

# UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS

Departamento de Cristalografía y Mineralogía



## TESIS DOCTORAL

**Interacción de anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) con soluciones acuosas:  
cristalización y relevancia medioambiental**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Juan Morales Sánchez-Migallón

Directores

Lourdes Fernández Díaz  
José Manuel Astilleros García-Monge

Madrid, 2013

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**  
**Departamento de Cristalografía y Mineralogía**



**INTERACCIÓN DE ANHIDRITA (CaSO<sub>4</sub>) CON SOLUCIONES  
ACUOSAS: CRISTALIZACIÓN Y RELEVANCIA  
MEDIOAMBIENTAL**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADO POR**

**Juan Morales Sánchez-Migallón**

Bajo la dirección de los doctores:

Lourdes Fernández Díaz

José Manuel Astilleros García-Monge

**Madrid, 2012**





Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Geológicas  
Departamento de Cristalografía y Mineralogía

**Interacción de anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) con  
soluciones acuosas:  
cristalización y relevancia medioambiental**

**Juan Morales Sánchez-Migallón  
Madrid, 2012**



# *Interacción de anhidrita (CaSO<sub>4</sub>) con soluciones acuosas: cristalización y relevancia medioambiental*

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) y ha estado financiada por la beca pre-doctoral FPI BES-2008-7913, del Ministerio de Ciencia e Innovación (Ministerio de Economía y Competitividad) y del proyecto CGL2007-65523-C02-01 (MECI). También se contó con financiación adicional para desarrollar una estancia de tres meses en la Ludwig-Maximilians Universität de Munich, Alemania, durante el año 2009, una estancia de tres meses en Oviedo, España, durante 2010, una estancia de tres meses en el Karlsruher Institute für Technologie (ANKA) en Karlsruhe, Alemania, durante el año 2011 y una estancia de dos meses en Oviedo, España, en 2012.

Esta memoria es presentada por Juan Morales Sánchez-Migallón para optar al grado de Doctor en Ciencias Geológicas.

Madrid, Septiembre de de 2012

El Doctorando,

Juan Morales Sánchez-Migallón

Los Directores,

Dra. M<sup>a</sup> Lourdes Fernández Díaz

Dr. José Manuel Astilleros García-Monge



*No tengo talentos especiales, pero sí soy profundamente curioso*

(Albert Einstein)



## AGRADECIMIENTOS

Díaz, la directora de esta Tesis, por darme la oportunidad de En primer lugar quiero dar las gracias a la Dra. Lurdes Fernández trabajar junto a ella, por su paciencia, por compartir conmigo todo su conocimiento científico y por ofrecerme siempre buenos consejos. Quiero dar las gracias también al Dr. José Manuel Astilleros García-Monge, codirector de este trabajo, por su inestimable ayuda y por todo el conocimiento que me ha transmitido a lo largo de estos años. A los dos les debo, sin duda, el desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros de andanzas, especialmente a Juncal e Isma, por prestarme su ayuda siempre que los he necesitado y por el cariño que me han ofrecido en todo momento. A Eva, Darío, Helena, Rubén, Lorena, Carolina, Isabel, ..., por el apoyo que me han dado durante el tiempo que hemos vivido como compañeros. Cómo olvidar a Carlos, le agradezco además de enseñarme a trabajar con el AFM, sus ratos de café y su especial sentido del humor. También quiero dar las gracias a Mar y Mari Mar, mi familia cuando llegué a Madrid, por su alegría y su ilimitado afán de ayuda.

Quiero dar las gracias también a todos los miembros del Departamento de Cristalografía y Mineralogía, por haberme acogido tan bien y haberme ayudado siempre que lo he necesitado. Muy especialmente quiero agradecer a Conchi el cariño con que me ha tratado y la ayuda que siempre he recibido de ella.

Al Dr. Guntram Jordan, por enseñarme (pacientemente) a utilizar el HAFM y compartir conmigo toda su experiencia científica. A Nuria, Álvaro y Paola, por su ayuda en Múnich. Gracias a ellos, la llegada a esa ciudad será inolvidable.

A la gente de Oviedo, a la Dra. Amalia Jiménez, la Dra. Ángeles Fernández y el Dr. Manuel Prieto por su incansable apoyo personal y científico, por sus comentarios y correcciones, y por todos los momentos que he compartido con ellos. A mis compañeros y amigos Joana, Iker, Ana, Bea, Marco, Isabel y Carlos, que hicieron que me sintiera ovetense cuando estuve allí.

Quiero agradecer también a la Dra. Biliana Gasharova, que me acogió en Karlsruhe como un miembro más de su equipo, junto a los doctores Krassimir Garbev,

Ives Laurent Mattis y David Moss, por sus comentarios y sus charlas (we became friends). A los que han sido mis compañeros y amigos en Karlsruhe, Tobias, Petra, Barbara, Ivone y a los Margrander, por ser mi familia durante mi estancia en esa ciudad.

Gracias al personal del Centro Nacional de Microscopía Electrónica, especialmente a Eugenio, Alfonso, Ana, Julia y María, por su ayuda y dedicación. A Paco y Xabi, técnicos del CAI de Materiales Geológicos, por la ayuda que me han prestado siempre.

Por supuesto no puedo olvidar a mi familia, repartida entre Ciudad Real y Zamora, por preocuparse por mí en todo momento (especialmente en los malos) y por hacer de mí la persona que soy. Por último, quiero expresar mi agradecimiento a Carlota, por estar incondicionalmente a mi lado. Sin ella y su comprensión, esta Tesis no hubiera salido adelante.

Esta tesis ha sido realizada durante el disfrute de la beca de Formación de Personal Investigador (FPI) con referencia BES-2008-007913 asociada al proyecto del Ministerio de Ciencia e Innovación con referencia CGL2007-65523-C02-01. También ha sido financiada por los proyectos CGL2010-20134-C02-01(MICINN) y CAM 2006-91048 (CAM-UCM). Se han realizado 4 estancias breves financiadas por el Subprograma de Formación de Personal Investigador del Ministerio de Economía y Competitividad.



# Abstract



## 1.- INTRODUCTION

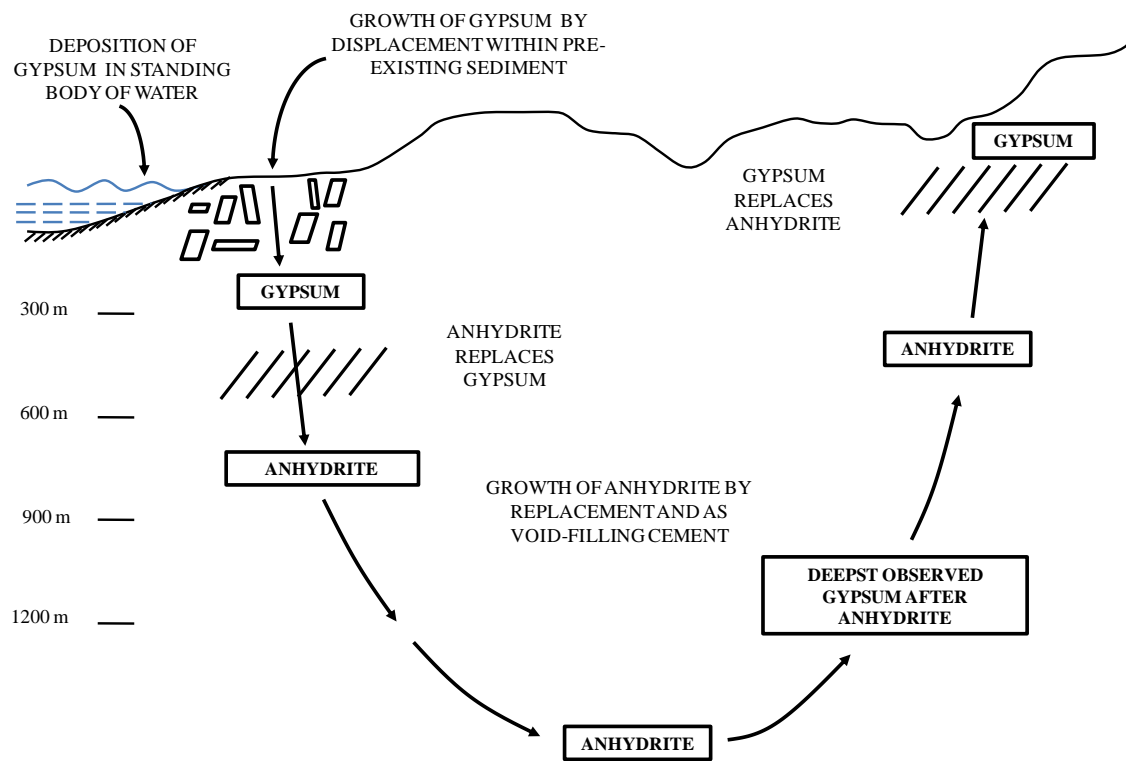
Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hemihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), and anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) are the only calcium sulfate phases that can be found in natural environments. Gypsum is the most abundant sulfate mineral and a major component of evaporites (Murray, 1964). Hemihydrate is less common and its formation is limited to very specific natural environments (Antony et al., 2003). Anhydrite, though less abundant than gypsum, is also a major component of evaporites (Warren, 2006), and it is also an important phase in modern submarine hydrothermal fields, where anhydrite dissolution/precipitation cycles influence the permeability of hydrothermal structures (Hansteen and Burke, 1990; Deer et al., 1996; Belkin et al., 1997; Kuhn et al., 2003).

The origin of sedimentary anhydrite is diverse, and evidences supporting a primary origin (Curtis et al., 1963; Kinsman, 1965; Shearman, 1966; Evans et al., 1969; Butler et al., 1982; Wood et al., 2002; Warren, 2006; Strohmenger et al., 2010) and a secondary origin after gypsum have been reported (MacDonald, 1953; Stewart, 1963; Warren, 2006). It is intriguing that gypsum is more common in recent and shallow sediments, whereas anhydrite is almost always linked to old and deep deposits. This observation suggested the generalization that a common diagenetic cycle exists in the  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system (**Figure 1**). The primary deposition of gypsum could be followed, during burial, by replacement by anhydrite and followed in turn, during uplift, by replacement by gypsum (Murray, 1964; Deer et al., 1996). On the other hand, there exist very relevant evidences of recent and sub-aerial anhydrites which cannot be related with burial processes. These anhydrites can be considered as primary and could be precipitated under conditions within the stability field of gypsum (Curtis et al., 1963; Kinsman, 1965; Shearman, 1966; Strohmenger et al., 2010).

Anhydrite has important industrial applications, especially in the building and construction industries and in the manufacturing of glasses, fertilizers, pharmaceutical, painting and paper industries and in the production of sulfuric acid and ammonium sulfate (Kennedy, 1991). Anhydrite is obtained as by-product in many industrial processes including fluorhydric acid production, sulfur dioxide removal from coal-fired power plants flue gas, oil and gas production and wastewater treatment (Stumm and

Morgan, 1970; Vetter, O., 1972; Amjad, Z., 1996, 2000; Kato, et al., 2001; Jinawath and Thitianan, 2002; Pape, et al., 2005).

CaSO<sub>4</sub> minerals often appear as components of undesirable scale in industrial processes like water and wastewater treatment, gas/oil production, etc. (Amjad, 1996), reducing heat transfer coefficient and, consequently, the thermal efficiency of technological processes. Moreover, these phases can transform between them through dissolution-precipitation and hydration-dehydration processes.



**Figure 1.** Sketch illustrating the anhydrite-gypsum diagenetic cycle. After Murray, 1964.

Indeed, such economic implications associated with the undesired formation of calcium sulfate scales forced that from the 60s to the late 80s of last century an enormous effort were devoted to investigate the stability conditions of different calcium sulfates, the factors that control the transformations between them and the mechanisms that can lead to inhibition of their formation or favor their dissolution once formed (Freyer and Voigt, 2003, and references therein).

## 1.1. STABILITY FIELD AND CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O PHASES DIAGRAM

Despite the enormous amount of information about the CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system, there are still some unsolved problems. One of the most important is to know under which conditions anhydrite can form, not only in nature but also in industrial processes. The stability of CaSO<sub>4</sub> phases in solution and the transformations that occur between them strongly depend on factors like temperature, pressure or ionic strength.

Data about the solubility of CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system were firstly reported by Van't Hoff et al. (1903) who, on the basis of thermodynamic calculations, proposed an equilibrium temperature for the gypsum-anhydrite phase transition in pure water equal to 63.5 °C. This temperature value has been controversial due to the experimental difficulty of crystallizing anhydrite in the laboratory. This situation has determined that numerous authors have proposed diverging equilibrium temperatures with a wide range of accuracies. In a revised critical discussion, Hardie (1967) stated that data provided by previous calculations showed a large uncertainty ( $\pm 22$  °C) and proposed a new equilibrium temperature at  $58 \pm 2$  °C.

It is important to note that the experimental investigation of anhydrite solubility has always involved the dissolution of anhydrite seeds, never the growth of these seeds. This is a consequence of the well-known inability of anhydrite crystals to precipitate from supersaturated aqueous solutions when the experiments are conducted at temperatures well above 60 °C but below 120°C, even in the presence of anhydrite seeds in the solution. Despite the incomplete information about the phase transition temperatures, most studies agree with the  $\sim 58$  °C reported by Hardie, as the equilibrium temperature for the gypsum-anhydrite phase transition at atmospheric pressure (Freyer and Voigt, 2003).

Another relevant issue is the origin of the recent anhydrites found in some specific areas like Trucial Coast and Sabkha deposits. Some researchers (Shearman, 1966, 1978; Nurmi and Friedman, 1977) confirmed the primary origin for anhydrite considering both textural relationships and optical characteristics of anhydrite crystals in these deposits. Specific physicochemical conditions and high concentrations of organic compounds in the growth medium have been invoked as factors responsible for this primary formation of anhydrite.

Different authors (Madgin and Swales, 1956; Bock, 1961; Marshall et al., 1964; Power et al, 1966; Blount and Dickinson, 1969; He and Morse, 1993; Freyer and Voigt, 2003; Newton and Manning, 2005; Sheikholeslami and Lau, 2012) have studied the influence of salinity on the crystallization in the system  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , concluding that high electrolyte concentration in the growth medium reduces the transition temperature gypsum-anhydrite to values as low as 18 ° C when the solution is saturated with respect to NaCl.

On the other hand, some researchers (McCartney and Alexander, 1958; Solomon and Rolfe, 1966; Öner et al., 1998; Doğan et al., 2002, 2004; Sheikholeslami and Lau, 2011) have studied the inhibitory effect of different organic molecules on the nucleation and growth of calcium sulfates. Some of these studies concluded that polyacrylic acid ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ )<sub>n</sub>, a polyelectrolyte which contains carboxylic groups, is among those showing a higher effectiveness as inhibitor of calcium sulfate precipitation (Barcelona and Atwood, 1978; 1979; Nancollas and Gill, 1979; Amjad and Hooley, 1985; He, 2002). This effect is attributed to adsorption of the organic molecules on specific growth sites on the crystal surface through the carboxylate groups, thereby hindering the crystallization process.

## **1.2. ANHYDRITE IN THE CONTEXT OF ENVIRONMENTAL REMEDIATION**

The fate of elements in the Earth crust is strongly affected by sorption processes occurring on mineral surfaces. These processes influence the mobility, preferential accumulation and geo- and bioavailability of elements (Brown et al., 1995; Traina and Laperche, 1999). The ability of specific mineral surfaces to uptake elements through the development of sorption processes can be used to control the dissemination of contaminants as well as to safely storage them (Davis y Hayes, 1987; Sposito, 1987, 1989; Hochella, 2002).

Different authors have investigated the interaction between contaminated aqueous solutions and the surface of a variety of rock-forming minerals under Earth surface conditions. Several authors have studied the sorption processes of As on gypsum surfaces. The results have revealed that gypsum surfaces uptake part of the dissolved As through the incorporation into the structure of this phase (Fernández-Martínez et al., 2006) or in the crystal lattice of mineral phases formed during the interaction

(Rodriguez-Blanco et al., 2008). Similarly, Godelitsas et al. (2003) reported on the high efficiency of carbonate mineral surfaces as  $Pb_{(aq)}$  removers. Astilleros et al. (2010) investigated the sorption of Pb by gypsum ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), concluding that this sulfate mineral has a remarkable capacity to remove  $Pb_{(aq)}$  from highly contaminated aqueous solutions and immobilize it in the solid phase anglesite ( $PbSO_4$ ). Although anglesite solubility is relatively high ( $K_{sp} = 10^{-7.79}$  at 25 °C; Parkhurst and Appelo, 1999), this phase is more stable than less soluble Pb-carbonate minerals under acidic conditions. This makes it a feasible Pb storage in natural environments where important pH changes are likely to occur.

Anhydrite ( $CaSO_4$ ) is the second most abundant sulfate mineral in surface and subsurface Earth environments (Tucker, 2001). The solubility product of anhydrite is close to that of gypsum, being slightly higher at temperatures below 58 °C and lower at higher temperatures (Freyer and Voigt, 2003). It can be expected that the interaction of Pb-bearing aqueous solutions with anhydrite surfaces will lead to Pb uptake in a similar way as the interaction with gypsum surfaces. The role played by anhydrite in controlling the fate of Pb in sediments and other sub-aerial environments, as complementary of that exerted by gypsum, had not been addressed before.

## 2.- OBJECTIVES

The main objective of the present Thesis is to study the processes occurring during the interaction between anhydrite surfaces and aqueous solutions with different compositions. This objective can be divided into two:

- The first one is to understand and to complete the information about factors which control the crystallization process in the  $CaSO_4$ - $H_2O$  system, specifically, to study those factors which control the crystallization of anhydrite under conditions within its stability field. Moreover, to prove the hypothesis proposed several authors, according to which factors such as salinity and/or the presence of organic molecules are responsible for the crystallization of anhydrite under conditions at which gypsum is the calcium sulphate stable phase.
- Related with the role of anhydrite in the environment, the second main objective of the present work is to study the processes occurring during the interaction of anhydrite surfaces and lead-bearing aqueous solutions, evaluate the ability of anhydrite mineral surfaces to uptake this contaminant and to analyze the

characteristics of the oriented growth of anglesite on the main anhydrite cleavage surfaces.

### **3.- EXPERIMENTAL PROCEDURE**

All experiments were performed using natural slightly blue anhydrite crystals from Naica, Chihuahua (Mexico). X-ray Fluorescence spectroscopic analysis of these crystals revealed that they contained less than 0.4 wt % impurities, with Sr as the main impurity.

#### **3.1. GROWTH OF ANHYDRITE UNDER THE CONDITIONS WITHIN ITS STABILITY FIELD.**

In all the experiments, the solutions were prepared by adding  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and NaCl reagent-grade compounds to high-purity deionized water (resistivity = 18.2  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ). An approximately constant ionic strength was assured by adjusting a 15 mM NaCl concentration. Calcium and sulfate concentrations were calculated by using the numerical code PHREEQC (“phreeqc” database; Parkhurst and Appelo, 1999).

##### **3.1.1. Macroscopic growth experiments in batch reactors**

The experimental setup consisted of a double-walled Pyrex glass vessel of 300 mL capacity. Thermostated water was circulated in the space between the walls, while the experiments were carried out in the inner reactor, where 200mL of solution remained at the desired temperature. Supersaturated solutions were placed in the reactor and  $0.3 \pm 0.001$  g of anhydrite seeds were added into the bulk solution. Anhydrite seed crystals were prepared by grinding anhydrite massive fragments to a desired size ( $\leq 50\mu\text{m}$ ). The experiments were performed at 80 °C and the system was mechanically agitated with a magnetic stirrer at a constant rate.

During the experiments, the chemical compositions of the solutions were monitored by withdrawing aliquots solution volumes (2mL). These were filtered through a Millipore system and analyzed by using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-AES). At the end of the experiments, the solid phases were collected, filtered and washed. Once dried, the solids were studied by XRD (Bruker D8

Advance) and observed by using a Scanning Electron Microscope (SEM, Jeol JSM 820).

### 3.1.2. Nanoscale growth experiments

Experiments on anhydrite (100) surface were conducted at the Department of Geo- and Environmental Sciences of the Ludwig- Maximilians University of Munich (Germany), on a self-constructed hydrothermal atomic force microscope (HAFM). This device allows in situ investigations of processes that occur at the solid-liquid interface at temperatures up to 170 °C and pressures up to 50 bars (Higgins et al. 1998 a-b; Jordan and Astilleros, 2006). The atomic force microscope was operated in contact mode, using constant force mode and uncoated Si cantilevers with integrated tips. Prior to the experiments, the crystals were first oriented with respect to their main crystallographic directions, which were located by observing the interference figures of different sections by means of a polarized optical microscope. Then the crystals were cleaved with a knife edge parallel to (100). The samples were placed within the HAFM fluid cell and mechanically affixed by a passivated titanium wire. The fluid cell (volume = 500  $\mu$ L) was then filled with solution, sealed, pressurized to  $\sim$ 1 bar above ambient with N<sub>2</sub> to prevent the formation of bubbles, and heated. N<sub>2</sub> had no contact with the solution in the fluid reservoirs and the HAFM cell. A continuous gravitationally controlled flow of solution at a constant rate (3-6  $\mu$ L/s) was ensured by a mass flow controller. The experiments were run at temperatures from 60 to 120 °C. The orientation of the surface was confirmed on the basis of its dissolution features.

Anhydrite growth rates can be derived from the HAFM image sequences by measuring speeds of step advancement normalized to the scan field area. These measurements were carried out for steps parallel to [001], which are the most stable ones in the anhydrite (100) surface. Kinetic information on anhydrite (100) surface growth was derived from these measurements.

## 3.2. CRYSTALLIZATION UNDER CONDITIONS WITHIN THE STABILITY FIELD OF GYPSUM.

It has been demonstrated that the gypsum-anhydrite transition temperature is shifted progressively to lower temperatures with increasing NaCl concentration (Bock,

1961). Moreover, the presence of organic molecules has been related to the inhibition of gypsum and bassanite nucleation and growth (Cody and Hull, 1980), through the adsorption of these molecules on the active sites for the crystal growth (Hamdona and Al Hadad, 2008).

Precipitation experiments were conducted using solutions supersaturated with respect to anhydrite (and gypsum) in NaCl electrolyte solutions (1 and 3 M) and in the presence of organic molecules (polyacrylic acid, concentration ranging from 5 to 100mg/L), at constant temperatures of 25 and  $40 \pm 1$  °C into a thermostated cabinet. The stock solutions were prepared by adding CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and NaCl reagent-grade compounds to high-purity deionized water. The organic impurity was added to the sulfate solution. All the experiments were performed in beakers with 50 mL, within which the mixture of solutions was placed. In those cases in which the temperature was 40 °C, the solutions were pre-heated before mixing. Once the solutions were mixed, a Teflon-coated magnetic bar was added and then, the reactor was sealed in order to prevent evaporation and concentration changes. The stirring rate was adjusted to 300 rpm. In addition, a set of blank experiments, i.e. without NaCl or polyacrylic acid being added to the solution was conducted. All the experiments were done triplicate.

In order to monitor the crystallization process, after specific reaction periods, ranging from 5 minutes up to 30 days, the experiment was stopped and the solids were separated by filtration, washed several times with Milli-Q water and ethanol, and finally, air dried. Then, the solid material was analyzed by using XRD techniques (Bruker D8 Advance) and imaged by SEM (Jeol JSM 6335).

### **3.3. INTERACTION BETWEEN ANHYDRITE SURFACES AND PB-BEARING AQUEOUS SOLUTIONS**

Interaction experiments were conducted by reacting single-phase natural anhydrite with Pb-bearing aqueous solutions. Massive anhydrite fragments were crushed using a mechanic agate mortar and sieved to the selected size range (1-1.6 mm). Fragments containing visible impurities were removed. The remaining grains were ultrasonically cleaned in an ethanol bath. The Pb-aqueous solutions used in the experiments were prepared adding reagent-grade Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Fluka) to high-purity

deionized water. The initial Pb concentration ranged from 10, to 1000 mg/L. In all cases,  $2.00 \pm 0.005$  g of mineral grains with diameters in the range 1 to 1.6 mm were added to polypropylene vessels containing 100 mL of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  aqueous solution. The reactors were sealed with a cover. The system was kept at room temperature ( $25 \pm 0.5$  °C) and continuously stirred (300 rpm). Each run was carried out triplicate.

Independent experimental runs were conducted and terminated after increasing reaction times, ranging from 1 min to 5 weeks. The solid and liquid phases were sampled to follow the physicochemical evolution of the system. Sampled solutions were filtered through a  $0.45 \mu\text{m}$  Millipore filter and analyzed using ICP-AES. Chemical data obtained in this way were used to calculate activities of metal ions and saturation indices for representative solid phases using the geochemical code PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999). Sampled anhydrite fragments were washed with Milli-Q water to remove excess salts, subsequently rinsed with ethanol and dried at room temperature. The surface of the anhydrite crystals was imaged by means of a SEM (Jeol JSM 6400 and Jeol JSM 6335). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses (Oxford Instruments) were carried out on selected areas of the surface of the anhydrite samples. Powder X-ray diffraction analysis (PANalytical X'Pert MPD) allowed us to identify the solid

In order to complete the characterization of the possible Pb-sorption processes occurring on anhydrite crystals, freshly cleaved surfaces, (100), (010) and (001), of anhydrite were put in contact with 5 mL of solutions with a  $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0$  of 10 and 1000 mg/L. The interaction lasted one week and 2 hours, respectively. The surface areas of the samples used were  $\sim 20 \text{ mm}^2$ . At the end of the interaction, these samples were imaged using SEM. In order to obtain the spatial distribution of Pb on the anhydrite surfaces as well as the composition of the precipitates, further analyses were done by using micro X-ray fluorescence spectroscopy ( $\mu$ -XRF) in combination with X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectroscopy at the X-ray beamline of the Synchrotron Radiation Laboratory for Environmental Studies (SUL-X) at the synchrotron radiation source ANKA of the Karlsruhe Institute of Technology (ANKA Instrumentation Book, 2011). Data processing of the XANES spectra were done by the Athena software (Ravel and Newville, 2005).

## 4.- RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1. GROWTH OF ANHYDRITE UNDER THE CONDITIONS WITHIN ITS STABILITY FIELD.

#### 4.1.1. Macroscopic growth experiments in batch reactors

Chemical analyses show a rapid decrease of both Ca and SO<sub>4</sub> concentration in the solution during the first minutes of the interaction between anhydrite seeds and supersaturated solutions. As can be observed in the *Figure 2a*, after a 30 minutes delay from the beginning of the experiment the concentrations of Ca and SO<sub>4</sub> reached an asymptotic value, which was constant till the end of the experiments (~480 minutes). In principle, the drop of the concentration in the solution should be related to the incorporation of the ions into a solid phase structure.

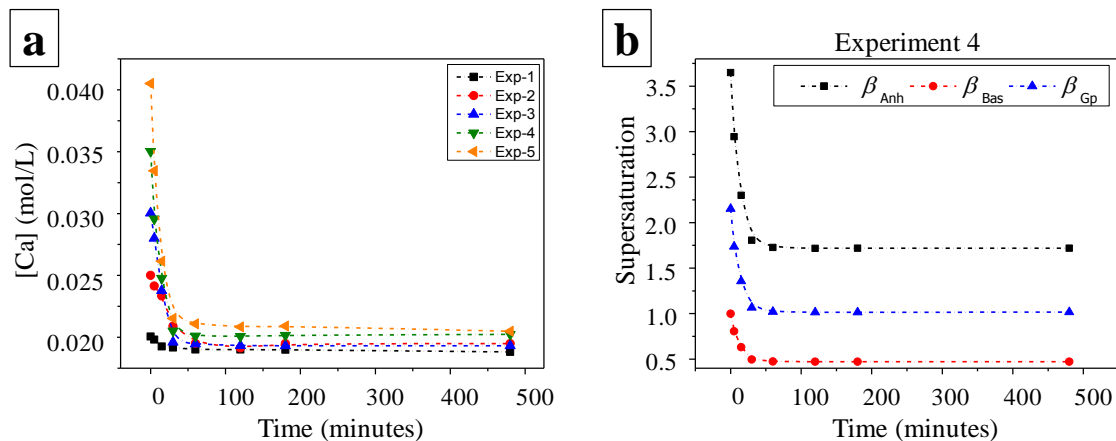
The information on the solution chemistry was used to calculate activities and supersaturation for representative solid phases using the geochemical code PHREEQC. Aqueous solution supersaturation for anhydrite is defined by:  $\beta_{Anh} = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) / K_{Anh}$ . The solution is supersaturated with respect to anhydrite when  $\beta_{Anh} > 1$ , undersaturated when  $\beta_{Anh} < 1$  and in equilibrium with this phase when  $\beta_{Anh} = 1$ .

*Figure 2 b* shows an example of the evolution of the supersaturation with respect to anhydrite, gypsum and bassanite, in one of the five experiments. As can be observed, the value of supersaturation with respect to anhydrite is higher than 1 during the whole experiment. The value of supersaturation with respect to gypsum is higher than 1 during the first minutes of the interaction, but it progressively decreases with time to eventually reach saturation or even a slight undersaturation with respect to this phase. On the other hand, the solution is undersaturated with respect to bassanite during the whole interaction process in all the cases.

XRD analyses reveal that gypsum is present in all the experiments together with anhydrite. SEM imaging of precipitates also confirms the formation of gypsum crystals (*Fig. 3*).

Although there are clear evidences in nature of hydration-dehydration processes between CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O phases, the specific conditions in which that transformations occur, are not well understood (Freyer y Voigt, 2003; Stewart, 1953; Murray et al,

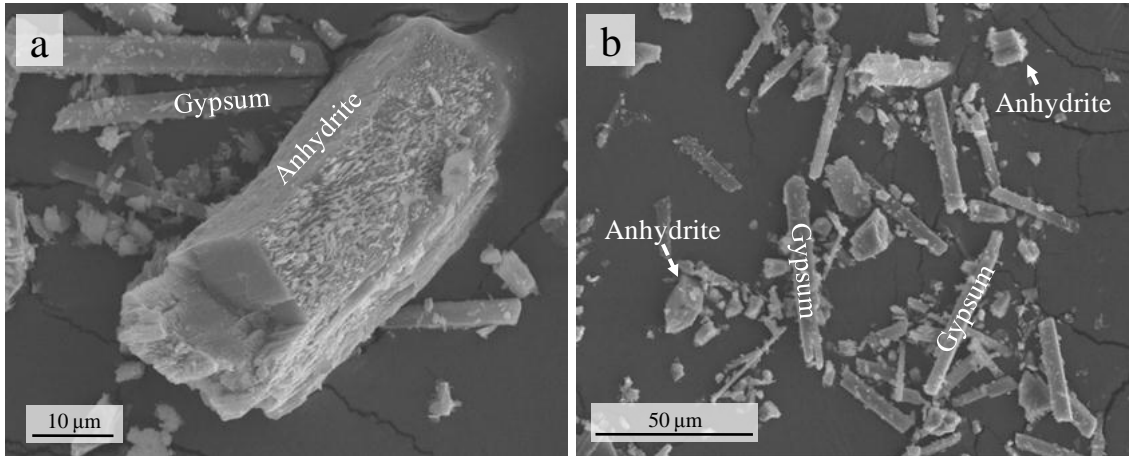
1967). However, all attempts to synthesize primary anhydrite at ambient pressure and from supersaturated aqueous solutions with respect to this phase have failed (Cruft y Chao, 1980; Cody, 1976).



**Figure 2.** **a)** Evolution of the concentration of Ca with respect to time in solution in all the experiments, and **b)** the evolution of supersaturation with respect to anhydrite ( $\beta_{Anh}$ ), gypsum ( $\beta_{Gp}$ ) and bassanite ( $\beta_{Bas}$ ).

Anhydrite crystals obtained by Austin et al., (1975) from aqueous solutions at temperatures well above 125 °C, had always bassanite as a precursor, which transformed into anhydrite with aging. It is worth to note here that in all the experiments of the present work, the handling of the samples was done with care and very quickly, just to prevent any possible gypsum precipitation in the lapse of time between the filtering and drying processes. Moreover the amount of gypsum obtained (~50%) and the Ca and  $SO_4$  concentrations (~20mM) at the end of the experiments point to a direct precipitation of gypsum during the experiment and not in the subsequent handling of both solution and solids.

This interpretation is supported by the results of several authors like Hardie (1967) or Kagawa et al., (1981), who observed the formation of gypsum crystals in experiments similar to those described here, that is, using anhydrite seeds and at temperatures within the stability field of anhydrite. The possible reasons for this behavior will be discussed in the next section.



**Figure 3.** Solid phases acquired in experiments 1 (a) and 3 (b). Gypsum crystals appear, with typical morphology, together with anhydrite seeds.

#### 4.1.2. Nanoscale growth experiments

Growth experiments were carried out by using a HAFM on anhydrite (100) surface to study the molecular mechanisms that control the growth of this surface under conditions within the stability field of this  $\text{CaSO}_4$  phase. Understanding the nanoscale characteristics of anhydrite growth will help to draw general conclusions regarding crystallization in the  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system.

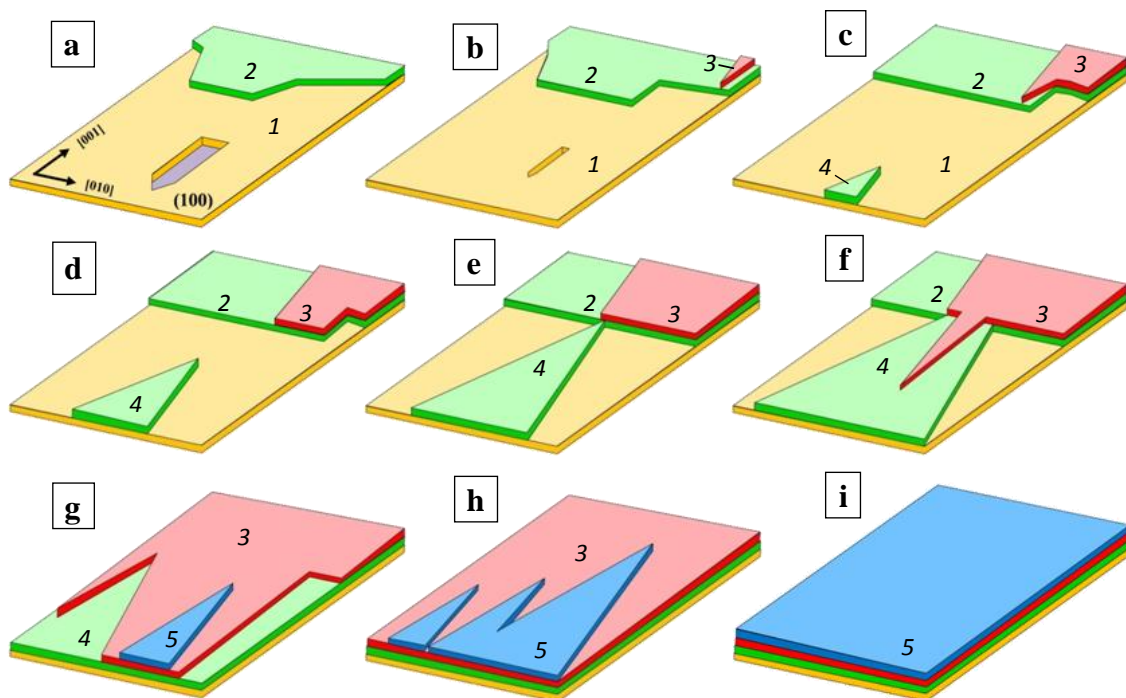
The anhydrite (100) surface consists of monomolecular steps ( $3.5 \text{ \AA}$  in height) separated by atomically flat terraces. In contact with supersaturated solutions, growth was observed to occur on (100) surface by lateral spreading of monomolecular layers that originated at the cleavage steps. The advancement of these monomolecular layers is highly anisotropic. Anhydrite growth occurs by a layer-by-layer mechanism, controlled by step advancement along  $[010]$  and  $\langle 001 \rangle$ . Steps parallel to  $[001]$  directions remain straight during their lateral spreading and move at moderate rates. Steps parallel to  $[010]$  are highly unstable and behave differently in the alternating monolayers. While in one monolayer  $[010]$  steps moving along  $[001]$  advance at high speed, becoming strongly jagged and disappearing into dendrite-like fronts soon after growth starts,  $[010]$  steps moving along  $[001]$  remain straight and show negligible advancement. The situation is reversed in the subsequent monolayer, where  $[010]$  steps advance rapidly along  $[001]$  and remain virtually static along  $[001]$ . The fast-moving dendrite-like fronts advance at rates of  $20 \pm 3.2 \text{ nm/s}$  at  $T \approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $\beta_{\text{Anh}} \approx 1.83$ . Under higher  $T$  and  $\beta_{\text{Anh}}$ , the very fast advancement of these steps makes it impossible to measure their spreading rates. Finally, straight steps initially parallel to  $[011]$  rapidly become curved, changing their

orientation as soon as growth starts. This change in orientation is less evident when growth occurs at higher temperatures and supersaturations.

The anisotropic behavior of growth on (100) anhydrite surface is schematized on **Figure 5**. In **Figure 5 b**, a fast-moving dendrite-like front (red color and denoted as 3) advances along the  $[00\bar{1}]$  direction to reach the slow-moving  $[010]$  step of the monolayer underneath (green and denoted as 2) in **Figure 3 c-d**. At this point a bilayer  $[010]$  step forms (**Figure 3 d-f**).

This bilayer step remains virtually static until a fast-moving monolayer front (denoted as 4) advancing in the  $[001]$  direction reaches it and coalesces with 2 (**Figure 3 e**), providing a surface on which monolayer 3 can spread. At this point, monolayer 3 resumes its growth, fast-moving along  $[00\bar{1}]$  on monolayer 4 (**Figure 3 f**). Finally, a subsequent monolayer (blue and denoted as 5) spread on monolayer 3, moving fast in the opposite  $[001]$  direction and defining a dendrite-like growth front.

The growth fronts moving fast along  $[001]$  and  $[00\bar{1}]$  in successive monolayers are characterized by dendrite-like fronts pointing towards the fast moving direction. The dendrites were bounded by steps that defined an angle. The orientation of the bounding steps and therefore the sharpness of the dendrite tips varied as a function of both temperature and supersaturation.



**Figure 5.** Sketch illustrating the anisotropic growth on anhydrite (100) surface.

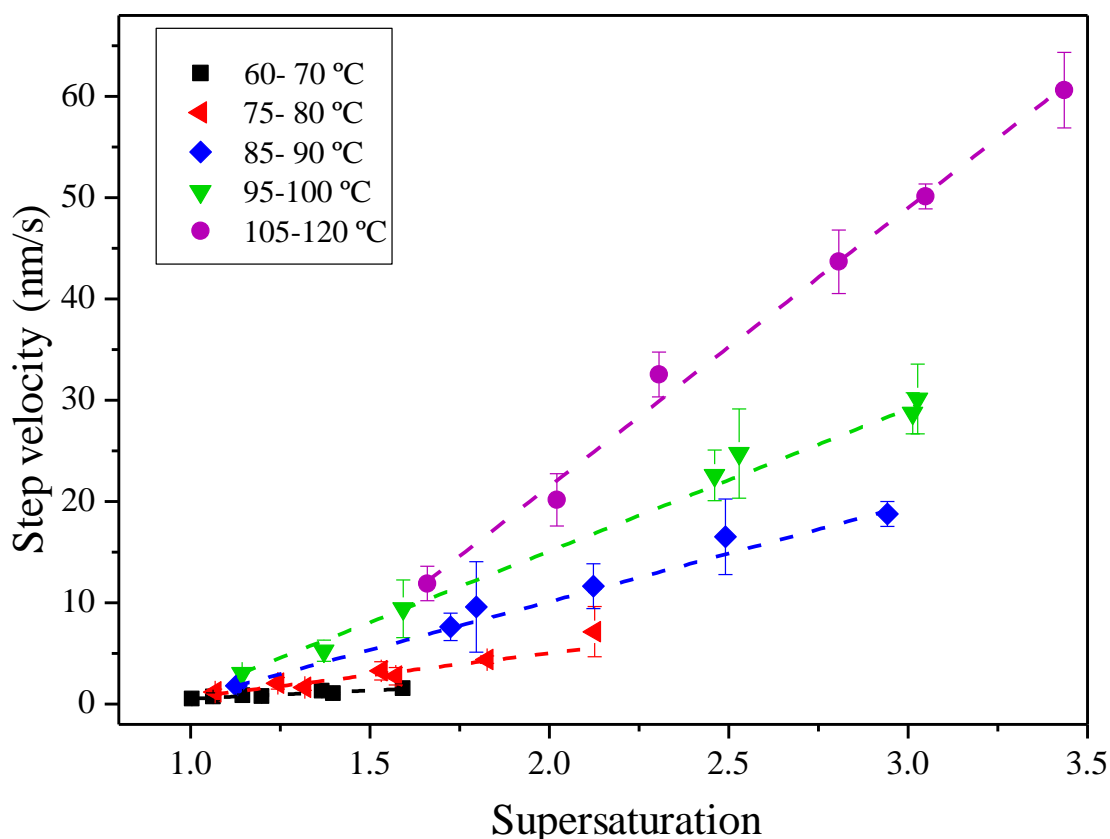
When growth occurred at low temperatures and/or low supersaturation conditions, the dendrites showed sharp tips defining low angles. Increasing temperatures and/or supersaturations caused the step angles to evolve toward less acute. The general characteristics of monolayers spread are similar to those reported for the anhydrite (100) dissolution and growth at 25°C (Shindo et al., 1992, 1996, 1999, 2010; Pina, 2009), which evidence that the strong structural control of both anhydrite (100) dissolution and growth at room temperature extends into higher temperature conditions. The large difference in spread speeds can be related to the stability of calcium sulfate chains in anhydrite structure. Calcium sulfate chains parallel to [001] are straight and strongly bonded, and consequently contain a low density of kink sites (Shindo and Nozoye, 1992; Shindo et al., 1992, 1996, 2010). These characteristics explain the stability of [001] steps and their slow movement along  $\langle 010 \rangle$ . Moreover, the advancement of these steps occurs at the same speed along [010] and  $[0\bar{1}0]$ , in agreement with the mirror plane parallel to (001) that runs parallel to these calcium sulfate chains. On the other hand, the development of fast-moving growth fronts along  $\langle 010 \rangle$  is consistent with the fact that calcium sulfate chains parallel to [010] in anhydrite structure are very rough. These characteristics are also reflected in the strong growth anisotropy affecting the step velocity in one monolayer depending if the movement occurs along [001] or  $[00\bar{1}]$ . This anisotropic behavior was related to the strong polarity of calcium sulfate chains along  $\langle 001 \rangle$  by Shindo and Nozoye (1992) and Shido et al. (1992, 1999), for anhydrite dissolution. The direct consequence of this feature is that, in anhydrite structure, half unit cell monolayers contain two different types of  $\langle 010 \rangle$  steps. However, the existence of a  $2_1$  axis along [100] relates [010] steps advancing in one direction (either [001] or  $[00\bar{1}]$ ) in one monolayer to [010] steps advancing to the opposite direction.

Formation of two-dimensional nuclei is not an effective growth mechanism operating on the anhydrite (100) surface because it only occurs at temperatures above 80 °C and  $\beta_{Anh} > 2$  and even under these conditions the nucleation density is too low (1 nucleus/ $\mu\text{m}^2$ ). Screw dislocations are the most relevant source of new steps. However, the development of spiral growth on anhydrite (100) is strongly affected by the fact that this surface contains highly anisotropic directions. The overall efficiency of spiral growth in anhydrite (100) surface is controlled by the arrival of fast-moving half unit cell growth fronts that connected with the lower slow-moving monolayer in the bilayer steps, providing a surface for the upper monolayer to resume its fast movement. In our

experiments, growth fronts may have originated either from cleavage steps or from the interference of spirals with other approaching steps, which may provide a means for spiral growth to remain an active growth mechanism. To be effective, the spiral growth mechanism on the anhydrite (100) surface, it requires a high screw dislocation density, so that interference between dislocations is guaranteed.

The rapid advancement of growth fronts alternately along  $[001]$  and  $[00\bar{1}]$  frequently occurs faster than the scan rate in the HAFM. This makes it virtually impossible to obtain complete data sets of step-spread rates along  $\langle 001 \rangle$ . For this reason, we focused step advancement rate measurements on  $[001]$  steps. These steps have the lowest edge free energy according to the calculations of Aquilano et al. (1992), which supports that they are the rate-determining steps on the (100) surface.

In *Figure 6*, step advancement rates grouped in five temperature ranges are plotted as a function of supersaturation. It is apparent that the kinetics of growth on anhydrite (100) surfaces is highly dependent on both temperature and supersaturation.



**Figure 6.** Measures of the step advancement rates along  $[010]$  grouped in five temperature ranges as a function of supersaturation.

The data are well described by linear correlations, showing the existence of a linear relationship between step advancement rate and supersaturation. From these data, the activation energy for the growth of anhydrite (100) surfaces was calculated to be  $73 \pm 5$  kJ/mol.

The differences between this value of activation energy for growth of anhydrite and the values found in the literature for gypsum are too small to support the assumption that slow kinetics of dehydration of aqueous calcium is the factor responsible for the inhibition of anhydrite crystallization at temperatures within the stability field of anhydrite.

Under similar temperature and supersaturation conditions, the kinetics of anhydrite is much slower than that of gypsum. So, together with the peculiar crystal growth characteristics of anhydrite can explain the ubiquitous metastable formation of gypsum crystals within the anhydrite stability field, as described in section 4.1.1 of the present work.

## **4.2. CRYSTALLIZATION UNDER CONDITIONS WITHIN THE STABILITY FIELD OF GYPSUM.**

### **4.2.1. Effect of additives on the crystal growth**

Aiming to study the factors affecting crystallization on the  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system, such as salinity or the presence of organic molecules in the growth medium, under conditions within the stability field of gypsum, direct precipitation experiments were carried out under salinity conditions ranging from 1 to 3 M and polyacrylic acid concentration ranging from 5 to 100 mg/L. To explore the evolution of the precipitates with time, the experiments were aged periods that ranged from 5 minutes to 1 month.

In all the cases, after a few seconds since the beginning of the experiment the aqueous solution became cloudy and whitish, indicating that precipitation reactions were taking place. XRD analyses of the solid phases obtained after several periods of time showed that the precipitates exclusively consisted of gypsum, irrespective of the organics concentration and the salinity or temperature conditions.

Therefore, the results obtained in this work do not support the hypothesis that there is a relationship between high salinity and/or high concentration of organic molecules in the growth medium and the primary precipitation of anhydrite at

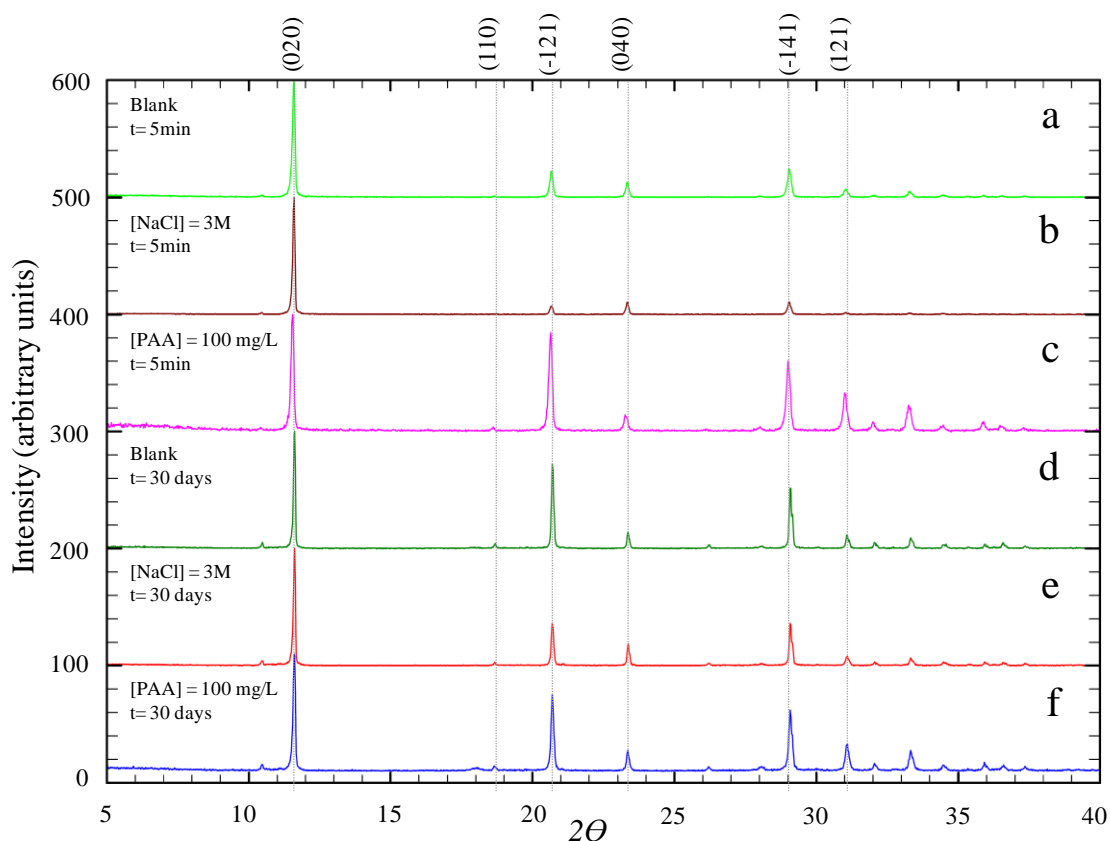
temperatures below 60 °C. Moreover, these factors seem neither to promote the formation of anhydrite with a secondary origin. During the aging, no evidences of phase transformation were found in the precipitates. Consequently, on the light of these results is neither possible to confirm a relationship between high salinity and organics concentration and the formation of anhydrite from a hydrated precursor, at least within the range of the conditions explored in this work.

#### **4.2.2. Influence of additives on the habit and morphology of CaSO<sub>4</sub> precipitates**

Although the additives do not promote anhydrite crystallization, the salinity and the presence of polyacrylic acid seem to influence some characteristics (crystallinity, morphology and twinning) of the gypsum crystals formed, as well as the evolution of these characteristics with aging.

To examine the evolution of the crystallinity parameter XRD analyses of the precipitates were conducted. The profiles were fitted on each peak and then by using the Full Width at Half Maximum (FWHM) parameter, the crystallite size was also calculated applying the Scherrer formula. In order to compare the data, peaks were normalized to the most intense one. A selection of diffractograms is plotted on Figure 7.

In early stages of precipitation, the crystallinity parameter, according to the FWHM measurements and crystallite size calculations, is affected by both salinity and the presence of polyacrylic acid in the solution, although with opposite effects. Thus, while the precipitates obtained in the presence of NaCl show a higher crystallinity than those formed in the blank experiment, the crystallinity of solids formed in the presence of polyacrylic acid is smaller. When both salinity and organics were combined, the influence of the later prevailed, with the precipitates being less crystalline than those obtained in the blank.



**Figure 7.** XRD pattern of precipitates acquired at room temperature in the absence and presence of additives. The conditions of the experiments are depicted to the left side. Peak labels refer to the main reflections of gypsum (ICDD-076-5973).

It was also observed that the crystallinity of the precipitates increased with aging. However, this increase occurred at significantly different rate depending on the presence of additive present as well as its concentration. Upon aging, crystalline increase was much more marked in the blank experiment that in the rest of the cases. It is interesting to note that at the end of the aging process, the higher amount of organic in the solution, the lower the crystallinity of the precipitates. This effect was also observed when NaCl and polyacrylic acid were simultaneously present in the solution.

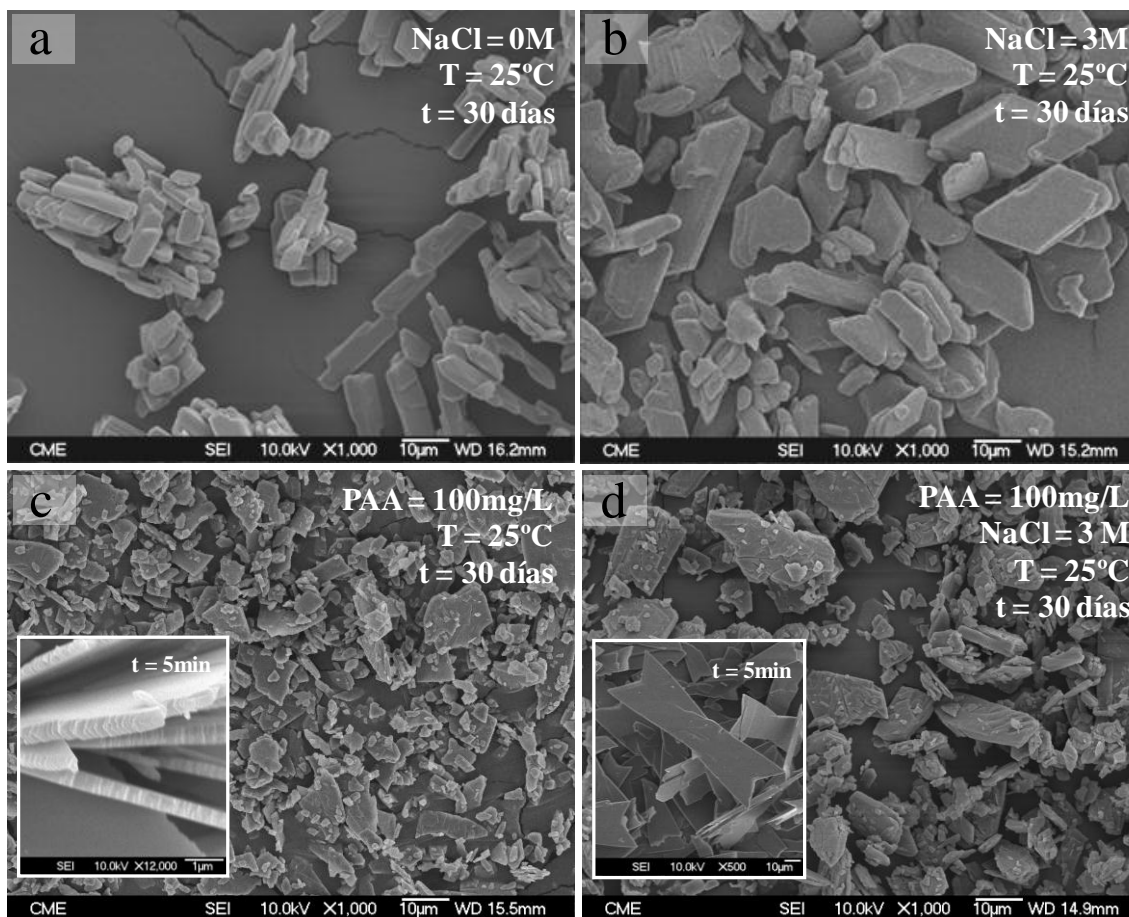
The effects of NaCl and polyacrylic acid on the crystallinity and its evolution with time have been related to the effect of these factors on nucleation and growth rates due to the adsorption of molecules on specific active sites on crystal surfaces. Different authors have argued that high salinities favor the growth of gypsum crystals growth (Brandse et al., 1977; He et al., 1994b), which is in agreement with observations in this work. The lower crystallinity shown by precipitates formed in the presence of organics has been attributed to the incorporation of these molecules into gypsum during growth (Weijen and Rosmalen, 1985). The adsorption of active radicals

in organic molecules on gypsum surfaces, which would inhibit Oswald ripening, could explain the observed slow crystallinity increase upon aging in those of precipitates formed in the presence of polyacrylic acid (McCartney y Alexander, 1958; Smith y Alexander, 1970; Van der Leeden y Rosmalen, 1987; He et al., 2002).

The presence of additives also influences the size, morphology and crystal habit of gypsum crystals. The effects of salinity and organic molecules on morphology and agglomeration were studied by visual analysis using scanning electron microscope (SEM) imaging. The size of gypsum crystals decreased with respect to those in the blank experiment when NaCl and/or organic were added to the solution and this effect was more marked when the additive concentration was higher. Such effect is differently explained depending on the additive. A decrease of the gypsum crystals size in a high salinity media is considered to point to NaCl promoting gypsum nucleation (He and Oddo, 1994; Lancia et al., 1999), so that a higher number of nuclei form, reaching the crystals smaller sizes. In the case of polyacrylic acid, the decrease of the crystals size would be due to the adsorption of carboxylate groups onto specific growth sites on gypsum surfaces, inhibiting crystal growth (McCartney and Alexander; 1958; Smith and Alexander, 1970; Van der Leeden and Rosmalen, 1987; He et al., 2002). The blocking the active growth sites leads lower crystal growth rates and habit modifications.

The typical morphology of gypsum crystals precipitated in the absence of additives is prismatic, with habit dominated by forms  $\{010\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$  and  $\{120\}$ . Both high salinity and the presence of organic molecules affect gypsum crystals habit. High electrolyte concentrations increase the relative importance of  $\{010\}$  in gypsum morphology and promote the formation of contact twins (100 law).

The presence of polyacrylic acid simultaneously promotes an increase of the relative importance of  $\{010\}$  in gypsum habit faces and induces a roughening of surface and edges. Twins are also more common when growth occurs in the presence of polyacrylic acid, although in this case the most common twin is a penetration one (Rubbo et al., 2012).



**Figure 8.** SEM images of some gypsum precipitates: (a) in absence of impurities, (b) in a high salinity solution, (c) in the presence of 100 mg/L of polyacrylic acid (PAA) and (d) in a solution containing a mixture of impurities.

Surface roughening and the formation of growth steps with component planes that could act as twin planes have been invoked to explain the formation of these penetration twins, which are considered to be a diagnostic hint of gypsum formed in natural environments rich in organic molecules (Cody and Cody, 1988 a-b). Examples of the gypsum crystals formed under a range of conditions are shown in **Figure 8**.

Another interesting issue is the relevance of crystal agglomeration processes during precipitate aging in the presence of polyacrylic acid. Different authors have suggested that certain organic molecules stimulate abundant agglomeration (Amjad, 1987; Akyol et al., 2009). Specifically, polyacrylic acid may act as glue by influencing the electrical double layer of the crystals (Veintemillas-Verdaguer, 1996) and affecting the layer of the adsorbed molecules and ions adjacent to the crystal surface (Weijnen y Rosmalen, 1985; Lioliou et al., 2006).

### 4.3. INTERACTION BETWEEN ANHYDRITE SURFACES AND Pb-BEARING AQUEOUS SOLUTIONS

The evolution of Pb concentration as a function of time for the interaction experiments performed using aqueous solutions with  $[Pb_{aq}]_0 \geq 50 \text{ mg/L}$  is characterized by a dramatic drop of the Pb content during the first minutes of the interaction to reach an asymptotic value before 24 hours. However, the evolution of Pb concentration in those experiments using solutions with  $[Pb_{aq}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , follows a drop characterized by a much slower rate.

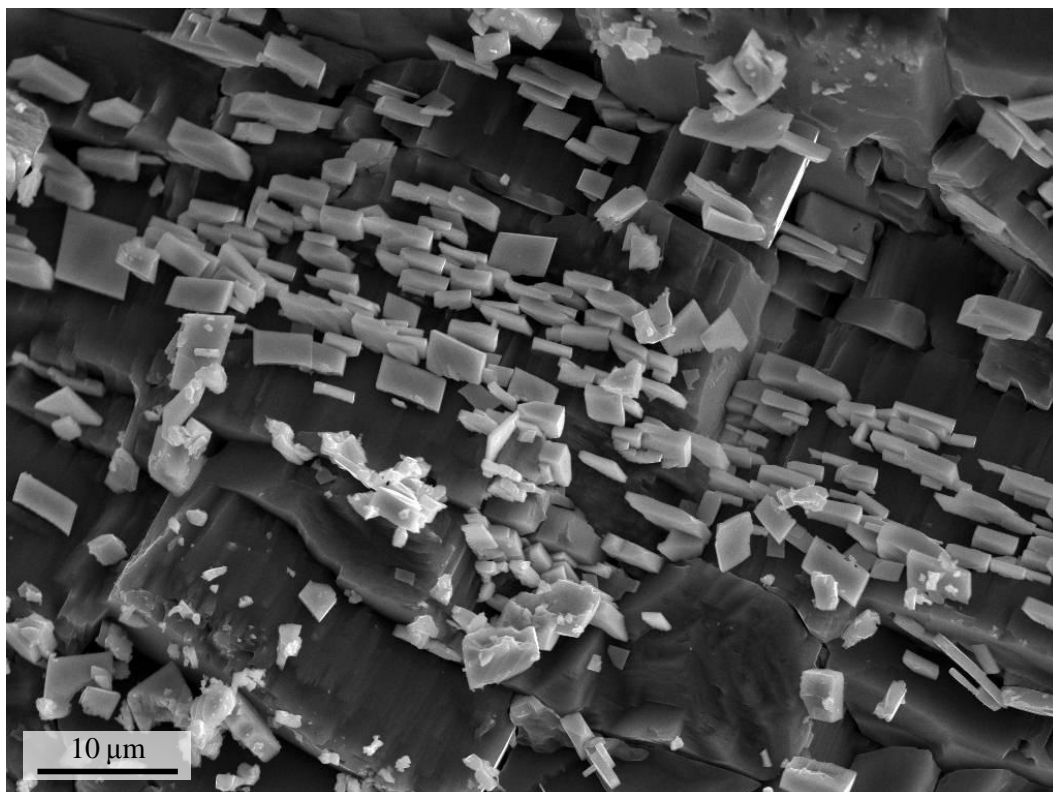
On the other hand, the evolution of Ca and  $SO_4$  concentration follows a similar trend in all the experiments carried out. Both concentrations increase rapidly during the initial minutes of the experiment to reach an asymptotic value for prolonged reaction times. This asymptotic value differs depending on the initial Pb content in the solution, being the difference between the values of  $[SO_4]$  and  $[Ca]$  (in mmol/L) more pronounced in those experiments carried out using the most concentrated Pb-solutions.

When aqueous solutions with  $[Pb_{aq}]_0 \geq 50 \text{ mg/L}$  were used, solids were observed to form on the surface of the anhydrite fragments. SEM observations of anhydrite surfaces after different interaction periods evidence that the newly formed solids consist of idiomorphic crystals, as can be observed in *Figure 9*.

In most surfaces such crystals grow oriented on anhydrite, evidencing the existence of epitaxial relationships between both phases. EDX analyses carried out on these crystals provide a composition consistent with anglesite. Moreover, XRD patterns confirm the newly formed solid as anglesite. In addition, for longer interaction times gypsum is always distinguishable in the X-ray diffraction diagrams and/or the SEM images, independently of the initial Pb concentration. It is important to note that SEM imaging of anhydrite surfaces interacted with aqueous solutions containing the lowest Pb concentrations ( $[Pb_{aq}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ) do not evidence the formation of anglesite crystals. Thus, both anhydrite dissolution and anglesite surface precipitation seem to be coupled, defining a co-precipitation sorption mechanism, but only in those cases in which  $[Pb_{aq}]_0 \geq 50 \text{ mg/L}$ .

In order to check possible differences in Pb sorption capacity by different anhydrite surfaces, selected samples of anhydrite surfaces cleaved parallel to (100), (010) and (001) interacted during 1 week and 2 hours with solutions with  $[Pb_{aq}]_0 = 10$  and 1000 mg/L respectively, were studied by  $\mu$ -XRF in combination with XANES. The

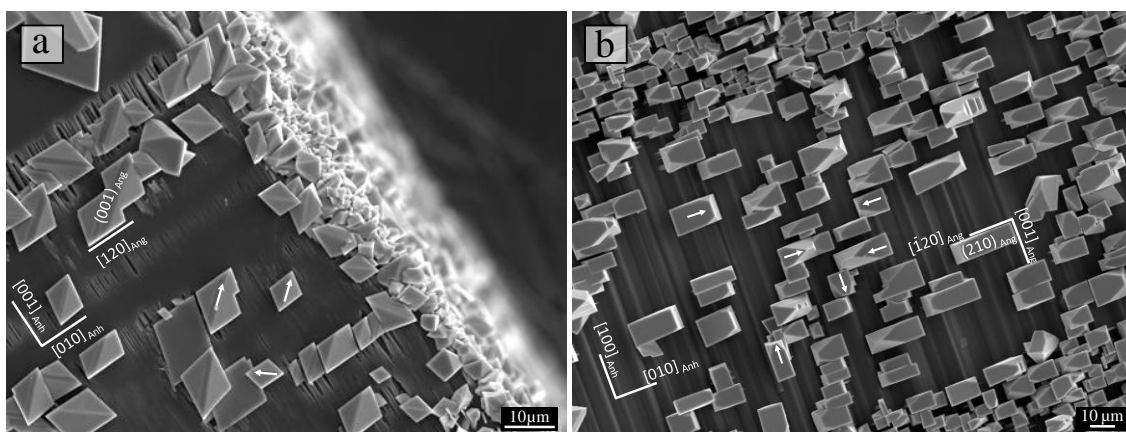
results of these analyses evidence a higher reactivity of (001), which appears as the surface with highest Pb sorption capability. However, while XANES spectra recorded on samples of the runs with high Pb concentrations (1000 mg/L) are in good agreement with a reference spectrum of anglesite, the samples analyzed after one week interaction with low Pb concentrated aqueous solutions (10 mg/L) show features which do not agree with those characteristic for anglesite.



**Figure 9.** Scanning electron micrograph of anhydrite grain interacted with aqueous solution containing 1000 mg/l of  $Pb_{(aq)}$  during 15 minutes. It is evident that the anglesite crystals growth oriented with respect the anhydrite substrate.

These results point to other sorption processes than co-precipitation as responsible for Pb removal in the case of anhydrite, when Pb concentration in solution is low. A similar process was suggested by Astilleros et al. (2010) for the removal of Pb by gypsum surfaces. According to these authors, when gypsum crystals interacted with low concentrated Pb-bearing aqueous solutions ( $[Pb_{aq}]_0 = 10$  mg/L), Pb removal most probably occurred through an adsorption mechanism. The ability and effectiveness of anhydrite to uptake Pb from aqueous solutions reported in the present work ( $[Pb_{aq}]_{\infty} \approx 3$  mg/L) is similar to that showed by gypsum.

The epitaxial relationships between anglesite and anhydrite were studied by interacting oriented fragments of anhydrite crystals and Pb-bearing aqueous solutions. On anhydrite (100) surfaces, anglesite crystals are characterized by the forms  $\{210\}$ ,  $\{101\}$  and less developed  $\{001\}$ . The epitaxial relationship is controlled by the parallelism between anhydrite (100) and anglesite (001) surfaces and  $[010]_{\text{Anh}} \parallel \langle 120 \rangle_{\text{Ang}}$ . The misfit calculated to this arrangement is  $\approx 2\%$ . On anhydrite (100) surface, two alternative orientations of anglesite, related by a  $2_1$  axis normal to the substrate surface, can be observed. The growth and coalescence of these crystals result in an induced twinning. Similar induced twinning was described by Pinto et al., (2009, 2010) for the case of brushite crystals epitaxially growing on gypsum (010) surface. On anhydrite (001) surfaces, anglesite crystals are also characterized by  $\{210\}$ ,  $\{101\}$  and  $\{001\}$  forms. In this case, the epitaxy is controlled by the parallelism between anhydrite (001) and anglesite (210) surfaces, with  $\langle 001 \rangle_{\text{Ang}} \parallel \langle 120 \rangle_{\text{Ang}}$  independently parallel to  $[100]_{\text{Anh}}$  and  $[010]_{\text{Anh}}$ . The linear misfit in this case is even lower (0-2%). Anglesite crystals can grow on this anhydrite surface with four different orientations, due to substrate symmetry, and can also merge forming induced twins. Images of oriented anglesite crystals on anhydrite (100) and (001) surfaces are shown in **Figure 10**.



**Figure 10.** Scanning electron micrographs of anhydrite (100) and (001) surfaces (a and b, respectively) interacted with aqueous solution containing 1000 mg/L of aqueous Pb. As can be observed, anglesite crystals grow oriented. White arrows indicate the possible orientations of anglesite crystals.

Anglesite crystals precipitated on (010) anhydrite surfaces are, in all cases, related to dissolution etch pits and no one was observed in flat areas of the substrate. It is difficult to determine if the anglesite crystals are oriented with respect to the substrate or with respect the other surfaces exposed in the etch pits. Moreover, calculations of

misfits between possible parallel directions in both phases did not provided any acceptable value that could support the existence of epitaxial growth of anglesite crystals on anhydrite (010) surface.

# **ÍNDICE**

## **1.- INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES**

1.1.- CONDICIONES DE FORMACIÓN DE ANHIDRITA EN MEDIOS NATURALES Y EN PROCESOS INDUSTRIALES: CAMPO DE ESTABILIDAD Y DIAGRAMA DE FASES.....	6
1.1.1.- ¿Cristaliza la anhidrita, con origen primario, dentro de su campo de estabilidad? .....	9
1.1.2.- ¿Cuáles son las condiciones en las que puede precipitar anhidrita fuera de su campo de estabilidad? .....	10
1.2.- PAPEL MEDIOAMBIENTAL DE LA ANHIDRITA.....	12

## **2.- OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS**

2.1.- OBJETIVOS.....	17
2.2.- ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	18

## **3.- MATERIALES, TÉCNICAS Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

3.1.- MATERIALES.....	23
3.2.- TÉCNICAS INSTRUMENTALES.....	24
3.2.1. Microscopía Óptica.....	24
3.2.2.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	25
3.2.3.- Microscopía de Fuerza Atómica.....	26
3.2.4.- Difracción de Rayos X.....	28
3.2.5.- Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) .....	28
3.2.6.- Aplicaciones informáticas utilizadas en la adquisición y el análisis de datos.....	29
3.3.- CÁLCULO DE LA SOBRESATURACIÓN.....	30
3.4.-METODOLOGÍA EXPERIMENTAL APLICADA EN LOS EXPERIMENTOS DE CRISTALIZACIÓN E INTERACCIÓN.....	32
3.4.1.- Introducción.....	32

3.4.2- Cristalización de anhidrita en condiciones correspondientes a su campo de estabilidad.....	32
3.4.2.1. Experimentos de crecimiento de semillas de anhidrita a 80°C.....	32
3.4.2.2.- Experimentos de crecimiento de anhidrita a escala molecular en un rango de temperaturas entre 60 - 120 °C.....	35
3.4.2.3.- Medidas de velocidad de avance de escalones.....	40
3.4.3.- Cristalización en condiciones de estabilidad de yeso: Hipótesis sobre el efecto combinado de salinidad y moléculas orgánicas en cristalización de anhidrita primaria.....	42
3.4.3.1. Introducción.....	42
3.4.3.2. Experimentos de cristalización.....	43
3.4.3.3. Caracterización de los cristales.....	44
3.4.4.- Interacción de superficies de anhidrita y soluciones acuosas que contienen Pb.....	45
3.4.4.1.- Introducción.....	45
3.4.4.2. Experimentos de interacción utilizando fragmentos de anhidrita masiva.....	45

#### **4.- CRISTALIZACIÓN DE ANHIDRITA DENTRO DE SU CAMPO DE ESTABILIDAD: EXPERIMENTOS MACROSCÓPICOS Y A ESCALA MOLECULAR**

4.1.- EXPERIMENTOS DE CRECIMIENTO DE SEMILLAS DE ANHIDRITA A 80°C. RESULTADOS.....	53
4.1.1.-Evolución de la composición química. Caracterización de las soluciones. ....	53
4.1.2 Caracterización de los sólidos.....	59
4.2.- EXPERIMENTOS DE CRECIMIENTO DE ANHIDRITA A ESCALA MOLECULAR A TEMPERATURAS POR ENCIMA DE 60°C. RESULTADOS.....	63
4.2.1.- Mecanismos de crecimiento de la anhidrita.....	64

4.2.1.1.- Crecimiento de los escalones originados en macroescalones de exfoliación.....	64
4.2.1.2.- Crecimiento en dislocaciones helicoidales.....	72
4.2.1.3 Formación de núcleos bidimensionales.....	75
4.2.2.- Cinética de crecimiento.....	78
4.3.- DISCUSIÓN.....	84
4.3.1.- Crecimiento de semillas de anhidrita a 80°C.....	84
4.3.2.- Mecanismos de Crecimiento a Nanoescala.....	89
4.3.2.1.- Avance lateral de escalones. ....	89
4.3.2.2.- Crecimiento mediante dislocaciones helicoidales.....	96
4.3.2.3.- Inhibición del crecimiento de anhidrita: Explicación alternativa basada en sus características estructurales.....	98
<b>5.- CRISTALIZACIÓN EN EL SISTEMA <math>\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}</math> A TEMPERATURAS INFERIORES A 60°, EN CONDICIONES DE ALTA SALINIDAD Y EN PRESENCIA DE IMPUREZAS ORGÁNICAS</b>	
5.1.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	103
5.2 NATURALEZA DE LOS PRECIPITADOS.....	103
5.3.- INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN LOS PRECIPITADOS.....	104
<b>6.- INTERACCIÓN DE ANHIDRITA Y SOLUCIONES CON Pb</b>	
6.1.- EXPERIMENTOS DE INTERACCIÓN EN REACTORES CERRADOS. RESULTADOS.....	119
6.2.- CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS.....	125
6.2.1.- Análisis SEM y DRX.....	125
6.2.2. Análisis SR $\mu$ -XRF.....	131
6.3.- MORFOLOGÍA DE LOS CRISTALES DE ANGLÉSITA.....	133
6.3.1. Densidad de nucleación.....	133

6.3.2.- Crecimiento sobre la cara (100) de anhidrita.....	135
6.3.3. Crecimiento de anglesita sobre la cara (001) de anhidrita.....	137
6.3.4. Crecimiento de anglesita sobre la cara (010) de anhidrita.....	137
6.4.- DISCUSIÓN.....	139
6.4.1.- Evolución fisicoquímica de la interacción anhidrita-plomo.....	139
6.4.2.- Análisis SR-XANES.....	144
6.4.3.- Capacidad de las superficies de anhidrita para eliminar Pb de una solución acuosa.....	148
6.4.4.- Relaciones cristalográficas entre anhidrita y anglesita.....	150
6.4.4.1.- <i>Epitaxia sobre la cara (100) de anhidrita</i> .....	152
6.4.4.2.- <i>Epitaxia sobre la cara (001) de anhidrita</i> .....	155
<b>7.- CONCLUSIONES</b>	
7a.1.- CONCLUSIONES.....	161
7b.1.- CONCLUSIONS.....	167
<b>8.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	173
<b>9.- APÉNDICE</b> .....	195

# Capítulo 1

*Introducción y antecedentes*



## 1.- INTRODUCCIÓN

La anhidrita es un sulfato de calcio anhidro ( $\text{CaSO}_4$ ) y, tras el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), el sulfato más abundante en la corteza terrestre (Deer et al., 1996). La dispersión de este mineral en distintos ambientes geológicos es muy amplia. Así, constituye un componente mayoritario de rocas evaporíticas (Warren, 2006) y puede aparecer como mineral accesorio en distintas rocas ígneas (Hansteen y Burke, 1990; Deer et al., 1996; Belkin et al., 1997), en chimeneas hidrotermales y fumarolas, además de poder formarse durante el desarrollo de episodios magmáticos ricos en azufre (Luhr et al., 1984; Bernard et al., 1991; Streck y Dilles, 1998; Barth y Dorais, 2000; Parat et al., 2002; Audétat et al., 2004). En estos contextos geológicos los procesos que afectan a la anhidrita, y que conducen tanto a su crecimiento como a su disolución, pueden tener una gran relevancia e implicaciones mayores de carácter sedimentológico y/o geoquímico. Por ejemplo, los procesos de cristalización-disolución de anhidrita que tienen lugar en sistemas hidrotermales submarinos juegan un papel fundamental en el control del desarrollo y evolución de la porosidad del fondo oceánico (Urabe et al., 2005; Kawada et al., 2010; Kuwahara., 2011). Como consecuencia, influyen en los patrones de circulación de fluidos y los cambios que estos sufren (Lowell et al., 2002, 2003), afectando a la distribución en este tipo de ambientes y, por tanto, al ciclo geoquímico de elementos como Sr, Ba, Rb, Y, tierras raras y distintos metales pesados (Kagi et al., 1993; Schmidt et al., 2010).

En el contexto de los ambientes superficiales y sub-superficiales, la anhidrita puede encontrarse, junto con el yeso, tanto en ambientes sedimentarios subacuosos, someros y profundos, como en ambientes subaéreos, en salinas o en depósitos tipo sabkha (Tucker, M. E., 2001; Boggs S., 2006). Sin embargo, es curioso el hecho de que el yeso aparezca principalmente en sedimentos actuales someros, mientras que la anhidrita se encuentra en la mayoría de los casos, ligada a depósitos antiguos y de mayor profundidad. Parece claro que la relación que existe entre yeso y anhidrita en los sedimentos más recientes deriva de la existencia de un ciclo diagenético en el cual, tras la formación de yeso, el enterramiento de este conduce a la formación de anhidrita (*Figura 1.1*) como consecuencia de una rápida deshidratación (MacDonald, 1953; Stewart, 1963; Murray, 1964; Warren, 2006).

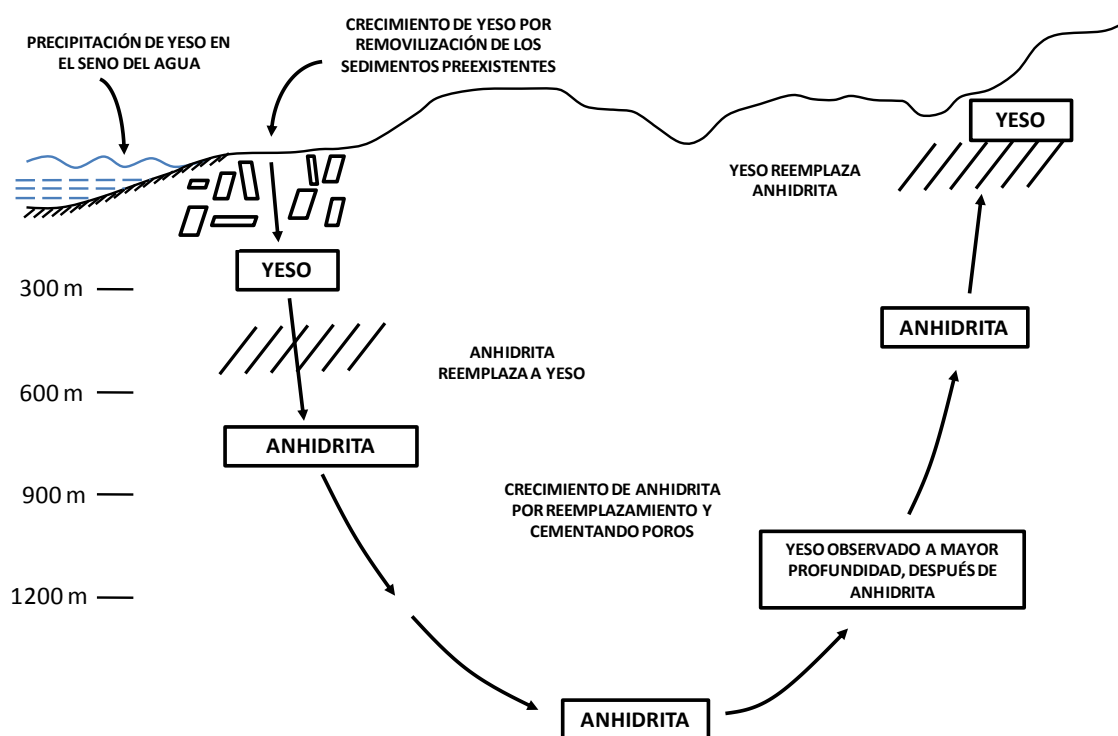


Figura 1.1. Esquema del ciclo diagenético yeso-anhidrita-yeso. Tomado de Murray, 1964.

En el registro geológico se encuentran numerosas evidencias del reemplazamiento de yeso por anhidrita (Stewart, 1953; Borchert y Baier, 1953; Shearman, 1985; Ortí et al., 2012). Existen, sin embargo, registros muy relevantes de anhidrita formada recientemente que no se pueden interpretar como relacionados con procesos de enterramiento. En ellos, la anhidrita tendría un origen primario y se habría formado por precipitación directa en condiciones de estabilidad de yeso como consecuencia de características específicas del medio de crecimiento (Curtis et al., 1963; Kinsman, 1965; Shearman, 1966; Evans et al., 1969; Butler et al., 1982; Wood et al., 2002; Warren, 2006; Strohmenger et al., 2010). Estas características se explican en detalle en la sección 1.1.3 de este capítulo.

La anhidrita es un mineral de gran relevancia en el contexto de los procesos industriales. Aproximadamente un 75% de la producción mundial de anhidrita se emplea como componente en la fabricación de materiales de construcción (Panagapko, 2007), en la fabricación del cemento, al que se adiciona para acelerar el proceso de hidratación y reducir el tiempo de preparación, así como para disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera (Singh y Garg, 2000; Tzouvalas et al., 2004). El 15 % restante se

distribuye entre la industria de los fertilizantes, como aditivo en la manufactura de pinturas, papel y plástico y en la industria química, que utiliza este mineral como base en la producción de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y sulfato amónico ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).

Además, la anhidrita se obtiene como subproducto de muchos procesos industriales como, por ejemplo, la producción de ácido fluorhídrico (HF), la desulfuración de gases de combustión (Jinawath y Thitianan, 2002), durante la desalinización de agua marina por evaporación, en la industria geotérmica, en el tratamiento de aguas residuales, o en la extracción de petróleo (Stumm y Morgan, 1970; Vetter, O., 1972; Amjad, Z., 1996, 2000; Kato, et al., 2001; Pape, et al., 2005), etc. En muchos de estos procesos, la precipitación de anhidrita se produce en forma de costras en los intercambiadores de calor. La formación de estas costras tiene consecuencias desastrosas, ya que en estadios iniciales produce una significativa disminución del rendimiento del proceso industrial y en etapas avanzadas, la paralización total del mismo, con los costes económicos que ello conlleva. En estas costras la anhidrita aparece acompañada por otras fases del sulfato cálcico con distintos grados de hidratación, fundamentalmente yeso, pero también, en importante medida, basanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) (Antony et al., 2011). Las implicaciones económicas de la formación de estas costras hacen que el estudio de los factores que controlan la cristalización y el desarrollo de reacciones de hidratación y deshidratación de las distintas fases de sulfato cálcico sean de especial relevancia en el contexto industrial.

Precisamente, fueron las implicaciones económicas asociadas a la formación no deseada de costras de sulfato cálcico en intercambiadores de calor o en tuberías las que determinaron que durante un periodo que se prolongó desde los años 60 a finales de los 80 del siglo pasado se dedicara un enorme esfuerzo a investigar las condiciones de estabilidad de los distintos sulfatos cálcicos, los factores que controlan las transformaciones entre los mismos, los posibles mecanismos para inhibir su formación o favorecer su disolución una vez formadas, etc. (Nancollas y Reddy, 1973; Nancollas et al., 1978; Gill y Nancollas, 1980; Freyer y Voigt, 2003). Los estudios realizados durante este periodo, unidos a los que se han continuado haciendo en épocas más recientes, han aportado numerosos datos que han mejorado en gran medida la comprensión que se tiene del sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Además, han puesto de relieve cuáles son los aspectos más problemáticos de este sistema, que aparecen ahora claramente definidos. Entre estos problemas, algunos involucran de forma directa a la

anhidrita y se refieren tanto a las condiciones de su formación en medios naturales como en procesos industriales. Estos problemas, que han generado gran controversia en tiempos recientes, se definen y explican a continuación de forma extensa.

### **1.1. CONDICIONES DE FORMACIÓN DE ANHIDRITA EN MEDIOS NATURALES Y EN PROCESOS INDUSTRIALES: CAMPO DE ESTABILIDAD Y DIAGRAMA DE FASES.**

Como se ha indicado anteriormente, han sido numerosos los investigadores que han estudiado las condiciones de estabilidad de las distintas fases sólidas que se incluyen en el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Uno de los aspectos más discutidos ha sido, de hecho, cuáles son estas fases y cómo se originan. En la actualidad, además de yeso, hemihidrato y anhidrita se consideran fases sólidas de este sistema un sulfato de calcio anhidro soluble que se conoce como AIII o  $\gamma\text{-CaSO}_4$ , isoestructural con la basanita (Ramsdell y Partridge, 1929; Freyer y Voigt, 2003) y un sulfato de calcio anhidro estable sólo por encima de 1180 °C, denominado (AI) (Wirsching y Gipswerke 1985). Hay una nomenclatura adicional que clasifica las fases de sulfato cálcico en función de que el proceso industrial por el que se obtiene la fase se desarrolle por vía seca o húmeda ( $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente). La fase soluble de sulfato cálcico anhidro (AIII) sólo se obtiene de forma artificial por procesos de deshidratación a partir de una fase hidratada. La anhidrita natural se conoce como anhidrita (AII). Los estudios incluidos en este trabajo se han centrado exclusivamente en fases naturales, por lo que el término anhidrita se refiere a lo largo de toda la memoria a la fase AII, la anhidrita que se forma en ambientes naturales.

Los primeros datos de solubilidades del sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  proceden de Van't Hoff et al. (1903), quienes, a partir de cálculos termodinámicos, propusieron que la temperatura de transición yeso-anhidrita era 63,5 °C. Esta temperatura ha sido controvertida desde el momento en que se propuso, lo que determinó el desarrollo de numerosos estudios experimentales y cálculos termodinámicos orientados a contrastarla (Hall et al., 1926; Partridge y White, 1929; Roller, 1930; D'Ans, 1933; Hill, 1937; Posnjak, 1938, 1940; Kelley et al., 1941; D'Ans et al., 1955). La combinación de los datos y conclusiones aportadas por estos estudios llevó a Zen, (1962) a concluir una

temperatura de transición anhidrita-yeso de  $\approx 46 \pm 25$  °C. Como se puede ver, el grado de incertidumbre del valor propuesto es enorme. Es importante tener en cuenta que en todos los trabajos experimentales de cálculo de solubilidad considerados en esta estimación, la solubilidad de las distintas fases se determinó por disolución de semillas en soluciones subsaturadas. La exactitud de los datos que se obtienen de este modo puede verse afectada por la dificultad de alcanzar el equilibrio y por la posible transformación de las semillas al tiempo que se produce la disolución. La dificultad de cristalizar anhidrita primaria (Zen, 1965) ha prevenido tradicionalmente la obtención de datos de solubilidad a partir del estudio de la cristalización en soluciones sobresaturadas.

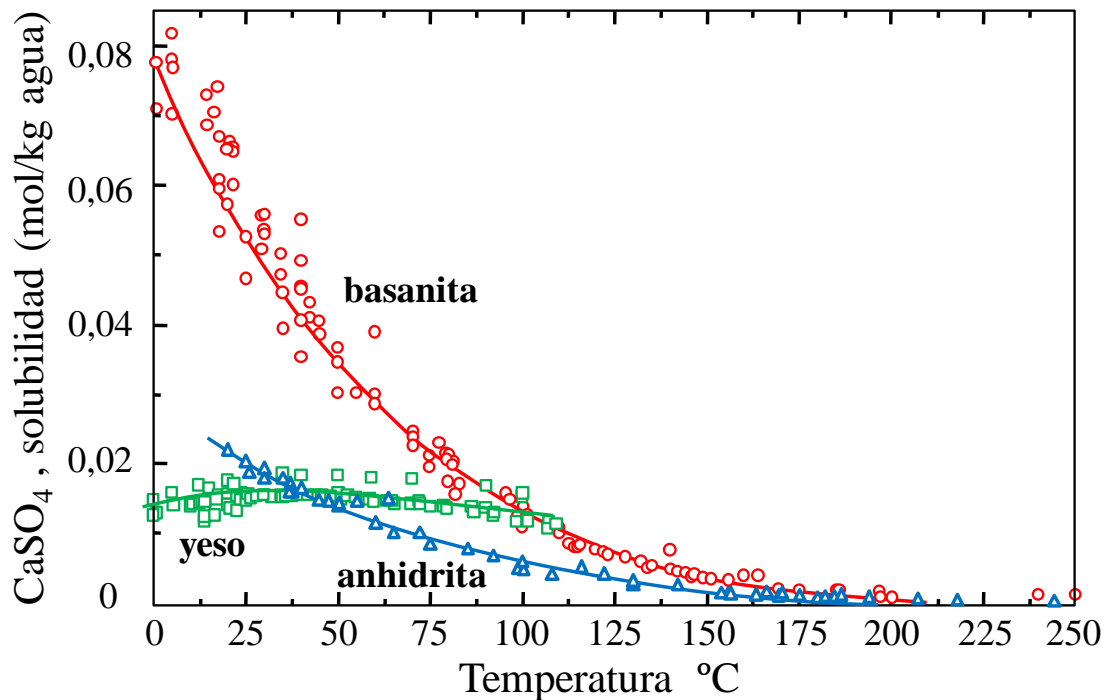
Posteriores investigaciones (Kelley et al., 1960; Dickson et al., 1963) propusieron temperaturas de transición que son consistentes con la propuesta de Zen (1962). Hardie (1967) realizó una minuciosa revisión de los datos preexistentes, que combinó con nuevos datos experimentales procedentes de ensayos realizados entre 20 y 70°C, en ausencia y en presencia de semillas y empleando tiempos de maduración de hasta 12 meses. El valor de la temperatura de transición yeso-anhidrita propuesto por este autor fue  $\approx 58 \pm 2$  °C. Este valor tiene una aceptación bastante generalizada. Sin embargo, a pesar del enorme esfuerzo de investigación realizado durante todo el siglo XX, existen aún reticencias sobre su exactitud, las cuales se proyectan y alimentan la controversia sobre el origen primario o secundario de la anhidrita en numerosos contextos sedimentarios. Estas reticencias están basadas en gran medida en el hecho de la práctica imposibilidad de cristalizar anhidrita en el laboratorio a partir de soluciones acuosas sobresaturadas, incluso a temperaturas por encima de 100 °C.

La **Figura 1.2** resume los datos de solubilidad propuestos por distintos autores para las tres principales fases de sulfato cálcico en función de la temperatura. Estos datos definen curvas de solubilidad para estas fases. Como se puede observar, para condiciones concretas de presión y temperatura y en contacto con agua, las fases minerales yeso, anhidrita o basanita pueden ser estables, metaestables o inestables.

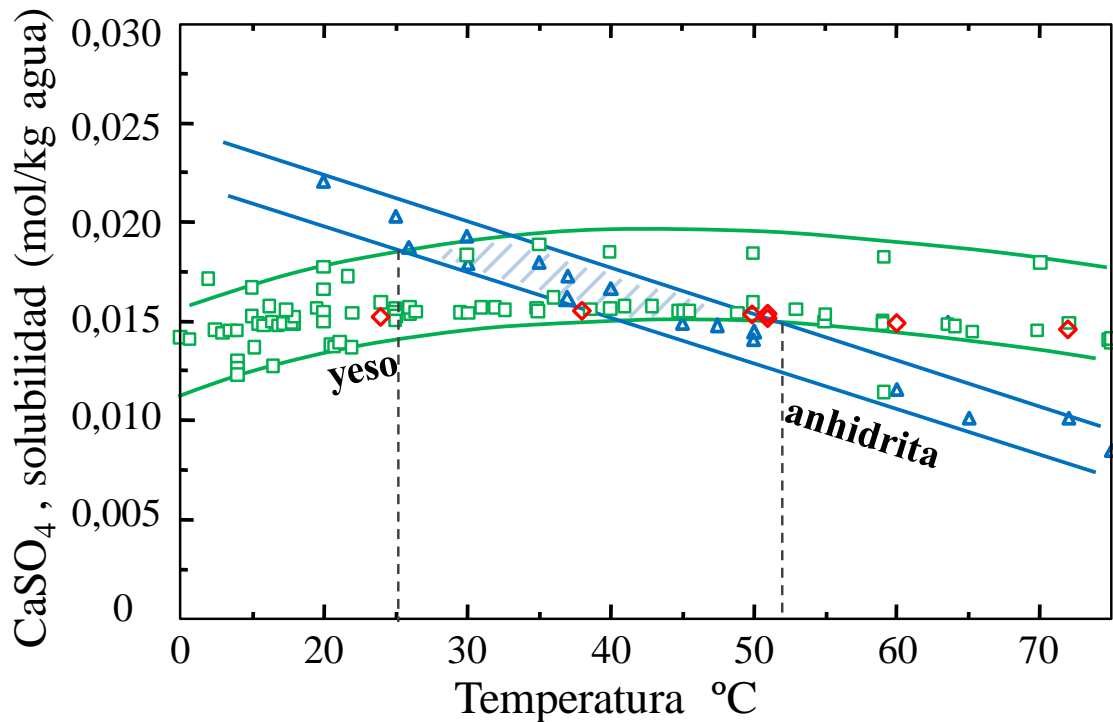
El yeso es la fase más insoluble en condiciones de baja temperatura. Sin embargo, a una determinada temperatura la curva de solubilidad de la anhidrita corta a la del yeso, situándose por debajo de la misma para temperaturas más elevadas. Por tanto, la anhidrita es la fase más insoluble a altas temperaturas. La fase basanita es más

soluble que yeso y anhidrita en todo el rango térmico que aparece en el diagrama. Por tanto, su formación tendría carácter metaestable a cualquier temperatura dentro de ese rango.

La intersección de las curvas de solubilidad de las diferentes fases define las condiciones de temperatura en las que es estable cada una de ellas. La **Figura 1.3** muestra en detalle la región de la **Figura 1.2** correspondiente al rango térmico en el que se sitúa la intersección entre las curvas de solubilidad de yeso y anhidrita. Como se puede observar, esta intersección es imprecisa, dada la dispersión de los datos propuestos por los distintos autores, pudiéndose definir entre 25 y 52 °C.



