotite Geothermometer and its applications on metamorphic rocks

In the study of the geological history of a rock formation, the need to quantify the parameters that contributed to the transformative course of the formation arises. The inherent weakness of a qualitative petrological approach that is offered by tools such as index minerals and P-T phase diagrams can be overcome by geothermobarometry. An approach that focuses on the thermodynamic parameters of a formation and how they imprint on the structural elements of the rock, i.e. the minerals, through chemical and textural changes. When the thermodynamic equilibrium of a rock is disturbed, its structure on a microscopic level becomes more unstable, as the matter it's made of decreases in the measure of order that defines it. Rock components with increased internal energy, usually ions, gain mobility that is described by the Gibbs free energy, move between the surfaces that separate the crystals that are in contact and become accepted in corresponding positions in neighboring crystals. This way crystals, solid solutions in contact are formed. These crystals represent a chemical reaction. There are categories of reactions sensitive to the change in temperature and others sensitive to the change in pressure. A mineral assemblage of garnet and biotite, where intercrystalline exchange of ions takes place, is an ideal chemical reaction to determine the thermal course of a rock as it is stable in a wide range of temperatures. A defining parameter in this case is the equilibrium constant that is determined by the concentration of iron and magnesium ions at the point of equilibrium. This parameter can be determined in vitro and can be used in the formation of an equation/thermometer that is applied to chemical analysis data of a rock.

1.Θερμοδυναμικά συστήματα

1.α Θερμοδυναμική

Ένα θερμοδυναμικό σύστημα είναι το βασικό στοιχείο μελέτης στη θερμοδυναμική, τη μελέτη των διεργασιών κατά τις οποίες η μηχανική ενέργεια του συστήματος μετατρέπεται σε θερμότητα και αντίστροφα. Αυτή η μελέτη γίνεται με την πειραματική μέτρηση μακροσκοπικών καταστάσεων του συστήματος. Η μακροσκοπική προσέγγιση έγκειται στην μελέτη των ιδιοτήτων του συνόλου των δομικών στοιχείων του συστήματος δηλαδή των μορίων, των ιόντων, των ριζών που το αποτελούν, ως αποτέλεσμα της μέσης συμπεριφοράς που επιδεικνύουν. Αυτή η προσέγγιση καθρεπτίζει την μέση μικροσκοπική συμπεριφορά των στοιχείων του συστήματος, δηλαδή την θέση και την κινητική κατάσταση -ενέργεια- κάθε σωματιδίου σε κάθε στιγμή. Μία μικροσκοπική στατιστική προσέγγιση θα ήταν πρακτικά αδύνατη λόγω του όγκου των εξισώσεων .

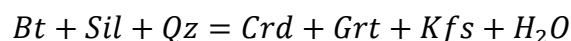
Το θερμοδυναμικό σύστημα είναι ένα κομμάτι της ύλης που έχουμε με σαφήνεια ορίσει από το περιβάλλον του με όρια. Αυτά τα όρια μπορεί να είναι νοητά, όπως στην περίπτωση ενός πετρώματος. Παρόλα αυτά τα νοητά όρια αποκτούν μία σαφήνεια, όταν ύλη εκτός του συστήματος ρέει προς το σύστημα προκαλώντας αλλοχημικές αντιδράσεις. Στην περίπτωση των πετρωμάτων αυτή η ροή μπορεί να γίνει σε μεγάλη κλίμακα μέσω υδροθερμικών ρευστών, που λόγω της μεγάλης τους θερμοκρασίας έχουν αυξημένη ικανότητα διάλυσης οπότε και τείνουν να μεταφέρουν στοιχεία, αλλά και σε μικρότερη κλίμακα ανάμεσα σε κρυστάλλους μέσω της διάχυσης, φαινόμενο όπου μεμονωμένα στοιχεία μπορούν να διαπεράσουν αυθόρμητα οριακές επιφάνειες που χωρίζουν διαφορετικές φάσεις, όπως κρυσταλλικές φάσεις, λόγω της κατάστασης της εσωτερικής τους ενέργειας.

Η θερμοδυναμική μας βοηθά να εξετάσουμε τα συστήματα σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αυτή την κατάσταση επιτυγχάνουν δύο συστήματα που βρίσκονται σε επαφή και ανταλλάσσουν αυθόρμητα ενέργεια έως ότου επιτευχθεί η ίδια θερμοκρασία. Τότε και χαρακτηρίζουν μία ισόθερμη, νοητή καμπύλη που συνδέει καταστάσεις θερμικής ισορροπίας. Αυτή είναι και η κατάσταση στην οποία συναντάμε τα πετρώματα, στην οποία έχουν βρεθεί μετά από θερμοδυναμικές διεργασίες τις οποίες θέλουμε να προσδιορίσουμε (Πολυζάκης 2017)

1.β Το πέτρωμα ως θερμοδυναμικό σύστημα

Η λιθόσφαιρα είναι το χημικά διαφοροποιημένο στρώμα μανδυακής προέλευσης που καλύπτει την επιφάνεια της γης, η οποία επιφάνεια είναι κατά πολύ ψυχρότερη του μανδύα. Προσφέρει μία σχετική θερμική μόνωση καθώς έχει χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα από τον μανδύα. Αποτελείται από τεμαχισμένες ασυνεχείς πλάκες, τις τεκτονικές πλάκες, οι οποίες συγκρούονται μεταξύ τους και υποβυθίζονται η μία κάτω από την άλλη. Η θεωρία των τεκτονικών πλακών θέλει αυτές τις πλάκες να βρίσκονται σε συνεχή κίνηση λόγω ρευμάτων μεταγωγής που διαδίδονται στον πλαστικό μανδύα, όπου έχουμε ρεύματα ροής τα οποία τροφοδοτούνται από τον εξωτερικό πυρήνα και δημιουργούν διαφορές πυκνότητας στο υλικό κατά την διάδοση τους.

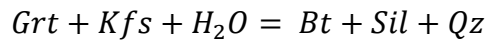
Οι κινήσεις των τεκτονικών πλακών με την σειρά τους είναι υπεύθυνες για τη ροή ενέργειας ανάμεσα στον ανώτερο μανδύα και της συνεχώς ψυχόμενης επιφάνειάς του. Τα πετρώματα ως θερμοδυναμικά συστήματα υπακούνε στους νόμους της θερμοδυναμικής και επηρεάζονται από τον συνεχή κύκλο της προσφοράς και της αποβολής ενέργειας προς την ατμόσφαιρα στον οποίο υπόκεινται. Επί της ουσίας τα πετρώματα αποτελούν μηχανικά μίγματα ορυκτών. Όταν μία γεώθερμη σταθερής κατάστασης (steady state) διαταράσσεται, τα ορυκτά, τα στοιχεία από τα οποία αποτελούνται τα πετρώματα, γίνονται πιο ασταθή. Οπότε και επιδιώκουν με δομικές διαδικασίες και χημικές αντιδράσεις να βρουν μία νέα κατάσταση δομικής και χημικής ισορροπίας για να επιτευχθεί σταθερότητα, δηλαδή η ελάχιστη δυνατή εσωτερική ενέργεια. Όταν πχ λόγω ανερχόμενου μάγματος, τα πετρώματα στα οποία προσφέρεται περισσότερη ενέργεια από όση αποβάλουν προς την επιφάνεια, αυξάνουν την εσωτερική τους ενέργεια και οδηγούνται σε ενδοθερμικές αντιδράσεις. Αυτές οι αντιδράσεις καταναλώνουν την θερμική ενέργεια που τους προσφέρεται. Μία τέτοια αντίδραση μπορεί να είναι



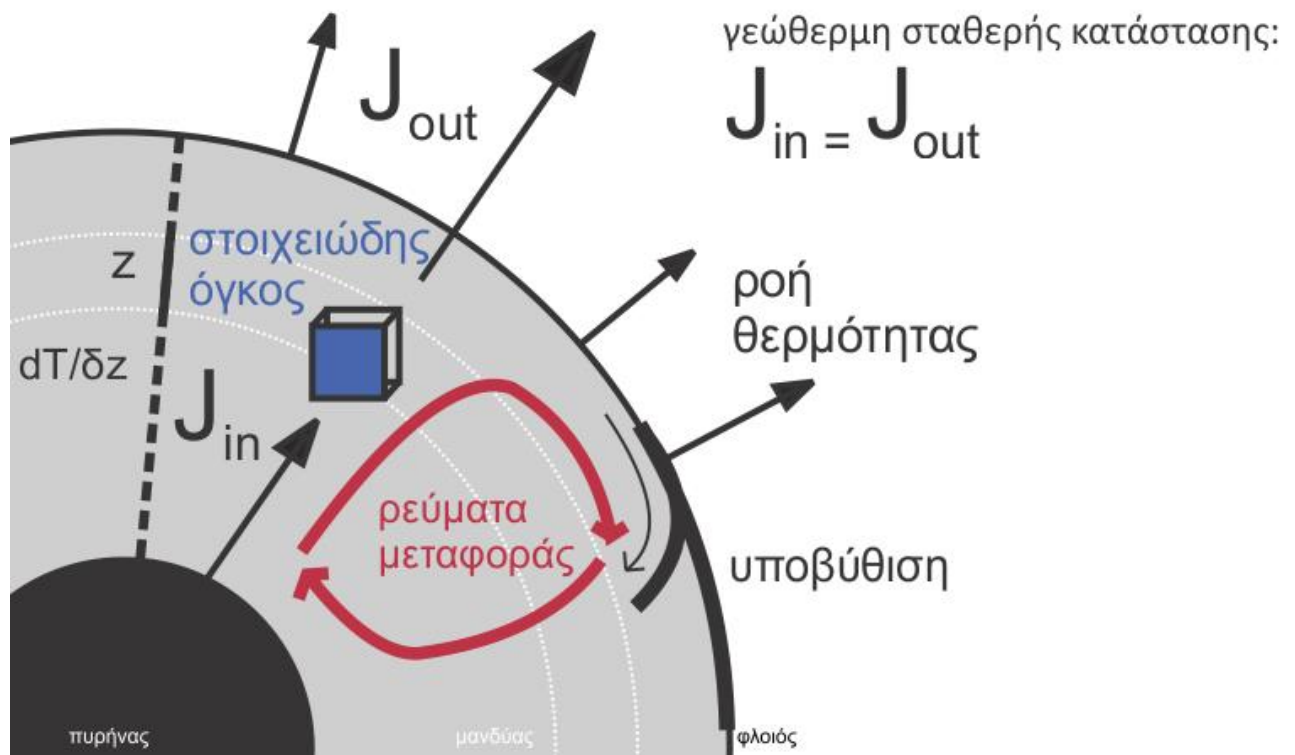
(Bucher and Frey 2011)

Όπου το ένυδρο ορυκτό βιοτίτης αφυδατώνεται υπέρ του σχηματισμού άνυδρων ορυκτών. Δηλαδή έχουμε νέοορυκτογένεση κατά την πρόδρομη μεταμόρφωση. Μηχανισμός που συνεχίζει μέχρι την κατανάλωση των αντιδρώντων. Σε αυτή την περίπτωση που εξακολουθεί να υπάρχει προσφορά ενέργειας, η ύλη τήκεται, μεταβαίνει σε υγρή φάση. Συνήθη ορυκτά σε αντιδράσεις αφυδάτωσης: ζεόλιθοι, μαρμαρυγίες, χλωρίτες, αμφιβολίτες.

Αντίστοιχα εάν η ενέργεια που αποβάλλεται είναι περισσότερη από την ενέργεια που προσφέρεται, έχουμε εξώθερμες αντιδράσεις ανάδρομης μεταμόρφωσης. Αν υπάρχει η προσφορά νερού μπορούμε να έχουμε αντιδράσεις ενυδάτωσης:



(Bucher and Frey 2011)



Σχήμα 1.1 Περιγραφή της steady state γεώθερμης, όπου το πέτρωμα βρίσκεται σε ισορροπία καθώς η ενέργεια που δέχεται από τα ρεύματα μεταφορά (convection currents) που ξεκινάν από τον εξωτερικό πυρήνα, είναι ίση με την ενέργεια που διαφεύγει προς την ατμόσφαιρα και μένει σταθερό. (Bucher and Frey 2011), Τροποποιημένο κατά Χ.Σ

2. Η μεταμορφική πορεία των πετρωμάτων

Ο καθορισμός της κατανομής της θερμοκρασίας σε βάθος μέσα στην Γη ως συνάρτηση και του χώρου και του χρόνου είναι η βάση του να κατανοήσουμε πολλές γεωλογικές διεργασίες.

(Defining the distribution of temperature at depth within the Earth as a function of both space and time is the basis for understanding many geological processes)

-John Verhoogen, 1956

2.α Μεταμορφωμένα πετρώματα

Μελετώντας σχηματισμούς με μεταμορφωμένα πετρώματα, επιδιώκουμε να βρούμε την μεταμορφική πορεία των πετρωμάτων στον γεωλογικό χρόνο. Το ζητούμενο για την αναζήτηση της πορείας ενός πετρώματος είναι ο προσδιορισμός των συνθηκών που συνετέλεσαν σε κάθε στάδιο της μεταμορφικής τους πορείας, καθώς η κατάσταση που τα βρίσκουμε σήμερα ενδέχεται να είναι αποτέλεσμα περισσότερων από ένα μεταμορφικά επεισόδια. Κάθε σχηματισμός ακολουθεί μία μοναδική πορεία στον χώρο και τον χρόνο, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μία συγκεκριμένη μοναδική σειρά από μεταμορφικές διαδικασίες.

Θεωρώντας τα πετρώματα ως πολυκρυσταλλικά ετερογενή μέσα, τα μεταμορφωμένα πετρώματα είναι αποτέλεσμα προϋπαρχόντων πετρωμάτων (ή πρωτολίθων) που μεταβαίνουν σε συνθήκες όπου διαταράσσεται η δομική και χημική ισορροπία των κρυστάλλων τους, χωρίς να περάσουν από το στάδιο της τήξης, οδηγώντας τα σε ανακρυστάλλωση ή νεοορυκτογένεση με ταυτόχρονη ιστολογική ανάπτυξη. Αυτή η πορεία του πετρώματος μπορεί να οφείλετε είτε σε τεκτονικές κινήσεις που μετακίνησαν τους σχηματισμούς, είτε σε γεγονότα μικρότερης κλίμακας που έφεραν το πέτρωμα σε νέες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και ανέτρεψαν την κατάσταση ισορροπίας του.

Οι τεκτονικές κινήσεις μπορούν να οδηγήσουν μία ωκεάνια πλάκα σε μία ενδο-ωκεάνια ή ηπειρωτική υποβύθιση κατά την ορογενετική διαδικασία και σε μία επικείμενη επαναφορά στην επιφάνεια με το μεταορογενετικό εφελκυστικό καθεστώς. Τα πετρώματα υπόκεινται σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών σε αυτόν το τύπο μεταμόρφωσης, με τις θερμοκρασίες να κυμαίνονται από τους 150 °C έως τους 700 °C (και περισσότερο σε βαθιά υποβύθιση) και τις πιέσεις από 2kbar έως 30kbar. Πετρώματα που συναντώνται σε τέτοιο γεωτεκτονικό περιβάλλον είναι γλαυκοφανιτικοί σχιστόλιθοι και οι εκλογίτες. Η δεύτερη

μεγάλης κλίμακας τεκτονική κίνηση είναι η σύγκρουση ηπειρωτικών πλακών μεταξύ τους, που προκαλεί σημαντική αύξηση του ηπειρωτικού φλοιού, σε συνθήκες θερμοκρασίας από 150 °C έως 850 °C και πίεσης από 2kbar έως 10kbar. Πετρώματα που συναντώνται: σχιστόλιθοι, φυλλίτες, μαρμαρυγακοί σχιστόλιθοι, γνεύσιοι, μιγματίτες, μάρμαρα, χαλαζίτες, πρασινοσχιστόλιθοι, αμφιβολίτες, γρανουλίτες, μεταπηλίτες.

Η μεταμόρφωση δεν περιορίζεται σε μεγάλης κλίμακας περιοχικά - τεκτονικά φαινόμενα αλλά και σε μικρότερης κλίμακας μηχανισμούς όπως η υδροθερμική εξαλλοίωση και θέρμανση ωκεάνιων ιζημάτων σε συνθήκες θερμοκρασίας από 150 °C μέχρι 500 °C και μικρές πιέσεις <3kbar. Πετρώματα που συναντώνται είναι μεταβασάλτες, μεταγάββροι, μεταπηλίτες, σερπεντινίτες. Όπως περιορισμένης κλίμακας είναι και η μεταμόρφωση επαφής λόγω ανερχόμενων μαγματικών διεισδύσεων που θερμαίνουν τα γειτονικά πετρώματα, με θερμοκρασίες από 150 °C έως 600 °C (και περισσότερο για επαφή με γαββρικής σύστασης τήγματα) και σχετικά χαμηλές πιέσεις. Πετρώματα που συναντώνται είναι κερατίτης και skarn.

Στον φλοιό τα πυριγενή πετρώματα αντιπροσωπεύουν το 27,4% (κατ'όγκο), τα μεταμορφωμένα το 64,7% και τα ιζηματογενή το 7,9%. Από τα τελευταία, τα αργιλικά (shales) και οι πηλόλιθοι (clays) αντιπροσωπεύουν το 82%. Γεγονός που κάνει τα μεταμορφωμένα πετρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο ιδιαίτερα σημαντικά, καθώς αντιπροσωπεύονται σε μεγάλης ποικιλομορφίας περιβάλλοντα. Στον πίνακα 2.1 δίνονται οι χημικές συστάσεις των κυριότερων λιθογραφικών τύπων (Bucher and Frey 2011)

Πίνακας 2.1 Χημική Σύσταση των κυρίων λιθογραφικών τύπων (Carmichael 1989)

Χημική σύσταση των κυρίων λιθογραφικών τύπων						
	Ψαμμίτες, γραουβάκες	Αργιλιτικοί ορίζοντες	Πηλίτες, πελαγικοί πηλόλιθοι	Ασβεστιτικοί ορίζοντες	Γρανίτες	MORB Βασάλτες
SiO ₂	70	50.7	54.9	8.2	70.11	49.2
TiO ₂	0.58	0.78	0.78	—	0.42	2.03
Al ₂ O ₃	8.2	15.1	16.6	2.2	14.11	16.09
Fe ₂ O ₃	0.5	4.4	7.7	1	1.14	2.72
FeO	1.5	2.1	2	0.68	2.62	7.77
MgO	0.9	3.3	3.4	7.7	0.24	6.44
CaO	4.3	7.2	0.72	40.5	1.66	10.46
Na ₂ O	0.58	0.8	1.3	—	3.03	3.01
K ₂ O	2.1	3.5	2.7	—	6.02	0.14
H ₂ O	3	5	9.2	—	0.23	0.7
CO ₂	3.9	6.1	—	35.5	—	—
C	0.26	0.67	—	0.23	—	—

Όρια θερμοκρασίας

Οι θερμοκρασίες από τις οποίες ξεκινάει η μεταμόρφωση εξαρτώνται άμεσα από το υλικό του πετρώματος, παρόλα αυτά τίθεται ένα κατώτερο όριο στους 100-200 °C με αντιδράσεις όπως αυτές της θαπτικής μεταμόρφωσης που ακολουθεί την διαγένεση και συνεκτικοποίηση των ιζημάτων. Ορυκτά δείκτες (index minerals) για αυτή την διαδικασία αποτελούν ορυκτά όπως καρφόλιθος, πυροφυλλίτης, νατριούχος αμφίβολος, λοσονίτης, παραγωνίτης. Το ανώτερο θερμοκρασιακό όριο της μεταμόρφωσης τίθεται στο σημείο πριν την ολική τήξη του πετρώματος.

Οι υψηλότερες καταγεγραμμένες θερμοκρασίες όπου λαμβάνουν χώρα μεταμορφικές διαδικασίες σε μεγάλο φλοιϊκό βάθος 65km, έχουν εκτιμηθεί με μεθόδους θερμοβαρομετρίας στους 1000 °C – 1150 °C και χαρακτηρίζονται ως ultra high temperature UHT ή εξαιρετικά υψηλής θερμοκρασίας. Έχουν μεταμορφωθεί κατά την Scourian ορογένεση που εκτιμάτε πριν από 2600 Ma. Τέτοια πετρώματα είναι γενεύσιοι με υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο και μαγνήσιο, που έχουν βρεθεί στην βορειοδυτική Σκωτία. Σε μικρότερα βάθη, 35km, χαρακτηριστικά μεταμορφωμένα πετρώματα είναι οι γρανουλίτες που έχουν βρεθεί σε περιοχές όπως το Napier Complex στην Ανταρκτική και το Highland Complex στην Σρι Λάνκα.

Όρια πίεσης

Οι κατώτερες συνθήκες πίεσης κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα μεταμόρφωση είναι οι συνθήκες μεταμόρφωσης επαφής όπου ανερχόμενο μάγμα προς την επιφάνεια, κατά την κίνηση του στον φλοιό, αποβάλλει θερμότητα που απορροφούν τα γειτονικά πετρώματα, σε πίεση λιγότερη του ενός kbar.

Στο ανώτερο μεταμορφικό όριο πίεσης έχουμε πετρώματα όπως τους εκλογίτες, βασικά πετρώματα πολύ μεγάλης πυκνότητας που έχουν βρεθεί στην τοποθεσία Dora-Maira στις Άλπεις και εκτιμάται πως μεταμορφώθηκαν σε συνθήκες 1.5–2.0 GPa και μέσο φλοιϊκό βάθος 35km. Σε συνθήκες 3.0 GPa εκτιμάτε ότι έχουν μεταμορφωθεί γενεύσιοι πλούσιοι σε πυρωπό (γρανάτης) με εγκλείσματα κοεσίτη. Επίσης υπάρχουν και πετρώματα που χαρακτηρίζονται ως ultra-high-pressure (UHP) ή υπερυψηλής πίεσης, της τάξης των 6GPa με βάθος μεταμόρφωσης πάνω από 100km. Η μεταμόρφωση προφανώς δεν περιορίζεται στον φλοιό

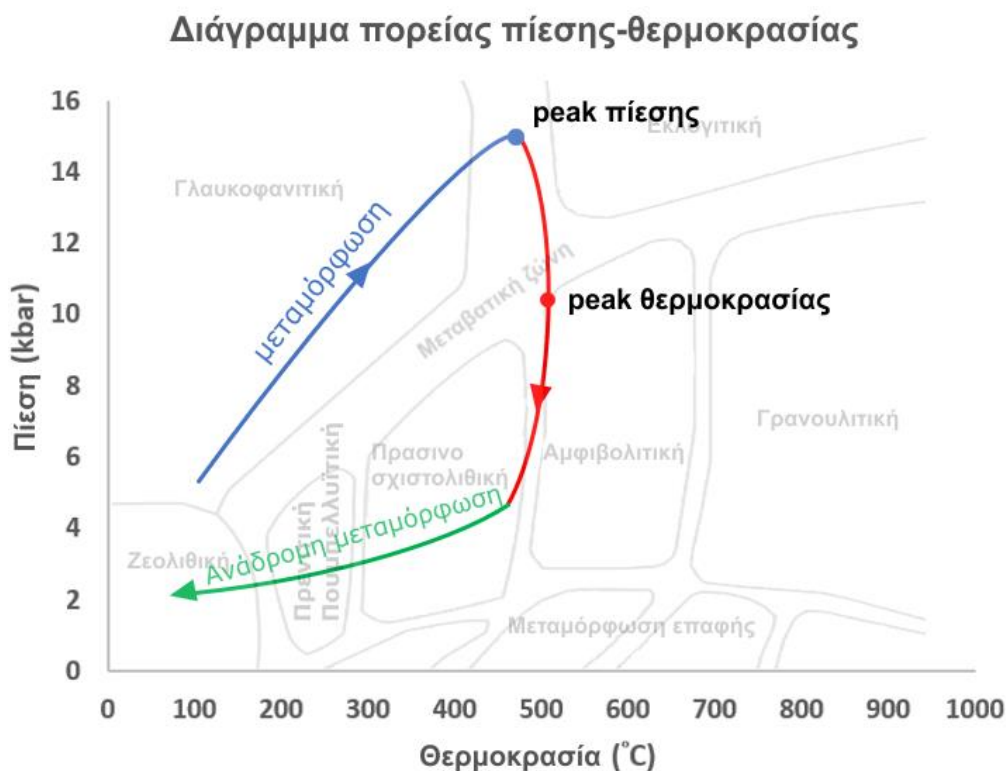
καθώς στον ανώτερο μανδύα λόγω της συνεχής επίδρασης των πετρωμάτων από ρεύματα μεταφοράς (convection currents) που μεταφέρουν ενέργεια από τον εξωτερικό πυρήνα στην έκταση του μανδύα, το πυρολυτικό υλικό του ανώτερου μανδύα υπόκειται σε συνεχή ανακρυστάλλωση σε εκλογίτες.

