

Estudio Experimental del Efecto de la Presión en la Depolimerización de los Silicatos y la Formación de Circón

/ ANTONIO SÁNCHEZ NAVAS (1), CARMEN RODRÍGUEZ (2*), ANTONIO CASTRO (2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada UGR, 18071. Granada. (España)

(2) Unidad Asociada de Petrología Experimental, C.S.I.C. Universidad de Huelva. Campus del Carmen. E-21007. Huelva. (España)

INTRODUCCIÓN

Los tetraedros SiO_4 de los silicatos pueden unirse entre sí de manera que comparten uno, dos, tres o cuatro oxígenos (polimerización) formando un esqueleto Si-O-Si que es responsable del carácter ácido de los silicatos. Por su parte, los otros elementos que entran en la estructura del silicato suelen tener un número de coordinación superior a 4 (salvo Al, Ti y Fe^{3+}) y aportan un carácter básico al mismo. Los elementos alcalinos afectan a la red Si-O-Si y favorecen la formación de estructuras menos polimerizadas. El efecto de estos cationes monovalentes y de la presión en la depolimerización ha sido monitorizado por el coeficiente de actividad del SiO_2 por Hirschmann et al. (1998) en un análisis termodinámico de líquidos saturados en leucosita para el sistema NCMAS; de modo que el coeficiente de actividad vale 1 para líquidos muy polimerizados, y decrece a medida que aumenta el contenido en Na en el líquido, y en particular, con el aumento de la presión.

La depolimerización de la estructura Si-O-Si por parte de los metales (M) puede expresarse por una reacción ácido-base del tipo $\text{Si-O-Si} + \text{M-O-M} = 2\text{Si-O-M}$.

En este trabajo se ha investigado experimentalmente el efecto de la presión sobre la reacción $\text{cuarzo} + \text{badeleyita} = \text{circón}$. Esta reacción conlleva la disolución de una estructura completamente polimerizada como es la del cuarzo y la formación de circón que es un nesosilicato con una estructura donde los tetraedros están aislados.

EXPERIMENTAL

La reacción de cuarzo y badeleyita para formar circón se ha realizado a alta presión mediante un sistema

experimental de tipo pistón-cilindro. En lo que se refiere al material de partida, la preparación específica de las cápsulas y el diseño de los experimentos hay que indicar que en unos casos se introdujeron en las cápsulas experimentales partículas esféricas de cuarzo con un milímetro de diámetro, que se rodearon de polvo de badeleyita, y luego se incluyeron en una matriz compuesta por polvo de basanita (experimentos de tipo I). En otros casos, las partículas de cuarzo se englobaron en una matriz de basanita a la que se le añadió un 2 % of ZrO_2 (experimentos de tipo II). En ambos tipos de experimentos se añadió un 10 % de agua, la temperatura fue fija (1000°C) y se ensayaron dos presiones diferentes: 0.3 y 2 GPa. El tiempo que duraron ambos tipos de experimentos fue de 48 horas. El notable tamaño de las partículas de cuarzo empleadas en estos experimentos garantiza un lento suministro de sílice a la reacción, y por tanto favorece la formación de cristales más grandes. Además, ello ha permitido observar claramente al microscopio electrónico de barrido el frente de reacción durante el proceso de fusión que afectó al cuarzo. El empleo de una matriz formada por basanita favoreció la fusión de la robusta red tridimensional del cuarzo, ya que aporta en elementos alcalinos al sistema. Además permite una fácil disolución del ZrO_2 en el líquido ya que aporta muy poca sílice al fundido. El agua se añadió para producir fundidos depolimerizados ricos en agua, que fuesen fluidos y permitiesen un rápido transporte de los elementos químicos, y así mejorar el crecimiento de los cristales de circón.