**Figura 1.2.** Datos de solubilidad de las fases del sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  entre 0 y 200 °C. Tomado de Freyer y Voigt, 2003. Referencias: (□) D'Ans J 1933; D'Ans et al., 1954. (●) D'Ans J 1933; D'Ans et al., 1954; Sborgi y Bianchi, 1940. (▲) D'Ans J 1933; D'Ans et al., 1954; Hill, 1937; D'Ans, 1968; Bock, 1961.



**Figura 1.3.** Ampliación de la zona de transición yeso – anhidrita. Tomado de Freyer y Voigt, 2003. Referencias: (♦) Posnjak, 1938.

### 1.1.1. ¿Cristaliza la anhidrita, con origen primario, dentro de su campo de estabilidad?

A pesar de que en la actualidad existe casi pleno acuerdo en que la anhidrita es la fase estable en el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  a temperaturas por encima de  $\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ , prácticamente todos los intentos de sintetizar esta fase en condiciones de temperatura entre  $60$  y  $120\text{ }^\circ\text{C}$  han resultado fallidos (Austin, 1975; Nancollas et al., 1978; Freyer y Voigt, 2003; Luo et al., 2010). Algunos autores (Zen, 1965; Kagawa et al., 1981) han realizado experimentos de crecimiento de semillas de anhidrita en contacto con soluciones sobresaturadas a temperaturas de hasta  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y han comprobado que sistemáticamente se producía la precipitación de fases hidratadas. De acuerdo con Luo et al., (2010) sólo es posible obtener anhidrita primaria a temperaturas próximas a  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta imposibilidad se ha hecho patente observado incluso cuando se han realizado experimentos utilizando micelas, las cuales definen un ambiente confinado con un volumen de solución pequeño y una disponibilidad de agua variable (Tartaj Salvador, 2011; comunicación personal). En estas condiciones sería de esperar que se formara la fase con el menor contenido de agua posible. Sí que se ha observado, sin

embargo, la formación de anhidrita a temperaturas inferiores a dichos 170 °C como fase secundaria que resulta de la transformación de un precursor. Este precursor se forma en etapas tempranas de la cristalización y corresponde a una de las fases hidratadas del sulfato cálcico, yeso o basanita. La formación de anhidrita secundaria implica la transformación de la(s) fase(s) previa(s), promovida por cambios en factores como presión, salinidad, etc. (Hardie, 1967; Kushnir, 1982; Azimi y Papangelakis, 2011)

La observación de estos fenómenos ha hecho que se plantearan serias dudas sobre las condiciones reales a las cuales tiene lugar la formación de anhidrita primaria dentro de su campo de estabilidad (Murray, 1964; Cruft y Chao, 1970; Cody y Hull, 1980). Además, ha generado la necesidad de buscar una explicación a la dificultad contrastada de la cristalización de la fase anhidrita. Diversos autores (Kinsman, 1974; Cody, 1976) han propuesto factores cinéticos asociados a la deshidratación del ión  $\text{Ca}^{2+}$  como responsables de la inhibición del crecimiento de anhidrita. Este aspecto será abordado más adelante en esta memoria.

### **1.1.2. ¿Cuáles son las condiciones en las que puede precipitar anhidrita fuera de su campo de estabilidad?**

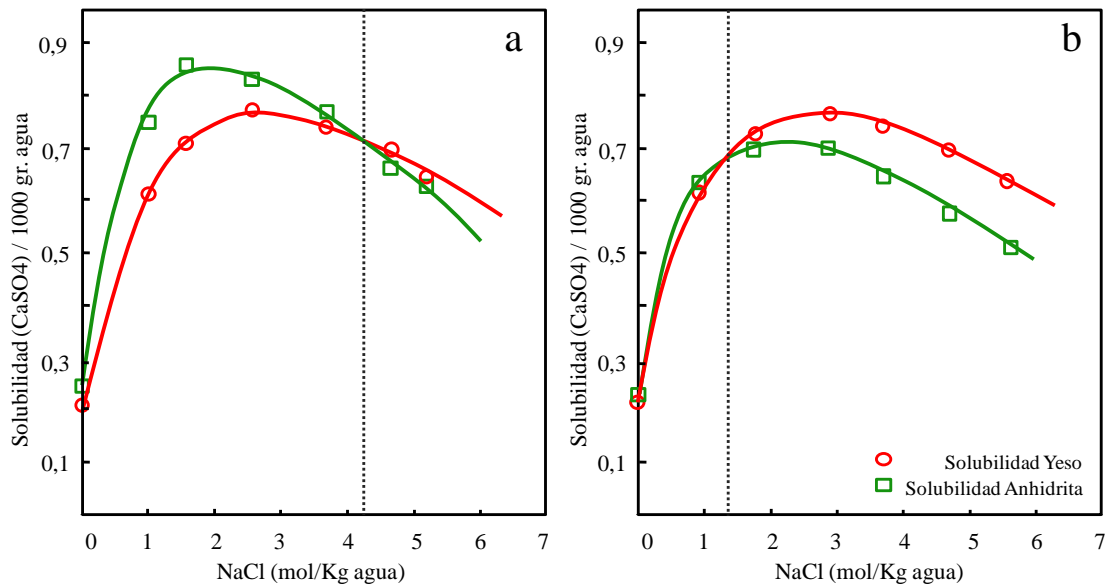
Autores como Kinsman (1969, 1974, 1976), Shearman (1966), Gunatilaka et al., (1980) o Gunatilaka (1989), estudiaron sedimentos evaporíticos recientes procedentes del Golfo Pérsico (Costa Trucial) en los cuales aparece abundante anhidrita. Las características de los cristales de anhidrita en estos depósitos, así como sus relaciones texturales con otras fases parecen apoyar que en estos contextos naturales la anhidrita cristaliza con origen primario, a pesar de que las condiciones de formación en los mismos corresponden a las de estabilidad de la fase yeso. De hecho, no se observan en dichos depósitos signos que puedan considerarse evidencia del desarrollo de procesos de deshidratación de otros sulfatos cálcicos o de reemplazamiento de los mismos. Estas observaciones han conducido al desarrollo de una importante controversia sobre el origen primario o secundario de la anhidrita en sabkhas o en ambientes con características geoquímicas similares. Los defensores del origen primario (Shearman, 1966; Nurmi y Friedman, 1977) han propuesto varias explicaciones posibles para la formación metaestable de anhidrita, las cuales se relacionan con peculiaridades concretas de este tipo de ambientes. En concreto, las sabkhas se caracterizan por

presentar condiciones de salinidad muy elevadas y una importante actividad bacteriana (Gunatilaka, 1980, 1990; Cody y Hull, 1980). Este último factor conllevaría la acumulación de moléculas orgánicas en el medio. Se ha propuesto que tanto salinidad como moléculas orgánicas jugaran un papel inhibitorio de la cristalización de fases hidratadas, conduciendo a que el sistema utilice la formación de anhidrita como un camino alternativo para rebajar su energía libre.

La influencia de la salinidad sobre la cristalización en el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  ha sido estudiada por varios autores (Madgin y Swales, 1956; Marshall et al., 1964; Power et al, 1966; Blount y Dickinson, 1969; He y Morse, 1993; Freyer y Voigt, 2003; Sheikholeslami y Lau, 2012), que aunque no obtienen resultados concluyentes, argumentan que altas concentraciones de electrolitos en el medio reducen la temperatura de transición yeso-anhidrita a valores que se aproximan a los 18 °C (ver **Fig. 1.4**) cuando la solución se encuentra saturada con respecto a NaCl (Bock, 1961).

Por otra parte, autores como McCartney y Alexander (1958), Solomon y Rolfe (1966), Amjad (1985-2000), Öner et al., (1998), Doğan et al., (2002, 2004), Sheikholeslami y Lau (2011), estudiaron el efecto inhibitorio de distintos agentes orgánicos sobre la precipitación del sulfato de calcio. Sus resultados les han llevado a concluir que estas moléculas tienen un marcado efecto inhibitorio que se acentúa al aumentar el peso molecular de los polímeros.

Los polímeros que contienen grupos carboxílicos, como el ácido poliacrílico, se han revelado como particularmente efectivos en la inhibición del crecimiento del yeso (Barcelona y Atwood, 1978-1979; Nancollas y Gill, 1979; He et al., 2002). El ácido poliacrílico se puede generar de forma natural por medio de la descomposición de ácidos grasos presentes en bacterias halofílicas (*Halobacterium* spp.), las cuales, como se ha explicado anteriormente, son abundantes en ambientes con alta salinidad, como las sabkhas. Precisamente, en el único experimento efectuado hasta la fecha en el que se consiguió cristalizar anhidrita primaria a una temperatura próxima a 60 °C fue el realizado por Cody y Hull (1980), quienes utilizaron geles de arcilla con distintas concentraciones de ácido poli-acrílico como medio de cristalización.



**Figura 1.4.** Evolución de la solubilidad de yeso y anhidrita en función de la concentración de NaCl, a 25 °C (a) y 40 °C (b). Tomado de Bock (1961).

## 1.2. PAPEL MEDIOAMBIENTAL DE LA ANHIDRITA

La disolución mineral se relaciona con el origen de la liberación al medio ambiente de elementos contaminantes. Esto ocurre con frecuencia en zonas próximas a explotaciones mineras, donde se acumulan grandes cantidades de residuos constituidos por minerales que incorporan elementos altamente tóxicos en su red cristalina. Cuando la red cristalina se destruye por disolución o hidrólisis, los elementos contaminantes pasan a los suelos y aguas superficiales, quedando así biodisponibles y constituyendo un riesgo evidente para la salud pública y el medioambiente en general (Traina y Laperche, 1999).

La interacción entre soluciones acuosas contaminadas y las superficies minerales permite en muchas ocasiones eliminar contaminantes del medio como consecuencia del desarrollo de procesos de sorción (Davis y Hayes, 1987; Sposito, 1987, 1989; Hochella, 2002). La sorción de especies químicas en la interfase mineral-agua puede producirse mediante tres mecanismos (Sposito et al. 1986; Prieto et al. 2003; Brown et al. 1995): 1) adsorción, 2) absorción y 3) precipitación sobre la superficie. La adsorción implica la pérdida de una o más moléculas de agua de hidratación por parte del elemento

adsorbido, formándose enlaces químicos relativamente fuertes en lugares específicos de la superficie mineral. Cuando esto ocurre, el proceso se denomina como adsorción específica o quémisorción. Sin embargo, si la especie se enlaza al mineral sólo a través de enlaces de hidrógeno o fuerzas de Coulomb de largo rango, la adsorción puede ser no específica. La absorción implica la incorporación de la especie en la red cristalina del mineral original, lo que se entiende que puede ocurrir fundamentalmente mediante difusión en estado sólido. Aunque este proceso puede ser relevante en minerales con estructuras muy abiertas, como las zeolitas (Dyer, 1995), su importancia en el caso de los sulfatos se puede considerar despreciable, especialmente a bajas temperaturas. Finalmente, la precipitación superficial hace referencia a la adherencia de una fase sólida neo-formada, sobre la superficie del mineral. En caso de que el sorbato incorpore en su estructura simultáneamente especies químicas que proceden tanto de la solución acuosa como de la disolución del mineral que actúa como sorbente, este mecanismo de sorción se denomina coprecipitación.

Desde el punto de vista medioambiental, la inmovilización de los elementos tóxicos por sorción sobre superficies minerales contribuye a controlar su movilidad y dispersión en el medio ambiente y puede constituir un punto de partida para la elaboración de técnicas de remediación. Se ha comprobado que el yeso juega un papel relevante en el ciclo geoquímico de numerosos elementos. Además, parece ejercer un control significativo de la biodisponibilidad de contaminantes inorgánicos presentes en fluidos naturales. Distintos autores han estudiado las características de la interacción entre cristales de yeso y soluciones acuosas con distintas concentraciones de elementos contaminantes. Así, distintos autores han estudiado los procesos de sorción de As sobre superficies de yeso. Los resultados obtenidos han puesto de relieve que las superficies de yeso son capaces de eliminar buena parte del As disuelto a través de la incorporación del mismo en la estructura de esta fase (Fernández-Martínez et al., 2006) o en la red cristalina de fases minerales formadas durante la interacción (Rodríguez-Blanco et al., 2008). Astilleros et al. (2010) investigaron la interacción entre cristales de yeso y soluciones acuosas con distintas concentraciones de Pb, comprobando que la superficie de los cristales de yeso es muy eficaz en la eliminación de Pb disuelto y que los mecanismos de sorción que operan en esta eliminación son coprecipitación, fundamentalmente, y, en menor medida, adsorción. Estos resultados apuntan a que la presencia de yeso en determinados contextos geológicos pueda ejercer un papel

relevante en la atenuación de la contaminación por metales pesados que suele ir asociada de forma intrínseca al drenaje ácido de minas. Esto se ve también apoyado por el hecho de que el drenaje ácido de minas se asocia a grandes depósitos de sulfuros, cuya oxidación es una fuente continua de grupos sulfato (Bigham y Nordstrom, 2000; Blowes et al., 2003; Lottermoser, 2007). Hay que tener en cuenta que uno de los efectos fundamentales del drenaje ácido de minas es la acidificación del agua de los ríos y corrientes de las inmediaciones de la explotación o del afloramiento de sulfuros. En esas condiciones, otros minerales que podrían contribuir significativamente a la sorción de metales pesados, como es el caso de las fases del carbonato cálcico aragonito y calcita, podrían resultar ineficientes debido a la alta velocidad a la que se disuelven a pHs bajos. La disolución de la fase resultante de la coprecipitación conduce a la liberación del contaminante de nuevo al medio y, en consecuencia, reduce dramáticamente la eficacia de la coprecipitación como mecanismo de descontaminación.

Como se ha indicado, es frecuente que los yacimientos de sulfuros se asocien a volúmenes importantes de yeso formado como mineral secundario procedente de la continua interacción entre el sulfato procedente de la oxidación de los sulfuros y los carbonatos de la roca de caja de la mineralización (Blowes et al., 2003). En otros yacimientos, el yeso procede directamente de la disolución de anhidrita, como es el caso de los cristales de yeso encontrados en Naica, México (García Ruiz et al., 2007). Dado que los fluidos pueden migrar a través de fracturas y/o de la porosidad característica de las rocas y que las rocas yesíferas pasan a estar constituidas por anhidrita en profundidad, la interacción entre cristales de esta última fase y fluidos procedentes de la superficie y cargados de metales pesados y metaloides puede jugar un papel complementario al del yeso en el control de la movilidad y dispersión de estos contaminantes. A pesar de ello, hasta el momento ningún trabajo de investigación había abordado el estudio de las características de esta interacción o su grado de eficacia.

# Capítulo 2

*Objetivos y estructura de la Tesis*



## 2.1. OBJETIVOS

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo principal el estudio de los fenómenos que resultan de la interacción entre superficies de sulfato de calcio anhidro ( $\text{CaSO}_4$ ) y soluciones acuosas de distinta composición. Este objetivo principal se subdivide en dos objetivos parciales que definen dos vertientes con implicaciones tanto fundamentales como aplicadas. El primer objetivo parcial es comprender los problemas relacionados con la difícil cristalización de anhidrita. El segundo objetivo parcial es analizar el papel medioambiental de la anhidrita como complementario del jugado por el sulfato cálcico más común en medios naturales, el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), el cual deriva de la interacción entre las superficies de sus cristales y soluciones acuosas que contienen contaminantes inorgánicos. Puesto que el número de contaminantes inorgánicos que se pueden encontrar en medios naturales es extremadamente alto y, por tanto, inabordable en el contexto de una tesis doctoral, aquí el estudio se ha centrado sobre la interacción con soluciones con Pb disuelto, como un ejemplo representativo y de interés. Para poder alcanzar estos dos objetivos se han combinado observaciones a distintas escalas (macroscópica, microscópica y la nanoscópica), lo que ha aportado una visión diversa y complementaria de los problemas, permitiendo definirlos en toda su complejidad.

Los dos objetivos definidos anteriormente se pueden dividir en varios objetivos específicos. Por lo que se refiere a la comprensión de los factores que hacen de la cristalización de anhidrita un proceso extremadamente complejo y difícil, se han definido los siguientes objetivos específicos:

- Completar y clarificar la información referente a posibles factores que juegan un papel relevante en la cristalización en el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .
- Estudiar específicamente aquellos factores que pueden controlar la cristalización de anhidrita dentro de su campo de estabilidad, los cuales pueden tener un carácter termodinámico, cinético y/o estructural. En este contexto, se ha determinado la energía de activación para el crecimiento de la superficie principal de la anhidrita y se ha explorado la interrelación entre su estructura y los mecanismos de crecimiento efectivos en su caso. Corroborar o descartar la hipótesis planteada por distintos investigadores sobre salinidad y/o la presencia de

moléculas orgánicas como factores determinantes de la cristalización de anhidrita en condiciones de temperaturas por debajo de 60°C, para las cuales la fase más insoluble del sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  es el yeso.

En relación con el análisis del papel medioambiental de la anhidrita como complementario del jugado por el yeso, se han definido los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar los procesos que tienen lugar durante la interacción entre superficies de anhidrita y soluciones acuosas que contienen Pb disuelto.
- Evaluar la eficacia que tienen las superficies de anhidrita en la eliminación de plomo disuelto de las soluciones acuosas y compararla con la mostrada por el yeso para capturar de este contaminante.
- Analizar las características del crecimiento orientado de anglesita sobre los tres planos de exfoliación principales de la anhidrita.

## 2.2. ESTRUCTURA DE LA TESIS

Esta Tesis se ha organizado en 8 capítulos, estructurados de la siguiente forma:

En el *Capítulo 1* se describen brevemente los antecedentes y se detallan los principales problemas que motivaron esta investigación. Se revisan las condiciones de estabilidad de las distintas fases minerales incluidas en el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , tanto en medios naturales como en procesos industriales, y se introduce el posible papel medioambiental de la anhidrita.

En el *Capítulo 2* se definen los objetivos de la tesis y se explica cómo se ha estructurado la información contenida en la memoria.

En el *Capítulo 3* se describen los materiales utilizados en el desarrollo de los experimentos y las técnicas analíticas aplicadas para el seguimiento de los procesos y la caracterización de las muestras. En una segunda parte se explica detalladamente la metodología experimental que se ha llevado a cabo en cada tipo de experimento.

El **Capítulo 4** estudia los procesos de cristalización de anhidrita en condiciones que corresponden a su campo de estabilidad. En primer lugar se presentan los resultados obtenidos en experimentos macroscópicos. Seguidamente se exponen los resultados obtenidos en los experimentos realizados utilizando un microscopio de fuerza atómica hidrotermal (HAFM), detallando las características del crecimiento a escala molecular y describiendo la cinética de este proceso. Por último, se discuten los resultados obtenidos.

El **Capítulo 5** está dedicado al crecimiento de anhidrita en condiciones que no corresponden a su campo de estabilidad. En él se describen los resultados obtenidos en relación con la influencia de salinidad y agentes sobre la cristalización en el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . El capítulo termina con una discusión de los resultados.

El papel la anhidrita sobre la movilidad del Pb en medios naturales se describe en el **Capítulo 6**. A lo largo del mismo, se exponen los resultados obtenidos en los diferentes experimentos de interacción entre superficies de anhidrita y soluciones acuosas con diferentes concentraciones en Pb. Tras una descripción de los procesos y mecanismos por los que la anhidrita elimina Pb de las soluciones, se realiza una discusión de los resultados.

En el **Capítulo 7** se presentan las conclusiones que se han alcanzado en este trabajo.

Finalmente, en el **Capítulo 8** se incluyen las referencias bibliográficas que se han consultado durante el desarrollo de esta investigación.



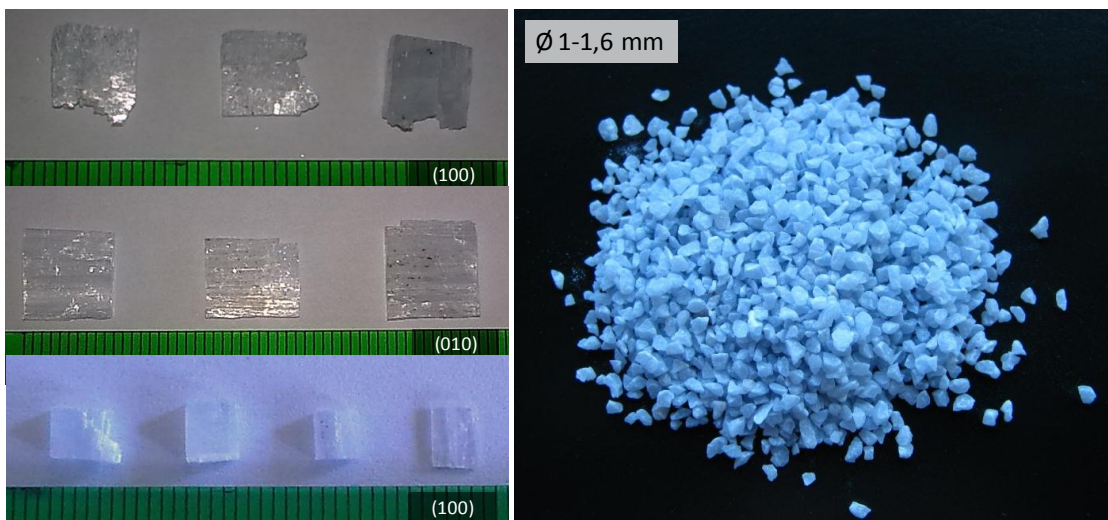
# Capítulo 3

*Materiales, técnicas y metodología  
experimental*



### 3.1. MATERIALES

En los diversos experimentos realizados en esta investigación se han utilizado ejemplares de anhidrita natural. En todos los casos estos ejemplares han procedido del yacimiento de Naica, Chihuahua (México). Dependiendo del tipo de experimento, los fragmentos de anhidrita se han obtenido a partir de muestras masivas, con tamaño de grano fino, o de monocristales de mayor tamaño, como aparecen en la *Figura 3.1*.



*Figura 3.1.* Fragmentos de anhidrita empleados en los diferentes experimentos.

Este mineral es de gran pureza, según los resultados de los análisis de Fluorescencia de Rayos X (XRF- **PANalytical Axios**) realizados sobre distintos cristales. Dichos análisis han mostrado que la concentración máxima de impurezas es inferior al 0,4%, fundamentalmente Sr (0,19%).

La *Figura 3.2* muestra un difractograma de rayos X de la anhidrita pura utilizada en estos experimentos. Las características del difractograma evidencian que se trata de un material con una alta cristalinidad.

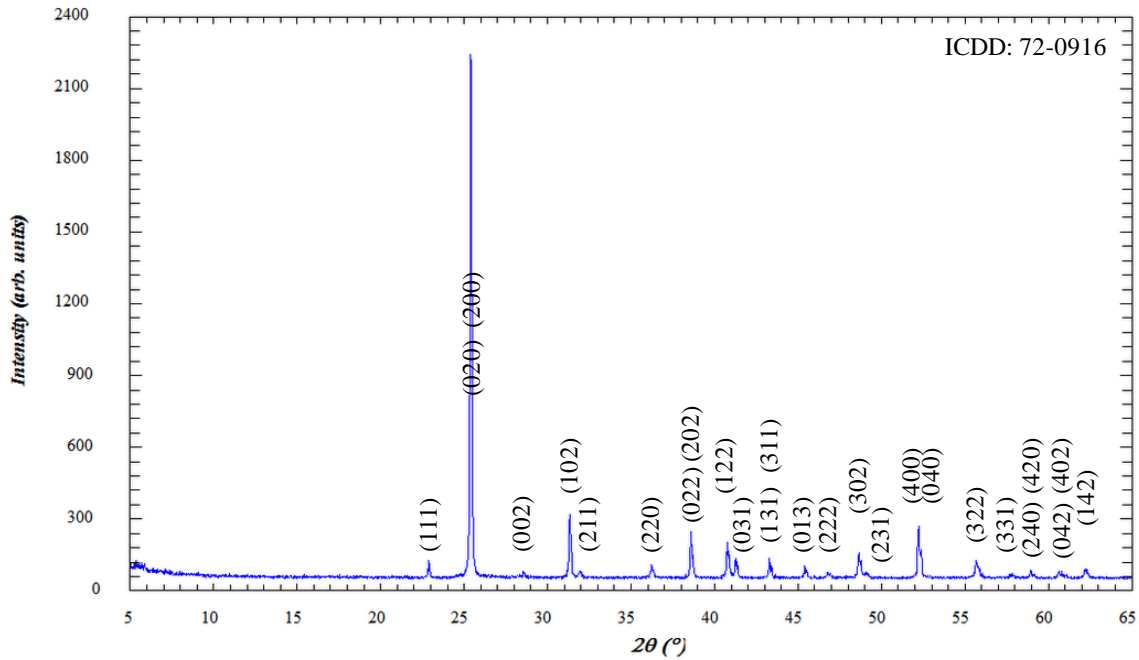


Figura 3.2. Difractograma correspondiente a la anhidrita utilizada en los experimentos.

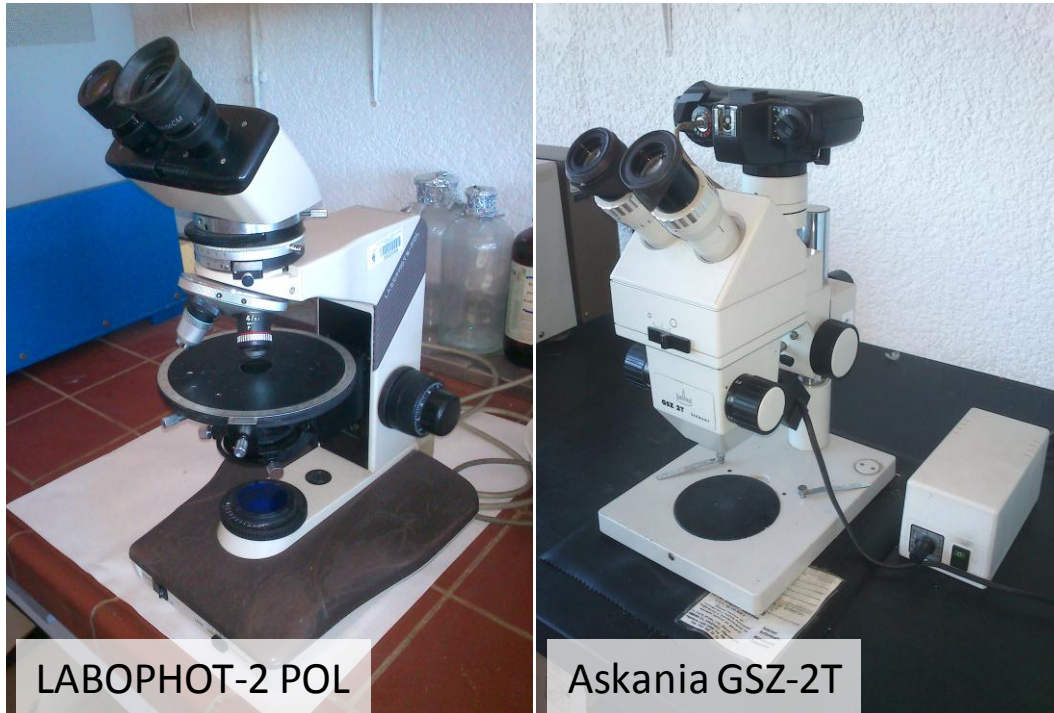
## 3.2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

Durante el desarrollo de esta investigación se han realizado diversos experimentos de precipitación, crecimiento e interacción a diferentes escalas y utilizando diferentes metodologías. La caracterización e identificación de las fases sólidas así como los análisis químicos de las soluciones se han realizado empleando técnicas analíticas comunes. A continuación se detallan los equipos y técnicas analíticas empleadas.

### 3.2.1. Microscopía Óptica

Se ha empleado un microscopio óptico Nikon modelo LABOPHOT 2- POL (*Figura 3.3*). Se trata de un microscopio petrográfico equipado con lente de Bertrand. Este microscopio se ha empleado para observar la figura de interferencia de distintas secciones de los cristales de anhidrita, con el fin de poder orientar los planos principales

de exfoliación en los mismos. Para la selección de pequeños fragmentos limpios de anhidrita se ha utilizado una lupa binocular (Askania GSZ-2T).



*Figura 3.3. Microscopio óptico y lupa binocular empleados*

### 3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para el análisis en detalle de las características morfológicas de los cristales obtenidos en distintos experimentos, se han empleado varios microscopios electrónicos de barrido. La elección de los mismos ha estado condicionada por el tamaño de las partículas a observar y por la mayor o menos rugosidad superficial de las mismas. La *Figura 3.4* muestra imágenes de los distintos microscopios utilizados en el desarrollo de esta Tesis.

**3.2.2.1. SEM JEOL JSM-6400 EDS:** Este microscopio está equipado con un analizador de energías dispersivas, mediante el cual se pueden realizar análisis químicos cualitativos y semicuantitativos. Este aparato se ubica en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica.

**3.2.2.2. SEM JEOL JSM-820:** Microscopio electrónico de barrido convencional, con analizador de energías dispersivas, situado en el CAI de Técnicas Geológicas de la UCM.

**3.2.2.3. SEM-FEG JEOL JSM-6335F:** Este microscopio permite trabajar con más de 150.000 aumentos. Sin embargo, tiene como desventaja con respecto a los anteriores el que, como consecuencia de que distancia focal es menor, su aplicabilidad se limita a muestras con superficies poco rugosas. También está equipado con un analizador de energías dispersivas.

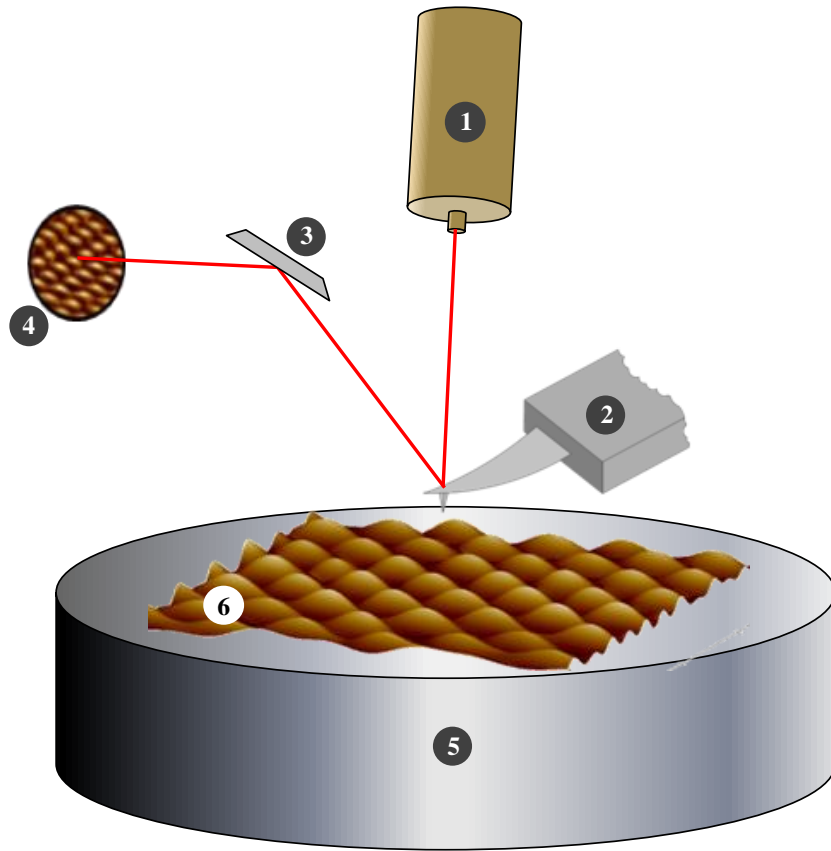


**Figura 3.4.** Fotografías de los diferentes microscopios electrónicos empleados.

### 3.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica

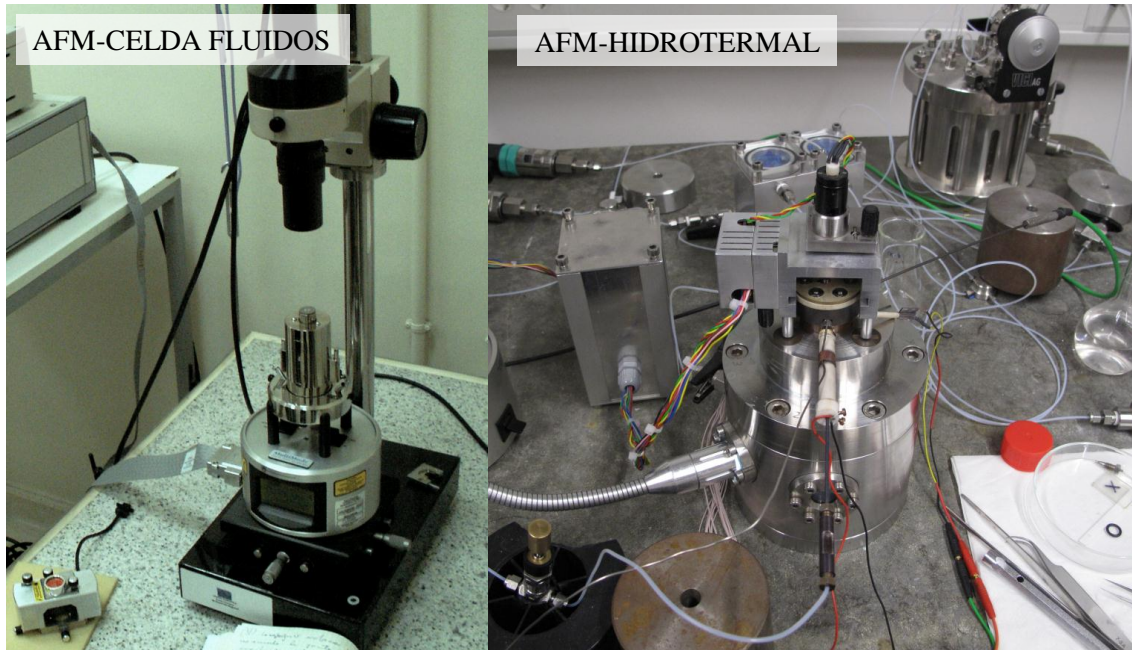
La técnica del microscopio de fuerza atómica (AFM) aporta información sobre la evolución en el tiempo de la nanotopografía de la muestra en contacto con aire o con fluidos acuosos y, por tanto, permite extraer información sobre la cinética de los procesos que tienen lugar en la interfase mineral-fluido.

Un microscopio de fuerza atómica consta de cinco elementos fundamentales (**Fig. 3.5**): una punta extremadamente aguda, un escáner piezoeléctrico, un detector, un sistema de control electrónico y un sistema de aislamiento de las vibraciones. Un ordenador hace que la delgada punta se aproxime lentamente a la muestra situada en el escáner piezoeléctrico. Cuando la distancia es la adecuada, el escáner hace que la muestra se mueva en las direcciones X e Y, siendo barrida por la punta, que permanece “inmóvil”. Un rayo láser incidente sobre el fleje en el que se sitúa la punta refleja las flexiones producidas por las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra, las cuales recogidas por un fotodetector. Con el software adecuado, estas señales se convierten en imágenes que reproducen la nanotopografía de la muestra con resoluciones de unos 10 Å en XY y de 0,1 Å en Z.



**Figura 3.5.** Esquema de los componentes principales de un Microscopio de Fuerza Atómica: 1) Láser, 2) Fleje-Punta, 3) Espejo, 4) Fotodetector, 5) Escáner Piezoeléctrico, 6) Muestra.

Durante la elaboración de este trabajo, se han utilizado varios microscopios AFM, (**Fig. 3.6**): un Nanoscope IIIA Multimode, de Digital Instruments, situado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica, y un microscopio de fuerza atómica hidrotermal (HAFM), situado en el “Departmentfür Geo- und Umweltwissenschaften, Sektion Kristallographie” de la Ludwig-Maximilians Universität de Múnich (Alemania). Las características de este microscopio se detallan en la sección 3.4.2.2 de este Capítulo.



*Figura 3.6. Fotografías de los microscopios de fuerza atómica empleados.*

#### **3.2.4. Difracción de Rayos X**

Para la caracterización de las fases sólidas se han realizado análisis de difracción de rayos X mediante el método del polvo. Se han utilizado varios equipos de difracción de Rayos X: un Phillips X'Pert MPD ubicado en el CAI de Difracción de rayos X (sede de Químicas) y un difractómetro Bruker D8 Advance, situado en el en el CAI Técnicas Geológicas. La velocidad del barrido de las muestras fue de  $0,5^\circ$  por minuto, barriendo rangos de  $2\theta$  entre  $5$  y  $80^\circ$  en pasos de  $0,02^\circ$ .

#### **3.2.5. Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)**

En aquellos casos en los que se ha requerido analizar la composición química de soluciones acuosas, estos análisis se han llevado a cabo utilizando un espectrómetro de plasma iCAP 6000 de Thermo. Este equipo se encuentra en el Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo.



**Figura 3.7.** Espectrómetro empleado en los análisis químicos de las soluciones acuosas.

### **3.2.6. Aplicaciones informáticas utilizadas en la adquisición y el análisis de datos.**

En el tratamiento de los datos y en distintos cálculos dirigidos a caracterizar tanto fases sólidas como fases fluidas se han empleado diversos códigos y aplicaciones informáticas, que se describen a continuación.

**3.2.6.1. PHREEQC Interactive 2.15.0** (Parkhurst y Appelo, 1999): Se trata de un código de especiación geoquímica. Con él se han realizado el cálculo de la distribución de especies químicas presentes en las soluciones acuosas, la fuerza iónica de estas soluciones y los índices de saturación de las mismas con respecto a fases sólidas más relevantes. En estos cálculos se ha utilizado la base de datos “Phreeqc.dat”.

**3.2.6.2. Origin:** Esta aplicación informática se ha utilizado para llevar a cabo el análisis estadístico de distintos datos y para la representación gráfica de los mismos. En particular, se ha utilizado en el cálculo de las velocidades de crecimiento.

**3.2.6.3. Nanoscope III v5.30r.sr3:** Programa de control de los microscopios de fuerza atómica utilizados. Permite tratar las imágenes obtenidas, así como realizar medidas sobre las mismas. A través de este programa se pueden realizar operaciones de transformación de Fourier en 2D sobre estas imágenes.

**3.2.6.4. WSxM 4.0-Nanotec** (Horcas et al., 2007): Programa de tratamiento de imágenes de AFM.

**3.2.6.5. FullProf** (Rodríguez-Carvajal, 1992): Esta aplicación informática ha sido diseñada para tratar datos de difracción, tanto de rayos X como de neutrones. Resulta muy útil para la obtención de información estructural, microestructural y el análisis cuantitativo de fases a partir de difractogramas de polvo. En este trabajo se ha utilizado para identificar la naturaleza y estructura cristalina de los precipitados obtenidos, así como indexar las reflexiones principales de las diferentes fases..

**3.2.6.6. High Score Plus y Eva Plus:** Estas aplicaciones se han utilizado en el tratamiento de los datos de difracción de rayos X de las fases sólidas analizadas. Permite realizar multitud de cálculos y modelos, refinamiento de parámetros, etc.

**3.2.6.7. PCPDF-WIN:** Se trata de un programa que permite gestionar la base de datos Powder Diffraction File (PDF). En esta base de datos están recogidas las fichas que contienen la información sobre los diagramas de difracción de gran parte de los compuestos conocidos.

**3.2.6.8. IGOR Pro y ATHENA** (Ravel and Newville, 2005): son utilidades gráficas interactivas para el procesamiento de datos procedentes de los análisis de  $\mu$ -XRF y los espectros XANES.

**3.2.6.9. WITec Project:** Esta aplicación informática controla el microscopio y el espectrómetro Raman y se ha utilizado tanto en la obtención como en el tratamiento de los espectros Raman.

### 3.3. CÁLCULO DE LA SOBRESATURACIÓN

La mayor parte de los experimentos realizados en este trabajo han involucrado el desarrollo de procesos de disolución y/o de crecimiento de distintas fases minerales. Para poder interpretarlos correctamente es necesario conocer el grado de alejamiento de la solución acuosa con respecto al equilibrio con dichas fases. Este grado de alejamiento se ha estimado calculando la sobresaturación de la solución de acuerdo con la expresión:

$$\beta = \frac{a(A^+) \cdot a(B^-)}{K_s} \quad (3.1)$$

donde  $a(A^+)$  y  $a(B^-)$  son las actividades iónicas y  $K_s$  el producto de solubilidad de la fase considerada. Como se ha explicado anteriormente, los valores de las actividades de los distintos iones se han determinado utilizando el programa PHREEQC. La solución acuosa se encontrará en equilibrio con la fase sólida cuando  $\beta$  tome un valor de 1, sobresaturada cuando sea mayor que 1 y subsaturada cuando su valor sea menor que 1.

Muchos de los cálculos de sobresaturación realizados han implicado a la fase anhidrita, para la cual la expresión de sobresaturación es:

$$\beta_{Anh} = \frac{a(Ca^{2+}) \cdot a(SO_4^{2-})}{K_{Anh}} \quad (3.2)$$

donde  $a(Ca^{2+})$  y  $a(SO_4^{2-})$  son las actividades iónicas de  $Ca^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$  en la solución acuosa y  $K_{Anh}$ , es el producto de solubilidad de la anhidrita. Las expresiones correspondientes a yeso y basanita son equivalentes, con la única diferencia del producto de solubilidad que se refiere al correspondiente a cada fase. Es importante tener en cuenta que una buena parte de los cálculos de sobresaturación se han realizado para condiciones de temperatura por encima de 25°C, lo que implica que el producto de solubilidad ha tenido que ser calculado para esas condiciones concretas. El programa PHREEQC realiza este cálculo partiendo del valor del producto de solubilidad a temperatura ambiente y aplicando la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (3.3)$$

donde  $K_1$  es el producto de solubilidad a temperatura ambiente ( $T_1$ ),  $K_2$  es el producto de solubilidad referido a la temperatura a la que se quiere realizar el cálculo ( $T_2$ ),  $\Delta H^\circ$  es la variación de entalpía y  $R$  es la constante de los gases.

Este cálculo puede ser una fuente de error que debe ser tenida en cuenta al establecer conclusiones de los resultados de los experimentos. Los valores de los productos de solubilidad a 25°C de anhidrita, yeso y basanita incluidos en la base de datos PHREEQC son  $10^{-4,36}$ ,  $10^{-4,58}$ ,  $10^{-3,66}$ , respectivamente.

### **3.4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL APLICADA EN LOS EXPERIMENTOS DE CRISTALIZACIÓN E INTERACCIÓN.**

#### **3.4.1. Introducción**

Como se ha mencionado con anterioridad en este trabajo, las características de los procesos de nucleación y crecimiento del yeso a partir de soluciones acuosas con diferentes composiciones se han estudiado en un rango de temperaturas bastante amplio, tanto a escala macroscópica (Liu and Nancollas, 1970; Nancollas et al. 1973; Gill and Nancollas 1980; Uchymiak et al. 2008; Sheikholeslami y Lau, 2012), como microscópica (Bosbach y Rammensee 1994, Bosbach et al., 1996; Jordan and Astilleros, 2006; Van Driessche, 2010). A pesar de la importancia de la anhidrita en ambientes naturales así como en numerosos procesos industriales, la información sobre la cinética de los procesos de crecimiento y disolución de este mineral es muy reducida.

Por ello, se han realizado varios tipos de experimentos orientados a crecer anhidrita en condiciones térmicas que corresponden a su campo de estabilidad (véase la *Fig. 1.2*). En estos experimentos se han aplicado distintas escalas de observación y las características de los mismos se describen a continuación.

#### **3.4.2. Cristalización de anhidrita en condiciones correspondientes a su campo de estabilidad.**

##### ***3.4.2.1. Experimentos de crecimiento de semillas de anhidrita a 80°C.***

Los experimentos de crecimiento de anhidrita se llevaron a cabo utilizando semillas obtenidas a partir de cristales naturales de anhidrita. Estos cristales se seleccionaron cuidadosamente mediante observación óptica, eligiendo los fragmentos que mostraban una mayor transparencia y ausencia de impurezas visibles. Posteriormente, estos fragmentos fueron molidos y tamizados hasta conseguir semillas con una distribución de tamaños homogénea a inferior 50µm.

En estos experimentos se emplearon soluciones con sobresaturaciones con respecto a anhidrita que variaron dentro del rango 1,8 a 4,3. Estas soluciones se prepararon empleando distintas concentraciones de los siguientes productos químicos comerciales: CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl. En todos los casos, los productos fueron

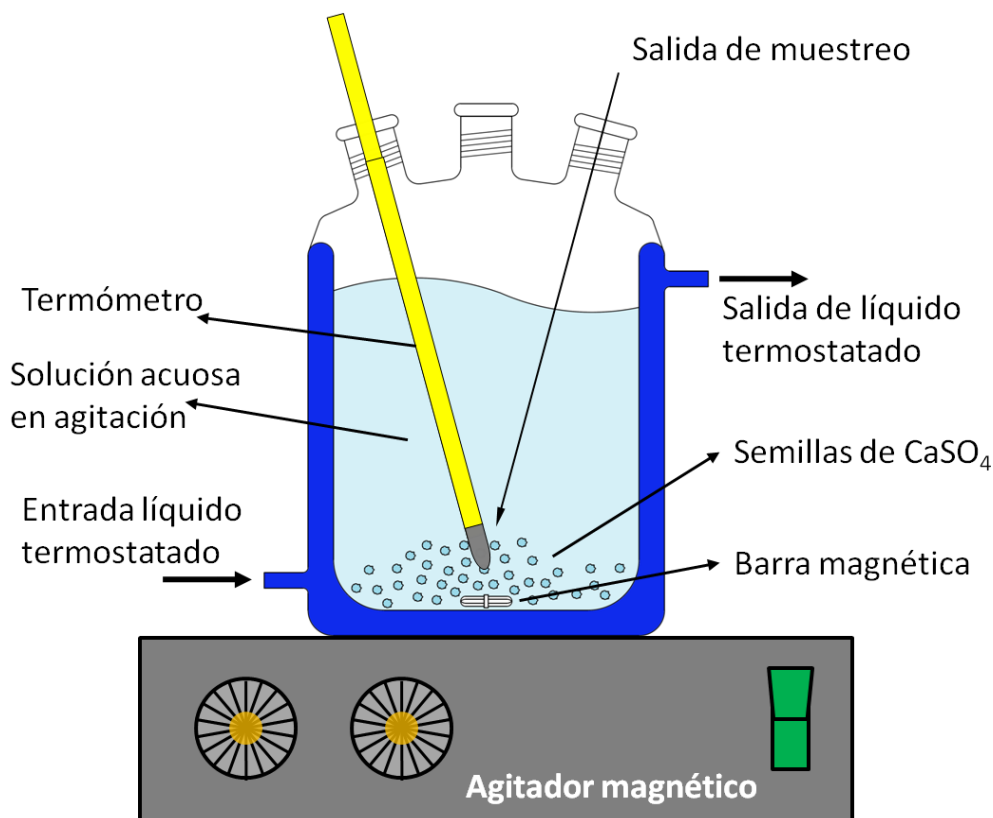
suministrados por SIGMA-Aldrich® y su grado de pureza (> 99%) correspondió a grado reactivo. En la preparación de las soluciones se empleó agua ultrapura Milli-Q (resistividad 18,2 MΩ.cm). La adición de NaCl (0,15 mM) tuvo la finalidad de mantener constante la fuerza iónica. Los coeficientes de actividad, fuerza iónica e índices de saturación se calcularon mediante el código de especiación geoquímica PHREEQC, empleando la base de datos Phreeqc.dat. La composición de las soluciones utilizadas y su sobresaturación con respecto a anhidrita y yeso se resumen en la **Tabla 1**.

EXP. N°	[CaCl <sub>2</sub> ] = [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mM)	$a \text{ Ca}^{2+} (10^{-3})$	$a \text{ SO}_4^{2-} (10^{-3})$	$\beta_{\text{Anh}}$	$\beta_{\text{Gp}}$
1	20	4,8	4,1	1,82	1,10
2	25	5,8	4,0	2,13	1,26
3	30	6,1	5,2	3,02	1,78
4	35	7,0	5,6	3,63	2,14
5	40	7,6	6,0	4,27	2,51

**Tabla 3.1.** Composición de las soluciones acuosas utilizadas en los experimentos de crecimiento a escala macroscópica. En todos los casos la cantidad de semillas de anhidrita añadidas a la solución fue  $0,3 \pm 0,001\text{gr}$ , y  $[\text{NaCl}] = 0,015\text{M}$ .

Los experimentos se realizaron utilizando reactores de vidrio Pyrex de doble camisa, con una capacidad de 300ml. Este dispositivo permite circular por el vaso exterior un líquido (en el presente caso, agua) a una temperatura determinada (**Fig. 3.8**). De este modo se garantiza que la solución contenida en el recipiente interior se mantiene a esa misma temperatura. En la parte superior del reactor se sitúan tres bocas, que dan acceso al recipiente interior. A través de una de dichas bocas se introdujo un termómetro, el cual permitió controlar la temperatura de la solución reactiva. Una segunda boca fue cerrada herméticamente con un septo de goma. Este septo permitió la extracción de muestra en distintos momentos a lo largo del experimento. Finalmente, una tercera boca fue utilizada para introducir tanto las soluciones sobresaturadas como las semillas de anhidrita.

En los experimentos llevados a cabo se utilizó un volumen inicial de solución sobresaturada de 200ml. La temperatura se mantuvo constante a 80°C durante toda la duración del experimento.



**Figura 3.8.** Esquema del reactor encamisado utilizado en los experimentos de crecimiento macroscópico.

Las soluciones fueron calentadas previamente a su introducción en el recipiente interior del reactor, donde se mezclaron inmediatamente antes de iniciarse el experimento. Seguidamente se añadieron las semillas de anhídrita. En todos los casos la cantidad de semillas empleada fue de  $0,3 \pm 0,001$  gr. La mezcla de solución acuosa y semillas se mantuvo agitada de forma continua a través de una barra magnética. La velocidad de agitación se ajustó en todos los casos a 300 r.p.m. Para evitar la posible pérdida de solvente por evaporación una vez iniciado el experimento, el reactor se mantuvo cerrado herméticamente colocando septos de goma en todas las bocas. En ningún caso se observó la aparición de turbidez que pudiera indicar la formación de un precipitado en el seno de la solución antes de que tuviera lugar la adición de las semillas de anhídrita. Los experimentos se realizaron por triplicado para cada una de las condiciones consideradas.

Con el fin de monitorizar la evolución de la composición química de la solución a lo largo del tiempo, se realizaron extracciones periódicas de pequeños volúmenes de solución ( $< 2\text{ml}$ ). Dado que el sistema se mantuvo agitado en todo momento hasta el

instante de proceder a cada extracción, se puede garantizar que la muestra de solución siempre fue característica del conjunto. Estas extracciones se llevaron a cabo tras tiempos de reacción específicos: 5, 15, 30, 60, 120 y 160 minutos. Para las extracciones se utilizó una aguja de 10 cm de longitud acoplada a una jeringa. Esta aguja se insertó atravesando el septo de goma, de manera que al no perderse la presión del interior del reactor se minimizó la posible pérdida de solvente por evaporación. Las muestras de solución recolectadas fueron inmediatamente filtradas y diluidas con agua para evitar la formación de precipitados posteriores.

Con el fin de estudiar la evolución composicional de las soluciones, se realizaron análisis de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en las muestras extraídas. Estos análisis se llevaron a cabo mediante ICP-AES (**Fig. 3.7**), Para la calibración del equipo se prepararon patrones a partir de una solución comercial de 1000 mg/L.

Una vez concluidos los experimentos, la fase sólida se recuperó por filtración de la mezcla de solución y cristales y se lavó con etanol. Una vez secos, los sólidos fueron analizados mediante difracción de rayos X utilizando el método del polvo cristalino. Para el análisis tanto de las características morfológicas de las fases cristalinas de neoformación, como superficiales de las semillas de anhidrita, las muestras sólidas recuperadas se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM 6400 Y JEOL JSM 820, **Fig. 3.4**).

#### ***3.4.2.2. Experimentos de crecimiento de anhidrita a escala molecular en un rango de temperaturas entre 60 - 120 °C.***

Los experimentos orientados a la observación de las características del crecimiento a nanoescala de la superficie (100) de anhidrita se llevaron a cabo en el “Department für Geo- und Umwelt- Wissenschaften, Sektion Kristallographie” de la Ludwig Maximillians Universität de Múnich (Alemania). Para la realización de los mismos se utilizó un microscopio de fuerza atómica hidrotermal (hydrothermal atomic force microscope, HAFM). Este microscopio es el resultado de modificar un modelo Digital Instruments Nanoscope II Multimode y ha sido diseñado y construido por el Dr. Guntram Jordan.

El HAFM tiene la ventaja con respecto a los microscopios de fuerza atómica convencionales de extender las condiciones de observación a temperaturas y presiones significativamente superiores a las ambientales. En concreto, el microscopio empleado durante la realización de este estudio, tiene un rango de operatividad que se extiende hasta una temperatura de 170°C y una presión de ~50 bares (Higgins et al., 1998; Jordan y Astilleros, 2006).

En el microscopio de fuerza atómica hidrotermal, la celda de fluidos se comporta como un reactor cerrado y presurizado, de tal forma que la temperatura y la presión son controladas de forma independiente, sin causar efecto alguno en el movimiento del escáner piezoeléctrico. Un esquema del microscopio se muestra en las *Figuras 3.9 y 3.10*. Algunas imágenes del microscopio pueden verse en las *Figuras 3.11 y 3.12*. En los experimentos que se incluyen en esta memoria, las puntas empleadas fueron de nitruro de Silicio ( $\text{Si}_3\text{Ni}_4$ ), sin recubrimiento de oro, e insertadas en un único fleje.

Todas las exploraciones realizadas se llevaron a cabo operando el microscopio en modo contacto. Esto implica que la fuerza entre la punta y la muestra se mantuvo constante durante el escaneo de la superficie. Se han recopilado imágenes de dos tipos: uno que contiene información sobre altura en la nanotopografía y otro que contiene información sobre la flexión o fuerza resultante del roce entre punta y superficie.

Todos los experimentos se han llevado a cabo utilizando fragmentos cristalinos obtenidos a partir de ejemplares de cristales de anhídrita procedentes de Naica, idénticos a los descritos en la sección anterior. En este caso, antes de poder utilizar los cristales fue necesario localizar sus direcciones cristalográficas. Para ello se utilizó un microscopio petrográfico con lente de Bertrand integrada, que permite la observación de figuras de interferencia óptica. Según la orientación de la celda cristalina que se ha elegido en este trabajo, *Amma*, las secciones paralelas al plano (100) de los cristales de anhídrita presentan una figura de interferencia de tipo flash, mientras que se observa una figura de bisectriz obtusa en las secciones paralelas al plano (010) y de bisectriz aguda en las secciones paralelas al plano (001).

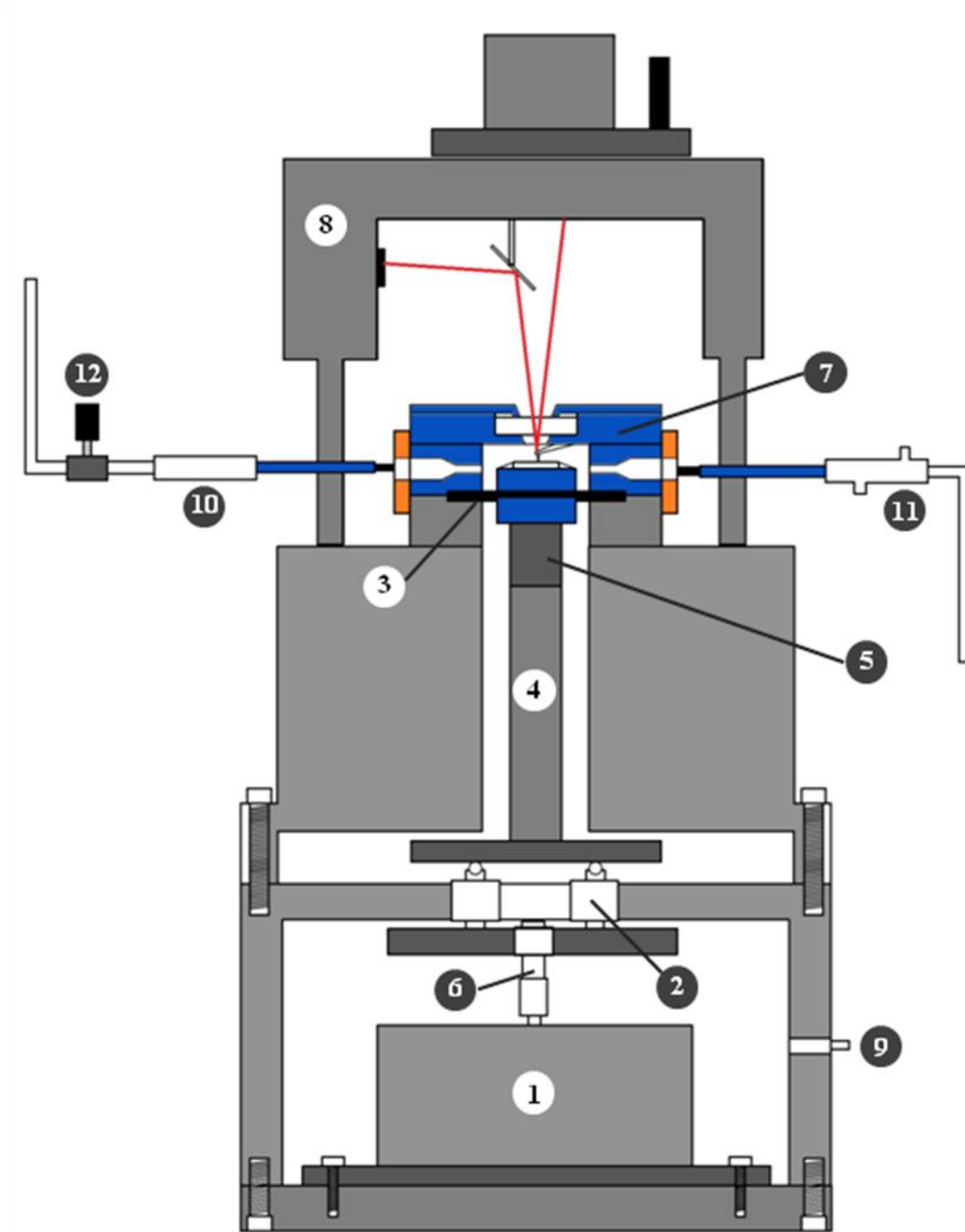
Los experimentos se centraron en la exploración del comportamiento de la superficie (100). Esta superficie, de acuerdo con Aquilano et al. (1992), es la más

estable de la anhidrita por tener una mayor energía superficial. Una vez determinada la orientación de las direcciones cristalográficas en los cristales de anhidrita, se exfoliaron pequeños fragmentos paralelos al plano (100), con un espesor medio que varió entre 0,5 y 1 mm. Para llevar a cabo esta exfoliación se empleó un cuchillo afilado, al que se aplicó un golpe seco con la ayuda de un martillo. La geometría de los fragmentos fue aproximadamente cuadrada, con un área que varió entre 25 y 50 mm<sup>2</sup> (*Fig. 3.1*).

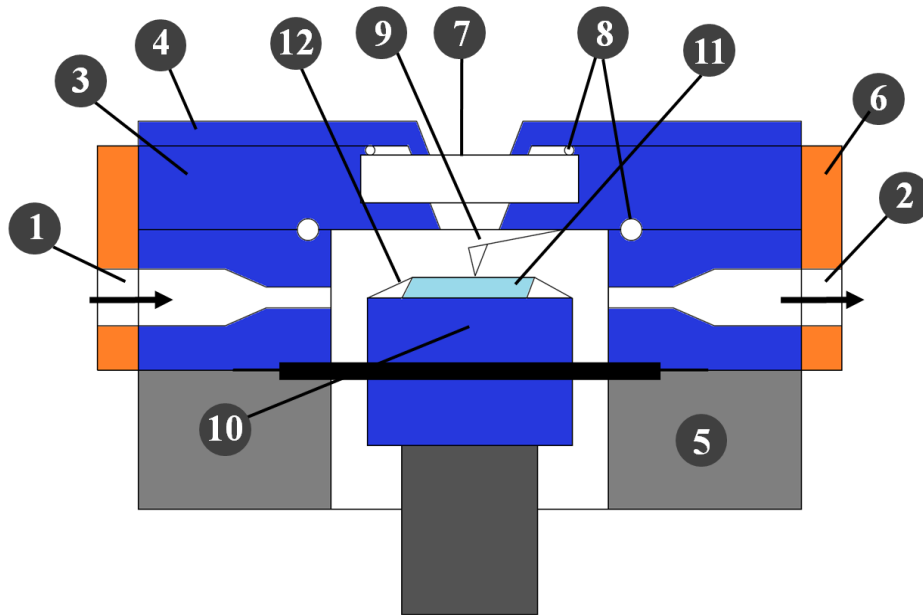
Inmediatamente antes de iniciarse el experimento, los fragmentos recién exfoliados se fijaron mecánicamente a la celda de fluidos del HAFM utilizando un hilo de Titanio (*Fig. 3.11*). A continuación, la celda de fluidos, de unos 500μL de capacidad, se rellenó con agua, de manera que no quedara ninguna burbuja de aire en su interior. Seguidamente, se colocó sobre la celda una ventana de zafiro.

Esta ventana se fijo a la celda mediante un conjunto de tornillos, garantizando el cierre hermético de la misma. Una vez concluido este proceso, se presurizó el sistema inyectando N<sub>2</sub> hasta alcanzar una presión en el interior de la celda adecuada para prevenir la formación de burbujas (1bar). Simultáneamente al proceso de presurización, se inició el de calentamiento del sistema. Este calentamiento se aplica tanto a la celda como a la solución que entra en la misma, a través del precalentador (ver *Fig. 3.11 y 3.12*). El uso de N<sub>2</sub> se limita a la presurización de los conductos a través de los cuales las soluciones entran y salen de la celda, sin que en ningún momento se produzca el contacto de este gas con éstas.

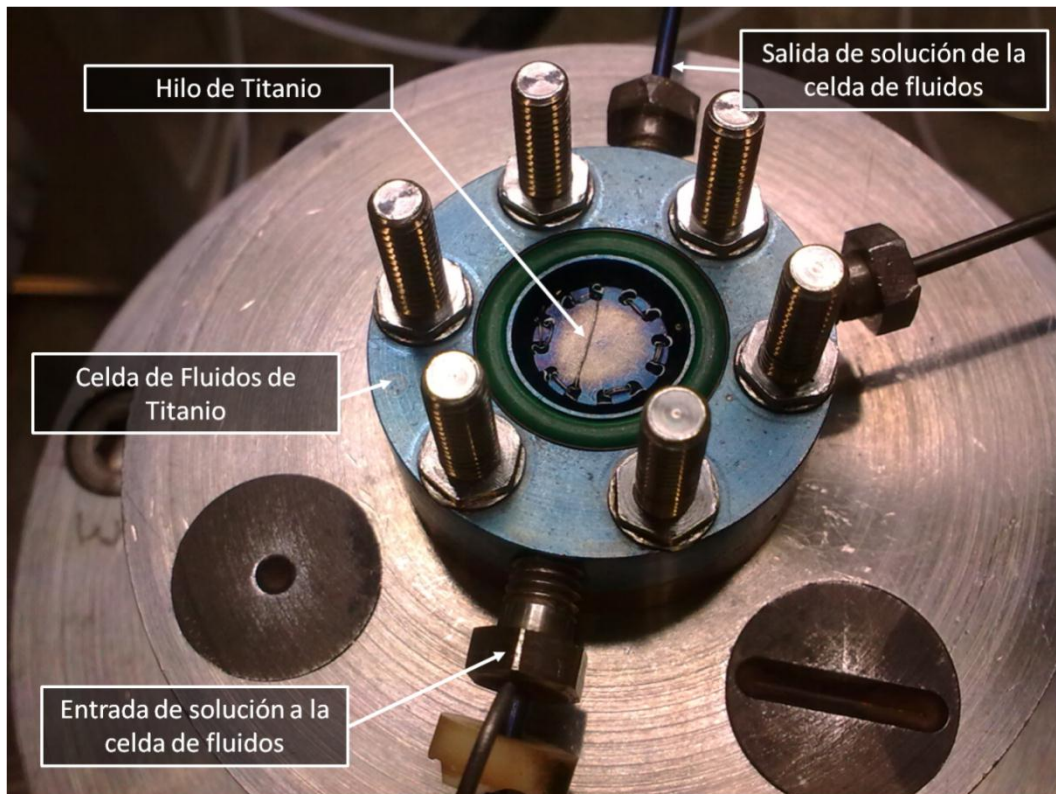
De esta forma y por medio de un sistema de flujo gravitacional controlado, se hace pasar la solución por la celda de fluidos a la velocidad deseada. En los experimentos incluidos en esta memoria, la velocidad de flujo de las soluciones varió entre 3 y 6 μL/s. Los experimentos se llevaron a cabo en un rango de temperaturas entre 60 y 120°C. Las soluciones madre se prepararon añadiendo reactivos químicos (CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl) en agua ultrapura Milli-Q (resistividad 18,2 Ω), para obtener soluciones con concentraciones de Ca<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> estequiométricamente iguales. En todos los experimentos se utilizó NaCl como electrolito para mantener la fuerza iónica constante, en una concentración de 0,015 mol/L.



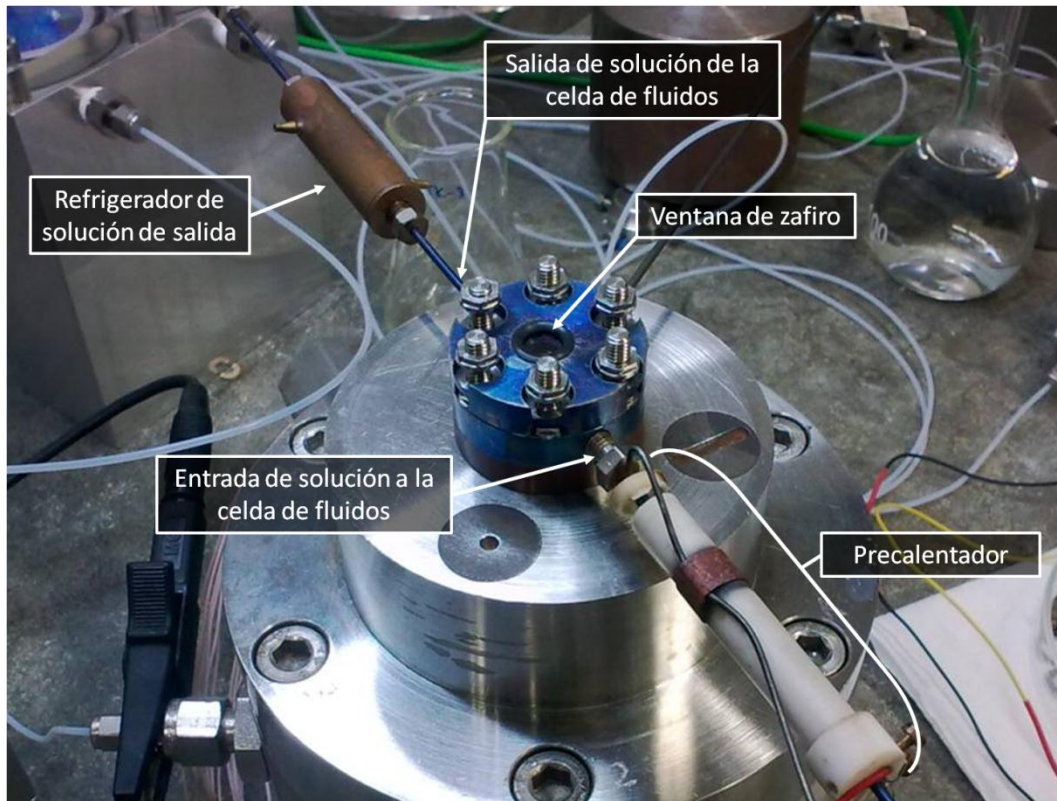
**Figura 3.9.** Esquema del microscopio de fuerza atómica hidrotérmica: 1) Motor. 2) Rodamiento de bolas. 3) Membrana de separación. 4) Tubo piezoeléctrico. 5) Espaciador térmico. 6) Eje principal rotatorio. 7) Celda de fluidos. 8) Cabezal óptico con fuente de láser, espejo y un fotodiodo. 9) Entrada de gas. 10) Precalentador. 11) Tubo refrigerador. 12) Válvula de control de flujo. (Modificado de Higgins et al., 1998)



**Figura 3.10.** Esquema de detalle de la celda de fluidos del HAFM: 1) Entrada de fluido. 2) Salida de fluido, 3) Cubierta externa de titanio. 4) Cubierta superior de titanio. 5) Membrana Kalrez TM. 6) Calentador con forma de anillo. 7) Ventana de zafiro. 8) Juntas tóricas de goma. 9) Cantilever. 10) soporte para la muestra (de titanio). 11) Muestra. 12) Hilo de titanio para sujeción de la muestra. Modificado de Higgins et al., 1998.



**Figura 3.11.** Fotografía de la celda de fluidos del HAFM. Los fragmentos de anhídrita se fijan a la celda mediante el hilo de titanio, que queda por encima.



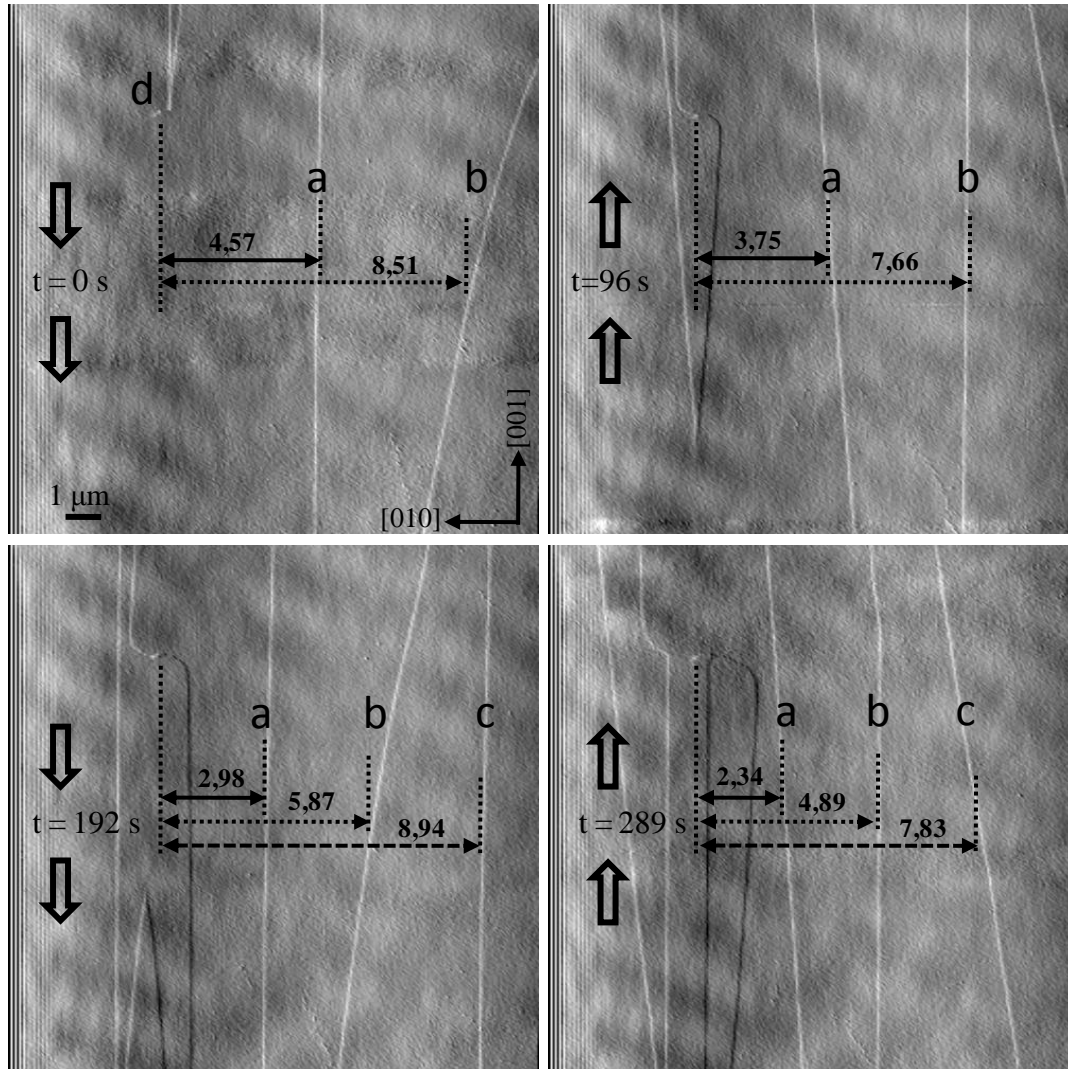
*Figura 3.12. Fotografía del HAFM con la celda de fluidos tapada.*

### 3.4.2.3. Medidas de velocidad de avance de escalones

La velocidad a la que crece una cara cristalina a partir de una solución acuosa con una sobresaturación dada y bajo unas condiciones definidas de presión y temperatura puede ser determinada a partir de medidas nanoscópicas de la velocidad a la que tiene lugar el desplazamiento lateral de escalones sobre dicha cara. Para determinar cómo se produce este desplazamiento es necesario contar con secuencias de imágenes de la superficie cristalina. Sobre cada una de estas imágenes se pueden llevar a cabo mediciones de la distancia entre un punto fijo de la superficie y una determinada posición en un escalón.

Este dato recogido en distintas imágenes de una secuencia y combinado con información sobre la velocidad de barrido de la punta sobre la superficie y del tiempo requiere realizar un barrido completo permite extrapolar datos de velocidad de avance lateral del escalón. El uso de secuencias de más de 4 imágenes facilita las medidas y reduce el error. Un ejemplo de la forma en que se realizaron las medidas se ilustra en la *Figura 3.13*. Como puede observarse, entre las imágenes no hay desplazamiento de los

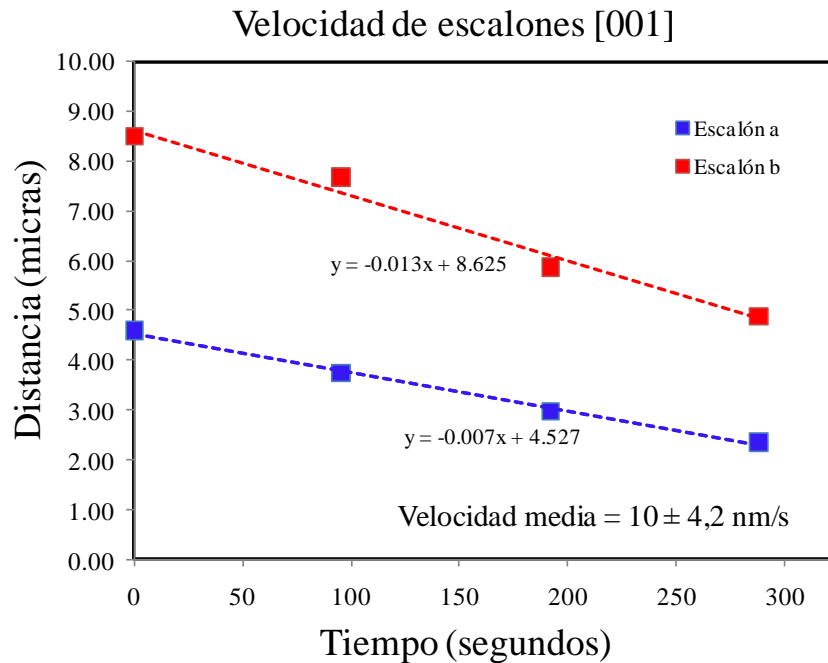
elementos que las constituyen ajeno al avance de los escalones. Conforme se produce el crecimiento de los escalones, se va midiendo la distancia de estos a un punto fijo.



**Figura 3.13.** Secuencia continua de imágenes obtenidas mediante AFM. Se muestra el procedimiento para realizar las medidas de velocidad de avance lateral de escalones.

En este caso se ha seleccionado una dislocación (“d” en la figura) como punto inmóvil a lo largo de la secuencia. Al conocer a qué velocidad realiza el barrido la punta, se puede calcular el momento exacto en el que la punta realizó el escaneo de una línea, y por tanto el momento al que se refiere cada una de las medidas que se realizan. En el ejemplo, se ha medido el avance de 3 escalones. Al proyectar las distancias obtenidas en función del tiempo (**Fig. 3.14**), se obtiene un conjunto de puntos alineados. La pendiente de la recta de ajuste corresponde a la velocidad de avance de los escalones

para las condiciones de temperatura y sobresaturación en que se han realizado las medidas.



**Figura 3.14.** Proyección del avance de los escalones en función del tiempo. La pendiente de las rectas de ajuste dará como resultado la velocidad de avance del escalón.

### 3.4.3. Cristalización en condiciones de estabilidad de yeso: Hipótesis sobre el efecto combinado de salinidad y moléculas orgánicas en cristalización de anhidrita primaria

#### 3.4.3.1. Introducción

Como se ha explicado en Capítulo 1, distintos autores han planteado la hipótesis de que la anhidrita puede tener origen primario en determinados enclaves geológicos, formándose en condiciones en las que la fase estable sería el yeso.

Las curvas de solubilidad de yeso y anhidrita varían considerablemente con la salinidad llegando a ser la anhidrita más insoluble que el yeso en condiciones de alta salinidad (Bock, 1961). Por otra parte, la presencia de determinados agentes orgánicos ha mostrado un comportamiento inhibitorio en la nucleación y crecimiento de yeso y basanita (Cody y Hull, 1980) mediante la adsorción de los mismos sobre los escalones de crecimiento (Hamdona y Al Hadad, 2008). La presencia de anhidrita, aparentemente

primaria, en algunos ambientes sedimentarios se relaciona con el efecto de una alta salinidad y/o la presencia de impurezas orgánicas en el medio de crecimiento.

Con el fin contribuir a contrastar esta hipótesis se han realizado los experimentos de cristalización que se describen a continuación.

### 3.4.3.2. Experimentos de cristalización

Los experimentos de precipitación se llevaron a cabo empleando soluciones sobresaturadas con respecto a anhidrita (y a yeso), a temperaturas constantes de 25 y 40  $\pm$  1 °C, en una cabina termostataada. Las soluciones madre empleadas se prepararon empleando distintas concentraciones de los siguientes productos químicos comerciales: CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaCl. En todos los casos, los productos fueron suministrados por SIGMA-Aldrich® y su grado de pureza (> 99%) correspondió a grado reactivo. Se empleó ácido poliacrílico ((C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>) como impureza orgánica. El peso molecular medio de este ácido poliacrílico es aproximadamente 1800 g/mol. En la preparación de las soluciones se utilizó agua ultrapura Milli-Q (resistividad 18,2 MΩ.cm). El ácido poli-acrílico (PAA) fue añadido en las soluciones que contenían el sulfato para evitar la formación de complejos químicos que involucraran al calcio. El NaCl fue añadido por igual tanto en las soluciones de CaCl<sub>2</sub> como las de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las soluciones sobresaturadas se prepararon mezclando directamente el mismo volumen de concentraciones equimolares de sulfato sódico (que contenía el PAA) y cloruro cálcico en los dispositivos experimentales.

En la **Tabla 3.2** se presenta un listado de las concentraciones de los reactivos empleados en los diferentes experimentos. La composición de las 12 soluciones fue variando con respecto la concentración de NaCl por un lado y la concentración de PAA por otro, con el fin de estudiar un posible efecto combinado de ambos aditivos.

Se emplearon reactores con un volumen inicial de 50 mL. En el caso de los experimentos realizados a 40°C, las soluciones correspondientes fueron calentadas hasta alcanzar dicha temperatura antes de ser mezcladas. En todos los casos se añadió una varilla magnética para asegurar la agitación de las soluciones durante todo el experimento (300 r.p.m.). Una vez mezcladas las soluciones, los reactores se cerraron

herméticamente. Los experimentos se realizaron por triplicado para cada una de las condiciones consideradas.

Solución N°	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = CaCl <sub>2</sub> (mol/L)	NaCl (mol/L)	PAA (mg/L)	β <sub>Gp</sub> (25°C)	β <sub>Anh</sub> (25°C)	β <sub>Gp</sub> (40°C)	β <sub>Anh</sub> (40°C)
1	0,15	0	0	12,88	7,94	11,86	8,82
2	0,15	1	0	10,72	7,24	9,88	7,96
3	0,15	3	0	16,22	13,49	15,10	15,00
4	0,15	0	10	12,88	7,94	11,86	8,82
5	0,15	0	50	12,88	7,94	11,86	8,82
6	0,15	0	100	12,88	7,94	11,86	8,82
7	0,15	1	10	10,72	7,24	9,88	7,96
8	0,15	1	50	10,72	7,24	9,88	7,96
9	0,15	1	100	10,72	7,24	9,88	7,96
10	0,15	3	10	16,22	13,49	15,10	15,00
11	0,15	3	50	16,22	13,49	15,10	15,00
12	0,15	3	100	16,22	13,49	15,10	15,00

**Tabla 3.2.** Listado de las concentraciones de los reactivos empleados en las distintas soluciones.

Para monitorizar el proceso de cristalización se llevaron a cabo tandas de experimentos partiendo de las mismas soluciones iniciales y prolongando la evolución de los precipitados durante periodos de tiempo que variaron entre 5 minutos y 30 días. Una vez transcurridos los tiempos de envejecimiento preestablecidos, se interrumpieron los experimentos y se procedió a separar las soluciones de los precipitados empleando un dispositivo de filtración por vacío (similar al mostrado en la **Fig. 3.17**). Las membranas de filtración utilizadas fueron Millipore, con diámetro de poro de 0,25µm. La fase sólida recuperada se lavó inmediatamente dos veces con agua Milli-Q y otras dos con etanol.

#### 3.4.3.3. Caracterización de los cristales

Una vez secos, los sólidos fueron analizados mediante difracción de rayos X utilizando el método del polvo cristalino (Bruker D8 Advance).

Con el fin de determinar la posible influencia que ejerce la salinidad y/o los agentes orgánicos sobre las características específicas de los precipitados, se han comparado los difractogramas de los mismos con los correspondientes a la muestra del

experimento blanco (sin NaCl ni aditivo orgánico) para un periodo de envejecimiento de 30 días. En esta comparación se han tenido en cuenta la intensidad relativa y la morfología de los picos correspondientes a las reflexiones más importantes. Además, se ha calculado la anchura a media altura de los picos correspondientes a los planos (020) y (040). Este parámetro aporta información cualitativa sobre la cristalinidad de los cristales que constituyen los precipitados (Murthy y Minor, 1990; Baig et al., 1996). Por otro lado, se ha completado el estudio calculando el tamaño de cristalito (en la dirección normal a plano de difracción) de cada precipitado, para lo cual se han utilizado los datos de las reflexiones mencionadas anteriormente y se ha aplicado la fórmula de Scherrer:

$$\text{Tamaño cristalito} = \frac{K \cdot \lambda}{(B \cdot \cos\theta)}$$

donde  $K$  es una constante próxima a la unidad y relacionada con la forma del cristal (0,9),  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada (1,540598),  $B$  es la diferencia, expresada en radianes, entre la anchura a media altura del pico seleccionado en una muestra patrón y en la muestra objeto de estudio.

Además, se realizó un análisis de las morfologías de los cristales mediante microscopía electrónica de barrido (FEG Jeol JSM 6335, *Fig. 3.4*).

#### **3.4.4. Interacción de superficies de anhidrita y soluciones acuosas que contienen Pb.**

##### **3.4.4.1. Introducción**

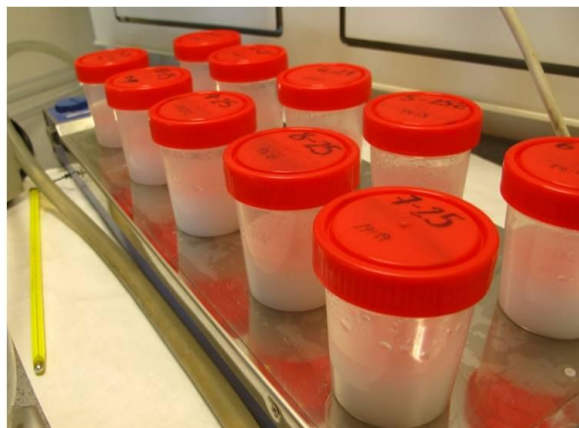
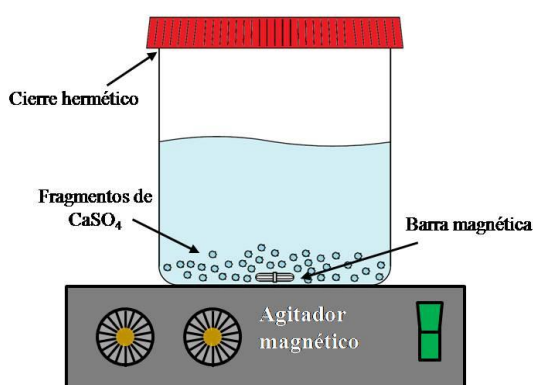
Se realizaron experimentos de interacción entre cristales de anhidrita y soluciones acuosas con plomo disuelto. En estos experimentos se emplearon dos tipos de fragmentos de anhidrita: 1) Fragmentos obtenidos a partir de anhidrita masiva y que no mostraban ninguna superficie cristalina que dominara su morfología y 2) fragmentos de anhidrita obtenidos a partir de monocristales, que se exfoliaron paralelamente a uno de los planos principales (100), (010) y (001), dominando, por tanto, su morfología una de estas superficies.

##### **3.4.4.2. Experimentos de interacción utilizando fragmentos de anhidrita masiva**

Para realizar los experimentos de interacción, se trituraron cristales naturales de anhidrita utilizando un mortero de ágata automático (RETSCH-RM100). Los

fragmentos obtenidos se tamizaron hasta conseguir una muestra homogénea en el rango de tamaños entre 1 y 1,6mm (**Fig.3.1**).Esta muestra se lavó con etanol y de la misma se retiraron aquellos granos en los que se apreciaba alguna impureza al inspeccionarlos con la ayuda de una lupa binocular (GSZ-2T, **Fig. 3.3**), aplicando una magnificación de x25.

Las soluciones empleadas en estos experimentos se prepararon utilizando reactivo comercial  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Fluka) y agua ultrapura Milli-Q (resistividad = 18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Las concentraciones iniciales de plomo ( $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0$ ) fueron 10, 50, 100 y 1000 mg/L. En todos los casos se utilizaron reactores de polipropileno, en los que se introdujo una barra magnética previamente al inicio del experimento. En cada uno de los reactores se hizo interaccionar  $2,00 \pm 0,005\text{gr}$  de fragmentos de anhídrita con 100mL de una de las soluciones de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Los reactores se mantuvieron sellados y termostatados a  $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  durante todo el desarrollo de los experimentos. Las soluciones se mantuvieron agitadas a una velocidad constante de 300 r.p.m mediante un agitador magnético IKA (modelo RO-10). Un esquema del dispositivo experimental se muestra en la **Figura 3.15**.



**Figura 3.15.** Esquema del dispositivo utilizado en los experimentos de interacción de anhídrita y soluciones acuosas con diferentes concentraciones de Pb.

Se realizaron baterías independientes de experimentos para cada una de las concentraciones iniciales de Pb anteriormente mencionadas, manteniendo la interacción

durante periodos de tiempo que variaron entre 1 minuto y 5 semanas. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Una vez transcurridos los tiempos de interacción, las muestras líquidas y sólidas se recuperaron con el fin de monitorizar la evolución fisicoquímica del sistema. Para recuperar las soluciones se empleó un equipo de filtración por vacío, utilizando filtros Millipore de  $0,45\mu\text{m}$  de luz (**Fig. 3.16**). Una vez filtradas, las soluciones se analizaron mediante ICP-AES (**Fig. 3.7**)



**Figura 3.16.** Equipo de filtración por vacío empleado. Adicionalmente se emplearon discos de acetato de celulosa Millipore con un diámetro de poro de  $0,45\mu\text{m}$ .

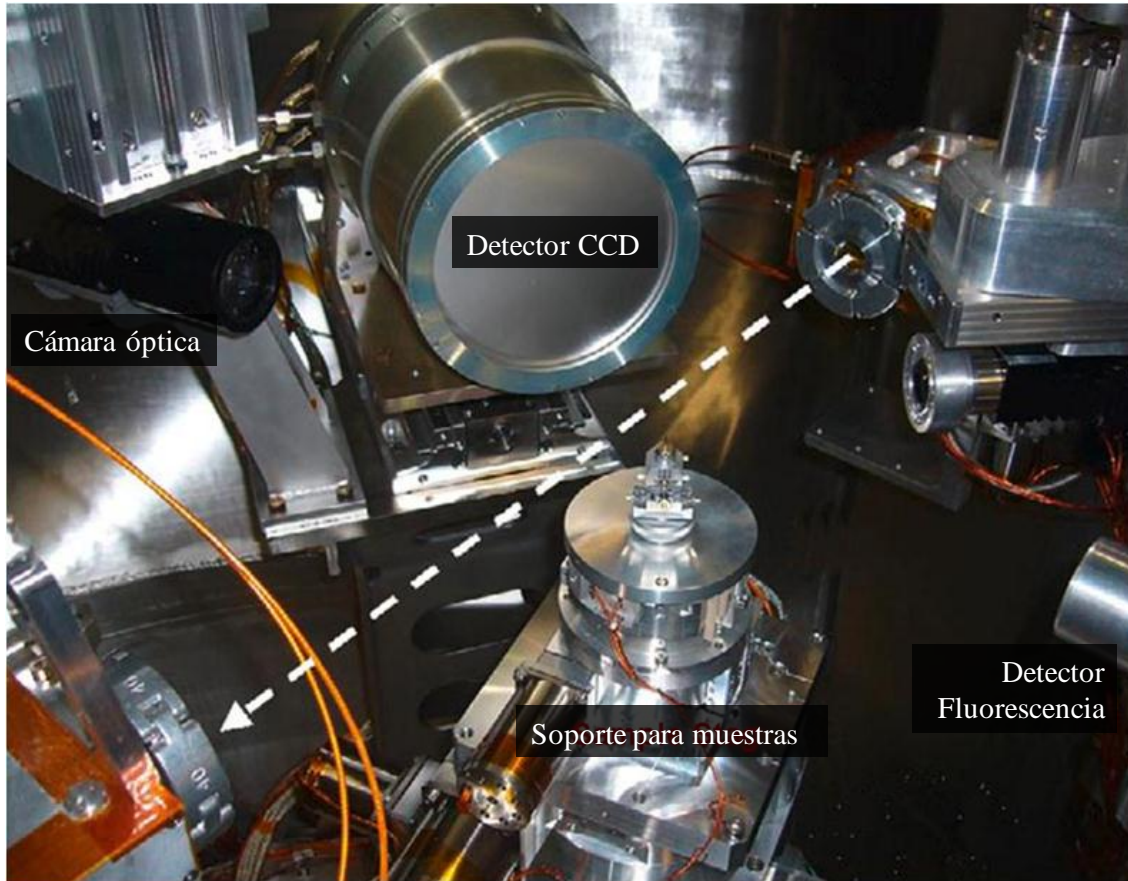
A partir de los datos químicos obtenidos se calcularon las actividades iónicas así como los índices de saturación de las soluciones acuosas con respecto a las fases sólidas más representativas, utilizando el programa PHREEQC (base de datos “Phreeqc.dat”).

La fase sólida recuperada tras los experimentos de interacción se lavó con agua Milli-Q y etanol para eliminar los posibles restos de solución y se dejó secar a temperatura ambiente. La superficie de los fragmentos de anhidrita se estudió mediante

microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM 6400, **Fig. 3.4**). Además, se utilizó el analizador por energías dispersivas (EDS) incorporado en el microscopio para obtener análisis químicos de distintas zonas de la superficie de dichos cristales. Mediante la realización de análisis de difracción de rayos X (PANalytical X'Pert MPD) de las muestras sólidas se pudieron caracterizar las fases minerales presentes en el sistema.

Para completar la identificación de los posibles procesos de sorción que tienen lugar sobre la superficie de los cristales de anhidrita se realizaron experimentos de interacción utilizando fragmentos de anhidrita exfoliados según planos concretos. Para ello, sobre un fragmento previamente orientado, se realizaron secciones (**Fig. 3.1**) paralelas a los tres planos principales de la anhidrita, (100), (010) y (001). Las secciones, de  $\sim 20 \text{ mm}^2$  de superficie se introdujeron en un reactor con 5 mL de soluciones con  $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 \approx 10$  y 1000 mg/L. Los periodos de interacción en este caso fueron de una semana en los experimentos con menor concentración de Pb, y 2 horas para aquellos experimentos con mayor concentración de Pb. Trascurrido este periodo, se extrajeron los cristales y se observaron mediante SEM.

La concentración y la distribución espacial de Pb en las tres superficies de la anhidrita se determinaron en la línea SUL-X (Synchrotron Radiation Laboratory for Environmental Studies) del ANKA Synchrotron Light Source de Karlsruhe, Alemania (**Fig. 3.17**), combinando medidas de SR  $\mu$ -XRF (Synchrotron Radiation induced micro X-ray Fluorescence) y  $\mu$ -XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy) (**Fig. 3.18**; ANKA Instrumentation book, 2011). La radiación sincrotrón que llega a la línea SUL-X se genera por medio de un ondulator. Como monocromador se utiliza una superficie (111) de Silicio. El foco final se produce mediante un espejo Kirck Patrick Baez. La distribución elemental de Pb se analizó en las diferentes superficies de anhidrita excitando la fluorescencia de emisión  $L_\alpha$  del Pb a 13,4 KeV y utilizando un detector de estado sólido de 7 elementos Si(Li) (SGX Sensortech), integrando la  $K_\alpha$  de emisión del Pb entre 10190 y 10630 eV. El tamaño del haz en la posición de la muestra es de unas  $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ .



**Figura 3.17.** Fotografía de la estación experimental en la línea SUL-X en ANKA. En ella se muestra la posición de los distintos detectores.

