

Discusión sobre la estabilidad de la ferroactinolita: Experimentación vs. estimación

A discussion on the stability of ferroactinolite: Experimentation vs. estimation

J. Delgado (*), A. Soler (**) y D. Arcos (**)

(*) Departamento de Tecnología de la Construcción; E.T.S. Caminos, Canales y Puertos; Universidad de La Coruña

(**) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals; Universitat de Barcelona

ABSTRACT

Ferroactinolite is an important phase belonging to the Ca-Fe-Si-O-H system. Since late sixties, only one experimental work constraining its stability within the P-T-fO₂ volume is available. From this work, many authors have tried to retrieve the thermodynamic parameters of this mineral but the agreement among the different estimations is, in general, poor. We have compiled what we believe the most reliable volumetric data for ferroactinolite and we have calculated its high temperature heat capacity as well as its 3rd Law entropy from additivity constraints. Our data, coupled with experimental P-T brackets and the thermodynamic parameters of magnetite, quartz and fayalite, could allow us to estimate the standard Gibbs free energy of this mineral at the reference temperature and pressure. Unfortunately, there is no agreement between the constrained experimental brackets and our theoretical calculations so the estimated Gibbs free energy value is not satisfactorily constrained. The available experiments appear to be highly inaccurate due probably to the bad crystallochemical characterization of reactants and run products and, therefore, it would be highly desirable to perform new and better constrained experiments in order to fully characterize this important field of the Ca-Fe-Si-O-H system and its geological implications.

Key Words: ferroactinolite, thermodynamics, estimation

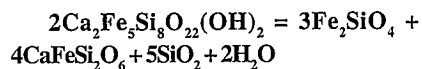
Geogaceta, 20 (7) (1996), 1520-1523

ISSN: 0213683X

Introducción.

La ferroactinolita es un anfíbol cálcico-férrico cuya fórmula unidad es Ca₂Fe₅²⁺Si₈O₂₂(OH)₂. Su estabilidad térmica máxima es menor a la de su homóloga cálcico-magnésica, la tremolita (Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂). Su campo de estabilidad está, aparentemente, próximo a la transición entre la zona superior de la facies metamórfica de los Esquistos Verdes y la de la Anfíbolita y también es un mineral relativamente frecuente en skarns. Las composiciones ferroactinolíticas puras son más bien raras en la Naturaleza debido al hecho de que la mayor parte de las rocas más comunes incorporan cantidades significativas de elementos diferentes a los del sistema Ca-Fe-Si-O-H. Su desviación respecto de la estequiometría ideal, a menudo implica diferentes grados de miscibilidad entre Fe²⁺, Ca y Si, por un lado y Mn, Mg, Al y Fe³⁺ por otro, en las correspondientes posiciones tetraédricas y octaédricas, todo ello acompañado de la sustitución de los grupos OH⁻ por F⁻, Cl⁻ o por O²⁻, así como el relleno parcial de los huecos A por parte de cationes grandes (Na, K) que compensan el desequilibrio eléctrico global del resto de sustituciones.

La ferroactinolita es una importante fase mineral del sistema Ca-Fe-Si-O-H y la caracterización de su estabilidad es de gran interés si se pretende establecer la topología del extremo de baja temperatura de este sistema. Los trabajos experimentales que tratan sobre este mineral se reducen a los de Ernst (1966) y Hellner y Shurmann (1966). El primero estudió la reacción de deshidratación



bajo diversas condiciones de presión de fluidos (P_F), temperatura (T), y fugacidad de oxígeno (fO₂), concluyendo que sobre los tampones de fO₂ hierro-magnetita (IM) y hierro-wüstita (IW), la ferroactinolita era estable hasta temperaturas inferiores a 543 °C, a P_F del orden de 3 kbar mientras que para fO₂ equivalentes a las del tampón níquel-bunsenita (NNO) este mineral ya no era estable. Hellner y Shurmann (1966), por otro lado, estudiaron la estabilidad térmica máxima de una serie de anfíboles actinolíticos [Ca₂(Fe²⁺,Mg)₅Si₈O₂₂(OH)₂]. Sin embargo, en sus experimentos no establecieron de una

manera precisa ni la composición de los materiales utilizados ni tamponaron la fijaron el valor de la fO₂ correspondiente.

