

ESTUDIO A NANOESCALA DEL REEMPLAZAMIENTO DE CELESTINA (SrSO_4) POR ESTRONCIANITA (SrCO_3)

N. SÁNCHEZ-PASTOR, C.M. PINA Y L. FERNÁNDEZ-DÍAZ

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040. Madrid.

INTRODUCCIÓN

Los términos de la solución sólida estroncianita-witherita aparecen en la mayoría de los casos como minerales de reemplazamiento en rocas sedimentarias, ígneas y metamórficas, formados en condiciones de temperatura y presión bajas, a partir de fluidos acuosos. Con frecuencia, los minerales precursores son sulfatos de la serie celestina-barita. La ausencia en la naturaleza de composiciones intermedias, unida a la importante diferencia entre los radios iónicos de Sr^{2+} (1,31 Å) y Ba^{2+} (1,47 Å) parece indicar que en la solución sólida estroncianita-witherita existe un hueco de miscibilidad. Sin embargo, los estudios experimentales de sus características termodinámicas apuntan a que se trata de una solución sólida ideal y, por tanto, completa. Varios autores han sugerido que la ausencia de composiciones intermedias es una característica heredada de los sulfatos precursores (Baldasari and Speer., 1979). De hecho, la solución sólida barita-celestina muestra una marcada bimodalidad composicional a temperatura ambiente (Hanor, 1968, Prieto et al., 1993, 1997). La mayoría de las baritas naturales contienen menos de un 7 % molar de SrSO_4 , mientras que las celestinas suelen tener un contenido de BaSO_4 inferior al 4% molar y, aunque en la naturaleza se han encontrado algunas composiciones intermedias (Burkhard, 1978), éstas son muy raras. Esta bimodalidad composicional es una consecuencia de la enorme diferencia de solubilidades entre los términos extremos de la solución sólida (el K_{sp} de la barita a 25 °C es 9,98 (Blount, 1977), mientras que el de la celestina es 6,63 (Reardon and Armstrong, 1987)). Para que la bimodalidad composicional de la serie barita-celestina sea heredada por la serie witherita-estroncianita es necesario que exista un mecanismo de reemplazamiento que permita transmitir la información química (relación Ba/Sr). Resulta, por tanto, de interés estudiar desde un punto de vista experimental la interacción de soluciones acuosas carbonatadas con superficies de cristales de sulfato de Ba y Sr. Ello permitirá obtener información sobre la cinética de los mecanismos de reemplazamiento.

En este trabajo, se presenta un estudio experimental de las primeras etapas del reemplazamiento de la superficie (001) de la celestina por estroncianita mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Se trata de un primer paso necesario, previo al estudio del reem-

plazamiento entre las series barita-celestina y witherita-estroncianita, que reviste una mayor complejidad

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un microscopio de fuerza atómica (Digital Instruments Multimode) equipado con una celda de fluidos trabajando en modo contacto. El estudio de los fenómenos de reemplazamiento se realizó sobre fragmentos de cristales de celestina recién exfoliados según el plano (001). En cada experimento, se colocó un fragmento en la celda de fluidos y sobre él se hizo circular agua destilada para limpiar la superficie y ajustar los parámetros del AFM. Posteriormente, se inyectó una disolución acuosa con una concentración determinada de CO_3^{2-} . La composición de las soluciones empleadas en los experimentos realizados se muestra en la Tabla 1. En todos los casos, la solución en contacto con la superficie (001) de la celestina se mantuvo estática, sin que se permitiera flujo en el interior de la celda de fluidos. De este modo, se permitió que el sistema evolucionara hacia el equilibrio. El seguimiento de dicha evolución se llevó a cabo mediante la toma de imágenes a intervalos de 50-60 segundos.

Con objeto de comprender los fenómenos que se observan sobre la superficie de celestina, se prestó especial atención a las características de la disolución de la misma, a la posterior formación de islas bidimensionales y al crecimiento de dichas islas a lo largo del tiempo. Las imágenes de deflexión se emplearon para medir el tiempo de espera para el inicio

Número de experimento	Concentración de carbonato (mol/l)
1	0,001
2	0,002
3	0,003
4	0,004
5	0,005
6	0,05
7	0,1

Tabla 1: Concentración de carbonato de las soluciones empleadas en los experimentos.