Se seleccionaron áreas homogéneas para realizar los análisis de la  $L_3$  del Pb mediante XANES, con un tamaño de haz de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  utilizando el modo fluorescencia, recopilando los datos de fluorescencia de emisión  $L_{\alpha}$  del Pb, en función de la energía incidente, y utilizando el detector de 7 elementos mencionado anteriormente. Las muestras se posicionaron a  $45^\circ$  del haz de rayos X. El ángulo entre el haz y el detector es de  $90^\circ$ . Con el fin de reducir al máximo los efectos de orientación, se obtuvieron espectros de la superficie rotando la muestra cada  $30^\circ$ . Además, se analizó un cristal de anglesita con el fin de obtener un espectro de referencia. Los datos se analizaron y procesaron mediante los paquetes informáticos IGOR Pro y Athena (Ravel y Newville, 2005)

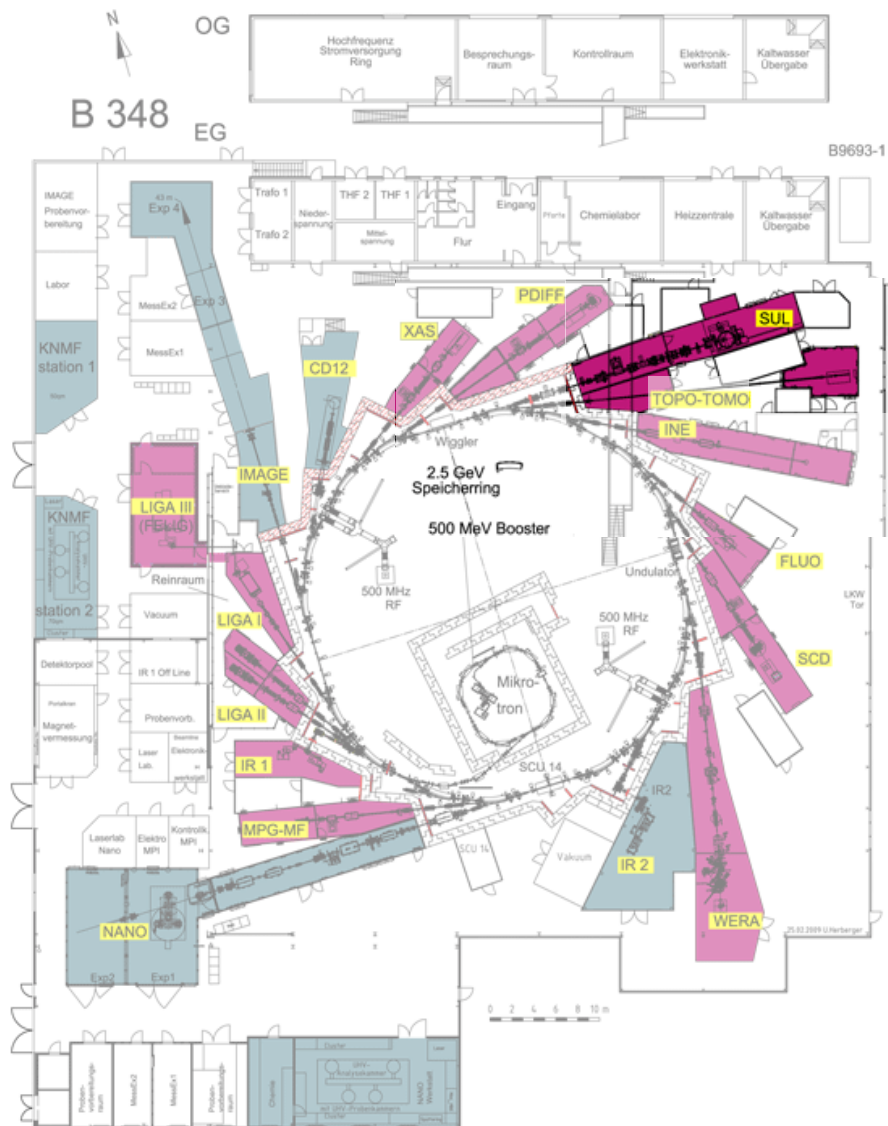


Figura 3.18. Plano de las instalaciones del ANKA-Synchrotron Radiation Facility.

# Capítulo 4

*Cristalización de anhidrita dentro de su  
campo de estabilidad: experimentos  
macroscópicos y a escala molecular*



#### 4.1. EXPERIMENTOS DE CRECIMIENTO DE SEMILLAS DE ANHIDRITA A 80 °C. RESULTADOS.

Se han realizado experimentos en los que se han puesto en contacto semillas de anhidrita con soluciones acuosas con diferentes grados de sobresaturación con respecto a esta fase. Con el fin de estimar el posible crecimiento de estas semillas se han estudiado tanto la evolución de la composición de las soluciones acuosas como los sólidos presentes en el sistema. En todos los experimentos se han utilizado concentraciones idénticas de calcio y sulfato en la solución. Las concentraciones empleadas se resumen en la *Tabla 4.1*.

##### 4.1.1. Evolución de la composición química. Caracterización de las soluciones

Se ha analizado mediante ICP-AES la concentración de Ca y SO<sub>4</sub> en las soluciones utilizadas en los experimentos con el fin de establecer su evolución temporal. Los resultados de estos análisis se muestran en la *Figura 4.1*. Como se puede observar, se produce un rápido descenso en la concentración de Ca y SO<sub>4</sub> en los primeros minutos de interacción. En todos los casos, transcurridos los primeros 30 minutos, las concentraciones de Ca y SO<sub>4</sub> de las soluciones alcanzan un valor estable, que se mantiene prácticamente constante hasta la finalización de los experimentos (~480 minutos). El descenso de la concentración de Ca y SO<sub>4</sub> en las soluciones debe correlacionarse con la incorporación de estos iones en una fase sólida. Con los datos obtenidos y con la ayuda del código de especiación geoquímica PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999), se calcularon las actividades iónicas de las fases presentes en la solución (ver *sección 3.3*) y los índices de saturación de las distintas fases cristalinas implicadas (ver *Tabla 4.1*).

En la *Figura 4.2* se han representado los valores de sobresaturación de la solución calculados mediante PHREEQC, para las fases sólidas que pueden ser relevantes en este sistema, anhidrita, yeso y basanita.

Exp. N°	Tiempo	[Ca] (mol/L)	[SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	Na (mol/L)	Cl (mol/L)	$\beta_{Anh}$	$\beta_{Bas}$	$\beta_{Gp}$
1	0	0,0201	0,0201	0,055	0,055	1,85	0,51	1,10
	5	0,0198	0,0201	0,055	0,055	1,83	0,50	1,08
	15	0,0193	0,0195	0,055	0,055	1,76	0,48	1,04
	30	0,0192	0,0192	0,054	0,055	1,74	0,48	1,03
	60	0,0190	0,0192	0,055	0,055	1,72	0,47	1,02
	120	0,0190	0,0191	0,054	0,055	1,72	0,47	1,02
	180	0,0190	0,0190	0,054	0,055	1,72	0,47	1,02
	480	0,0188	0,0190	0,055	0,054	1,70	0,47	1,01
2	Tiempo	[Ca] (mol/L)	[SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	Na (mol/L)	Cl (mol/L)	$\beta_{Anh}$	$\beta_{Bas}$	$\beta_{Gp}$
	0	0,0250	0,0252	0,065	0,067	2,42	0,66	1,43
	5	0,0241	0,0243	0,066	0,066	2,41	0,66	1,42
	15	0,0233	0,0230	0,065	0,066	2,20	0,60	1,30
	30	0,0209	0,0210	0,062	0,062	1,91	0,52	1,13
	60	0,0195	0,0196	0,062	0,062	1,73	0,47	1,02
	180	0,0191	0,0194	0,065	0,064	1,68	0,46	0,99
	480	0,0195	0,0194	0,065	0,065	1,69	0,46	1,00
3	Tiempo	[Ca] (mol/L)	[SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	Na (mol/L)	Cl (mol/L)	$\beta_{Anh}$	$\beta_{Bas}$	$\beta_{Gp}$
	0	0,0300	0,0303	0,067	0,065	3,12	0,85	1,84
	5	0,0280	0,0292	0,068	0,066	2,89	0,79	1,71
	15	0,0238	0,0257	0,068	0,065	2,37	0,65	1,40
	30	0,0196	0,0204	0,064	0,061	1,78	0,49	1,05
	60	0,0195	0,0198	0,065	0,062	1,73	0,47	1,02
	120	0,0193	0,0195	0,064	0,061	1,71	0,47	1,01
	480	0,0193	0,0195	0,065	0,065	1,69	0,46	1,00
4	Tiempo	[Ca] (mol/L)	[SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	Na (mol/L)	Cl (mol/L)	$\beta_{Anh}$	$\beta_{Bas}$	$\beta_{Gp}$
	0	0,0350	0,0351	0,084	0,082	3,65	1,00	2,15
	5	0,0296	0,0307	0,086	0,083	2,94	0,81	1,74
	15	0,0248	0,0259	0,086	0,084	2,30	0,63	1,36
	30	0,0205	0,0220	0,084	0,079	1,81	0,50	1,07
	60	0,0201	0,0215	0,083	0,082	1,73	0,47	1,02
	120	0,0201	0,0211	0,084	0,083	1,72	0,47	1,01
	480	0,0202	0,0210	0,084	0,082	1,72	0,47	1,01
5	Tiempo	[Ca] (mol/L)	[SO <sub>4</sub> ] (mol/L)	Na (mol/L)	Cl (mol/L)	$\beta_{Anh}$	$\beta_{Bas}$	$\beta_{Gp}$
	0	0,0405	0,0401	0,095	0,092	4,31	1,18	2,54
	5	0,0335	0,0350	0,096	0,094	3,42	0,94	2,02
	15	0,0261	0,0286	0,095	0,095	2,49	0,68	1,47
	30	0,0215	0,0245	0,095	0,095	1,93	0,53	1,14
	60	0,0211	0,0228	0,095	0,094	1,81	0,50	1,07
	120	0,0208	0,0215	0,094	0,093	1,71	0,47	1,01
	480	0,0209	0,0219	0,094	0,095	1,71	0,47	1,01

Tabla 4.1. Evolución de la composición química de las soluciones empleadas, y la sobresaturación calculada con respecto a las fases más relevantes del sistema CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O.

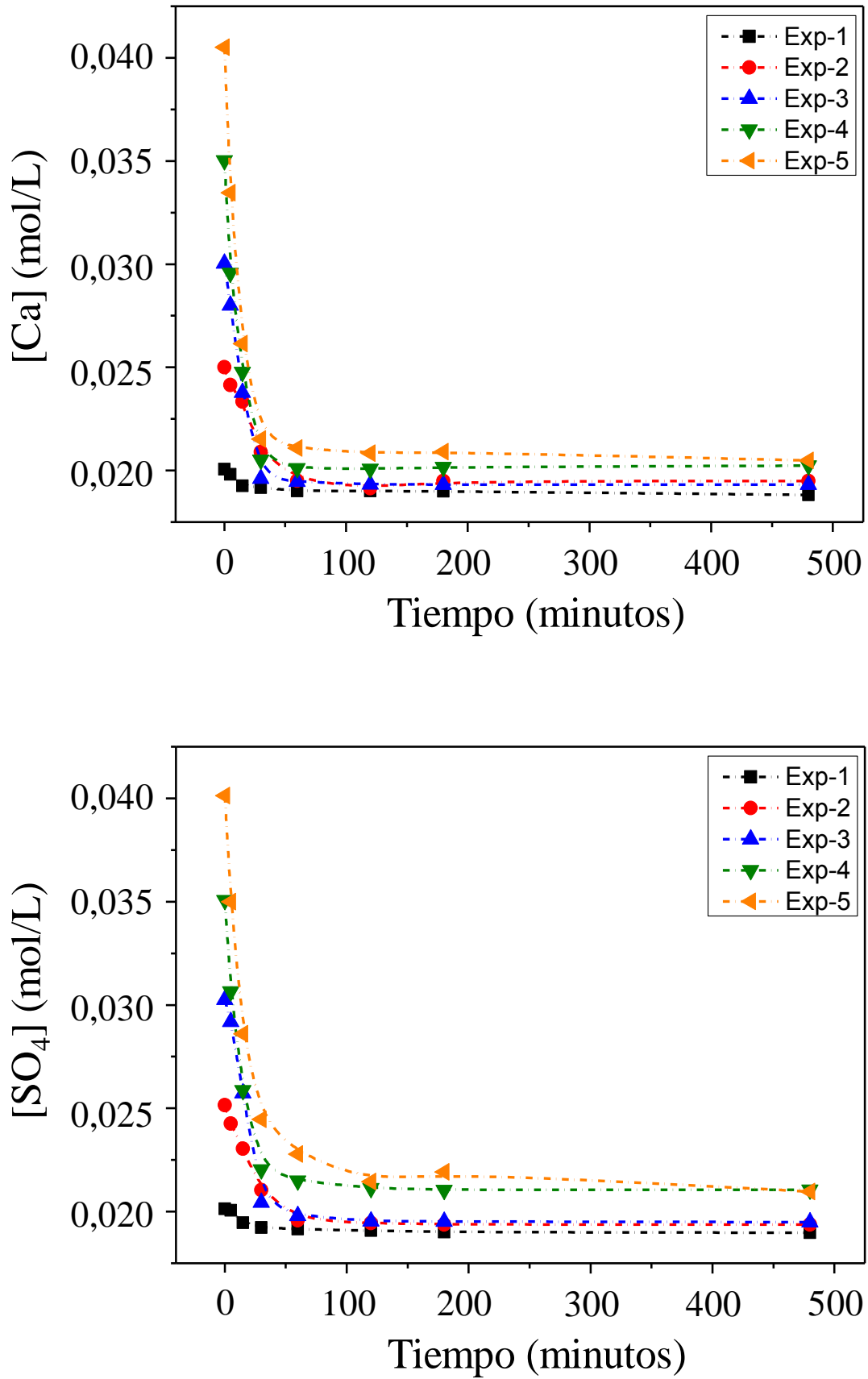
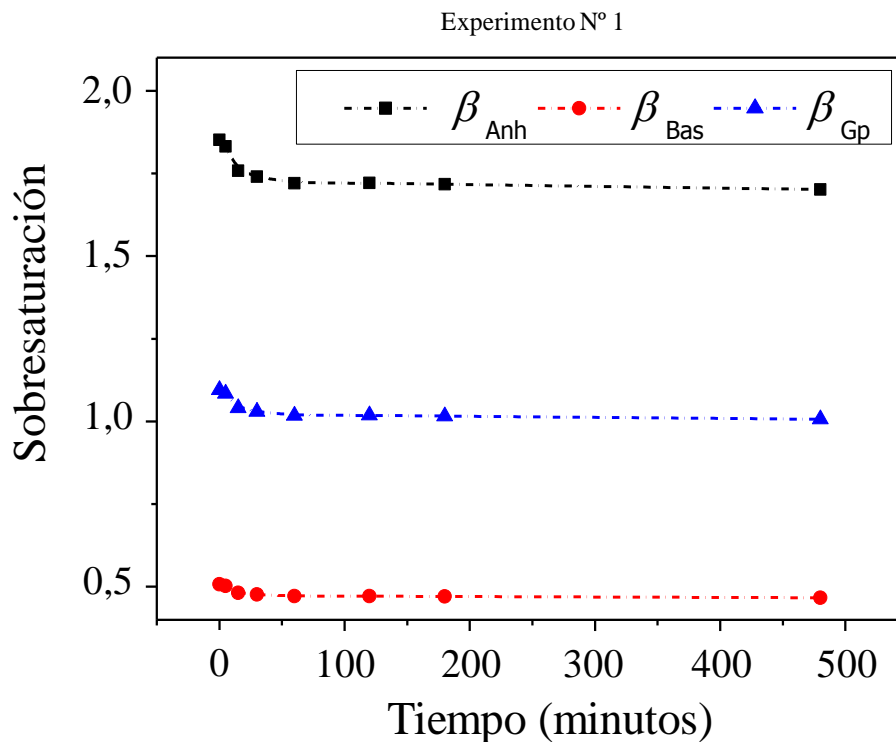
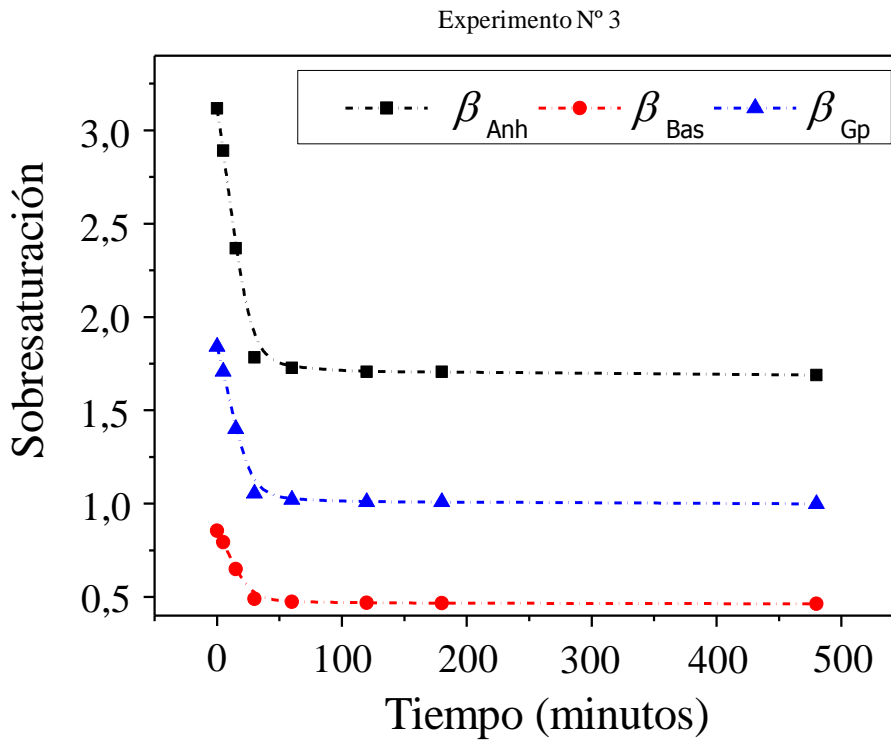
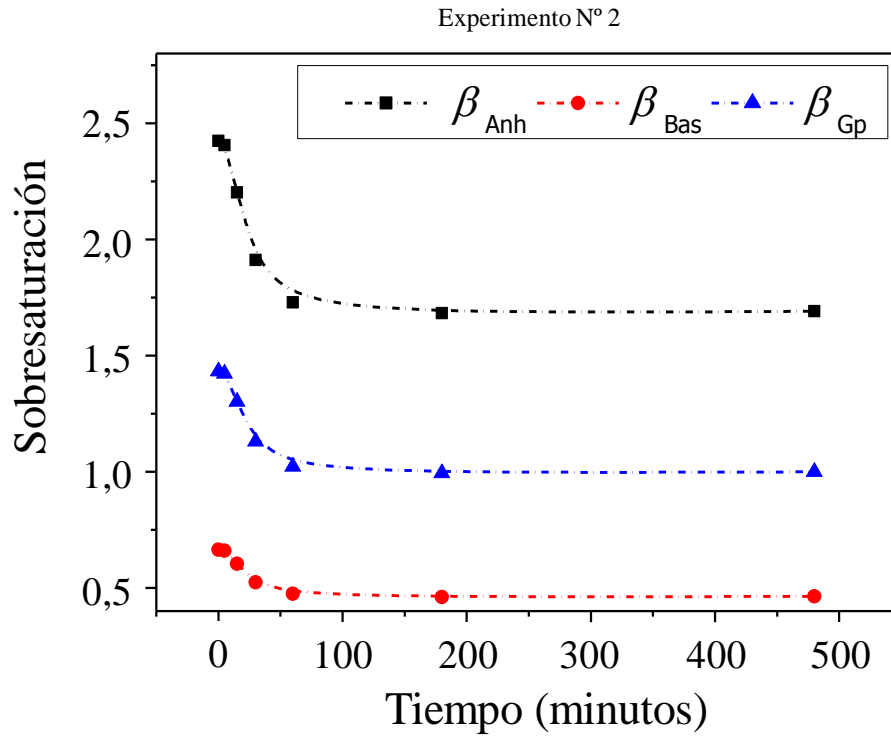


Figura 4.1. Evolución de las concentraciones de Ca y SO<sub>4</sub>.

Como se puede observar en las figuras (ver valores en la **Tabla 4.1**), en todos los experimentos realizados la solución mantiene valores de sobresaturación con respecto a anhidrita superiores a 1 durante toda la duración del experimento. Con respecto a la segunda fase más relevante, el yeso, en todos los experimentos la solución se encuentra sobresaturada con respecto a esta fase en los momentos iniciales pero se alcanzan valores próximos a la saturación, o incluso correspondientes a una ligera subsaturación, a partir de tiempos tanto más cortos cuanto mayor es la sobresaturación inicial de la solución. Finalmente, en el caso de la basanita, las soluciones se encuentran subsaturadas durante toda la duración de los experimentos exceptuando los experimentos 4 y 5 en los que, inicialmente, las soluciones se encuentran saturadas o ligeramente sobresaturadas con respecto a dicha fase.





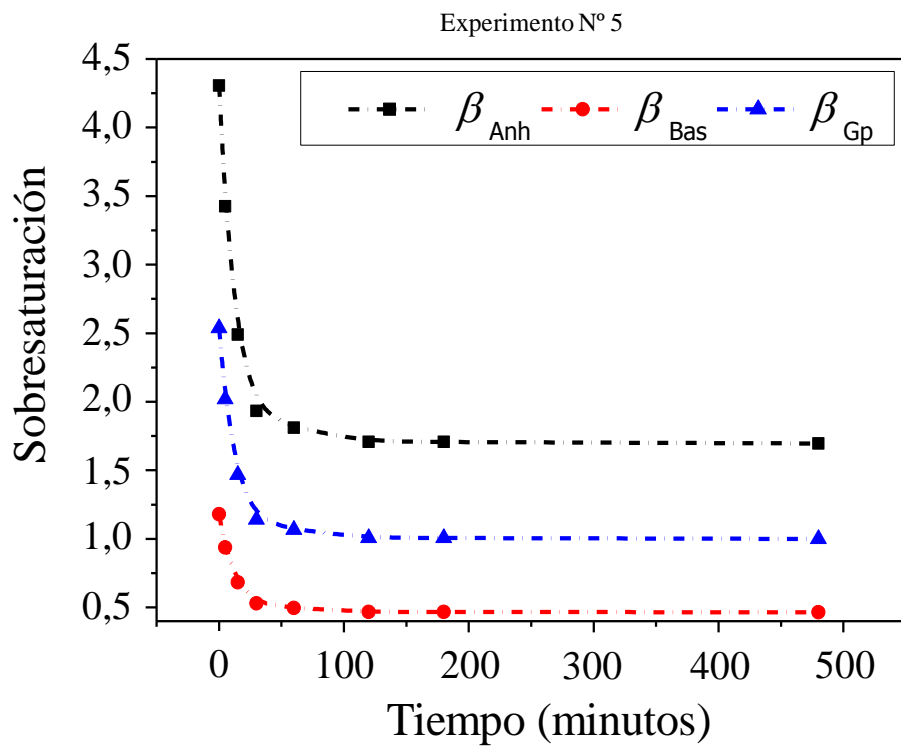
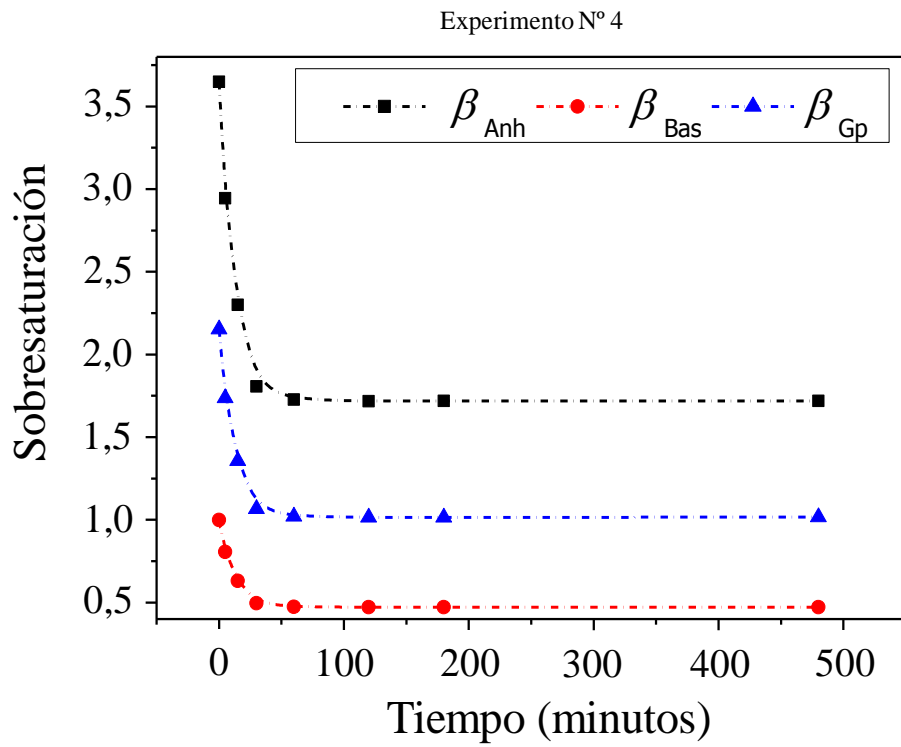


Figura 4.2. Evolución de la sobresaturación de las soluciones empleadas, con respecto a las fases de sulfato de calcio en los experimentos de crecimiento con semillas.

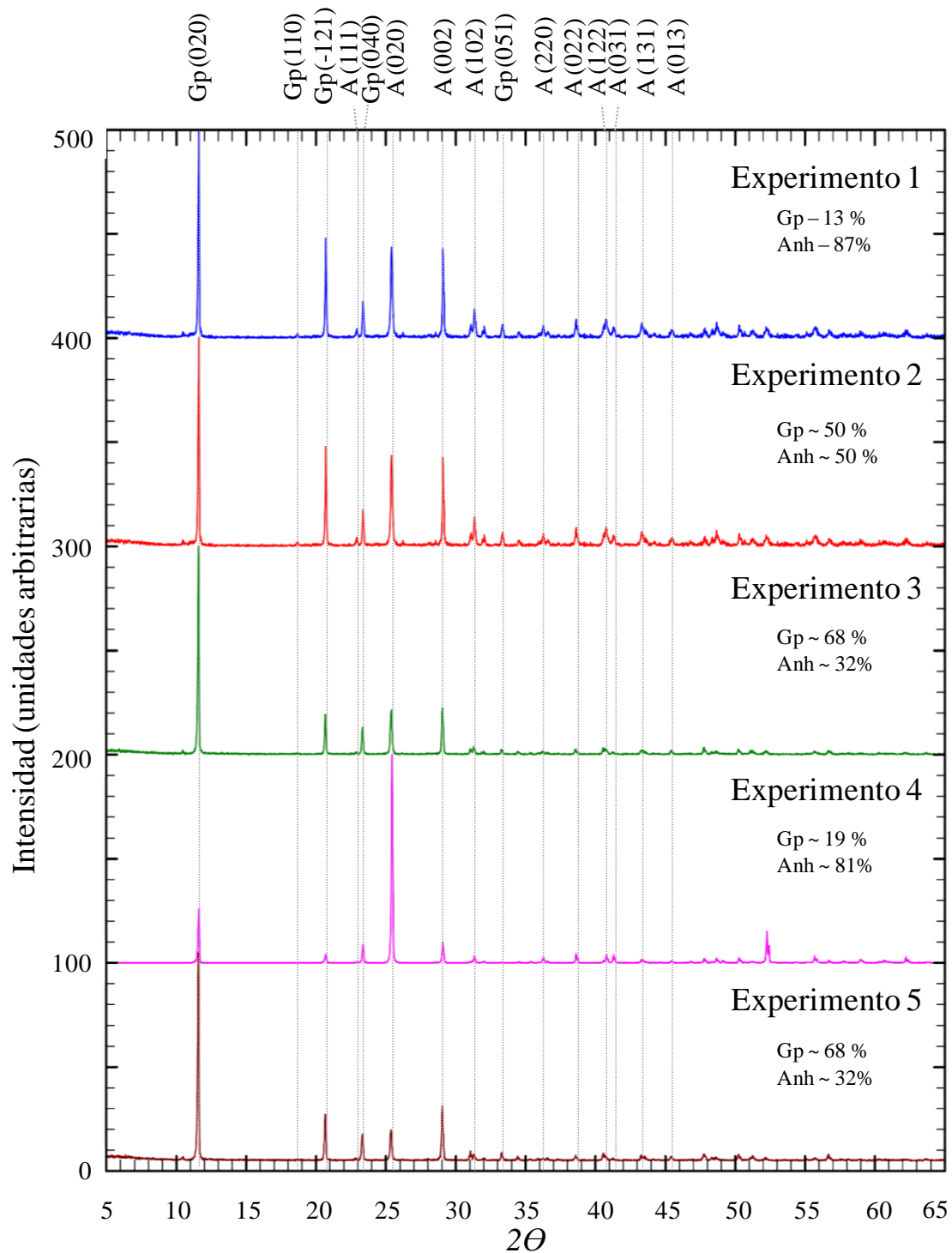
#### 4.1.2. Caracterización de los sólidos

Una vez finalizados los experimentos, las partículas sólidas separadas de la solución fueron analizadas mediante difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos muestran la presencia inequívoca de yeso junto a la anhidrita, en todos los experimentos realizados. La **Figura 4.3** muestra varios ejemplos de diagramas de difracción en los que aparecen juntas dichas fases. Se utilizó el método de Chung (1974) y el software Eva Plus<sup>®</sup> para realizar un cálculo semicuantitativo, basado en las intensidades relativas de los picos correspondientes a cada fase en los difractogramas de rayos X. Los resultados aparecen en la **Figura 4.3**.

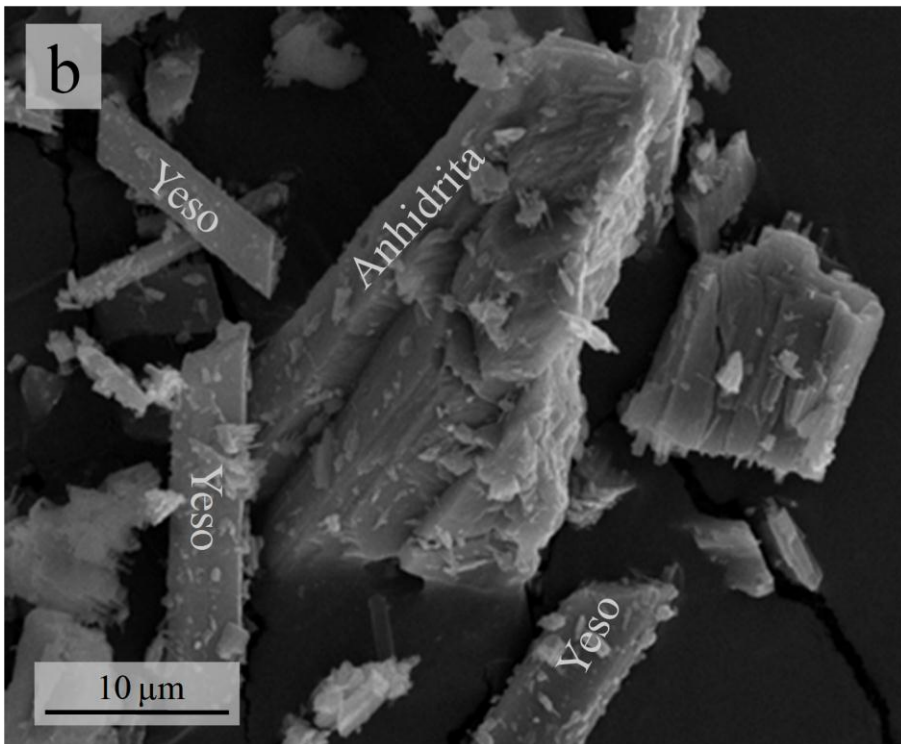
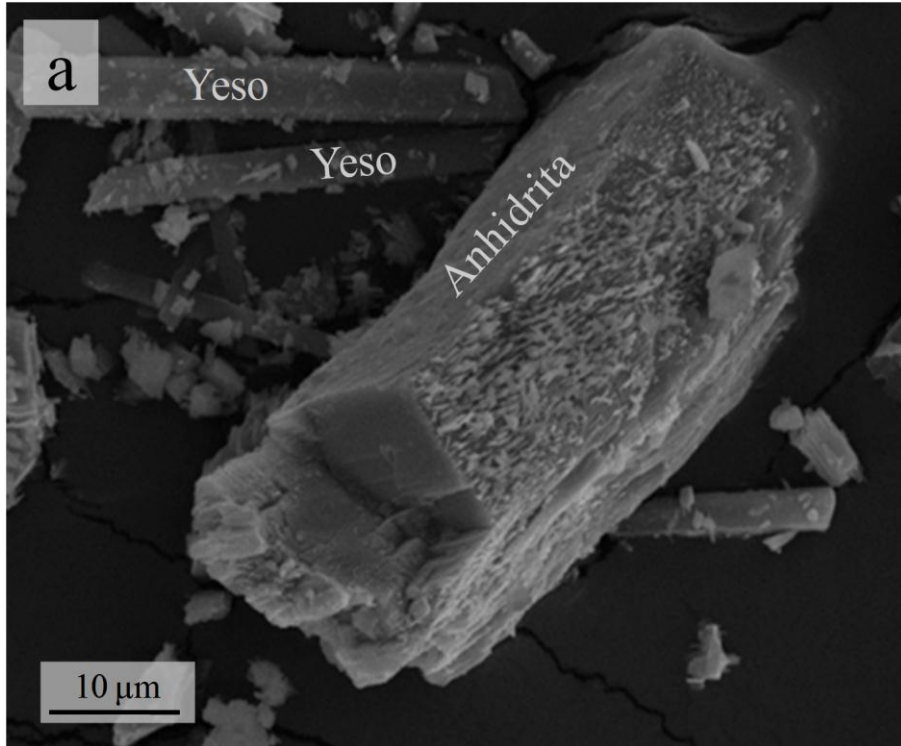
En la **Figura 4.4** se muestra una selección de imágenes de microscopio electrónico de barrido de las muestras sólidas. Como puede apreciarse, los cristales de anhidrita empleados como semillas presentan signos evidentes de disolución, como ablandamiento de sus aristas, que se han vuelto curvadas con respecto a su aspecto inicial, y aparición de pozos de disolución sobre la superficie (**Fig. 4.4 a**). Junto a estas semillas, en todos los experimentos se observa la presencia de cristales prismáticos alargados, cuya morfología es compatible con que se trate de cristales de yeso (ver **Fig. 4.4**). Esta interpretación es consistente con los resultados obtenidos a partir del análisis de difracción de rayos X de las muestras. Estos cristales muestran una importante variabilidad de tamaños (20-200  $\mu\text{m}$ ).

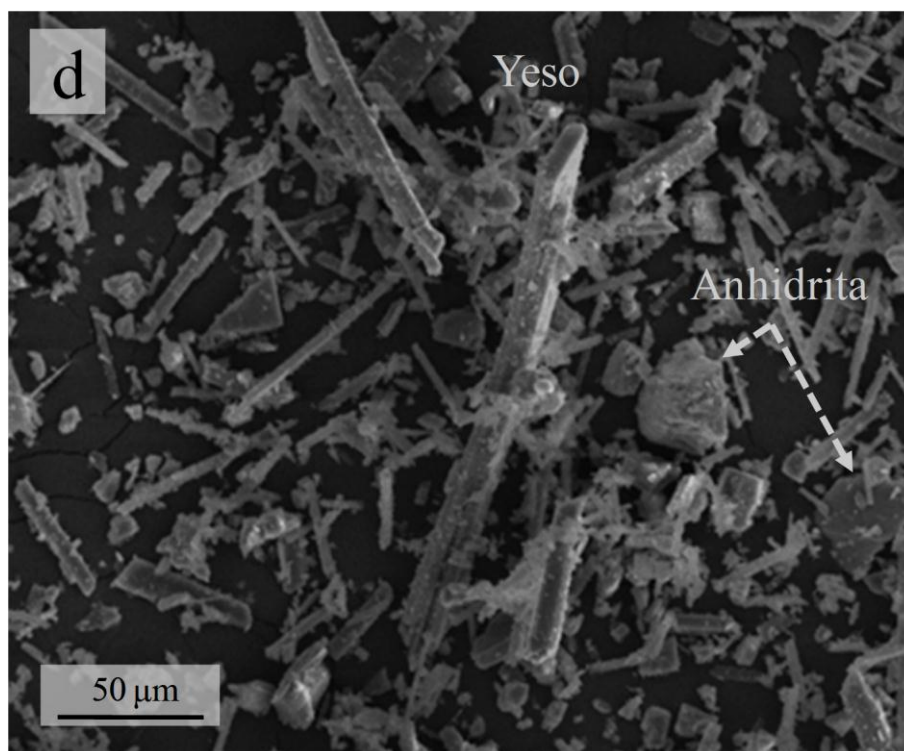
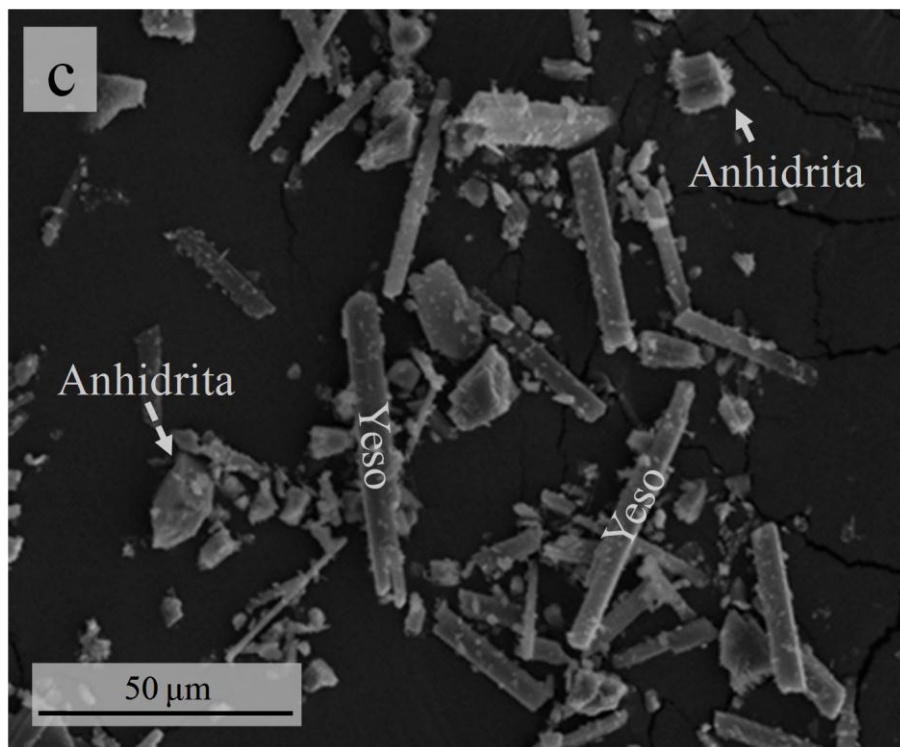
Los resultados obtenidos en estos experimentos muestran que, en las condiciones exploradas, no se produce crecimiento de las semillas de anhidrita, sino que por el contrario, estas semillas desarrollan una disolución incipiente. En su lugar, se produce la cristalización de yeso.

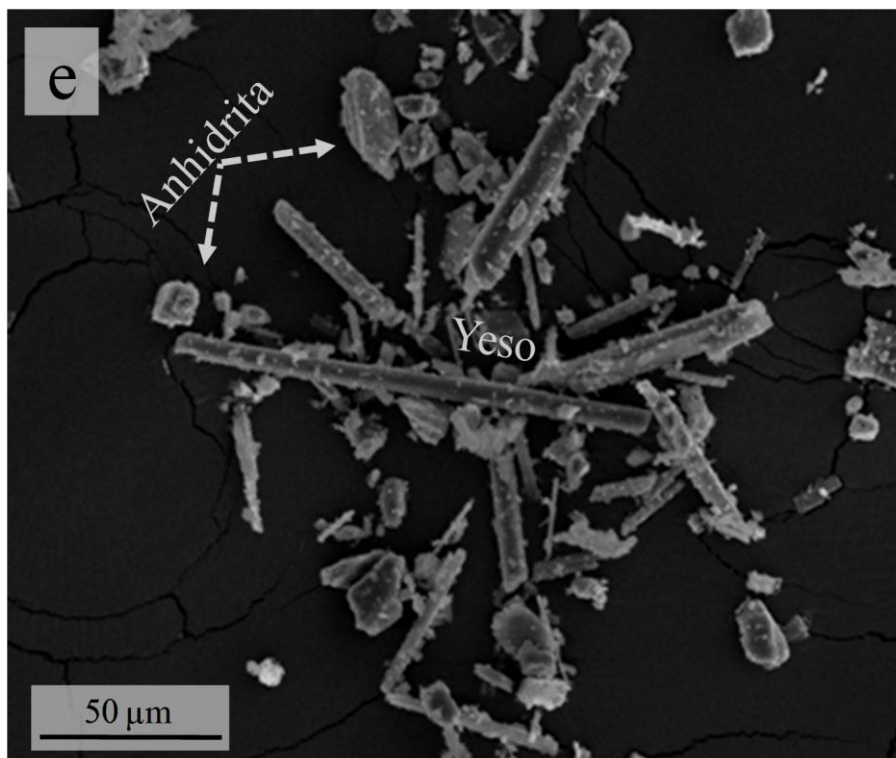
Estos resultados plantean un serio problema puesto que implican que la anhidrita no crece en condiciones dentro de su campo de estabilidad, mientras que sí lo hace otra fase con respecto a la cual el sistema está menos sobresaturado. Las posibles causas de este comportamiento se discutirán en la **sección 4.3**.



**Figura 4.3.** Difractogramas obtenidos a partir de las fases sólidas. Se muestra la identificación de algunas de las reflexiones según las fichas **ICDD 72-0916** para la Anhidrita (Kirfel y Will, 1980), y la **076-5973**, para el Yeso (Knight et al., 1999).







**Figura 4.5.** Imágenes de SEM de las fases sólidas procedentes de la interacción de semillas de anhidrita con soluciones con  $[Ca]_0 = [SO_4]_0 \approx 20, 25, 30, 35$  y  $40$  mmol/L (a, b, c, d y e, respectivamente). Se pueden apreciar los cristales de yeso, por su morfología característica.

#### **4.2. EXPERIMENTOS DE CRECIMIENTO DE ANHIDRITA A ESCALA MOLECULAR A TEMPERATURAS POR ENCIMA DE 60 °C. RESULTADOS.**

Los experimentos llevados a cabo utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica Hidrotermal (HAFM) se orientaron a obtener información sobre los mecanismos de crecimiento que operan a escala molecular sobre la superficie (100) de anhidrita. Además, con estos experimentos se ha pretendido obtener información sobre parámetros cinéticos del crecimiento y sobre cómo estos parámetros varían como una función de las condiciones fisicoquímicas, fundamentalmente, temperatura y sobresaturación.

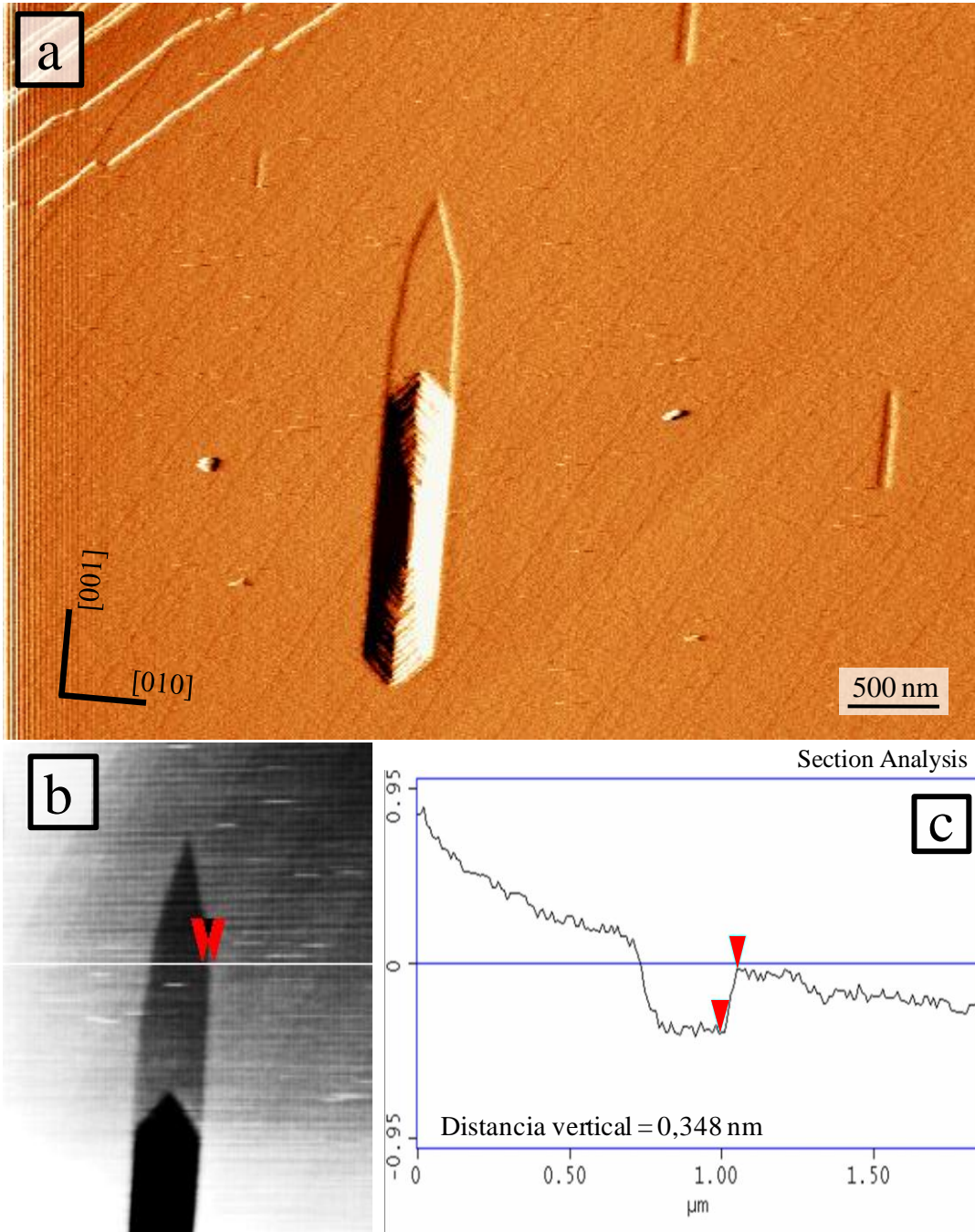
#### 4.2.1. Mecanismos de crecimiento de la anhidrita.

El principal mecanismo que controla el crecimiento de la superficie (100) de anhidrita es el avance de escalones. En los experimentos realizados el origen de los escalones puede ser los macroescalones preexistentes, generados en la exfoliación, islas formadas por nucleación bidimensional y/o las dislocaciones helicoidales. Las principales características del comportamiento del avance de los escalones durante el crecimiento en cada caso se explican a continuación.

##### 4.2.1.1. Crecimiento de los escalones originados en macroescalones de exfoliación.

La exfoliación de la cara (100) de anhidrita es casi perfecta (Shindo y Nozoye 1992). A escala molecular, la superficie (100) de anhidrita recién exfoliada consiste en superficies atómicamente planas separadas por escalones paralelos a [010] y [001], fundamentalmente, y a  $\langle 011 \rangle$ , en menor medida. En contacto con agua pura, la superficie (100) se disuelve mediante la nucleación y crecimiento de pozos de disolución. La forma que adoptan estos pozos puede describirse como pseudoheptagonal. En la *Figura 4.6* se muestra un ejemplo de estos pozos. Es interesante destacar que se pueden distinguir dos tipos de pozos, superficiales y profundos.

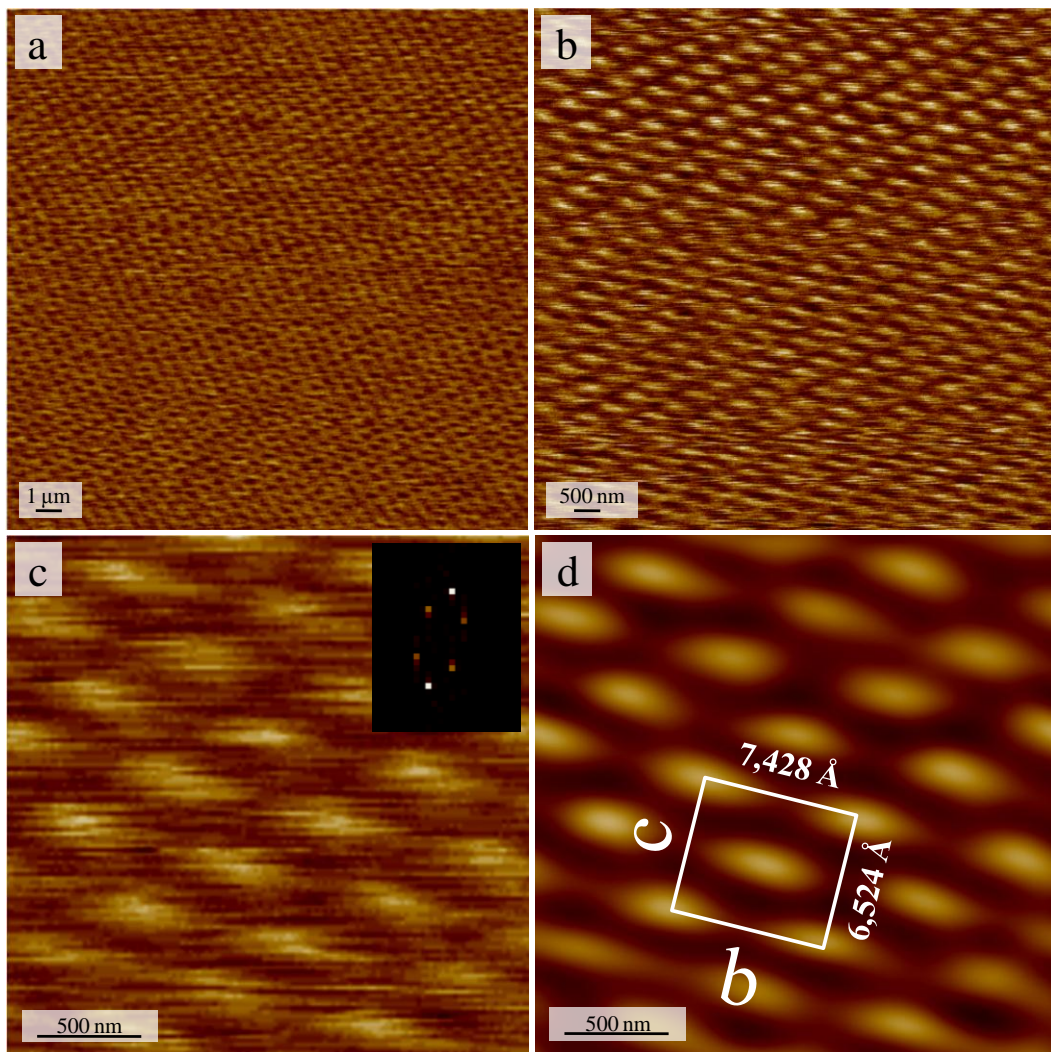
Los pozos de disolución superficiales muestran una morfología pseudotriangular, alargada según el eje  $c$  cristalográfico. Los ápices de estos pozos apuntan en sentidos opuestos en monocapas de la superficie consecutivas, que difieren en altura en media celda unidad ( $a_0/2 = 3,5\text{\AA}$ ). La coalescencia de pozos triangulares situados en capas sucesivas conduce a la formación de pozos también poco profundos (aproximadamente,  $7\text{\AA}$ ) con forma pseudoheptagonal. Estos pozos también muestran una clara elongación paralela al eje  $c$  y se encuentran limitados por aristas paralelas a [001] y [011]. Los pozos profundos muestran características morfológicas similares a las de estos últimos y parecen asociarse a defectos del cristal.



**Figura 4.6.** Perfil topográfico de un pozo superficial sobre la superficie (100) de anhidrita. La altura del escalón es de  $\sim 3,5 \text{ \AA}$ .

La orientación de los pozos es fundamental a la hora de poder establecer las direcciones cristalográficas (**Fig. 4.6**) sobre la superficie (100) de anhidrita (Shindo et al., 1999), de forma que puedan ser usadas como referencia para la orientación de otros rasgos nanotopográficos.

El microscopio de fuerza atómica también permite realizar observaciones de alta resolución sobre las superficies minerales (Hansma y Tersoff, 1987; Shindo y Nozoye, 1992). En la **Figura 4.7** se muestra una secuencia de imágenes a través de la cual se puede apreciar la estructura periódica que presenta la superficie (100) de anhidrita. Mediante la aplicación del filtro de Transformada de Fourier en 2D (2D-FFT) se consigue hacer más evidente la periodicidad de la estructura (**Fig. 4.8 c-d**).



**Figura 4.7.** Imágenes de alta resolución capturadas mediante AFM. Se puede observar la estructura periódica que presenta la superficie. A través de la aplicación de un filtro 2D-FFT (ver figura insertada en c). Este filtro elimina el ruido en la imagen haciendo más precisas las medidas de las distancias interatómicas.

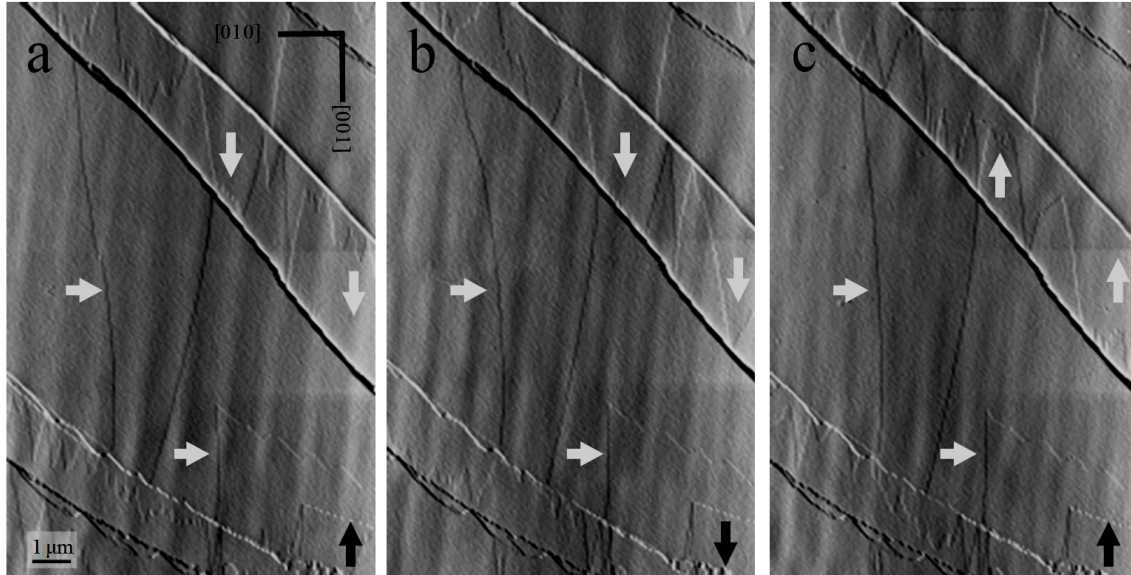
Al presentar todos los átomos la misma intensidad, se puede asegurar que no existe ningún escalón entre ellos. Además al realizar un perfil topográfico, los átomos se sitúan a la misma altura. Mediante el tratamiento estadístico de los datos, se pueden estimar las dimensiones de la celda:  $b_0 = 7,428\text{Å}$  y  $c_0 = 6,524\text{Å}$ . Estos datos resultan algo diferentes a la celda teórica que presenta el cristal ( $b_0 = 6,995\text{Å}$  y  $c_0 = 6,245\text{Å}$ ). Estas diferencias entre los parámetros de red experimentales y los teóricos (~ 6,2% de diferencia en b y 4,5% en c) pueden ser debidos a la relajación de la estructura en la superficie (Maurice, 2009).

Cuando la superficie (100) de anhidrita se pone en contacto con soluciones sobresaturadas se inicia su crecimiento. El mecanismo principal por el cual se produce el crecimiento de esta cara es el avance lateral de escalones monomoleculares ( $3,5\text{Å}$ ). Estos escalones se originan en macroescalones de exfoliación preexistentes. Las características del avance de los escalones varían de forma muy significativa dependiendo tanto de la orientación de los mismos como de la dirección cristalográfica a lo largo de la cual estos escalones se desplazan. La **Figura 4.8** muestra una secuencia en la que se puede observar el avance de varios escalones y que ilustra las diferentes características del desplazamiento de los mismos.

Como se puede ver, aquellos escalones que se disponen aproximadamente paralelos a la dirección [001] se desplazan lateralmente sin un cambio significativo en su orientación, manteniéndose rectos y con una baja rugosidad. En general, estos escalones se desplazan a velocidad moderada. Esta velocidad varía, sin embargo, de forma significativa con la temperatura y la sobresaturación, observándose una importante aceleración del crecimiento cuando el valor de estos parámetros aumenta. Así, se han medido velocidades de avance de los escalones de  $5 \pm 1\text{nm/s}$  en condiciones de temperatura intermedia ( $T = 80\text{ °C}$ ) y relativamente baja sobresaturación con respecto a la anhidrita ( $\beta_{\text{Anh}} = 1,83$ ) y de  $40 \pm 6\text{ nm/s}$  a una temperatura y una sobresaturación más altas, de  $T = 110\text{ °C}$  y  $\beta_{\text{Anh}} = 2,81$ .

Los escalones paralelos a [010] se desplazan a lo largo de la dirección [001]. Dentro de una monocapa estos escalones muestran características diferentes dependiendo del sentido de su avance. Así, para una monocapa dada, estos escalones son muy inestables, se desplazan a gran velocidad y desarrollan bordes muy irregulares

que se convierten de forma casi inmediata en frentes dendríticos cuando se desplazan a lo largo de  $[001]$ .



**Figura 4.8.** *Secuencia de imágenes de deflexión en la que puede apreciar el avance de los escalones, de media celda unidad de espesor, característicos de la superficie (100) de anhidrita. Los escalones rectos paralelos a la dirección  $[001]$ , se mueven en dirección  $[010]$  (hacia la derecha de la imagen). El avance de los frentes dendríticos, se produce a través de un movimiento alternante a lo largo de  $[001]$  y  $[00\bar{1}]$ . El tiempo total de la secuencia es  $\sim 3,5$  minutos. Las flechas de color negro indican el sentido del barrido.*

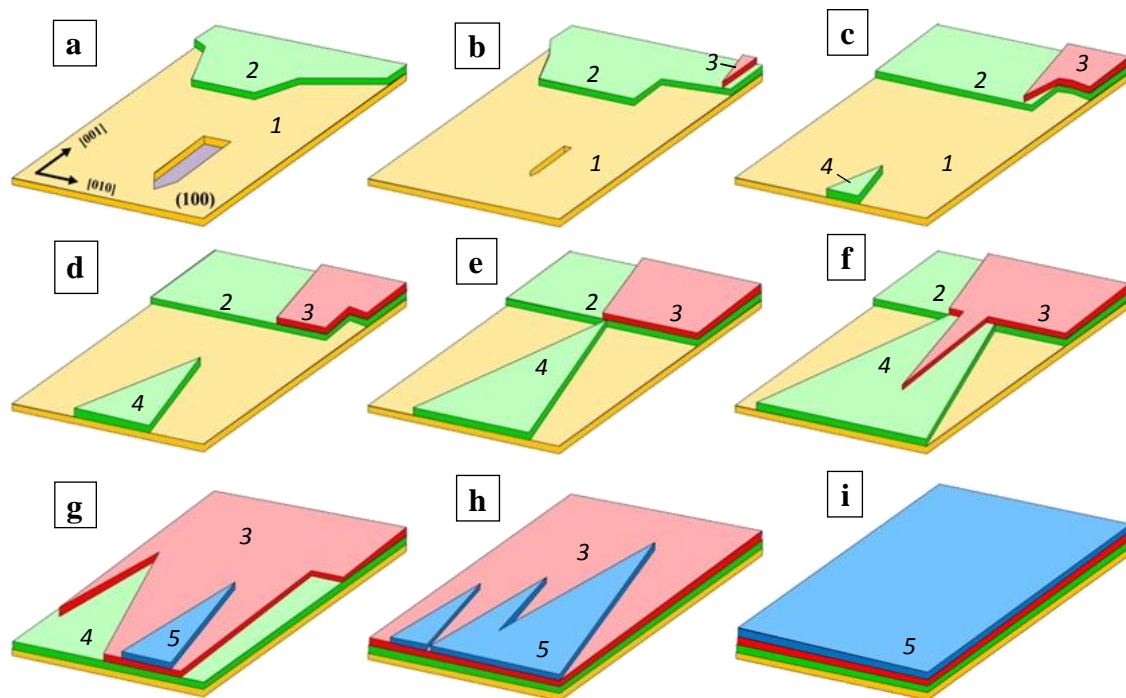
Por el contrario, en esa misma monocapa, los escalones permanecen rectos, experimentando un avance prácticamente inapreciable cuando se desplazan en la dirección opuesta,  $[00\bar{1}]$ . Esta situación se invierte en la siguiente monocapa, de modo que ahora los escalones paralelos a  $[010]$  avanzan rápidamente en la dirección  $[00\bar{1}]$ , mientras que permanecen virtualmente inmóviles los que se desplazan a lo largo de la dirección  $[001]$ . En comparación con los escalones paralelos a  $[001]$ , cuyo comportamiento se ha descrito anteriormente, la velocidad de avance de los frentes dendríticos en los que se rompen los escalones  $[010]$  es extremadamente alta. Esta velocidad también muestra una marcada dependencia con respecto a temperatura y sobresaturación. Por ejemplo, en condiciones de temperatura moderada y sobresaturación baja ( $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\beta_{\text{Anh}} = 1,83$ ) se han determinado velocidades de avance rápido de estos escalones de  $20 \pm 3.2\text{ nm/s}$ . En estas condiciones, la velocidad de avance de los escalones paralelos a  $[001]$  es de  $4,4 \pm 0,36\text{ nm/s}$ . En condiciones de

mayor temperatura y/o  $\beta_{\text{Anh}}$ , el desplazamiento de los frentes dendríticos tiene lugar a velocidades tan altas que resulta imposible realizar medidas de las mismas.

Finalmente, los escalones paralelos a [011] aparecen rectos en el momento de iniciarse el experimento. Sin embargo, al progresar el crecimiento, estos escalones se curvan, cambiando su orientación. Este cambio de orientación es menos marcado cuando el crecimiento tiene lugar en condiciones de alta temperatura y/o alta sobresaturación.

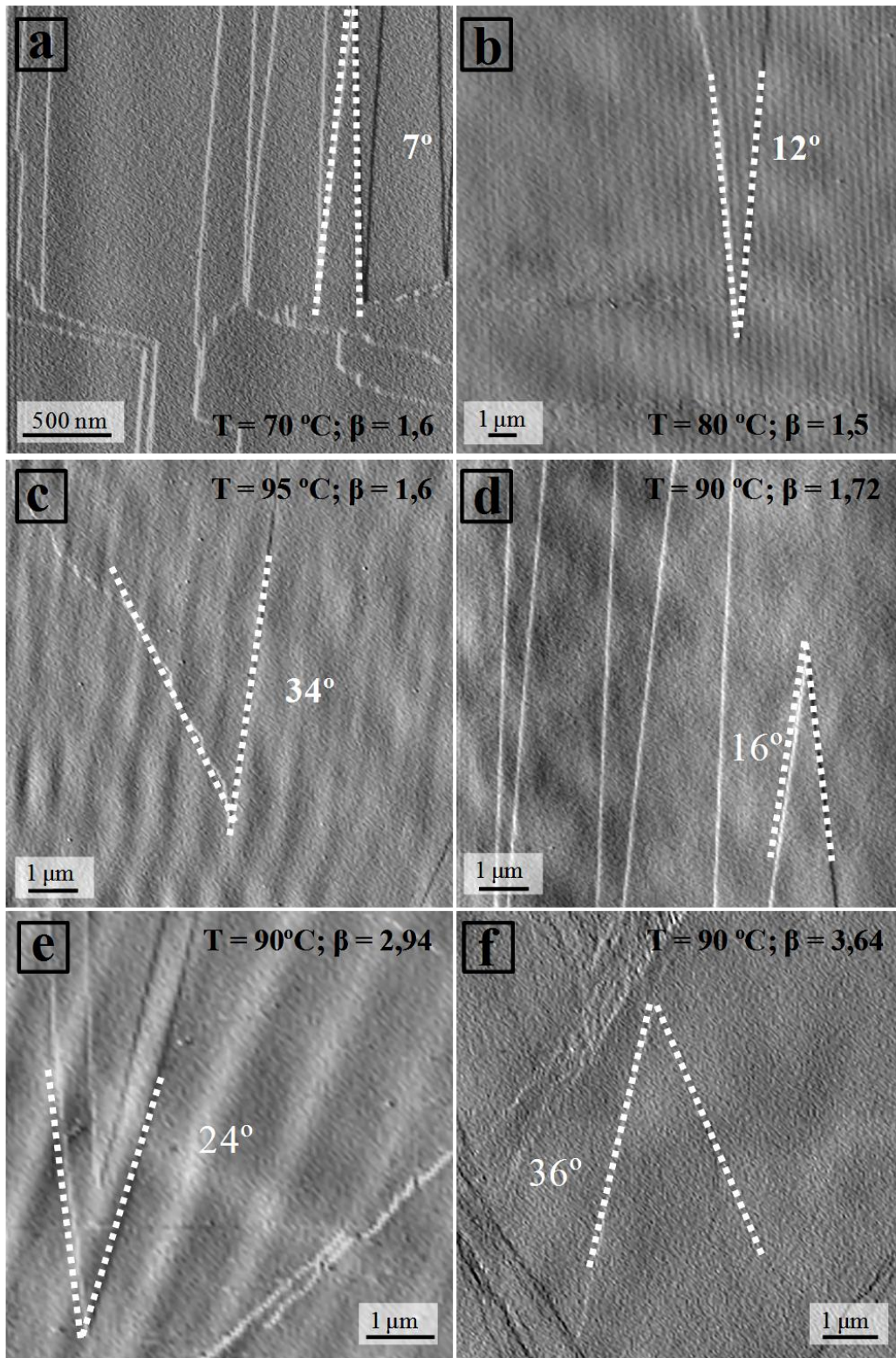
La **Figura 4.9** esquematiza la marcada anisotropía del crecimiento sobre la superficie (100) de anhidrita. Esta anisotropía afecta a todos los escalones, que, como se ha indicado, responden de forma diferente a los cambios en temperatura y sobresaturación, y tiene su máxima expresión en el comportamiento de los escalones [010]. Como se aprecia en la **Figura 4.9 b**, un frente dendrítico rápido (marcado como 3) avanza en dirección  $[00\bar{1}]$  hasta alcanzar el borde de la monocapa subyacente (marcada como 2) y que se mueve lentamente en esa misma dirección (**Figura 4.9 c-d**). En ese momento, el escalón rápido se frena, adaptando su velocidad de desplazamiento a la del escalón de la capa inferior, con el que coalesce para formar un escalón bicapa recto y paralelo a [010]. Puesto que la velocidad de avance del escalón de la monocapa inferior es extremadamente lenta, se puede decir que el escalón bicapa permanece básicamente inmóvil. Esta situación se mantiene hasta que una monocapa (marcada como 4), que avanza rápidamente como un frente dendrítico en la dirección [001], alcanza el borde inmóvil de la monocapa 2 (**Fig.4.9 e**) y coalesce con él. En ese momento se genera una superficie sobre la que la monocapa 3 puede reiniciar su avance rápido en dirección  $[00\bar{1}]$ , extendiéndose sobre la monocapa 4 (**Fig. 4.9 f**). El avance de la siguiente monocapa (marcada como 5) se produce de forma similar. Así, esta monocapa se desplaza rápidamente en la dirección opuesta, [001], definiendo un frente dendrítico.

Las monocapas que alternativamente avanzan con una velocidad elevada según las direcciones [001] y  $[00\bar{1}]$  se caracterizan por presentar frentes dendríticos, que apuntan precisamente en la dirección de avance rápido. En consecuencia, la orientación de las dendritas que constituyen esos frentes alterna de acuerdo con un giro de  $180^\circ$  en monocapas sucesivas, como se puede observar en la **Fig. 4.9**.



**Figura 4.9.** Esquema del crecimiento sobre la superficie (100) de anhidrita.

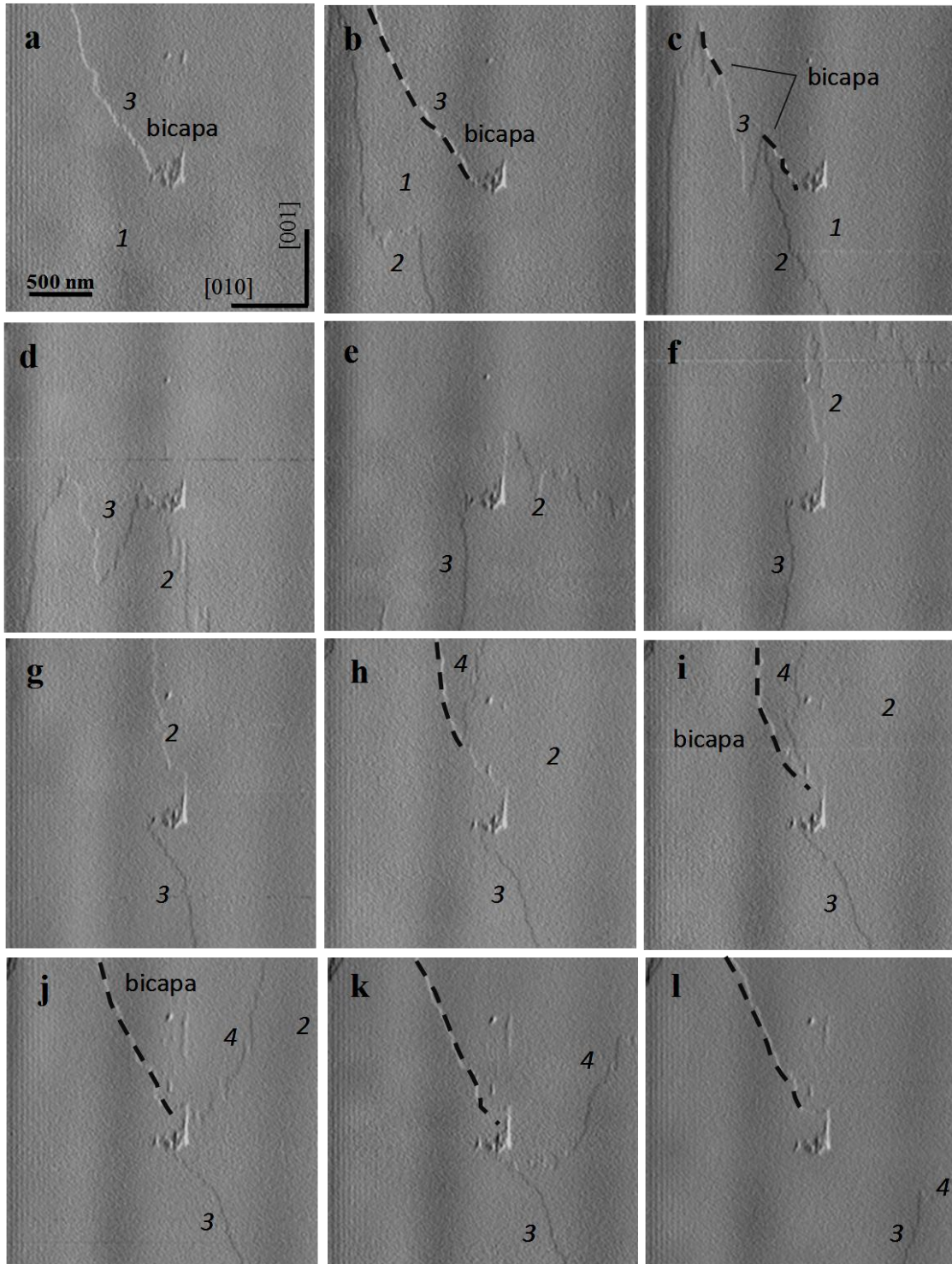
Las características de estos frentes dendríticos y, particularmente, de las dendritas que los constituyen varían en función de la sobresaturación y la temperatura. En concreto, el efecto de estos dos parámetros se refleja intensamente en el ángulo que definen las aristas que limitan las dendritas. Así, cuando el crecimiento ocurre a bajas temperaturas y/o sobresaturaciones, las dendritas muestran vértices afilados, con ángulos entre sus aristas inferiores a  $10^\circ$ . Conforme los valores de sobresaturación y/o temperatura aumentan, el ángulo definido por las aristas de las dendritas se hace menos agudo. La **Figura 4.10** muestra distintas imágenes correspondientes a detalles de los frentes dendríticos. Estas imágenes han sido tomadas sobre superficies en contacto con soluciones con distintos niveles de sobresaturación y a distintas temperaturas. Como se puede observar, mientras en condiciones de sobresaturación relativamente baja ( $\beta_{\text{Anh}} \sim 1,6$ ), el ángulo medido entre las aristas que limitan la dendrita es de  $8^\circ \pm 2^\circ$  a  $70^\circ \text{C}$ , cuando la temperatura considerada es de  $95^\circ \text{C}$  este ángulo aumenta hasta  $40^\circ \pm 8^\circ$ . De forma similar, para una temperatura media dentro del rango explorado ( $60\text{-}120^\circ \text{C}$ ), los ángulos medidos en vértices de dendritas se aproximan a  $15^\circ \pm 5^\circ$  cuando la sobresaturación es baja ( $\beta_{\text{Anh}} = 1,7$ ) pero aumenta hasta valores de  $40^\circ \pm 6^\circ$  cuando la sobresaturación es alta  $\beta_{\text{Anh}} = 3,6$ .



**Figura 4.10.** Imágenes de deflexión en las que se han medido los ángulos que forman los frentes de las dendritas. Como se puede apreciar, este ángulo aumenta a medida que se incrementa la  $T$  y/o  $\beta_{Anh}$ .

#### 4.2.1.2. Crecimiento en dislocaciones helicoidales.

En un número relativamente importante de experimentos (5) se ha observado la presencia de dislocaciones helicoidales que afloraban en la superficie estudiada. Ello ha permitido explorar las características del avance de escalones en la proximidad del punto de emergencia de estas dislocaciones. El comportamiento de los escalones en torno a una dislocación helicoidal sobre la superficie (100) de anhidrita pone en evidencia el marcado carácter anisótropo de esta superficie, que ya se ha descrito anteriormente. La **Figura 4.11** ilustra las características de este comportamiento. En ella se puede seguir el avance de un escalón que se origina en el punto de emergencia de una dislocación helicoidal a lo largo de una secuencia temporal de 26 minutos. En la **Figura 4.11 a** se aprecia un escalón de contorno irregular, con un borde que discurre aproximadamente paralelo a [001], curvándose en la proximidad a la emergencia de la dislocación para adquirir una orientación aproximadamente paralela a [011]. Este escalón, marcado como 3, tiene una altura de  $\sim 7 \text{ \AA}$ , es decir, igual a dos monocapas de media celda unidad ( $3,5 \text{ \AA}$ ). La posición de este escalón bicapa se ha señalado con una línea discontinua en la **Figura 4.11 b**. En la secuencia de imágenes se utiliza esta simbología, la línea discontinua, para señalar la posición de los distintos escalones bicapa que van apareciendo. Como se puede apreciar, el escalón 3 permanece prácticamente inmóvil (**Fig. 4.11 b**). Esto es debido a que el borde de la monocapa superior, que debería avanzar rápido en dirección descendiente de la imagen, coincide con el borde de la monocapa inferior, que se desplaza lentamente en esa misma dirección y sentido. Cuando un frente monocapa (marcado como 2) avanza rápidamente en la misma dirección y sentido opuesto, es decir, de abajo arriba de la imagen, contacta con el borde del escalón bicapa 3. En este momento se produce la coalescencia del escalón 2 con la monocapa inferior del escalón 3 (**Fig. 4.11 c**). De este modo se genera una superficie sobre la cual la monocapa superior del escalón bicapa 3 puede desplazarse, avanzando rápidamente de arriba abajo de la imagen, (**Fig. 4.11 c-d**). El avance de esta monocapa se produce definiendo un frente con características dendríticas. Simultáneamente, la monocapa 2 continúa su avance de izquierda a derecha de la imagen como un escalón recto y de abajo arriba, como un frente dendrítico (**Fig. 4.11 d-f**).



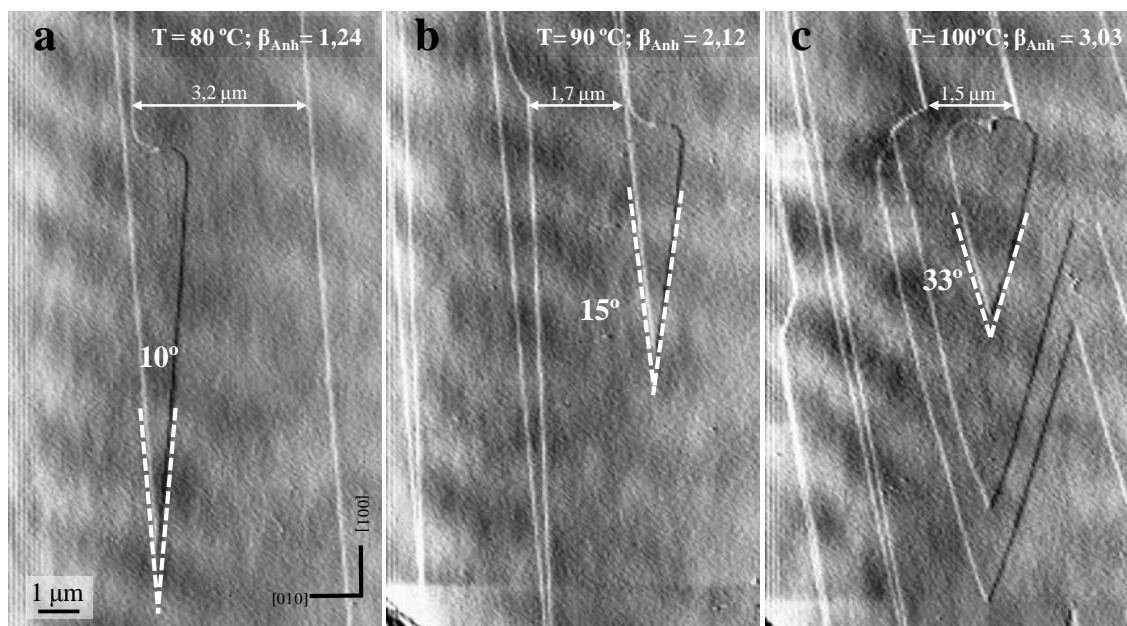
**Figura 4.11.** Secuencia de imágenes de deflexión en una zona de dislocación.

En las **Figuras 4.11 f-g** se pone de relieve cómo los frentes de crecimiento de las capas 2 y 3 que se desplazan de izquierda a derecha de la imagen o viceversa se mueven como escalones rectos paralelos a  $\langle 001 \rangle$  y a velocidad moderada e idéntica, independientemente del sentido del avance (a lo largo de  $[0\bar{1}0]$  o de  $[010]$ ). Conforme

la secuencia progresa, en la región superior de la imagen aparece una nueva monocapa (marcada como 4) que avanza rápidamente de arriba a abajo (**Fig. 4.11 h**). Esta monocapa coalesce con 3 en la parte inferior-derecha de la imagen en las **Fig. 4.11 k-l**. Cuando el borde de esta monocapa alcanza el borde de 2, su avance no puede continuar debido a que la dirección de avance rápido de 4 coincide con la dirección de avance lento de 2. En este punto, se genera de nuevo una bicapa. El escalón bicapa (marcado por la línea discontinua en **Fig. 4.11 h-l**) presenta una topografía similar a la mostrada por el frente de crecimiento en la **Fig. 4.11 a-b** de manera que llegado este punto, se reinicia el proceso.

Una característica muy interesante que se ha observado en zonas de dislocación es la disminución de la anisotropía del crecimiento, en función de la temperatura y/o sobresaturación. Esto se ilustra en la **Figura 4.12**, en la cual se observa una superficie sobre la que emerge una dislocación helicoidal. En torno al punto de emergencia de la dislocación se define un frente de crecimiento que avanza rápidamente en la dirección  $\langle 001 \rangle$ . Cada una de las imágenes que aparecen en la **Figura 4.12** ha sido tomada bajo unas condiciones de temperatura y sobresaturación con respecto a anhidrita más altas que las correspondientes a la imagen anterior.

Como se puede observar, las imágenes muestran la misma región de la superficie y corresponden a momentos equivalentes del crecimiento de las dislocaciones. Una las diferencias más significativas entre imágenes se refiere al ángulo entre las aristas del frente de avance de la dislocación. Éste es de  $10^\circ$  cuando la temperatura es de  $80^\circ\text{C}$  y la superficie se encuentra en contacto con una solución con una sobresaturación  $\beta_{\text{Anh}} = 1,24$  (**Fig. 4.12 a**). El ángulo pasa a ser de  $15^\circ$  cuando la temperatura es de  $90^\circ\text{C}$  y  $\beta_{\text{Anh}} = 2,12$  (**Fig. 4.12 b**), para alcanzar un valor de  $33^\circ$  cuando la  $T = 100^\circ\text{C}$  y la  $\beta_{\text{Anh}} = 3,03$  (**Fig. 4.12 c**). Esta evolución del ángulo es consecuencia de un cambio en la anisotropía del crecimiento sobre la superficie (100) de anhidrita, que disminuye a medida que la temperatura y/o la sobresaturación aumentan.



**Figura 4.12.** Imágenes de HAFM obtenidas en la misma superficie, tras pasar la misma solución a diferentes temperaturas y, por tanto a diferentes sobresaturaciones. El ángulo que forma el frente de crecimiento aumenta al incrementar la temperatura.

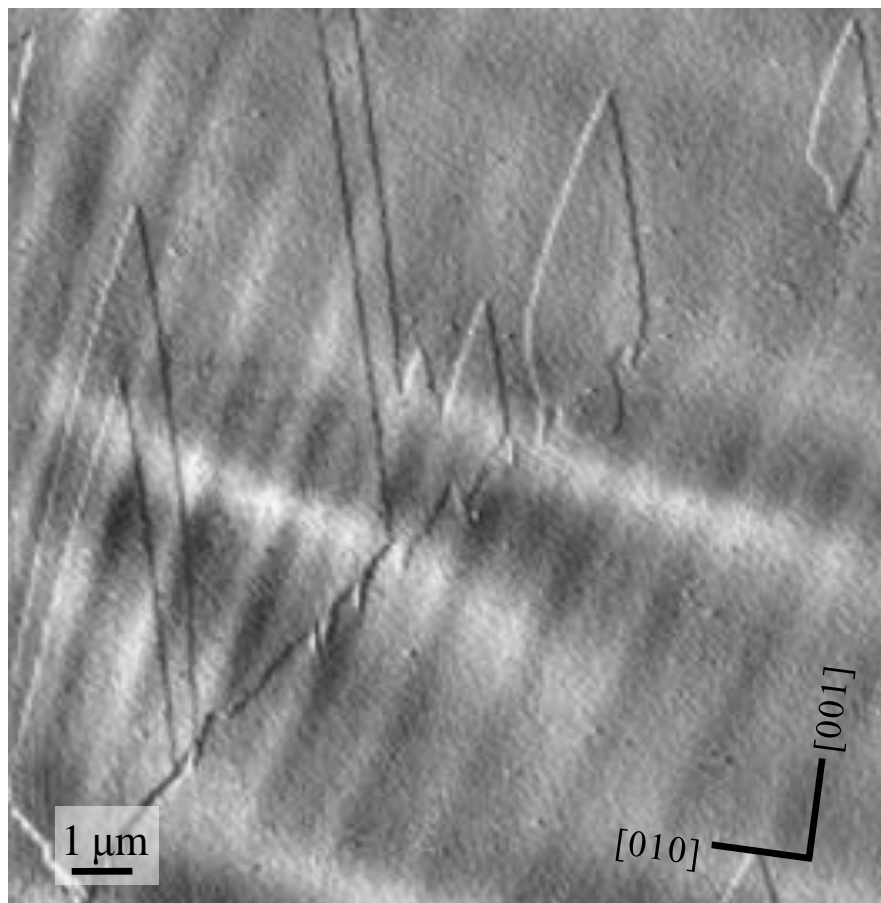
Otra diferencia significativa en las características de la dislocación en imágenes sucesivas se refiere a la densidad de escalones y a la anchura de las terrazas entre los mismos en torno a la dislocación. Como se puede observar, la densidad de escalones aumenta de *a* a *c* en la **Figura 4.12**. Así, mientras en la **Figura 4.12 a** se observan 5 escalones, el número de los mismos aumenta a 10 en la **Figura 4.12 c**. La distancia entre escalones equivalentes, es decir, la anchura de las terrazas se hace menor conforme aumenta la temperatura y la  $\beta_{\text{Anh}}$ , pasando de  $\sim 3,2$  (**Fig. 4.12 a**) a  $\sim 1,5$   $\mu\text{m}$  (**Fig. 4.12 c**).

#### 4.2.1.3. Formación de núcleos bidimensionales

En alguno de los experimentos llevados a cabo se ha observado la formación de núcleos bidimensionales sobre la superficie (100) de anhidrita. Sin embargo, este fenómeno se ha circunscrito a unas condiciones muy específicas. En concreto, sólo se han observado islas bidimensionales en experimentos en los que la sobresaturación con respecto a anhidrita ( $\beta_{\text{Anh}}$ ) tomó valores  $\geq 2$ . De forma similar, no se ha observado la formación núcleos bidimensionales en ningún experimento realizado a temperaturas inferiores a 80 °C. Además, incluso en aquellos casos en los que se han detectado islas

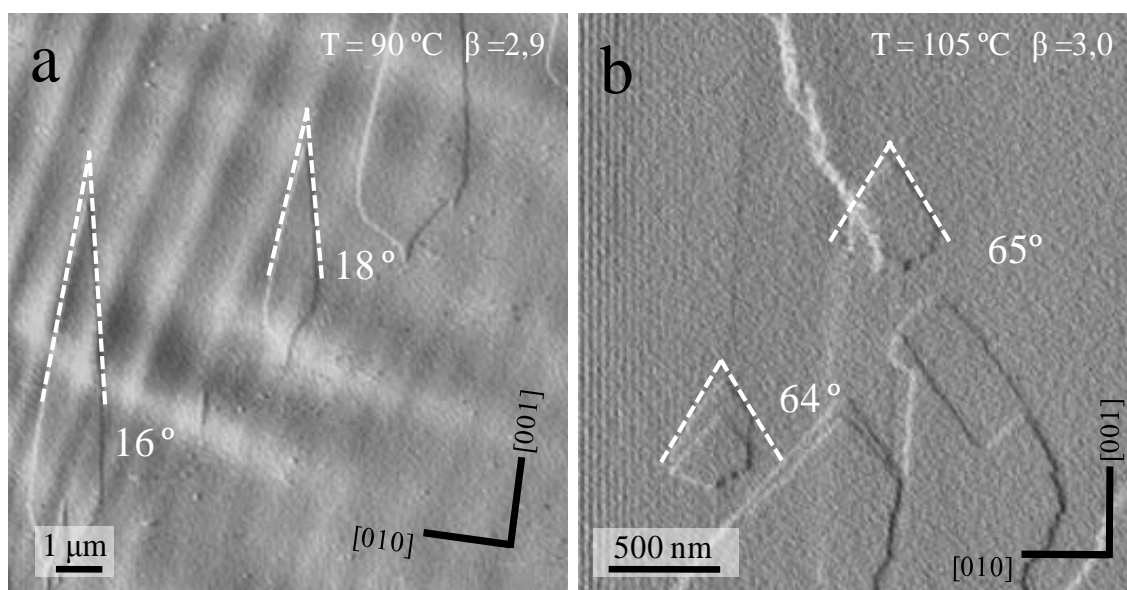
de crecimiento, la densidad de núcleos observada ha sido extremadamente baja, no habiendo superado en ningún caso el valor de 1 núcleo/ $\mu\text{m}^2$ .

La mayoría de las islas bidimensionales que se han detectado han aparecido sobre regiones de la superficie (100) de anhidrita que no mostraban evidencias de ser defectuosas o de corresponder con escalones de exfoliación. Sin embargo, en otros casos, esto no está claro. Por ejemplo, en algún experimento se han podido ver varias islas alineadas sobre una región menos nítida de la superficie (**Fig. 4.13**). En consecuencia, no se puede descartar que en el caso de esta superficie de la anhidrita la formación de islas esté favorecida por la presencia de imperfecciones. Por lo que se refiere a la densidad de nucleación, no parece que ésta aumente significativamente con la temperatura o la sobresaturación.



**Figura 4.13.** Imagen de HAFM en la que aparecen islas bidimensionales alineadas según la dirección  $[0\bar{1}1]$ .

En la **Figura 4.14** se muestran dos ejemplos de islas bidimensionales creciendo sobre la superficie (100) de anhidrita. Las imágenes corresponden a experimentos en los que la sobresaturación  $\beta_{\text{Anh}}$  tomó un valor de aproximadamente 3 en los dos casos, mientras que la temperatura fue 90 °C (**Fig. 4.14 a**) y 105°C (**Fig. 4.14 b**). Al igual que los escalones de crecimiento descritos anteriormente, las islas bidimensionales tienen una altura de media celda unidad (3,5 Å) y muestran una anisotropía de crecimiento muy marcada. Los núcleos bidimensionales crecen principalmente a lo largo de la dirección  $\langle 001 \rangle$ , mientras que el desarrollo en la dirección [010] es mucho más limitado. Al igual que se ha descrito para el caso de escalones de crecimiento, ya se originen en macroescalones o en dislocaciones helicoidales, el crecimiento paralelo a la dirección  $\langle 001 \rangle$  es también muy anisótropo, ya que la velocidad de avance de la isla varía de forma muy marcada dependiendo del sentido, con una punta de la isla avanzando rápidamente en un sentido y la punta opuesta permaneciendo virtualmente inmóvil.



**Figura 4.14.** Imágenes de HAFM en las que aparecen núcleos bidimensionales sobre la superficie (100) de anhidrita, en condiciones de sobresaturación similares aunque a diferente temperatura. El ángulo que forma el frente aumenta considerablemente con la temperatura.

Las velocidades de avance de los frentes rápido y lento han podido ser medidas sobre varias islas. La relación entre los dos valores medidos en islas bidimensionales creciendo a  $T \approx 80$  °C a partir de una solución con  $\beta_{\text{Anh}} \approx 2,13$  fue  $\sim 38$ . Este relación

descendió a valores de  $\sim 29$  en islas bidimensionales creciendo a  $T \approx 95$  °C a partir de una solución con una sobresaturación  $\beta_{\text{Anh}}$  de 2,53. La marcada anisotropía del crecimiento determina que las islas bidimensionales desarrollen una morfología pseudotriangular, mostrando una punta afilada en el extremo que corresponde al frente de crecimiento rápido.

Por el contrario, el borde de la isla correspondiente al extremo de crecimiento lento muestra una morfología que varía entre plana y ligeramente curvada. Además, el ángulo definido por las aristas que limitan la punta de avance rápido varía en función de la temperatura y la sobresaturación. Esta variación se ajusta a un patrón similar al descrito para las dendritas de los frentes de crecimiento rápido que se describieron en la *sección 4.2.1.1*. Por tanto, los vértices agudos de las islas bidimensionales son progresivamente menos agudos al aumentar la sobresaturación y/o la temperatura. Este efecto se puede observar en el vértice las islas bidimensionales mostradas en la **Fig. 4.14 a y b**.

Finalmente, en ningún experimento se observó la coalescencia de islas bidimensionales. Esto es una consecuencia directa de la extremadamente baja densidad de nucleación bidimensional en las condiciones exploradas. Además, cuando se han detectado varias islas en una misma imagen, la marcada anisotropía de su expansión ha impedido que entraran en contacto durante su crecimiento.

#### **4.2.2. Cinética de crecimiento**

Como se ha descrito anteriormente, el crecimiento sobre la superficie (100) de anhidrita está dominado por el avance de monocapas cuyo borde tiene una altura equivalente a media celda unidad (3,5 Å). Los escalones paralelos a [010] son muy inestables, formando frentes dendríticos que se mueven alternando las velocidades de desplazamiento rápido y lento en las direcciones [001] y [00 $\bar{1}$ ]. Cuando estos frentes avanzan según la dirección rápida de una monocapa, resulta imposible recoger secuencias de imágenes que permitan estimar la velocidad a la que se produce su movimiento. Esto es una consecuencia de que si se iguala la velocidad con la que la punta del microscopio realiza el barrido de la superficie con la velocidad a la que avanzan los escalones, se produce una enorme pérdida de resolución en las imágenes

que se recogen. Esta pérdida de resolución determina que no se puedan distinguir bordes nítidos y, por tanto, no se pueda localizar con exactitud la posición de los escalones en las sucesivas imágenes.

En consecuencia, en este sistema concreto, es imposible llevar a cabo una exploración sistemática de la velocidad de avance rápido en la dirección  $\langle 001 \rangle$  y, menos aún, de la influencia de temperatura y sobresaturación sobre la misma. Por el contrario, como se ha explicado en la *sección 4.2.1.1*, los escalones paralelos a  $[001]$  son muy estables y su velocidad de avance es moderada. Además la velocidad de los escalones que se mueven en las direcciones  $[010]$  y  $[0\bar{1}0]$  es idéntica (**Fig. 4.15**). Por ello, las medidas dirigidas a obtener información de sobre la cinética del crecimiento de la superficie  $(100)$  de anhidrita se han centrado en estos escalones.

