

SECUENCIAS DE TRANSFORMACIÓN EN EL REEMPLAZAMIENTO DE YESO POR CaCO_3

L. FERNÁNDEZ-DÍAZ, C.M. PINA, J.M. ASTILLEROS Y N. SÁNCHEZ-PASTOR

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid

INTRODUCCIÓN

El reemplazamiento mineral es un fenómeno muy extendido, que puede desarrollarse en cualquier ambiente geológico (Putnis, 2002) y que con frecuencia ocurre en presencia de una fase fluida. La existencia de esta fase permite que el reemplazamiento tenga lugar a través del acoplamiento de dos procesos: la disolución de la fase inicial y la cristalización de la fase reemplazante. El reemplazamiento de yeso por CaCO_3 ha dado lugar a extensos depósitos de carbonatos diagenéticos, constituidos fundamentalmente por calcita (Cañaveras et al., 1998; Sanz-Rubio et al., 2001). Aunque este reemplazamiento tiene implicaciones geológicas importantes, apenas si se ha estudiado desde un punto de vista experimental. Flörke & Flörke (1961) demostraron que fragmentos de yeso en contacto con disoluciones acuosas de carbonato sódico resultan rápidamente reemplazados por un agregado de cristales de vaterita y calcita.

Tomando como punto de partida las investigaciones de Flörke & Flörke (1961), se ha llevado a cabo un estudio experimental sistemático del reemplazamiento de yeso por CaCO_3 . Los resultados obtenidos han permitido identificar la secuencia de procesos implicados en el reemplazamiento y establecer conclusiones respecto a las características mineralógicas y texturales de la región reemplazada de los cristales.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han realizado cuatro series de experimentos de reemplazamiento utilizando fragmentos recién exfoliados de monocristales de yeso ópticamente limpios. En cada experimento se empleó un pequeño fragmento con un área de aproximadamente 3×3 mm en la cara (010) y 1 mm de espesor. Cada fragmento se sumergió en 1 cm^3 de una solución acuosa de Na_2CO_3 . El sistema se mantuvo cerrado. En cada serie de experimentos se empleó una concentración de la solución diferente: 0,5; 0,25; 0,1 y 0,05 mol/l de Na_2CO_3 . Los fragmentos de yeso fueron retirados de la solución una vez transcurridos periodos de tiempo concretos. Con el fin de determinar las secuencias de formación de fases y las características texturales del reemplazamiento, las muestras se estudiaron mediante microscopia electrónica de barrido (JEOL JSM 6400, 40 kV). Las fases del CaCO_3 constituyentes de las capas reemplazantes se determinaron mediante difracción rasante de rayos X.

RESULTADOS

La observación de la superficie de los cristales de yeso parcialmente reemplazados muestra que la reacción se ini-

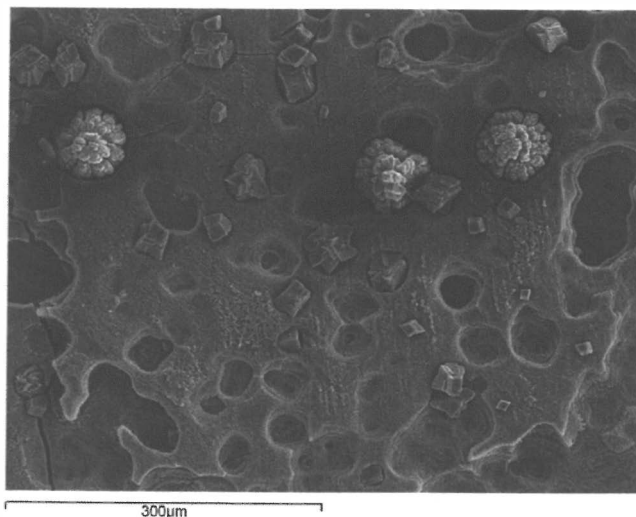


Figura 1: Aspecto de la capa formada tras 60 minutos de reacción. Concentración de la solución: 0,5 mol/l de Na_2CO_3 .

