

Caracterización de la Interacción de Disoluciones Ricas en Sr²⁺ con Cristales de Calcita a 25°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 fenómenos de reemplazamiento mineral se encuentran muy extendidos en todo tipo de ambientes geológicos (Putnis, 2002; Ruiz-Agudo et al. 2014). Estos procesos suelen desarrollarse en presencia de una fase fluida que facilita que el reemplazamiento tenga lugar a través de reacciones de disolución-cristalización.

La calcita (CaCO₃) es el carbonato mineral más frecuente en la corteza terrestre. La interacción de la superficie de los cristales de esta fase mineral con las aguas naturales y las reacciones que de ello se derivan juegan un papel relevante en el desarrollo de los ciclos geoquímicos de numerosos elementos. Estas reacciones que involucran a la calcita se encuentran también en el origen de la formación de diversos tipos de depósitos minerales, como, los asociados a skarns o los de tipo Mississippi Valley (MVT).

La estroncianita (SrCO₃) es un carbonato con estructura tipo aragonito con un importante interés económico. Los depósitos económicamente explotables de este mineral resultan escasos; lo que determina que la mayor parte de la estroncianita que se consume en la actualidad proceda de la transformación de celestina (SrSO₄) mediante el tratamiento conocido como Black Ash Route, que es muy contaminante. Algunos autores han relacionado el origen de los depósitos de estroncianita y celestina ligados a rocas sedimentarias con la interacción de aguas naturales ricas en Sr²⁺ y rocas calizas y evaporíticas, respectivamente (Hanor, 2004). La relación Sr/Ca en distintos biominerales se considera además un buen indicador geoquímico de la paleotemperatura del agua del mar (Marshall & McCulloch, 2002)

En este contexto, el estudio de los fenómenos que se desarrollan como consecuencia de la interacción entre disoluciones acuosas ricas en Sr²⁺ y distintos polimorfos del carbonato cálcico aparece como especialmente relevante. Cuando esta interacción se desarrolla durante tiempos largos puede conducir al reemplazamiento parcial o completo de la fase primaria, calcita o aragonito, por estroncianita o soluciones sólidas (Ca,Sr)CO₃.

Este tipo de interacción ha sido estudiada a nanoescala en la calcita, evidenciando el desarrollo de complejos fenómenos de metaestabilidad ligados a reacciones acopladas de disolución-cristalización (Astilleros et al., 2003). También con calcita, esta interacción ha sido estudiada a microescala utilizando disoluciones ricas en Sr²⁺ en las que la fase fluida incluía etanol como co-solvente (Wu et al. 2015). Este estudio ha evidenciado la existencia de relaciones epitaxiales específicas entre las superficies {10 $\bar{1}$ 4} de calcita y la estroncianita. Independientemente de la escala de observación, en los dos estudios mencionados, los tiempos de interacción entre la fase de carbonato cálcico y la disolución rica en Sr fueron relativamente cortos (hasta 10 horas).

En el trabajo que presentamos se busca ampliar la perspectiva de dichos estudios ampliando la escala temporal. Los resultados que se exponen a continuación son preliminares y corresponden a la interacción entre las superficies de cristales de calcita y disoluciones acuosas ricas en Sr²⁺ durante un tiempo máximo de 28 días. En ellos se presta especial atención a la cinética de las reacciones disolución-cristalización que tienen lugar y a la evolución química de los productos de las mismas. En el futuro, este trabajo se ampliará a tiempos de interacción

significativamente más largos y se prestará atención además a la evolución textural del producto.

EXPERIMENTAL

En los experimentos de interacción se han utilizado fragmentos recién exfoliados de calcita de calidad óptica (variedad espato de Islandia). En cada experimento se empleó un pequeño fragmento de calcita (tamaño ~ 3 x 2 x 1,5 mm) limitado por superficies paralelas a planos {10 $\bar{1}$ 4}. Cada fragmento se sumergió en 1,2ml de una solución acuosa 0,05M de SrCl₂. Los tiempos de interacción considerados fueron: 30min, 1, 3, 6, 12 y 18 horas y 1, 3, 7, 14 y 28 días. Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado en un sistema cerrado y a una temperatura de 25 ± 1°C. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, los fragmentos de calcita fueron retirados de la disolución para su estudio mediante difracción de rayos X con incidencia rasante (Difractómetro Multi-Propósito PANalytical modelo X'Pert PRO MRD) y microscopía electrónica de barrido (MEB-SEM) con emisión de campo (JEOL JSM 6335F).

