

Estudio de la Interacción de Soluciones Ricas en Sr²⁺ y Ba²⁺ con Cristales de Calcita a 25°C y 70°C

/ PABLO FORJANES PÉREZ (1*), JOSE MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE (1,2), LURDES FERNÁNDEZ DÍAZ (1,2)

(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)

INTRODUCCIÓN

Los procesos de reemplazamiento mineral son muy habituales en todo tipo de ambientes geológicos, donde frecuentemente se producen como resultado de la interacción entre las fases minerales primarias y disoluciones acuosas. La presencia de un fluido facilita el desarrollo de reacciones de reemplazamiento, cuya cinética en condiciones corticales es mucho más rápida que la de los procesos que tienen lugar en estado sólido.

La estroncianita (SrCO₃) y la witherita (BaCO₃) son carbonatos isoestructurales con el aragonito con un importante interés económico. En la naturaleza, los yacimientos de estos dos minerales son muy escasos en comparación con los de celestina (SrSO₄) y, especialmente, los de barita (BaSO₄), mucho más frecuentes. Sin embargo, la concentración de los primeros en Sr y Ba es mayor. Debido a la mayor abundancia de depósitos de celestina y barita, para satisfacer las necesidades de estroncianita y witherita de distintas industrias es frecuente obtener estas fases a partir de los sulfatos respectivos mediante procedimientos que suelen ser muy contaminantes. En este contexto, resulta interesante el estudio de reacciones minerales que puedan conducir a la formación de estroncianita y witherita.

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de experimentos de interacción entre disoluciones acuosas ricas en Sr y Ba con cristales de calcita (CaCO₃), el mineral carbonato más abundante en la corteza terrestre. Esta interacción conduce a la formación de miembros de las soluciones sólidas estroncianita-aragonito ((Sr,Ca)CO₃) y witherita-aragonito ((Ba,Ca)CO₃). En este estudio se presta atención a las características texturales de las fases

neoformadas, a su relación con la calcita primaria, a su composición y a la velocidad de la reacción de reemplazamiento.

EXPERIMENTAL

En los experimentos se emplearon cristales de calcita de calidad óptica (Naica, Chihuahua, México), recién exfoliados paralelamente a planos {10 $\bar{1}$ 4} y con un tamaño ~ 3 x 2 x 1,5 mm. Cada fragmento de calcita se introdujo en un reactor de polietileno que contenía 1,2 ml de una disolución acuosa de concentración 0,05M de SrCl₂ o de BaCl₂, preparada con agua Mili-Q. Los reactores se introdujeron en un cámara térmica y se mantuvieron a temperatura constante (25 ± 1°C y 70 ± 2°C) durante tiempos que variaron entre 1 hora y 30 días. Durante la interacción mineral-disolución, el sistema se mantuvo cerrado. Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado.

Una vez concluidos, se recuperaron los cristales y se estudiaron mediante difracción de rayos X con incidencia rasante (DRXIR) (Difractómetro Multi-Propósito PANalytical modelo X'Pert PRO MRD) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB-EC) (JEOL JSM 6335F). Los difractogramas se recogieron utilizando un ángulo de incidencia del haz de rayos X de 0,5° 2θ.

Las muestras se prepararon para su observación mediante MEB-EC con doble recubrimiento; primero con carbono y, a continuación, con oro. Las imágenes de MEB-EC se obtuvieron tanto sobre la superficie externa de los cristales como en secciones transversales de los mismos, utilizando tanto electrones secundarios como electrones retrodispersados. Además,

en las secciones transversales se llevaron a cabo análisis EDX para estimar la composición cualitativa de las fases secundarias formadas durante la interacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las superficies {10 $\bar{1}$ 4} de la calcita presentaron signos evidentes de disolución tras una hora de interacción, en los dos casos estudiados, tanto en contacto con disoluciones ricas en Sr como con disoluciones ricas en Ba, e independientemente de la temperatura considerada (Fig. 1A). Para este tiempo de interacción, en los experimentos realizados a 70°C también se observó la presencia sobre la superficie de calcita de una fase secundaria en forma de parches dispersos.

