

Mineralogía I de Grado en Geología. Prácticas.

9. Diagramas de Fase.

Rubén Piña García. Nuria Sánchez-Pastor. Lurdes Fernández Díaz.

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense.
c/ José Antonio Nováis nº 2. 28040-Madrid.

rpinagar@geo.ucm.es nsanchez@geo.ucm.es lfdez@geo.ucm.es

Resumen: Los diagramas de fase constituyen una representación gráfica del equilibrio mineral en los cuales se indica qué fases minerales están en equilibrio bajo unas determinadas condiciones de temperatura, presión y composición del sistema. Los diagramas de fase más utilizados en geología son aquellos de uno y dos componentes. Los diagramas de fase de un componente reflejan la estabilidad presión/temperatura de los polimorfos de una determinada composición, como por ejemplo, los polimorfos del grupo de la sílice, SiO_2 , o de los nesosilicatos aluminicos Al_2SiO_5 (andalucita, sillimanita y distena). Por su parte, los diagramas de fase de dos componentes representan el campo de estabilidad de las fases en función de la temperatura y la composición definida entre dos componentes extremos. Estos diagramas de fase proporcionan información valiosa respecto a la cristalización de soluciones sólidas y la aparición de fenómenos de exsolución o desmezcla. En esta práctica, se estudiarán los diagramas de fase más comúnmente usados en Mineralogía con el objetivo de que el alumno adquiera los conocimientos y habilidades necesarios para su correcto uso e interpretación.

Palabras clave: Diagramas de fase. Punto eutéctico. Punto peritético. Solidus. Liquidus. Solución sólida.

INTRODUCCIÓN

Un mineral puede formarse por 4 mecanismos principales: a) precipitación a partir de un fluido (como, por ejemplo, procesos hidrotermales, diagénesis, evaporación, meteorización), b) cristalización a partir de un líquido o fundido magmático (procesos magmáticos), c) reacciones sólido-sólido (implica la reacción de un mineral con otro para formar uno o más minerales nuevos), y d) sublimación a partir de una fase vapor (mecanismo mucho menos frecuente, como por ejemplo, la precipitación de una fase mineral en huecos de una roca volcánica a partir de una fase vapor por descenso brusco de la presión). Cada uno de estos mecanismos de formación mineral está fuertemente influenciado por la temperatura, la presión y la composición química del sistema, factores todos ellos que determinan si tiene lugar la formación de un mineral y qué fases minerales son estables. En definitiva, estos factores condicionan la estabilidad o equilibrio mineral. Un [diagrama de fase](#) es una representación gráfica del equilibrio químico o, en

nuestro caso, del equilibrio mineral. Ya que el equilibrio mineral depende de la temperatura, la presión y la composición química del sistema, los diagramas de fase emplean estas variables y nos informan sobre qué fases están en equilibrio bajo determinadas condiciones de presión, temperatura y composición.

En esta práctica vamos a estudiar los diagramas de fase de estabilidad mineral de 1 y 2 componentes más comunes en Mineralogía.

DIAGRAMAS DE FASE DE UN COMPONENTE

Se trata de un diagrama en el que se definen las condiciones de estabilidad presión/temperatura de los polimorfos de un determinado compuesto. En este ejemplo se ha representado el grupo de la sílice (Fig. 1).

