

Transformación de Celestina en Estroncianita a 25 °C: Generación de Texturas y Microporosidad

/ CARLOS M. PINA

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid (España)

INTRODUCCIÓN.

En algunos ambientes lacustres y marinos someros, las cianobacterias del género *Synnechococcus* pueden inducir la mineralización estacional de yeso y calcita, así como procesos de disolución-cristalización acoplados que afectan a ambas fases (Thompson & Ferris, 1990 y Thompson et al., 1990). Durante el invierno estas cianobacterias se encuentran en fase latente y el relativamente bajo pH de las aguas en las que viven permite que cristales de yeso precipiten sobre sus membranas celulares. Al llegar la primavera, las cianobacterias incrementan su actividad biológica y comienzan a reproducirse. Ello se traduce en un aumento del pH del agua, la disolución del yeso y la precipitación simultánea de calcita. Schultze-Lam & Beveridge (1994) demostraron experimentalmente que en aguas ricas en Sr^{2+} , las cianobacterias *Synnechococcus* también son capaces de promover ciclos de cristalización-disolución análogos a los observados para el yeso y la calcita, pero implicando en este caso a las fases celestina (SrSO_4) y estroncianita (SrCO_3). Durante estos ciclos, la supervivencia de las poblaciones de *Synnechococcus* depende, en buena medida, de la efectividad del acoplamiento de las reacciones de disolución y cristalización entre sulfatos y carbonatos y, de forma especial, cuando éstos son muy débilmente solubles.

En este trabajo se presenta un estudio experimental de la transformación a temperatura ambiente de monocristales de celestina en agregados de estroncianita en condiciones abióticas. En él se analiza el efecto que tiene el desarrollo de texturas de reemplazamiento y la evolución de la microporosidad sobre la cinética del acoplamiento de las reacciones de disolución y cristalización.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Los experimentos de transformación de celestina en estroncianita se llevaron a cabo a 25 °C, sumergiendo cristales de celestina de 4×4×3 mm aprox. en volúmenes de 2 cm³ de una solución acuosa de Na_2CO_3 con concentración 0,5 mol/l. Los cristales se extrajeron a intervalos regulares durante un periodo de dos meses aproximadamente. Los cristales de celestina parcialmente reemplazados por estroncianita fueron estudiados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), micro difracción de rayos X (XPRT-PRO) y difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD). Las medidas realizadas sobre microfotografías SEM de secciones perpendiculares a las superficies (001) de los cristales originales de celestina permitieron cuantificar la cinética de la transformación celestina-estroncianita. Estas microfotografías SEM también se analizaron con el programa de análisis de imágenes MetaMorph 7.2 (Universal Imaging Inc.) Para evaluar la generación de porosidad. Finalmente las técnicas de difracción de rayos X fueron empleadas para detectar orientaciones preferentes de los cristales de estroncianita con respecto a los cristales originales de celestina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los monocristales de celestina reaccionan rápidamente cuando se ponen en contacto con soluciones de Na_2CO_3 (0,5 mol/l). Sus superficies comienzan a disolverse y los iones SO_4^{2-} y Sr^{2+} pasan a la solución acuosa. Éstos últimos reaccionan con el CO_3^{2-} disuelto para dar lugar a la cristalización de estroncianita (SrCO_3) sobre las superficies de celestina. El consumo de Sr^{2+} consecuencia de la cristalización de estroncianita aumenta la velocidad de disolución de celestina, lo que a su vez favorece la precipitación de estroncianita. De este modo se

establece un acoplamiento local de las reacciones de disolución y cristalización con retroalimentación positiva. A consecuencia de ello, se genera un frente de transformación celestina-estroncianita cuyo avance tiene como resultado final el reemplazamiento total de los monocristales de celestina por un agregado de cristales de estroncianita. De acuerdo con Castillejos et al. (1996), este reemplazamiento puede describirse mediante un modelo de tipo "shrinking core", lo cual es consistente con las observaciones presentadas en este trabajo (Fig. 1).

