

Crecimiento Epitaxial de Calcita (CaCO_3) sobre las Superficies de Exfoliación de Anhidrita (CaSO_4)

/ JOSÉ MANUEL ASTILLEROS (1,2*), IRIS CUESTA (1), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ, (1,2), JUAN MORALES (3), MANUEL PRIETO (4), TERESA RONCAL-HERRERO (5), LIANE G. BENNING (6,7)

(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) Instituto de Geología Económica Aplicada, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción (Chile)

(4) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo, C/Jesús Arias de Velasco, s/n, 3305, Oviedo (España)

(5) School of Chemical and Process Engineering, University of Leeds, Leeds LS2 9JT (Reino Unido)

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

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

INTRODUCCIÓN

Las reacciones de disolución-precipitación conducen frecuentemente a la nucleación y posterior crecimiento de la fase que precipita (fase secundaria) sobre el mineral que se está disolviendo (substrato). Cuando esto ocurre, pueden desarrollarse procesos de remplazamiento mineral, cuyo avance vendrá favorecido por el desarrollo de una red de poros en la fase secundaria que garantiza una comunicación continua entre la solución acuosa y el substrato (Putnis, 2002). Uno de los factores que pueden tener un mayor impacto en la generación y desarrollo de porosidad durante los procesos de remplazamiento mineral es la existencia o no de relaciones epitaxiales entre los cristales de la fase secundaria y la fase primaria. Cuando el volumen de porosidad generado es pequeño, el crecimiento orientado de los cristales de la fase secundaria puede provocar el sellado de la superficie del substrato primario, aislándolo de la solución acuosa e impidiendo, por tanto, que la reacción de remplazamiento progrese (Prieto et al. 2003). En este trabajo analizamos las distintas epitaxias que se desarrollan sobre las superficies morfológicamente más relevantes de la anhidrita, (100), (010) y (001), como consecuencia de su disolución en contacto con aguas carbonatadas y la inmediata nucleación de cristales de calcita. A partir de estos análisis extraeremos conclusiones respecto al papel que juega la formación de epitaxias en el desarrollo de porosidad durante el remplazamiento de anhidrita por calcita y su influencia sobre los caminos de reacción que se observan en cada

una de las superficies de anhidrita exploradas y las características texturales de los pseudomorfos de calcita resultantes. Este trabajo forma parte de un proyecto más amplio que pretende estudiar los procesos de remplazamiento de sulfatos cálcicos minerales por carbonato de calcio. Las reacciones de carbonatación de sulfatos cálcicos minerales (principalmente yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y anhidrita) se producen con frecuencia en ambientes sedimentarios y diagenéticos donde circulan aguas carbonatadas (Warren, 2006). Estas reacciones están favorecidas por la solubilidad relativamente elevada de estos sulfatos en comparación a la de los distintos

polimorfos del carbonato cálcico.

EXPERIMENTAL

Se realizaron experimentos de interacción entre cristales de anhidrita y soluciones acuosas que contenían carbonato. Los cristales de anhidrita se extrajeron de un mismo ejemplar procedente de Naica, Chihuahua, (México) el cual fue orientado y exfoliado según las superficies (100), (010) y (001). La exfoliación de los cristales se hizo de modo que la cara a estudiar tuviese unas dimensiones de 0,25 a 0,5 cm^2 . Como reactivo, se empleó una solución comercial de Na_2CO_3 con una concentración 0,5 M.