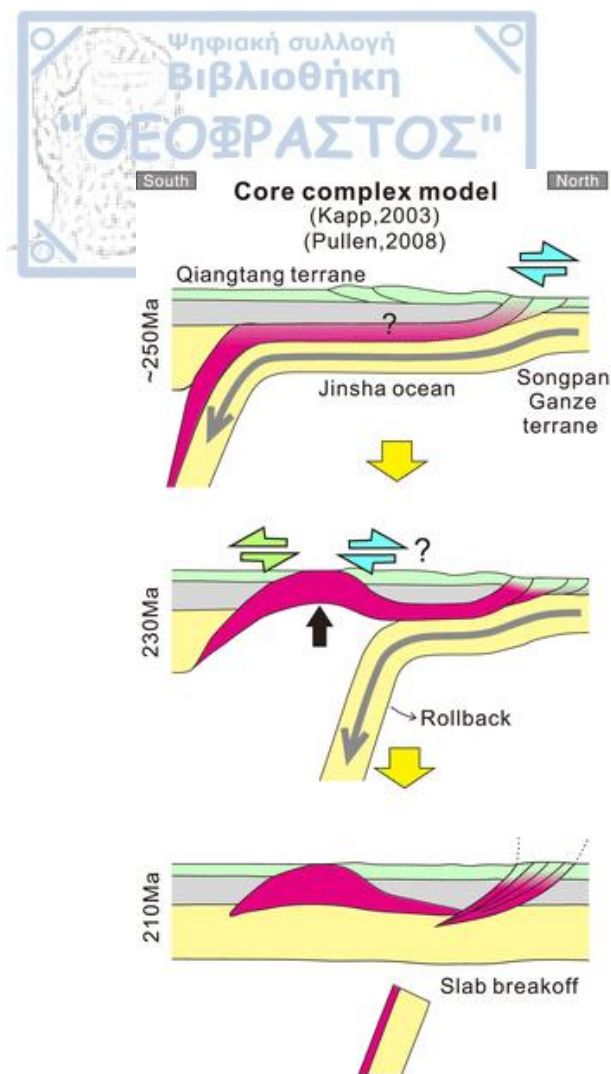
Μιγματίτες

Μερική τήξη πετρώματος είναι μία διαδικασία που μας δίνει ένα πετρογραφικό σχηματισμό που ονομάζεται μιγματίτης. Στους μιγματίτες, η προσφορά νερού από την αφυδάτωση ένυδρων ορυκτών ταπεινώνει το σημείο τήξης των σαλικών ορυκτών, όπου πχ σε μία πίεση 5kbar από τους 800 °C η τήξη συντελείται στους 660 °C (Bucher and Frey 2011).

2.γ PT time path

Οι μεταβλητές που ποσοτικοποιούν τις συνθήκες μεταμόρφωσης είναι η πίεση (P) και η θερμοκρασία (T) που κινούνται πάνω στην παράμετρο του χρόνου, καθώς οι μεταμορφικές διαδικασίες λαμβάνουν χώρα σε εκτενείς γεωλογικούς χρόνους.





Σχήμα 2.1 Δεξιόστροφο διάγραμμα πορείας σε αντιπαράθεση με τις μεταμορφικές φάσεις που διανύει. Στάδιο 1^ο θέρμανση με ταυτόχρονη συμπίεση προς το μεταμορφικό peak, Στάδιο 2^ο Σχεδόν ισοθερμική αποσυμπίεση, Στάδιο 3^ο Αργή αποσυμπίεση με ταυτόχρονη ψύξη.

πηγή:
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Clockwise_ptt_path.png
 Εικόνα Τροποποιημένη κατά Χ.Σ

Τα διαγράμματα πορείας-πίεσης-θερμοκρασίας (Pressure-temperature-time path) μπορούν να μας δώσουν μία γραφική καταγραφή της πορείας ενός πετρώματος, μέσα από τις διακυμάνσεις των μεταβλητών της πίεσης και της θερμοκρασίας σε κάθε θέση του (Σχ. 2.1).

Τέτοια διαγράμματα μπορεί να είναι κυκλικά και να περιγράφουν έναν ευρύτερο τεκτονικό κύκλο ενός πετρώματος, κλίμακας εκατοντάδων εκατομμυρίων χρόνων. Ένα δεξιόστροφο διάγραμμα, αντιστοιχεί στην υποβύθιση μίας τεκτονικής πλάκας,

το slab break off, μέχρι την επικείμενη ανύψωση της, περνώντας από ένα μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών (Σχ. 2.2). Τέτοια δεξιόστροφα κυκλικά φαινόμενα έχουν δώσει το Bohemian Massif στην κεντρική Ευρώπη αποτέλεσμα της Ερκύνιας (ή Βαρίσκιας) ορογένεσης.

Σχήμα 2.2 Μοντέλο υποβύθισης, τεκτονικής ανύψωσης σε εφελκυστικό καθεστώς γλαυκοφανιτικού σχιστόλιθου με μελάνζ, στο κεντρικό Θιβέτ. Πηγή εικόνας https://www.researchgate.net/publication/340002723_Subduction_Reversal_in_a_Divergent_Double_Subduction_Zone_Drives_the_Exhumation_of_Southern_Qiangtang_Blueschist-Bearing_Melange_Central_Tibet

Αν εξετάσουμε ένα μοντέλο υποβύθισης που αντιστοιχεί σε ένα δεξιόστροφο διάγραμμα, θα ξεκινήσουμε από το τμήμα της λιθόσφαιρας που βυθίζεται, στο οποίο έχουμε αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης λόγω της σύγκρουσης με μία ηπειρωτική πλάκα. Τα πετρώματα περνούν από στάδια αμφιβολιτικής, γλαυκοφανιτικής και εκλογιτικής μεταμόρφωσης. Το peak της πίεσης επιτυγχάνετε σε ένα μέγιστο βάθος που η υποβυθιζόμενη λιθόσφαιρα δέχεται πίεση, πριν από το σπάσιμο και τον αποχωρισμό του τμήματος της

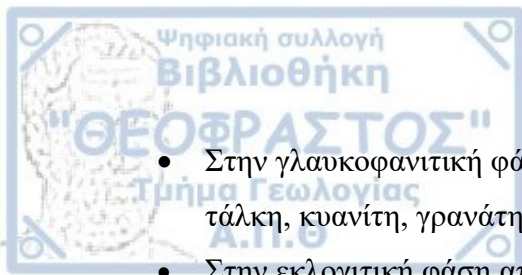
λιθόσφαιρας – slab- που έχει βυθιστεί στον μανδύα. Ακολουθεί μία αποσυμπίεση επειδή η λιθόσφαιρα δεν δέχεται πια την έλξη του κομματιού (slab) που έχει βυθιστεί, και λόγω της μεγαλύτερης της πυκνότητας ανυψώνεται προς τον λιγότερο πυκνό φλοιό, οπότε και αποσυμπιέζεται. Η αποσυμπίεση είναι σχεδόν ισοθερμική καθώς οι ισόθερμες ακολουθούν την πορεία της λιθόσφαιρας .

2.8 Μεταπηλίτες

Οι κύριες ομάδες πρωτολίθων είναι τα υπερβασικά πετρώματα, κυρίως μανδυακής προέλευσης, πλούσια σε μαγνήσιο και λιγότερο σε σίδηρο. Τα βασικά πετρώματα τόσο έκχυτα όσο και πλουτωνικά, αποτελούνται από ορυκτά πλούσια σε μαγνήσιο, σίδηρο, ασβέστιο και αργίλιο. Τα όξινα πετρώματα πυριγενούς και ιζηματογενούς προέλευσης με υψηλά ποσοστά χαλαζιοαστρίουχων ορυκτών. Τα ασβεστιτικά πετρώματα, συνήθως ιζήματα θαλάσσιας και ωκεάνιας προέλευσης, πλούσια σε ασβέστιο και μαγνήσιο. Οι πηλόλιθοι, άργιλοι, πηλίτες (shales) με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο και κάλιο. Οι ηπειρωτικής προέλευσης πηλίτες είναι πιο πλούσιοι σε ασβέστιο σε σχέση με τους ωκεάνιους. Τα μεταπηλιτικά πετρώματα είναι αποτέλεσμα μεταμόρφωσης λεπτόκοκκων ιζηματογενών πετρωμάτων πλούσια σε αργίλιο, όπως αργιλικών σχιστόλιθων (shales) και πηλόλιθων. Είναι κατάλληλοι για την εφαρμογή πολλών θερμομέτρων και βαρομέτρων επειδή οι διαφορετικές παραγενέσεις ενός μεταπηλίτη αντικατοπτρίζουν το περιβάλλον και τις συνθήκες μεταμόρφωσής του. Παρουσιάζουν σημαντική παρουσία ένυδρων ορυκτών που είναι σημαντικά κατά την πρόδρομη μεταμόρφωση.

Ορυκτολογικά:

- Στην ζεολιθική φάση αποτελούνται από χαλαζία, αργιλικά ορυκτά (μοντμοριλλονίτη, σμεκτίτη, καολινίτη) ιλλίτη, αλβίτη, χλωρίτη.
- Στην πρασινοσχιστολιθική φάση αποτελούνται από χαλαζία, αλβίτη, χλωρίτη, μοσχοβίτη, βιοτίτη, γρανάτη, πυροφυλλίτη, γραφίτη, χλωριτοειδή.
- Στην αμφιβολιτική φάση αποτελούνται από χαλαζία, πλαγιόκλαστο, χλωρίτη, μοσχοβίτη, βιοτίτη, γρανάτη, σταυρόλιθο, κυανίτη, γραφίτη.
- Στην γρανουλιτική φάση αποτελούνται από χαλαζία, πλαγιόκλαστο, ορθόκλαστο, βιοτίτη, γρανάτη, κορδιερίτη, σιλλιμανίτη, ορθοπυρόξενο.

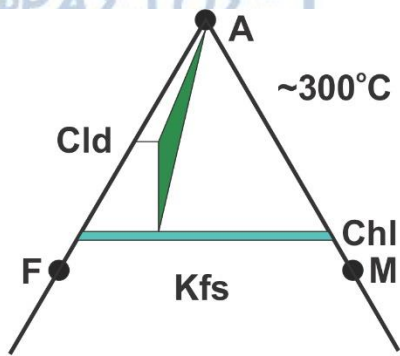


- Στην γλαυκοφανιτική φάση αποτελούνται από χαλαζία, πλαγιόκλαστο, μοσχοβίτη, τάλκη, κυανίτη, γρανάτη.
- Στην εκλογιτική φάση αποτελούνται από χαλαζία, ιαδεΐτη, φεγγίτη, τάλκη, κυανίτη, γρανάτη (<https://www.alexstrekeisen.it/english/meta/index.php>).

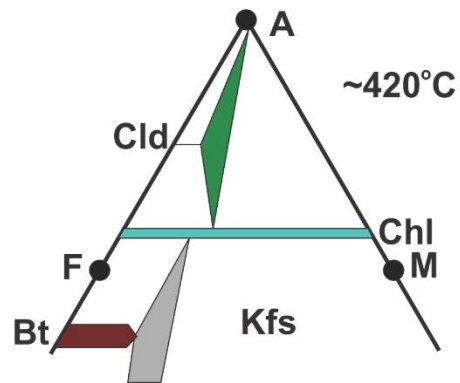
Τα τριγωνικά διαγράμματα είναι ένας απλός γραφικός τρόπος που μας βοηθάει να αναπαραστήσουμε τα πετρώματα ως ποσοστά συγκεκριμένων συστατικών και να ελέγξουμε την σταθερότητα των παραγενέσεων τους. Ένα διάγραμμα AKFM χρησιμοποιεί 5 στοιχεία (SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - FeO - MgO) για να αναπαραστήσει την παραγένεση των πετρωμάτων. Το AKFM σύστημα (σχ. 2.3) είναι σημαντικό στην αναπαράσταση των φάσεων στα μεταμορφικά στάδια των μεταπηλιτών, καθώς μπορούμε να δούμε γραφικά πώς οι παραγενέσεις των ορυκτών επηρεάζονται από την περιεκτικότητα σε FeO και MgO .

1. Στη θερμοκρασία των 300°C έχουμε την πρώτη μεταμορφική φάση ενός πηλίτη με τον σχηματισμό του χλωριτοειδή, σύμφωνα με την αντίδραση $\text{Chl} + 4\text{Prl} = 5\text{Cld} + 2\text{Qtz} + \text{H}_2\text{O}$. Οι παραγενέσεις που παρατηρούμε σε ισορροπία: $\text{Cld} + \text{Chl}$, $\text{Cld} + \text{Prl}$, $\text{Chl} + \text{Prl}$, $\text{Cld} + \text{Prl} + \text{Chl}$.
2. Στη θερμοκρασία των 400°C έχουμε την πρώτη εμφάνιση του βιοτίτη, στο χαμηλότερο όριο της πρασινοσχιστολιθικής φάσης, με την κατανάλωση Kfs και Chl , σύμφωνα με την αντίδραση: $3\text{Chl} + 8\text{Kfs} = 5\text{Ann} + 3\text{Ms} + 9\text{Qtz} + 4\text{H}_2\text{O}$. Παρατηρούνται οι παραγενέσεις σε ισορροπία: $\text{Bt} - \text{Chl}$
3. Στη θερμοκρασία των 450°C έχουμε την πρώτη εμφάνιση του γρανάτη, ο οποίος συνήθως σε αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίας είναι σπессαρτίνης λόγω προσφοράς μαγγανίου.
4. Στη θερμοκρασία των 500°C έχουμε την μετάβαση στην αμφιβολιτική φάση και την πρώτη εμφάνιση σταυρόλιθου σύμφωνα με την αντίδραση $\text{Cld} = \text{St} + \text{Grt} + \text{Chl}$, με χαρακτηριστικές παραγενέσεις σε ισορροπία $\text{Ky} - \text{St} - \text{Chl}$, $\text{St} - \text{Cld} - \text{Chl}$

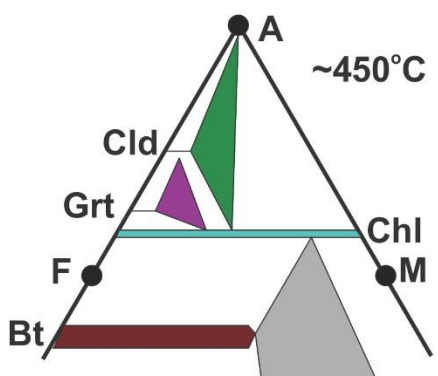
5. Στους 500°C με 520°C ο σιδηρούχος χλωρίτης καταναλώνεται υπέρ της παρουσίας γρανάτη και βιοτίτη. Μία παραγένεση ιδιαίτερα σημαντική καθώς παρουσιάζει σταθερότητα μέχρι πολύ μεγαλύτερες θερμοκρασίες και αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα θερμόμετρα.
6. Στους 720°C συναντάμε την παραγένεση $Kfs + Grt + (mg)Bt$ σε ημιπηλιτικούς γνεύσιους Χαρακτηριστικές παραγενέσεις $Kfs + Grt$ (πλούσια σε Fe πετρώματα), $Kfs + Grt + Bt$ (σε πετρώματα με Fe και Mg), $Kfs + Bt$ (πλούσια σε Mg πετρώματα) (Bucher and Frey 2011).



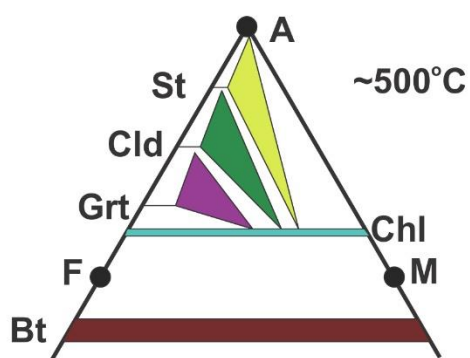
υπο-πρασινοςχιστολιθική
φάση



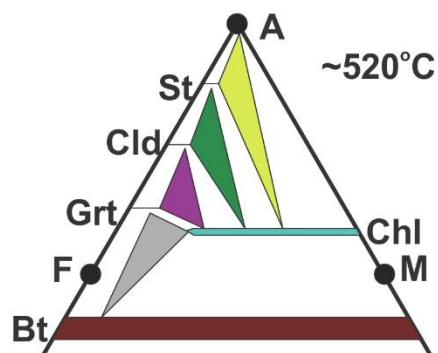
χαμηλότερη
πρασινοςχιστολιθική φάση



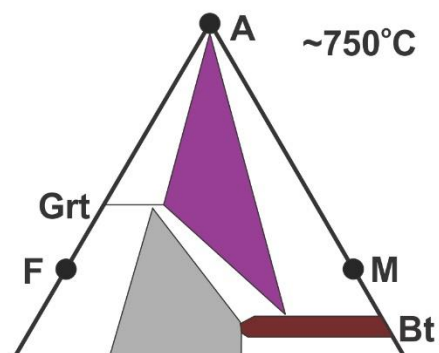
μέση
πρασινοςχιστολιθική φάση



ανώτερη πρασινοςχιστολιθική/
χαμηλότερη αμφιβολιτική φάση



χαμηλότερη αμφιβολιτική φάση

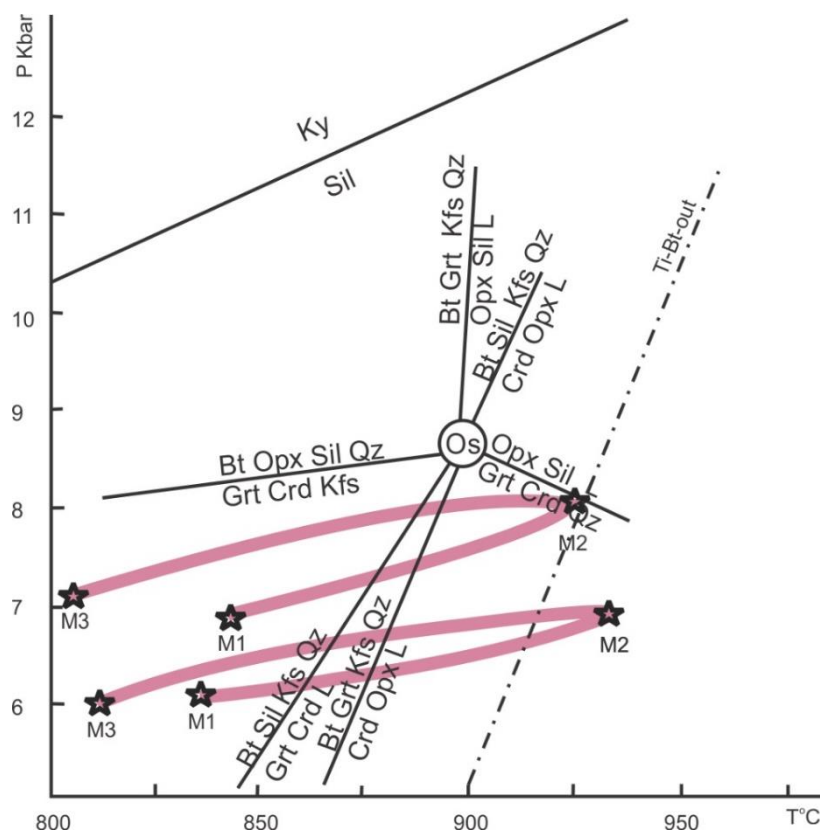


ανώτερη αμφιβολιτική φάση

Σχήμα 2.3 Παραγενέσεις μεταπηλιτών από έξι διακριτά στάδια της μεταμορφωτικής του πορείας με την αύξηση της θερμοκρασίας, στο σύστημα AKFM. (Bucher and Frey 2011), Εικόνα Τροποποιημένη κατά Χ.Σ

2.ε Αριστερόστροφο PT time path

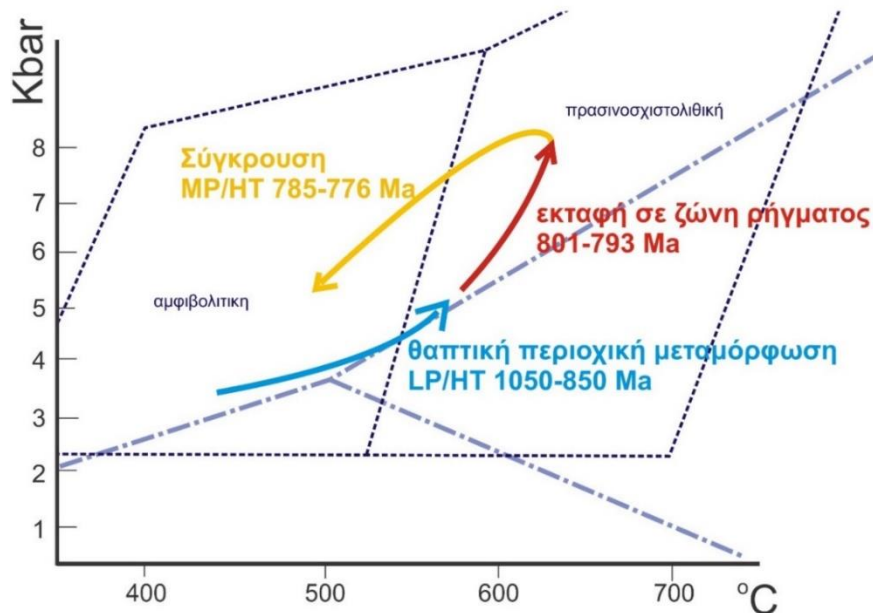
Αριστερόστροφο διάγραμμα πορείας-πίεσης-θερμοκρασίας, Fe-Al μεταπηλιτών από το ΝΔ περιθώριο της τεκτονικής κρατονικής ασπίδας της Σιβηρίας, Angara–Καν νότια του Yenisei Ridge (Σχ. 2.4). Τα γενευσιακά πετρώματα βρέθηκαν πλούσια σε υπερσθενή, γρανάτη, βιοτίτη και λιγότερο σε κορδιερίτη και σιλλιμανίτη. Στο peak της μεταμόρφωσης φτάνουν σε γρανουλιτική φάση σε συνθήκες υπερυψηλής θερμοκρασίας (UHT). Οι πορείες των πετρωμάτων μετρήθηκαν με τεχνικές ποσοτικού προσδιορισμού θερμοβαρομετρίας. Στην θέση M1 βρέθηκαν τιμές θερμοκρασίας 840°C και ένα εύρος πίεσης 6.2–7.1 kbar. Στην θέση M2 που είναι το peak της μεταμόρφωσης προσδιορίστηκαν τιμές θερμοκρασίας 930°C και ένα εύρος πίεσης 6.2–7.1 kbar. Στην θέση M3 που είναι το τελικό στάδιο της ανάδρομης μεταμόρφωσης προσδιορίστηκαν τιμές θερμοκρασίας 810°C και πίεση 6.5 kbar.



