



Universidad de Oviedo



Facultad de Geología

TRABAJO FIN DE GRADO

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LA MONTICELLITA (CaMgSiO_4) DE SAN BERNARDINO COUNTY, CALIFORNIA

SANDRA NAVAZ RUBIO

GRADO EN GEOLOGÍA

JULIO - 2014

Caracterización mineralógica de la monticellita (CaMgSiO_4) de San Bernardino County, California

RESUMEN

Se realizaron diversos análisis en una muestra de roca procedente de San Bernardino County, con el objetivo de caracterizar las principales fases presentes, y determinar las características mineralógicas y químicas de monticellita presente en dicha muestra. Los resultados muestran que la roca presenta una paragénesis compleja, compuesta mayoritariamente por merwinita, espurrita, monticellita y calcita, con gehlenita, vesuvianita y pirita como minerales accesorios, formadas por metasomatismo posiblemente en una zona de skarn asociada a una intrusión cuarzomonzónica. La disposición de los minerales y las texturas presentes hacen pensar que la monticellita (CaMgSiO_4), que aparece siempre con hábito alotriomórfico, se formó, junto con la espurrita ($2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$), como producto de la reacción entre merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) y calcita (CaCO_3) al volverse la coexistencia de estas fases inestable por la disminución de la temperatura a medida que se enfriaban los magmas adyacentes. Se asume que el ambiente de formación de las fases fue hidrotermal y la presión relativamente baja.

INTRODUCCIÓN

La monticellita (CaMgSiO_4) es un nesosilicato del grupo de los olivinos con calcio, al igual que la kirshteinita (CaFeSiO_4) con la que forma una solución sólida completa, en la que se intercambia Fe^{+2} por Mg^{+2} . Cristaliza en el sistema rómbico, en el grupo espacial *Pmna*. Al igual que el resto de olivinos, posee dos tipos de huecos octaédricos, los M1, de menor tamaño donde se sitúa el Mg^{2+} (y el Fe^{2+} , de haberlo) y los M2 ocupados por Ca^{+2} .

Forma también una solución sólida incompleta con la forsterita (Mg_2SiO_4), en la que se sustituye el Ca^{+2} por el Mg^{+2} (figura 1), y con la kirshteinita (CaFeSiO_4), en la que se sustituye Fe^{+2} por Mg^{+2} . En el primer caso, la sustitución Ca-Mg es muy limitada, debido al mayor tamaño de radio atómico del calcio, por ello, los minerales que se forman se acercan mucho a los extremos puros y hay muy poca solución sólida, siendo sólo un 5-10% molar la cantidad máxima de CaMgSiO_4 que puede ser disuelta en forsterita (Warner & Luth, 1973) y siendo el solvus asimétrico, ya que la monticellita permite mayor cantidad de solución sólida que la forsterita e independiente de la presión (Sharp et al. 1996).

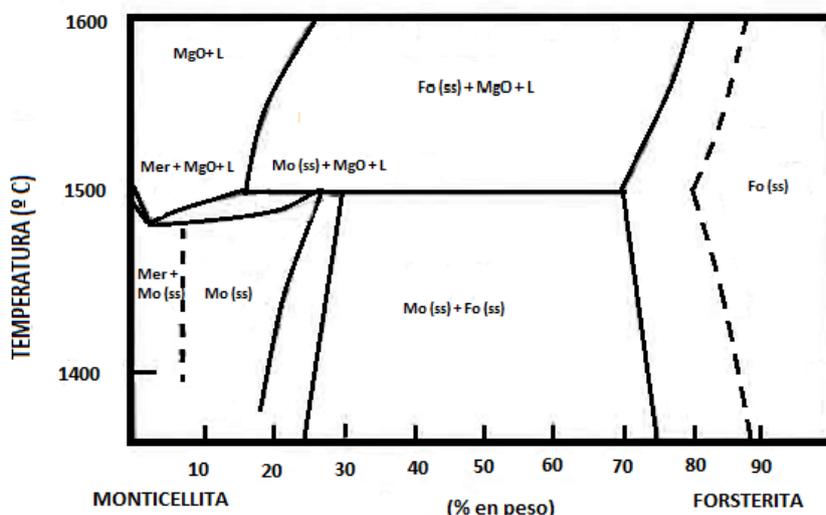


FIGURA 1: Diagrama composición/temperatura entre la monticellita y la forsterita. Cabe destacar que, en el rango de composiciones por debajo del 10% de forsterita y por debajo de los 1500°C aparece la merwinita como mineral co-estable con la monticellita (Modificado a partir de Houg-Yi Yang, 1973).

La muestra utilizada en este trabajo es una roca procedente de San Bernardino County, California, cerca de Riverside. En esta zona, unas calizas

cristalinas

de edad Missisipiense se encuentran intruídas por rocas ígneas de carácter cuarzodiorítico y cuarzomonzonítico, con desarrollo también de pegmatitas y pórfidos. Asimismo, asociado a este magmatismo se generan zonas de metamorfismo de contacto y de metasomatismo que dan lugar al desarrollo de paragénesis muy complejas que se sitúan dentro de las trece facies que Bowen (1940) definió para el metamorfismo de calizas y dolomías silíceas, que también están incluidas en la facies de la sanidina de Eskola (Turner, 1948). Walters (1965) estableció una zonación en las zonas de skarn ligadas a las intrusiones cuarzomonzoníticas, que constaba principalmente de tres zonas que, de menor a mayor grado metamórfico (y proximidad al cuerpo intrusivo) son: la zona de la monticellita, la zona de la idocrasa (vesubianita) y la zona del granate (grosularia), que se muestra en la figura 2.

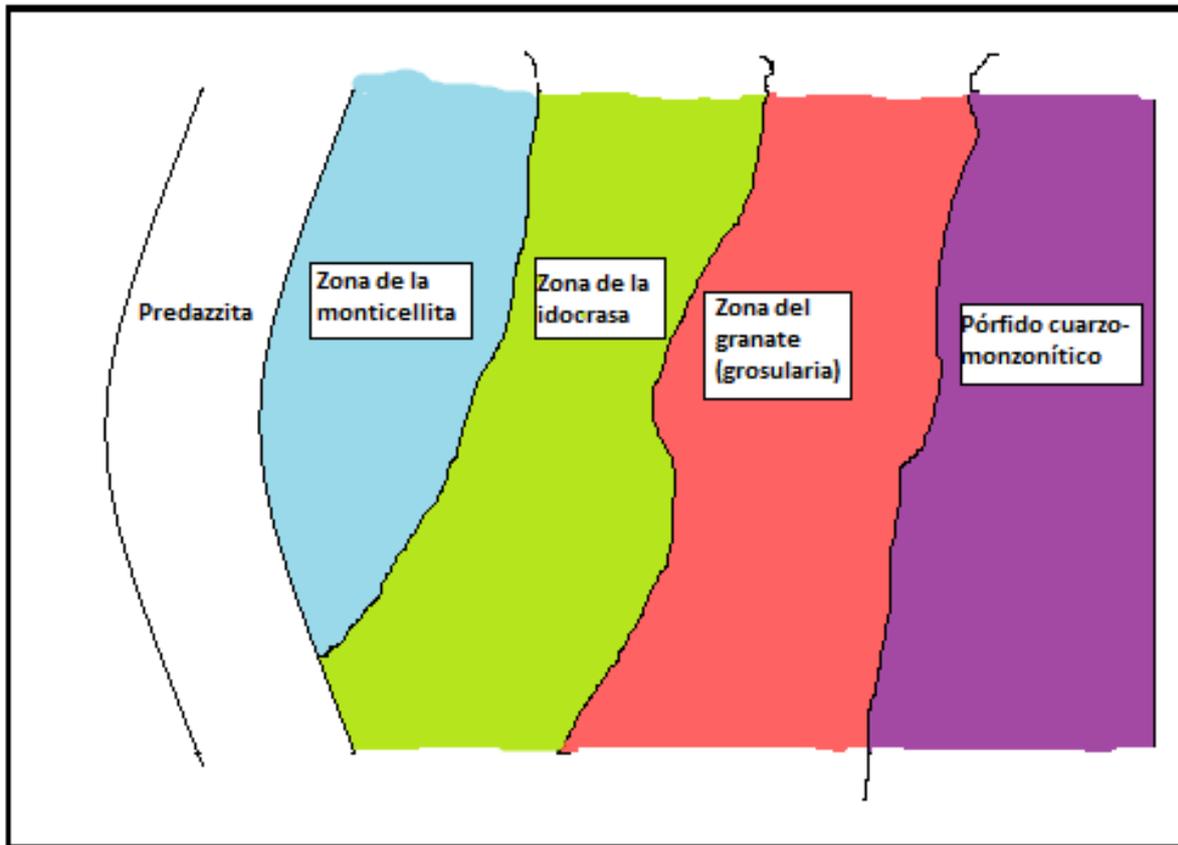


FIGURA 1: Esquema de la zonación establecida por Walter para los skarn asociados a las intrusiones cuarzo-monzoníticas de Riverside. (Modificado a partir de de Walter, 1965).

