

Caracterización de la orientación cristalográfica en reacciones de reemplazamiento mineral utilizando difracción bidimensional de rayos X

/PEDRO ÁLVAREZ LLORET(1,*), ENCARNACIÓN RUÍZ-AGUDO(2), JUAN MORALES (3), ALEJANDRO RODRÍGUEZ NAVARRO(2)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n. 33009, Oviedo (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Fuentenueva s/n. 18071, Granada (España)

(3) Institute for Photon Science and Synchrotron Radiation. Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Alemania)

INTRODUCCIÓN

La orientación cristalográfica específica entre fases en las reacciones de reemplazamiento mineral puede ser descrita adecuadamente mediante el análisis de figuras de polos. El registro de figuras de polos, que muestran la distribución tridimensional de los cristales, resulta de gran utilidad para caracterizar la orientación preferencial de cristales y su influencia en las propiedades anisótropas en materiales texturados (He, 2009). Estas figuras de polos se pueden registrar de manera eficiente mediante el uso de un detector de área disponible en la mayoría de difractómetros de cristal único (Rodríguez-Navarro, 2007). Los patrones bidimensionales de difracción de rayos X, recogidos mediante este tipo de detectores, contienen información detallada no sólo sobre la mineralogía sino también sobre las características de la microestructura (v. gr. tamaño del cristal, cristalinidad, textura) del material cristalino.

Esta comunicación describe el procedimiento para la obtención y tratamiento de figuras de polos usando un difractómetro de cristal único equipado con un detector areal. Para ello, se determinó la orientación cristalográfica y las relaciones tridimensionales entre las fases minerales durante diversas reacciones de reemplazamiento tipo disolución-precipitación. Mediante el análisis de estos patrones bidimensionales de difracción se estudió la orientación cristalográfica entre la fase original o sustrato y la fase convertida o neoformada producto de la transformación mineral. Esta

información resulta reveladora sobre los mecanismos cristalográficos que controlan el reemplazamiento entre ambas fases minerales. Con esta finalidad, se estudiaron las relaciones epitaxiales que ocurren como consecuencia del reemplazamiento via solvente (Putnis y Fernández-Díaz, 2010) en varios casos. El estudio de los mecanismos estructurales que entran en juego durante el reemplazamiento mineral puede proporcionar información valiosa para sintetizar materiales artificiales con aplicaciones tecnológicas y/o industriales específicas.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Para la obtención de los patrones bidimensionales y las figuras de polos que describen la orientación tridimensional de las fases minerales que tienen lugar en las reacciones de sustitución se empleó un difractómetro de rayos X de cristal único equipado con un detector de área tipo CCD (D8 de SMART APEX, Bruker). Para los experimentos de difracción se empleó radiación Mo Ka ($\lambda=0,7093$ Å) y las condiciones de trabajo fueron: voltaje del tubo y corriente 50 KV y 30 mA respectivamente y diámetro del colimador de 0.5 mm. La distancia al detector se fijó en aproximadamente 60 mm desde la muestra. Las muestras y/o secciones de alrededor de 3-5 mm² se analizaron en modo reflexión (los ángulos ω y 2θ del difractómetro se fijaron en 10 y 20 °, respectivamente). El tiempo de exposición para cada patrón fue de 20 segundos. Una serie de patrones bidimensionales de difracción se registró mientras que la muestra giraba alrededor de ángulo Φ (obteniéndose un patrón cada 5 grados).