Σχήμα 2.4 Καμπύλες δύο δειγμάτων γρανουλιτικού μεταπηλίτη που αποτελούν αριστερόστροφο διάγραμμα πορείας UHT μεταπηλίτη του Kan Complex. Η διακεκομμένη γραμμή αποτελεί το όριο της άνυδρης τήξης του τιτανιούχου βιοτίτη (Likhanov et al. 2015). Εικόνα τροποποιημένη κατά Χ.Σ

Αριστερόστροφο διάγραμμα πορείας-πίεσης-θερμοκρασίας πηλιτικών γενεσίων και μαρμαρυγιακών σχιστολίθων από το Yenisey Ridge της Σιβηρίας (Σχ. 2.5). Τα πετρώματα περνάνε από στάδια πρόδρομης και ανάδρομης μεταμόρφωσης. Κατά το φαινόμενο θαπτικής

μεταμόρφωσης τα πετρώματα περνάνε σε σχεδόν ισοβαρείς συνθήκες κάτω από ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, μέχρι να φτάσουν στο peak της μεταμόρφωσης σε ζώνη ρήγματος με ταυτόχρονη αύξηση της πίεσης. Ακολουθεί εκταφή με ψύξη και αποσυμπίεση (Likhanov, 2019).



Σχήμα 2.5 Αριστερόστροφο διάγραμμα πορείας μεταπηλιτών Yenisey Ridge που περνάνε από τρία διακριτά στάδια μεταμόρφωσης, σε αντιπαράθεση με τις περιοχές αμφιβολιτικής και πρσινοσχιστολιθικής φάσης (Likhanov 2019). Εικόνα τροποποιημένη κατά Χ.Σ

2.ζ Συμπέρασμα

Οι μεταπηλίτες είναι πετρώματα που κατά την μεταμορφική τους πορεία σε θαπτικές συνθήκες κινούνται κυρίως πάνω στην παράμετρο της θερμοκρασίας σε σχεδόν ισοβαρείς συνθήκες. Περνώντας από την πρσινοσχιστολιθική, την αμφιβολιτική, έως και την γρανουλιτική φάση, φτάνουν σε οριακές συνθήκες θερμοκρασίας που χαρακτηρίζονται ως UHT. Μία από τις παραγενέσεις που χαρακτηρίζει τους μεταπηλίτες σχεδόν από τα αρχικά στάδια μεταμόρφωσης είναι αυτή του γρανάτη-βιοτίτη, παραγένεση που επιδεικνύει σταθερότητα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Αυτό το γεγονός την καθιστά μία από τις παραγενέσεις που μπορεί να λειτουργήσει ως εργαλείο ακριβούς προσδιορισμού των συνθηκών στις οποίες έχει φτάσει ένα πλούσιο σε αργιλικά ορυκτά μεταμορφωμένο πέτρωμα.

3. Στερεά διαλύματα και τύποι αντικατάστασης

3.α Στερεά διαλύματα

Ένα πέτρωμα είναι ένα πολυκρυσταλλικό μέσο, δηλαδή χαρακτηρίζεται από δομική ετερογένεια. Οι κρύσταλλοί του αποτελούν τις φάσεις οι οποίες είναι περιοχές με απόλυτη ομοιογένεια. Πρακτικά η απόλυτη ομοιογένεια σε έναν κρύσταλλο είναι μία εξιδανικευμένη κατάσταση και στη φύση δεν συναντάται. Σχεδόν όλα τα ορυκτά που συναντάμε στη φύση αποτελούν στερεά διαλύματα.

Σε ένα στερεό διάλυμα -σε αντιστοιχία με ένα διάλυμα σε υγρή ή αέρια μορφή- έχουμε ένα μίγμα δύο συστατικών, όπως ένας διαλύτης που περιέχει μία διαλυμένη ουσία. Έχουμε, δηλαδή, διάμιξη δύο ή και περισσότερων συστατικών σε μία φάση με ομοιογένεια. Η ειδοποιός διαφορά είναι πως στο στερεό διάλυμα το μίγμα είναι σε στερεή μορφή, δηλαδή η ύλη έχει κρυσταλλικότητα που χαρακτηρίζεται από μία κανονικότητα στην διάταξη της με την τοποθέτηση των ατόμων, ιόντων ή ριζών σε ένα πλέγμα, οπότε και η δομή του μίγματος παραμένει σταθερή. Η διαλυμένη ουσία (solute, impurity), δηλαδή τα ιόντα, λαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις στο πλέγμα, ανάλογες με θέσεις αντίστοιχων στοιχείων του ίδιου του κρυστάλλου.

Οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με τα ιόντα που συμμετέχουν στο μίγμα. Σε τεχνητούς κρυστάλλους μπορεί να προστεθούν ιόντα για να έχουμε παραγωγή ενός υλικού που έχει συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως ένα κρύσταλλο με μεγαλύτερη διαύγεια ή συγκεκριμένο χρώμα. Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας των στερεών μιγμάτων εξαρτάται από την προσφορά της διαλυμένης ουσίας σε συνθήκες εργαστηρίου ή από την κινητικότητα των στοιχείων σε συνθήκες του περιβάλλοντος.

Αυτό σημαίνει πως σε ένα στερεό διάλυμα δεν υπάρχει η απόλυτη -ιδεατή- ομοιογένεια του ιδανικού ορυκτού, με την ιδανικά χαμηλή εντροπία. Θα μπορούσαμε να πούμε πως η έννοια του στερεού διαλύματος έρχεται να συμπληρώσει τον ορισμό του ορυκτού. Τα περισσότερα ορυκτά που συναντούμε είναι στερεά διαλύματα. Όταν αναφερόμαστε στον ολιβίνη αναφερόμαστε στην σειρά ολιβίνη, δηλαδή μία ισόμορφη παράμιξη ανάμεσα σε δύο ακραία μέλη: φορστερίτη (Mg^2SiO_4) και φαυαλίτη ($\text{Fe}^{+2}\text{SiO}_4$) που είναι ιδεατά ορυκτά με απόλυτη ομοιογένεια και ανάμεσα τους, σε αντίστοιχες θέσεις υπάρχει υποκατάσταση ενός κατιόντος Mg^{2+} από Fe^{2+} , με μειούμενη αναλογία από το ένα ακραίο μέλος προς το άλλο. Αυτός ο μηχανισμός λέγεται αντικατάσταση. Ακολούθως η ιδιότητα διαφορετικών ιόντων να

καταλαμβάνουν την ίδια θέση σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα ονομάζεται **διαδοχή**. Ο Νορβηγός γεωχημικός Victor Goldschmidt με το σκεπτικό πως τα ορυκτά συνδέονται αποκλειστικά με ιοντικούς δεσμούς όρισε τους παράγοντες που καθορίζουν την αντικατάσταση, οι οποίοι είναι:

- Η αντικατάσταση γίνεται πιθανότερη όταν η διαφορά των ακτινών των δύο ιόντων είναι $<15\%$ και πολύ λιγότερο πιθανή όταν η διαφορά είναι $15-30\%$.

Παράδειγμα:

- Hf^{4+} ($0.71 \text{ \AA}$) αντικαθιστά το Zr^{4+} ($0.72 \text{ \AA}$)
- Fe^{2+} ($0.78 \text{ \AA}$) αντικαθιστά το Mg^{2+} ($0.72 \text{ \AA}$)
- Σε περίπτωση ίδιου σθένους, αυτό με μικρότερη ακτίνα προτιμάται από τον κρύσταλλο καθώς σχηματίζει ισχυρότερους ιοντικούς δεσμούς. Παράδειγμα:
 - στον ολιβίνη προτιμάται το Mg^{2+} ($0.72 \text{ \AA}$) σε σχέση με το μεγαλύτερης ακτίνας Fe^{2+} ($0.78 \text{ \AA}$).
- Σε περίπτωση ιόντων με την ίδια ακτίνα αλλά διαφορετικό σθένος αυτό με το μεγαλύτερη σθένος προτιμάται γιατί σχηματίζει ισχυρότερους ιοντικούς δεσμούς. Χρησιμοποιούμε τον όρο σύλληψη για αντικατάσταση από ιόν με μεγαλύτερο φορτίο και αποδεκτό για αντικατάσταση από ιόν με μικρότερο φορτίο.

Παράδειγμα:

Σύλληψη του Ba^{2+} ($1.35 \text{ \AA}$) στην θέση του K^+ ($1.38 \text{ \AA}$) σε K-Άστριο

Αποδοχή του Li^+ ($0.76 \text{ \AA}$) στην θέση του Mg^{2+} ($0.72 \text{ \AA}$) σε βιοτίτη

- Διπλή αντικατάσταση σε περίπτωση που τα ιόντα διαφέρουν πάνω από μία μονάδα καθώς είναι απαραίτητο να διατηρηθεί η ουδετερότητα του κρυστάλλου.

Παράδειγμα:

Διπλή αντικατάσταση

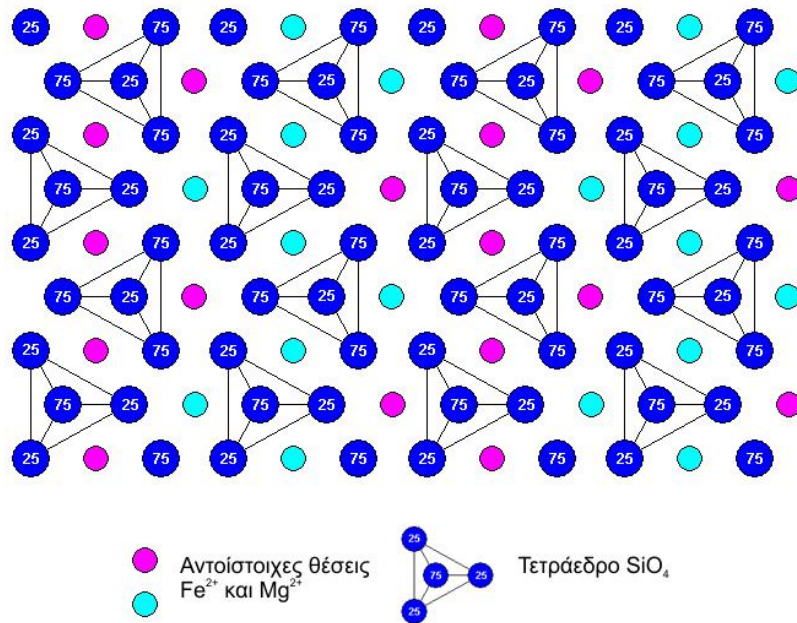
Na^+ ($1.02 \text{ \AA}$) από Ca^{2+} ($1.00 \text{ \AA}$) και

Si^{4+} ($0.26 \text{ \AA}$) από Al^{3+} ($0.47 \text{ \AA}$) σε πλαγιόκλαστα (Misra 2012)

3.β Τύποι στερεών διαλυμάτων

- **Στερεά διαλύματα αντικατάστασης (substitutional solid solution).**

Αποτελεί τον συνηθέστερο τύπο στερεού διαλύματος. Ιόντα αντικαθιστούν ιόντα του πλέγματος σε ανάλογες θέσεις. Στην περίπτωση του ολιβίνη (Σχ. 3.1) έχουμε κατιόντα στις θέσεις M1 (ροζ) και M2 (γαλάζιο), που καταλαμβάνονται από κατιόντα Mg^{2+} και Fe^{2+}



Σχήμα 3.1. Μοντέλο δομής ολιβίνη, οι ροζ και γαλάζιες θέσεις είναι αντίστοιχες και μπορούν να καταληφθούν από κατιόντα τόσο σιδήρου όσο και μαγνησίου. (<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/solid-solutions/olivine.php>)

- **Στερεά διαλύματα ενδοπλεγματικής ενσωμάτωσης (interstitial solid solution)**

Σε αυτό τον τύπο έχουμε ενσωμάτωση ιόντων, μορίων, ριζών σε κενές θέσεις στο πλέγμα του κρυστάλλου. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να διατηρείται η ουδετερότητα του κρυστάλλου με ταυτόχρονη αντικατάσταση κατάλληλου ιόντος. Στην περίπτωση της βηρύλλου ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) έχουμε SiO_4 και BeO_4 σε τετραεδρική σύνταξη. Τα τετράεδρα δημιουργούν δακτυλίους με κενό κέντρο, θέση που μπορεί να καταληφθεί από H_2O , CO_2 , M-OH , Na , K^+ , Rb , Cs^+ . Στη βηρύλλο επίσης συναντάται Al^{3+} που συντάσσεται στην οκταεδρική θέση και μπορεί να αντικατασταθεί από Fe^{2+} , Mn^{2+} . Το Be^{2+} που συντάσσεται σε τετραεδρική θέση μπορεί να αντικατασταθεί από Li^+ , Cu^{2+} . Στον κενό χώρο των δακτυλίων που δημιουργείται από τα τετράεδρα SiO_4 μπορεί να εισέλθουν H_2O , CO_2 , M-OH , Na , K^+ , Rb , Cs^+

- **Στερεά διαλύματα παράλειψης (omission solid solution)**

Στον τύπο αυτό έχουμε παράλειψη συμπλήρωσης κάποιας θέσης του κρυσταλλικού πλέγματος. Όπως στον μαγνητοπυρίτη με χημικό τύπο $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ($x = 0$ έως 0.2) όπου δημιουργείται έλλειψη κατιόντων Fe . (Misra 2012)

Η κατανόηση των μηχανισμών της αντικατάστασης των ιόντων στην αντίστοιχες θέσεις σε ένα στερεό διάλυμα είναι σημαντική για τις μεταμορφικές διαδικασίες. Σε ατομικό επίπεδο, τα σωματίδια δεν καταλαμβάνουν απόλυτες θέσεις αλλά υπάρχει μία περιοχή στην οποία υπάρχει πιθανότητα να βρεθούν, καθώς υπάρχουν σε μία κατάσταση συνεχούς ταλάντωσης. Η θερμοκρασία του συστήματος αντικατοπτρίζεται από αυτή την ταλάντωση. Σε εξιδανικευμένες συνθήκες απόλυτης τάξης που περιγράφει ο Τρίτος θερμοδυναμικός νόμος με το μέγεθος της εντροπίας, αυτές οι ταλαντώσεις τείνουν στο μηδέν, καθώς η πιθανότητα της θέσης στα κρυσταλλικά σώματα είναι πλήρως προσδιορισμένη.

Όταν μία κρυσταλλική δομή δέχεται ενέργεια, διαταράσσεται και γίνεται λιγότερο επιδεκτική στο πιο στοιχείο θα δεχθεί σε ποια θέση, με αποτέλεσμα τυχαίες κατανομές στοιχείων. Αυτό συμβαίνει γιατί αυξάνεται ο χώρος που μπορεί να καταληφθεί από τα δομικά στοιχεία του κρυστάλλου, όπως περιγράφεται από την έννοια της θερμοδυναμικής πιθανότητας. Οι δεσμοί και οι αριθμοί συναρμογής των ριζών επηρεάζονται ανάλογα. Υψηλές πιέσεις δημιουργούν ανακατατάξεις ύλης μεγάλης τάξης και πυκνότητας, ενώ υψηλές θερμοκρασίες δημιουργούν πολύμορφα μικρής πυκνότητας (Πολυζάκης 2017, Misra 2012).

4. Γεωθερμομετρία και γεωβαρομετρία

Θερμοβαρομετρία είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός της θερμοκρασίας (T) και πίεσης (P) στις οποίες τα μεταμορφικά και πυριγενή πετρώματα επιτυγχάνουν δομική και χημική ισορροπία, φτάνοντας σε μία σταθερή κατάσταση όπου ελαχιστοποιείται η εσωτερική τους ενέργεια. Αυτός ο ποσοτικός προσδιορισμός έρχεται να δώσει λύση στις αδυναμίες ποιοτικών προσδιορισμών των ορυκτών δεικτών και των πετρογενετικών διαγραμμάτων. Οι ποιοτικοί προσδιορισμοί μας δίνουν τα όρια αντιδράσεων, πράγμα που σημαίνει πως μπορούμε να αναγάγουμε την παραγένεση του πετρώματος που εξετάζουμε σε μία περιοχή ενός γραφικού διαγράμματος T-P.

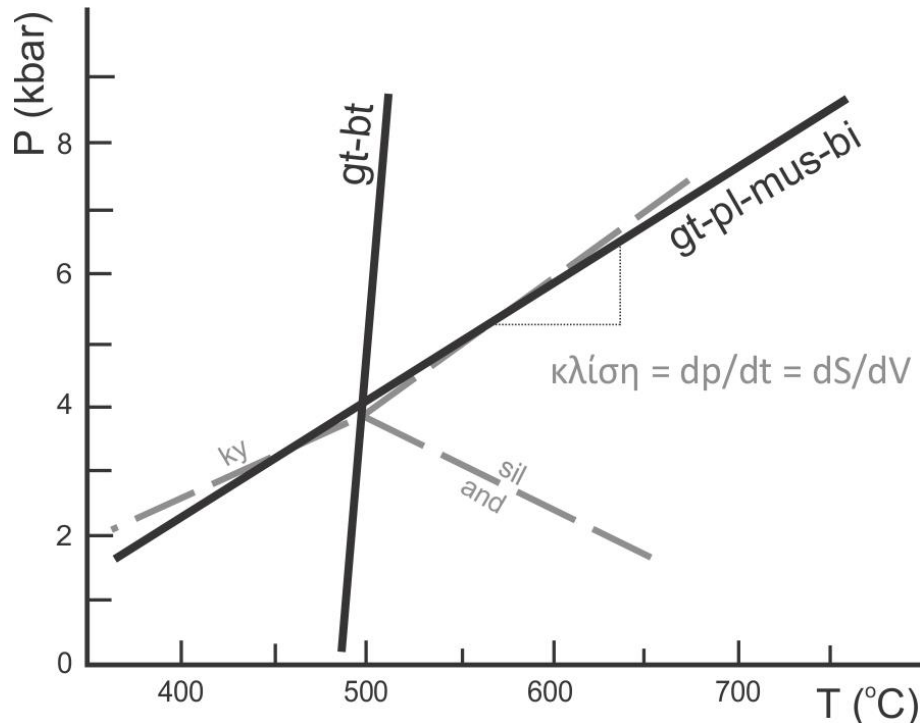
Η θερμοδυναμική ισορροπία του πετρώματος είναι αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων ανάμεσα στα ορυκτά του πετρώματος. Η μελέτη των παραγενέσεων μας δίνει μία εικόνα για τις αντιδράσεις που έχουν συντελεστεί στην ιστορία του πετρώματος. Αυτές οι αντιδράσεις μπορεί να είναι ευαίσθητες στη μεταβολή της θερμοκρασίας οπότε και χρησιμοποιούνται ως θερμόμετρα ή να είναι ευαίσθητες στη μεταβολή της πίεσης οπότε χρησιμοποιούνται ως βαρόμετρα. Ένα γεωθερμόμετρο -και αναφερόμαστε σε μια παραγένεση σε ισορροπία, δηλαδή σε μία χημική αντίδραση- πρέπει να έχει σταθερά χημικής ισορροπίας K_D που είναι ευαίσθητη στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα η σταθερά ισορροπίας K_D ενός γεωβαρόμετρου πρέπει να είναι ευαίσθητη στις μεταβολές της πίεσης.

Για μία αντίδραση είναι δυνατόν μέσα από βιβλιογραφικά δεδομένα να εξετάσουμε την μεταβολή της μοριακής εντροπίας $dS = \sum S_{\text{προϊόντων}} - \sum S_{\text{αντιδρώντων}}$ προς την μεταβολή του μοριακού όγκου $dV = \sum V_{\text{προϊόντων}} - \sum V_{\text{αντιδρώντων}}$ και να σχεδιάσουμε σε διάγραμμα P-T την ευθεία που αντιπροσωπεύει την αντίδραση σε ισορροπία (Σχ. 4.1). Η κλίση της ευθείας δίνεται από τη σχέση του Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{dS}{dV}$$

Με αυτό τον τρόπο γραφικά είναι εύκολο να εκτιμήσουμε κατά πόσο αυτή η αντίδραση είναι ευαίσθητη στις μεταβολές της θερμοκρασίας λόγω των μεγάλων, σχεδόν κάθετων κλίσεων ή στις μεταβολές της πίεσης λόγω μικρότερων κλίσεων. Αυτό μπορεί να γίνει γιατί οι αντιδράσεις είναι μεταξύ στερεών οπότε ο λόγος dS/dV είναι σταθερός άρα και η γραφική αναπαράσταση της αντίδρασης μας δίνει ευθεία. Σε περίπτωση παραγωγής ρευστού ή αερίου

από την αντίδραση, px βρουσίτης = περίκλαστο + H_2O η μεταβολή της εντροπίας είναι μεγαλύτερη οπότε και η γραφική παράσταση είναι καμπύλη.



Σχήμα 4.1 Διάγραμμα P-T για τις παραγενέσεις γρανάτη-βιοτίτη και γρανάτη-πλαγιόκλαστο-μοσχοβίτη-βιοτίτη, θερμομέτρου βαθμονομημένο από τους Hodges & Spear (1982) και βαρόμετρου βαθμονομημένο από τους Hodges & Crowley (1985) αντίστοιχα. (Misra 2012), Εικόνα τροποποιημένη κατά Χ.Σ.

