

## Análisis de la solución sólida sintética Aragonito-Estroncianita mediante espectroscopía vibracional (Infrarrojo y Raman por transformada de Fourier)

Paloma GONZÁLEZ MARTÍN<sup>1</sup>, Sol LÓPEZ ANDRES<sup>1</sup>, Lourdes FERNÁNDEZ DÍAZ<sup>1</sup>, Yolanda DÍAZ DE MERA<sup>2</sup>, Francisco J. GARCÍA NAVARRO<sup>2</sup> y Jose M. ALÍA ROBLEDO<sup>2\*</sup>

(1) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Fac. Geológicas, Universidad Complutense, Ciudad Universitaria, 28071 Madrid.

(2) Dpto. de Química Física, E.U.I.T.A., Universidad de Castilla-La Mancha, Ronda de Calatrava 5, 13071 Ciudad Real.

**Abstract:** Synthetic aragonite-strontianite solid-solution samples have been studied using dispersive Infrared and Fourier transform Raman spectroscopy. Besides the end-members, nine samples whose range of composition covers evenly from  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CO}_3$  to  $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CO}_3$  were analysed. Carbonate anion internal modes are examined in detail by means of band-shape analysis and component fitting procedures. Positional disorder induced by the random cationic substitution determines strong increases of the halfwidth in several vibrational bands. Results obtained for the doubly degenerated modes (antisymmetric stretching and bending,  $\nu_3$  and  $\nu_4$ ) reveal the presence of three components either in the Infrared antisymmetric stretching band as well in the Raman antisymmetric bending band. These findings are interpreted in terms of an overtone  $2\nu_4$  in possible Fermi resonance with the corresponding  $\nu_3$  fundamental in the Infrared spectra, and the presence of a Davidov (factor group) splitting in the FT-Raman  $\nu_4$  band. Lattice modes in the FT-Raman spectra demonstrate weaker cohesion between the cation/carbonate/cation layers in aragonite(*synth*) than in strontianite(*synth*).

**Key words:** Infrared, Raman, Aragonite, Strontianite, Vibrational spectroscopy

**Resumen:** El presente trabajo aborda el estudio mediante espectroscopía vibracional (Infrarrojo dispersivo y Raman por transformada de Fourier) de una serie de muestras sintéticas de la solución sólida aragonito-estroncianita. Además de los dos miembros extremos, son analizadas nueve muestras intermedias cuyas composiciones varían de modo uniforme entre  $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CO}_3$  y  $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{CO}_3$ . Se realiza un examen detallado de los modos internos del anión carbonato empleando el análisis del perfil de las bandas y el subsecuente ajuste de los distintos componentes. La incorporación aleatoria del segundo catión genera visibles fenómenos de desorden posicional con el consecuente incremento (hasta casi duplicarse) de la semianchura de ciertas bandas vibracionales. De particular interés son los resultados obtenidos en los modos doblemente degenerados (tensión y flexión antisimétricas,  $\nu_3$  y  $\nu_4$ ) con la aparición de tres componentes en la banda de tensión en el espectro infrarrojo y otros tres en

\* Autor para correspondencia

la banda de flexión del espectro Raman, asignados respectivamente a un sobretono del modo de flexión en posible resonancia de Fermi con el fundamental de tensión y a una escisión Davidov. El análisis de las bajas frecuencias de los espectros Raman-TF es revelador de una cohesión entre las capas catión/carbonato/cation más débil en el aragonito(*sint*) que en la estroncianita(*sint*).

**Palabras clave:** Infrarrojo, Raman, Aragonito, Estroncianita, Espectroscopía vibracional

## Introducción

En la naturaleza, los dos polimorfos más importantes del carbonato de calcio (calcita, romboédrico y aragonito, rómbico) rara vez se encuentran en estado puro. Ambas formas cristalinas admiten sustituciones catiónicas que pueden conformar una solución sólida. Esta solución sólida es interesante desde diversos puntos de vista. Por ejemplo, desde el punto de vista geoquímico, se ha comprobado (Plummer&Busenberg, 1987) que la introducción de pequeñas cantidades de estroncio ( $\approx 0.6$  moles%) en el aragonito incrementa la estabilidad del sólido. Así mismo, la estabilidad de la estroncianita se ve reforzada con la sustitución del estroncio por calcio en, aproximadamente, 12.5 moles%. Además, parece ser energéticamente más fácil introducir ion calcio (más pequeño) en la red de estroncianita que ion estroncio en el aragonito. Estos datos, obtenidos sobre muestras sintéticas, se ven avalados analíticamente por la composición habitual de aragonitos y estroncianitas naturales: en los primeros, el contenido en estroncio no suele exceder el 1-2 mol% (Morse&Mackenzie, 1990), mientras en las estroncianitas en contenido en calcio puede alcanzar hasta el 25-30 mol% (Speer, 1983). Es interesante subrayar el hecho de que los aragonitos marinos habituales, cuyo contenido en estroncio suele ser de  $\approx 1$  mol% (Kinsman&Holland, 1969), proceden

de aguas madres cuya concentración en dicho ion relativa a la del ion calcio es, aproximadamente, unas 12 veces inferior (Weber, 1973)

La termoquímica de la solución sólida ha sido estudiada por Casey *et al.* (1996), quienes calculan una entropía de mezcla muy pequeña o nula, consistente con la existencia de una solución regular. El interés de las predicciones termodinámicas sobre este sistema, va más allá de lo puramente académico. Por ejemplo, en el accidente nuclear de Chernobyl, unos 37.500 km<sup>2</sup> fueron contaminados por material radioactivo (Lukashev, 1993) incluyendo 90Sr. Hasta un 70% de este elemento ha podido fijarse en el suelo tras reaccionar con los carbonatos del medio. Por otra parte, la relación Sr:Ca en los aragonitos coralinos es empleada para determinar la temperatura de la superficie marina en reconstrucciones paleoclimáticas (De Villiers *et al.*, 1994). Numerosos autores han documentado una relación inversa entre la temperatura del medio marino y la captura de estroncio por los aragonitos coralinos (Weber, 1973; Smith *et al.*, 1979).

Desde el punto de vista de la espectroscopía vibracional, son numerosos los estudios referentes a carbonatos puros. Tras la muy citada y amplia revisión de White (1974), se han publicado algunas colecciones de espectros de carbonatos simples, como la de Herman *et al.* (1987) empleando microsonda Raman o la más reciente de Coleyshaw *et al.* (1994) mostrando espectros Raman mediante transformada de Fourier (Raman-TF) de un conjunto importante de minerales. Son algo más escasos los trabajos referentes a carbonatos dobles (McMillan&Hofmeister, 1988) o bien a carbonatos con diferentes grados de impurezas. Con posterioridad al ya clásico trabajo de Adler y Kerr (1963), donde se presentaban los espectros infrarrojo (IR) de una docena

Este artículo está dedicado a la memoria de Lucienne Couture, en el cincuenta aniversario de la publicación de su extraordinario trabajo "Étude des spectres de vibrations de monocristaux ioniques" *Annales de Physique*, 12e Série, t. 2 (Janvier-Février 1947), 5-94

de carbonatos naturales simples y dobles, Scheetz y White (1977) publicaron un detallado estudio vibracional (Raman e IR) sobre carbonatos alcalinotérreos dobles de origen natural que no incluye, sin embargo, ninguna especie que contenga estroncio. Además, de las seis especies estudiadas sólo una, la alstonita  $[\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2]$ , es rómbica y podría considerarse similar a las muestras a las que se refiere el presente trabajo. Gil *et al.* (1991) han empleado IR mediante transformada de Fourier (IR-TF) para estudiar diversos carbonatos alcalinotérreos en los que la impureza fundamental era el hierro. Böttcher *et al.*, (1992, 1993, 1995), por su parte, han publicado una interesante serie de artículos referentes al estudio mediante espectroscopía IR-TF de carbonatos romboédricos alcalinotérreos,  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$ , conteniendo como cationes impurificantes otros iones divalentes como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Cd}^{2+}$ . Se trata en todos los casos de muestras de origen natural y el estudio espectroscópico se orienta a su aplicación a la geotermometría. El mismo grupo ha publicado recientemente (Böttcher & Reutel, 1996) los espectros IR-TF y Raman del carbonato doble  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ . No existen, sin embargo, según nuestro conocimiento, estudios espectroscópicos similares referidos a carbonatos rómbicos. Además, y salvo en el ya mencionado trabajo de Coleyshaw *et al.* (1994), en ningún caso se ha empleado la espectroscopía Raman-TF.

El presente trabajo aborda un estudio mediante espectroscopía IR (dispersiva) y Raman-TF de una serie de muestras sintéticas, obtenidas mediante precipitación, de la solución sólida aragonito-estroncianita. Aparte de los dos términos extremos, se estudian nueve muestras de composiciones intermedias que cubren las fracciones molares 0.1 a 0.9 del segundo cation alcalinotérreo.

## Experimental

Las muestras se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito por Plummer y

Busenberg (1987). Brevemente, para la síntesis de aragonitos (i.e., productos en los cuales la fracción molar de calcio,  $\chi_{\text{Ca}}$ , toma valores entre 1 y 0.5) se partió de una disolución base formada por  $\text{NaCl}$  0.43 M,  $\text{MgCl}_2$  0.078 M y  $\text{CaCl}_2$  0.10 M a la que se añadieron diversas cantidades de  $\text{SrCl}_2$  de forma que su fracción molar,  $\chi_{\text{Sr}}$ , fuera 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ó 0.5. La disolución se calentó hasta  $76 \pm 0.5$  °C y, manteniéndose con vigorosa agitación a dicha temperatura, se añadió gota a gota la cantidad estequiométrica de carbonato mediante una disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.75 M. Completada la precipitación, la suspensión se mantuvo a la temperatura de reacción y bajo agitación durante una hora. La presencia de  $\text{NaCl}$  y  $\text{MgCl}_2$ , así como la temperatura de reacción de 76 °C son necesarias para inhibir la precipitación de calcita (Bishoff, 1968). La obtención de *estroncianitas* (i.e., productos en los cuales la fracción molar de estroncio,  $\chi_{\text{Sr}}$ , toma valores entre 1 y 0.5) se llevó a cabo de modo idéntico, salvo que la concentración inicial de  $\text{SrCl}_2$  fue de sólo 0.05 M, ajustándose a este valor las cantidades de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  utilizadas. Los precipitados se separaron mediante filtración, siendo lavados repetidamente con agua desionizada hasta la total eliminación del ion cloruro (no reacción con  $\text{AgNO}_3$ ). Después, se lavaron una vez con acetona y se secaron en estufa convencional a 110 °C durante, al menos, 24 horas.