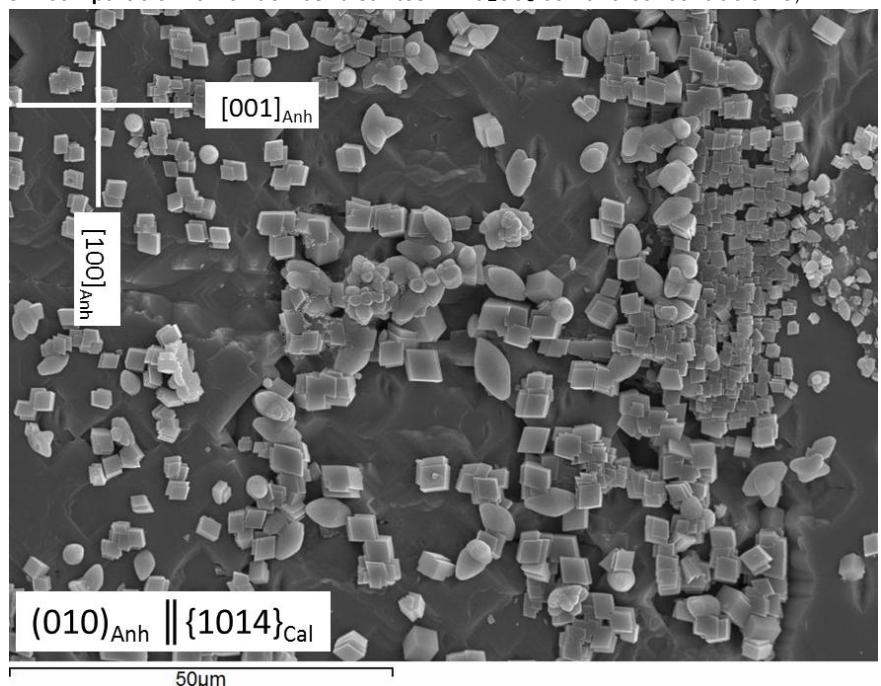


fig 1. Imagen obtenida con SEM donde se observan cristales romboédricos de calcita orientados sobre la superficie (010) de la anhidrita. Se puede apreciar también algunos agregados de vaterita.

palabras clave: Anhidrita, Calcita, Epitaxia

key words: Anhydrite, Calcite, Epitaxy

Los cristales se depositaron en un reactor, al cual se añadieron 5 mL de la solución carbonatada. Los tiempos de interacción considerados variaron entre 15 minutos y 2 semanas. Una vez transcurrido el periodo de interacción previsto, los cristales se extrajeron y se secaron a temperatura ambiente. Posteriormente los cristales se observaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y se analizaron mediante Difracción de Rayos X de incidencia rasante (GIXRD) y Difracción de electrones retrodispersados (EBSD).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como resultado de las reacciones de interacción de las soluciones carbonatadas con los fragmentos de anhidrita se observó la formación, sobre la superficie de los mismos, de una capa más o menos continua, constituida mayoritariamente por pequeños cristales de calcita limitados por las caras de romboedro $\{10\bar{1}4\}$. La densidad de estos cristales varió, como era de esperar, con el tiempo de interacción. Además, también se observaron diferencias significativas en el grado de recubrimiento por cristales de calcita dependiendo de la superficie de anhidrita considerada. Este grado de recubrimiento fue máximo sobre las caras (001), lo que se puede explicar considerando que se trata de la superficie más reactiva de las tres exploradas (Shindo et al., 2010). Es de destacar que, aunque en todas las superficies el polimorfo del CaCO_3 formado fue la calcita, la observación mediante SEM permitió detectar un pequeño número de agregados de vaterita (CaCO_3) sobre las caras (010) y (001) durante los primeros minutos de la interacción. La presencia de una muy pequeña cantidad de vaterita fue confirmada por los análisis de GIXRD en ambas superficies, siendo esta cantidad muy próxima al límite de detección en el caso de la superficie (010). Las imágenes de SEM y los análisis de EBSD evidenciaron que los cristales de calcita comparten una orientación mutua con cada una de las superficies de anhidrita consideradas, definiendo, por tanto, una epitaxia (Fig. 1). Además, la observación de las imágenes de SEM permite concluir que los cristales de calcita siempre están orientados de tal modo que una de sus caras de romboedro aparece bien visible y paralela al sustrato. Esta orientación implica que

