

LA TERMODINÁMICA Y SU RELACIÓN CON LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE ROCAS CRISTALINAS

Gustavo Tolson

Depto. de Geología Regional, Instituto de Geología, UNAM

México, D.F., 04510, México

E-mail: tolson@servidor.unam.mx

INTRODUCCIÓN

Las bases termodinámicas de sistemas químicos heterogéneos fueron descritas por J. Willard Gibbs en la segunda mitad del siglo XIX. Estas bases fueron aplicadas a la geología por distintos grupos, particularmente en universidades de Nueva Inglaterra en los Estados Unidos, a partir de los años cincuenta del siglo pasado. En este trabajo busco sintetizar distintas ideas que me han sido transmitidas por varios profesores de petrología (y sus rigurosas lecturas) y que he intentado integrar durante el desarrollo de algunos cursos de posgrado que he impartido. No cito explícitamente las fuentes del presente trabajo pero incluyo una lista de referencias donde se discuten más abundante y detalladamente los temas aquí expuestos.

En algún momento hemos aprendido que la naturaleza sigue trayectorias que minimizan la energía de un sistema. Si consideramos el sistema químico H_2O a una presión ambiental y a una temperatura de $10^\circ C$, la fase estable es el agua, mientras que a una temperatura de $-10^\circ C$, la fase estable es el hielo. Esto significa que bajo esas condiciones el agua y el hielo, respectivamente, tienen menor energía libre de Gibbs. A $0^\circ C$ la energía libre de ambas fases es igual y coexisten en equilibrio. Cambios en las variables intensivas P y T afectan el valor absoluto de la energía libre de las distintas fases de un sistema químico.

Las rocas que afloran en la superficie de la Tierra se encuentran, en general, a temperaturas y presiones distintas a las vigentes cuando cristalizaron. Sin embargo, las velocidades de las reacciones químicas entre minerales son sumamente lentas, de tal manera que es posible encontrar, en condiciones atmosféricas, rocas compuestas por conjuntos cristalinos que estabilizaron a temperaturas y presiones corticales. La perseverancia de paragénesis minerales en rangos de P y T alejados de sus valores durante la cristalización se debe a la metaestabilidad de dichas fases. Esto significa que podemos inferir las condiciones físicas durante la cristalización pues quedan registradas en los conjuntos minerales que forman a las rocas. La termodinámica nos ayuda a comprender y pronosticar los rangos de P y T vigentes durante la cristalización de las rocas, lo cual nos permite utilizarla para inferir las condiciones de su formación a partir de un análisis cuidadoso de las fases minerales que las componen.

En un sistema sencillo de un componente, como H_2O o SiO_2 , las relaciones entre distintas fases son relativamente sencillas. Sin embargo, cuando aumentamos la complejidad química de un sistema para tratar de comprender sistemas petrológicos, por ejemplo, las relaciones de la energía libre de las posibles fases se tornan más complejas. Una reacción como $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + SiO_2 \rightleftharpoons KAlSi_3O_8 + Al_2SiO_5 + H_2O$ (muscovita + cuarzo $\rightleftharpoons$ feldespato K + aluminosilicato + agua) requiere que consideremos no sólo cambios físicos (cambios de estado), sino también cambios químicos (cambios en la composición química de las fases). Para dar seguimiento a estos cambios de composición química es necesario desarrollar un esquema de contabilidad fiable que nos permita también comunicar o ilustrar lo que ocurre en estas reacciones. Dicho esquema lo provee el espacio composicional que discutiré más ampliamente a continuación.

EL ESPACIO COMPOSICIONAL

En las asignaturas básicas de petrología utilizamos líneas o triángulos para representar la composición química de un sistema. Por ejemplo, en el sistema $MgO-SiO_2$ podemos representar las composiciones químicas de los minerales periclase (MgO), forsterita (Mg_2SiO_4), enstatita ($MgSiO_3$) y cuarzo (SiO_2) a lo largo de una recta como lo muestra la Figura 1. La posición sobre la recta de los distintos minerales es obtenida a partir de la proporción de SiO_2 , medida de distintas maneras. En la Figura 1a), ésta se encuentra expresada en términos de fracciones molares, mientras que en la Figura 1b) está en términos de fracciones atómicas. La fracción molar X de SiO_2 en una fase α se obtiene mediante

$$X_{SiO_2}^{\alpha} = \frac{n_{SiO_2}}{\sum_i n_i} \quad (1)$$

donde n_{SiO_2} es el número de moles de SiO_2 y $\sum_i n_i$ es el número total de moles de reactivos que participan en la reacción.

La fracción atómica de SiO_2 en una fase α se obtiene mediante

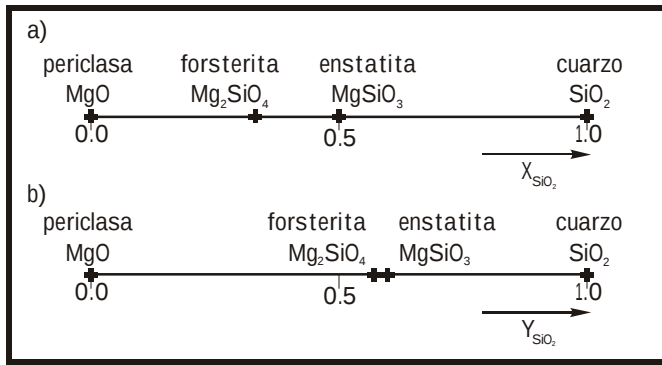
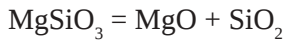
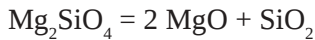


Figura 1. Relación geométrica entre las fases periclase, forsterita, enstatita y cuarzo en términos de a) fracciones molares de SiO_2 y b) fracciones atómicas de SiO_2 .

$$Y_{\text{SiO}_2}^\alpha = \frac{N_{\text{SiO}_2}}{\sum_i N_i} \quad (2)$$

donde N_{SiO_2} es el número de átomos en SiO_2 y $\sum_i N_i$ es el número total de átomos de reactivos que participan en la reacción.

Si escribimos entonces reacciones químicas balanceadas en términos de MgO y SiO_2 , podemos utilizar las ecuaciones (1) y (2) para calcular las fracciones molares y atómicas de SiO_2 en forsterita y enstatita, respectivamente:



$$X_{\text{SiO}_2}^{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = \frac{1}{2+1} = \frac{1}{3}, \quad X_{\text{SiO}_2}^{\text{MgSiO}_3} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2} \text{ y}$$

$$Y_{\text{SiO}_2}^{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = \frac{3}{4+3} = \frac{3}{7}, \quad Y_{\text{SiO}_2}^{\text{MgSiO}_3} = \frac{3}{3+2} = \frac{3}{5}.$$

Consideremos ahora un sistema un poco más complejo que incluye el componente FeO , por lo que tenemos el sistema MgO-FeO-SiO_2 que se ilustra en la Figura 2. Al aumentar en uno el número de componentes, aumentamos en uno el número de dimensiones necesarias para representar el sistema geoméricamente. Por ende, lo que antes se podía representar en una línea, ahora es necesario representarlo en un plano. Los tres componentes composicionales definen un triángulo. En este triángulo podemos ubicar los pares de minerales forsterita-fayalita ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$) y enstatita-ferrosilita ($\text{MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$). Estos pares minerales constituyen las soluciones sólidas de olivino y ortopiroxeno, respectivamente. La sustitución catiónica que permite las soluciones sólidas es $\text{Mg}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$. En la Figura 2 se demuestra una vez más que podemos graficar los distintos componentes utilizando diferentes unidades. En la Fi-

gura 2a) utilicé fracciones molares, y en 2b) fracciones de masa (o peso). Vemos que cambian las relaciones geométricas entre los componentes, mas no sus relaciones topológicas.

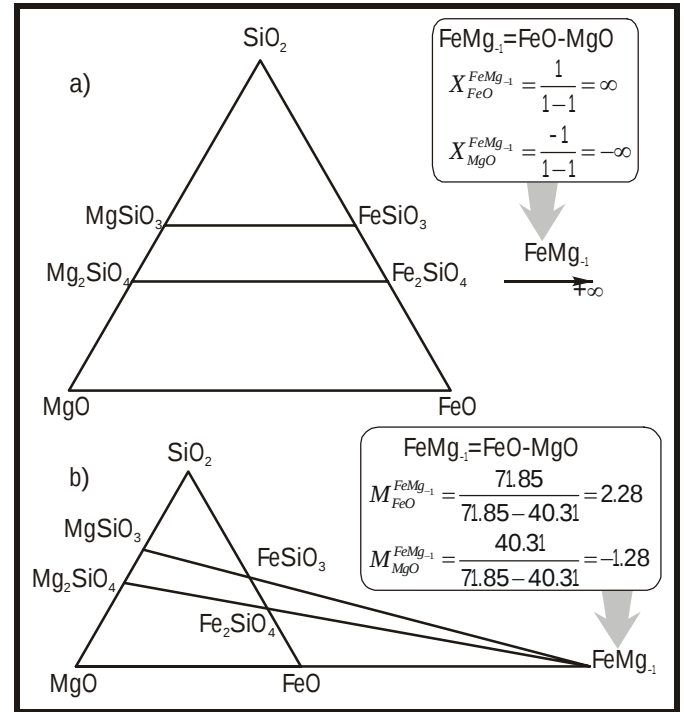


Figura 2. Representación geométrica del sistema MgO-FeO-SiO_2 a) en términos de fracciones molares, b) en términos de % en masa. En ambos casos se muestra la ubicación de las rectas $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ y $\text{MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$. Estas dos rectas representan las soluciones sólidas de los olivinos y ortopiroxenos, respectivamente. A lo largo de las rectas existe una sustitución iónica $\text{Fe}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$. El vector de sustitución es Fe-Mg_{-1} . En a) este vector se encuentra en $(\text{FeO}=\infty, \text{MgO}=-\infty)$, en b) se muestra el punto que representa al vector $(\text{MgO}=-1.28, \text{FeO}=2.28, \text{SiO}_2=0.0)$. Los recuadros muestran ejemplos de los cálculos de las fracciones molares y de masa.

Si añadimos otro componente es necesaria una representación tridimensional, como se muestra en el tetraedro de la Figura 3a. En la base del tetraedro se encuentra el triángulo de la Figura 2a con las soluciones sólidas marcadas con líneas gruesas (punteadas). La línea enstatita-ferrosilita tiene una contraparte cálcica representada por la wollastonita (CaSiO_3). Este trío composicional define el triángulo de los piroxenos, cuyos detalles se muestran en la Figura 3b. La base del triángulo la forman los ortopiroxenos. Conforme éstos incorporan más y más calcio, se va distorsionando la red cristalográfica hasta tal punto que la simetría se reduce de ortorrómbica a monoclinica; este cambio de simetría define los clinopiroxenos. La porción sombreada del trapecioide diópsida-hedenbergita-ferrosilita-enstatita incluye las composiciones químicas de piroxenos naturales. Nótese la ausencia de piroxenos entre enstatita y diópsida y entre ferrosilita y hedenbergita. Las composiciones comprendidas en el triángulo wollastonita-hedenbergita-diópsida no forman minerales estables, sino hasta llegar muy cerca del vértice de wollastonita. Las proporciones atómicas de este triángulo corresponden a mallas cristalinas tan distorsionadas que son sumamente inestables en condiciones terrestres.

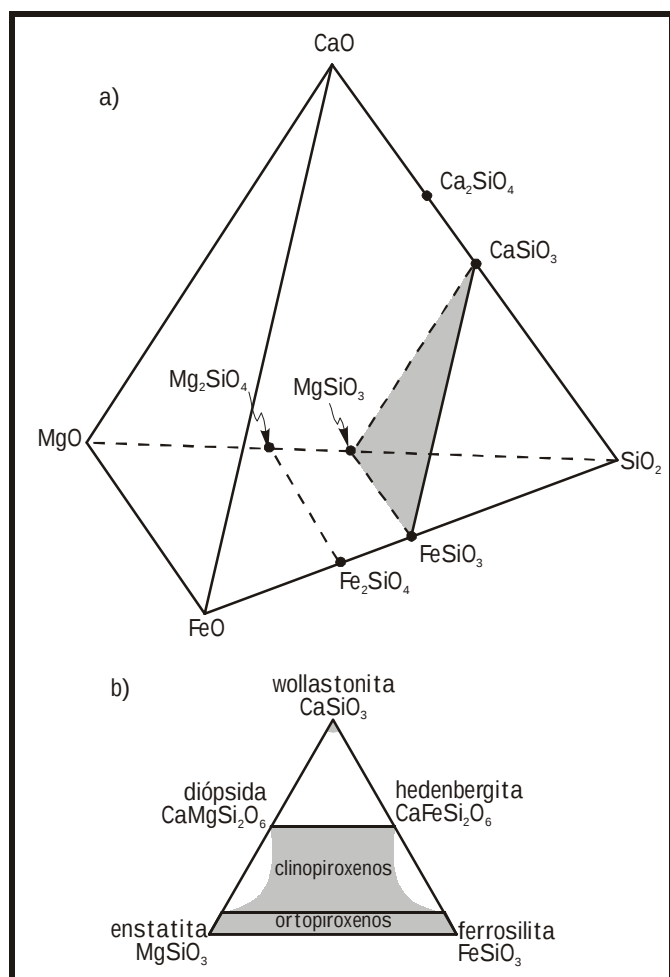


Figura 3. a) Tetraedro ilustrando el sistema MgO-FeO-CaO-SiO_2 , en términos de fracciones molares. El triángulo de la figura 2 forma la base del tetraedro y se muestran las soluciones sólidas de los olivinos y ortopiroxenos. El triángulo formado por MgSiO_3 - FeSiO_3 - CaSiO_3 está sombreado. b) Detalles del triángulo de los piroxenos. Se muestra la ubicación de los orto- y clinopiroxenos, así como los nombres de algunos de los piroxenos más comunes. Las regiones sombreadas representan las composiciones posibles.