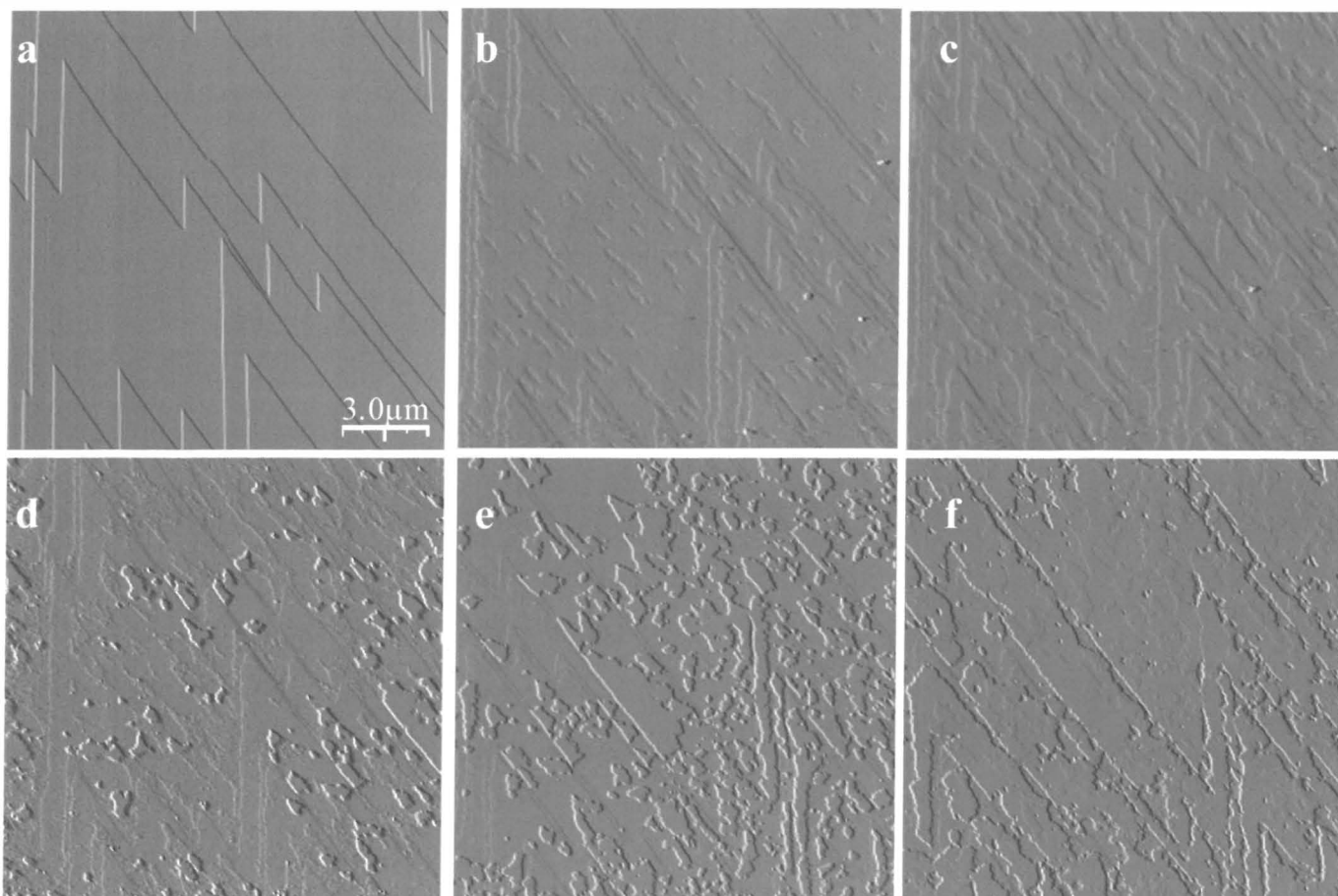


Figura 1: Secuencia de imágenes de AFM que muestran la disolución de la superficie (001) de celestina y el crecimiento de islas de estroncianita. La composición de la solución empleada fue de $[Na_2CO_3] = 0,004 \text{ mol/l}$.