Estos escalones tienen la ventaja añadida de ser los que tienen la menor energía libre de entre los escalones que discurren paralelos a cadenas de enlaces fuertes dentro de la superficie  $(100)$ , de acuerdo con los cálculos de Aquilano et al. (1992). Por tanto, van a ser estos escalones los que, en última instancia, controlen la velocidad a la cual se produce el crecimiento sobre la superficie  $(100)$ .

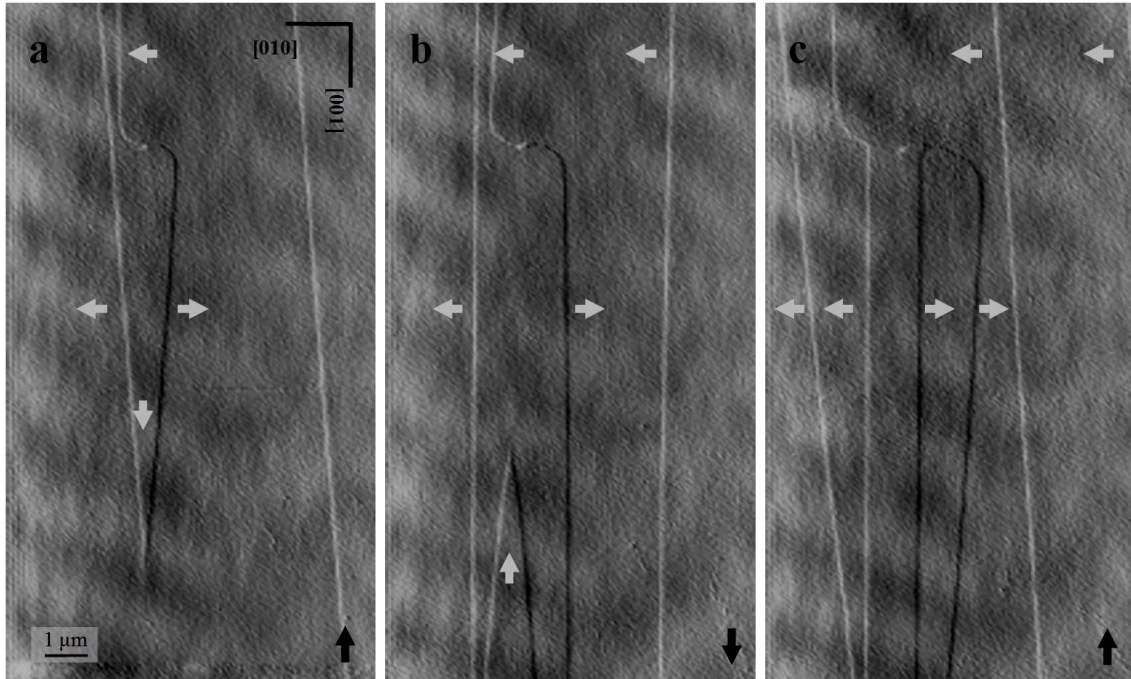
Asumiendo que una superficie cristalina crece como consecuencia de la incorporación de masa en los bordes de escalón y en los rincones (Burton et al., 1951), se puede cuantificar el crecimiento de esa superficie a partir de la expresión:

$$v = k_v (\beta - 1) \quad (4.1)$$

donde  $v$  es la velocidad de crecimiento,  $k_v$  es un coeficiente cinético relacionado con la velocidad a la que la masa se incorpora al escalón y  $\beta$  es la sobresaturación del sistema con respecto a la fase en consideración.

En los experimentos que se han llevado a cabo, la velocidad a la que crecen los escalones  $[001]$  sobre la superficie  $(100)$  de anhidrita se ha determinado a partir de secuencias de imágenes obtenidas con el HAFM. El avance de los escalones fue medido para cada temperatura y sobresaturación concretas en varios cristales y en al menos 6 escalones. Las velocidades de avance de los escalones determinadas en estos experimentos se muestran en la **Tabla 4.2**. Como se puede apreciar, cada dato de

velocidad va seguido de un valor que corresponde a la desviación estándar de una media de al menos 10 medidas por experimento.



**Figura 4.15.** Secuencia continua de imágenes obtenidas mediante HAFM en el punto de emergencia de una dislocación. Cuando los escalones monocapa que avanzan en dirección  $[010]$  sobrepasan la dislocación se forma un frente de avance en la dirección  $\langle 001 \rangle$  (a). Se forma entonces un frente con dos escalones paralelos a la dirección  $[001]$ , que avanzan en direcciones opuestas y a la misma velocidad.

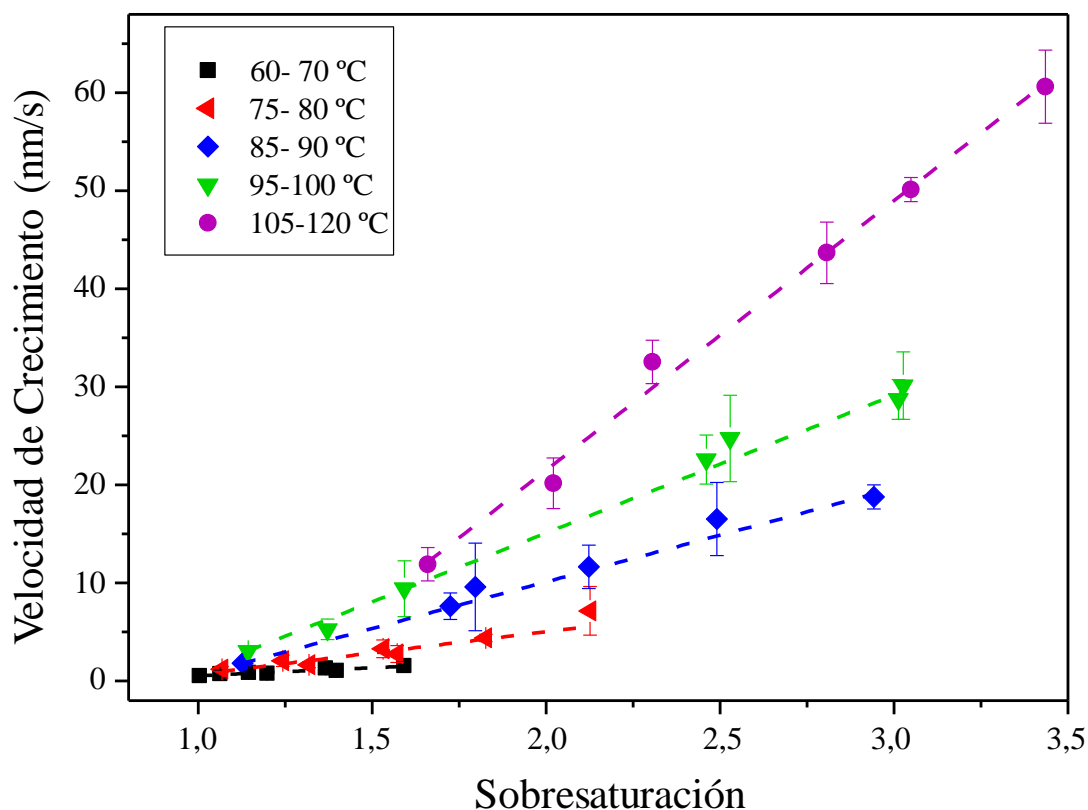
En la sección 3.4.2.3 del capítulo anterior se muestra un ejemplo (ver Fig. 3.13 y 3.14) de una secuencia de crecimiento para obtener un dato de velocidad de avance de los escalones paralelos a  $[001]$ . Los datos de velocidad de crecimiento medidos se han agrupado en cinco rangos de temperatura: 60-70, 75-80, 85-90, 95-100 y 105-120 °C.

Estos datos aparecen proyectados en la Figura 4.16 como una función de la sobresaturación. Las barras de error muestran que existe una variación de la velocidad de avance para una sobresaturación dada. Como se puede apreciar la velocidad de avance de los escalones  $[001]$  sobre la superficie (100) de anhidrita varía de forma clara con la sobresaturación y la temperatura (Fig. 4.16).

Temp.	[CaCl <sub>2</sub> ] = [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mmol/L)	$a$ (Ca <sup>2+</sup> )	$a$ (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	$a$ (Ca <sup>2+</sup> )/ $a$ (SO <sub>4</sub> )	$\beta_{Gp}$	$\beta_{Anh}$	Velocidad de avance (nm/s)	Desviación estándar
50	25,00	0,0062	0,0046	1,36	1,17	1,01	0,22	0,15
55	25,00	0,0061	0,0045	1,37	1,17	1,11	0,52	0,53
60	22,00	0,0055	0,0041	1,36	1,01	1,06	0,41	0,10
65	19,00	0,0050	0,0037	1,35	0,86	1,00	0,54	0,05
65	22,00	0,0055	0,0040	1,38	1,02	1,20	0,80	0,08
65	25,00	0,0060	0,0043	1,40	1,19	1,40	1,06	0,12
70	19,00	0,0049	0,0036	1,36	0,87	1,14	1,42	0,89
70	22,00	0,0054	0,0039	1,39	1,04	1,37	1,51	0,24
75	16,00	0,0043	0,0032	1,35	0,72	1,07	1,20	0,30
75	19,00	0,0049	0,0035	1,38	0,89	1,32	1,90	0,34
75	22,00	0,0054	0,0038	1,40	1,06	1,57	3,22	0,66
75	25,00	0,0058	0,0041	1,43	1,23	1,83	3,62	1,08
80	16,00	0,0043	0,0031	1,36	0,74	1,24	2,06	0,57
80	19,00	0,0048	0,0034	1,39	0,91	1,53	4,04	1,07
80	22,00	0,0053	0,0037	1,42	1,08	1,83	4,40	0,36
80	25,00	0,0058	0,0040	1,44	1,26	2,13	7,15	2,48
85	13,00	0,0037	0,0027	1,34	0,58	1,13	1,77	0,24
85	19,00	0,0047	0,0034	1,40	0,93	1,80	5,92	1,54
85	22,00	0,0052	0,0036	1,43	1,11	2,14	8,60	3,16
85	25,00	0,0057	0,0039	1,46	1,29	2,49	17,51	3,51
90	13,00	0,0036	0,0027	1,35	0,60	1,34	3,17	0,55
90	16,00	0,0042	0,0030	1,39	0,78	1,72	7,63	1,36
90	19,00	0,0047	0,0033	1,42	0,96	2,12	11,65	2,20
90	25,00	0,0056	0,0038	1,47	1,32	2,94	18,80	1,23
95	10,00	0,0030	0,0023	1,33	0,45	1,14	3,06	0,01
95	13,00	0,0036	0,0026	1,37	0,62	1,59	9,42	2,84
95	19,00	0,0046	0,0032	1,43	0,99	2,53	16,59	8,68
95	22,00	0,0051	0,0035	1,46	1,18	3,01	22,49	3,22
95	25,00	0,0055	0,0037	1,49	1,37	3,50	20,93	11,88
100	10,00	0,0030	0,0022	1,34	0,46	1,37	5,27	1,04
100	13,00	0,0035	0,0026	1,38	0,64	1,91	11,00	1,17
100	16,00	0,0041	0,0029	1,41	0,83	2,46	22,58	2,49
100	19,00	0,0046	0,0032	1,44	1,02	3,03	23,94	2,78
100	22,00	0,0050	0,0034	1,47	1,21	3,60	25,32	2,55
105	10,00	0,0029	0,0022	1,35	0,48	1,66	11,91	1,69
105	13,00	0,0035	0,0025	1,39	0,67	2,31	32,54	2,21
105	19,00	0,0045	0,0031	1,46	1,06	3,66	20,87	3,56
110	10,00	0,0029	0,0021	1,37	0,50	2,02	20,16	2,59
110	13,00	0,0035	0,0025	1,41	0,70	2,81	41,45	4,42
115	10,00	0,0029	0,0021	1,38	0,52	2,48	29,45	1,66
115	13,00	0,0034	0,0024	1,42	0,73	3,44	60,64	3,74
120	10,00	0,0028	0,0020	1,39	0,55	3,05	50,13	1,24

Tabla 4.2. Velocidades de avance de los escalones paralelos a [001] determinadas en los experimentos realizados mediante el HAFM.

Los datos se ajustan bien a una correlación lineal en cada uno de los rangos térmicos, mostrando la existencia de una relación directa entre esta velocidad y la sobresaturación para una temperatura dada. Por otra parte y como también se puede apreciar, hay una relación evidente entre el incremento de la velocidad de avance de los escalones y el incremento de temperatura para valores de sobresaturación equivalentes.



**Figura 4.16.** Medidas de las velocidades de avance de los escalones en dirección [010] en cinco rangos de temperatura en función de la sobresaturación. Las líneas de puntos representan las líneas de ajuste.

Por ejemplo para valores de sobresaturación de  $\sim 1,3$ , los escalones paralelos a [001] se desplazan a una velocidad de  $0,9 \text{ nm/s}$  en el rango térmico  $60\text{-}65^\circ\text{C}$ , mientras que en el rango de temperaturas de  $70\text{-}75^\circ\text{C}$ , la velocidad de avance es de  $\sim 1,7 \text{ nm/s}$ . Del mismo modo, una extrapolación de la isoterma correspondiente a temperaturas de  $105\text{-}120^\circ\text{C}$  situaría la velocidad de crecimiento para la mencionada sobresaturación en torno a  $3,8 \text{ nm/s}$ . Además los valores de las pendientes de las líneas de correlación aumentan claramente con la temperatura.

La pendiente que describe la relación lineal entre velocidad de avance de los escalones y sobresaturación a una temperatura, o rango térmico, dada es proporcional al coeficiente cinético. El coeficiente cinético es una función exponencial de la energía de activación ( $E_a$ ) que se describe mediante la expresión:

$$k_v = A \exp(-E_a / RT) \quad (4.2)$$

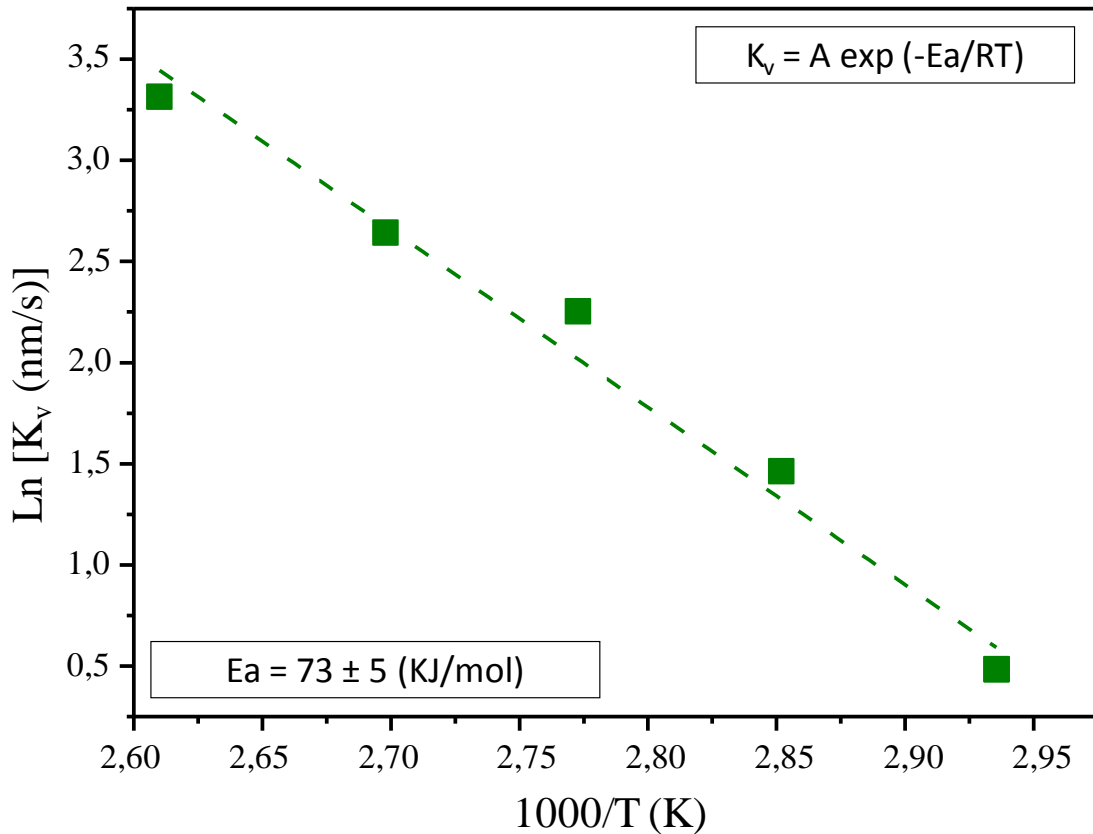
en la que  $A$  define un factor pre-exponencial,  $R$  es la constante de los gases,  $E_a$  es la energía de activación y  $T$  corresponde a la temperatura en Kelvin.

Por tanto, la información sobre las pendientes de las correlaciones velocidad-sobresaturación determinadas experimentalmente para los distintos rangos de temperatura estudiados permiten cuantificar la energía de activación para el crecimiento de la superficie (100) de anhidrita. Así, la ecuación (4.3) se puede linearizar como:

$$\ln k_v = \ln A - (E_a / R) \cdot 1/T \quad (4.3)$$

Como se puede ver en esta expresión,  $E_a/R$  es la pendiente de la recta que describe una relación lineal entre el logaritmo neperiano del coeficiente cinético y la inversa de la temperatura. En la **Figura 4.17** se muestra la proyección con respecto a la inversa de la temperatura de los valores de los  $\ln$  de las pendientes determinadas a partir de los datos mostrados en la **Figura 4.16** para cada rango térmico, que se toman como equivalentes a los coeficientes térmicos.

Esta proyección revela la relación lineal entre ambos parámetros. Siguiendo la aproximación de Arrhenius, se puede determinar la Energía de Activación a partir de la pendiente de esa línea. En este caso, el valor de la pendiente es 0,58. Por tanto, la energía de activación para el crecimiento de la superficie (100) de anhidrita en el rango de temperaturas entre 60 y 120 °C, estimada a partir de datos nanoscópicos, tiene un valor de  $73 \pm 5$  kJ/mol.



**Figura 4.17.** Proyección de Arrhenius de las constantes cinéticas (pendiente de las líneas de la Fig. 4.16 en función del inverso de la temperatura (en Kelvin). El ajuste lineal muestra una energía de activación de  $73 \pm 5$  KJ/mol.

### 4.3. DISCUSIÓN

#### 4.3.1. Crecimiento de semillas de anhidrita a 80 °C

Desde hace décadas, existe un interés general por conocer cuáles son los mecanismos de nucleación y crecimiento de los diferentes polimorfos de sulfato cálcico (Cruft y Chao, 1970; Cody y Hull, 1980; Freyer y Voigt, 2003 y referencias incluidas). Mientras que la información cinética y termodinámica relativa a las fases hidratadas (sobre todo el yeso) es abundante, los estudios centrados en los procesos de precipitación de anhidrita son bastante escasos. La dificultad para realizar experimentos a temperaturas por encima de 60 °C y la sistemática nucleación heterogénea (de fases hidratadas de sulfato cálcico) en experimentos diseñados para el crecimiento y

nucleación homogénea de anhidrita, podrían ser las causas de la falta de información relacionada con el origen de la anhidrita.

Aunque en la naturaleza se han encontrado evidencias claras de procesos de hidratación-deshidratación entre las diferentes fases que componen el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , las condiciones en las que esos procesos han ocurrido no están totalmente claras (Freyer y Voigt, 2003, Stewart, 1953; Murray et al, 1967). Se ha comprobado que tanto en la naturaleza como en el laboratorio es posible la formación de anhidrita a través de la deshidratación de fases hidratadas de sulfato cálcico. Distintos estudios experimentales han planteado diversos escenarios en los que se podría formar anhidrita por deshidratación. Estos incluyen tanto contacto con una solución acuosa y el desarrollo de una transformación vía solvente (Hardie 1967; Austin et al., 1975; Nancollas et al., 1978) como la ausencia de fase acuosa y exposición a temperaturas elevadas, en torno a 500 °C, durante tiempos prolongados, superiores a 5 horas (Atoji, 1959). Sin embargo, todos los experimentos realizados con el objetivo de sintetizar anhidrita primaria a presión ambiental y a partir de soluciones acuosas sobresaturadas con respecto a esta fase a temperaturas correspondientes a su campo de estabilidad han resultado fallidos (Cruft y Chao, 1970; Cody, 1976). En los experimentos llevados a cabo por Austin et al. (1975), estos autores observaron que la precipitación de anhidrita en soluciones acuosas a temperaturas por encima de 125 °C siempre involucraba a un precursor, basanita, y la transformación de éste.

En los experimentos de crecimiento macroscópico que se incluyen en esta memoria (*sección 4.1*), realizados utilizando semillas de anhidrita, los difractogramas de las muestras recuperadas muestran inequívocamente la precipitación de yeso (**Fig. 4.3**). Es importante reseñar que en todos los experimentos, la manipulación posterior de las muestras se realizó con extremo cuidado en lo que se refiere a la rapidez de extracción de las muestras y al lavado y secado de los cristales. Ello permite descartar que la precipitación de esta fase se haya producido durante la extracción o el posterior proceso de manipulación de las muestras. Además, tanto la elevada cantidad de yeso total que se ha estimado en las mismas (~56%) como la concentración final de Ca en las soluciones (~20mM), que indica que éstas han alcanzado la saturación con respecto a yeso a 80 °C, apuntan a que la precipitación de esta fase tiene lugar durante el desarrollo del experimento y no durante la manipulación posterior de la muestra. Esta

interpretación está también apoyada por los resultados de Kagawa et al. (1981), quienes observaron la precipitación de yeso en condiciones experimentales similares a las utilizadas en los experimentos incluidos en esta memoria (*sección 3.4.2.1*), esto es, empleando semillas de anhidrita en contacto con soluciones sobresaturadas con respecto a esta fase y manteniendo la temperatura a 65°C, por encima del límite yeso-anhidrita. En los experimentos llevados a cabo por Hardie (1967), que también añadió semillas de anhidrita a soluciones acuosas sobresaturadas y a temperaturas superiores a 60 °C las fases recuperadas también fueron sulfatos cálcicos hidratados. Todos estos resultados evidencian la dificultad que entraña la cristalización de anhidrita a temperaturas dentro de su campo de estabilidad. Distintos autores (Nancollas et al., 1973; Cody, 1976) han planteado que esta dificultad debe ser una consecuencia directa de la existencia de una importante barrera energética para su crecimiento. Esta barrera energética determinaría que el crecimiento de esta fase fuera extremadamente lento. En consecuencia, el sistema tendería a reducir su energía libre a través de caminos alternativos, como la formación de otras fases metaestables. En concreto, esta barrera cinética se ha especificado como relacionada con la elevada entalpía de hidratación del ion  $\text{Ca}^{2+}$  (Nancollas et al., 1973). Así, sería como consecuencia de la dificultad de desolvatación de este ion (lo que es imprescindible para su incorporación en la estructura de la anhidrita) que el crecimiento de esta fase tendría una barrera energética muy alta. Sin embargo, esta presunción de que el crecimiento de anhidrita se vería dificultado por una barrera energética relacionada con la deshidratación del  $\text{Ca}^{2+}$  no se había contrastado hasta el momento con estimaciones experimentales de la energía de activación para el crecimiento de esta fase. De hecho, en esta memoria se presenta el primer dato de energía de activación, obtenido a partir de experimentos de crecimiento a nanoescala en el rango de temperaturas entre 60 y 120 °C y sobresaturaciones entre 1,4 y 3,2. El valor calculado ha sido de  $\sim 73,5$  kJ/mol. Los intentos para conseguir un valor de energía de activación en las mismas condiciones utilizando semillas de anhidrita han resultado fallidos, debido precisamente a la formación sistemática de fases hidratadas en todos los experimentos llevados a cabo. El único dato previo de energía de activación con semillas de anhidrita fue obtenido por Nancollas et al. (1978) a temperaturas entre 120 y 150 °C, dando un valor de  $58 \pm 9$  kJ/mol. Sí existen numerosos datos de energías de activación para el crecimiento de yeso, mayoritariamente determinados a partir de experimentos macroscópicos. Por ejemplo, Liu y Nancollas (1970) calcularon un valor

de  $62,8 \pm 2,1$  kJ/mol a partir de los datos obtenidos en experimentos que barrieron el rango térmico de 15 a 45°C (ver **Tabla 4.3**). Por otro lado, Nancollas et al (1973) estimaron una energía de activación para el crecimiento de yeso a temperaturas entre 60 y 100 °C de  $58,6 \pm 9$  kJ/mol. Estos valores no difieren significativamente del valor de energía de activación obtenido para el crecimiento de anhidrita en esta memoria.

Por otro lado, estudios microscópicos del crecimiento de la superficie (010) de yeso a temperaturas entre 20 y 80 °C, llevados a cabo por Van Driessche et al. (2010) usando un AFM y un LCM-DIM (Microscopio Laser Confocal con Contraste Diferencial de Interferencia) han proporcionado un valor  $70,7 \pm 5,0$  kJ/mol para energía de activación del crecimiento del yeso. Este valor es muy próximo al valor que se propone aquí para la energía de activación del crecimiento de anhidrita.

La diferencia entre la energía de activación propuesta para el crecimiento de la superficie (100) de la anhidrita y los valores que otros autores han determinado para el crecimiento del yeso (ver **Tabla 4.3**) es excesivamente pequeña como para refrendar la hipótesis de que el factor responsable de la inhibición de la cristalización de la anhidrita en condiciones dentro de su campo de estabilidad sea la barrera energética asociada con de la deshidratación del calcio. En consecuencia, la omnipresente formación metaestable de yeso cuando debería estar formándose anhidrita debe ser la consecuencia de otros factores. Dado que la precipitación de yeso (o basanita) tiene lugar, como se ha explicado, incluso en presencia de semillas de anhidrita (Kagawa, 1981; Hardie 1967), estos factores no deben estar relacionados con barreras asociadas a la nucleación sino con características específicas de los cristales de anhidrita y la forma en la que crecen. Con la intención de explorar esta posibilidad se discuten a continuación las características nanoscópicas del crecimiento de la cara (100) de anhidrita en el rango de temperaturas entre 60 y 120 °C.

ESCALA	RANGO DE TEMPERATURA (°C)	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (KJ/MOL)	REFERENCIA
Crecimiento de semillas de yeso	15-40	62,5 ± 2	Liu y Nancollas 1970
Crecimiento de semillas de yeso	60-105	58,6 ± 9	Nancollas et al., 1973
Crecimiento de semillas de yeso	25-60	60	Witkamp et al., 1990
Crecimiento de semillas de yeso	10-40	64 ± 5,0	Kontrec, et al., 2002
Crecimiento de semillas de yeso	25-55	67 ± 6	Liu y Nancollas, 1973
Crecimiento de semillas de yeso	50-90	63	Smith y Sweet, 1971
Crecimiento a escala molecular de un cristal de yeso	20-80	70,7 ± 5,0	Van Driessche et al., 2010
Crecimiento de semillas de yeso en presencia de NaCl	25-90	61-55	He et al., 1994 a
Nucleación por precipitación directa	20-70	51–71.5	Alimi y Gadri, 2004

**Tabla 4.3.** Valores de energía de activación para el crecimiento de yeso, según diferentes autores.

### 4.3.2. Mecanismos de Crecimiento a Nanoescala

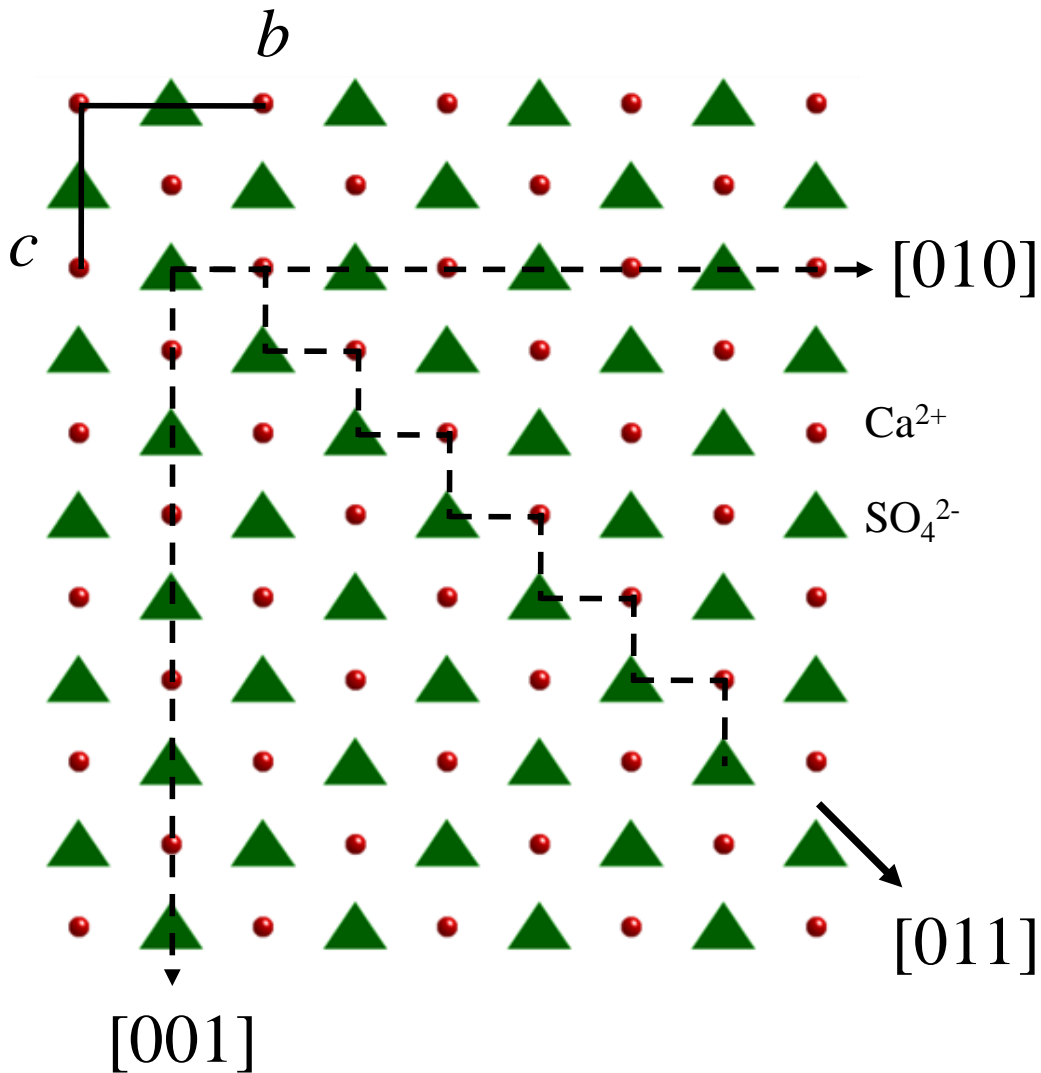
Como se ha descrito anteriormente, se han observado varios mecanismos de crecimiento sobre la superficie (100) de anhidrita.

#### 4.3.2.1. Avance lateral de escalones.

Las observaciones realizadas a escala molecular sobre la superficie (100) de anhidrita muestran que en las condiciones de presión, temperatura y sobresaturaciones en las que se han llevado a cabo los experimentos presentados en esta memoria, el crecimiento de esta fase tiene lugar a través del mecanismo “capa a capa”. En este caso, este mecanismo opera mediante el avance de escalones monocapa con una altura de 3.5Å. Esta altura coincide con la longitud de la mitad del periodo de repetición de la estructura de la anhidrita a lo largo de la dirección [100]. Como se ha indicado en el capítulo de resultados, los escalones principales que se observan sobre la superficie {100} y que controlan su crecimiento se orientan aproximadamente paralelos a las direcciones [010], [001] y <011>, lo que indica que el crecimiento de esta superficie en el rango de temperaturas de 60 a 120 °C está sometido a un fuerte control estructural.

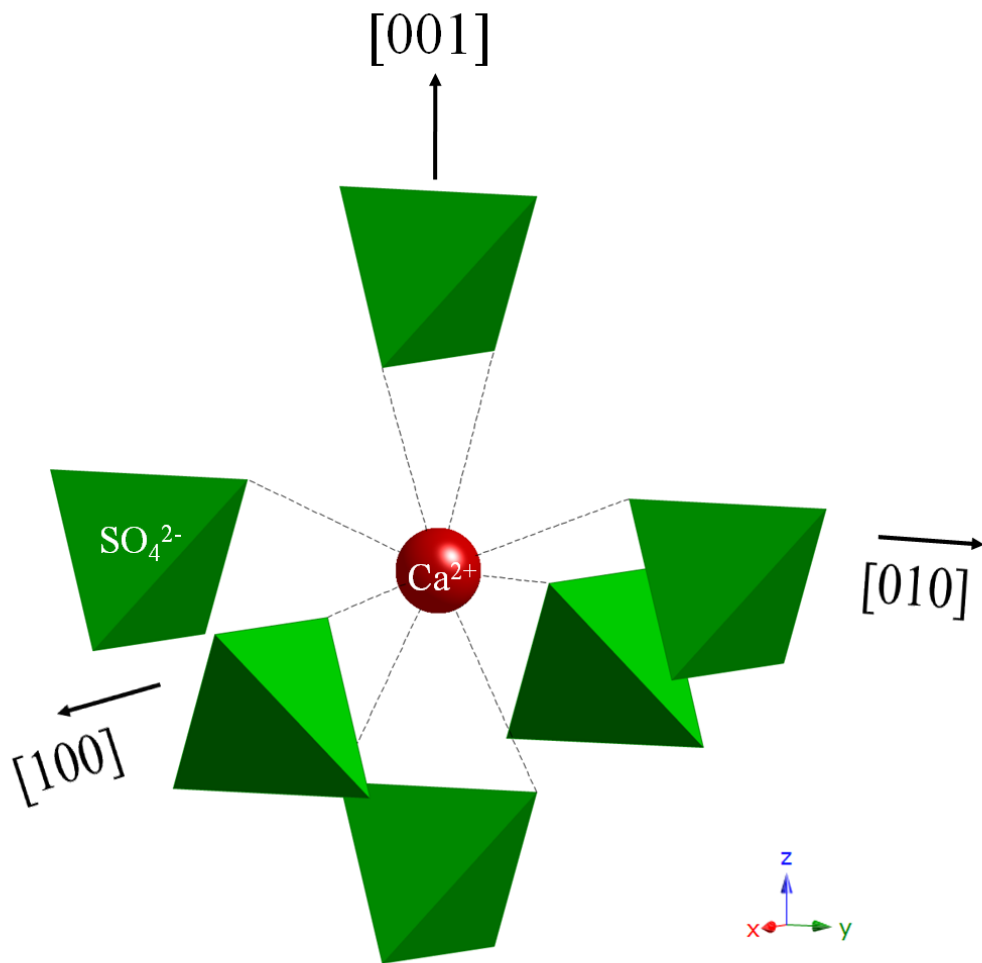
De acuerdo con la teoría de Hartman y Perdok (1955 a-c), la cara (100) de anhidrita es de tipo F, es decir, contiene 2 o más cadenas periódicas de enlace fuerte (PBCs) a lo largo de las cuales alternan los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . La **Figura 4.17** muestra la proyección de la estructura de una monocapa (100) de anhidrita sobre la que se indican los principales vectores.

Las direcciones paralelas a los vectores PBCs son las más estables. Los escalones de exfoliación observados a escala molecular con el HAFM, son paralelos en su mayoría a [001], [010] y <011>, que coinciden con PBCs. Estas cadenas pueden tener un mayor o menor grado de rugosidad, dependiendo de que sean más o menos rectas, lo que a su vez está controlado por los ángulos que forman los enlaces entre  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  que las constituyen. Así, los PBCs [001] y [010] consisten en secuencias lineales de enlace, mientras que los PBCs <110> están definidos por cadenas en zigzag. Esto determina que los escalones paralelos a esta última dirección tengan una mayor densidad de rincones.



**Figura 4.17.** Proyección de la estructura de la superficie (100) de anhidrita. Se muestran los principales vectores PBCs.

En la anhidrita cada  $\text{Ca}^{2+}$  está coordinado por ocho oxígenos, mediante cuatro tipos de enlaces, correspondientes a seis grupos sulfato diferentes (Aquilano et al., 1992). La **Figura 4.18** muestra un esquema de la coordinación de  $\text{Ca}^{2+}$ , donde se puede apreciar que en la dirección  $[001]$ , los cationes de  $\text{Ca}^{2+}$ , están unidos con dos grupos  $\text{SO}_4^{2-}$ , mediante cuatro enlaces, mientras que en las direcciones  $[010]$  y  $[100]$  solamente hay dos enlaces.



**Figura 4.18.** Modelo de la coordinación del catión de  $\text{Ca}^{2+}$  en la estructura de anhidrita. Modificado de Aquilano et al. (1992). Las líneas de puntos representan los enlaces entre el  $\text{Ca}^{2+}$  y los oxígenos del grupo sulfato.

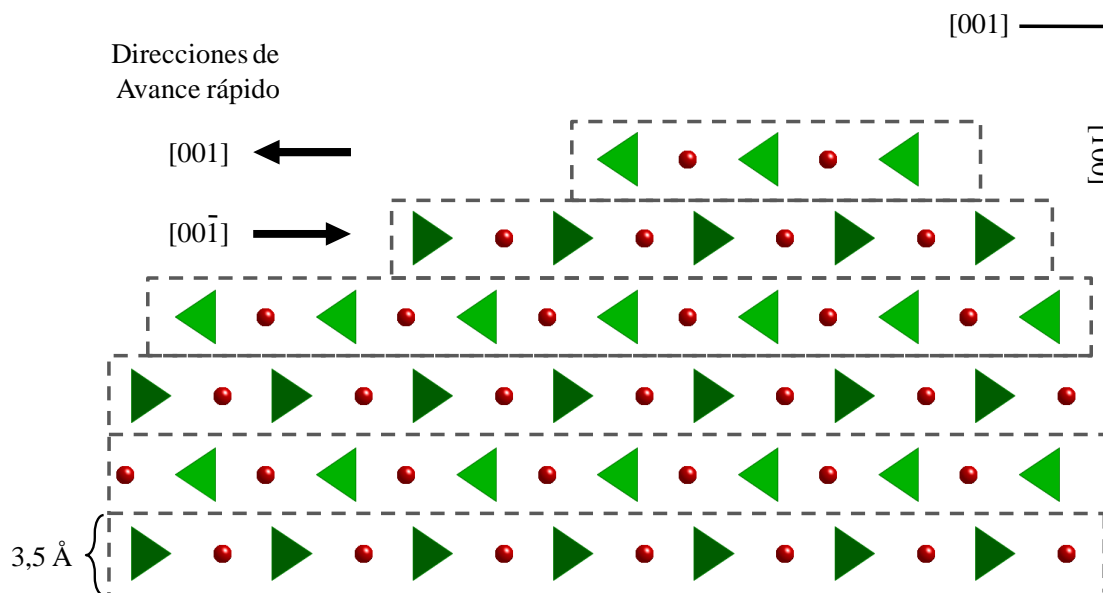
Los PBCs que discurren paralelos a la dirección [001] son más rectos y presentan la menor densidad de rincones (Shindo y Nozoye, 1992; Shindo et al., 1992, 1996). Por eso los escalones paralelos a la dirección [001] son los más estables, lo que explica que avancen a una velocidad moderada durante el crecimiento. Además, puesto que estas cadenas de enlace contienen un plano de reflexión,  $m$ , los escalones paralelos a [001] se desplazan a idéntica velocidad a lo largo de las direcciones [010] y  $[0\bar{1}0]$ . Por otro lado, la alta polaridad en la dirección  $\langle 001 \rangle$ , junto con la insuficiente neutralización de cargas que existe en los escalones paralelos a  $\langle 010 \rangle$ , hace que los PBCs paralelos a esta última dirección sean los menos estables (Shindo et al., 1996).

El control que ejerce la estructura sobre el crecimiento y la disolución de la superficie (100) de anhidrita había sido evidenciado con anterioridad en condiciones de temperatura ambiental por Shindo et al. (1992, 1993, 1996, 1999, 2000, 2001 y 2010), quienes estudiaron las características de la disolución de dicha superficie (100) en contacto con soluciones subsaturadas de distinta composición y por Pina (2009), que estudió su crecimiento a partir de soluciones sobresaturadas. El control estructural determina que tanto la disolución como el crecimiento de la superficie (100) de anhidrita sean extremadamente anisótropos. Dicha anisotropía se evidencia en la elevada diferencia de velocidad de avance de los distintos escalones, así como en el hecho de que un mismo escalón, el paralelo a [010] se desplace con velocidades muy diferentes dependiendo de que se mueva en sentidos opuestos dentro de una monocapa dada. Así, mientras los escalones paralelos a la dirección [001] se mantienen rectos avanzando en la dirección  $\langle 010 \rangle$  a velocidades moderadas, los escalones que se mueven en la dirección  $\langle 001 \rangle$  lo hacen alternando las direcciones [001] y  $[00\bar{1}]$  como direcciones de movimiento rápido y lento en sucesivas monocapas. La relación entre la velocidad de crecimiento rápido en dirección  $\langle 001 \rangle$  y en la dirección [010] ( $S_{\langle 001 \rangle} / S_{[010]}$ ) es superior a 5 en condiciones de baja sobresaturación y baja temperatura.

Estas características se reflejan en otro aspecto de la anisotropía que afecta al crecimiento de la superficie (100) de anhidrita: la enorme diferencia de la velocidad de avance de los escalones paralelos a [010] dentro de una misma monocapa dependiendo de que se desplacen a lo largo de [001] o  $[00\bar{1}]$ . Además, como se ha explicado anteriormente, las direcciones de avance rápido y lento de estos escalones se invierten en monocapas sucesivas. Esta diferencia de velocidad es un reflejo del hecho, señalado por Shindo y Nozoye, (1992) y por Shindo et al (1992, 1996), de que las cadenas de calcio-sulfato que discurren paralelas a  $\langle 001 \rangle$  sean fuertemente polares (**Fig. 4.8**). Está polaridad alterna en monocapas sucesivas, como se puede observar en la **Figura 4.19**. Mientras que en una monocapa dada todos los grupos sulfato orientan sus ápices en la dirección [001], en las monocapas inmediatamente por debajo y por encima los grupos sulfato tienen el ápice apuntando según  $[00\bar{1}]$ .

La consecuencia directa de esta característica es que en la estructura de la anhidrita, cada monocapa de media celda unidad, contiene dos tipos de escalones  $\langle 010 \rangle$ . En una monocapa concreta, la geometría de los escalones que avanzan a lo largo

de la dirección  $[001]$  no es equivalente a la geometría de los escalones que avanzan en dirección opuesta,  $[00\bar{1}]$ , sino a la geometría de los escalones que avanzan en la dirección  $[00\bar{1}]$  de las monocapas situadas inmediatamente encima y debajo (**Fig.4.19**).



**Figura 4.19.** Proyección de la estructura de anhidrita según la dirección  $[010]$ . Se puede apreciar cómo varía la polaridad en cada monocapa.

Esta falta de equivalencia en la geometría de los escalones paralelos a  $[010]$  en una misma monocapa se debe a la ausencia de operadores de simetría que relacionen los dos tipos de escalones. Sin embargo, la existencia en la estructura de la anhidrita de un eje helicoidal ( $2_1$ ) a lo largo de  $[100]$  relaciona los escalones paralelos a  $[010]$  que avanzan en una dirección, bien  $[001]$  o  $[00\bar{1}]$ , en una monocapa con los escalones paralelos a  $[010]$  que avanzan en dirección opuesta las monocapas inmediatamente por encima y por debajo.

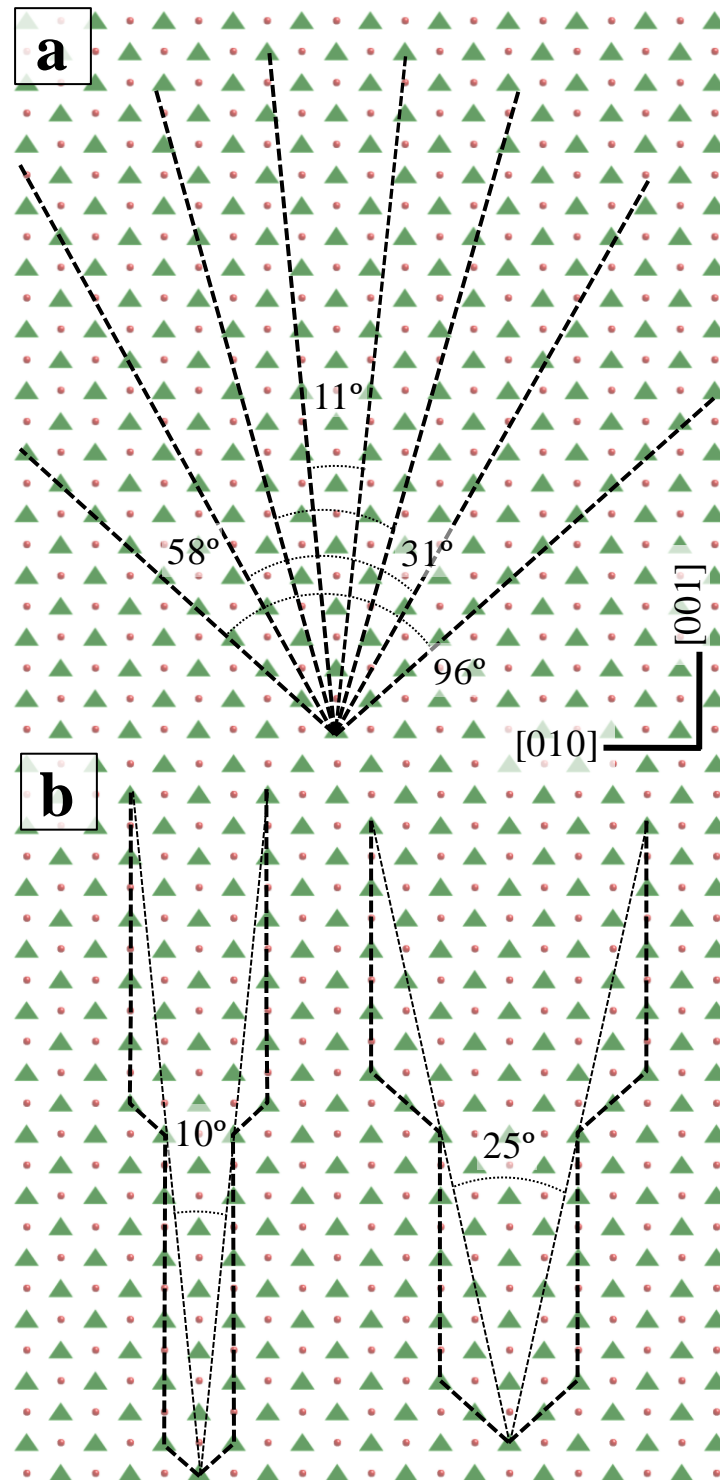
La no-equivalencia de escalones paralelos es el principal factor que explica una alta anisotropía de crecimiento en varias fases minerales. El ejemplo mejor estudiado es el de los carbonatos tipo calcita. En la estructura de estos minerales existen dos tipos no equivalentes de escalones  $\langle \bar{4}41 \rangle$  paralelos, uno con geometría más abierta (escalón obtuso) y el otro con geometría más cerrada (escalón agudo) (Staudt, et al., 1994; Paquette y Reeder, 1995). Esta diferencia geométrica implica una distinta accesibilidad

de la solución acuosa al escalón (Reeder et al., 1999; De Leeuw et al., 1999), determinando que las velocidades de avance o retroceso de los dos tipos de escalones sean también diferentes, como han demostrado numerosos estudios para el caso de la calcita (Hillner et al., 1992; Liang y Baer, 1997; Jordan y Rammensee, 1998; Teng et al., 2000) y de la magnesita (Jordan et al., 2001, 2007; Higgins et al., 2002; Saldi et al., 2009; Duckworth y Martin, 2004).

Las diferencias observadas en la anhidrita durante el avance de los escalones a lo largo de las direcciones  $[001]$  y  $[00\bar{1}]$  pueden también ser interpretadas como resultado de diferencias en la geometría de los dos tipos de escalones paralelos a  $\langle 010 \rangle$  (ver **Figura 4.19**). Los escalones  $\langle 010 \rangle$  que avanzan rápidamente son muy inestables y se transforman en frentes dendríticos tan pronto comienza el crecimiento. Las dendritas están limitadas por escalones rugosos que resultan de la combinación de sectores de escalones con orientación paralela a las direcciones  $[001]$  y  $\langle 011 \rangle$ , que son las direcciones a lo largo de las cuales discurren los dos tipos de cadenas periódicas de enlaces fuertes más estables y rectas entre las que se encuentran en el plano (100) (Aquilano et al., 1992; Shindo y Nozoye, 1992; Shindo et al., 1992). Por tanto, los escalones que limitan las dendritas son escalones vicinales. Los cambios en la contribución relativa de los dos tipos de escalones rectos, es decir, los cambios en el grado de vicinalidad, determinan cambios en la orientación de los escalones que limitan las dendritas.

En la superficie (100) de anhidrita, las puntas de dendritas observadas en condiciones de alta sobresaturación y temperatura forman un ángulo de  $\sim 33^\circ$  (**Figura 4.12**), que coincide aproximadamente con el ángulo entre las direcciones  $[014]$  y  $[0\bar{1}4]$ , tal y como se muestra en la **Figura 4.20**. Los escalones que limitan estas dendritas cuando el crecimiento se produce en condiciones de menor temperatura y sobresaturación definen ángulos mucho menores, de  $\sim 10^\circ$ . Este ángulo coincide con el que existe entre las direcciones  $[01\ 11]$  y  $[0\bar{1}\ 11]$  en la estructura de la anhidrita. Este cambio en el ángulo entre los escalones de las dendritas es, por tanto, consistente con un cambio en el grado de vicinalidad de los escalones que limitan las dendritas (**Fig. 20 b**), en el sentido de disminuir ésta al aumentar la sobresaturación y/o la temperatura. Este comportamiento es similar al observado por Jordan et al. (2001) sobre los pozos de

disolución que se desarrollan en la superficie (104) de magnesita en contacto con soluciones ácidas.



**Figura 4.20.** Proyección la estructura de la superficie (100) de anhidrita. En a) se muestran los ángulos que forman algunas direcciones sobre esta superficie. En b) se muestra un modelo de escalones vicinales que resultan al combinar las direcciones [001] y  $\langle 011 \rangle$  y que forman ángulos similares a los observados en las imágenes de HAFM (Fig. 4.12).

Estos autores interpretaron que este cambio de ángulo era la consecuencia directa de un cambio de vicinalidad en los escalones. En este caso, el ángulo que definen los escalones que limitan los pozos cambia al variar el pH. Los resultados de una simulación bidimensional por el método de Monte Carlo, demostraron que este cambio es consistente con una variación en la contribución relativa de distintos escalones más estables a la construcción de los escalones vicinales que definen el pozo.

En el caso que nos ocupa, las observaciones realizadas sobre los cambios en la orientación de los escalones que limitan las dendritas que avanzan a lo largo de  $\langle 001 \rangle$  parecen indicar que la anisotropía en la incorporación de unidades de crecimiento en distintos tipos de rincones es máxima a bajas sobresaturaciones y temperaturas, decreciendo progresivamente conforme aumentan la sobresaturación y/o la temperatura.

Esta evolución de la orientación de los escalones también se observa en el cambio en la morfología de las islas bidimensionales. En este caso, el ápice agudo de las islas, que coincide con la dirección de crecimiento rápido evoluciona haciéndose menos agudo al aumentar la temperatura y la sobresaturación, del mismo modo que los bordes que forman las dendritas (ver *Figura 4.14*).

#### ***4.3.2.2. Crecimiento mediante dislocaciones helicoidales.***

El desarrollo de capas de crecimiento en torno a una dislocación helicoidal que aflora en la superficie (100) de la anhidrita también pone en evidencia la marcada anisotropía de esta superficie. Las dislocaciones helicoidales generan monocapas que se desplazan rápidamente de forma alternativa en las direcciones  $[001]$  y  $[00\bar{1}]$ . El aspecto más llamativo del crecimiento espiral en esta superficie de la anhidrita es la formación de escalones bicapa cuando una monocapa que se desplaza rápidamente alcanza el borde de una monocapa subyacente que se desplaza lentamente en la misma dirección. Cuando se forma una bicapa, el movimiento de la misma siempre es lento. Los bordes que limitan estas bicapas son rugosos, pudiendo definirse como vicinales de escalones  $[001]$  y  $\langle 011 \rangle$ , de forma similar a los frentes de crecimiento de las dendritas de avance rápido en dirección  $\langle 001 \rangle$ . La formación de bicapas en las proximidades del punto de afloramiento de una dislocación helicoidal sobre la superficie (100) de anhidrita fue observada previamente por Shindo et al., (1999) durante la disolución de esta cara en

contacto con soluciones que contenían  $\text{NH}_4\text{Cl}_2$ . La formación de escalones bicapa es un fenómeno común observado en procesos de disolución y crecimiento de superficies cristalinas cuya estructura contiene direcciones fuertemente polares que se disponen perpendiculares a ejes helicoidales de tipo  $2_1$ . Este es el caso, por ejemplo, de la superficie (001) de la barita ( $\text{BaSO}_4$ ) o la celestina ( $\text{SrSO}_4$ ). Tanto en el crecimiento como en la disolución de las superficies (001) de barita o celestina, escalones de una monocapa que se desplazan rápidamente en una dirección alcanzan a escalones lentos de la monocapa subyacente, definiendo escalones bicapa, es decir, con una altura de una celda unidad. La velocidad de avance de esos escalones bicapa coincide con la velocidad de avance de la monocapa lenta subyacente, ya que la monocapa superior carece de una superficie sobre la que extenderse rápidamente (Pina et al., 1998; Higgins et al., 2000; Sánchez-Pastor et al., 2006). La formación de escalones bicapa lentos en dislocaciones helicoidales sobre la superficie (001) de barita, determina que las ramas de la espira en torno al punto de emergencia tengan un desarrollo progresivamente menor, con el crecimiento lateral cada vez más restringido desde el centro de la espiral. Este comportamiento llevó a Pina et al. (1998) a concluir que el mecanismo de crecimiento espiral es irrelevante cinéticamente en el caso de aquellos cristales que tienen estructura tipo barita debido a una auto-inhibición del crecimiento inducida por factores estructurales. Esta autoinhibición del crecimiento espiral sería un comportamiento extensible a todas aquellas superficies cristalinas con direcciones altamente anisótropas y con ejes  $2_1$  perpendiculares. En este caso el crecimiento se produciría siempre por medio de monocapas cuya altura sería de media celda unidad (Hartman y Heijnen, 1983). Este es el caso de la superficie (100) de anhidrita. Sin embargo, en los experimentos realizados no se ha observado que las espirales se estrechen hacia arriba en torno al punto de emergencia de la dislocación. La velocidad de avance de las monocapas originadas en la dislocación cambia significativamente durante el avance, en función de la orientación que tengan los escalones. La velocidad de avance es máxima cuando el escalón que avanza es una monocapa. Sin embargo, el crecimiento se frena hasta casi pararse al formarse un escalón bicapa. Llegado a ese punto, el crecimiento tiene lugar de manera muy lenta hasta que se reactiva gracias a la llegada de monocapas rápidas, que pueden proceder de regiones relativamente lejanas de la superficie, que contactan con la monocapa inferior, es decir, de avance lento, de los escalones bicapa. Cuando esto se produce, se genera una superficie sobre la que la

monocapa superior del escalón bicapa puede avanzar rápidamente. Por tanto, la eficiencia total del crecimiento espiral sobre la superficie (100) de anhidrita está controlada por la velocidad de llegada a los escalones bicapa de frentes monocapa de avance rápido. En nuestros experimentos ha sido imposible comprobar el origen de los frentes rápidos que reactivan el crecimiento en los escalones bicapa. Puesto que la densidad de nucleación bidimensional observada en todo el rango de condiciones explorado fue nula o extremadamente baja, existen sólo dos posibles orígenes para estos frentes: escalones de exfoliación preexistentes u otras dislocaciones helicoidales. La posibilidad de que estos frentes procedan de otras dislocaciones presenta la interferencia entre dislocaciones como un mecanismo de reactivación del crecimiento espiral autoinhibido, que podría explicar la formación de cristales bien desarrollados de fases con direcciones marcadamente anisótropas perpendiculares a ejes binarios helicoidales, como la barita.

#### ***4.3.2.3. Inhibición del crecimiento de anhidrita: Explicación alternativa basada en sus características estructurales.***

Como se ha explicado anteriormente, el mecanismo de crecimiento por nucleación y expansión de islas bidimensional no opera de forma efectiva en la superficie (100) de anhidrita, incluso cuando se consideran condiciones de temperatura por encima de 80 °C y de  $\beta_{Anh}$  superior a 2. En estas circunstancias, el crecimiento de una superficie tiene que producirse mediante dislocaciones helicoidales, que son la única fuente relevante de escalones. Puesto que en la superficie (100) de la anhidrita las direcciones de avance rápido y lento en monocapas sucesivas se relacionan a través un eje  $2_1$ , es decir, se encuentran giradas 180° entre sí, el avance de los escalones rápidos queda restringido por avance de los escalones rápidos de la capa subyacente, hasta prácticamente detenerse (Shindo et al., 2010). Las dislocaciones helicoidales pueden continuar siendo activas si se produce interacción entre ellas. Sin embargo, esta interacción requiere que la densidad de dislocaciones sea alta. Si esta circunstancia no se da, el crecimiento espiral de la anhidrita quedará inhibido. Si se asume que núcleos subcríticos de yeso y anhidrita pueden coexistir en una solución acuosa sobresaturada con respecto a ambas fases, la combinación de la lenta cinética de crecimiento de la anhidrita, las peculiares características de su crecimiento espiral y la nula formación de islas bidimensionales en

el rango de temperaturas entre 60 y 80 °C y la bajísima densidad de las mismas a temperaturas más elevadas podría explicar la cristalización metaestable de yeso a partir de soluciones sobresaturadas en condiciones de estabilidad de anhidrita.

Se ha discutido anteriormente la disminución de la anisotropía de crecimiento de la superficie (100) de anhidrita al aumentar la temperatura y/o la sobresaturación. Si el crecimiento se hace más isótropo, la autoinhibición de las espirales dejará de tener lugar, con lo que el crecimiento espiral pasará a ser un mecanismo efectivo. Si a esto se suma que dislocaciones helicoidales no activas pueden activarse al aumentar la temperatura y que, además, el mecanismo de generación de escalones por nucleación bidimensional podría verse favorecido a temperaturas por encima de 120 °C, se puede justificar que el crecimiento de anhidrita deje de estar inhibido por factores estructurales a altas temperaturas y esta fase se desarrolle con normalidad.



# Capítulo 5

*Cristalización en el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  a temperaturas inferiores a 60 °C, en condiciones de alta salinidad y en presencia de impurezas orgánicas*



## **5.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Con el fin de estudiar la influencia que tienen factores como la salinidad o la presencia de agentes orgánicos en el medio de crecimiento sobre la cristalización en el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  en condiciones de temperatura inferiores al límite de estabilidad entre yeso y anhidrita, se realizaron experimentos de precipitación por mezcla de soluciones. Estos experimentos se llevaron a cabo a dos temperaturas, 25 y 40 °C, empleando en ambos casos dos concentraciones distintas de NaCl (1 y 3M) y un rango de concentraciones de ácido poliacrílico (APA) (entre 5 y 100 mg/L). La influencia de la salinidad y del aditivo orgánico se exploró de forma independiente y combinada. En estos experimentos los precipitados se obtuvieron por mezcla de soluciones. Con el fin de estudiar posibles fenómenos de maduración de los precipitados a lo largo del tiempo, estos se mantuvieron en contacto con la solución durante un periodo de 30 días, estudiándose sus características de forma periódica. Los resultados de estos experimentos se describen a continuación.

## **5.2. NATURALEZA DE LOS PRECIPITADOS**

En todos los casos, la mezcla de las soluciones condujo a la aparición prácticamente instantánea de turbidez blanquecina en la solución, la cual se transformó en un precipitado a los pocos minutos. El estudio mediante DRX de la fase sólida recuperada cinco minutos después de iniciarse el experimento y tras distintos tiempos de envejecimiento mostró que está formada exclusivamente por yeso, sin que se haya observado en ningún caso la presencia de otras fases del sistema  $\text{CaSO}_4$  con menor grado de hidratación, independientemente de la concentración de moléculas orgánicas o de la salinidad del medio de crecimiento.

Los resultados obtenidos en los experimentos realizados no apoyan la hipótesis que relaciona alta salinidad y presencia de impurezas orgánicas y la precipitación de anhidrita primaria en condiciones de temperatura inferiores a 60°C. Estos resultados tampoco apoyan el que estos factores pudieran promover la formación de anhidrita secundaria, formada a partir de un precursor más hidratado, puesto que no se observa

evolución alguna en la naturaleza de los precipitados, al menos en el tiempo máximo de maduración considerado en este trabajo.

### **5.3. INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN LOS PRECIPITADOS**

A pesar de que ni la salinidad ni la presencia de ácido poliacrílico en el medio de crecimiento promueven la formación de anhidrita, sí que parecen tener una influencia moderada sobre algunas de las características de los cristales de yeso que constituyen los precipitados, así como sobre la evolución de estas características durante la maduración de los precipitados. En concreto, los precipitados de yeso muestran diferencias en cristalinidad, en el hábito de los cristales que los constituyen y en el predominio relativo de distintos tipos de maclas dependiendo de las condiciones en el medio de crecimiento. Estas características son distinguibles en los estadios iniciales de la cristalización y evolucionan de forma diferente durante la maduración de los precipitados dependiendo de tanto de la temperatura, la salinidad y la concentración de ácido poliacrílico.

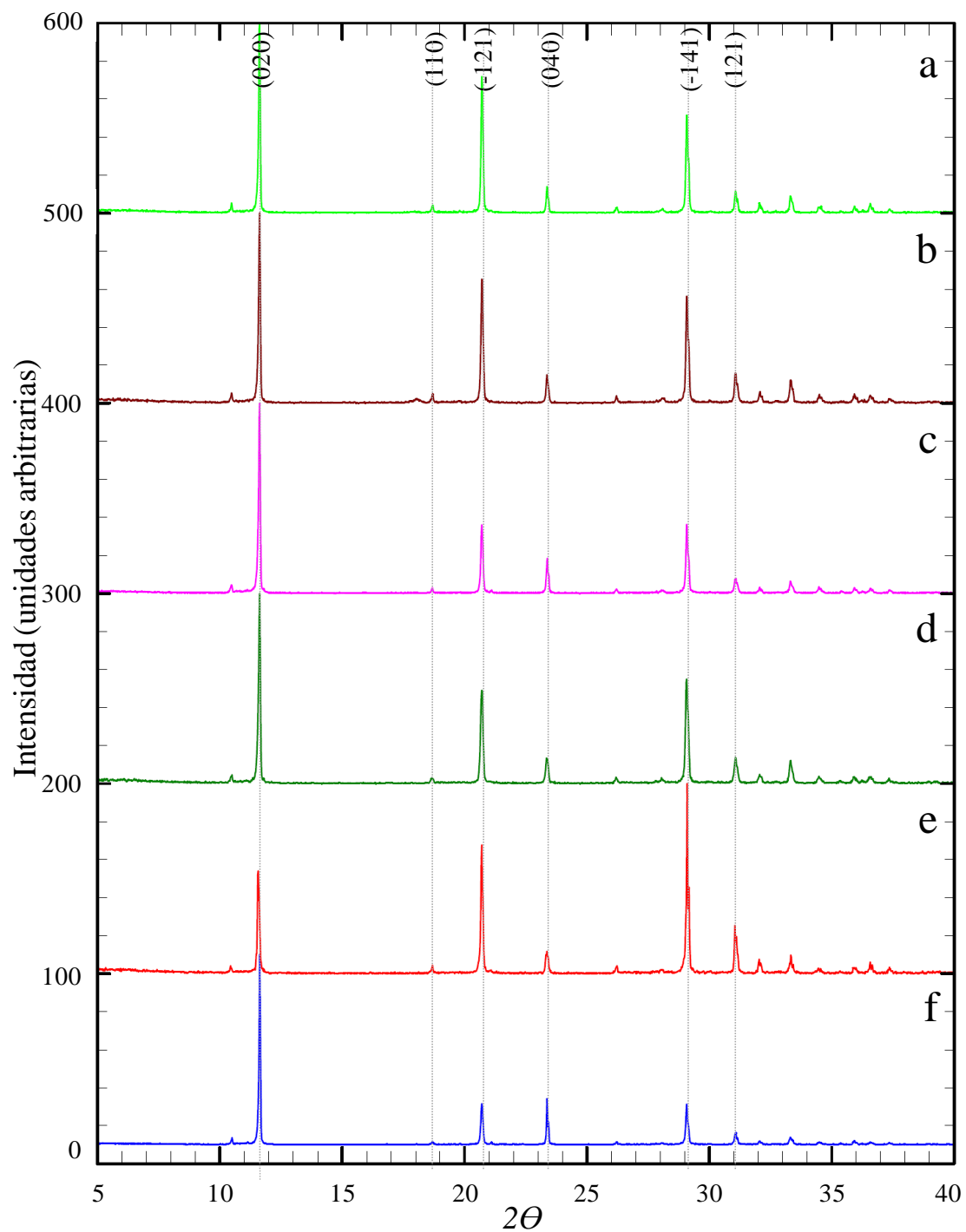
Para estudiar la evolución de la cristalinidad se han estudiado los diagramas de difracción de rayos X de las muestras y se han comparado tras normalizar todos los picos de difracción con respecto al de mayor intensidad en cada diagrama. Las **Tablas 5.1 a 5.4** recogen las medidas de anchura de pico a media altura y el valor de tamaño de cristalito calculado para las distintas fases sólidas obtenidas, con condiciones variables de temperatura, salinidad y/o concentración de ácido poliacrílico en la solución y tras distintos tiempos de maduración de las muestras. Una selección de los difractogramas correspondientes a muestras obtenidas bajo distintas condiciones y tiempos de maduración se muestra en las **Figuras 5.1, 5.3 y 5.5**.

La cristalinidad del precipitado inmediatamente después de formarse éste, de acuerdo con los valores de ancho de pico a media altura y de tamaño de cristalito, se ve afectada tanto por la salinidad como por la presencia de ácido poliacrílico en la solución. Además, el efecto de ambos factores tiene características opuestas. Así, mientras que los precipitados formados a partir de soluciones a las que se había añadido NaCl mostraron mayor cristalinidad que el precipitado obtenido en el experimento de referencia. Por el contrario, la cristalinidad de los precipitados formados en presencia

ácido poliacrílico fue menor que la del precipitado de referencia. En los experimentos en los que se combinó la salinidad y la presencia de ácido poliacrílico, el efecto de la molécula orgánica predominó sobre el efecto de la salinidad y, por tanto, la cristalinidad del precipitado fue menor que la determinada en el experimento de referencia.

Como es previsible, la cristalinidad del precipitado varió durante el proceso de maduración, aumentando progresivamente en todos los casos. Sin embargo, este aumento no se produjo a la misma velocidad, siendo más lento que el observado en el experimento de referencia tanto cuando se había añadido NaCl a la solución como cuando se utilizó ácido poliacrílico. Además, en el caso del aditivo orgánico, la cristalinidad del precipitado al final del proceso de maduración es tanto menor cuanto mayor es la concentración de aditivo. Esta situación también ha sido observada en los experimentos en los cuales se estudió el efecto combinado de salinidad y ácido poliacrílico.

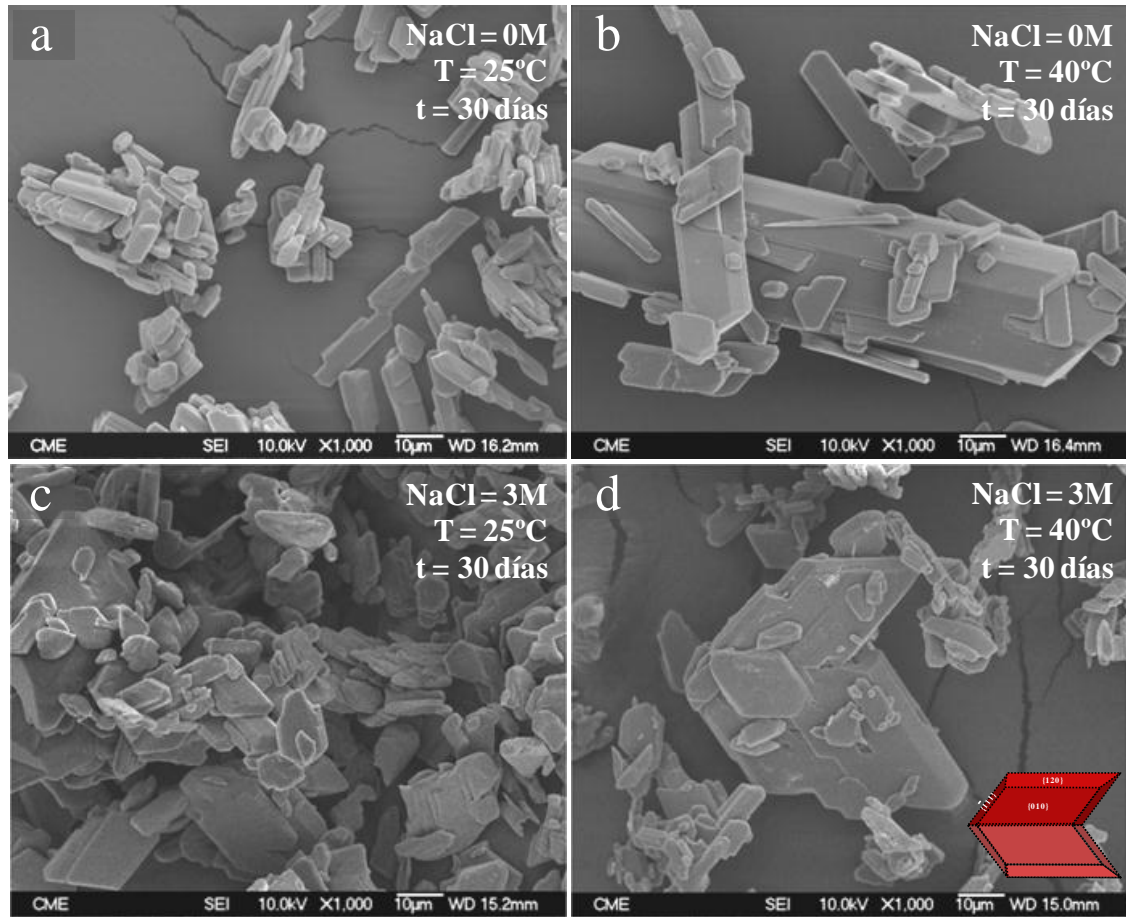
Los efectos descritos de la presencia de NaCl y ácido poliacrílico sobre la cristalinidad de los precipitados y la evolución de este parámetro a lo largo del tiempo han sido relacionados por distintos autores con la velocidad de nucleación y crecimiento y con la adsorción sobre posiciones específicas de la superficie de los cristales. En concreto, Brandse et al. (1977) y He et al. (1994b) han considerado que la presencia de NaCl acelera el crecimiento del yeso, favoreciendo la formación precipitados más cristalinos. La menor cristalinidad mostrada por los precipitados formados en presencia ácido poliacrílico puede ser la consecuencia de la incorporación de esta molécula en la estructura del yeso durante el crecimiento. Esta explicación estaría en consonancia con las conclusiones de Kahr et al. (1996) sobre el efecto de distintas moléculas orgánicas sobre el crecimiento del yeso. En este caso, además, el lento incremento de la cristalinidad durante el proceso de maduración puede relacionarse con la adsorción de los radicales activos del ácido poliacrílico sobre lugares específicos de la superficie de los cristales de yeso, que inhibirían el desarrollo de procesos de “Ostwald ripening” (McCartney y Alexander, 1958; Smith y Alexander, 1970; Van der Leeden y Rosmalen, 1987; He et al., 2002).



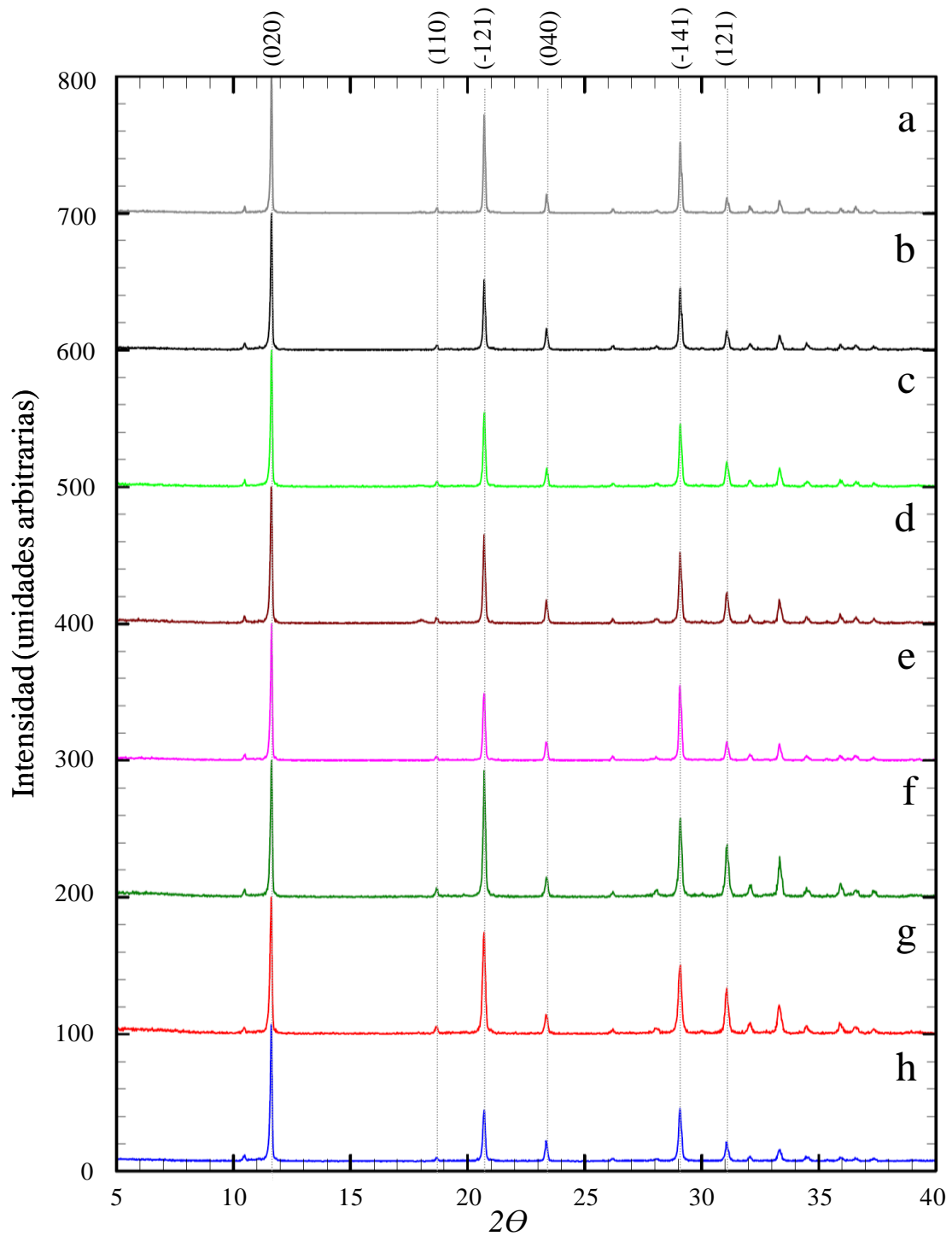
**Figura 5.1.** Difractogramas de las muestras sólidas cristalizadas a  $25^\circ\text{C}$  (a-c) y a  $40^\circ\text{C}$  (d-f) para los periodos de envejecimiento de 30 días; los difractogramas b y e corresponden a los experimentos realizados en presencia de una concentración 1M de NaCl, mientras que c y f son los difractogramas obtenidos con una concentración de NaCl de 3M.

T. (°C)	Tiempo	NaCl (M)	Pos. $2\theta$ (020)	Int. Rel.	FWHM	Tamaño Crist. [020]	Pos. $2\theta$ (040)	Int. Rel.	FWHM	Tamaño Crist. [040]
25	5 min	0	11,58	100	0,10	2152	23,32	12,19	0,12	1929
25	60 min	0	11,56	100	0,10	2188	23,29	13,20	0,10	2757
25	24 h	0	11,58	100	0,09	2452	23,31	12,96	0,09	3476
25	14 días	0	11,61	100	0,07	MAX	23,37	14,84	0,07	MAX
25	30 días	0	11,60	100	0,06	MAX	23,36	12,98	0,06	MAX
25	5 min	1	11,59	100	0,09	3481	23,34	11,53	0,09	3753
25	60 min	1	11,56	100	0,08	2408	23,30	15,46	0,10	3229
25	24 h	1	11,61	100	0,07	7656	23,35	11,35	0,09	4298
25	14 días	1	11,61	100	0,07	9043	23,36	13,51	0,08	6539
25	30 días	1	11,60	100	0,07	8221	23,36	14,65	0,08	7785
25	5 min	3	11,59	100	0,08	5551	23,35	9,92	0,08	6671
25	60 min	3	11,57	100	0,08	4599	23,31	14,59	0,09	3739
25	24 h	3	11,60	100	0,08	4203	23,34	12,92	0,09	4226
25	14 días	3	11,60	100	0,07	MAX	23,35	13,77	0,07	MAX
25	30 días	3	11,60	100	0,07	MAX	23,37	17,13	0,06	MAX
40	5 min	0	11,59	100	0,12	1295	23,35	13,52	0,14	1398
40	60 min	0	11,55	100	0,11	1503	23,29	14,04	0,12	2138
40	24 h	0	11,57	100	0,10	2074	23,30	15,41	0,10	2863
40	14 días	0	11,60	100	0,07	8962	23,36	12,27	0,09	4448
40	30 días	0	11,60	100	0,08	4665	23,34	14,55	0,09	4091
40	5 min	0	11,54	100	0,12	1500	23,28	15,95	0,11	2223
40	60 min	1	11,60	100	0,08	5181	23,39	15,31	0,08	7745
40	24 h	1	11,57	100	0,10	2177	23,31	15,35	0,10	2629
40	14 días	1	11,60	86,77	0,08	5536	23,36	12,03	0,07	11312
40	30 días	1	11,56	74,3	0,09	3166	23,34	14,90	0,10	3259
40	5 min	3	11,58	100	0,08	4746	23,33	10,06	0,08	4776
40	60 min	3	11,59	100	0,09	3335	23,34	13,66	0,09	4558
40	24 h	3	11,57	100	0,10	1955	23,31	23,60	0,11	2264
40	14 días	3	11,60	100	0,08	4361	23,34	14,90	0,09	3656
40	30 días	3	11,61	100	0,08	4141	23,36	24,26	0,09	3550

**Tabla 5.1.** Datos calculados a partir de los difractogramas de las muestras sólidas obtenidas en los experimentos de precipitación en presencia de distintas concentraciones de NaCl.



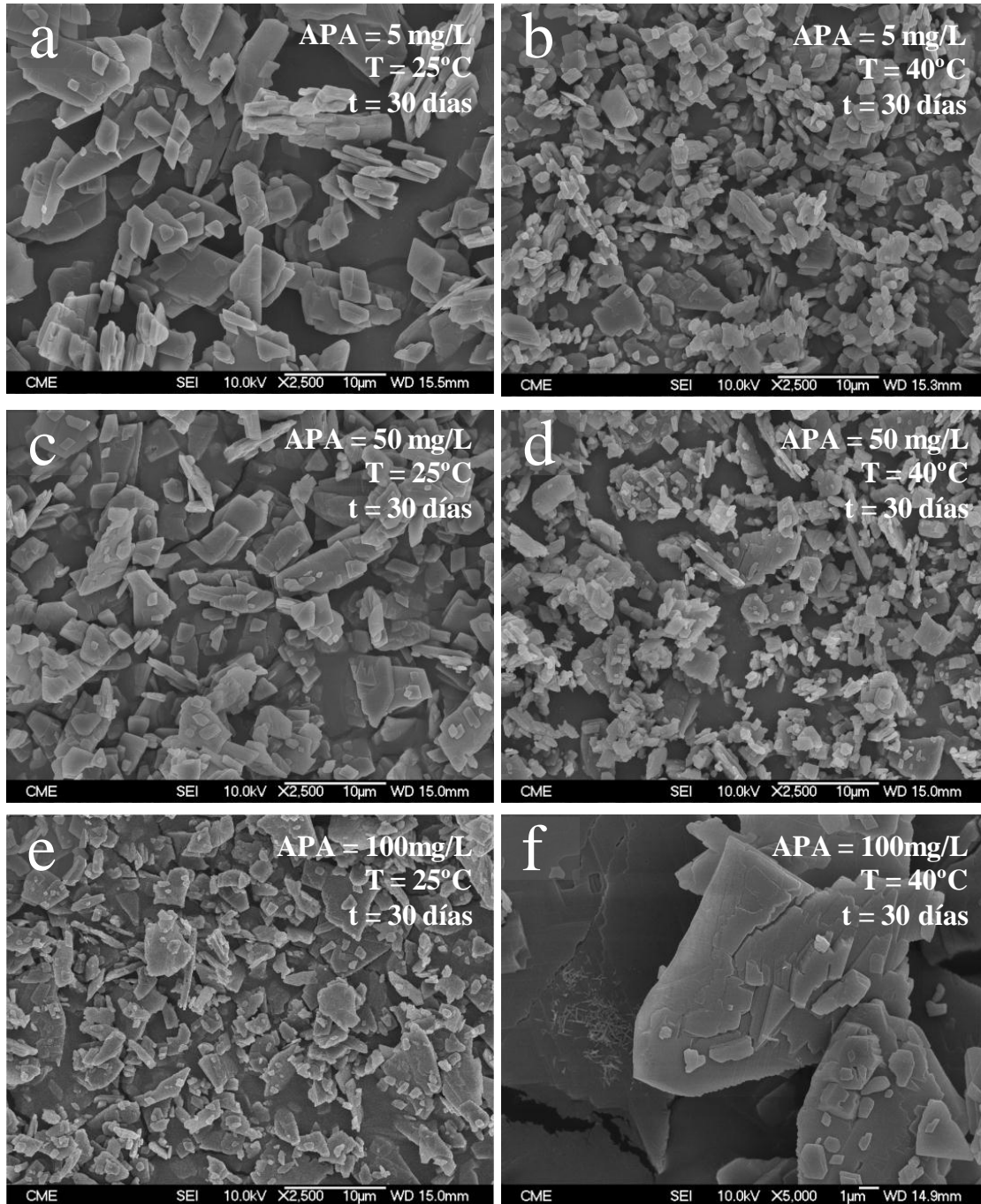
**Figura 5.2.** Microfotografías de las muestras recuperadas tras un periodo de envejecimiento de 30 días, de los experimentos llevados a cabo a partir de soluciones puras (a y b) y en presencia de NaCl (3M) (c y d) a 25 y  $40^\circ\text{C}$ , respectivamente. Como se puede observar, los cristales presentan hábito prismático, definido por las formas  $\{010\}$ ,  $\{120\}$  y  $\{\bar{1}11\}$ . En todos los casos se observaron maclas de contacto según la ley de macla 100 (Rubbo et al., 2011)



**Figura 5.3.** Difractogramas de las muestras sólidas cristalizadas a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (a-d) y  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (e-h) obtenidas tras un periodo de maduración de 30 días, Los difractogramas a y e corresponden al experimento blanco; b y f corresponden a los experimento realizados en presencia de 5 mg/L de APA; c y g son los difractogramas de los sólidos obtenidos en presencia 50 mg/L de APA; d y h son proceden de los sólidos precipitados en presencia de 100 mg/L de APA.

T. (°C)	Tiempo	APA (mg/L)	Pos. (020)	Int. Rel.	FWHM	Tamaño Crist. [020]	Pos. (040)	Int. Rel.	FWHM	Tamaño Crist. [040]
25	5 min	0	11,58	100	0,10	2152	23,32	12,19	0,12	1929
25	60 min	0	11,56	100	0,10	2188	23,29	13,20	0,10	2757
25	24 h	0	11,58	100	0,09	2452	23,31	12,96	0,09	3476
25	14 días	0	11,61	100	0,07	MAX	23,37	14,84	0,07	MAX
25	30 días	0	11,60	100	0,06	MAX	23,36	12,98	0,06	MAX
25	5 min	5	11,54	100	0,12	1692	23,3	11,75	0,14	1801
25	60 min	5	11,59	100	0,11	1261	23,3	12,43	0,13	1402
25	24 h	5	11,6	100	0,11	1774	23,3	9,53	0,13	1750
25	14 días	5	11,6	100	0,08	4662	23,4	13,95	0,08	5475
25	30 días	5	11,6	100	0,07	5825	23,4	15,03	0,08	4795
25	5 min	50	11,51	100	0,13	1231	23,3	15,66	0,12	2045
25	60 min	50	11,53	100	0,11	1673	23,3	13,83	0,11	2535
25	24 h	50	11,56	100	0,11	1793	23,3	13,92	0,11	2440
25	14 días	50	11,59	100	0,09	2892	23,3	14,61	0,10	2963
25	30 días	50	11,6	100	0,08	4893	23,4	12,67	0,10	3225
25	5 min	100	11,53	100	0,11	1860	23,3	13,02	0,13	1720
25	60 min	100	11,57	100	0,10	1585	23,3	16,48	0,15	1284
25	24 h	100	11,57	100	0,09	2424	23,3	14,78	0,10	2925
25	14 días	100	11,58	100	0,09	3329	23,3	14,53	0,09	3489
25	30 días	100	11,59	100	0,08	3344	23,3	16,20	0,09	3981
40	5 min	0	11,59	100	0,12	1295	23,35	13,52	0,14	1398
40	60 min	0	11,55	100	0,11	1503	23,29	14,04	0,12	2138
40	24 h	0	11,57	100	0,10	2074	23,30	15,41	0,10	2863
40	14 días	0	11,60	100	0,07	8962	23,36	12,27	0,09	4448
40	30 días	0	11,60	100	0,08	4665	23,34	14,55	0,09	4091
40	5 min	5	11,55	100	0,15	946	23,3	11,73	0,16	1206
40	60 min	5	11,53	100	0,13	1114	23,3	13,43	0,15	1367
40	24 h	5	11,58	100	0,13	1244	23,3	14,46	0,12	1953
40	14 días	5	11,6	100	0,08	5386	23,3	14,81	0,09	4212
40	30 días	5	11,6	100	0,09	3206	23,4	14,63	0,11	2145
40	5 min	50	11,51	100	0,13	1222	23,3	15,16	0,13	1649
40	60 min	50	11,6	100	0,11	1550	23,3	12,77	0,09	3526
40	24 h	50	11,53	100	0,12	1364	23,3	14,63	0,13	1622
40	14 días	50	11,59	100	0,09	2902	23,3	14,64	0,09	4113
40	30 días	50	11,58	100	0,09	2627	23,3	14,13	0,11	2102
40	5 min	100	11,53	99,02	0,10	2280	23,3	14,27	0,10	2882
40	60 min	100	11,62	100	0,10	2080	23,4	13,31	0,08	7501
40	24 h	100	11,54	100	0,12	1268	23,3	17,00	0,11	2305
40	14 días	100	11,6	100	0,09	2963	23,4	13,01	0,11	2494
40	30 días	100	11,59	100	0,10	2311	23,3	14,03	0,12	2079

**Tabla 5.2.** Datos calculados a partir de los difractogramas de las muestras sólidas obtenidas en los experimentos de precipitación en presencia de diferentes concentraciones de APA. Se incluyen los datos correspondientes a los sólidos obtenidos a partir de soluciones puras.



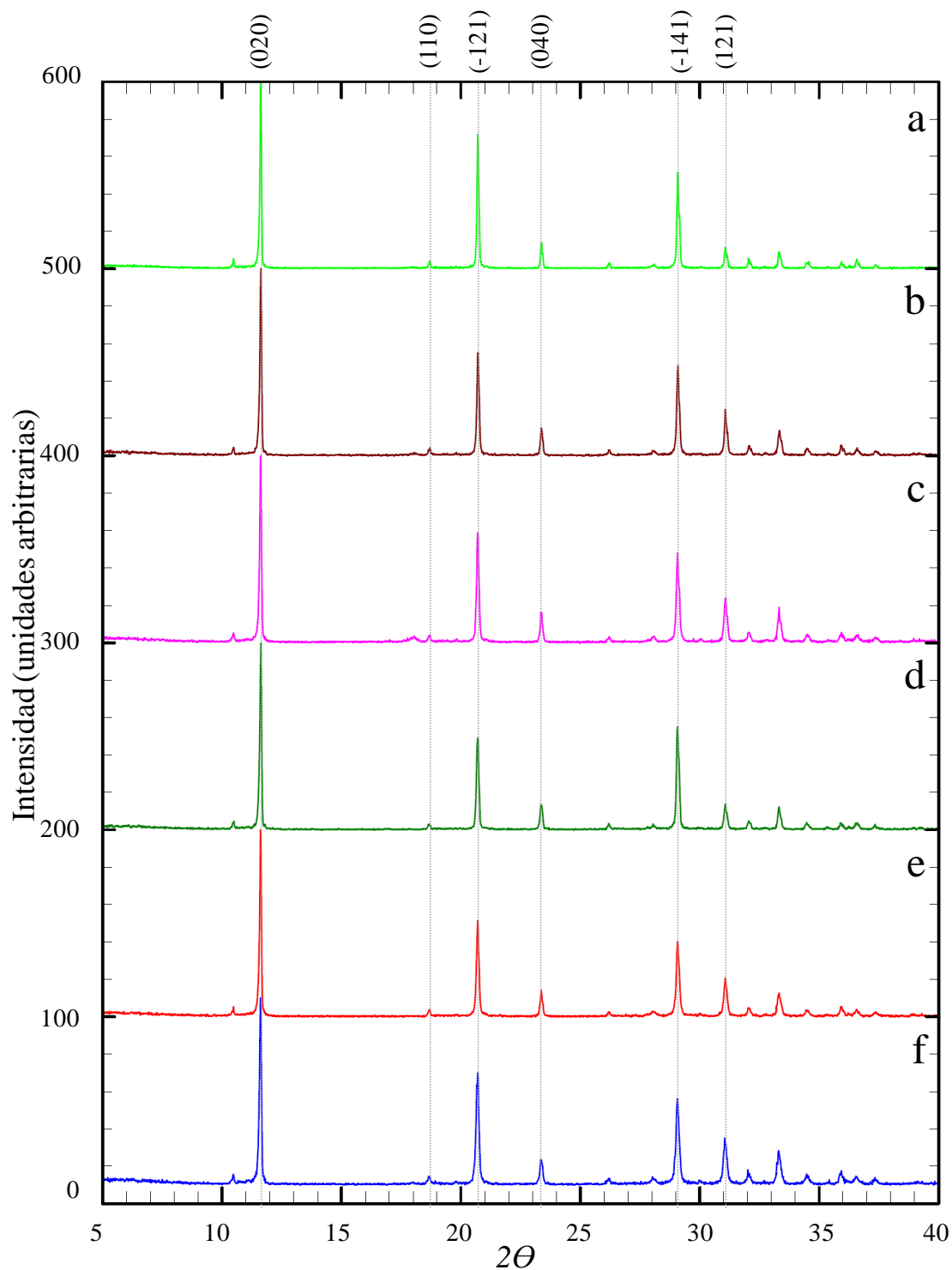
**Figura 5.4.** Imágenes de SEM realizadas sobre los cristales obtenidos en los experimentos a 25 y  $40^\circ\text{C}$  en presencia de 5 (a y b), 50 (c y d) y 100mg/L (e y f) de ácido poli-acrílico, transcurridos 30 días desde el comienzo del experimento. Se muestra un detalle de la superficie rugosa de uno de los fragmentos (f)

T. °C	Tiempo	NaCl (M)	APA (mg/L)	Pos. $2\Theta$ (020)	Int. Rel.	FWHM	Tamaño Crist. [020]	Pos. $2\Theta$ (040)	Int. Rel.	FWHM	Tamaño Crist. [040]
25	5 min	1	5	11,50	100	0,11	1582	23,26	16,16	0,12	2081
25	60 min	1	5	11,57	100	0,11	1791	23,31	12,84	0,12	1844
25	24 h	1	5	11,57	100	0,10	1975	23,31	14,19	0,11	2511
25	14 días	1	5	11,61	100	0,07	MAX	23,36	11,82	0,07	9008
25	30 días	1	5	11,59	100	0,08	5475	23,35	15,63	0,08	6490
25	5 min	1	50	11,53	100	0,12	1299	23,26	14,07	0,14	1989
25	60 min	1	50	11,55	100	0,12	1398	23,3	15,90	0,12	1444
25	24 h	1	50	11,56	100	0,11	1757	23,3	13,01	0,11	2514
25	14 días	1	50	11,60	100	0,07	7524	23,35	13,62	0,08	8018
25	30 días	1	50	11,60	100	0,07	7666	23,36	14,40	0,07	8356
25	5 min	1	100	11,52	100	0,09	3317	23,26	13,61	0,14	2904
25	60 min	1	100	11,55	100	0,12	1398	23,3	15,90	0,10	1444
25	24 h	1	100	11,59	100	0,11	1564	23,33	18,39	0,11	2205
25	14 días	1	100	11,60	100	0,09	2406	23,35	14,36	0,09	3503
25	30 días	1	100	11,60	100	0,08	3658	23,36	15,32	0,08	5517
40	5 min	1	5	11,54	100	0,12	1457	23,28	14,50	0,12	1933
40	60 min	1	5	11,53	100	0,11	1679	23,28	17,27	0,11	2221
40	24 h	1	5	11,54	100	0,12	1502	23,28	18,04	0,12	1952
40	14 días	1	5	11,59	100	0,09	3256	23,33	12,58	0,10	3210
40	30 días	1	5	11,60	100	0,08	3875	23,36	15,76	0,09	4029
40	5 min	1	50	11,50	100	0,11	1616	23,26	15,73	0,12	2113
40	60 min	1	50	11,56	100	0,09	3190	23,29	15,39	0,11	2631
40	24 h	1	50	11,54	100	0,12	1452	23,29	21,98	0,10	2678
40	14 días	1	50	11,57	100	0,10	2356	23,32	15,70	0,10	2665
40	30 días	1	50	11,60	100	0,08	4412	23,35	12,59	0,08	4808
40	5 min	1	100	11,54	100	0,10	1872	23,29	17,04	0,13	1755
40	60 min	1	100	11,52	77.5	0,11	1726	23,28	12,42	0,13	1724
40	24 h	1	100	11,56	100	0,16	784	23,29	24,52	0,16	1177
40	14 días	1	100	11,61	100	0,07	6749	23,37	18,24	0,10	2550
40	30 días	1	100	11,59	100	0,08	4566	23,35	13,18	0,09	3548

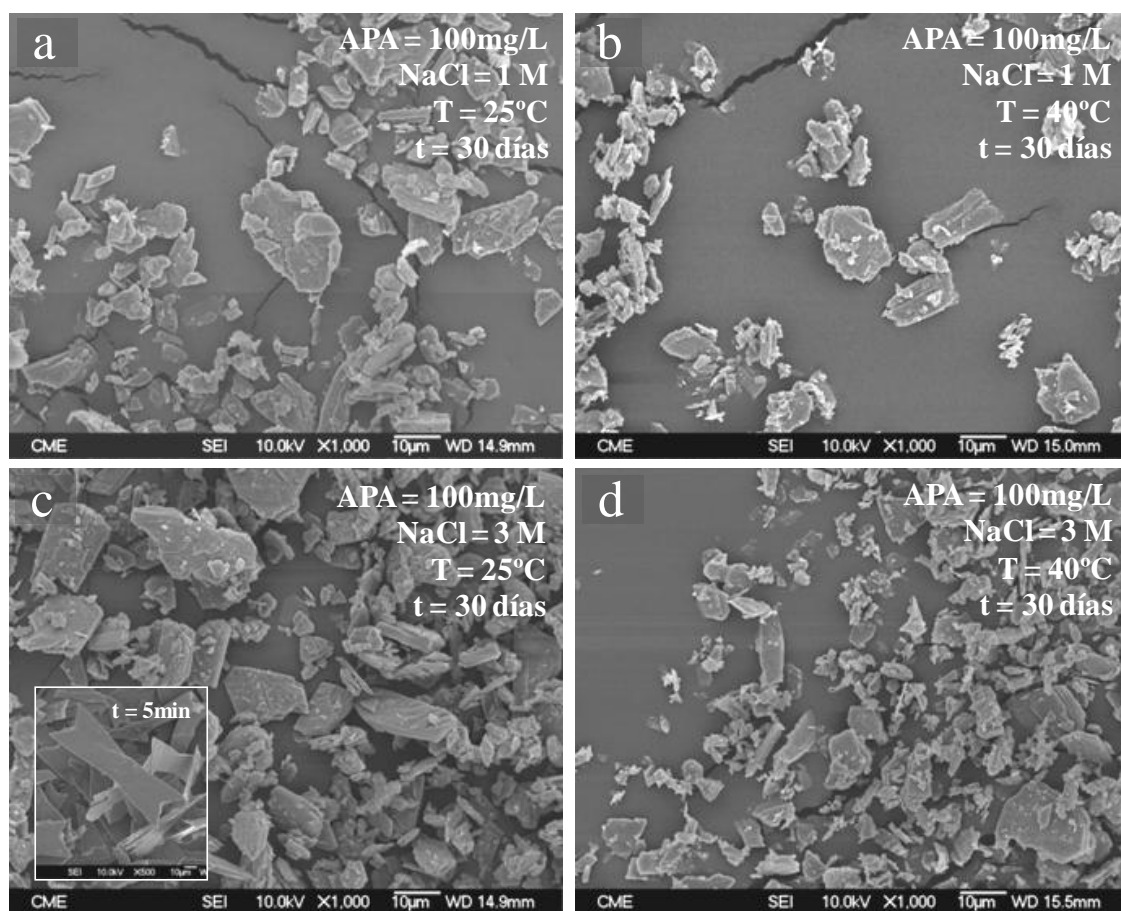
**Tabla 5.3.** Datos calculados a partir de los difractogramas de las muestras sólidas obtenidas en los experimentos de precipitación a 25 y 40 °C, en soluciones con una combinación de NaCl (1M) y diferentes concentraciones de ácido poli-acrílico.