La monticellita es uno de los como minerales índice utilizados por Bowen (1940) para establecer trece zonas metamórficas de las dolomías silíceas según iban apareciendo y/o desapareciendo, al volverse inestables, a medida que aumenta la temperatura y se producen reacciones de decarbonatación sucesivas. Estas facies, delimitadas por transformaciones minerales concretas, se establecieron para rocas cuya composición inicial era dolomita y cuarzo, siendo este último el reactivo limitante ya que, de lo contrario, algunos de los diez minerales índice establecidos por Bowen no podrían formarse. (Turner, 1948). No obstante, los tres últimos minerales sólo se pueden formar en cierto tipo de rocas cuya composición es intermedia entre caliza y dolomía (Bowen, 1940). Los diez minerales, de menor a mayor temperatura de formación son:

- 1: Tremolita ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)
- 2: Forsterita (Mg_2SiO_4)
- 3: Diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)
- 4: Periclasa (MgO)
- 5: Wollastonita (CaSiO_3)

- 6: Monticellita (CaMgSiO_4)
- 7: Akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)
- 8: Espurrita ($2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$)
- 9: Merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$)
- 10: Larnita (Ca_2SiO_4)

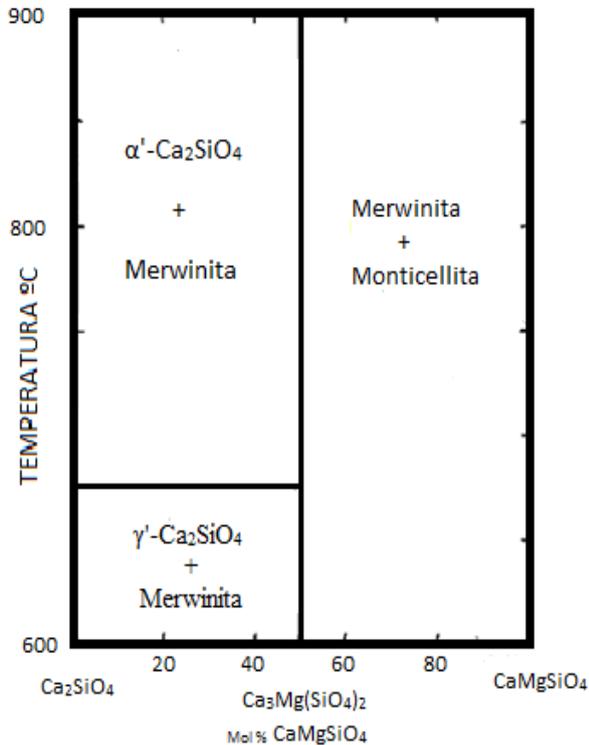
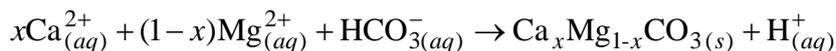
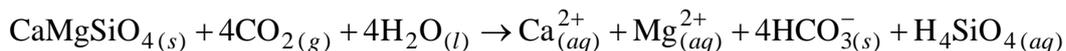


FIGURA 3: Diagrama de equilibrio subsólido calculado a 0,14 Kbares n en condiciones hidrotermales entre las fases Ca_2SiO_4 -- $\text{CaMgSi}_2\text{O}_4$. La merwinita ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$) se forma como fase estable a una composición de 50% molar de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_4$ y coexiste en equilibrio tanto con la monticellita como con el Ca_2SiO_4 entre los 600 y los 900°C. Sin embargo, este último es incompatible con la monticellita que se forma por un aumento de la cantidad de magnesio (Modificado a partir de M. Roy, 1956).

El principal objetivo de este trabajo es caracterizar la muestra, mineralógica y químicamente, centrándonos principalmente en la monticellita, para determinar su posible uso como reactivo en experimentos de carbonatación destinada a estudiar la posibilidad de atrapar CO_2 en la estructura de carbonatos:



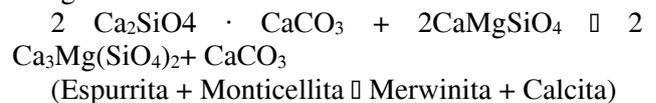
donde los subíndices (s), (g), (l) y (aq) indican sólido, gas, líquido y especie disuelta, respectivamente.

Según Oelkers y Gislason (2010), el almacenamiento geológico del CO_2 podría suponer una solución eficaz al actual problema del incremento del efecto invernadero causado por la emisión, entre otros gases, pero muy especialmente, de CO , producto de la actividad industrial del ser humano, cuyos efectos van desde el ya muy conocido calentamiento global, hasta la acidificación de los océanos causada por su disolución en el agua del mar. Las consecuencias de este proceso podrían ser devastadoras para la fauna marina, ya que los

No obstante, si las condiciones fuesen hidrotermales, con circulación activa de fluidos que eliminasen el CO_2 resultante de las reacciones de decalcificación de forma rápida, algunos minerales como la merwinita, la espurrita (Turner, 1948), e incluso la larnita o β - Ca_2SiO_4 (M. Roy, 1956), podrían llegar a formarse.

La merwinita la monticellita y el Ca_2SiO_4 (silicato dicálcico u olivino-cálcico), no forman, sin embargo, soluciones sólidas entre sí, sino que aparece la mezcla mecánica de las fases. (M. Roy, 1956).

Posteriormente, Walter (1965) relacionó la monticellita con la espurrita, la calcita y la merwinita, que frecuentemente se encontraban juntas entre la parte más externa de la zona de la idocrasa y la más interna de la zona de la monticellita, mediante la siguiente reacción:



organismos que construyen sus conchas con carbonato cálcico tendrían dificultades para fijarlo, debido a que la solubilidad de este aumenta con la disminución del pH.

Las principales ventajas del almacenamiento geológico del CO₂ serían, por un lado, que el tiempo de residencia de este en el subsuelo sería mucho mayor que en el de otros sistemas de almacenamiento, como por ejemplo, el océano o la biosfera (mediante la reforestación). Por otro lado, hay varias formaciones geológicas susceptibles de poder ser utilizadas como almacén de CO₂, tanto naturales (cuencas sedimentarias o capas de carbón sin interés económico) como facilitadas por la actividad humana (por ejemplo, antiguas bolsas de petróleo en rocas con alta porosidad).

El principal inconveniente es que el CO₂, al ser un gas, a baja presión tendería a escaparse a la atmósfera. Para evitar este efecto, tendría que ser inyectado por encima de su punto crítico (73.8 bares y 31.1°C) para que fuera miscible en agua. En condiciones supercríticas el CO₂ se comportaría como un fluido más denso que en estado gaseoso, pero menos denso que el agua. Debido a esto, tendería a migrar hacia la superficie, siendo esencial la presencia de una roca impermeable que selle completamente la estructura, igual que si fuese una trampa petrolífera. Finalmente, hay que tener en cuenta las reacciones que, previsiblemente, sucederán en el punto de inyección (cristalización de calcita y aumento de la porosidad y permeabilidad), las reacciones entre la roca impermeable (“cap rock”) y el fluido (posiblemente, disolución de minerales y escape parcial de CO₂) y, por último, las interacciones CO₂-H₂O y la roca encajante, siendo esto último, lo más importante en lo que respecta al objetivo de este trabajo por dos motivos:

Por un lado, se espera que parte de los silicatos de la roca encajante se disuelvan mediante hidrólisis ácida y, como consecuencia de esto, neutralicen el pH del fluido. Por otro lado, se produciría la carbonatación de los silicatos de la roca madre. Teniendo en cuenta la variedad composicional de estas rocas, se puede prever que los carbonatos formados tengan una composición compleja.

METODOLOGÍA

El desarrollo de este trabajo ha sido fundamentalmente experimental. Una vez adquirida la muestra, procedimos a la realización de su caracterización química y mineralógica, tanto a escala microscópica como macroscópica (muestra total). Por un lado, se preparó una lámina delgada pulida que, después de su observación mediante microscopía óptica, se metalizó para su análisis mediante microsonda electrónica (EPMA, CAMEBAX SX-100) y microscopía electrónica de barrido dotada con microanálisis (MEB-EDX; JEOL-6610LV; INCA Energy 350). La muestra sobrante, se pulverizó para realizar su análisis químico por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX, PHILIPS PW2404), y mineralógico mediante difracción de rayos X (XRD; PANalytical X’Pert Pro). Además se realizó un estudio de termo-difracción en cámara (Anton Paar HTK 1200N) de alta temperatura.