La composición química de los sólidos se determinó disolviendo una pequeña parte de los mismos en  $\text{HCl}$  a aproximadamente 60 °C y analizando posteriormente los cationes mediante espectrofotometría de absorción atómica. El error máximo respecto a la estequiometría esperada nunca superó el 5%. La pureza de las muestras se confirmó mediante difracción de Rayos X, realizando barridos a una velocidad de  $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$  ( $2\theta$ ) con radiación  $\text{Cu-K}_\alpha$  y empleando Silicio como patrón interno. En todos los casos se obtuvo una única fase, cuyo espaciado correspondiente al plano [111] evoluciona linealmente respecto al contenido de estroncio, según se aprecia en la Figura 1. Este

comportamiento es coincidente con los datos ofrecidos por Casey *et al.*, (1996).

Los espectros Raman-TF fueron excitados a 1064 nm empleando un láser Nd:YAG y un sistema Bruker IFS66 con un accesorio Raman FRA 106. La potencia del láser se fijó a 70 mW y se acumularon 1000 espectros con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ . La precisión en el número de onda fue mejor que 1  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros IR se obtuvieron en un espectrofotómetro dispersivo de doble haz Philips Pye Unicam PU-9512. Cada

espectro se registró mediante acumulación de cinco barridos entre 2000 y 300  $\text{cm}^{-1}$ , a una velocidad de 90  $\text{cm}^{-1} \text{min}^{-1}$ . En tales condiciones, la precisión experimental es de 1  $\text{cm}^{-1}$ . La exactitud del número de onda se comprobó mediante la mezcla indeno/alcanfor/ciclohexanona. La preparación de las muestras se llevó a cabo del modo tradicional (pastilla de KBr de unos 200 mg) empleando una concentración de muestra del 0.5 - 1% (w/w). La representación gráfica de los espectros y todo el tratamiento matemático necesario de los mismos se ha llevado a cabo empleando el software comercial GRAMS/32<sup>®</sup> de Galactic Industries. Salvo expresa indicación, no se han realizado suavizados ni cambios en las líneas de base. Todas las figuras del presente trabajo corresponden a espectros normalizados a un área unidad.

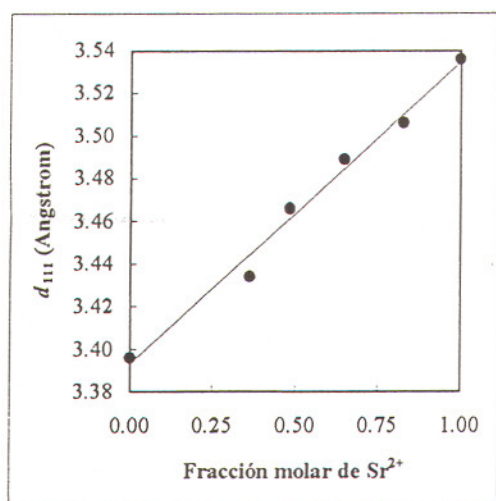


Figura 1. Espaciado del plano [111] en algunas muestras de la serie.

## Resultados

### Modos internos del anión carbonato

Antes de entrar en la descripción de los hallazgos experimentales, conviene recordar el análisis del grupo factor para el aragonito y la estroncianita que, aunque conocido (Bhagavantam & Venkatarayudu, 1939; Couture, 1947), deberá ser empleado varias veces a lo largo de la discusión del presente trabajo. La Tabla 1 ofrece el resultado del análisis del grupo factor.

Tabla 1. Análisis del grupo factor para el anión carbonato en estructuras tipo aragonito ( $Pm\bar{c}n$ ,  $D_{2h}$ , 16). Adaptado de Couture (1947) y White (1974).

	Simetría libre $D_{3h}$	Simetría del dominio $C_s$	Grupo factor $D_{2h}$	Actividad
$\nu_1$	$A_1'$	$A'[s(\sigma_z)]$	$A_{1g}$	Raman
$\nu_2$	$A_2''$		$B_{3g}$	Raman
			$B_{1u}$	Infrarrojo
			$B_{2u}$	Infrarrojo
$\nu_3$	$E'$	$A''[a(\sigma_x)]$	$B_{1g}$	Raman
			$B_{2g}$	Raman
			$A_{1u}$	Inactiva
$\nu_4$	$E'$		$B_{3u}$	Infrarrojo

a) Tensión simétrica  $\nu_1(A'_1)$ 

La Figura 2 ofrece este modo vibracional en los espectros Raman-TF e IR de los elemen-

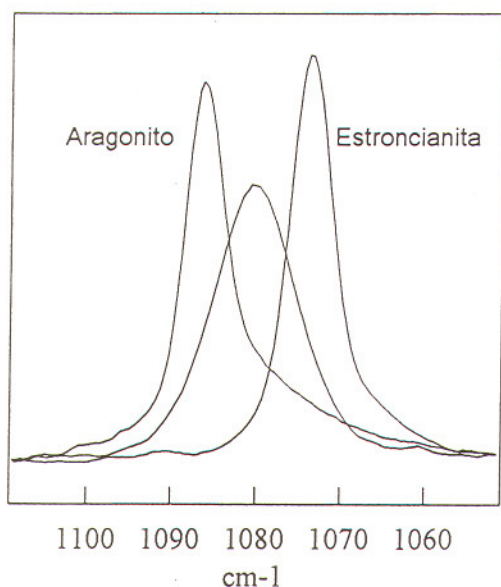
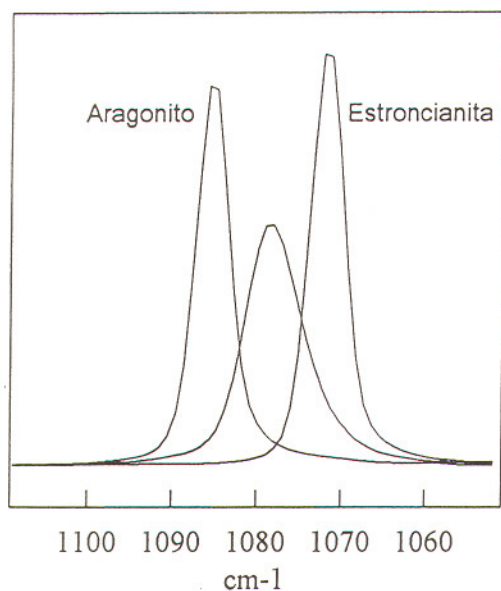


Figura 2. Banda de tensión simétrica del anión carbonato. La banda central corresponde a la muestra equimolar,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_3$ . Arriba: espectros Raman-TF. Abajo: espectros IR.

tos central y extremos de la serie. Los números de onda obtenidos para el aragonito y la estroncianita sintéticos (IR: 1086.3 y 1073.7; Raman-TF: 1085.7 y 1072.0  $\text{cm}^{-1}$ ) se corresponden bien con lo previamente reportado (Huang&Kerr, 1960; Griffith, 1969 y 1970; Whyte, 1974; Herman *et al.*, 1987; Coleyshaw *et al.*, 1994). Las bandas IR de los elementos extremos presentan una notable asimetría hacia los números de onda inferiores. Tal asimetría no es perceptible, sin embargo, en el elemento central ni en las bandas Raman-TF. La presencia de una escisión Davidov podría ofrecerse como posible explicación para esta asimetría claramente observable en los espectros IR, ya que el análisis teórico (Tabla 1) prevé dos componentes activos en IR con simetrías  $B_{1u}$  y  $B_{2u}$  procedentes del modo  $\nu_1(A'_1)$  del anión libre. Fenómenos de acoplamiento vibracional entre grupos carbonato de capas adyacentes podrían, igualmente, ser responsables de esta asimetría marcada. El desorden introducido por la presencia de un segundo catión, máximo en la muestra equimolar, podría dificultar este acoplamiento explicando, de tal modo, la simetría de la banda procedente de dicha muestra.

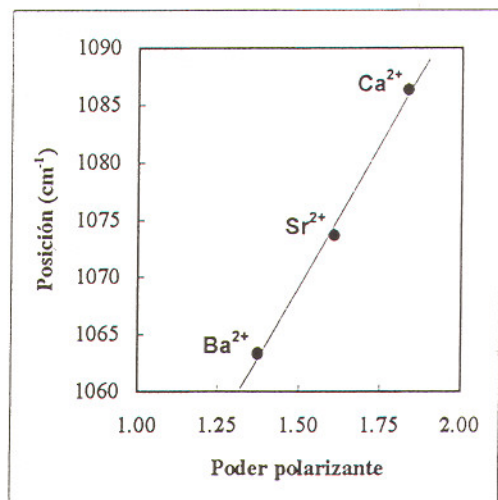
Es posible correlacionar el número de onda del modo  $\nu_1(A'_1)$  con el poder polarizante del catión, tal y como lo definen Brooker y Bredig (1973). Empleando como radios iónicos los listados por Evans (1993), con la salvedad de utilizar los correspondientes al número de coordinación 8, probablemente más realista que el 6 para estructuras tipo aragonito, los resultados obtenidos se reflejan en la Figura 3. Al igual que lo reportado por Brooker y Bredig (1973) para nitratos de metales monovalentes en estado fundido, el número de onda correspondiente al modo  $\nu_1(A'_1)$  disminuye al disminuir el poder polarizante. En el caso de los carbonatos aquí estudiados, sin embargo, no es posible incluir en la misma línea recta a la cerusita,  $\text{PbCO}_3$ , también de estructura aragonítica cuyo modo de tensión simétrica aparece en nuestros espectros IR a 1052  $\text{cm}^{-1}$  a pesar de que el poder polarizante del ion  $\text{Pb}^{2+}$  es considerablemente

alto [ $2.08 \text{ eV} \cdot (\text{\AA})^{-1/2}$ ]. La razón de dicha discrepancia pudiera residir en el hecho de que los enlaces entre los iones plomo y los iones carbonato no son enlaces iónicos puros, dada la gran polarizabilidad del ion plomo, hecho que, además, podría justificar la estructura casi laminar de la cerusita como ha sido discutido por Couture (1947).

