
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARCELLO CARAPEZZA

Un metodo di controllo della fugacità di un gas con variazione continua nelle sintesi idrotermali ad alte pressioni

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.4, p. 646–652.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_4_646_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Petrogenesi. — *Un metodo di controllo della fugacità di un gas con variazione continua nelle sintesi idrotermali ad alte pressioni* (*).
Nota di MARCELLO CARAPEZZA (**), presentata (***) dal Corrisp. P. GAL-
LITELLI.

SUMMARY. — In order to control oxygen fugacities in solid-gas reactions at high temperatures and hydrostatic pressures, Eugster introduced the use of solid assemblages, as oxygen buffers in presence of water, with a platinum tube acting as a semipermeable membrane and a gold tube as an exterior protection. These assemblages control the oxygen fugacities in discontinuous steps.

A simple variation of that method is here proposed to obtain a control of oxygen fugacities in continuous steps: one of the phases is a binary solid solution of two oxides which have very different values of the standard free energy of formation. Because the composition may have continuous variations and the oxygen fugacities are a function of the composition, it is possible to prepare all the intermediate buffers between two extreme values.

INTRODUZIONE.

Nell'ultimo decennio lo studio degli equilibri di fase e la possibilità di ricostruire la genesi di molti minerali hanno ricevuto dei contributi di eccezionale importanza. I motivi fondamentali di tale progresso dipendono molto dall'apporto di due nuove tecniche: quella per ottenere una atmosfera controllata e quella per ottenere pressioni elevate di carattere rigorosamente idrostatico.

La tecnica per ottenere atmosfere controllate ad 1 atm. pur essendo stata suggerita già da circa un secolo (Deville, 1870), solo da vent'anni è stata applicata con successo, dopo la pubblicazione del lavoro ormai classico di Darken e Gurry (1945). La tecnica per ottenere elevate pressioni idrostatiche ha trovato il suo *optimum* nella strumentazione suggerita da Tuttle (1949) e migliorata, per quel che concerne il controllo delle pressioni, da Roy e Osborn (1952).

Mancava tuttavia la possibilità di accoppiare le due tecniche e cioè di ottenere un'atmosfera accuratamente controllata ad alta pressione: ciò rendeva impossibile il controllo dello stato di ossidazione di elementi a diversa valenza. Tale possibilità fu offerta da una brillante intuizione di Eugster che introdusse un nuovo metodo descritto prima in una breve nota (Eugster, 1957) e poi in due successive di maggiore dettaglio (Eugster, 1959; Eugster e Wones, 1962): tale metodo consentiva un controllo delle fugacità d'ossigeno ad alte pressioni, e poteva applicarsi anche ad altri gas.

(*) Lavoro eseguito secondo i programmi di ricerca e con il contributo finanziario del Centro Nazionale per lo studio geologico e petrografico delle Alpi, sezione IX, Bologna.

(**) Istituto di Mineralogia e Petrografia della Università di Bologna.

(***) Nella seduta dell'8 gennaio 1966.

Fra i risultati più importanti ottenuti con l'applicazione di questa tecnica, ricordiamo le sintesi e le determinazioni dei campi di stabilità di molti minerali: magnesioriebeckite (Ernst, 1960), cloriti e spinelli (Turnock, 1959, 1960), biotiti (Wones, 1959) e (Wones e Eugster, 1965), annite (Eugster e Wones, 1962), ossidi di Fe-Al (Turnock e Eugster, 1962), ossidi di Fe-Ti (Buddington e Lindsley, 1964).

Tuttavia una limitazione del metodo sta nel fatto che, come è stato precisato da Eugster e Wones (1962, pag. 87) « le fugacità di ossigeno possono essere controllate solo per valori discontinui ».

In questa Nota viene suggerito un metodo che consente un controllo della fugacità d'ossigeno per valori continui. Esso è una semplice variazione del metodo di Eugster e non richiede alcuna modifica delle normali apparecchiature per sintesi idrotermali.