Τύποι αντιδράσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως θερμομέτρα και βαρόμετρα είναι:

1. Μονομεταβλητές αντιδράσεις: όπου έχουμε μετατόπιση της ισορροπίας ανάμεσα στις φάσεις (οι οποίες είναι ένα ή περισσότερα στερεά διαλύματα). Κατά την αντίδραση καταναλώνονται και παράγονται φάσεις. Βασίζονται στον καθορισμό των ορίων της αντίδρασης ως συνάρτηση των συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης. Ονομάζονται και αντιδράσεις μεταφοράς μάζας (net transfer reactions.) Χαρακτηριστική παραγένεση που χρησιμοποιείται ως γεωβαρόμετρο είναι: Γρανάτης – Ρουτίλιο – πολύμορφα Al_2SiO_5 – Ιλμενίτης – Χαλαζίας και συναντάται σε πετρώματα μέσης μέχρι υψηλής μεταμόρφωσης, σύμφωνα με την αντίδραση:



2. Αντιδράσεις ανταλλαγής, όπου έχουμε ανταλλαγή στοιχείων ανάμεσα σε δύο φάσεις. Αυτή η αμοιβαία αποδοχή στοιχείων σε κάθε φάση ακολουθεί τους κανόνες διαδοχής στο πλέγμα. Αυτές οι αντιδράσεις προκαλούν σημαντικές αλλαγές στην εντροπία των φάσεων και συνήθως ασήμαντες αλλαγές στον όγκο. Αποτέλεσμα, να είναι ευαίσθητες στην αλλαγή της θερμοκρασίας και καθίστανται καλά γεωθερμόμετρα. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα θερμομόμετρα βασίζονται στην ανταλλαγή Fe^{2+} και Mg^{2+} και αφορούν τα ορυκτά: ολιβίνη, γρανάτη, κλινιπυρόξενο, ορθοπυρόξενο, σπινέλιο, ιλμενίτη, κορδιερίτη, βιοτίτη, φεγγίτη, χλωρίτη, κεροσίλβη.
3. Ισορροπία απόμειξης (solvus equilibria), όπου έχουμε ένα στοιχείο διαλυμένο σε φάσεις δύο στερεών διαλυμάτων και η διαλυτότητα της φάσης εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία, παράδειγμα: μοσχοβίτης $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ -παραγωνίτης $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
4. Διαμερισμός ισοτόπων σε δύο φάσεις. Αυτά είναι ελαφρά ισότοπα C, S, O. Είναι σημαντικός παράγοντας η σταθερότητά τους καθώς δεν επηρεάζονται οι αναλογίες τους από την ραδιενεργή διάσπαση. Αυτός ο διαμερισμός είναι κυρίως εξαρτώμενος από την θερμοκρασία.
5. Ύπαρξη εγκλεισμάτων συγγενετικά με την κρυστάλλωση του ορυκτού (Misra 2012).

5. Έννοιες θερμοδυναμικής

Θερμοδυναμικές έννοιες που μας βοηθούν να ποσοτικοποιήσουμε τα μεγέθη που χαρακτηρίζουν τις μεταμορφικές διαδικασίες ενός πετρώματος σε κάθε σημείο της εξέλιξης του και άρα να προβλέψουμε την πορεία του, είναι η θερμοχωρητικότητα, η ενθαλπία, η εντροπία, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs.

5.α Θερμότητα

Κάθε πέτρωμα έχει ένα ποσό ενέργειας που δέχεται από την γεώθερμη στην οποία βρίσκεται και ένα ποσό που εκπέμπει προς το ψυχρότερο περιβάλλον του. Όταν αυτά τα δύο ποσά είναι ίσα το πέτρωμα χαρακτηρίζεται ως μέρος μίας γεώθερμης σταθερής κατάστασης (steady state). Η θερμότητα Q που δέχεται ή εκλύει το πέτρωμα ισούται με (Πολυζάκης, 2017):

$$Q = n C_n \Delta T \text{ (Si: joule)} \quad 5.1$$

Όπου n είναι ο αριθμός των mol του συστήματος, C_n η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα, ΔT μεταβολή της θερμοκρασίας

5.β Θερμοχωρητικότητα

Η θερμοχωρητικότητα (C) εκφράζει την ικανότητα ενός συστήματος (ενός πετρώματος) να αποθηκεύει θερμότητα και ισούται με το ποσό της θερμότητας Q που απαιτεί ένα πέτρωμα για να αυξήσει την θερμοκρασία του T , προς την μεταβολή της θερμοκρασίας του:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \text{ (Joule/kelvin)} \quad 5.2$$

Και η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα:

$$C_n = \frac{C}{n}, \quad \left(\frac{\text{J}}{\text{K} * \mu} \right) \quad 5.3$$

Πρακτικά, η θερμοχωρητικότητα καθορίζει το ποσό της θερμότητας που μπορεί να δεχθεί ένα πέτρωμα μέχρι να διαταραχθεί η ισορροπία σταθερής κατάστασης όπου βρίσκεται και να αρχίσουν οι μεταμορφικές διαδικασίες. Αυτές οι διαδικασίες έχουν σαν στόχο την επίτευξη μίας κατάστασης ελάχιστης ενέργειας (Πολυζάκης 2017).

5.7 Εσωτερική ενέργεια

Αυτή η ενέργεια είναι η εσωτερική ενέργεια του συστήματος και αντικατοπτρίζει την κινητική κατάσταση των δομικών στοιχείων ενός συστήματος σε μικροσκοπικό επίπεδο, δηλαδή των μορίων, ριζών, ιόντων τα οποία βρίσκονται σε μία συνεχή κίνηση. Δεν περιλαμβάνει πιθανή ενέργεια από την μακροσκοπική κατάσταση της ύλης. Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας (ΔU) είναι ένα καταστατικό μέγεθος και ισούται με την θερμότητα που μεταφέρετε προς το σύστημα συν το μηχανικό έργο προς το σύστημα:

$$\Delta U = Q + W \quad 5.4$$

Με την μορφή διαφορικής εξίσωσης για απειροστές μεταβολές των dQ και dW :

$$dU = dQ + dW \quad 5.5$$

Αυτή η σχέση αποτελεί την μαθηματική έκφραση του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου (Πολυζάκης 2017)

5.8 Ενθαλπία

Η ενθαλπία (H) είναι μία καταστατική ιδιότητα ενός θερμοδυναμικού συστήματος που αντιπροσωπεύει την ολική θερμοδυναμική ενέργειά του. Ισούται με το άθροισμα της εσωτερικής ενέργειας συν το γινόμενο της πίεσης επί τον όγκο.

$$H = U + pV \quad 5.6$$

Όπου: H = ενθαλπία, U = Εσωτερική ολική ενέργεια, p = πίεση, V = όγκος. Μονάδες στο SI: Joule, επίσης kcal/kg και το BTU/lb

Η μεταβολή της ενθαλπίας μας βοηθάει να προσδιορίσουμε αν μία αντίδραση είναι εξώθερμη (ροή ενέργειας προς έναν κρύσταλλο είναι μικρότερη από την ενέργεια που διαφεύγει, πχ η ενυδάτωση του βασάλτη σε συνθήκες υδροθερμικής εξαλλοίωσης στον ωκεάνιο πυθμένα) οπότε και έχουμε αρνητική μεταβολή της ενθαλπίας, $\Delta H < 0$ ή ενδόθερμη (ροή ενέργειας προς έναν κρύσταλλο είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που διαφεύγει, αφυδάτωση του αμφιβόλων σε συνθήκες αποσυμπίεσης -ανάδρομη μεταμόρφωση) οπότε και έχουμε θετική μεταβολή της ενθαλπίας, $\Delta H > 0$ (Bucher and Frey 2011).

Κατά τις χημικές αντιδράσεις εκλύεται ή απορροφάται ενέργεια με τη μορφή θερμότητας. Η μελέτη των ενεργειακών μεταβολών κατά συγκεκριμένες χημικές αντιδράσεις γίνεται μετρώντας την πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης και συμβολίζεται με ΔH^0 . Η μελέτη αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για την θερμοβαρομετρία καθώς μας δίνει χρήσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα για γνωστές αντιδράσεις. Η ΔH^0 αναφέρεται σε πρότυπες καταστάσεις πίεσης (1 bar) και θερμοκρασίας (298,15K) (Πολυζάκης 2017).

5.ε Εντροπία

Η εντροπία (S) είναι εκτατική, καταστατική ιδιότητα ενός συστήματος και ορίζει ποσοτικά το μέτρο αταξίας της ύλης ενός συστήματος. Είναι μία ποσοτική έκφραση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου και ορίζεται από την σχέση

$$\Delta S_{ολική} \geq 0, \text{ολική} = \text{σύστημα} + \text{περιβάλλον} \quad 5.7$$

Η σημαντικότητα της μεταβολής της εντροπίας στις μεταμορφικές διαδικασίες είναι θεμελιώδης γιατί μας βοηθά να προσδιορίσουμε αντιστρεπτές -μη αυθόρμητες και μη αντιστρεπτές διαδικασίες -αυθόρμητες. Για μία αντιστρεπτή μεταβολή από μία αρχική κατάσταση σε μία τελική ισχύει:

$$\Delta S_{\text{συστήματος}} = S_{\text{τελική}} - S_{\text{αρχική}} = \int_{\text{αρχική}}^{\text{τελική}} \frac{\delta Q}{T} \quad 5.8$$

δQ = στοιχειώδης ποσό θερμότητα που ανταλλάσσει το σύστημα το με το περιβάλλον, T = Θερμοκρασία σε Kelvin

Ενώ για μία μη αντιστρεπτή μεταβολή ισχύει:

$$\Delta S \geq \frac{\delta Q}{T} \quad 5.9$$

Σχέση που αποτελεί την έκφραση του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής και χαρακτηρίζει κάθε αυθόρμητη φυσική διαδικασία. Πρακτικά για ένα αδιαβατικό σύστημα αυτό σημαίνει πως κάθε φυσική διαδικασία οδηγεί την εντροπία σε αύξηση.

Η αρχή αύξησης της εντροπίας μας δηλώνει πως το άθροισμα της μεταβολής της εντροπίας του συστήματος και της μεταβολής της εντροπίας του περιβάλλοντος δεν μπορεί να είναι αρνητική (Πολυζάκης 2017).

- Για μία αντιστρεπτή μεταβολή -δηλαδή μη αυθόρμητη- ισχύει πως: $\Delta S = 0$
- Για μία μη αντιστρεπτή μεταβολή -δηλαδή αυθόρμητη- ισχύει πως: $\Delta S > 0$
- Ενώ για $\Delta S < 0$ η μεταβολή είναι αδύνατη

5.ζ Θερμοδυναμικό δυναμικό και κριτήριο ισορροπίας

Οι σχέσεις Helmholtz και Gibbs αποτελούν την βάση για τα κριτήρια ισορροπίας. Η σχέση Helmholtz σχετίζει την εσωτερική ενέργεια με την εντροπία και μας δίνει την **ελεύθερη ενέργεια Helmholtz** που ισούται:

$$A = U - TS \quad 5.10$$

Η σχέση Gibbs σχετίζει την ενθαλπία με την εντροπία και μας δίνει την ελεύθερη ενέργεια Gibbs που ισούται:

$$G = H - TS \quad 5.11$$

Κάνουμε διερεύνηση της σχέσης Gibbs καθώς περιγράφει αντιδράσεις υπό σταθερή πίεση και οι αντιδράσεις συνήθως λαμβάνουν χώρα υπό σταθερή πίεση. Το έργο ορίζεται:

$$\delta W = -PdV \quad 5.12$$

Για μία αυθόρμητη μεταβολή, για θέρμανση υπό σταθερή πίεση ισχύει:

$$\text{Από 1.5} \quad dU = \delta Q - \delta W \xrightarrow{5.12} dU = \delta Q_p - PdV \quad 5.13$$

Από τον ορισμό της ενθαλπίας για μία αυθόρμητη μεταβολή, υπό σταθερή πίεση:

$$\begin{aligned} \text{Από 2.6} \quad H &= U - PV \Rightarrow \\ dU &= dH - (PdV + dPV) \xrightarrow{5.11} \\ dU &= dH - (\delta Q_p - dU + dPV) \xrightarrow{dPV=0} \\ dH &= \delta Q_p \end{aligned} \quad 5.14$$

Για την μεταβολή της εντροπίας για αυθόρμητη μεταβολή ισχύει:

$$\text{Από 1.9} \quad \Delta S - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \xrightarrow{5.12} T\Delta S - dH \geq 0 \quad 5.15$$

Η σχέση Gibbs για μεταβολή υπό σταθερή θερμοκρασία γράφεται:

$$dG = dH - TdS \quad 5.16$$

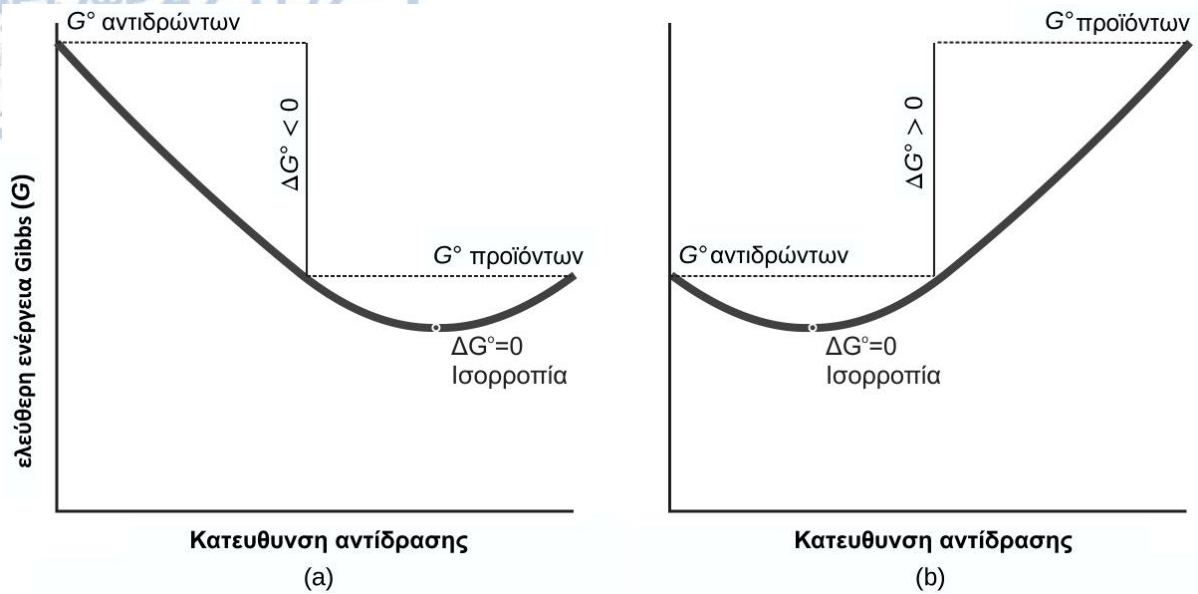
Οπότε και έχουμε το κριτήριο για να λάβει χώρα μία αυθόρμητη μεταβολή υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση:

$$\begin{aligned} \text{Από 1.15} \quad T\Delta S - dH &\geq 0 \xrightarrow{5.16} \\ dG_{P,T} &\leq 0 \end{aligned} \quad 5.17$$

Αντιστοίχως το κριτήριο για να ισορροπήσει μία αυθόρμητη μεταβολή υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση

$$dG_{P,T} = 0 \quad 5.18$$

Γραφικά (σχ. 5.1) μπορούμε να δούμε την καμπύλη της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε σχέση με την πορεία της αντίδρασης σε μία αυθόρμητη και σε μία μη αυθόρμητη αντίδραση (Πολυζάκης 2017).



Σχήμα 5.1 Καμπύλη της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε μία αυθόρμητη αντίδραση (a) και σε μία μη αυθόρμητη αντίδραση (b) (Misra 2012), τροποποιημένο κατά Χ.Σ.

5.η Η σχέση Clapeyron

Για να κινηθούμε πάνω στην καμπύλη ισορροπίας που ορίζει την αντίδραση πάνω σε ένα διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης, θα έχουμε $\Delta G = 0$. Παίρνοντας τις σχέσεις που ορίζουν την ενθαλπία και την ελεύθερη ενέργεια Gibbs έχουμε:

$$\begin{aligned} \text{Από 5.6 και} \quad G &= U + pV - TS \Rightarrow \\ 5.11 \quad dG &= dU + pdV + dpV - TdS - dTS \Rightarrow \\ dG &= dpV - dTS \end{aligned} \quad 5.19$$

Από 5.13 και
5.8

$$\begin{aligned} \text{Από 5.19} \quad d(\Delta G) &= dp\Delta V - dT\Delta S \xrightarrow{\Delta G = 0} \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta S}{\Delta V} \end{aligned} \quad 5.20$$

(<http://www2.tulane.edu/~sanelson/eens212/thermodynamics&metamorphism.htm>)

6. Χημικό δυναμικό μ

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες, όπως αυτές της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, είναι σημαντικό να τροποποιηθούν ώστε να εφαρμοστούν σε θερμοδυναμικά συστήματα, οι φάσεις των οποίων μπορούν να μεταβληθούν. Ένα πέτρωμα δεν μπορεί να εξεταστεί από την οπτική της θερμοδυναμικής σαν μηχανικό μίγμα κρυστάλλων, καθώς αυτοί οι κρύσταλλοι δεν αποτελούν καθαρές ουσίες αλλά στερεά διαλύματα. Πρακτικά, αυτό σημαίνει πως ηλεκτροστατικές δυνάμεις αναπτύσσονται ανάμεσα σε διαλύτες και διαλυμένες ουσίες, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης ανόμοιων μορίων στο μίγμα. Αυτό το γεγονός επηρεάζει εκτατικά μεγέθη όπως ο όγκος και η μάζα και εξαρτώνται από τον αριθμό των mol διαλύματος που προστίθενται στο σύστημα. Ο όγκος του μίγματος ενδέχεται να είναι μεγαλύτερος από τον όγκο των στοιχείων που το αποτελούν, δηλαδή τον μεμονωμένο όγκο του διαλύτη και των διαλυμένων ουσιών. Απλούστερα, το χημικό δυναμικό είναι η τάση που έχει μία ουσία να μεταβληθεί, φυσικά ή χημικά. (Πολυζάκης 2017)

Σε ένα σύστημα με κάποιες φάσεις που έχουν συγκεκριμένα συστατικά i η κάθε μία: το χημικό δυναμικό μ ενός συστατικού i , μίας φάσης α είναι

$$\mu_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial n_i^{\alpha}} \right)_{P,T,n_i^{\alpha}} \quad 6.1$$

Όπου σε σταθερή πίεση P , θερμοκρασία T και σταθερό αριθμό mol n_i^{α} της ουσίας i στη φάση α έχουμε:

- ∂G^{α} , η μερική παράγωγος ελεύθερης ενέργειας μία φάσης α
- ∂n_i^{α} η μερική παράγωγος του αριθμού των mol της ουσίας i στην φάση α

Μπορούμε να συμπεράνουμε πως το χημικό δυναμικό μίας καθαρής φάσης είναι

$$\mu_i^{\alpha} = (\bar{G}_i^{\alpha})_{P,T} \quad 6.2$$

Ακολούθως η μεταβολή του χημικού δυναμικού σε μία αντίδραση μεταξύ καθαρών φάσεων είναι:

$$\Delta\mu_{\text{reaction}} = (\Delta G_{\text{reaction}})_{P,T} \quad 6.3$$

Σε ένα κλειστό σύστημα με δύο φάσεις α και β , η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά την αντίδραση τους θα είναι:

$$dG^{a,b} = \mu_i^a dn_i^a + \mu_i^b dn_i^b = (\mu_i^a - \mu_i^b) dn_i^a \quad 6.4$$

Όπου dn_i είναι η ποσότητα των mol του συστατικού i που θα μεταφερθούν από την φάση a στην φάση b κατά την αντίδραση και σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της μάζας ισχύει: $-dn_i^a = dn_i^b$

Οπότε στην κατάσταση ισορροπίας:

$$dG^{a,b} = 0 \Rightarrow \mu_i^a = \mu_i^b \quad 6.5$$

Για να είναι δυνατή μία αντίδραση, πρέπει να ισχύει

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \mu_i^a > \mu_i^b \text{ ή } \Delta G > 0 \Rightarrow \mu_i^a < \mu_i^b \quad 6.6$$

Αυτό σημαίνει πως αν οι δύο φάσεις είναι σε επαφή και μεταξύ τους είναι δυνατή η μεταφορά ύλης, θα γίνει μεταφορά ύλης n_i από την φάση a στην φάση b μέσω διάχυσης. Το μ_i πρακτικά χαρακτηρίζει ένα τύπο ενεργειακού επιπέδου που βρίσκετε ένα συστατικό ύλης n_i σε μία φάση a . Η διαφορά δυναμικού είναι και ο λόγος της μεταφοράς μάζας μέσω διάχυσης σε μία αυθόρμητη μεταβολή μεταξύ των φάσεων a και b .

Για να προσδιορίσουμε το χημικό δυναμικό μ_i μίας δεδομένης ουσίας i διαλυμένης σε μία δεδομένη φάση a , ανατρέχουμε στο πρότυπο χημικό δυναμικό μ_i^0 το οποίο είναι μία δεδομένη ουσία i σε πρότυπες καταστάσεις (πίεσης, θερμοκρασίας, σύστασης), συν την παγκόσμια σταθερά αερίων R επί την θερμοκρασία επί τον νεπέριο λογάριθμο της ενεργότητας a στην φάση a που εκφράζεται ως γραμμομοριακό κλάσμα X_i

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i^a \quad 6.7$$

Για να συσχετίσουμε την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε μία αντίδραση με την σταθερά της αντίδρασης μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την σχέση (Misra, 2012):

$$\Delta G_{reaction}^0 = -RT \ln K_{equilibrium} = -2.3026 RT \log K_{equilibrium} \quad 6.7$$

6.α Κανόνας φάσεων

Είναι προφανές πως για να περιγράψουμε ένα ετερογενές θερμοδυναμικό σύστημα όπως ένα πέτρωμα, χρειάζεται να προσδιορίσουμε ιδιότητες όπως η πίεση, η θερμοκρασία, η θερμοχωρητικότητα. Σε τέτοια ετερογενή συστήματα σε κατάσταση ισορροπίας, υπάρχει

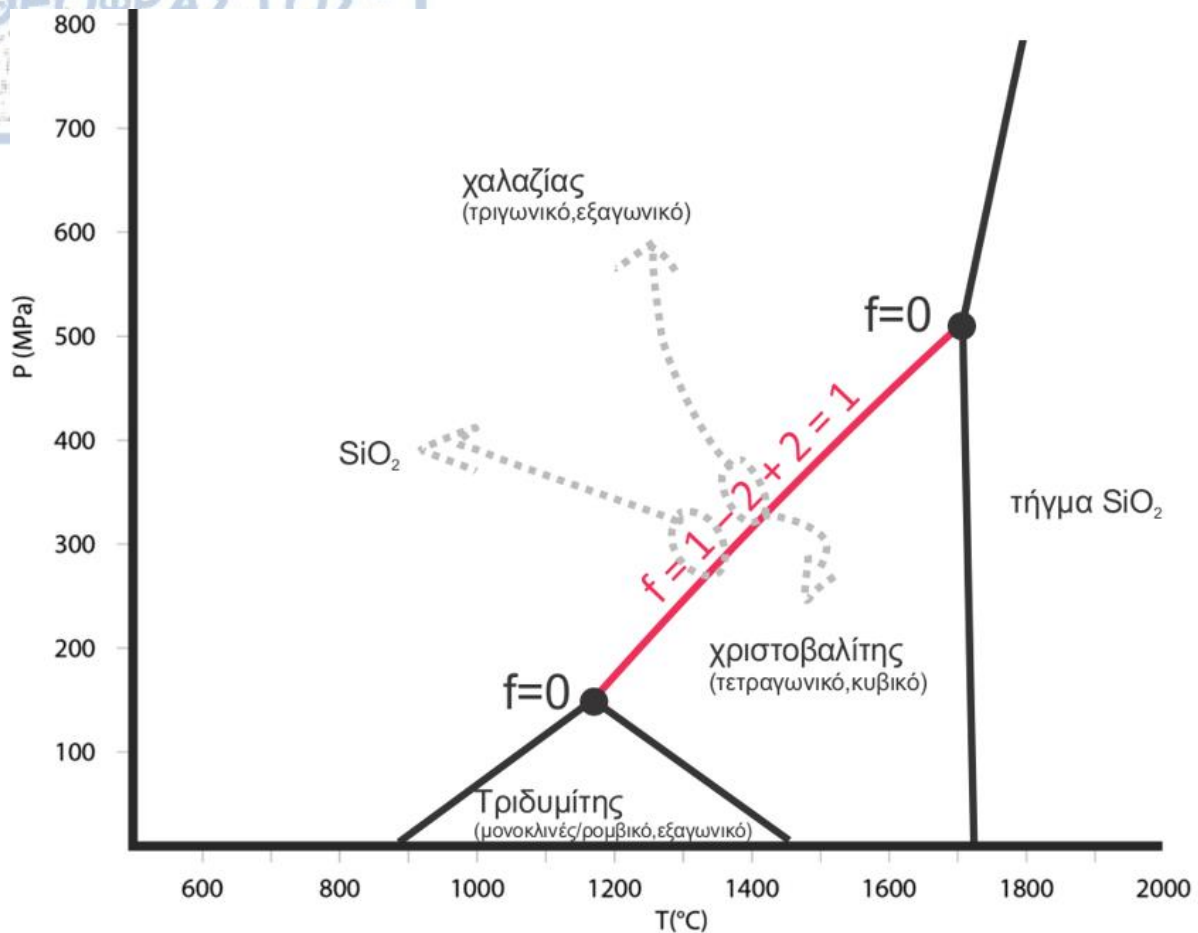
περιορισμός στις ιδιότητες αυτές και κατά πόσο μπορεί να είναι ανεξάρτητες η μία από την άλλη. Ένα συμπέρασμα εμπειρικών παρατηρήσεων είναι ότι αρκεί να προσδιορίσουμε έναν ελάχιστο αριθμό εντατικών -εξαρτώμενων από την μάζα- ιδιοτήτων ώστε να καθοριστούν και όλες οι άλλες ιδιότητες. Αυτός ο αριθμός f είναι και ο βαθμός ελευθερίας του συστήματος. Ισούται με:

$$f = C - P + 2 \quad 6.7$$

Όπου f ο βαθμός ελευθερίας, C ο αριθμός συστατικών και P ο αριθμός φάσεων.