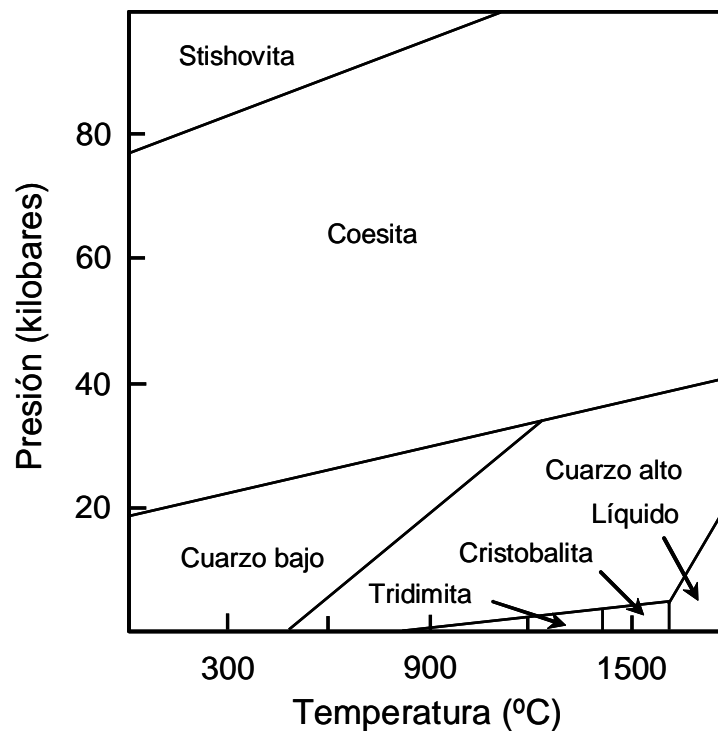


Figura 1. Diagrama de fase de un componente (SiO₂) mostrando la estabilidad de los diferentes polimorfos del grupo de la sílice en función de la presión y temperatura.

En función de las condiciones presión-temperatura será estable un determinado polimorfo, produciéndose diferentes transformaciones polimórficas en función de la trayectoria PT de la roca. Así por ejemplo, a altas presiones los polimorfos estables son coesita y stishovita, mientras que a altas temperaturas y muy bajas presiones (ambiente volcánico), las fases estables son cristobalita y tridimita. Por su parte, el cuarzo de baja temperatura es el polimorfo del grupo de la sílice estable en las condiciones PT más comunes, siendo por lo tanto la fase sólida SiO₂ más común en ambientes geológicos.

DIAGRAMAS DE FASE DE DOS COMPONENTES

Se trata de diagramas en los que se suele representar la composición del sistema entre dos componentes en el eje de abscisas y la temperatura en ordenadas. Por lo tanto, en este caso la presión se considera constante. Son diagramas muy útiles para mostrar:

- Ausencia de solución sólida entre dos componentes.
- Solución sólida limitada o completa entre dos componentes.
- Procesos de exsolución mineral, asociados o no a procesos de ordenamiento catiónico.

Ausencia de solución sólida entre dos componentes

La figura 2 muestra el patrón de cristalización de dos componentes (A y B) que cristalizan en forma de compuestos puros de A, compuestos puros de B y líquidos con composiciones que varían entre A y B, sin que exista solución sólida posible entre ambos componentes. Observa que las composiciones representadas en la base del diagrama se pueden expresar como porcentaje de A o B. La temperatura se representa en el eje de ordenadas, considerándose el sistema a presión constante. Las curvas que separan los campos en los que el equilibrio viene definido por la coexistencia de un sólido, A o B, y el campo en el que el equilibrio está definido sólo por la fase líquida se denominan **curvas liquidus**, mientras que la línea horizontal que separa estos campos del campo en el que el equilibrio está definido por la coexistencia de dos sólidos, A+B, se denomina **curva solidus**. La curva liquidus define la temperatura a la cual se inicia la cristalización a partir de un líquido de composición definida. De tal forma que por encima de esta curva todo es líquido. La curva solidus indica la temperatura a la cual cristaliza el último sólido o, dicho de otra manera, representa la temperatura por debajo de la cual todo es sólido. Entre las curvas liquidus y solidus coexisten tanto fases sólidas como líquidas.

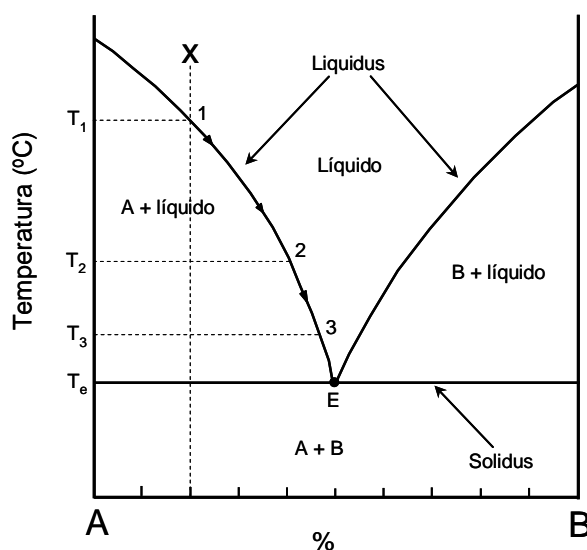


Figura 2. Diagrama de fase de dos componentes (A y B) mostrando la cristalización de dos sustancias puras sin solución sólida entre ambas.