Los diagramas de difracción se recogieron utilizando tres ángulos de incidencia del haz de rayos X (0,1°; 0,5° y 1°). Las muestras se prepararon para su observación mediante MEB con doble recubrimiento, primero con carbono y, a continuación con oro. Las imágenes de microscopía electrónica se tomaron tanto sobre la superficie original de los cristales de calcita como en secciones longitudinales de los mismos, utilizando para ello tanto electrones secundarios como electrones retrodispersados. En las secciones longitudinales se realizaron análisis EDX para determinar la composición cualitativa de la(s) fase(s) neoformada(s).

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

key words: Mineral Replacement, Pseudomorphism, Calcite, Strontianite, Epitaxy, Dissolution-Crystallization Reaction

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras una hora de interacción con disoluciones ricas en Sr²⁺, las superficies {10 $\bar{1}$ 4} de los cristales de calcita muestran signos evidentes de disolución acompañados por la formación sobre las mismas de cristales de una fase secundaria. Estos cristales aparecen inicialmente tapizando los escalones de exfoliación de las superficies originales de la calcita y en parches dispersos en las zonas más llanas. El grado de recubrimiento de estas superficies por estos cristales secundarios aumenta con el tiempo, alcanzando un recubrimiento completo a los 3 días. Los cristales de la fase neoformada aparecen orientados sobre la superficie de calcita y muestran hábitos prismáticos pseudo hexagonales, con terminaciones piramidales (Fig. 1a). Las caras de prisma de estos cristales secundarios muestran una hendidura central que los recorre longitudinalmente y que apunta a que están constituidos por tres individuos maclados (Fig. 1b). Durante la interacción se preserva la morfología externa de los cristales de calcita (Fig. 1c). Además, la observación de los detalles microscópicos de la superficie de estos cristales, como, por ejemplo, los escalones de exfoliación, evidencia que estos también se preservan durante la interacción (Fig. 1d).

Hay que destacar que el tamaño de los cristales de la fase secundaria que recubren la superficie original de los cristales de calcita varía entre 1 y 2 micras, mientras que los cristales de esta misma fase que aparecen en niveles inmediatamente por debajo muestran tamaños mayores (≥ 5 micras).

Estas observaciones apuntan a que la interacción de calcita con disoluciones ricas en Sr conduce al desarrollo de un proceso de reemplazamiento mineral de esta fase por una fase secundaria con la que tiene relaciones epitaxiales. Este reemplazamiento procede a través de la disolución de la fase primaria, calcita, y la precipitación simultánea de la fase secundaria. Las velocidades de ambas reacciones deben estar acopladas, lo que explicaría el carácter pseudomórfico del reemplazamiento, así como la escala del pseudomorfismo, que preserva con una considerable fidelidad la microtopografía de las superficies originales de la calcita (Putnis 2002; Ruiz-Agudo 2014). La alta sobresaturación que se alcanza en la