Selección de los datos termodinámicos

Los diferentes datos termodinámicos utilizados en este trabajo para fases diferentes a la ferroactinolita así como sus correspondientes fuentes se encuentran recogidos en la Tabla 1. Estos datos han sido seleccionados de acuerdo con su fiabilidad, la cual a su vez ha sido inferida a partir de a compatibilidad simultánea en una serie de trabajos experimentales independientes (Anovitz y Essene, 1987; Haselton *et al.*, 1987; Hemingway, 1987; Hemingway, 1990; Krupka *et al.*, 1985; Moecher *et al.*, 1988; Moecher y Chou, 1990). Para la ferroactinolita, la estimación se ha hecho tal y como se explica a continuación. Su volumen molar puede ser obtenido de Ernst (1966, 1968). No obstante, existen algunos errores en la recopilación presentada por Ernst (1968) y hemos preferido los datos de los anfíboles sintéticos de Ernst (1966) que fueron, además, los utilizados en sus experimentos. Puesto que la composición de la ferroactinolita experimental correspondía,

	S_{298}°	Ref	a	b	c	d	Rango	Ref	ΔG_{298}°	Ref
Níquel (Ni)	29.87	(2)	7.276	-8.796	-6.194	-18.069	298-1726-K	(2)	-	-
Oxígeno (O ₂)	205.15	(2)	49.511	-1.073	-4.473	5.422	298-1800-K	(2)	-	-
Hematites	87.40	(3)	258.258	1.16.588	-39.292	19.476	298-950-K	(3)	-744.27	(3)
Magnetita	146.14	(2)	-3001.043	1624.250	591.291	-673.948	298-846-K	(3)	-1012.57	(3)
Bunsenita	37.99	(3)	148.227	21.684	-20.950	1.372	573-1800-K	(3)	-211.10	(3)
Cuarzo	41.46	(5)	97.920	-3.356	-7.745	-6.351	298-1400-K	(5)	-856.29	(5)
Forsterita	94.10	(6)	227.910	3.434	-17.430	-8.968	298-1800-K	(2)	-2133.00	(7)
Fayalita	152.13	(6)	58.015	71.155	20.576	-58.404	298-1400-K	(3)	-1377.10	(8)
Diópsido	142.70	(15)	303.798	3.182	-17.788	-31.390	298-1600-K	(15)	-3025.00	(7)
Hedenbergita	173.59	(16)	310.459	12.570	-20.399	-18.460	298-1600-K	(17)	-2676.60	(10)
Wollastonita	81.69	(15)	163.657	-1.343	-11.685	-8.367	298-1400-K	(15)	-1549.00	(7)
Tremolita	548.90	(2)	160.523	-501.582	129.254	-359.826	298-1000-K	(15)	-11578.55	(2)
Ferroactinolita	702.10	(12)	193.827	548.524	116.199	-295.178	298-1000-K	(12)	-9824.13	(12)