LAS COORDENADAS BARICÉNTRICAS

Los gráficos discutidos anteriormente están expresados en términos de coordenadas baricéntricas. En estas coordenadas, la composición química de una fase es representada por distancias relativas entre los distintos componentes.

La relación entre las coordenadas cartesianas de una mezcla de componentes químicos y sus coordenadas baricéntricas se puede ilustrar con la Figura 4. Si consideramos el mismo sistema MgO-SiO_2 que analizamos anteriormente, lo podemos representar en coordenadas cartesianas donde cada eje representa el número de moles de MgO y SiO_2 , respectivamente. Sin embargo, para definir una composición química no es necesario tomar en cuenta las cantidades de los distintos componentes (o sea la cantidad total de materia), sino las cantidades relativas o proporciones de cada uno. Es decir, la elección de la fórmula

de la enstatita expresada como MgSiO_3 o bien, como $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ es arbitraria. Por ejemplo, en el plano definido por n_{MgO} y n_{SiO_2} los puntos (1,1), (2,2), (3,3),..., (n,n) representarían distintos vectores de la composición química de la enstatita, mientras que los puntos (1,2), (2,4), ..., (n,2n) representarían la composición de la forsterita. Esto significa que lo importante para la definición de la composición es la pendiente de los vectores que pasan por el origen en el espacio cartesiano y no su longitud.

Una propiedad de las coordenadas baricéntricas es que su suma siempre es 1. En el esquema cartesiano, esto se traduce en que $X_{\text{SiO}_2} + X_{\text{MgO}} = 1$, o bien $X_{\text{MgO}} = 1 - X_{\text{SiO}_2}$. Esta es la ecuación

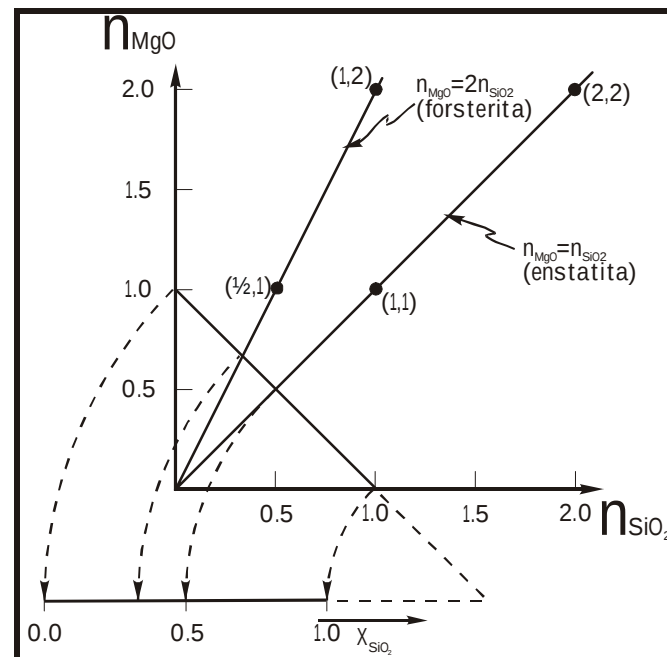


Figura 4. Relación entre coordenadas cartesianas (arriba) y coordenadas baricéntricas (abajo). Las coordenadas baricéntricas se obtienen a partir de una renormalización a lo largo de la línea $n_{\text{MgO}} = 1 - n_{\text{SiO}_2}$. Las unidades en coordenadas baricéntricas son proporciones y no cantidades absolutas.

ción de una recta con pendiente -1 entre los puntos (1, 0) y (0, 1), lo cual tiene como resultado que las coordenadas baricéntricas sean representadas por la línea diagonal entre 1.0(MgO) y 1.0(SiO_2). La posición de un mineral en las coordenadas baricéntricas es definida entonces por la intersección de la línea de composición con la recta $X_{\text{MgO}} = 1 - X_{\text{SiO}_2}$, es decir,

$$X_{\text{MgO}} = \frac{n_{\text{MgO}}}{n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{MgO}}}, \quad (3)$$

$$X_{\text{SiO}_2} = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{MgO}}}. \quad (4)$$

Esta relación reduce la representación de un mineral en coordenadas baricéntricas a un problema de renormalización. Nótese también la ausencia de unidades.

Hay dos buenas razones por las cuales utilizar coordenadas baricéntricas. En primer lugar, las variables termodinámicas intensivas no dependen de la cantidad de materia, sino de las proporciones de los distintos componentes. En segundo lugar, el uso de las coordenadas baricéntricas elimina una dimensión; es decir, una línea permite definir combinaciones de dos componentes, un triángulo combinaciones de tres, etc.

MANIPULACIONES ALGEBRAICAS DEL ESPACIO COMPOSICIONAL

Que podamos escribir una ecuación como (3) o (4) significa, desde un punto de vista matemático, que existe una *dependencia lineal* entre las *variables composicionales* MgO y SiO_2 . Esto a su vez implica que el espacio composicional es un espacio vectorial en el cual se cumplen las reglas de juego del álgebra lineal. En particular, podemos describir tanto la posición de un punto (la composición química de un sistema) como los desplazamientos del punto (los cambios en composición química del sistema) de manera sistemática y precisa.

Al ser representadas las distintas composiciones químicas por vectores, podemos describir cuantitativamente las proporciones de los componentes necesarios para especificar la composición mineralógica de la roca. Las diversas facies metamórficas, por ejemplo, no son mas que distintas expresiones mineralógicas de una misma composición química. Las reacciones metamórficas que suscitan las nuevas fases minerales a cuestras de otras, se pueden contabilizar mediante combinaciones de vectores en el espacio composicional.

CAMBIO DE MIEMBROS EXTREMOS

Uno de los temas fundamentales del álgebra lineal concierne a las transformaciones lineales. En particular, existe un grupo de transformaciones lineales denominadas transformaciones de coordenadas. Estas transformaciones nos permiten representar distintos vectores en un espacio vectorial utilizando distintos marcos de referencia o *vectores base (versores)*. Esto es importante en la petrología porque mediante análisis de laboratorio podemos obtener datos composicionales de una roca expresados de diversas maneras. Por ejemplo, la petrografía nos da información en términos de proporciones volumétricas de minerales, mientras que un análisis de roca entera o un microanálisis con microsonda electrónica nos da usualmente datos en términos de % en masa de óxidos mayores. Por ejemplo, podemos utilizar las relaciones geométricas del espacio composicional para expresar una misma roca (o sea una misma composición química) utilizando coordenadas expresadas en óxidos de elementos mayores o bien en términos de los minerales que la constituyen. Esto es análogo a expresar una distancia en millas o kilómetros.

Veamos como hacer ésto en la práctica. Supongamos que queremos expresar los minerales de la Figura 1 en términos de otros miembros extremos. Por ejemplo, queremos expresar la enstatita en términos de forsterita y cuarzo. Primero escribimos una matriz, A , que relaciona las distintas composiciones químicas de los minerales, expresando las composiciones de los nuevos componentes en términos de los componentes originales (Figura 5). Esta matriz debe ser cuadrada. Debajo de A podemos escribir otra matriz B de vectores renglón que representan los minerales que queremos expresar en los nuevos términos. Ahora calculamos la inversa de A , A^{-1} , para obtener la transformación lineal que necesitamos. Aplicamos esta transformación lineal a las distintas composiciones post-multiplicando B por A^{-1} para obtener B' , como lo muestra la Figura 5. Los renglones de B' expresarán el vector de composición en términos de los nuevos componentes.

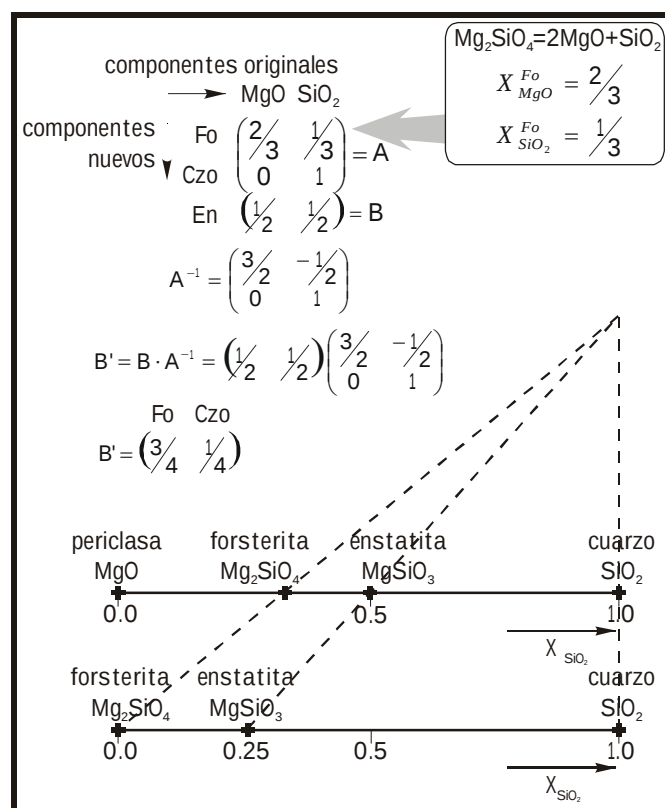


Figura 5. La definición matricial de la transformación lineal para transformar composiciones expresadas en un marco de referencia a otro. Como ejercicio, añada el vector renglón correspondiente a periclase en la matriz B y calcule la posición de la periclase en términos de forsterita y cuarzo. Nótese que la suma de los renglones siempre es 1, ya que representa el total de las fracciones molares. El recuadro sombreado muestra un ejemplo de como se calcula cada renglón de A y de B . El gráfico inferior muestra la manera en la que dicha transformación se puede representar geoméricamente.

Una pregunta natural es ¿por qué utilizar la inversa de A , A^{-1} , en vez de la matriz transpuesta de A , A^T ? Para responderla, invitamos al lector a considerar este punto más cuidadosamente. La transpuesta de A en la Figura 5 simplemente no satisface las condiciones requeridas de la matriz de transformación

de cambio de base. En particular, los renglones de A^T ni suman 1, ni expresan correctamente los componentes MgO-SiO_2 en términos de Fo y Czo; ambas de estas condiciones las cumple A^{-1} . Para cerciorarse de los detalles matemáticos de los cambios de base de distintas transformaciones lineales, consúltese un texto sobre álgebra lineal.

BALANCEO DE EXPRESIONES QUÍMICAS

Podemos utilizar el álgebra lineal para resolver problemas de balanceo de expresiones químicas. Si consideramos, por ejemplo, los minerales granate $[(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}]$, clorita $[(\text{Fe}_2, \text{Mg}_7)\text{Al}_6\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]$, biotita $[\text{K}_2(\text{Fe}_3\text{Mg}_3)\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$, muscovita $[\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, cianita $(\text{Al}_2\text{SiO}_5)$ y cuarzo (SiO_2) en presencia de agua (H_2O), ¿cómo hacer para escribir una ecuación balanceada entre estos componentes? ¿Es posible? El correcto balanceo de una ecuación química lo podemos plantear como la solución de un sistema de ecuaciones lineales. La pregunta es: ¿qué combinación de moles (u otra unidad conveniente) de distintos minerales necesitamos para formar otro conjunto de minerales? Por ejemplo, esto corresponde a encontrar coeficientes x_i para la ecuación

$$x_1 \cdot \text{granate} + x_2 \cdot \text{clorita} + x_3 \cdot \text{muscovita} + x_4 \cdot \text{cianita} + x_5 \cdot \text{cuarzo} + x_6 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{biotita}. \quad (5)$$

Si descomponemos cada mineral en sus óxidos constituyentes, podemos escribir las ecuaciones:

	gran	clor	musc	cian	czo	H ₂ O	biot
[SiO ₂]	3·x ₁	+ 5·x ₂	+ 3·x ₃	+ 1·x ₄	+ 1·x ₅	+ 0·x ₆	= 6
[AlO _{3/2}]	2·x ₁	+ 6·x ₂	+ 3·x ₃	+ 2·x ₄	+ 0·x ₅	+ 0·x ₆	= 2
[FeO]	2·x ₁	+ 2·x ₂	+ 0·x ₃	+ 0·x ₄	+ 0·x ₅	+ 0·x ₆	= 3
[MgO]	1·x ₁	+ 7·x ₂	+ 0·x ₃	+ 0·x ₄	+ 0·x ₅	+ 0·x ₆	= 3
[K _{0.5} O]	0·x ₁	+ 0·x ₂	+ 1·x ₃	+ 0·x ₄	+ 0·x ₅	+ 0·x ₆	= 2
[H ₂ O]	0·x ₁	+ 8·x ₂	+ 1·x ₃	+ 0·x ₄	+ 0·x ₅	+ 1·x ₆	= 2

En forma matricial podemos expresar este planteamiento de la siguiente manera:

$$\begin{bmatrix} 3 & 5 & 3 & 1 & 1 & 0 \\ 2 & 6 & 3 & 2 & 0 & 0 \\ 2 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 6 \\ 2 \\ 3 \\ 3 \\ 2 \\ 2 \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Esta ecuación matricial es del tipo $AX=Y$, misma que se puede resolver multiplicando ambos lados por la inversa de A , A^{-1} , con el resultado:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{7}{12} & -\frac{1}{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{12} & \frac{1}{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & -\frac{3}{2} & 0 \\ 1 & -\frac{1}{2} & -1 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} & -\frac{4}{3} & -1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 6 \\ 2 \\ 3 \\ 3 \\ 2 \\ 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.25 \\ 0.25 \\ 2 \\ -4 \\ -1 \\ -2 \end{bmatrix}. \quad (7)$$

A partir de este resultado podemos escribir la expresión química balanceada $1.25 \cdot \text{granate} + 0.25 \cdot \text{clorita} + 2 \cdot \text{muscovita} = \text{biotita} + 4 \cdot \text{cianita} + \text{cuarzo} + 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, donde he escrito los componentes con coeficientes negativos del lado derecho de la ecuación. Cabe recalcar que en este caso la ecuación (5) está en términos de biotita, pero pudo haberse escrito en términos de cualquiera de los minerales para resolver el sistema de ecuaciones.