T. °C	Tiempo	NaCl (M)	APA (mg/L)	Pos. 2 $\theta$ (020)	Int. Rel.	FWHM	Tamaño Crist. (020)	Pos. 2 $\theta$ (040)	Int. Rel.	FWHM	Tamaño Crist. (040)
25	5 min	3	5	11,51	100	0,10	2003	23,26	16,81	0,10	2850
25	60 min	3	5	11,55	100	0,11	1742	23,29	18,00	0,10	2803
25	24 h	3	5	11,59	100	0,10	1857	23,33	13,15	0,10	3299
25	14 días	3	5	11,60	100	0,07	6758	23,36	13,84	0,08	8001
25	30 días	3	5	11,59	100	0,08	5679	23,34	15,11	0,09	4159
25	5 min	3	50	11,52	100	0,12	1316	23,26	19,73	0,12	1938
25	60 min	3	50	11,56	100	0,11	1507	23,3	13,76	0,12	2115
25	24 h	3	50	11,56	100	0,11	1820	23,31	15,58	0,09	3425
25	14 días	3	50	11,61	100	0,07	7240	23,36	13,92	0,08	7150
25	30 días	3	50	11,59	100	0,07	7401	23,35	15,71	0,08	7043
25	5 min	3	100	11,51	100	0,13	1131	23,24	12,24	0,14	1440
25	60 min	3	100	11,57	100	0,12	1351	23,31	15,32	0,12	1813
25	24 h	3	100	11,56	100	0,09	2608	23,3	16,39	0,10	3230
25	14 días	3	100	11,60	100	0,08	5665	23,34	16,66	0,08	5333
25	30 días	3	100	11,60	100	0,08	5186	23,35	15,99	0,08	5045
40	5 min	3	5	11,51	100	0,10	2302	23,26	16,87	0,10	3344
40	60 min	3	5	11,53	100	0,10	1904	23,28	17,84	0,11	2603
40	24 h	3	5	11,57	100	0,11	1722	23,32	17,49	0,12	2107
40	14 días	3	5	11,57	100	0,09	3128	23,31	14,27	0,10	3005
40	30 días	3	5	11,58	100	0,09	2485	23,33	15,38	0,11	2375
40	5 min	3	50	11,50	100	0,11	1598	23,23	15,37	0,12	2247
40	60 min	3	50	11,55	100	0,10	1845	23,29	16,15	0,13	1730
40	24 h	3	50	11,57	100	0,10	2287	23,29	17,34	0,11	2174
40	14 días	3	50	11,59	100	0,08	5552	23,34	14,09	0,10	3321
40	30 días	3	50	11,59	100	0,08	3539	23,34	13,97	0,08	4911
40	5 min	3	100	11,49	100	0,11	1636	23,23	23,18	0,10	3279
40	60 min	3	100	11,54	100	0,10	1961	23,29	16,60	0,11	2580
40	24 h	3	100	11,54	100	0,08	3395	23,28	15,27	0,11	2643
40	14 días	3	100	11,56	100	0,07	5848	23,32	23,79	0,11	2391
40	30 días	3	100	11,59	100	0,09	3008	23,34	14,22	0,11	2304

**Tabla 5.4.** Datos calculados a partir de los difractogramas de las muestras sólidas obtenidas en los experimentos de precipitación a 25 y 40 °C, en soluciones con una combinación de NaCl (3M) y diferentes concentraciones de ácido poli-acrílico.



**Figura 5.5.** Difractogramas de las muestras sólidas cristalizadas a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (a-c) y  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (d-f), recuperadas en los experimentos con un periodo de envejecimiento de 30 días. Los difractogramas a y d corresponden al experimento blanco; b y e corresponden a los experimentos realizados en presencia de 100 mg/L de APA y NaCl (1M); c y f son los difractogramas de los sólidos obtenidos en presencia 100 mg/L de APA y NaCl (3M).



**Figura 5.6.** Imágenes de SEM de los cristales obtenidos en los experimentos a  $25$  y  $40^\circ\text{C}$  en presencia de  $100\text{mg/L}$  de ácido poli-acrílico y una concentración de  $\text{NaCl}$  de  $1\text{M}$  (a y b) y  $3\text{M}$  (c y d), para un tiempo de envejecimiento de  $30$  días.

La presencia de concentraciones distintas de  $\text{NaCl}$  o de ácido poliacrílico en el medio de crecimiento tiene también una cierta influencia sobre las características morfológicas y sobre el tamaño de los cristales de yeso formados. Las **Figuras 5.1, 5.4** y **5.6** ilustran las características de estos cristales.

Por lo que se refiere al tamaño de los cristales, tanto los valores crecientes salinidad con el incremento en la concentración de ácido poliacrílico tienen un efecto equivalente, produciendo una disminución del tamaño en comparación el mostrado por los cristales obtenidos en el experimento de referencia. Este efecto debe atribuirse a razones radicalmente distintas en el caso de la salinidad y el ácido poliacrílico. Mientras que un menor tamaño de los cristales apoya el que mayores concentraciones de  $\text{NaCl}$  en

el medio de crecimiento favorezcan una mayor velocidad de nucleación, de modo que los cristales sean más numerosos pero alcancen tamaños inferiores, el efecto del ácido poliacrílico debe relacionarse fundamentalmente con su adsorción sobre los lugares activos de la superficie de los cristales de yeso, que inhibe su crecimiento, de manera similar a como inhibe también su disolución una vez formados. Esta interpretación está en consonancia con las conclusiones de McCartney y Alexander (1958), Smith y Alexander (1970), Van der Leeden y Rosmalen (1987) y He et al. (2002).

En relación con el hábito de los cristales de yeso, los formados en el experimento de referencia muestran una morfología prismática, dominada por las caras  $\{010\}$ ,  $\{120\}$  y  $\{\bar{1}11\}$  (**Fig. 5.2**). Esta morfología no se ve modificada durante el proceso de maduración de forma significativa. La presencia de altas concentraciones de NaCl en el medio de cristalización, tiene como efecto morfológico fundamental un incremento de la importancia relativa de las caras  $\{010\}$ . Además, se observa un mayor porcentaje de cristales maclados, en la mayoría de los casos según la ley de macla 100 (**Fig. 5.2**). La presencia de ácido poliacrílico en el medio de crecimiento también se refleja en una mayor importancia relativa de  $\{010\}$  en la morfología, que en este caso va unida a un marcado incremento de la rugosidad de las superficies y de las aristas, que se vuelvan progresivamente más curvas y aparecen peor definidas cuanto mayor es la concentración de orgánico en el medio (**Figs. 5.4 y 5.6**). La presencia de ácido poliacrílico también promueve la formación de maclas de penetración (**Fig. 5.6 c**). Este efecto ha sido observado con anterioridad por Cody y Cody (1988b).

Un hecho que resulta interesante en relación a la evolución de las características de los precipitados con la maduración se relaciona con el desarrollo de fenómenos de agregación cristalina, los cuales son muy marcados en presencia de ácido poliacrílico. Los fenómenos de agregación de cristales de yeso en presencia de distintas moléculas orgánicas han sido descritos por numerosos autores (Weijnen y Rosmalen, 1985; Amjad, 1985, 1988; Lioliou et al., 2006; Akyol et al., 2009) y se atribuyen habitualmente a las múltiples interacciones electrostáticas que tienen lugar entre grupos funcionales cargados en la cadena del polímero y la superficie del cristal (Veintemillas-Verdaguer, 1996).

# Capítulo 6

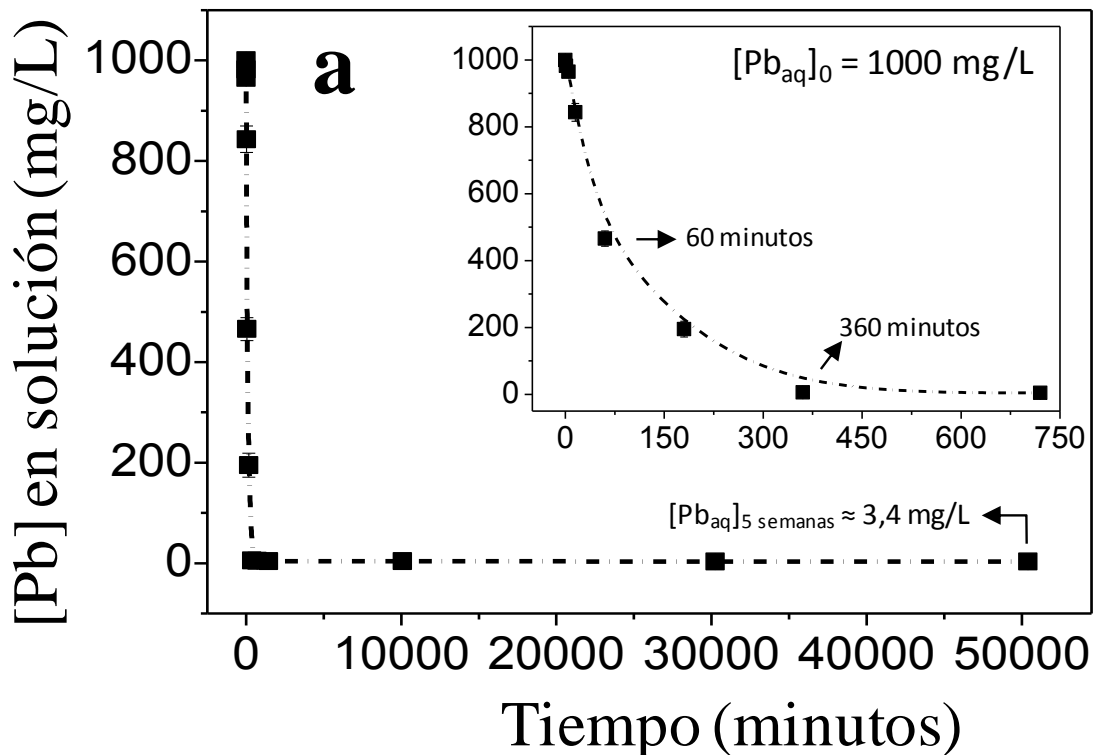
*Interacción de anhidrita*

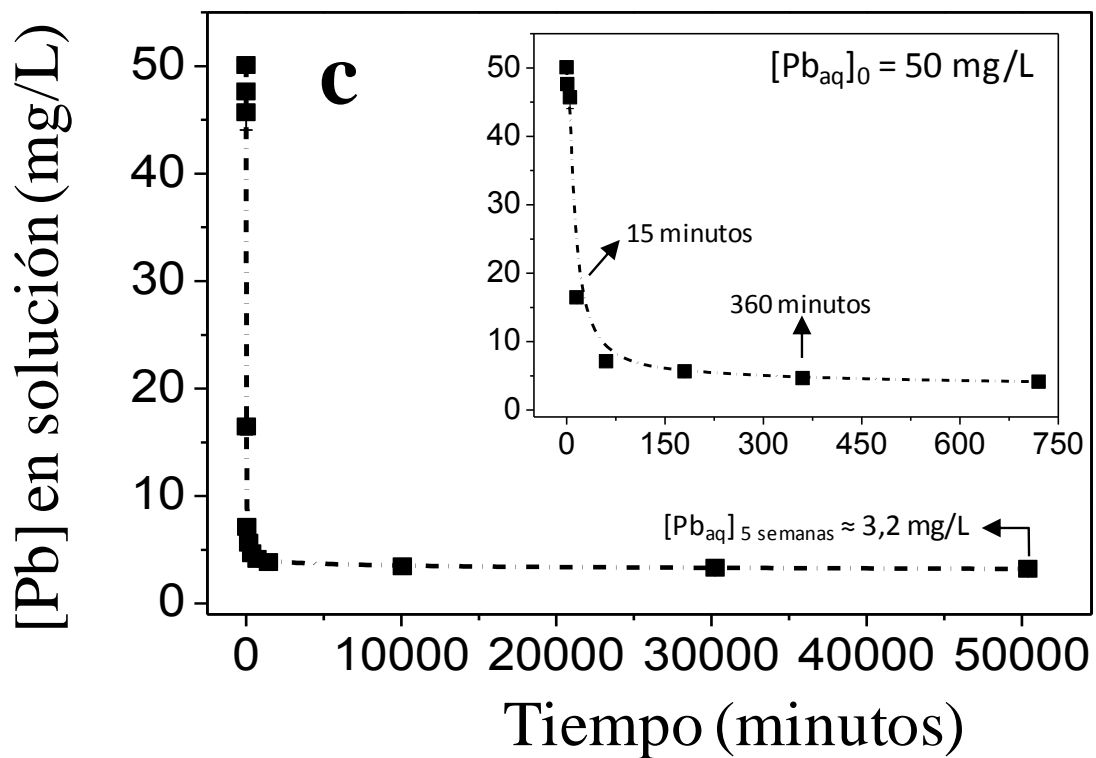
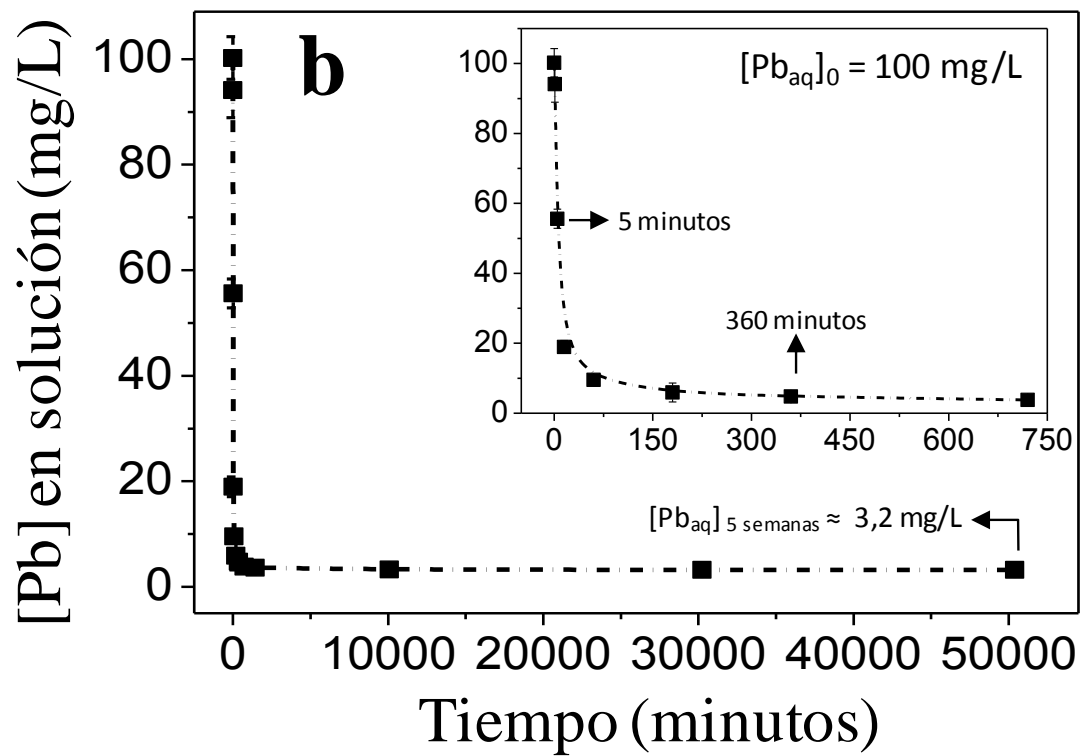
*y soluciones con Pb*



## 6.1. EXPERIMENTOS DE INTERACCIÓN EN REACTORES CERRADOS. RESULTADOS

La *Figura 6.1* muestra la evolución temporal de la concentración de Pb en los experimentos de interacción entre fragmentos de anhidrita y soluciones acuosas que contenían distintas concentraciones iniciales de plomo disuelto (desde 10 a 1000 mg/L). Como se puede apreciar, en todos los casos existe una reducción significativa de la concentración de Pb, que depende en gran medida de la concentración inicial ( $[Pb_{aq}]_0$ ). En aquellos casos en los que  $[Pb_{aq}]_0 \geq 50$  mg/L, la evolución de la concentración de Pb se caracteriza por presentar una caída muy acusada durante los primeros minutos de interacción, para alcanzar tras 24 horas de interacción, un valor que se mantiene aproximadamente constante hasta el final del experimento.





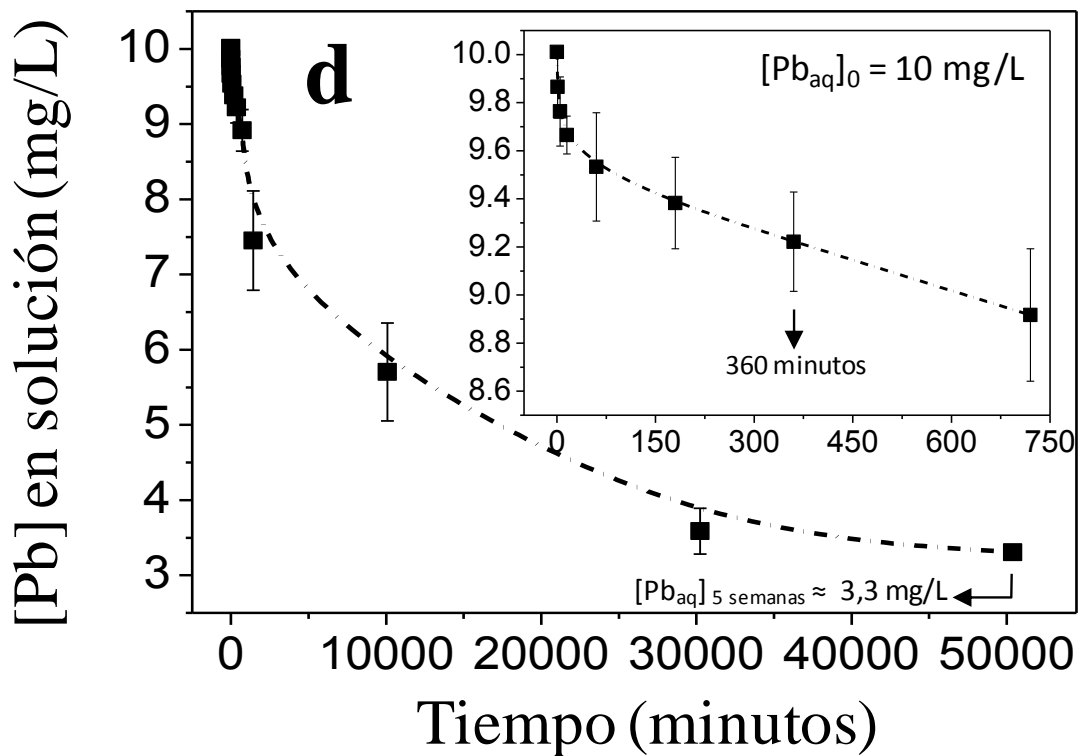


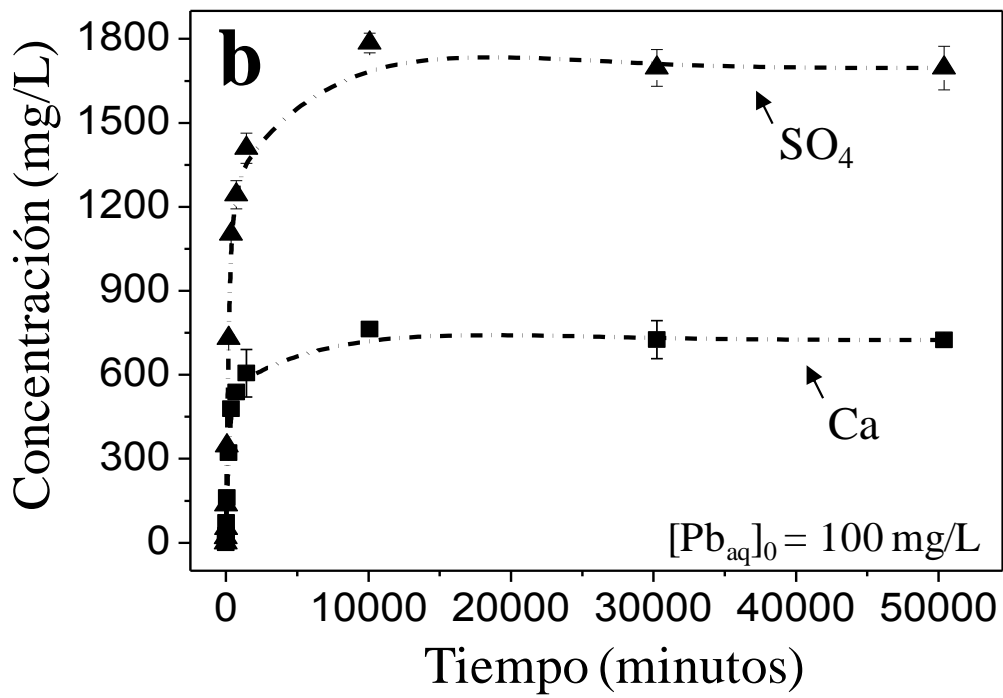
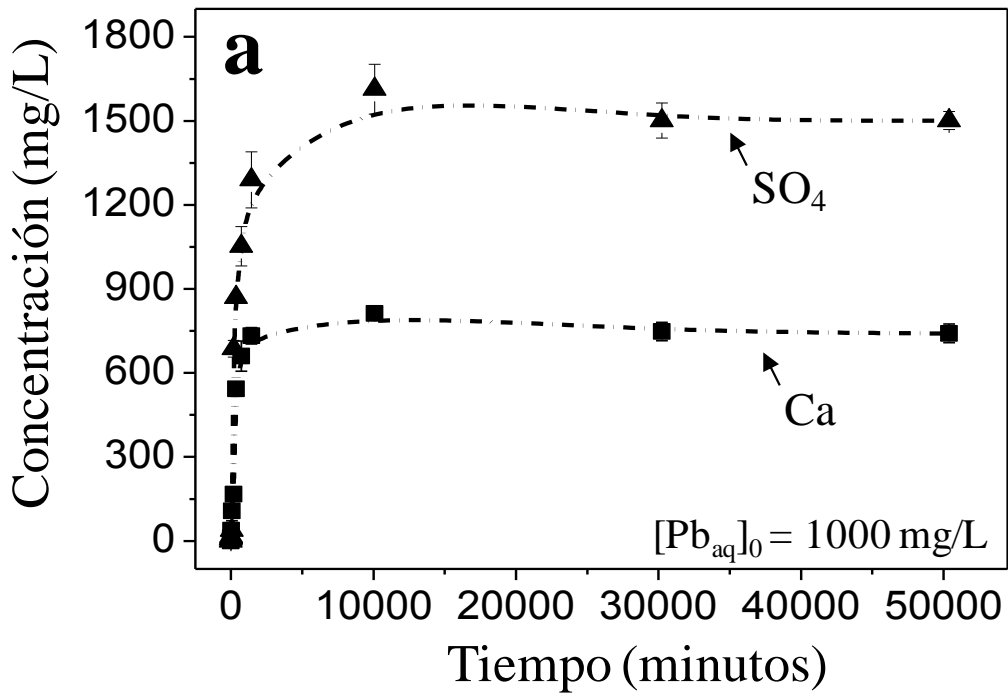
Figura 6.1. Evolución de la concentración de Pb en la solución a lo largo de la interacción en soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 1000$  (a), 100 (b), 50 (c) y 10 mg/L (d).

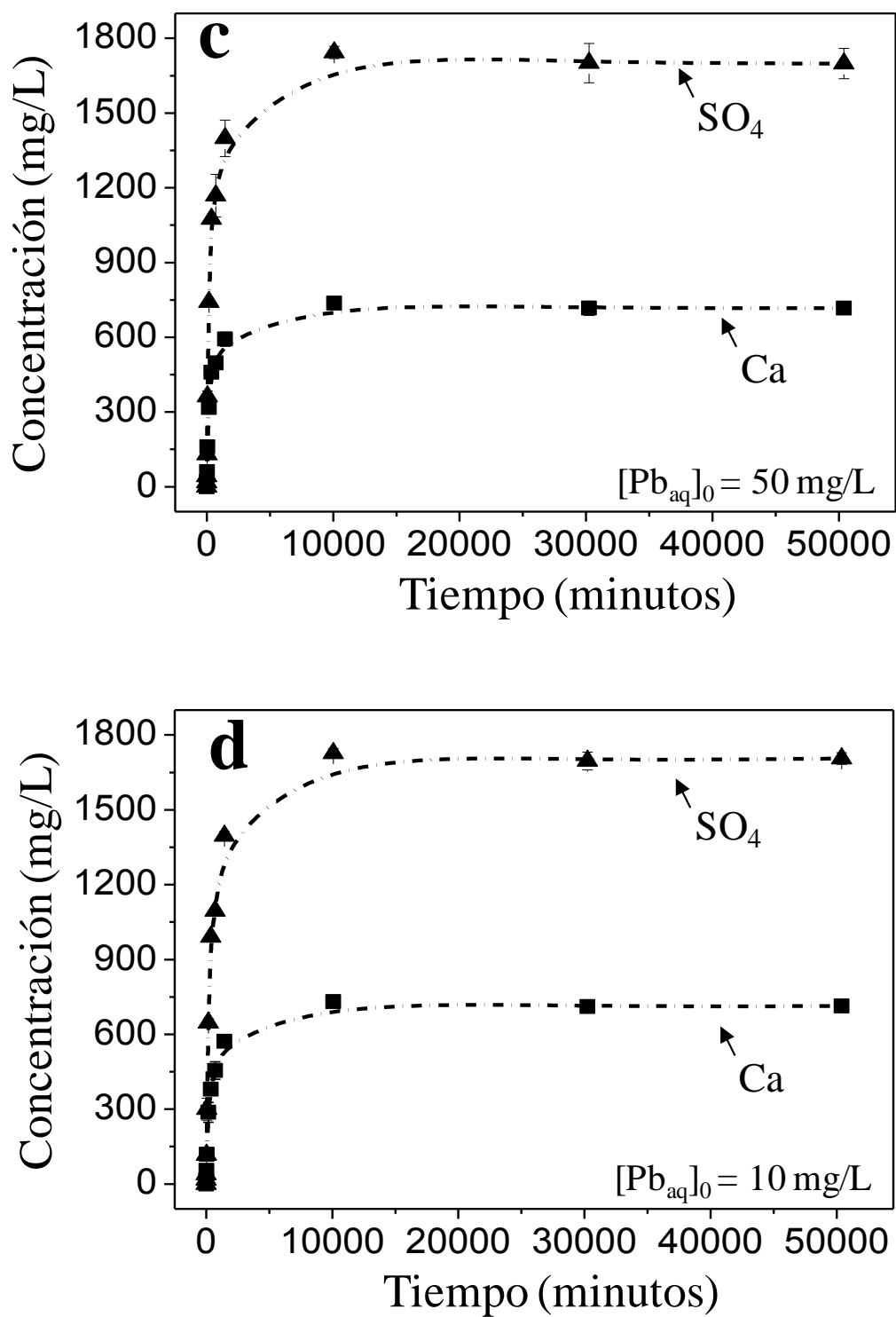
En la **Figura 6.1-a** se muestra la evolución de la concentración de Pb en los experimentos con  $[Pb_{aq}]_0 = 1000$  mg/L. En este caso, la eliminación de Pb durante los primeros minutos de interacción es tan intensa que apenas transcurridos 60 minutos desde el inicio del experimento, la concentración de Pb se reduce aproximadamente a la mitad. La concentración de Pb alcanza valores de 0,56 % ( $[Pb_{aq}]_0$ ) tras un periodo de interacción de tan solo 6 horas ( $[Pb_{aq}]_{6h} \approx 5,6$  mg/L). De forma similar, cuando se utilizaron soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 100$  mg/L (**Fig. 6.1-b**) la concentración inicial disminuyó hasta un 55% ( $[Pb_{aq}] \approx 55,6$  mg/L) en los primeros 5 minutos de interacción, alcanzando una concentración de ~4% tras un periodo de 6 horas ( $[Pb_{aq}]_{6h} \approx 4,0$  mg/L). Cuando en los experimentos se emplearon soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 50$  mg/L, la evolución de la concentración de Pb también siguió la misma tendencia (**Fig. 6.1-c**), eliminándose más del 65% del  $[Pb_{aq}]_0$  en los primeros 15 minutos de interacción. Además, se alcanzó una concentración del 7,7% ( $[Pb_{aq}]_{6h} \approx 4,1$  mg/L) después de 12 horas de interacción. En los casos de estas tres concentraciones iniciales de plomo, las soluciones alcanzaron valores de ~3,0 mg/L en las primeras 24 horas, los cuales se mantuvieron aproximadamente constantes hasta el final del experimento.

Por otro lado, el comportamiento observado en la evolución de la concentración de Pb en los experimentos de interacción de anhidrita con soluciones con  $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 = 10$  mg/L (**Fig. 6.1-d**) difiere en gran medida de lo descrito anteriormente para soluciones con concentraciones iniciales de Pb mayores. En este caso la eliminación del Pb se produce a una velocidad mucho más lenta, eliminándose tan solo un 10% de la concentración inicial de Pb en las primeras 12 horas ( $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_{24\text{h}} \approx 8,9$  mg/L) de interacción. La concentración de Pb alcanzó un valor de  $\sim 5,7$  mg/L, lo que representa una reducción del 43% de la concentración inicial de plomo, tras una semana de interacción. Esta concentración disminuye progresivamente de forma lenta hasta alcanzar un valor asintótico de  $\sim 3,0$  mg/L tras aproximadamente 20 días desde el inicio del experimento.

Los valores de pH medidos en las soluciones en los diferentes periodos de interacción se situaron en torno a 5,5 – 6,0, sin mostrar cambios significativos a lo largo del experimento. Esto descarta cualquier efecto que este parámetro pudiera tener sobre la especiación química de la solución. Cabe destacar que la concentración final de Pb, para periodos de interacción prolongados, es prácticamente idéntica ( $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_{\infty} \approx 3$  mg/L) en todos los experimentos realizados, independientemente de la concentración inicial de plomo empleada.

Los análisis químicos de ICP también aportaron información sobre la evolución temporal de las concentraciones de Ca y  $\text{SO}_4$  en las soluciones acuosas durante la interacción. La **Figura 6.2** muestra esta evolución para las soluciones con  $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 = 10, 50, 100$  y  $1000$  mg/L. Como es lógico, al iniciarse los experimentos ( $t = 0$ ) todas las soluciones están libres de Ca y  $\text{SO}_4$ . Sin embargo, la concentración de ambos iones aumenta rápidamente desde los primeros instantes del experimento. Este incremento está relacionado con la disolución de los fragmentos de anhidrita, que aporta Ca y  $\text{SO}_4$  a la solución. En todos los experimentos realizados la evolución de las concentraciones de Ca y  $\text{SO}_4$  siguen una tendencia similar. Como puede observarse, la concentración de ambos iones aumenta rápidamente durante los primeros minutos, alcanzando un valor que se mantiene prácticamente constante para periodos de interacción prolongados.





**Figura 6.2.** Evolución de las concentraciones de Ca y  $SO_4$  en solución a lo largo de la interacción en soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 1000$  (a), 100 (b), 50 (c) y 10 mg/L (d).

En todos los experimentos realizados con soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 \geq 50 \text{ mg/L}$ , el incremento en las concentraciones de Ca y  $SO_4$  se correlaciona con el descenso en la

concentración de Pb a medida que avanza el proceso de interacción. Además, es de destacar que la concentración de Ca aumenta a mayor velocidad que la concentración de  $\text{SO}_4$  y que cuando ambas alcanzan valores asintóticos, éstos no corresponden con la estequiometría esperable para la disolución de anhidrita. De hecho, en todos los casos el número de moles de Ca en la solución es mayor que el número de moles de  $\text{SO}_4$ , correlacionándose de manera directa esta diferencia con la concentración inicial de Pb en la solución. Por el contrario, para concentraciones de Pb iniciales bajas,  $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 = 10$  mg/L, las concentraciones molares de Ca y  $\text{SO}_4$  se mantienen prácticamente idénticas durante todo el proceso de interacción, alcanzando valores asintóticos muy similares (16,9 y 16,8 mmol/L para  $t = \infty$ , respectivamente).

La evolución de las concentraciones de Pb, Ca y  $\text{SO}_4$  apuntan a que cuando  $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 \geq 50$  mg/L se desarrolla un proceso acoplado de disolución de anhidrita y cristalización de anglesita. La formación de anglesita es el resultado de la reacción entre el Pb disuelto en la solución y el  $\text{SO}_4$  que se libera a la misma al disolverse la anhidrita. Sin embargo, la evolución de las concentraciones de estos iones cuando  $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 = 10$  mg/L apunta en este caso a la existencia de un mecanismo de sorción diferente de la disolución-precipitación como responsable de la eliminación de Pb.

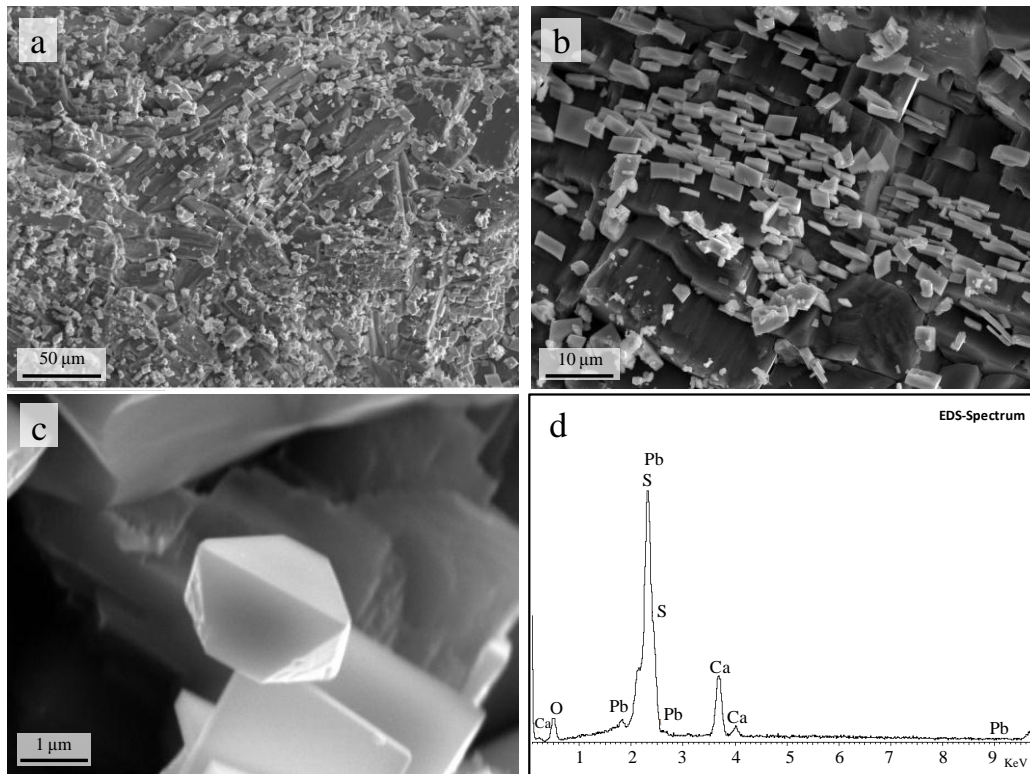
## 6.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

### 6.2.1. Análisis SEM y DRX

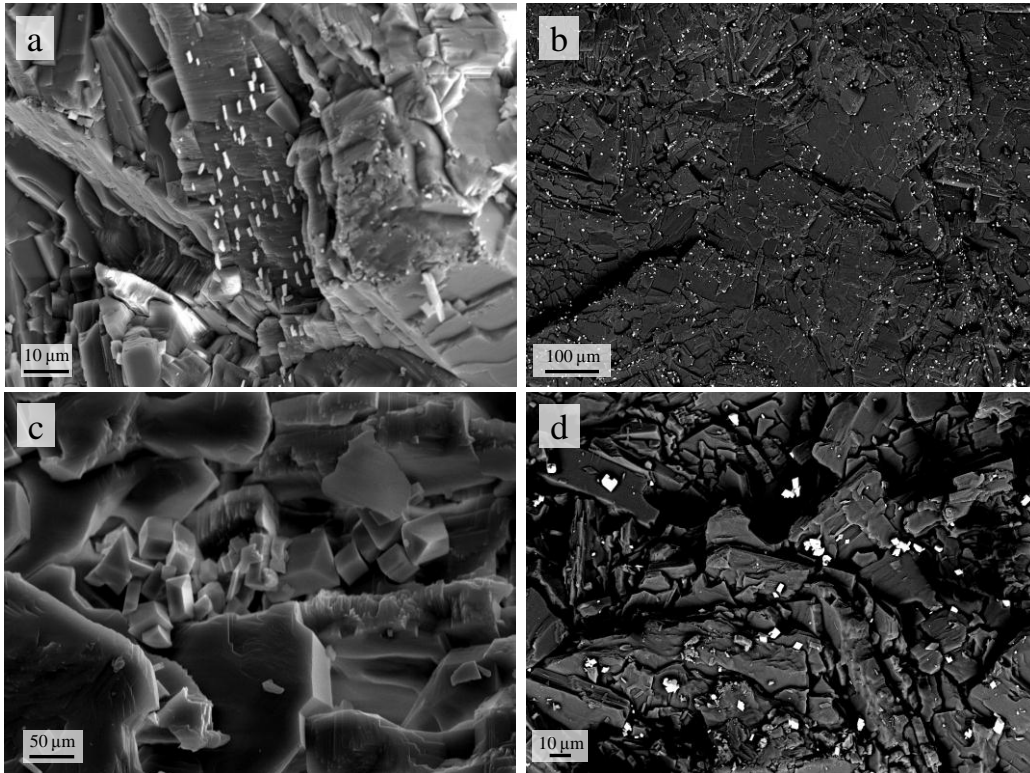
En la realización de los experimentos se observó que, durante los primeros minutos de interacción, las soluciones se volvieron turbias y de color blanquecino. Este hecho fue más evidente en aquellos experimentos llevados a cabo partiendo de una solución con  $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 = 1000$  mg/L, en los cuales el cambio de color en la solución se produjo instantes después de añadir los fragmentos de anhidrita. Esto puede interpretarse como el resultado de un proceso de precipitación que tiene lugar en el seno de la solución.

Las observaciones mediante microscopía electrónica (SEM) de las superficies de fragmentos de anhidrita tras su interacción con las soluciones que contienen Pb

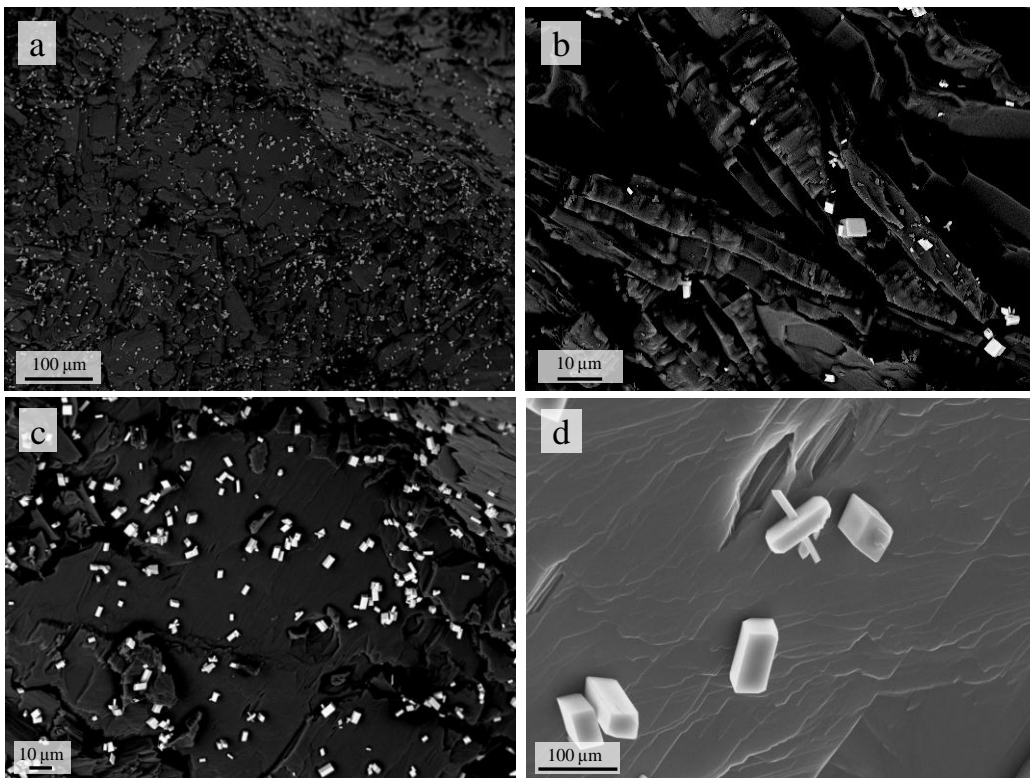
evidenciaron la presencia de una nueva fase cristalina (**Fig. 6.3-6.6**), la cual se presenta como cristales idiomorfos. Las imágenes obtenidas utilizando electrones retrodispersados (**Fig. 6.4-6.6**) pusieron de manifiesto que los cristales neoformados (brillantes) tienen una composición química diferente de la del sustrato de anhidrita (oscuro). Los análisis puntuales con EDS realizados sobre estos cristales confirmaron la presencia de Pb en los mismos (**Fig. 6.3-d**). Como se puede observar en las imágenes de SEM, la presencia de la nueva fase es más evidente en los experimentos en los que se emplearon soluciones acuosas con  $[Pb_{aq}]_0 \geq 50\text{mg/L}$ . Sin embargo, en los experimentos en los que la solución tenía  $[Pb_{aq}]_0 = 10\text{mg/L}$  no fue posible identificar de forma concluyente la presencia de cristales de anglesita



**Figura 6.3.** Imágenes de SEM de las superficies de anhidrita en contacto con soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 1000\text{mg/L}$ , para tiempos de interacción de: a) 5 minutos, b) 15 minutos, c) 60 minutos; d) Un análisis puntual con EDS sobre uno de los cristales de anglesita.



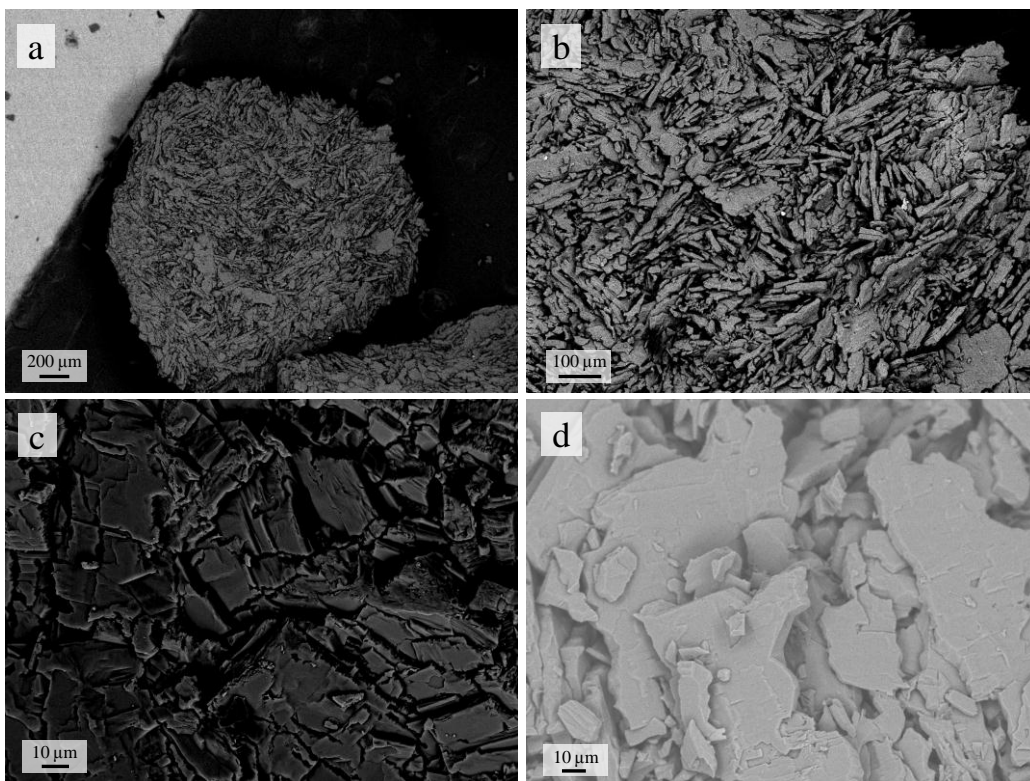
**Figura 6.4.** Imágenes de SEM de las superficies de los fragmentos de anhidrita en contacto con soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 100\text{mg/L}$ , para tiempos de interacción de 5 minutos (a y b), 24 horas (c) y 1 semana (d).



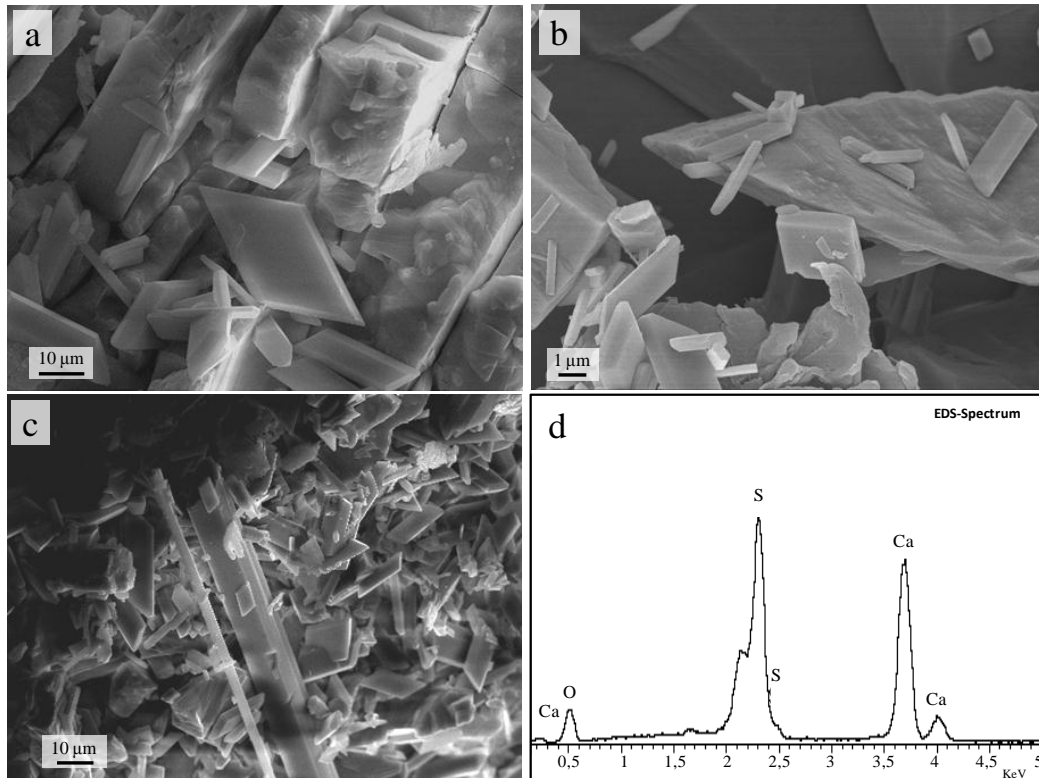
**Figura 6.5.** Imágenes de SEM de las superficies de los fragmentos de anhidrita en contacto con soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 50\text{mg/L}$ , para tiempos de interacción de 60 minutos.

Por otro lado, en todos los casos se observó la aparición de otra fase cristalina sobre la superficie de anhidrita y distinta de la anglesita tras periodos de interacción superiores a 1 semana. La morfología de los cristales de esta fase es similar a la que muestran habitualmente los cristales de yeso crecidos a partir de soluciones acuosas y la interpretación de que se trate de yeso es consistente con los análisis EDS realizados sobre estos cristales (*Fig. 6.7*). Cuando se observa en detalle la superficie de fragmentos de anhidrita sobre los que se han formado cristales de anglesita se evidencia que estos cristales se disponen ordenados con orientaciones específicas respecto al sustrato. Esta distribución ordenada de los cristales de anglesita se puede observar claramente en las *Figuras 6.3 b* ( $[Pb_{aq}]_0 = 1000\text{mg/L}$ ) y *6.4 a* ( $[Pb_{aq}]_0 = 100\text{mg/L}$ ).

Como se puede apreciar, este crecimiento ordenado se produce fundamentalmente sobre superficies planas y homogéneas del sustrato de anhidrita, las cuales son paralelas a planos cristalográficos específicos. Por el contrario, sobre superficies rugosas que corresponden a zonas masivas no se ha podido observar ninguna relación de orientación entre el precipitado y el sustrato.

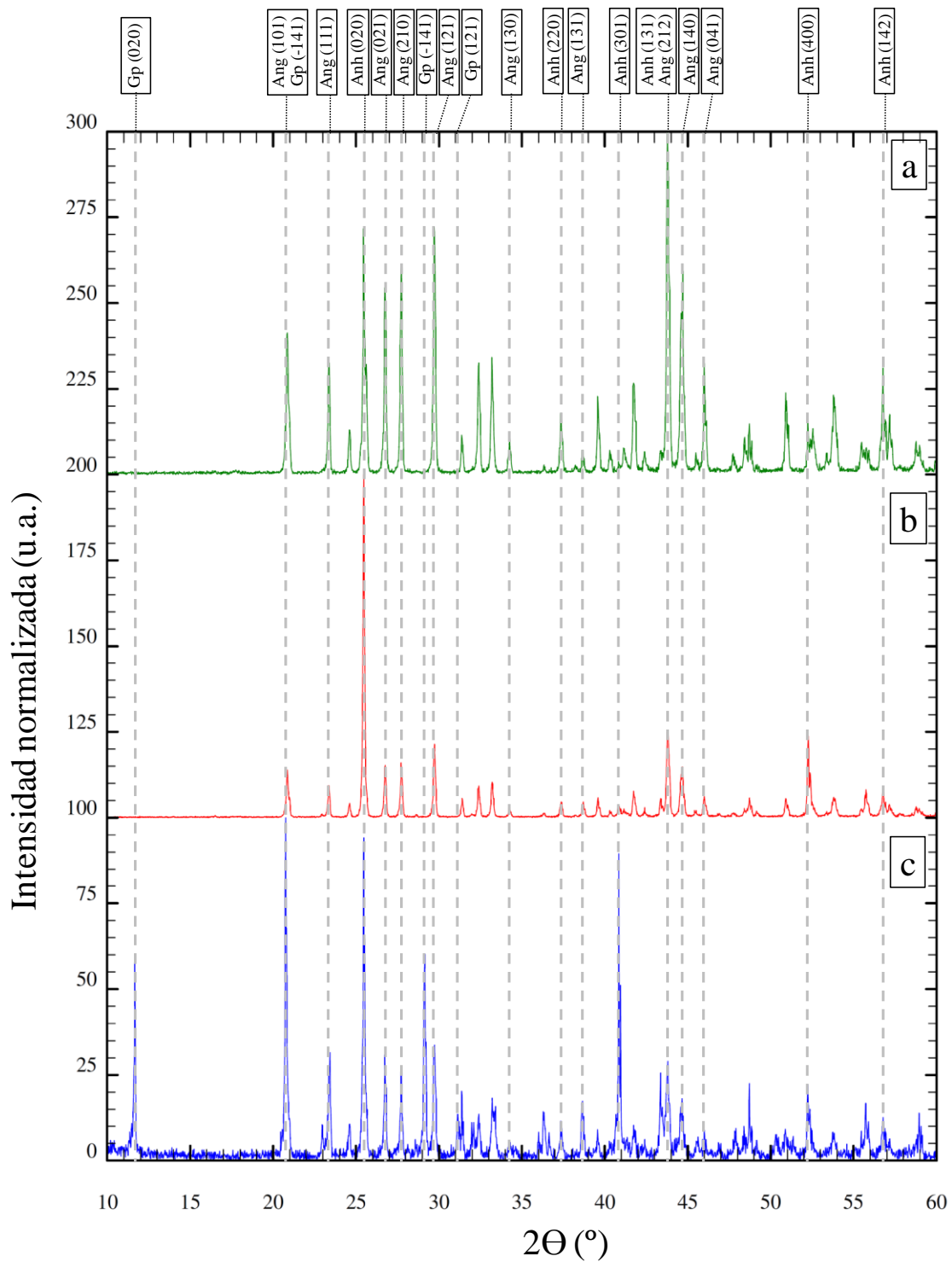


**Figura 6.6.** Imágenes de SEM de las superficies de los fragmentos de anhidrita en contacto con soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 10\text{mg/L}$ , para tiempos de interacción de: 1 semana (a y b) y 3 semanas (c y d).



**Figura 6.7.** Cristales de yeso observados sobre el sustrato de anhidrita tras periodos de interacción de 3 semanas con soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 10 \text{ mg/L}$  (a),  $50 \text{ mg/L}$  (b) y  $100 \text{ mg/L}$  (c). En d) se muestra un análisis puntual con EDS sobre uno de los cristales de yeso.

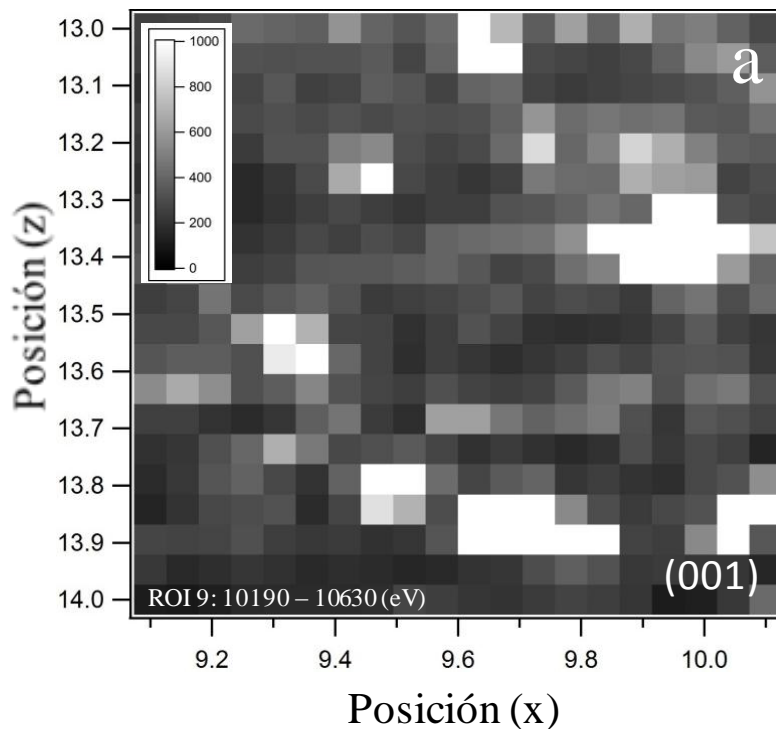
Los resultados de los análisis de DRX realizados sobre el polvo recogido al filtrar las soluciones después de 24 horas de interacción (**Fig. 6.8 a**) revelan que dicho polvo consiste principalmente en anglesita, con una pequeña proporción de anhidrita. La presencia de anhidrita puede explicarse como consecuencia de la abrasión de los fragmentos de esta fase por choques con el imán durante la agitación. En los difractogramas obtenidos a partir de la fase sólida recuperada tras periodos de interacción intermedios (1 semana), las únicas fases identificadas siguen siendo anhidrita y anglesita (**Fig. 6.8 b**). Sin embargo, los datos de DRX (**Fig. 6.8 c**) revelan que para periodos de interacción más largos también se encuentra yeso presente en el sistema.

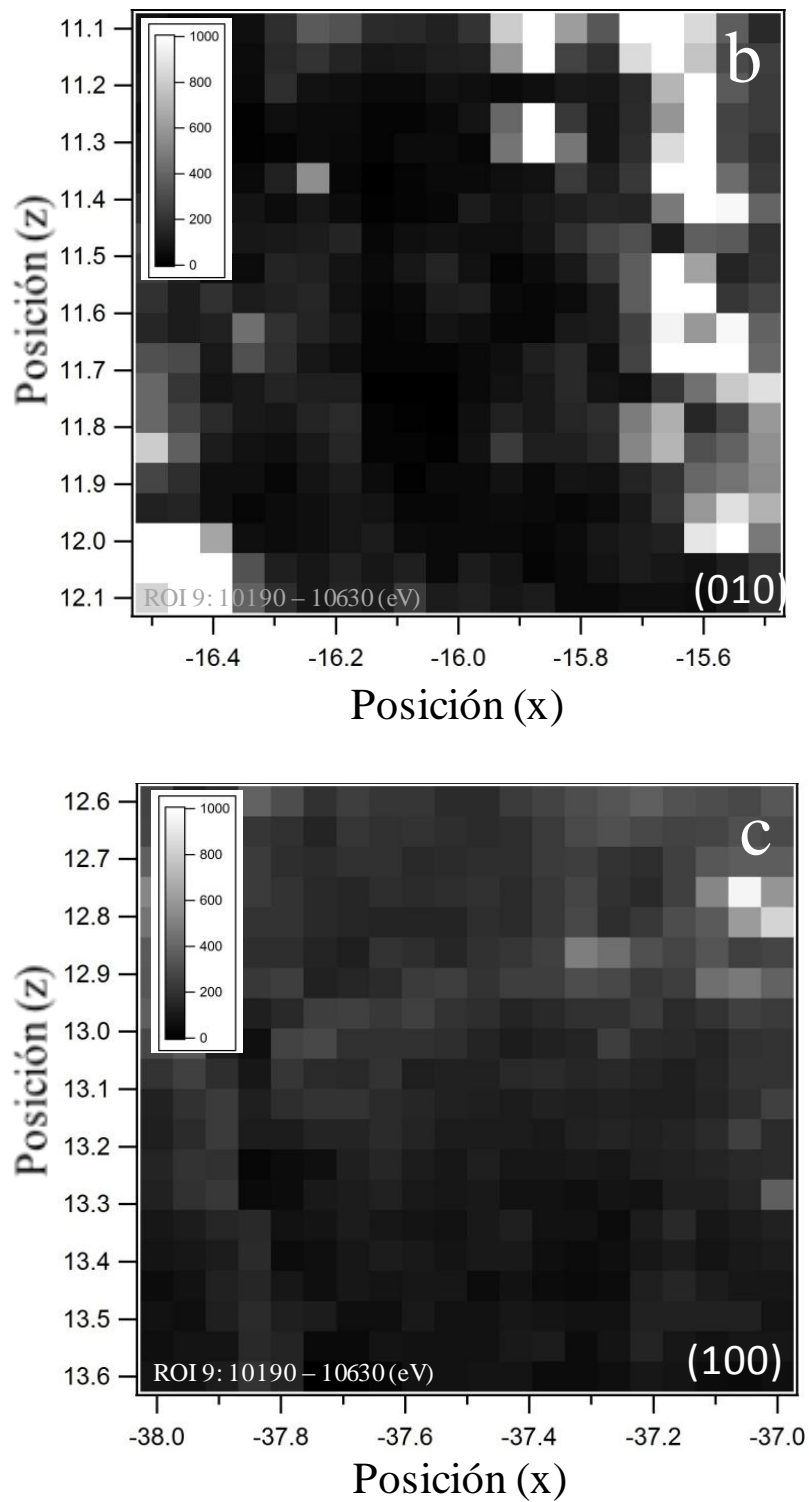


**Figura 6.8.** Difractogramas de los sólidos recuperados tras filtrar las soluciones. En verde, la fracción fina recuperada tras filtrar la solución en el experimento con  $[Pb_{aq}]_0=1000$  mg/L, después de 60 minutos de interacción. En rojo la muestra sólida tras 1 semana de interacción con una solución  $[Pb_{aq}]_0=1000$  mg/L. En azul, la muestra sólida recuperada tras 3 semanas de interacción con una solución  $[Pb_{aq}]_0=50$  mg/L. En la parte superior se indica la identificación de algunas reflexiones. Anglesita (Ang), ICDD-01-083-1720. Anhidrita (Anh), ICDD-00-037-1496. Yeso (Gp), ICDD-00-076-5973.

### 6.2.2. Análisis SR $\mu$ -XRF

Para estudiar posibles diferencias en la capacidad de sorción de las distintas superficies de anhidrita, se realizaron experimentos de interacción entre soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 1000$  mg/L y fragmentos de anhidrita exfoliados según los principales planos cristalográficos: (100), (010) y (001). Tras un periodo de interacción de 2 horas, los cristales fueron analizados con  $\mu$ -XRF. En la **Figura 6.9** se muestran los mapas de distribución de Pb sobre las diferentes caras de anhidrita, obtenidos a partir de los análisis. Como puede observarse, el Pb no se distribuye de una manera homogénea sino que parece estar concentrada en zonas concretas de las diferentes superficies de anhidrita. Estos mapas ponen de manifiesto además, que la concentración de Pb es mucho mayor sobre la superficie (001) (**Fig. 6.9 a**), que se revela como la más reactiva y con la mayor capacidad de sorción de este contaminante entre las tres estudiadas. Los mapas obtenidos sobre las superficies (010) y (001) (**Fig. 6.9 b** y **c**, respectivamente) muestran concentraciones de Pb significativamente menores, siendo (100) la superficie con una menor capacidad de sorción del Pb.





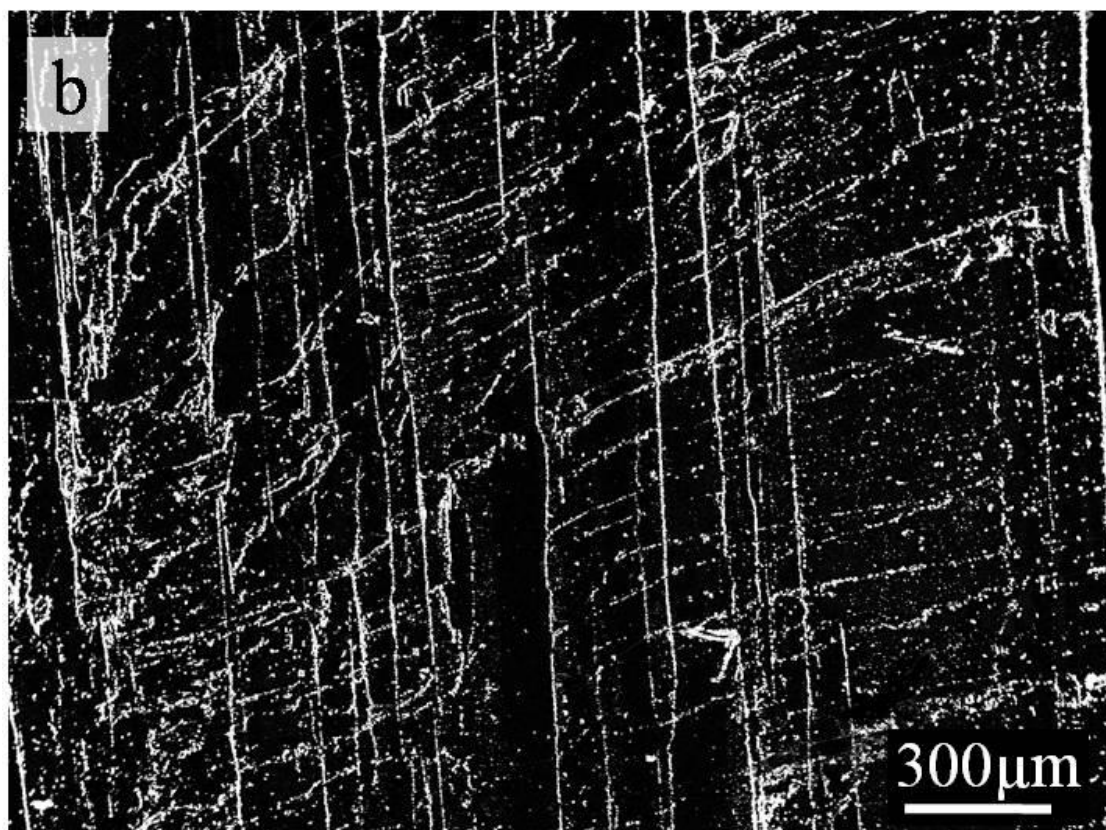
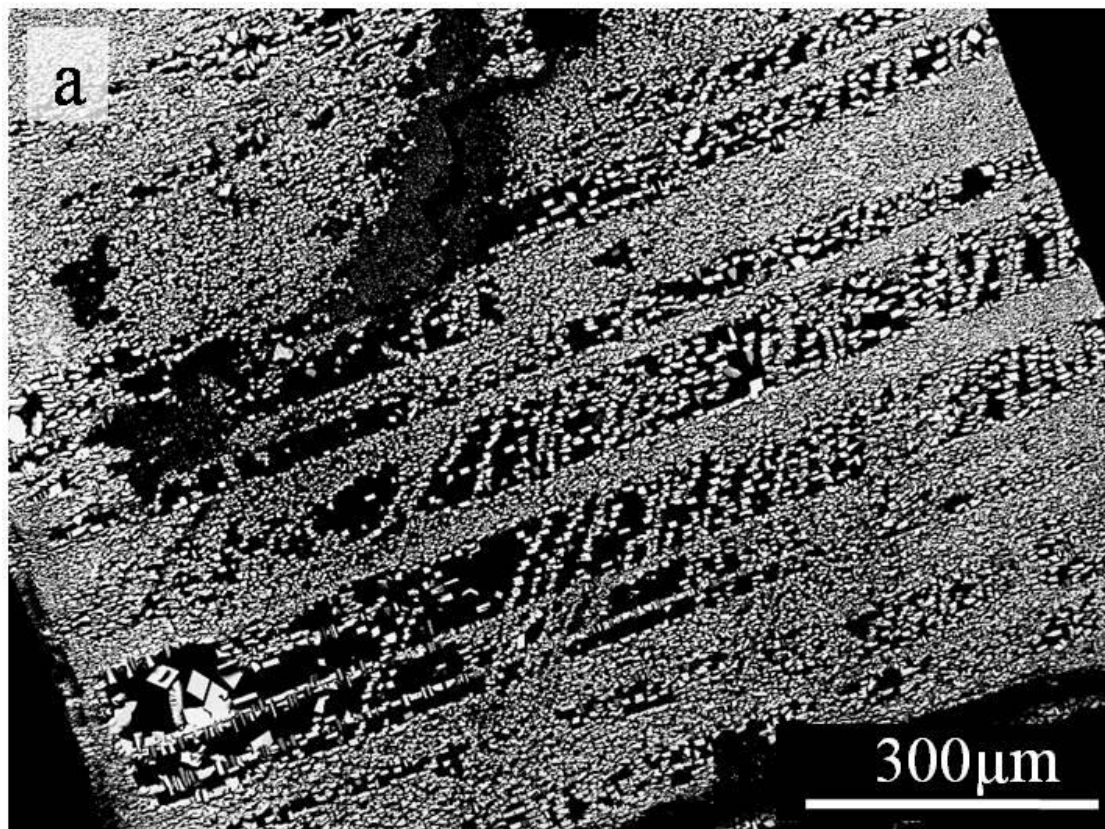
**Figura 6.9.** Mapas de distribución elemental obtenidos mediante  $\mu$ -XRF para la línea de emisión de Pb ( $Pb-L_{\alpha}$ ) sobre las superficies (001), (010) y (100) de anhidrita (a, b y c, respectivamente). Cada mapa tiene un área de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  y una resolución de  $50 \mu\text{m}$  por pixel.

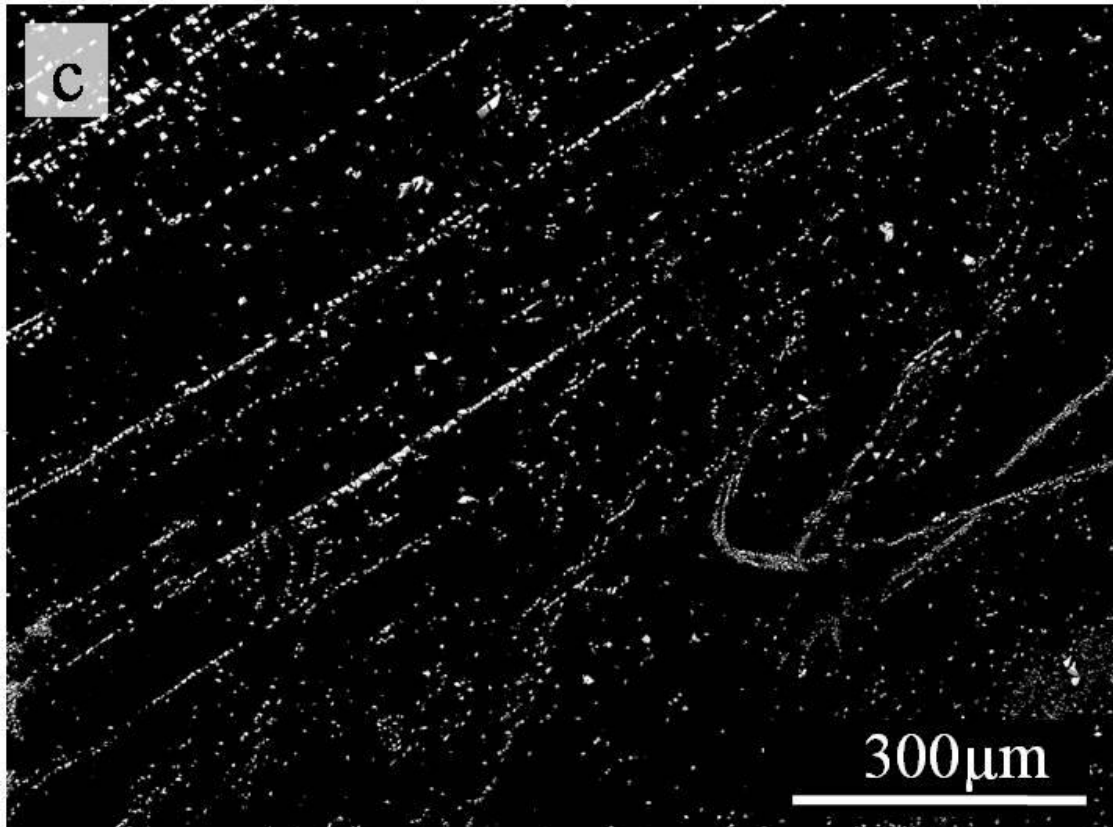
### 6.3. MORFOLOGÍA DE LOS CRISTALES DE ANGLÉSITA

Tal y como se ha mencionado anteriormente, todos los resultados indican que cuando la concentración inicial de Pb en la solución es alta a moderada ( $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 \geq 50$  mg/L) la sorción de Pb por la superficie de anhidrita está dominada por la coprecipitación en forma de anglesita. Esta coprecipitación involucra el acoplamiento del proceso de disolución de anhidrita con el de cristalización de anglesita por reacción entre el Pb y el  $\text{SO}_4$  disueltos. Aunque esta reacción tiene lugar en una pequeña medida en el volumen de la solución, la mayor parte de los cristales de anglesita se forman sobre la superficie del sustrato de anhidrita y con frecuencia muestran, además, relaciones de orientación específicas con respecto a este sustrato. Estas relaciones son específicas de la orientación concreta de la superficie del sustrato.

#### 6.3.1. Densidad de nucleación

La densidad de nucleación de cristales de anglesita sobre el sustrato de anhidrita varía significativamente en función de la superficie estudiada para tiempos de interacción equivalentes. En la **Figura 6.10** se comparan imágenes de SEM de superficies de anhidrita paralelas a los tres planos de exfoliación preferentes tras un periodo de interacción de 2 horas con una solución con  $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 \approx 1000$  mg/L. La mayor densidad de nucleación de cristales de anglesita se observa sobre la cara (001) (**Fig. 6.10-a**) y la menor sobre la cara (010) (**Fig. 6.10-c**), correspondiendo a la cara (100) una densidad de cristales intermedia (**Fig. 6.10-b**).

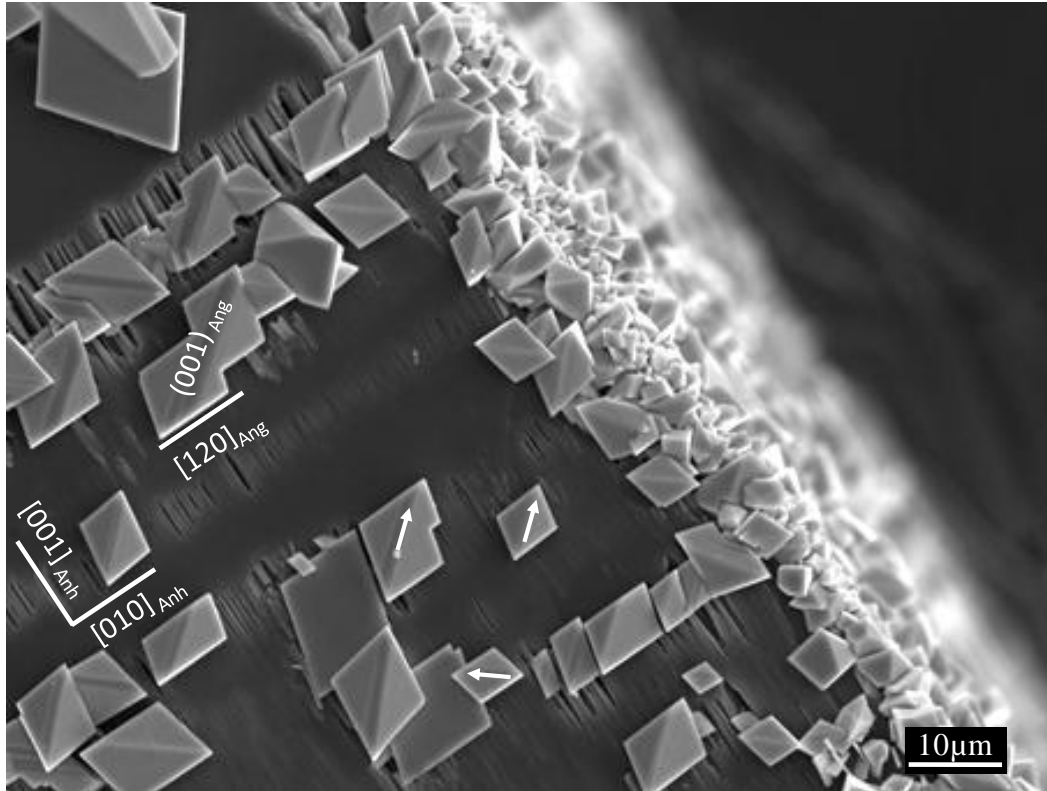




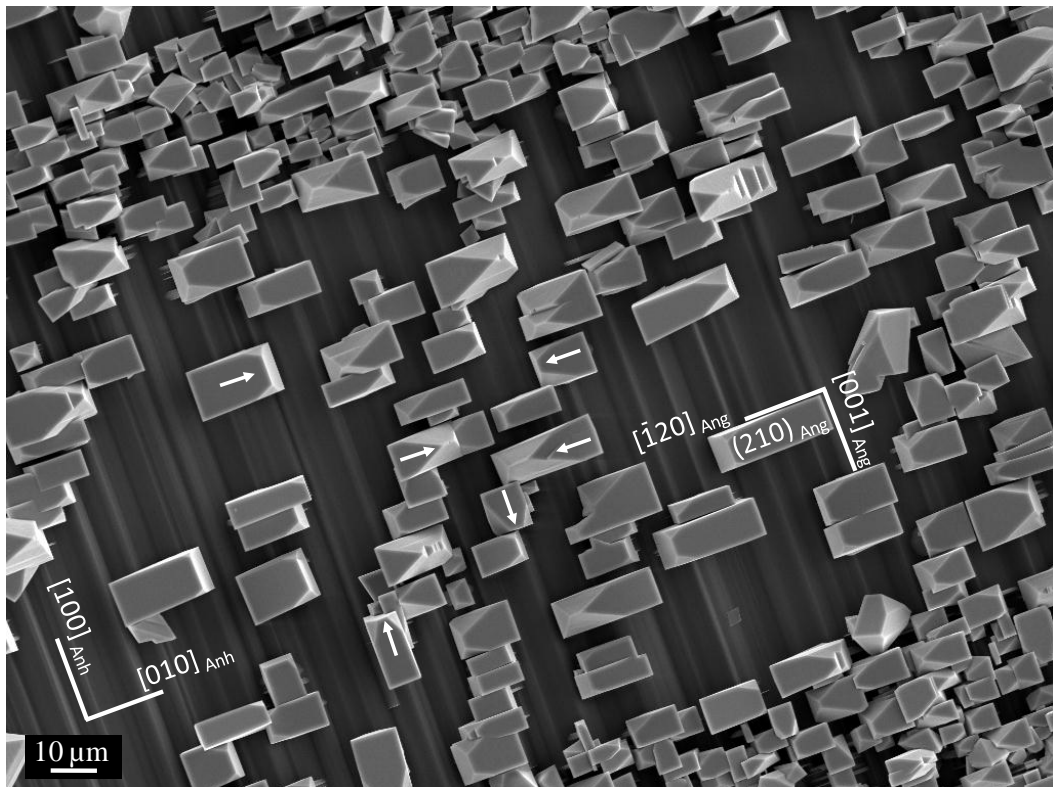
**Figura 6.10.** Imágenes de SEM de las superficies (001)-a, (100)-b y (010)-c de anhidrita, tras la interacción (2 horas) con soluciones acuosas con  $[Pb_{aq}]_0 \approx 1000$  mg/L. Como se puede apreciar la superficie con mayor densidad de nucleación de anglesita es la (001) y la de menor densidad, la (010).

### 6.3.2. Crecimiento sobre la cara (100) de anhidrita

Los cristales de anglesita que crecen sobre la superficie (100) de anhidrita muestran en todos los casos un hábito tabular dominado principalmente por las formas  $\{210\}$  y  $\{101\}$ , con  $\{001\}$  como forma menos desarrollada. Los cristales de anglesita se disponen con su cara (001) paralela al sustrato de anhidrita, con la dirección  $\langle 120 \rangle_{Ang}$ , paralela a la dirección  $[010]_{Anh}$ . La **Figura 6.11** muestra las características del sobrecrecimiento orientado tras 2 horas de interacción con una solución con  $[Pb_{aq}]_0 = 1000$  mg/L.



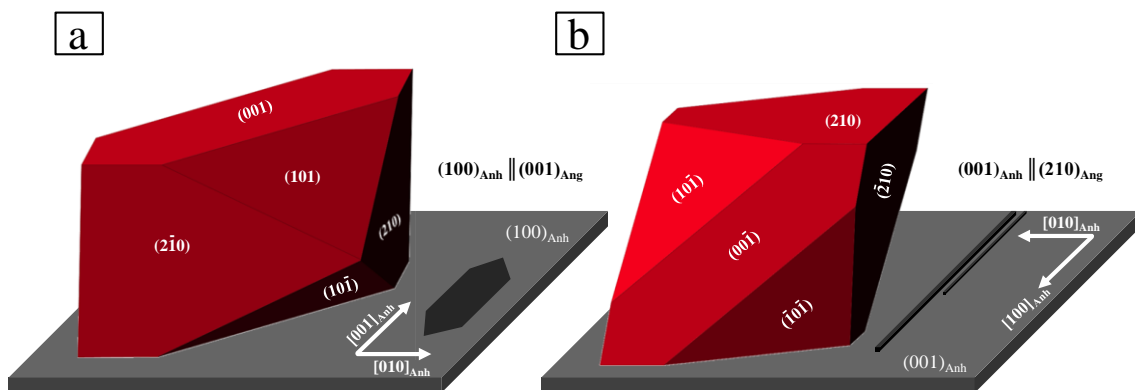
**Figura 6.11.** Imagen de SEM de los cristales de anglesita, crecidos sobre la superficie (100) de anhidrita. Las flechas blancas indican las posibles orientaciones de los cristales de anglesita.



**Figura 6.12.** Imagen de SEM de los cristales de anglesita, crecidos sobre la superficie (001) de anhidrita. Las flechas blancas indican las posibles orientaciones de los cristales de anglesita.

### 6.3.3. Crecimiento de anglesita sobre la cara (001) de anhidrita

Los cristales de anglesita que crecen sobre la superficie (001) de anhidrita, muestran un hábito tabular, definido por las formas cristalográficas {210}, {101} y {001}. La relación epitaxial está controlada por el paralelismo entre la cara (210) de anglesita y la superficie (001) de anhidrita. La **Figura 6.12**, muestra una imagen de SEM de la superficie (001) de anhidrita después de un proceso de interacción de 2 horas de duración con una solución con  $[Pb] = 1000$  mg/L. Como se puede apreciar, los cristales de anglesita se disponen con las direcciones  $\langle 001 \rangle_{Ang}$  y  $\langle 120 \rangle_{Ang}$ , indistintamente paralelas a las direcciones cristalográficas  $[100]_{Anh}$  y  $[010]_{Anh}$  del sustrato. En la **Figura 6.13** se muestra un modelo en 3D ilustrando las características de la relación epitaxial entre los cristales de anglesita y el sustrato de anhidrita con orientación (001) (**Fig. 13-a**) y (100) (**Fig. 13-b**).

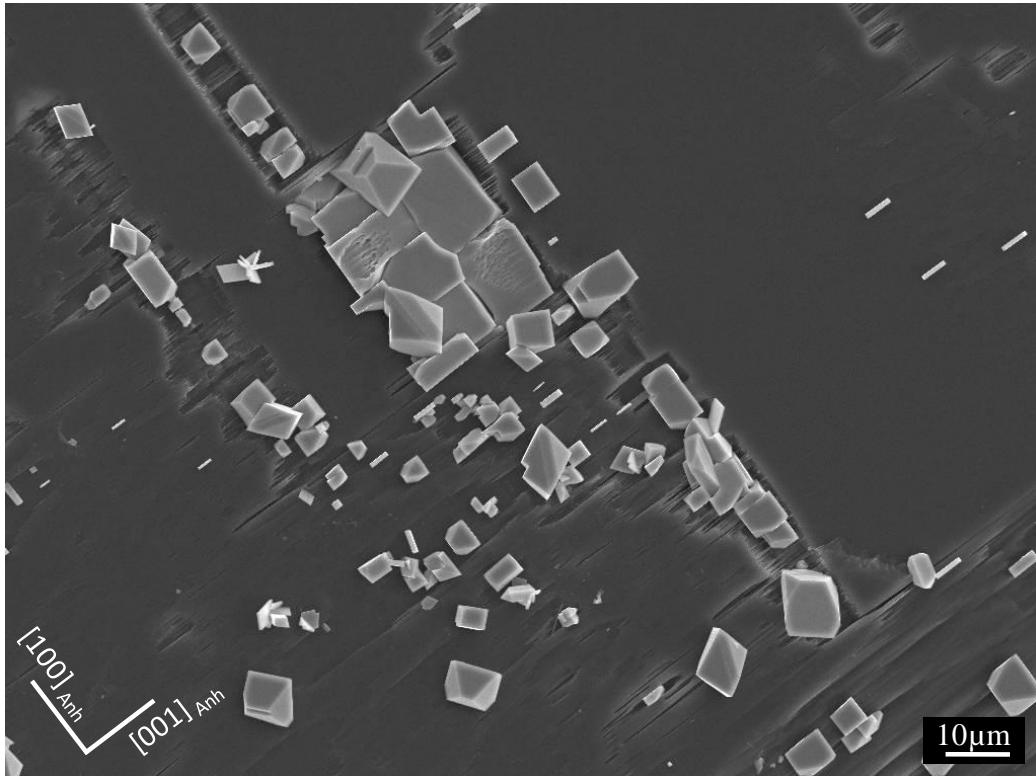


**Figura 6.13** Modelos 3D de los cristales de anglesita crecidos sobre el sustrato de anhidrita. A la izquierda, sobre la cara (100) de anhidrita y a la derecha sobre la cara (001).

### 6.3.4. Crecimiento de anglesita sobre la cara (010) de anhidrita

El hábito que presentan los cristales de anglesita crecidos sobre la superficie (010) de anhidrita está dominado, al igual que en los casos anteriores, por las formas {210}, {101} y {001}. En este caso, la disposición de los cristales de anglesita con respecto al sustrato de anhidrita es confusa. La **Figura 6.14** muestra las características del sobrecrecimiento orientado tras 2 horas de interacción con una solución con  $[Pb_{aq}]_0 = 1000$  mg/L. Como se puede apreciar, los cristales de anglesita que aparecen orientados, se encuentran en zonas con evidentes signos de disolución. Sin embargo, en

las zonas en las cuales la disolución no es tan marcada, no aparecen cristales de anglesita.



**Figura 6.14.** Imagen de SEM de los cristales de anglesita, crecidos sobre la superficie (010) de anhidrita.

A partir de las observaciones realizadas, resulta difícil discernir si los cristales de anglesita se encuentran orientados con respecto a la cara (010) o con respecto a los escalones que limitan los pozos de disolución que se forman durante la interacción con la solución de Pb. En estos pozos quedan expuestas superficies que son paralelas a los planos (001) y (100).

## 6.4. DISCUSIÓN

### 6.4.1. Evolución fisicoquímica de la interacción anhidrita-plomo

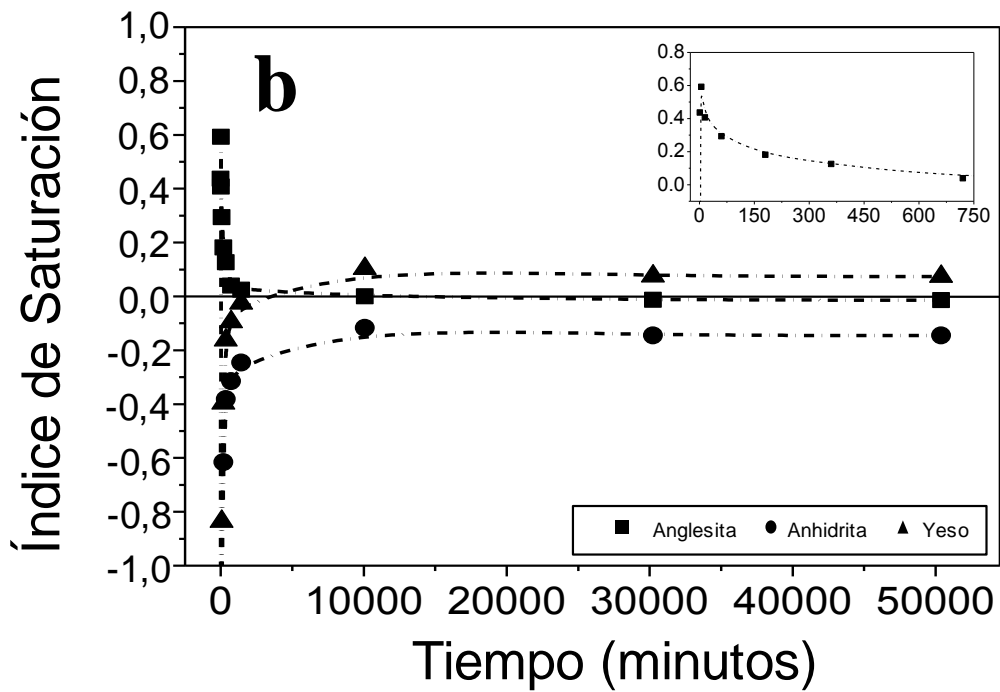
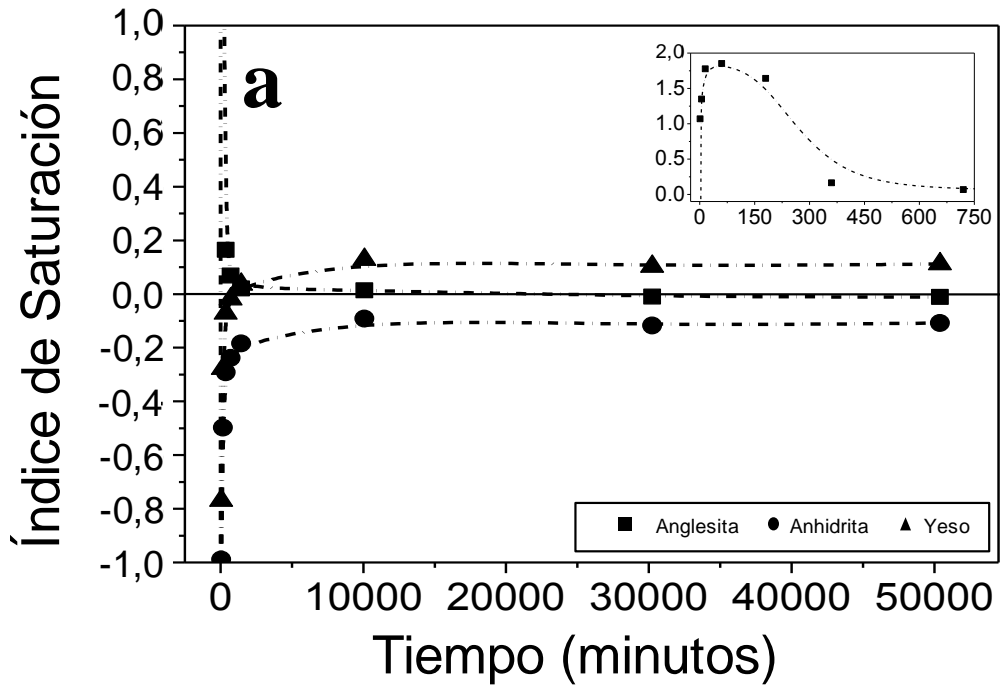
Los experimentos realizados indican que la interacción entre fragmentos de anhidrita y soluciones acuosas que contienen Pb conduce a la eliminación de este contaminante de la solución. Esta eliminación tiene lugar a través de un proceso que involucra la disolución de la anhidrita y la precipitación de anglesita, que es el sólido en el que se incorpora el Pb. Las imágenes de microscopía electrónica muestran como los cristales de anglesita aparecen claramente formados sobre las superficies de anhidrita en las muestras correspondientes a los experimentos realizados con soluciones con concentraciones iniciales de Pb altas a moderadas ( $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 \geq 50 \text{ mg/L}$ ). En el caso de las muestras de anhidrita interaccionadas con soluciones que contenían una menor concentración de Pb ( $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ), las observaciones de microscopía electrónica no han permitido elucidar concluyentemente la existencia de esta fase. Por ello, en el caso particular de las soluciones con  $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , los resultados se discutirán combinando la información aportada por la microscopía electrónica de barrido y por técnicas espectroscópicas basadas en la radiación sincrotrón. En general, la evolución temporal de las características fisicoquímicas de la solución acuosa a lo largo de la interacción y, particularmente, la evolución de la sobresaturación de la solución con respecto a las fases sólidas más relevantes apunta a que la disolución de anhidrita y la precipitación de anglesita funcionan como procesos acoplados. En concreto, las fases que se han considerado como relevantes en este sistema son: a) anhidrita, presente en el sistema desde el inicio de los experimentos, b) yeso, la fase estable de sulfato de calcio en las condiciones en las que los experimentos se han llevado a cabo y c) anglesita, la fase que precipita y a través de la cual se elimina el Pb.