Il metodo di Eugster verrà qui brevemente riassunto nei suoi punti essenziali.

IL METODO DI EUGSTER.

Il metodo va applicato a quei sistemi che vengono studiati ad alte pressioni idrostatiche e che contengono elementi a diversi stati di ossidazione, come ad esempio ferro. Esso è basato sulla utilizzazione di due o più fasi solide, il cui insieme funzioni come un « tampone di ossigeno ». Praticamente qualunque equilibrio di solidi che, per una determinata temperatura, sia condizionato da una determinata fugacità d'ossigeno (f_{O_2}), è in grado di comportarsi come un tampone d'ossigeno se viene inserito, a quella determinata temperatura, in un sistema chiuso ed in presenza d'acqua.

Il vantaggio di usare delle sostanze solide per l'azione tamponante dipende dal fatto che, essendo i solidi dei sistemi altamente condensati, posseggono un'elevata capacità di tamponamento per unità di volume.

La disposizione sperimentale necessaria per realizzare tali tamponi è schematizzata nella fig. 1. Come in essa si vede, la sostanza in istudio viene posta all'interno di un tubo di platino saldato alle due estremità; il tubo di platino viene introdotto in un tubo d'oro anch'esso saldato alle due estremità. Fra i due tubi viene posta la polvere contenente le fasi solide in grado di produrre il gas tampone alla temperatura prescelta per l'esperienza. Poiché è essenziale che non avvenga alcuna reazione fra contenente e contenitore, nella figura è schematizzato anche un tubo d'argento che viene interposto fra la sostanza studiata e il tubo di platino. Tale tubo è necessario allorché si lavori con composti del ferro, giacché questo elemento entrerebbe in soluzione solida nel platino.

La disposizione sperimentale di cui alla fig. 1 crea le condizioni necessarie perché tutto il sistema possa essere considerato perfettamente chiuso, dal momento che il tubo d'oro si comporta come una guaina praticamente impermeabile. All'interno di questa guaina i solidi che agiscono da tampone e la sostanza in istudio costituiscono un sistema osmotico reso possibile dal fatto

che il platino si comporta ad alta temperatura come una membrana semipermeabile.

Si è già detto che al tampone d'ossigeno viene sempre aggiunta una piccola quantità d'acqua; l'idrogeno proveniente dalla reazione di dissociazione attraversa il tubo di platino per diffusione osmotica. L'azione di questa diffusione tenderà ad equilibrare la fugacità di idrogeno della sostanza in esame

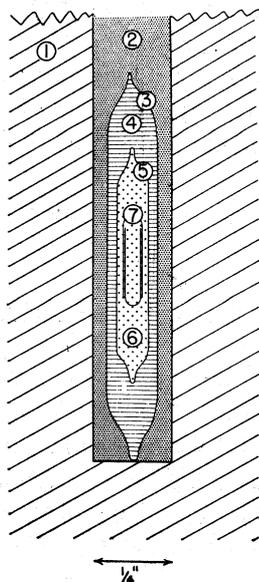


Fig. 1.

Fig. 1 (Riproduzione da Eugster e Wones, 1962, pag. 88). Disposizione sperimentale per il controllo della fugacità d'ossigeno ad alte T e $f_{\text{H}_2\text{O}}$. (1) reattore di Tuttle; (2) vapore acqueo; (3) guaina d'oro; (4) tamponi d'ossigeno; (5) guaina di platino; (6) sostanza in analisi; (7) guaina d'argento.

con quella del tampone fino ad eguagliarla. Le fugacità d'ossigeno potranno essere quindi facilmente conosciute essendo esse dipendenti dalle fugacità d'idrogeno ed essendo la dissociazione dell'acqua costante per ogni determinata temperatura e pressione totale.

Evidentemente le fugacità di altri gas possono essere facilmente controllate adoperando opportuni tamponi ed opportuni contenitori.

