

# Cristalización de Sulfatos de Estroncio en Presencia de Sílice Disuelta

/ CARLOS M. PINA (1,\*), ÁLVARO TAMAYO (1)

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

## INTRODUCCIÓN.

Aunque la mayoría de las aguas marinas están subsaturadas con respecto a celestina ( $\text{SrSO}_4$ ), este mineral se encuentra con frecuencia en la materia en suspensión de los océanos de la Tierra (Monnin et al., 1999; Rushdi et al., 2000). Estudios recientes han mostrado que la precipitación de celestina marina se debe, en buena parte, a la actividad biológica de un grupo de microorganismos planctónicos denominados acantáridos (Bernstein et al., 1992). Los acantáridos construyen sus exoesqueletos con cristales de celestina sobresaturando localmente el agua del mar con respecto a este mineral. De forma análoga, otro grupo de microorganismos marinos perteneciente al mismo *Phylum* que los acantáridos, los radiolarios, forman sus exoesqueletos induciendo la precipitación de sílice. Así, los ciclos vitales de los acantáridos y los radiolarios se encuentran directamente relacionados con la distribución de estroncio y sílice en los océanos.

Curiosamente, algunos radiolarios contienen gránulos de celestina en su interior. Aunque la función de estos gránulos se desconoce, se ha especulado con la idea de que ciertos radiolarios puedan alimentarse de acantáridos y asimilen parte de su esqueleto (Bernstein et al., 1992). Si esto se confirma, la precipitación y disolución de celestina y sílice en los océanos, así como su distribución en ellos, podrían no ser completamente independientes.

En este trabajo presentamos una investigación del efecto de la sílice disuelta sobre el comportamiento de nucleación y crecimiento de los sulfatos de estroncio, celestina y  $\text{SrSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , a partir de soluciones acuosas. Esta investigación la hemos realizado combinando experimentos de

precipitación por mezcla de soluciones y de crecimiento cristalino a escala molecular. Estos experimentos nos han permitido evaluar el doble efecto de la sílice como inhibidor de la nucleación y del crecimiento de la celestina y como promotor de la cristalización de  $\text{SrSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### Experimentos de precipitación.

Estos experimentos se llevaron a cabo mediante la mezcla de las siguientes soluciones acuosas: (1) 10 cm<sup>3</sup> de  $\text{SrCl}_2$  (0,05 mol/l), 10 cm<sup>3</sup> de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,05 mol/l), y entre 0,021 y 1,16 cm<sup>3</sup> de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (0,387 mol/l) y (2) 10 cm<sup>3</sup> de  $\text{SrCl}_2$  (0,1 mol/l), 10 cm<sup>3</sup> de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 mol/l) y 0,021 - 1,16 cm<sup>3</sup> de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (0,387 mol/l). La mezcla de estas soluciones se realizó a temperatura ambiente, dando lugar a soluciones acuosas con sobresaturaciones instantáneas con respecto a celestina de  $\beta_{\text{celestina}} \sim 165$  (solución 1) y  $\sim 380$  (solución 2) (donde  $\beta_{\text{celestina}} = [a(\text{Sr}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-})] / K_{\text{sp,celestina}}$ ; siendo  $a(\text{Sr}^{2+})$  y  $a(\text{SO}_4^{2-})$  las actividades iónicas en la solución acuosa, calculadas con el programa de especiación química PHREEQC, y  $K_{\text{sp,celestina}} = 10^{-6,63}$  el producto de solubilidad de la celestina) y concentraciones de silicio  $0 < [\text{Si}]_{\text{total}} < 600$  ppm. La precipitación en estas soluciones sobresaturadas tiene lugar poco después de producirse la mezcla. Los tiempos de inducción para la nucleación se midieron desde el momento de la mezcla hasta que se observó la primera turbidez. Los precipitados fueron entonces separados de la fase acuosa por filtración y secados a temperatura ambiente durante al menos 48 horas. Posteriormente, los precipitados se estudiaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM).