Ένα πρώτο συμπέρασμα από αυτή την σχέση είναι πως δεν μπορεί να ξεπεράσει ο αριθμός των φάσεων τον αριθμό των συστατικών πάνω από 2. Στο παρακάτω παράδειγμα έχουμε το διάγραμμα φάσεων πολύμορφων του διοξειδίου του πυριτίου (Σχ. 6). Όσο είμαστε στην περιοχή $P - T$ που είναι το πεδίο σταθερότητας του χριστοβαλίτη, οι βαθμοί ελευθερίας είναι $f = 1 - 1 + 2 = 2$, καθώς έχουμε $C = 1$ συστατικό, $P = 1$ φάση. Οπότε χρειαζόμαστε δύο μεταβλητές (P και T) για να προσδιορίσουμε την θέση στο διάγραμμα. Αν όμως κινηθούμε πάνω στην ροζ γραμμή, όπου έχουμε συνύπαρξη δύο φάσεων οι βαθμοί ελευθερίας είναι $f = 1 - 2 + 2 = 1$. Οπότε χρειαζόμαστε μία μεταβλητή (P ή T) για να προσδιορίσουμε την θέση στο διάγραμμα. Αν κινηθούμε στο σημείο όπου έχουμε συνύπαρξη τριών φάσεων χαλαζία, τριδυμίτη, χριστοβαλίτη, τότε έχουμε $f = 1 - 3 + 2 = 0$ βαθμούς ελευθερίας, δηλαδή υπάρχει μόνο ένα σημείο στο διάγραμμα όπου μπορεί να γίνει αυτή η συνύπαρξη.

Στο διάγραμμα έχουμε μόνο ένα συστατικό, το SiO_2 σε τρεις διαφορετικές φάσεις και μία υγρή κατάσταση ύλης. Υπάρχουν δύο σημεία που μπορούν να συνυπάρξουν τρεις φάσεις, και έχουν μηδενικό βαθμό ελευθερίας. Κάθε καμπύλη αντιπροσωπεύει μία αντίδραση σε ισορροπία (Mogk).



Σχήμα 6.1 Ανάλυση των βαθμών ελευθερίας στην ισορροπία ανάμεσα στον χαλαζία και τον χριστοβαλίτη (Lewerentz et al., 2019) Τροποποιημένο κατά Χ.Σ.

6.β Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων, τα πετρώματα είναι κλειστά συστήματα. Η ενέργεια που ανταλλάσσουν με το περιβάλλον είναι αποκλειστικά της μορφής της θερμότητας και του έργου. Άλλες μορφές ενέργειας, όπως η κινητική του πετρώματος, δεν λαμβάνονται υπόψη, όπως δεν λαμβάνονται υπόψη και επιφανειακές χημικές αντιδράσεις. Ο κανόνας των φάσεων εκφράζει την κατάσταση του πετρώματος όταν αυτό έχει ικανό χρόνο να εξισορροπήσει απόλυτα τη χημική και δομική του κατάσταση, παρόλο που τα πετρώματα που εξετάζουμε δεν έχουν φτάσει σε αυτή την κατάσταση. Αυτό γιατί τα φαινόμενα που συντελούν στην μεταμόρφωση είναι δυναμικά και συνεχώς εξελισσόμενα. Όμως ο κανόνας των φάσεων μας δίνει την ικανότητα να προβλέψουμε την πιθανή μεταμορφική πορεία του πετρώματος δοθείσας της ικανής χρονικής διάρκειας για απόλυτη εξισορρόπηση.

7. Τα ορυκτά του γρανάτη και του βιοτίτη

7.α Οι γρανάτες

Οι γρανάτες (garnets) είναι σειρά πυριτικών ορυκτών της ομάδας των νησοπυριτικών με αναλογία πυριτίου προς οξυγόνο 1:4. Κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα. Αποτελούν ισόμορφη παράμειξη του γενικού τύπου $X_3Z_2(SiO_4)_3$. Αποτελούνται από δύο κύριες σειρές. Η σειρά με αργίλιο στην θέση Z αποτελεί τους Πυραλσπίτες που ανταλλάσσουν κυρίως κατιόντα Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} στην θέση X. Η σειρά με ασβέστιο στην θέση X αποτελεί τους Ουγρανδίτες που ανταλλάσσουν κυρίως κατιόντα Al , Fe^{3+} , Cr^{3+} στην θέση Z. Η ανταλλαγή ανάμεσα στις σειρές είναι περιορισμένη λόγω της μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας του Ca^{2+} από τα Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Ωστόσο σε μεγάλες θερμοκρασίες μεταμορφωμένων $>700^\circ C$ έχουμε γρανάτες με γενικό τύπο $(Mg, Fe, Ca)_3Al_2(SiO_4)_3$ που είναι ανάμεσα σε Πυραλσπίτες και Ουγρανδίτες. Έχουν αναγνωριστεί συνολικά 32 είδη γρανατών, με 20 από αυτά να είναι τα πιο συνηθισμένα:

Γρανάτες (γενικός τύπος) $X_3Z_2(SiO_4)_3$

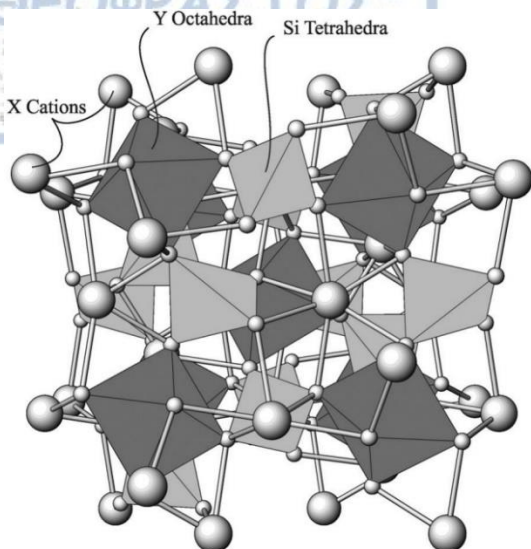


Πυραλσπίτες

- Αλμανδίνης $Fe_3Al_2(SiO_2)_3$
- Πυρωπό $Mg_3Al_2(SiO_2)_3$
- Σπεςσαρτίνης $Mn_3Al_2(SiO_2)_3$

Ουγρανδίτες

- Ανδραδίτης $Ca_3Fe_2(SiO_2)_3$
- Γροσσουλάριος $Ca_3Al_2(SiO_2)_3$
- Ουβαροβίτης $Ca_3Cr_2(SiO_2)_3$



Εικόνα 7.1 Κρυσταλλική δομή γρανάτη (Nesse, 2017)

Ο κρύσταλλος δομείται από απομονωμένα τετράεδρα Si^{4+} τα οποία ενώνονται με τα δωδεκάεδρα της θέσης X που έχουν αριθμό σύνταξης 8 και τα οκτάεδρα της θέσης Z που έχουν αριθμό σύνταξης 6 (Εικ. 7.1). Τα τετράεδρα και τα οκτάεδρα μοιράζονται ένα οξυγόνο και σχηματίζουν κάθετες αλυσίδες, ανάμεσα στις οποίες σχηματίζονται τα δωδεκάεδρα (Nesse, 2017)

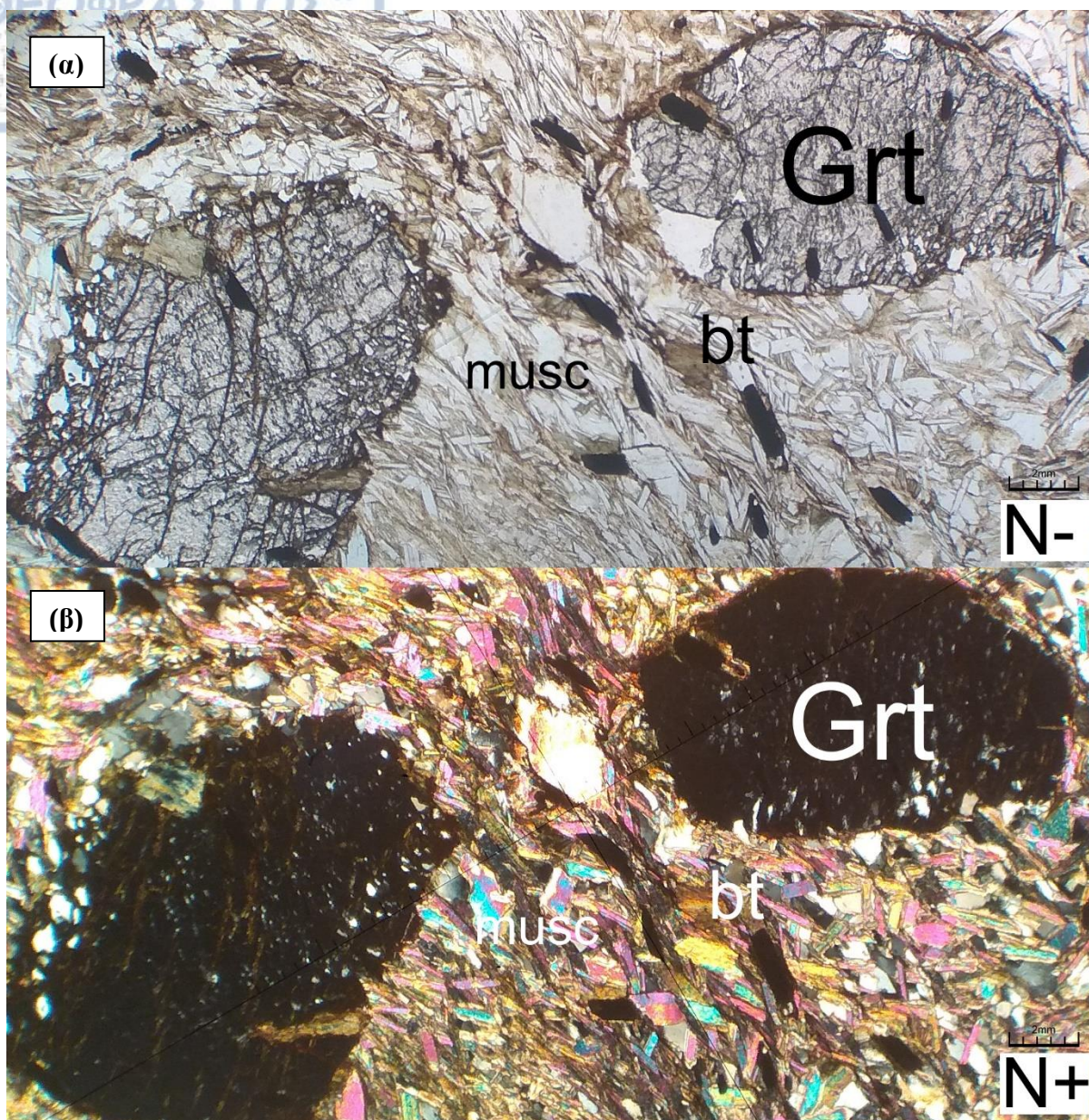
7.β Εμφάνιση

Οι γρανάτες είναι συνηθισμένα ορυκτά σε μεταμορφωμένα πετρώματα, όπως ο μαρμαρυγιακός σχιστόλιθος, ο γνεύσιος και ο εκλογίτης.

Η σειρά των **πυραλσπιτών** βρίσκεται σε πετρώματα που έχουν περάσει στην γλαυκοφανιτική φάση (υψηλής πίεσης) και στην γρανουλιτική (υψηλής θερμοκρασίας). Ο αλμανδίνης συναντάται συνήθως σε μαρμαρυγιακούς μεταπηλίτες πλούσιους σε αργίλιο (Εικ. 7.2) και σίδηρο και λιγότερο σε μαγνήσιο, σε παραγένεση με μαρμαρυγίες, βιοτίτες, σταυρόλιθους. Σπάνια εμφανίζεται σε όξινα πετρώματα πλούσια σε αργίλιο.

Η σειρά των **ουγρανδιτών** μπορεί να βρεθεί σε ασβεστολιθικούς σχηματισμούς που μπορεί να περιέχουν ασβεστίτη, δολομίτη, τρεμολίτη, διοψίδιο, βολλαστονίτη, και επίδοτο, που έχουν υποστεί μεταμόρφωση επαφής. Επίσης, μπορεί να βρεθεί σε βασάλτες που εξαλλοιώνονται σε σερπεντινίτες και σπανιότερα σε μιγματίτες. Συναντώνται σε παραγένεση με διοψίδιο, βολλαστονίτη, βεζουβιανίτη.

Συναντώνται και σε πυριγενή πετρώματα, κυρίως σε περιδοτίτες μεγάλου βάθους (>25kbar). Το πυρωπό συναντάται σε υπερβασικά πλουτωνικά πετρώματα. Ο σπεςσαρτίνης συναντάται σε όξινα πυριγενή, όπως ο πηγματίτης, ο γρανίτης και ο ρυόλιθος (Nesse, 2017).



Εικόνα 7.2 Λεπτή τομή εργαστηρίου τομέα Ορυκτολογίας ΑΠΘ, παραγένεση γρανάτη, μοσχοβίτη και βιοτίτη, (α) Παράλληλα (N-) και (β) κάθετα (N+) Nicols.

7.γ Ο βιοτίτης

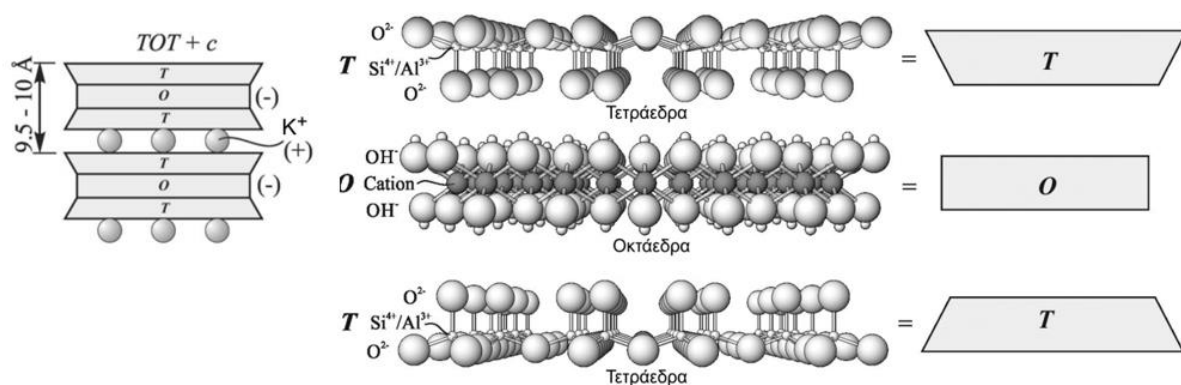
Ο βιοτίτης είναι ένυδρο πυριτικό ορυκτό της ομάδας των φυλλοπυριτικών, με αναλογία πυριτίου προς οξυγόνο 2:5. Ανήκει στους μαρμαρυγίες και κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα. Αποτελεί ισόμορφη παράμειξη με τέσσερα ακραία μέλη. Τα δύο συνηθέστερα μέλη είναι ο σιδηρούχος αννίτης και ο μαγνησιούχος φλογοπίτης και τα σπανιότερα μέλη ο σιδεροφυλλίτης και ο ηστονίτης.

Βιοτίτης (γενικός τύπος) $K(Mg, Fe)_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$

- Αννίτης $KFe_3^{2+}(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
- Φλογοπίτης $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
- Σιδεροφυλλίτης $KFe_2^{2+}Al(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$
- Ηστονίτης $KMg_2Al(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$

Η δομή του βιοτίτη περιγράφεται ως TOT+C, δηλαδή τετράεδρο-οκτάεδρο-τετράεδρο (Εικ. 7.3). Η μορφή TOT σχηματίζει φύλλα που αποτελούνται από:

- T = κατιόντα πυριτίου Si^{4+} και αργίλου Al^{3+} που δημιουργούν ισχυρούς δεσμούς με ανιόντα οξυγόνου O^{2-} και συντάσσονται σε τετραεδρική θέση.
- O = ανάμεσα σε δύο επίπεδα που σχηματίζονται από τα τετράεδρα T, είναι ένα επίπεδο που σχηματίζεται από κατιόντα μαγνησίου Mg^{2+} και σιδήρου Fe^{2+} δημιουργούν δεσμούς με τα το υδροξείδιο OH^- και συντάσσονται σε οκταεδρική θέση.
- Η δομή T-O ολοκληρώνεται με τα οκτάεδρα να αποβάλουν ένα OH^- και στην θέση του να μοιράζονται οξυγόνα των τετραέδρων.



Εικόνα 7.3 Μοντέλο ToT+C δομής βιοτίτη (Nesse, 2017).

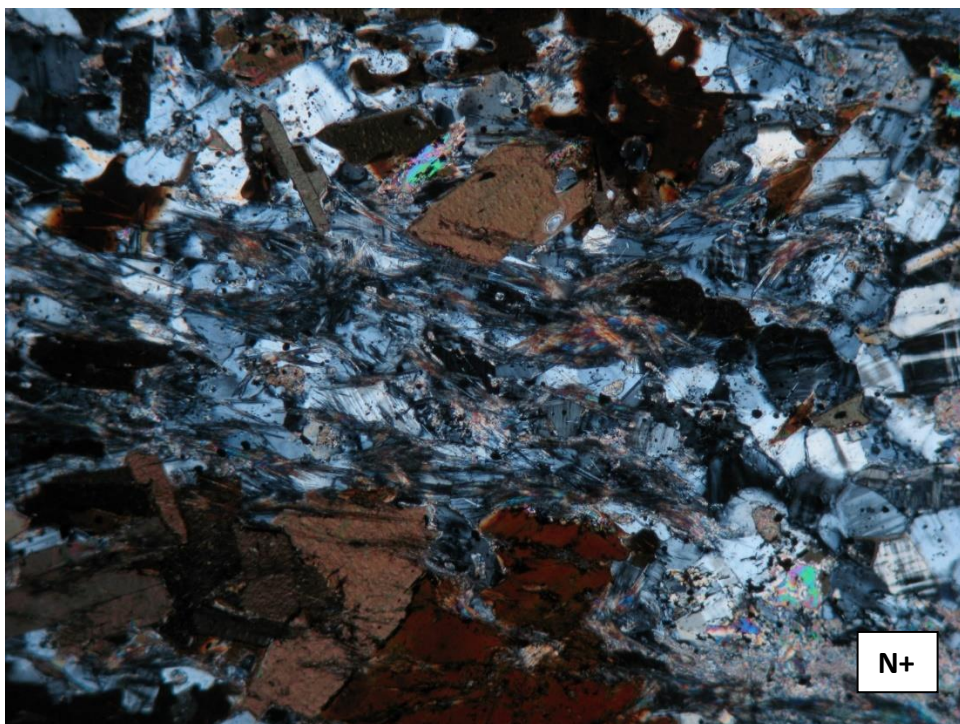
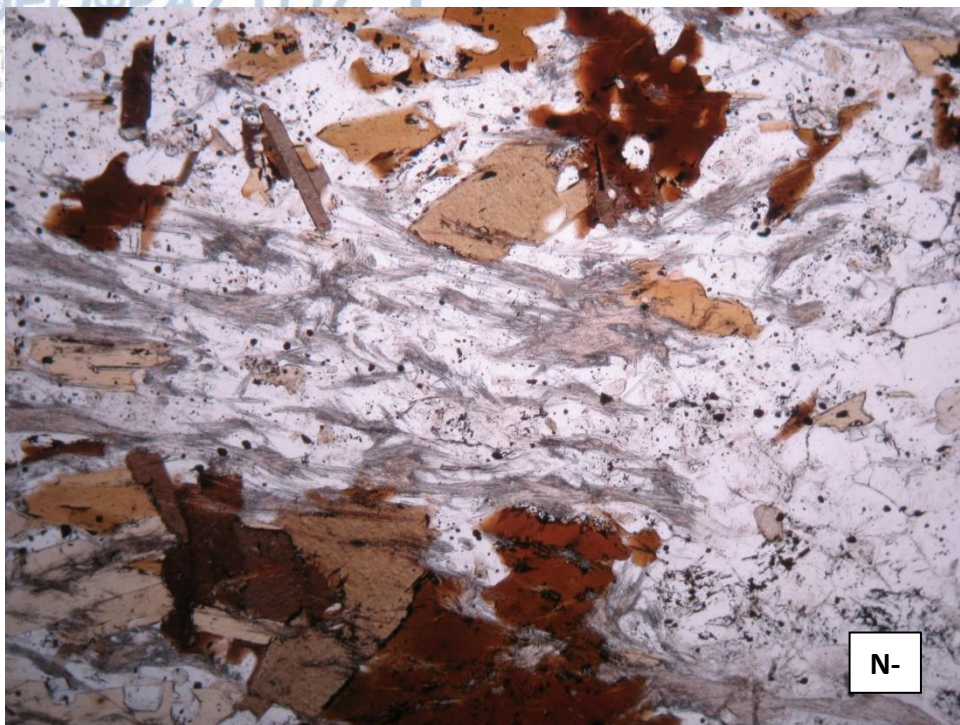
Ανάμεσα σε διαδοχικές TOT δομές υπάρχουν κατιόντα καλίου K^+ που συνδέουν τις επίπεδες TOT δομές με ένα συνδυασμό δεσμών van der Waals και ιοντικών δεσμών. Αυτές οι επιφάνειες στα διαδοχικά TOT είναι πιο αδύναμες από ότι συνδέονται οι ίδιες TOT δομές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον τέλειο σχισμό του βιοτίτη, καθώς κάθε τάση που δέχεται ο κρύσταλλος τείνει να προκαλεί αστοχία κατά την επιφάνεια που συνδέονται τα κατιόντα καλίου με τους ασθενέστερους δεσμούς (Nesse, 2017).