Las cápsulas empleadas fueron de oro-paladio ($\text{Au}_{70}\text{Pd}_{30}$) de 3 mm de diámetro y 0.15 mm de espesor, que tras rellenarse, como se ha indicado anteriormente, se sellaron a presión con un doblez, y se introdujeron en una

celdilla de MgO . La temperatura se midió y controló con un termopar Pt100-Pt87Rh13. La presión del aceite se midió mediante un transmisor de presión DRUCK PTX 1400 conectado a un controlador OMRON E5CK. La presión se corrigió manualmente y se mantuvo dentro de un estrecho rango de ± 5 bar de presión de aceite, equivalente a ± 250 bar en la muestra. El calentamiento de la muestra se llevó a cabo a la mayor velocidad que permitía el sistema (100 K/minuto). Pasadas las 48 horas que duraron los experimentos, las cápsulas se enfriaron a una velocidad de unos 100 K/s.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Si bien el efecto de factores como la temperatura, el contenido en agua y la composición del sistema no se ha investigado en detalle en este trabajo, todas estas variables se trataron de optimizar con objeto de que se formaran buenos cristales de circón por reacción del cuarzo con la badeleyita.

Las imágenes de electrones retrodispersados obtenidas a partir de secciones pulidas de las cápsulas de los experimentos muestran que el crecimiento de circón no tuvo lugar en los experimentos realizados a $P=0.3$ GPa (Fig. 1a), mientras numerosos circones se formaron a $P=2$ GPa en el borde de las partículas de cuarzo recubiertos con el polvo de badeleyita (Fig. 1b). La fusión del cuarzo a $P=2$ GPa estuvo favorecida por la difusión de elementos químicos desde la basanita a través del recubrimiento de badeleyita hasta las partículas de cuarzo; los cuales aparecen incorporados al fundido que se localiza en el lugar ocupado inicialmente por las partículas de cuarzo en la cápsula. Cristales idiomorfos de hornblenda y titanita se formaron junto con los de circón en el contacto entre fundido y la matriz. Así pues, en los

palabras clave: Depolimerización, cristalización de circón, cilindro-pistón.

key words: Depolymerization, zircon crystallization, piston-cylinder.

experimentos a alta presión (P=2GPa) tuvo lugar un importante progreso de la reacción en el borde entre el cuarzo y la badeleyita (experimento de tipo I) y la basanita (experimentos de tipo II). Esas zonas donde se forma titanita y circón fueron un importante sumidero de

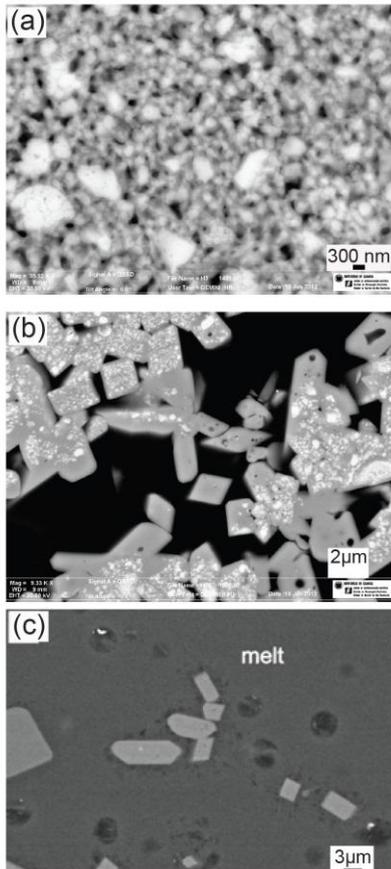


fig 1 a) Imagen de electrones retrodispersados de badeleyita (b d y) rodeada por escaso vidrio (P=0.3 GPa; experimento de tipo I). b) Cristales de circón que incluyen restos de badeleyita (P=2GPa, experimento de tipo I). c) Cristales de circón formados dentro del fundido (P=2 GPa; experimento de tipo II).

de especies químicas como ZrO_2 y TiO_2 , que aparecen en cantidades muy bajas en el líquido residual. Por el contrario, a baja presión (P=0.3 GPa) no tiene lugar la fusión de cuarzo y por tanto no se forma circón. En el caso de los experimentos a P=2 GPa donde las partículas de cuarzo se englobaron directamente en la matriz de polvo de basanita, el circón creció del fundido formado dentro de los espacios ocupados por las partículas previas de cuarzo (Fig. 1c). Cristales esqueléticos de circón se formaron también dentro de la matriz de la basanita a P=2 GPa. Altos contenidos de ZrO_2 (alrededor de 0.5 por ciento en peso) se obtuvieron para los líquidos formados a partir de fusión las partículas de cuarzo por

reacción con la basanita de la matriz en los experimentos a P=0.3 GPa en donde aquellas no se rodearon de polvo de badeleyita. Sin embargo, el circón sólo precipitó a alta presión (P=2 GPa) cuando se formó una gran cantidad de líquido de composición más básica; mientras que en el escaso líquido rico en sílice formado a baja presión no se observa circón. De este modo, la existencia de cristales de circón a alta presión parece estar relacionado con un incremento de la cantidad y la basicidad del fundido y el hecho de que la disolución de las partículas de cuarzo se ve favorecida con la presión.

