

Reemplazamiento, Dinámica del Metasomatismo, y el Punto Ciego de los Geoquímicos. Ejemplo: periclasa-brucita

/ENRIQUE MERINO

Department of Earth & Atmospheric Sciences, Indiana University, Bloomington, Indiana 47405, U.S.A.

REEMPLAZAMIENTO: PROPIEDADES Y MECANISMO

El reemplazamiento mineral nos revela una nueva visión, un nuevo paradigma, de cómo funciona la dinámica de muchas transformaciones metasomáticas (como lateritización, dolomitización, formación de depósitos minerales, serpentización, metamorfismo), pero solo si se lo entiende como un fenómeno caracterizado por sus propiedades espaciales y cinéticas (FIG 1), y si se entiende su física (FIG 2).

La nueva visión dinámica del metasomatismo – ejemplificada aquí por el reemplazamiento de periclasa por brucita en mármol – ha estado escondida durante décadas porque geoquímicos y modelizadores, subestimando la petrografía y atribuyendo a priori el reemplazamiento al mecanismo de “disolución-precipitación”, rutinariamente ajustan el balance de masas del reemplazamiento bajo estudio conservando un componente entre solo los minerales implicados, sin darse cuenta de que esto infringe frecuentemente la (observada) conservación de volumen, que es una de las propiedades espaciales características del reemplazamiento. Tampoco se dan cuenta de la dinámica geoquímica que se pierden.

Pero de hecho, el reemplazamiento del mineral antiguo, B, por el nuevo, A, tiene lugar no por disolución-precipitación sino al revés, por precipitación-disolución. Según este mecanismo es la precipitación de A en el seno de una roca rígida lo que provoca mediante el esfuerzo inducido no la disolución “química” sino la presión-disolución del B adyacente (Nahon & Merino, 1997; Merino & Dewers, 1998; Fletcher & Merino, 2001; Merino & Canals, 2011). FIG 2. Solo este mecanismo explica por qué la disolución de B y la precipitación

de A son simultáneas y ocurren a la misma velocidad automáticamente (sean cuales sean A y B), y por qué todo reemplazamiento preserva el volumen mineral y algún detalle morfológico de B (estas dos se llaman conjuntamente pseudomorfismo) – las cuatro propiedades clave de todo reemplazamiento ya conocidas por perspicaces petrógrafos (Bastin et al., 1931), pero desconocidas hoy día por los geoquímicos interesados en metasomatismo.



fig. 1. El cristal idiomórfico de dolomita que está en el centro reemplaza porciones de tres oolitas calcíticas a la vez, preservando sus anillos de inclusiones in situ, y preservando su volumen. Estos (y otros) detalles espaciales implican que la disolución de calcita y la precipitación de dolomita fueron simultáneas y que sus velocidades fueron iguales, y descartan la posibilidad de que el reemplazamiento tuviera lugar por disolución-precipitación (Merino & Canals, 2011) (Foto Raymond Murray, 1960)

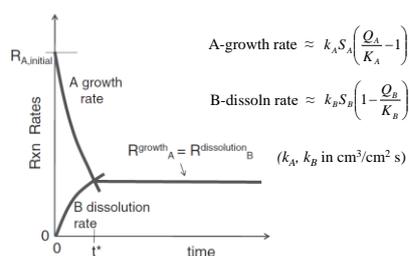


fig.2. El esfuerzo inducido por la precipitación de A, el mineral nuevo, en una

roca rígida simultáneamente decelera la velocidad de precipitación de A y acelera la velocidad de disolución de B, el mineral antiguo, hasta igualarlas (en el momento t^*), y mantenerlas mutuamente iguales durante todo el reemplazamiento. Por eso se conserva el volumen mineral. Nahon & Merino, 1997; Fletcher & Merino, 2001; Merino & Canals, 2011.