Eugster e Wones (1962) prescelsero sette tamponi costituiti da acqua e dalle seguenti sostanze: fayalite + quarzo + silice, magnetite + ferro, wustite + ferro, magnetite + wustite, fayalite + magnetite + quarzo, nichel + ossido di nichel, ematite + magnetite. Le fugacità d'ossigeno che esse stabiliscono in funzione della temperatura furono calcolate dai dati termochimici esistenti in letteratura: esse sono riportate nella Tabella II del citato lavoro (pag. 90) ed espresse come $\log f_{\text{O}_2}$, i cui valori sono funzioni lineari di $1/T$ (K).

Quando si usi uno di quei tamponi, nel sistema si hanno complessivamente cinque variabili: T (temperatura), P (pressione totale), $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (pressione del vapore acqueo), f_{O_2} (fugacità d'ossigeno) e composizione. Tuttavia in ogni esperienza si ha di solito una composizione costante, una T costante ed una P costante. La disposizione sperimentale delle bombe di Tuttle è inoltre tale che $P = p_{\text{H}_2\text{O}}$. La f_{O_2} presente nel sistema dipendendo dal grado di dissociazione dell'acqua dipenderà, oltre che dalla temperatura, anche dalla P.

Le correzioni apportate da Eugster e Wones (1962, pp. 90-92) mostrano che le fugacità d'ossigeno s'abbassano lievemente al crescere della pressione totale.

METODO DI CONTROLLO PER VALORI CONTINUI DELLA FUGACITÀ DI UN GAS.

Come si è ricordato nell'introduzione il metodo di Eugster consente un controllo delle fugacità d'ossigeno solo per valori discontinui. Recentemente una nuova tecnica è stata descritta da Shaw (1963): essa consente di far variare la fugacità d'ossigeno con valori continui e con risultati di estremo rigore, ma implica purtroppo una complessa modifica delle bombe di Tuttle con l'impiego di due sorgenti di idrogeno e di argon.

Nel corso di alcune esperienze volte ad ottenere la sintesi di alcune olivine in equilibrio con magnetite e pirosseni ho avuto necessità di ottenere dei tamponi che determinassero una fugacità d'ossigeno inferiore a quella condizionata dall'insieme nichel-ossido di nichel, ma superiore a quella dell'insieme quarzo-magnetite-fayalite. Dalla formula $\log f_{\text{O}_2} = -A/T + B$ e alla pressione di 1 atm., si ricava che l'insieme nichel-ossido di nichel dà a 1100° un $\log f_{\text{O}_2} = -8,96$ in base ai dati di Hahn e Muan (1961). Alla stessa temperatura e pressione l'insieme quarzo-magnetite-fayalite dà $\log f_{\text{O}_2} = -9,58$ (Eugster e Wones 1962 in base ai dati di Muan, 1955 e di Schenck et al., 1932).

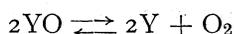
Poiché nelle sintesi da me effettuate si rendeva necessario l'uso di tamponi d'ossigeno con valori intermedi fra $\log f_{\text{O}_2} = -8,96$ e $-9,58$ ho applicato un metodo che permette una variazione continua di f_{O_2} fra questi due valori estremi. Poiché il metodo, con opportuna scelta di sostanze, può essere applicato per altri intervalli di f_{O_2} , ritengo opportuno descrivere brevemente il principio cui esso è ispirato.