### Experimentos de crecimiento.

Los experimentos de crecimiento de celestina en presencia de sílice se llevaron a cabo empleando un microscopio de fuerza atómica (Digital Instruments Multimode, AFM) equipado con una celda de fluidos y operando en modo contacto. Los cristales de celestina fueron exfoliados sobre la cara (001) antes de cada experimento y colocados en la celda de fluidos. El crecimiento cristalino se promovió inyectando soluciones acuosas con una sobresaturación con respecto a celestina  $\beta_{\text{celestina}} = 3,23$  y concentraciones crecientes de  $[\text{Si}]_{\text{total}}$  (entre 0 ppm y 28 ppm). Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en el interior de la celda de fluidos del AFM. El proceso de crecimiento se siguió mediante la adquisición de imágenes de altura, de deflexión y de fricción a intervalos de un minuto aproximadamente. Sobre las secuencias de imágenes se midieron con posterioridad las velocidades de avance de los escalones paralelos a las direcciones  $<120>$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

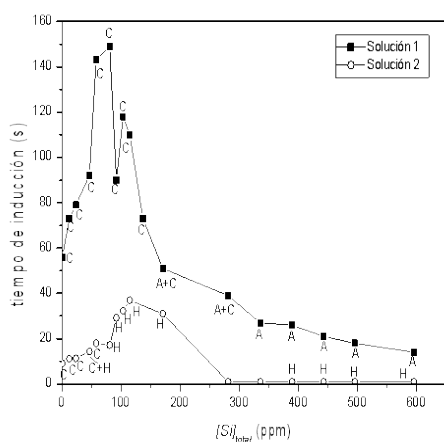
### Experimentos de precipitación.

En los experimentos de precipitación a partir de soluciones acuosas de  $\text{SrCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y cantidades crecientes de sílice disuelta se ha observado una variación en los tiempos de inducción para la nucleación homogénea. Como puede verse en la figura 1, el tiempo de inducción aumenta rápidamente para concentraciones  $[\text{Si}]_{\text{total}} < 80$  ppm (para la solución 1) y  $[\text{Si}]_{\text{total}} < 115$  (para la solución 2) y comienza a decrecer más lentamente a partir de esos valores. Si bien el ligero aumento de los volúmenes y la disminución de las sobresaturaciones con respecto a celestina de las soluciones con contenidos crecientes de sílice podría dar

**palabras clave:** Crecimiento cristalino a partir de soluciones acuosas, nucleación, inhibición del crecimiento, celestina, sílice, microscopía de fuerza atómica.

**key words:** Crystal growth from aqueous solutions, nucleation, growth inhibition, calcite, celestite, silica, atomic force microscopy.

lugar a un ligero aumento continuo en los tiempos de inducción, la variación de los tiempos de inducción que se muestra en la figura 1 parece únicamente explicable asumiendo que la sílice disuelta actúa como inhibidor o promotor de la nucleación en el sistema  $\text{SrCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , dependiendo de su concentración.



**fig 1.** Tiempos de inducción para la nucleación homogénea en el sistema  $\text{SrCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  para concentraciones crecientes de sílice disuelta. Los precipitados identificados por difracción de rayos X se indican con una letra: C (celestina), H ( $\text{SrSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) y precipitado amorfo (A).

Además de modificar los tiempos de inducción para la nucleación homogénea, la sílice tiene también un claro efecto sobre las fases que precipitan (ver Fig. 1). Así, en la solución 1, la presencia de sílice en disolución inhibe la formación de celestina y, para valores de  $[\text{Si}]_{\text{total}}$  elevados, ésta no se detecta en los difractogramas y los precipitados no son cristalinos. En el caso de la solución 2, el incremento de sílice también inhibe la formación de celestina, pero no conduce a la formación de un precipitado amorfo, sino que favorece la cristalización del compuesto  $\text{SrSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

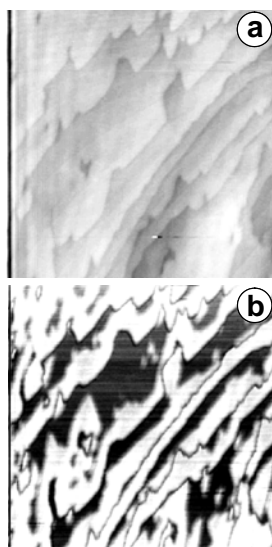
Finalmente, la presencia de sílice modifica la morfología tanto de los cristales de celestina como de  $\text{SrSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Así, el aumento de la concentración de sílice conduce a la formación de cristales de celestina que muestran fenómenos de crecimiento cuarteado (split growth) y que presentan morfologías esferulíticas para las concentraciones de sílice más altas (ver Fig. 2b). Sobre los cristales  $\text{SrSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  el efecto de la sílice conduce al desarrollo de gavillas compuestas por finos cristales aciculares, las cuales se van haciendo más compactas a medida que aumenta la concentración en sílice en el medio (ver Fig. 2c).