Con los análisis de microscopio electrónico y microsonda se obtuvieron mapas de distribución de elementos e imágenes de electrones retrodispersados en tres áreas de la lámina delgada, correspondientes a tres cristales de monticellita. A partir del diagrama de difracción de rayos X (método de polvo) se realizó un análisis cuantitativo de Rietveld para determinar la proporción de las fases principales, en este caso monticellita, espurrita, merwinita y calcita. Con este fin una vez identificadas las fases minerales presentes, la atribución de las diferentes reflexiones y el análisis cuantitativo se realizaron con la ayuda del programa X’Pert Plus (PANalytical). Con los diagramas de termo-difracción se estudió la variación en los parámetros de celda de la monticellita con la temperatura. De nuevo, el estudio de los difractogramas y el refinamiento de parámetros se realizó mediante X’Pert Plus.

RESULTADOS

Composición química global de la muestra

Mediante espectrometría de fluorescencia de rayos x se analizaron, por un lado los elementos mayoritarios y por otro lado las trazas. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	L.O.I	TOTAL
-------	------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----	-----	-----	-------------------	------------------	------------------	-------------------------------	-------	-------

(%)	30,31	5,82	1,28	0,03	8,84	48,19	0,12	0,01	0,47	0,10	3,88	99,06
-----	-------	------	------	------	------	-------	------	------	------	------	------	-------

Tabla I: Análisis de elementos mayoritarios

Elemento	Sc	V	Cr	As	Sr	Zr	La	Ce
ppm	39	31,9	58,1	28,4	109,3	29,9	35,2	29,5

Tabla II: Elementos traza

Del análisis de los elementos mayoritarios podemos deducir que la muestra pertenece a una roca muy rica en calcio (48,19% peso) y relativamente pobre en sílice (30,31% peso). Es muy pobre también en aluminio (5,82% peso) lo que es consistente con la ausencia de minerales como los feldspatos. Hay también una cantidad significativa de magnesio (8,84% peso), aunque menor de lo que cabría esperar de una roca que estuviese compuesta mayoritariamente por monticellita que tiene en torno a un 24% de magnesio. En conclusión, hay un exceso de calcio.

En cuanto a los elementos traza, el más abundante es el estroncio (109,3ppm), que es lo esperable ya que el estroncio se sustituye por el calcio en la estructura de los minerales y este último es el catión más abundante en la roca.

Composición mineralógica (DRX)

A partir del diagrama de difracción de rayos X de la muestra se aplicó un refinado cuantitativo de Rietvelt para establecer las fases principales presentes en la muestra y su proporción. Las estructuras se introdujeron mediante ficheros CIF y las fases encontradas fueron: monticellita, merwinita, espurrita y calcita. Los resultados se muestran en la tabla 3:

Mineral	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	Grupo espacial	Peso [%]
Monticellita	11.114(7)	6.384(4)	4.826(4)	90	90	90	P n m a (62)	25.8(3)
Merwinita	13.36(3)	5.41(1)	9.02(3)	90	88.9(2)	90	P 1 21/a 1 (14)	33.0(5)
Espurrita	10.35(9)	6.81(4)	14.5(1)	90	101.3(8)	90	P 1 21/a 1 (14)	32.9(4)
Calcita	4.994(5)	4.994(5)	17.11(3)	90	90	120	R -3 c (167)	8.3(8)

TABLA III: Se muestran los parámetros de celda y la proporción (en % peso) de las principales fases encontradas: monticellita, merwinita, espurrita y calcita.

Los resultados muestran que la monticellita está presente en una proporción relativamente baja, ya que son más abundantes la merwinita y la espurrita, que son más ricas en calcio que en magnesio.

Por otro lado, ya centrándonos en la monticellita, se obtuvieron los parámetros de celda, así como el volumen molar de esta, identificando los picos más intensos y comparándolos con sus valores teóricos. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Datos experimentales				Datos teóricos			
2 θ	hkl	d (espaciado)	Intensidad (%)	2 θ	hkl	d (espaciado)	Intensidad (%)
24,457	111	3,6368	29	24,31	111	3,642	50
27,936	200	3,1912	9	27,995	200	3,1846	26
30,409	031	2,9371	37	30,475	031	2,9318	44
33,563	131	2,6680	100	33,620	131	2,6635	100
34,632	211	2,5880	45	34,684	211	2,5842	59

37,444	221	2,3998	38	37,499	221	2,3965	29
--------	-----	--------	----	--------	-----	--------	----

TABLA IV: Se muestran las principales reflexiones de la monticellita, así como su espaciado, el ángulo 2θ y su intensidad. En la parte izquierda de la tabla se muestran sus valores teóricos.

Como puede observarse, los datos de los espaciados y el ángulo de incidencia coinciden con bastante precisión. Donde hay mayores diferencias es en las intensidades de los picos, lo cual puede ser debido a que, al haber una mezcla de fases, haya interferencias entre sus picos y den intensidades que no se corresponden con las reales. Por ejemplo, podría haber una mezcla entre el pico 131 de la monticellita y el 105 de la calcita, lo que explicaría por qué por lo general las intensidades relativas del resto de los picos son menores. Los parámetros de celda obtenidos a partir del diagrama son los siguientes:

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	α (°)	β (°)	γ (°)	Grupo espacial
11,1075	6,3811	4,83	342,1065	90	90	90	Pnma (62)

Tabla V: Parámetros de celda obtenidos a partir del diagrama de rayos X

Por último, en la figura 4 se muestra el diagrama de rayos X refinado con las las fases principales identificadas, dentro de un rango de 2θ de entre 22° y 45°. Esto se debe a que es dentro de ese rango donde se encontraban las reflexiones más intensas de todas las fases identificadas y por lo tanto, se minimiza el error que pueda haber respecto a la proporción de las fases obtenida mediante el análisis de Riedvelt.

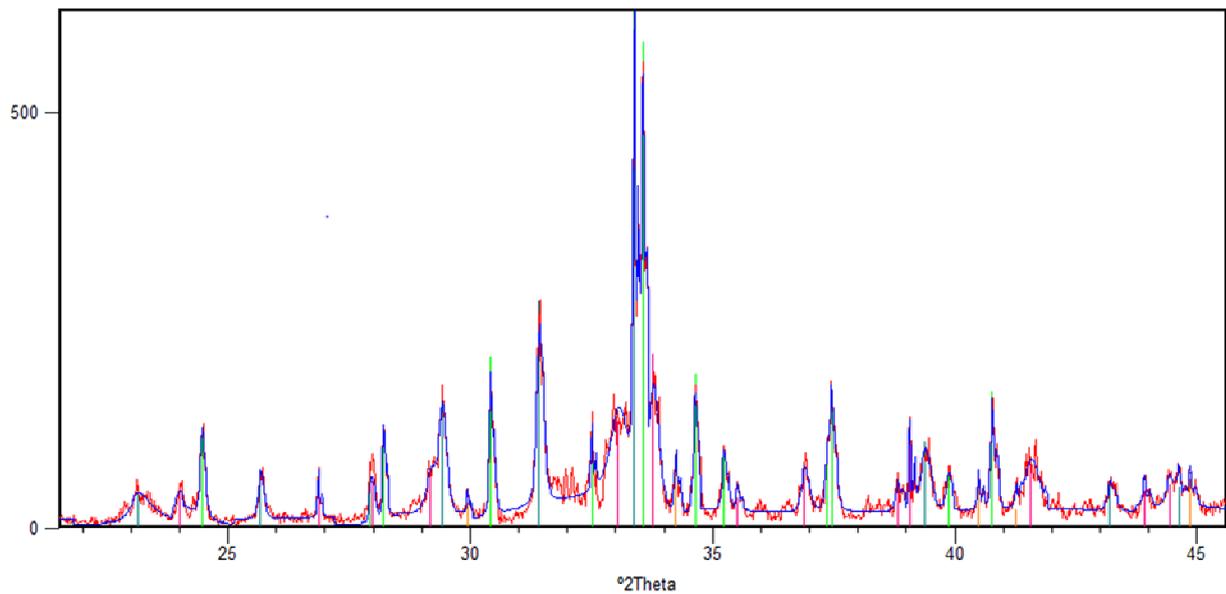


FIGURA 4: Diagrama final con las cuatro fases mayoritarias identificadas: monticellita (verde), merwinita (azul), spurrita (naranja) y calcita (rosa).

Microscopía electrónica y microanálisis

La muestra pertenece a una roca de skarn. Presenta una mineralogía compleja, constituida principalmente por minerales calcosilicatados, con algo de carbonato disperso. Son características las texturas simplectíticas y en corona, que sugieren que ha habido reacciones entre los minerales favorecida por los fluidos que originaron el skarn.