La **Figura 6.15** muestra la evolución de los índices de saturación ( $IS = \log(\beta)$ ) de la solución con respecto a las fases consideradas, hasta el momento de interrupción del experimento. Los índices de saturación de otras fases que contienen Pb no se han tenido en cuenta dado que las soluciones permanecen subsaturadas con respecto a ellas durante todo el proceso. Como se evidencia en esta figura, la sobresaturación con respecto a las fases relevantes evoluciona de forma similar en aquellos casos en los que se emplearon soluciones con  $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 = 1000, 100$  y  $50 \text{ mg/L}$ . Al inicio de los

experimentos, las soluciones permanecen virtualmente libres de iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , por lo que se encuentran subsaturadas con respecto a todas las fases sólidas consideradas. La disolución de los fragmentos de anhidrita conduce a la liberación de iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  a la solución, por lo que se produce un incremento simultáneo de los índices de saturación con respecto a las tres fases, anhidrita ( $IS_{\text{Anh}}$ ), anglesita ( $IS_{\text{Ang}}$ ) y yeso ( $IS_{\text{Gp}}$ ).

El incremento del índice de saturación con respecto a anglesita es bastante acusado en todos los experimentos, alcanzando un valor máximo en los primeros minutos de interacción. Tras este máximo, el valor de la sobresaturación con respecto a anglesita disminuye hasta alcanzar unos valores cercanos a la saturación ~24 horas después del comienzo del experimento. Este descenso está directamente relacionado con la precipitación de anglesita, que elimina  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  de la solución.

La evolución de los valores de sobresaturación con respecto a anhidrita y yeso también se caracteriza por un incremento inicial muy rápido en los momentos iniciales de la interacción (4 horas). Posteriormente  $IS_{\text{Anh}}$  e  $IS_{\text{Gp}}$  siguen aumentando, aunque de forma menos acusada, hasta alcanzar valores máximos después de 7 días de interacción. Estos valores máximos se encuentran por encima de 0 (sobresaturación) con respecto a yeso y por debajo de 0 (subsaturación) con respecto a anhidrita. A partir de este punto, los valores de  $IS_{\text{Gp}}$  e  $IS_{\text{Anh}}$  van disminuyendo lentamente hasta alcanzar un estado estacionario que se mantiene hasta el final de los experimentos. De este modo, cuando se consideran tiempos de interacción prolongados, los valores de  $IS_{\text{Gp}}$  son próximos a 0, pero se mantienen constantes ligeramente por encima de este valor indicando, por tanto, la existencia de una ligera sobresaturación con respecto a yeso.



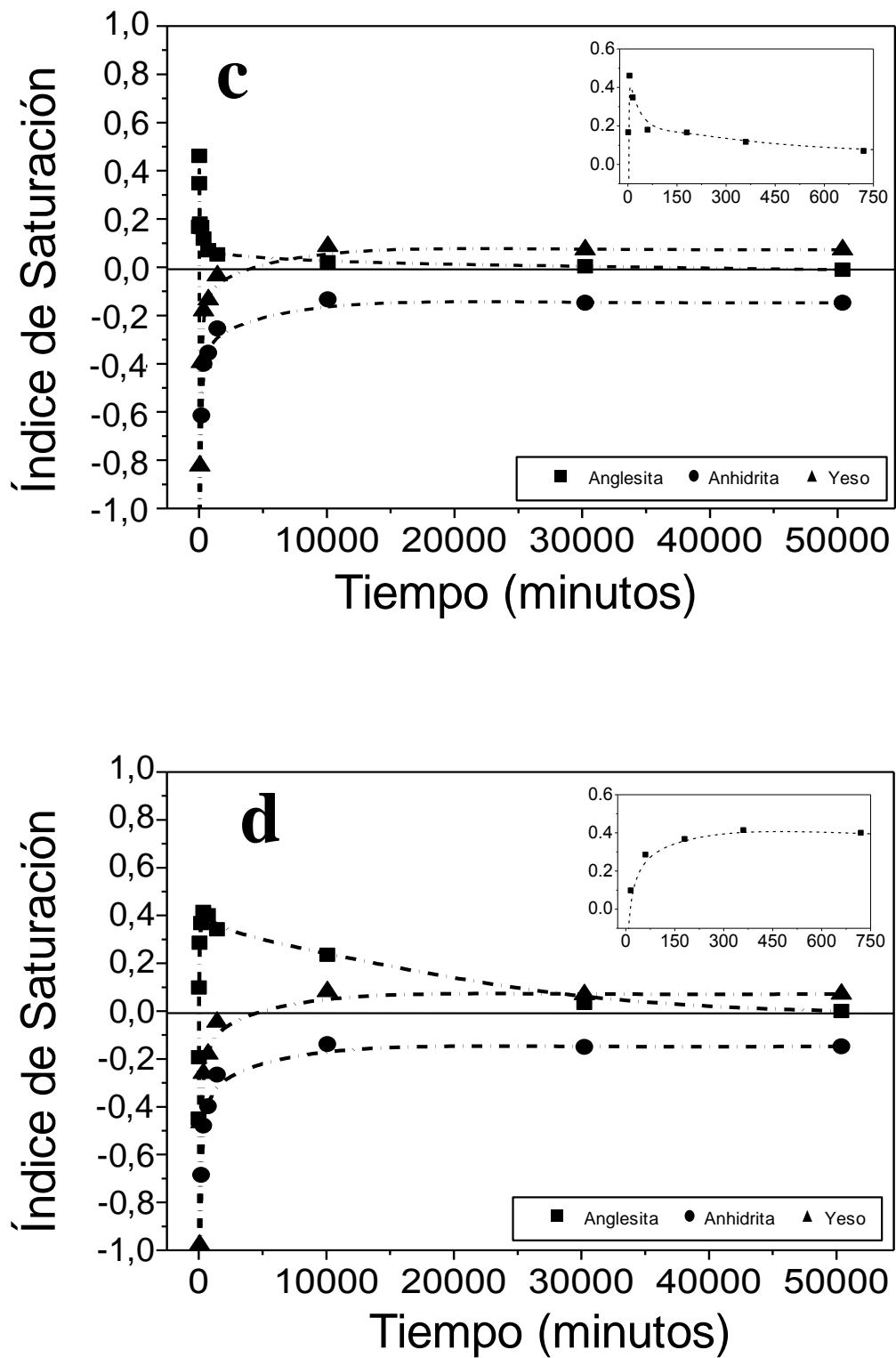


Fig. 6.15. Evolución de los índices de saturación ( $\log(\beta)$ ) de las soluciones con respecto a anglesita, anhidrita y yeso, para concentraciones iniciales de Pb de 1000 mg/L (a), 100 mg/L (b), 50 mg/L (c) y 10 mg/L (d).

Los valores de sobresaturación alcanzados con respecto a esta fase tras una semana de interacción explican la observación de la presencia de cristales de yeso sobre la superficie de los fragmentos de anhidrita en muestras correspondientes a tiempos de interacción superiores a una semana (ver **Figura 6.7**). Cabe destacar además, que la cantidad de yeso observada se incrementa con el tiempo de interacción. Esta observación indica que, de forma simultánea a la precipitación de anglesita, la anhidrita se está transformando en una fase hidratada de sulfato cálcico, el yeso, más insoluble y, por tanto, más estable en las condiciones que se están considerando. Esta transformación tiene las características de una transformación “*via solvente*”, es decir, involucra procesos de disolución-cristalización acoplados. Esta transformación se convierte en el fenómeno predominante en el sistema una vez alcanzado el equilibrio con respecto a anglesita y eliminada la mayor parte del Pb disuelto.

La evolución de los índices de saturación con respecto a anglesita, anhidrita y yeso en los procesos de interacción utilizando soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , se muestra en la **Figura 6.15 d**. Como se puede observar, la evolución de la sobresaturación con respecto a las distintas fases difiere en este caso en varios aspectos con respecto a la observada cuando  $[Pb_{aq}]_0 \geq 50 \text{ mg/L}$ . En concreto, en este caso el valor máximo de  $IS_{Ang}$  se alcanza tras 360 minutos de interacción. Sin embargo, este valor máximo es significativamente menor que los observados al utilizar soluciones con mayores concentraciones iniciales de Pb. Tras alcanzarse este máximo, el valor de  $IS_{Ang}$  desciende de forma lenta hasta alcanzarse la saturación con respecto a anglesita transcurridas ~ 3 semanas desde el inicio del experimento.

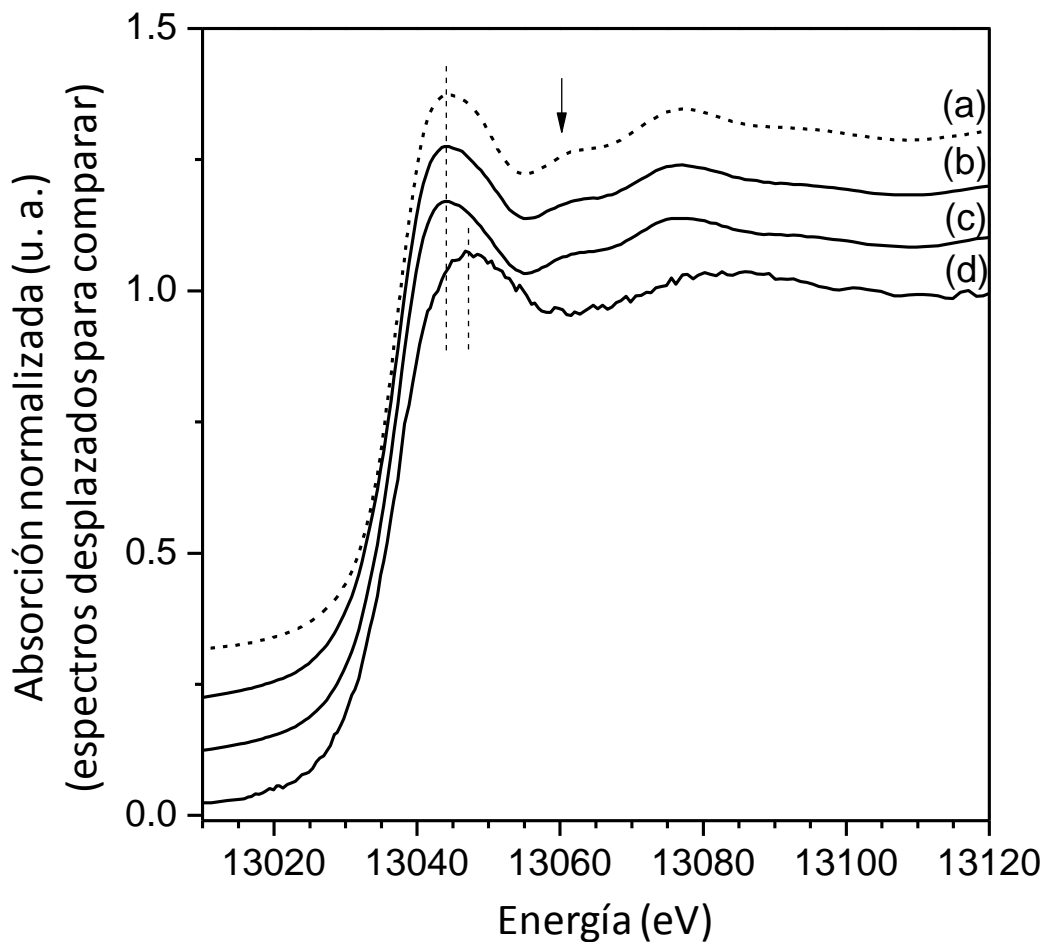
La pauta de evolución de la sobresaturación de la solución con respecto a las distintas fases relevantes en el sistema observada en este caso, del mismo modo que ocurría con la evolución de las concentraciones de Pb, Ca y  $SO_4$  (ver **Figs. 6.1** y **6.2**), no es consistente con que en este caso la eliminación de Pb de la solución se produzca como consecuencia de un proceso de coprecipitación que involucre la formación de anglesita. De hecho, la formación de esta fase como consecuencia de la interacción entre anhidrita y soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 10 \text{ mg/L}$  no se ha podido establecer de forma concluyente. Es posible que en este caso la eliminación de Pb disuelto este dominada por mecanismos de sorción distintos de la coprecipitación, como la adsorción o la absorción. En el caso de la interacción de soluciones con bajas concentraciones iniciales

de Pb con fragmentos de yeso, Astilleros et al. (2010), sobre la base de la información derivada de aplicar la espectrometría de dispersión Rutherford, (RBS) concluyeron que cuando la  $[Pb_{aq}]_0 = 10\text{mg/L}$ , la eliminación del Pb tiene lugar, muy probablemente, mediante procesos de adsorción. En aquel caso, como ocurre en el de interacción con anhidrita, no se detectó la presencia de cristales de anglesita sobre la superficie de yeso cuando la se emplearon soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 10\text{mg/L}$ , pero sí una lenta disminución de la concentración del Pb disuelto. Con el fin de alcanzar conclusiones definitivas sobre el mecanismo que puede controlar la sorción de Pb por superficies de anhidrita cuando la concentración de este contaminante en la solución baja, se estudiaron muestras mediante XANES, que es una técnica muy sensible. Estas muestras correspondieron a las principales superficies de exfoliación de anhidrita, (100), (010) y (001), tras interactuar con soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 1000$  y  $10\text{ mg/L}$ .

#### 6.4.2. Análisis SR-XANES

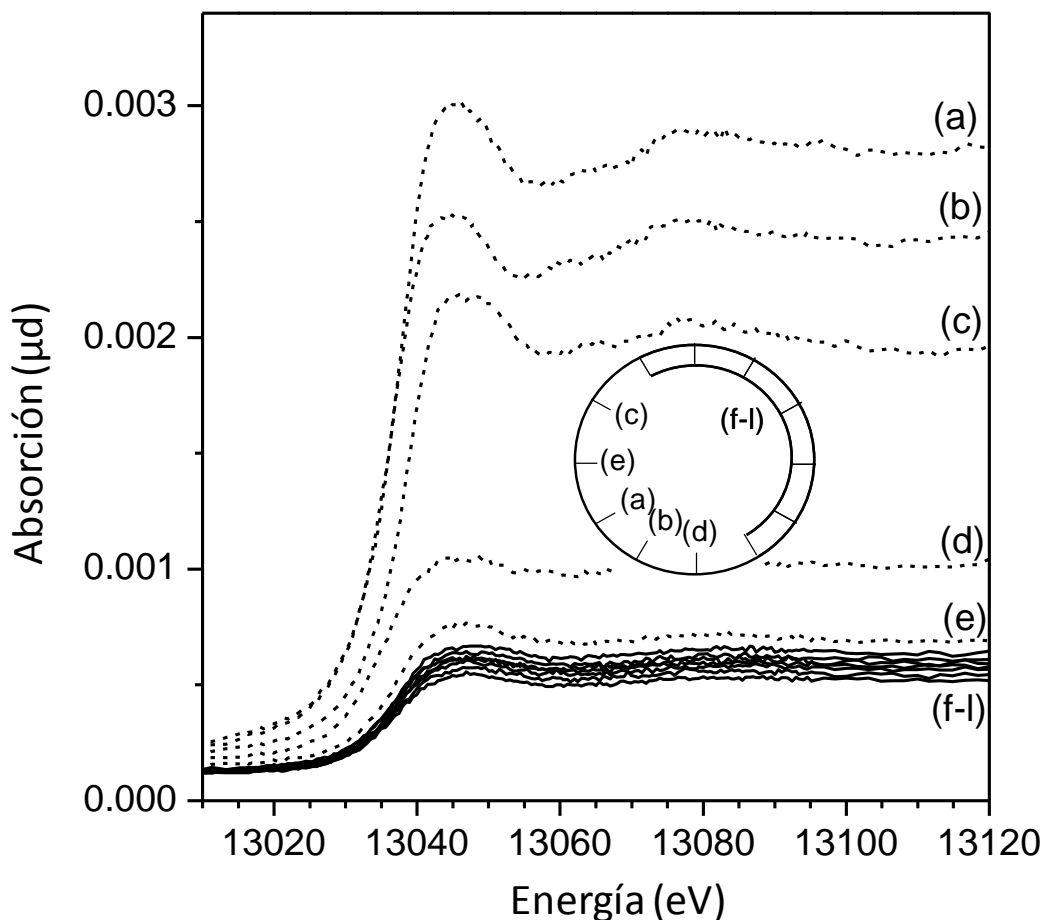
Los espectros XANES obtenidos utilizando la línea del Pb ( $Pb-L_3$ ) sobre las superficies (001) y (100) de anhidrita tras su interacción durante 2 horas con soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 = 1000\text{ mg/L}$  (**Fig. 6.16 b-c**) muestran todos los rasgos característicos del espectro de referencia de anglesita (**Fig. 6.16-a**). Este resultado es consistente con los obtenidos a través de otras técnicas, apoyando que cuando se utilizan soluciones con  $[Pb_{aq}]_0 \geq 50\text{ mg/L}$ , el proceso que domina la sorción de Pb sobre las superficies de anhidrita es la coprecipitación, sin que ningún otro mecanismo de sorción juegue un papel relevante.

Los espectros obtenidos a partir de la superficie (001) de anhidrita después de una semana de interacción con soluciones con baja concentración inicial de Pb ( $[Pb_{aq}]_0 = 10\text{ mg/L}$ ) se muestran en la **Figura 6.17**. Esta figura incluye doce espectros, cada uno de los cuales se recogió tras girar el cristal  $30^\circ$  en torno a la normal a la superficie (001) de anhidrita con respecto a la posición del espectro anterior. El gráfico muestra además la distribución angular de los distintos espectros. El patrón correspondiente a la media de los espectros en los que la posición y la forma de los picos coinciden se muestra en la **Figura 6.16-d**. Las características de este espectro promedio difieren significativamente de las que muestra el espectro de la anglesita.



**Figura 6.16.** Espectros XANES registrados para la línea  $L_3$  del Pb en las caras (001) y (100) de anhidrita después de 2 horas de interacción con soluciones acuosas con  $[Pb_{aq}]_0 = 1000$  mg/L (espectros b y c respectivamente) y en la cara (001) tras una semana de interacción con una solución con  $[Pb_{aq}]_0 = 10$  mg/L (espectro d), en comparación con el espectro de referencia de la anglesita (a), con respecto a las posiciones de los picos y formas característicos.

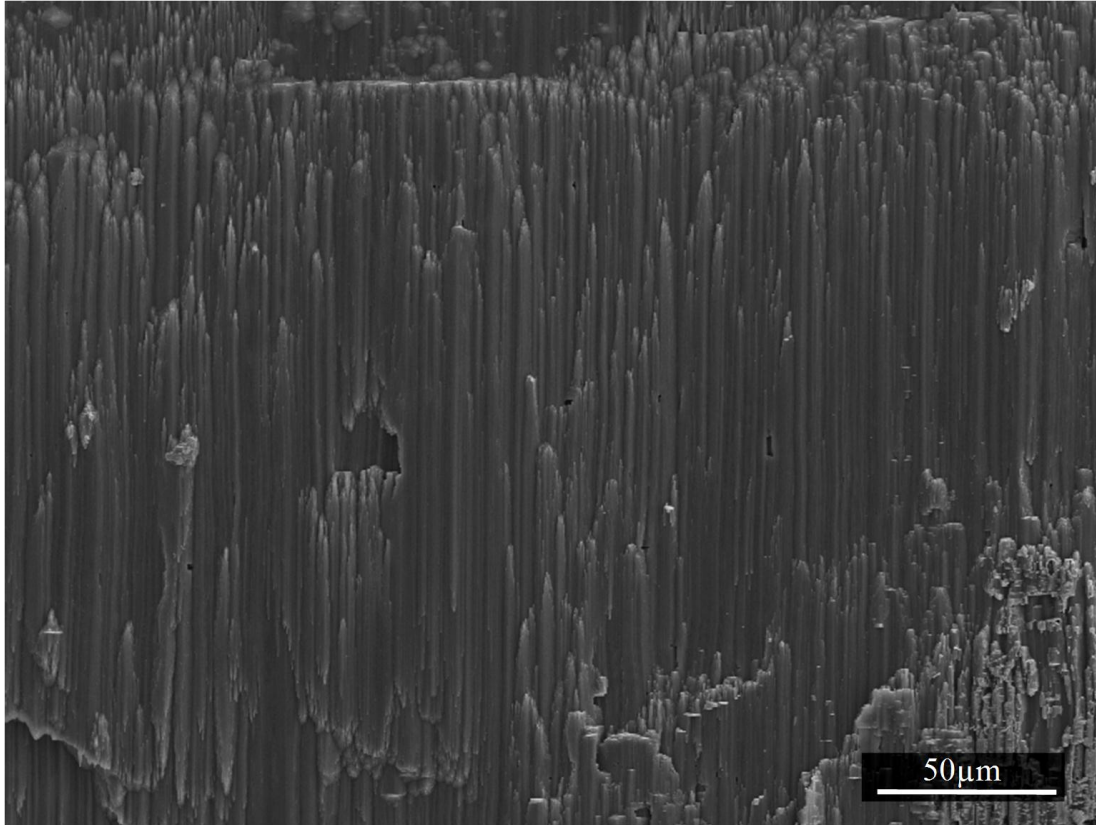
Como se puede observar, la forma característica del espectro de la anglesita en torno a 13062 eV (**Fig. 6.16-a**, marcado con una flecha) no es visible en el espectro promediado. La posición del pico de absorción principal se desplaza aproximadamente 3,2 eV hacia una mayor energía (línea vertical discontinua). Esto apunta a que cuando la concentración inicial de Pb en la solución acuosa es la más baja de las consideradas la adsorción Pb es un mecanismo relevante de sorción mientras que la formación de anglesita parece tener un papel significativamente menos relevante. Cuando se analizan los espectros de forma individual se observa que en cinco de ellos (**Fig. 6.17 a-e**) sí se pueden identificar caracteres similares a los de la anglesita. Sin embargo, los otros siete espectros (**Fig. 6.17 f-l**) presentan rasgos marcadamente diferentes. Esta variabilidad en los espectros al girar la muestra resulta sorprendente.



**Figura 6.17.** Espectros XANES registrados para la línea  $L_3$  del Pb en la cara (001) de anhidrita después de 1 semana de interacción con una solución acuosa con  $[Pb_{aq}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , para ángulos de rotación diferentes alrededor de la normal a la superficie de la muestra.

Una posible explicación podría derivar de las características microtopográficas de la superficie (001) de anhidrita, con surcos organizados de manera periódica y en los cuales la formación de pequeñas cantidades de anglesita pudiera verse favorecida. Como consecuencia de la geometría específica en la que se disponen el haz, la muestra y el detector ( $45/90^\circ$ ) en la línea SUL-X (ANKA), para unos  $180^\circ$  de rotación la radiación de fluorescencia de los cristales de anglesita puede alcanzar el detector y mezclarse con las señales del Pb adsorbido sobre la superficie. Esto podría explicar también la diferencia en las intensidades de los espectros, puesto que es previsible que la concentración de Pb en la anglesita sea mayor que el Pb adsorbido sobre la superficie para el mismo volumen de muestra irradiado (espectros a-e en la **Fig. 6.17**, que se acumulan en la mitad de los ángulos de rotación). Esta interpretación se ve reforzada por el hecho de que la superficie (001) de anhidrita desarrolla al disolverse una

rugosidad característica (**Fig. 6.18**), definida por escalones paralelos a la dirección [100], los más estables en esta superficie (Aquilano et al., 1992), que limitan canales microscópicos.



**Figura 6.18.** Imagen de SEM de la superficie (001) de anhidrita, tras la interacción con una solución con  $[Pb_{aq}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ .

Los mapas de distribución de Pb obtenidos sobre las diferentes superficies de la anhidrita (*ver Fig. 6.9*), indican que el Pb no se dispone homogéneamente sino que se encuentra concentrado en determinadas zonas de las superficies, por lo que la sorción del mismo estaría favorecida por la existencia de irregularidades, como grandes escalones de exfoliación, donde la rugosidad superficial es más alta.

#### **6.4.3. Capacidad de las superficies de anhidrita para eliminar Pb de una solución acuosa**

La capacidad de las superficies de anhidrita de eliminar Pb de soluciones acuosas ( $[Pb_{aq}]_{\infty} \approx 3 \text{ mg/L}$ ) es similar a la mostrada por el yeso (Astilleros et al., 2010).

En principio, este resultado es razonable dado que ambos minerales son composicionalmente equivalentes y sus productos a solubilidad a 25 °C son muy próximos. Parece claro que tanto en el caso del yeso como en el de la anhidrita la concentración final de Pb está controlada por la solubilidad de la anglesita, dado que en ambos casos se alcanza la saturación con respecto a esta fase tras periodos de interacción largos. Un factor que podría justificar la existencia de diferencias significativas en la capacidad de sorción de  $Pb_{aq}$  entre yeso y anhidrita es el hecho de que la anglesita crece desorientada sobre las superficies de yeso pero con una orientación definida sobre las superficies de anhidrita. Algunos autores han constatado que la existencia de relaciones cristalográficas entre el sorbato y el sorbente constituyen un factor crítico que puede reducir dramáticamente la capacidad de un mineral de eliminar un elemento contaminante de una solución acuosa (Prieto et al., 2002, 2003; Rodríguez-Blanco et al., 2007; Pinto et al., 2009). Uno de los ejemplos que mejor ilustra el efecto de la existencia de relaciones epitaxiales sobre el desarrollo de un proceso de sorción es la interacción entre soluciones acuosas que contienen cadmio y los polimorfos del carbonato cálcico calcita y aragonito (Prieto et al., 2003; Köhler et al., 2007). Tanto en el caso de la calcita como en el del aragonito, la interacción con soluciones con Cd disuelto conduce a la disolución de la superficie del polimorfo seguida de la precipitación de la solución sólida  $(Cd, Ca)CO_3$ , con una composición muy próxima a la del miembro final otavita ( $CdCO_3$ ). Se ha comprobado que la capacidad del aragonito para eliminar Cd de la solución es mucho mayor que la de la calcita. La razón de esta diferencia de efectividad deriva del hecho de que calcita y otavita son isoestructurales. Como resultado, los cristales de la solución sólida que incorpora el Cd crecen orientados sobre el sustrato de calcita, mientras que lo hace al azar sobre el sustrato de aragonito. Las observaciones realizadas mediante AFM sobre la superficie de calcita muestran que el crecimiento de la solución sólida se produce mediante una capa nanométrica homogénea que cubre casi instantáneamente la superficie del sustrato, lo que evita el contacto directo de las superficies de la calcita con la solución acuosa y, por tanto, detiene la eliminación de Cd por completo en estadios muy iniciales de la interacción (Pérez-Garrido et al. 2007). Por el contrario, la orientación aleatoria de cristales de calcita rica en Cd sobre un sustrato de aragonito garantiza el contacto fluido-superficie durante un tiempo prolongado y, por consiguiente, el progreso de la eliminación de Cd.

La existencia de relaciones epitaxiales entre la anglesita y la anhidrita (cuyas características se discuten en la siguiente sección) y la carencia de estas mismas relaciones entre la anglesita y el yeso (Astilleros et al., 2010) no parecen, sin embargo, inducir diferencias significativas en el proceso de eliminación de Pb por cada una de esta fase. El hecho de que las superficies de anhidrita continúen eliminando Pb después de la precipitación orientada de cristales de anglesita es consecuencia de una suma de factores. Por un lado, los cristales de anglesita tienen un tamaño micrométrico y presentan morfologías tabulares. Esto determina que la cantidad de  $Pb_{(aq)}$  requerido para cubrir por completo la superficie del sustrato de anhidrita mediante una capa de anglesita debería ser varios órdenes de magnitud superior a la cantidad de  $Cd_{(aq)}$  requerida para generar una capa nanométrica correspondiente a la solución sólida de  $(Cd,Ca)CO_3$  que se origina sobre el sustrato de calcita, comentado anteriormente (Prieto et al., 2003; Pérez-Garrido et al., 2007). Además, la densidad de nucleación de anglesita varía de forma muy marcada en función de la superficie de anhidrita que se considere. Esto hace que mientras una superficie está actuando como sustrato para la nucleación de anglesita, las otras continúan disolviéndose y generando el  $SO_{4(aq)}$  necesario para la precipitación de esta fase. Cuando sobre la superficie (001) de anhidrita se produce la nucleación y crecimiento de anglesita, en las otras superficies de anhidrita la disolución continúa. La diferencia en densidad de núcleos de anglesita queda bien evidenciada por la gran diferencia de intensidades en los mapas de  $\mu$ -XRF obtenidos sobre las distintas superficies (**Fig. 6.9**). Estos mapas también evidencian la distribución heterogénea del Pb sobre las diferentes superficies de anhidrita. La nucleación de anglesita depende en gran medida de la rugosidad del sustrato, de modo que las superficies que permanecen más lisas durante el proceso de disolución son aquellas que permanecen más expuestas a la interacción con la solución. Una explicación similar fue expuesta por Pinto et al. (2009) para explicar la capacidad del yeso para eliminar fosfato disuelto, mediante la precipitación de brushita. En este caso, aunque la capa de brushita sobrecrecida epitaxialmente cubre por completo la superficie (010) de yeso, otras superficies (en la zona de [010]) permanecen libres de cristales de esta fase, permitiendo la disolución del yeso. Finalmente la adhesión de los cristales de anglesita sobre la anhidrita es relativamente débil, de forma que durante los experimentos, la interacción entre los granos de anhidrita debido a la agitación puede provocar la separación de los cristales de anglesita del sustrato.

#### 6.4.4. Relaciones cristalográficas entre anhidrita y anglesita

Como se ha explicado, los cristales de anglesita crecen orientados con respecto a los planos de exfoliación de la anhidrita. Las relaciones epitaxiales entre anglesita y anhidrita son consecuencia de las características estructurales específicas de ambas fases. La anhidrita y la anglesita son dos minerales ortorrómbicos que cristalizan en grupos espaciales diferentes. Mientras que la anhidrita cristaliza según el grupo *Amma*, con parámetros de red:  $a_0 = 6,993 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 6,995 \text{ \AA}$  y  $c_0 = 6,245 \text{ \AA}$  (Hawthorne y Ferguson, 1975), la anglesita lo hace en el grupo *Pnma*, con parámetros de red:  $a_0 = 8,478 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 5,397 \text{ \AA}$  y  $c_0 = 6,958 \text{ \AA}$  (Majzlan et al., 2002). Como ya se ha comentado anteriormente (ver *Capítulo 4*), la estructura de la anhidrita está basada en cadenas en las que van alternado dodecaedros  $\text{CaO}_8$  y tetraedros  $\text{SO}_4$ , unidos mediante los oxígenos apicales (**Fig. 6.19**). Estas cadenas se extienden a lo largo del eje *c* y están unidas entre sí compartiendo oxígenos del tetraedro  $\text{SO}_4$ .

Por otra parte, la estructura de la anglesita (**Fig. 6.20**) consiste en poliedros irregulares  $\text{PbO}_{12}$  enlazados a través de los oxígenos del  $\text{SO}_4$ . Considerando solamente los 6 oxígenos más cercanos al Pb, la estructura puede ser descrita como octaedros  $\text{PbO}_6$  que se unen por medio de los tetraedros  $\text{SO}_4$ , formando cadenas en la dirección del eje *c* (**Fig. 6.20b**). Estas cadenas se unen a través de los oxígenos apicales del  $\text{SO}_4$  formando capas (**Fig. 20 c-d**).

Anhidrita y anglesita muestran, por tanto, similitudes estructurales muy marcadas. En ambos casos la estructura está formada por cadenas  $\text{SO}_4 - \text{MeO}_n$  (Me = Ca, Pb), que se unen formando capas, las cuales se apilan dando lugar a la estructura tridimensional. Además, existe una similitud entre los parámetros *a* (6,993 Å) y *b* (6,995 Å) de la anhidrita y el parámetro *c* de la anglesita (6,958 Å). Todas estas semejanzas estructurales favorecen, en principio, la formación de epitaxias entre cristales de ambas fases.

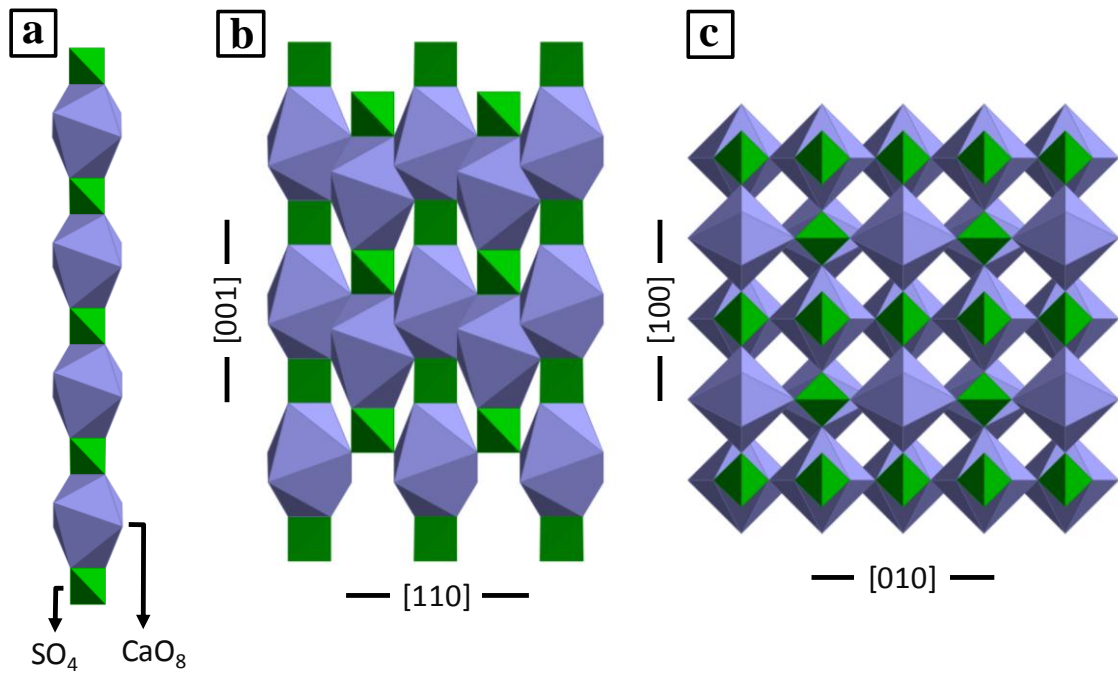


Figura. 6.19. Proyección de la estructura de la anhidrita

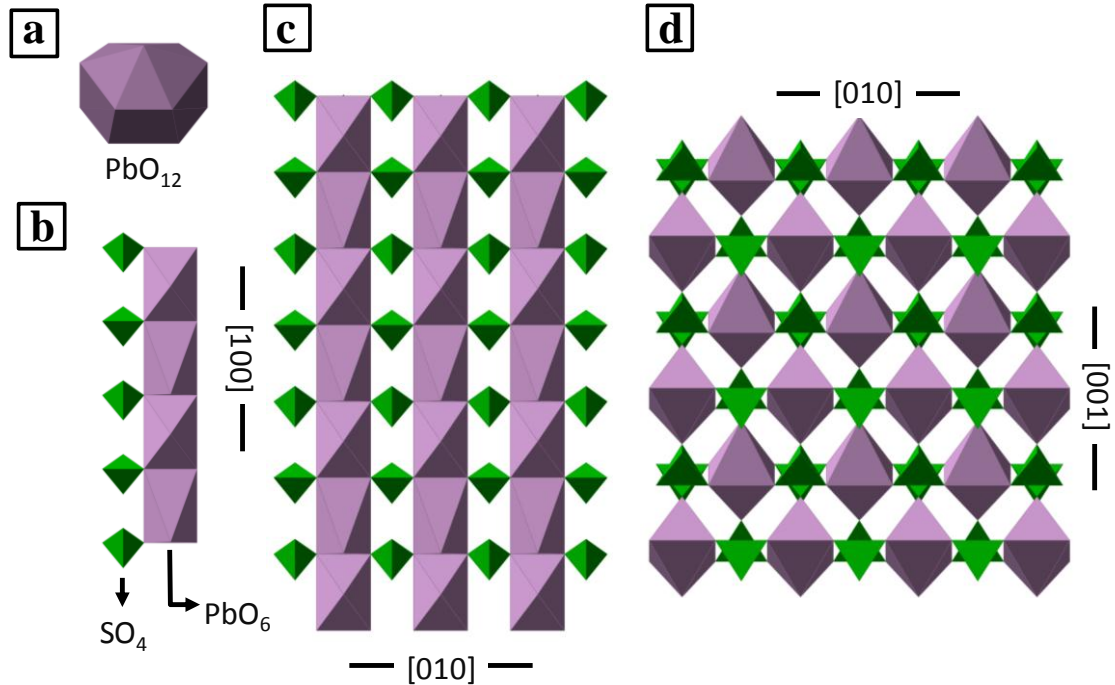


Figura. 6.20. Proyección de la estructura de la anglesita.

El desajuste lineal (o “misfit”) es el parámetro que permite conocer la diferencia relativa existente entre los espaciados atómicos del sorbente y el sorbato a lo largo de

determinadas direcciones cristalográficas (Van der Merwe, 1978). Existen diversas expresiones alternativas para expresar este parámetro. Una de las más empleadas es:

$$f = (b-a) / a, \quad (6.1)$$

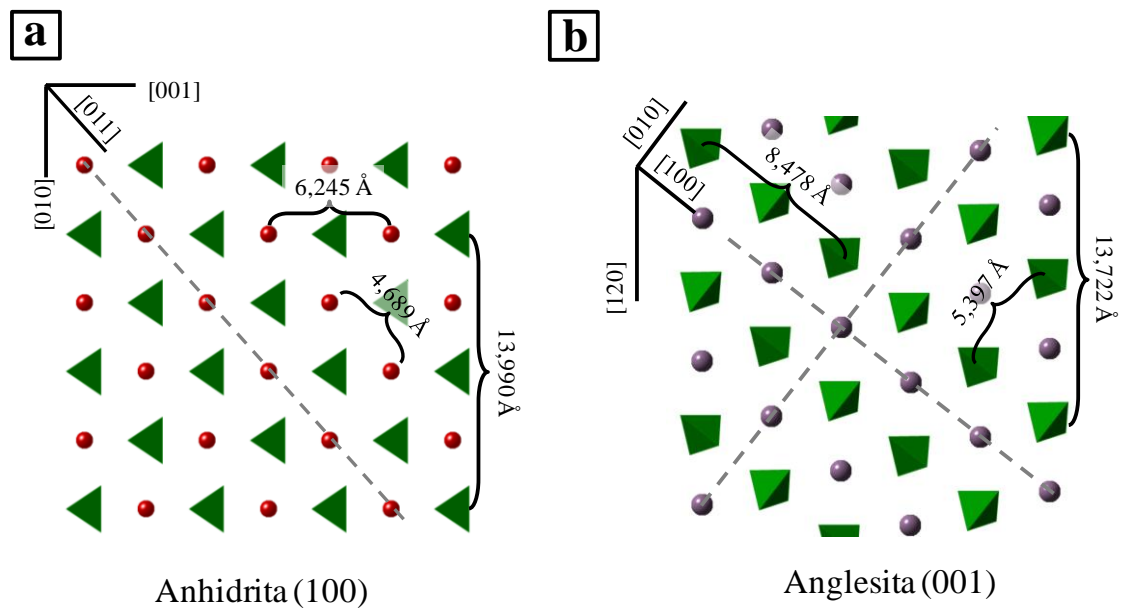
donde  $a$  y  $b$  son los espaciados atómicos considerados en la estructura del sorbente y el sorbato, respectivamente. Por otra parte el desajuste angular se refiere a la diferencia angular entre las direcciones consideradas. Existe un consenso generalizado en que el desajuste lineal entre sorbente y sorbato no debe ser en ningún caso superior al 15% para que el crecimiento epitaxial tenga lugar (Walton, 1969; Maurice, 2009) y que el “misfit” angular sea nulo o muy bajo.

#### 6.4.4.1. Epitaxia sobre la cara (100) de anhidrita

En este caso la relación epitaxial está controlada por el paralelismo entre los planos (100) de anhidrita y (001) de anglesita. La descripción estructural de las superficies de anhidrita y anglesita según la teoría de los PBCs resulta de gran ayuda para analizar las relaciones cristalográficas existentes entre estas dos fases minerales.

Por un lado y como se ha mencionado anteriormente (ver *sección 4.3.1.1*), la superficie (100) de anhidrita contiene varios vectores PBC o direcciones cristalográficas a lo largo de las cuales se encuentran enlaces fuertes  $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ . Estas direcciones son  $\langle 010 \rangle$ ,  $[001]$  y  $\langle 011 \rangle$ . Por otra parte la superficie (001) de anglesita también contiene varias direcciones que se corresponden con cadenas en las que se encuentran los enlaces fuertes  $\text{Pb}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ , y son:  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 120 \rangle$ .

La **Figura 6.21** muestra el paralelismo entre las superficies (100) de anhidrita y (001) de anglesita. Los desajustes lineales y angulares calculados para esta relación epitaxial aparecen listados en la **Tabla 6.1**. De los tres pares de direcciones considerados en sólo uno de ellos ( $\langle 010 \rangle_{\text{Anh}} \parallel \langle 120 \rangle_{\text{Ang}}$ ) existe un desajuste entre los espaciados atómicos lo suficientemente pequeño (1,92; 0°) como para permitir el desarrollo de un crecimiento epitaxial. En los otros pares considerados ( $\langle 011 \rangle_{\text{Anh}} \parallel \langle 010 \rangle_{\text{Ang}}$  y  $\langle 011 \rangle_{\text{Anh}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{Ang}}$ ) los desajustes lineales y/o angulares parecen ser lo suficientemente elevados como para controlar el crecimiento epitaxial



**Figura 6.21.** Proyecciones de las estructuras de anhidrita y anglesita según las caras  $(100)_{Anh}$  (a) y  $(001)_{Ang}$  (b)

Direcciones paralelas		Desajuste lineal	Desajuste angular
$2 \langle 010 \rangle_{Anh}$	$\langle 120 \rangle_{Ang}$	1,92	0
$\langle 011 \rangle_{Anh}$	$\langle 010 \rangle_{Ang}$	-15,10	$3,63^\circ$
$2 \langle 011 \rangle_{Anh}$	$\langle 100 \rangle_{Ang}$	9,60	$10^\circ$

**Tabla 6.1.** Desajustes lineales y angulares calculados a partir de los modelos 3D, para la relación epitaxial  $(100)_{Anh} - (001)_{Ang}$ .

Como se puede observar en las imágenes de microscopía electrónica (**Figuras 6.12**), los cristales de anglesita se disponen sobre la superficie (100) de anhidrita con dos orientaciones diferentes. La doble orientación se explica por la existencia de un elemento o elementos de simetría que relacionan ambas orientaciones. En este, caso (**Fig. 6.23 a**) se trataría de un plano  $m$  con orientación (010), además diversos planos de deslizamiento perpendiculares a (100) y un eje helicoidal binario ( $2_1$ ) perpendicular también a esta superficie. Por otra parte, el crecimiento y la coalescencia de estos cristales puede conducir al desarrollo de maclas inducidas (Fig. 6.22), cuya ley de macla viene determinada por los elementos de simetría del sustrato que relacionan a ambos cristales.

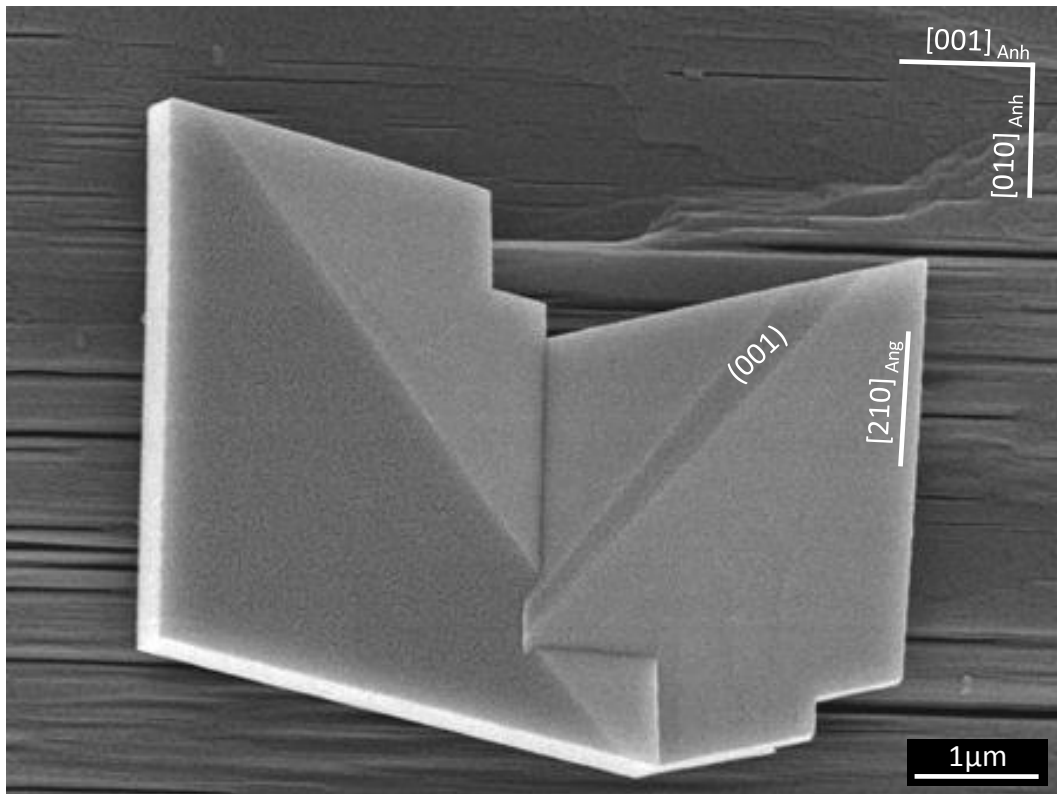


Figura 6.22. Imagen de SEM de una macla inducida por la coalescencia de dos cristales de anglesita al crecer según dos orientaciones equivalentes, sobre la superficie (100) de anhidrita.

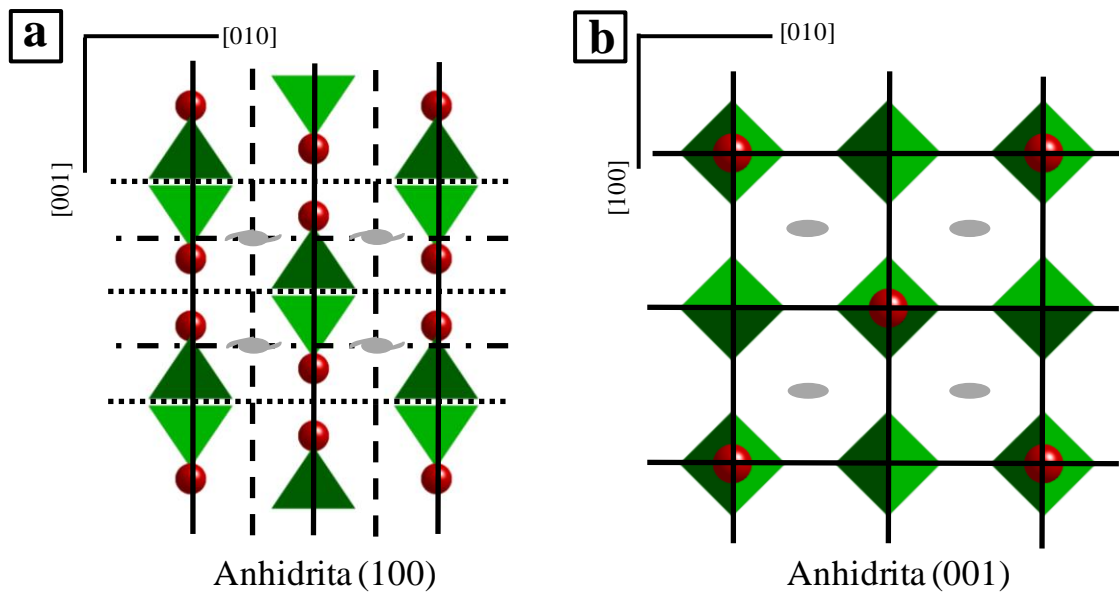
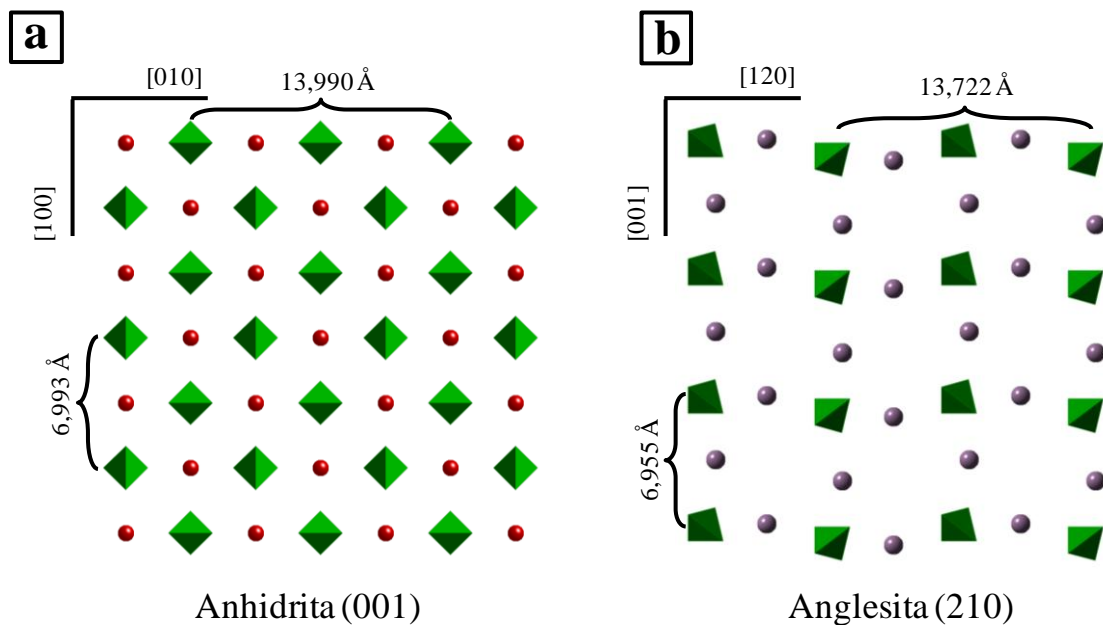


Figura 6.23. Proyección de la simetría en las caras (100) y (001) de anhidrita.

6.4.4.2. Epitaxia sobre la cara (001) de anhidrita

Los cristales de anglesita que crecen sobre la superficie (001) de la anhidrita también lo hacen de forma orientada. En este caso, la relación de epitaxia está controlada por el paralelismo entre las caras  $(001)_{\text{Anh}}$  y  $(210)_{\text{Ang}}$ . Estas superficies también contienen numerosos vectores PBCs. De acuerdo con Aquilano et al., 1992, la superficie (001) de anhidrita contiene vectores PBCs paralelos a  $[100]_{\text{Anh}}$  y  $[010]_{\text{Anh}}$ , mientras que la superficie (210) de anglesita, contiene vectores PBCs paralelos a las direcciones  $[001]_{\text{Ang}}$  y  $\langle 120 \rangle_{\text{Anh}}$  (Hartman y Strom, 1989). La **Figura 6.24** muestra la proyección de las estructuras de anhidrita y anglesita, con las direcciones de epitaxia y las distancias interatómicas.



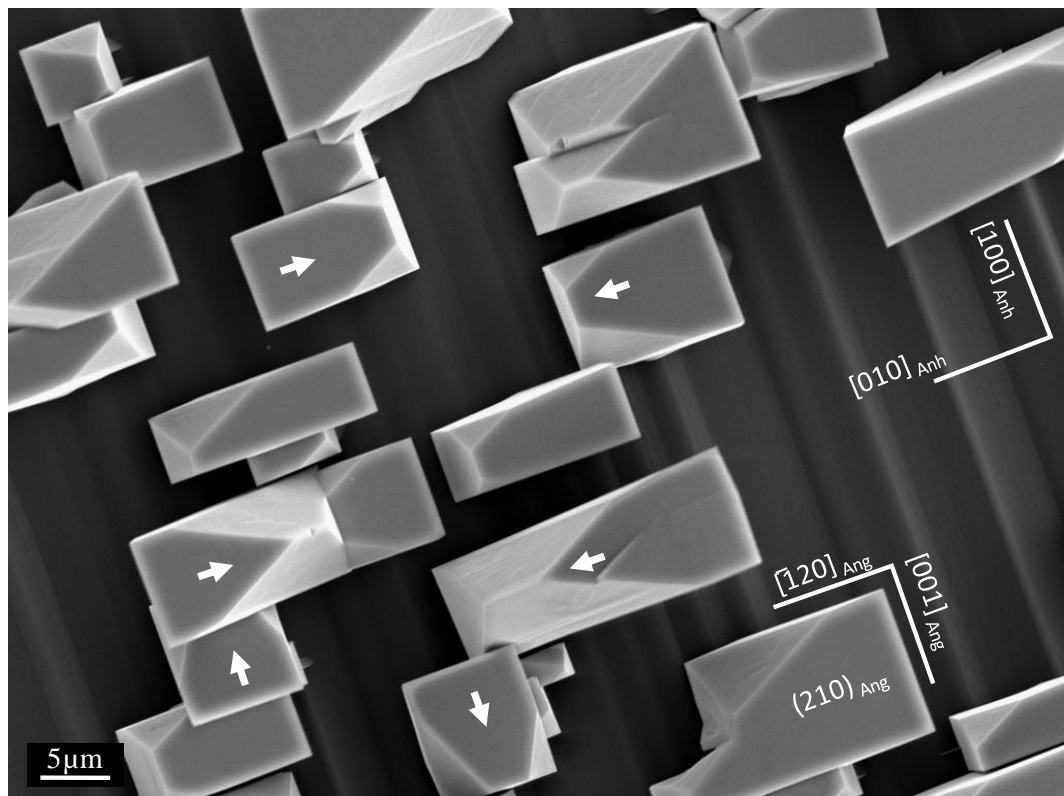
**Figura 6.24.** Proyecciones de las estructuras de anhidrita y anglesita según las caras  $(001)_{\text{Anh}}$  (a) y  $(210)_{\text{Ang}}$  (b).

Los cálculos de los desajustes lineal y angular se encuentran en la **Tabla 6.2**. Como se puede apreciar los valores de los desajustes son, en general, menores que los calculados para la superficie (100) de anhidrita, debido a que las distancias interatómicas son, en este caso, muy similares. Además, sobre la superficie (001) de anhidrita, existen cuatro relaciones cristalográficas con desajustes muy bajos, frente a una única relación sobre la superficie (100). Esto conlleva una afinidad por la superficie (001) de anhidrita que se puede relacionar con una mayor densidad de nucleación de anglesita (ver **Fig. 6. 10**), con respecto a las otras dos superficies de anhidrita estudiadas.

Direcciones paralelas		Desajuste lineal	Desajuste angular
$[100]_{\text{Anh}}$	$[001]_{\text{Ang}}$	0,54	0
$2 [100]_{\text{Anh}}$	$\langle 120 \rangle_{\text{Ang}}$	1,89	0
$[010]_{\text{Anh}}$	$[001]_{\text{Ang}}$	0,57	0
$2 [010]_{\text{Anh}}$	$\langle 120 \rangle_{\text{Ang}}$	1,92	0

**Tabla 6.2.** Desajustes lineales y angulares calculados a partir los modelos 3D, para la relación epitaxial  $(001)_{\text{Anh}} - (210)_{\text{Ang}}$ .

La **Figura 6.25** muestra un detalle de la superficie  $(001)$  de un cristal de anhidrita sobre la cual se pueden distinguir cristales de anglesita con cuatro orientaciones diferentes (marcadas con flechas en color blanco) con respecto al sustrato.



**Figura 6.25.** Imagen de SEM de la superficie de  $(001)$  de anhidrita con los cristales sobrecrecidos de anglesita ordenados con respecto al sustrato. La simetría del mismo hace posible que los cristales de anglesita tengan cuatro orientaciones diferentes.

En este caso, los cristales de anglesita están relacionados dos a dos mediante sendos planos de reflexión  $m$  con orientación  $(100)$  y  $(010)$  y un eje de rotación  $2$ , perpendicular a la superficie  $(001)$  (**Fig. 6.23-b**).

Al igual que se ha descrito para el caso de la superficie (100) de anhidrita, el crecimiento y la coalescencia de los cristales de anglesita conduce a la formación de maclas inducidas, cuya ley de macla deriva de los elementos de simetría del sustrato. El fenómeno de formación de maclas durante un proceso de disolución-cristalización, controlado por la simetría del sustrato, ha sido descrito y discutido de manera extensa por Pinto et al. (2009, 2010), para el caso del crecimiento de brushita ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sobre la superficie de exfoliación de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).



# Capítulo 7a

*Conclusiones*



## 7a.1 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes a las que se ha llegado durante la realización de esta Tesis Doctoral son:

1. Las semillas de anhidrita en contacto con soluciones sobresaturadas con respecto a esta fase y en condiciones de temperatura por encima del límite de estabilidad yeso-anhidrita en el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  no crecen, mientras que sí nuclea una fase del sulfato cálcico más soluble y con mayor grado de hidratación. Esta fase es yeso cuando el sistema se encuentra a 80 °C.
2. El valor de la energía de activación para el crecimiento de anhidrita, determinado utilizando una aproximación nanoscópica (~73,5 kJ/mol) es similar al que otros autores han obtenido para el crecimiento de yeso utilizando una aproximación similar. La proximidad entre estos dos valores no apoya que la dificultad del crecimiento de anhidrita esté relacionada con una cinética lenta de la desolvatación de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ .
3. El crecimiento de la superficie (100) de anhidrita, la más estable de acuerdo con su energía de “attachment”, en el rango de temperaturas entre 55 y 120 °C se produce mediante el avance lateral de monocapas, cuya altura es de media celda unidad. Este avance lateral es extremadamente anisótropo por lo que se refiere a la velocidad a la que se produce a lo largo de distintas direcciones dentro de una misma monocapa y a la velocidad a lo largo de la dirección  $\langle 001 \rangle$  en monocapas sucesivas. Este segundo aspecto de la anisotropía de crecimiento se refleja en que  $[001]$  y  $[00\bar{1}]$  alternan como direcciones de avance rápido y lento en monocapas consecutivas, siendo este fenómeno la consecuencia directa de la existencia de un eje binario helicoidal ( $2_1$ ) perpendicular a (100) en la estructura de la anhidrita.
4. El mecanismo de crecimiento por nucleación bidimensional es inoperante en el caso de la cara (100) de anhidrita en todo el rango de condiciones explorado, bien porque no se forman islas bidimensionales ( $T < 80$  °C y  $\beta_{\text{Anh}} < 2$ ) bien porque la densidad de islas formadas es tan extremadamente baja ( $T \geq 80$  °C y  $\beta_{\text{Anh}} \geq 2$ ) que hace improbable su coalescencia.

5. La inversión en las direcciones de avance rápido y lento en sucesivas monocapas afecta de forma muy especial al crecimiento en torno a las dislocaciones helicoidales haciendo que el mecanismo de crecimiento espiral sea muy poco eficiente en el caso la superficie (100) de la anhidrita, al menos en condiciones de temperaturas por debajo de 90 °C y sobresaturaciones moderadas. El marcado control estructural ejercido sobre las características del crecimiento de los cristales de anhidrita apuntan también a factores estructurales como responsables de la dificultad del crecimiento de esta fase incluso en condiciones de temperatura muy por encima de 60 °C, el límite yeso-anhidrita generalmente aceptado.

6. La anisotropía del avance lateral de escalones sobre la superficie (100) de anhidrita disminuye drásticamente al aumentar la temperatura y/o la sobresaturación, lo que conduce a un incremento progresivo de la efectividad del crecimiento espiral. Este descenso en la anisotropía de crecimiento al aumentar la temperatura puede explicar que la anhidrita crezca sin dificultad a temperaturas por encima de 120 °C.

7. Se descarta la hipótesis que relaciona condiciones de alta salinidad y presencia de impurezas orgánicas con la precipitación de anhidrita primaria a temperaturas inferiores a 60 °C. No se ha detectado tampoco que fenómenos de maduración puedan conducir a la formación de anhidrita secundaria a partir de un precursor hidratado en las condiciones mencionadas.

8. El aumento de la salinidad y la presencia de moléculas orgánicas (ácido poli-acrílico) en el medio de cristalización provocan diferencias moderadas en las características de los cristales de yeso que precipitan. Estas diferencias se aprecian en distintos parámetros como la cristalinidad (que disminuye en presencia de los aditivos orgánicos), el predominio relativo de las distintas caras en el hábito cristalino y la frecuencia de formación de distintos tipos de macla.

9. La interacción entre superficies de anhidrita y soluciones acuosas concentradas en Pb conducen a la eliminación parcial de este contaminante. Los mecanismos por los que el Pb es eliminado de la solución acuosa varían en función de la concentración inicial del mismo. En aquellos casos en los que  $[Pb_{aq}]_0 \geq 50$  mg/L, la eliminación tiene lugar fundamentalmente a través de un proceso de transformación “*vía solvente*” que involucra la disolución de la anhidrita y la precipitación de

anglesita. Cuando la interacción se produce con soluciones poco concentradas ( $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 = 10\text{mg/L}$ ), la eliminación del Pb disuelto se produce predominantemente a través de la adsorción de este metal en lugares específicos de la superficie de la anhidrita.

**10.** La capacidad que tiene la anhidrita de eliminar Pb de un medio acuoso ( $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_{\infty} \approx 3 \text{ mg/L}$ ) está limitada por la solubilidad de la anglesita y es comparable a la capacidad del yeso.

**11.** Los cristales de anglesita que crecen sobre la anhidrita lo hacen de forma orientada. Las relaciones epitaxiales son claras sobre las superficies (001) y (100) de anhidrita, siendo menos evidente sobre la (010).

**12.** La similitud estructural que presentan las caras (001) de anhidrita y (210) de anglesita hacen que la afinidad entre ambas sea mayor que entre otras superficies. Esto explica el que la cara (001) de anhidrita presenta una densidad de nucleación de anglesita mayor que las caras (001) y (010) de anhidrita.

**13.** Los resultados de eliminación de Pb disuelto por interacción entre soluciones acuosas y cristales de anhidrita apuntan a que esta fase debe jugar un papel medioambiental y geoquímico complementario del papel del yeso en aquellos ambientes en los que la anhidrita es la fase predominante del sulfato cálcico.



# Chapter 7b

*Conclusions*



## 7b.1. CONCLUSIONS

The main conclusions of this Ph. D. Thesis are:

1. The interaction between anhydrite seeds and solutions supersaturated with respect to this phase at temperature conditions within the stability field of anhydrite does not involve the growth of anhydrite but the nucleation and growth of a hydrated calcium sulfate phase. This phase is gypsum when the interaction occurs at 80 °C.
2. An activation energy of ~73.5 kJ/mol for anhydrite growth has been derived from step advancement rates on anhydrite (100) surface, measured using hydrothermal atomic force microscopy. This value is close to a recently published activation energy for gypsum growth, estimated following a similar approach. This activation energy for anhydrite growth does not support that the inability of anhydrite to grow under laboratory growth is related to a high calcium hydration energy.
3. Growth on anhydrite (100) surface, the most stable surface in anhydrite according to its attachment energy, is dominated by the advancement of half-unit-cell high monomolecular steps in the 55-120 °C temperature range. The monolayer advancement is highly anisotropic, with different steps in the same monolayer moving at very different rates depending on their orientation. The growth also appears as highly anisotropic when advancement rates along  $\langle 001 \rangle$  in consecutive monolayers are considered, with [001] and  $[00\bar{1}]$  being alternatively fast-moving and slow-moving directions in successive monolayers. This second aspect of anhydrite growth anisotropy is a direct consequence of the existence of a  $2_1$  axis, normal (100) in anhydrite structure.

4. Two-dimensional nucleation growth is not operative on anhydrite (100) surface at  $T < 80$  °C and  $\beta_{Anh} < 2$ . Moreover, this growth mechanism is little effective at higher temperatures and supersaturations ( $T \leq 120$  °C and  $\beta_{Anh} \geq 2$ ) because of the extremely low two-dimensional nucleation density.
5. The inversion of fast and slow-moving directions in successive monolayers especially affects the growth around the emergence point at spiral dislocations, determining the formation of slow-moving bilayer steps and, consequently, reducing the efficiency of spiral growth mechanism on anhydrite (100) surface, at least under moderate supersaturations and temperatures below 90 °C. The strong structural control of anhydrite growth characteristics could be the reason underlying the anhydrite difficulty to crystallize at temperature well above 60 °C, the generally accepted anhydrite-gypsum limit.
6. The anisotropy of the lateral step advancement on anhydrite (100) surface significantly decreases when temperature and/or supersaturation increase, leading to a progressive increase of the efficiency of spiral growth mechanism. The progressively less anisotropic growth when temperature increases could justify that anhydrite growth occurs easily at temperatures above 120 °C.
7. The hypothesis which relates high salinity conditions and the presence of organic impurities with the precipitation of primary anhydrite at temperatures below 60 °C is not supported by the experimental results obtained in this work. The possible formation of secondary anhydrite from a hydrated precursor through aging has not been detected.

- 8.** An increase in salinity conditions and the presence of organic molecules (polyacrylic acid) in the crystallization medium cause moderate differences in the characteristics of gypsum precipitates. The main differences refer to parameters like crystallinity (which decreases with the presence of organics), relative importance of specific faces in the crystal habit, and the type and proportion of crystal twinning.
- 9.** The interaction between anhydrite mineral surfaces and Pb-bearing aqueous solutions leads to a partial uptake of this contaminant. The mechanisms through which the  $Pb_{(aq)}$  is removed from the solution varies depending on the initial concentration of this pollutant. When initial Pb-concentration ranges between 50 and 1000 mg/L, the removal mainly occurs through a solvent mediated transformation process in which anhydrite dissolution and anglesite precipitation processes are combined. In the case of interaction of anhydrite with less concentrated solutions ( $[Pb_{aq}]_0 = 10\text{mg/L}$ ), the uptake of  $Pb_{(aq)}$  mainly occurs through adsorption of this metal on specific anhydrite surface sites.
- 10.** The capability of anhydrite in up-taking Pb from aqueous solutions ( $[Pb_{aq}]_\infty \approx 3\text{ mg/L}$ ) is limited by the solubility of anglesite and it is comparable to that shown by gypsum surfaces.
- 11.** Anglesite crystals grown on anhydrite surfaces are oriented with respect the substrate. Epitaxial relationships of anglesite on anhydrite (001) and (100) surfaces are evident, but this not so on anhydrite (010) surface.
- 12.** The high affinity showed by anhydrite (001) and anglesite (210) surfaces relates to their strong structural similarities, explaining the much higher anglesite nucleation density on anhydrite (001) than on (100) and (010).

**13.** Results on  $\text{Pb}_{(\text{aq})}$  uptake of by anhydrite crystal surfaces point to anhydrite playing an environmental and geochemical key role, complementary to that played by gypsum, in those environments in which anhydrite is the prevailing calcium sulfate mineral phase.

# Capítulo 8

*Bibliografía*



- Akyol, E., Öner M., Barouda, E. y Demadis, K. D. (2009) Systematic Structural Determinants of the Effects of Tetraphosphonates on Gypsum Crystallization. *Crystal Growth and Design* 9(12): 5145-5154.
- Alimi, F. y Gadri A. (2004) Kinetics and morphology of formed gypsum, *Desalination* 166 427–434.
- Al-Othman, A. y Demopoulos, G. P. (2009) Gypsum crystallization and hydrochloric acid regeneration by reaction of calcium chloride solution with sulfuric acid. *Hydrometallurgy* 96(1–2): 95-102.
- Amathieu, L. y Boistelle, R. (1986) Improvement of the mechanical properties of set plasters by means of four organic additives inducing {101} faces. *Journal of Crystal Growth* 79(1–3): 169-177.
- Amjad, Z. (1985) Applications of antiscalants to control calcium sulfate scaling in reverse osmosis systems. *Desalination* 54(0): 263-276.
- Amjad, Z. (1988) Calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale formation on heat exchanger surfaces: The influence of scale inhibitors. *Journal of Colloid and Interface Science* 123(2): 523-536.
- Amjad, Z. (1996) Scale inhibition in Desalination Applications: an overview. *Corrosion* 96-230.
- ANKA Instrumentation Book (2011) ANKA Synchrotron Radiation Facility. T. Baumbach, ANKA/ISS, ISS Institute for Synchrotron Radiation, Karlsruhe Institute of Technology, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, Eds. D. Batchelor, A. Plech, R. Steininger, 116 S. <http://anka.iss.kit.edu/943.php>
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., Nichols, M. C. (2003) Handbook of Mineralogy, Vol. V. Borates, Carbonates, Sulfates; Mineral Data Publishing: Tucson, AZ.
- Antony, A., Low, J.H., Gray, S., Childress, A. E., Le-Clech, P. y Leslie, G. (2011) Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. *Journal of Membrane Science* 383(1–2): 1-16.
- Aquilano, D., Rubbo, M., Catti, M., Pavese, A. y Ugliengo, P. (1992) Theoretical equilibrium and growth morphology of anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) crystals. *Journal of Crystal Growth* 125(3–4): 519-532.

- Astilleros, J. M., Godelitsas, A., Rodríguez-Blanco, J. D., Fernández-Díaz, L., Prieto, M., Lagoyannis, A. y Harissopulos, S. (2010) Interaction of gypsum with lead in aqueous solutions. *Applied Geochemistry* 25(7): 1008-1016.
- Atoji, M. (1959) Anhydrite Obtained by the Dehydration of Gypsum. *The Journal of Chemical Physics* 30 (1): 341-342.
- Audétat, A., Pettke, T. & Dolejš, D. (2004). Magmatic anhydrite and calcite in the ore-forming quartz-monzodiorite magma at Santa Rita, New Mexico (USA): genetic constraints on porphyry–Cu mineralization. *Lithos* 72, 147–161.
- Austin, A.E., Miller, J.F., Richard, N.A. y Kircher, J.F. (1975) Precipitation of calcium sulfate from sea water at high temperatures. *Desalination* 16(3): 331-344.
- Azimi, G. y Papangelakis, V. G. (2011) Mechanism and kinetics of gypsum–anhydrite transformation in aqueous electrolyte solutions. *Hydrometallurgy* 108(1–2): 122-129.
- Baig, A. A., Fox, J. L., Hsu J., Wang, Z., Otsuka, M., Higuchi, William I., LeGeros, R. Z. (1996) Effect of Carbonate Content and Crystallinity on the Metastable Equilibrium Solubility Behavior of Carbonated Apatites. *Journal of Colloid and Interface Science* 179 (2): 608-617.
- Barcelona, M.J. y Atwood, D.K. (1978) Gypsum-organic interactions in natural seawater: Effect of organics on precipitation kinetics and crystal morphology. *Marine Chemistry* 6(2): 99-115.
- Barcelona, M.J. y Atwood, D.K. (1979) Gypsum-organic interactions in the marine environment: sorption of fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43(1): 47-53.
- Barth, A. P. & Dorais, M.J. (2000). Magmatic anhydrite in granitic rocks: first occurrence and potential petrologic consequences. *American Mineralogist* 85, 430–435.
- Belkin, H. E., DeVivo, B., Lima, A. & Torok, K. (1997). Magmatic (silicates/saline/sulfur-rich/CO<sub>2</sub>) immiscibility and zirconium and rare-earth enrichment from alkaline magma chamber margins, evidence from Ponza island, Pontine archipelago, Italy. *European Journal of Mineralogy* 8, 1401–1420.
- Bernard, A., Demaiffe, D., Mattielli, N. & Punongbayan, R. S. (1991). Anhydrite-bearing pumices from Mount Pinatubo: further evidence for the existence of sulfur-rich magmas. *Nature* 354, 139–140.

- Bigham, J. M. y Nordstrom, D. K. (2000) Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. In: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Alpers, C. N., Jambor, J. L., and Nordstrom, D. K. (Eds.), 40(1): 351-403.
- Blount C.W. y Dickson F.W. (1969) The solubility of anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) in NaCl-H<sub>2</sub>O from 100 to 450°C and 1 to 1000 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33 (2), 227–245.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jurjovec, J. (2003) Mill tailings: hydrogeology and geochemistry. In: The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes, Blowes, D.W., Jambor, J.L., Ritchie, A.I.M. (Eds.), Short Course Handbook, vol. 31, p. 95–116.
- Bock, E. (1961) On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25 °C, 30 °C, 40 °C, and 50 °C. *Canadian Journal of Chemistry* 39(9): 1746-1751.
- Boggs, S. (2006) Principles of sedimentology and stratigraphy. Upper Saddle River, N.J, Prentice Hall. p. 662.
- Borchert, H. y Baier E. (1953) Zur Metamorphose ozeaner Gipsablagerungen. *Neues. Jahrb. Mineral. Abh.* 86, 103-154.
- Bosbach D., Junta-Rosso J. L., Becker U. y Hochella, Jr., M. F. (1996) Gypsum growth in the presence of background electrolytes studied by scanning force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3295-3304.
- Bosbach, D. y Rammensee, W. (1994) In situ investigation of growth and dissolution on the (010) surface of gypsum by scanning force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2): 843–849.
- Brandse, W. P., van Rosmalen, G. M. y Brouwer G. (1977) The influence of sodium chloride on the crystallization rate of gypsum. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 39(11): 2007-2010.
- Brown, G.E., Parks, G.A. y O’Day, P.A. (1995) Sorption at mineral-water interfaces: macroscopic and microscopic perspectives. In: Mineral Surfaces. Vaughan, D.J. and Patrick, R.A.D. (eds), Mineralogical Society Series, No. 5. Chapman & Hall, London. p.129.
- Burton WK, Cabrera N, Frank FC (1951) The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Royal Soc London Philos Trans* A243:299-358

- Butler, G.P., Harris, P.M. y Kendall, C.G.S.C. (1982) Recent evaporites from Abu Dhabi coastal flats. In: *Depositional and Diagenetic Spectra of Evaporites – A Core Workshop* (Eds C.R. Handford, R.G. Loucks and G.R. Davis), 3, 33–64. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Calgary.
- Chung, F. H. (1974) Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *J. Appl. Crystallography*, 7, 6 D, 519-531. Copenhagen, Denmark.
- Cody, R.D. y Shanks, H.R. (1974) A comparison of calcium sulfate dihydrate grown in clay gels and in sodium silicate gels. *Journal of Crystal Growth* 23(4): 275-281.
- Cody, R. D. (1976) Growth and early diagenetic changes in artificial gypsum crystals grown within bentonite muds and gels. *Geological Society of America Bulletin* 87(8): 1163-1168.
- Cody, R. D y Hull, A. B. (1980) Experimental growth of primary anhydrite at low temperatures and water salinities. *Geology*, vol. 8, Issue 10, p.505
- Cody, R. D. y Cody, A. M. (1988a) Tannic acid induced penetration twinning in gel-grown calcium sulfate dihydrate. *Crystal Research and Technology* 23(12): 1437-1441.
- Cody, R.D. y Cody, A.M. (1988b) Gypsum nucleation and crystal morphology in analog saline terrestrial environments. *Journal of Sedimentary Research* 58(2): 247-255.
- Cruft, E.F. y Chao, Pao-Chin (1970) Nucleation Kinetics of the Gypsum-Anhydrite System, Symposium on Salt, 3rd: *Northhern Ohio Geological Society*, 1, 109-118.
- Curtis, R., Evans, G., Kinsman, D.J.J. y Shearman, D.J. (1963) Association of dolomite and anhydrite in the recent sediments of the Persian Gulf. *Nature*, 197, 679–680.
- D'Ans J, Bredtschneider D, Eick H y Freund H.E. (1954) Untersuchungen über die Calciumsulphate (Investigations on the sulfates of calcium) *Kali Steinsalz* 1(9):17–38.
- D'Ans, J. (1933) Die Losegleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. *Kali-Forschungs-Anstalt GmbH*, Berlin Verlagsgesellschaft für Ackerbau MBH, Berlin SW11.
- D'Ans, J. (1968) Der Übergangspunkt Gips-Anhydrit. *Kali Steinsaltz*, 5, 109-11 (M.A. 20-2083).

- Davis J.A. y Hayes, K. F. (1987) Geochemical Processes at Mineral Surfaces: An Overview. In: Geochemical Processes at Mineral Surfaces, American Chemical Society. 323: 2-18.
- De Leeuw, N.H., Parker, S.C. y Harding, J.H. (1999). Molecular dynamics simulation of crystal dissolution from calcite steps. *Physical Review B* 60, 13792-13799.
- Deer, W. A., Chang, L. L. Y., Howie, R. A. y Zussman, J. (1996) Rock-forming minerals: sulphates, carbonates, phosphates, halides. London, Longman Group Limited, 2<sup>nd</sup> ed., 383 p.
- Deer, W. A., Howie R. A. y Zussman, J. (1992) An introduction to the rock-forming minerals. Burnt Mill (Harlow, England), Longman Scientific and Technical. 696 p.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J. (1996) An Introduction to the Rock-Forming Minerals (2nd edition) Prentice Hall, New Jersey, 712 pp.
- Derivados del Flúor, Commercial Information, Ontón, Cantabria, Spain, 1990.
- Dickson, F. W., Blount, C. W., y Tunnel, G. (1963) Use of hydrothermal solution equipment to determine the solubility of anhydrite in water from 100° C to 275° C and from 1 bar to 1000 bars pressure. *Amer. J. Sci.* 261, 61-78.
- Doğan, Ö., Akyol, E., Baris, S. y Öner, M. (2002) Control of Crystallization Processes by Diblock Copolymers. In: Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies. Z. Amjad, Springer US: 197-205.
- Doğan, Ö., Akyol, E., y Öner, M. (2004) Polyelectrolytes inhibition effect on crystallization of gypsum. *Crystal Research and Technology* 39(12): 1108-1114.
- Dove, P. M. and F. M. Platt (1996) Compatible real-time rates of mineral dissolution by Atomic Force Microscopy (AFM). *Chemical Geology* 127(4): 331-338.
- Dove, P. M. y Czank, C.A. (1995) Crystal chemical controls on the dissolution kinetics of the isostructural sulfates: Celestite, anglesite, and barite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(10): 1907-1915.
- Duckworth, O. W. y Martin, S. T. (2004) Dissolution rates and pit morphologies of rhombohedral carbonate minerals. *American Mineralogist* 89(4): 554-563.
- Dyer, A. (1995) Zeolite surfaces and reactivity. In: Mineral Surfaces. Vaughan, D.J. and Patrick, R.A.D. (eds), Mineralogical Society Series, No. 5. Chapman & Hall, London. p.333.

- Espig, H., y Neels, H. (1967) Untersuchungen an Mikroekristallen aus Fällungen I. Die Sulfate von Strontium, Barium and Blei. *Kristall and Technik*, 2, 401-413.
- Evans, G., Schmidt, V., Bush, R.P. y Nelson, H. (1969) Stratigraphy and geological history of the sabkha, Abu Dhabi, Persian Gulf. *Sedimentology*, 12, 145–159.
- Farnsworth, M. (1924) Effects of temperature and pressure on gypsum and anhydrite. *Report of investigations. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines*, Vol. 2654.
- Fernández-Martínez, A., G. Román-Ross, et al. (2006) Arsenic uptake by gypsum and calcite: Modelling and probing by neutron and X-ray scattering. *Physica B: Condensed Matter* 385–386, Part 2(0): 935-937.
- Folner, F., Wolter, A., Preusser, A., Indris, S., Silber, C. y Folner, H. (2002) The setting behavior of  $\alpha$  - and  $\beta$  -  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  as a function of crystal structure and morphology. *Cryst. Res. Technol.* 37(10), 1075-1087.
- Freyer, D. y Voigt, W. (2003) Crystallization and Phase Stability of  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaSO}_4$  – Based Salts. *Monatshefte für Chemie* 134(5): 693-719.
- García-Ruiz, J. M., Villasuso, R., Ayora, C., Canals, A. y Otálora, F. (2007). Formation of natural gypsum megacrystals in Naica, Mexico. *Geology* 35(4): 327-330.
- Gill, J. S. y Nancollas, G. H. (1980) Kinetics of growth of calcium sulfate crystals at heated metal surfaces. *Journal of Crystal Growth* 48(1): 34-40.
- Godelitsas, A., Astilleros, J.M., Hallam, K., Harissopoulos, S., Putnis, A. (2003) Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3351-3360.
- Gunatilaka, A. (1990) Anhydrite diagenesis in a vegetated sabkha, Al-Khiran, Kuwait, Arabian Gulf. *Sedimentary Geology* 69(1–2): 95-116.
- Gunatilaka, A., (1986) Kuwait and the northern Arabian Gulf: A study in Quaternary sedimentation. *Episodes*, 9: 221-230.
- Gunatilaka, A., (1989) Low latitude anhydrite from the Red Sea Coast, palaeoclimatic and palaeohydrological implications. *Terra Nova*, 1: 280-283.
- Gunatilaka, A., Saleh, A. y Al-Temeemi, A. (1980) Plant-controlled supratidal anhydrite from Al-Khiran, Kuwait. *Nature* 288(5788): 257-260.
- Hall, R. E., Robb, J. A., y Coleman, C. E. (1926) The solubility of calcium sulfate at boiler water temperatures. *Amer. chem. Soc. J.* 48, 927-38.

- Hamdona, S. K. y Al Hadad, O. A. (2008). Influence of additives on the precipitation of gypsum in sodium chloride solutions. *Desalination* 228(1–3): 277-286.
- Hansma, P. K. and J. Tersoff (1987) Scanning tunneling microscopy. *Journal of Applied Physics* 61(2): R1-R24.
- Hansteen, T. H. & Burke, E. A. J. (1989). Melt–mineral–fluid interaction in the Oslo Rift, Southeast Norway: II. High-temperature fluid inclusions in the Eikern–Skrim complex. *Norges Geologiske Undersekelse Bulletin* 417, 15–32.
- Hardie, Lawrence A. (1967) The Gypsum-Anhydrite Equilibrium at One Atmosphere Pressure. *The American Mineralogist* 52, 171-200.
- Hartman, P. y Heijnen, W.M.M., (1983). Growth mechanisms of a crystal face for which more than one surface structure is possible. *J. Cryst. Growth* 63, 261– 264.
- Hartman, P. y Perdok, W.G. (1955 a) On the relations between structure and morphology of crystals. I *Acta Cryst.* 8, 49-53.
- Hartman, P. y Perdok, W.G. (1955 b) On the relations between structure morphology of crystals. II *Acta Cryst.* 8, 521-524.
- Hartman, P. y Perdok, W.G. (1955 c) On the relations between structure morphology of crystals. III *Acta Cryst.* 8, 525-529.
- Hartman, P. y Strom, C.S. (1989) Structural morphology of crystals with the barite (BaSO<sub>4</sub>) structure: A revision and extension. *Journal of Crystal Growth* 97(2): 502-512.
- Hawthorne, F.C. y Ferguson, R.B. (1975) Anhydrous sulphates. II. Refinement of the crystal structure of anhydrite. *Canadian Mineralogist*, 13, 289–292.
- He, S. y Morse, J. W. (1993) Prediction of halite, gypsum, and anhydrite solubility in natural brines under subsurface conditions. *Computers and Geosciences* Vol. 19, 1, pp. 1-22.
- He, S., Kan, A. T. y Tomson, M. B. (2000) Inhibition of mineral scale precipitation by polymers. In: *Water Soluble Polymers Solution Properties and Applications*, pp 163-171. Ed. Zahid Amjad. Kluwer Academic Publishers.
- He, S., Kan, A. y Tomson M. B. (2002) Inhibition of Mineral Scale Precipitation by Polymers. In: *Water Soluble Polymers*. Ed. Z. Amjad, Springer US, pp. 163-171.
- He, S., Oddo, J. E. y Tomson, M. B. (1994 a) The Seeded Growth of Calcium Sulfate Dihydrate Crystals in NaCl Solutions up to 6 m and 90°C. *Journal of Colloid and Interface Science* 163(2): 372-378.

- He, S., Oddo, J. E. y Tomson, M. B. (1994 b) The Nucleation Kinetics of Calcium Sulfate Dihydrate in NaCl Solutions up to 6 m and 90°C. *Journal of Colloid and Interface Science* 162(2): 297-303.
- Higgins, S.R, Eggleston, C.M., Knauss, K.G. y Boro, C.O. (1998) A hydrothermal atomic force microscope for imaging in aqueous solution up to 150°C. *Rev. Sci. Instrum.*, 69, pp. 2994–2998.
- Higgins, S. R., D. Bosbach, et al. (2000) Kink Dynamics and Step Growth on Barium Sulfate (001): A Hydrothermal Scanning Probe Microscopy Study. *The Journal of Physical Chemistry B* 104(30): 6978-6982.
- Higgins, S.R., Jordan, G. & Eggleston, C.M. (2002) Dissolution kinetics of magnesite in acidic aqueous solution, a hydrothermal atomic force microscopy (HAFM) study: Step kinetics and dissolution flux. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3201-3210.
- Hill, A. E. (1937) The transition temperature of gypsum to anhydrite. *Journal of the American Chemical Society* 59(11): 2242-2244.
- Hillner, P.E., Gratz, A.J., Manne, S. y Hansma, P.K. (1992) Atomic scale imaging of calcite growth and dissolution in real time. *Geology*, 20, 359– 362.
- Hina, A. y Nancollas, G. H. (2000) Precipitation and dissolution of alkaline earth sulfates: Kinetics and surface energy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*. 40: 276-301.
- Hochella, M. F. (2002). Sustaining Earth: Thoughts on the present and future roles of mineralogy in environmental science. *Mineralogical Magazine* 66(5): 627-652.
- Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J. y Baro, A. M. (2007). WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* 78(1): 013705.
- Jinawath, S. y Thitianan, C. (2002) Production of multiphase plaster and anhydrite from Mae Moh flue-gas desulphurised gypsum. *Advances in Cement Research*, Volume 14, Issue 3, pages 121 –126 .
- Jordan G., Higgins S. R., Eggleston C. M., Knauss K. G. y Schmahl W. W. (2001) Dissolution kinetics of magnesite in acidic aqueous solution, a hydrothermal atomic force microscopy (HAFM) study: step orientation and kink dynamics Original Research Article. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 65, Issue 23, 1 December 2001, Pages 4257-4266.

- Jordan, G. y Astilleros, J. M. (2006) In situ HAFM study of the thermal dehydration on gypsum (010) surfaces. *American Mineralogist* 91(4): 619-627.
- Jordan, G. y Rammensee, W. (1998) Dissolution Rates of Calcite ( $10\bar{1}4$ ) Obtained by Scanning Force Microscopy: Microtopography-Based Dissolution Kinetics on Surfaces with Anisotropic Step Velocities. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(6): 941-947.
- Jordan, G., Pokrovsky, O. S., Guichet, X. y Schmahl, W. W. (2007) Organic and inorganic ligand effects on magnesite dissolution at 100 degrees C and pH=5 to 10. *Chem. Geol.*, 242, 484-496.
- Kagawa, M., M. E. Sheehan, et al. (1981). The crystal growth of gypsum in an ammoniacal environment. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 43(5): 917-920.
- Kagi, H., Dohmoto, Y., Shuro, T. y Akimasa, M. (1993) Tetrad effect in lanthanide partitioning between calcium sulfate crystal and its saturated solution. *Chemical Geology* 107(1-2): 71-82.
- Kahr, B., Jang, S.-H., Subramony, J. A., Kelley, M. P. y Bastin, L. (1996) Dyeing salt crystals for optical applications. *Adv. Mater.*, 8: 941-944.
- Kato, H., Kamei, J., Kitao, K. y Muramatsu, Y. (2001) Numerical simulation of anhydrite scaling in production well at the Sumikawa geothermal field. *Journal of the Geothermal Research Society of Japan* 23(4): 225-242.
- Kawada, Y. y Yoshida, S. (2010) Formation of a hydrothermal reservoir due to anhydrite precipitation in an arc volcano hydrothermal system. *J. Geophys. Res.* 115(B11): B11106.
- Kelley, K. K. (1960) Contributions to the data on theoretical metallurgy, XIII. High-temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds. *U.S. Bur. Mines Bull.* 584. 232 pp.
- Kelley, K. K., Southard, J. C, y Anderson, C. T. (1941) Thermodynamic properties of gypsum and its dehydration products. *U.S. Bur. Mines Tech. Paper*, 625. pp. 73.
- Kennedy, B. A. (1991) Surface Mining. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.: Baltimore, MD.
- Kinsman, D. J. J. (1965) Dolomitization and evaporite development, including anhydrite in lagoonal sediments, Persian Gulf. (abstract) *Geol. Soc. Amer. Spec. pap.* 82, 108-109.

- Kinsman, D. J. J. (1974) Calcium sulphate minerals of evaporite deposits: their primary mineralogy. In Coogan, A.J. (ed.), Fourth Symposium on Salt, Volume 1, Cleveland, Northern Ohio Geol. Soc., pp. 343–348.
- Kinsman, D.J.J. (1976) Evaporites: relative humidity control of primary mineral facies. *J. Sediment. Petrol.*, 46: 273-279
- Kinsman, D.J.J., (1969) Modes of formation, sedimentary associations, and diagnostic features of shallow-water and supratidal evaporites. *Amer. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 53: 830-840.
- Kirfel, A. y Will, G. (1980) Charge density in anhydrite, CaSO<sub>4</sub>, from X-ray and neutron diffraction measurements. *Acta Crystallographica Section B* 36(12): 2881-2890.
- Knight, K. S., Stretton, I.C. y Schofield, P.F. (1999) Temperature evolution between 50 K and 320 K of the thermal expansion tensor of gypsum derived from neutron powder diffraction data. *Physics and Chemistry of Minerals* 26 (6): 477-483.
- Köhler, S. J., Cubillas, P., Rodríguez-Blanco, J. D., Bauer, C. y Prieto, M. (2007) Removal of cadmium from wastewaters by aragonite shells and the influence of other divalent cations. *Environmental Science and Technology* 41(1): 112-118.
- Kuhn, T., Herzig, P.M., Hannington, M.D., Garbe-Schonberg, D., and Stoffers, P., (2003), Origin of fluids and anhydrite precipitation in the Grimsey hydrothermal field north of Iceland. *Chemical Geology*, v. 202, p. 5-21.
- Kushnir, J. (1982) The partitioning of seawater cations during the transformation of gypsum to anhydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(3): 433-446.
- Kuwahara, Y. (2011) Kuwahara, Y. (2011) In situ Atomic Force Microscopy study of dissolution of the barite (001) surface in water at 30°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(1): 41-51. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2011, 75, 41–51.
- Lancia, A., D. Musmarra, y M. Prisciandaro (1999) Measurement of the Induction Period for Calcium Sulfate Dihydrate Precipitation. *AIChE Journal* 45(2): 390-397.
- Lea, A.S., T.T. Hurt, A. El-Azab, J.E. Amonette and D.R. Baer, (2003) Heteroepitaxial growth of a manganese carbonate secondary nano-phase on the surface of (10 $\bar{1}$ 4) calcite in solution. *Surface Science* 524 (1–3): 63-77.
- Liang, Y. y Baer, D. R. (1997) Anisotropic dissolution at the CaCO<sub>3</sub> (10 $\bar{1}$ 4) -water interface. *Surface Science* 373(2–3) 275-287.