Si partimos de una fase líquida con una composición X (Fig. 2), al descender la temperatura, el primer mineral se formará a una temperatura T_1 (temperatura a la cual la trayectoria de enfriamiento del líquido intersecta la curva liquidus). A esa temperatura, comenzarán a cristalizar sólidos de composición pura A. A medida que disminuye la temperatura el mineral de composición A crecerá, representado esta fase sólida progresivamente un mayor porcentaje de las fases presentes en el sistema (sólido A + líquido). La cristalización de la fase sólida necesariamente conduce a un empobrecimiento del líquido en el componente A y, en consecuencia, en un enriquecimiento relativo en el componente B, pues cada vez se están extrayendo más componentes A del líquido para pasar a formar parte del sólido. Observa en la figura 2 que el crecimiento de la fase sólida de composición A progresará hasta que el sistema alcance la temperatura T_e . En ese punto, el líquido es mucho más rico en componente B que a la temperatura de inicio de la cristalización T_1 . Cuando el sistema alcanza la temperatura T_e , cristalizan cristales de composición pura A y cristales de composición pura B, coexistiendo ambas fases sólidas con un líquido. Esta temperatura se denomina temperatura eutéctica. El punto se denomina **punto eutéctico (E)** y define la composición del líquido que está en equilibrio simultáneamente con dos sólidos, uno de composición A y otro de composición B. A cualquier temperatura por debajo de la temperatura eutéctica, la existencia de la fase líquida es imposible, entrándose en el campo situado por debajo de la curva de sólidos, en el que el equilibrio está definido por la coexistencia de las fases sólidas de composición A y B. La proporción en la que estas dos fases se vayan a encontrar presentes en el sistema será la que corresponda a la proporción de los componentes A y B en el líquido original (punto X).

En el diagrama de fase de la figura 3 se muestra un punto denominado **peritético (P)**. Este punto representa la composición de un líquido que se encuentra simultáneamente en equilibrio con un sólido de composición A y un sólido de composición C. La temperatura a la cual se define este equilibrio se conoce como temperatura peritética (T_p). A temperaturas inmediatamente por encima de la peritética, el equilibrio viene definido por la coexistencia de un líquido, cuya composición varía con la temperatura, y un sólido de composición A. A temperaturas inmediatamente por debajo de la peritética, el equilibrio está definido por la coexistencia de un líquido y un sólido de composición C. A la temperatura peritética, el sólido de composición A reacciona con el líquido de composición P para formar un sólido de composición C. Considerando la figura 3 y partiendo de un fundido de composición X, durante el enfriamiento se iniciará la formación de una fase sólida, de composición A, cuando se alcance la temperatura T_1 . Un progresivo descenso de la temperatura conducirá a una evolución de la composición del fundido, que se desplazará a lo largo de la curva liquidus, con enriquecimiento en el componente B al avanzar el proceso. Cuando se alcanza la temperatura peritética, el fundido, cuya composición ha evolucionado hasta la definida por el punto peritético (P), reacciona con la fase sólida A, previamente cristalizada, para formar una nueva fase sólida de composición C. Esta nueva fase seguirá cristalizando hasta que, o bien el líquido se consuma, o bien la fase sólida A desaparezca.