$C_p(T) = a + 10^{-3}bT + 10^3cT^{-1} + 10^6dT^{-2}$

	V_{298}°	Ref	e	f	Ref	g	h	Ref
Níquel (Ni)	0.659	(2)	4.165	14.341	(18)	-6.194	-18.069	(19)
Oxígeno (O ₂)	-	-	-	-	-	-	-	-
Hematites	3.028	(1)	2.188	-17.804	(35)	0.642	-7.947	(1)
Magnetita	4.452	(2)	0.466	17.161	(20)	0.553	1.012	(1)
Bunsenita	1.097	(2)	0.876	3.757	(34)	0.600	-1.000	(21)
Cuarzo	2.269	(2)	8.722	-41.552	(18)	2.706	-24.000	(19)
Forsterita	4.379	(2)	3.004	-8.052	(21)	-0.770	0.000	(19)
Fayalita	4.615	(10)	0.864	1.606	(33)	0.767	-0.979	(1)
Diópsido	6.611	(27)	3.474	-0.853	(28)	0.891	-2.212	(27)
Hedenbergita	6.785	(28)	2.335	5.258	(28)	2.039	-26.112	(28)
Wollastonita	3.979	(1)	3.585	-11.074	(1)	1.465	-9.819	(29)
Tremolita	27.273	(30)	3.079	0.614	(31)	1.472	-8.510	(30)
Ferroactinolita	27.650	(32)	3.079	0.614	(31)	1.472	-8.510	(30)

% expansión = $10^{-3}e(T-293) + 10^{-6}f(T-293)^2$

% compresión = $gP + hP^2$

(1) Robinson et al. (1982); (2) Robie et al. (1979); (3) Hemingway (1990); (5) Hemingway (1987); (6) Robie et al. (1982); (10) Moecher and Chou, (1990); (12) Este trabajo; (15) Krupka et al. (1985); (16) Bennington et al. (1984); (17) Haselton et al. (1987); (18) Skinner (1966); (19) Birch (1966); (20) Taylor (1985a); (21) Hazen et al. (1977); (27) Levien and Prewitt (1981); (28) Cameron et al. (1973); (29) Vaidya et al. (1973); (30) Comodi et al. (1991); (31) Sueno et al. (1973); (32) Ernst (1966); (33) Taylor (1985b); (34) Taylor (1984a); (35) Taylor (1984b)

aparentemente, a la de la fase teórica no hemos efectuado correcciones de acuerdo a la 'Ley' de Vegard. Los factores de compresibilidad y expansión térmica, pese a que en el rango de bajas temperaturas tienden a cancelarse mutuamente y podrían ser desestimados, hemos preferido incorporarlos para poder realizar cálculos razonablemente precisos a presiones y temperaturas altas. En la actualidad, no existen estudios respecto de la variación de los parámetros de celda de la ferroactinolita en función de P y T. Por ello, hemos utilizado los correspondientes de la tremolita por ser el mineral isoestructural más próximo a la ferroactinolita. No existen datos respecto de la capacidad calorífica de la ferroactinolita ni a altas ni a bajas temperaturas. Sin embargo, a partir de las consideraciones establecidas por las reglas de aditividad (Helgeson et al., 1978) es posible aproximar un valor tanto para su entropía como para su capacidad calorífica, esta última en la forma de un polinomio función de T. En la estimación hemos utilizado los datos necesarios de la tremolita, hedenbergita y diópsido. Los resultados se recogen en la Tabla 1. La energía libre de formación de cualquier mineral es posible calcularla siempre y cuando sea conocido un punto de equilibrio de una reacción en la que dicho mineral participe (un paréntesis experimental, por ejem-

plo) y que los datos termodinámicos del resto de fases participantes en la misma sean también conocidos. En nuestro caso, los experimentos de Ernst (1966) nos proporcionan el punto de equilibrio y por tanto, sólo ha de ser resuelta la ecuación de Gibbs-Duhem, dejando como incógnita ΔG_{298}° de la ferroactinolita. Los datos correspondientes a la fugacidad del agua fueron tomados de Burham et al. (1969) y el resultado puede verse en la Tabla 2.

Discusión de los resultados.