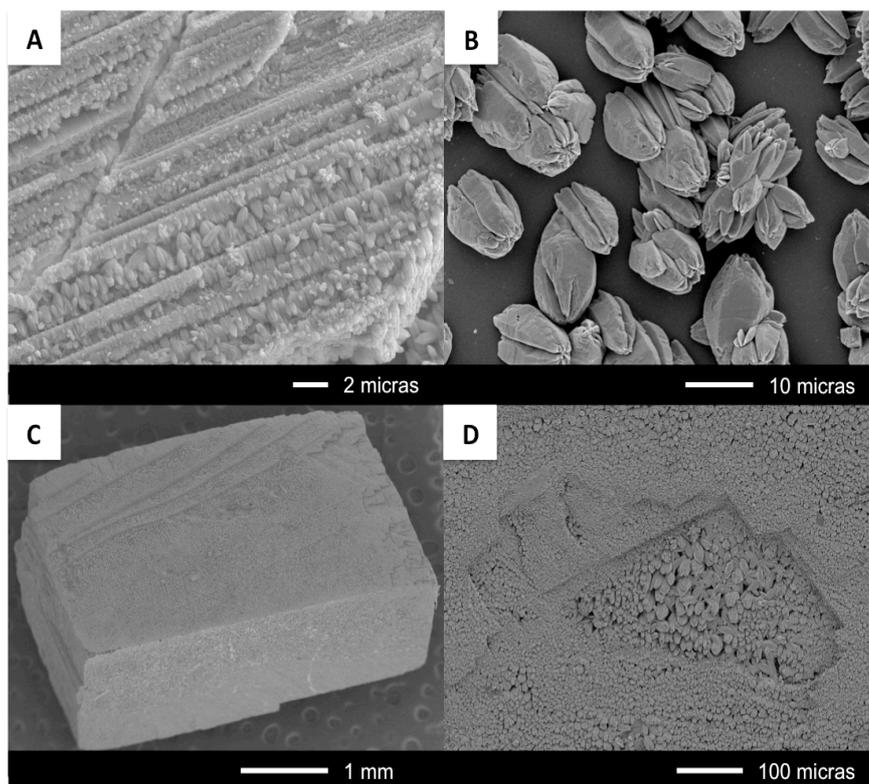


fig. 1. (a) Cristal de calcita parcialmente reemplazado por cristales de (Ca,Sr)CO₃ que aparecen orientados, en clara relación epitaxial con el sustrato (Tiempo de interacción = 18 horas). (b) Detalle de los cristales de (Ca,Sr)CO₃ que crecen epitaxialmente sobre la calcita. Nótese el hábito pseudo hexagonal característico de la macla tipo aragonito formada por la asociación de tres individuos. (c) Cristal de calcita parcialmente reemplazado por (Ca,Sr)CO₃ tras 28 días de interacción con la disolución rica en Sr. Nótese el carácter pseudomórfico del reemplazamiento, con una perfecta preservación de la morfología original del cristal de calcita así como detalles de su superficie como los escalones de exfoliación. (d) Detalle de la superficie de un pseudomorfo de (Ca,Sr)CO₃ formado tras la interacción de calcita con una disolución rica en Sr que muestra tanto la reproducción de la microtopografía original como el diferente tamaño de los cristales formados según progresa la reacción disolución-cristalización hacia el interior del cristal original.

disolución acuosa en los momentos iniciales del proceso conduce a la formación de número elevado de cristales de pequeño tamaño. Según el reemplazamiento avanza hacia el interior del cristal de calcita, la cristalización de la fase secundaria tiene lugar en condiciones de menor sobresaturación, lo que explica que los cristales de esta fase alcancen mayores tamaños (Fig. 1d).

Para determinar la naturaleza de la fase secundaria que crece sobre los cristales originales se estudiaron muestras de calcita parcialmente reemplazadas mediante difracción de rayos X con haz rasante. Ejemplos de los difractogramas obtenidos para tiempos extremos se muestran en la Fig. 2. En todos los casos, todas las reflexiones se pueden asignar a un carbonato tipo aragonito rico en Sr. No se observaron diferencias significativas en las posiciones de las reflexiones al variar el ángulo de incidencia de los rayos X (0,1°, 0,5° y 1°).

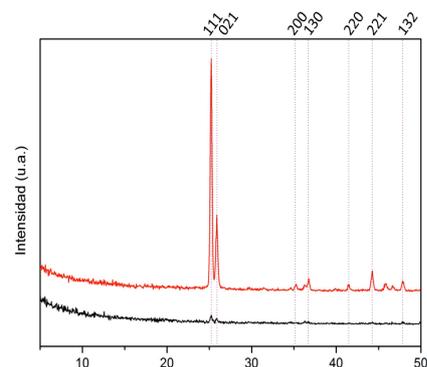


fig. 2. Difractogramas obtenidos mediante incidencia rasante de rayos X (ángulo de incidencia = 0,1°) sobre la superficie {10 $\bar{1}$ 4} de un cristal de calcita tras 1 día (línea negra) y 28 días (línea roja) de interacción con una disolución 0,05 M de SrCl₂. La indexación de los picos de reflexión se ha realizado tomando como referencia la ficha de la estroncianita. El desplazamiento de los picos hacia ángulos de reflexión más altos es consistente con la incorporación de Ca²⁺ sustituyendo al Sr²⁺ en la estructura de la estroncianita.