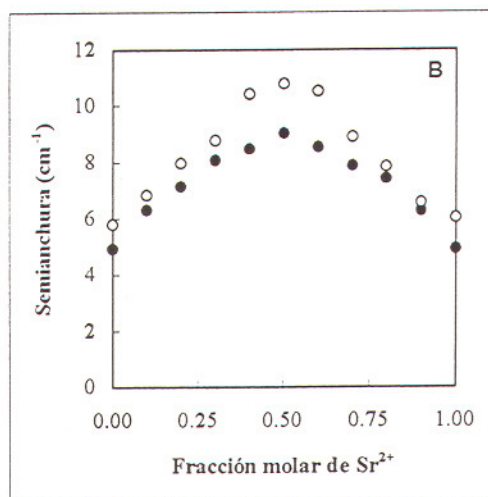
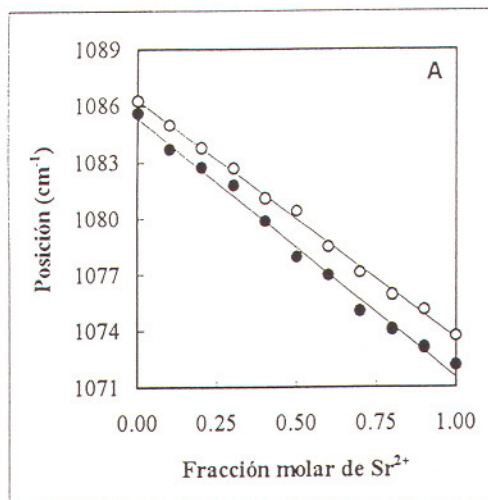
La Figura 4 A muestra la representación del número de onda de aparición del modo  $\nu_1(A_1')$  frente a la composición de las muestras. Es evidente la linealidad del comportamiento, lo que prueba que las muestras de composiciones mixtas son fases únicas con un cambio composicional monótono, es decir, formando una solución regular conforme predice la termodinámica (Casey *et al.*, 1996). Los resultados numéricos de las correspondientes regresiones lineales, se ofrecen en la Tabla 2. En ambos casos, los ajustes son excelentes y podrían emplearse con finalidades analíticas en muestras semejantes.

La Figura 4 B ofrece la evolución de las

semianchuras de la banda. Se observa, tanto en el caso de IR como en el del Raman-TF, un progresivo ensanchamiento que alcanza su máximo, casi duplicándose respecto al valor de los extremos, en la muestra de composición



**Figura 3.** Número de onda de aparición del modo de tensión simétrica del anión carbonato en los espectros IR en función del poder polarizante del catión, expresado en  $\text{eV} \cdot (\text{\AA})^{-1/2}$



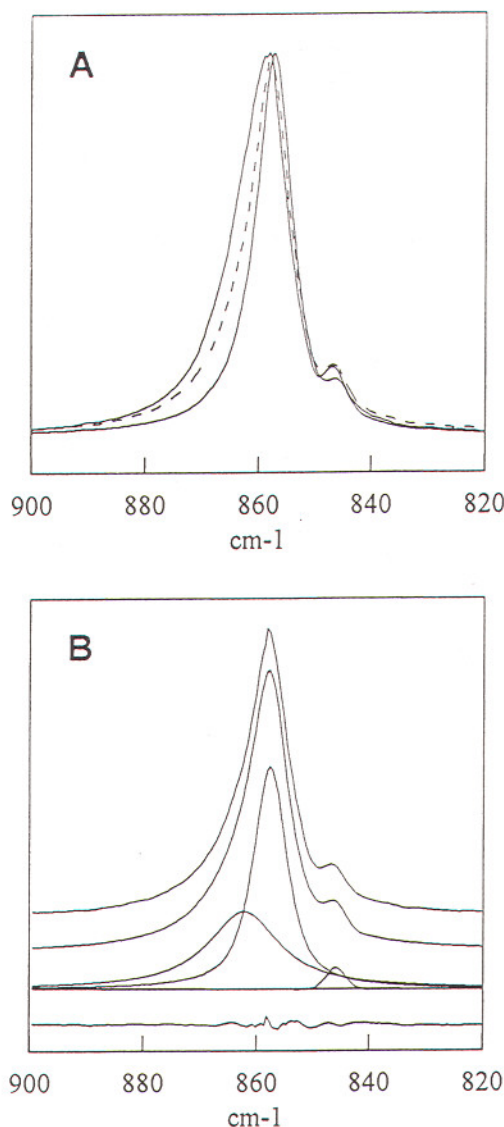
**Figura 4.** (A) Número de onda de aparición del modo de tensión simétrica del anión carbonato en los espectros IR (o) y Raman-TF (•) en función de la fracción molar de estroncio en el sólido. (B) Semianchuras de las bandas correspondientes. Igual simbología que en la figura 4A.

media. Este ensanchamiento, que ya ha sido reportado en espectros Raman de carbonatos dobles (Sheetz & White, 1977) y estudiado con detenimiento por Bischoff *et al.*, (1985) en carbonatos romboédricos, obedece a un fenómeno de desorden posicional inducido por la presencia de dos cationes distintos situados al azar.

*b) Flexión fuera del plano,  $\nu_2 (A''_2)$*

En el espectro Raman-TF del aragonito sintético, este modo aparece como una muy pequeña banda (0.3% de la intensidad integrada de la banda  $\nu_1$ ) situada a  $853 \text{ cm}^{-1}$ . No lo hemos detectado en ninguna otra muestra de la serie, incluyendo el término estroncianítico, por lo que los resultados que se ofrecen a continuación corresponden exclusivamente a espectros IR. La Figura 5 A muestra la región de interés en espectros de los extremos y el componente central de la serie. Se aprecia, en primer lugar, un muy discreto desplazamiento del número de onda del máximo, que pasa de  $858 \text{ cm}^{-1}$  en el aragonito(*sint*)\* a  $856.5 \text{ cm}^{-1}$  en la estroncianita(*sint*). La escasa sensibilidad de este modo normal de vibración frente a la sustitución catiónica, es característica de los carbonatos rómbicos y los diferencia de los correspondientes romboédricos en los que la flexión fuera del plano es fuertemente dependiente del catión en presencia, ya que éste se sitúa en la estructura cristalina a lo largo del mismo eje que ocupa, perpendicularmente, el anión carbonato que, durante esta vibración, se mueve *contra* el catión. En relación a datos previos en la literatura, es constatable el alto grado de dispersión que ofrecen los resultados publicados. Para el aragonito, valores de  $870$  y  $875 \text{ cm}^{-1}$  (aparente doblete) son reportados por Huang y Kerr (1960), mientras Donohue *et al.* (1971) ofrecen un

\* Para evitar confusiones con los correspondientes minerales y siguiendo las recomendaciones de la IMA [Bol. Soc. Esp. Miner., 19 (1996), 183], los productos sintéticos estudiados en el presente trabajo se denotan como aragonito(*sint*) y estroncianita(*sint*).



**Figura 5.** (A) Banda IR correspondiente a la flexión fuera del plano del anión carbonato. La banda más ancha corresponde al aragonito(*sint*), la banda discontinua a la muestra equimolar y la banda más estrecha a la estroncianita(*sint*). (B) Resultado del ajuste de bandas en el espectro IR de la muestra equimolar. *De arriba hacia abajo:* espectro experimental, espectro ajustado, componentes y residual.

**Tabla 2.** Resultados numéricos de los análisis de regresión. Número de onda de aparición del modo  $\nu_1$  frente a la composición de las muestras expresada como fracción molar de  $\text{Sr}^{2+}$ . Ordenada:  $\text{cm}^{-1}$ . Pendiente:  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{fracción molar de Sr}^{2+}$ . E.S.: error standard. E.S.E.: error standard del estimado.

Espectroscopía	Ordenada	E.S.	Pendiente	E.S.	r	E.S.E.
Raman-TF	1085.4	0.24	-13.8	0.41	-0.9961	0.428
Infrarrojo	1086.3	0.13	-12.7	0.23	-0.9986	0.238

valor de  $853 \text{ cm}^{-1}$ . Sterzel y Chorinsky (1968), por su parte, publican el dato de  $857 \text{ cm}^{-1}$ . Para la estroncianita, la dispersión es igualmente notable, con el problema añadido de que ciertos autores sitúan la aparición del modo normal a inferior número de onda que el correspondiente al aragonito ( $860 \text{ cm}^{-1}$  para Huang y Kerr, 1960) localizando otros autores dicho modo normal en números de onda superiores ( $857 \text{ cm}^{-1}$  para Donohue *et al.*, 1971 y  $859 \text{ cm}^{-1}$  para Sterzel y Chorinsky, 1968). En la recopilación efectuada por Griffith (1970), se sitúa a  $859 \text{ cm}^{-1}$  el modo  $\nu_2(A_2^-)$  para ambas especies minerales.