En la figura 1 se recoge el resultado de los cálculos realizados con los datos termodinámicos discutidos en la sección previa. Es bastante obvio el mal ajuste entre los cálculos teóricos y el estudio experimental. Existen dos potenciales explicaciones para justificar la diferencia: los datos termodinámicos utilizados en la estimación son inadecuados o los paréntesis experimentales están mal caracterizados. Los datos correspondientes de los minerales hedenbergita, fayalita, cuarzo y los del agua han sido contrastados, tal y como dijimos con anterioridad, mediante un estudio sobre su mutua compatibilidad de acuerdo a una serie de experimentos y mediciones independientes por lo que los consideramos de una buena fiabilidad. Los datos de la ferroactinolita, aun-

que cuestionables al ser una estimación, han sido elaborados siguiendo un método que se ha comprobado satisfactorio sobre otros minerales (Helgeson et al., 1978). Por tanto, parece razonable suponer que, de existir alguna incongruencia, esta ha de hallarse en el trabajo experimental de Ernst (1966). Este autor realizó una más bien pobre caracterización de los reactantes y productos de reacción, empleando solo difracción de rayos-X y medidas de los índices de refracción. Es posible, pues, que lo que Ernst supuso eran minerales con una estequiometría ideal en realidad mostrasen algún tipo de desviación respecto de la misma, lo cual potencialmente puede haber afectado no solo a la ferroactinolita sino también a la hedenbergita. Además, estudios recientes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM y TEM) han mostrado que los anfíboles sintéticos suelen mostrar defectos de apilamiento en sus cadenas (Graham et al., 1989) lo cual introduce incertidumbres tanto en la entropía como en la entalpía de la sustancia y, en mucha menor medida, en su volumen molar. Consecuentemente, estos potenciales efectos deben ser contemplados para intentar modificar la forma y pendiente de Clapeyron de la curva de equilibrio. Con los datos disponibles en este momento, es imposible evaluar el efecto de dichas consideraciones sobre los paréntesis experimentales a menos que se realice una inspección tanto de los reactantes como de los productos de la reacción. La corrección de la actividad de la hedenbergita sería posible utilizando los datos experimentales de Lindsley y Munoz (1969). Sin embargo, la temperatura mínima utilizada en sus experimentos (que, por otro lado, se realizaron en una sola dirección) fue 600 °C y la extrapolación hacia temperaturas inferiores no está justificada dada la falta de control sobre la forma del solvus entre hedenbergita y ferrosilita, a las temperaturas de nuestro interés. Por otro lado, la comparación de los paréntesis experimentales de la ferroactinolita e ilvaíta, una fase mineral que pertenece al mismo sistema químico y a la que se encuentra asociada a menudo, depara una nueva sorpresa: El equilibrio que determina la deshidratación de la ilvaíta, de acuerdo a nuestros cálculos (Delgado, 1993) y a los experimentos de Gustaffson (1974) y Ghazi-Bayat et al., (1987), es coincidente con los paréntesis experimentales de Ernst (1966) para la deshidratación de la ferroactinolita (Fig. 1). La estabilidad de la ilvaíta fue realizada sin el cebado de este mineral para inducir su crecimiento por lo que parece ser una fase bastante estable y fácilmente cristizable en el particular entorno P-T- fO_2 de nuestro interés. Es bastante sorprendente, pues, que este mineral no se encontrara entre los productos de reacción de Ernst (1966).

Comparación con otras estimaciones.

Dado el interés de este mineral al considerar diversas situaciones de interés petrológico, han existido diferentes estimaciones de sus parámetros termodinámicos. Dichas estimaciones se han recogido en la Tabla 2. La mayor parte de ellas comparten la única fuente experimental disponible (Ernst, 1966) y, en esa medida, están limitadas por lo comentado en párrafos anteriores. Holland y Powell (1990) dan, en su base de datos, los parámetros termodinámicos de este mineral, basándose en reacciones de intercambio observadas entre 2 o más anfíboles naturales de localidades de las que existe un buen control de los parámetros P-T-x. Los cálculos realizados usando los datos de Holland y Powell (1990) han sido representados en la figura 2 y pueden ser comparados con nuestra estimación y los paréntesis de Ernst (1966). La temperatura de deshidratación de este mineral nos parece excesivamente alta, si tenemos en cuenta las observaciones naturales.

Conclusiones.

