

Aproximación experimental a la formación de yacimientos de celestina: El efecto del bario

Pablo Forjanés (1*), José Manuel Astilleros García-Monge (1,2), Lurdes Fernández-Díaz (1,2)

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

(2) Instituto de Geociencias (UCM, CSIC). 28040, Madrid (España)

* corresponding author: pforjane@ucm.es

Palabras Clave: Barita, Celestina, Yeso, Pasivación, Zonación Química, Reacción de Reemplazamiento Mineral. **Key Words:** Barite, Celestite, Gypsum, Passivation, Chemical Zoning, Mineral Replacement Reaction.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La celestina (SrSO_4) es el único mineral a partir del cual se obtiene estroncio. Aunque se trata de un mineral frecuente en secuencias sedimentarias, donde suele formarse durante la transformación diagenética del aragonito en calcita (Baker & Bloomer, 1988), es raro que forme yacimientos lo suficientemente grandes como para ser explotados. Los escasos yacimientos de celestina presentes en el registro geológico aparecen asociados a evaporitas costeras. Su formación se interpreta como el resultado de procesos de reemplazamiento de sulfatos cálcicos (formados por yeso y/o anhidrita) por interacción con salmueras muy ricas en Sr (Hanor, 2004). Este reemplazamiento se produciría a través de una reacción acoplada de disolución-cristalización. Para que esta reacción resulte en la formación de celestina, la salmuera implicada tiene que ser extremadamente rica en Sr y, además, tener una muy alta relación Sr/Ba que impida la formación de la mucho más insoluble barita (BaSO_4) (K_{ps} (barita) = $10^{-9.97}$; K_{ps} (celestina) = $10^{-6.63}$). La combinación de estas dos condiciones en una salmuera es un fenómeno muy raro en la naturaleza, lo que explica la escasez de yacimientos de celestina en el registro geológico. Con la intención de explorar qué mecanismo puede conducir a un progresivo aumento de la relación Sr/Ba de una salmuera que está en contacto con un depósito de sulfatos evaporíticos, hemos estudiado los procesos que tienen lugar durante de la interacción de cristales de yeso con soluciones acuosas cuyas relaciones Sr/Ba varían entre 1 y 50. Este estudio ha aportado, además, información sobre la reacción de reemplazamiento de yeso por celestina y sobre la influencia que ejerce la relación Sr/Ba en la fase fluida sobre la cinética de este reemplazamiento.

EXPERIMENTAL

Se han llevado a cabo experimentos de interacción de monocristales de yeso (tamizados y con un tamaño de 1 a 1,6 mm) con soluciones acuosas con diferentes relaciones Sr/Ba (Tabla 1). Los cristales de yeso se introdujeron en reactores de plástico con 1,5 ml de la solución acuosa y se dejaron reaccionar durante 1 ó 7 días a 25 °C. Una vez concluidos los experimentos, los cristales se lavaron cuidadosamente con agua miliQ y se dejaron secar durante 12 horas en una estufa a 40 °C. Las muestras se estudiaron con difracción de rayos X (XRD) y sus superficies se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM; JEOL JSM 6400) equipado con un espectrómetro EDX. Las muestras se embutieron también en resina Epoxy para hacer probetas pulidas en las que se estudió el avance de la reacción de reemplazamiento con SEM mediante electrones retrodispersados (BSE).

Solución	[Sr] _{aq} ppm	[Ba] _{aq} ppm	Sr/Ba	Solución	[Sr] _{aq} ppm	[Ba] _{aq} ppm	Sr/Ba
S1	50.000	-		S4	50.000	5.000	10
S2		50.000	1	S5		2.500	20
S3		10.000	5	S6		1.000	50

Tabla 1. Composición de las diferentes soluciones acuosas empleadas en los experimentos de reemplazamiento de monocristales de yeso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la interacción de cristales de yeso (Gy) con las soluciones acuosas que contienen Sr y Ba difieren significativamente dependiendo de la composición inicial del fluido. Cuando la interacción se produce con la solución S1, que no contiene Ba, los cristales de yeso son completamente reemplazados por celestina (Cl) tras 7 días de interacción, como evidencian los análisis de difracción de rayos X (Fig. 1a). El reemplazamiento del yeso

por celestina genera pseudomorfos formados por cristales de celestina dispuestos en capas concéntricas con abundante porosidad y un hueco central (Fig. 1b). Cuando la interacción tiene lugar con la solución S2 (Relación Sr/Ba = 1), tras 7 días de interacción, los cristales de yeso muestran un núcleo inalterado que aparece rodeado por una fina capa de barita (Brt; 20 μm) (Fig. 1a,c). La interacción con las soluciones S3 a S6 resulta en el reemplazamiento parcial del cristal de yeso. Conforme se incrementa la relación inicial Sr/Ba de la solución, los cristales reemplazados presentan un núcleo inalterado cada vez más pequeño y una capa reemplazada significativamente mayor. En todos estos casos, la capa reemplazada muestra un zonado mineralógico, definido por una fina subcapa externa de barita que rodea a una subcapa interna de celestina, tanto más espesa cuanto mayor es la relación Sr/Ba inicial del fluido (Fig. 1d).