El pequeño pico situado a ca.  $847 \text{ cm}^{-1}$ , en ocasiones denominado *satélite* del modo  $\nu_2$ , es observable tanto en carbonatos tipo calcita como tipo aragonito. Su asignación ha dado lugar a una abundante literatura (ver White (1974) para una extensa y detallada discusión al respecto) si bien actualmente la interpretación de la pequeña banda como procedente del anión isotópico  $^{13}\text{CO}_3^-$  según propusieron por vez primera Sterzel y Chorinsky (1968) está generalmente aceptada (Böttcher&Reutel, 1996). El más reciente trabajo publicado sobre espectroscopía vibracional del aragonito (Frech&Wang, 1980)

asigna a esta banda la misma representación irreducible que al modo principal a  $853 \text{ cm}^{-1}$ . La banda, en su conjunto, es considerablemente asimétrica hacia los números de onda más altos. Un análisis del perfil de banda y posterior ajuste (ver Figura 5 B) revela la presencia de tres componentes, cuyas características principales se ofrecen en la Tabla 3. En ella, la simetría de los modos procedentes del fundamental  $\nu_2(A_2^-)$  se ha asignado siguiendo lo propuesto por Couture (1947) según la cual la banda más intensa (a  $\sim 859 \text{ cm}^{-1}$  en los presentes resultados y a  $866 \text{ cm}^{-1}$  en los presentados por la citada autora) presenta su momento en dirección OZ, siendo por lo tanto de tipo  $B_{1u}$ . Como puede observarse en la Tabla 3, las tres bandas conservan visiblemente inalteradas su posición y restantes características a lo largo de toda la solución sólida. El que la banda general parezca estrecharse y desplazarse ligeramente hacia inferiores números de onda al incrementarse en las muestras el carácter estroncianítico (ver Figura 5 A), se debe a que el componente central va haciéndose cuantitativamente mayoritario al avanzar hacia el término estroncianita (*sint*). La Figura 6, que ofrece las

**Tabla 3.** Resultados numéricos del ajuste de la banda infrarroja de flexión fuera del plano del anión carbonato,  $\nu_2(A_2^-)$ . Entre paréntesis, desviaciones standard.

Vibración*	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	Semianchura ( $\text{cm}^{-1}$ )	Lorentz (%)
Satélite	846.7 (0.2)	6.5 (0.4)	92 (3)
$B_{1u}$	858.3 (0.4)	9.2 (0.5)	76 (7)
$B_{2u}$	865.4 (0.6)	14.2 (0.9)	81 (6)

(\*) Representaciones irreducibles según Couture (1947)

fracciones de área correspondientes a los tres componentes, revela con claridad estos hechos. La intensidad del supuesto componente  $B_{2u}$ , apreciablemente menor en la estroncianita(*sint*) que en el aragonito(*sint*), debe ser justificada. Para que un modo normal de vibración aparezca en el espectro IR es condición necesaria que las reglas de simetría lo permitan; sin embargo, dicha condición no es suficiente: además, la orientación del momento dipolar asociado debe cambiar durante la vibración, ya que si no lo hace no se registrará absorción alguna de la radiación IR. Nuestra justificación radica, precisamente, en la modulación de estos hechos por parte del catión en presencia. Como ya se ha comentado, el poder polarizante del estroncio es inferior al del calcio. Cabe pensar que la aparición del modo  $B_{2u}$ , permitida por las reglas de selección, pueda verse físicamente ensombrecida al no producir un cambio suficientemente intenso en la orientación del momento dipolar. Si esta justificación fuera cierta, la witherita ( $BaCO_3$ ) debería presentar un modo  $\nu_2(A_2)$  más estrecho y simétrico (sin hombros

hacia los números de onda más altos) que la estroncianita(*sint*). La Figura 7 demuestra que esto es, efectivamente, así: la banda en la witherita es más estrecha (semianchura =  $7.4\text{ cm}^{-1}$  frente a  $8.7\text{ cm}^{-1}$  en la estroncianita(*sint*)) y visiblemente simétrica.

c) Tensión antisimétrica,  $\nu_3(E')$

En los espectros Raman-TF (Figura 8), este modo aparece como una banda sencilla de muy baja intensidad (aproximadamente el 1%) respecto al modo  $\nu_1(A_1')$ . Su posición cambia linealmente respecto a la fracción molar de estroncio desde los  $1462\text{ cm}^{-1}$  del aragonito(*sint*) hasta los  $1446\text{ cm}^{-1}$  de la estroncianita(*sint*). Los datos de los miembros extremos de la serie, se corresponden bien con lo previamente reportado (Griffith, 1969 y 1970). Las semianchuras correspondientes siguen un patrón paralelo a lo descrito para el modo  $\nu_1(A_1')$ : en el aragonito(*sint*) es aproximadamente  $8.0\text{ cm}^{-1}$ ,

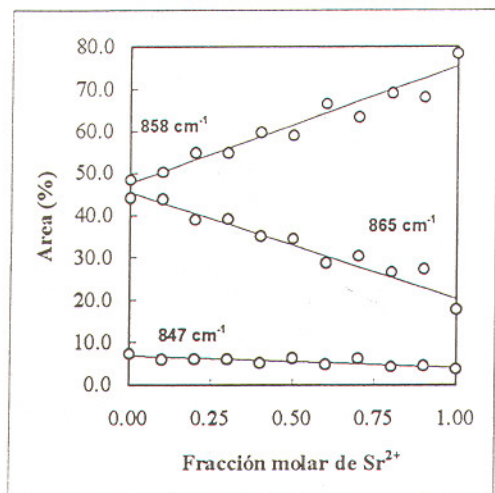


Figura 6. Fracciones de área de los componentes de la banda IR de flexión fuera del plano del anión carbonato en función de la fracción molar de estroncio en el sólido.

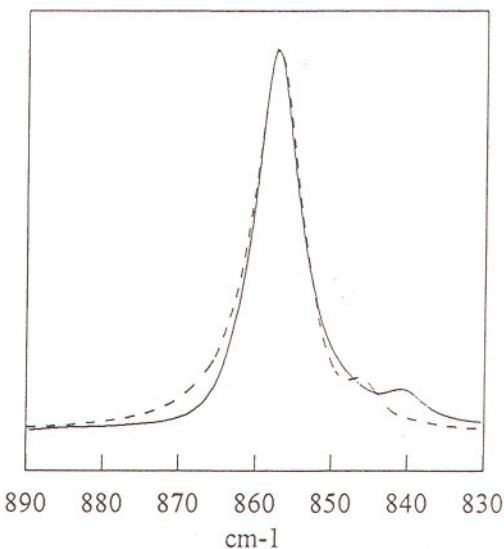
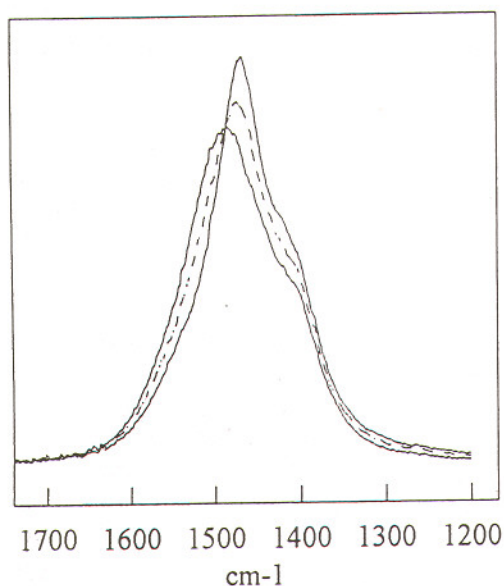
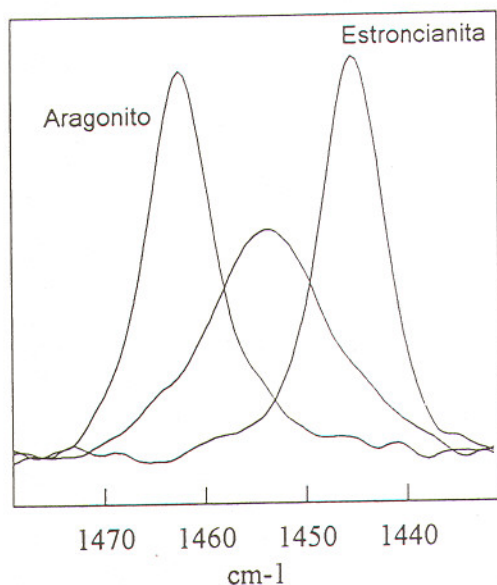


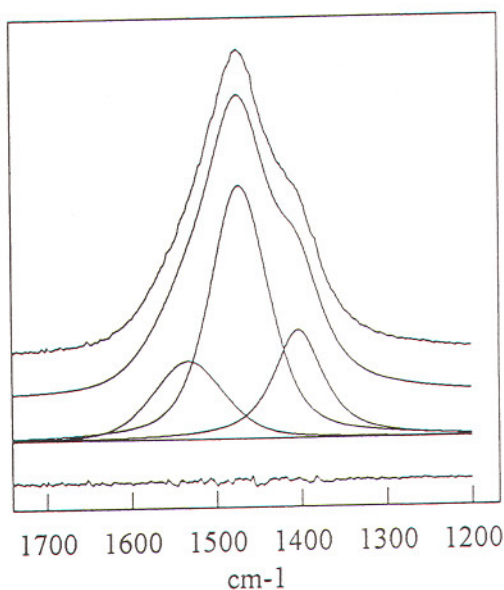
Figura 7. Banda IR correspondiente a la flexión fuera del plano del anión carbonato en la estroncianita(*sint*) (línea discontinua) y la witherita (línea continua). Para facilitar la comparación de los perfiles, la banda correspondiente a la witherita ha sido desplazada  $-8\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 8.** Banda de tensión antisimétrica del anión carbonato. *Arriba:* espectros Raman-TF. La banda central corresponde a la muestra equimolar,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CO}_3$ . *Abajo:* espectros IR. La banda más intensa corresponde a la estroñcianita (*sint*) y la representada con línea discontinua a la muestra equimolar.

siendo de unos  $13.5\text{ cm}^{-1}$  en el término intermedio y de alrededor de  $7.1\text{ cm}^{-1}$  en la estroñcianita (*sint*).