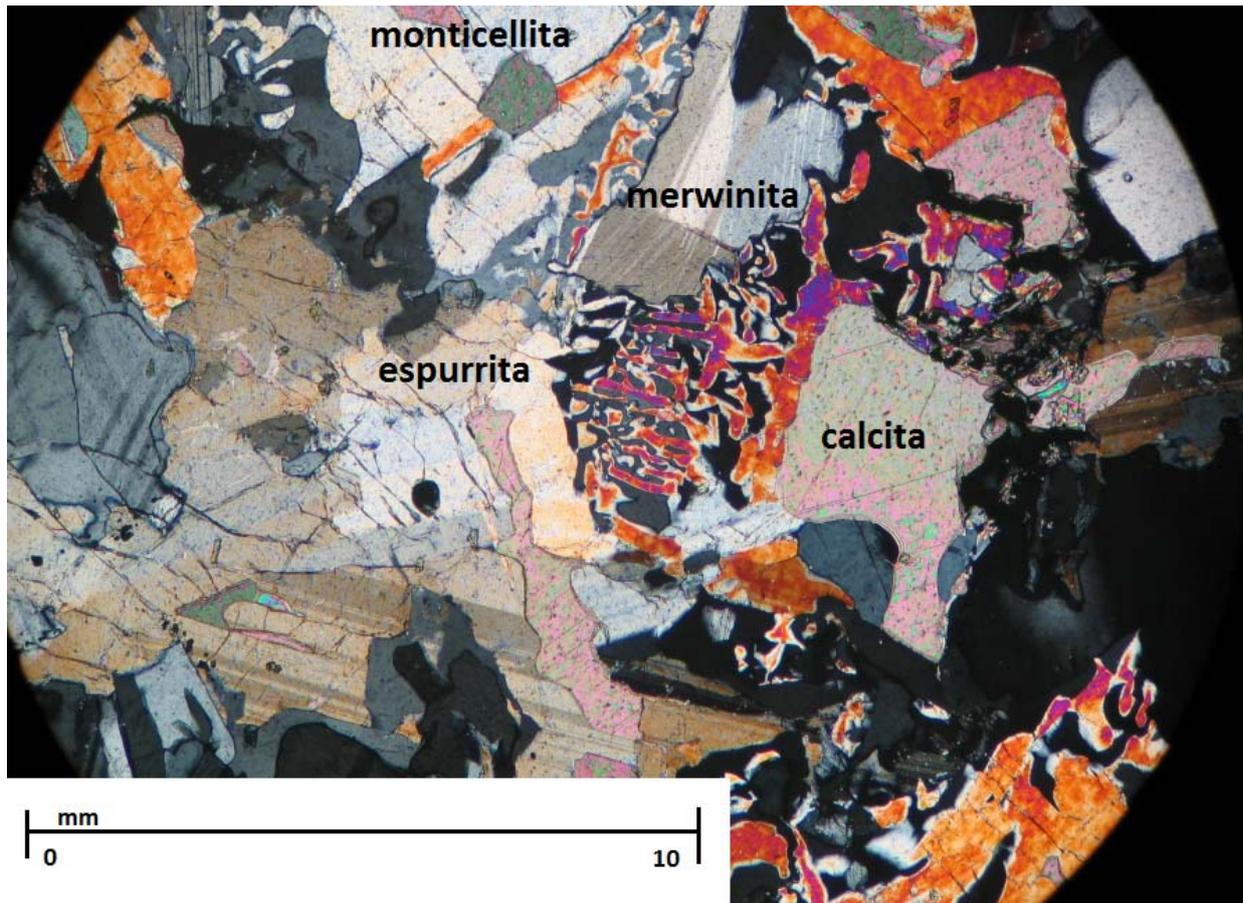


FIGURA 5: Imagen de microscopio óptico mostrando las principales fases presentes. En la parte central se pueden observar intercrecimientos de espurrita, el mineral de mayor birrefringencia, y monticellita.

Todos los minerales calcosilicatados pertenecen al sistema CaO-MgO-SiO_2 . La merwinita al microscopio óptico tiene un aspecto similar al de una plagioclasa, con colores del gris al blanco de primer orden y maclas polisintéticas pero, sin embargo tiene un relieve mayor y una composición química totalmente distinta. La espurrita posee una birrefringencia más elevada que el resto, con colores de interferencia que van desde el naranja de primer orden al rosa o al azul de segundo orden. El hábito suele ser alotriomorfo; frecuentemente se encuentra intercrecido con monticellita o rodeando la merwinita. Por último esta última está presente exclusivamente en los bordes de los cristales, formando texturas en corona, o intercrecida con la espurrita, originando texturas simplectíticas. Forma cristales de pequeño tamaño, exclusivamente alotriomorfos. Su birrefringencia es baja, con colores grises de primer orden, y posee un relieve alto. El carbonato presente es calcita, con cantidades despreciables de Mg, Fe, Na, Ni y K, siempre inferiores al 0,1%. Podría tratarse de la roca madre sin alterar o podría ser secundaria.

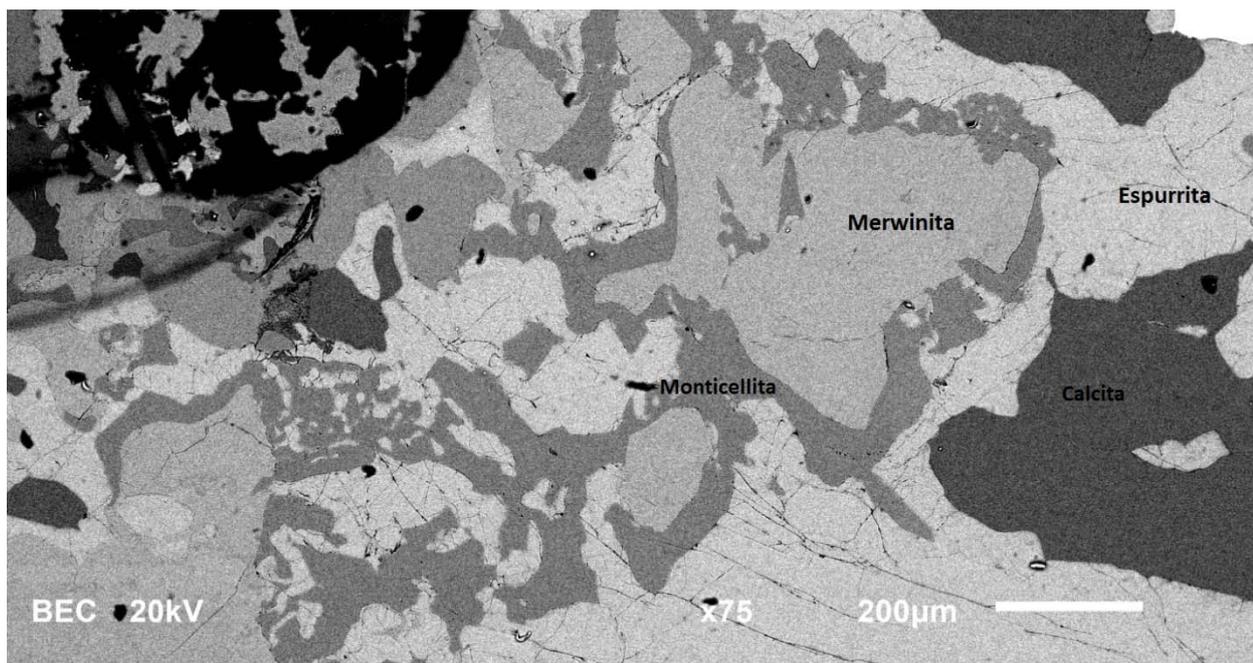


FIGURA 6: Imagen de electrones retrodispersados de microscopio electrónico. Se puede observar un cristal de merwinita (en el centro) rodeado por monticellita. Y a la vez se observa a esta intercrecida con la espurrita (en la parte inferior izquierda de la imagen). Asimismo se puede observar que la asociación espurrita+ monticellita se encuentra separando la merwinita de la calcita. También aparece un pequeño cristal de pirita en la parte superior derecha, que es uno de los principales minerales accesorios.

La composición química de las fases principales identificadas con la microsonda electrónica se muestra en la tabla 6 (todos los datos están dados en tantos por ciento de óxido).