Il metodo si basa sull'impiego di soluzioni solide binarie anziché di composti puri per ottenere il gas tampone. Si consideri una soluzione solida (X,Y) O in cui l'energia libera standard di formazione (ΔG^0) dei due ossidi abbia un valore negativo molto elevato per XO ed uno relativamente basso per YO. Ricordando che

$$\Delta G^0 = -2,303 RT \log p_{\text{O}_2}$$

si avrà che, per un determinato valore della temperatura, XO sarà stabile entro un largo intervallo di valori di p_{O_2} , mentre nello stesso intervallo YO

tenderà a decomporre secondo la reazione



L'attività di YO, riferita allo stato standard di puro YO, nella soluzione solida (X, Y)O sarà quindi determinata da

$$a_{YO} = \left(\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \right)^{1/2}$$

dove p'_{O_2} è la pressione parziale di ossigeno della fase gassosa nell'equilibrio stabile monovariante in cui coesistono Y e YO, mentre p''_{O_2} è la pressione parziale di ossigeno della fase gassosa che si ottiene nella coesistenza della soluzione solida (X, Y)O in presenza di Y metallico. Condizione necessaria nella scelta della soluzione solida è che la stabilità di XO sia tanto maggiore di YO da potere praticamente considerare equivalente all'unità l'attività di Y metallico.

p''_{O_2} sarà, per quanto è stato esposto, una funzione dell'attività e della percentuale molale parziale di YO contenuto nella soluzione solida (X, Y)O.

Determinazioni accuratissime secondo il procedimento fin qui descritto sono state fatte da Hahn e Muan (1961 e 1962) per le soluzioni binarie (Fe, Mg)O, (Ni, Mn)O ed (Ni, Mg)O. Queste ultime due soluzioni solide ricoprono perfettamente il campo di fugacità che nelle mie esperienze era necessario ottenere. Gli Autori trovarono inoltre che mentre il sistema Ni-MnO si avvicina al comportamento di una soluzione regolare, il sistema NiO-MgO si comporta invece come una soluzione ideale.

Praticamente è sufficiente una soluzione solida (Mg, Ni)O in cui N_{NiO} vari da 1 a 0,60 per ricoprire tutto l'intervallo dei valori della fugacità di ossigeno compresi fra quelli determinati dall'equilibrio nichel-ossido di nichel e quelli determinati dall'equilibrio quarzo-magnetite-fayalite.

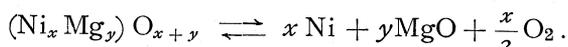
Si ha con questo il vantaggio di non dovere ricorrere a quantità eccessive di sostanze che diano l'azione tamponante, come sarebbe necessario se i valori di fugacità fossero ottenuti per valori N_{NiO} molto bassi.

Il vantaggio del metodo sta nella possibilità di scegliere la composizione della soluzione solida più adatta per ottenere la fugacità di ossigeno desiderata. Variando la composizione linearmente ed essendo la f_{O_2} una funzione della composizione, la scelta è relativamente facile se si dispone di dati molto esatti.

Lo svantaggio del metodo è viceversa nella necessità di dover preparare in un forno ad atmosfera controllata la soluzione solida necessaria all'esperienza e di dovere controllare molto accuratamente le sostanze tamponanti alla fine dell'esperienza. Ciò dipende dal fatto che la dissociazione dell'acqua prima di equilibrare le f_{H_2} della sostanza in studio e delle sostanze tamponanti, potrebbe qualche volta provocare una lieve ossidazione in questa ultima. Tale effetto non ha alcun rilievo negli insieme usati da Eugster giacché possono variare le percentuali dei componenti, ma non le loro composizioni (si ricordi infatti che i potenziali chimici dipendono solo dalle composizioni dei componenti di un sistema e non dalle loro quantità rela-

tive), mentre provoca una piccola variazione nella composizione di una soluzione solida e di conseguenza nella fugacità d'ossigeno che è da essa determinata. È stato visto sperimentalmente che tale inconveniente può venire del tutto eliminato rinnovando le sostanze usate per l'azione tampone due o tre volte durante l'esperienza. Tuttavia per un ciclo termico non critico può essere sufficiente un accurato esame delle sostanze usate per l'azione tampone alla fine della esperienza e le fugacità d'ossigeno saranno pertanto espresse da un intervallo di valori che viene determinato sperimentalmente in base alle composizioni iniziali e finali.

