

# Estudio Preliminar de los Caminos de Reacción y la Incorporación de Sulfato durante la Carbonatación de Yeso y Anhidrita a Temperatura Ambiente

/ IRIS CUESTA MAYORGA\* (1), JOSE MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE (1,2), TERESA RONCAL-HERRERO (3), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1,2), LIANE G. BENNING (4,5).

(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) School of Electronic and Electrical Engineering, University of Leeds, Leeds (Reino Unido)

(4) GFZ, German Research Center for Geosciences, Potsdam, Telegrafenberg, 14473 (Alemania)

(5) Department of Earth Sciences, Free University of Berlin, 12249 Berlin (Alemania)

## INTRODUCCIÓN

Las reacciones que dan lugar al reemplazamiento de un mineral por otro tienen lugar en una amplia variedad de ambientes geológicos y se producen bajo condiciones fisicoquímicas muy diversas. Estas reacciones a menudo implican la disolución de la fase mineral original, como resultado de su interacción con un fluido acuoso, y la precipitación casi simultánea de la fase producto (transformaciones vía solvente). El acople entre la cinética de ambos procesos, disolución y precipitación, no sólo determina la preservación de rasgos microtexturales de la fase mineral original (Putnis, 2002; Fernández-Díaz et al, 2009), tanto de la superficie como del interior del mismo, sino que también, en circunstancias favorables, puede conducir a que se preserve parcialmente el quimismo de la disolución acuosa como consecuencia de la incorporación de los distintos iones disueltos en la fase o fases producto durante su precipitación. Este trabajo se enmarca en un proyecto más amplio enfocado al estudio experimental del reemplazamiento de sulfatos minerales, yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), por carbonatos de calcio. Debido a la solubilidad relativamente elevada de estos dos minerales ( $K_{\text{sp,yeso}} = 10^{-4.58}$ ,  $K_{\text{sp,anhidrita}} = 10^{-4.36}$ ) (Parkhurst & Appelo, 1999), las rocas que los contienen sufren a menudo procesos de carbonatación como resultado de su interacción con aguas carbonatadas tanto en

ambientes sedimentarios como diagenéticos (Warren, 2016).

El objetivo de este trabajo experimental es doble. Por una parte se pretende estudiar los caminos de reacción que sigue el sistema durante la interacción de pequeños fragmentos de yeso y anhidrita con disoluciones carbonatadas (0,05M y 0,5M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), prestando especial atención al efecto que tienen sobre estos caminos de reacción tanto la fase mineral de partida (yeso o anhidrita) como a la concentración de los reactivos. También pretendemos estudiar la posible incorporación de  $\text{SO}_4^{2-}$  en la estructura de los distintos polimorfos de  $\text{CaCO}_3$  (calcita y vaterita) precipitados durante el proceso de carbonatación. Este aspecto es relevante ya que a lo largo de las reacciones de reemplazamiento, la relación  $\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$  en los polimorfos puede verse modificada, y con ella, la solubilidad y estabilidad relativo de estos polimorfos, así como las condiciones de equilibrio del sistema. (Arroyo-de Dompablo M.E. et al., 2015).

## EXPERIMENTAL

En los experimentos llevados a cabo se emplearon fragmentos de yeso y de anhidrita, de un tamaño comprendido entre  $1,6 < x < 1,0 \text{ mm}$ , procedentes de Teruel y de Naica (México), respectivamente. Se prepararon una batería de experimentos en los que se hicieron reaccionar 0,50g de mineral con 25mL de disoluciones carbonatadas ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5M y 0,05M,

en matraces Erlenmeyer de 100mL que se mantuvieron cerrados.

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) y con agitación orbital constante (200rpm). Los tiempos de interacción mineral-disolución acuosa variaron dependiendo de la fase mineral de partida. En el caso del yeso fueron de 1 hora (h), 3 h, 6 h, 12 h, 1 día (d), 3 d, 1 semana (s), 2 s y 1 mes (m); mientras que en los experimentos realizados con la anhidrita fueron de 1 d, 2 d, 4 d, 1 s, 2 s, 1 m y 2 m. Cada experimento se llevó a cabo por triplicado.

Transcurrido el tiempo de interacción, las fases sólidas y acuosas se separaron por filtración a vacío. Las disoluciones se conservaron refrigeradas en recipientes de vidrio y posteriormente se analizaron mediante ICP-OES y ICP-MS con el fin de determinar las concentraciones de S, Na, y Ca. También se monitorizó la evolución del pH de las soluciones.

