

Interacción Entre Cristales de Yeso y Soluciones Carbonatadas: Cinética y Transformaciones

/ LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1,*), JUAN DIEGO RODRÍGUEZ-BLANCO (2), MANUEL PRIETO RUBIO (2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais 2. 28040, Madrid (España)
(2) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n. 30035, Oviedo (España)

INTRODUCCIÓN.

La diagénesis puede producir cambios significativos en la mineralogía original de una roca. La carbonatación de sulfatos evaporíticos es un proceso diagenético especialmente interesante tanto por la extensión que puede alcanzar como por las implicaciones que tiene. Se considera que este proceso ha conducido a la formación de volúmenes importantes de calizas diagenéticas en numerosas cuencas (Sanz-Rubio et al. 2001). Se han propuesto varios mecanismos para la carbonatación de depósitos evaporíticos de sulfatos. Los análisis de isótopos estables han demostrado que frecuentemente la carbonatación se debe a la interacción con aguas meteóricas cargadas de carbonato (Sanz-Rubio et al. 2001).

Cuando aguas ricas en carbonato se encuentran subsaturadas con respecto a yeso y/o anhidrita y entran en contacto con cualquiera de estas fases minerales, tienen la capacidad de disolverlas. Al comenzar la disolución, los iones calcio y sulfato pasan a la fase fluida que se sobresatura rápidamente con respecto a los polimorfos más insolubles del CaCO_3 . La cristalización de CaCO_3 reduce la concentración de calcio en la solución y, en consecuencia, favorece la disolución de más yeso/anhidrita. A su vez, el nuevo aporte de calcio a la fase fluida conduce a que la cristalización de CaCO_3 continúe. Los procesos de disolución-cristalización definen un bucle que se retroalimenta y que continuará funcionando mientras que la concentración de carbonato en la solución sea suficientemente alta y siga quedando yeso/anhidrita que disolver. La carbonatación de sulfatos se puede describir, por tanto, como una transformación vía solvente, siguiendo el modelo propuesto por Cardew y Davey (1985). Aunque este modelo fue desarrollado inicialmente para aplicarse

a transformaciones isoquímicas, varios autores han demostrado que puede ser útil para comprender el desarrollo de cualquier transformación mineral que tiene lugar como consecuencia de la disolución de una fase inicial y la cristalización de una fase producto, independientemente de los cambios que se puedan producir en la composición de los sólidos (Putnis y Putnis, 2007).

En este trabajo se aborda experimentalmente el estudio de la interacción entre aguas ricas en carbonato y cristales de yeso. Los datos sobre evolución química de la solución acuosa a lo largo del tiempo permiten, basándose en el modelo de Cardew y Davey (1985), alcanzar conclusiones sobre los factores que controlan la cinética de esta interacción a escala macroscópica. Por otro lado, los datos fisicoquímicos combinados con observaciones de los precipitados que se forman sobre las superficies de los cristales de yeso aportan información sobre la influencia de la evolución composicional de la solución acuosa en el polimorfismo del CaCO_3 .

EXPERIMENTAL.

Se han realizado series de experimentos en las que se ha hecho reaccionar 2 g de fragmentos de yeso con un tamaño de entre 1 y 1,4 mm con 100 cm^3 de una solución acuosa con una concentración inicial de especies carbonatadas de 0,005 mol/l. Los pHs de partida que se han considerado han sido 10,88 y 8,73 durante distintos periodos de tiempo. Se ha controlado la evolución del pH, de la alcalinidad y de la composición de la solución para intervalos de tiempo definidos. Con estos datos y utilizando el programa de modelización hidro-geoquímica PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2000) se han determinado los coeficientes de actividad de las especies químicas y los

índices de saturación de la solución acuosa con respecto a las fases sólidas que pudieran estar involucradas en el proceso.

