

Carbonatación de Cristales de Yeso y Anhidrita en Presencia de Magnesio

/ TAMARA GONZÁLEZ-ILLANES (1*), MARIA TERESA BORRERO (1), MIRIAM M. HERRÁEZ (1), CARLOS PIMENTEL (1,2) CARLOS M. PINA (1,2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais, 2. 28040 Madrid

(2) Instituto de Geociencias IGEO (UCM – CSIC). C/ José Antonio Novais, 2. 28040 Madrid

INTRODUCCIÓN

En la naturaleza es frecuente que la formación de minerales se produzca por reacciones de reemplazamiento, cuyo estudio puede proporcionar información relevante sobre las fases minerales originarias y las condiciones geoquímicas de cristalización de las nuevas fases. Entre las reacciones de reemplazamiento, unas de las más comunes son las carbonataciones, que suelen ocurrir en condiciones próximas a las ambientales y que pueden dar lugar a la pseudomorfización de minerales de todo tipo (p. ej., sulfatos, cloruros, sulfuros, etc.; Kendal, 2001; Muchez et al., 2008).

Este trabajo se centra en el estudio de los reemplazamientos de monocristales de yeso y anhidrita y su pseudomorfización por agregados de cristales de carbonato cálcico que contienen pequeñas cantidades de magnesio. En concreto, se han estudiado las características mineralógicas y composicionales de los reemplazamientos y los primeros estadios de la carbonatación de las superficies de yeso y anhidrita.

METODOLOGÍA

Los experimentos se llevaron a cabo con cristales de yeso y de anhidrita con dimensiones 3 x 3 x 1-2 mm, aproximadamente. Las superficies estudiadas en estos experimentos fueron las caras (010) del yeso y las caras (001) de la anhidrita.

Los cristales de yeso y anhidrita se sumergieron en 2 mL de soluciones de carbonato sódico y cloruro de magnesio dentro de pequeños tubos cerrados herméticamente. Las concentraciones de Na₂CO₃ y MgCl₂ empleadas se muestran en la Tabla 1 y los tiempos de reacción variaron entre 30 minutos hasta dos meses. Todos los

experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

Exp.	Cristal inicial	Solución	
		[MgCl ₂] (mol/l)	[Na ₂ CO ₃] (mol/l)
Y-1	Yeso	0,001	0,12
Y-2	Yeso	0,0025	0,12
Y-3	Yeso	0,0025	0,15
A-1	Anhidrita	0,001	0,12
A-2	Anhidrita	0,0025	0,12
A-3	Anhidrita	0,0025	0,15

Tabla 1. Sustratos y soluciones usadas en los experimentos.

Una vez concluidos los diferentes tiempos de reacción, se extrajeron los cristales de los tubos y se estudiaron mediante difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD, PANalytical X'Pert PRO MRD, con radiación CuK α) y microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL JSM6400-40 kV). También se realizaron análisis químicos semicuantitativos de los cristales reaccionados empleando un sistema de dispersión de energía de rayos X (Link-analytical EDX). Tanto las observaciones de SEM como los análisis EDX se realizaron sobre secciones perpendiculares a las superficies que estuvieron en contacto directo con las soluciones de Na₂CO₃ y MgCl₂.

RESULTADOS

Las observaciones de SEM muestran que tanto los cristales de yeso como de anhidrita se reemplazan por agregados de cristales cuando reaccionan con soluciones carbonatadas que contienen pequeñas cantidades de magnesio disuelto. Sin embargo, estos agregados tienen características diferentes. Así, mientras los agregados de cristales que reemplazan a los cristales de yeso son altamente porosos y se deshacen con facilidad (Fig. 1), aquellos que

reemplazan a la anhidrita son más compactos y reproducen con mayor fidelidad la morfología de los cristales iniciales (Fig. 2).

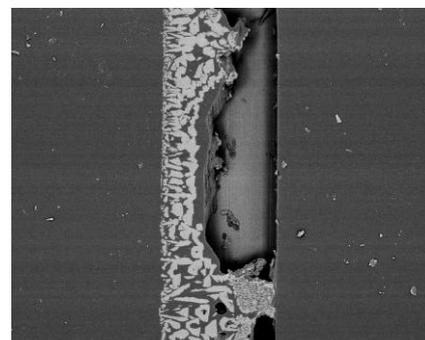


Fig. 1. Imagen SEM de una sección de un cristal de yeso parcialmente reemplazado por un agregado de cristales de carbonato cálcico.

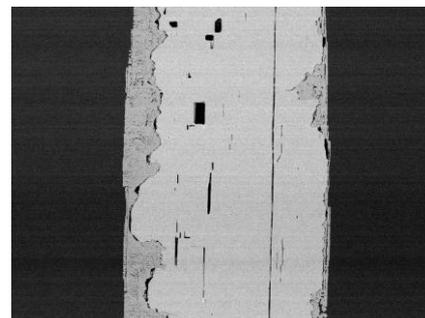


Fig. 2. Imagen SEM mostrando una sección de un cristal de anhidrita con sus superficies parcialmente reemplazadas.

El estudio de difracción (GIXRD) reveló que la composición mineralógica de las capas de reemplazamiento es diferente para el yeso y la anhidrita. Mientras que sobre los cristales de yeso los agregados cristalinos están exclusivamente formados por calcita, los que reemplazan a los cristales de anhidrita están constituidos por una asociación de cristales de calcita y aragonito. En el caso de la anhidrita, los difractogramas registrados empleando ángulos de incidencia crecientes permiten obtener información acerca de la evolución mineralógica durante el proceso de

reemplazamiento. Los resultados obtenidos demuestran que inicialmente las capas de reemplazamiento son más ricas en aragonito que en calcita y que el contenido en calcita aumenta con el tiempo. El análisis de los difractogramas correspondientes a las capas de reemplazamiento completas (formadas después de tiempos largos de reacción) proporcionaron los siguientes porcentajes medios: 92% calcita - 8% aragonito.