Las fases sólidas se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y microRaman, ambas técnicas aplicadas sobre muestras en polvo. Por otra parte, las características morfológicas y texturales de los fragmentos extraídos se observaron mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB).

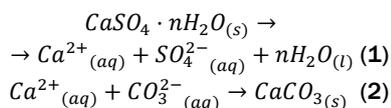
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La precipitación de las fases

**Palabras clave:** Reemplazamiento mineral, Calcita, Vaterita, Camino de reacción

**Keywords:** Mineral replacement, Calcite, Vaterite, Reaction pathways

carbonatadas se produjo tras la rápida reacción del  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  con el  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  procedente de la disolución del mineral de partida, yeso o anhidrita, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Los análisis realizados mediante DRX y Raman sobre los fragmentos sólidos extraídos en los experimentos en los que se hizo interaccionar yeso con las disoluciones carbonatadas menos concentradas ( $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0,05\text{M}$ ) mostraron picos de difracción y bandas en los espectros Raman correspondientes al yeso, incluso para los tiempos de interacción más largos. Por otra parte, los difractogramas y espectros obtenidos en todos los fragmentos analizados mostraron la presencia de vaterita, lo que implicaría que esta fase se forma en los primeros instantes de la reacción y persiste durante largos periodos de interacción (al menos un mes). Agregados con morfologías compatibles con esta fase mineral también fueron observados en todas las imágenes de MEB. Además de vaterita, también se detectó la presencia de calcita en todos los difractogramas e imágenes de MEB, aunque los espectros de Raman mostraron la presencia de esta fase solo a partir de las 6 h de interacción. Por último, el aragonito sólo se observó en las imágenes de MEB obtenidas sobre muestras extraídas tras periodos de interacción relativamente largos (3 d o más de interacción) (Figs. 1a y 2a). Sin embargo, debido a su escasez, esta fase no se detectó en ninguno de los espectros ni difractogramas.

En los experimentos de interacción de yeso con las disoluciones más concentradas ( $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0,5\text{M}$ ), esta fase fue detectada únicamente en los espectros y difractogramas obtenidos tras los tiempos de interacción relativamente cortos (3 h o menos), lo que indica que la reacción de carbonatación se ha completado. Los caminos de reacción siguen un patrón muy similar al descrito en los experimentos llevados a cabo a bajas concentraciones: la calcita y vaterita aparece desde los primeros momentos de la reacción y coexisten a lo largo de todo el proceso. La principal diferencia radica en la tardía aparición del aragonito que solamente se observó en las imágenes de MEB obtenidas sobre muestras correspondientes a 1 s o más de interacción (Fig. 1a).

La cinética de reacción fue algo más lenta cuando se emplearon fragmentos de anhidrita, ya que los difractogramas

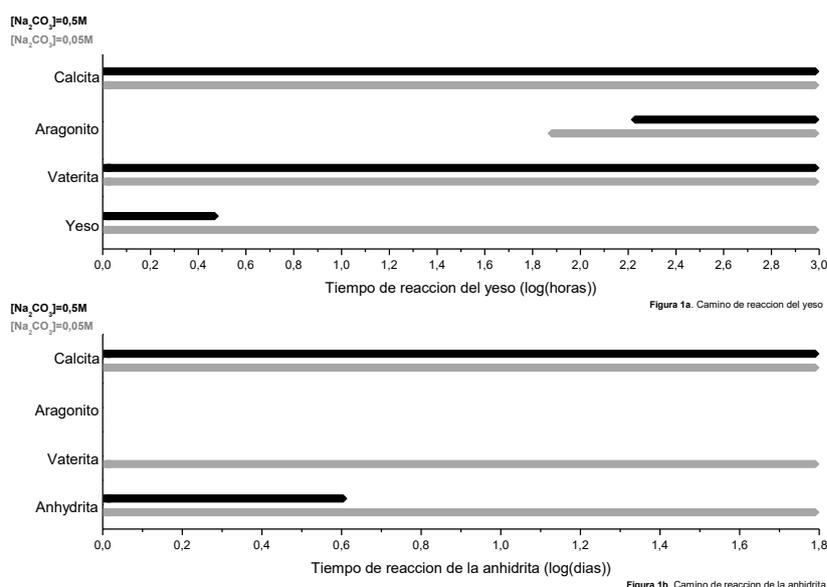


Fig 1. Representación esquemática de los caminos de reacción observados durante la interacción de (a) yeso y (b) anhidrita con soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