Óxido	Monticellita		Óxido	Merwinita	
	Datos teóricos	Datos experimentales		Datos teóricos	Datos experimentales
SiO ₂	37,46	37,645	SiO ₂	35,5	36,094
TiO ₂	0,05	0,008	TiO ₂		0,004
Al ₂ O ₃	0,05	0,011	Al ₂ O ₃	0,66	0,022
Fe ₂ O ₃			Fe ₂ O ₃	0	
FeO	3,98	1,8	FeO	1,22	0,316
MnO	0,52	0,117	MnO		0,02
ZnO	0,1		MgO	11,62	11,83
MgO	22,78	24,133	CaO	49,96	51,868
CaO	35,2	36,561	Na ₂ O		0,053
Na ₂ O		0,018	K ₂ O		0,018
K ₂ O		0,007	Loss < 110°C	0,12	
H ₂ O	0,15		LOI	0,94	
Total	100,09	100,3	Total	100,02	100,225
Espurrita			Gehlenita		

Oxide	Datos teóricos		Datos experimentales		Óxido	Datos teóricos	Datos experimentales	
SiO ₂	26,96	29,916	25,554	28,445	SiO ₂	22.86	25,716	26,295
TiO ₂	0,01	0,011	0,07	0,008	TiO ₂	trace	0,007	0,007
Al ₂ O ₃	0,39	0,433	0,005	0,006	Al ₂ O ₃	32.09	27,951	28,581
FeO			0,009	0,011	Fe ₂ O ₃	3.03		
Fe ₂ O ₃	0,11	0,122			FeO		0,158	0,162
MnO	0,03	0,033	0,007	0,007	MnO		0,001	0,001
MgO	0,23	0,255	0,023	0,026	MgO	0.85	2,52	2,576
CaO	62,34	69,174	62,936	70,056	CaO	41.25	41,227	42,156
Na ₂ O	0,05	0,055	0,325	0,361	Na ₂ O		0,207	0,211
K ₂ O	trace		0,012	0,014	K ₂ O		0,012	0,012
H ₂ O	0				H ₂ O			
CO ₂	9,73				Total	100.08	97,797	100
Total	99,85	100	88,879	100				
Recalc:	90,12							

TABLA VI: resultados del análisis de microsonda electrónica y comparación con los datos teóricos (Mineral data publishing, 2001). En el caso de la espurrita se ha tenido que recalcular las concentraciones sin tener en cuenta el CO₂, ya que no se ha analizado con la microsonda electrónica experimentalmente. Por otro lado, los resultados de la gehlenita se recalcaron sobre 100% para aproximarlos mejor a los resultados teóricos.

Químicamente, se observa una relación inversa entre la proporción de calcio y magnesio de estos minerales. La monticellita, cuya fórmula estructural es $(\text{Mg}_{0.95}, \text{Fe}_{0.05}) \text{CaSiO}_4$, tiene una relación Ca-Mg de 1:1. La cantidad suele estar en torno al 8% en peso atómico de ambos elementos. Por su bajo contenido en hierro podríamos decir que posee una composición cercana al extremo puro de la serie monticellita-kirshteinita. La espurrita ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)$) es más rica en calcio que la merwinita y además posee un grupo CO₃. La merwinita, representaría un caso intermedio, con una proporción Ca-Mg de 2:3 (figura7).

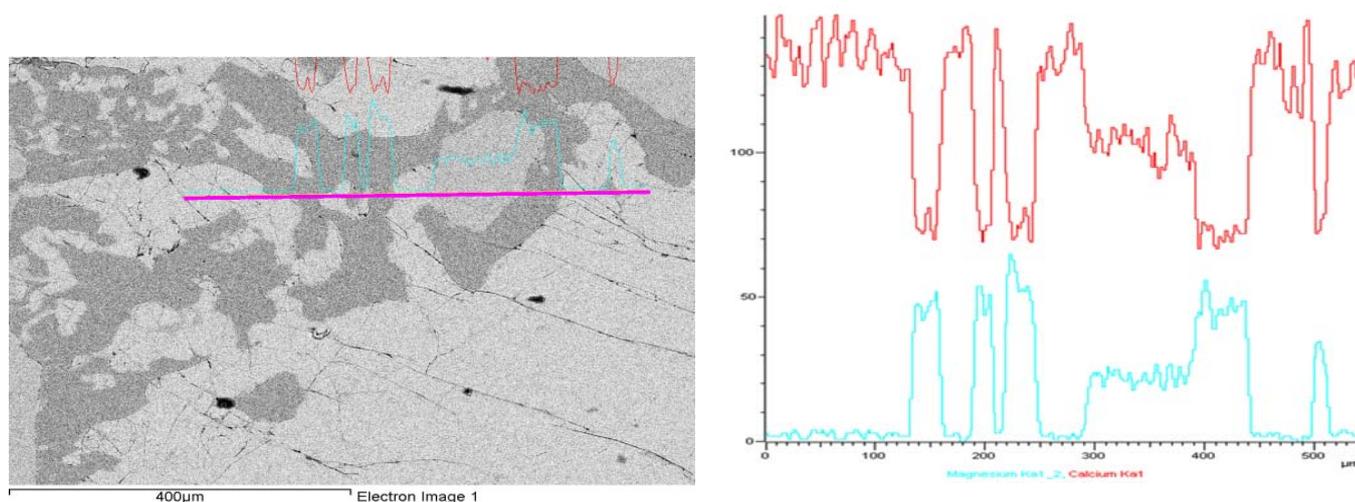


FIGURA 7: En el gráfico se muestra la variación relativa del calcio (en rojo) y el magnesio (en azul) a lo largo de la línea trazada en la imagen de la izquierda. Pueden observarse con claridad los cambios de la proporción de estos dos elementos en los distintos minerales. La monticellita (más oscura) es el mineral más rico en magnesio, mientras que la espurrita es el mineral más empobrecido en este elemento. El "hombro" que se observa en la gráfica de ambos elementos corresponde a la merwinita.

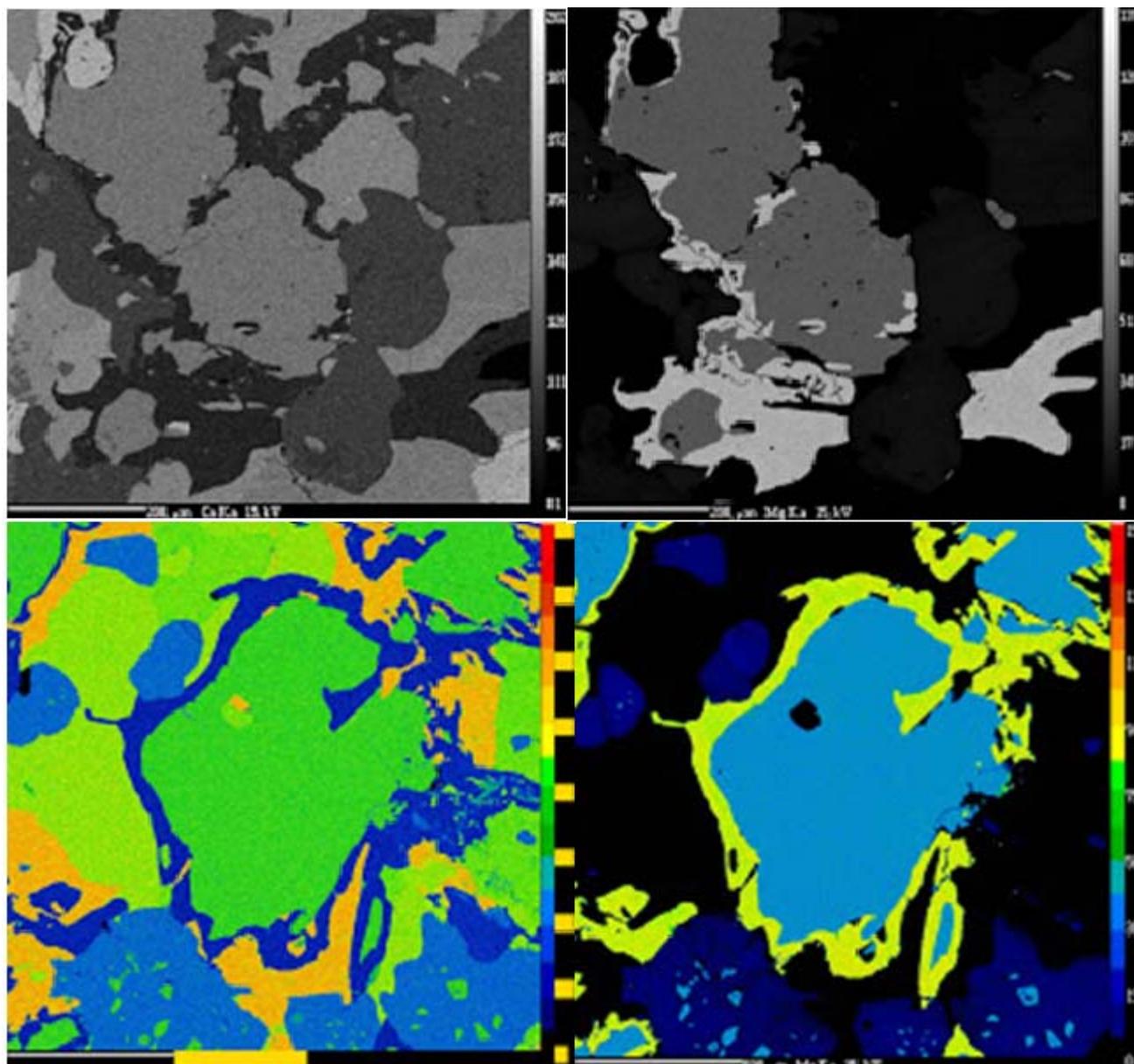


FIGURA 8: Mapa de composiciones mostrando la distribución del calcio (izquierda) y del magnesio (derecha). La monticellita corresponde al mineral que más cantidad de magnesio posee y, tanto en las imágenes superiores o las inferiores, se encuentra reemplazando a la merwinita, formando una corona. En la imagen inferior se puede distinguir bien, además, la espurrita, que no posee magnesio y sí tiene una cantidad significativa de calcio, mayor que la de la merwinita.