Las superficies de los cristales de yeso recuperados de la solución se han observado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los experimentos de interacción entre fragmentos de yeso y una solución acuosa con 0,005 mol/l de carbonato muestran que, independientemente del pH inicial de la solución, tanto la alcalinidad como la concentración de carbono total de la solución caen rápidamente durante la primera hora, aproximadamente. Para tiempos de reacción más largos, el valor de ambos parámetros se estabiliza. Por el contrario, las concentraciones de calcio y azufre, que son cero al iniciarse el experimento, aumentan de forma progresiva, tendiendo a estabilizarse para tiempos de reacción largos.

La evolución observada en los parámetros químicos se interpreta como consecuencia del acoplamiento entre la disolución de los cristales de yeso, que aporta calcio y azufre a la solución, y la cristalización de CaCO_3 , que elimina calcio y carbonato de la solución. Este acoplamiento se produce de acuerdo con un patrón similar al que se ha descrito en la Introducción y que parece operar en los procesos de carbonatación de sulfatos en medios naturales.

A partir de datos de variación de la concentración de especies químicas en la solución a lo largo del tiempo se han calculado perfiles de Índice de saturación (IS) con respecto a las distintas fases del CaCO_3 que se podrían formar (vaterita, aragonito, calcita) y con respecto a yeso. Estos perfiles se

palabras clave: Carbonatación, Transformaciones vía solvente, yeso, Carbonato cálcico

key words: Carbonatation, Solvent mediated transformation, gypsum, Calcium Carbonate

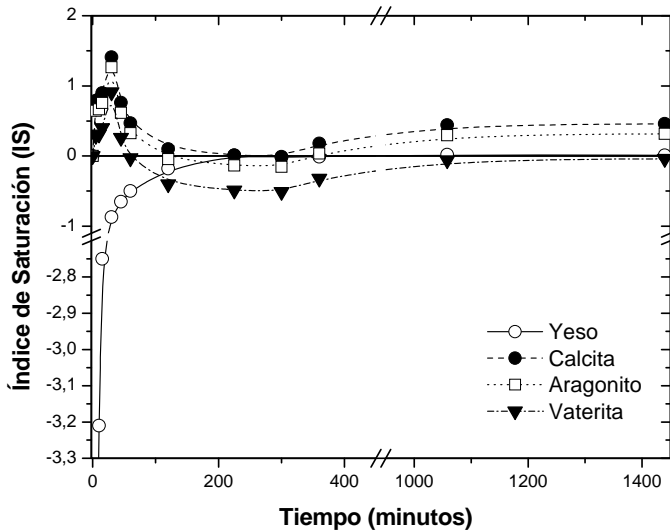


fig 1. Evolución del índice de saturación (IS) de la solución acuosa con respecto a yeso y a los polimorfos del CaCO_3 . El pH inicial de la solución es 10,88.

muestran en la figura 1 para el caso de una solución con un pH inicial de 10,88. Como se puede concluir a partir de las características de dichos perfiles, la disolución de los cristales de yeso conduce a un aumento inicial muy rápido del IS para todos los polimorfos del CaCO_3 . Sin embargo, tras unos minutos la cristalización de CaCO_3 conduce a la disminución del IS de la solución acuosa con respecto a estas fases. Por el contrario, la solución, inicialmente subsaturada con respecto a yeso, se acerca progresivamente a la saturación con respecto a esta fase.

El hecho de que la pauta de variación de la sobresaturación con respecto a cualquier polimorfo del CaCO_3 muestre una caída rápida, sin que se aprecie ningún "plateau", indica, de acuerdo con el modelo de Cardew y Davey (1985), que la cinética de la reacción entre yeso y una solución carbonatada está controlada por la velocidad de disolución del yeso.

