

Formación de Estroncianita y Witherita a través del Reemplazamiento de Cristales de Calcita

Pablo Forjanés (1*), Carlos Pérez-Garrido (2), Pedro Álvarez-Lloret (3), José Manuel Astilleros (1,4) y Lurdes Fernández Díaz (1,4)

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

(2) Instituto Geológico y Minero de España, IGME, 28760, Tres Cantos.

(3) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo.

(4) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), 28040, Madrid.

* corresponding author: pforjane@ucm.es

Palabras Clave: Estroncianita, Witherita, Calcita, Reacción de Reemplazamiento Mineral. **Key Words:** Strontianite, Witherite, Calcite, Mineral Replacement Reaction

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La estroncianita (SrCO_3) y la witherita (BaCO_3) son minerales que, junto a la celestina (SrSO_4) y la barita (BaSO_4), constituyen las únicas menas naturales a partir de las cuales se obtiene Sr y Ba. La mayor parte de los depósitos de estroncianita y witherita son el resultado del reemplazamiento durante la diagénesis de miembros de la solución sólida $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ tras su interacción con soluciones acuosas ricas en carbonato mediante el desarrollo de reacciones acopladas de disolución-cristalización (ICDP). Aunque la estroncianita y la witherita también pueden formarse como resultado de la interacción de carbonatos cálcicos (CaCO_3) con soluciones acuosas ricas en Sr y/o Ba, estos depósitos son volumétricamente mucho menos relevantes que los procedentes del reemplazamiento de los sulfatos. Esto resulta llamativo si se tiene en cuenta que la calcita es un mineral muy abundante en la corteza terrestre y altamente reactivo, a partir del cual se inician numerosas reacciones de reemplazamiento mineral mediadas por un fluido; entre ellas el reemplazamiento de calcita por apatito, fluorita o cerusita, entre otros.

En este trabajo presentamos un estudio experimental de la interacción de monocristales de calcita con soluciones acuosas ricas en Sr o Ba. El objetivo de esta investigación es estudiar las posibles reacciones ICDP que conducen al reemplazamiento de calcita por estroncianita o witherita e intentar comprender por qué la formación de estos dos minerales a través del reemplazamiento de calcita resulta mucho menos común en la naturaleza que a través del reemplazamiento de sulfatos de Sr y Ba.

EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo experimentos de interacción de monocristales de calcita con disoluciones acuosas ricas en Sr o Ba (0.05M o 1M). Los cristales de calcita se introdujeron en reactores de polietileno con 1.5 ml de la solución acuosa y se dejaron reaccionar durante tiempos que oscilaron entre 30 minutos y 6 meses a 25 y 70°C. Adicionalmente, se realizaron experimentos a alta temperatura (120°C) en reactores hidrotermales de acero con idénticas concentraciones y tiempos de interacción. Una vez concluidos los experimentos, se recuperaron los cristales, se lavaron cuidadosamente y, tras secarse durante una noche a 40°C, se estudiaron con difracción de rayos X tanto de incidencia rasante (GIXRD) como de polvo (XRD) y con microscopía electrónica de barrido (SEM). El microscopio estaba equipado con un espectrómetro EDX que permitió estimar la composición cualitativa de las fases secundarias formadas durante la interacción. La posible existencia de relaciones epitaxiales entre el sustrato de calcita y las fases secundarias fue caracterizada mediante 2D-XRD.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La interacción de calcita con soluciones ricas en Sr o Ba conduce a la disolución de la calcita y a la precipitación simultánea de cristales secundarios orientados con respecto al sustrato. Los análisis EDX, GIXRD y XRD muestran que estos cristales corresponden a estroncianita cuando la solución acuosa tiene Sr y witherita cuando la solución acuosa tiene Ba (Fig. 1a). Cuando la concentración de Sr o Ba en la solución acuosa es 0.05M, los cristales de estroncianita y witherita presentan un hábito prismático pseudo-hexagonal definido por la macla del aragonito (Fig.

1b). Estos cristales de estroncianita y witherita crecen orientados con respecto al sustrato de calcita. Los análisis realizados con 2D-XRD muestran que la cara (021) de la estroncianita y la witherita es paralela a la cara (10 $\bar{1}$ 4) de la calcita (Fig. 1b). Cuando la concentración de Sr o Ba en la solución acuosa es 1M, los cristales de estroncianita o witherita crecen como agregados fibrosos en los que la epitaxia entre ambas fases no es distinguible (Fig. 1c). La temperatura no juega un papel determinante en la naturaleza de los cristales secundarios ni tampoco en la cinética de la reacción. Las imágenes de secciones transversales de cristales interaccionados durante 6 meses (Fig. 1d) y el refinamiento Rietveld de los resultados de XRD muestra que el reemplazamiento de calcita por estroncianita o witherita es muy limitado. Los cristales de estroncianita y witherita forma una capa fina que rodea al núcleo inalterado de calcita, independientemente de la concentración del catión en la solución o la temperatura de interacción. Después de 6 meses de interacción entre la calcita y las soluciones acuosas ricas en Sr o Ba, la fase secundaria no representa más de un 5 wt. % en ninguno de los sistemas estudiados.