7. δ Εμφάνιση βιοτίτη:

Είναι ένα συνηθισμένο ορυκτό στα πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα. Στα μεταμορφωμένα εμφανίζεται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πληθώρα πετρωμάτων από χαμηλού έως υψηλού βαθμού μεταμόρφωσης:

- Κερατίτες (μεταμόρφωση επαφής)
- Φυλλίτες (αργιλοπηλικά χαμηλής - μέσης μεταμόρφωσης),
- Μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους (αργιλοπηλικά μέσης - υψηλής μεταμόρφωσης),
- Αμφιβολιτικούς σχιστόλιθους (γαββρικά πετρώματα, από μαγνησιούχες μάργες ή ασβεστοδολομιτικά ιζήματα μέσης - υψηλής μεταμόρφωσης)
- Πρασινοςχιστόλιθους (μεταπηλικά, βασικά πυριγενή μέσης υψηλής μεταμόρφωσης)
- Γνεύσιους (υψηλής μεταμόρφωσης)

Ο βιοτίτης γίνεται ασταθής στην γρανουλιτική φάση και διασπάται σε ορθοπυρόξено και καλιούχο άστριο. Δεν είναι σταθερός σε υψηλές πιέσεις και καταναλώνεται υπέρ μοσχοβίτη και χλωρίτη. Στα πυριγενή συναντάται σε όξινα και αλκαλικά πετρώματα.



Εικόνα 7.4 Λεπτή τομή εργαστηρίου τομέα Ορυκτολογίας ΑΠΘ, βιοτίτης, (α) παράλληλα (N-) και (β) κάθετα (N+) Nicols.

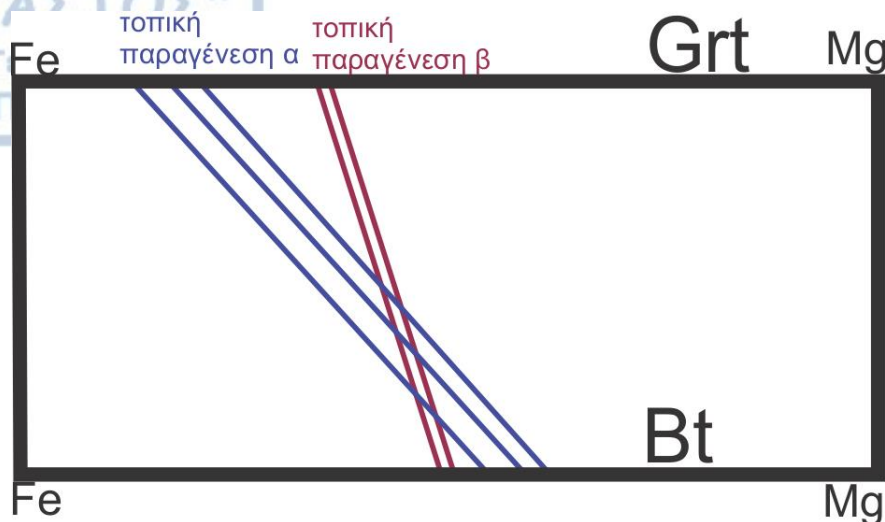
8. Γεωθερμόμετρο γρανάτη-βιοτίτη (ga-bi)

8.α Μελέτη του πετρώματος

Η εξέταση ενός μεταμορφωμένου πετρώματος στο εργαστήριο μπορεί να γίνει είτε με χημική είτε με ιστολογική προσέγγιση. Για να προσδιορίσουμε τη χημική του σύσταση χρησιμοποιούμε μεθόδους όπως η XRF (φασματοσκοπία με φθορισμό των ακτινών X) ώστε να αναλύσουμε το πέτρωμα στα οξείδια και στοιχεία που το αποτελούν. Με το οπτικό μικροσκόπιο μέσα από την κατασκευή λεπτών τομών γίνεται ο προσδιορισμός των παραγενέσεων. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), βρίσκουμε τη χημική σύσταση των ορυκτών. Η παραγένεση είναι η ακολουθία των ορυκτών φάσεων που υπάρχουν σε επαφή και έχουν σχηματιστεί και κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, δηλαδή τις συνθήκες επίτευξης δομικής ισορροπίας. Πρακτικά, ο προσδιορισμός μιας παραγένεσης μας περιγράφει μία χημική αντίδραση. Όπως για παράδειγμα **αντίδραση ανταλλαγής ιόντων**:



Στην παραγένεση μπορεί να υπάρχουν τόσο τα προϊόντα όσο και κάποια από τα αντιδρώντα. Αυτό γιατί στην μεταμορφική διαδικασία είναι σπάνια η τέλεια εξισορρόπηση συντελεστών, οπότε η αντίδραση σταματάει όταν καταναλωθεί κάποιο από τα αντιδρώντα. Μέσα από ιστολογικά κριτήρια θέλουμε να εξετάσουμε τις πιθανές διαφορετικές παραγενέσεις που έχουν υπάρξει σε δομική ισορροπία σε κάποια στιγμή στην ιστορία του πετρώματος. Στόχος είναι να αναγνωριστούν υπολειμματικοί ιστοί, τα ορυκτά των οποίων δεν αποτελούν μέλη παραγένεσης που χαρακτηρίζει το peak, την κορύφωση της μεταμορφικής διαδικασίας, σημείο που θέλουμε να προσδιορίσουμε.



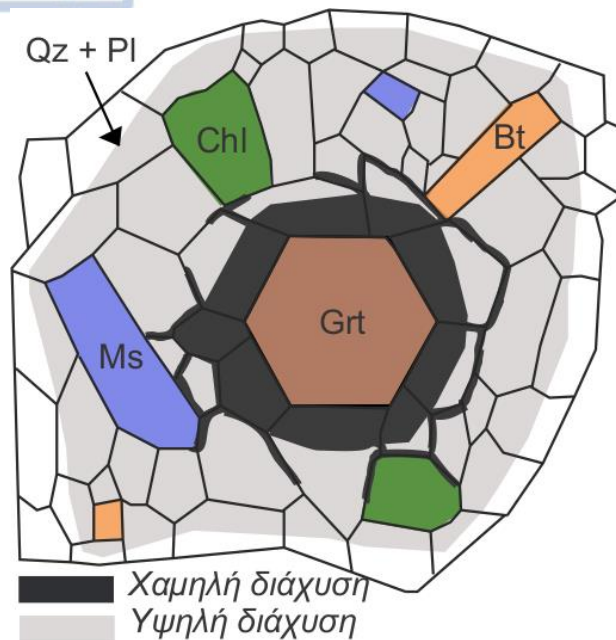
Σχήμα 8.1 Κατανομή Fe-Mg σε δύο παραγενέσεις με γρανάτη και βιοτίτη (Bucher and Frey, 2011). Τροποποιημένο κατά Χ.Σ

Στην περίπτωση της συνύπαρξης γρανάτη-βιοτίτη, σημαντική ένδειξη ισορροπίας είναι η ομοιόμορφη χημική σύσταση των ορυκτών σε όλη την έκταση του πετρώματος. Στην παραγένεση α (σχ. 8.1) απεικονίζεται η αναλογία Fe – Mg σε κρύσταλλο γρανάτη που στην περιφέρειά του έρχεται σε επαφή με βιοτίτη. Στην παραγένεση β (σχ. 8.1) απεικονίζεται η αναλογία Fe – Mg σε βιοτίτη που βρίσκεται σαν έγκλεισμα στον πυρήνα του γρανάτη. Το γεγονός πως οι γραμμές της κάθε παραγένεσης δεν τέμνονται υποδεικνύει χημική ισορροπία (Misra, 2012).

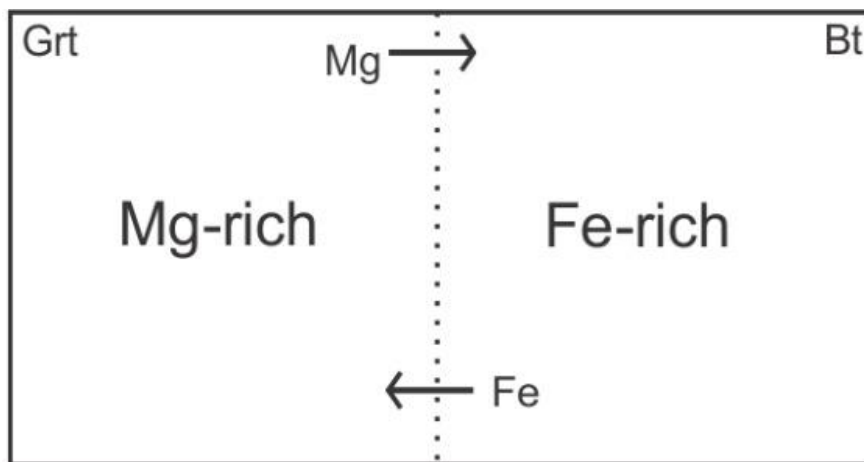
8.β Ιοντική διάχυση σε στερεά διαλύματα

Στο σχήμα 8.2 φαίνεται σχεδιαγραμματική τομή με παραγένεση Grt, Bt, Chl, Ms, Qz, Pl όπου διακρίνεται με γκρίζο η περιοχή υψηλής διάχυσης στοιχείων και με έντονο γκρίζο η περιοχή χαμηλής διάχυσης. Διάχυση ονομάζεται το φαινόμενο χάρη στο οποίο συντελείται η κινητικότητα ιόντων, σύμφωνα με τον πρώτο Νόμο του Fick (σχ. 8.3), από περιοχές με μεγαλύτερη συγκέντρωση, σε περιοχές με μικρότερη συγκέντρωση, λόγω διαφοράς χημικού δυναμικού των ιόντων στις δύο θέσεις. Η διάχυση μπορεί να είναι είτε διακρυσταλλική, τα ιόντα να περνάνε από τις διαχωριστικές επιφάνειες των κρυστάλλων, είτε ενδοκρυσταλλική όπου αλλάζει η συγκέντρωση των ιόντων μέσα στον ίδιο τον κρύσταλλο. Η διάχυση είναι αποτέλεσμα της αυθόρμητης τάσης των συστατικών ενός στερεού διαλύματος να μειώσουν

την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Οι θέσεις που τείνουν να καταλάβουν, είναι είτε αντικατάστασης είτε ενδοπλεγματικές.



Σχήμα 8.2 Περιοχές χαμηλής και υψηλής διάχυσης σε σχεδιαγραμματική τομή (Lanari and Engi, 2017). Τροποποιημένο κατά Χ.Σ.

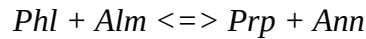


Σχήμα 8.3 Κίνηση ιόντων σύμφωνα με τον νόμο του Fick (Balluffi 2005). Τροποποιημένο κατά Χ.Σ.

Όταν το χημικό δυναμικό του μαγνησίου στο γρανάτη είναι μεγαλύτερο από το χημικό δυναμικό στο βιοτίτη, $\mu_{Mg}^{Grt} > \mu_{Mg}^{Bt}$ τότε θα έχουμε διάχυση προς το βιοτίτη. Αντίστοιχα, για τον σίδηρο: όταν ισχύει $\mu_{Fe}^{Bt} > \mu_{Fe}^{Grt}$, τότε ο σίδηρος κινείται προς το γρανάτη (Balluffi, 2005).

8.γ Ταχύτητα της αντίδρασης και χημική ισορροπία

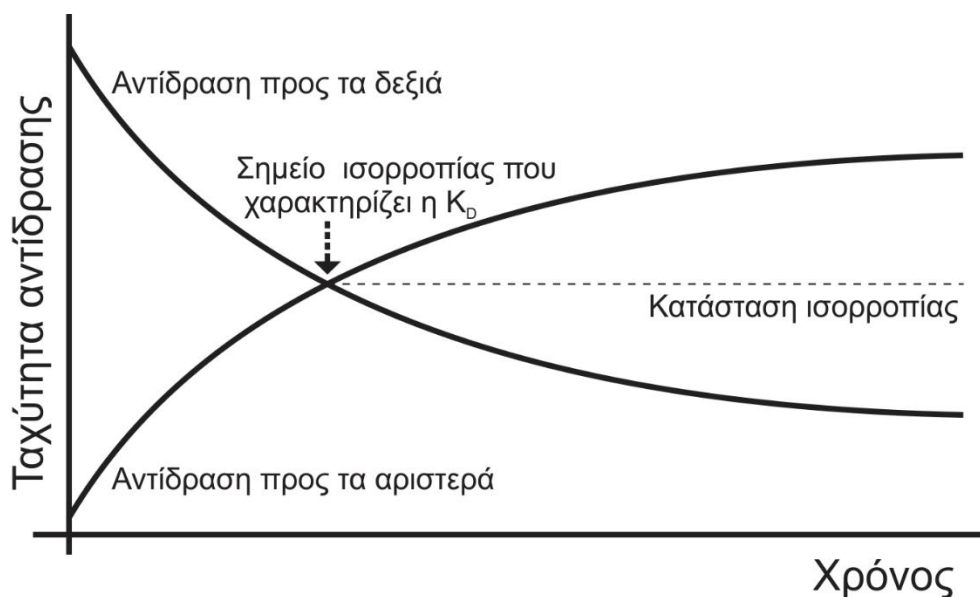
Κάθε τέτοια παραγένεση που υποδεικνύει ισορροπία, θέλουμε να τη διατυπώσουμε με την μορφή αντίδρασης, πχ:



Κάθε αντίδραση χαρακτηρίζεται από μία σταθερά ισορροπίας αντίδρασης K_D . Η σταθερά ισορροπίας περιγράφεται από την αναλογία των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων προς τις συγκεντρώσεις των προϊόντων κατά την επίτευξη χημικής ισορροπίας σε μία αμφίδρομη αντίδραση.

$$K_D = \frac{[Prp][Ann]}{[Phl][Alm]}$$

Σε κάθε αμφίδρομη αντίδραση η πορεία της αντίδρασης συντελείται ταυτόχρονα προς τα δεξιά και προς τα αριστερά με διαφορετική ταχύτητα (Σχ. 8.4). Πρακτικά, η ταχύτητα της αντίδρασης εκφράζει το ρυθμό της ελάττωσης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και την αντίστοιχη αύξηση της συγκέντρωσης των προϊόντων. Η χημική ισορροπία επέρχεται τη στιγμή που οι ταχύτητες των αντιδράσεων (αντιδρώντων προς τα δεξιά και προϊόντων προς τα αριστερά), εξισώνονται και συνυπάρχουν όλες οι φάσεις. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μίας αντίδρασης είναι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, η φύση τους, η επιφάνεια επαφής των φάσεων, η θερμοκρασία και η πίεση (Misra, 2012).

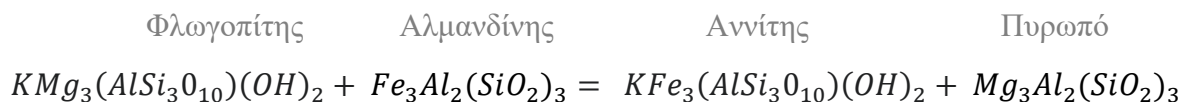


Σχήμα 8.4 Καμπύλες ταχυτήτων προς τα δεξιά, πχ $Phl + Alm \Rightarrow Prp + Ann$ και προς τα αριστερά, πχ $Phl + Alm \Leftarrow Prp + Ann$ (Misra, 2012), τροποποιημένο κατά Χ.Σ.

8.8 Γεωθερμόμετρο γρανάτη-βιοτίτη (ga-bi)

Το γεωθερμόμετρο γρανάτη – βιοτίτη (ga-bi) βασίζεται στη διακρυσταλλική ανταλλαγή κατιόντων σιδήρου (Fe^{2+}) και μαγνησίου (Mg^{2+}) μεταξύ των ορυκτών του γρανάτη και του βιοτίτη που συνυπάρχουν στην ίδια παραγένεση.

Η αντίδραση ανταλλαγής γρανάτη – βιοτίτη είναι ευαίσθητη στη μεταβολή της θερμοκρασίας, καθιστώντας την κατάλληλη ως γεωθερμόμετρο για τον προσδιορισμό θερμοκρασίας μέσου έως υψηλού βαθμού μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Αυτό συμβαίνει γιατί όσο η θερμοκρασία αυξάνει, το κρυσταλλικό πλέγμα γίνεται λιγότερο επιδεκτικό στο ποιο ιόν θα δεχθεί σε κάποια αντίστοιχη θέση. Εκτός από την ευκολία αντικατάστασης τα ιόντα Fe^{2+} και Mg^{2+} βρίσκονται σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις σε πολλά ορυκτά που είναι συχνά παρόντα σε μεταμορφωμένα πετρώματα. Η αντίδραση είναι:



Η οποία μόνο με συντελεστές ανταλλαγής γράφεται:

$$FeMg_{-1}^{Grt} = FeMg_{-1}^{Bt}$$

Η σταθερά ισορροπίας σε συνάρτηση με τις ενεργότητες γραμμομοριακών κλασμάτων:

$$K_{eq} = \left(\frac{X_{Mg}^{Grt} X_{Bt}^{Bt}}{X_{Fe}^{Grt} X_{Mg}^{Bt}} \right)^3 = (K_D K_\lambda)^3$$

(λαμβάνοντας υπόψη πως η ανταλλαγή Fe-Mg γίνεται σε τρεις κρυσταλλογραφικές θέσεις)

Και η σταθερά ισορροπίας K_D

$$K_D = \frac{\left(\frac{Mg}{Fe} \right)^{Grt}}{\left(\frac{Mg}{Fe} \right)^{Bt}}$$

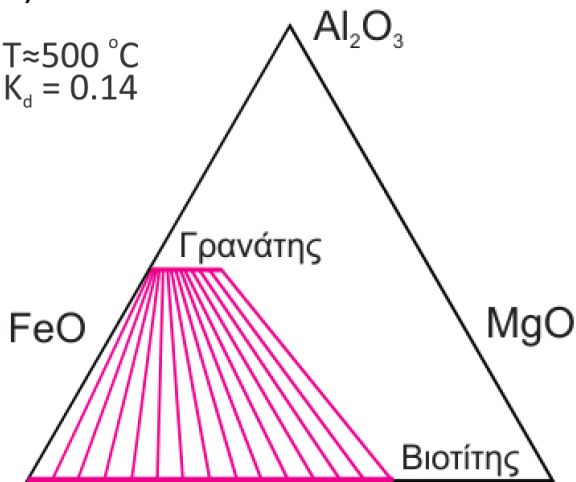
(Spear, 1993)

8.ε Γραφική παράσταση διαμερισμού των κατιόντων στις δύο φάσεις γρανάτη-βιοτίτη.

Στο διάγραμμα AFM (Σχ. 8.5) απεικονίζεται η κατανομή σιδήρου και μαγνησίου μεταξύ γρανάτη και βιοτίτη και στο σχήμα 8.6 οι τιμές της K_D .

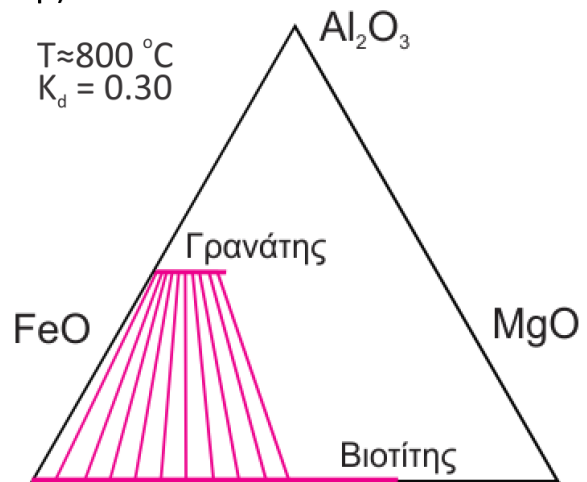
α)

$T \approx 500^\circ\text{C}$
 $K_d = 0.14$



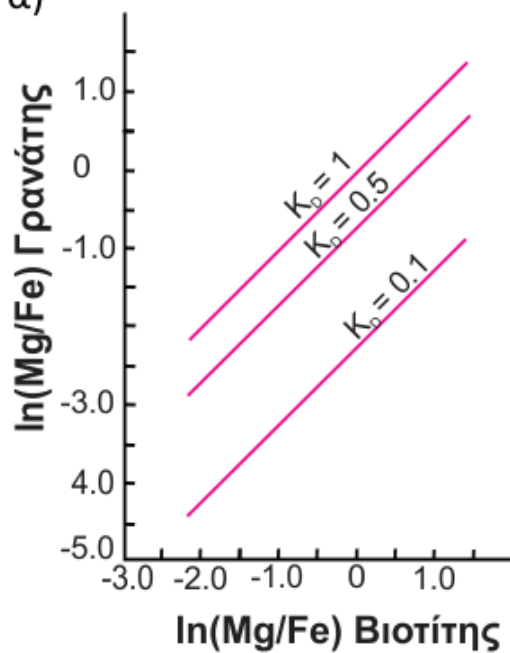
β)

$T \approx 800^\circ\text{C}$
 $K_d = 0.30$

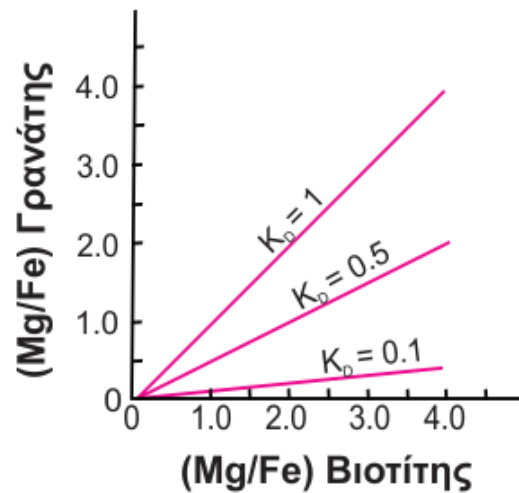


Σχήμα 8.5 Διάγραμμα AFM όπου παρατηρείται η διαφορά στην κατανομή του μαγνησίου και του σιδήρου σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και σε δύο διαφορετικούς συντελεστές κατανομής (Spear, 1993), τροποποιημένο κατά Χ.Σ.

α)



β)



Σχήμα 8.6 Διαγράμματα α) $\ln(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}} - \ln(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Bt}}$ και β) $(\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Grt}} - (\text{Mg}/\text{Fe})^{\text{Bt}}$ όπου παρατηρούνται διαφορετικές τιμές της K_D (Spear, 1993), τροποποιημένο κατά Χ.Σ.