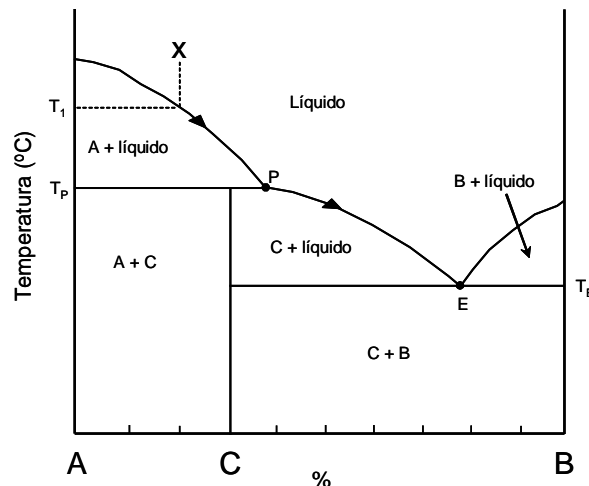


Figura 3. Diagrama de fase de dos componentes (A y B) mostrando la cristalización de dos sustancias puras sin solución sólida entre ambas y con punto peritéctico

Solución sólida entre dos miembros extremos

Estos diagramas de fase reflejan la cristalización de una solución sólida entre dos composiciones extremas A y B expresadas en la base del diagrama como tanto por ciento (Fig. 4). Al igual que los diagramas anteriores, estos diagramas determinan la evolución del sistema en función de la temperatura a presión constante. Presentan tanto curva liquidus como solidus. Recordemos que la curva liquidus representa la temperatura a partir de la cual comienza a cristalizar el primer sólido o funde el último sólido, mientras que la curva solidus indica la temperatura en la que todo el líquido pasa a ser sólido o comienza a fundir el primer sólido. Por tanto, por encima de la curva liquidus el equilibrio viene definido por la fase líquida, mientras que por debajo de la curva solidus está definido por una fase sólida. La temperatura de fusión de las sustancias puras A y B corresponde a las definidas por los puntos de tangencia entre las curvas de liquidus y solidus, T_A y T_B , respectivamente (Fig. 4). Este diagrama también nos aporta información sobre la temperatura a la que se iniciará la fusión de cualquier sólido de composición intermedia A-B y de la temperatura a la que culminará.

Si partimos de un fundido de composición X, es decir $A_{40}B_{60}$, al descender la temperatura se alcanza la curva liquidus a la temperatura T_1 . A esa temperatura comienza a cristalizar un sólido cuya composición viene definida por la intersección entre la línea horizontal correspondiente a T_1 y la curva solidus, quedando el equilibrio dado por la coexistencia de un sólido de composición aproximadamente A_8B_{92} y un fundido de composición X. Un progresivo descenso de la temperatura determina la reacción entre las fases sólida y líquida, cuya composición evoluciona. De este modo, a medida que disminuye la temperatura tanto sólido como fundido se irán enriqueciendo en el componente A. Así por ejemplo, a la temperatura T_2 se formará un sólido con una composición $A_{13}B_{87}$, que va a coexistir con un líquido con una composición $A_{57}B_{43}$. Fases sólida cada vez más ricas en el componente A continuarán cristalizando hasta que se alcance la curva solidus (temperatura T_3), momento en el cual cristalizará el último sólido

cuya composición será la del fundido original ($A_{40}B_{60}$). Por debajo de esta temperatura T_3 no se produce más cristalización ya que se ha consumido todo el líquido. La composición de la última gota de líquido tiene la composición más rica en componente A (aproximadamente, $A_{85}B_{15}$) desde que se inicia la cristalización.

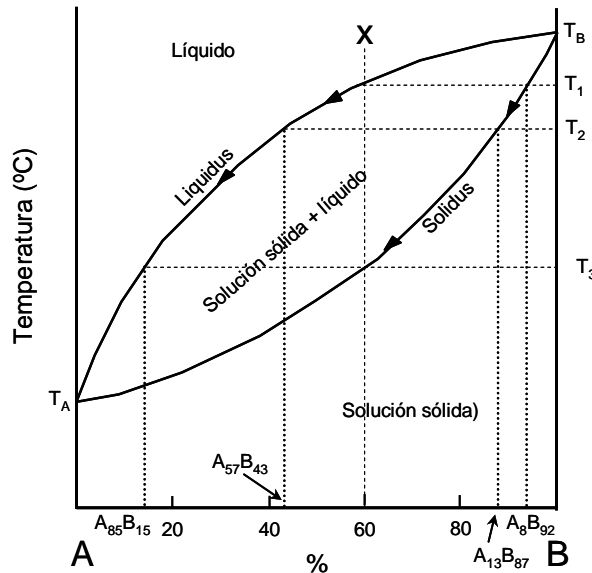


Figura 4. Diagrama de fase de solución sólida de dos componentes (A y B).