- Lioliou, M.G., Paraskeva, C.A., Koutsoukos, P.G. y Payatakes, A.C. (2006) Calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* 303(1): 164-170.
- Linnikov, O. D. (2000). Investigation of the initial period of sulphate scale formation Part 2. Kinetics of calcium sulphate crystal growth at its crystallization on a heat-exchange surface. *Desalination* 128(1): 35-46.
- Liu, S. T. and G. H. Nancollas (1973) Linear crystallization and induction-period studies of the growth of calcium sulphate dihydrate crystals. *Talanta* 20(2): 211-216.
- Liu, S. T. y Nancollas, G.H. (1973) Linear crystallization and induction-period studies of the growth of calcium sulphate dihydrate crystals. *Talanta* 20(2): 211-216.
- Liu, S. T. y Nancollas, G.H. (1975) A kinetic and morphological study of the seeded growth of calcium sulfate dihydrate in the presence of additives. *Journal of Colloid and Interface Science* 52(3): 593-601.
- Liu, S.T. y Nancollas, G.H. (1970) The kinetics of crystal growth of calcium sulfate dihydrate. *Journal of Crystal Growth*, 6, 281–289.
- Liu, S.T. y Nancollas, G.H. (1971) The kinetics of dissolution of calcium sulfate dihydrate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 33(8): 2311-2316.
- Liu, S.T. y Nancollas, G.H. (1973) The crystal growth of calcium sulfate dihydrate in the presence of additives. *Journal of Colloid and Interface Science* 44(3): 422-429.
- Lottermoser, B. (2007) Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts. Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 304.
- Lowell, R. P., y Yao, Y. (2002) Anhydrite precipitation and the extent of hydrothermal recharge zone at ocean ridge crests. *J. Geophys. Res.*, 107(B9), 2183.
- Lowell, R. P., Yao, Y. y Germanovich, L. N. (2003), Anhydrite precipitation and the relationship between focused and diffuse flow in seafloor hydrothermal systems. *J. Geophys. Res.*, 108(B9), 2424.
- Luhr, J. F., Carmichael, I. S. E. y Varekamp, J. C. (1984) The 1982 eruptions of El Chichon volcano, Chiapas, Mexico: mineralogy and petrology of the anhydrite-bearing pumices. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 23, 69–108.
- Luo, K., Li, C., Xiang, L., Li, H. y Ning, P (2010) Influence of temperature and solution composition on the formation of calcium sulfates. *Particuology* 8(3): 240-244.

- MacDonald, G. J. F. (1953) Anhydrite-gypsum equilibrium relations. *Am. J. Science*, 251, 884–898.
- Madgin W. M. y Swales D. A. (1956) Solubilities in the system CaSO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O at 25° and 35°. *J. Appl. Chem.* 6, 482-487.
- Majzlan, J., Navrotsky, A. y Neil, J. M. (2002) Energetics of anhydrite, barite, celestine, and anglesite: a high-temperature and differential scanning calorimetry study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(10): 1839-1850.
- Marshall W. L., Slusher R. y Jones E. V. (1964) Aqueous systems at high temperature. XIV. Solubility and thermodynamic relationships for CaSO<sub>4</sub>, in NaCl-H<sub>2</sub>O solutions from 40 to 200°C, 0 to 4 molal NaCl. *J. Chem. Engng. Data* 9, 187-191.
- Maurice P.A. (2009) Environmental Surfaces and Interfaces from the Nanoscale to the Global Scale. John Wiley & Sons. Hoboken, NJ, USA, 491 pp.
- McCartney, E. R. y Alexander, A. E. (1958) The effect of additives upon the process of crystallization: I. Crystallization of calcium sulfate. *Journal of Colloid Science* 13 (4): 383-396.
- Mile, B. Vincent, A.T. Wilding, C.R. (1982) Studies of the effects of electrolytes on the rates of precipitation of calcium sulphate dihydrate using an ion selective electrode. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 32, 975–987.
- Mirwald, P.W. (2008) Experimental study of the dehydration reactions gypsum-bassanite and bassanite-anhydrite at high pressure: Indication of anomalous behavior of H<sub>2</sub>O at high pressure in the temperature range of 50–300 °C. *Journal of Chemical Physics*, 128, 074502.
- Murray, R.C. (1964) Origin and diagenesis of gypsum and anhydrite. *Journal of Sedimentary Research* 34(3): 512-523.
- Murthy, N. S. y Minor, H. (1990) General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers. *Polymer* 31(6): 996-1002.
- Muryanto, S. The role of impurities and additives in the crystallisation of gypsum. PhD Thesis, Curtin University of Technology, Bentley, W.A. (2002).
- Nancollas, G. H., Eralp, Atal E. y Gill, Jasbir S. (1978) Calcium Sulfate Scale Formation: A Kinetic Approach. *SPE Journal* 18(2): 133-138.

- Nancollas, G.H. y Gill, J.S. (1979). Formation and dissolution of high-temperature forms of calcium sulfate scales: the influence of inhibitors. *Society of Petroleum Engineers of AIME Journal* 19(6): 423-429.
- Nancollas, G.H., Reddy, M.M. y Tsai, F. (1973) Calcium sulfate dihydrate crystal growth in aqueous solution at elevated temperatures. *Journal of Crystal Growth* 20 125–134.
- Nurmi, R. D. y Friedman, G. M., (1977) Sedimentology and depositional environments of basin-center evaporites, Lower Saline Group (Upper Silurian), Michigan Basin. In: Reefs and evaporites. Concepts and depositional models, Fisher, J.M. (ed.). AAPG, Studies in Geology 5: 23-53
- Öner, M., Doğan, Ö. y Öner, G. (1998) The influence of polyelectrolytes architecture on calcium sulfate dihydrate growth retardation. *Journal of Crystal Growth* 186(3): 427-437.
- Ortí, F., Rosell, L., Playá, E. y Salvany, J. M. (2012) Meganodular anhydritization: a new mechanism of gypsum to anhydrite conversion (Palaeogene–Neogene, Ebro Basin, North-east Spain) *Sedimentology* 59(4): 1257-1277.
- Ostroff, A. G. (1964) Conversion of gypsum to anhydrite in aqueous salt solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28(9): 1363-1372.
- Panagapko, D. (2007) Gypsum and Anhydrite. *Canadian Minerals Yearbook*, 2006. Ottawa: Natural Resources Canada.
- Pape, H., Clauser, C., Iffland, J., Krug, R. y Wagner, R (2005) Anhydrite cementation and compaction in geothermal reservoirs: Interaction of pore-space structure with flow, transport, P-T conditions, and chemical reactions. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 42(7-8): 1056-1069.
- Paquette, J. y Reeder, R.J. (1995). Relationship between surface structure, growth mechanism and trace element incorporation in calcite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 59, 735-749.
- Parat, F., Dungan, M. A. & Streck, M.J. (2002). Anhydrite, pyrrhotite, and sulfur-rich apatite: tracing the sulfur evolution of an Oligocene andesite (Eagle Mountain, CO, USA). *Lithos* 64, 63–75.

- Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2) a computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. *US Geol. Surv. Water Resour. Inv. Rep.* 99-4259, 312p.
- Partridge, E. P., y White, A. H. (1929) The solubility of calcium sulfate from 0° to 200°. *Amer. Chem. Soc. J.* 51, 360-70.
- Pérez-Garrido, C., Fernández-Díaz, L., Pina, C. M. y Prieto, M. (2007) In situ AFM observations of the interaction between calcite {10 $\bar{1}$ 4} surfaces and Cd-bearing aqueous solutions. *Surface Science* 601(23): 5499-5509.
- Pina, C. M. (2009) Nanoscale dissolution and growth on anhydrite cleavage faces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(23): 7034-7044.
- Pina, C.M.; Becker, U.; Risthaus, P.; Bosbach, D.; and Putnis, A. (1998). Molecular-scale mechanisms of crystal growth in barite. *Nature* 395, 483- 486.
- Pinto, A. J., Jiménez, A. y Prieto, M. (2009) Interaction of phosphate-bearing solutions with gypsum: Epitaxy and induced twinning of brushite (CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) on the gypsum cleavage surface. *American Mineralogist* 94(2-3): 313-322.
- Pinto, A. J., Ruiz-Agudo, E., Putnis, C. V., Putnis, A., Jiménez, A. y Prieto, M. (2010) AFM study of the epitaxial growth of brushite (CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) on gypsum cleavage surfaces. *American Mineralogist* 95(11-12): 1747-1757.
- Posnjak, E. (1938) The system CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. *American Journal of Science*, 5(35A): 247-272.
- Posnjak, E. (1940) Deposition of calcium sulfate from sea water. *American Journal of Science* 238(8): 559-568.
- Power W. H., Faubus, M. y Satterfield, N. (1966) Transient solute concentrations and phase changes of calcium sulfate in aqueous sodium chloride. *J. Chem. Engng. Data* 11, 149-154.
- Prieto, M., Fernández-González, A. y Martín-Díaz, R. (2002) Sorption of chromate ions diffusing through barite-hydrogel composites: Implications for the fate and transport of chromium in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(5): 783-795.
- Prieto, M., P. Cubillas y Fernández-Gonzalez, A. (2003) Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(20): 3859-3869.

- Ramsdell, L. y Partridge, E.P. (1929) The crystal forms of calcium sulphate. *Am. Mineral.* 14, 59-73.
- Ravel, B. y Newville, M., (2005) Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.* 12, 537-541.
- Reeder, R.J. (1996) *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 1513. *Acta* 58 (1994) 2087.
- Reeder, R.J. y Rakovan, J. (1999) Surface structural controls on trace element incorporation during crystal growth. In *Growth. Dissolution and Pattern-formation in Geosystems*. B., Jamtveitand y P., Meakin (eds.) p. 143-162. Kluwer Academic Publishers.
- Rodríguez-Blanco, J. D., Jiménez, A. y Prieto, M. (2007) Oriented overgrowth of pharmacolite ( $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) on gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). *Crystal Growth and Design* 7(12): 2756-2763.
- Rodríguez-Blanco, J. D., Jimenez, A.; Prieto, M.; Torre, L. y García-Granda, S. (2008) Interaction of gypsum with As(V)-bearing aqueous solutions: Surface precipitation of guerinite, sainfeldite, and  $\text{Ca}_2\text{NaH}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a synthetic arsenate. *American Mineralogist* 93(5-6): 928-939.
- Rodríguez-Carvajal, J. (1992). Recent Advances in magnetic structure determination by Neutron Powder Diffraction. *Phys. B* 192: 55.
- Roller, P. S. (1930) Chemical Activity and Particle Size. The Rate of Solution of Anhydrite below 70 microns. *The Journal of Physical Chemistry* 35(4): 1133-1142.
- Rubbo, M., Bruno, M. y Aquilano, D. (2011) The (100) contact twin of gypsum. *Crystal Growth and Design* 11(6): 2351-2357.
- Rubbo, M., Bruno, M., Massaro, F. R. y Aquilano, D. (2012) The five twin laws of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): A theoretical comparison of the interfaces of the penetration twins. *Crystal Growth and Design* 12(6): 3018-3024.
- Saldi, G.D., Jordan, G., Schott, J., Oelkers, E.H. (2009) Magnesite growth rates as function of temperature and saturation state: An HAFM study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73 Suppl., A1149.
- Sánchez-Pastor, N., C. M. Pina, et al. (2006) The effect of  $\text{CO}_3^{2-}$  on the growth of barite {001} and {210} surfaces: An AFM study. *Surface Science* 600(6): 1369-1381.
- Schmidt, K., Garbe-Schönberg, D., Bau, M. y Koschinsky, A. (2010) Rare earth element distribution in >400 °C hot hydrothermal fluids from 5°S, MAR: The role of

anhydrite in controlling highly variable distribution patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 4058–4077.

- Schofield, P.F., Knight, K.S. y Stretton, I.C. (1996) Thermal expansion of gypsum investigated by neutron powder diffraction. *Am. Mineral* 81, 847–851.
- Schultz L.G. (1964) Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. US Geological Survey Bulletin Professional Paper 391-c, 31 pp.
- Shearman, D. J. (1966) Origin of marine evaporites by diagenesis. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 75, 207–215.
- Shearman, D. J. (1985) Syndepositional and late diagenetic alteration of primary gypsum to anhydrite. In: Sixth International Symposium on Salt 1983 (Eds B.C. Schreiber and H. Harner), Vol. 1, pp. 41–50. The Salt Institute, Alexandria, VA.
- Sheikholeslami, R. y Lau, G. T. (2012) Effect of bacteria and salinity on calcium sulfate precipitation. *Desalination* 287(0): 301-309.
- Sheikholeslami, R. y Lau, G.T. (2011) Effect of bacteria and salinity on calcium sulfate precipitation, *Desalination*, 287(0): 301-309.
- Shindo, H. y Nozoye, H. (1992) Structure of cleaved surfaces of anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) studied with atomic force microscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 88(5): 711-714.
- Shindo, H., Kaise, M., Kondoh, H., Nishihara, C. y Nozoye, H. (1992) Crystal faces of anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) and their preferential dissolution in aqueous solutions studied with AFM. *Applied Surface Science* 60–61(0): 491-497.
- Shindo, H. y Nozoye, H. (1993) Atomic force microscopic study of structures of cleaved surfaces of CaSO<sub>4</sub> after wet chemical etching. *Surface Science* 287–288, Part 2(0): 1030-1035.
- Shindo, H., K. Shitagami, et al. (1999) Atomic force microscopic observation of directional layer growth and dissolution on surfaces of sulfate minerals. *Journal of Crystal Growth* 198–199, Part 1(0): 253-257.
- Shindo, H., Seo, A. y Watabe, T. (2001) Structures of the CaSO<sub>4</sub> (001) surface studied with atomic force microscopy in air and in solution. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3(2): 230-234.

- Shindo, H., Seo, A., Itasaka, M., Odaki, T. y Tanaka, K. (1996) Stability of surface atomic structures of ionic crystals studied by atomic force microscopy observation of various faces of CaSO<sub>4</sub> crystal in solutions. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 14(2): 1365-1368.
- Shindo, H., Shitagami, K., Sugai, T. y Kondo, S. I. (2000). Detection mechanism of S-O tilt directions on CaSO<sub>4</sub> (100) by frictional force microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 39 (7 B): 4501-4503.
- Shindo, H., Igarashi, T, Karino, W., Seo, A., Yamanobe-Hada, M. y Haga, M. (2010) Stabilities of crystal faces of anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) compared by AFM observation of facet formation processes in aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth* 312(4): 573-579.
- Singh, M. y Garg, M. (2000) Making of anhydrite cement from waste gypsum. *Cem. Concr. Res.* 30 571– 577.
- Singh, N. B. y Middendorf, B. (2007) Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53, 57.
- Smith, B. R. y Alexander, A. E. (1970) The effect of additives on the process of crystallization II. Further studies on calcium sulphate (I) *Journal of Colloid and Interface Science* 34 (1): 81-90.
- Smith, B. R. y Sweett, F. (1971) Scale control by polyacrylates: Relation to crystallization inhibition. *Desalination* 9(3): 277-283.
- Smith, B. R. y Sweett, F. (1971) The crystallization of calcium sulfate dihydrate. *Journal of Colloid and Interface Science* 37(3): 612-618.
- Solomon, D. H. y Rolfe, P. F. (1966) Polymers that inhibit the deposition of calcium sulphate. *Desalination* 1, 260-266.
- Sposito G. (1986) Distinguishing adsorption from surface precipitation. In *Geochemical Processes of Mineral Surfaces* (eds. J. A. Davis and K. Hayes), pp. 217–228. Symposium Series 323. American Chemical Society.
- Sposito G. (1989) *The Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press, New York, 277p.
- Sposito, G. (1987) Distinguishing Adsorption from Surface Precipitation. In: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, American Chemical Society. 323: 217-228.

- Staudt W. J., Reeder R. J. y Schoonen M. A. A. (1994) Surface structural controls on compositional zoning of  $\text{SO}_4$  and  $\text{SeO}_4$  in synthetic calcite single crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2087–2098.
- Stewart, F. H. (1953) Early gypsum in the Permian evaporites of North-eastern England. *Proc. Engl. Geol. Ass.* 64, 33-39.
- Stewart, F. H. (1963) Marine evaporites. Chap. Y in M. Fleischer, (ed.) Data of Geochemistry. 6th ed. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 440-Y, p. 52.
- Streck, M. J. & Dilles, J. H. (1998). Sulfur evolution of oxidized arc magmas as recorded in apatite from a porphyry copper batholith. *Geology* 26, 523–526.
- Strohmenger, Ch.J., Al-Mansoori, A., Al-Jeelani, O., Al-Shamry, A., Al-Hosani, I., Al-Mehsin, K. y Shebl, H. (2010) The sabkha sequence at Mussafah Channel (Abu Dhabi, United Arab Emirates): Facies stacking patterns, microbial-mediated dolomite and evaporite overprint. *GeoArabia*, 15, 49–90
- Stumm, W. y Morgan, J. J. (1970) Aquatic Chemistry. John Willey and Sons, Inc. New York.
- Teng, H.H., Dove, P.M. y DeYoreo, J.J. (2000) Kinetics of calcite growth: Surface processes and relationships to macroscopic rate laws. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 64, p. 2255-2266.
- Traina, S.J. y Laperche, V. (1999) Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96, 3365–3371.
- Tucker, M. E. Sedimentary Petrology: An introduction to the origin of sedimentary rocks, 3rd ed. Wiley Blackwell: Oxford, U.K., 2001
- Tzouvalas, G., Dermatas, N. y Tsimas, S. (2004) Alternative calcium sulfate-bearing materials as cement retarders: Part I. Anhydrite. *Cement and Concrete Research* 34(11): 2113-2118.
- Uchymiak, M., Lyster, E., Glater, J. y Cohen, Y. (2008). Kinetics of gypsum crystal growth on a reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science* 314(1–2): 163-172.
- Urabe, T., Maruyama, A., Marumo, K., Seama, N., y Ishibashi, J. (2005) The Archaean Park Project: Interactions between microbiological and geological processes in deep-sea hydrothermal vent and sub-vent environments (in Japanese with English abstract), *Oceanogr. Jpn.*, 14, 129–137.

- Van der Leeden, M.C. y Van Rosmalen, G.M. (1987) Aspects of additives in precipitation processes: Performance of polycarboxylates in gypsum growth prevention *Desalination* 66 35.
- Van Der Merwe, J. H. (1978) The role of lattice misfit in epitaxy. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 7(3): 209-231.
- Van Driessche, A. E. S., García-Ruiz, J. M., Delgado-López, J.M. y Sasaki, G. (2010) In Situ Observation of Step Dynamics on Gypsum Crystals. *Crystal Growth & Design* 10(9): 3909-3916.
- Van't Hoff JH, Armstrong EF, Hinrichsen W, Weigert F and Just G (1903) Gypsum and anhydrite. *Z Physik. Chem.* 45, 257-306.
- Veintemillas-Verdaguer, S. (1996) Chemical aspects of the effect of impurities in crystal growth. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 32(1–3): 75-109.
- Vetter, O. (1972) An evaluation of scale inhibitors. *J. Pet. Tech.* (1972) 997-1006.
- Cheng, V. K. W (1993) Kinetic asymmetry between crystal growth and dissolution: step movement at low temperatures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 89 (19): 3579-3584.
- Walton, A.G. (1969) Nucleation in liquids and solutions. In Nucleation. Zettlemoyer, A.C. (Ed.). Dekker, New York, p. 273.
- Warren, J.K. (2006) *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer, Berlin, 1035 pp.
- Warren, John K. 2006. *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer, 1035p.
- Wasylenki, L.E., P.M. Dove, D.S. Wilson, and J.J. DeYoreo (2005) Nanoscale effects of Sr on calcite growth: An insitu AFM study in the absence of vital effects. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69, 3017-3027.
- Weijnen, M. P. C. y van Rosmalen, G. M. (1985) The influence of various polyelectrolytes on the precipitation of gypsum. *Desalination* 54(0): 239-261.
- Williams, F. V. y Ruehrwein, R.A. (1957) Effect of polyelectrolytes on the precipitation of calcium carbonate. *Journal of the American Chemical Society* 79(18): 4898-4900.

- Wirsching, F., & Gipswerke, G. K. W. (1985). Calcium Sulfate. In W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfe/erkorn, J. F. Rounsaville (Eds.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (5 edn, vol. 4, p. 556–558). Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
- Witkamp, G.J., Van der Eerden, J.P. y Van Rosmalen, G.M. (1990) Growth of gypsum. *Journal of Crystal Growth* 102, 281–289.
- Wood, W.W., Sandford, W.E. y Al-Habashi, A.R. (2002) Source of solutes to the coastal sabkha of Abu Dhabi. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 114, 259–268.
- Zen, E. A. (1962) Phase equilibrium studies of the system  $\text{CaSO}_4\text{--NaCl--H}_2\text{O}$  at low temperatures and 1 atmosphere pressure. *Geol. Soc. America Special Paper*, 68, 306.
- Zen, E. A. (1965) Solubility Measurements in the System  $\text{CaSO}_4\text{--NaCl--H}_2\text{O}$  at 35°, 50°, and 70°C and one atmosphere Pressure. *Journal of Petrology* 6(1): 124-164.





# Capítulo 9

*Apéndice: Publicaciones*

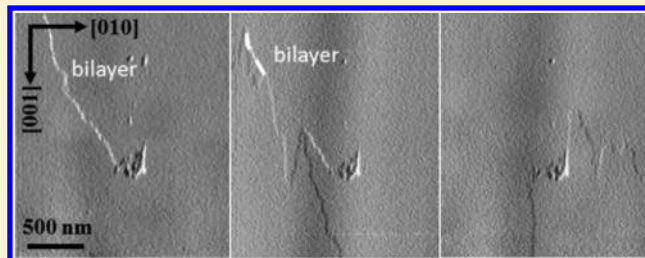


## Nanoscopic Characteristics of Anhydrite (100) Growth

Juan Morales,<sup>†</sup> José Manuel Astilleros,<sup>†,‡</sup> and Lurdes Fernández-Díaz<sup>\*,†,‡</sup><sup>†</sup>Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain<sup>‡</sup>Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), C/José Antonio Novais 2, 28040 Madrid, Spain

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** The growth of anhydrite (100) surface in contact with supersaturated aqueous solutions ( $\beta_{\text{anh}} = 1-3.6$ ) under low hydrothermal conditions ( $T = 60-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) has been studied by use of a hydrothermal atomic force microscope (HAFM). Our observations show that growth on this surface occurs by lateral spreading of monomolecular layers (3.5 Å in height) and is highly anisotropic, with [001] and [00 $\bar{1}$ ] alternating as fast and slow directions in successive monolayers. This anisotropic growth is evidence of strong structural control, which becomes less intense as temperature and/or supersaturation increases. The growth anisotropy affects the development of spirals, determining the combination of fast-moving and slow-moving steps to form bilayer steps around the emergence point of screw dislocations and leading to nonconstant spread rates. As a result, the overall efficiency of spiral growth mechanism is highly dependent on the interaction between slow-moving bilayers and fast-moving monolayers originating from different dislocations. Formation of two-dimensional nuclei occurs only at  $T \geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $\beta_{\text{anh}} \geq 2$ , two-dimensional nucleation density always being very low ( $\leq 1$  nucleus/ $\mu\text{m}^2$ ) under the conditions explored. These facts, together with the slow kinetics of anhydrite growth in comparison to the much faster kinetics of gypsum growth, might explain the frequent metastable formation of gypsum crystals under temperatures corresponding to the stability field of anhydrite.



## ■ INTRODUCTION

Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hemihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), and anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) are the only calcium sulfate phases that can be found in natural environments. Gypsum is the most abundant sulfate mineral and a major component of evaporites. Hemihydrate is less common and its formation is limited to very specific natural environments.<sup>1</sup> Anhydrite, though less abundant than gypsum, is also a major component of evaporites in both sediments and some hydrothermal systems. The origin of sedimentary anhydrite is diverse, and evidence supporting a primary origin and a secondary origin after gypsum has been reported. The transformations between  $\text{CaSO}_4$  minerals occurring in the so-called “gypsum–anhydrite cycle” play a key role in the genesis and evolution of evaporites.<sup>2</sup> Recently, an anhydrite dissolution–gypsum crystallization process has been considered to be in the origin of the formation of giant gypsum crystals, for example in the Naica (Chihuahua, Mexico) setting.<sup>3,4</sup> Moreover, anhydrite is a widespread mineral in modern submarine hydrothermal fields, where it precipitates from mixing of hydrothermal fluids and seawater.<sup>5</sup> It is well documented that cycles of anhydrite dissolution/precipitation affect the permeability of hydrothermal structures, thereby influencing the circulation of fluids<sup>6,7</sup> and the distribution of trace elements (Sr, Y, REE) within hydrothermal deposits.<sup>8</sup> Therefore, anhydrite formation is significant to the geochemical cycling of sulfur, calcium, and a number of trace elements. In addition,  $\text{CaSO}_4$  has important industrial applications, especially in the building and construction

industries and in the manufacturing of glasses, fertilizers, pharmaceutical products, etc.<sup>9</sup> On the other hand,  $\text{CaSO}_4$  minerals often appear as components of undesirable scale in industrial processes like water and wastewater treatment, gas/oil production, etc.<sup>10,11</sup> The deposition of  $\text{CaSO}_4$  scale reduces heat transfer coefficient and, consequently, the thermal efficiency of technological processes.  $\text{CaSO}_4$  scale mainly consists of gypsum, but both hemihydrate and anhydrite also often occur.<sup>12</sup> Anhydrite scale most commonly forms on hot metal surfaces, with gypsum forming on top of the anhydrite.<sup>13</sup> Different researchers that have studied the crystallization of  $\text{CaSO}_4$  phases, at conditions similar to those occurring in a range of technological processes, found it striking that anhydrite failed to form from solutions markedly supersaturated with respect to this phase at any temperature.<sup>11,13</sup>

While the characteristics of gypsum dissolution and growth are fairly well-known at both macro and molecular scale,<sup>4,14–18</sup> much less attention has been paid to the formation of either hemihydrate or anhydrite. Although the gypsum–anhydrite equilibrium temperature in water is controversial (values ranging from  $42 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $58 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>19,20</sup> have been reported), there is general agreement that anhydrite is metastable under room-temperature conditions. In spite of this, all previous attempts to

Received: September 26, 2011

Revised: November 2, 2011

Published: November 08, 2011

study the molecular mechanisms of anhydrite dissolution and growth have been conducted at 25 °C and 1 atm.<sup>21–29</sup>

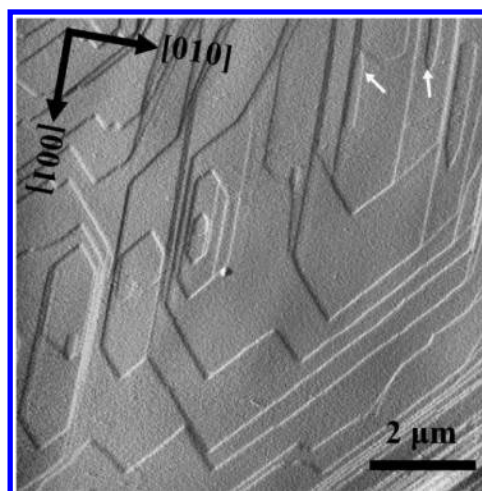
Anhydrite crystallizes in the orthorhombic system, space group *Amma*, with lattice parameters  $a_0 = 6.993 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 6.995 \text{ \AA}$ , and  $c_0 = 6.245 \text{ \AA}$ . Its structure can be regarded as chains of alternating edge-sharing  $\text{SO}_4$  tetrahedra and  $\text{CaO}_8$  dodecahedra that extend along [001]. These chains are linked along [100] by edge-sharing of the  $\text{CaO}_8$  dodecahedra and corner-sharing  $\text{SO}_4$  tetrahedra and along [010] by corner-sharing between  $\text{SO}_4$  tetrahedra and  $\text{CaO}_8$  dodecahedra.<sup>30,31</sup> This structure allows perfect to good cleavage parallel to (010), (100), and (001). Atomistic simulations confirmed these surfaces as the most stable ones and showed that on relaxation they are bulk-terminated.<sup>32</sup> These surfaces can be classified as F-faces, according to the Hartman–Perdock model.<sup>27,33–35</sup>

In this work, we apply hydrothermal atomic force microscopy (HAFM) to study the growth of anhydrite (100) surfaces in contact with aqueous solutions at different saturation states at temperatures of 60–120 °C and pressure of 1 bar. We focus on (100) surface because, together with (010) surfaces, these are the most important ones for the morphology of natural anhydrite crystals. Our aim is to study the molecular mechanisms that control the growth of this surface under conditions within the stability field of anhydrite. Understanding the nanoscale characteristics of growth of anhydrite surface will allow us to draw general conclusions regarding crystallization in the  $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$  system.

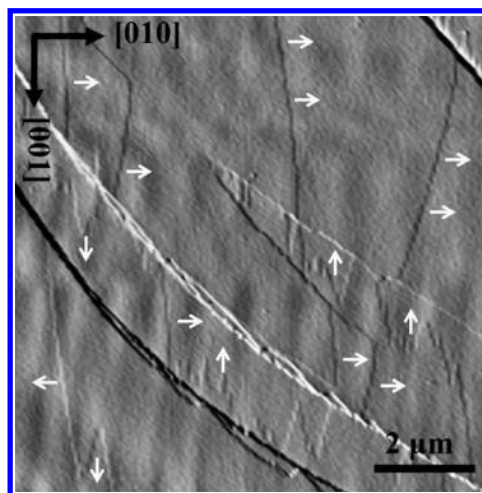
## EXPERIMENTAL METHODS

Experiments on anhydrite (100) surface were conducted at the Department of Geo- and Environmental Sciences of the Ludwig-Maximilians University of Munich (Germany), on a self-constructed hydrothermal atomic force microscope (HAFM).<sup>35,36</sup> This device allows in situ investigations of processes that occur at the solid–liquid interface at temperatures up to 170 °C and pressures up to 50 bar. The atomic force microscope was operated in contact mode, using constant force mode and uncoated Si cantilevers with integrated tips (spring constant = 0.2 N/m). All experiments were performed on natural slightly blue anhydrite crystals from Naica, Chihuahua (Mexico). X-ray fluorescence spectroscopic analysis of these crystals revealed that they contained less than 0.4 wt % impurities, with Sr as the main impurity. Prior to the experiments, the crystals were first oriented with respect to their main crystallographic directions, which were located by observing the interference figures of different sections by means of a polarized optical microscope. Then the crystals were cleaved with a knife edge parallel to (100). The samples were placed within the HAFM fluid cell and mechanically affixed by a passivated titanium wire. The fluid cell (volume = 500  $\mu\text{L}$ ) was then filled with solution, sealed, pressurized to  $\sim 1$  bar above ambient with  $\text{N}_2$  to prevent the formation of bubbles, and heated.  $\text{N}_2$  had no contact with the solution in the fluid reservoirs and the HAFM cell. A continuous gravitationally controlled flow of solution at a constant rate (3–6  $\mu\text{L/s}$ ) was ensured by a mass flow controller. The experiments were run at temperatures from 60 to 120 °C. The orientation of the surface was confirmed on the basis of its dissolution features.

The solutions were prepared by adding  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and NaCl reagent-grade compounds to high-purity deionized water (resistivity = 18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Specific solution compositions used are listed in the Supporting Information, Table S1. In all cases the  $a(\text{Ca}^{2+})/a(\text{SO}_4^{2-})$  ratio was  $\sim 1.4$ . An approximately constant ionic strength was assured by adjusting a 15 mM NaCl concentration. Aqueous solution supersaturation was defined by  $\beta_{\text{anh}} = a(\text{Ca}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-})/K_{\text{anh}}$ .  $\beta_{\text{anh}} > 1$  values are supersaturated, and  $\beta_{\text{anh}} < 1$  values are undersaturated. Calcium and



**Figure 1.** Anhydrite (100) surface dissolving in water at 120 °C. Steps at pits are oriented parallel to [001] and  $\langle 011 \rangle$  directions. Most steps consist of several monolayers. White arrows indicate monolayer step (3.5 Å in height). The scan direction was down.



**Figure 2.** AFM deflection images showing the orientation characteristics of growth steps and dendritelike growth fronts spreading on a (100) anhydrite surface. Growth occurs by lateral spreading of half unit cell (3.5 Å) monolayers. The scan direction was up.

sulfate concentrations were calculated by use of the numerical code PHREEQC (database phreeqc).<sup>37</sup>

Computer models of anhydrite structure were constructed by use of CrystalMaker software.<sup>38</sup>

## RESULTS

**Cleavage Step Growth.** Freshly cleaved anhydrite (100) surfaces typically consisted of atomically flat terraces bounded by cleavage steps parallel to [010], [001], and, less frequently,  $\langle 011 \rangle$  directions. In contact with pure water, shallow pencil-shaped and deep pseudo-hexagon-shaped etch pits nucleated on this surface (Figure 1). Both types of etch pits rapidly became elongated along [001]. Shallow etch pits were 3.5 Å in depth, which is consistent with a half unit cell in the anhydrite lattice. The orientation of the etch pits enabled defining the main crystallographic directions on anhydrite (100) surface.<sup>24</sup>

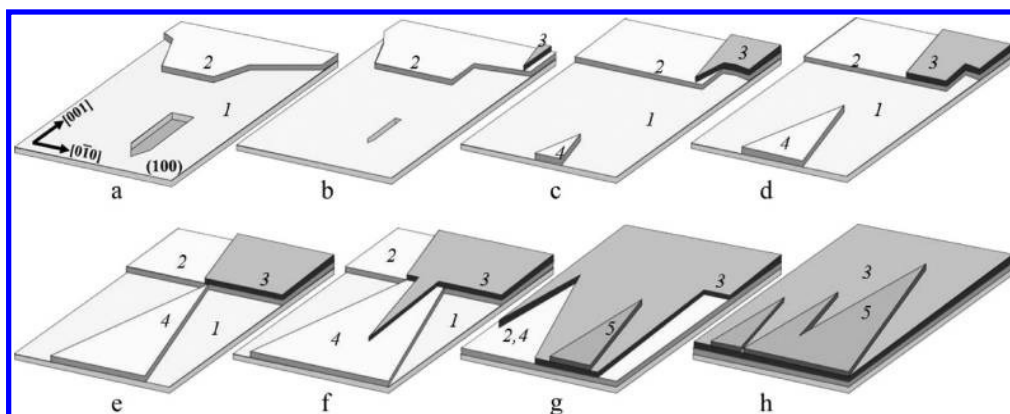


Figure 3. Schematic illustrating the alternation of fast and slow dendritelike growth fronts moving along  $\langle 001 \rangle$  direction on anhydrite (100) surface.

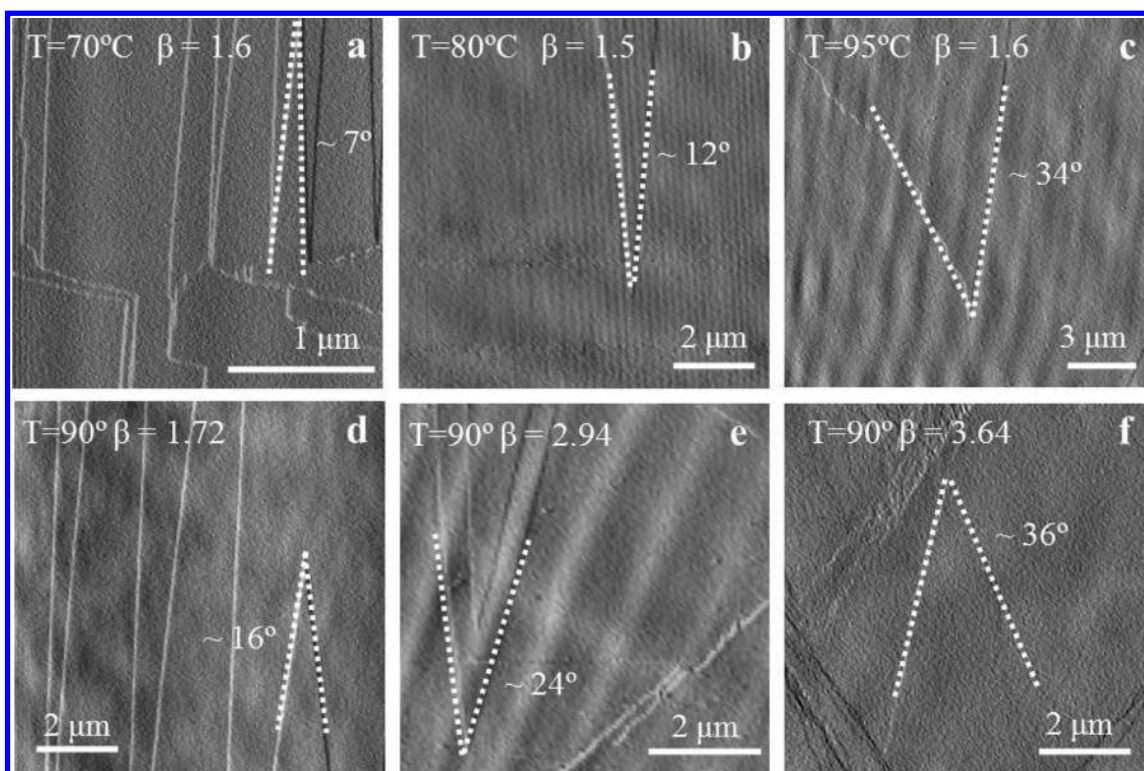
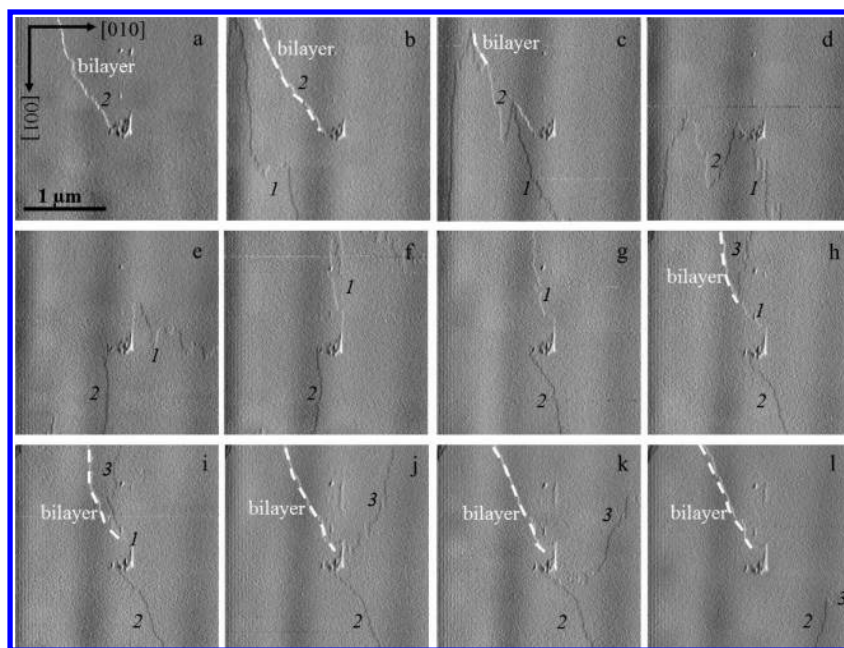


Figure 4. AFM deflection images showing examples of different dendritelike fronts moving along  $\langle 001 \rangle$ . Different shapes (step orientations) can be distinguished as a function of temperature and supersaturation. The scan direction was down in panels a, d, and f and up in panels b, c, and e.

In contact with supersaturated solutions, growth was observed to occur on (100) surface by lateral spreading of monomolecular layers (3.5 Å in height) that originated at the cleavage steps. The advancement of these monomolecular layers was highly anisotropic. Figure 2 illustrates the spreading behavior of the differently oriented steps. Steps parallel to  $[001]$  directions remained straight during their lateral spreading and moved at moderate rates ( $5 \pm 1.3$  nm/s at  $T = 80$  °C and  $\beta_{\text{anh}} = 1.83$ ;  $40 \pm 6$  nm/s at  $T = 110$  °C and  $\beta_{\text{anh}} = 2.81$ ). Steps parallel to  $[010]$  were highly unstable and behaved differently in the alternating monolayers. While in one monolayer  $[010]$  steps moving along  $[001]$  advanced at high speed, becoming strongly jagged and disappearing into dendritelike fronts soon after growth started,  $[010]$  steps moving along  $[00\bar{1}]$  remained straight and showed negligible

advancement. The situation was reversed in the subsequent monolayer, where  $[010]$  steps advanced rapidly along  $[00\bar{1}]$  and remained virtually static along  $[001]$ . The fast-moving dendritelike fronts advanced at rates of  $20 \pm 3.2$  nm/s at  $T = 80$  °C and  $\beta_{\text{anh}} = 1.83$ . Under higher  $T$  and  $\beta_{\text{anh}}$ , the very fast advancement of these steps made it impossible to measure their spreading rates. Finally, straight steps initially parallel to  $[011]$  rapidly became curved, changing their orientation as soon as growth started. This change in orientation was less evident when growth occurred at higher temperatures and supersaturations.

Figure 3 schematizes the anisotropic behavior of growth along  $\langle 001 \rangle$  directions. In Figure 3b, a fast-moving dendritelike front (denoted as 3) advances along the  $[00\bar{1}]$  direction to reach the slow-moving  $[010]$  step (denoted as 2) of the monolayer

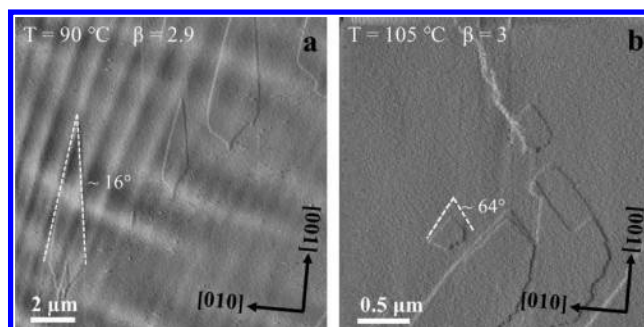


**Figure 5.** Sequence of AFM deflection images of a spiral on a (100) anhydrite face taken at  $\beta_{\text{anh}} = 2.12$  and  $T = 90$  °C. The sequence illustrates the change in advancement rate as the orientation of the steps changes. Bilayer steps form where a fast-moving step catches up with a slow-moving step (b, c, h–l). Spiral growth is reactivated as a result of interaction with fast-moving steps originating at cleavage steps or other screw dislocations (c, d, k, l). White broken lines indicate the location of bilayer steps.

underneath in Figure 3c,d. At this point a bilayer [010] step forms (Figure 3d–f). This bilayer step remains virtually static until a fast-moving monolayer front (denoted as 4) advancing in the [001] direction reaches it and coalesces with 2 (Figure 3e), providing a surface on which monolayer 3 can spread. At this point, monolayer 3 resumes its growth, fast-moving along [00 $\bar{1}$ ] on monolayer 4 (Figure 3f). Finally, a subsequent monolayer (denoted as 5) spread on monolayer 3, moving fast in the opposite [001] direction and defining a dendritelike growth front.

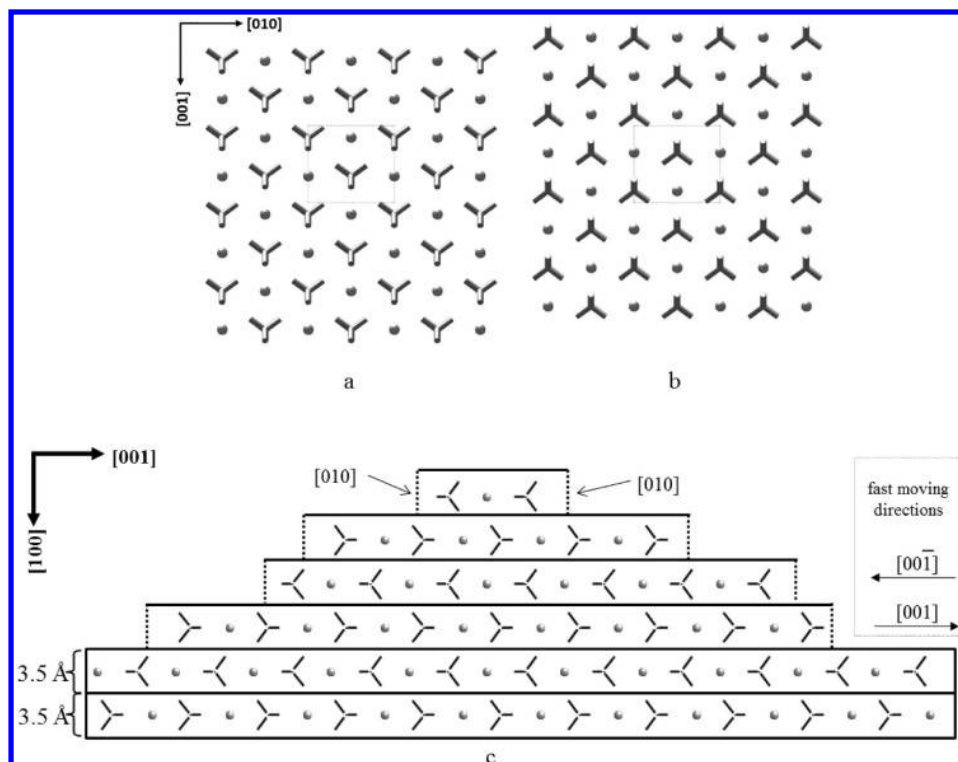
Growth fronts moving fast along [001] and [00 $\bar{1}$ ] in successive monolayers consisted of dendritelike tips. The dendrites were bounded by steps that defined an acute angle. The orientation of the bounding steps and therefore the sharpness of the dendrite tips varied as a function of both temperature and supersaturation. When growth occurred at low temperatures and/or low supersaturation conditions, the dendrites showed sharp tips and were bounded by rough steps defining angles  $<10^\circ$ . Increasing temperatures and/or supersaturations caused the step angles to evolve toward less acute. Whereas at a supersaturation  $\beta_{\text{anh}} \sim 1.6$  the measured angle was  $8^\circ \pm 2^\circ$  at 70 °C, it increased to  $40^\circ \pm 8^\circ$  at 95 °C. Similarly, at 90 °C we measured angles of  $15^\circ \pm 5^\circ$  when the supersaturation was  $\beta_{\text{anh}} = 1.7$  and of  $40^\circ \pm 6^\circ$  when the supersaturation was  $\beta_{\text{anh}} = 3.6$ . Figure 4 depicts several examples of differently sharp dendrites at different temperatures and supersaturations.

**Screw Dislocation Growth.** Screw dislocation growth was observed in a number of experiments. Figure 5 shows a typical sequence of spiral growth. It is noteworthy that the high anisotropy of growth observed in the advancement of growth fronts parallel to  $\langle 001 \rangle$  is clearly reflected by the movement of the steps around the screw dislocation. In Figure 5a, a curved step (denoted 2) with origin in the emergence point of the screw dislocation can be observed. This step consists of two monolayers. The white broken lines in Figure 5b mark the location of



**Figure 6.** HAFM images showing the effect of temperature and supersaturation on the shape of two-dimensional islands growing on anhydrite (100) surface. The scan direction was down in both images.

bilayer steps along the growth sequence. Step 2 remains virtually immobile (Figure 5b) because the fast-moving direction of its upper monolayer coincides with the slow-moving direction of its lower monolayer. When a half unit cell high growth front (denoted 1), which moves rapidly upward the image, merges with the lower monolayer of step 2 (Figure 5c), its upper monolayer can resume its growth and rapidly advances downward the image as a dendritic front (Figure 5c,d). Growth front 1 continues to advance toward the right and subsequently upward in the image (Figure 5d–f). Images in Figure 5f,g depict how, as growth fronts 1 and 2 turn around the emergence point of the dislocation to advance along their respective slow-moving directions, both become stabilized as steps approximately parallel to  $\langle 001 \rangle$  and advance at moderate speed along [0 $\bar{1}$ 0] and [010], respectively (Figure 5f,g). As time progresses, a new fast-moving growth front (denoted 3) rapidly advances downward (Figure 5h) to contact growth front 2 in the down-right part of the image in Figure 5k,l. The part of this front that reaches step 1 cannot progress advancing because its



**Figure 7.** (a) Structure of one anhydrite half unit cell growth monolayer projected along  $[100]$  direction. (b) Equivalent projection of the previous and next half unit cell growth monolayers. Both projections are related by a  $180^\circ$  rotation, corresponding to the existence of a  $2_1$  axis along  $[100]$  in anhydrite structure. (c) Projection along  $[010]$  showing the opposite orientation of sulfate groups in successive monolayers. The different geometry of parallel  $[010]$  steps that advance along  $[001]$  and  $[00\bar{1}]$  within the same monolayer is evidenced.

fast-moving direction coincides with the slow-moving direction of the monolayer underneath. At this point, a new bilayer step forms. This bilayer step (see broken line in Figure 5h–l) reproduces a topography similar to that of growth front 2 in Figure 5a,b.

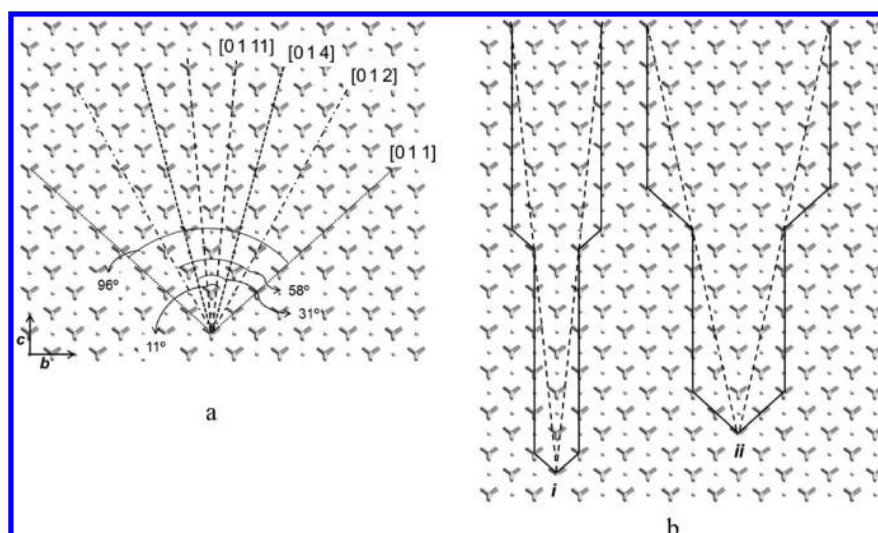
**Two-Dimensional Nucleus Formation.** On a few occasions, the formation of two-dimensional nuclei was observed. In all these cases, the supersaturation with respect to anhydrite ( $\beta_{\text{anh}}$ ) was  $\geq 2$  and the temperature was  $\geq 80^\circ\text{C}$ . The nucleation density always was very low, with a maximum of 1 nucleus/ $\mu\text{m}^2$ . Although in most cases two-dimensional nuclei formed on clean areas of the surface, some appeared related to defects or impurities. A clear relationship between nucleation density, supersaturation, and temperature could not be established. Examples of two-dimensional islands growing on a (100) anhydrite surface in contact with a supersaturated solution ( $\beta_{\text{anh}} \sim 3$ ) at  $T = 90$  and  $105^\circ\text{C}$  are depicted in Figure 6.

Two-dimensional nuclei, as described above for growth steps, always were a half unit cell in height ( $3.5 \text{ \AA}$ ) and showed strongly anisotropic growth. Two-dimensional islands mainly grew along  $\langle 001 \rangle$ , while their development along the perpendicular direction  $[010]$  was much more limited. Furthermore, growth parallel to  $\langle 001 \rangle$  also was highly anisotropic, with one end advancing rapidly and the opposite virtually immobile. The rates of advancement of the fast- and slow-moving ends of two-dimensional islands could be measured in several cases. The ratio between the two values measured on islands growing at  $T = 80^\circ\text{C}$  from a solution with supersaturation  $\beta_{\text{anh}} = 2.13$  was  $\sim 38$ . This ratio decreased to  $\sim 29$  in two-dimensional islands growing at  $T = 95^\circ\text{C}$  from a solution with supersaturation  $\beta_{\text{anh}} = 2.53$ . The marked anisotropic growth determined that two-dimensional islands developed

an elongated pseudotriangular morphology, with a sharp pencil-like fast-moving tip and a slow-moving base with a slightly curved growth front. The angle measured in the sharp pencil-like tip varied with temperature and supersaturation. This change showed similar characteristics to that undergone by the angle between steps in the dendritelike growth fronts advancing along  $\langle 001 \rangle$  directions. Thus, the angle measured between the steps bouncing the fast-moving tip in two-dimensional islands became progressively less acute as supersaturation and/or temperature were increased (compare two-dimensional islands in Figure 6 panels a and b). Due to the low two-dimensional nucleation density, island coalescence was not observed in any of our experiments.

## DISCUSSION

**Monolayer Spread Characteristics.** In the range of temperatures and supersaturations considered in this study, anhydrite growth occurs by a layer-by-layer mechanism, controlled by step advancement along  $[010]$  and  $\langle 001 \rangle$ . The general characteristics of monolayers spread are similar to those reported by Shindo et al.<sup>24–27</sup> for the anhydrite (100) dissolution in contact with undersaturated solutions of different composition and by Pina<sup>29</sup> for the growth of this surface from supersaturated solutions, in both cases at  $25^\circ\text{C}$ , which evidence that the strong structural control of both anhydrite (100) dissolution and growth at room temperature extends into higher temperature conditions. This structural control determines a highly anisotropic growth, characterized by very different monolayer spread speeds along  $[010]$  and along  $\langle 001 \rangle$ . While straight  $[001]$  steps advance along  $[010]$



**Figure 8.** (a) Sketch showing low index directions on the (100) surface of anhydrite. As is apparent from Figures 4 and 6, the angle between steps vicinal to [001] and [011] increases with temperature and supersaturation. Their orientation changes from roughly [0 1 11] (angle  $\sim 10^\circ$ ) to [012] (angle  $\sim 60^\circ$ ). (b) Structure of straight steps in the sharp tips in two-dimensional islands and fast moving growth fronts. Example I corresponds to lower temperature and supersaturation conditions than example ii.

at slow speeds, growth fronts move very rapidly along  $\langle 001 \rangle$ , with [001] and [00 $\bar{1}$ ] alternating as fast-moving directions in successive monolayers. The ratio between measured fast spread speed along  $\langle 001 \rangle$  and along [010] ( $S_{\langle 001 \rangle}/S_{[010]}$ ) is  $>5$  when growth occurs under low temperature and supersaturation. The large difference in spread speeds can be related to the stability of calcium sulfate chains in anhydrite structure. Calcium sulfate chains parallel to [001] are strongly bonded and straight, and consequently contain a low density of kink sites.<sup>21–27</sup> These characteristics explain the stability of [001] steps and their slow movement along  $\langle 010 \rangle$ . Moreover, the advancement of these steps occurs at the same speed along [010] and [0 $\bar{1}$ 0], in agreement with the mirror plane parallel to (001) that runs parallel to these calcium sulfate chains. On the other hand, the development of fast-moving growth fronts along  $\langle 010 \rangle$  is consistent with the fact that calcium sulfate chains parallel to [010] in anhydrite structure are very rough.

The strong growth anisotropy affecting anhydrite (100) surface is also reflected by the movement of monolayers along [001] and [00 $\bar{1}$ ]. As explained above, these directions alternate as fast- and slow-moving directions in successive monolayers. Shindo et al.<sup>21–25</sup> pointed out that the calcium sulfate chains which extend along  $\langle 001 \rangle$  are strongly polar (Figure 7a,b), with this polarity alternating in successive monolayers. As can be observed in Figure 7c, S=O bonds of all the sulfate groups alternately tilt to [001] and [00 $\bar{1}$ ] in successive half unit cell high monolayers. The direct consequence of this feature is that, in anhydrite structure, half unit cell monolayers contain two different types of  $\langle 010 \rangle$  steps. In a given monolayer the geometry of the steps that advance along [001] is nonequivalent to the geometry of the steps that advance along [00 $\bar{1}$ ] but equivalent to the steps that advance along [00 $\bar{1}$ ] in the monolayers immediately above and underneath. The nonequivalence of parallel [010] steps in a given monolayer is due to the absence of symmetry operators that relate the two types of steps within that monolayer. However, the existence of a  $2_1$  axis along [100] relates [010] steps advancing in one direction (either [001] or [00 $\bar{1}$ ]) in one monolayer to [010] steps advancing to the opposite direction

in the next monolayers. Nonequivalence of parallel steps has been referred to as a main factor determining highly anisotropic growth in a number of crystalline phases. The most widely studied example is calcite (and other calcite-type carbonates), in whose structure the existence of two types of nonequivalent parallel  $\langle 441 \rangle$  steps, one type containing open kink sites and the other containing constrained, less accessible kink sites, determines significant differences in spreading rates. These differences have been widely discussed for the cases of calcite<sup>39–43</sup> and magnesite.<sup>44,45</sup>

Observed differences in the monolayer spread speed along [001] and [00 $\bar{1}$ ] on anhydrite (100) can thus be interpreted as resulting from differences in kink site geometry in the two types of parallel  $\langle 010 \rangle$  steps (see Figure 7b), which in turn determine different accessibility of the solution to the kink sites and different unit growth incorporation kinetics.

Fast-moving  $\langle 010 \rangle$  steps are very unstable and rapidly disappear into dendritelike growth fronts. The rough steps that bound dendrites in these growth fronts can be described as vicinal to [001] and [011] steps, that is, they result from the combination of small sectors of straight and more stable steps parallel to [001] and [011]. Changes in the relative contribution of these two types of straight steps to the construction of the rough steps, that is, changes in the step vicinality of the rough steps, lead to changes in the overall step orientation. Both [001] and [011] directions coincide with the orientation of strongly bonded calcium sulfate chains in anhydrite structure<sup>21,22</sup>. The chains that extend along [001] are very straight, as explained above, while the chains that extend along [011] are rougher and contain a higher kink density. In anhydrite (100) surface the steps approach angles close to  $60^\circ$ , which roughly corresponds to that between [012] and [0 $\bar{1}$ 2] directions, at high supersaturations and temperatures, while step angle is  $\sim 10^\circ$ , close to that defined by [01 11] and [0  $\bar{1}$  11] directions, at lower supersaturations and temperatures (Figure 8a). The actual orientation of the jagged steps bounding the dendrites is controlled by their degree of vicinality (Figure 8b). A change in vicinality is followed by a change in the angle defined by these steps. Our observations

show that step vicinality is less important as supersaturation and/or temperature are higher. Jordan et al.<sup>44</sup> observed changed vicinality of steps in magnesite (104) surface dissolving in contact with acidic solutions and interpreted it as resulting from changes in the proportion of different types of kinks in the steps. This interpretation was supported by the results of a two-dimensional kinetic Monte Carlo (KMC) simulation performed for calcite,<sup>46</sup> which demonstrated that anisotropy in detachment rates of different types of kinks causes step vicinality. According to the kink dynamics approach, our observations seem to indicate that the anisotropy in the attachment rates in different types of kinks is maximum at low supersaturations and temperatures, progressively decreasing as supersaturation and temperature increase.

Evolution of the two-dimensional island shape, characterized by reduction of two-dimensional island elongation and increase of the angle between steps bounding the islands, is also consistent with less anisotropic growth as supersaturation and/or temperature increases.

**Spiral Growth Mechanism.** Spiral growth is also clear evidence for the highly anisotropic behavior of anhydrite (100) surface. Screw dislocations supply monolayers that alternately move fast along [001] and [00 $\bar{1}$ ] directions. Most noteworthy is the formation of bilayer steps when a fast-moving monolayer step catches up and combines with a slow-moving monolayer step. Such bilayer steps advance slowly, are rough, and can be described as vicinal to [001] and [011], in a similar way as steps bounding dendrites in fast-moving growth fronts. The formation of bilayer steps around the emergence point of screw dislocations in anhydrite (100) surface has been previously observed during dissolution of this face in contact with undersaturated solutions containing  $\text{NH}_4\text{Cl}_2$ .<sup>25</sup> Formation of bilayer steps is a well referred phenomenon commonly observed during the dissolution and growth of crystal surfaces that contain asymmetric directions and are perpendicular to a  $2_1$  screw axis. This is the case, for example, of (001) surface in barite-type crystals, namely, barite and celestite.<sup>25,47</sup> During both the spread and the retreat of steps in barite or celestite (001) surface, fast-moving steps catch up to slow-moving steps, both of them half unit cell in height, defining a one-unit cell layer that will move at the same speed as the slow-moving step. The formation of bilayer slow-moving steps in screw dislocations in barite (001) surface determines that spirals increasingly become tightly wound around the core with very little lateral growth, which has led to the conclusion that spiral growth mechanism is kinetically irrelevant in the case of barite-type crystals due to structure-induced self-inhibition.<sup>47</sup> Such a self-inhibition of spiral growth would be expected whenever a crystal surface contained highly anisotropic directions and was perpendicular to a  $2_1$  screw axis that determined its growth to occur by half unit cell monolayers, which is the case of anhydrite (100) surface. However, no tightening of spirals around the core of screw dislocations was observed in our experiments. The spread rate of the monolayers originating in screw dislocations strongly changed during their spread, depending on the orientation of the bounding steps. Spread rate is maximum for monolayer steps and becomes minimum when bilayer steps form. The overall efficiency of spiral growth in anhydrite (100) surface is controlled by the arrival of fast-moving half unit cell growth fronts that connected with the lower slow-moving monolayer in the bilayer steps, providing a surface for the upper monolayer to resume its fast movement. In our experiments, growth fronts may have originated either from cleavage steps or from the interference of spirals with other approaching steps, which may

provide a means for spiral growth to remain an active growth mechanism in highly anisotropic surfaces that grow through half unit cell monolayers.

**Implications for Crystallization in the  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System.** The growth mechanism of two-dimensional nucleation does not seem to occur at  $T < 80$  °C and  $\beta_{\text{anh}} < 2$  and has a limited contribution to the growth of anhydrite (100) surface at higher temperatures and supersaturations. Therefore, under these conditions, screw dislocations are a relevant source of new steps, allowing growth on anhydrite (100) surface to proceed. However, the efficiency of the spiral growth mechanism on this surface is highly dependent on the interaction between monolayers originating from different dislocations. If the screw dislocation density on anhydrite (100) is low, the efficiency of spiral growth mechanism will also be low due to the reduced probability of interaction between monolayers originating in different dislocations to occur. General conclusions cannot be drawn from growth characteristics of a single surface, even if this surface is, together with (010), the most important one in the habit of anhydrite natural crystals. However, the reported growth behavior of anhydrite (100) at the nanoscale can help to explain why most attempts to obtain anhydrite crystals in the laboratory in the temperature range 60–100 °C have been unsuccessful.<sup>16</sup> HAFM experiments showed that, in contact with supersaturated solutions, gypsum (010) surface continued to grow at temperatures well above 60 °C, with quickly increasing growth rates as the temperature increased up to 120 °C.<sup>48</sup> Above this temperature, gypsum surface rapidly dissolved. Van Driessche et al.<sup>4</sup> in situ measured spread speeds on gypsum (010) surface higher than 300 nm/s when this phase grows at 75.7 °C from an aqueous solution with  $\beta_{\text{anh}} = 1.4$ . Under similar temperature and supersaturation conditions, measured spread speeds on anhydrite (100) surface are remarkably slower, around 2 nm/s. If we assume that subcritical nuclei of gypsum and anhydrite can coexist in an aqueous solution that is supersaturated with respect to both phases, the much slower kinetics of anhydrite growth together with the peculiar characteristics of spiral growth and the high supersaturation required for the formation of two-dimensional nuclei on anhydrite (100) surface can explain the metastable development of gypsum crystals under temperatures corresponding to the stability field of anhydrite.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

📄 **Supporting Information.** One table, showing solution composition summary (temperature, concentration of stock solution added, calculated activities of reactants, and supersaturation). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Telephone +34-91-394-4876; e-mail [lfidiaz@geo.ucm.es](mailto:lfidiaz@geo.ucm.es).

## ■ ACKNOWLEDGMENT

We thank Guntram Jordan for generously providing access to the hydrothermal atomic force microscope and training J.M. in using it. This work has been funded by Projects CGL2007-65523-C02-01 and CGL2010-20134-C02-01 (MICINN-Spain). J.M. is grateful to the Spanish Ministry of Science and Innovation

for a FPI fellowship. The comments of two reviewers, which helped to improve the paper, are also acknowledged.

## REFERENCES

- (1) Anthony, J. W.; Bideaux, R. A.; Bladh, K. W.; Nichols, M. C. *Handbook of Mineralogy, Vol. V. Borates, Carbonates, Sulfates*; Mineral Data Publishing: Tucson, AZ, 2003.
- (2) Tucker, M. E. *Sedimentary Petrology: An introduction to the origin of sedimentary rocks*, 3rd ed.; Wiley–Blackwell: Oxford, U.K., 2001.
- (3) García-Ruiz, J. M.; Villasuso, R.; Ayora, C.; Canals, A.; Otalora, F. *Geology* **2007**, *35*, 327–330.
- (4) Van Driessche, A. E. S.; García-Ruiz, J. M.; Delgado-López, J. M.; Sasaki, G. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3909–3916.
- (5) Kuhn, T.; Herzig, P. M.; Hannington, M. D.; Garbe-Schönberg, D.; Stoffers, P. *Chem. Geol.* **2003**, *202*, 5–21.
- (6) Kuwahara, Y. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*, 41–51.
- (7) Kawada, Y.; Yoshida, S. *J. Geophys. Res.* **2010**, *115*, B11106.
- (8) Schmidt, K.; Garbe-Schönberg, D.; Bau, M.; Koschinsky, A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, *74*, 4058–4077.
- (9) Kennedy, B. A. *Surface Mining*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.: Baltimore, MD, 1991.
- (10) Amjad, Z. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *123*, 523–536.
- (11) Fan, C.; Kan, A. T.; Fu, G.; Tomson, M. B.; Shen, D. *SPE J.* **2010**, *15* (4), 977–988.
- (12) Gill, J. S.; Nancollas, G. H. *J. Cryst. Growth* **1980**, *48*, 34–40.
- (13) Nancollas, G. H.; Reddy, M. M.; Tsai, F. *J. Cryst. Growth* **1973**, *20*, 125–134.
- (14) Bosbach, D.; Rammensee, W. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 843–849.
- (15) Bosbach, D.; Jordan, G.; Rammensee, W. *Eur. J. Mineral* **1995**, *7*, 267–276.
- (16) Freyer, D.; Voigt, W. *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 693–719.
- (17) Jordan, G.; Astilleros, J. M. *Am. Mineral.* **2006**, *91*, 619–627.
- (18) Fan, C.; Teng, H. H. *Chem. Geol.* **2007**, *245*, 242–253.
- (19) Posnjak, E. *Am. J. Sci.* **1938**, *235-A*, 247–272.
- (20) Hardie, L. A. *Am. Mineral.* **1967**, *52*, 171–200.
- (21) Shindo, H.; Nozoye, H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 711–714.
- (22) Shindo, H.; Kaise, M.; Kondoh, H.; Nishihara, C.; Nozoye, H. *Appl. Surf. Sci.* **1992**, *60/6*, 491–497.
- (23) Shindo, H.; Seo, A.; Itasaka, M.; Odaki, T.; Tanaka, K. *J. Vac. Sci. Technol.* **1996**, *B14* (2), 1365–1368.
- (24) Shindo, H.; Shitagami, K.; Kondo, S.; Seo, A. *J. Cryst. Growth* **1999**, *198/199*, 253–257.
- (25) Shindo, H.; Shitagami, K.; Sugai, T.; Kondo, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1597–1600.
- (26) Shindo, H.; Seo, A.; Watabe, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *2*, 230–234.
- (27) Shindo, H.; Igarashi, T.; Karino, W.; Seo, A.; Yamanobe-Hada, M.; Haga, M. *J. Cryst. Growth* **2010**, *312*, 573–579.
- (28) Pina, C. M.; Fernández-Díaz, L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 793–793.
- (29) Pina, C. M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 7034–7044.
- (30) Hawthorne, F. C.; Ferguson, R. B. *Can. Mineral* **1975**, *13*, 289–292.
- (31) Hawthorne, F. C.; Krivovichev, S. V.; Burns, P. C. *Rev. Mineral. Geochem.* **2000**, *40*, 1–112.
- (32) Redfern, S. E.; Parker, S. C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 1947–1952.
- (33) Hartman, P.; Perdok, W. G. *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 49–52.
- (34) Hartman, P.; Perdok, W. G. *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 521–524.
- (35) Higgins, S. R.; Jordan, G.; Eggleston, C. M. *Langmuir* **1998**, *14*, 4967–4971.
- (36) Higgins, S. R.; Eggleston, C. M.; Knauss, K. G.; Boro, C. O. *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 2994–2998.
- (37) Parkhurst, D. L.; Appelo, C. A. J. In *User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report, Washington, DC, 2003.
- (38) CrystalMaker Software, P. O. Box 183, Bicester, Oxfordshire OX6 7BS, U.K. <http://www.crystalmaker.com>.
- (39) Staudt, W. J.; Reeder, R. J.; Schoonen, M. A. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 2087–2098.
- (40) Paquette, J.; Reeder, R. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 735–749.
- (41) Reeder, R. J.; Rakovan, J.; Jamtveit, B.; Meakin, P., Eds. *Growth, Dissolution and Pattern Formation in Geosystems*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1999.
- (42) Leeuw, N. H.; Parker, S. C. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 13792–13799.
- (43) Teng, H.; Dove, P. M.; De Yoreo, J. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *64*, 2255–2266.
- (44) Jordan, G.; Higgins, S. R.; Eggleston, C. M.; Knauss, K. G.; Schmahl, W. W. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65*, 4257–4266.
- (45) Jordan, G.; Pokrovsky, O. S.; Guichet, X.; Schmahl, W. W. *Chem. Geol.* **2007**, *242*, 484–496.
- (46) McCoy, J. M.; LaFemina, J. P. *Surf. Sci.* **1997**, *373*, 288–299.
- (47) Pina, C. M.; Becker, U.; Risthaus, P.; Bosbach, D.; Putnis, A. *Nature* **1998**, *395*, 483–486.
- (48) Jordan, G.; Astilleros, J. M. *Am. Mineral.* **2006**, *91*, 619–627.

LETTER

**A nanoscopic approach to the kinetics of anhydrite (100) surface growth in the range of temperatures between 60 and 120 °C**

**JUAN MORALES,<sup>1,2</sup> JOSÉ MANUEL ASTILLEROS,<sup>1,2</sup> AND LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ<sup>1,2,\*</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid, C/José Antonio Novais 2, 28040 Madrid, Spain

<sup>2</sup>Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), C/José Antonio Novais 2, 28040 Madrid, Spain

ABSTRACT

In situ observations of the growth of the anhydrite (100) surface in contact with supersaturated aqueous solutions under conditions within the stability field of this mineral (60–120 °C) were conducted using a hydrothermal atomic force microscope (HAFM). Advancement rates were measured for [001] steps, the most stable ones on the anhydrite (100) surface. Isothermal data fit well to linear correlations between step advancement rate and supersaturation; the activation energy for step advancement is  $73 \pm 5$  kJ/mol. This is not significantly higher than activation energies reported for the growth of gypsum (60–70 kJ/mol) and does not support that slow dehydration rates of aqueous calcium is responsible for the well-known difficulty to precipitate anhydrite crystals from supersaturated aqueous solutions at temperatures well above the anhydrite-gypsum equilibrium temperature. The role of structural factors that could inhibit the growth of anhydrite is discussed.

**Keywords:** Anhydrite, kinetics, activation energy, HAFM

INTRODUCTION

Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) are very important components of evaporites. While gypsum forms through primary precipitation at temperatures close to ambient, anhydrite is stable above 60 °C, and its origin in evaporitic rocks is commonly regarded as secondary after gypsum (Freyer and Voigt 2003). Anhydrite also is an important phase in modern submarine hydrothermal fields, where anhydrite dissolution/precipitation cycles influence the permeability of hydrothermal structures (Kuhn et al. 2003). Both gypsum and anhydrite are common scalants (Amjad 1988), whose precipitation can reduce efficiency and production capacity in various industrial processes, such as waste water treatment, desalination, gas/oil production, neutralization of free sulfuric acid in hydrometallurgical processes, and sulfur dioxide removal from coal-fired power plants flue gas (Azimi and Papangelakis 2011 and references therein). The kinetics of gypsum nucleation and growth are relatively well understood, as numerous researchers have conducted studies exploring a wide range of physicochemical conditions, following both macroscopic (Liu and Nancollas 1970; Nancollas et al. 1973; Gill and Nancollas 1980; Fan et al. 2010; Sheikholeslami and Lau 2011) and microscopic approaches (Bosbach et al. 1995; Jordan and Astilleros 2006; Van Driessche et al. 2010). Despite the importance of anhydrite in nature and industry, little information on the kinetics of anhydrite crystallization is available so far. This is due to the well-known difficulty of directly precipitating anhydrite crystals from supersaturated aqueous solutions in the absence of NaCl and/or organics, even when the experiments are conducted at temperatures well above 60 °C and anhydrite seeds

are added to the solution (J. Morales, unpublished results). This difficulty has been related to a high activation energy associated with dehydration of the calcium ion (Nancollas et al. 1973), which would inhibit both the formation of anhydrite critical nuclei and the growth of anhydrite seeds, thereby favoring the formation of gypsum. Alternatively, the application of atomic force microscopy (AFM) techniques enables direct observations of processes occurring at the mineral/aqueous solution interface (Gratz et al. 1993; Jordan et al. 2001; Astilleros et al. 2006; Fan and Teng 2007). Microscopic growth rates can be derived from the observation of the lateral movement of steps (Teng et al. 2000; Pérez-Garrido et al. 2007). From sets of isothermal microscopic step spread rates at different supersaturations, the activation energy for the growth process can be estimated.

This study is concerned with the kinetics of the anhydrite (100) surface growth from supersaturated solutions in a range of temperatures within the stability field of this phase, using nanoscopic measurements. Molecular scale observations yield highly reproducible results, in marked contrast to studies involving macroscopic measurements of the growth of anhydrite (J. Morales, unpublished results). This study focuses on anhydrite (100) surfaces that are, along with (010), the most important ones in the habit of natural anhydrite crystals (Shindo et al. 1992, 2010). To our knowledge, this study is the first to directly apply atomic force microscopy to investigate the molecular-scale growth kinetics of the anhydrite (100) surface as a function of temperature and to derive the activation energy for the growth process. Although the applicability of this activation energy to the overall description of anhydrite growth can be a controversial topic, it can be regarded as a reference value that can help to better understand crystallization in the  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system while accurate macroscopic data are not available.

\* E-mail: lfdiaz@geo.ucm.es

## EXPERIMENTAL METHODS

Experiments on anhydrite (100) surfaces were performed at the Department of Earth and Environmental Sciences of the Ludwig-Maximilians University of Munich (Germany), using a homemade hydrothermal atomic force microscope (HAFM) operating in contact mode (Higgins et al. 1998). This HAFM allows in situ investigations at temperatures up to 170 °C and pressures up to 50 bars. Prior to the experiment, highly pure, slightly blue anhydrite crystals (Naica, Chihuahua, Mexico) were cleaved parallel to (100) with a knife edge. The orientation of the section was confirmed observing the interference figure in polarized light with an optical microscope. The crystals were placed within the HAFM fluid cell and affixed by a passivated Ti wire. The geometric crystal area exposed to the solution ranged from 25 to 50 mm<sup>2</sup>, and their thickness from 0.5 to 1 mm. The volume of the fluid cell is approximately 500  $\mu$ L. Fresh solution was continuously circulated through the fluid cell with a flow rate of 3–6  $\mu$ L/s. The fluid cell was sealed, pressurized to ~1 bar above ambient using N<sub>2</sub> to prevent the formation of bubbles, and heated. N<sub>2</sub> had no contact with the solution in the fluid reservoirs and the HAFM cell. The solutions were prepared by adding equal concentrations of CaCl<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to high-purity deionized water (resistivity = 18.2 M $\Omega$  cm). The ionic strength was buffered by a 15 mM NaCl concentration. All the chemicals used were reagent grade. Supersaturations with respect to anhydrite were calculated using the expression  $\beta_{\text{Anh}} = a(\text{Ca}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-})/K_{\text{Anh}}$ , where  $a(\text{Ca}^{2+})$  and  $a(\text{SO}_4^{2-})$  are the activities of the Ca<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the aqueous solution, and  $K_{\text{Anh}}$  is the solubility product of anhydrite. Activity coefficients for ions were computed at the temperature of the experiment using the program and database PHREEQC (Parkhurst and Appelo 1999). The experiments were carried out at temperatures ranging from 60 to 120 °C (accurate to  $\pm 2$  °C, Higgins et al. 2002).

Kinetic information on anhydrite (100) surface growth was derived from measurements of rates of step advancement in HAFM image sequences. These measurements were carried out for [001] steps, which are the most stable ones in the anhydrite (100) surface. Concentrations of the reactants ([CaCl<sub>2</sub>] and [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]), ionic activities of the Ca<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions, and  $\beta_{\text{Anh}}$  of all the solutions used in the experiments are listed in Table 1.

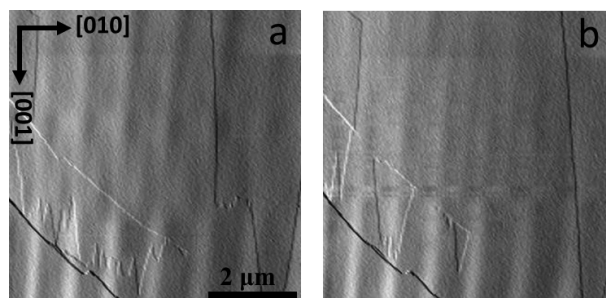
**TABLE 1.** Summary of all the anhydrite (100) surface HAFM growth experiments performed in the present study

Exp.	T (°C)	[CaCl <sub>2</sub> ] = [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mmol/L)	$a(\text{Ca}^{2+})$	$a(\text{SO}_4^{2-})$	$a(\text{Ca}^{2+})/a(\text{SO}_4^{2-})$	$\beta_{\text{Anh}}$	Step rate (nm/s)
ES.22.60	60	22	$5.55 \times 10^{-3}$	$4.07 \times 10^{-3}$	1.36	1.06	$0.73 \pm 0.39$
ES.10.65	65	19	$4.97 \times 10^{-3}$	$3.68 \times 10^{-3}$	1.35	1.00	$0.54 \pm 0.05$
ES.22.65	65	22	$5.48 \times 10^{-3}$	$3.98 \times 10^{-3}$	1.38	1.20	$0.80 \pm 0.08$
ES.25.65	65	25	$5.97 \times 10^{-3}$	$4.26 \times 10^{-3}$	1.40	1.40	$1.06 \pm 0.12$
ES.19.70	70	19	$4.91 \times 10^{-3}$	$3.60 \times 10^{-3}$	1.36	1.14	$0.88 \pm 0.11$
ES.22.70	70	22	$5.42 \times 10^{-3}$	$3.90 \times 10^{-3}$	1.39	1.37	$1.34 \pm 0.14$
ES.25.70	70	25	$5.90 \times 10^{-3}$	$4.17 \times 10^{-3}$	1.42	1.59	$1.58 \pm 0.39$
ES.16.75	75	16	$4.32 \times 10^{-3}$	$3.21 \times 10^{-3}$	1.35	1.07	$1.20 \pm 0.30$
ES.19.75	75	19	$4.85 \times 10^{-3}$	$3.53 \times 10^{-3}$	1.38	1.32	$1.66 \pm 0.31$
ES.22.75	75	22	$5.35 \times 10^{-3}$	$3.81 \times 10^{-3}$	1.40	1.57	$2.76 \pm 0.86$
ES.16.80	80	16	$4.27 \times 10^{-3}$	$3.14 \times 10^{-3}$	1.36	1.24	$2.06 \pm 0.57$
ES.19.80	80	19	$4.80 \times 10^{-3}$	$3.45 \times 10^{-3}$	1.39	1.53	$3.28 \pm 0.91$
ES.22.80	80	22	$5.29 \times 10^{-3}$	$3.73 \times 10^{-3}$	1.42	1.83	$4.40 \pm 0.36$
ES.25.80	80	25	$5.76 \times 10^{-3}$	$3.99 \times 10^{-3}$	1.44	2.13	$7.15 \pm 2.48$
ES.13.85	85	13	$3.67 \times 10^{-3}$	$2.74 \times 10^{-3}$	1.34	1.13	$1.80 \pm 0.23$
ES.19.85	85	19	$4.74 \times 10^{-3}$	$3.38 \times 10^{-3}$	1.40	1.80	$9.60 \pm 4.48$
ES.25.85	85	25	$5.69 \times 10^{-3}$	$3.90 \times 10^{-3}$	1.46	2.49	$16.53 \pm 3.74$
ES.16.90	90	16	$4.18 \times 10^{-3}$	$3.01 \times 10^{-3}$	1.39	1.72	$7.63 \pm 1.36$
ES.19.90	90	19	$4.68 \times 10^{-3}$	$3.30 \times 10^{-3}$	1.42	2.12	$11.65 \pm 2.20$
ES.25.90	90	25	$5.62 \times 10^{-3}$	$3.82 \times 10^{-3}$	1.47	2.94	$18.80 \pm 1.23$
ES.10.95	95	10	$3.00 \times 10^{-3}$	$2.26 \times 10^{-3}$	1.33	1.14	$3.06 \pm 0.01$
ES.13.95	95	13	$3.59 \times 10^{-3}$	$2.62 \times 10^{-3}$	1.37	1.59	$9.42 \pm 2.84$
ES.19.95	95	19	$4.63 \times 10^{-3}$	$3.23 \times 10^{-3}$	1.43	2.53	$24.75 \pm 4.40$
ES.22.95	95	22	$5.10 \times 10^{-3}$	$3.49 \times 10^{-3}$	1.46	3.01	$28.72 \pm 2.04$
ES.10.100	100	10	$2.96 \times 10^{-3}$	$2.21 \times 10^{-3}$	1.34	1.37	$5.27 \pm 1.04$
ES.16.100	100	16	$4.07 \times 10^{-3}$	$2.88 \times 10^{-3}$	1.41	2.46	$22.58 \pm 2.49$
ES.19.100	100	19	$4.57 \times 10^{-3}$	$3.16 \times 10^{-3}$	1.44	3.03	$30.13 \pm 3.44$
ES.10.105	105	10	$2.93 \times 10^{-3}$	$2.16 \times 10^{-3}$	1.35	1.66	$11.91 \pm 1.69$
ES.13.105	105	13	$3.50 \times 10^{-3}$	$2.51 \times 10^{-3}$	1.39	2.31	$32.54 \pm 2.21$
ES.10.110	110	10	$2.90 \times 10^{-3}$	$2.12 \times 10^{-3}$	1.37	2.02	$20.16 \pm 2.59$
ES.13.110	110	13	$3.46 \times 10^{-3}$	$2.46 \times 10^{-3}$	1.41	2.81	$43.69 \pm 3.14$
ES.13.115	115	13	$3.42 \times 10^{-3}$	$2.41 \times 10^{-3}$	1.42	3.44	$60.64 \pm 3.74$
ES.10.120	120	10	$2.83 \times 10^{-3}$	$2.04 \times 10^{-3}$	1.39	3.05	$50.13 \pm 1.24$

Note: Reported data include the composition of the solutions, calculated ion activities and supersaturation with respect to anhydrite, and measured advancement rates along <010>.

## RESULTS AND DISCUSSION

Anhydrite has an orthorhombic structure (space group: *Amma*,  $a_0 = 6.993$  Å,  $b_0 = 6.995$  Å,  $c_0 = 6.245$  Å) (Hawthorne and Ferguson 1975). Cleavage is perfect to good parallel to (100), (010), and (001), all of which are F-faces (Aquilano et al. 1992; Redfern and Parker 1998). The growth on the anhydrite (100) surface is dominated by the advancement of half-unit-cell-high monomolecular steps (Pina 2009; Morales et al. 2012). Steps moving along <001> are jagged. In a given monolayer, these steps move extremely fast along [001], while virtually no advancement occurs along [00 $\bar{1}$ ]. The situation is inverted in the subsequent monolayer, [00 $\bar{1}$ ] becoming the fast-moving direction, while virtually no growth is observed along [001]. On the contrary, steps parallel to [001] are straight and advance at moderate and identical rates along [010] and [0 $\bar{1}$ 0] (Fig. 1). The general aspects of this behavior coincide with the observations of anhydrite (100) surface dissolution and growth by Shindo et al. (1992, 1996, 1999a, 1999b, 2001, 2010) and Pina (2009), respectively. The rapid advancement of growth fronts alternately along [001] and [00 $\bar{1}$ ] frequently occurs faster than the scan rate in the HAFM. This makes it virtually impossible to obtain complete data sets of step-spread rates along <001>. For this reason, we focused step advancement rate measurements on [001] steps. These steps have the lowest edge free energy according to the calculations of Aquilano et al. (1992), which supports that they are the rate-determining steps on the (100) surface. The step velocities are listed in Table 1, where plus-minus ( $\pm$ ) uncertainties correspond to the standard deviation of a minimum of 10 measured rates in each experiment. In Figure 2, step advancement rates grouped in five temperature ranges are plotted as a function of supersaturation. It is apparent that the kinetics of growth on anhydrite (100) surfaces is highly dependent on both temperature and supersaturation. The data are well described by linear correlations, showing the existence of a linear relationship between step advancement rate and supersaturation. These linear correlations are in good agreement with crystal growth theory predictions (Chernov 1984) and related to a growth mechanism controlled by direct attachment of growth units onto growth sites in the advancing steps. Furthermore, a significant increase of step advancement rates with increasing



**FIGURE 1.** Sequence of AFM deflection images of an anhydrite (100) surface showing the spread of half-unit-cell-high monolayers. (a) Straight [001] steps spread along [010] (rightward in the image) and jagged, dendritic steps alternately spread along [001] and [001]. (b) Jagged steps advance along [001] (upward in the image). Image acquisition time was 60 s.

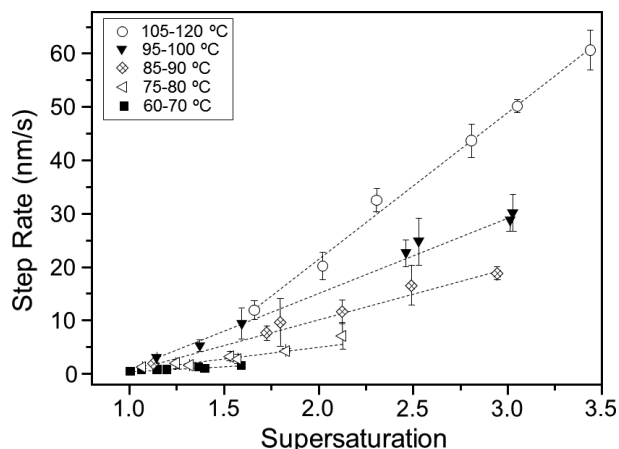


FIGURE 2. Measured step advancement rates along [010] at five temperature ranges as a function of supersaturation. Dashed lines represent linear fits.

temperature is observed, which is significantly more marked in the transition between 100 and 110 °C.

The activation energy for the growth of anhydrite (100) surfaces can be obtained by plotting the slopes of the linear regressions in Figure 2 against reciprocal temperature in an Arrhenius plot (Fig. 3). A general trend of increasing rate with increasing temperature is clearly apparent, and linear regression yields an activation energy of  $73 \pm 5$  kJ/mol. The value obtained in this work is slightly higher than most of the values of activation energies for the growth of gypsum referred to in the literature. Most gypsum growth activation energies derived from macroscopic experiments are  $\sim 60$  kJ/mol. For example, Liu and Nancollas (1970) found an activation energy of  $62.8 \pm 2.1$  kJ/mol for the growth of gypsum in seeded solutions in the 15–45 °C temperature range, both in the absence and the presence of additives. A similar value, 60 kJ/mol, was concluded by Witkamp et al. (1990). Nancollas et al. (1973) conducted measurements of gypsum growth rates between 60 and 100 °C, a temperature range similar to that explored in the present study for the growth of anhydrite, concluding an activation energy for the growth of gypsum of  $58.6 \pm 8.4$  kJ/mol. Microscopic studies have provided activation energies for gypsum growth that are even closer to our result for anhydrite. For example, Van Driessche et al. (2010) carried out in situ measurements of step advancement rates on gypsum (010) surfaces in the temperature range between 20 and 80 °C using AFM and laser confocal differential interference contrast microscopy (LCM-DIM); this yielded an activation energy for gypsum growth of  $70.7 \pm 5.0$  kJ/mol. The differences between our estimation of activation energy for growth of anhydrite and the values found in the literature for gypsum are too small to support the assumption that slow kinetics of dehydration of aqueous calcium is the factor responsible for the inhibition of anhydrite crystallization at temperatures within the stability of anhydrite. The ubiquitous metastable formation of gypsum within the anhydrite stability field can be influenced by numerous factors. Because this phenomenon is observed even in the presence of anhydrite seeds (Nancollas et al. 1973; J. Morales, unpublished results),

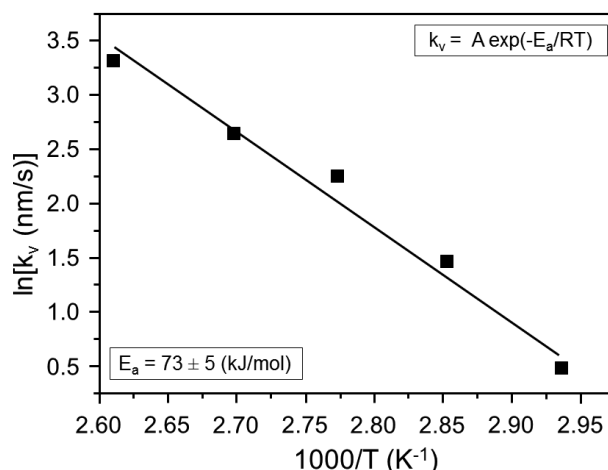


FIGURE 3. Arrhenius plot of the apparent kinetic constants ( $k_v$ ) (slope of the lines in Fig. 2) against  $1/T$ . The relationship between the kinetic constant and the activation energy is defined by  $k_v = A \exp(-E_a/RT)$ , where  $A$  is the frequency factor,  $E_a$  is the activation energy,  $R$  is the gas constant, and  $T$  is the temperature in K. The linear fit yields an apparent activation energy,  $E_a$ , of  $73 \pm 5$  kJ/mol.

it is probably not related to the nucleation barriers but to specific crystal growth characteristics of anhydrite. Morales et al. (2012) have recently shown that two-dimensional nucleation is not an effective growth mechanism operating on the anhydrite (100) surface, not even at temperatures above 80 °C and  $\beta_{\text{Anh}} > 2$ . Consequently, screw dislocations are the relevant source of new steps. Moreover, the development of spiral growth on anhydrite (100) is strongly affected by the fact that this surface contains highly anisotropic directions and is perpendicular to a 2<sub>1</sub> screw axis (Shindo et al. 1996, 1999a, 1999b, 2010; Pina 2009). Advancing steps move at a different rate as they turn around a dislocation emergence point. In addition, because the fast-moving direction in one monolayer is related to the slow-moving direction in the monolayer underneath by 2<sub>1</sub>, as fast-moving steps spread they catch up with slow-moving steps below. When this occurs, slow-moving bilayer steps form and the growth of the anhydrite (100) surface virtually stops (Shindo et al. 2010). This phenomenon was previously described for barite by Pina et al. (1998), who described it as a mechanism of structure-induced growth self-inhibition. In the case of anhydrite, it has been observed that growth at a bilayer step resumes when fast-moving monolayer steps contact its slow-moving lower monolayer, thereby, providing a surface on which the fast-moving upper monolayer could spread. Because this phenomenon has been observed under temperature and supersaturation conditions at which two-dimensional nuclei do not form, it must be assumed that the contacting fast-moving monolayer steps proceed from another screw dislocation. Therefore, for spiral growth mechanism to be efficient on the anhydrite (100) surface, a high screw dislocation density is required, so that interference between dislocations is guaranteed. This peculiar relationship between anhydrite structural characteristics and operating growth mechanisms may explain the formation of metastable gypsum under anhydrite stability conditions.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank Guntram Jordan for generously providing us access to the hydrothermal atomic force microscope. This research was supported by MICINN-Spain, under grants CGL2007-65523-C02-01 and CGL2010-20134-C02-01. J. Morales acknowledges a FPI fellowship from the Spanish MICINN.