La situación en los espectros IR es algo más complicada. Según se observa en la Figura 8, al incrementarse el contenido de estroñcio el comportamiento general de la banda puede resumirse del siguiente modo: (1) desplazamiento del máximo hacia inferiores números de onda ( $\Delta\nu = -17\text{ cm}^{-1}$ ); (2) estrechamiento de la banda, cuya semianchura pasa de  $145$  a  $112\text{ cm}^{-1}$ , más pronunciado en la zona de los números de onda más altos; (3) variación en la asimetría de la banda, que va haciéndose progresivamente más evidente en los números de onda más bajos. A efectos de cuantificar esta serie de cambios, se ha realizado un análisis del perfil de la banda. La Figura 9 muestra los resultados obtenidos en la muestra equimolar. Los datos numéricos de toda la serie se ofrecen en la Tabla 4. El compo-



**Figura 9.** Modo de tensión antisimétrica del anión carbonato. Resultado del ajuste de bandas en el espectro IR de la muestra equimolar. *De arriba hacia abajo:* espectro experimental, espectro ajustado, componentes y residual.

nente cuantitativamente más importante a lo largo de toda la serie es el central, cuyo número de onda coincide con lo reportado en la literatura (White, 1974; Griffith, 1969 y 1970). Además, es éste el responsable del estrechamiento general observado. Según el análisis teórico (Tabla 1), en el aragonito pueden aparecer hasta tres bandas en este conjunto procedente de  $\nu_3(E')$ , cuyas simetrías son  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  y  $B_{3u}$ . Se ha aceptado (White, 1974; Griffith, 1970) que la banda más intensa en IR se corresponde con el modo  $B_{3u}$ , que en el aragonito aparece a  $1493 \text{ cm}^{-1}$ . Frech y Wang (1980), sin embargo, adjudican una simetría  $B_{1u}$  al modo más intenso que sitúan a  $1466 \text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, y en referencia a la estroncianita, una simetría  $B_{2u}$  se ha propuesto (Griffith, 1970) para la banda más intensa, situada a  $1470 \text{ cm}^{-1}$  (Huang & Kerr, 1960). Cálculos teóricos recientes (Pavese *et al.*, 1992) predicen la aparición de los tres modos a  $1506 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1u}$ ),  $1504 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{2u}$ ) y  $1434 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{3u}$ ) respectivamente. La interpretación que damos a los datos obtenidos por nosotros es como sigue: los dos componentes detectados a superiores números de onda ( $1569.6$  y  $1489.5 \text{ cm}^{-1}$  en el aragonito(*sint*) y  $1531.1$  y  $1469.2 \text{ cm}^{-1}$  en la estroncianita (*sint*)), son el producto de la ruptura de la degeneración del modo  $\nu_3(E')$ , correspondiendo el de superior número de onda a las simetrías  $B_{1u} + B_{2u}$  que, a

su vez, (ver Tabla 1) proceden del modo  $A'$ . El componente a  $1489.5 \text{ cm}^{-1}$  en el aragonito(*sint*) y  $1469.2 \text{ cm}^{-1}$  en la estroncianita(*sint*), tendría simetría  $B_{3u}$  y procedería del correspondiente  $A'$ . Las escisiones ( $80 \text{ cm}^{-1}$  en el aragonito(*sint*) y  $62 \text{ cm}^{-1}$  en la estroncianita(*sint*)), se corresponden cualitativamente con lo que se describirá para el modo de flexión antisimétrica  $\nu_4(E')$ . La tercera componente detectada, cuyas características de posición y semianchura son visiblemente independientes de la sustitución catiónica, es interpretada como el primer sobretono de uno de los componentes del modo  $\nu_4(E')$  que, como se verá más adelante, mantiene su posición prácticamente inalterada a lo largo de la serie. La posibilidad de que, dada su simetría  $B_{3u}$ , pudiera entrar en resonancia de Fermi con el modo de tensión descrito, justificando así su considerable intensidad y amplia semianchura, debe ser tenida en cuenta. Además, podría justificarse así la presencia dentro del conjunto  $\nu_3(E')$  de dos bandas de tipo  $B_{3u}$ , hallazgo experimental que no explica Couture (1947) en su citado trabajo.

#### c) Flexión antisimétrica, $\nu_4(E')$

La Figura 10 ofrece los espectros Raman-TF de diversas muestras en la región de interés. Tres máximos son visibles en el correspondien-

**Tabla 4.** Resultados del ajuste de la banda infrarroja de tensión antisimétrica del anión carbonato,  $\nu_3(E')$ . Posición ( $\nu$ ) y semianchura (SA), en  $\text{cm}^{-1}$ .

$Sr^{2+}$ mol %	Componente 1			Componente 2			Componente 3		
	$\nu$	SA	%	$\nu$	SA	%	$\nu$	SA	%
0	1569.6	58.2	4.3	1489.5	107.5	78.8	1410.1	80.0	16.9
10	1565.6	66.8	6.8	1487.8	104.4	75.6	1409.0	83.8	17.6
20	1563.4	69.6	7.0	1486.0	99.0	74.1	1409.4	86.2	18.9
30	1559.4	76.8	10.1	1485.2	96.4	65.8	1408.3	86.0	24.1
40	1554.9	82.3	13.6	1481.4	90.3	65.5	1408.8	80.5	20.8
50	1551.9	78.3	13.0	1481.1	86.0	60.4	1407.6	83.2	26.5
60	1548.2	84.8	15.4	1478.2	80.8	59.2	1408.0	81.0	25.4
70	1544.4	90.0	16.7	1476.7	76.0	51.0	1407.6	84.7	32.3
80	1538.7	97.0	20.5	1473.7	72.4	45.2	1407.3	87.4	34.3
90	1534.7	99.1	20.9	1472.5	69.1	46.2	1407.0	83.1	32.9
100	1531.1	98.1	18.5	1469.2	64.3	48.6	1406.6	78.3	32.8

te al aragonito (*sint*). El espectro de la estroncianita (*sint*), revela la presencia de un hombro hacia los números de onda inferiores en la banda más importante. El pequeño pico situado a ca. 710  $\text{cm}^{-1}$  es igualmente claro. Existe una considerable dispersión de datos en la literatura en lo que hace referencia a esta banda. Así, determinados autores (Huang & Kerr, 1960; Griffith, 1970) describen la presencia de un sólo pico tanto en el aragonito (a 703  $\text{cm}^{-1}$ ) como en la estroncianita (*sint*) (a 702  $\text{cm}^{-1}$ ), aunque generalmente se señala la presencia de dos componentes, al menos en el caso del aragonito: Couture (1947) los sitúa a 703 y 707  $\text{cm}^{-1}$  y Behrens *et al.* (1995) lo hacen a 701 y 705  $\text{cm}^{-1}$ . Hasta cuatro componentes (a 701, 705, 717 y 721  $\text{cm}^{-1}$ ) son observados por Frech y Wang (1980). Es preciso subrayar que la pequeña banda situada en los números de onda más altos no debe confundirse con el *satélite* comentado al discutir el modo  $\nu_2(A_2^-)$  en los espectros IR, y asignado al modo correspondiente

a la especie isotópica  $^{13}\text{CO}_3^-$ . Aquella banda no modificaba su posición por efecto de la sustitución catiónica y aparecía en números de onda inferiores a la banda principal. El componente aquí señalado pudiera corresponder a uno de los modos  $B_{2g}$  y  $B_{3g}$  previstos en el análisis teórico y permitidos por la perturbación piramidal de la simetría del anión. Según la asignación de Couture (1947), el doblete intenso corresponde a los modos  $B_{1g}$  (701.3  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $A_{1g}$  (705.7  $\text{cm}^{-1}$ ) procedentes de la ruptura de la degeneración del modo original. Esta ruptura es menos evidente en las muestras centrales de la serie y en la estroncianita (*sint*). De nuevo observamos el efecto ya comentado al discutir la banda  $\nu_2(A_2^-)$  de los espectros IR: el catión en presencia es capaz de modular las previsiones del análisis teórico a través de su influencia sobre la intensidad de los diferentes modos. En el espectro Raman de la witherita ( $\text{BaCO}_3$ ), este componente aparece (Scheetz & White, 1977) como un pico único y simétrico a 690  $\text{cm}^{-1}$  acompañado del pico pequeño a 700  $\text{cm}^{-1}$ .

Los resultados obtenidos tras realizar el ajuste de las bandas se ofrecen en la Tabla 5. Algunos aspectos de la misma son dignos de comentario. El desplazamiento hacia inferiores números de onda al aumentar el contenido de estroncio es muy parecido en los tres componentes, siendo ligeramente mayor en el situado a superiores números de onda. Los desplazamientos, sin embargo, no varían linealmente respecto al contenido de estroncio, como se ha señalado para otros modos normales de vibración. Partiendo del aragonito (*sint*), una buena parte del desplazamiento (entre el 66% en el componente 3 y el 77% en el componente 1) ya se ha producido en la muestra equimolar (Figura 11 A). En los tres casos, se producen fuertes incrementos en las semianchuras de todos los componentes, que alcanzan su máxima expresión en las muestras centrales de la serie. Al igual que se dijo para la banda  $\nu_1(A_1')$ , estos ensanchamientos deben ser interpretados como fruto del desorden que induce la presencia del segundo catión.

