

Estudio de la Cristalización de Sulfato Cálcico a 80°C: Implicaciones en la Cristalización de la Anhidrita

/ JUAN MORALES (1, 2), JOSÉ-MANUEL ASTILLEROS (1, 2*), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1, 2), AMALIA JIMÉNEZ (3)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040, Madrid (España)

(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). Facultad de CC. Geológicas, Madrid (España)

(3) Dpto. Geología, Facultad de Geología, Universidad de Oviedo 33005 Oviedo, Asturias.

INTRODUCCIÓN

La anhidrita (CaSO_4) es, después del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), el sulfato mineral más abundante en la corteza terrestre. Ambas fases minerales son componentes comunes de las rocas evaporíticas, donde frecuentemente aparecen relacionadas. Por otra parte, la anhidrita puede aparecer como mineral accesorio en numerosos ambientes (traquiandesitas, depósitos fumarólicos, chimeneas hidrotermales submarinas, etc.) Además, la precipitación de sulfatos de calcio en forma de costras es un proceso relevante en distintas industrias por sus efectos negativos sobre la productividad (Amjad, 2002).

Existen distintos aspectos relacionados con la estabilidad de los sulfatos cálcicos y de la cinética de su formación que necesitan ser estudiados con mayor profundidad. La mayoría de los estudios coinciden en situar la temperatura de equilibrio entre yeso y anhidrita a presión atmosférica en $\sim 58^\circ\text{C}$ (Freyer and Voigt, 2003). La finalidad de este trabajo es combinar el estudio experimental de la cristalización de CaSO_4 bajo condiciones de estabilidad de la anhidrita (80°C), utilizando reactores cerrados y en presencia de semillas naturales de esta fase. La interpretación de los resultados se basa en las características de crecimiento de la anhidrita a escala molecular dentro de su campo de estabilidad (Morales et al., 2012a,b). Con esta aproximación se busca comprender mejor los factores que influyen en la formación de anhidrita.

EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio Pyrex encamisado, que permite circular agua termostataada. Se utilizaron semillas naturales de

anhidrita ($\varnothing < 50 \mu\text{m}$) de gran pureza (0,4% en peso de Sr) procedente de Naica (México). Para estos experimentos se emplearon soluciones acuosas con distintos grados de sobresaturación con respecto a esta fase (β_{Anh}). Las soluciones acuosas se prepararon a partir de la mezcla de reactivos (Na_2SO_4 y CaCl_2) empleando distintas concentraciones de partida. Con el objetivo de mantener la fuerza iónica constante se añadió NaCl (15mM). Los coeficientes de actividad, fuerza iónica e índices de saturación de las soluciones iniciales se calcularon mediante el código de especiación geoquímica PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999). Las actividades de los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} y la sobresaturación de las soluciones con respecto a anhidrita y a yeso se muestran en la Tabla 1.

| Exp. | $a_{\text{Ca}^{2+}} \times 10^{-3}$ | $a_{\text{SO}_4^{2-}} \times 10^{-3}$ | β_{Anh} | β_{Gp} |
|------|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------|
| 1 | 4,8 | 4,1 | 1,82 | 1,10 |
| 2 | 5,8 | 4,0 | 2,13 | 1,26 |
| 3 | 6,1 | 5,2 | 3,02 | 1,78 |
| 4 | 7,0 | 5,6 | 3,63 | 2,14 |
| 5 | 7,6 | 6,0 | 4,27 | 2,51 |

Tabla 1. Listado actividades de los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} en los experimentos de crecimiento a escala macroscópica. En todos los casos la cantidad de semillas de anhidrita fue $0,3 \pm 0,001\text{gr}$.