Los registros unidimensionales 2θ se calcularon mediante la integración radial de los patrones bidimensionales previa substracción del fondo. Las figuras de polos/densidad se calcularon a partir de las principales reflexiones de las fases minerales registradas. Estas figuras de polos representan la variación de la intensidad de una reflexión hkl particular como una función de la orientación de la muestra. Todos los procedimientos y cálculos se determinaron utilizando el software XRD2DScan (Rodríguez-Navarro, 2006).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método anteriormente descrito permite la determinación de figuras de polos que contienen información detallada sobre las relaciones estructurales de los cristales que intervienen en las reacciones de reemplazamiento mineral. El uso de esta metodología permite el registro simultáneo de diversas figuras de polos de diferentes fases minerales de forma rápida, una de las principales ventajas de este método experimental. Hemos aplicado esta metodología a varios casos de reacciones de reemplazamiento mineral. Entre ellos, se estudió el reemplazamiento mineral mediante tratamiento hidrotermal de una púa calcítica de erizo de mar en cristales de hidroxipatito (Álvarez-Lloret et al., 2010). En este caso, el cristal de calcita biogénica juega un papel fundamental al actuar como patrón para el crecimiento de un conjunto complejo de cristales de apatito. Esta relación indica que la sustitución mineral se produce por una nucleación epitaxial de cristales de apatito en la superficie de disolución del cristal de calcita de

palabras clave: reemplazamiento, bidimensional, rayos X.

key words: replacement, bidimensional, X-ray

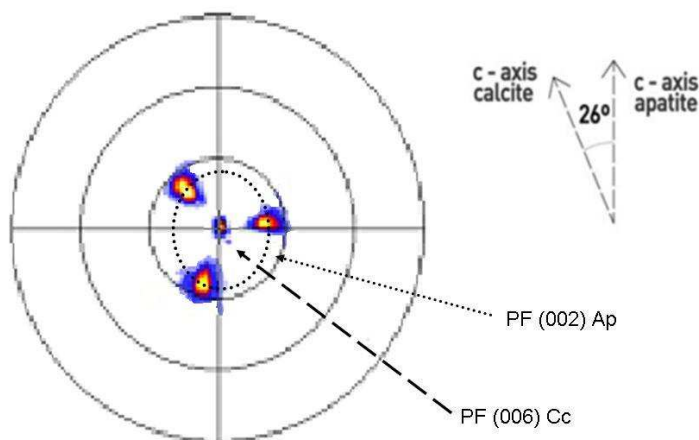


fig 1. Composición de figuras de polos de calcita biogénica (púa de erizo de mar) parcialmente convertida en cristales de apatito. La figura de polo con el máximo centrado en la representación corresponde a la reflexión (002) de la calcita mientras que el juego de tres reflexiones, rotados 120° según la simetría trigonal de la calcita, corresponde a la reflexión (006) de los cristales de apatito. La relación angular entre estos máximos es de 26°.

acuerdo con su simetría trigonal (Figura 1). De esta manera hemos identificado la relación epitaxial entre calcita (Cc)-apatito (Ap) como: $(018)Cc // (001)Ap$ y $[\bar{4} 41]Cc // [100] Ap$.

De igual forma, hemos empleado esta metodología para investigar la relación cristalográfica en el crecimiento orientado de cristales de anglesita sobre anhidrita (Morales et al., 2013). Como se puede observar a partir del análisis de los patrones bidimensionales de difracción de rayos X, existe una orientación preferencial de los cristales de anglesita precipitados sobre anhidrita (Figura 2). En este caso, las similitudes estructurales entre ambas fases minerales facilitan el crecimiento epitaxial de anglesita sobre las superficies de exfoliación de anhidrita. Estas relaciones epitaxiales entre anglesita (Ang) – anhidrita (Anh) pueden describirse como: $(100)Anh || (001)Ang$ y $(001)Anh || (210)Ang$. Empleando una metodología similar se estudió la influencia de los factores estructurales en la transformación de oxalato de calcio y calcita (Ruiz-Agudo et al., 2013). En este caso, se identificaron dos conjuntos de orientaciones preferenciales entre los cristales de whewellitita (COM) sobre superficie de la calcita (Cc) expresadas como: $(010)COM || (104) Cc$ y $(100)COM || (104) Cc$.