La determinación de datos termodinámicos para la ferroactinolita está seriamente menoscabada por los datos experimentales disponibles. Por tanto, los datos termodinámicos presentados en nuestro estudio deben considerarse como preliminares, a la espera de la realización de una nueva y mejor caracterización experimental de este mineral, todo ello con la ayuda de técnicas de TEM y HRTEM, así como de otras más convencionales (SEM-EDS, EMPA).

Agradecimientos.

Este estudio ha sido financiado a través de los proyectos GEO90-0507 y AMB93-0326 de la CICYT.

Referencias.

Anovitz, L.M. y Essene, E.J. (1987) *J. Geology* 95, 633-645
 Babuska, V.; Fiala, J.; Kumazawa, M. y Ohno, I. (1978) *Phys. Earth Plan. Int.* 16, 157-176
 Bennington, K.O.; Beyer, R.P. y Brown, R.R. (1984) *U.S. Bureau Mines Rept. Inv.* 8873
 Birch, F. (1966) *Geol. Soc. America Mem.* 97, 97-174
 Burham, C.W.; Holloway, J.R. y Davis, N.F. (1969) *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper* 132, 96 PP-
 Cameron, M.; Sueno, S.; Prewitt, C.T. y Papike, J.J. (1973) *Amer. Mineral.* 58,

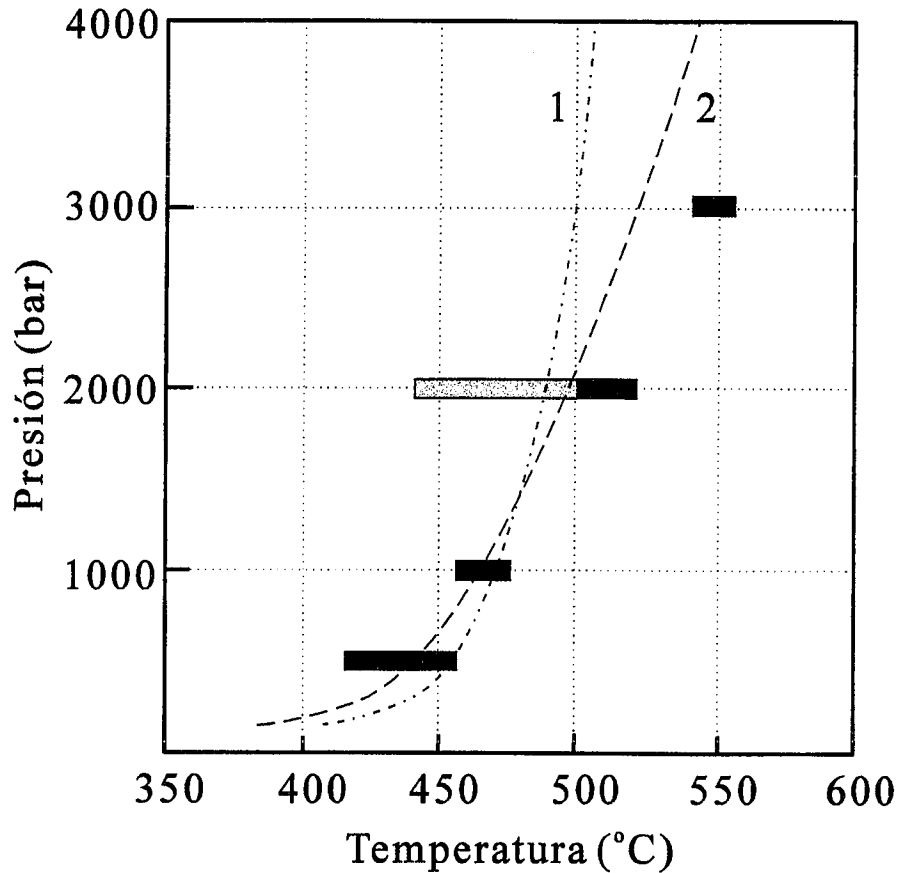


Fig. 1.- Maximum thermal stability curves for ferroactinolite and ilvaite compared with Ernst's (1966) experimental brackets. Curve 1 is calculated with the thermodynamic data from Table 1. Curve 2 represents ilvaite maximum stability.