Otra ventaja de la representación vectorial del espacio composicional es la facilidad con la que podemos utilizar computadoras para representar, calcular y contabilizar las distintas composiciones químicas que representan fases estables en un sistema de composición química conocida.

PROYECCIONES

Las proyecciones no son más que un grupo particular de transformaciones lineales del espacio geométrico. En la petrología se han utilizado las proyecciones con el fin de reducir la dimensionalidad de los sistemas petrológicos para así poder representarlos gráficamente. Esto es particularmente útil cuando el número de componentes es mayor que cuatro, con lo cual ya no es posible representarlo con un tetraedro que podemos construir y visualizar en tres dimensiones.

El análisis proyectivo en la petrología requiere de ciertos cuidados para asegurarse de que la reducción de dimensionalidad no incurra en una reducción de rigor termodinámico. Es decir, al reducir la dimensionalidad se está simplificando el sistema. Es importante tener cuidado de que la simplificación no conduzca a un error en la comprensión de los sistemas que intentamos comprender. En particular es importante que las fases de

las cuales se proyecta estén presentes en exceso en la paragénesis (es decir que existan como minerales en equilibrio). Un ejemplo de esto lo ilustro en la Figura 6, donde represento un sistema hipotético de tres componentes 1, 2 y 3, en condiciones de presión y temperatura tales que las paragénesis estables se muestran por medio de líneas de coexistencia. Nótese que sobre la línea de proyección sólo es correcto representar las fases *B* a *E*, porque *F* no se encuentra en equilibrio con *A* en el diagrama de facies de tres componentes, de tal manera que no se cumple el requisito de saturación de *A* necesario para la proyección.

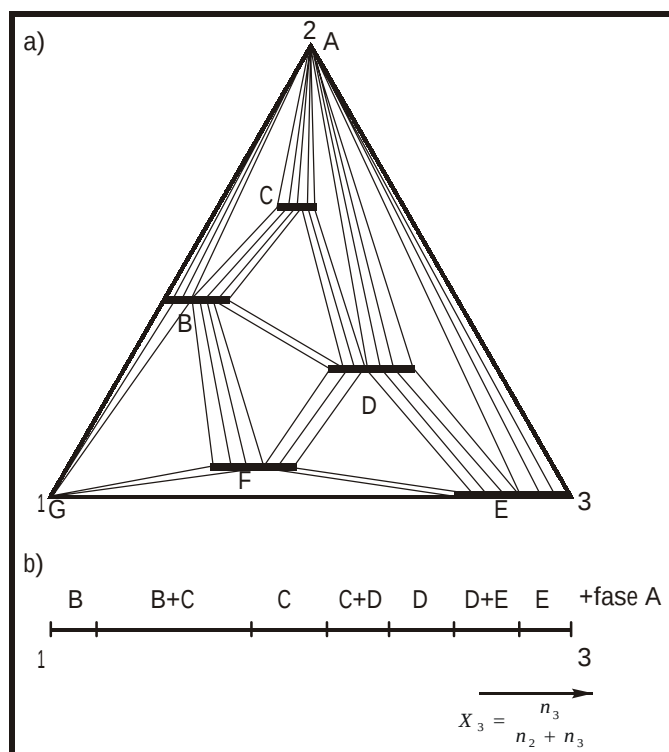


Figura 6. a) Diagrama de facies hipotético para el sistema de componentes 1, 2 y 3. Las fases *B-F* son soluciones sólidas limitadas y *A* y *G* son 100 % componente 2 y 1, respectivamente. b) Proyección del diagrama en a) sobre la línea 1-3 a través del componente 2. La fracción molar del componente 3 en la proyección se obtiene con las proporciones relativas de 2 y 3. Nótese la ausencia de las fases *F* y *G* en la proyección, en vista de que no existe una paragénesis estable de estas fases en coexistencia con *A*. Modificado de la Figura 7 de Spear et al. (1982).

Para explicar cómo se lleva a cabo este proceso de proyección con matrices, utilizaré el ejemplo de Thompson (1982a, b), quien utilizó la proyección AFM para el sistema pelítico, a través de cuarzo, agua y muscovita. En principio, la metodología a seguir no difiere de aquella utilizada para la transformación de coordenadas con el fin de cambiar de miembros extremos (básicamente estamos cambiando de miembros extremos). Primero formulamos una matriz *A* que relaciona las composiciones químicas de un sistema conocido (u original) de coordenadas con el sistema donde queremos proyectar (Figura 7). También definimos la matriz *B* que relaciona los minerales a proyectar con las composiciones químicas originales. Luego procedemos como hicimos anteriormente, calculando la inversa de *A*, *A*⁻¹, y post-multiplicamos *B* por *A*⁻¹ para obtener *B'*. La ma-

triz *B'* tiene como renglones los vectores con las composiciones de los minerales en términos de los puntos y del plano de proyección. Para finalizar, simplemente fijamos los valores de los puntos de proyección en cero y renormalizamos para obtener las coordenadas correctas en el plano de proyección.

El lector interesado puede consultar distintas proyecciones utilizadas para el estudio de distintas paragénesis en los textos de Philpotts (1990) y Best (1982).

CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS

La energía es almacenada por las moléculas de la materia y su liberación puede ser utilizada para producir calor cuando se quema un combustible en un horno, trabajo mecánico cuando se consume combustible en un motor, o trabajo eléctrico cuando una reacción química bombea electrones por un circuito. La termodinámica es la rama de la ciencia que estudia las transformaciones de energía y nos permite aprovechar las reacciones químicas que ocurren espontáneamente a nuestro alrededor con el mayor beneficio y forzar aquellas reacciones químicas que no ocurren espontáneamente de la manera más eficiente. En la petrología, las bases termodinámicas conforman las reglas que siguen los materiales de la corteza para formar las distintas fases minerales que la constituyen para así poder determinar las condiciones en las que se formaron.

En la termodinámica nos referimos a un *sistema* como aquella parte del mundo que nos interesa estudiar por el momento. El sistema puede ser abierto, permitiendo intercambio de masa y energía con sus alrededores, puede ser cerrado (donde no hay intercambio de masa pero sí de energía), o bien puede ser un sistema aislado totalmente de sus alrededores. En conjunto, el sistema y sus alrededores conforman el *universo*.

Tres conceptos fundamentales de la termodinámica son el *trabajo*, el *calor* y la *energía*. Con el trabajo asociado con algún proceso me refiero a algo que se puede traducir en el movimiento vertical de una masa en los alrededores de un sistema. La energía es el potencial para hacer trabajo. Cuando hacemos trabajo en un sistema aislado, la capacidad del sistema para hacer trabajo aumenta y por ende aumenta su energía. Cuando la energía de un sistema es modificada como resultado de una diferencia en temperatura decimos que ha habido un flujo de calor. El trabajo y el calor son distintas maneras en las que se manifiesta la energía de un sistema. El sistema es como un banco: acepta depósitos y permite retiros en cualquiera de las dos monedas, pero sus reservas se contabilizan sólo como energía.

LA ENERGÍA INTERNA

La energía interna (*E*) total de un sistema no se puede determinar, pero los cambios de energía interna (ΔE) durante las reacciones químicas son relativamente sencillos de determinar.

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} \quad (8)$$

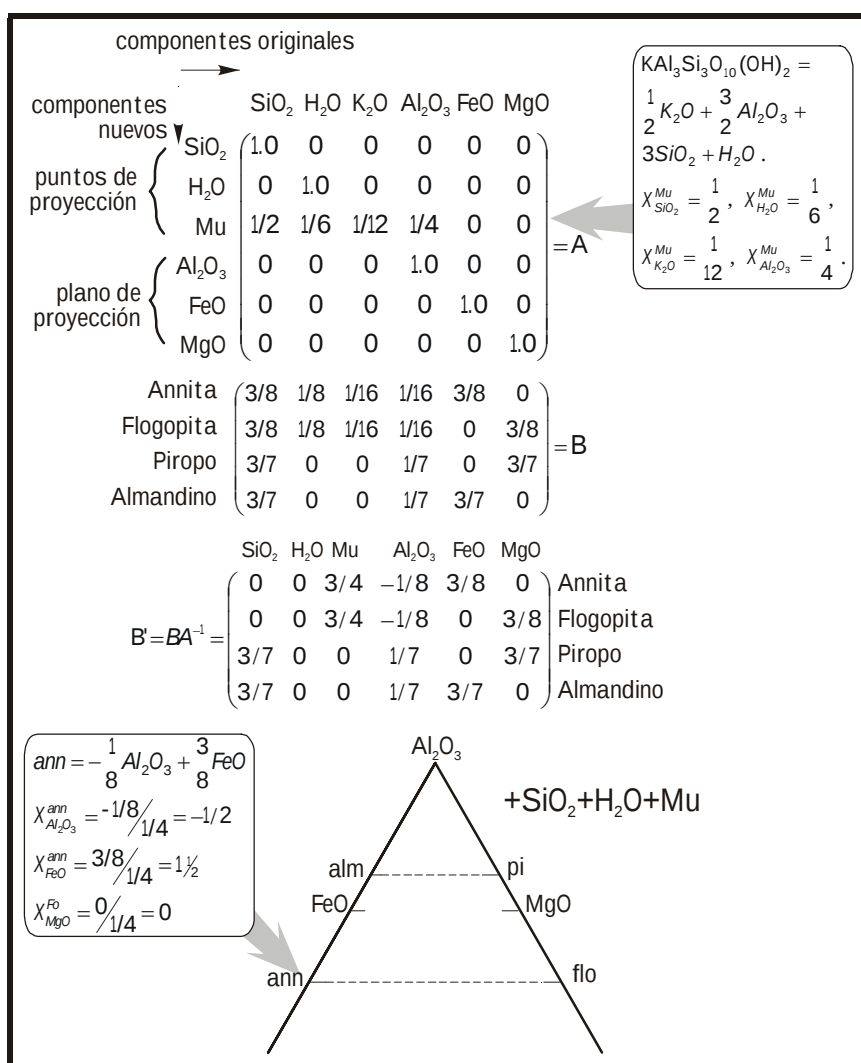


Figura 7. Descripción matricial y geométrica de la proyección de los minerales annita, flogopita, piropo y almandino en el triángulo AFM de Thompson (1957). Nótese la similitud del planteamiento con aquel de la Figura 5. La línea punteada entre los pares annita-flogopita y piropo-almandino (micas y granates, respectivamente) representan soluciones sólidas irrestrictas de Fe^{2+} - Mg^{2+} . Para validar la proyección, es requisito indispensable la presencia de cuarzo (SiO_2), muscovita [$Mu = KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$] y H_2O . Esta proyección es útil para el estudio de sistemas pelíticos.

Tomando en cuenta que el cambio en la energía interna se expresa como la suma de las componentes de calor (q) y de trabajo (w) tenemos

$$\Delta E = q + w. \quad (9)$$

Aquí adopto la convención de signos donde calor aportado al sistema y trabajo que se le hace al sistema son positivos (nótese que distintos autores adoptan diferentes convenciones y el lector tendrá que seguir cuidadosamente las derivaciones de cada autor). Durante la cristalización de sillimanita a partir de andalucita a una presión (P) constante, por ejemplo, el trabajo se puede expresar como

$$w = -P\Delta V, \quad (10)$$

donde V es el volumen. Sustituyendo a w en la ecuación (9) tenemos

$$\Delta E = E_1 - E_2 = q_p - P(V_2 - V_1) \quad (11)$$

lo cual se puede expresar como

$$q_p = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \quad (12)$$

Nótese que en esta expresión, q_p (el calor liberado en condiciones isobáricas) se expresa como la diferencia entre dos estados energéticos. A esta diferencia la denominamos cambio de *entalpía*, del griego que significa calentar. A la entalpía le asignamos la variable H y podemos escribir

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V. \quad (13)$$

Los conceptos vertidos en este inciso dan pie a la *Primera Ley de la Termodinámica*, que se puede expresar de distintas maneras:

- La energía del universo es constante.

- La energía no se crea ni se destruye, sólo cambia de forma.
- $\Delta E = q + w$.
- El cambio de energía de un sistema es igual al intercambio de calor del sistema con sus alrededores más el trabajo que hace el sistema en sus alrededores o los alrededores en el sistema.
- Nada es gratis.

