

Estudio del Efecto del Ca en el Crecimiento y Hábito de la Barita

/ JUAN IBÁÑEZ DE ALDECOA (1), JOSÉ MANUEL ASTILLEROS (1,2,*), NURIA SÁNCHEZ-PASTOR (1), 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.

La barita (BaSO_4) es un mineral relativamente común que puede formarse en un amplio rango de presión y temperatura y, por tanto, en muy diversos ambientes geológicos, ya sean de tipo sedimentario, metamórfico o hidrotermal. En cuanto a la barita precipitada en la corteza terrestre, existe un consenso general respecto a que la mayor parte se forma a partir de mezcla de fluidos ricos en Ba con otros que contienen sulfato, como el agua oceánica (Hanor, 2000). Resulta interesante señalar que, si bien el agua de mar se encuentra generalmente subsaturada con respecto a barita, la amplia variación de la concentración de Ba (entre ~5 y 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de agua de mar) dependiendo de la ubicación geográfica, profundidad de la columna de agua, etc., determina que algunas aguas oceánicas se encuentren ligeramente sobresaturadas. Esta situación se da, por ejemplo, en aguas intermedias y profundas del Pacífico Norte y en aguas superficiales del Giro de Waddel (Monnin et al., 1999). En cualquier caso, se considera poco probable que la precipitación directa de barita en agua de mar sea un mecanismo significativo de formación de este mineral.

En este trabajo nos hemos propuesto un doble objetivo, por una parte evaluar el efecto que la presencia de Ca, un elemento químico omnipresente en medios acuosos (412,3 mg/kg en el agua de mar), tiene sobre el crecimiento (inhibición) de la barita y, por otra parte, analizar y discutir los cambios que sufre el hábito de los cristales de barita cuando se forman en presencia de esta catión. Para ello hemos empleado diversas técnicas de precipitación por mezcla de soluciones acuosas, tanto basadas en la contradifusión de reactivos a través de un medio poroso

como por mezcla directa de fluidos.

EXPERIMENTAL.

Los experimentos de cristalización por contradifusión se llevaron a cabo utilizando la técnica de gel de sílice, tanto inerte como dopado con pequeñas cantidades de Ca. Esta técnica permite seguir la evolución del sistema, desde que los fluidos empiezan a contradifundir a través del gel hasta que tiene lugar la nucleación y el crecimiento de los cristales. El dispositivo experimental consistió en una columna horizontal de gel, de 140 mm de longitud y 9 mm de diámetro, separando dos ramas verticales, A y B, en las que se situaron las soluciones madre. En los experimentos de gel inerte las soluciones madre que contenían el grupo aniónico (Na_2SO_4 0,5 M se vertieron en la rama A), mientras que la rama B se ocupó con soluciones con una concentración de Ba idéntica en todos los casos (BaCl_2 0,5 M) y concentraciones variables de Ca ($\text{CaCl}_2 = 0, 0,1, 0,25$ y 0,5 M). En el caso del gel dopado, se emplearon las mismas concentraciones de Ba y sulfato que en los experimentos de gel inerte, mientras que el Ca (100, 500 y 1000 ppm) se incorporó directamente al gel durante su preparación. Transcurrido un mes desde la observación de los primeros núcleos, los cristales se extrajeron del gel y se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

En el segundo tipo de experimentos, empleamos un microscopio de fuerza atómica (AFM) que nos permitió observar en gran detalle (escala nanométrica) el efecto que el Ca tiene sobre el crecimiento de la superficie más importante en la morfología de barita, la (001). En este caso, secciones de barita recién exfoliadas se pusieron en contacto con soluciones sobresaturadas con respecto a barita

($\beta=9,3-16,6$) y con concentraciones muy bajas de Ca ($\text{Ca}_{\text{total}}=1,25$ mmol).

RESULTADOS.

