

# Caracterización Mineralógica de Carnalitas Mediante DRX

/HUGO FERNÁNDEZ MARTÍNEZ (1\*), ESPERANÇA TAULER (1), XAVIER ALCOBÉ (2), JUAN JOSÉ PUEYO (1), ELISABET PLAYÀ (1), DAVID GÓMEZ-GRAS (3)

(1) Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona. C) Martí i Franquès s/n. 08028, Barcelona (España).

(2) Unitat de Difracció de Raigs X, Centres Científics i Tecnològics, Universitat de Barcelona. C) Lluís Solé i Sabaris, 1-3, 08028, Barcelona (España)

(3) Departament de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona. Plaça Cívica, Campus de la UAB, 08193

## INTRODUCCIÓN

La carnalita precipita en los últimos estadios de evaporación del agua marina a partir de salmueras altamente concentradas. Las muestras de carnalita objeto de nuestro estudio se sitúan estratigráficamente en la parte superior de la formación salina de Cardona y representan la desecación definitiva del surco marino existente durante el Eoceno en la cuenca de Antepaís Surpirenaica. Las muestras han sido tomadas en la Mina de Cabanases (Súria) donde se han realizado muestreos en los frentes de explotación y aprovechado los testigos obtenidos mediante sondeos de exploración realizados desde las propias galerías.

La carnalita es un cloruro doble de potasio y magnesio hidratado ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de difícil manejo en laboratorio ya que se trata de un mineral altamente delicuescente y soluble. La caracterización mineralógica de estas rocas es compleja, ya sea mediante microscopía óptica convencional o electrónica, o difracción de rayos X.

Podder et al. (2014) ha sintetizado cristales de carnalita a partir de soluciones de  $\text{KCl-MgCl}_2$  usando técnicas de evaporación, y ha caracterizado y obtenido los parámetros de red mediante difracción de rayos X de polvo. También Schlemper et al. (1985) ha realizado trabajos sobre la estructura cristalina de las carnalitas confirmando el modelo estructural propuesto por Fisher (1973).

El objetivo de este trabajo consiste en el establecimiento de un protocolo adecuado de preparación de este tipo de litologías (carnalitas naturales), con el fin de realizar análisis mediante difracción de rayos X, cuantificar las fases minerales,

determinar los parámetros de celda de la red cristalina y comparar los resultados con los ya propuestos en la bibliografía.

## DIFRACCIÓN DE RAYOS X

### Preparación de las Muestras

La manipulación y almacenamiento de las muestras debe hacerse en una cámara de baja humedad relativa ( $\approx 30\%$ ) para evitar su disolución.

Se ha separado una laja de cada muestra mediante una sierra de hilo de baja velocidad utilizando aceite de evaporación (ShellSol T) como lubricante. Se han tomado unos 15g de cada muestra y se han molturado en el mismo aceite de evaporación con un molino de bolas de ágata. El resultado de la molturación es una "pasta" fina y aceitosa. La carnalita es estable en contacto con el aceite; no se recomienda el uso de otras sustancias como alcohol o acetona, ya que reaccionan al contacto (Lide, ed. 2005). Las muestras embebidas en aceite han sido montadas entre dos láminas de poliéster de  $3,6 \mu\text{m}$  (MylarThin-film Complex; Fig.1), asegurando una buena distribución, espesor mínimo de la muestra y tamaños de cristales homogéneos y suficientemente pequeños.

Se han efectuado medidas de difracción de polvo utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD, en geometría de transmisión, espejo monocromador elíptico focalizante, radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) y detector 1D PIXcel con longitud activa de  $3,347^\circ$ . Para cada muestra analizada se han obtenido diagramas de difracción de polvo correspondientes a la suma de 20 barridos consecutivos de  $5$  a  $65^\circ 2\theta$ , con tamaño de paso de  $0,026^\circ 2\theta$  y tiempo de medida de  $20$

segundos por paso. El tiempo total de medida por muestra ha sido de  $1$  hora y  $18$  minutos. Se han obtenido también diagramas de referencia en iguales condiciones en preparaciones solo de las láminas de poliéster y del aceite de evaporación.