EL ORDEN Y LA ENTROPÍA

Si yo llegara a mi oficina una mañana y me encontrara con un escritorio despejado, mis papeles ordenados en orden de prioridad, mis discos compactos en su estuche correspondiente, los libros en su lugar, mis tazas de café arregladas por tamaño (y limpias) me extrañaría. Es decir, este tipo de cambio no es espontáneo. Este tipo de cambio requiere de una inversión (en mi caso considerable) de energía.

Siguiendo con el tema, hay algunos procesos en el universo que son espontáneos y que observamos con frecuencia: si abrimos una botella de cerveza el dióxido de carbono que sale de la botella se mezcla en la atmósfera. Por otra parte hay algunos procesos que no son espontáneos y que nunca observamos: cuando ponemos una servilleta con tortillas en la mesa, no encontramos que algunas tortillas se calientan a expensas de otras. Estos ejemplos son indicios de que un estado de desorden es favorecido a un estado ordenado.

El orden de un sistema tiene que ver con las posibilidades en la que es posible acomodar los átomos que lo conforman. Como ejemplo, en un cristal los enlaces entre átomos forman mallas cristalográficas regulares y las posiciones de los distintos elementos que conforman el cristal son más o menos estrictas. Si este cristal es calentado hasta fundirse, los átomos en el líquido no tienen posiciones fijas con respecto a sus vecinos y se pueden desplazar libremente en él. En el estado gaseoso, los átomos se mueven mucho más caóticamente con aún mayor libertad. Asociado con estos cambios de estado tenemos un cambio en el valor de otra variable termodinámica: la *entropía*, S . La entropía es la medida del grado de orden de un sistema. Estas consideraciones nos llevan a la formulación de la *Segunda Ley de la Termodinámica*, que también puede ser expresada con diferentes enunciados:

- Todo sistema tiende a un estado de equilibrio.
- La entropía es la flecha del tiempo.
- El estado de máxima entropía es el más estable para un sistema aislado.
- La energía del mundo es constante; la entropía del mundo tiende a maximizarse.

Para la transición de un estado a otro que ocurre a una temperatura T_i el cambio de entropía (ΔS) del sistema se define como

$$\Delta S = \Delta H/T_i, \quad (14)$$

lo cual nos conduce a la expresión

$$\Delta H = T\Delta S \quad (15)$$

para un cambio que se lleva a cabo a una temperatura constante.

LAS DISTINTAS EXPRESIONES ENERGÉTICAS

En sentido estricto, toda la termodinámica se puede analizar desde el punto de vista de la energía interna. Sin embargo, siendo E una función de S y de V , que no necesariamente son fáciles de medir, con frecuencia es mejor expresar la variación de energía de un sistema en términos de otras variables. De hecho, considero que uno de los problemas que enfrentamos cuando abordamos la termodinámica por primera vez, como estudiantes, es precisamente la multiplicidad de distintas expresiones energéticas. Dicha multiplicidad nace del afán de crear expresiones matemáticas alternativas que faciliten la apreciación del problema inmediato que nos atañe. También son el resultado de la naturaleza de los experimentos que se llevan a cabo en el curso de una investigación y del instrumental de medición disponible.

La derivación detallada y formal de cada ecuación de estado está fuera del alcance de esta nota. Sin embargo, con apoyo de la Figura 8, donde se representa cualitativamente la geometría de la superficie de energía interna en función de las variables S y V , presentaré algunas de las relaciones que guardan entre sí las distintas expresiones energéticas.

Utilizando diferenciales, la ecuación (13) se puede expresar como

$$dE = dH - PdV. \quad (16)$$

Sustituyendo dH por TdS de la ecuación (15) tenemos

$$dE = TdS - PdV. \quad (17)$$

Si ahora obtenemos las derivadas parciales de la ecuación (17) podemos escribir

$$\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V = T, \text{ y} \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = -P. \quad (19)$$

Estas expresiones se pueden considerar como las definiciones termodinámicas de temperatura y presión, respectivamente. Las ecuaciones (18) y (19), así como las relaciones geométricas de la Figura 8 b) y c), nos permiten obtener las siguientes igualdades:

$$H = E + PV \text{ y} \quad (20)$$

$$F = E - TS. \quad (21)$$

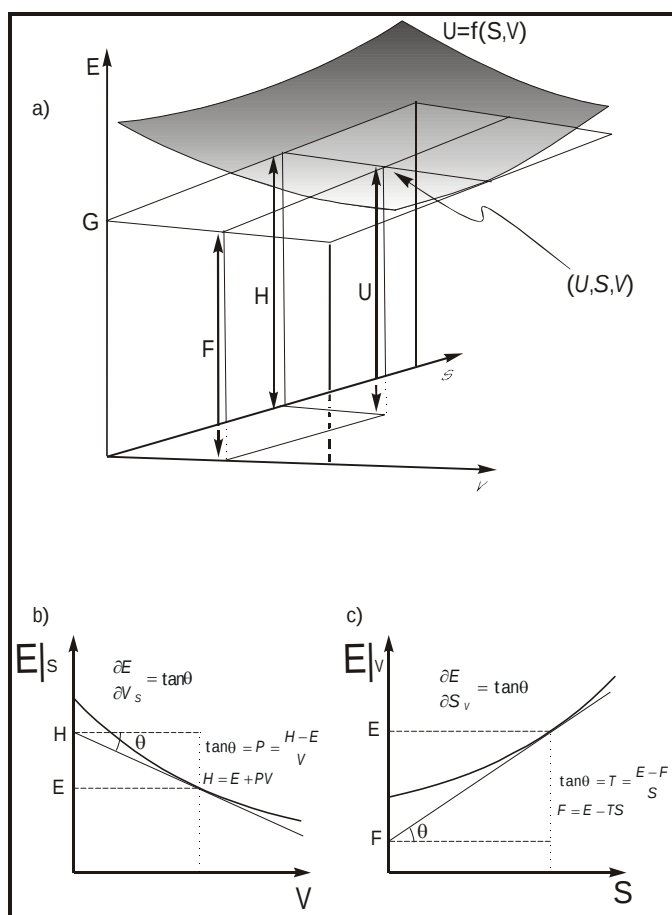


Figura 8. a) Representación gráfica de la geometría de la superficie de energía interna (U) en función de S y V , así como la tangente a la superficie en el punto (U, S, V) y la relación geométrica entre las variables H , F , U , y G . b) Gráfico de U en función de V a una entropía constante S . c) Gráfico de U en función de S a un volumen constante V . En ambos gráficos se puede apreciar la derivación geométrica de H y F , respectivamente, utilizando la pendiente de las tangentes a la curva U .

Si procedemos a diferenciar estas expresiones obtenemos:

$$dH = dE + PdV + VdP \quad (22)$$

$$dF = dE - SdT - TdS. \quad (23)$$

Podemos ahora sustituir el valor de dE usando la ecuación (17) para obtener finalmente

$$dH = TdS + VdP \quad (24)$$

$$dF = -SdT - PdV. \quad (25)$$

Nótese que la entalpía, H , se ha expresado como una función de S y P a partir de la expresión de E en términos de S y V , mientras que F se encuentra en términos de T y V . En la conversión de una expresión de E a una expresión de H hemos cambiado de la variable V a la variable P . Igualmente, cuando transformamos una expresión de E en función de S a una función de T obtenemos F . A los pares P - V y S - T les llamamos variables conjugadas. Podemos llevar a cabo transformaciones de este tipo (denominadas transformaciones de *Legendre*) para expresar la energía libre de Gibbs como

$$G = E - TS + PV \quad (26)$$

La ecuación (26) se puede expresar como una diferencial exacta, con lo cual obtenemos

$$dG = dE - TdS - SdT + PdV + VdP.$$

Sustituyendo el valor de dE de la ecuación (17) esto se simplifica para dar

$$dG = VdP - SdT \quad (27)$$

que representa la variación en G en función de cambio en P y T .

Las distintas representaciones energéticas nos dicen distintas cosas acerca de los sistemas donde las estudiamos. La energía interna, E , por ejemplo, nos da información acerca de la energía total de una sistema. La entalpía, H , representa el flujo de energía térmica. La expresión de la energía de Helmholtz es a veces conocida como la función del trabajo, porque representa el trabajo máximo que puede hacer un sistema. Los cambios en la energía libre de Gibbs, como veremos con más detalle a continuación, representan la dirección favorecida para reacciones químicas y cambios de fase.

LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

A partir de la derivación simplificada de la energía libre de Gibbs, veamos ahora algunas de sus propiedades como función de estado. Su utilidad en la petrología radica en su capacidad de determinar la posibilidad de una reacción para formar una fase a partir de otra(s). Es decir, si $\Delta G < 0$ para una reacción, la reacción es espontánea; si $\Delta G > 0$, la reacción no es espontánea y si $\Delta G = 0$, las fases de la reacción están en equilibrio. Esto significa que la energía libre de Gibbs es el criterio para determinar la estabilidad termodinámica de un conjunto de fases.

Los científicos de fines del siglo XVIII y principios del siglo XIX, pensaban que con el simple hecho que una reacción fuera exotérmica (es decir que $\Delta H < 0$ para la reacción), bastaba para que ésta fuera espontánea. Consideremos por el momento, a manera de contraejemplo, el sistema H_2O en condiciones atmosféricas a una temperatura cercana a los $0^\circ C$ y la reacción hielo=agua. Sabemos que a $-1^\circ C$ la fase estable es hielo, que a $1^\circ C$ la fase estable es agua y que a $0^\circ C$ ambas fases (hielo y agua coexisten en equilibrio). También se puede demostrar que dicha reacción es endotérmica, es decir que absorbe calor (el calor de fusión). A pesar de que la conversión de hielo a agua es una reacción endotérmica a $1^\circ C$, la reacción es espontánea. La razón de esta aparente contradicción radica en el cambio de entropía del sistema. Es decir, la energía térmica absorbida por el sistema (ΔH) es acomodada por un aumento en la entropía (ΔS) del sistema. Esto se puede demostrar sencillamente reacomodando y combinando las ecuaciones (13) y (26), que nos permiten escribir

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V = \Delta G + T\Delta S - P\Delta V, \quad (28)$$

con lo cual podemos obtener

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (29)$$

El significado de esta ecuación es que tanto la entropía como la entalpía contribuyen o compiten entre sí para establecer la dirección de espontaneidad de una reacción. Hay reacciones donde ambas aportan para dar un valor negativo a ΔG . Por ejemplo, la combustión del gas butano ($2 \text{ C}_4\text{H}_{10} + 13 \text{ O}_2 = 8 \text{ CO}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O}$) libera calor ($\Delta H < 0$) y resulta en un aumento de entropía ($-T\Delta S < 0$), ya que los átomos de 15 moléculas se reacomodan para formar 18 moléculas.

Nótese también en la ecuación 28 que cuando $\Delta G = 0$ (es decir, en condiciones de equilibrio) el cambio de calor tiene que ser igual al cambio de entropía por la temperatura absoluta. Vale la pena también remarcar que la ecuación 15 se obtiene a partir de un reacomodo de la ecuación (28).

Consideremos ahora algunos aspectos geométricos de la superficie de energía libre de Gibbs. De la ecuación (27) podemos derivar

$$\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V \quad (30)$$

y

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S. \quad (31)$$

Ya que tanto S como V están restringidos a valores positivos, las ecuaciones (28) y (29) nos indican que la pendiente de G con respecto a P será siempre positiva y la pendiente de G con respecto a T será negativa. Por otra parte las segundas derivadas de G

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_T = \frac{\partial V}{\partial P} \quad (32)$$

y

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_P = -\frac{\partial S}{\partial T} \quad (33)$$

son también siempre menores a cero (por la relación inversa entre P y V y la relación directa entre T y S). El signo negativo de las segundas derivadas nos indica que la curvatura de las funciones es cóncava hacia abajo, tanto en el plano G - T , como en el plano G - P .

La información obtenida de las primeras y segundas derivadas parciales de la energía libre de Gibbs con respecto a la presión y la temperatura, respectivamente, nos permite reconstruir cualitativamente la geometría tridimensional de las superficies de energía en función de P y T (Figura 9a). Para un sistema químico de un componente, el diagrama de fases queda definido por la proyección de las líneas de intersección de las distintas superficies sobre el plano P - T (Figura 9b). Las líneas de intersección representan puntos en el espacio P - T donde la energía libre de Gibbs de las distintas fases es igual. Ya que la naturaleza tiende a minimizar su energía, la formación de la fase de menor energía libre es favorecida a partir de la(s) otra(s) fase(s). A esta(s) fase(s) le(s) denominamos fase(s) de equilibrio.

