

# ¿Es Posible Conocer la Temperatura de Formación de Yesos Utilizando Inclusiones Monofásicas?

/ YVES KRÜGER (1), JUAN MANUEL GARCIA-RUIZ (2), ÀNGELS CANALS (3, \*), DOMINIK MARTI (1), ALEXANDER VAN DRIESSCHE (2)

(1) Institute of Applied Physics, University of Bern (Switzerland)

(2) Laboratorio de Estudios Cristalográficos, Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada, Granada (España)

(3) Dpt. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. Barcelona (España)

## INTRODUCCIÓN.

En el estudio de las inclusiones fluidas, las temperaturas de homogenización (Th) del conjunto de inclusiones primarias o pseudo-secundarias (FIAS), se considera una medida fiable de la densidad del fluido presente durante el crecimiento del mineral que las contiene, siempre que se cumplan las llamadas "Reglas de Roedder". Dichas reglas consisten en dos suposiciones: a) las inclusiones fluidas se comportan como compartimentos químicamente aislados, y por tanto las paredes de las inclusiones funcionan como una barrera eficaz para cualquier intercambio de masa, pero permiten la transferencia de calor, y b) las inclusiones son compartimentos mecánicamente rígidos y por tanto el volumen de las inclusiones permanece constante durante toda la historia del mineral (Bodnar, 2003).

Cuando las "Reglas de Roedder" se cumplen, las medidas de Th obtenidas mediante microtermometría se utilizan para estimar las temperaturas de la formación (Tf) de los minerales aplicando, una corrección por presión. En el caso de las inclusiones fluidas formadas bajo condiciones de presión atmosférica, se supone que la Th es equivalente a la temperatura de formación.

Uno de los mayores inconvenientes en el estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas presentes en los minerales formados en condiciones superficiales o subsuperficiales (ambientes de baja temperatura), es que la mayoría son monofásicas, es decir contienen una fase en situación metaestable. En estos casos, para poder obtener la temperatura de formación, la literatura propone inducir la nucleación de la burbuja en el laboratorio manteniendo el mineral, un tiempo prolongado, a bajas temperaturas

(Goldstein and Reynolds, 1994). Muchas veces, incluso en estas condiciones, las inclusiones se mantienen monofásicas, y entonces se acepta que los cristales se han formado a temperaturas inferiores a 50°C (Goldstein, 2001).

Recientemente Krüger et al. (2007) ha utilizado con éxito pulsos de un láser de femtosegundos para inducir la nucleación de una burbuja en inclusiones monofásicas en cuarzo y calcita, todo ello sin causar una expansión de volumen irreversible en las inclusiones. El presente estudio investiga la fiabilidad en la medida de Th en inclusiones fluidas de cristales de yeso crecidos en el laboratorio a distintas temperaturas, utilizando dicha técnica.

Hemos elegido el yeso porque, además de su relevancia para la industria, es uno de los sulfatos más abundantes en los ambientes evaporíticos, si bien también se puede encontrar en cavidades donde llega a tener dimensiones métricas (García-Ruiz et al., 2007). Además, las condiciones mecánicas del yeso, como material dúctil, lo convierten en uno de los escenarios más difíciles para mantener la rigidez de las inclusiones, y la inducción de la burbuja por enfriamiento, si se produce, puede además provocar cambios en el volumen de la inclusión.

## METODOLOGIA.

Para este trabajo se hicieron crecer cristales de yeso isotérmicamente por el método de crecimiento en gel a diferentes temperaturas de formación ~40, 50, 60, 70 y 80°C bajo condiciones de presión atmosférica. La desviación estándar de la temperatura de crecimiento (Tf) no superó 0.2°C, con la excepción de los cristales crecidos a 60°C donde la desviación fue de 0.4°C.