Al final del proceso, el sistema debería haber alcanzado el equilibrio ($\text{IS} = 0$) con respecto a yeso y a calcita, el polimorfo estable del carbonato cálcico en condiciones ambientales. Sin embargo, aunque el sistema está en equilibrio con respecto a yeso a partir de unos 240 minutos, la evolución del IS con respecto a la fase calcita es claramente anómala. Como se puede observar en la figura 1, una vez alcanzada la saturación con respecto a calcita, el IS para esta fase sólo se mantiene igual a cero durante un tiempo muy corto, para a

continuación empezar a aumentar lentamente. Esta evolución continúa progresando hasta que la solución

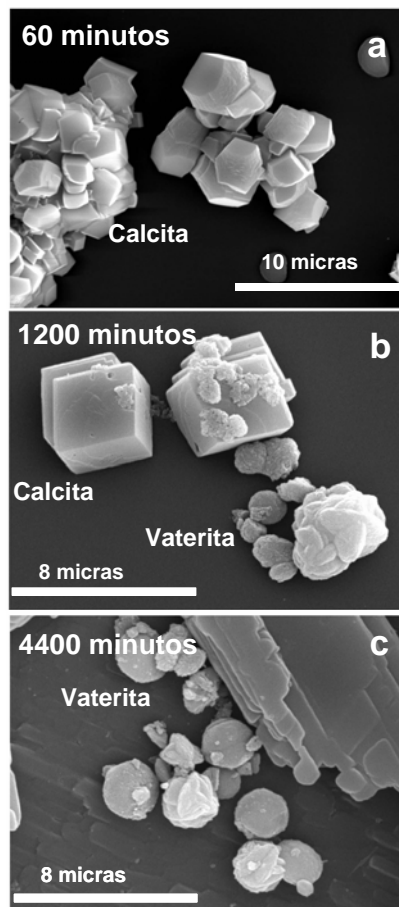


fig 2. Cristales de distintos polimorfos del carbonato cálcico formados sobre la superficie de fragmentos de yeso en distintos momentos del proceso.

queda en equilibrio con vaterita y sobresaturada con respecto a calcita y aragonito. Esta evolución se corresponde con la secuencia de fases que se observan sobre la superficie de los cristales de yeso en distintos momentos del proceso (fig. 2). Inicialmente, el carbonato cálcico cristaliza como calcita, con cristales que muestran peculiaridades morfológicas (fig. 2a). Sin embargo, a partir de un determinado momento, los cristales de calcita se desestabilizan y se disuelven a favor del crecimiento de cristales de vaterita (fig. 2b), que es la única fase del carbonato cálcico que se observa para tiempos de reacción muy prolongados (fig. 2c). Aunque las razones de este comportamiento no están aún claras, los resultados obtenidos indican que el progresivo aumento de la concentración de sulfato en la solución contribuye a desestabilizar a la calcita y estabilizar a la vaterita, como había sido propuesto en el pasado por varios autores (Lippmann, 1973; Grasby, 2003).

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2007-65523-C02-01 (Ministerio de Educación y Ciencia) y CCG07-UCM/AMB-2283 (Universidad Complutense-Comunidad de Madrid). Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron obtenidas por D. Eugenio Baldonado, del Centro de Microscopía de la UCM.

REFERENCIAS.

- Cardew, P.T., Davey R.J. (1985): The kinetics of solvent-mediated phase transformations. *Proceedings of the Royal Society of London, Serie A* **398**, 415-428.
- Grasby, S. E. (2003): Naturally precipitating vaterite ($\mu\text{-CaCO}_3$) spheres: Unusual carbonates formed in an extreme environment. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **67**, 1659-1666.
- Lippmann, F. (1973): *Sedimentary Carbonate Minerals*. Springer-Verlag, 228 p.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (2000): User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- Putnis, A., Putnis, C.V. (2007): The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase. *Journal of Solid State Chemistry* **180**, 1783-1786.
- Sanz-Rubio, E., Sánchez-Moral, S., Cañaveras, J.C., Calvo, J.P., Rouchy, J.M. (2001): Calcitization of Mg-Ca carbonate and Ca sulphate deposits in a continental Tertiary basin (Calatayud Basin, NE Spain). *Sedimentary Geology*, **140**, 123-142.