En el mapa de electrones retrodispersados realizados con microsonda electrónica (figura 8), se puede observar un claro aumento de la proporción de magnesio hacia los bordes del mineral. Es muy común con que los cristales de merwinita aparezcan recubierto por una corona de monticellita, más pobre en calcio y más rica en magnesio.

Correlación de los resultados de DRX y los de microsonda y microscopía electrónica

A pesar de que, como demuestran los análisis de microsonda y microscopía electrónica, hay más fases presentes de las que se han tenido en cuenta inicialmente para realizar la identificación de las fases y análisis cuantitativo de Riedvelt. Los resultados parecen aproximarse lo suficiente como para poder darlos por óptimos.

Las fases mayoritarias son, en ambos casos, la espurrita y la merwinita y en menor medida la calcita y la monticellita. Respecto a la proporción de monticellita, es probable que sea ligeramente más escasa de lo que

se ha calculado mediante el método de Riedvelt. Probablemente, su proporción esté entre el 15 y el 20%, en lugar de en 25%, lo cual se ajustaría más a lo observado en el microscopio óptico y electrónico. Una posible causa de este desfase en las proporciones es que no se han tenido en cuenta otras fases presentes en esta muestra, pero de forma minoritaria, como por ejemplo, la gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$) (figura 9), un mineral de la familia de la melilita y que forma una solución sólida con la akermanita, mineral presente en las fases de decarbonatación de las dolomías de Bowen, y la vesuvianita o idocrasa ($\text{Ca}_{19}(\text{Al};\text{Mg})_{13}\text{B}_{0.5}\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{OH}; \text{O}; \text{F})_{10}$), ambos minerales con aluminio. Por lo tanto, su presencia sería la causante del pequeño porcentaje de aluminio (5,82%) analizado mediante fluorescencia de rayos x, ya que tanto la monticellita, como la espurrita y la merwinita, no poseen aluminio en su estructura.

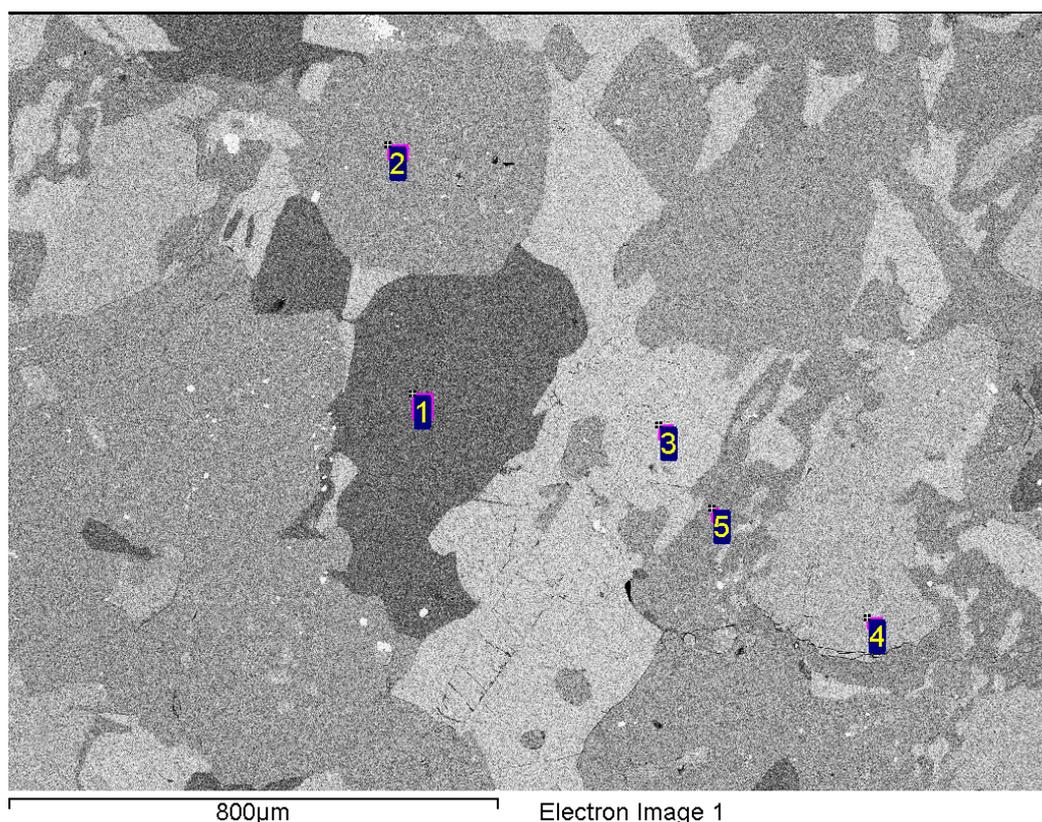


FIGURA 9: Imagen de microscopio electrónico en el que aparece gehlenita (2) además de calcita (1), espurrita (3), merwinita (4) y monticellita (5). Sus respectivas composiciones aparece reflejadas en la tabla 7.

Spectrum	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
1: Calcite	27.54	59.06				13.40	
2: Gehlenite	23.37	52.06	1.03	7.94	6.02	9.57	
3: Spurrite	18.46	57.59			7.11	16.84	
4: Merwinite	21.95	50.62	4.22		9.73	13.48	
5: Monticellite	21.21	51.76	8.62		9.20	8.84	0.36

TABLA VII: Identificación de los minerales presentes en la figura 9 y su composición en % atómico. Hay que tener en cuenta que la cantidad de carbono no es fiable ya que, excepto en el caso de la espurrita, procede del metalizado de la muestra.

Comportamiento térmico de la monticellita.

Se realizaron distintos diagramas de difracción de rayos x hasta los 900°C, con el objetivo de estudiar como varían los parámetros de celda con el aumento de temperatura. Los resultados (tabla 8 y figura 10) muestran, por un lado que la dilatación no es continua, sino que entre los 200-300°C y los 600-800°C hay un descenso en la longitud de los parámetros de la celda unidad y, por consiguiente, en su volumen, algo que contrasta con los resultados de Lagher & Mehager (1978), en los que la tendencia es claramente lineal. Una explicación plausible podría ser que estas pequeñas fluctuaciones en el volumen de la celda unidad se deban a la interacción entre distintos minerales, ya que la estabilidad de los mismos es muy dependiente de la temperatura.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. Celda (Å ³)
25	11,0855080	6,3706560	4,8196510	340,3731990
100	11,0814070	6,3823820	4,8370370	342,1031800
200	11,1100170	6,3589240	4,8488620	342,5612180
300	11,1285920	6,3657630	4,8221020	341,6072390
400	11,1465980	6,3769390	4,8165900	342,3688660
500	11,1590810	6,3800750	4,8242570	343,4667050
600	11,1586880	6,3901250	4,8479230	345,6831050
700	11,1456100	6,3315050	4,8823820	344,5422970
800	11,1715520	6,3408710	4,8572360	344,0737920
900	11,180197	6,353221	4,888553	347,235199

TABLA VIII: variación de los parámetros de celda a ,b y c y de su volumen con la temperatura.

Como puede observarse en la figura 10 el mayor descenso de volumen tiene lugar entre los 600-800°C (figura 10). En este intervalo de temperaturas, algunos picos del diagrama de rayos x (por ejemplo, el más intenso, el 113) poseen una gran amplitud y no son claros, sino que aparecen también otras reflexiones de menor intensidad junto a ellos. Esto podría deberse a exoluciones que tengan lugar a alta temperatura, o bien a reacciones entre los minerales que están mezclados e incluso a cambios de fases (por ejemplo, entre 600 y 700°C tiene lugar la transformación \square -Ca₂SiO₄- \square - Ca₂SiO₄). Sin embargo no es posible precisar a qué se debe debido a que la monticellita presente no es pura.