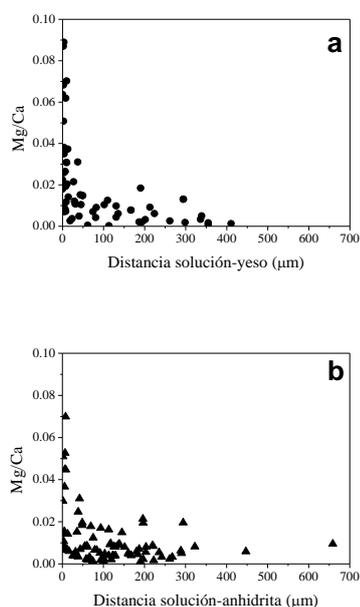


Fig. 4. Relaciones Mg/Ca en las capas de reemplazamiento frente a la distancia a las soluciones reactivas, (a) Yeso, (b) Anhidrita.

Las capas de reemplazamiento no sólo presentan variaciones en la composición mineralógica sino también en el contenido en magnesio procedente de las soluciones reactivas. Los análisis EDX han mostrado que el magnesio es incorporado principalmente a las capas de reemplazamiento durante los primeros estadios de reacción y su concentración disminuye rápidamente a medida que el reemplazamiento afecta a capas más profundas de los cristales. Así, tanto en el yeso como en la anhidrita, las relaciones Mg/Ca en las primeras 100 μm de espesor de las capas de reemplazamiento varían entre 0.09 y 0.02. (Fig. 3).

DISCUSIÓN

Los resultados de nuestros experimentos de reemplazamiento muestran claramente que la carbonatación de monocristales de yeso

y anhidrita tiene lugar por el acoplamiento de reacciones de disolución-cristalización en las interfases cristal-solución. Sin embargo, este acoplamiento no es igual en los dos casos estudiados y da lugar a pseudomorfos con diferencias texturales y mineralógicas importantes. Mientras el reemplazamiento de los cristales de anhidrita genera pseudomorfos que reproducen fielmente la morfología de los cristales iniciales, la pseudomorfización del yeso es siempre más imperfecta. Estas diferencias pueden atribuirse a un distinto grado de acoplamiento de las reacciones de disolución y cristalización, el cual está controlado por la reacción más lenta. Así, todo parece indicar que en el caso del reemplazamiento de anhidrita, la disolución de ésta es el factor limitante del proceso de carbonatación y en el del yeso es la cristalización del carbonato cálcico el proceso que limita el avance del reemplazamiento. Esta interpretación está de acuerdo con los resultados de investigaciones previas sobre la carbonatación de cristales de yeso y anhidrita llevadas a cabo por Fernández-Díaz et al. (2009) y Atree-Williams et al. (2017), respectivamente.

El que los procesos de reemplazamiento de los cristales yeso y anhidrita tengan distintas reacciones limitantes (disolución o cristalización), podría ser también en parte responsable de las diferentes composiciones mineralógicas de las capas de reemplazamiento. Así, las altas sobresaturaciones con respecto a los polimorfos del carbonato cálcico que presumiblemente se alcanzan durante la disolución de la anhidrita en el seno de soluciones carbonatadas, podrían explicar la coexistencia metaestable de calcita y aragonito en los pseudomorfos.

Finalmente, resulta interesante el hecho de que la incorporación de magnesio a las capas de reemplazamiento sea similar para el caso del yeso y de la anhidrita, a pesar de que la composición mineralógica de los pseudomorfos generados sea diferente. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que el magnesio no puede incorporarse en la estructura del aragonito (Sun et al., 2015). Así, el contenido en magnesio en los pseudomorfos debe atribuirse únicamente a la incorporación de este elemento en los cristales de calcita y a la formación de soluciones sólidas con fórmula general $\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por los proyectos MAT2012-38810 y CGL2013-48247-P). Las imágenes de SEM y los análisis EDX se realizaron en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (UCM). Agradecemos a Ana Vicente por las imágenes SEM obtenidas. Los difractogramas fueron obtenidos en el CAI de difracción (UCM) por Ignacio Carabias a quien también agradecemos su ayuda en la interpretación de los resultados. Carlos Pimentel agradece el disfrute de una beca FPU

REFERENCIAS

- Atree-Williams, A., Pring, A., Ngothai, Y., Brugger, J. (2017): *The Anhydrite: Kinetics and Reaction Pathways. ACS Earth and Science Chemistry*, **1**, 89-100.
- Fernández-Díaz, L., Pina, C. M., Astilleros, J. M., Sánchez-Pastor, N. (2009): *The carbonatation of gypsum: pathways and pseudomorph formation. American mineralogist*, **94**, 1223-1234.
- Kendall, A. C. (2001): *Late diagenetic calcitization of anhydrite from the Mississippian of Saskatchewan, western Canada. Sedimentology*, **48**, 29-55.
- Muñoz, Ph., Vanderhaeghen, P., El Desouky, H., Schneider, J., Boyce, A., Dewaele, S., Cailleteux, J. (2008): *Anhydrite pseudomorphs and the origin of the stratiform Cu-Co ores in the Katangan Copperbelt (Democratic Republic of Congo). Miner. Deposita*, **43**, 575-589.
- Sun, W., Jayaraman, S., Chen, W., Persson, K. A., Ceder, G. (2015): *Nucleation of metastable aragonite CaCO_3 in seawater. PNAS*, **112**, 3199-3204