cia de forma inmediata una vez que el cristal de yeso entra en contacto con una solución de Na_2CO_3 , independientemente de la concentración inicial de las disoluciones. En el caso de los experimentos realizados utilizando una solución con 0,5 mol/l de Na_2CO_3 , tras un minuto de reacción la superficie (010) del yeso aparece completamente tapizada por una fina capa de esferas que corresponden a CaCO_3 amorfo (CCA). Esta capa se va haciendo progresivamente más gruesa y más compacta conforme progresa la reacción. Además de esta fase, tras 15 minutos de reacción, los diagramas de difracción de rayos X indican la presencia de vaterita y calcita. La existencia de estas fases resulta evidente en las imágenes de SEM a partir de un tiempo de reacción de 45 minutos. Como se puede observar en la figura 1, la capa compacta formada por partículas de CCA es reemplazada en determinados puntos por agregados esferulíticos de vaterita y romboedros de calcita. La disolución de CCA y el crecimiento de vaterita y calcita a expensas de esta fase progresan rápidamente. Simultáneamente, en las zonas en las que los agregados de vaterita están próximos a cristales de calcita, se observa el crecimiento de los segundos y la disolución de los primeros (figura 1). Para tiempos de reacción superiores a 180 minutos, la región reemplazada está formada casi exclusivamente por un agregado de romboedros de calcita. Finalmente, tras 24 horas de reacción, todo el volumen del cristal original de yeso ha sido reemplazado por carbonato cálcico, básicamente calcita. Este proceso conduce a una

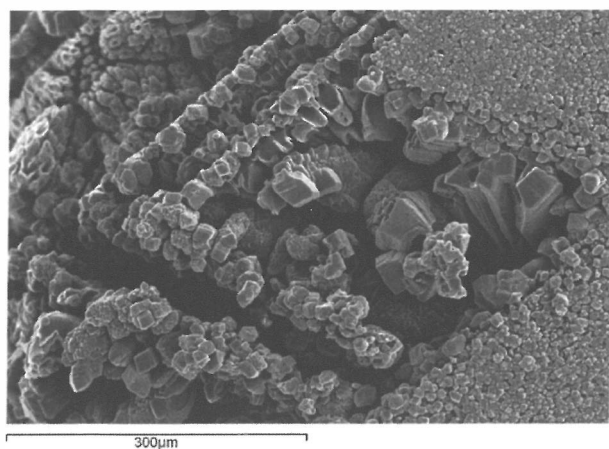


Figura 2: Detalle de la superficie del cristal tras 1 semana de reacción. Concentración de la solución: 0,5 mol/l de Na_2CO_3 .

pseudomorfización que, aunque es bastante tosca, conserva algunas características superficiales del cristal original de yeso, como planos de exfoliación (figura 2).

Cuando la concentración inicial de la solución de Na_2CO_3 es 0,25 mol/l, la secuencia de reacciones que tienen lugar en el sistema es muy similar a la descrita para una solución con 0,5 mol/l de Na_2CO_3 . Sin embargo, se pueden señalar dos aspectos singulares: (1) la capa de partículas de CCA es reemplazada por vaterita y calcita mucho más rápidamente (apenas quedan rastros de dicha fase tras 15 minutos de reacción) y (2) el proceso de pseudomorfización es considerablemente más imperfecto, conservándose sólo la forma general del cristal de yeso original.

La secuencia de reacciones que se observa cuando las soluciones acuosas tienen concentraciones iniciales de Na_2CO_3 aún menores, 0,1 ó 0,05 mol/l, muestra varios aspectos particulares: (1) la capa inicial de partículas de CCA tiene un desarrollo escasísimo y se disuelve a favor del crecimiento de cristales de calcita desde los estadios iniciales del proceso de reemplazamiento, (2) para tiempos de reacción relativamente cortos, se observa la presencia de agregados de aragonito junto a los monocristales de calcita (figura 3). Estos agregados coexisten con los romboedros de calcita durante todo el proceso de reemplazamiento y, aunque la fase mayoritaria es la calcita, siguen observándose algunos cristales de aragonito tras un tiempo de reacción de una semana y, finalmente, (3) la fidelidad de la pseudomorfización es menor que en los casos anteriores.