En los experimentos se mantuvo la temperatura constante a 80°C . Las soluciones sobresaturadas (200 ml) se situaron en el interior de los reactores y sobre las mismas se añadieron $0,3 \pm 0,001 \text{ gr}$ de semillas de anhidrita. En todo momento las soluciones se mantuvieron en agitación (300 r.p.m.). Es importante señalar que en ningún caso se observó aparición de precipitado antes de la adición de las semillas de anhidrita. La evolución de la composición de la solución acuosa se monitorizó extrayendo muestras (2 ml),

a intervalos de tiempo periódicos. A continuación las disoluciones se filtraron y se analizaron mediante ICP-OES. La fase sólida se estudió mediante difracción de rayos X (DRX).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La evolución de la concentración de Ca en solución para distintos tiempos de reacción se muestra en la Fig. 1. Esta evolución se caracteriza por un rápido descenso inicial de la concentración de Ca, que tiende a estabilizarse transcurridos ~ 30 minutos. Sin embargo, los difractogramas obtenidos de las muestras sólidas recuperadas de los experimentos mostraron la presencia inequívoca de yeso y/o basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Todo ello, a pesar de haber realizado los experimentos en el campo de estabilidad de la anhidrita, es decir a una temperatura (80°C) y de haber empleado semillas de anhidrita, que al actuar como sustrato deben favorecer el crecimiento de esta fase puesto que se elimina la barrera energética para su nucleación.

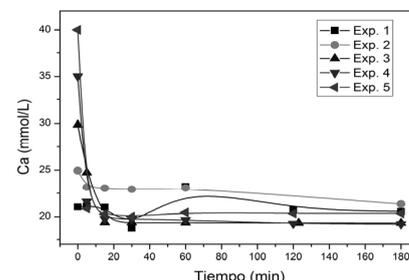


Fig. 1. Evolución de la concentración de calcio en las soluciones. La concentración de NaCl en todos los casos fue de 15mM.

En la Fig. 2 se muestra una imagen de SEM en la que se observan cristales de yeso junto a semillas de anhidrita. En el experimento 2, el cálculo semicuantitativo de las fases presentes, reveló que el sólido consistía en un $\sim 56\%$ de yeso y un $\sim 44\%$ de anhidrita.

Resultados similares se obtuvieron en el resto de los experimentos. La formación de yeso o basanita en presencia de semillas de anhidrita dentro del campo de estabilidad de esta fase ha sido observada con anterioridad por otros autores. Por ejemplo, Kawada et al. (1980), observaron la precipitación de yeso en condiciones experimentales muy similares a las aquí descritas.

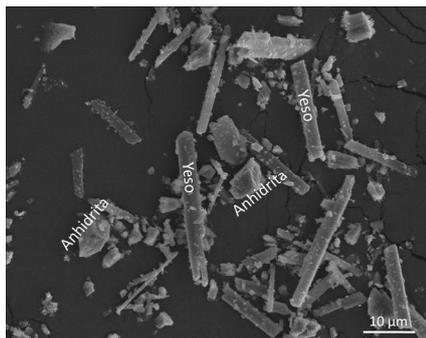


fig 2. Imagen de SEM en la que se aprecia la presencia de cristales de yeso junto a las semillas de anhidrita.

Hasta ahora, todas las interpretaciones propuestas para explicar la no formación de anhidrita en condiciones en las que esta fase es estable se han basado en asumir la existencia de una barrera cinética asociada a una elevada entalpía de hidratación del ion Ca^{2+} . El coste energético que implicaría la desolvatación del Ca^{2+} ralentizaría enormemente el crecimiento de esta fase, explicando la formación alternativa de fases metaestables como el yeso. Sin embargo, esta explicación entra en conflicto con la energía de activación para el crecimiento de anhidrita estimada a partir de nuestras medidas de avance de los escalones [001]. La energía que se ha derivado tiene un valor de $\sim 73 \pm 5$ KJ/mol (Morales et al., 2012b), el cual es muy similar al obtenido para el crecimiento del yeso a partir de medidas nanoscópicas (71 ± 5 KJ/mol; Van Driessche, et al. 2010). Esta similitud debilitaría la hipótesis de la lenta cinética de desolvatación del Ca^{2+} como la explicación de la dificultad de formación de anhidrita dentro de su campo de estabilidad.