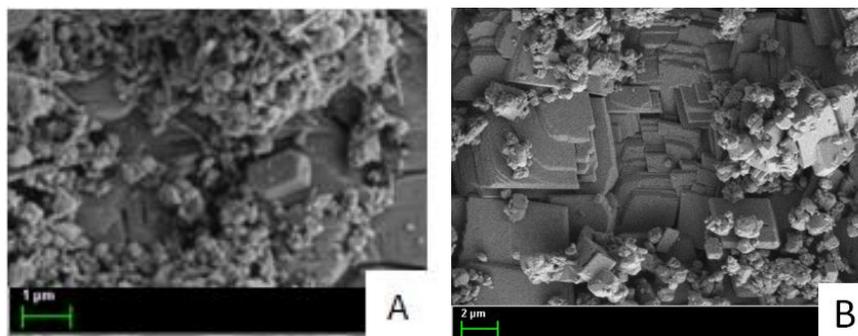


Fig 2. a) Imagen de MEB de una muestra sólida extraída después de un mes de interacción de un fragmento de yeso con una solución carbonatada ( $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0,05\text{M}$ ). Pueden observarse cristales y agregados de los tres polimorfos de  $\text{CaCO}_3$  (calcita, vaterita y aragonito). b) Cristales romboédricos de calcita crecidos epitaxialmente sobre un sustrato de anhidrita tras dos días de interacción con soluciones carbonatadas ( $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0,5\text{M}$ ).

indicaron la persistencia de esta fase hasta transcurridos al menos 4d desde el inicio del experimento cuando la interacción se produjo con disoluciones carbonatadas muy concentradas,  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0,5\text{M}$ . Sin embargo, en este caso los caminos de reacción variaron con la concentración de reactivo empleada. Así, cuando se utilizaron concentraciones de carbonato más bajas ( $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0,05\text{M}$ ) se detectó la presencia de calcita y vaterita en todas las muestras analizadas. Esto, al igual que en los experimentos realizados utilizando yeso como reactante, implica la rápida formación de estas fases y su persistencia a lo largo de periodos prolongados de tiempo. Sin embargo, en este caso la calcita aparece claramente como el producto mayoritario de la reacción y los cristales de esta fase crecen orientados sobre la superficie de la anhidrita en evidente relación epitaxial. Por otra parte no se detectó la presencia de aragonito en ningún momento de la reacción, ni en los difractogramas reayos X ni en los

espectros Raman. Tampoco se observaron cristales cuya morfología pudiera ser compatible con esta fase en las imágenes de MEB. Por último, la interacción de los fragmentos de anhidrita con disoluciones altamente concentradas ( $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=0,5\text{M}$ ) dio como resultado únicamente la formación de cristales de calcita orientados epitaxialmente sobre el sustrato de anhidrita (Figs. 1b y 2b).

La diferencia en los caminos de reacción observados puede justificarse atendiendo a distintos factores:

a) La formación de una epitaxia de calcita sobre anhidrita tiene como consecuencia la reducción de la barrera energética para la nucleación, lo que favorece la formación de este polimorfo de  $\text{CaCO}_3$  sobre los fragmentos de anhidrita, previniendo así la cristalización de otros polimorfos metaestables. En el caso del yeso, al no tener lugar el crecimiento epitaxial de ningún polimorfo de  $\text{CaCO}_3$  sobre su superficie, factores probablemente

cinéticos conducen a la formación de vaterita y, en un corto periodo de tiempo, también de aragonito.

b) La formación de vaterita puede deberse a la alta reactividad de las superficies consideradas, que se disuelven rápidamente, conduciendo a que se alcancen también rápidamente altos niveles de sobresaturación y la formación de fases metaestables.

c) La relación  $SO_4^{2-}/CO_3^{2-}$  en las disoluciones acuosas tiende a aumentar a medida que transcurre el tiempo de interacción. Dicho incremento es mucho más acusado cuando las disoluciones acuosas de partida están mucho menos concentradas en  $CO_3^{2-}$ . En estas circunstancias, la formación de aragonito se ve favorecida debido al efecto inhibitorio que ejerce el sulfato sobre el crecimiento de calcita (Fernandez-Díaz et al., 2010).