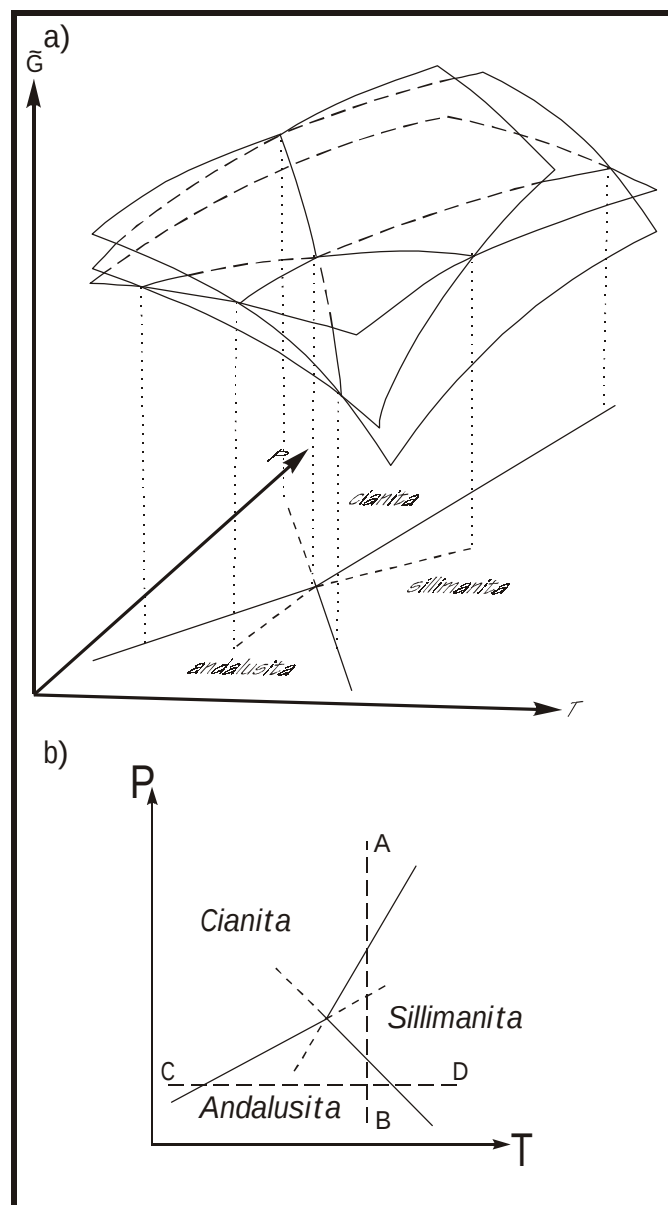


Figura 9. a) Representación gráfica de la geometría de las superficies de energía libre de Gibbs molar en función de P y T y la proyección al plano P - T de las líneas de equilibrio. b) Diagrama de fases esquemático del sistema de los aluminosilicatos. Las rectas A-B y C-D representan cortes isotérmicos e isobáricos, respectivamente.

LOS EFECTOS DE AUMENTO DE PRESIÓN EN FASES CRISTALINAS

Podemos explorar los efectos de aumento de presión en fases cristalinas realizando excursiones isotérmicas en el plano G - P , utilizando por el momento el mismo ejemplo de los aluminosilicatos de la Figura 9. Examinemos detalladamente el comportamiento de la energía libre de Gibbs molar ($\tilde{G}$) de las distintas fases a lo largo de un corte sobre la línea AB de la Figura 9b). La Figura 10a) muestra gráficamente este comportamiento. Las flechas indican aquellas porciones de las respectivas curvas para las cuales ($\tilde{G}$) es mínima y por lo tanto, corresponden a la fase estable en ese rango de P .

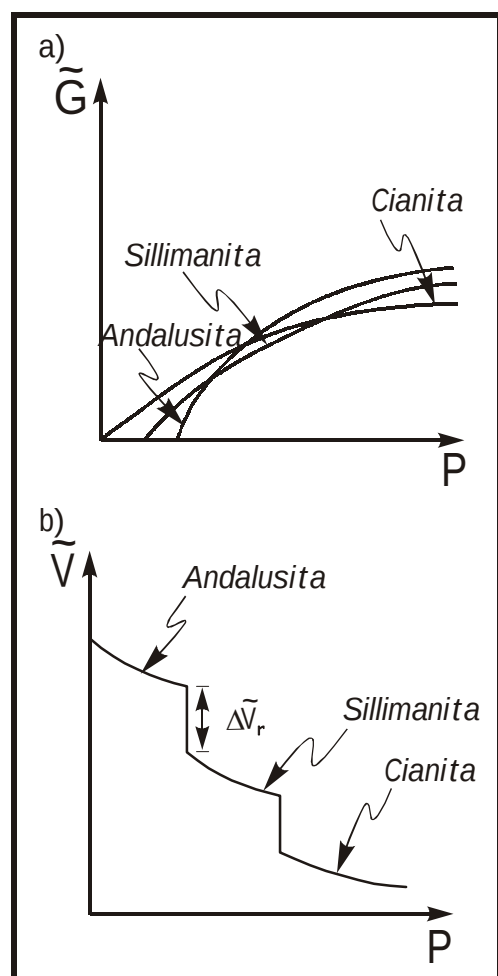


Figura 10. a) Representación gráfica de la energía libre de Gibbs molar en función de P para el sistema de los aluminosilicatos, a lo largo de la línea AB de la Figura 6b. Las flechas de las curvas de cada fase señalan las fases estables en cada rango de P . b) Gráfica de la variación del volumen molar en función de P . $\Delta \tilde{V}_r$ representa el cambio volumétrico de la reacción.

También podemos mostrar la variación del volumen molar $\tilde{V}$ de las tres fases en función de P como se muestra en la Figura 10b). De la figura se desprende que el cambio de fase de andalusita a sillimanita (o de sillimanita a cianita) con aumento de presión está asociado a una discontinuidad en el volumen

molar del material cristalino. Este cambio del volumen molar representa una respuesta del material al aumento de presión y es acompañado por un cambio en el arreglo estructural cristalino. La Figura 11 a), b) y c), muestran pares estereoscópicos de las estructuras cristalinas de andalusita, sillimanita y cianita, respectivamente, en las que cualitativamente se puede apreciar de las estructuras, el aumento en la densidad de las mallas atómicas en la progresión andalusita-sillimanita-cianita.

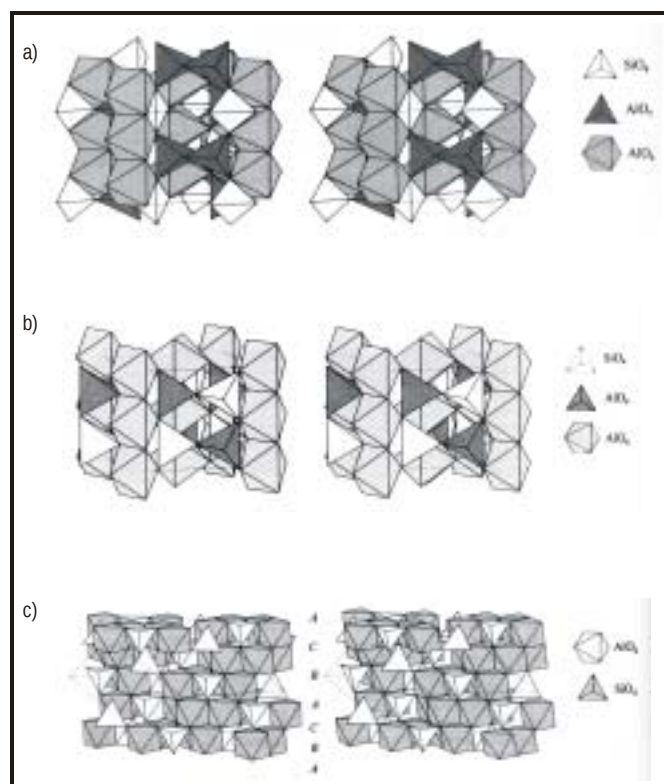


Figura 11. Pares estereoscópicos de las estructuras atómicas de a) andalusita, b) sillimanita y c) cianita. Se puede apreciar cualitativamente en la figura el aumento en la densidad del acomodo de los átomos de arriba hacia abajo (Modificado de Zolnai y Stout, 1984).

Estructuralmente, los tres polimorfos de Al_2SiO_5 acomodan todo el silicio en coordinación tetraédrica y uno de los dos iones de Al^{3+} en coordinación octaédrica. La diferencia principal entre las tres estructuras se manifiesta por la coordinación del ion Al^{3+} restante, que ocupa un sitio de coordinación V en andalusita, coordinación IV en sillimanita y coordinación VI en cianita. Como se aprecia en la Figura 11a), la estructura de la andalusita consiste de cadenas de octaedros paralelas a $[001]$. Estos octaedros comparten una arista y solamente la mitad de los iones Al^{3+} ocupan estos sitios; la otra mitad ocupa sitios bipiramidales trigonales irregulares en coordinación cinco. La estructura de la sillimanita (Figura 11b) es similar a la de la andalusita, ya que la mitad de los iones Al^{3+} ocupa octaedros en cadenas alargadas en dirección $[001]$. Sin embargo, los cationes de Al^{3+} restantes ocupan tetraedros que comparten tres de sus cuatro oxígenos con tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Para la cianita, se rompe el arreglo de los octaedros en cadenas y se forman ma-

llas bidimensionales de octaedros que comparten aristas y que acomodan todo el aluminio, logrando con esto una estructura más compacta (Figura 11c).

LOS EFECTOS DE AUMENTO DE TEMPERATURA EN FASES CRISTALINAS

Desde un punto de vista cristalográfico o estructural, los cambios de fase causados por aumentos de temperatura coinciden con aumentos en la simetría. Entre mayor sea el desorden, mayores son las posibilidades de simetría; entonces, a mayor temperatura, mayor desorden, mayor simetría. Para ilustrar esto, veamos un ejemplo tomado de los feldespatos potásicos con fórmula química KAlSi_3O_8 . A este grupo mineral pertenecen los polimorfos microclina y sanidino, de baja y alta temperatura, respectivamente. La microclina es de simetría triclínica con grupo puntual $\bar{1}$ mientras que el sanidino es monoclinico con grupo puntual $\frac{2}{m}$. Este aumento en la simetría se relaciona

con el aumento de la entropía molar ($\Delta\tilde{S}_r$) asociado al cambio de fase.

Los cambios de $\tilde{S}$ también se manifiestan como variaciones en el grado de orden/desorden de átomos en la malla cristalina de distintas fases. La Figura 12a) y b) muestra los pares estereoscópicos de las estructuras cristalográficas del sanidino y de la microclina, respectivamente. En la estructura del sanidino (Figura 12a) se pueden reconocer dos sitios tetragonales simétricamente distintos que se resaltan con T1 y T2. Al bajar el sanidino de temperatura, el aluminio es más fácilmente alojado en los sitios T1, con lo que se pierden tanto el eje simétrico de orden dos, como el plano de simetría. La posición más estricta del aluminio en la malla cristalográfica representa más orden en el sistema, que a su vez se refleja en una disminución de la entropía molar del material cristalino.

TRANSFORMACIONES DE PRIMER Y SEGUNDO ORDEN

Las transformaciones cristalográficas detalladas en los incisos anteriores son transformaciones de *primer orden*, porque las primeras derivadas (o sea S y V) de la energía libre son discontinuas sobre la curva de equilibrio. Para P y T fijos, el que las entropías y los volúmenes molares de dos polimorfos coexistentes en equilibrio sean distintos resulta intuitivo, ya que de otra manera tendrían las mismas propiedades físicas. Las fases tienen que ser distintas, cada una con su propia estructura. Las entropías y volúmenes molares de cada polimorfo tienen, entonces, que ser distintos. Para convertirse un polimorfo en otro, tienen que romperse enlaces atómicos y tienen que reorganizarse los iones para formar una nueva estructura. Por esta razón, las transiciones de primer orden son a veces denominadas transiciones *reconstructivas*.

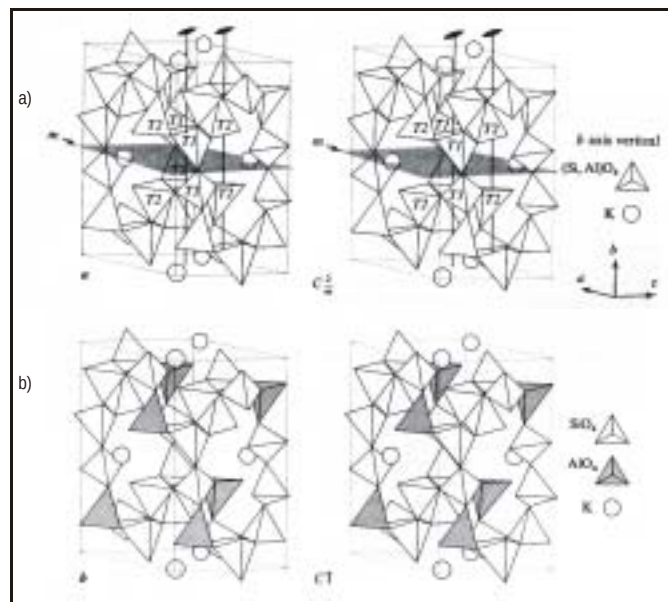


Fig. 12. Pares estereoscópicos de las estructuras de a) sanidino mostrando los elementos de simetría y los tetraedros simétricamente idénticos, y b) microclina con tetraedros simétricamente distintos por la ocupación diferencial de Al^{3+} y Si^{4+} . (Modificado de Zoltai y Stout, 1984).

Algunos otros tipos de transiciones polimórficas no exhiben cambio en entropía y volumen molar. La transición entre los cuarzos α y β , por ejemplo, es el resultado de una rotación paulatina de los tetraedros que permite que se enderece la estructura; esta transición es acompañada por un aumento en la simetría puntual de 32 a 622. No es necesario romper enlaces atómicos en este tipo de transformaciones, por lo que se les conoce como transformaciones de *desplazamiento*.