8.5 Γεωθερμόμετρο γρανάτη - βιοτίτη κατά Ferry και Spear (1978)

Η σχέση¹ που συνδέει την ελεύθερη ενέργεια Gibbs με την σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης σε συγκεκριμένη κατάσταση P και T:

$$-R T \ln K_{eq}(P, T) = \Delta G_r^0 = >$$

$$\ln K_{eq}(P, T) = - \frac{\Delta G_r^0}{R T} \stackrel{1.11}{\Rightarrow}$$

$$\ln K_{eq}(P, T) = - \frac{\Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 - P \Delta V_r}{R T} \Rightarrow$$

$$\ln(K_D K_\lambda)(P, T) = \frac{1}{T} \left[- \frac{\Delta H_{r,298,15}^1 + P \Delta V_r}{3R} \right] + \frac{\Delta S_{r,298,15}^1}{3R} \quad 2.1$$

¹(Misra, 2012))

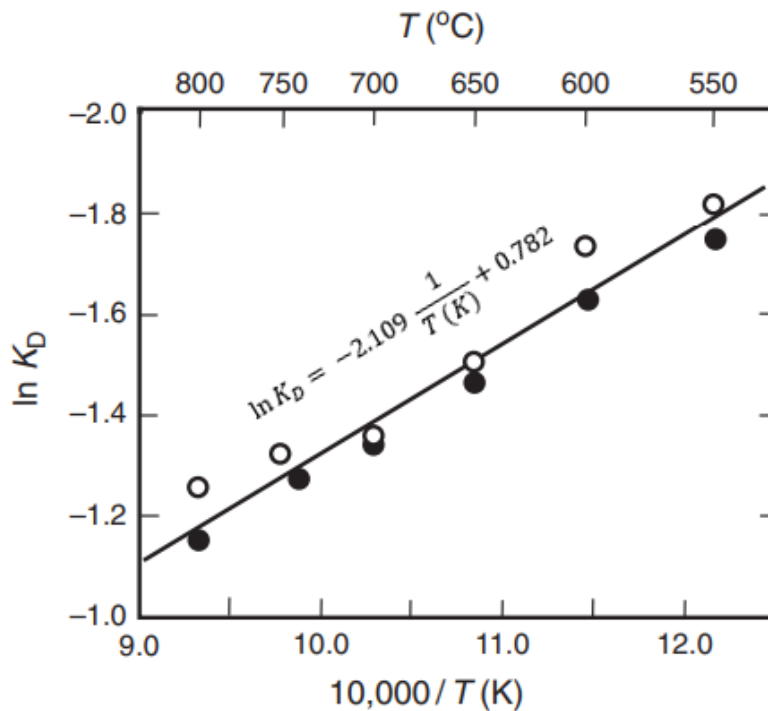
Από την 2.1 μπορούμε να συμπεράνουμε μία γραμική συσχέτιση μεταξύ του $\ln K$ και του $1/T$.

Οι Ferry and Spear (1978) χρησιμοποίησαν συνθετικά μέλη της σειράς του γρανάτη και της σειράς του βιοτίτη, σε συνθήκες 550 °C - 800 °C, και 2,07 kbar, για να βαθμονομήσουν το θερμομέτρο τους. Χρησιμοποιώντας μεγάλες αναλογίες γνωστού σιδηρομαγνησιούχου γρανάτη προς αγνώστου σιδηρομαγνησιούχου βιοτίτη, 98 προς 2, έγινε η ασφαλής υπόθεση πως κατά την διάρκεια των πειραμάτων η σύσταση των γρανατών έμενε σταθερή. Στις μετρήσεις τους, μέσω της επακόλουθης ανταλλαγής του Mg-Fe οδηγήθηκαν σε σειρά μετρήσεων συντελεστή κατανομής K_D .

Στις μετρήσεις τους έκαναν την υπόθεση ότι απουσιάζει ο τρισθενής σίδηρος. Ο τρισθενής σίδηρος Fe^{3+} δημιουργεί προβλήματα στην εκτίμηση του ολικού και δισθενή σιδήρου σε μερικά ορυκτά, όπως οι μαρμαρυγίες και οι αμφίβολοι, λόγω αβεβαιότητας στις πιθανές υποκαταστάσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα τους. Είναι μία υπόθεση που κάνουν πολλά γεωθερμόμετρα Ga-Bi. Οι Holdaway (2000) και Kaneko-Miyano (2004A) βάσισαν τα θερμομέτρα τους στην εκτίμηση πως το θερμομέτρο των Ferry and Spear έχει μετρηθεί με βιοτίτη που περιέχει 7% τρισθενές σίδηρο. Ανάλογες αβεβαιότητες σχετίζονται με το αργίλιο (Al^{VI}) στην οκταεδρική θέση του βιοτίτη. Οι Ferry and Spear δεν είχαν παρουσία τιτανίου στα δείγματα βιοτίτη που χρησιμοποίησαν, όπως επίσης ασβέστιο και μαγγάνιο στα δείγματα γρανάτη.

Με εφαρμογή της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων οι Ferry and Spear οδηγήθηκαν στην ευθεία (Σχ. 8.7):

$$\ln K_d = \frac{-2.109}{T} + 0.782 \quad 2.2$$



Σχήμα 8.7 Γραμμική συσχέτιση $\ln K_D$ και του $10,000/T$, βάση των πειραματικών δεδομένων των Ferry και Spear (1978) από Misra, 2012.

Η σχέση στην οποία έφτασαν για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας είναι:

$$T (C) = \{[2089 + 9.56P (kbar)]/(0.782 - \ln K_d)\} - 273 \quad 2.5$$

Τα πειράματα επαναλήφθηκαν από άλλους ερευνητές με διαφορετικά όρια στις αναλογίες Fe/(Fe/Mg). Η εξίσωση του θερμομέτρου στην οποία έφτασαν οι Perchuk and Lavrent'eva (1983) διορθωμένη από τον Thoenen (1989) είναι:

$$T (C) = \{[3890 + 9.56P (kbar)]/(2.868 - \ln K_d)\} - 273 \quad 2.6$$

Τα αποτελέσματα του θερμομέτρου Ga-Bi παρέχουν συνεπή αποτελέσματα σε πετρώματα χαμηλής και υψηλής μεταμόρφωσης πρασινοσχιστολιθικής και αμφιβολιτικής φάσης. Ένας περιορισμός που προκύπτει είναι πως στα ανώτερα όρια της αμφιβολιτικής φάσης υπάρχουν φαινόμενα ανάδρομης διάχυσης Fe-Mg που οδηγούν σε αποτελέσματα



θερμοκρασιών χαμηλότερων του peak της μεταμορφικής διαδικασίας όταν χρησιμοποιούνται αναλύσεις από τις περιφέρειες (rim) των κρυστάλλων των γρανατών (Misra, 2012)

8.η Γεωθερμόμετρα ανταλλαγής Ga – Bi από διάφορους ερευνητές.

Παρκάτω δίνεται κατάλογος γεωθερμομέτρων γρανάτη-βιοτίτη από διάφορους ερευνητές (Wu and Cheng, 2006):

T(78FS) Ferry and Spear (1978)

T(81P) Perchuk (1981)

T(81LP) Lavrent'eva and Perchuk (1981)

T(82PG) Pigage and Greenwood (1982)

T(82HS) Hodges and Spear (1982)

T(83PL) Perchuk and Lavrent'eva (1983)

T(84GS) Ganguly and Saxena (1984)

T(85P) Perchuk et al. (1985)

T(85IMA) Indares and Martignole (1985) Model A

T(85IMB) Indares and Martignole (1985) Model B

T(86H) Hoinkes (1986)

T(86PA) Perchuk and Aranovich (1986)

T(88A) Aranovich et al. (1988)

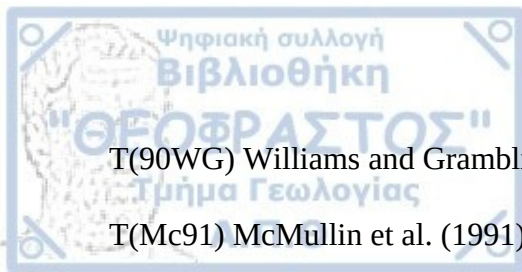
P(81NH) Newton and Haselton (1981)

P(82HS) Hodges and Spear (1982)

P(84GS) Ganguly and Saxena (1984)

P(85P) Perchuk et al. (1985)

T(90B) Berman (1990)



T(90WG) Williams and Grambling (1990)

T(Mc91) McMullin et al. (1991)

T(91D) Dasgupta et al. (1991)

T(92BA) Bhattacharya et al. (1992) Model A

T(92BB) Bhattacharya et al. (1992) Model B

T(94KR) Kleemann and Reinhardt (1994)

T(95K) Kullerud (1995)

T(97GA) Gessmann et al. (1997) Model A

T(97GB) Gessmann et al. (1997) Model B

T(00H) Holdaway (2000)

T(04A) Kaneko and Miyano (2004) Model A

T(04B) Kaneko and Miyano (2004) Model B

9. Εφαρμογές 1

9.α Γεωθερμομετρία σε μεταπηλίτη από τη νήσο Αμμουλιανής

Τα δεδομένα προέρχονται από ανάλυση SEM (Scanning electron microscope) μεταπηλιτών της νήσου Αμμουλιανής του κόλπου Αγίου Όρους, που ανήκουν στην Σερβομακεδονική μάζα. Τα ορυκτά που παρατηρήθηκαν να συμμετέχουν στην παραγένεση του μεταπηλίτη είναι:

γρανάτης + βιοτίτης + μοςχοβίτης + χλωρίτης + χαλαζίας + άστριοι + ανδαλουσίτης
+ σταυρόλιθος ± ζirkόνιο ± τουρμαλίνης ± μοναζίτης

Σύμφωνα με έρευνες σε αντίστοιχους μεταπηλιτικούς σχηματισμούς, θα αναλύσουμε τα δεδομένα με μία μέση τιμή πίεσης 4kbar.

- Dymore P. & Sandifort M. (1992) μεταπηλίτες (and, bi, musc, sta, qz, grt) Όρος Lofty, Αυστραλία, 1) $540 \pm 40^\circ\text{C}$ - $3.8 \pm 1\text{kbar}$, 2) $606 \pm 42^\circ\text{C}$ - $4.6 \pm 0.9\text{kbar}$
- Pattison D. & Vogl J (2005) βαθύλιθος (musc, bi, qz, mn-grt, sta, and) Nelson, British Columbia, Καναδάς, 1) $525 \pm 91^\circ\text{C}$ - 3.5kbar , 2) $602 \pm 30^\circ\text{C}$ - 5kbar

Χρησιμοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις ενός βιοτίτη και δύο γρανατών.

Θερμόμετρα που χρησιμοποιήθηκαν:

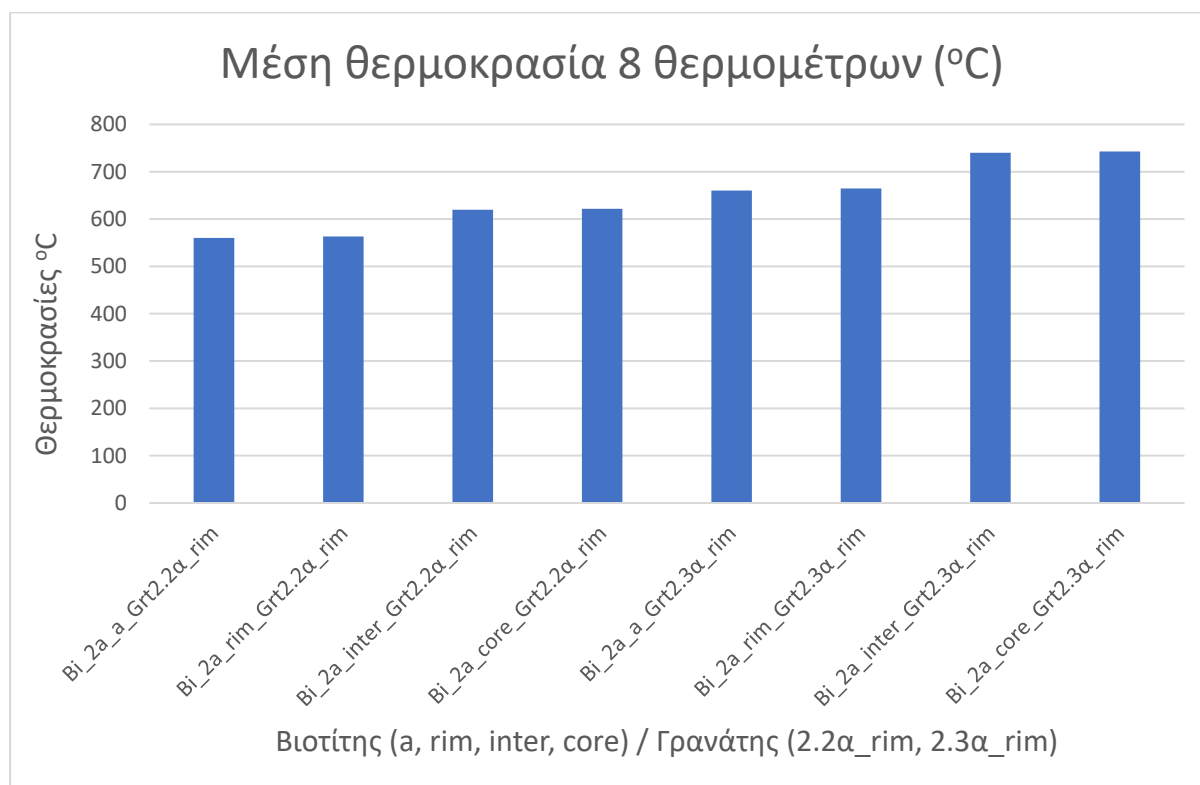
1. Bhatt et al 92 HW	[B92-HW]
2. Bhatt et al 92 GS	[B92-GS]
3. Dasgupta et al. 91	[Dasg91]
4. Ferry/Spear	[FS78]
5. HS82	[HS82]
6. Perchuk & L	[PL83]
7. Thompson 76	[PL83]
8. Hold/Lee 77	[HL77]

9.β Αποτελέσματα θερμομέτρησης ενός βιοτίτη και δυο γρανατών

Στον πίνακα 9.1 δίνονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής του γεωθερμομέτρου γρανάτη βιοτίτη σε μεταπηλιτικό πέτρωμα από τη νήσο Αμμουλιανή. Στο σχήμα 9.1 δίνονται οι μέσες τιμές των θερμομέτρων και στον πίνακα 9.2 συγκρίσεις των αποτελεσμάτων σε πιέσεις 2 και 7 kbar.

Πίνακας 9.1 Αποτελέσματα θερμομέτρησης Βιοτίτη-Γρανάτη

Δείγματα	kbar	B92-HW	B92-GS	Dasg91	FS78	HS82	PL83	T76	HL77	Mean °C
Bi_2a_a_Grt2.2a_rim	4	587	594	523	531	590	556	554	545	560
Bi_2a_rim_Grt2.2a_rim	4	590	597	525	536	595	559	558	549	563
Bi_2a_inter_Grt2.2a_rim	4	630	631	597	611	672	600	617	600	620
Bi_2a_core_Grt2.2a_rim	4	631	632	603	613	674	601	618	601	622
Bi_2a_a_Grt2.3a_rim	4	661	670	617	676	717	633	665	642	660
Bi_2a_rim_Grt2.3a_rim	4	665	673	620	683	724	637	670	646	665
Bi_2a_inter_Grt2.3a_rim	4	717	723	716	790	832	687	746	710	740
Bi_2a_core_Grt2.3a_rim	4	719	724	723	793	835	688	748	712	743



Σχήμα 9.2 Μέση θερμοκρασία των 8 θερμομέτρων για κάθε συνδυασμό δείγματος

Πίνακας 9.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με μετρήσεις σε πιέσεις 2kbar και 7kbar

Mean °C 4kbar	Mean °C 2kbar	Mean °C 7kbar	4->7kbar διαφορά	4->2kbar διαφορά
560	554	570	10	-6
563	557	573	10	-6
620	613	630	10	-7
622	615	632	10	-7
660	653	671	11	-7
665	657	676	11	-7
740	732	752	12	-8
743	735	755	12	-8

9.γ Συμπεράσματα

Η γεωθερμομετρία μας έδωσε ένα εύρος μετρήσεων 560 – 622 °C για τον συνδυασμό του βιοτίτη-γρανάτη (2.2a) και 660 – 743 °C για τον συνδυασμό του βιοτίτη-γρανάτη (2.3a). Συγκρίνοντας αναλύσεις περιφέρειας από δύο γρανάτες με τέσσερις αναλύσεις ενός βιοτίτη παίρνουμε δύο περιοχές θερμοκρασίας με διαφορά 100-120 °C. Είναι προφανές πως υπάρχουν συγκεκριμένοι παράγοντες που επηρεάζουν αυτή τη διαφορά στο εύρος και των δύο μετρήσεων. Η μικρότερη τιμή θερμοκρασιών λαμβάνεται από την ανάλυση στην περιφέρεια του βιοτίτη και η μέγιστη τιμή από την ανάλυση στον πυρήνα του ορυκτού. Τα αποτελέσματα είναι συνάρτηση της απόστασης και του μεγέθους του γρανάτη από το βιοτίτη. Γρανάτες που έχουν βιοτίτες ως εγκλείσματα τείνουν να είναι πιο επιρρεπείς σε φαινόμενα διάχυσης που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της γεωθερμομετρίας. Ωστόσο, τη μεγαλύτερη θερμοκρασία τη δίνει η ανάλυση που έγινε στον πυρήνα του βιοτίτη.

Ένα δεύτερο συμπέρασμα είναι η μικρή διαφορά των αποτελεσμάτων σε μεγάλες διακυμάνσεις της πίεσης. Σε τιμή 2kbar μετρήθηκε μία μέση μείωση 7 °C στην θερμοκρασία και σε τιμή 7kbar μετρήθηκε μία μέση αύξηση 10 °C στη θερμοκρασία. Οι μικρές αυτές διαφορές επιβεβαιώνουν την αναμενόμενη μικρή επιρροή που έχει ο παράγοντας της πίεσης στο γεωθερμόμετρο γρανάτη – βιοτίτη.

9.8 Δεδομένα

Παρατίθενται τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων βιοτίτη και γρανάτη που χρησιμοποιήθηκαν στη γεωθερμομετρία (Παζάρας, 2016).

Βιοτίτης				
(κβ%)	Τομή 2α_α	rim	inter	core
SiO ₂	39.272	39.933	39.284	38.972
TiO ₂	1.769	1.892	1.665	2.278
Al ₂ O ₃	17.763	17.262	16.928	16.233
Fe ₂ O ₃				
FeO	17.196	17.147	20.421	20.461
MnO	0.832	0.153		0.106
MgO	9.865	9.682	9.21	9.178
CaO	0.066	1.023	1.068	1.009
Na ₂ O	0.492	0.554	0.318	0.288
K ₂ O	8.636	7.694	7.497	7.785
Cr ₂ O ₃		0.239		
NiO				
(σύνολο)	95.89	95.58	96.39	96.31

Κατανομή στοιχείων (22 O)				
Si	5.82	5.898	5.838	5.822
Al IV	2.18	2.102	2.162	2.178
Z	8	8	8	8
Al VI	0.922	0.903	0.803	0.679
Ti	0.197	0.21	0.186	0.256
Fe ₃	0	0	0	0
Fe ₂	2.131	2.118	2.538	2.556
Mn	0.104	0.019	0	0.013
Mg	2.179	2.132	2.04	2.044
Cr	0	0.028	0	0
Ni	0	0	0	0
Y	5.534	5.41	5.567	5.549
Ca	0.011	0.162	0.17	0.162
Na	0.141	0.159	0.092	0.084
K	1.633	1.45	1.421	1.484
X	1.784	1.77	1.683	1.729
Mg/(Mg+Fe ₂)	0.506	0.502	0.446	0.444

Tomi2 2a rim

wt%	analysis 1	cations	
SiO ₂	37.6143	Si (IV)	3.0000
TiO ₂		Ti (VI)	0.0000
ZrO ₂		Zr	0.0000
SnO ₂		Sn	0.0000
Y ₂ O ₃		Y	0.0000
		Al	
Al ₂ O ₃	20.5140	(IV)	
		Al	
Sc ₂ O ₃		(VI)	1.9317
Cr ₂ O ₃		Sc	
		Cr	
V ₂ O ₃		(VI)	
FeO / FeO _{tot}	33.0556	V	0.0000
Fe ₂ O ₃ / calc		Fe ²⁺	2.1508
MnO	0.6557	Fe ³⁺	0.0579
(Mn ₂ O ₃)		Mn ²⁺	0.0444
MgO	2.9038	Mn ³⁺	0.0000
CaO	5.4225	Mg	0.3406
Na ₂ O		Ca	0.4642
		Na	0.0017

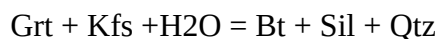
Tomi2 3a rim

wt%	analysis 2	cations	
SiO ₂	37.7000	Si (IV)	2.9924
TiO ₂	0.3600	Ti (VI)	0.0215
ZrO ₂		Zr	0.0000
SnO ₂		Sn	0.0000
Y ₂ O ₃		Y	0.0000
		Al	
Al ₂ O ₃	21.2700	Al (IV)	0.0076
Sc ₂ O ₃		Al (VI)	1.8655
Cr ₂ O ₃		Sc	0.0000
		Cr	
V ₂ O ₃		Cr (VI)	0.0000
FeO / FeO _{tot}	32.3600	V	0.0000
Fe ₂ O ₃ / calc		Fe ²⁺	2.1481
MnO	0.4900	Fe ³⁺	0.0099
(Mn ₂ O ₃)		Mn ²⁺	0.0329
MgO	4.3100	Mn ³⁺	0.0000
CaO	3.5900	Mg	0.5100
Na ₂ O		Ca	0.3053
		Na	0.0691

10. Εφαρμογές 2

10.α Φαινόμενα διάχυσης κατά την ανάδρομη μεταμόρφωση

Ανάδρομα φαινόμενα μεταμόρφωσης έχουμε όταν μεταμορφωμένα πετρώματα μεταπίπτουν σε συνθήκες αποσυμπίεσης ή ψύξης, δηλαδή εκπέμπουν περισσότερη ενέργεια από ότι απορροφούν. Συνοδεύονται από αντιδράσεις όπως την ενδόθερμη αντίδραση ενυδάτωσης



Αυτά τα φαινόμενα μπορούν να οδηγήσουν σε ενδοκρυσταλλική και διακρυσταλλική διάχυση κατιόντων Mg^{2+} και Fe^{2+} στους κρυστάλλους των ορυκτών του βιοτίτη και του γρανάτη. Ενδείξεις ανάδρομης μεταμόρφωσης μπορούν να αποτελέσουν αλλοιώσεις, όπως η χλωριτίωση του βιοτίτη και του γρανάτη, η πινιτική εξαλλοίωση του κορδιερίτη και τα φαινόμενα διάμειξης στους αστρίους. Ένα πρόβλημα προκύπτει όταν αυτή η διάχυση δεν συνοδεύεται από ιστολογικές αλλαγές, ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί αν η παραγένεση αντιπροσωπεύει το peak της μεταμόρφωσης. Η αβεβαιότητα αυτή εστιάζει κυρίως σε πετρώματα υψηλής μεταμόρφωσης -ανώτερης αμφιβολιτικής και γρανουλιτικής φάσης- που ψύχονται με αργό ρυθμό.

Για να ληφθεί υπόψη πιθανή ανομοιογένεια στη χημική σύσταση του κρυστάλλου, λόγω ζώνωσης ή εγκλεισμάτων, η χημική ανάλυση μπορεί να γίνει σε περισσότερα από ένα σημεία, συνήθως στην περιφέρεια (rim) του κρυστάλλου, στο εσωτερικό (inter) και στον πυρήνα (core) του.