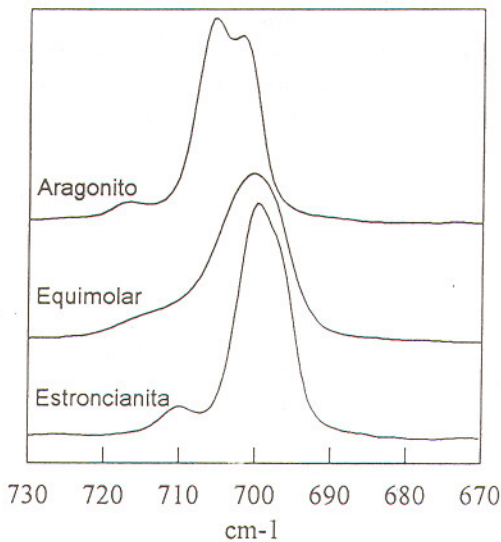


Figura 10. Bandas Raman-TF correspondientes al modo de flexión antisimétrica del anión carbonato.

**Tabla 5.** Resultados del ajuste de la banda Raman de flexión antisimétrica del anión carbonato,  $\nu_4(E)$ . Posición ( $\nu$ ) y semianchura (SA), en  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{Sr}^{2+}$ mol %	Componente 1			Componente 2			Componente 3		
	$\nu$	SA	%	$\nu$	SA	%	$\nu$	SA	%
0	701.3	4.3	36.0	705.7	5.4	60.3	716.5	6.0	3.7
10	700.6	4.7	28.8	704.9	6.4	62.9	716.0	7.0	8.3
20	699.7	5.1	24.2	704.1	7.3	64.6	715.2	8.7	11.2
30	699.0	5.4	21.9	703.4	8.1	65.5	714.0	10.2	12.6
40	698.1	5.7	21.3	702.3	8.6	65.8	713.3	11.2	12.9
50	697.7	6.0	22.1	701.7	8.8	65.5	712.2	11.3	12.4
60	697.7	6.3	23.9	701.9	8.7	64.8	712.3	10.4	11.2
70	697.5	6.5	26.3	701.4	8.4	63.9	711.7	8.9	9.9
80	697.4	6.3	28.8	701.2	7.7	62.7	711.6	7.1	8.5
90	697.3	5.8	31.0	700.9	6.7	61.5	710.6	5.7	7.5
100	696.6	4.4	32.5	700.3	5.3	60.3	710.0	5.7	7.1

La Figura 12 muestra la región del modo de flexión antisimétrica en los espectros IR de diferentes muestras. La ruptura de la degeneración es evidente en el aragonito(*sint*) y la estroncianita(*sint*), si bien no aparece ninguna pequeña banda accesoria similar a la observada en los espectros Raman. Ello puede deberse a que, como ya comunicó Nyswander (1909) a principios de siglo, las tres bandas de absorción que posteriormente justificó el análisis teórico, de simetrías  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  y  $B_{3u}$  se ven reducidas aparentemente a sólo dos ya que las primeras coinciden en su frecuencia de absorción ( $712 \text{ cm}^{-1}$ ), apareciendo la tercera a  $706 \text{ cm}^{-1}$ . En los espectros aquí presentados, las bandas correspondientes al aragonito (*sint*) aparecen a  $713.6$  y  $700.7 \text{ cm}^{-1}$ , observándose las de la estroncianita (*sint*) a  $705.8$  y  $698.8 \text{ cm}^{-1}$ . Así, al igual que se comentó más arriba en relación al modo  $\nu_3(E)$ , la escisión producida por la ruptura de la degeneración es más importante en el aragonito(*sint*) que en la estroncianita(*sint*). Asumiendo que la componente a inferior número de onda sea de tipo  $B_{3u}$ , conforme se acepta generalmente (Couture, 1947; Pavese *et al.*, 1992), su primer sobretono podría aparecer, como ya quedó apuntado más arriba, a aproximadamente  $1400 \text{ cm}^{-1}$  a lo largo de toda la serie, ya que el modo fundamental del que procede no cambia prácti-

camente su posición. El componente situado a mayor número de onda evoluciona de forma similar a lo ya comentado para los correspondientes espectros Raman-TF (Figura 11 B). Al igual que se observaba en dichos espectros, se produce aquí un ensanchamiento de ambos componentes, cuyas semianchuras pasan de  $3.3$  y  $3.5 \text{ cm}^{-1}$  en el aragonito(*sint*) a  $7.8$  y  $11.8 \text{ cm}^{-1}$  en la muestra equimolar, estrechándose de nuevo hasta  $5.4$  y  $4.9 \text{ cm}^{-1}$  en la estroncianita(*sint*). La Figura 12 incluye este modo en la witherita ( $\text{BaCO}_3$ ) donde, a pesar de su estructura aragonítica (grupo *Pmcn*), la degeneración se mantiene. Se constata de nuevo la influencia del catión, probablemente a través de su poder polarizante.

#### Modos externos

La Figura 13 ofrece los espectros Raman-TF del aragonito y la estroncianita sintéticos en la zona de bajas frecuencias. En ambos casos pueden apreciarse los distintos componentes que revela el ajuste de las bandas, cuya enumeración y características se muestran en la Tabla 6. La coincidencia con los datos publicados para el aragonito (Couture, 1947; Frech & Wang, 1980) es muy buena, sobre todo teniendo en

cuenta que, en el caso presente, los datos proceden de muestras policristalinas y los trabajos citados se realizaron sobre monocristales orientados. Referente a la estroncianita no se había publicado, hasta donde hemos podido saber, ninguna tabulación tan extensa de los modos

externos. La coincidencia con los escasos datos disponibles (White, 1974; Herman *et al.*, 1987), obtenidos en las dos referencias citadas sobre muestras policristalinas, es notable.

Los modos externos pueden separarse convenientemente en dos grandes tipos: movimientos de los centros de gravedad de los iones (considerando al anión como un conjunto rígido) y libraciones (rotaciones restringidas) del anión. Según el análisis realizado por Couture (1947), y seguido en lo esencial por Frech y Wang (1980), los modos más intensos en Raman corresponden a las libraciones, realizadas respectivamente sobre los ejes OY y OX contenidos en el plano del anión. La banda más intensa ( $153.3 \text{ cm}^{-1}$  en el aragonito(*sint*) y  $147.8 \text{ cm}^{-1}$  en la estroncianita(*sint*)) se corresponde con la libración alrededor de OY. La escasa influencia del catión sobre la posición de la banda, puede deberse al hecho de que tres de los seis cationes primeros vecinos no se afectan prácticamente en sus posiciones relativas respecto al anión cuando éste efectúa la libración, ya que ésta se produce a lo largo del enlace C-O que coincide con el eje

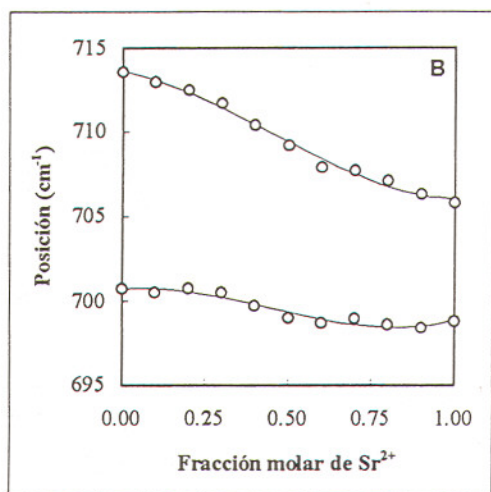
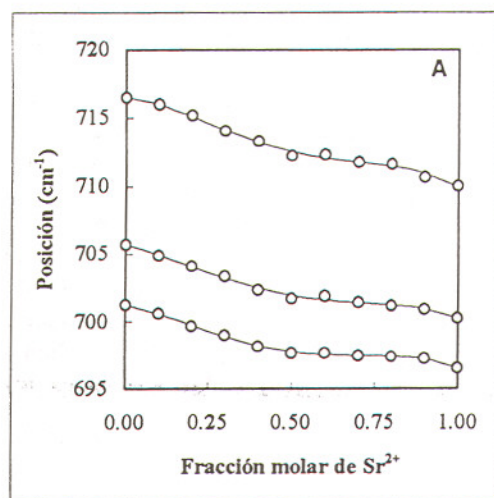


Figura 11. Número de onda de aparición de los distintos componentes del modo de flexión antisimétrica del anión carbonato. Arriba: resultados de los espectros Raman-TF. Abajo: resultados de los espectros IR.

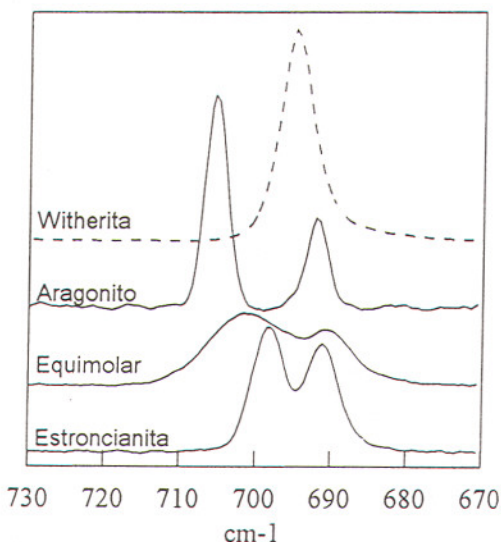


Figura 12. Bandas IR correspondientes al modo de flexión antisimétrica del anión carbonato.