La identificación de las fases minerales se ha realizado utilizando la base de datos PDF#2 del ICDD (PDF-2, 2013) y mediante el programa X'PertHighScore Plus (version 2.2b (2.2.2) 2006, PANalytical).

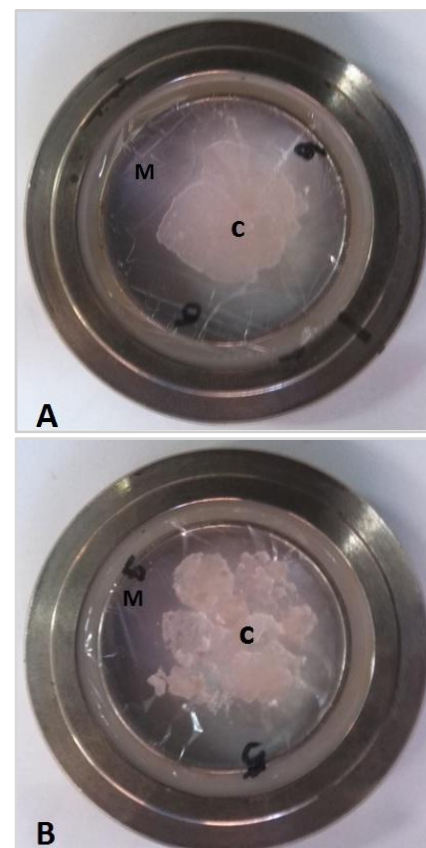


fig 1. Muestras de carnalita molidas en aceite de evaporación (C) y montadas en el portamuestras entre dos películas de poliéster (M). A) muestra bien preparada. B) muestra mal preparada.

## Discusión del Procedimiento

**palabras clave:** Carnalita, Difracción RX, Preparación muestras, Cuantificación de fases minerales.

**key words:** Carnallite, XR Diffraction, Sample preparation, Mineral phases quantification.

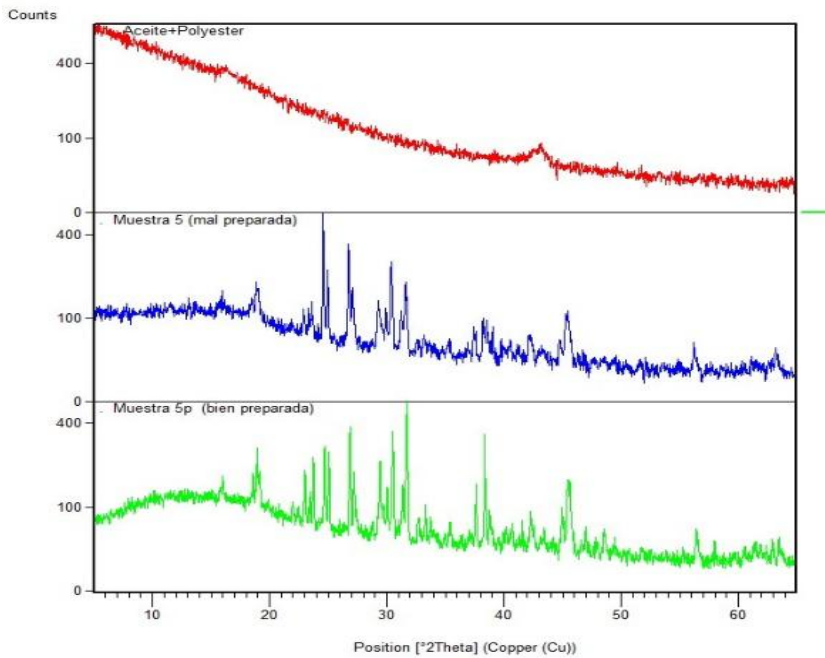


fig 2. Esquema comparativo de diferentes difractogramas obtenidos. A) Blanco compuesto por el aceite y el polyester. B) Difractograma desplazado de una de las muestras mal preparadas (muestra 5). C) Difractograma de una de las muestras bien preparada (muestra 5p).