DISCUSIÓN

Las observaciones microscópicas indican que, efectivamente, el proceso de reemplazamiento de yeso por CaCO_3 lleva asociados varios pasos que implican la formación de distintas fases. Independientemente de la concentración inicial de la solución de Na_2CO_3 , la primera fase en formarse es el CCA. Esta fase es la más soluble de todas las de composición CaCO_3 que se pueden formar en condiciones ambientales. Por tanto, es una fase metaestable cuya formación se debe a que la disolución del yeso produce instantáneamente un nivel de sobresaturación muy alto con respecto a cualquier fase del CaCO_3 . El sistema rebaja su energía libre a través de la nucleación de la fase para la cual las restricciones cinéticas son menores, el CCA. Sin embargo, la formación de CCA no garantiza la mínima energía libre para el sistema y, en el momento en que se forma algún núcleo de cualquier otro polimorfo del CaCO_3 , se disuelve a favor del crecimiento de la nueva fase más insoluble. Este proceso se puede describir como una trans-

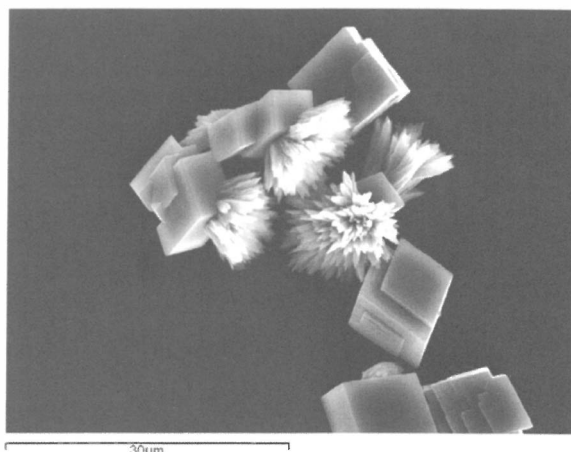


Figura 3: Aspecto de la superficie de un cristal de yeso tras 15 minutos en contacto con una solución 0,05 mol/l de Na_2CO_3 .

formación vía-solvente (Cardew y Davey, 1985). El sistema puede rebajar su energía libre a través de distintos caminos. Cuando se emplean soluciones con concentraciones elevadas de Na_2CO_3 , se produce la nucleación de vaterita y de calcita en el seno de la capa de CCA. Estas fases crecen a partir de la capa amorfa por una transformación vía-solvente pero, en algún momento, se inicia un nuevo proceso de transformación de vaterita en calcita. Sin embargo, cuando la concentración inicial de la solución es baja se forman núcleos de calcita y de aragonito a partir de la capa de CCA.

Las diferencias de comportamiento descritas se pueden relacionar con el grado de alejamiento del equilibrio en los momentos iniciales del proceso en cada caso, que es mayor cuanto mayor es la concentración inicial de carbonato de la solución de partida. Cuando la concentración inicial de carbonato en la solución es baja, la disolución del yeso en los primeros minutos de la cristalización conduce a niveles de sobresaturación muy bajos para las fases más solubles (CCA y vaterita) y moderados para aragonito y calcita. El camino más sencillo para reducir la energía libre es la formación de estas dos últimas fases. La presencia de aragonito como fase formadora del reemplazamiento se prolonga más en el tiempo que la de vaterita cuando ésta es una de las fases que se forman. Este distinto comportamiento se relaciona con la pequeña diferencia entre las solubilidades de calcita y aragonito ($K_{sp} \text{ aragonito} = 10^{-8,336}$, $K_{sp} \text{ calcita} = 10^{-8,48}$), que determina que la fuerza conductora para la transformación vía-solvente de aragonito en calcita sea muy baja y, por tanto, la cinética de la misma muy lenta.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por los proyectos BTE2002-00325 y CGL2004-02869 (Ministerio de Educación y Ciencia). Nuria Sánchez-Pastor agradece el disfrute de una beca para la Formación del Personal Investigador (Ministerio de Educación y Ciencia).

REFERENCIAS

- Cañaveras, J.C., Sánchez-Moral, S., Sanz-Rubio, E. and Hoyos, M. (1998). Sed. Geol., 119, 183-194.
- Cardew, P.T. and Davey, R.J. (1985). Proc. R. Soc. London A 398, 415-428.
- Flörke, W. und Flörke, O.W. (1961). Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1961, 179-181.
- Putnis, A. (2002). Miner. Mag., 66, 689-708
- Sanz-Rubio, E., Sánchez-Moral, S., Cañaveras, J.C., Calvo, J.P. and Rouchy, J.M. (2001). Sed. Geol., 140, 123-142.