El tamaño de los cristales llegó hasta 1 cm, con volúmenes de inclusiones fluidas de  $10^2$  a  $10^4 \mu\text{m}^3$ . La mayoría de las inclusiones, sobre todo las más pequeñas, son idiomórficas (Fig. 1), y se agrupan en alineaciones que siguen el eje c de los cristales. Los cristales crecidos a temperatura de 60°C o inferiores, contienen prácticamente solo inclusiones monofásicas. Para estas inclusiones, la nucleación de la burbuja se indujo por pulsos láser de femtosegundos a aproximadamente 20°C por debajo de Th (para más detalles del método, ver Krüger et al., 2007).

La microtermometría se llevó a cabo con una platina Linkam THMSG 600 calibrada mediante inclusiones sintéticas y naturales de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. La reproducibilidad de los valores de Th para una misma inclusión fue generalmente de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  lo que confirma que los pulsos láser no afectan al volumen de la inclusión.

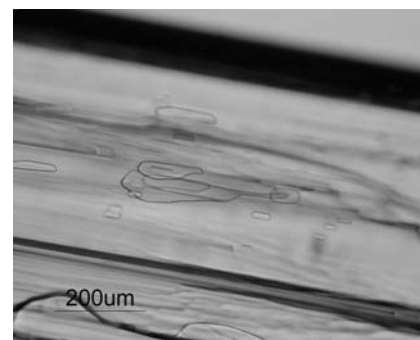


fig 1. Inclusiones monofásicas en yeso crecido a 40°C.

## RESULTADOS Y DISCUSION.

En los resultados obtenidos la media de la Th, tanto para las inclusiones monofásicas como las bifásicas, se encuentra por debajo de la Tf. Como ejemplo en la Figura 2 se dan los

**palabras clave:** Yeso, Inclusión fluida, Microtermometría, Laser femtosegundo

**key words:** Gypsum, Fluid inclusion, Microthermometry, Femtosecond laser.

valores medidos para los cristales crecidos a 69.2°C. Además, la exactitud y la precisión de las temperaturas de crecimiento obtenidas a partir de la  $T_h$  de las inclusiones monofásicas disminuyen al aumentar la  $T_f$ .

Es interesante destacar que las distribuciones de las  $T_h$  en las inclusiones bifásicas se aproximan a una gaussiana normal mientras que, las de las medidas de  $T_h$  de las inclusiones monofásicas siguen una distribución asimétrica leptocúrtica, con aumento de la asimetría con la  $T_f$ .

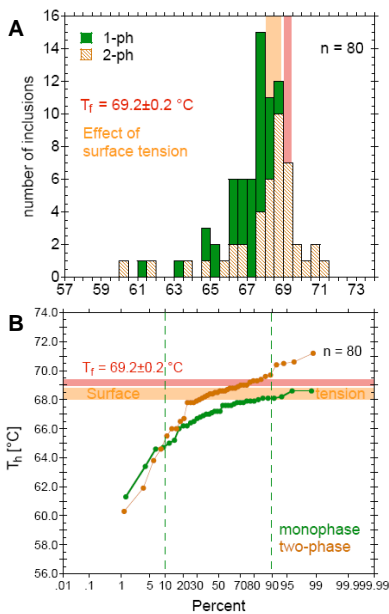


fig 2. A. Histograma de  $T_h$  medidas para las inclusiones formadas a  $69.2 \pm 0.2$  °C. B Diagrama de probabilidad para los mismos datos de A.

La diferencia entre la  $T_h$  y la  $T_f$  se interpreta como el resultado de dos mecanismos: en primer lugar, el producido por el colapso de la burbuja debido a la tensión superficial que existe en la interfase líquido-gas (Fall, et al., 2009), esto produce que la temperatura de homogeneización observada sea menor que la temperatura nominal de homogeneización correspondiente a la densidad del fluido; este mecanismo afecta a todas las inclusiones, tanto las que inmediatamente después de formarse generan la burbuja, como las que se mantienen en situación metaestable con solo una fase. En segundo lugar, la deformación plástica a la que están sujetas las inclusiones, debido a las presiones negativas en las que se encuentra cuando están en situación metaestable (Fig. 3). Las fuerzas de tensión que actúan en las