la relación epitaxial está controlada por el paralelismo entre los planos (100), (010) y (001) de la anhidrita con las superficies $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita. En cada una de las superficies de la anhidrita consideradas se pueden distinguir dos poblaciones de cristales de calcita. En el caso de las superficies (100) de la anhidrita, el mejor ajuste entre los cristales de calcita y el sustrato se produce cuando la dirección [001] de la anhidrita y la dirección $\langle\bar{4}41\rangle$, que corresponde a las aristas del romboedro, de la calcita se disponen paralelas. La bondad de este ajuste determina que la mayor parte de los cristales de calcita formados sobre esta superficie de anhidrita muestren esta orientación (población 1). Sin embargo, un número menor, aunque también relevante, de cristales (población 2) aparecen orientados de tal manera que la dirección $\langle\bar{4}41\rangle$ en los cristales de calcita se dispone paralela a la dirección [010] de la anhidrita. Aunque el ajuste entre las estructuras de calcita y anhidrita a lo largo de estas direcciones es ligeramente peor, los valores de desajuste se sitúan dentro de los límites aceptables para el desarrollo del crecimiento epitaxial. Sobre la superficie (010) de la anhidrita los cristales de calcita aparecen orientados siguiendo un patrón similar al descrito para la superficie (100) de la anhidrita. En este caso, el grupo principal de cristales de calcita (población 3) se orienta de forma idéntica a la observada en los cristales de la población 1, es decir, con una de sus aristas $\langle\bar{4}41\rangle$ orientada paralelamente a la dirección [001] de la anhidrita. Un segundo grupo de cristales (población 4) muestran una orientación equivalente a la descrita para la población 2. En este caso, la epitaxia viene definida por el ajuste de ambas estructuras con la dirección [100] de la anhidrita paralela a la $\langle\bar{4}41\rangle$ de la calcita. Los cristales de calcita crecidos sobre la superficie (001) de la anhidrita también muestran 2 orientaciones principales, definidas por la disposición de la dirección $\langle\bar{4}41\rangle$ de los cristales de calcita paralela a las direcciones [100] (población 5) y [010] (población 6) de la anhidrita, respectivamente. Sobre la superficie (001) de la anhidrita es posible definir también, al menos teóricamente, una tercera epitaxia en la que la dirección [010] de los cristales de calcita se dispondría paralelamente a la dirección $\langle 110\rangle$ en el sustrato de anhidrita (población 7).

La presencia de elementos de simetría en los sustratos de anhidrita (planos m , ejes binarios y centros de inversión) posibilita que los cristales de calcita de cada una de las poblaciones puedan disponerse sobre las superficies de anhidrita con cuatro orientaciones diferentes, pero cristalográficamente relacionadas. Si bien resulta difícil detectar cada una de estas cuatro orientaciones alternativas en las imágenes obtenidas mediante SEM, los análisis de EBDS mostraron de manera inequívoca la existencia de estas orientaciones. El crecimiento de cristales de calcita con distintas orientaciones conduce a la coalescencia de los mismos, lo que posibilita el desarrollo de maclas inducidas cuya ley de macla se corresponde con elementos de simetría presentes en la estructura de la anhidrita.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2013-47988-C2-1-P y CGL2016-77138-C2-1-P. Iris Cuesta agradece el disfrute de una beca FPI. Agradecemos a los miembros de los Centros de Difracción de Rayos X y de Microscopía y Citometría de la UCM su asistencia técnica en el proceso de caracterización de las muestras.

REFERENCIAS

- Prieto, M., Cubillas, P., Fernández-González, A. (2003): Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 3859-3869. DOI: 10.1016/S0016-7037(00)00309-0.
- Putnis, A. (2002): Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineral Mag.*, **66**, 689-708. DOI: 10.1180/0026461026650056
- Shindo, H., Igarashi, T., Karino, W., Seo, A., Yamanobe-Hada, M., Haga, M. (2010): Stabilities of crystal faces of anhydrite (CaSO_4) compared by AFM observation of facet formation processes in aqueous solutions. *J. Cryst. Growth*, **312**, 573-579. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2009.12.001
- Warren, J.K. (2006): *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer, Berlin Heidelberg, pp 539-542.