Independientemente del catión presente en la disolución, Sr²⁺ o Ba²⁺, el grado de recubrimiento de las superficies de calcita por las fases secundarias aumentó de forma paulatina. En el caso de los experimentos llevados a cabo a 25°C, el recubrimiento llegó a ser completo tras 3 días de interacción. En el caso de los experimentos realizados a 70°C, el recubrimiento completo se alcanzó después de 1 día de interacción.

A ambas temperaturas, las fases neoformadas crecieron orientadas sobre el sustrato de calcita, lo que fue especialmente claro en el caso de la interacción con disoluciones ricas en Sr. En ambos casos, los cristales de estas fases mostraron un hábito prismático pseudo-hexagonal con terminaciones piramidales. En las caras de prisma se observó la existencia de una hendidura central. Estas características apuntaron a que estos cristales estaban constituidos por tres individuos maclados. Esta morfología sufrió una ligera modificación al aumentar el

palabras clave: Reemplazamiento Mineral, Calcita, Aragonito, Estroncianita, Witherita, Epitaxia, Reacción Cristalización-Disolución

key words: Mineral Replacement, Calcite, Aragonite, Strontianite, Witherite, Epitaxy, Dissolution-Crystallization Reaction.

tiempo de interacción, que fue más marcada en el caso del sistema con Ba. En el caso del sistema con Sr, esta evolución se limitó a un incremento tanto del tamaño de los cristales como a un aumento de su relación longitud/anchura (Fig. 1B). Por el contrario, en el sistema con Ba, los cristales mostraron signos evidentes de crecimiento cuarteado, que condujo, a partir de los 3 días de interacción, a un marcado alargamiento de los cristales, los cuales adquirieron un hábito fibroso, y al desarrollo de agregados en forma de haz (Fig. 1C). Este efecto fue más marcado en los experimentos desarrollados a 70°C (Fig. 1D).

Es interesante mencionar que los cristales de las fases neoformadas en ambos sistemas mostraron una variación clara de tamaño dependiendo de si se situaban en la superficie exterior de los cristales de calcita, donde eran significativamente más pequeños (1-2 µm en el sistema con Sr y 5 µm en el sistema con Ba), o en regiones interiores (~5 µm en el sistema con Sr y hasta 20 µm en el sistema con Ba).

La caracterización de las fases secundarias mediante DRXIR indicó que en ambos casos éstas se correspondían con carbonatos tipo aragonito; es decir, estas fases eran miembros intermedios de las soluciones sólidas estroncianita (SrCO₃)-aragonito (CaCO₃), en el sistema con Sr, y witherita (BaCO₃)-aragonito (CaCO₃), en el sistema con Ba. Los análisis EDX realizados en distintos puntos de secciones transversales indicaron que el contenido de CaCO₃ de las fases secundarias formadas en el sistema con Sr nunca superó el 20% molar. En el caso del sistema con Ba, el contenido máximo de CaCO₃ detectado no superó el 9% molar. Los análisis realizados hasta el momento apuntan a una evolución compleja de la composición de las fases neoformadas al progresar la reacción. Esta evolución se caracteriza en ambos sistemas por un aumento inicial del contenido en Sr o Ba, hasta alcanzar un valor máximo tras 2 semanas desde el inicio del experimento. A este incremento le sigue posteriormente un descenso progresivo del contenido en Sr, en un caso, y Ba, en el otro.

Estas observaciones indican que la interacción de calcita con disoluciones ricas en Sr o ricas en Ba conduce al desarrollo de reacciones de disolución-