10.β Ανάλυση δεδομένων

Τα δείγματα που εξετάζουμε είναι από το Ribeira Fold Belt, ΝΑ Βραζιλία (Bento dos Santos et al., 2014)

- Μιγματίτες ($\text{Grt} + \text{Bt} + \text{Pl} + \text{Qz} + \text{Kfs} + \text{Mag} \pm \text{Sil} \pm \text{Apl} \pm \text{Ilm} \pm \text{Ms} \pm \text{Spl} \pm \text{Rt}$)
- Όξινοι γρανουλίτες ($\text{Grt} + \text{Pl} + \text{Kfs} + \text{Opx} + \text{Qz}$)
- Βασικοί γρανουλίτες ($\text{Grt} + \text{Pl} + \text{Opx} + \text{Qz} \pm \text{Bt}$)

Τα πετρώματα υπέστησαν πλαστική παραμόρφωση κατά την Ορογένεση Brasileiro που έχει εκτιμηθεί πως έφτασε σε συνθήκες $T = 850 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ and $P = 8 \pm 1 \text{ kbar}$ (Bento dos

Santos et al., 2011b). Στα δείγματα βιοτίτη-γρανάτη εξαιρέθηκαν οι βιοτίτες που βρίσκονταν ως εγκλείσματα στον γρανάτη λόγω εξισορρόπησης τους με το γρανάτη σε προηγούμενη μεταμορφική φάση. Οι αναλύσεις των γρανατών είναι από τον πυρήνα (core) του κρυστάλλου.

Στους πίνακες 10.1, 10.2, 10.3, 10.4 δίνονται οι θερμοκρασίες που υπολογίστηκαν για το μίγματιτη, τον όξινο γρανουλίτη και το βασικό γρανουλίτη, αντίστοιχα. Στον πίνακα 10.4 συσχετίζεται το μέγεθος του βιοτίτη με την αντίστοιχη μέση θερμοκρασία.

Πίνακας 10.1 Αποτελέσματα γεωθερμομετρίας ga-bi στο Μίγματιτη

Μίγματιτες Sample	Μετρήσεις θερμομέτρων σε °C									
	kbar	B92-HW	B92-GS	Dasg91	FS78	HS82	PL83	T76	HL77	mean
JC26 Grt - Bt 1	8	613	610	632	655	666	626	668	632	638
JC26 Grt - Bt 2	8	548	546	556	541	552	564	578	555	555
JC26 Grt - Bt 3	8	548	546	560	541	552	564	578	555	555
JC26 Grt - Bt 4	8	549	547	554	542	553	565	579	556	556
JC26 Grt - Bt 5	8	573	570	576	583	594	587	612	584	585
JC26 Grt - Bt 6	8	541	540	535	530	541	558	569	548	545
JC26 Grt - Bt 7	8	562	560	560	564	575	577	597	572	571
JC26 Grt - Bt 8	8	558	556	553	557	568	573	592	567	565
JC26 Grt - Bt 9	8	565	563	577	570	580	580	601	575	576
JC26 Grt - Bt 10	8	570	568	567	578	589	585	608	581	581
JC26 Grt - Bt 11	8	618	615	629	665	677	631	676	639	644
JC26 Grt - Bt 12	8	569	567	578	577	588	584	607	580	581
JC26 Grt - Bt 13	8	564	562	582	569	579	580	601	574	576
JC26 Grt - Bt 14	8	579	577	587	594	605	593	620	592	593
JC26 Grt - Bt 15	8	571	569	570	581	592	586	610	583	583
JC26 Grt - Bt 16	8	604	602	606	640	651	618	656	622	625

Πίνακας 10.2 Αποτελέσματα γεωθερμομετρίας ga-bi στον Όξινο Γρανουλίτη

Όξινοι Γρανουλίτες Ζευγάρι δειγμάτων	Μετρήσεις θερμομέτρων σε °C									
	kbar	B92-HW	B92-GS	Dasg91	FS78	HS82	PL83	T76	HL77	mean
JC37 Grt - Bt 1	8	621	635	632	614	652	604	636	605	625
JC37 Grt - Bt 2	8	634	647	644	639	678	618	656	622	642
JC37 Grt - Bt 3	8	656	667	679	682	721	639	688	649	673
JC37 Grt - Bt 4	8	643	655	658	655	694	626	668	632	654
JC37 Grt - Bt 5	8	640	652	658	650	688	623	664	628	650
JC37 Grt - Bt 6	8	664	674	691	698	737	647	700	659	684
JC37 Grt - Bt 7	8	664	674	690	698	737	647	700	659	684
JC37 Grt - Bt 8	8	686	695	727	741	781	668	732	686	714
JC37 Grt - Bt 9	8	654	665	688	678	717	637	685	646	671
JC37 Grt - Bt 10	8	666	677	697	702	741	649	703	662	687
JC37 Grt - Bt 11	8	649	660	675	668	707	632	677	640	664
JC37 Grt - Bt 12	8	656	667	677	682	720	639	688	649	672
JC37 Grt - Bt 13	8	643	655	664	656	694	626	668	632	655
JC37 Grt - Bt 14	8	648	660	671	666	705	631	676	639	662

Πίνακας 10.3 Αποτελέσματα γεωθερμομετρίας ga-bi στο Βασικό Γρανουλίτη

Βασικοί γρανουλίτες			Μετρήσεις θερμόμετρων σε °C							
Ζευγάρι δειγμάτων	kbar	B92- HW	B92- GS	Dasg91	FS78	HS82	PL83	T76	HL77	mean
JC22A Grt Bt 1	8	656	665	707	642	723	619	657	623	662
JC22A Grt Bt 2	8	686	693	756	700	783	648	702	661	704
JC22A Grt Bt 3	8	650	660	693	629	711	612	648	615	652
JC22A Grt Bt 4	8	645	656	708	621	702	608	641	610	649
JC22A Grt Bt 5	8	676	683	741	680	762	638	686	648	689
JC22A Grt Bt 6	8	700	705	783	728	811	662	722	678	723
JC22A Grt Bt 7	8	668	676	727	664	746	630	675	638	678
JC22A Grt Bt 8	8	685	692	758	698	780	647	700	659	702
JC22A Grt Bt 9	8	660	669	760	649	731	623	663	628	673
JC22A Grt Bt 10	8	669	677	768	666	748	631	676	639	684
JC22A Grt Bt 11	8	676	683	741	680	762	638	687	648	689

Πίνακας 10.4 Μέγεθος δείγματος βιοτίτη με την αντίστοιχη μέση θερμοκρασία

Μηγματίτης			Όξινος γρανουλίτης			Βασικός Γρανουλίτης		
Δείγμα bi	(mm)	mean °C	bi	(mm)	mean °C	Δείγμα bi	(mm)	mean °C
Bt 1	120	638	Bt 1	70	625	Bt 1	40	662
Bt 2	80	555	Bt 2	60	642	Bt 2	80	704
Bt 3	50	555	Bt 3	120	673	Bt 3	40	652
Bt 4	80	556	Bt 4	110	654	Bt 4	70	649
Bt 5	70	585	Bt 5	150	650	Bt 5	40	689
Bt 6	40	545	Bt 6	150	684	Bt 6	50	723
Bt 7	70	571	Bt 7	110	684	Bt 7	45	678
Bt 8	100	565	Bt 8	150	714	Bt 8	70	702
Bt 9	50	576	Bt 9	140	671	Bt 9	70	673
Bt 10	80	581	Bt 10	120	687	Bt 10	60	684
Bt 11	130	644	Bt 11	150	664	Bt 11	40	689
Bt 12	80	581	Bt 12	80	672			
Bt 13	60	576	Bt 13	40	655			
Bt 14	130	593	Bt 14	80	662			
Bt 15	100	583						
Bt 16	70	625						

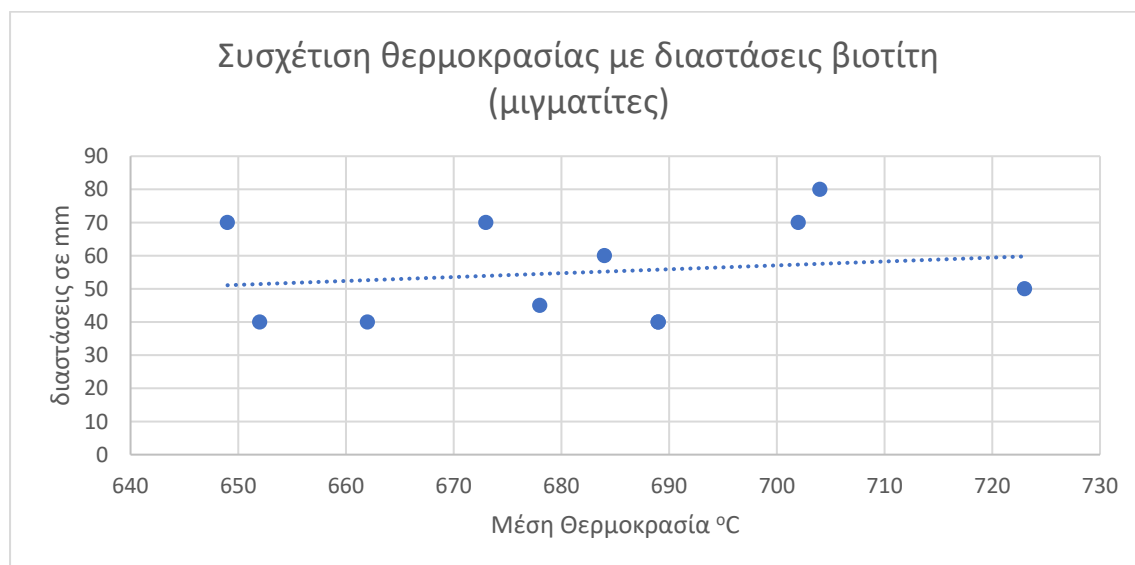
10.8 Αποτελέσματα και Συμπέρασμα

- Εύρος θερμοκρασιών δειγμάτων μιγματίτη 545 – 644 °C
- Εύρος θερμοκρασιών δειγμάτων Βασικού Γρανουλίτη 649 – 723 °C
- Εύρος θερμοκρασιών Οξίνου Γρανουλίτη 625 – 714 °C

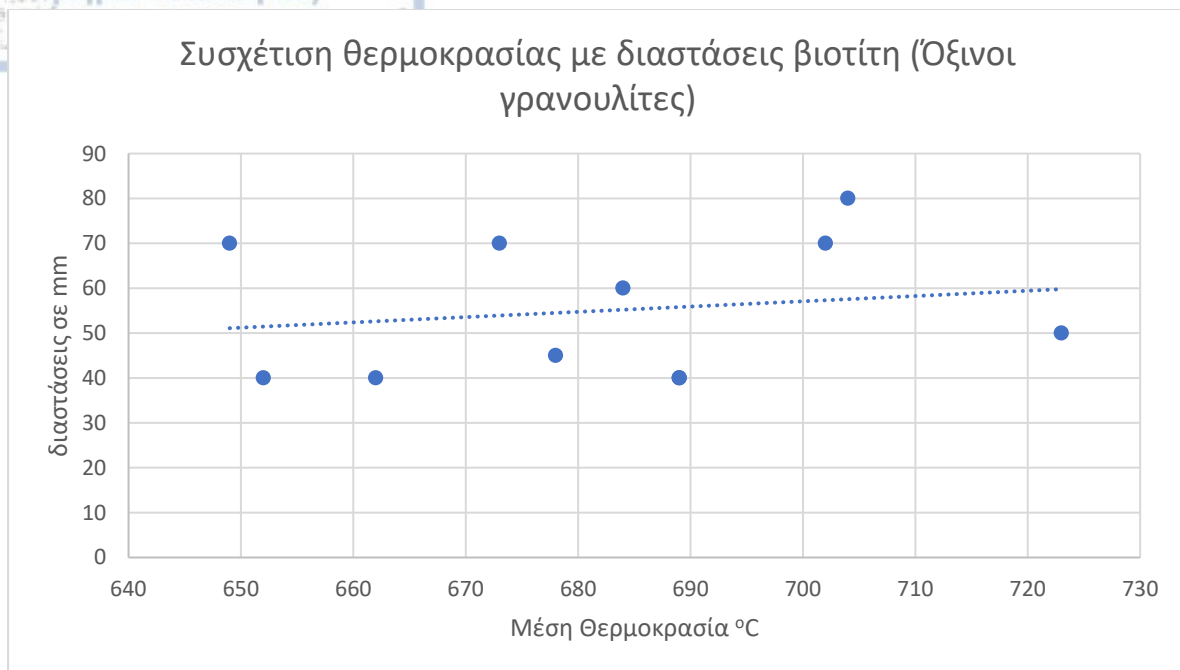
Παρατηρούμε ότι οι μεγαλύτεροι σε διαστάσεις βιοτίτες τείνουν να δίνουν τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες ενώ οι μικρότεροι σε διαστάσεις τείνουν να δίνουν χαμηλότερες. Η θερμοκρασία επηρεάζεται από την αναλογία Fe/Mg, όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία, τόσο μεγαλύτερη είναι και η θερμοκρασία που μας δίνει το γεωθερμόμετρο.

Κατά την αυξημένη διάχυση, μικραίνει η αναλογία Fe/Mg και ακολούθως η θερμοκρασία της μέτρησης. Ένα συμπέρασμα που μπορούμε να εξάγουμε είναι πως οι μικρότεροι σε μέγεθος βιοτίτες είναι πιο επιρρεπείς στη διακρυσταλική διάχυση κατά την ανάδρομη μεταμόρφωση, καθώς δίνουν χαμηλότερες θερμοκρασίες.

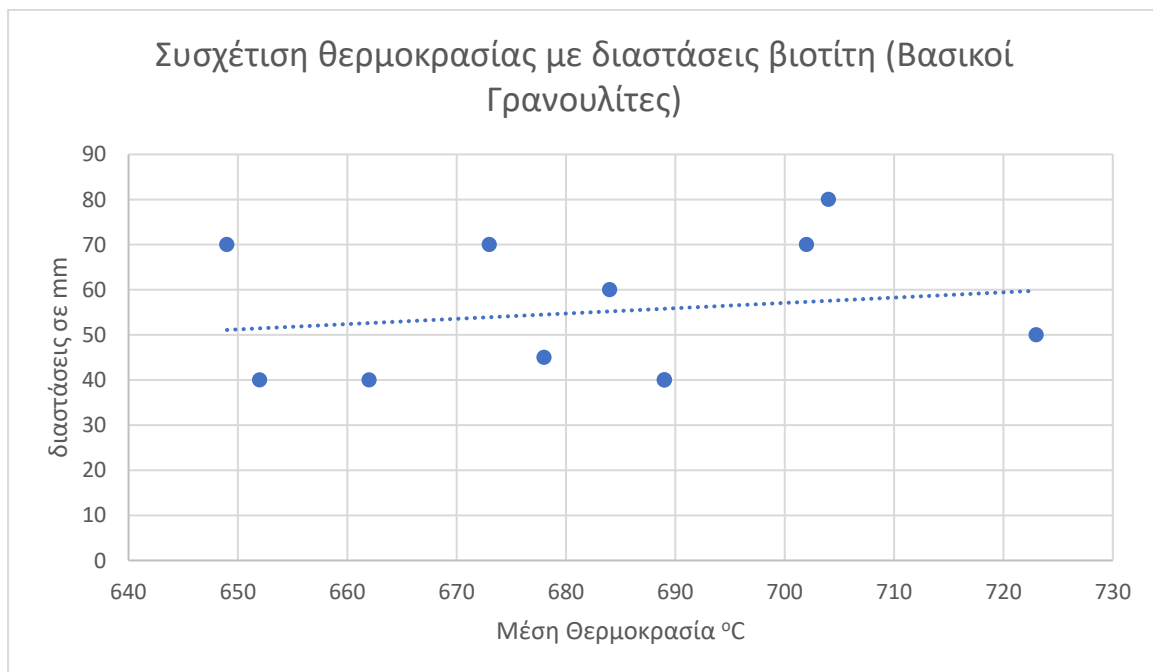
Επίσης οι γρανουλίτες, όξινοι και βασικοί, καταγράφουν μεγαλύτερες θερμοκρασίες (625 – 723 °C) σε σχέση με τους μιγματίτες (545 – 644 °C) που ενδέχεται να σχετίζεται με τον ρυθμό ψύξης των πετρωμάτων που στην περίπτωση των γρανουλιτών έχει υπολογιστεί στους 4 – 3 °C/Ma και των μιγματιτών στους 0.1 – 9 °C/Ma .



Σχήμα 10.1 Γραμμική συσχέτιση μεγέθους δειγμάτων βιοτίτη με την θερμομετρημένη μέση θερμοκρασία για τον μιγματίτη



Σχήμα 10.2 Γραμμική συσχέτιση μεγέθους δειγμάτων βιοτίτη με την θερμομετρημένη μέση θερμοκρασία για τον όξινο γρανουλίτη



Σχήμα 10.2 Γραμμική συσχέτιση μεγέθους δειγμάτων βιοτίτη με την θερμομετρημένη μέση θερμοκρασία για τον βασικό γρανουλίτη

Η γεωθερμομετρία εξαρτάται αρχικά από την παραγένεση και κατά πόσο αυτή αντιπροσωπεύει το peak της μεταμόρφωσης του πετρώματος. Το κύριο πρόβλημα είναι φαινόμενα ανάδρομης μεταμόρφωσης τα οποία δεν μπορούν να αναγνωριστούν με βάση τις ιστολογικές αλλαγές του πετρώματος. Σε αυτά έχουμε διάχυση κατιόντων -τα πιο σημαντικά, μαγνησίου και σιδήρου- που μειώνουν την αναλογία Fe/Mg και αντίστοιχα τις θερμοκρασίες που υπολογίζονται από τα γεωθερμόμετρα.

Περιπτώσεις αλλοίωσης των ορυκτών που ξεκινούν από την περιφέρεια του ορυκτού, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, καθώς και τη σχετική θέση των κρυστάλλων μεταξύ τους σε μία παραγένεση. Αποφεύγονται περιπτώσεις όπου οι κρύσταλλοι που συμμετέχουν υπάρχουν σε μορφή εγκλεισμάτων ο ένας μέσα στον άλλο, καθώς είναι οι πιο επιρρεπείς σε διάχυση.

Παρατηρήθηκε πως μικρότεροι σε μέγεθος βιοτίτες είναι πιο επιρρεπείς σε φαινόμενα διάχυσης σε αντίθεση με μεγαλύτερους κρυστάλλους που τείνουν να μας δίνουν μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Επίσης μία παράμετρος είναι και η ταχύτητα ψύξης ενός πετρώματος που επηρεάζει το σύστημα καθοριστικά. Η μεγάλη ταχύτητα, επιδράει θετικά στην διατήρηση των παραγενέσεων από τις οποίες μπορούμε να εξάγουμε έγκυρα αποτελέσματα.

Η μέθοδος της γεωθερμοβαρομετρίας στηρίζεται σε βιβλιογραφικά δεδομένα, όπως οι ενεργότητες των συστατικών των στερεών διαλυμάτων. Η ακρίβεια στη βαθμονόμηση του κάθε γεωθερμοβαρομέτρου έγκειται στην εγκυρότητα των θερμοδυναμικών δεδομένων και στη συνέπεια μεταξύ των μελών των ορυκτών που χρησιμοποιούμε. Η ομογένεια από άποψη χημικής σύστασης και η συνέπεια των ακραίων μελών των συνθετικών ορυκτών που χρησιμοποιούνται κατά την πειραματική γεωθερμομετρία είναι σημαντική, καθώς τα συστηματικά λάθη δεν συνεπάγονται ακρίβεια μετρήσεων.

Τέλος, η μέτρηση του ολικού σιδήρου μπορεί να αποτελέσει σημείο αβεβαιότητας στα σιδηρούχα ορυκτά, όπως στους μαρμαρυγίες, λόγω πιθανών υποκαταστάσεων στο κρυσταλλικό πλέγμα ανάμεσα στο Fe^{3+} και στο Fe^{2+} . Σε αυτή την περίπτωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέτρηση μέσω φασματοσκοπίας Mössbauer ή μέσω χημικών μεθόδων.



12. Βιβλιογραφία

- Nesse W.D. 2017. Introduction to Mineralogy, Third Edition, Oxford University Press, p. 495.
- Bucher, K., & Grapes, R. (2011). Petrogenesis of metamorphic rocks. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 428.
- Πολυζάκης Α. 2017. Θερμοδυναμική και προχωρημένη Θερμοδυναμική. Πτολεμαΐδα, Power Heat Cool.
- Misra K.C. 2012. Introduction to Geochemistry. Wiley-Blackwell.
- Spear F. S. 1993. Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths. Mineralogical Society of America, Monograph, p.799.
- Balluffi R.W., Allen S.M., Carter W.C. 2005, Kinetics of Materials. John Wiley & Sons, Inc.
- Bento dos Santos T.M., Tassinari C.C.G., Fonseca P.E. 2014. Garnet-biotite diffusion mechanisms in complex high-grade orogenic belts: Understanding and constraining petrological cooling rates in granulites from Ribeira Fold Belt (SE Brazil). Journal of South American Earth Sciences, 56, 128-138.
- Wu C-M, Cheng B-H. 2006. Valid garnet–biotite (GB) geothermometry and garnet–aluminum silicate–plagioclase–quartz (GASP) geobarometry in metapelitic rocks. Lithos, 89, 1-23.
- Lanari P and Engi M. 2017. Local Bulk Composition Effects on Metamorphic Mineral Assemblages. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 83, pp. 55–102.
- Li D., Wang G.H., Bons P.D., Zhao Z.B., , Du J. X., Wang S. L., Yuan G. L., Liang X., Zhang L., Li C., Fang D. R., Tang Y., Hu Y. L., Fu Y. Z. 2020. Subduction Reversal in a Divergent Double Subduction Zone Drives the Exhumation of Southern Qiangtang Blueschist-Bearing Mélange, Central Tibet. Tectonics, doi:10.1029/2019TC006051
- Likhanov I., Nozhkin A., Vladimir R., Vital'evna Khiller V. 2015. P–T evolution of ultrahigh temperature metamorphism: Evidence for a Late Paleoproterozoic intraplate extension at the southwestern margin of the Siberian Craton. Doklady Earth Sciences, 465(1), 1139-1142.
- Likhanov I. 2019. Mass-transfer and differential element mobility in metapelites during multistage metamorphism of the Yenisey Ridge, Siberia. Geological Society London Special Publications, 478, 89-115.
- Lewerentz A., Harlov D.E., Scherstén A., Whitehouse M.J. 2019. Baddeleyite formation in zircon by Ca-bearing fluids in silica-saturated systems in nature and experiment: resetting of the U–Pb geochronometer. Contributions to Mineralogy and Petrology, 174, 8, article id. 64, 25 pp.
- Παζάρας Γ. 2016. Πετρογραφική μελέτη μεταπηλίτη από την Νήσο Αμμουλιανή, Ν. Χαλκιδικής, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., σ. 67.



<https://geologyistheway.com/minerals>

https://serc.carleton.edu/research_education/equilibria

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Clockwise_ptt_path.png

<https://www.alexstrekeisen.it/english/meta/index.php>

<https://www.earth.ox.ac.uk/~davewa/pt/pt04.html>

<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/solid-solutions/olivine>

<https://www2.tulane.edu/~sanelson/eens212/thermodynamics&metamorphism.htm>