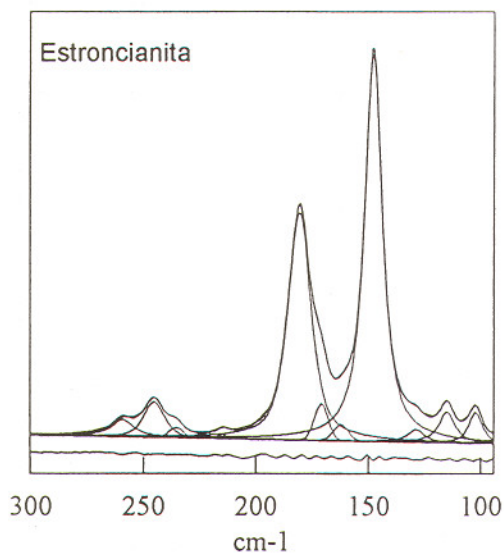
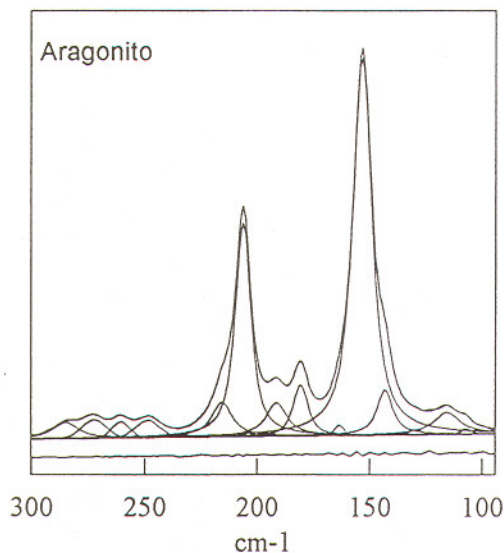


Figura 13. Resultado del ajuste de bandas en la región del espectro Raman-TF correspondiente a los modos externos. El residual se muestra debajo de los espectros y las componentes ajustadas.

OY. Ello explica también por qué aparece a inferior número de onda que la libración según OX, que afecta en sus posiciones relativas a los seis cationes que rodean al anión. La mayor sensibilidad de este modo al tipo de catión ( $\text{CaCO}_3$ :  $206.4 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{SrCO}_3$ :  $180.6 \text{ cm}^{-1}$ ) obedece a la razón expuesta más arriba.

Las posiciones de las bandas procedentes del otro tipo de movimientos externos (movimientos de los centros de gravedad) presentan una extraordinaria colinealidad entre ambos carbonatos sintéticos, conforme se aprecia en la Figura 14. De los componentes con intensidades superiores al 1%, sólo dos de los presentes en el aragonito(*sint*), situados a  $215.6$  y  $248.5 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, parecen no tener su correlato en la estroncianita(*sint*). Es de resaltar la no linealidad de los dos componentes asignables a las libraciones del anion carbonato. Para los ocho componentes colineales, la relación  $\frac{V_{\text{aragonito}}}{V_{\text{estroncianita}}} = 1.115 \pm 0.010$  nos permite

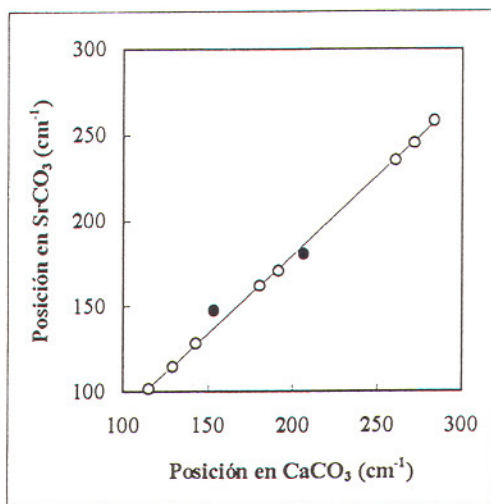


Figura 14. Posiciones de las bandas Raman-TF correspondientes a los movimientos de los centros de gravedad de los iones (o) y a las libraciones del anion (•) en muestras de aragonito(*sint*) y estroncianita(*sint*).

**Tabla 6.** Algunas características de los modos externos activos en Raman. Posición y semianchura (SA), en  $\text{cm}^{-1}$ .

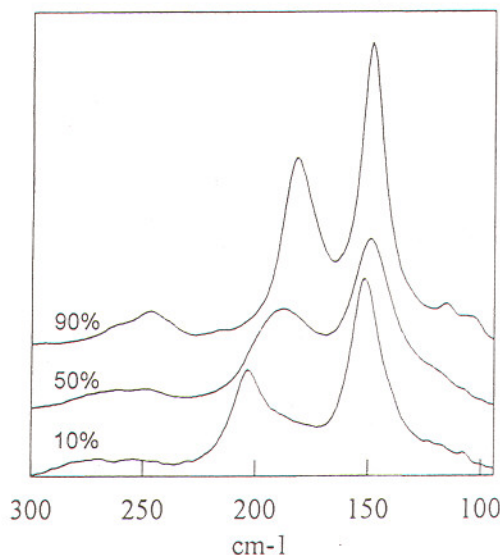
<i>Aragonito (sint)</i>				<i>Estroncianita (sint)</i>					
	<i>Posición</i>		<i>SA</i>	<i>Int.</i>		<i>Posición</i>		<i>SA</i>	<i>Int.</i>
Couture (1947)	Frech & Wang (1970)	Este trabajo			White (1974)	Herman et al. (1987)	Este trabajo		
		106.8	5.8	< 1	105		102.0	7.0	5
113	112	115.4	14.5	8	119		114.8	8.2	7
	123	129.3	8.0	1	132		128.6	8.9	3
146	142	143.1	8.2	10	150	148	147.8	9.3	100
154.7	152	153.3	10.0	100			162.1	7.7	2.5
	161	163.5	4.8	1			170.8	7.0	5
183	180	180.6	8.0	10	183	183	180.6	12.0	70
193	190	191.3	11.2	10	220		214.6	3.8	< 1
208.5	206	206.4	8.3	47			235.3	7.1	1.5
216.6	214	215.6	10.8	10	249	249	245.2	10.9	9
250	248	248.5	12.5	4			259.1	11.4	5
263		260.4	9.2	3					
276	272	272.3	12.5	5					
287	284	284.8	13.5	5					

obtener información a propósito de la fuerza de cohesión entre una capa elemental (formada por aniones carbonato) y sus vecinas inferior y superior (formadas por los cationes correspondientes). Como ha mostrado Couture (1947) es posible evaluar esta relación de fuerzas mediante la expresión:

$$\frac{f_e}{f_i} = \left( \frac{v_e}{v_i} \right)^2 \frac{m_e}{m_i} = (1.115 \pm 0.010)^2 \cdot \frac{100}{147.6} = 0.843 \pm 0.016$$

lo que significa una fuerza de cohesión entre las capas más importante en la estroncianita (*sint*) que en el aragonito (*sint*). Este resultado es acorde con lo obtenido mediante medidas termodinámicas macroscópicas de entalpías de disolución, que ofrecen una relación de fuerzas de  $0.911 \pm 0.011$  (Casey et al., 1996).

El efecto de la sustitución catiónica sobre los modos de red puede apreciarse en la Figura 15, que muestra esta región espectral en las muestras con el 10, 50 y 90% de estroncio. No se observa la aparición de ninguna banda nueva



**Figura 15.** Modos externos en los espectros Raman-TF de varias muestras de la serie. Los porcentajes corresponden al contenido en estroncio.

dentro del conjunto ya analizado anteriormente, lo cual es indicativo de una sustitución catiónica aleatoria. Aparte del desplazamiento de los máximos, más importante como ya se ha comentado en el situado a superiores números de onda, es evidente el ensanchamiento general de los dos componentes principales que, en la muestra equimolar, duplican las semianchuras correspondientes a los miembros extremos de la serie. Bischoff *et al.* (1985), estudiando mediante espectroscopía Raman una calcita sintética con el 15% de contenido en  $MgCO_3$ , comunican la desaparición de toda estructura de bandas en la zona de bajas frecuencias con excepción del modo a  $286\text{ cm}^{-1}$  como resultado de la sustitución catiónica. Un resultado similar es descrito por Böttcher & Reutel (1996), que sólo detectan una gran banda asimétrica cuyo máximo se aprecia a *ca.*  $285\text{ cm}^{-1}$  en el espectro Raman del  $\alpha\text{-Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  sintético (rómico). En la solución sólida aquí estudiada, la sustitución catiónica parece ser lo suficientemente conservativa como para mantener vibracionalmente poco alterada la conducta de la red, lo cual es enteramente coherente con los datos tanto experimentales como de simulación procedentes de la difracción de rayos-X de muestras policristalinas (González Martín, 1997).

## Conclusiones

Los resultados experimentales presentados sugieren cuatro conclusiones generales:

1/ Los espectros vibracionales (IR y Raman-TF) del aragonito y la estroncianita sintéticos obtenidos mediante precipitación son idénticos a los de sus correspondientes análogos naturales en lo que respecta tanto a los modos internos del anión carbonato cuanto a los modos de red (externos).

2/ La sustitución del calcio por el estroncio tiene como consecuencias vibracionales el desplazamiento de las bandas hacia números de onda más bajos y, en los términos centrales de la

serie, el ensanchamiento de todas ellas probablemente a causa del desorden posicional inducido.

3/ El inferior poder polarizante del estroncio se revela en la menor distorsión de determinados modos normales de vibración en los espectros de las fases más estroncianíticas. Dos efectos de este hecho son, según nuestra interpretación, la menor asimetría de la banda IR correspondiente a la flexión fuera del plano y la ruptura de la degeneración del modo de flexión antisimétrica, menos pronunciada en las bandas tanto IR como Raman-TF.

4/ El estudio de los modos de red indica que la cohesión interlaminar en el aragonito sintético es inferior a la correspondiente a la estroncianita sintética. Además, esta región espectral, que mantiene sus características generales a lo largo de todo el rango composicional, es el reflejo de una sustitución catiónica muy conservativa.