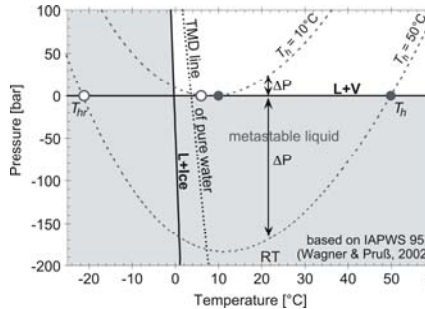


fig 3. Diagrama de fase del agua pura mostrando pseudoisocoras corregidas por el cambio de volumen del yeso. Línea TMD (Temperature of Maximum Density), datos de Marti et al., (2009).

paredes de la inclusión producen una disminución del volumen de la inclusión, es decir, un aumento de la densidad del fluido y por lo tanto una disminución de  $T_h$ .

Los dos mecanismos mencionados dependen del tamaño de la inclusión y de la  $T_f$ , y en el caso de la deformación plástica también puede haber una dependencia del tiempo. Para el caso de las inclusiones en los cristales sintéticos de este trabajo esta última influencia, la del tiempo, es posible que pueda despreciarse dado que las inclusiones fueron medidas dentro de un plazo máximo de un mes después de su formación.

La tensión superficial aumenta con la disminución del diámetro de la burbuja, por lo que afecta más a las inclusiones de menor tamaño y formadas a menor temperatura. Sin embargo, fuerzas de tensión aumentan con el aumento del volumen de la inclusión. Estas dependencias explican el tipo de distribución que se ha encontrado en las poblaciones medidas.

Es bien conocido que la deformación plástica de las inclusiones también puede ser inducida por la exposición de la inclusión a temperaturas superiores a la  $T_f$  (Bodnar, 2003). En este caso la sobrepresión interna puede dar lugar a la expansión de volumen de la inclusión produciendo una disminución de la densidad y por lo tanto un aumento de  $T_h$ . Por todo ello se deduce que la historia térmica de las inclusiones (tanto en su ambiente geológico, como en el laboratorio), en el caso de materiales como el yeso, puede determinar cambios en la distribución de los datos de  $T_h$ .

**CONCLUSIONES.**

Conocer la temperatura de formación a

partir de las temperaturas de homogeneización, tanto si las inclusiones son bifásicas como si son monofásicas, comporta un mayor grado de incertidumbre en yesos, si se compara con los resultados que se pueden obtener trabajando con minerales de mayor rigidez. A pesar de ello, los resultados de este trabajo, y su aplicación en los cristales gigantes de Naica, muestran que es posible obtener una buena aproximación de la temperatura de formación, cuando se conoce la historia térmica del mineral.

**AGRADECIMIENTOS.**

Este trabajo ha sido financiado mediante el proyecto GCL2010- 16882 del Ministerio de Ciencia e Innovación.

**REFERENCIAS.**

Bodnar, R. (2003) Reequilibration of fluid inclusions in: *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*. Eds. Samson, I., Anderson, A., Marshall, D., Mineral. Assoc. Canada, Short Course, **32**, 213-231.  
 Fall, A., Rimstidt, J. and Bodnar, R. (2009) The effect of fluid inclusion size on determination of homogenization temperature and density of liquid-rich aqueous inclusions. *Am. Mineral.*, **94**, 1569-1579.  
 García-Ruiz, J.M., Villasuso, R., Ayora, C., Canals, A. and Otarola, F. (2007) Formation of natural gypsum megacrystals in Naica. *Geology*, **35**, 327-330.  
 Goldstein, R.H. (2001) Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. *Lithos*, **55**, 159-193.  
 Goldstein R. H. and Reynolds T. J. (1994) Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals, *SEPM Short Course 31*. Society for Sedimentary Geology, 199 p.  
 Krüger Y., Stoller P., Rička J. and Frenz M. (2007) Femtosecond lasers in fluid inclusion analysis: Overcoming metastable phase states. *Eur. Jour. of Mineral.*, **19**, 693-706.  
 Marti, D., Krüger, Y. and Frenz, M. (2009) Fluid inclusion liquid-vapour homogenization in the vicinity of the density maximum of aqueous solutions. In *Proceedings of ECROFI XX*, 163-164.