NUEVA DINÁMICA: CÓMO FUNCIONA EL REEMPLAZAMIENTO DE PERICLASA POR BRUCITA EN MÁRMOL

La visión dinámica del metasomatismo basada en la nueva física del reemplazamiento (FIG 2) solo puede demostrarse con ejemplos concretos. El reemplazamiento de periclasa por brucita típico en mármoles magnesianos (FIG 3) ha sido atribuido desde hace un siglo a la “reacción”



ajustada dando por supuesto que Mg se conserva localmente entre los dos minerales, suposición equivalente a la de atribuir el reemplazamiento a “disolución-precipitación”. Ambas son erróneas. Ni petrólogos ni geoquímicos

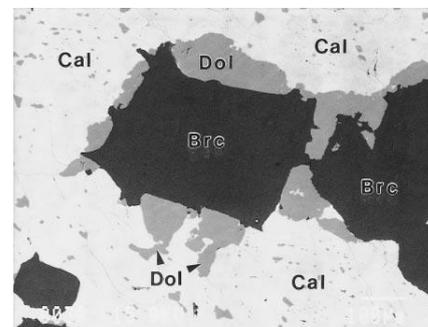


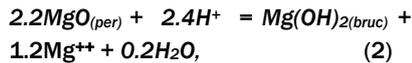
fig 3. Brucita reemplaza un cristal de periclasa completamente, preservando su forma rectangular y su volumen. La brucita está rodeada de un cinturón de dolomita que reemplaza calcita. El cinturón está atravesado por cuñas cóncavas de brucita inyectadas plásticamente desde las esquinas del bloque de brucita. (Ferry, 2000)

palabras clave: Reemplazamiento, Disolución-Precipitación, Precipitación/Presión-Disolución, Dinámica Geoquímica

key words: Induced Stress, Pressure Solution, Brucite, Periclase, Marble, Retrograde Metamorphism

se han dado cuenta de que según ec.(1) el volumen mineral crece en más del doble, en flagrante contradicción con la observada conservación de volumen.

Sin embargo, si el balance de masa se ajusta conservando volumen (Merino & Dewers, 1998), con volúmenes de 11 y 25 cm³ por fórmula para periclase y brucita, se obtiene

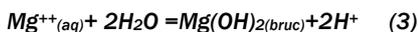


que indica que el Mg⁺⁺ no se conserva localmente entre los dos minerales, sino que se libera al fluido intersticial. Inmediatamente comprendemos dos cosas que no sabíamos antes:

(i) Solo ahora entendemos por qué el pseudomorfo de brucita está rodeado de una corona de un mineral de Mg (dolomita) que reemplaza calcita, también volumen por volumen.

(ii) Vemos también que este segundo reemplazamiento debió tener lugar al mismo tiempo, velocidad, temperatura, y presión que el primero, lo cual invalida la reacción propuesta por petrólogos para explicar la formación de la corona de dolomita, (*bruc* + *calc* + CO₂ = *dolo* + H₂O), que ellos suponen posterior a la formación de la brucita, y a distintas T,P.

Utilizando ahora la idea de que el reemplazamiento de periclase por brucita se produce porque es la precipitación de la brucita



lo que fuerza la presión-disolución de un volumen igual de periclase, podemos hacer dos nuevas predicciones más, ambas confirmadas por observación:

(iii) Vemos que el reemplazamiento de periclase por brucita es *auto-acelerante*: el Mg⁺⁺ liberado por cada incremento de reemplazamiento según (ec.2) aumenta el producto de actividades iónicas de la brucita según (ec.3), y por tanto aumenta también su tasa de crecimiento y reemplazamiento de más periclase – hasta que esta se agota. Esto explica por qué los cristales de periclase están *siempre* completamente reemplazados; no se pueden quedar a medio reemplazar.

(iv) La última predicción dinámica es aún más dramática. Según una

“feedback” descubierta en el caso de la dolomitización (Merino & Canals, 2011), el reemplazamiento auto-acelerante de periclase por brucita puede modificar la respuesta reológica de la matriz calcítica al esfuerzo inducido que el crecimiento de la brucita genera. La propiedad que hace esto posible es que los agregados cristalinos de carbonatos son “strain-rate-softening” (Heard and Raleigh, 1972): al deformarlos a mayor ‘strain rate’ su viscosidad decrece. Puesto que la ‘strain rate’ impuesta por la brucita sobre la periclase es la misma cosa que su auto-acelerante velocidad de crecimiento, cuando esta velocidad sea suficientemente alta – hacia el final del reemplazamiento de cada cristal – la viscosidad local puede decrecer lo suficiente para que el crecimiento reemplazante de brucita se convierta a sí mismo en crecimiento *desplazante*. (Ver FIG. 8(A) en Merino & Canals, 2011). En efecto, ese crecimiento desplazante queda demostrado por las pequeñas cuñas cóncavas “inyectadas” plásticamente desde las esquinas del bloque de brucita (FIG. 3) y que cortan la corona de dolomita – de paso demostrando que esta corona es simultánea con el reemplazamiento de periclase por brucita, como vimos en (ii).