Fig. 1.- Curvas de estabilidad térmica máximas para la ferroactinolita y la ilvaíta, comparadas con los experimentos de Ernst (1966). La curva 1 corresponde a los datos de la Tabla 1. La curva 2 representa la estabilidad máxima de la ilvaíta.

594-618
 Comodi, P.; Mellini, M.; Ungaretti, L. y Zanzani, P.F. (1991) *Eur. J. Miner.* 3, 485-499
 Delgado, J. (1993) Tesis doctoral, Univ. Barcelona, 418 pp.
 Ernst, W.G. (1966) *Amer. J. Sci.* 264, 37-65
 Ernst, W.G. (1968) *Amphiboles: Crystal chemistry, phase relations and occurrence*, Springer-Verlag, New York, 125 pp

Ghazi-Bayat, B.; Anthauer, G.; Shurmann, K. y Hellver, E. (1987) *Miner. & Petrol.* 37, 97-108
 Graham, C.M.; Maresch, W.V.; Welch, M.D. y Pawley, A.R. (1989) *Eur. J. Miner.* 1, 535-555
 Gustafsson, W.I. (1974) *J. Petrol.* 15, 455-496
 Haselton Jr., H.T.; Robie, R.A. y Hemingway, B.S. (1987) *Amer. Mineral.* 51,

	$\Delta G_{f,298}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{f,298}$ (kJ/mol)	S_{298} (J/molK)	V_{298} (J/bar)	Notas
Helgeson et al., 1978	-	-	684	28.28	(1)
Uchida, 1983	-9806.84	-10467.53	736	28.28	(2)
Johnson y Norton, 1984	-	-	687	28.28	(3)
Holland y Powell, 1990	-9857.04	-10527.10	705	28.28	(4)
Tornos, 1989	-9803.90	-10464.60	736	28.28	(5)
Tornos, 1989	-9829.59	-10504.63	687	28.28	(6)
Este trabajo	-9824.12	-10484.81	702	28.27	(7)

(1) Capacidad calorífica y entropía estimada por aditividad. Entalpía y energía libre no especificadas.
 (2) Entropía y entalpía de formación derivada del ajuste gráfico a los experimentos de Ernst (1966). Volumen molar de Helgeson et al. (1978). Capacidad calorífica por aditividad (tremolita, grunerita y antofilita).
 (3) Datos preliminares de los experimentos de Ernst (1966). Entalpía y energía libre no especificadas.
 (4) Datos a partir de reacciones de intercambio entre dos o más anfíboles de asociaciones naturales bien caracterizadas.
 (5) Energía libre calculada a partir de la entropía y la capacidad calorífica de Uchida (1983) y los experimentos de Ernst (1966).
 (6) *Idem.* (5) pero tomando la entropía y la capacidad calorífica de Johnson y Norton (1984).
 (7) Ver discusión en el texto.