Procesos de exsolución mineral

En muchos casos, la solución sólida no es completa sino que se reduce de manera considerable con la temperatura, desarrollándose lo que se denomina **hueco de miscibilidad** (Fig. 5). En este hueco de miscibilidad no existe posibilidad de solución sólida completa, es decir, no se dan fases sólidas con determinadas composiciones intermedias entre dos componentes extremos A y B a esas temperaturas. Sin embargo, por encima de ese hueco de miscibilidad sí existe posibilidad de sólidos con esas composiciones intermedias. De esta forma, al descender la temperatura se produce lo que se denomina **exsolución o desmezcla**. La exsolución o desmezcla es un mecanismo mediante el cual un sólido con una composición intermedia A-B se separa o desmezcla en dos sólidos, uno muy rico en el componente A y otro muy enriquecido en B.

La curva solvus representa la temperatura por debajo de la cual la solución sólida deja de ser estable. Veamos un ejemplo. En la figura 5, la solución sólida con una composición X ($A_{40}B_{60}$) es estable hasta que la temperatura alcanza la curva solvus, es decir, a T_1 . A esa temperatura comenzará a producirse un proceso de desmezcla o exsolución en el cual una fase sólida rica en A con una composición de $A_{60}B_{40}$ se exsolventará de la fase sólida inicial. A medida que desciende la temperatura, la fase sólida inicial continuará expulsando (exsolviendo) fases sólidas cada vez más enriquecidas en componente A. Así a una temperatura T_2 , las fases sólidas que coexisten tendrán una composición $A_{88}B_{12}$ y $A_{12}B_{88}$. Observa que las dos fases sólidas cada vez serán más puras

en sus composiciones extremas formándose cada vez fases más diferenciadas desde un punto de vista composicional.

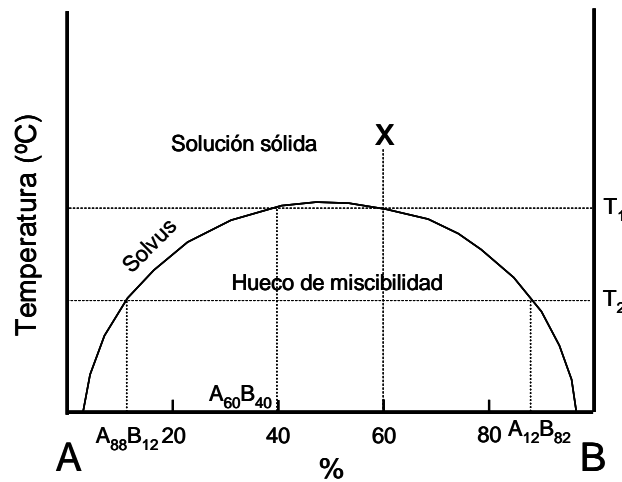


Figura 5. Diagrama de fase de solución sólida de dos componentes (A y B) con hueco de miscibilidad.

PRÁCTICA

Se proponen los siguientes ejercicios de diagramas de fase de casos reales de estabilidad mineral.

1. El siguiente diagrama (Fig. 6) P-T muestra el campo de estabilidad de los polimorfos Al_2SiO_5 . Responde a las siguientes preguntas: a) ¿Se trata de un diagrama de fase de uno o dos componentes?; b) ¿Qué polimorfo será estable en una roca que se encuentra a 0.1 GPa y 600°C?; c) Si esa misma roca sufre un aumento de presión sin que haya ninguna modificación en su temperatura, ¿qué polimorfo podrá formarse?; d) ¿A qué temperatura aproximada pueden coexistir los 3 polimorfos?