Con el fin de determinar la velocidad de avance del reemplazamiento mineral, los cristales de calcita se cortaron longitudinalmente y se observaron mediante MEB. Las medidas de la anchura de la capa reemplazada indican que, en el rango de tiempos de reacción considerados, el proceso progresa linealmente. La velocidad media de avance del frente de reemplazamiento es $\sim 1,6$ micras/día.

La composición cualitativa de este carbonato se determinó mediante análisis EDX de la región reemplazada. Estos análisis confirmaron que la fase secundaria se correspondía con un miembro rico en Sr de la solución sólida aragonito-estroncianita. El contenido de Sr de esta fase sufre una variación compleja a lo largo de la interacción, aumentando ligeramente al principio del proceso hasta alcanzar una fracción molar de SrCO_3 máxima (0,86) a los 14 días. A continuación se observa un descenso del contenido en Sr, que a los 28 días se corresponde con una fracción molar de SrCO_3 de 0,76. Las características de esta evolución composicional se muestran en la Fig. 3.

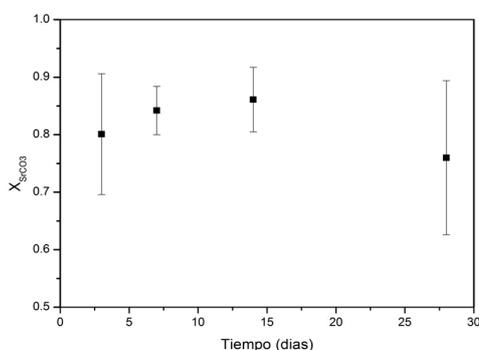


fig. 3. Evolución de la composición de la fase secundaria $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$ como una función del tiempo de interacción.

La evolución composicional de la fase secundaria se puede explicar considerando la evolución de la composición de la disolución acuosa en la vecindad de la superficie del cristal de calcita y, una vez formados los primeros cristales de $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$, en la interfase entre las fases primaria y secundaria. También jugarían un papel relevante los posibles cambios en la velocidad de los procesos acoplados de disolución y cristalización, el consumo relativo de Ca^{2+} y Sr^{2+} en la precipitación de $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$, así como posibles procesos de recristalización.

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 la UCM. Pablo Forjanes agradece la financiación recibida a través de una Beca de Colaboración (Ministerio de Educación).

REFERENCIAS

- Amjad, Z. (2002): *Inhibition of Gypsum Scale Formation on Heat Exchanger Surfaces by Polymeric Additives in Water Soluble Polymers - Solution Properties and Applications*. Z. Amjad, Springer US: 183-191.
- Astilleros, J.M., Pina, C.M., Fernández-Díaz, L., Putnis, A. (2003): *Metastable phenomena on calcite {10-14} surfaces growing from $\text{Sr}^{2+}\text{-Ca}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$ aqueous solutions*. *Chemical Geology*. **193**, 93-107
- Hanor J.S. (2004): *A model for the origin of large carbonate- and evaporite-hosted Celestine (SrSO_4) deposits*. *Journal of Sedimentary Research*, **74**, 168-175.
- Marshall, J.F. & Malcolm T (2002): *An assessment of the Sr/Ca ratio in shallow water hermatypic corals as a proxy for sea Surface temperature*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **66**, 3263-3280
- Putnis, A (2002): *Mineral Replacement Reactions: From macroscopic to microscopic mechanisms*. *Mineralogical Magazine*. **66**, 689-708
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Putnis, A. (2014): *Coupled dissolution and precipitation at mineral-fluid interfaces*. *Chemical Geology* **383**, 132-146.
- Wu, W. Ma, Y. Xing, Y. Zhang, Y. Yang, H. Luo, Q. Wang, J. Li, Bi, Qi, Li (2015): *Ca-Doped Strontianite-Calcite Hybrid Micropillar Arrays Formed via Oriented Dissolution and Heteroepitaxial Growth on Calcite*. *Crystal Growth and Design*. **15**. 2156-2164