Hemos observado que las muestras que ha quedado menos homogéneas, con un tamaño de grano más grueso y menos impregnadas en aceite, han dado como resultado difractogramas desplazados y menos intensos; el difractograma del blanco (aceite de evaporación más polyester) ha dado un espectro de difracción amorfo que no afecta a los picos de la carnalita.

**CUANTIFICACIÓN DE FASES MINERALES**

La cuantificación de las fases minerales se ha realizado mediante el método de Rietveld con el programa TOPAS version 4.2 (General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, Bruker AXS GmbH) y se revela que las muestras son muy similares mineralógicamente; están constituidas aproximadamente por un 90% de carnalita y un 10% de otras fases asociadas, principalmente de halita y porcentajes muy bajos de silvita.

La carnalita es rómbica con grupo espacial Pnna, la determinación de los parámetros de celda (a, b, c) indica que las muestras son también muy similares cristalográficamente, presentando solo diferencias de centésimas de angstrom. Hemos comparado los valores obtenidos por Podder et al. (2014) y los analizados en este trabajo, y hemos observado que las muestras que dan resultados más

Mediante el programa X'PertHighscore Plus se ha analizado los espaciados reticulares más intensos con el fin de compararlos con las publicadas por Podder et al. (2014) (Tabla 1). Se observa gran similitud entre los espaciados y las intensidades relativas.

Los parámetros de celda encontrados para la muestra 5p son a = 9,570 Å, b = 16,156 Å y c = 22,525 Å, con un volumen V = 3482,95 Å<sup>3</sup>; los parámetros de celda para la muestra 8 son a = 9,561 Å, b = 16,138 Å y c = 22,505 Å, con un volumen V = 3486,46 Å<sup>3</sup>.

	h k l	d- espaciado [Å]	Intensidad relativa (%)
Muestra 5p	223	3,622	74,16
	224	3,334	100
	225	3,048	60,77
	136	2,940	96,64
Podder (2014)	223	3,615	68,6
	224	3,327	100
	225	3,041	59,3
	136	2,931	82,6

Tabla 1. Comparativa de los espaciados de la muestra 5p con los espaciados obtenidos por Podder et al. (2014).

**CONSIDERACIONES FINALES**

Los cloruros contienen cantidades destacables de Br en su estructura cristalina, sustituyendo al Cl; las carnalitas pueden presentar varios miles de ppm de Br, hasta unas 3000 ppm (Pueyo, 1977). La presencia de este elemento en la estructura cristalina de la carnalita podría distorsionar los parámetros de celda; en este caso no se han encontrado variaciones significativas entre las muestras que puedan evidenciar sustituciones de elementos, tanto en los parámetros de celda como en los volúmenes de celda.

Podemos concluir que la metodología para el análisis de difracción mediante el método de polvo cristalino para carnalitas, propuesto en este trabajo da resultados satisfactorios, siendo crítico el proceso de preparación de las muestras, que garantice un mínimo tamaño de partículas y un alto grado de homogeneidad.

**AGRADECIMIENTOS**

Nuestro más sincero agradecimiento para el Departament de Geologia ICL Iberia Súrria i Sallent por su ayuda en la exploración de carnalitas.

**REFERENCIAS**

David R. Lide, ed. (2005): *Physical constants of inorganic Compounds*, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74 Ed. CRC Press, Boca Raton, FL.

Fisher, W. von (1973): *Die Kristallstruktur des carnallits KMgO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O*. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 100-109.

PDF-2; *Powder Diffraction File* (2013): International Centre for Diffraction Data (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA. <http://www.icdd.com>

Podder J., Gao S., Evitts R.W., Besant R.W., Matthews D. (2014): *Synthesis of carnallite crystal from KCl-MgCl<sub>2</sub> solutions and its characterization*. *International Journal Material Research*, 105, 3, 308-313.

Pueyo J.J. (1977): *El Bromo y el Rubidio como indicadores genéticos en las evaporitas de la cuenca potásica catalana*. Instituto de Investigaciones Geológicas, Diputación Provincial (Universidad de Barcelona), 22, 77-86.

Schelmer E.O., Sen Gupta P.K., Zoltai T. (1985): *Refinement of the structure of carnallite, Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>KCl<sub>3</sub>*. *American mineralogist*, 70, 1309-1313.