Los resultados experimentales obtenidos indican un incremento notable del progreso de la reacción con el aumento de la presión en todos los dos tipos de experimentos ensayados. Desde un punto de vista cinético, la disolución de las partículas de cuarzo es el proceso que controla la formación de fundido y la precipitación de circón. Los resultados experimentales indican que a alta presión las partículas de cuarzo funden completamente y cristaliza circón. Por el contrario, en los experimentos realizados a baja presión, las partículas de cuarzo no se disuelven, y en el poco fundido que se forma no se observan cristales de circón. La existencia de abundantes grumos de badeleyita que no han reaccionado con la sílice en los experimentos a 0.3 GPa (Fig. 1a) indica que el aporte de sílice a estas zonas fue muy escaso. Igualmente las cantidades de fundido que se forman son muy bajas y el fundido se limita a un estrecho borde alrededor de las partículas de cuarzo. Cristales de hornblenda, plagioclasa, ilmenita, magnetita y ortopiroxeno se observan en relación con este escaso fundido que se forma a 0.3 GPa. Sin embargo, no se observan cristales de circón en relación con este fundido. Este escaso fundido formado a 0.3 GPa se caracteriza por tener menores cantidades de ZrO_2 , Na_2O , CaO and H_2O y mayores de SiO_2 que el abundante fundido que formado a 2 GPa. Esto último está de acuerdo con otros resultados obtenidos a diferentes presiones en experimentos de fusión para sistemas relativamente simples saturados en agua (e.g. cuarzo-albita-ortoclasa; Johannes y Holtz, 1996, pág. 21). Estos trabajos indican que: 1) La composición obtenida para los fundidos saturados en agua muestra un descenso del contenido de cuarzo normativo con el aumento de la presión en los

experimentos. 2) La temperatura del sólido saturado en agua decrece considerablemente con el contenido en agua, y por tanto la cantidad de fundido incrementa con la presión.

Para evaluar el efecto de la presión en la reacción $SiO_2 + ZrO_2 = SiO_4Zr$, se ha calculado la variación de su energía de Gibbs a temperatura constante (1000 °C) para diversas temperaturas mediante el software de Connolly (1990). La energía de Gibbs es más negativa, y por tanto la reacción progresa más, a medida que aumenta la presión. La dependencia de la energía de Gibbs de la presión se explica por el cambio de volumen de la reacción, y en particular por el fuerte cambio del volumen molar del cuarzo con el incremento de la presión. Esta observación está de acuerdo con el hecho bien conocido de que la solubilidad de la sílice aumenta con la profundidad para gradientes geotérmicos comunes (Spear, 1994, pág. 661); y con el hecho de que la estructura del cuarzo es fácil de comprimir, puesto que es muy abierta. Esto último se debe a que está basada en anillos de seis tetraedros donde los ángulos Si-O-Si y O-Si-O presentan valores muy próximos a los 180° y 109° respectivamente, lo que favorece la existencia de numerosos y fuertes enlaces Si-O.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto CGL2012-32169.

REFERENCIAS

- Connolly, J. A. D. (1990): *Multivariate phase diagrams: an algorithm based on generalized thermodynamics*. *Am. J. Sci.*, **290**, 666-718.
- Hirschmann, M. M., Baker, Stolper, E. M., (1998): *The effect of alkalis on the silica content of mantle-derived melts*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 883-902.
- Johannes, W. & Holtz, F. (1996): *Petrogenesis and Experimental Petrology of Granitic Rocks*. Berlin. Springer, 335 pp.
- Spear, F. S. (1993): *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths: Mineralogical Society of America Monograph 1: Washington, D.C.*, 799 p