En los experimentos de crecimiento realizados en el gel de sílice en ausencia de Ca se obtuvieron cristales de barita con una morfología tabular característica, basada en la combinación de formas {001} y {210} (Fig. 1a). Sin embargo, la presencia de Ca en el medio de crecimiento (gel dopado) conduce a la modificación de los cristales de barita, que desarrollan morfologías en las que sectores del cristal aparecen progresivamente desorientados con respecto a la orientación dominante. Este fenómeno se conoce como crecimiento cuarteado y da lugar a morfologías similares a las rosas del desierto. Se ha podido establecer una correlación entre la concentración de Ca en el medio y el desarrollo de estas morfologías, de modo que los cristales con signos más marcados de crecimiento cuarteado aparecen en los experimentos con mayor concentración de Ca en el medio (Fig. 1b-d).

En los experimentos donde el Ca contradifunde junto con el Ba (experimentos de gel inerte), la morfología desarrollada por los cristales de barita difiere sensiblemente de los descritos previamente. Así, los cristales de barita formados a partir de concentraciones moderadas de Ca ($\text{CaCl}_2 = 0,1$ y 0,25 M) tienden a desarrollar morfologías dendríticas que se desarrollan a partir de ramas surgidas de los laterales del cristal. (Fig. 2a). Por último, los cristales crecidos a partir de concentraciones elevadas de Ca ($\text{CaCl}_2 = 0,5$ M) muestran el desarrollo de crecimiento cuarteado superpuesto al dendrítico (Fig. 2b).

palabras clave: Barita, Calcio, Crecimiento Cristalino.

key words: Barite, Calcium, Crystal Growth.

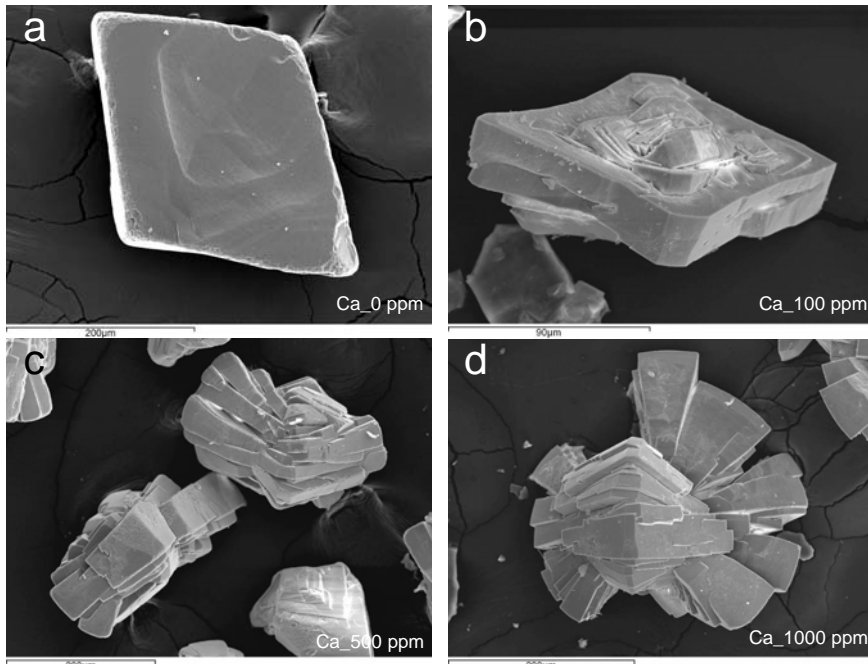


fig 1. Hábitos característicos de cristales de barita crecidos en un medio gel en ausencia de Ca (a) y en presencia de concentraciones crecientes de Ca en el medio de cristalización (b-d).

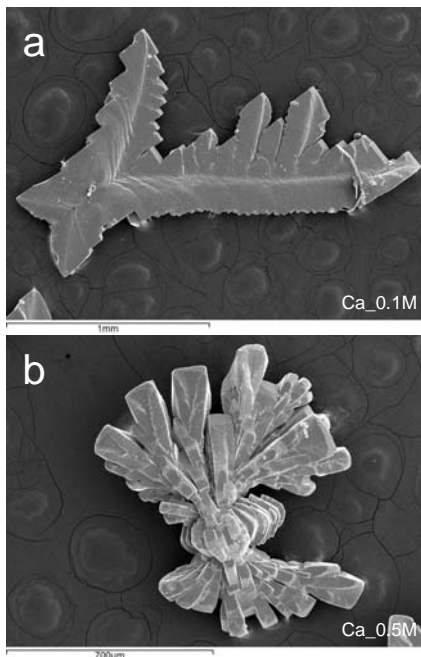


fig 2. Hábito dendrítico (a) y dendrítico-cuardeado (b) de cristales de barita crecidos por en un medio gel por difusión de Ca.