A partir de nuestras observaciones de HAFM (Morales et al., 2012a), proponemos una explicación alternativa basada en las características nanoscópicas del crecimiento de esta fase, las cuales, a su vez, derivan de sus características estructurales. En la superficie (100), el avance de los escalones tiene un fuerte carácter

anisótropo. Mientras que escalones paralelos a la dirección [001] se desplazan a velocidades moderadas, el avance de los escalones paralelos a [010] presenta una marcada polaridad, comportándose de manera muy diferente dependiendo de su sentido de avance. Así se observa que los escalones paralelos a [010] avanzan muy rápidamente en dirección [001] mientras que los frentes de avance en la dirección opuesta $[00\bar{1}]$ permanecen prácticamente inmóviles. Por otra parte, la existencia de un eje 2_1 perpendicular al plano (100), invierte este comportamiento en las capas inmediatamente por encima y por debajo. En consecuencia, en la siguiente capa son los escalones rápidos los que avanzan en dirección $[00\bar{1}]$ y los lentos los que lo hacen en dirección contraria.

El desarrollo de espirales de crecimiento aparece también condicionado por el carácter anisótropo y, sobre todo, por la alternancia de direcciones de avance rápido y lento de los escalones monomoleculares paralelos a [010] en capas sucesivas. Dicho control estructural restringe de forma evidente el crecimiento de las espirales. Así, un frente de avance lento permanecerá prácticamente detenido hasta que la llegada en dirección opuesta de un frente rápido, procedente de una espiral vecina, permita avanzar al escalón superior (rápido). Es decir, la eficacia del mecanismo de crecimiento espiral en la superficie (100) de la anhidrita está condicionada por la existencia de una alta densidad de dislocaciones helicoidales, que permitiera la interacción entre las mismas. Cuando este mecanismo de crecimiento no es operativo, los cristales pueden crecer mediante nucleación bidimensional, bajo condiciones de mayor sobresaturación (Pina et al., 1998). Sin embargo, se ha comprobado que la formación de islas bidimensionales sobre esta superficie de la anhidrita está restringida a condiciones de temperatura y sobresaturación relativamente elevadas ($T \geq 80^\circ\text{C}$; $\beta_{\text{Anh}} \geq 2$) y que, incluso en esas condiciones, la densidad de nucleación bidimensional es muy baja (≤ 1 núcleo/ μm^2), siendo, por tanto, un mecanismo de crecimiento muy ineficiente.

La inhibición por factores estructurales del crecimiento de la anhidrita podría explicar su escasa formación, lo que conduciría a la cristalización de otros

sulfatos cálcicos metaestables, como camino alternativo para reducir la energía libre del sistema. Esta situación podría justificar el desarrollo metaestable de cristales de yeso.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. G. Jordan el acceso al HAFM y que entrenara a J. Morales en el uso del mismo. Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2010-20134-C02-01 (MICINN) y GR42/10-962062. Juan Morales agradece el disfrute de una beca FPI (MICINN).

REFERENCIAS

- Amjad, Z. (2002): *Inhibition of Gypsum Scale Formation on Heat Exchanger Surfaces by Polymeric Additives*. in "Water Soluble Polymers - Solution Properties and Applications". Z. Amjad, Springer US: 183-191.
- Freyer, D. & Voigt, W. (2003): *Crystallization and Phase Stability of CaSO_4 and CaSO_4 - Based Salts*. *Monatsh. Chem.*, **134**, 693-719.
- Kagawa, M., Sheehan, M. E., Nancollas, G. H. (1980). *The crystal growth of gypsum in an ammoniacal environment*. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 917-920.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999): *User's guide to PHREEQC (version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*, 312 p. US Geological Survey. Water- Resources Investigations Report 99-4259
- Pina, C.M., Becker, U., Risthaus, P., Bosbach, D., Putnis, A. (1998): *Molecular-scale mechanisms of crystal growth in barite*. *Nature*, **395**, 483-486.
- Morales, J., Astilleros, J. M., Fernández-Díaz, L. (2012a): *Nanoscope Characteristics of Anhydrite (100) Growth*. *Cryst. Growth Des.*, **12**, 414-421.
- , - (2012b): *A nanoscopic approach to the kinetics of anhydrite (100) surface growth in the range of temperatures between 60 and 120°C*. *Am. Mineral.* (en prensa).
- Van Driessche, A. E. S., García-Ruiz, J.M., Delgado-López, J.M., Sasaki, G. (2010): *In situ observation of step dynamics on gypsum crystals*. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 3909-3916.