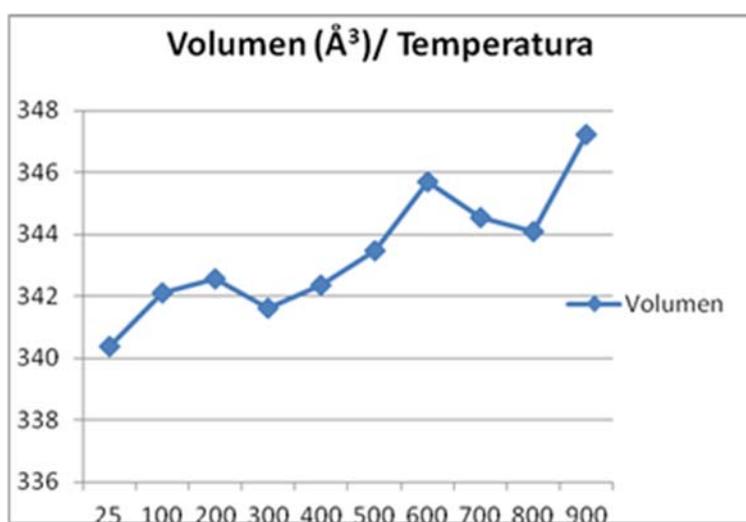


FIGURA 10: En el gráfico se muestra la variación del volumen molar (Å³) con la temperatura (°C). Se pueden observar dos "interrupciones" en la dilatación, una a 300°C y otra entre 600 y 900°C.

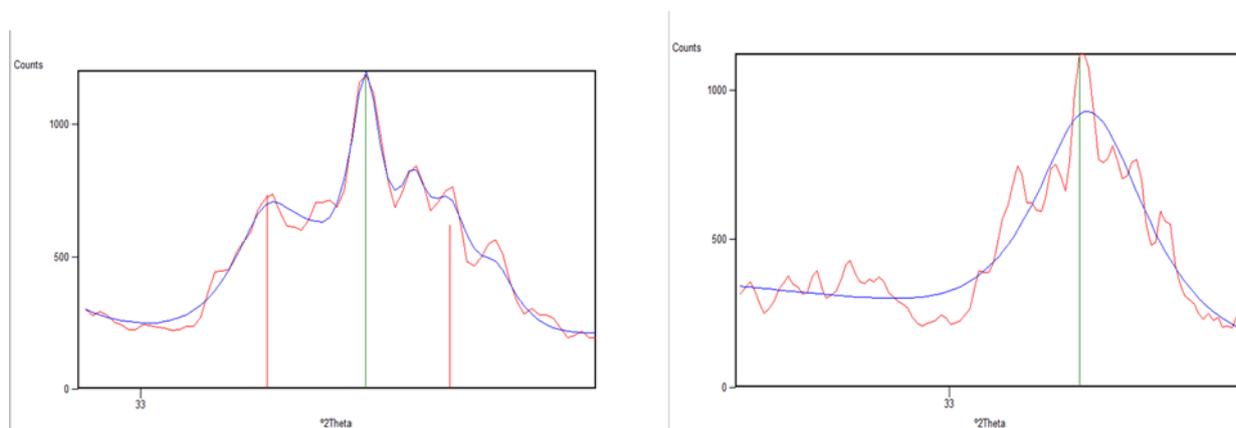
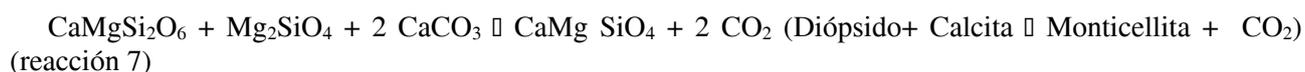
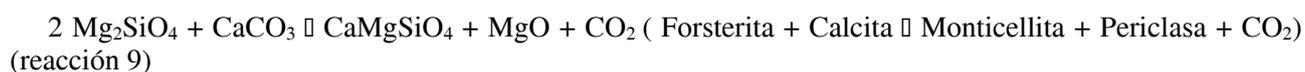


FIGURA 11: A la izquierda se muestra la reflexión 131, el más intenso de la monticellita, a 700°C y a la derecha, la misma pero a 800°C. Obsérvese que, a 700°C el pico es más ancho y posee varias reflexiones secundarias, entre ellas dos claramente diferenciadas que, probablemente pertenezcan a la calcita y/o a la merwinita (por analogía con el diagrama de rayos x de la figura 4). Sin embargo a 800°C el pico es mucho más estrecho y no aparecen las otras dos reflexiones, bien porque hayan desaparecido o porque se hayan superpuesto.

DISCUSIÓN

Esta muestra posee una paragénesis muy compleja, no sólo por la variedad mineral, sino porque muchos de los minerales presentes en cantidades significativas indican condiciones de temperatura muy dispares (por ejemplo la coexistencia de espurrita y monticellita) si nos atenemos a los experimentos de Bowen (figura 11). Debemos deducir por lo tanto que necesariamente esta roca se ha formado en condiciones hidrotermales, que rebajarían la temperatura de formación de los minerales de más alta temperatura.

De mayor a menor temperatura, las reacciones que originan estas fases según Bowen son:



A ellas hay que añadir la reacción descubierta posteriormente por Walters:



(Espurrita + Monticellita \rightleftharpoons Merwinita + Calcita)

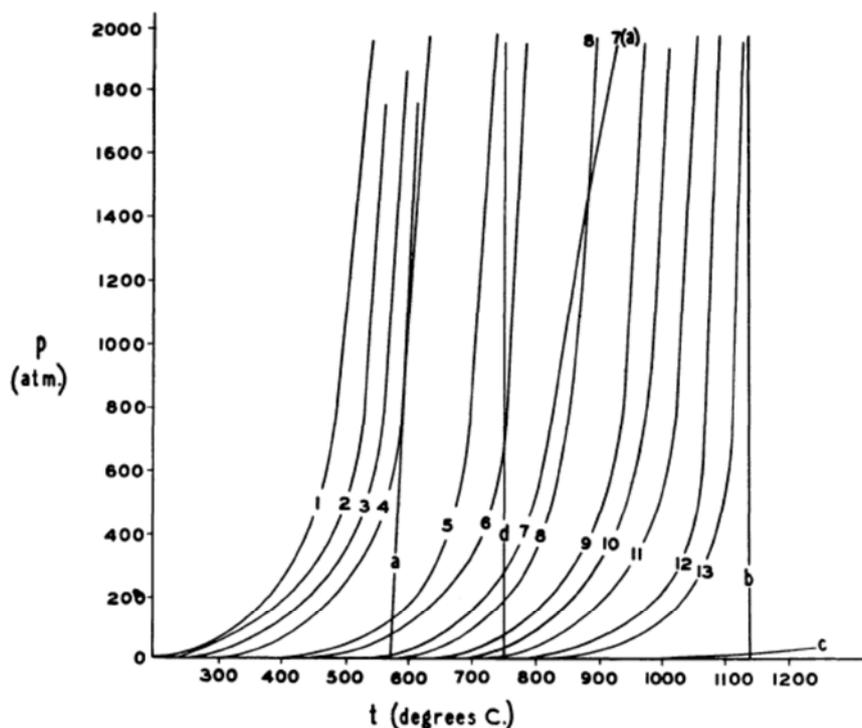


FIG. 14.—Curves 1–13 are pressure-temperature curves of the reactions of equations 1–13, respectively, and of Figs. 1–13, respectively. Curve *a* is the inversion curve α -quartz to β -quartz. Curve *b* is inversion curve wollastonite to pseudowollastonite and indicates approximate extreme temperatures of magmas. Curve *c* is dissociation pressure curve of CaCO_3 . Line *d* is approximate upper temperature of granitic magmas.

FIGURA 11: curvas P-T establecidas por Bowen para las trece reacciones de decarbonatación progresiva de las dolomías silíceas. La monticellita se forma tanto en la séptima como en la novena. Durante la décima se forma la espurrita y con la undécima, la merwinita. Tomado de Bowen (1940).

Atendiendo a las reacciones de Bowen, la monticellita se podría haber formado por metamorfismo progrado, o bien en la reacción número 7 a partir del diópsido, o bien en el 9 a partir de forsterita. Como no se encuentran ninguna de estas fases minerales de la muestra, no es probable que sea esto lo que haya sucedido. En cuanto al resto de fases, se habrían formado entre los pasos 10 y 11 esto es, entre los 700 y los 800°C en condiciones anhidras como mínimo. Se puede asegurar que la temperatura no fue lo suficientemente alta para llegar a las reacciones 12 y 13 debido a que en estas se forma larnita (Ca_2SiO_4) y esta no se encuentra presente. Como vemos el efecto de la presión es aumentar la temperatura a la que estas reacciones se producen. Sin embargo, la presencia de fluidos en circulación tiene el efecto contrario. Por lo tanto, con los datos de los que disponemos, no nos es posible aproximar las temperaturas de formación.