La Figura 13 resalta la diferencia en las curvas de volumen molar en función de P para transiciones de primer y de segundo orden. Como es de esperarse, las diferencias entre los dos tipos de transformaciones hacen que las transformaciones de desplazamiento sean rápidas y fácilmente reversibles, mientras que las reconstructivas son lentas y difícilmente reversibles.

TERMODINÁMICA DE LA NUCLEACIÓN

La nucleación de una fase cristalina es el proceso de formación de centros de cristalización, formados por grupos de átomos con arreglo cristalino. La nucleación es el primer paso en la formación de cristales a partir de un líquido. Cuando estos núcleos son pequeños, hay un número de átomos en la superficie del núcleo similar al número de átomos en el centro del núcleo. Los átomos en las porciones centrales del núcleo están rodeados de átomos y son afectados por esfuerzos más o menos balanceados. En cambio, los átomos de la superficie del núcleo cristalino se encuentran con esfuerzos desbalanceados, causados por enlaces químicos desbalanceados por la interfaz entre las dos fases (sólida y líquida). Existe entonces cierta competencia entre estos dos estados en las fases tempranas de la nucleación. Sin embargo, al crecer el cristal, el número de áto-

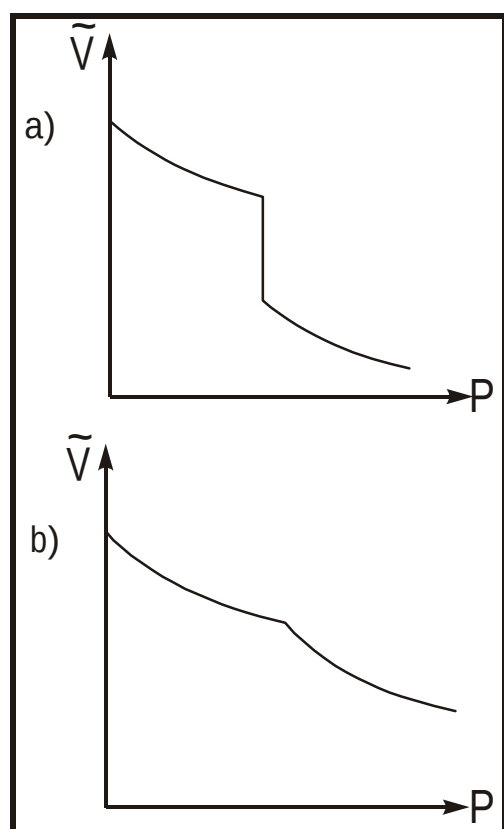


Figura 13. Curvas de volumen molar en función de presión para a) transiciones de primer orden y b) segundo orden.

mos centrales y aislados de los efectos de interfaz aumenta como el radio del cristal al cubo, mientras que el número de átomos que quedan en la superficie aumenta como el radio al cuadrado. Esto significa que hay un cierto radio crítico para un núcleo que tiene que ser excedido para que los átomos centrales con esfuerzos balanceados predominen y que el crecimiento del cristal sea espontáneo.

Estos efectos los podemos representar también mediante gráficos de energía libre de Gibbs contra el radio del núcleo, como se muestra en la Figura 14. Estos gráficos muestran una barrera energética que inhibe el crecimiento de un cristal hasta que el cristal haya alcanzado y rebasado el radio crítico, momento a partir del cual el crecimiento es espontáneo. Esta barrera es similar a la que asociamos con la energía de activación de una reacción química. El tamaño de la barrera es a su vez afectado por otros factores como la viscosidad, la presión y la temperatura.

Si nosotros tratáramos, por ejemplo, de cristalizar hielo a partir de agua en un congelador con una temperatura controlada a exactamente 0°C , veríamos que la nucleación es muy ineficiente a esa temperatura, ya que la barrera energética es grande. Si en cambio bajáramos la temperatura del congelador a -10°C o a -20°C , la nucleación es favorecida sustancialmente por una reducción considerable de la energía de nucleación causada por alejarnos de la temperatura de equilibrio entre las dos fases. Esto es ilustrado en la Figura 14.

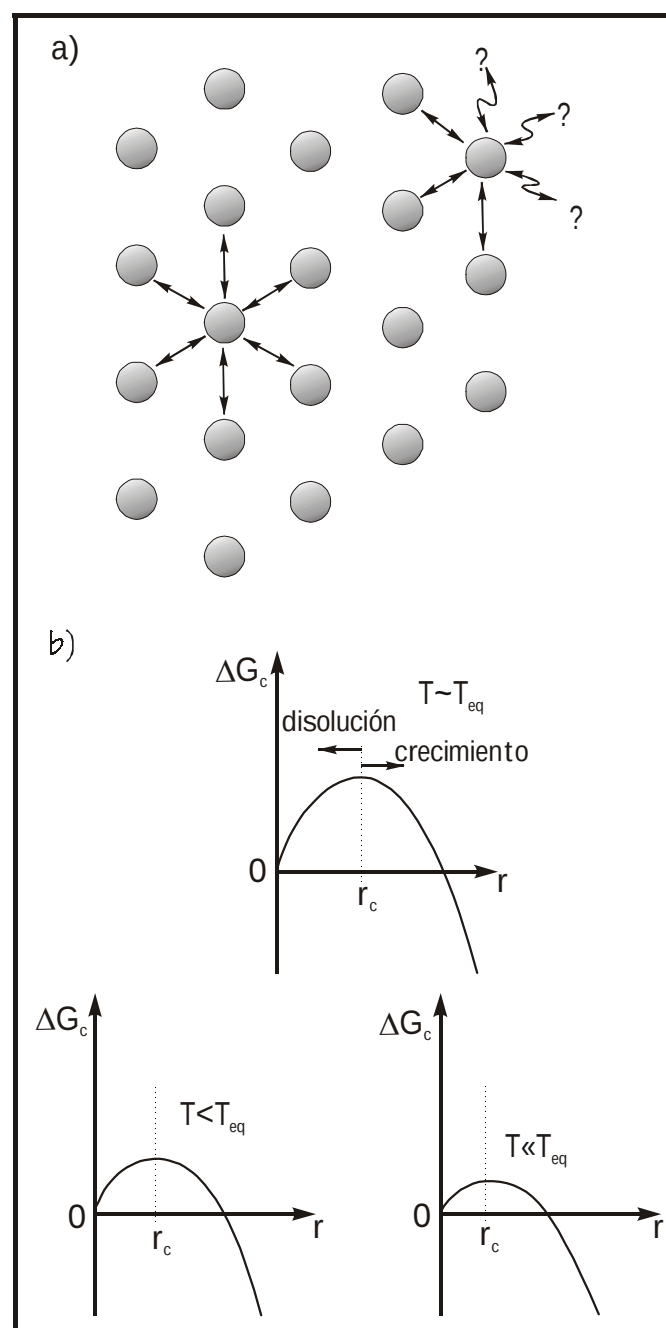


Figura 14. a) Diferencias en el balance de fuerzas de átomos hacia el centro y en el borde de un cristal. Los átomos en los bordes están más desequilibrados que aquellos en las porciones internas del cristal. b) Energía libre de Gibbs en función de radio del núcleo. Nótese la disminución de la barrera energética y del radio crítico con el aumento en la diferencia de T .

Una vez rebasado el radio crítico de un núcleo, inicia la fase de crecimiento de un cristal. El crecimiento es controlado por el abastecimiento de átomos compatibles a la superficie del cristal, el que a su vez es controlado por las tasas de difusión del material. El abasto en medios acuosos es sumamente eficiente, por lo cual el crecimiento es rápido. En medios cristalinos (como las rocas metamórficas) la difusión es mucho más lenta y se vuelve más lenta conforme disminuye la temperatura. Esto contribuye a que queden preservadas fases cristalinas

metaestables a temperaturas y presiones alejadas de su campo de estabilidad. Esto es sumamente afortunado para los petrólogos metamórficos, y para las prometidas, porque de otra manera, no quedarían preservadas ni las paragénesis metamórficas ni los diamantes.

EL POTENCIAL QUÍMICO

Lo expresado hasta este punto de los aspectos termodinámicos es aplicable estrictamente a sistemas de una composición que puede ser descrita con un solo componente químico. Es decir, que es aplicable para los sistemas H_2O , SiO_2 , o bien Al_2SiO_5 , el ejemplo citado. Sin embargo, las rocas son sistemas químicos mucho más complejos, que exhiben variabilidad química. Esta variabilidad química se expresa mediante distintas paragénesis minerales formadas en las mismas condiciones de P - T . En este inciso intentaré conjuntar nuestros conocimientos del espacio composicional con nuestros conocimientos de la energía libre de Gibbs.

Para ilustrar esta idea de manera gráfica, hago referencia a la Figura 15 donde represento de manera esquemática la variación de la energía molar de Gibbs (en condiciones P - T fijas, tales que los minerales periclase, forsterita, enstatita y cuarzo sean estables) en función de la composición química del sistema MgO - SiO_2 expresada como fracción molar de SiO_2 . De la gráfica se desprende que las composiciones correspondientes a los minerales estables tienen energías libres muy inferiores a las energías libres de composiciones intermedias. Esto se debe a que el acomodo tridimensional de los átomos en las proporciones de los distintos minerales es más eficiente en estas composiciones que en composiciones intermedias. En el estado cristalino esto se debe a que cada ion tiene una posición específica dentro de la malla cristalina y que estas posiciones no son intercambiabiles con otros iones.

En un sistema como fayalita-forsterita (Fe_2SiO_4 - Mg_2SiO_4) tenemos que los elementos hierro y magnesio pueden sustituirse uno por el otro sin alteración sustancial de la geometría de la malla cristalina, debido a que sus radios iónicos son muy similares y que sus cargas (en este ejemplo concreto) son idénticas. Esta posibilidad de libre sustitución permite que un mismo mineral pueda representar distintas proporciones de hierro y magnesio. A este tipo de sistemas minerales les llamamos soluciones sólidas. Otros ejemplos de importancia geológica son los piroxenos, descritos anteriormente, y las plagioclasas, entre otros muchos.

La Figura 16 muestra esquemáticamente la variación de la energía libre de Gibbs molar en función de la fracción molar de forsterita, para una temperatura y presión fijas y tales que las fases cristalinas sean estables. La curva de energía libre molar varía en función de la composición química del sistema, lo cual significa que la energía libre de Gibbs no es sólo una función de P y de T como ilustramos en un inciso anterior, sino que también es función de la composición química X .

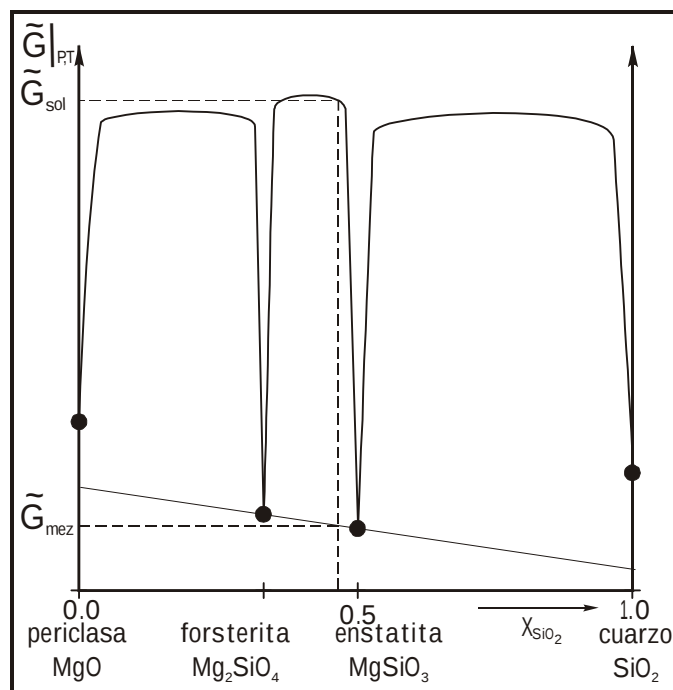


Figura 15. Gráfico de G molar a una temperatura y presión fijas, en función de la fracción molar de SiO_2 . P y T son tales que las fases cristalinas periclase, forsterita, enstatita y cuarzo son estables (pero no necesariamente coexistentes). Empíricamente, sabemos que no hay fases cristalinas con composiciones intermedias entre forsterita y enstatita. La razón es que la energía libre de Gibbs molar de una mezcla mecánica de forsterita-enstatita (G_{mez}) es menor que aquella de un cristal con composición intermedia (G_{sol}).

Analíticamente, para una fase en un sistema de m componentes, podemos plantear la siguiente ecuación:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_j} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_m} \right)_{P, T, n_i} dn_m. \quad (34)$$

De la misma manera que escribimos las ecuaciones (23) y (24) que manifiestan que el volumen y el negativo de la entropía son las derivadas parciales de la energía de Gibbs con respecto a la presión y la temperatura, respectivamente, cuando las demás variables son constantes, podemos definir una nueva variable termodinámica

$$\mu_1 \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_{j \neq 1}}. \quad (35)$$

A esta variable, denominada potencial químico, la podemos comprender en términos de la contribución al cambio de la energía libre de Gibbs de una fase como resultado de variaciones en la composición química de la fase.