A partir del análisis de los picos de los difractogramas correspondientes a la calcita y a la vaterita resulta posible extraer conclusiones interesantes. En primer lugar, en picos representativos de esta fase (Fig. 3) se detecta un importante desplazamiento hacia valores de espaciado mayores que los teóricos, lo que indica un aumento del tamaño de la celda unidad. Este incremento de los parámetros de red puede deberse a la incorporación de  $SO_4^{2-}$  en la estructura de la calcita. Por otra parte la posición de los picos parece oscilar a lo largo del tiempo. Esto se podría explicar como consecuencia de procesos de reequilibrio que implicarían la disolución-recristalización de calcita con distintas concentraciones de sulfato en su estructura.

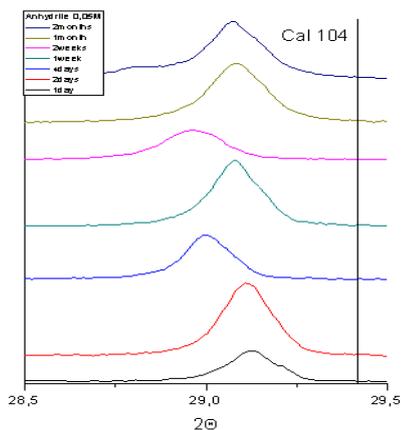


fig 3. Detalle de la posición de pico de difracción correspondiente al plano (10.4) de la calcita en el precipitado formado tras la interacción de cristales de anhidrita con una disolución acuosa de 0,05M  $Na_2CO_3$  durante distintos periodos de tiempo.

En los difractogramas de vaterita (Fig. 4) los picos aparecen mucho próximos a los valores teóricos. Esto podría

indicar una menor incorporación de sulfato en la estructura de esta fase, aunque también es posible que la estructura de la vaterita se vea mucho menos distorsionada por la incorporación de dicho grupo aniónico. Esta segunda interpretación se ve apoyada por los resultados de los estudios de modelado computacional llevados a cabo por Fernández-Díaz et al. (2010) y Arroyo-de Dompablo (2015).

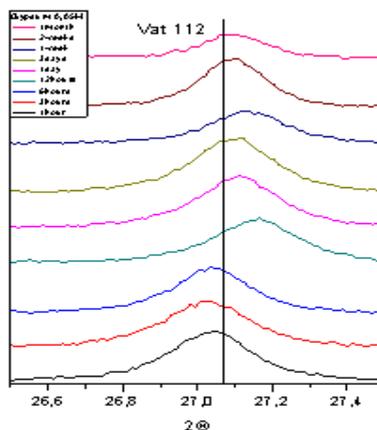


fig 4. Detalle de la posición de pico de difracción correspondiente al plano (112) de la vaterita en el precipitado formado tras la interacción de cristales de yeso con una disolución acuosa de 0,05M  $Na_2CO_3$  durante distintos periodos de tiempo.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad a través de los siguientes proyectos y contratos: CGL2013-47988-C2-01-P, BES-2014-070279 y CGL2016-77138-C2-1-P. Tanto los experimentos de interacción como la mayor parte de la caracterización de las muestras se han realizado en el GFZ (Deutsche GeoForschungsZentrum), en Potsdam, Alemania. Los autores agradecen la ayuda prestada por Anja Schleicher en la caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X.

#### REFERENCIAS

Arroyo-de Dompablo, M.E, Fernández-González, M. A, Fernández-Díaz, L. (2015): Computational investigation of the influence of tetrahedral oxoanions (sulphate, selenate and chromate) on the stability of calcium carbonate polymorphs. *RSC Adv.* **5**, 59845-59852.

Fernandez-Díaz, L, Fernández-González, A., Prieto, M. (2010): The role of sulfate groups in controlling  $CaCO_3$  polymorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 6064-6076.

—, Pina, C.M., Astilleros, J.M., Sánchez-Pastor, N. (2009): The carbonation of gypsum: Pathways and pseudomorph formation. *Am. Mineral* **94**, 1223-1234.

Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999): *User's guide to PHREEQC (Version2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations;* Water-Resources Investigations Report, US. Geological Survey 99-4259.

Putnis, A. (2002): *Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms.* *Mineral Mag.* **66**, 689-708.

Warren J. K. (2016): *Evaporites: A geological compendium. 2º edition.* Springer, Berlin. 1807 p.