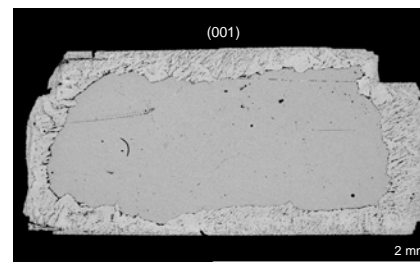


Fig. 1. Imagen de SEM (electrones retrodispersados) de una sección perpendicular a la cara (001) de cristal de celestina parcialmente reemplazado por un agregado de cristales de estroncianita. El cristal original estuvo expuesto durante 721 horas a una solución de Na_2CO_3 con una concentración inicial de 0,5 mol/l.

Las medidas realizadas sobre imágenes de cristales tras varios tiempos de reacción, demuestran que el mecanismo de transformación de celestina por estroncianita por disolución-cristalización es muy efectivo. Además, su cinética no está controlada, como podría inicialmente pensarse, por la baja solubilidad de la celestina ($K_{sp, celestina} = 10^{-6,63}$) sino por el acceso de la solución carbonatada al frente de reemplazamiento. En la figura 2 se muestra el avance del frente de reemplazamiento estroncianita-celestina con el tiempo. Como puede observarse en el gráfico, inicialmente (hasta las aproximadamente 200 horas de comenzada la reacción), el avance del frente de reemplazamiento es relativamente rápido ($\sim 0,74 \mu\text{m/h}$) y,

palabras clave: Disolución, Cristalización, Reemplazamiento mineral Celestina, Estroncianita.

key words: Dissolution, Crystallization, Mineral replacement, Celestite, Strontianite.

resumen SEM 2009

* corresponding author: cmpina@geo.ucm.es

posteriormente, dicho avance tiene lugar a velocidades más bajas ($\sim 0,26 \mu\text{m/h}$). En los dos casos, la relación aproximadamente lineal entre el espesor de la zona reemplazada y el tiempo transcurrido indican que el cambio en la cinética no está determinado por el descenso de la concentración de CO_3^{2-} en solución acuosa.

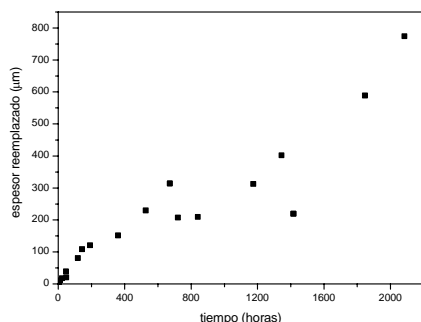


fig. 2. Cinética de avance del frente de reemplazamiento estroncianita-celestina.

La cinética de reemplazamiento mostrada en la figura 1 puede explicarse teniendo en cuenta los cambios texturales y la evolución de la microporosidad en la zona reemplazada por cristales de estroncianita, pues ello va a determinar el acceso de la solución carbonatada al frente de reacción. Tal y como se aprecia en la figura 3, la capa reemplazada muestra una red de canales altamente jerarquizada y con cierto control cristalográfico que conecta en todo momento el frente de reacción con la solución carbonatada.

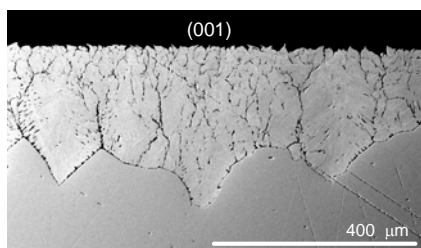


fig. 3. Imagen de SEM (electrones retrodispersados) mostrando un detalle del frente de reemplazamiento estroncianita-celestina. El cristal original estuvo expuesto durante 527 horas a una solución de Na_2CO_3 con concentración inicial de $0,5 \text{ mol/l}$.

La figura 3 muestra también cómo la zona reemplazada más externa (la primera en formarse) está compuesta por un agregado de pequeños cristales de estroncianita y un gran número de canales. A medida que nos acercamos al frente de reacción, el tamaño de los cristales de estroncianita aumenta y el número de canales disminuye. A partir de una profundidad de aproximadamente $100 \mu\text{m}$, sólo queda un pequeño conjunto de canales perpendiculares a la superficie (001) del

cristal original de celestina. La formación de este tipo de canales ya había sido observado previamente por Suárez-Orduña et al. (2004) durante de conversión de celestina en estroncianita en condiciones hidrotermales.