Si consideramos como ejemplo un sistema de dos componentes químicos podemos plantear la ecuación (27) de la siguiente manera:

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \quad (36)$$

Dividiendo ambos lados de (29) entre la masa del sistema para obtener valores molares tenemos:

$$d\tilde{G} = -\tilde{S} dT + \tilde{V} dP + \mu_1 dX_1 + \mu_2 dX_2, \quad (37)$$

donde

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Tomando como ejemplo el par fayalita-forsterita ilustrado en la Figura 16, que muestra la variación en la energía libre molar de Gibbs en función de la fracción molar de forsterita (en condiciones isobáricas e isotérmicas), vemos que ésta varía a lo

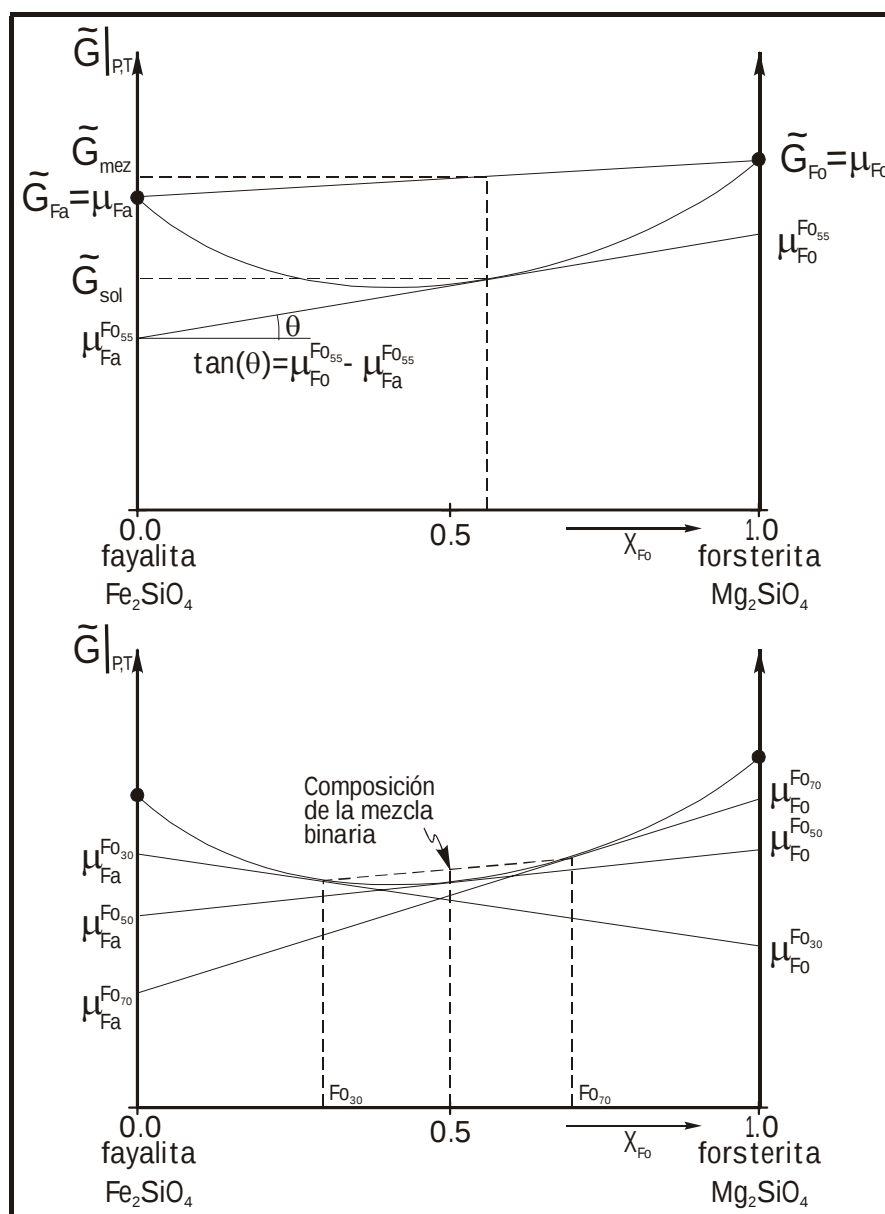


Figura 16. Gráficos con la variación de la energía molar de Gibbs en función de la composición química en el sistema fayalita-forsterita a presión y temperatura constantes. a) Nótese en particular la relaciones geométricas entre la pendiente de la tangente a la curva de energía molar en el punto Fo_{55} y la ecuación (19) en el texto. También nótese que la energía libre de una mezcla binaria de los miembros extremos es mayor que la energía libre de un cristal de Fo_{55} . b) Relaciones energéticas de una mezcla mecánica de polvos de composición Fo_{55} y Fo_{55} . La solución sólida Fo_{55} es de menor energía libre que la mezcla mecánica. El "motor" que propulsa la reacción es el potencial químico.

largo de una curva siempre cóncava hacia arriba. Vemos también que los extremos de esta curva, en los puntos correspondientes a los miembros extremos del sistema binario, representan la energía libre molar (y el potencial químico μ) de las fases puras. ¿Cómo podemos intuir esta geometría? Si partimos de que el sistema de los olivinos es una solución sólida irrestricta, la forma cualitativa de esta curva no podría ser distinta. Si fuera cóncava hacia arriba, la energía libre de una mezcla mecánica de fayalita y forsterita sería menor que la energía libre de un cristal con una composición intermedia. De ser ésto cierto, encontraríamos entonces rocas formadas por estos dos minerales. Lo que encontramos es, en cambio, rocas con cristales de olivino de composición intermedia entre los dos miembros extremos.

De las relaciones geométricas de la Figura 16a) podemos derivar lo siguiente:

$$X_{Fa} + X_{Fo} = 1 \Rightarrow X_{Fa} = 1 - X_{Fo} \Rightarrow dX_{Fa} = -dX_{Fo} \quad (38)$$

$$(dG)_{P,T} = \mu_{Fa}(-dX_{Fo}) + \mu_{Fo}(dX_{Fo}) \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X_{Fo}} \right)_{P,T} = \mu_{Fo} - \mu_{Fa} \quad (40)$$

La ecuación (33) nos dice que para una fase (Fo_{55} en el ejemplo del gráfico) la variación de la energía libre en función de la composición química es igual a la diferencia de los potenciales químicos de los componentes puros. Los potenciales químicos de los componentes puros se representan por la intersección de la tangente con los ejes de G .

La Figura 16 b) muestra la situación hipotética de cantidades iguales de dos polvos de olivino, finamente molidos y perfectamente mezclados en un crisol, a una temperatura de unos 900°C y presión de 1 bar. La composición de los polvos es de 30% y 70% Fo respectivamente. El gráfico muestra que los dos polvos tienen distintos potenciales químicos de Fa y Fo , lo cual crea una situación de inestabilidad. El gradiente químico que existe entre granos de polvo induce la difusión de Mg^{2+} y de Fe^{2+} , con lo cual la composición de los cristales tiende a homogeneizarse, hasta tener una composición de Fo_{50} . En esta composición, los potenciales químicos de Fo y de Fa en los cristales del crisol serán iguales y se habrá logrado el equilibrio termodinámico.

LA REGLA DE LAS FASES

La regla de las fases asocia el número de grados de libertad termodinámica (f) con el número de componentes químicos (c) en un sistema y el número de fases (ϕ) que pueden coexistir en equilibrio termodinámico heterogéneo: $f = c - \phi + 2$.

El número grados de libertad termodinámica (la varianza en términos matemáticos) asocia el número de variables que describe un sistema con el número de ecuaciones que describen su comportamiento. Este tipo de análisis también cumple con las estrictas reglas del álgebra lineal. Lo que buscamos en el análisis petrológico es la coexistencia del mayor número de fases posibles, para así poder constreñir sus condiciones de P y T . Si retomamos como ejemplo el sistema de los aluminosilicatos de la Figura 9 veremos que la región donde es estable la sillimanita, por ejemplo, abarca un rango bastante amplio de P y T , es decir, ambas variables pueden asumir valores independientemente. Sin embargo, a lo largo de la línea de equilibrio sillimanita-cianita, el valor de P dicta el valor de T y *viceversa*: un valor depende del otro. En el caso particular de la coexistencia en equilibrio de las tres fases, los valores de P y de T están determinados y no pueden variar.

Este concepto de varianza matemática exige que las tangentes de las superficies energéticas estén en contacto con éstas en todo momento. Esto fija o determina los valores de los potenciales químicos, como expuse en el inciso anterior. Otra manifestación de este concepto lo representa el amortiguamiento del potencial químico. Como se ilustra en la Figura 17, el sistema $MgO-SiO_2$ se puede manifestar con ciertas combinaciones de las fases periclase (pe), forsterita (fo), enstatita (en) y cuarzo (czo). La regla de las fases dicta que un sistema de dos componentes y dos fases presentes tenga cero grados de libertad. De esto se desprende que el potencial químico de los distintos componentes es fijado o amortiguado en cada una de las dos fases coexistentes. Es decir, no puede variar ni el potencial químico del MgO ni del SiO_2 en cada fase coexistente, en presencia de dos fases en equilibrio. Por otra parte, no pueden coexistir, en equilibrio, más de dos fases.

RELEVANCIA GEOLÓGICA

Lo expuesto hasta aquí puede ser considerado sumamente teórico y, para algunos, de poca utilidad práctica. Habrá incluso lectores que se pregunten ¿y qué? Incluyo a continuación un par de ejemplos que ilustran aplicaciones concretas de algunos de los puntos tratados, sin que dicha aplicabilidad se considere restringida a los ejemplos expuestos.

¿ES POSIBLE QUE UN PROTOLITO X SE MANIFIESTE COMO UN ESQUISTO Y?

Consideremos por un momento un paquete rocoso que consiste en un skarn de forsterita, calcita y dolomita equilibrado en presencia de CO_2 . Con el fin de establecer su origen, nos preguntamos si el protolito hubiera podido ser una roca compuesta por cuarzo-dolomita en partes iguales. Básicamente nos estamos preguntando si existe una combinación lineal válida de forsterita, calcita y dolomita cuyo resultado sea $50\%SiO_2 + 50\%CaMg(CO_3)_2$. Esto lo podemos plantear gráficamente en primera instancia para proceder a un planteamiento matricial como se muestra en la Figura 18. Dicha figura mues-

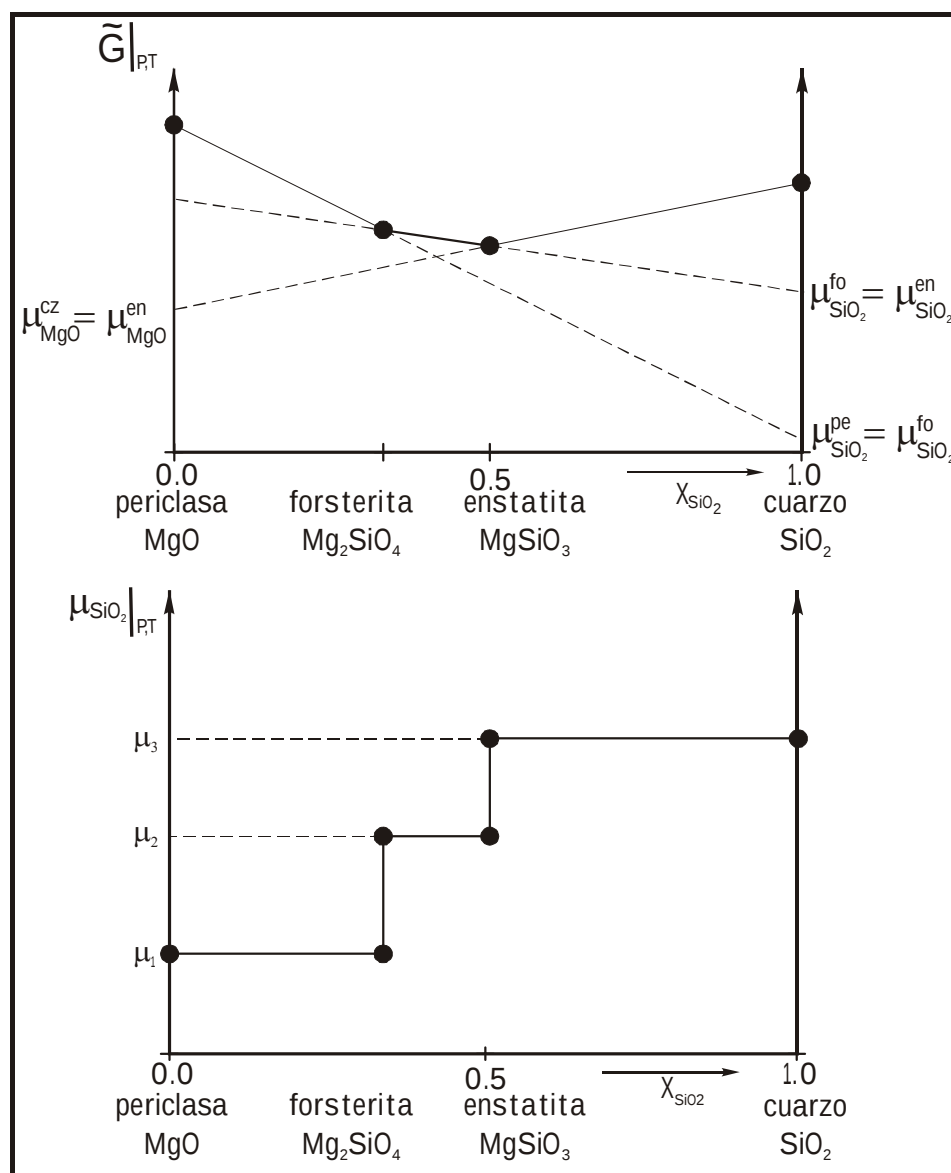


Figura 17. a) Gráfico de energía libre de Gibbs molar en función de los componentes MgO y SiO_2 , para un rango de temperatura y presión tales que las paragénesis *pe-fo*, *fo-en*, *en-czo* son estables. b) Potencial químico de SiO_2 en función de los componentes MgO y SiO_2 . La regla de las fases dicta que para un sistema de dos componentes y dos fases, el número de grados de libertad es cero. En el gráfico, la presencia de las dos fases *en* y *fo* construye, o amortigua, el potencial químico al valor μ_2 . Cuando el sistema es representado por una fase, por ejemplo *en*, el potencial químico puede variar entre μ_2 y μ_3 .

tra las relaciones geométricas entre CaO, MgO, SiO_2 y CO_2 y los minerales calcita (cc), dolomita (do), magnesita (mn), cuarzo (czo) y forsterita (fo). La Figura también muestra el triángulo de proyección calcita-magnesita-cuarzo, proyectado a través de CO_2 , representando las mismas fases, así como el planteamiento matricial para resolver la incógnita.