Dos puntos clave que ayudan a comprender un poco mejor las condiciones de formación de estas paragénesis son, por un lado la falta evidente de SiO_2 (y también, aunque en menor medida de MgO), que se manifiesta en que no aparecen minerales como la wollastonita, la akermanita, el diópsido o la forsterita, a pesar de que podrían ser estables. En el caso de la forsterita, también indica que la cantidad de MgO es relativamente escasa, más de lo que debería ser si la roca de partida fuese una dolomía y, además en este caso no se podrían formar minerales como la merwinita y la espurrita. Lo más probable es que la cantidad de dolomita presente en la roca madre fuese limitada (lo cual concuerda con la composición de la calcita analizada con la microsonda), aunque también pudo influir que la dolomita se vuelve inestable a una temperatura relativamente baja y se descompone formando calcita y periclasa, según Bowen (1940) con el aumento de temperatura y que parte del magnesio hubiera sido transportado por los fluidos.

El otro punto clave es precisamente, la relación entre la monticellita y la espurrita con la merwinita y la calcita. Sabiendo que la monticellita es el mineral de más baja temperatura que se encuentra en la muestra,

según D.M. Roy (1956) se puede formar a bajas presiones y a temperaturas de hasta 475°C, mientras que no encontró evidencias de que la merwinita se formase a menos de 600°C. Y, con la premisa, además, de que la monticellita aparece frecuentemente formando un halo alrededor de la merwinita, podemos deducir que ésta, junto con la espurrita, se formó por la reacción entre la merwinita y la calcita cuando la temperatura descendió. Además no es necesario un aumento de la proporción de la cantidad de magnesio (es decir un aporte extra por parte de los fluidos en circulación) para que se produjese esta reacción, sino que hubo una redistribución del magnesio preexistente (se pasó de una relación Ca-Mg de 3:2 a 2:2). Esta además podría ser la causa de las fluctuaciones en el volumen de la celda unidad, ya que a altas temperaturas la reacción podría tender a ocurrir aunque no tiene por qué producirse necesariamente) en sentido inverso.

Por lo tanto, podemos dividir el proceso de formación de las fases en dos etapas: la primera es una etapa de metamorfismo progrado, en la que se forman minerales de alto grado metamórfico, según la secuencia de Bowen, y una segunda etapa de retrometamorfismo en la que las fases previamente formadas se vuelven inestables y reaccionan entre sí. Debido a las condiciones hidrotermales, es probable que las temperaturas de reacción entre las distintas fases fuesen inferiores a las descritas por Bowen. En la primera etapa se formarían merwinita y calcita (en parte por descomposición de la dolomita y en parte primaria) y posiblemente gehlenita. Esta última forma una solución sólida con la akermanita y pudo haberse formado en su lugar, ya que posee menos cantidad de sílice. No podemos saber con exactitud si la merwinita se ha formado a partir de otros minerales previos, como el diópsido, al igual que ocurre en la reacción de Bowen, porque no aparecen en la muestra, aunque parece poco probable, en este caso, como ya he apuntado antes, por la escasez generalizada de SiO₂. La monticellita y la espurrita se formaron en la segunda etapa, durante el retrometamorfismo, por reacción de la merwinita con la calcita, según la reacción descrita por Walter (1965). En este caso el efecto de los fluidos hidrotermales es evidente, ya que, dos fases que corresponden a diferentes grados de decarbonatación se originan al mismo tiempo, por lo que la secuencia de Bowen parece “romperse”.

Esta paragénesis se corresponde con la presente entre la zona de la monticellita y la de la idocrasa descrita por Walter, de modo que, aunque no se pueda asegurar que la muestra se formó en una zona asociada a magmatismo cuarzomonzónico, sí podría ser probable.

Debido a la gran complejidad mineralógica de la muestra y a que, además, los minerales presentes se encuentran en fases distintas del proceso de decarbonatación, la utilización de esta muestra como materia prima para la modelización del proceso de carbonatación de las rocas sería desaconsejable, ya que la respuesta de las distintas fases, tanto termodinámica como cinéticamente, sería muy distinta dependiendo de la temperatura, la presión de CO₂ y las características del fluido supercrítico. Además, las interacciones entre los fluidos y la roca, como hemos visto, alteran la secuencia de formación de las fases, siendo posible que se den procesos simultáneamente que en condiciones secas no podrían suceder. Por lo tanto, es esperable que en el proceso de carbonatación se produzcan muchas reacciones secundarias complejas que limitarían en gran medida la capacidad para modelizar los procesos, lo cual complicaría mucho el poder llegar a unos resultados óptimos.

CONCLUSIONES

La muestra posee una paragénesis muy compleja pero, en líneas generales, su composición mineralógica responde a un proceso de metasomatismo tipo skarn en dos etapas en y a presiones relativamente bajas. En la primera etapa se forman principalmente merwinita y calcita a partir de dolomita, aunque es muy probable que la roca encajante fuese una dolomía calcárea. En la segunda etapa, debido a un descenso de la temperatura, la coexistencia de ambas fases se vuelve inestable y reaccionan entre sí, originando una mezcla de monticellita y espurrita que se disponen formando texturas simplectíticas o en corona.

Todos estos minerales forman parte de la secuencia de reacciones decarbonatación de Bowen (1940), pero, debido a las condiciones hidrotermales, estas reacciones se produjeron a menor temperatura, dándose el caso de que la monticellita, que representa un menor grado de decarbonatación se forma a la vez que la espurrita, de mayor grado. Por lo tanto la secuencia en sí, no se cumple.

Debido a esta mezcla de fases cuya estabilidad es tan dependiente de la temperatura, la dilatación de monticellita no es lineal, sino que tiene pequeñas fluctuaciones que pueden responder a reacciones entre las distintas fases.

Finalmente, es desaconsejable utilizar esta muestra como materia prima para experimentos de carbonatación, porque, por un lado, cada una de estas fases se encuentra en un “punto” distinto de la secuencia de reacciones de Bowen y, por otro lado, es muy probable que la realización de los experimentos en condiciones supercríticas favorezca que varios procesos se puedan producir simultáneamente, dificultando así, el poder establecer un modelo fiable.

REFERENCIAS

- Bowen N. L. (1940): Progressive Metamorphism of siliceous limestone and dolomite. *The Journal of Geology*, 48, nº3 , 225-274
- Lagher G. A y Mehagher E.P U (1978): High-temperature structural study of six olivines. *American Mineralogist* 63, 365-377.
- Oelkers E. H. & Gislason S.R. (2010): Water- CO₂-rock interaction during carbon sequestration. *EMU notes in Mineralogy*, 10, Chapter 9, 325-344.
- Roy D. M. (1956): Subsolidus Data for the Join Ca₂SiO₄—CaMgSiO₄ and the Stability of Merwinite. *Mineralogical Magazine*, 31, 187-194.
- Sharp Z.D., Essene, E. J., Anovitz, L. M., Metz, G. W., Westrum, Jr., E. F., Hemingway, B. S., Valley, J. W (1986): The Heat Capacity of a Natural Monticellite and Phase Equilibria in the System CaO-MgO-SiO₂-CO₂. Pergamon Journals LTD (eds). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 5, 1475-1484.
- Turner J.L. (1948): Mineralogical and Structural Evolution of Metamorphic Rocks (332 p). *The Geological Society of América*. 62-70.
- . Walter L.S (1965): Experimental Studies on Bowen's Decarbonation series III: P-T Univariant Equilibrium of the Reaction: Monticellite + Spurrite = Merwinite + Calcite and analysis of assemblages found at Crestmore, California. *American Journal of Science*. 263, 64-77.
- Warner R.D. & Luth W.C. (1973): Two- Phase Data for the Join Monticellite (CaMgSiO₄)-Forsterite (Mg₂SiO₄): Experimental Results and Numerical Analysis. *American Mineralogist*. 58, 998-1008.
- Woodford A.O et al. (1941): Section across Commercial Quarry, Crestmore, California. *American Mineralogist*. 26, 351-381.
- Yi-Yang H (1973): New Data on Forsterite and Monticellite Solid Solutions. *American Mineralogist* 58, 343-345.

Fichas de Mineral Data Publishing (2001), version 1.2:

Merwinite: <http://rruff.info/doclib/hom/merwinite.pdf>

Monticellite: <http://rruff.info/doclib/hom/monticellite.pdf>

Spurrite : <http://rruff.info/doclib/hom/spurrite.pdf>

Gehlenite : <http://rruff.info/doclib/hom/gehlenite.pdf>