de la disolución de la superficie como una función de la concentración de carbonato en la solución, así como para estimar el crecimiento de las islas bidimensionales de estroncianita. Las imágenes de altura se emplearon para medir el espesor de las islas. Una vez finalizado cada experimento, el cristal de celestina se extrajo de la celda de fluidos del AFM, se secó rápidamente con aire a presión y se observó mediante microscopia electrónica de barrido (JEOL JSM 6400). La composición de las islas bidimensionales se analizó utilizando un Link-analytical EDAX.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La superficie (001) de la celestina, tras un periodo de tiempo en contacto con soluciones acuosas que contienen CO_3^{2-} , comienza a disolverse. El tiempo de espera para que se inicie la disolución aumenta al disminuir la concentración de CO_3^{2-} en el medio. El proceso de disolución tiene lugar a través del retroceso de los escalones de exfoliación y del crecimiento de pozos de disolución. Estos pozos tienen forma alargada según la dirección [010] (figura 1b,c).

Tras un periodo de tiempo en el que sólo se observa disolución del sustrato, tiene lugar la formación de núcleos bidimensionales (figura 1d). El tiempo de espera para la aparición de los núcleos depende, una vez más, de la concentración inicial de CO_3^{2-} . Así, cuanto mayor es la concentración de CO_3^{2-} en la disolución menor es el tiempo de espera para la formación de núcleos. Estos núcleos o islas bidimensionales inicial-

mente presentan un crecimiento muy rápido en altura, hasta alcanzar valores de entre 2,5 y 3 nm. Posteriormente, las islas avanzan lateralmente, coalesciendo hasta cubrir casi por completo la superficie de celestina y formando una capa bastante homogénea (figura 1d-f). Una vez formada esta capa, el crecimiento progresa por la formación sobre la misma de monocapas con una altura de 2,9 Å, las cuales se extienden lateralmente. Esta altura coincide con la mitad del espaciado del plano (001) de la estroncianita (figura 2).

La disolución del sustrato de celestina y la formación y crecimiento de las islas bidimensionales sobre la superficie ocurren simultáneamente. El experimento se da por concluido una vez que se comprueba que, durante un tiempo de al menos 30 minutos, no se observa ni disolución del sustrato ni crecimiento de la nueva fase.

Las observaciones realizadas muestran que la interacción entre la superficie (001) de la celestina y soluciones acuosas que contienen CO_3^{2-} conduce al desarrollo de un proceso de disolución-cristalización que se puede describir como una transformación vía-solvente. Durante dicho proceso, la disolución de la superficie de celestina aporta Sr^{2+} a la solución acuosa. Esto da lugar a un progresivo aumento de la sobresaturación con respecto a estroncianita. Una vez superada la sobresaturación crítica, se produce la nucleación de islas bidimensionales de estroncianita sobre el sustrato de celestina. El crecimiento de estas islas implica el consumo de Sr^{2+} de la solución acuosa, lo que se traduce en el incremento del grado de