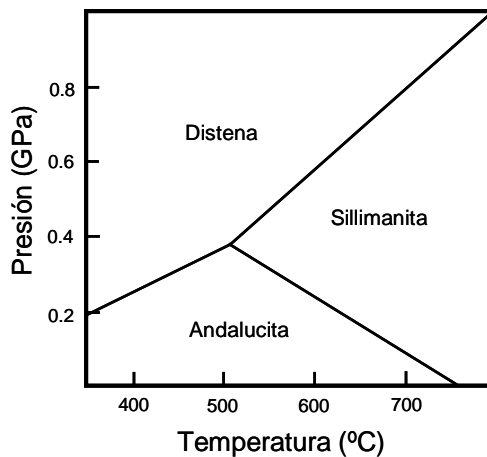


Figura 6.

Respuestas:

2. En el siguiente diagrama (Fig. 7) T-composición: a) Identifica las curvas liquidus y solidus; b) ¿A qué temperatura comienza a cristalizar un fundido de composición X?, c) ¿Qué composición tiene el primer sólido que se forma?, d) A 1700°C, ¿siguen cristalizando alguna fase sólida?, ¿cuál es la composición del líquido que coexiste con esa fase sólida?, e) ¿qué ocurre cuando el fundido o líquido alcanza el punto peritético (P)? ; f) ¿cómo sería la evolución de un líquido de composición Y al descender la temperatura hasta 1500°C?, ¿qué ocurriría en el punto eutéctico (E)?

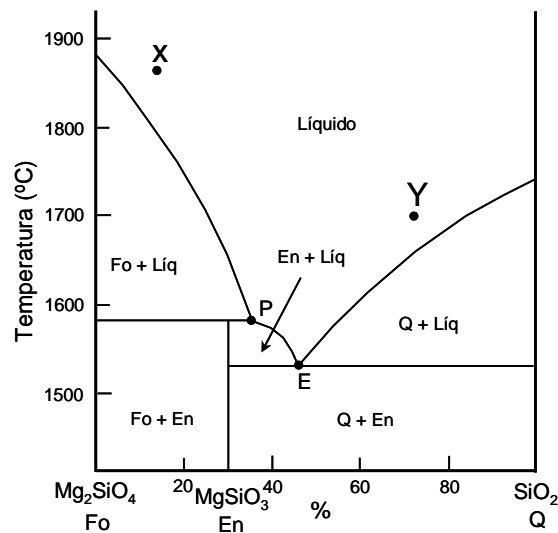


Figura 7.

Respuestas:

3. En el siguiente diagrama (Fig. 8) T-composición se muestra el campo de estabilidad de la solución sólida de las plagioclasas. Los miembros extremos de la solución sólida son anortita (An, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y albita (Ab, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). La composición se expresa como porcentaje del componente de anortita. Responde a las siguientes preguntas: a) Identifica las curvas liquidus y solidus; b) ¿A qué temperatura comienza a cristalizar el primer sólido?, c) ¿cuál será la composición de este primer sólido?; d) A 1400°C , ¿cuál será la composición de la solución sólida?, ¿coexistirá este sólido con algún líquido?, si es así, ¿cuál será la composición de ese líquido?; e) ¿a qué temperatura cristaliza el último sólido?, ¿cuál es la composición de este sólido? ; f) ¿cuál será la composición del líquido a 1200°C ?

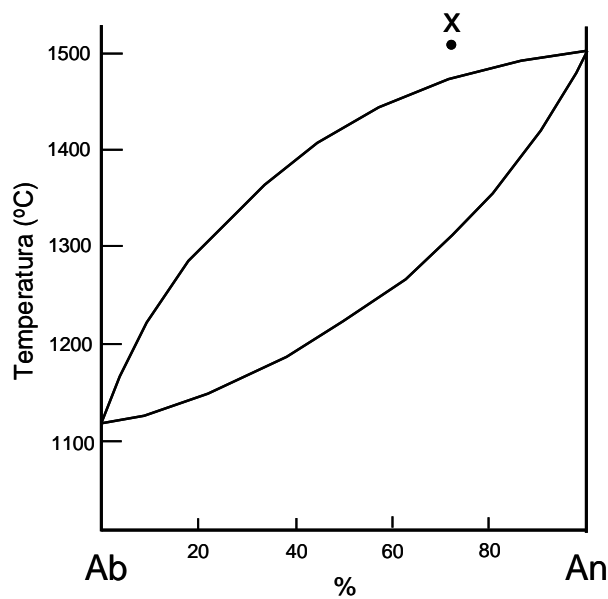


Figura 8.