DISCUSIÓN

El fenómeno de reemplazamiento yace en la intersección de la petrografía y la físicoquímica. La petrografía (como aprender dibujo artístico) requiere adiestrar el cerebro *derecho*. Las cuatro nuevas predicciones (i)-(iv) hechas en la sección anterior para el caso del reemplazamiento de periclase por brucita en mármoles son de naturaleza *dinámica*; es decir, conciernen tiempo, velocidades de reacción, “feedbacks”, desequilibrio, reología. Todas están independientemente verificadas. Ninguna hubiera podido ser hecha por geoquímicos y petrólogos suscritos a la idea de que el reemplazamiento tiene lugar por disolución-precipitación. El esfuerzo reciente por demostrar experimentalmente que el reemplazamiento tiene lugar por disolución-precipitación ha consistido en esencia en realizar experimentos de disolución-precipitación y *llamar* a sus resultados “reemplazamiento” (Putnis & Putnis, 2007; Putnis, 2009), pero sin producir las propiedades espaciales y cinéticas características del fenómeno.

La demostración de que el reemplazamiento en rocas metasomá-

ticas ocurre por precipitación/presión-disolución, ha llevado a avances radicales en entender la dinámica de la lateritización (Merino et al., 1993; Nahon & Merino, 1997), de la formación conjunta de terra rossa y karst (Merino & Banerjee 2008; Banerjee & Merino 2011), y sobre todo de la dolomitización de enterramiento (Merino & Canals, 2011; Merino et al., 2006).

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a don Manuel Prieto y doña Ángeles Fernández que me invitaran a dar esta conferencia en la reunión anual de la Sociedad Española de Mineralogía en julio de 2017 en Oviedo.

REFERENCIAS

- Banerjee A., Merino E. (2011) Terra rossa genesis by clay-for-limestone replacement: III. Dynamic quantitative model, test of the replacement mechanism. *J. Geology* **119**, 259-274.
- Bastin ES, Gratton LC, Lindgren W, et al. (1931) Criteria of age relations of minerals. *Economic Geology*, **26**, 561-610.
- Ferry JM. (2000) Patterns of mineral occurrence in metamorphic rocks. *American Mineralogist*, **85**, 1573-1588.
- Fletcher RC, Merino E. (2001) Mineral growth in solid rock: kinetics and rheology in replacement... *Geochimica Cosmochimica Acta* **65**, 3733-3748.
- Heard HC, Raleigh CB. (1972) Steady-state flow in marble at 500 to 800 °C. *Geological Society America Bulletin*, **83**, 935-956.
- Merino E, Canals À. (2011) Self-accelerating dolomite-for-calcite replacement: dynamics of dolomitization. *American J. Science*, **311**, 573-607.
- Merino E, Dewers T. (1998) Implications of replacement for reaction-transport modeling. *J. Hydrology*, **209**, 137-146.
- Merino E, Nahon D, & Wang Y. (1993) Kinetics & mass transfer of replacement of parent minerals & kaolinite by Al, Fe, Mn oxides during weathering. *Amer. J. Science*, **293**, 135-155.
- Merino E., Banerjee A. (2008) Terra rossa genesis, implications for karst, and eolian dust: A geodynamic thread. *J. Geology*, **116**, 62-75.
- Merino E., Canals À, Fletcher R.C. (2006) Zebra displacive veins. *Geologica Acta* **4**, 383-393.
- Nahon D, Merino E. (1997) Pseudomorphic replacement in ... weathering: Evidence, ... kinetic-rheological origin. *Amer. J. Science*, **297**, 393-417.
- Putnis A. (2009) Mineral replacement reactions. *Rev. Mineralogy Geochemistry*, **70**, 87-124.
- Putnis A., Putnis C.. (2007) The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase. *J. Solid State Chemistry*, **180**, 1783-1786.