Los resultados observados mediante 2DXRD confirman que las reacciones de reemplazamiento mineral están generalmente determinadas por el control cristalográfico debido a la relación entre las estructuras cristalinas de las fases minerales en juego, original

y neoformada. Estas relaciones cristalinas en reacciones de reemplazamiento pueden dar lugar a mecanismos de transformación mineral de tipo epitaxial o topotáctico (Putnis, 2002). Asimismo, la semejanza entre las estructuras cristalinas de ambas fases favorece energéticamente el reemplazamiento mineral y explica por qué la reacción de sustitución de minerales requiere condiciones de sobresaturación mucho menores que la precipitación de los mismos minerales en una solución libre.

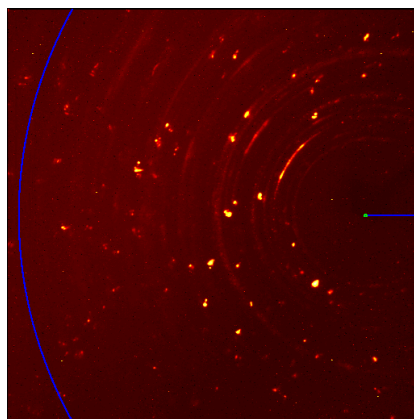


fig. 2. Patrón 2DXRD de la reacción de reemplazamiento mineral en el que se observan las reflexiones para los cristales de anglesita (anillos de Debye-Scherrer, mostrando una orientación preferencial) sobre la superficie de exfoliación de anhidrita (reflexiones puntuales).

CONCLUSIONES

Un difractor de cristal único equipado con un detector de área puede utilizarse para analizar orientaciones cristalográficas en materiales policristalinos. Los patrones

bidimensionales de difracción de rayos X contienen información útil para caracterizar y estudiar la relación existente entre fases durante las reacciones de reemplazamiento mineral. Un control preciso de las características microestructurales de estas transformaciones es fundamental ya que determinan en gran medida sus propiedades físico-químicas y su posible empleo para aplicaciones tecnológicas y/o industriales. Además, esta técnica es complementaria a otras técnicas de caracterización estructural (por ejemplo, microscopía óptica y electrónica), ya que describe la organización textural en las reacciones de reemplazamiento mineral a diferente escala.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por EU (MRTN-CT-2006-34588), MICINN (CGL2010-20134, CGL2011-25906, MAT2012-37584) y UNOV13-EMERG-08.

REFERENCIAS

- Álvarez-Lloret, P., Rodríguez-Navarro, A.B., Falini, G., Fermani, S., Ortega-Huertas, M. (2010) Crystallographic control of the hydrothermal conversion of calcitic sea urchin spine (*Paracentrotus lividus*) into apatite. *CG&D* 10, 12, 5227-5232.
- He, B.B. (2009) *Two-dimensional X-ray diffraction*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.
- Morales, J., Astilleros, J.M., Fernández-Díaz, L., Álvarez-Lloret, P., Jiménez, A. (2013) Anglesite ($PbSO_4$) epitaxial overgrowths and substrate-induced twinning on anhydrite ($CaSO_4$) cleavage surfaces. *J. Cryst.* 380, 130-137.
- Rodríguez-Navarro, A.B. (2006) XRD2DScan: New software for polycrystalline materials characterization using two-dimensional X-ray diffraction. *J. Appl. Cryst.* 39 (6), 905-909.
- Rodríguez-Navarro, A.B. (2007) Registering pole figures using an X-ray single-crystal diffractometer equipped with an area detector. *J. Appl. Cryst.* 40, 631-634.
- Putnis, A., (2002). Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralog. Mag.* 66; 5: 689-708.
- Putnis C.V. and Fernandez-Diaz L. (2010) Ion partitioning and element mobilization during mineral replacement reactions in natural and experimental systems. *EMU Notes in Mineralogy: Ion partitioning in ambient temperature aqueous systems.* 10, 189-226.
- Ruiz-Agudo, E., Álvarez-Lloret, P., Putnis, C.V., Rodríguez-Navarro, A.B., Putnis, A. (2013) Influence of chemical and structural factors on the calcite-calcium oxalate transformation. *CrystEngComm* 15, 46, 9968-9979.