Respuestas:

4. En el siguiente diagrama (Fig. 9) T-composición se muestra el hueco de miscibilidad existente entre el feldespato potásico (Ortosa, Or, KAlSi_3O_8) y el feldespato sódico (Albita, Ab, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Responde a las siguientes preguntas: a) ¿cuál es la composición del sólido que aparece en el punto X?; b) ¿a qué temperatura comienza a producirse el fenómeno de desmezcla o exsolución?; c) ¿qué ocurrirá por debajo de la curva de desmezcla?; d) a 500°C , ¿cuántas fases minerales diferentes hay?, ¿cuáles son sus composiciones?

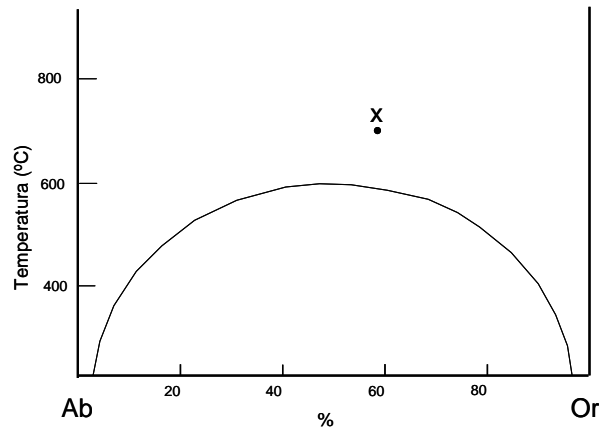


Figura 9.

Respuestas:

BIBLIOGRAFÍA DE CONSULTA

- Berry, L. G., Mason, B. y Dietrich, R. V. 1993. *Mineralogy*. W. H. Freeman & Co., San Francisco.
- Bloss, F. D. 1994. *Crystallography and Crystal Chemistry*. Mineralogical Soc America. Washington DC.
- Brown, G. C., Hawkestwoth, C. J. y Wilson, C. L. 1992. *Understanding the Earth, a new synthesis*. Cambridge University Press. Cambridge.

- Deer, W. A., Howie, R. A. y Zussmann, J. 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. (2nd edition). Longman, London.
- Ehlers, E. G. y Blatt, H. 1982. *Petrology. Igneous, sedimentary and metamorphic*. WH Freeman. San Francisco.
- Faure, G. 1997. *Principles and Applications of Geochemistry* (2nd Edition). Prentice Hall.
- Frye, K. 1993. *Mineral science: an introductory survey*. Macmillan Publ Co. New York.
- Gill, R. 1989. *Chemical Fundamentals of Geology*. Chapman & Hall. London.
- Jaffe, H. W. 1989. *Introduction to Crystal Chemistry*. Cambridge University Press. Cambridge.
- Klein, C. 1989. *Minerals and rocks: exercises in Crystallography, Mineralogy, and hand specimen petrology*. John Wiley & Sons. New York.
- Klein, C. y Hurlbut, C. S. 1997. *Manual de Mineralogía* (4ª edición). Reverté, Barcelona.
- Lima De Faria, J. 1994. *Structural Mineralogy: an introduction*. Kluwer. Dordrecht.
- Mason, A. y Moore, C. B. 1982. *Principles of geochemistry*. John Wiley & Sons.
- Navrotsky, A. 1994. *Physics and chemistry of Earth materials*. Cambridge University Press Cambridge.
- Putnis, A. 1992. *Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge University Press. Cambridge.
- Rousseau, J. J. 1998. *Basic Crystallography*. John Wiley & Son Ltd. White WM (1997) *Geochemistry*. On line course. Cornell University. New York.

Recibido: 16 enero 2012.

Aceptado: 10 diciembre 2014.