L'insieme delle sostanze solide che vengono immesse fra la guaina d'oro e quelle di platino possono essere espresse dall'equazione:



La preparazione delle soluzioni solide viene eseguita con la tecnica suggerita da Hahn e Muan (1961) i cui dettagli non vengono qui riportati.

L'esempio che è stato fatto può essere esteso anche ad altre soluzioni binarie tali da ricoprire, per temperature determinate, altri intervalli nel campo delle fugacità colmando le zone discontinue che si hanno nel metodo di Eugster.

BIBLIOGRAFIA.

- BUDDINGTON A. F. e LINDSLEY D. H., *Iron-Titanium oxide minerals and synthetic equivalents*, « J. Petrol. », 5, 310-357 (1964).
- DARKEN L. S. e GURRY R. W., *The system Iron-Oxygen. - I. The wustite field and related equilibria*, « J. Amer. Chem. Soc. », 67, 1398-1412 (1945).
- DEVILLE S. C., *Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogen sur l'oxide de fer*, « C. R. des Seances », 70, 1105 (1870).
- ERNST W. G., *The stability relations of magnesioriebeckite*, « Geochim. et Cosmoch. Acta », 19, 10-40 (1960).
- EUGSTER H. P., *Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressure and temperatures*, « J. Chem. Phys. », 26, 1760 (1957).
- EUGSTER H. P., *Reduction and oxidation in metamorphism*, in *Researches in geochemistry* (ed. P. H. Abelson), John Wiley e Sons, New York, pp. 397-426 (1959).
- EUGSTER H. P. e WONES D. R., *Stability relations of the ferruginous biotite, Annite*, « J. Petrol. », 3, 82-125 (1962).
- HAHN W. C. e MUAN A., *Activity measurements in oxide solid solutions: the systems NiO-MgO and NiO-MnO in the temperature interval 1100-1300°*, « Intern. J. Phys. Chem. Solids », 19, 338-348 (1961).
- HAHN W. C. MUAN A., *Activity measurements in oxide solid solutions: the system FeO-MgO in the temperature interval 1100° to 1300° C*, « Trans. Metall. Soc. AIME », 224, 416-420 (1962).
- MUAN A., *Phase equilibria in the system FeO-Fe₂O₃-SiO₂*, « J. Metals », 7, 1-12 (1955).
- ROY R. e OSBORN E. F., *Some simple aids in the hydrothermal investigations of mineral systems*, « Econ. Geol. », 47, 717-721 (1952).
- SCHENK R., FRANZ H. e LAYMANN A., *Gleichgewichtsuntersuchung über die Reduktions-Oxidations und Kohlungsvorgänge beim Eisen*, « Z. anorg. allgem. Chem. », 206, 129-151 (1932).

- SHAW H. R., *Hydrogen-water vapor mixtures: control of hydrothermal atmospheres by hydrogen osmosis*, « Science », 139, 1220-1222 (1963).
- TURNOCK A. C., *Spinel* in *Carnegie Inst. of Wash. Yearbook 1958-59*, 134-137 (1959).
- TURNOCK A. C., *Chlorites*, in *ibid.*, 1959-60, 98-103 (1960).
- TURNOCK A. C. e EUGSTER H. P., *Fe—Al oxides = phase relationship below 1,000° C*, « J. Petrol. », 3, 533-565 (1962).
- TUTTLE O. F., *Two pressure vessels for silicate-water studies*, « Geol. Soc. America Bull. », 60, 1727-1729 (1949).
- WONES D. R., *Biotites: phase relations of the $K_2O \cdot 6 FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ end member (abs.)*, « J. Geophys. Res. », 64, 1131 (1959).
- WONES D. R. e EUGSTER H. P., *Stability of biotite: experiment, theory and application*, « Am. Mineral. », 50, 1228-1272 (1965).