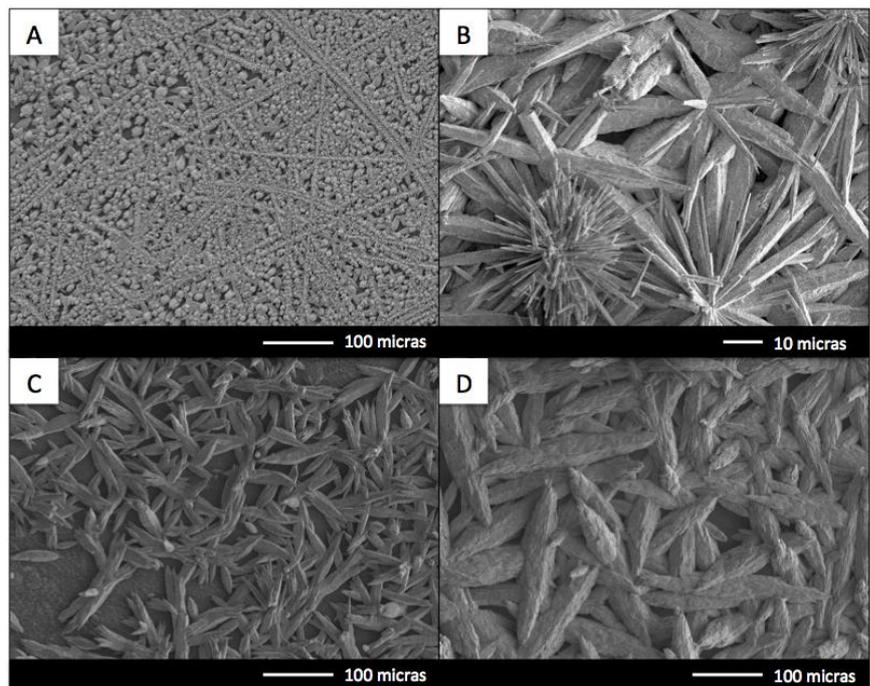


fig. 1. (A) Superficie de la calcita completamente recubierta por cristales de (Ca,Sr)CO₃ tras 14 días de interacción con una solución 0,05M de SrCl₂ a 25°C. (B) Detalle de cristales de (Ca,Sr)CO₃ creciendo epitaxialmente sobre la calcita. Nótese el hábito pseudo-hexagonal característico de la macla tipo aragonito, formada por la asociación de tres individuos (Sistema a 70°; Tiempo de Interacción: 18 horas). (C) Cristal de calcita reemplazado por (Ca,Ba)CO₃ tras 7 días de interacción con la disolución rica en Ba a 25°C. (D) Detalle de los cristales de (Ca,Ba)CO₃ que crecen epitaxialmente sobre la calcita. Es destacable el hábito fibroso que adquieren los cristales neoformados en este sistema (Sistema a 70°; Tiempo de Interacción: 7 días).

crystalización acopladas, que resultan en el reemplazamiento de esta fase. Durante este proceso se preservaron las características morfológicas externas de los cristales de calcita. Además, el desarrollo de las fases secundarias tuvo lugar manteniendo evidentes relaciones epitaxiales con el sustrato. Este proceso se desarrolló mostrando características muy similares en los dos sistemas considerados e independientemente de la temperatura a la que se desarrollaron los experimentos.

Para estimar la cinética de la reacción disolución-cristalización en cada sistema, se realizaron medidas del espesor de la capa transformada en secciones de cristales de calcita tras distintos periodos de tiempo en contacto con la disolución rica en Sr o rica en Ba. En el sistema con Sr, el reemplazamiento avanzó linealmente a las dos temperaturas consideradas, aunque progresó de forma significativamente más rápida a 70°C (~0,7 µm/día, a 25°C; ~1,5 µm/día, a 70°C). En el sistema con Ba, la

reacción progresó más rápidamente en los primeros momentos de la interacción, para ralentizarse a continuación y ajustarse a un avance lineal, con una velocidad media de incremento de la anchura de la capa transformada de ~0,5 µm/día, a 25°C, y de ~0,8 µm/día, a 70 °C. Este cambio en la velocidad de la reacción puede explicarse teniendo en cuenta el cambio del volumen molar involucrado en la misma.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad a través de los proyectos 2013-47988-C2-1-P y CGL2016-77138-C2-1-P. La caracterización de las muestras se ha realizado en el CNME y en el CAI de difracción de Rayos X de la UCM. Pablo Forjanes agradece la financiación recibida a través de una Beca de Colaboración (Ministerio de Educación).