#### Experimentos de crecimiento.



**fig 2.** Morfologías de los cristales de celestina y de  $\text{SrSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  formados en presencia de sílice disuelta. (a) celestina cristalizada en ausencia de sílice; (b) celestina precipitada a partir de una solución 2 con  $[\text{Si}]_{\text{total}} = 91,4$  ppm y (c) gavillas de cristales de  $\text{SrSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  cristalizados a partir de una solución 2 con  $[\text{Si}]_{\text{total}} = 114,0$  ppm.

Las observaciones del avance de escalones monomoleculares sobre la cara (001) de cristales de celestina muestran como la presencia de sílice en las soluciones sobresaturadas con respecto a celestina ( $\beta_{\text{celestina}} = 3,23$ ) favorece el crecimiento de la primera monocapa, pero inhibe un posterior crecimiento multicapa. Debido a ello, una vez que las superficies de celestina han sido cubiertas con una monocapa, el crecimiento se detiene y la nanotopografía original queda reproducida. Aunque no se han realizado análisis de composición de las capas crecidas en presencia de sílice, hay evidencias de que el silicio se incorpora en la estructura de la celestina.



**fig 3.** Imágenes tomadas con un AFM durante el crecimiento de una superficie (001) de celestina a partir de una solución con sobresaturación  $\beta_{\text{celestina}} = 3,23$  y con una concentración de silicio  $[\text{Si}]_{\text{total}} = 16$  ppm. (a) Imagen de altura; (b) imagen de fricción. Las dos imágenes corresponden a la misma zona del cristal y tiene un área de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ . En la imagen de fricción las zonas más claras son aquellas que han crecido en presencia de sílice.

Como puede verse en la Fig.3, las zonas de la superficie que han crecido en presencia de sílice muestran diferencias en las fuerzas de fricción con respecto a la superficie original, indicando una composición y/o estructura diferentes. Las imágenes de alta resolución de las zonas originales y nuevas de la superficie (no mostradas aquí), no

presentan diferencias estructurales significativas, lo que sugiere la incorporación de la sílice en posiciones cristalográficas en la estructura de la celestina.

#### CONCLUSIONES.

Los resultados de este trabajo demuestran que la presencia de sílice en el medio de cristalización afecta de forma acusada a los comportamientos de nucleación y crecimiento cristalino dentro del sistema  $\text{SrCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Los principales efectos observados han sido: (1) la modificación de los tiempos de inducción para la nucleación, homogénea, (2) la inhibición de la precipitación de celestina a favor de una fase amorfa y del sulfato de estroncio hidratado  $\text{SrSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  y (3) la modificación de las morfologías cristalinas. Por otro lado, los experimentos de crecimiento a escala molecular indican que el efecto de la sílice sobre el crecimiento de celestina se debe a su incorporación en la estructura de este mineral

#### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por la Universidad Complutense-Comunidad de Madrid (Proyecto 910148-Superficies Minerales). Para la realización de este trabajo se utilizaron los microscopios del Centro de Microscopia (UCM). La caracterización de los precipitados mediante difracción de rayos X se llevó a cabo en el Centro de Difracción (UCM).

#### REFERENCIAS.

- Bernstein, R.E., Byrne, R.H., Betzer, P.R., Greco, A.M. (1992): Morphologies and transformations of celestite in seawater: the role of acantharians in strontium and barium geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3273-3279.
- Monnin, C., Jeandel, C., Cattaldo, T., Dehairs, F. (1999): The marine barite saturation state of the world's oceans. *Mar. Chem.* **65**, 253-261.
- Rushdi, A.I., McManus, J., Collier, R.W. (2000): Marine barite and celestite saturation in seawater. *Mar. Chem.*, **69**, 19-31.