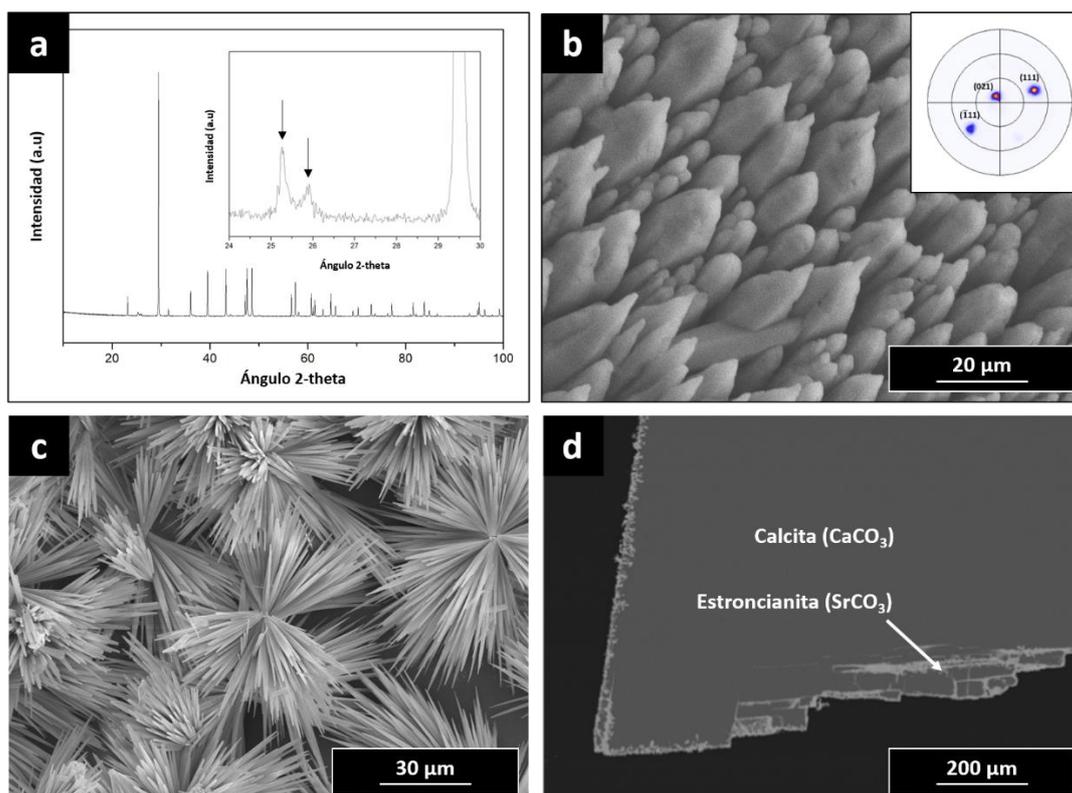


Fig. 1. (a) DRX de un cristal de calcita tras interaccionar con una solución 0.05M de Sr durante 30 días. Se señalan las reflexiones correspondientes a la estroncianita. (b) Cristales de estroncianita formados tras 1 día de interacción con una solución 0.05M de Sr a 120°C. (c) Cristales de witherita formados tras 1 día de interacción con una solución 1M de Ba a 25°C. (d) Capa de estroncianita rodeando un núcleo inalterado de calcita tras 6 meses de interacción con una solución acuosa 0.05M de Sr.

Estas observaciones indican que la interacción de calcita con disoluciones acuosas ricas en Sr o Ba conduce al desarrollo de reacciones acopladas de disolución-cristalización que resultan en el reemplazamiento inicial de esta fase por estroncianita en el sistema con Sr y witherita en el sistema con Ba. El cambio positivo en el volumen molar entre la calcita y la estroncianita y la witherita, así como la presencia de relaciones epitaxiales entre la fase primaria y la fase secundaria pueden explicar el escaso desarrollo de la reacción de reemplazamiento. Estos resultados son coherentes con la escasez de yacimientos de estroncianita y witherita ligados al reemplazamiento de carbonatos cálcicos en entornos naturales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía a través del proyecto CGL2016-77138-C2-1-P. y del Ministerio de Universidades a través de un contrato predoctoral FPU (FPU17/01689).