Los microdifractogramas (XPRT-PRO) y los diagramas GIXRD indican que, en la zona reemplazada surcada por canales, los cristales de estroncianita aparecen esencialmente desordenados, si bien la relativamente alta intensidad de algunos picos de difracción sugiere la posibilidad de una ligera orientación de dichos cristales con respecto a los cristales de celestina. En cualquier caso, cabe esperar que el menor tamaño de los cristales de estroncianita formados en primer lugar y separados por un número elevado de canales permita un rápido acceso de la solución carbonatada al frente de reacción. Por el contrario, el mayor tamaño de los cristales de estroncianita formados a mayor profundidad y la consiguiente disminución del número de canales entre ellos debe dificultar la percolación de la solución carbonatada. Esto explicaría tanto las mayores velocidades de reemplazamiento iniciales como su disminución posterior. La estimación de la porosidad realizada sobre las imágenes de SEM con el programa MetaMorph 7.2 parece confirmar esta explicación.

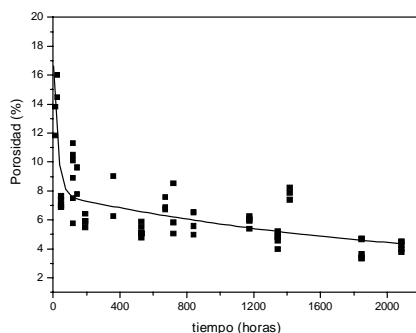


fig. 4. Evolución de la porosidad en la capa de reemplazamiento. Esta porosidad se ha medido sobre secciones perpendiculares a la cara (001) de la celestina y es sólo una estimación de la porosidad volumétrica.

Como puede verse en la figura 4, la porosidad inicial de la zona reemplazada (zona más superficial) es relativamente alta (entre 10% y 16%) y disminuye rápidamente durante las primeras 100 horas de reacción. A partir de ese momento, la porosidad decrece muy lentamente, estabilizándose en valores de entre 4% y 5% para tiempos superiores a las 1200 horas. Este cambio en la velocidad de generación de porosidad a partir de las 100 horas coincide con el cambio en la cinética de reemplazamiento mostrado en la figura 2.

CONCLUSIONES.

1.- Los resultados de este trabajo demuestran que los monocristales de celestina en contacto con soluciones carbonatadas concentradas son reemplazados espontáneamente por agregados de cristales de estroncianita.

2.- El mecanismo de reemplazamiento consiste en un acoplamiento con retroalimentación positiva de las reacciones de disolución (celestina) y de cristalización (estroncianita).

3.- La zona reemplazada por estroncianita está atravesada por un sistema jerarquizado de canales que permite el acceso de la solución carbonatada al frente de reacción hasta que la conversión de celestina en estroncianita se completa.

4.- La evolución de la textura de la zona reemplazada y, en particular, de su microporosidad se relacionan directamente con los cambios en la cinética del reemplazamiento.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por la Universidad Complutense-Comunidad de Madrid (número de proyecto: 910148-Superficies Minerale). Las imágenes de SEM y su análisis se realizaron en el Centro de Microscopia (UCM). Los microdifractogramas y los difractogramas GIXRD se realizaron en el Centro de Difracción de Rayos X (UCM).

REFERENCIAS.

- Castillejos E.A.H, de la Cruz del B., F.P. & Uribe, S.A. (1996): The direct conversion of celestite to strontium carbonate in sodium carbonate aqueous media. *Hydrometall.*, **40**: 207-222.
- Suárez-Orduña, Rendón-Angeles, J.C., López-Cuevas, J., Yanaiusawa, K. (2004): The conversion of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal conditions. *J. Phys.: Condensed Matter*, **16**: S1331-S1344.
- Schultze-Lam, S & Beveridge, T.J. (1994): Nucleation of celestite and strontionite on a cyanobacterial S-layer. *Appl. Environ. Microbiol.*, **60**: 447-453.
- Thompson, J.B. & Ferris, F.G. (1990): Cyanobacterial precipitation of gypsum, calcite, and magnesite from natural alkaline lake water. *Geology*, **18**: 995-998
- Thompson, J.B., Ferris, F.G. & Smith, D.A. (1990): Geomicrobiology and sedimentology of the mixolimnion and chemocline in Fayetteville Green Lake, New York. *Palaios*, **5**: 52-75.