Desde un punto de vista geométrico, lo que nos preguntamos es si el punto correspondiente a las composiciones de los protolitos representados en el triángulo cc-mn- SiO_2 cae dentro del área del triángulo cc-do-fo'. Planteado desde un punto de vista algebraico, nos preguntamos si podemos expresar los distintos protolitos hipotéticos en términos de los vectores base originales y en términos de los vectores base nuevos, de tal ma-

nera que todos los componentes sean positivos en ambos. Como ilustra la Figura 18c, sólo el protolito compuesto de 10% SiO_2 +90%do cumple ambos criterios, indicando que, de los protolitos investigados, es el único viable.

ANÁLISIS DE UN TERRENO METAMÓRFICO EN FUNCIÓN DE COMPOSICIÓN Y GRADO METAMÓRFICO

La Figura 19 muestra un terreno metamórfico hipotético derivado de dos protolitos, cuya distribución litológica describe un pliegue buzante hacia el noreste. Este paquete de rocas ha estado sujeto a condiciones de metamorfismo progresivo cuyo grado aumenta hacia el NNE, de tal manera que los distintos

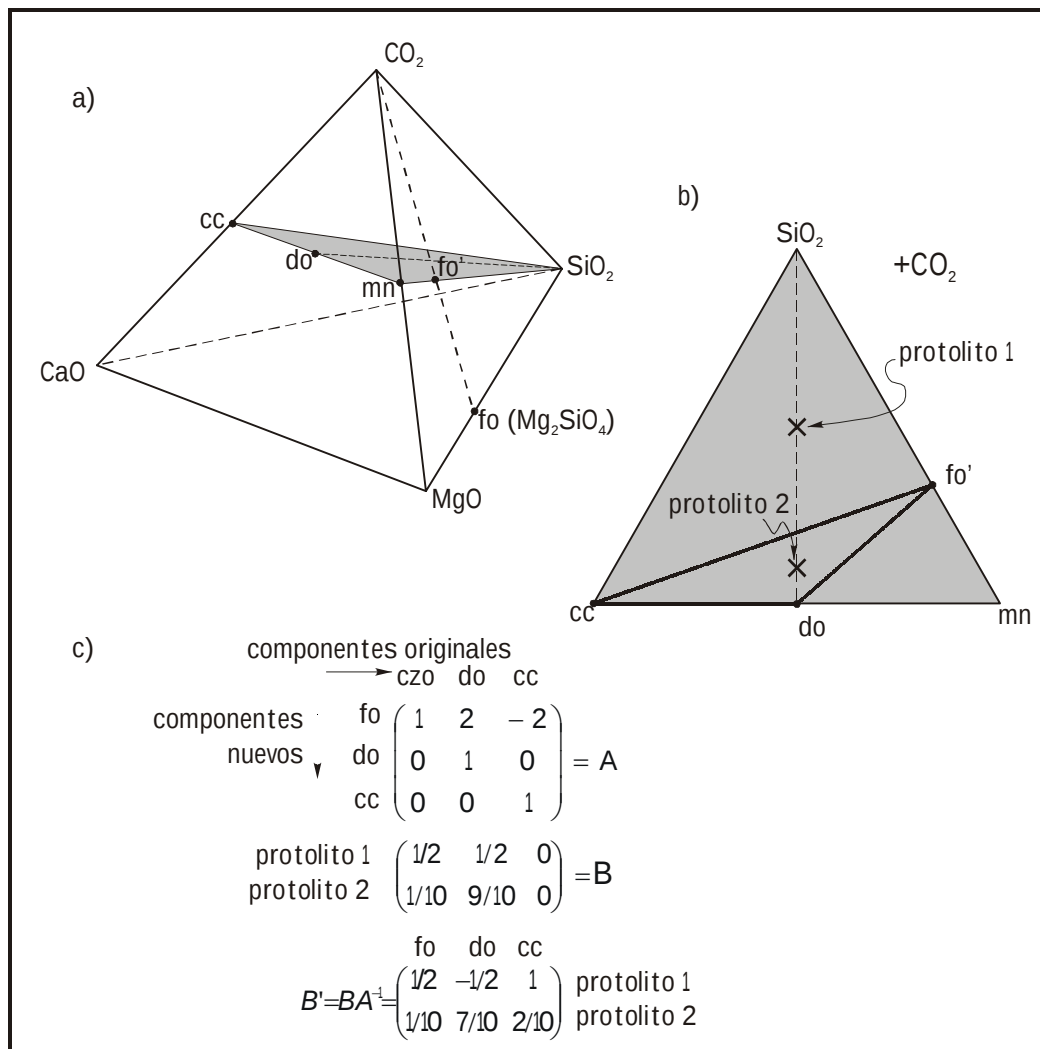


Figura 18. a) Tetraedro que muestra las relaciones entre los óxidos de carbono, silicio, calcio y magnesio así como la posición de los minerales forsterita (fo), calcita (cc), magnesita (mn) y dolomita (do). El triángulo SiO_2 -cc-mn está sombreado, y la proyección de la forsterita a través de CO_2 (fo') se ubica en él. b) El triángulo SiO_2 -cc-mn proyectado a través de CO_2 con la ubicación de distintas fases expresadas en fracciones molares y la composición de los protolitos hipotéticos. La composición del protolito 1 cae fuera del triángulo cc-fo'-do, lo cual significa que la composición química de la roca es imposible de representar con una combinación de esos minerales. c) Desarrollo matricial que nos permite evaluar si alguno de los protolitos es posible. Se procede como si se tratara de un cambio de vectores base, expresando los productos metamórficos como transformación de coordenadas. Nótese que el vector del protolito 1 tiene componentes negativos, mientras aquel del protolito 2 no.

protolitos han modificado su mineralogía, conforme el régimen termobárico estabiliza distintos minerales para expresar sus composiciones químicas globales. La misma figura muestra cómo hay algunas reacciones que afectan sólo una de las dos litologías (cuarzo + feldespato K + sillimanita $\Leftrightarrow$ cuarzo + sillimanita + granito), mientras que hay otras que afectan ambas (muscovita $\Leftrightarrow$ sillimanita + feldespato K). Las líneas de reacción representan las posiciones en el espacio P - T - X a lo largo de las cuales existió un equilibrio termodinámico y se denominan isógradas.

Las isógradas en el mapa representan la intersección de curvas de reacciones metamórficas en el espacio P - T con la topografía. El valor de P dependerá, básicamente, de la profundidad. La temperatura, T , sin embargo, puede ser localmente modificada por la inyección de un cuerpo intrusivo grande, por ejemplo. Esto significa que las isógradas son superficies cuya forma primaria puede ser caprichosa.

Los eventos metamórficos frecuentemente son acompañados por eventos de deformación, aunque la existencia de uno no implica la del otro. Los cambios en las formas geométricas son acomodados por flujo de materia, lo que en el estado sólido a nivel cristalino, se lleva a cabo por procesos de recrystalización dinámica. Esto significa que la deformación de cuerpos geológicos en el régimen metamórfico es acompañada y/o acomodada por reacciones metamórficas. Esto conduce al desarrollo de texturas planares (e.g. foliación) o lineales (e.g. lineación) cuya formación está íntimamente ligada a la (re)crystalización de minerales, así como a la cinemática de la deformación (Tolson, 1996). Claramente, los minerales formados durante los eventos de deformación, registrarán las condiciones de P y T vigentes durante su (re)crystalización. Esto es afortunado porque las zonas de cizalla subsecuentes que afec-

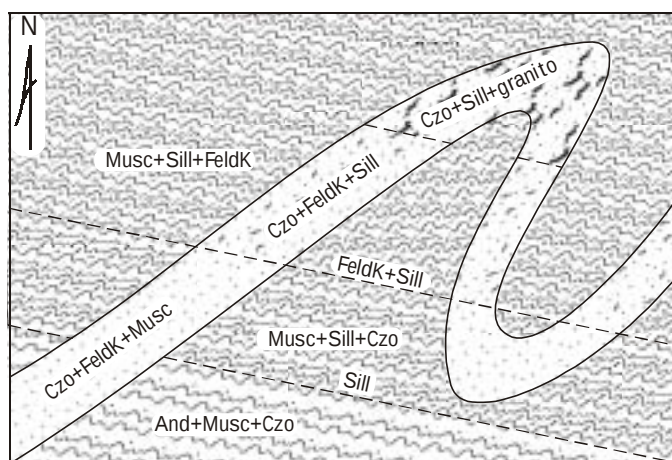


Figura 19. Mapa geológico esquemático que muestra relaciones geométricas entre distintas litologías. Se puede observar la presencia de un pliegue buzante hacia el NE, así como la presencia de contactos entre paquetes rocosos de distintas mineralogías orientados WNW-ESE fuertemente inclinados hacia el SSW. A estos contactos se les denomina isógradas, ya que son líneas que unen puntos de igual grado metamórfico. Los nombres de los minerales de nueva formación se encuentran del lado de alto grado de la isógrada.

ten rocas de mayor grado metamórfico, preservarán en sus paragénesis minerales el registro de las condiciones P - T vigentes durante la deformación.

CONCLUSIONES

El geólogo, por la naturaleza de sus intereses, se caracteriza por ser una persona capaz de integrar, aspectos físicos, químicos, geométricos y temporales de algún paquete de rocas para lograr una interpretación coherente de su génesis. La comprensión del espacio composicional y de sus relaciones con la fisicoquímica y la petrología es una herramienta sumamente poderosa para descifrar la evolución de las rocas cristalinas.

La capacidad de manipulación del espacio composicional con las reglas del álgebra lineal, hace posible la calibración de herramientas tan importantes como los geotermobarómetros y los geocronómetros, lo que permite una mejor cuantificación de los procesos geológicos. La universalidad de las leyes termodinámicas, y la posibilidad de aplicarlas con rigor, nos permite dar el salto de lo meramente descriptivo a lo rigurosamente cuantitativo en las Ciencias Geológicas.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Gabriela Solís Pichardo y a Enrique González Torres las correcciones que hicieron a una versión anterior del manuscrito. Los arbitrajes de Luis Delgado Argote y Bodo Weber contribuyeron a mejorar el manuscrito. Gracias también a los varios grupos de alumnos que me han ayudado a entender algunos puntos básicos de lo que aquí presento.

REFERENCIAS

- Best, M. 1982. *Igneous and Metamorphic Petrology*. Freeman, New York, 630 pp.
- Ehlers, E.G., 1987. *The Interpretation of Geological Phase Diagrams*. Dover, New York, 280 pp.
- Philpotts, A.R., 1990. *Principles of Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 498 pp.
- Spear, F.S., 1993. *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. *Mineralogical Society of America Monographs*, Vol. 1, 799 pp.
- Spear, F.S., Rumble III, D and Ferry, J.M., 1982. Linear algebraic manipulation of N -dimensional composition space. In: Ferry, J.M. (Ed.) "Characterization of metamorphism through mineral equilibria", *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, Vol. 10, p. 53-104.
- Thompson, J.B., Jr., 1982a. Composition Space: An algebraic and geometrical approach. In: Ferry, J.M. (Ed.) "Characterization of metamorphism through mineral equilibria", *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, Vol. 10, p. 1-31.
- Thompson, J.B., Jr., 1982b. Reaction Space: An algebraic and geometrical approach. In: Ferry, J.M. (Ed.) "Characterization of metamorphism through mineral equilibria", *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, Vol. 10, p. 33-51.
- Tolson, G., 1996. Un catálogo de indicadores cinemáticos en rocas cizalladas. *GEOS*, v. 16, No. 1, p. 9-14.
- Zoltai, T. and Stout, J., 1986. *Introductory Mineralogy*. Burgess, Minneapolis, 590 pp.

Tabla de nomenclatura matemática

Variable	Significado
c	Número de componentes químicos en un sistema
E	Energía interna
f	Grados de libertad de un sistema
F	Energía de Helmholtz
ϕ	Número de fases en un sistema
$\tilde{G}$	Energía libre de Gibbs molar
H	Entalpía
μ	Potencial químico
n	Número de moles
n_i	Número de moles del componente i
N	Número de átomos
N_i	Número de átomos en el componente i .
p	Presión
q	Calor
q_p	Calor a presión constante
S	Entropía
$\tilde{S}$	Entropía molar
T	Temperatura
$\tilde{V}$	Volumen molar
X_i	Fracción molar del componente i .
X_i^α	Fracción molar del componente i en la fase α .
Y_i^α	Fracción atómica del componente i en la fase α .