Las observaciones a nanoescala realizadas con el AFM muestran como la presencia de bajas concentraciones de Ca presentes en las soluciones sobresaturadas son suficientes para inhibir casi por completo el avance de escalones monomoleculares sobre la superficie (001) de barita. El proceso de inhibición no tiene lugar sobre la primera monocapa, que avanza

libremente y a una velocidad similar a la observada en baritas crecidas en ausencia de Ca, sino únicamente cuando los escalones alcanzan superficies que han sido generadas durante el experimento. La inhibición podría explicarse como una consecuencia de la incorporación del Ca^{2+} en la estructura de la barita. Debido a la diferencia existente entre los radios iónicos de ambos cationes ($\text{Ba}^{2+[\text{XII}]}=1,61 \text{ \AA}$, $\text{Ca}^{2+[\text{XII}]}=1,34 \text{ \AA}$) la capacidad de la barita para incorporar Ca en su estructura debe ser muy limitada. Por ello, la incorporación de Ca producirá una deformación de la estructura de la barita. En condiciones de alta sobresaturación y cuando la relación Ca/Ba en el medio es alta, los factores cinéticos pueden determinar que la incorporación de Ca sea elevada y tenga lugar no sólo en posiciones de red, sustituyendo al Ba, sino en otro tipo de posiciones estructurales. Los cristales pueden rebajar su energía de deformación a través de la generación de defectos, como dislocaciones, por ejemplo, los cuales se pueden acumular en bordes de bajo ángulo. De este modo, las regiones limitadas por estos bordes quedan libres de defectos o de deformaciones, lo que en última instancia impediría el avance normal de los escalones sobre estas superficies defectuosas. La ligera desorientación que se desarrolla entre sectores cristalinos conduce a que el monocristal

evolucione progresivamente hacia un agregado, en el cual los signos de crecimiento cuarteado son evidentes. Este mecanismo puede explicar las características morfológicas de los cristales de barita obtenidos en los experimentos con gel dopado. Por otra parte, la morfología dendrítica que muestran los cristales de barita obtenidos en los experimentos de gel inerte, parece ser una consecuencia de la alta sobresaturación del sistema durante el crecimiento. A este factor hay que sumarle el que, en este caso, la concentración de Ca en el medio en el momento de la nucleación es probablemente insuficiente para afectar sensiblemente al desarrollo de los cristales en las etapas iniciales. Cuando la concentración de Ca en el medio aumenta, según progresa el crecimiento de los cristales de barita, este catión puede contribuir al desarrollo de morfologías dendríticas e incluso promover el crecimiento cuarteado cuando las concentraciones de Ca en el medio son suficientemente elevadas ($\text{CaCl}_2 = 0,5 \text{ M}$).

CONCLUSIONES.

El Ca presente en el medio de crecimiento inhibe de manera muy eficaz la precipitación de la barita. Este hecho podría explicar que la precipitación química directa de barita en los océanos no tenga lugar. Por otra parte, la presencia de Ca puede modificar sensiblemente el hábito de la barita, dando lugar al desarrollo de crecimiento cuarteado y dendrítico.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2010-20134-C02-01 y CGL2010-20134-C02-02 (MICINN). Agradecemos a los miembros del Centro de Microscopía Electrónica y Citometría de la UCM su asistencia técnica en el proceso de caracterización de las muestras.

REFERENCIAS.

Hanor, J.S. (2000): Barite-Celestine geochemistry and environments of formation. In "Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance", C.N. Alpers, J.L. Jambor, D.K. Nordstrom, eds. Rev. Miner. Geochem., **40**, 193-275.
 Monnin, C., Jeandel, C., Cattaldo, T., Dehairs, F. (1999): The marine barite saturation state of the world ocean. Marine Chem., **65**, 253-261.