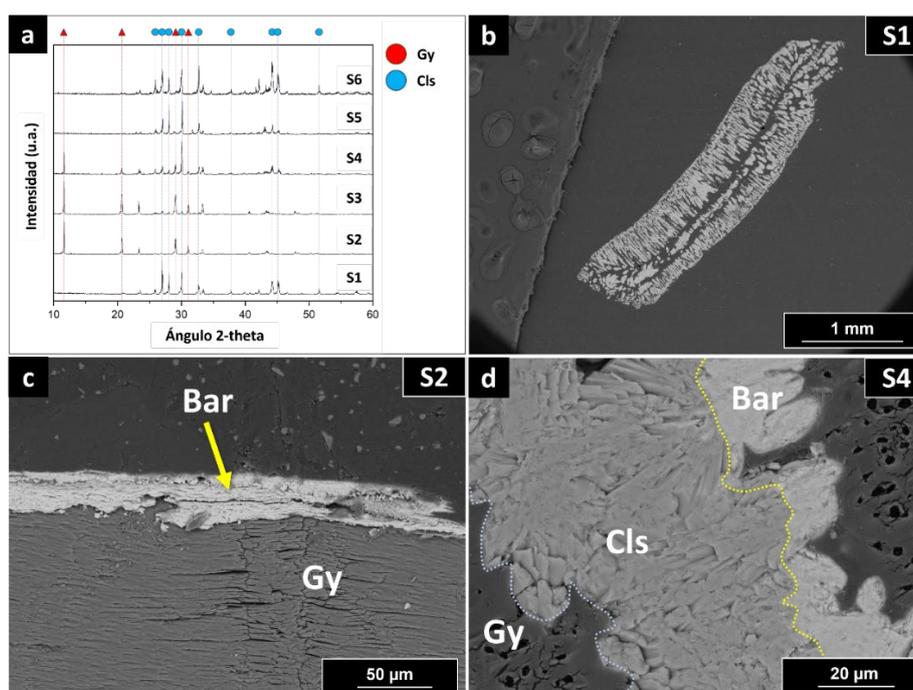


Fig 1. (a) DRX de los cristales de yeso tras 7 días de interacción con soluciones acuosas con diferentes relaciones Sr/Ba. (b) Pseudomorfo de celestina formado tras la interacción de un cristal de yeso con la solución S1 durante 7 días. (c) Capa micrométrica de barita formada tras la interacción de un cristal de yeso con la solución S2 durante 7 días. (d) Capa zonada de barita-celestina tras la interacción de un cristal de yeso con la solución S4 durante 7 días.

Estas observaciones indican que la interacción de yeso con fluidos ricos en Sr y libres de Ba conduce al desarrollo de una reacción de acoplada disolución-cristalización que resulta en el reemplazamiento total del yeso por celestina. Cuando el fluido contiene, además, Ba, la cinética del reemplazamiento pasa a depender de la relación Sr/Ba. La cinética se ralentiza conforme disminuye el valor de esta relación. Además, la precipitación inicial de barita se revela como un mecanismo que conduce a un enriquecimiento relativo del fluido en Sr, lo que facilita la precipitación posterior de celestina. Por otro lado, en el caso de la interacción con fluidos con relaciones Sr/Ba muy bajas, la formación de capas cohesivas de barita resulta en la pasivación de las superficies de los cristales de yeso, lo que previene el posterior reemplazamiento de estos cristales por celestina. Una combinación de factores (diferencias entre los volúmenes molares de las fases primaria y secundaria(s), textura y porosidad de la capa reemplazada) explican las variaciones en la cinética de reemplazamiento.

REFERENCIAS Y AGRADECIMIENTOS

- Baker, P. A., & Bloomer, S. H. (1988): The origin of celestite in deep-sea carbonate sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **52**, 335-339. DOI: 10.1016/0016-7037(88)90088-9.
- Hanor, J. S. (2004): A Model for the Origin of Large Carbonate- and Evaporite-Hosted Celestine (SrSO₄) Deposits. *J. Sediment. Res.*, **74**, 168-175. DOI: 10.1306/092203740168.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía a través del proyecto CGL2016-77138-C2-1-P y del Ministerio de Universidades a través de un contrato predoctoral FPU (FPU17/01689).