- 2211-2217
- Hazen, R.M. y Prewitt, C.T. (1977) *Amer. Mineral.* 62, 309-315
- Helgeson, H.C.; Delany, J.M.; Nesbitt, H.W. y Bird, D.K. (1978) *Amer. Jour. Sci.* 278-A, 1-229
- Hellner, E. y Schurmann, K. (1966) *J. Geology* 74, 322-331
- Hemingway, B.S. (1987) *Amer. Mineral.* 72, 273-279
- Hemingway, B.S. (1990) *Amer. Mineral.* 75, 781-790
- Holland, T.J.B y Powell, R. (1990) *J. Metam. Geology* 8, 89-124
- Johnson, J.W. y Norton, D.N. (1985) *Econ. Geol.* 80, 1797-1823
- Krupka, K.M.; Hemingway, B.S.; Robie, R.A. y Kerrick, D.M. (1985) *Amer. Mineral.* 70, 261-271
- Leake, B.E. (1978) *Amer. Mineral.* 63, 1023-1052
- Levien, L. y Prewitt, C.T. (1981) *Amer. Mineral.* 66, 315-323
- Lindsay, D.H. y Munoz, J.L. (1969) *Amer. J. Sci.* 267-A, 295-324
- Moecher, D.P.; Essene, E.J. y Anovitz, L.M. (1988) *Contrib. Miner. Petrol.* 100, 92-106
- Moecher, D.P. y Chou, I.M. (1990) *Amer. Mineral.* 75, 1327-1341
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. y Fisher, J.R. (1979) *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1452, 456 pp.
- Robie, R.A.; Hemingway, B.S. y Takei, H. (1982) *Amer. Mineral.* 67, 470-482
- Robinson, P.; Spear, F.S.; Shumacher, J.C.; Laird, J.; Klein, C.; Evans, B.W. y Doolan, B.L. (1982) *Reviews in Mineralogy* 9b, 1-211
- Skinner, B.J. (1966) *Geol. Soc. America Mem.* 97, 75-96
- Sueno, S.; Cameron, M.; Papike, J.J. y Prewitt, C.T. (1973) *Amer. Mineral.* 58, 649-664
- Taylor, D. (1984a) *British Cer. Trans. Jour.* 83(2), 5-9
- Taylor, D. (1984b) *British Cer. Trans. Jour.* 83(2), 92-98
- Taylor, D. (1985a) *British Cer. Trans. Jour.* 84(5), 121-127
- Taylor, D. (1985b) *British Cer. Trans. Jour.* 84(5), 149-153
- Tornos, F. (1989) *Tesis Doctoral*, Univ. Complutense de Madrid, 487 pp.
- Uchida, E. (1983) *Canad. Mineral.* 21, 517-528
- Vaidya, S.N.; Bailey, S.; Pasternak, T. y Kennedy, G.C. (1973) *J. Geophys. Res.* 78, 6893-6898
- Leake, B.E. (1978) *Amer. Mineral.* 63, 1023-1052
- Levien, L. y Prewitt, C.T. (1981) *Amer. Mineral.* 66, 315-323
- Lindsay, D.H. y Munoz, J.L. (1969) *Amer. J. Sci.* 267-A, 295-324
- Moecher, D.P.; Essene, E.J. y Anovitz, L.M. (1988) *Contrib. Miner. Petrol.* 100, 92-106
- Moecher, D.P. y Chou, I.M. (1990) *Amer. Mineral.* 75, 1327-1341
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. y Fisher, J.R. (1979) *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1452, 456 pp.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. y Fisher, J.R. (1979) *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1452, 456 pp.
- Robie, R.A.; Hemingway, B.S. y Takei, H. (1982) *Amer. Mineral.* 67, 470-482
- Robinson, P.; Spear, F.S.; Shumacher, J.C.; Laird, J.; Klein, C.; Evans, B.W. y Doolan, B.L. (1982) *Reviews in Mineralogy* 9b, 1-211
- Skinner, B.J. (1966) *Geol. Soc. America Mem.* 97, 75-96
- Sueno, S.; Cameron, M.; Papike, J.J. y Prewitt, C.T. (1973) *Amer. Mineral.* 58, 649-664
- Taylor, D. (1984a) *British Cer. Trans. Jour.* 83(2), 5-9
- Taylor, D. (1984b) *British Cer. Trans. Jour.* 83(2), 92-98
- Taylor, D. (1985a) *British Cer. Trans. Jour.* 84(5), 121-127
- Taylor, D. (1985b) *British Cer. Trans. Jour.* 84(5), 149-153
- Tornos, F. (1989) *Tesis Doctoral*, Univ. Complutense de Madrid, 487 pp.
- Uchida, E. (1983) *Canad. Mineral.* 21, 517-528
- Vaidya, S.N.; Bailey, S.; Pasternak, T. y Kennedy, G.C. (1973) *J. Geophys. Res.* 78, 6893-6898