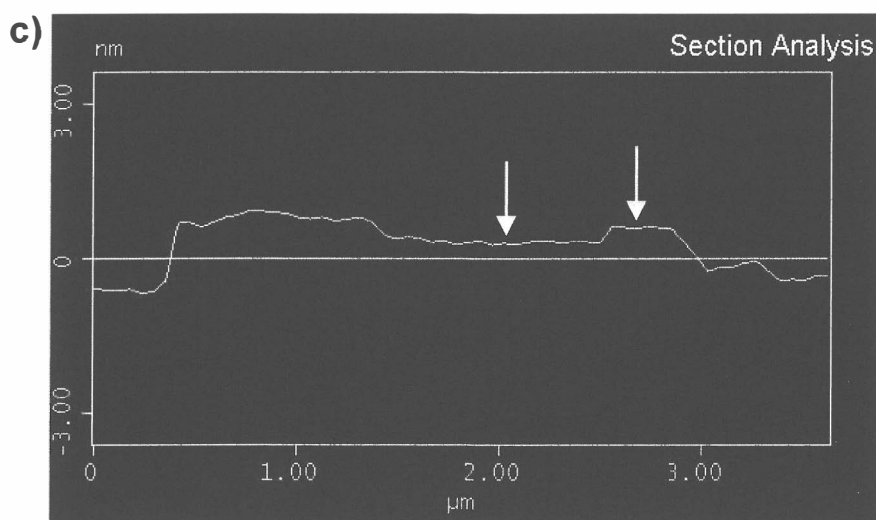
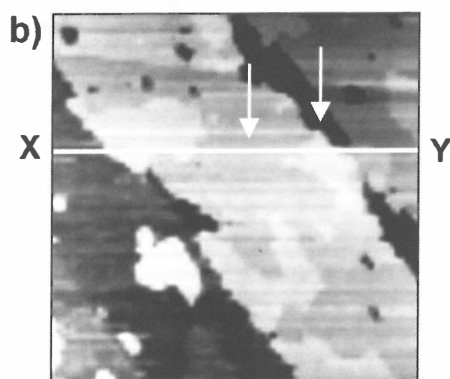
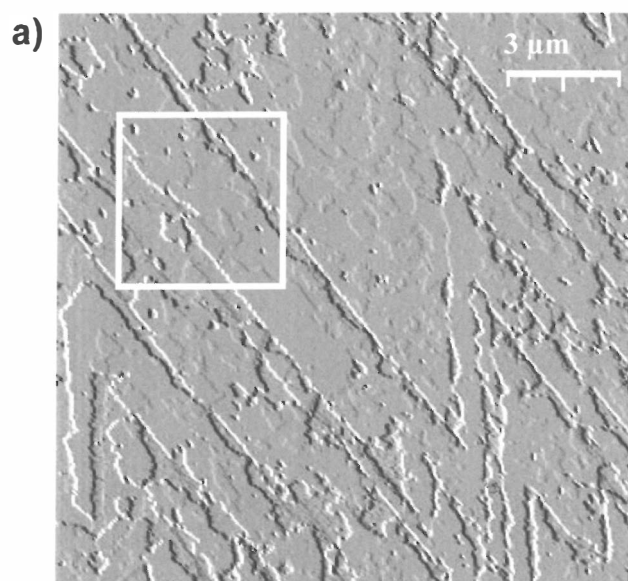


Figura 2: a) Imagen de AFM que muestra el crecimiento de una monocapa de $2,9 \text{ \AA}$ sobre la capa formada previamente por coalescencia de islas bidimensionales y cuyo espesor es de 3 nm . b) Detalle en altura de la imagen 2a. c) Perfil de altura a lo largo de la línea X-Y. La diferencia de altura entre las dos flechas que aparecen en la imagen es de $2,9 \text{ \AA}$. La concentración de la solución empleada en el experimento fue de $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0,004 \text{ mol/l}$.

subsaturación con respecto a celestina. Esto asegura un mecanismo de retroalimentación positiva que permite el avance de la transformación vía-solvente. El acoplamiento de las cinéticas de disolución y crecimiento observado es similar al propuesto por Cardew and Davey (1985) para explicar algunas transformaciones polimórficas en presencia de una fase fluida.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (proyecto BTE 2002-00325). Nuria Sánchez-Pastor agradece el disfrute de una beca para la Formación del Personal Investigador (Ministerio de Educación y Ciencia).

REFERENCIAS

- Baldasari, A. and Speer, J.A. (1979). *Am. Miner.* 64, 742-747.
- Blount, C.W. (1977). *Am. Miner.* 62, 942-957.
- Burkhard, A. (1978). *Schw. Min. Petrogr. Mitt.* 58, 1-96.
- Cardew, P. T. and Davey, R.J. (1985). *Proc. R. Soc. London A.* 398, 415-428.
- Hanor, J.S. (1968). *Am. Miner.* 53, 1215-1222.
- Prieto, M., Fernández-González, A. and Fernández-Díaz, L. (1997). *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61, 3383-3397.
- Prieto, M., Putnis, A. and Fernández-Díaz, L. (1993). *Geol. Mag.* 130, 289-299.
- Reardon, E.J. and Armstrong, D.K. (1987). *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51, 63-72.