## Referencias

- Adler, H. H. & Kerr, P. F. (1963): Infrared spectra. Symmetry and structure relations of some carbonate minerals. *Am. Mineral.*, **48**, 839-853
- Behrens, G., Kuhn, L. T., Ubig, R., Heuer, A.H. (1995): Raman spectra of vateritic carbonate. *Spectroscopy Lett.*, **28**, 983-995
- Bhagavantam, S. & Venkatarayudu, T. (1939): Raman effect in relation to crystallographic structure. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **9A**, 224-258
- Bischoff, W. D., Sharma, S. K., Mackenzie, F. T. (1985): Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study. *Am. Mineral.*, **70**, 581-589
- Bischoff, J. L. (1968): Kinetics of calcite nucleation: magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis. *J. Geophys. Res.*, **73**, 3315-3322
- Böttcher, M. E., Gehlken, P.-L., Usdowski, E.

dentro del conjunto ya analizado anteriormente, lo cual es indicativo de una sustitución catiónica aleatoria. Aparte del desplazamiento de los máximos, más importante como ya se ha comentado en el situado a superiores números de onda, es evidente el ensanchamiento general de los dos componentes principales que, en la muestra equimolar, duplican las semianchuras correspondientes a los miembros extremos de la serie. Bischoff *et al.* (1985), estudiando mediante espectroscopía Raman una calcita sintética con el 15% de contenido en  $MgCO_3$ , comunican la desaparición de toda estructura de bandas en la zona de bajas frecuencias con excepción del modo a  $286\text{ cm}^{-1}$  como resultado de la sustitución catiónica. Un resultado similar es descrito por Böttcher & Reutel (1996), que sólo detectan una gran banda asimétrica cuyo máximo se aprecia a *ca.*  $285\text{ cm}^{-1}$  en el espectro Raman del  $\alpha\text{-Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  sintético (rómico). En la solución sólida aquí estudiada, la sustitución catiónica parece ser lo suficientemente conservativa como para mantener vibracionalmente poco alterada la conducta de la red, lo cual es enteramente coherente con los datos tanto experimentales como de simulación procedentes de la difracción de rayos-X de muestras policristalinas (González Martín, 1997).

## Conclusiones

Los resultados experimentales presentados sugieren cuatro conclusiones generales:

1/ Los espectros vibracionales (IR y Raman-TF) del aragonito y la estroncianita sintéticos obtenidos mediante precipitación son idénticos a los de sus correspondientes análogos naturales en lo que respecta tanto a los modos internos del anión carbonato cuanto a los modos de red (externos).

2/ La sustitución del calcio por el estroncio tiene como consecuencias vibracionales el desplazamiento de las bandas hacia números de onda más bajos y, en los términos centrales de la

serie, el ensanchamiento de todas ellas probablemente a causa del desorden posicional inducido.

3/ El inferior poder polarizante del estroncio se revela en la menor distorsión de determinados modos normales de vibración en los espectros de las fases más estroncianíticas. Dos efectos de este hecho son, según nuestra interpretación, la menor asimetría de la banda IR correspondiente a la flexión fuera del plano y la ruptura de la degeneración del modo de flexión antisimétrica, menos pronunciada en las bandas tanto IR como Raman-TF.

4/ El estudio de los modos de red indica que la cohesión interlaminar en el aragonito sintético es inferior a la correspondiente a la estroncianita sintética. Además, esta región espectral, que mantiene sus características generales a lo largo de todo el rango composicional, es el reflejo de una sustitución catiónica muy conservativa.

## Referencias

- Adler, H. H. & Kerr, P. F. (1963): Infrared spectra. Symmetry and structure relations of some carbonate minerals. *Am. Mineral.*, **48**, 839-853
- Behrens, G., Kuhn, L. T., Ubig, R., Heuer, A.H. (1995): Raman spectra of vateritic carbonate. *Spectroscopy Lett.*, **28**, 983-995
- Bhagavantam, S. & Venkatarayudu, T. (1939): Raman effect in relation to crystallographic structure. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **9A**, 224-258
- Bischoff, W. D., Sharma, S. K., Mackenzie, F. T. (1985): Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study. *Am. Mineral.*, **70**, 581-589
- Bischoff, J. L. (1968): Kinetics of calcite nucleation: magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis. *J. Geophys. Res.*, **73**, 3315-3322
- Böttcher, M. E., Gehlken, P.-L., Usdowski, E.

- (1992a): Infrared spectroscopic investigation of the calcite-rhodocrosite and parts of the calcite-magnesite mineral series. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **109**, 304-306
- \_\_\_\_\_ & Reppke, V. (1993): An infrared spectroscopic study of natural and synthetic carbonates from the quaternary system  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ - $\text{FeCO}_3$ - $\text{MnCO}_3$ . *Z. dt. geol. Ges.*, **144**, 478-484
- \_\_\_\_\_ & Gehlken, P.-L. (1995): Cationic substitution in natural siderite-magnesite ( $\text{FeCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ ) solid-solutions: A FTIR spectroscopic study. *N. Jb. Miner. Abh.*, **169**, 81-95
- \_\_\_\_\_ & Reutel, C. (1996): The Raman spectrum of  $\alpha\text{-Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ . *J. Raman Spectrosc.*, **27**, 859-861
- Brooker, M. H. & Bredig, M. A. (1973): Significance of both polarizability and polarizing power of cations in nitrate vibrational spectra. *J. Chem. Phys.*, **58**, 5319-5321
- Casey, W. H., Chai, L., Navrotsky, A., Rock, P. A. (1996): Thermochemistry of mixing strontianite [ $\text{SrCO}_3$  (s)] and aragonite [ $\text{CaCO}_3$  (s)] to form  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  (s) solid solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 933-940
- Coleyshaw, E. E., Griffith, W. P., Bowell, R. J. (1994): Fourier-transform Raman spectroscopy of minerals. *Spectrochim. Acta*, **50A**, 1909-1918
- Couture, L. (1947): Études des spectres de vibrations des monocristaux ioniques. *Ann. de Physique*, 12e ser., **2**, 5-94
- De Villiers, S., Shen, G. T., Nelson, B. K. (1994): The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite: Influence of variability in  $(\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{seawater}}$  and skeletal growth parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 197-208
- Donohue, M., Hepburn, P. H., Ross, S. D. (1971): Factors affecting the infrared spectra of planar anions with  $D_{3h}$  symmetry-V. The origin of the splitting of the out-of-plane bending mode in carbonates and nitrates. *Spectrochim. Acta*, **27A**, 1065-1072
- Evans, H. T. (1993): Ionic radii in crystals, in "Handbook of Chemistry and Physics" 74<sup>th</sup> Edition, D. R. Lide, ed. CRC Press, p. 12,8-12,9
- Frech, R. & Wang, E. C. (1980): The i.r. and Raman spectra of  $\text{CaCO}_3$  (aragonite). *Spectrochim. Acta*, **36A**, 915-919
- Gil, P., Pesquera, A., Velasco, F. (1991): X-ray diffraction, infrared and Mössbauer studies of Fe-rich carbonates. *Eur. J. Mineral.*, **4**, 521-526
- González Martín, P. (1997): Cristaloquímica de la solución sólida aragonito-estroncionita. *Tesis de Licenciatura*. Facultad de Geología. Universidad Complutense, Madrid.
- Griffith, W. P. (1969): Raman spectroscopy of minerals. *Nature*, **224**, 264-266
- \_\_\_\_\_, (1970): Raman studies on rock-forming minerals. Part II. Minerals containing  $\text{MO}_3$ ,  $\text{MO}_4$  and  $\text{MO}_6$  groups. *J. Chem. Soc. (A)*, 286-291
- Herman, R. G., Bogdan, C. E., Sommer, A. J., Simpson, D. R. (1987): Discrimination among carbonate minerals by Raman spectroscopy using the laser microprobe. *Appl. Spectrosc.*, **41**, 437-440
- Huang, C. K. & Kerr, P. F. (1960): Infrared study of the carbonate minerals. *Am. Mineral.*, **45**, 311-324
- Kinsman, D. J. J. & Holland, H. D. (1969): The coprecipitation of cations with  $\text{CaCO}_3$  - IV. The coprecipitation of  $\text{Sr}^{2+}$  with aragonite between 16° and 96°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1-17
- Lukashev, V. K. (1993): Some geochemical and environmental aspects of the Chernobyl nuclear accident. *Appl. Geochem.*, **8**, 419-436
- McMillan, P. F. & Hofmeister, A. M. (1988): Infrared and Raman spectroscopy, in "Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology", F. C. Hawthorne, ed. Reviews in Mineralogy, vol. 18. Min. Soc. of America, 99-150

- Morse, J.W. & Mackenzie, F.T. (1990): *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Elsevier.
- Nyswander, R. E. (1909): Absorption and reflection of calcite and aragonite for infrared rays. *Phys. Review*, **28**, 291-299
- Pavese, A., Catti, M., Price, G. D., Jackson, R. A. (1992): Interatomic potentials for CaCO<sub>3</sub> polymorphs (Calcite and Aragonite) fitted to elastic and vibrational data. *Phys. Chem. Minerals*, **19**, 80-87
- Plummer, L.N. & Busenberg, E. (1987): Thermodynamics of aragonite-strontianite solid solutions: Results from stoichiometric solubility at 25 and 76°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1393-1411
- Scheetz, B.E. & White, W.B. (1977): Vibrational spectra of the alkaline earth double carbonates. *Am. Mineral.*, **62**, 36-50
- Smith, S. V., Buddemeier, R. W., Redalje, R. C., Houcke, J.E. (1979): Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science*, **204**, 404-407
- Speer, J. A. (1983): Crystal Chemistry and Phase Relation of Orthorrombic Carbonates. in "Carbonates: Mineralogy and Chemistry", R. Reeder, ed. Reviews in Mineralogy, vol. 11, Min. Soc. of America, 145-189
- Sterzel, W. & Chorinsky, E. (1968): Die Wirkung schwerer Kohlenstoffisotope auf das Infrarotspektrum von Carbonaten. *Spectrochim. Acta*, **24A**, 353-360
- Weber, J.N. (1973): Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 2173-2190
- White, W. B. (1974): The carbonate minerals, in "The Infrared Spectra of Minerals", V.C. Farmer, ed. The Mineralogical Society, 227-284

Recibido: Junio 1997

Aceptado: Noviembre 1997