## REFERENCES CITED

- Amjad, Z. (1988) Calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale formation on heat exchanger surfaces: The influence of scale inhibitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 123, 523–536.
- Aquilano, D., Rubbo, M., Catti, M., Pavese, A., and Ugliengo, P. (1992) Theoretical equilibrium and growth morphology of anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) crystals. *Journal of Crystal Growth*, 125, 519–532.
- Astilleros, J.M., Pina, C.M., Fernández-Díaz, L., and Putnis, A. (2006) Nanoscale phenomena during the growth of solid solutions on calcite {1014}. *Chemical Geology*, 225, 322–335.
- Azimi, G. and Papangelakis, V.G. (2011) Mechanism and kinetics of gypsum-anhydrite transformation in aqueous electrolyte solutions. *Hydrometallurgy*, 108, 122–129.
- Bosbach, D., Jordan, G., and Rammensee, W. (1995) Crystal growth and dissolution kinetics of gypsum and fluorite; an in situ scanning force microscope study. *European Journal of Mineralogy*, 7, 267–276.
- Chernov, A.A. (1984) *Modern Crystallography III*, Crystal Growth. Springer, Berlin.
- Fan, C.F. and Teng, H.H. (2007) Surface behavior of gypsum during dissolution. *Chemical Geology*, 245, 242–253.
- Fan, C., Kan, A.T., Fu, G., Tomson, M.B., and Shen, D. (2010) Quantitative evaluation of calcium sulfate precipitation kinetics in the presence and absence of scale inhibitors. *SPE Journal*, 15, 977–988.
- Freyer, D. and Voigt, W. (2003) Crystallization and phase stability of CaSO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub>-based salts. *Monatshefte für Chemie*, 134, 693–719.
- Gill, J.S. and Nancollas, G.H. (1980) Kinetics of growth of calcium sulfate crystals at heated metal surfaces. *Journal of Crystal Growth*, 48, 34–40.
- Gratz, A.J., Hillner, P.E., and Hansma, P.K. (1993) Step dynamics and spiral growth on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 491–495.
- Hawthorne, F.C. and Ferguson, R.B. (1975) Anhydrous sulphates. II. Refinement of the crystal structure of anhydrite. *Canadian Mineralogist*, 13, 289–292.
- Higgins, S.R., Jordan, G., and Eggleston, C.M. (1998) Dissolution kinetics of the barium sulfate (001) surface by hydrothermal atomic force microscopy. *Langmuir*, 14, 4967–4971.
- Higgins, S.R., Boram, L.H., Eggleston, C.M., Coles, B.A., Compton, R.G., and Knauss, K.G. (2002) Dissolution kinetics, step and surface morphology of magnesite (104) surfaces in acidic aqueous solution at 60 °C by atomic force microscopy under defined hydrodynamic conditions. *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 6696–6705.
- Jordan, G. and Astilleros, J.M. (2006) In situ HAFM study of the thermal dehydration on gypsum (010) surfaces. *American Mineralogist*, 91, 619–627.
- Jordan, G., Higgins, S.R., Eggleston, C., Knauss, K.G., and Schmahl, W.W. (2001) Dissolution kinetics of magnesite in acidic aqueous solution, a hydrothermal atomic force microscopy (HAFM) study: step orientation and kink dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 4257–4266.
- Kuhn, T., Herzig, P.M., Hannington, M.D., Garbe-Schönberg, D., and Stoffers, P. (2003) Origin of fluids and anhydrite precipitation in the sediment-hosted Grimsey hydrothermal field north of Iceland. *Chemical Geology*, 202, 5–21.
- Liu, S.T. and Nancollas, G.H. (1970) The kinetics of crystal growth of calcium sulfate dehydrate. *Journal of Crystal Growth*, 6, 281–289.
- Morales, J., Astilleros, J.M., and Fernández-Díaz, L. (2012) Nanoscopic characteristics of anhydrite (100) growth. *Crystal Growth & Design*, 12, 414–421.
- Nancollas, G.H., Reddy, M.M., and Tsai, F. (1973) Calcium sulfate dehydrate crystal growth in aqueous solution at elevated temperatures. *Journal of Crystal Growth*, 20, 125–134.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, 312 p. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- Pérez-Garrido, C., Fernández-Díaz, L., Pina, C.M., and Prieto, M. (2007) In situ AFM observations of the interaction between calcite {1014} surfaces and Cd-bearing aqueous solutions. *Surface Science*, 601, 5499–5509.
- Pina, C.M. (2009) Nanoscale dissolution and growth on anhydrite cleavage faces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 7034–7044.
- Pina, C.M., Becker, U., Risthaus, P., Bosbach, D., and Putnis, A. (1998) Molecular-scale mechanisms of crystal growth in barite. *Nature*, 395, 483–486.
- Redfern, S.E. and Parker, S.C. (1998) Atomistic simulation of the effects of calcium and strontium defects on the surface structure and stability of BaSO<sub>4</sub>. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94, 1947–1952.
- Sheikholeslami, R. and Lau, G.T. (2011) Effect of bacteria and salinity on calcium sulfate precipitation. *Desalination*, 287, 301–309, DOI: 10.1016/j.desal.2011.01.075.
- Shindo, H., Kaise, M., Kondoh, H., Nishihara, C., and Nozoye, H. (1992) Crystal faces of anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) and their preferential dissolution in aqueous solutions studied with AFM. *Applied Surface Science*, 60, 491–497.
- Shindo, H., Seo, A., Itasaka, M., Odaki, T., and Tanaka, K. (1996) Stability of surface atomic structures of ionic crystals studied by atomic force microscopy observation of various faces of CaSO<sub>4</sub> crystal in solutions. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 14, 1365–1368.
- Shindo, H., Shitagami, K., Sugai, T., and Kondo, S. (1999a) Evidence of the contribution of molecular orientations on the surface force friction of alkaline earth sulfate crystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 1597–1600.
- Shindo, H., Shitagami, K., Kondo, S., and Seo, A. (1999b) Atomic force microscopy observation of directional growth and dissolution on surfaces of sulphate minerals. *Journal of Crystal Growth*, 198/199, 253–257.
- Shindo, H., Seo, A., and Watabe, T. (2001) Structures of the CaSO<sub>4</sub> (001) surface studied with atomic force microscopy in air and in solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 230–234.
- Shindo, H., Igarashi, T., Karino, W., Seo, A., Yamanobe-Hada, M., and Haga, M. (2010) Stabilities of crystal faces of anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) compared by AFM observation of facet formation processes in aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, 312, 573–579.
- Teng, H.H., Dove, P.M., and DeYoreo, J.J. (2000) Kinetics of calcite growth: Analysis of surface processes and relationships to macroscopic rate laws. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2255–2266.
- Van Driessche, A.E.S., García-Ruiz, J.M., Delgado-López, J.M., and Sasaki, G. (2010) In situ observation of step dynamics on gypsum crystals. *Crystal Growth and Design*, 10, 3909–3916.
- Witkamp, G.J., Van der Eerden, J.P., and Van Rosmalen, G.M. (1990) Growth of gypsum. I. Kinetics. *Journal of Crystal Growth*, 102, 281–289.

MANUSCRIPT RECEIVED DECEMBER 21, 2011

MANUSCRIPT ACCEPTED JANUARY 29, 2012

MANUSCRIPT HANDLED BY IAN SWAINSON

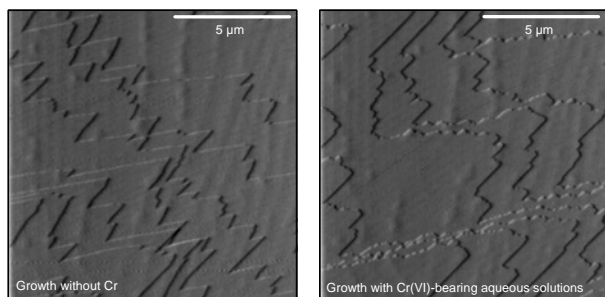
## Nanoscale study of the growth of (010) gypsum surface in the presence of Cr(VI)

J. MORALES, L. FERNÁNDEZ-DÍAZ  
AND J.M. ASTILLEROS

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid. Spain

Cr is a major metal contaminant whose concentration in surface waters and soils can reach values that constitute a threat to public health. The toxicity of Cr is strongly dependent on its valance, which determines its mobility. Most Cr(VI) compounds are very soluble. Consequently, Cr(VI) is much highly mobile and bioavailable than Cr(III), and more toxic. Thus, Cr(VI) is considered to be a carcinogenic, even at low concentration. For this reason, the presence of a certain amount of Cr(VI) in concretos has become an important environmental issue. The reactions that occur during the ageing of concretos can cause the release of this pollutant. It has been demonstrated that such a release is strongly promoted by the presence of sulphate in the concret, i.e. when its gypsum content is high. Studying the processes involved in the interaction between gypsum surfaces and Cr(VI)-bearing aqueous solutions can help to understand the mechanisms of Cr(VI) release.

Here, *in situ* AFM experiments were conducted at a temperature of 25°C to study the effect of Cr(VI) on the growth of the (010) gypsum surface under different supersaturation conditions. Measurements on series of AFM images provide quantitative information, which demonstrates that the presence of Cr(VI) in the aqueous solution has kinetic and morphological effects on the advancing steps. Thus, Cr(VI) reduces the spread rate of the steps on (010) gypsum surface. Moreover, it modifies their roughness, changing from straight to jagged steps, and, finally, promotes steps' merging, leading to the stabilization of new directions.



This work is part of the project CGL2007-65523-C02-01 (Spanish Ministry of Science and Innovation).

## Evaluation of mining polluted areas using multivariate statistical approaches: The case of gold mines in the South of Spain

S. MORALES-RUANO<sup>1\*</sup>, M.G. BAGUR-GONZÁLEZ<sup>2</sup>,  
C. ESTEPA-MOLINA<sup>3</sup> AND J. CARRILLO-ROSUA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Min & Petr. Dep./IACT. Univ. Granada-CSIC. Spain  
(\*correspondence: smorales@ugr.es)

<sup>2</sup>Anal. Chem. Dep. Univ. Granada. Spain (mgbagur@ugr.es)

<sup>3</sup>Min & Petr Dep. Univ. Granada. Spain (carmenem@ugr.es)

<sup>4</sup>Education Faculty. Univ. Granada. Spain (fjcarril@ugr.es)

The Rodalquilar gold mining district (Almería, south Spain) is now an abandoned mining area in which different types of metallic mineralizations appear related with volcanic rocks, usually in the form of sulphides or native elements. As consequence of the extraction of metals (gold, lead, zinc, copper, etc.), important volume of dumps waste are generated, which in contact with air and rainwater could cause acid drainage.

In this work, the effect of the mining activity on waters was monitored determining the content of eleven elements (Mn, Ba, Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Hg, Au and Pb). A data matrix constructed with the water samples recollected in Rodalquilar mining district has been subjected to different Pattern Recognition techniques such as Hierarchical Cluster Analysis (HCA), Principal Component Analysis (PCA), Factor Analysis (FA) and Linear Discriminant Analysis (LDA) in order to identify different sources of environmental pollution caused by the abandoned mining industry. The Box-Cox transformation has been used to transform the data set in normal form in order to minimize the non-normal distribution of the geochemical data. Unsupervised pattern recognition methods, as HCA, grouped samples into four clusters. PCA and FA confirm this fact, particularly, FA has been allowed to identify different sources of environmental pollution caused by the abandoned mining industry. It can be concluded that the environmental impact is affected mainly by the mining activity developed in the zone (related with the levels of Cd, Zn, Cu, Pb, Co and As found in the analysed waters), the acid drainage (related with the levels of Ba, As, Co, and Mn in waters) and finally, by the chemical treatment (related mainly with the levels of Hg and Au found) used for the benefit of gold (typically amalgamation with mercury or cyanidation). At last, the use of LDA as a supervised pattern recognition method has permit to obtain a discriminant function which generates "grouping scores" from those it is possible to confirm the natural grouping obtained previously.

# Estudio Micromorfológico de la Sepiolita de Grant County (New Mexico, EEUU)

/ JUAN MORALES SÁNCHEZ-MIGALLÓN (1, \*), MERCEDES SUÁREZ BARRIOS (2), EMILIA GARCÍA ROMERO (1), NURIA SANCHEZ-PASTOR (3)

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

(2) Área de Cristalografía y Mineralogía. Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. 37008, Salamanca (España)

(3) Department für Geo und Umweltwissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität. 80333, Munich (Alemania)

## INTRODUCCIÓN.

La sepiolita junto con la palygorskita forma el grupo de los minerales fibrosos de la arcilla debido a su morfología que, a su vez, responde a sus características estructurales, ya que ambos minerales están formados por *listones* TOT que dan lugar a canales paralelos a la fibra. Las fibras de estos minerales son micrométricas de longitud y nanométricas de sección apareciendo frecuentemente agrupadas, de manera que es difícil precisar cuál es el tamaño de los cristales individuales.

El tamaño y disposición de las fibras influye en una de sus propiedades físicoquímicas de mayor importancia industrial: la superficie específica. Por ello es especialmente importante conocer la morfología de la partícula, ya que la rugosidad de la superficie de la fibra contribuirá al incremento de la superficie externa.

Por otra parte, es bien sabido que el tratamiento térmico activa las propiedades de superficie en relación, probablemente, con la modificación estructural producida al transformarse la sepiolita en la fase semianhídrica tras el proceso denominado "folding" (Preisinger, 1959; Post et al., 2007). El objetivo de este trabajo es realizar un estudio micromorfológico de detalle de una sepiolita pura antes y después del tratamiento térmico que da lugar al folding de la estructura.

## MATERIALES Y MÉTODOS.

Para este trabajo se seleccionó una sepiolita de tamaño intermedio y porosidad abierta. Se estudió la sepiolita de Grant County, New México (EEUU), suministrada por la empresa Mineralogical Research. La pureza de la muestra y su modificación tras el tratamiento térmico se comprobó

mediante DRX utilizando un equipo SIEMENS D-500. La muestra pulverizada en mortero manual de ágata se estudió antes y después de un tratamiento térmico a 350 °C y 450°C durante 4 h.

Para estudiar la influencia de la temperatura en la estructura de la sepiolita se realizó el estudio térmico (ATD-TG) en el CAI de Geología de la Universidad Complutense de Madrid.

La caracterización morfológica de las partículas, así como las relaciones texturales entre las fibras fue establecida mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM). Con MEB se examinaron siempre fracturas frescas de las muestras, metalizadas con oro, con un equipo JEOL JSM 6400, operando a 20 kV y equipado con un sistema Link System de energía dispersiva de Rayos-X para el microanálisis (EDX). Las observaciones de TEM se realizaron depositando una gota de una suspensión diluida de la muestra sobre una rejilla cubierta con collodion, con un microscopio JEOL 2000 FX con un voltaje de aceleración de 200 kV. El microscopio incorpora un sistema de energías dispersivas de rayos-X OXFORD ISIS (con 136 eV de resolución a 5.39 keV). Las observaciones realizadas con Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), se hicieron con un modelo Digital Instruments Nanoscope III Multimode. Se trabajó en modo contacto con puntas de nitruro de silicio con radio nominal de curvatura de 20 nm.

El estudio microtextural se completó mediante la realización de las isoterms de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en un equipo Micromeritics ASAP 2010, desgasificando la muestras en el propio aparato hasta una presión residual de 3 µm de Hg.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Como se ha dicho anteriormente se trata de sepiolita de gran pureza (fig.1) ya que en el difractograma de roca total de la muestra sólo se identifican las reflexiones correspondientes a la sepiolita. Mediante SEM se observan fibras de longitudes micrométricas agrupadas en haces de fibras paralelas, dado lugar a porosidad abierta (fig.2). Se trata de una sepiolita de fibras largas, planas y rectas. Aunque la longitud máxima que alcanzan las fibras es difícil de precisar por encontrarse intercrecidas y superpuestas, se puede afirmar que superan ampliamente las 10 micras en la mayor parte de los casos. Lo más característico de esta muestra es la tendencia de las unidades de menor tamaño a unirse dando lugar a fibras planas, semejantes a cintas.

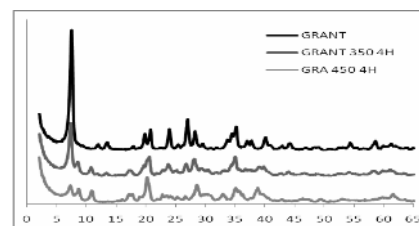


fig 1. Difractogramas de RX de polvo de la muestra natural y calentada.

El ancho medio de las fibras planas visibles con SEM es de 0,1 µm, si bien en algunos casos alcanzan mayores anchuras. Dichas fibras, están constituidas por la unión de otras fibras paralelas, de menor tamaño, unidas en continuidad lateral hasta originar las cintas. El ancho de las unidades más pequeñas que ha podido medirse es de ~0.02 µm. También es de destacar la acusada rigidez de las fibras, las cuales son característicamente rectas, a diferencia de otras sepiolitas en las que los haces de fibras se presentan curvados.

**palabras clave:** Sepiolita, Micromorfología, SEM, TEM, AFM.

**key words:** Sepiolite, Micromorphology, SEM, TEM, AFM.

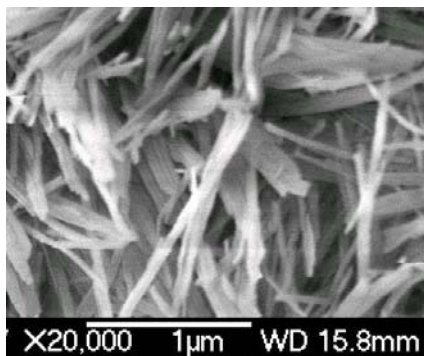


fig 2. Microfotografía SEM. Se puede observar la morfología fibrosa y semejante a cintas, así como la porosidad abierta.

El tamaño de las fibras observadas con TEM depende, en gran medida, de la preparación, ya que la muestra ha de ser molida y dispersada con ultrasonidos para obtener partículas transparentes al haz de electrones. No obstante, también con esta técnica se ha podido observar la rigidez de las fibras (ausencia de curvatura), así como constatar que la anchura de las unidades más pequeñas observables, que generan las fibras de mayor tamaño, es de  $\sim 0.02 \mu\text{m}$ .

La fórmula estructural obtenida a partir de análisis puntuales TEM es la de una sepiolita con muy pocas sustituciones isomórficas en la capa octaédrica, donde aparecen pequeñas proporciones de Al y Fe sustituyendo al Mg:  $\text{Si}_{12,00} \text{O}_{30}(\text{Al}_{0,09} \text{Fe}^{3+}_{0,05} \text{Mg}_{7,58}) (\text{OH})_4 \text{Ca}_{0,07} \text{K}_{0,02} \text{Na}_{0,15} (\text{OH}_2)_4 8\text{H}_2\text{O}$ .

Se ha realizado un estudio mediante AFM que ha permitido realizar estas medidas transversales de los cristales obteniendo datos del ancho y alto de las fibras.

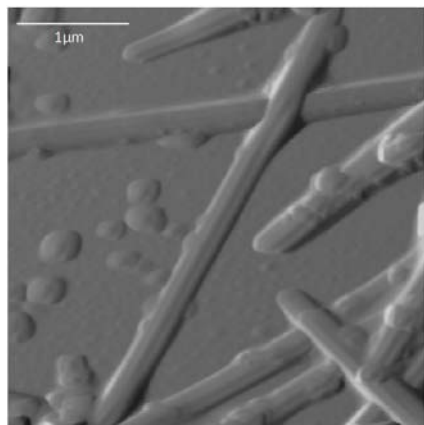


fig 3. Imagen AFM de la sepiolita en la que se pueden apreciar escalones longitudinales.

Tanto por la morfología de la superficie (fig. 3) como a través de los perfiles

transversales realizados (fig.4) se ha podido observar la presencia de escalones longitudinales en los cristales, así como realizar la estadística de estos dos parámetros: anchura y altura, que varían entre 100 – 300 nm y 5 - 45 nm respectivamente, siendo las medias de 135 nm de anchura y 10 nm de altura. Estos datos están de acuerdo con las medidas y observaciones realizadas mediante SEM, confirmando la morfología tabular, en cintas, de esta sepiolita.

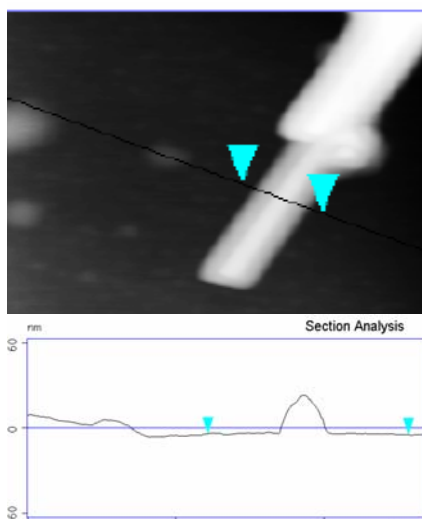


fig 4. Imagen de reflexión obtenida mediante AFM y perfil correspondiente.

Así, el tratamiento térmico se realizó inicialmente a  $350^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual, según la bibliografía, la sepiolita pierde la mitad del agua coordinada produciéndose el *folded* de la estructura. Sin embargo, como puede comprobarse en la figura 1, esta temperatura no es suficiente para producir la transformación completa del mineral, por lo que se calentó a  $450^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual aún resiste parte de la sepiolita.

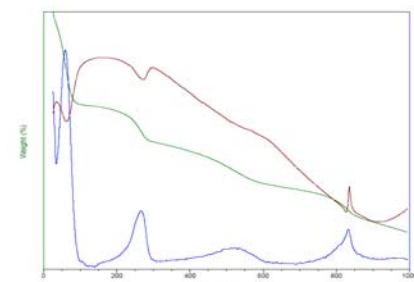


fig 5. Termogramas de la muestra natural. ATD (rojo), ATG (verde) y DTG (azul).

Esto está de acuerdo con el estudio térmico realizado que indica que el *folded* es un proceso gradual en un intervalo de temperaturas ya que, como

se puede observar en los termogramas (fig. 5), entre  $300$  y  $500^\circ\text{C}$  se produce una deshidratación gradual de la muestra, que pierde el 3,06% de su peso inicial en este intervalo.

El estudio mediante AFM de la muestra calentada parece indicar que el giro de las unidades estructurales del mineral por el *folded* tiene un reflejo en la morfología de las fibras de sepiolita. Si bien, como es lógico, se observan fibras de igual longitud y aspecto (rigidez y presencia de escalones longitudinales) hay una diferencia en el valor medio de la anchura de las fibras, que es ligeramente superior en la muestra calentada (fig. 6). Esto no debe interpretarse como que la fibra es literalmente más ancha, ya que hay que considerar otros factores como el efecto de "sombra" que producen los ángulos agudos de la superficie de la fibra, pero evidentemente indican una modificación superficial. Esta modificación está de acuerdo con los datos obtenidos mediante estudio de la superficie específica que revela una modificación de la superficie externa que pasa de  $73$  a  $83 \text{ m}^2/\text{g}$  mientras que la microporosidad permanece constante.

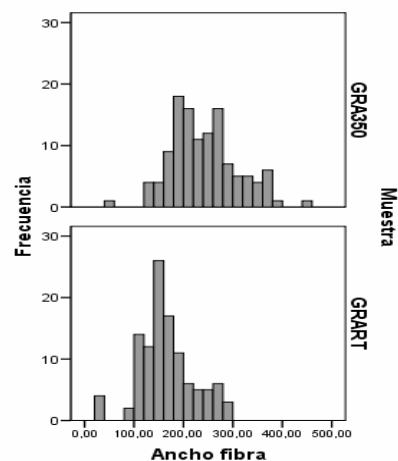


fig 6. Histogramas de medida de anchura de fibras (en nm) para la muestra natural y calentada a  $350^\circ\text{C}$ .

## AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto CGL2006-09843.

## REFERENCIAS.

- Post, J.E., Bish, D.L., Heaney, P.J. (2007): Synchrotron powder X-Ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite. *Am. Miner.* **92**, 91-97.
- Preisinger (1959): A reflected light investigation of ilvaite. *Miner. Petrol.*, **27**, 225-230.

# Interacción entre Yeso y Soluciones Acuosas con Cr(VI): Influencia en la Cristalización y Procesos de Sorción

/ JUAN MORALES SÁNCHEZ-MIGALLÓN (1\*), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1), JOSÉ MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE (1), AMALIA JIMENEZ BAUTISTA (2)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía; Fac. CC. Geológicas, Universidad Complutense de Madrid; José Antonio Nováis, 2. Ciudad Universitaria, 28040-Madrid

(2) Dpto. de Geología, Universidad de Oviedo, c/ Jesús Arias de Velasco s/n 33005-Oviedo

## INTRODUCCIÓN.

El Cromo es un metal de transición que se encuentra de forma natural en el medio ambiente. La concentración de este metal en aguas y suelos puede constituir un grave problema para la salud pública. La toxicidad del Cr depende de la especiación química por lo que los efectos sobre la salud están relacionados con la forma de exposición. El Cr se encuentra en varios estados de oxidación; en la naturaleza, los estados más comunes son Cr(VI) y Cr(III). Así, mientras pequeñas concentraciones de Cr(III) se consideran esenciales para el desarrollo normal de las funciones de los organismos vivos, en concentraciones moderadas resulta altamente tóxico. El Cr(VI) es tóxico incluso en concentraciones muy bajas y tiene efectos muy nocivos sobre la mayoría de los organismos. Es cancerígeno, mutágeno y teratógeno (Nriagu et al., 1988) entre otros. La mayor parte del Cr(VI) presente en el medio ambiente es de origen antropogénico, derivado de la oxidación industrial de este elemento.

En este trabajo se estudia el papel que juega el Cr(VI) en la cristalización del yeso en soluciones acuosas que contienen dicho elemento, a través de observaciones a distintas escalas. Además, se explora la capacidad de este mineral para incorporar Cr(VI) durante el crecimiento. Finalmente, se evalúa la capacidad de las superficies de yeso para eliminar Cr(VI) de medios acuosos.

## EXPERIMENTAL

Se han realizado experimentos tanto de crecimiento de yeso en presencia de Cr(VI), como de interacción de cristales de yeso con soluciones acuosas con distintas concentraciones de Cr(VI). En el

caso de los experimentos de crecimiento cristalino, se han llevado a cabo dos tipos de estudios: (1) cristalización de yeso en gel de sílice y (2) observaciones in situ a escala molecular del crecimiento de la superficie {010} del yeso en contacto con soluciones sobresaturadas con respecto a esta fase y con distintas concentraciones de Cr(VI).

El dispositivo experimental utilizado en los experimentos de crecimiento en gel ha consistido en un tubo en "U", cuya rama horizontal se rellenó con gel de sílice dopado con Cr(VI), con concentraciones que variaron entre 600 y 6000 ppm. La cristalización se produjo como consecuencia de la contradifusión desde las ramas verticales de las soluciones reactivas, 0,5M CaCl<sub>2</sub> y 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Los experimentos de interacción se llevaron a cabo haciendo reaccionar 1 g de fragmentos de yeso con un tamaño comprendido entre 1 y 1,6 mm con 50 cm<sup>3</sup> de soluciones acuosas (en permanente movimiento mediante agitación magnética y en reactores cerrados) de Cr(VI) con concentraciones iniciales que variaron entre 1 y 100mmol/L. Los tiempos de interacción estimados fueron: 1, 15, 30, 60, 180, 360, 720, 1440, 10200, 21600, 31440 minutos. Los cristales de yeso proceden de la localidad madrileña de Chinchón, los cuales, antes de su utilización, fueron machacados, tamizados, seleccionados ópticamente y lavados con Ethanol, para evitar la interacción de la parte más fina con la solución. A lo largo de los experimentos se han controlado la evolución del pH y la composición de la solución en los intervalos de tiempo definidos. Con estos datos y utilizando el programa de modelización geoquímica PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2000) se han

determinado los coeficientes de actividad de las distintas especies químicas y los índices de saturación de la solución acuosa con respecto a las fases sólidas que pudieran estar involucradas en el proceso de interacción.

Las superficies de los cristales de yeso recuperados se han observado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) explorando la posible formación de nuevas fases sobre ellas mediante difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD). Las soluciones recogidas de los experimentos de interacción fueron filtradas y analizadas mediante ICP (Inductively Coupled Plasma). De la misma forma, los cristales obtenidos en los experimentos de crecimiento en gel se han estudiado mediante Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microsonda Electrónica.

Las observaciones a escala molecular han sido realizadas utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM), modelo Digital Instruments Nanoscope IIIA, utilizando una celda de fluidos a través de la cual se mantuvo un flujo constante de soluciones con diversas concentraciones en Cr(VI).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados obtenidos en los experimentos de crecimiento en geles indican que la presencia de Cr(VI) en el medio de cristalización tiene escasa o nula influencia sobre la nucleación del yeso, dado que no se han observado modificaciones significativas en los tiempos de espera de formación de los primeros núcleos ni de la densidad de nucleación con respecto a lo observado en ausencia de Cr(VI) en el gel. Tampoco parece que el Cr(VI) ejerza una

**palabras clave:** AFM, Yeso, Cr(VI), Cromo

**key words:** AFM, Gypsum, Cr(VI), Chromium

influencia importante sobre el crecimiento de los cristales de yeso, que aparecen formando esferulitos fibroso-radiales, con individuos bien desarrollados. Sin embargo, el color amarillo que muestran estos esferulitos son indicativos de la incorporación de cromo durante el crecimiento. Este hecho queda confirmado con los resultados de los análisis de los cristales de yeso, realizados mediante microsonda electrónica, que muestran además, la existencia de una correlación positiva entre la concentración de Cr(VI) en el gel y la cantidad de cromo que se incorpora en la estructura del yeso (Fig. 1). Los análisis de DRX realizados según el método del polvo cristalino, indican la existencia de una única fase que corresponde al yeso. El refinamiento de los parámetros de red indicó cambios muy leves en la estructura.

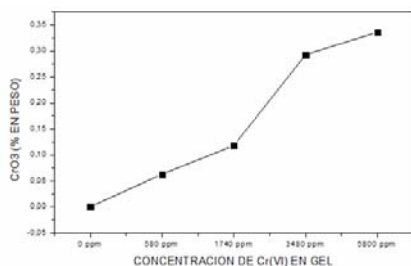


Fig. 1 Concentraciones medias de Cr(total) en los yesos cristalizados en gel de sílice.

Los resultados obtenidos en los experimentos de interacción indican un rápido descenso de la concentración de Cr(VI) en los primeros 200-300 minutos con una caída máxima que varía desde el 10 hasta el 16% del Cr inicial (1 y 100 mmol/L iniciales, respectivamente). Posteriormente se observa un incremento paulatino de la concentración de este elemento en la solución que llega a alcanzar valores desde el 84% hasta el 93% del Cr inicial (fig. 2a). El descenso del Cr(VI) en la solución se relaciona con fenómenos de sorción (adsorción y precipitación en superficie), que implican una transferencia de Cr(VI) desde la solución a la fase mineral. La modelización geoquímica permitió determinar la evolución del índice de saturación (IS) del yeso en los experimentos (Fig. 2b).

Se puede observar un fuerte incremento inicial del IS con respecto al yeso, que se correlaciona con el incremento inicial de las concentraciones de Ca y S en la solución. Este incremento se estabiliza pasadas las primeras 12-24 horas, en el momento en el que la solución alcanza

el equilibrio con la superficie del yeso. Las observaciones con SEM de los cristales extraídos de las soluciones evidencian los procesos de disolución en las superficies cristalinas.

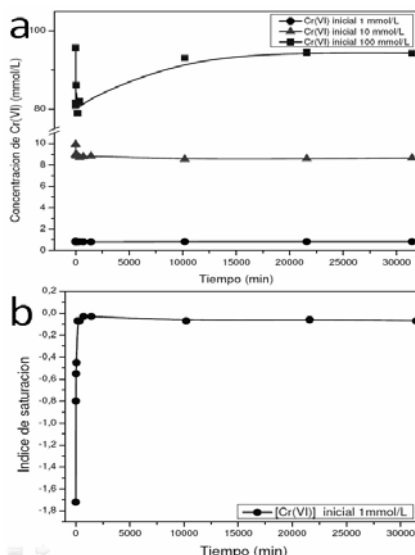


Fig. 2. a) Evolución de la concentración de Cr(VI) en las diferentes soluciones. b) Evolución del Índice de Saturación de yeso en el experimento de interacción con una concentración inicial en Cr(VI) de 1 mmol/L.

Además se observaron precipitados con formas de agregados, cuyos análisis mediante EDAX indican la presencia Cr(VI) (Fig. 3). Estos agregados se encontraron tanto en las superficies de los cristales como en los filtros Millipore utilizados para filtrar las soluciones antes de ser analizadas mediante ICP.

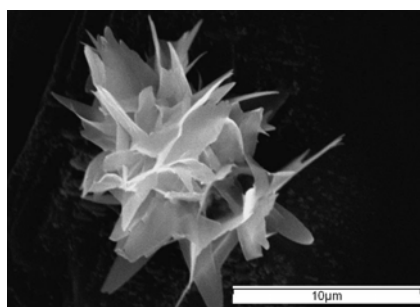


Fig. 3. Imagen de SEM de un agregado sobre la superficie de yeso. Tiempo de interacción 21600 minutos en solución con concentración inicial de 100 mmol/L.

Los análisis GIXDR en monocristales de yeso interaccionados con soluciones que contenían Cr(VI), han mostrado resultados muy complejos, mostrando en todos los casos la presencia de yeso como única fase cristalina común en todos los difractogramas.

Los experimentos de AFM han mostrado que para sobresaturaciones constantes, un incremento del Cr(VI) en la solución

acuosa produce un descenso en la velocidad de crecimiento de los escalones monomoleculares. Ese descenso es más acusado en aquellos escalones paralelos a la dirección [001].

## CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo se ha podido observar que, en condiciones ambientales, la presencia de Cr(VI) no afecta de manera alguna los procesos de nucleación y crecimiento de los cristales de yeso.

Los procesos de interacción entre cristales de yeso y soluciones acuosas que contenían Cr(VI) provocan una captura inicial del contaminante debido a procesos de sorción y que paulatinamente se van reincorporando a la solución de partida.

La capacidad del yeso para acomodar Cr(VI) en su estructura es muy limitada, por lo que el método para la eliminación del elemento tóxico, no resulta eficaz. El crecimiento sobre la superficie (010) del yeso en contacto con soluciones acuosas ricas en Cr(VI) se caracteriza por la estabilización de escalones paralelos a la dirección [001]. Además, los escalones inicialmente rectos pasan a ser lobulados en contacto con estas soluciones, volviendo a ser rectos una vez inyectada la solución inicial sin Cr(VI).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2007-65523-C02-01 (MECI) y CAM2006-91048 (CAM-UCM). Juan Morales agradece el disfrute de una beca FPI (MECI). La caracterización de los cristales crecidos en geles y los experimentos de AFM se han llevado a cabo en los Centros de Apoyo a la Investigación de la UCM (Centros de Difracción y de Microscopía Electrónica y Citometría). Los análisis químicos se han realizado en el laboratorio del Grupo de Crecimiento de Cristales y Geoquímica de Aguas de la Universidad de Oviedo.

## REFERENCIAS.

- Nriagu Jerome O., Evert Nieboer. *Chromium in the Natural and Human Environments*. Wiley-Interscience, 1988, 571 p.
- Parkhurst D.L. y Appelo C.A.J. (2000). *User's guide to PHREEQC (version 2)*. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.

## MS.49.4

Acta Cryst. (2011) A67, C117

**Nanoscale characteristics of anhydrite (100) surface growth under mild hydrothermal conditions**

Juan Morales,<sup>a</sup> José Manuel Astilleros,<sup>a,b</sup> Lurdes Fernández-Díaz,<sup>a,b</sup> <sup>a</sup>Department of Crystallography and Mineralogy, Universidad Complutense, Madrid (Spain). <sup>b</sup>Institute of Geosciences (UCM-CSIC), Madrid (Spain). E-mail: lfdiaz@geo.ucm.es

Anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) is a major component of evaporitic rocks and is currently forming in submarine hydrothermal fields, where its dissolution and precipitation plays a significant role in controlling porosity. Anhydrite also is a component of undesirable scale on heat transfer surfaces during desalinization and waste water treatments. Knowledge of the molecular processes that control anhydrite growth and dissolution is crucial to understand the geochemical cycling of elements in some natural systems and to develop strategies to limit scale formation on hot surfaces in numerous industrial processes.

Several works investigated the nanoscale characteristics of anhydrite growth and dissolution at 25°C [1,2]. However, primary anhydrite mainly forms at temperatures above 60°C. In this work we study the growth of anhydrite (100) surface in contact with supersaturated aqueous solutions ( $\beta_{\text{anhydrite}} = 1-3.6$ ) under mild hydrothermal conditions (T = 50-115°C, P = 1 atm). The experiments were performed using a hydrothermal atomic force microscope (HAFM) [3]. Our observations showed that: (i) anhydrite (100) surface grows by lateral spreading of monomolecular layers (3.5 Å in height), which originate at cleavage steps, (ii) the growth is highly anisotropic, with very significant differences in advance speed along different directions ( $S_{[001]}$  (or  $S_{[00-1]}) \gg S_{[011]} > S_{[010]}$ ), (iii) growth anisotropy is especially evident for <001>, with [001] and [00-1] alternating as fast and slow directions in successive monolayers, (iv) these growth characteristics determine that fast-moving steps combine with slow-moving steps to form bilayer steps around screw dislocations, (v) a reduced number of two-dimensional nuclei ( $\leq 1$  nuclei/ $\mu\text{m}^2$ ) forms at  $T \geq 80^\circ\text{C}$  and  $\beta_{\text{anhydrite}} \geq 2$ , (vi) two-dimensional nuclei also are monomolecular and their pseudo-triangular shape also reflects the growth anisotropy.

Most of anhydrite (100) surface growth characteristics at mild hydrothermal conditions coincide with those reported for its growth at 25°C [2], which evidences that the strong structural control observed at room temperature extends into higher temperature conditions. The marked growth anisotropy results from the non-equivalent geometry of [010] and [0-10] steps in the monolayer. The existence of two-fold screw axes along [100] explains the alternation of [001] and [00-1] as fast-moving and slow-moving directions in successive monolayers. Highly anisotropic growth at the nanoscale seems to be a feature common to crystal surfaces perpendicular to two-fold screw axes.

**Acknowledgements:** We thank Guntram Jordan for kindly providing access to the Hydrothermal Atomic Force Microscope and training J.M. in using it. We thank Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (CGL2007-65523-C02-01 and CGL2010-20134-C02-01) for financial support.

[1] H. Shindo, T. Igarashi, W. Karino, A. Seo, M. Yamanobe, M. Haga. *Journal of Crystal Growth* **2010**, 312, 573-XX. [2] C.M. Pina. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, 73, 7034-7044. [3] G. Jordan, S.R. Higgins, C.M. Eggleston, K.G. Knauss, W.W. Schmahl. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2001**, 65, 4257-4266.

**Keywords:** anhydrite, HAFM, monolecular growth mechanism

## MS.49.5

Acta Cryst. (2011) A67, C117

**Double wavelength interferometry for direct observation of homogeneous nucleation in vapor phase**

Yuki Kimura,<sup>a</sup> Yuko Inatomi,<sup>b</sup> Hitoshi Miura,<sup>a</sup> Takao Maki,<sup>c</sup> Katsuo Tsukamoto<sup>a</sup> <sup>a</sup>Department of Earth and Planetary Materials Science, Tohoku University, Sendai, (Japan). <sup>b</sup>Institute of Space and Astronautical Science Yoshinodai, Sagamihara, Kanagawa 229-8510. <sup>c</sup>Product Development Department 1, Micro-Imaging Systems Division, Olympus Corporation, (Japan). E-mail: ykimura@m.tohoku.ac.jp

To investigate the homogeneous nucleation and growth process of nanoparticles in vapor phase, interferometric observation using two lasers with different wavelengths was attempted for the first time to the gas evaporation method, which has been a commonly accepted physical production method of nanoparticles. Using the gas evaporation method, fine particles with the size of several nm to ~100 nm are directly produced from the gas phase. When an evaporant is initiated in an inert gas, the evaporated vapor subsequently cools and condenses in the gas atmosphere, i.e., nanoparticles are obtained via homogeneous nucleation from the vapor phase. In this manner, nucleation will occur far from the equilibrium state, but it is not obvious how far condensation takes place. Although there are reports concerning homogeneous and heterogeneous nucleation from solution phases [1], there are very limited reports concerning homogeneous nucleation from a vapor phase in recent years. Homogeneous nucleation rates of droplets were measured as a function of temperature and supersaturation using ethanol and nonane [2], [3]. The nucleation rates were different in several orders of magnitude from the classical nucleation theory. There is also no report concerning nucleation and few studies in view of crystal growth for smoke experiment, although significant numbers of smoke experiments have been performed so far.

We constructed a new smoke generator and applied two lasers with different wavelengths at 532 and 632.8 nm for a Mach-Zehnder type interferometer. By the use of double laser, two unknown parameters can be obtained simultaneously, i.e., concentration of evaporated vapor and ambient temperature. As the result, not only condensation temperature but also supersaturation, growth rate and sticking probability are measurable.

In preliminary experiment using single laser at 632.8 nm, tungsten oxide was evaporated by electrical heating of a tungsten wire in a mixture gas of Ar and O<sub>2</sub>. WO<sub>3</sub> nanoparticles were formed via homogeneous nucleation and growth during a gas cools following a thermal convection produced by the evaporation source. The degree of supersaturation for nucleation was extremely high,  $6.6 \times 10^6$ , which was determined from the interferogram. Surface free energy of WO<sub>3</sub> at 1100 K was calculated based on the classical nucleation theory and was  $1.38 \times 10^3$  erg cm<sup>-2</sup>, which is within the reported values. Homogeneously condensed WO<sub>3</sub> nuclei initially maintain their temperature for ~5 ms and then cool down with a rate of  $\sim 5 \times 10^4$  K/s. A part of the difference between actual formation rates of produced nanoparticles, which were determined based on a transmission electron microscope, and theoretical values were well explained if we adopt the idea of coalescence growth.

[1] X.Y. Liu, K. Tsukamoto, M. Sorai, *Langmuir* **2000**, 16, 5499. [2] J.L. Schmitt, G.W. Adams, R.A. Zalabsky, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 2089. [3] G.W. Adams, J.L. Schmitt, R.A. Zalabsky, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81 5074.

**Keywords:** interferometer, nucleation, nanoparticles

## Long-distance transport of North Gondwana Cambro-Ordovician sandstones: Evidence from detrital zircon Hf isotopic composition

NAVOT MORAG<sup>1\*</sup>, DOV AVIGAD<sup>1</sup>, AXEL GERDES<sup>2</sup>, ELENA BELOUSOVA<sup>3</sup> AND YEHUDIT HARLAVAN<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Earth Sciences, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904, Israel

(\*correspondence: navot.morag@mail.huji.ac.il)

<sup>2</sup>Institut für Geowissenschaften, Johann Wolfgang Goethe Universität, D-60438 Frankfurt am Main, Germany

<sup>3</sup>GEMOC, Department of Earth and Planetary Sciences, Macquarie University, NSW 2109, Australia

<sup>4</sup>The Geological Survey of Israel, Jerusalem 95501, Israel

A voluminous Early Paleozoic sequence of quartz-rich sandstones was deposited in northern Gondwana following its assembly during the Neoproterozoic-Cambrian Pan-African Orogeny. Field evidence for the sense of transport indicate that sediments were carried from Gondwana hinterland towards the supercontinent margins in the North (present coordinates). Derivation from Pan-African terranes is evident from the ubiquity of detrital zircons with Neoproterozoic U-Pb ages, but the exact provenance of these siliciclastic deposits remains unclear. Herein we present new Hf isotopic data from U-Pb dated detrital zircons of the Cambro-Ordovician sandstone that top the juvenile Neoproterozoic basement of the Arabian-Nubian Shield in Israel and Jordan. Remarkably, the detrital zircon Hf isotopic signal stands in marked contrast with Nd and Hf isotopic signature of the underlying basement. A preponderance (61%) of the Neoproterozoic-aged detrital zircons from the Cambro-Ordovician sandstones in Israel and Jordan yielded negative  $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$  values incompatible with a juvenile source. Therefore, rather than from the adjacent Arabian-Nubian Shield, most of the detrital zircons were derived from distant terrane(s), comprising pre-Neoproterozoic crust reworked during Pan-African orogeny. Because our sampling sites are situated at the northern tip of the Arabian-Nubian Shield, sand must have been transported several thousand kilometers before deposition. This finding also implies that the Arabian-Nubian Shield and other Pan-African orogens of NE Africa were completely worn down by the onset of Cambro-Ordovician deposition and that vast areas in the northern part of Gondwana were then low-lying such as to allow transfer of sand across the continent.

## Macroscopic anhydrite interacted with Pb-doped solutions

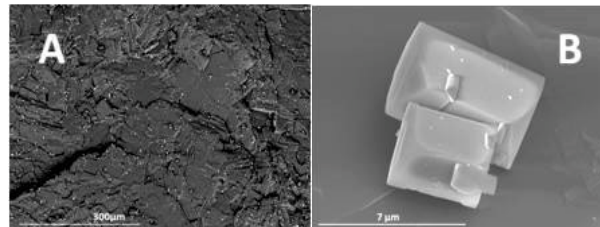
JUAN MORALES<sup>1</sup>, J.M. ASTILLEROS<sup>1,2</sup>, AMALIA JIMÉNEZ<sup>3</sup>, AND L. FERNÁNDEZ-DÍAZ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid. Spain

<sup>2</sup>Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). 28040 Madrid, Spain

<sup>3</sup>Facultad de Geología de la Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo, Spain

Pb is a toxic metal that affects the vital functions of living organisms. A previous study showed that Pb sorption by gypsum is an effective uptake mechanism [1]. Here the ability of anhydrite to uptake Pb from aqueous solutions is evaluated and its effectiveness as Pb-remover compared with that of gypsum. Experiments were performed by placing 2g of crushed pure anhydrite in 100 mL of Pb-bearing aqueous solutions (ranged from 10 to 1000 mg/L) and, after specific reaction periods (1 minute to 5 weeks), analyzing the aqueous solution and examining the solids formed on the surface of the anhydrite crystals. DRX data revealed that anglesite formed on anhydrite after short interaction periods (Figure 1). ICP-OES analyses showed that when the initial Pb concentration,  $[\text{Pb}]_{\text{ini}}$ , was  $\geq 50$  ppm, it decreased very rapidly to reach a constant value ( $\approx 5$  ppm) after about six hours. The evolution of the solution composition is consistent with a coupling between anhydrite dissolution and anglesite precipitation. Our results indicate that anhydrite and gypsum surfaces have similar ability to remove Pb from aqueous solutions.



**Figure 1:** SEM images of anhydrite surface after interaction with a Pb-bearing aqueous solution ( $[\text{Pb}]_{\text{ini}} = 100\text{ppm}$ ). (A) BSE image showing the distribution of anglesite crystals (bright spots) formed on anhydrite surface after 5 minutes interaction. (B) After a 24 hours interaction period of anglesite reach sizes in the range 3 to 10 microns.

[1] J.M. Astilleros *et al.* (2010) *Applied Geochemistry* **25**(7), pp. 1008–1016.

# Estudio Mediante AFM Hidrotermal del Crecimiento de la Superficie (100) de Anhidrita

JUAN MORALES SÁNCHEZ (1), JOSÉ MANUEL ASTILLEROS (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). C/ José Antonio Novais, 2, 28040 Madrid (España)

## INTRODUCCIÓN.

El mineral anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) es uno de los componentes más comunes de las rocas sedimentarias de origen evaporítico. Además, los procesos de disolución-precipitación de anhidrita juegan un papel fundamental en la evolución de la permeabilidad de campos hidrotermales submarinos que se encuentran activos en la actualidad, afectando la circulación de fluidos, la distribución de elementos traza y, en general, los ciclos geoquímicos del calcio y azufre. Por otro lado, la anhidrita es un componente frecuente de los precipitados que obstruyen conductos en los que tiene lugar una intensa transferencia de calor durante el desarrollo de procesos industriales, como la desalinización y el tratamiento de aguas residuales.

Para poder comprender mejor los ciclos geoquímicos de aquellos elementos que pueden estar afectados por la disolución y la precipitación de anhidrita, además de para poder desarrollar estrategias que permitan evitar o, cuando menos, limitar la precipitación indeseada de esta fase en procesos industriales, es necesario conocer los mecanismos moleculares que gobiernan el comportamiento de sus superficies en contacto con soluciones acuosas.

Hasta el momento, el número de trabajos que han abordado el estudio de la disolución o del crecimiento de anhidrita a nanoescala es reducido y, en el conocimiento de los autores, todos ellos se han llevado a cabo en condiciones ambientales ( $T = 25^\circ\text{C}$  y  $P = 1 \text{ atm}$ ), (Pina 2009, Shindo et al. 2010). Sin embargo, es un hecho contrastado que en la naturaleza la anhidrita se forma normalmente a temperaturas por encima de  $60^\circ\text{C}$  (Freyer & Voight, 2003). En este trabajo

se estudia el crecimiento de la superficie (100) de la anhidrita en contacto con soluciones acuosas sobresaturadas ( $\beta_{\text{anhidrita}} = 1-3,6$ ) bajo condiciones hidrotermales suaves ( $T = 50-115^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ).

## EXPERIMENTAL.

Los experimentos se llevaron a cabo en el Departamento de Geo- und Umweltwissenschaften de la Universidad Ludwig-Maximilians de Múnich, utilizando un microscopio hidrotermal de fuerza atómica. El microscopio se operó en modo contacto, en un rango de temperaturas entre  $60$  y  $120^\circ\text{C}$  y con una presión constante de  $1 \text{ bar}$ . Durante el desarrollo de los experimentos, un cristal de anhidrita se mantuvo en contacto con una solución sobresaturada con respecto a esta fase ( $\beta_{\text{anhidrita}} = 1-3,6$ ), garantizándose un flujo continuo de la solución mediante un controlador gravitacional. La velocidad de flujo se ajustó a  $3-6 \mu\text{l/s}$ .

En todos los experimentos se emplearon superficies (100) recién exfoliadas de cristales de anhidrita de color azul pálido, procedentes del yacimiento de

Naica, Chihuahua (México).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Nuestras observaciones muestran que en el rango de sobresaturación y temperatura considerados, las superficies (100) de la anhidrita crecen mediante avance lateral de monocapas, cuya altura es de  $3,5 \text{ \AA}$ . Esta altura corresponde a la mitad del espaciado del plano (100). Estas monocapas se originan en escalones de exfoliación y se caracterizan por mostrar un crecimiento marcadamente anisótropo. Los escalones de exfoliación y de disolución se orientan a lo largo de las direcciones  $[001]$ ,  $\langle 010 \rangle$  y  $[011]$ . La anisotropía de crecimiento se refleja en grandes diferencias en la velocidad de avance de las monocapas a lo largo de distintas direcciones cristalográficas. Un aspecto especialmente destacable de esta anisotropía de crecimiento resulta de la marcada polaridad de la dirección  $\langle 001 \rangle$ . Como consecuencia de esta polaridad, en una monocapa dada, el crecimiento se producirá a una velocidad extremadamente alta a lo largo de la dirección  $[001]$ , mientras que a lo largo de la dirección  $[00\bar{1}]$

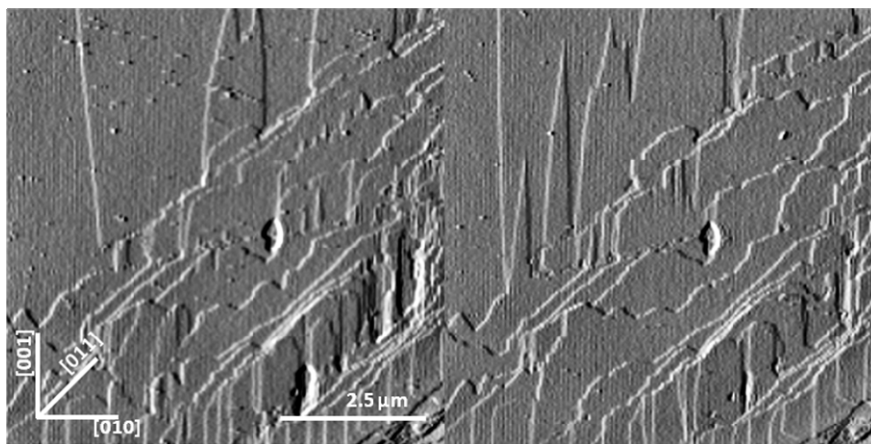


fig 1. Secuencia de imágenes de AFM. Las condiciones de observación fueron  $T=70^\circ\text{C}$  y  $\beta = 1.14$ . El tiempo transcurrido entre las imágenes es de 60 segundos.

**palabras clave:** Anhidrita, Mecanismos de Crecimiento Cristalino a Nanoescala, Microscopio de Fuerza Atómica Hidrotermal.

**key words:** Anhydrite, Nanoscale Crystal Growth Mechanisms, Hydrothermal Atomic Force Microscope.

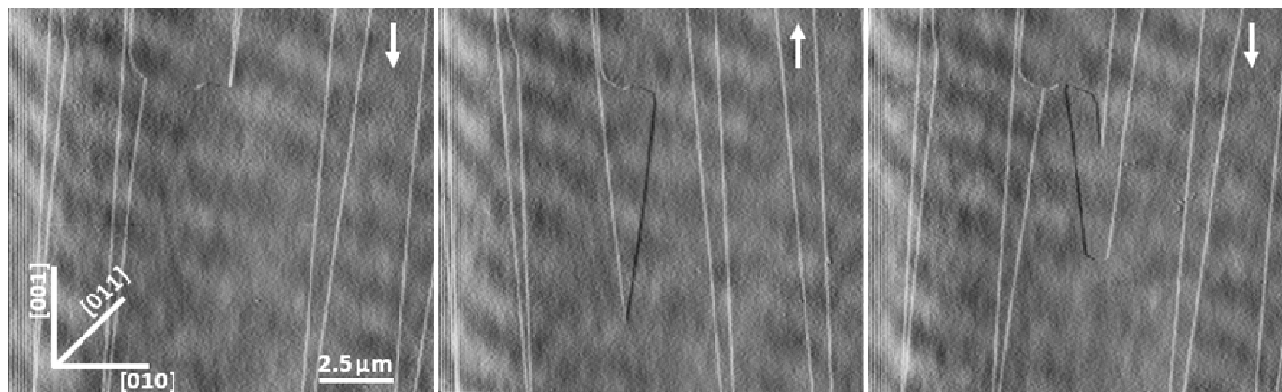


fig 2. Secuencia de imágenes de AFM. Las condiciones de observación fueron  $T=90^{\circ}\text{C}$  y  $\beta = 2.12$ . La secuencia fue tomada en modo continuo. Las flechas marcan el sentido del escaneo de la punta.

puede considerarse que no existe crecimiento. La existencia de un eje  $2_1$  perpendicular al plano (100) en la estructura de la anhidrita determina que la polaridad de la dirección  $\langle 001 \rangle$  se invierta en sucesivas monocapas. En consecuencia, las direcciones de avance rápido y lento también se invierten.

La alta velocidad de avance de las monocapas alternativamente a lo largo de  $[00\bar{1}]$  y  $[001]$  se puede interpretar como consecuencia de una reactividad extrema de los escalones  $[010]$  y  $[0\bar{1}0]$ , alternativamente en sucesivas monocapas. Esta extrema reactividad determina que estos escalones desaparezcan inmediatamente en frentes dendríticos al iniciarse el crecimiento (Fig. 1).

La marcada anisotropía del crecimiento de la superficie (100) de anhidrita en las condiciones exploradas muestra características coincidentes con las descritas por Shindo et al. (1999) para la disolución y por Pina (2009) para el crecimiento de esta superficie a  $25^{\circ}\text{C}$ , lo que es una evidencia de marcado control que la estructura de la anhidrita ejerce sobre su crecimiento.

En algunos de los experimentos llevados a cabo se ha podido observar el comportamiento de dislocaciones helicoidales perpendiculares a (100) durante el crecimiento de esta superficie (Fig. 2). La marcada anisotropía de crecimiento descrita anteriormente determina que los escalones monomoleculares rápidos y lentos se combinen en torno a la espiral, definiendo escalones bicapa. Este fenómeno ha sido descrito por otros autores para el caso de las espirales de crecimiento en la superficie (001) de barita ( $\text{BaSO}_4$ ) y celestina ( $\text{SrSO}_4$ ) (Shindo et al. 1999, 2010). El crecimiento de la superficie

(001) de ambas fases es muy anisótropo y se explica también por la existencia de un eje  $2_1$  perpendicular a dicha superficie. Una diferencia fundamental entre el crecimiento de las dislocaciones helicoidales en anhidrita y en barita y celestina es que en el caso de la anhidrita no se observa ningún fenómeno de autoinhibición de las espirales como el descrito por Pina et al. (1998) para el crecimiento de barita. Por el contrario, en la superficie (100) de anhidrita las espirales continúan siendo efectivas como generadoras de escalones durante toda la duración de los experimentos.

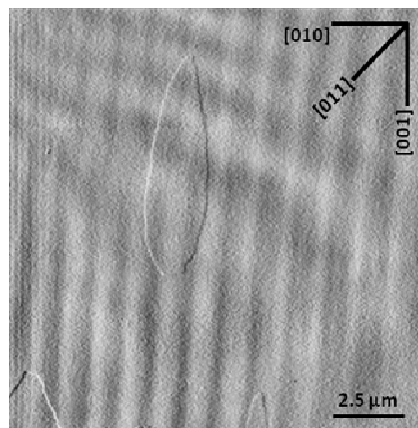


fig 3. Imagen obtenida a  $100^{\circ}\text{C}$  y  $\beta = 3.03$  donde se pueden observar islas bidimensionales de anhidrita de  $3.5 \text{ \AA}$  de espesor.

En experimentos en los que se emplearon soluciones acuosas cuya sobresaturación con respecto a anhidrita  $\geq 2$  y en condiciones de temperatura  $\geq 80^{\circ}\text{C}$ , se ha observado la formación de núcleos bidimensionales. En todos los casos, la densidad de nucleación bidimensional fue muy baja ( $\leq 1$  núcleo/ $\mu\text{m}^2$ ). La altura de los núcleos bidimensionales ( $3.5 \text{ \AA}$ ) indica que tienen carácter monomolecular. La morfología de estos núcleos se puede describir como pseudotriangular y, de

nuevo, refleja la anisotropía de crecimiento de esta cara (Fig. 3).

#### AGRADECIMIENTOS.

Este estudio se ha llevado a cabo en el departamento de Ciencias de la Tierra y Medioambiente de la Universidad Ludwig-Maximilians, Munich (Alemania). Los autores agradecen al Dr. G. Jordan que les permitiera utilizar un Microscopio de Fuerza Atómica, diseñado y construido por él, que opera en condiciones hidrotermales, y que entrenara a J. Morales en el uso del mismo. Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2007-65523-C02-01 y CGL2010-20134-C02-01 (MICINN). Juan Morales agradece el disfrute de una beca FPI (MICINN).

#### REFERENCIAS.

- Freyer, D. and Voigt, W. (2003). Crystallization and Phase Stability of  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaSO}_4$  - Based Salts. *Monatsh. Chem.* **134**, 693-719.
- Pina C.M., Becker U., Risthaus P., Bosbach D., Putnis A. (1998) Molecular-scale mechanisms of crystal growth in barite. *Nature* **395**, 483-486 483.
- , (2009) Nanoscale dissolution and growth on anhydrite cleavage faces *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 7034-7044
- Shindo H., Shitagami K., Kondo S., Seo A. (1999) Atomic force microscope observation of directional growth and dissolution on surfaces of sulphate minerals. *J. Cryst. Growth* **198/199**, 253-257.
- , Igarashi T., Karino W., Seo A., Yamanobe-Hada M., Haga M. (2010). Stabilities of crystal faces of anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) compared by AFM observation of facet formation processes in aqueous solutions. *J. Crystal Growth* **312**, 573-579.

# Interacción de Anhidrita con Soluciones Acuosas que Contienen Plomo. I. Evolución Físicoquímica del Sistema

JUAN MORALES SÁNCHEZ (1), JOSE MANUEL ASTILLEROS (1,2), AMALIA JIMÉNEZ (3), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1,2,\*)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/José Antonio Novais 2. 28040 Madrid (España)

(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). Facultad de CC. Geológicas, 28040 Madrid (España)

(3) Dpto. de Geología, Universidad de Oviedo, c/ Jesús Arias de Velasco s/n 33005 Oviedo (España)

## INTRODUCCIÓN.

El Pb es un metal tóxico cuyo uso extensivo durante siglos ha derivado en la liberación de este elemento al medio ambiente, resultando potencialmente peligroso para la salud pública. La exposición de los organismos a este elemento puede causar graves problemas para la salud, afectando a múltiples sistemas del organismo, como el sistema nervioso, sanguíneo, digestivo, cardiovascular o el sistema renal. Afecta particularmente al sistema nervioso de niños, incluso con muy bajos niveles de exposición, causando daños neurológicos irreversibles (García-Lestón, 2010). Si bien el Pb se encuentra en el medio de forma natural, los niveles más altos y peligrosos están relacionados con actividades antrópicas. A pesar de que la gran mayoría de procesos industriales que liberan Pb al medio han sido sustituidos por otros con menor incidencia en el medioambiente, este elemento sigue jugando un papel importante en ciertos ámbitos como en la fabricación de baterías y componentes electrónicos, pigmentos, pinturas, vidrios, aleaciones metálicas y, especialmente, en la industria armamentística.

La interacción entre superficies minerales y soluciones acuosas se ha revelado como una vía efectiva para la eliminación de metales contaminantes de fases fluidas. En el caso concreto del plomo, estudios recientes (Astilleros et al., 2010; Godelitsas et al., 2003) han demostrado que la interacción entre soluciones acuosas con contenidos elevados de este metal y cristales de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) conduce a un importante descenso de la concentración de plomo disuelto. Este descenso es la consecuencia de un proceso físicoquímico que implica a) la

disolución de los cristales de yeso, liberando iones sulfato y calcio a la solución acuosa, y b) la reacción entre los iones sulfato y plomo, que da lugar a la precipitación de anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ). Aunque el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) es la fase mineral del  $\text{CaSO}_4$  más abundante en la superficie terrestre, la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) es también un constituyente frecuente de las rocas sedimentarias. Por este motivo, en este trabajo se aborda el estudio de las características de la interacción entre cristales de anhidrita y soluciones acuosas que contienen plomo disuelto, con la doble intención de (1) analizar la evolución físicoquímica del sistema durante el proceso de disolución-cristalización y (2) comparar la capacidad de las superficies de yeso y anhidrita como eliminadoras de disuelto plomo.

## EXPERIMENTAL

Se han realizado experimentos de interacción, haciendo reaccionar 2g de fragmentos de anhidrita, con un tamaño comprendido entre 1 y 1,5 mm, con 100mL de soluciones acuosas que contenían Pb. Los cristales de anhidrita proceden de Naica, Chihuahua, (Méjico) y antes de ser utilizados fueron machacados, tamizados y seleccionados ópticamente. Después fueron lavados con etanol para eliminar la fracción más fina. Las concentraciones de Pb iniciales utilizadas fueron de 10, 50, 100 y 1000 ppm. Los tiempos de interacción variaron desde 5 minutos a 5 semanas. Los reactores permanecieron cerrados y en permanente agitación para garantizar la homogeneidad de la solución. Una vez transcurrido el periodo de interacción, se separó por una parte la solución y por otra la fase sólida, utilizando un equipo de filtración Millipore, mediante filtros con diámetro de poro 0.45  $\mu\text{m}$ . La fase sólida fue incorporada por defecto en la mayor

analizada mediante difracción de rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con análisis mediante energías dispersivas de rayos X (EDX). Las soluciones de los diferentes experimentos fueron analizadas mediante ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Con los datos obtenidos, se realizó una modelización mediante el software PHREEQ (Parkhurst and Appelo, 2000), a través de la cual se han determinado los índices de saturación de las diferentes fases cristalinas a lo largo de todo el periodo de interacción.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La Fig. 1 muestra la evolución de la concentración de Ca, S y Pb en las soluciones utilizadas en este trabajo. En el caso de los experimentos con [Pb] inicial = 1000 ppm (Fig.1d), tras varios minutos, la solución pasó de ser transparente a enturbiarse, mostrando un color blanquecino. Los resultados de los análisis de DRX, revelaron que la nueva fase que precipitó en la solución era anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ). La Fig. 2 muestra una serie de imágenes, obtenidas mediante MEB, de la superficie de algunos de los cristales de anhidrita utilizados en este trabajo. El cambio de color en la solución también se observó en las soluciones con [Pb] inicial = 50 y 100 ppm, aunque de forma menos marcada. Los análisis de las soluciones muestran una caída rápida en la concentración de Pb en solución cuando la concentración [Pb] inicial es superior a 50 ppm, llegando a un valor constante ( $\approx 5$  ppm) tras 6 horas de interacción. En el caso de la solución con la menor concentración inicial de Pb, 10 ppm (Fig. 1a), también se produce una caída de la concentración de Pb en la solución, aunque ésta es menos acusada. El valor constante que se alcanza es aproximadamente el mismo,

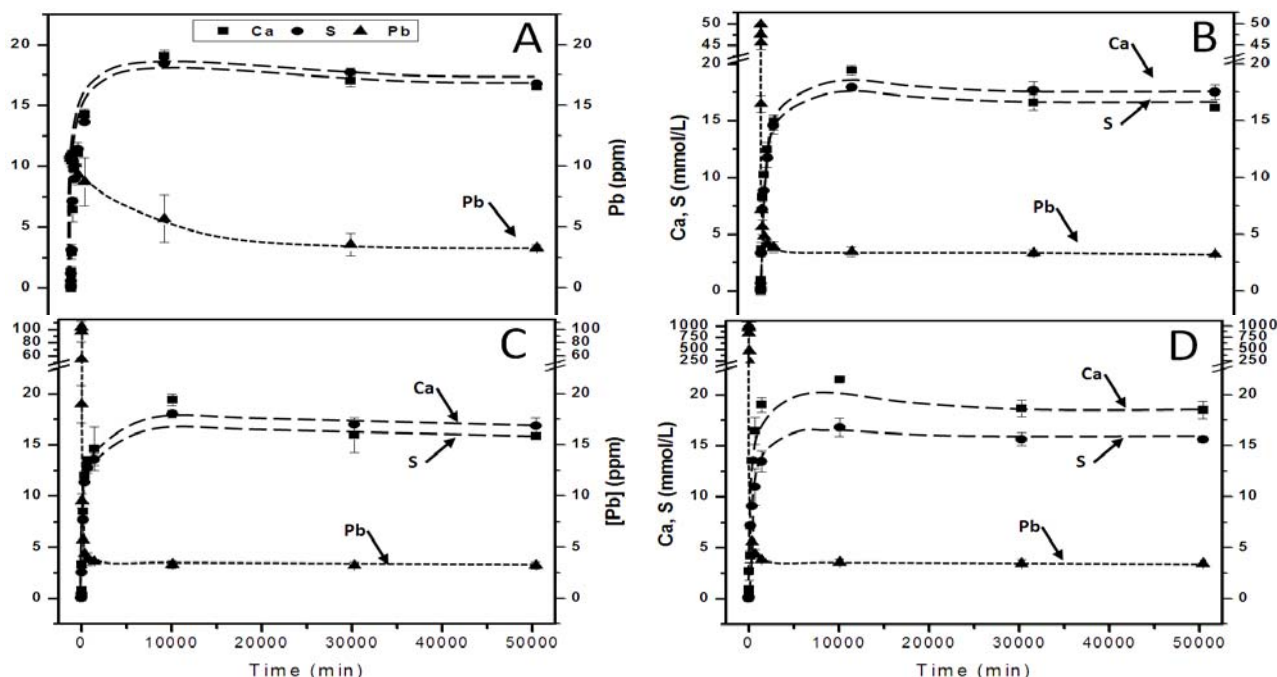


fig 1. Evolución de las concentraciones de Ca, S y Pb en las diferentes soluciones utilizadas: [Pb] inicial = 10 (1a), 50 (1b), 100 (1c), y 1000 ppm (1d).

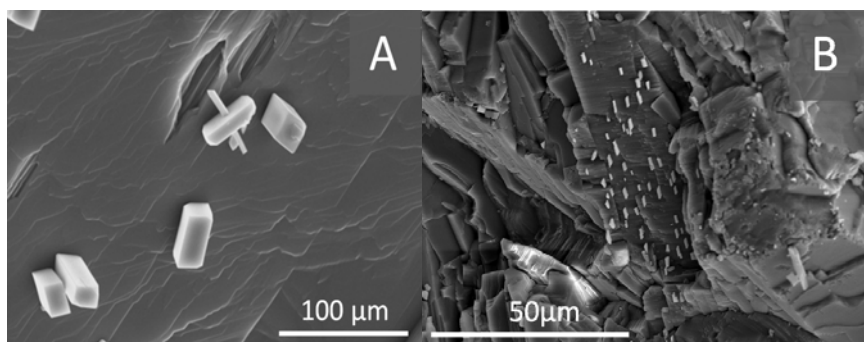


fig 2. Imágenes obtenidas mediante MEB de la superficie de los cristales de anhidrita. 2a) muestra la distribución de cristales de anglesita en el caso de una solución con [Pb] inicial = 50ppm, tras un periodo de interacción de 60 minutos. 2b) muestra una superficie de anhidrita después de 5 minutos en contacto con una solución con [Pb] inicial = 100ppm. En esta imagen se puede observar la relación cristalográfica que adquieren los cristales de anglesita que crecen sobre el cristal de anhidrita.

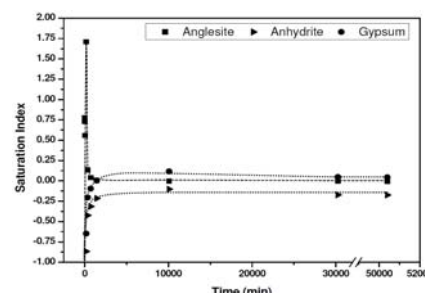


fig 3. Evolución de los índices de saturación de anglesita, anhidrita y yeso en las soluciones con [Pb] inicial = 1000 ppm.

pero en este caso la solución sólo alcanza un estado estable tras  $\approx 1$  semana desde el inicio de la interacción.

Mediante la modelización geoquímica se ha realizado un control de los índices de saturación de las distintas soluciones con respecto a las posibles fases implicadas. La Fig. 3 muestra la evolución de los índices de saturación de la soluciones con respecto a la anglesita, anhidrita y yeso en la solución para el caso de una concentración inicial de Pb de 1000 ppm. Tomando como modelo este caso, se puede observar que tras varios minutos de interacción entre la solución acuosa y los cristales de anhidrita se alcanza una sobresaturación moderada-alta con respecto a anglesita. Cuando ha transcurrido un periodo de entre 24

horas y 1 semana, las concentraciones de Ca, S y Pb se estabilizan y la solución alcanza la saturación con respecto a anhidrita y anglesita. La concentración final de Pb en todos los casos es de  $\approx 3,5$  ppm. La reducción de la concentración Pb en la solución se produce a consecuencia de un proceso de sorción en el cual la disolución rápida de la anhidrita libera iones sulfato al medio, y simultáneamente se produce la precipitación de anglesita. La concentración final de Pb en la solución es muy similar tanto si la interacción se produce con cristales de anhidrita como de yeso.

**AGRADECIMIENTOS.**

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2007-65523-C02-01 y CGL2010-20134-C02-01 (MECI). Juan

Morales agradece el disfrute de una beca FPI (MICINN). Agradecemos muy sinceramente a los miembros de los Centros de Difracción de Rayos X y de Microscopía Electrónica y Citometría (Centros de Apoyo a la Investigación de la UCM) su asistencia técnica en el proceso de caracterización de las muestras.

**REFERENCIAS.**

Astilleros J.M., Godelitsas A., Rodríguez-Blanco J.D, Fernández-Díaz L., Prieto M., A. Lagoyannis, S. Harissopoulos (2010); *Applied Geochemistry* **25**, 1008-1016.  
 García-Lestón, J.; Méndez, J.; Pásaros, E.; Laffon, B. (2010): *Genotoxicity evaluation of exposure to lead. International Journal of Medical and Biological Frontiers* **16**, 51-80.  
 Godelitsas, A., Astilleros, J.M., Hallan, Harissopoulos, S. y Putnis, A. (2003): *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3351-3360.  
 Parkhurst D.L. y Appelo C.A.J. (2000): *User's guide to PHREEQC (version 2). US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259*, 312 p.

# Interacción de Anhidrita con Soluciones Acuáticas que Contienen Plomo. II. Relaciones Epitaxiales entre Anhidrita y Anglesita

JUAN MORALES SÁNCHEZ (1), JOSÉ MANUEL ASTILLEROS (1,2,\*), AMALIA JIMÉNEZ (3), 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)

(3) Facultad de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n. 33005 Oviedo (España)

## INTRODUCCIÓN.

La interacción de la superficie de cristales de anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) con soluciones acuosas que contienen plomo conduce a la precipitación de anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ). Esta precipitación es consecuencia de la disolución parcial de la superficie de los cristales de anhidrita, la liberación de sulfato y calcio a la fase acuosa y la reacción entre el sulfato y el plomo disuelto para formar anglesita. Morales et al. (2011) discuten en este mismo volumen la evolución fisicoquímica del sistema durante el desarrollo de este proceso, que conduce a una significativa eliminación del plomo disuelto de la fase acuosa. Aunque parte de la reacción entre sulfato y plomo tiene lugar en el volumen de la solución, la mayoría de los cristales de anglesita se forman sobre la superficie de los cristales de anhidrita, mostrando relaciones cristalográficas definidas con la misma. En este trabajo se analizan las relaciones epitaxiales observadas entre anglesita (grupo espacial  $Pnma$ ) y anhidrita (grupo espacial  $Amma$ ) cuando la solución acuosa que contiene plomo se ha puesto en contacto con las principales superficies de exfoliación de la anhidrita: (100), (010) y (001).

## EXPERIMENTAL.

Se han realizado experimentos de interacción entre cristales de anhidrita y soluciones acuosas que contenían plomo. Los cristales de anhidrita procedían de un mismo ejemplar procedente de Naica, Chihuahua, (México) el cual fue orientado inicialmente mediante un microscopio petrográfico analizando las figuras de interferencia y exfoliado según las superficies (100), (010) y (001). La exfoliación de los cristales se hizo de modo que la cara a estudiar tuviese

unas dimensiones de 0,25 a 0,5  $\text{cm}^2$ , y el resto de caras no superasen 1 mm de espesor. Las soluciones de interacción fueron preparadas con un reactivo comercial de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  de forma que la concentración en plomo fuera de 1000 mg/L. Los cristales fueron depositados en un reactor, en el cual se añadieron 5 mL de solución y cerrado durante periodos de interacción de  $\approx 2$  horas. Una vez transcurrido el periodo de interacción previsto, los cristales fueron extraídos y secados a temperatura ambiente. Posteriormente los cristales fueron observados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía de Emisión de Campo (FEG) con análisis mediante energías dispersivas de rayos X (EDX).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los cristales de anglesita que crecen sobre la superficie (100) de la anhidrita muestran un hábito dominado por las

formas {210} y {101}, que aparecen bien desarrolladas, y la forma {001}, que muestra un desarrollo menor. La relación epitaxial está controlada por el paralelismo entre los planos (100) de la anhidrita y (001) de la anglesita, con  $[010]_{\text{anh}} \parallel [120]_{\text{angl}}$ . A lo largo de estas direcciones, el desajuste lineal es de  $\approx 2\%$ . Los elementos de simetría del sustrato de anhidrita (dos planos  $m$  y un eje de rotación binario perpendiculares a (100)) determinan que, con esta relación epitaxial específica, los cristales de anglesita se puedan disponer sobre el sustrato de anhidrita con dos orientaciones diferentes. Estas orientaciones se muestran en la Fig. 1. El crecimiento de cristales de anglesita con distintas orientaciones conduce a la coalescencia de los mismos. El resultado es el desarrollo de maclas inducidas, cuya ley de macla corresponde a los elementos de simetría del sustrato de anhidrita que

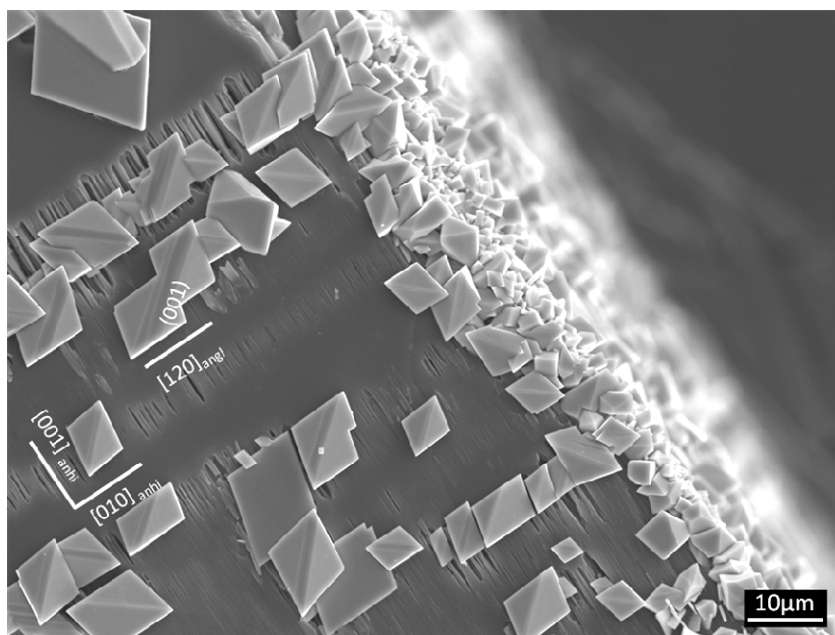


Fig. 1. Imagen obtenida mediante MEB de la superficie (100) de anhidrita.

**Palabras clave:** Anhidrita, Anglesita, relaciones epitaxiales.

**key words:** Anhydrite, anglesite, epitaxial relationships.

resumen SEM 2011

\* corresponding author: [jmastill@geo.ucm.es](mailto:jmastill@geo.ucm.es)

se han mencionado anteriormente. Existen diferencias en la densidad de cristales de anglesita sobre la superficie de anhidrita en función de la cara estudiada, siendo mayor la densidad sobre la cara (001), y la menor sobre la cara (010). El hábito de los cristales de anglesita que crecen sobre la superficie (001) de la anhidrita difiere del que muestran cuando crecen sobre la superficie (100), aunque en ambos casos está definido por las mismas formas cristalográficas. Aunque la forma predominante sigue siendo {210}, la forma (001) aparece mucho más desarrollada. Los cristales de anglesita también crecen orientados sobre la superficie (001) de la anhidrita. En este caso, los planos de epitaxia son  $(001)_{\text{anhi}} \parallel (210)_{\text{angl}}$ , las direcciones  $\langle 001 \rangle_{\text{angl}}$  y  $\langle 120 \rangle_{\text{angl}}$  se disponen indistintamente paralelas a  $[100]_{\text{anhi}}$  o  $[010]_{\text{anhi}}$ . Los desajustes calculados son de un 0% para  $[001]_{\text{angl}} \parallel [100]_{\text{anhi}}$ ,  $[010]_{\text{anhi}}$  y de un  $\approx 2\%$  para  $\langle 120 \rangle_{\text{angl}} \parallel [100]_{\text{anhi}}$ ,  $[010]_{\text{anhi}}$ . La Fig. 2 muestra un detalle de la superficie (001) de un cristal de anhidrita sobre la cual se pueden distinguir cristales de anglesita con cuatro orientaciones distintas con el sustrato. Al igual que se ha descrito para el caso de la superficie (100) de los cristales de anhidrita, el crecimiento y coalescencia de los cristales de anglesita conduce a la formación de maclas inducidas, cuya ley de macla deriva de los elementos de simetría del sustrato. También en este caso, estos elementos de simetría son dos planos  $m$  y un eje de rotación 2 (Fig. 3). El fenómeno de formación de

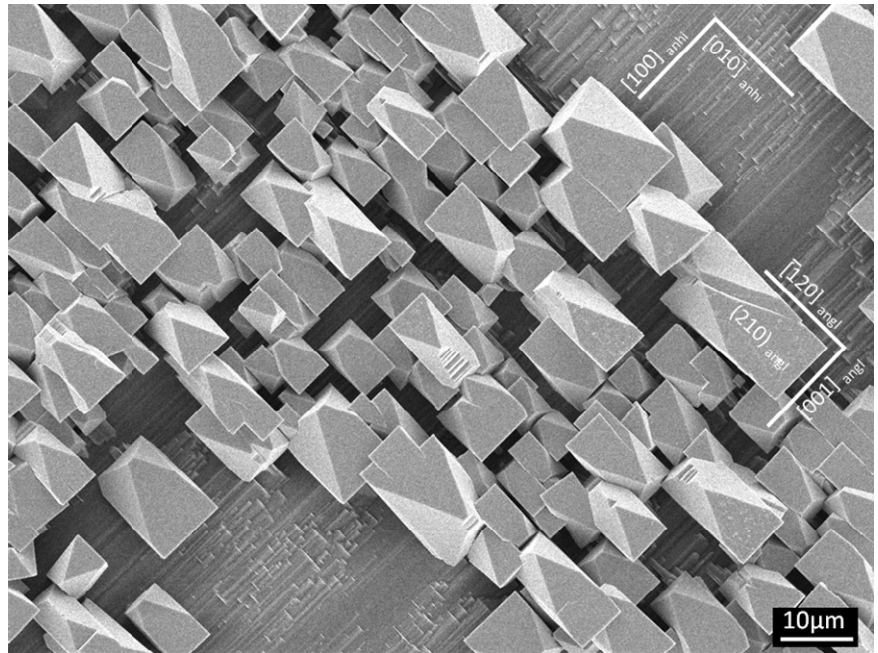


fig 2. Imagen obtenida mediante FEG de la superficie (001) de anhidrita.

maclas durante un proceso de disolución- cristalización, controlado por la simetría del sustrato, ha sido descrito y discutido de manera extensa por Pinto et al. (2009) y Pinto et al. (2010) para el caso del crecimiento de brushita ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sobre la superficie de exfoliación de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

### CONCLUSIONES.

La similitudes estructurales existentes entre la anhidrita y anglesita, permite que el sobrecrecimiento ordenado de una fase sobre otra sea posible. Un estudio a nanoescala permitirá ampliar

la información sobre el mecanismo de crecimiento que controla la formación de la epitaxia.

### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2010-20134-C02-01 y CGL2010-20134-C02-02 (MICINN). Juan Morales agradece el disfrute de una beca FPI (MICINN). Agradecemos a los miembros de los Centros de Difracción de Rayos X y de Microscopía Electrónica y Citometría (Centros de Apoyo a la Investigación de la UCM) su asistencia técnica en el proceso de caracterización de las muestras.

### REFERENCIAS.

- Morales, J., Astilleros, J.M., Jimenez, A., Fernandez-Diaz, L. (2011): Interacción de anhidrita con soluciones acuosas que contienen plomo. I. Evolución fisicoquímica del sistema. *Macla* **14**.
- Pinto, A.J., Jimenez, A., Prieto, M. (2009): Interaction of phosphate-bearing solutions with gypsum: Epitaxy and induced twinning of brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) on the gypsum cleavage surface. *Am.Min.*, **94**, 313-322.
- Pinto, A.J., Ruiz-Agudo, E., Pinto, A. J.; Ruiz-Agudo, E.; Putnis, C.V.; Putnis, A.; Jiménez, A.; Prieto, M. (2010) Epitaxial growth of brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) on gypsum cleavage surfaces: an AFM study. *Am.Min.*, **95**, 1747-1757.

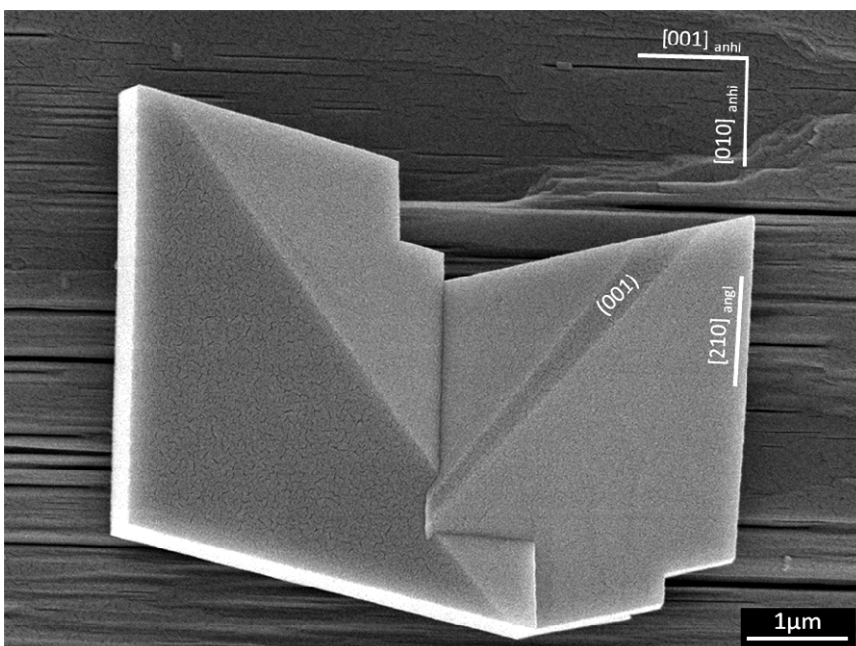


fig 3. Imagen obtenida mediante FEG de la superficie (001) de anhidrita.

# Estudio de la Cristalización de Sulfato Cálcico a 80°C: Implicaciones en la Cristalización de la Anhidrita

/ JUAN MORALES (1, 2), JOSÉ-MANUEL ASTILLEROS (1, 2\*), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1, 2), AMALIA JIMÉNEZ (3)

(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)

(3) Dpto. Geología, Facultad de Geología, Universidad de Oviedo 33005 Oviedo, Asturias.

## INTRODUCCIÓN

La anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) es, después del yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), el sulfato mineral más abundante en la corteza terrestre. Ambas fases minerales son componentes comunes de las rocas evaporíticas, donde frecuentemente aparecen relacionadas. Por otra parte, la anhidrita puede aparecer como mineral accesorio en numerosos ambientes (traquiandesitas, depósitos fumarólicos, chimeneas hidrotermales submarinas, etc.) Además, la precipitación de sulfatos de calcio en forma de costras es un proceso relevante en distintas industrias por sus efectos negativos sobre la productividad (Amjad, 2002).

Existen distintos aspectos relacionados con la estabilidad de los sulfatos cálcicos y de la cinética de su formación que necesitan ser estudiados con mayor profundidad. La mayoría de los estudios coinciden en situar la temperatura de equilibrio entre yeso y anhidrita a presión atmosférica en  $\sim 58^\circ\text{C}$  (Freyer and Voigt, 2003). La finalidad de este trabajo es combinar el estudio experimental de la cristalización de  $\text{CaSO}_4$  bajo condiciones de estabilidad de la anhidrita ( $80^\circ\text{C}$ ), utilizando reactores cerrados y en presencia de semillas naturales de esta fase. La interpretación de los resultados se basa en las características de crecimiento de la anhidrita a escala molecular dentro de su campo de estabilidad (Morales et al., 2012a,b). Con esta aproximación se busca comprender mejor los factores que influyen en la formación de anhidrita.

## EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio Pyrex encamisado, que permite circular agua termostataada. Se utilizaron semillas naturales de

anhidrita ( $\varnothing < 50 \mu\text{m}$ ) de gran pureza (0,4% en peso de Sr) procedente de Naica (México). Para estos experimentos se emplearon soluciones acuosas con distintos grados de sobresaturación con respecto a esta fase ( $\beta_{\text{Anh}}$ ). Las soluciones acuosas se prepararon a partir de la mezcla de reactivos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$ ) empleando distintas concentraciones de partida. Con el objetivo de mantener la fuerza iónica constante se añadió NaCl (15mM). Los coeficientes de actividad, fuerza iónica e índices de saturación de las soluciones iniciales se calcularon mediante el código de especiación geoquímica PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999). Las actividades de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  y la sobresaturación de las soluciones con respecto a anhidrita y a yeso se muestran en la Tabla 1.

Exp.	$a_{\text{Ca}^{2+}} \times 10^{-3}$	$a_{\text{SO}_4^{2-}} \times 10^{-3}$	$\beta_{\text{Anh}}$	$\beta_{\text{Gp}}$
1	4,8	4,1	1,82	1,10
2	5,8	4,0	2,13	1,26
3	6,1	5,2	3,02	1,78
4	7,0	5,6	3,63	2,14
5	7,6	6,0	4,27	2,51

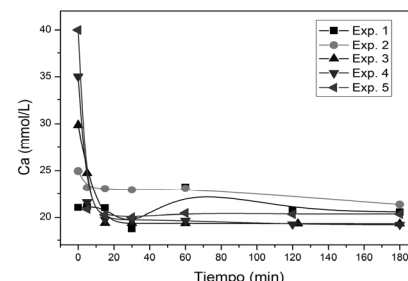
**Tabla 1.** Listado actividades de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en los experimentos de crecimiento a escala macroscópica. En todos los casos la cantidad de semillas de anhidrita fue  $0,3 \pm 0,001\text{gr}$ .

En los experimentos se mantuvo la temperatura constante a  $80^\circ\text{C}$ . Las soluciones sobresaturadas (200 ml) se situaron en el interior de los reactores y sobre las mismas se añadieron  $0,3 \pm 0,001 \text{ gr}$  de semillas de anhidrita. En todo momento las soluciones se mantuvieron en agitación (300 r.p.m.). Es importante señalar que en ningún caso se observó aparición de precipitado antes de la adición de las semillas de anhidrita. La evolución de la composición de la solución acuosa se monitorizó extrayendo muestras (2 ml),

a intervalos de tiempo periódicos. A continuación las disoluciones se filtraron y se analizaron mediante ICP-OES. La fase sólida se estudió mediante difracción de rayos X (DRX).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La evolución de la concentración de Ca en solución para distintos tiempos de reacción se muestra en la Fig. 1. Esta evolución se caracteriza por un rápido descenso inicial de la concentración de Ca, que tiende a estabilizarse transcurridos  $\sim 30$  minutos. Sin embargo, los difractogramas obtenidos de las muestras sólidas recuperadas de los experimentos mostraron la presencia inequívoca de yeso y/o basanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). Todo ello, a pesar de haber realizado los experimentos en el campo de estabilidad de la anhidrita, es decir a una temperatura ( $80^\circ\text{C}$ ) y de haber empleado semillas de anhidrita, que al actuar como sustrato deben favorecer el crecimiento de esta fase puesto que se elimina la barrera energética para su nucleación.



**Fig 1.** Evolución de la concentración de calcio en las soluciones. La concentración de NaCl en todos los casos fue de 15mM.

En la Fig. 2 se muestra una imagen de SEM en la que se observan cristales de yeso junto a semillas de anhidrita. En el experimento 2, el cálculo semicuantitativo de las fases presentes, reveló que el sólido consistía en un  $\sim 56\%$  de yeso y un  $\sim 44\%$  de anhidrita.

Resultados similares se obtuvieron en el resto de los experimentos. La formación de yeso o basanita en presencia de semillas de anhidrita dentro del campo de estabilidad de esta fase ha sido observada con anterioridad por otros autores. Por ejemplo, Kawada et al. (1980), observaron la precipitación de yeso en condiciones experimentales muy similares a las aquí descritas.

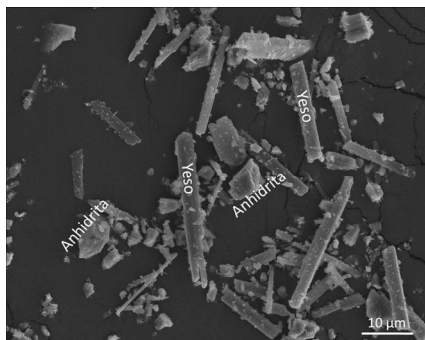


fig 2. Imagen de SEM en la que se aprecia la presencia de cristales de yeso junto a las semillas de anhidrita.

Hasta ahora, todas las interpretaciones propuestas para explicar la no formación de anhidrita en condiciones en las que esta fase es estable se han basado en asumir la existencia de una barrera cinética asociada a una elevada entalpía de hidratación del ion  $\text{Ca}^{2+}$ . El coste energético que implicaría la desolvatación del  $\text{Ca}^{2+}$  ralentizaría enormemente el crecimiento de esta fase, explicando la formación alternativa de fases metaestables como el yeso. Sin embargo, esta explicación entra en conflicto con la energía de activación para el crecimiento de anhidrita estimada a partir de nuestras medidas de avance de los escalones [001]. La energía que se ha derivado tiene un valor de  $\sim 73 \pm 5$  KJ/mol (Morales et al., 2012b), el cual es muy similar al obtenido para el crecimiento del yeso a partir de medidas nanoscópicas ( $71 \pm 5$  KJ/mol; Van Driessche, et al. 2010). Esta similitud debilitaría la hipótesis de la lenta cinética de desolvatación del  $\text{Ca}^{2+}$  como la explicación de la dificultad de formación de anhidrita dentro de su campo de estabilidad.

A partir de nuestras observaciones de HAFM (Morales et al., 2012a), proponemos una explicación alternativa basada en las características nanoscópicas del crecimiento de esta fase, las cuales, a su vez, derivan de sus características estructurales. En la superficie (100), el avance de los escalones tiene un fuerte carácter

anisótropo. Mientras que escalones paralelos a la dirección [001] se desplazan a velocidades moderadas, el avance de los escalones paralelos a [010] presenta una marcada polaridad, comportándose de manera muy diferente dependiendo de su sentido de avance. Así se observa que los escalones paralelos a [010] avanzan muy rápidamente en dirección [001] mientras que los frentes de avance en la dirección opuesta  $[00\bar{1}]$  permanecen prácticamente inmóviles. Por otra parte, la existencia de un eje  $2_1$  perpendicular al plano (100), invierte este comportamiento en las capas inmediatamente por encima y por debajo. En consecuencia, en la siguiente capa son los escalones rápidos los que avanzan en dirección  $[00\bar{1}]$  y los lentos los que lo hacen en dirección contraria.

El desarrollo de espirales de crecimiento aparece también condicionado por el carácter anisótropo y, sobre todo, por la alternancia de direcciones de avance rápido y lento de los escalones monomoleculares paralelos a [010] en capas sucesivas. Dicho control estructural restringe de forma evidente el crecimiento de las espirales. Así, un frente de avance lento permanecerá prácticamente detenido hasta que la llegada en dirección opuesta de un frente rápido, procedente de una espiral vecina, permita avanzar al escalón superior (rápido). Es decir, la eficacia del mecanismo de crecimiento espiral en la superficie (100) de la anhidrita está condicionada por la existencia de una alta densidad de dislocaciones helicoidales, que permitiera la interacción entre las mismas. Cuando este mecanismo de crecimiento no es operativo, los cristales pueden crecer mediante nucleación bidimensional, bajo condiciones de mayor sobresaturación (Pina et al., 1998). Sin embargo, se ha comprobado que la formación de islas bidimensionales sobre esta superficie de la anhidrita está restringida a condiciones de temperatura y sobresaturación relativamente elevadas ( $T \geq 80^\circ\text{C}$ ;  $\beta_{\text{Anh}} \geq 2$ ) y que, incluso en esas condiciones, la densidad de nucleación bidimensional es muy baja ( $\leq 1$  núcleo/ $\mu\text{m}^2$ ), siendo, por tanto, un mecanismo de crecimiento muy ineficiente.

La inhibición por factores estructurales del crecimiento de la anhidrita podría explicar su escasa formación, lo que conduciría a la cristalización de otros

sulfatos cálcicos metaestables, como camino alternativo para reducir la energía libre del sistema. Esta situación podría justificar el desarrollo metaestable de cristales de yeso.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. G. Jordan el acceso al HAFM y que entrenara a J. Morales en el uso del mismo. Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2010-20134-C02-01 (MICINN) y GR42/10-962062. Juan Morales agradece el disfrute de una beca FPI (MICINN).

## 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.
- Freyer, D. & Voigt, W. (2003): *Crystallization and Phase Stability of  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaSO}_4$  - Based Salts*. *Monatsh. Chem.*, **134**, 693-719.
- Kagawa, M., Sheehan, M. E., Nancollas, G. H. (1980). *The crystal growth of gypsum in an ammoniacal environment*. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 917-920.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999): *User's guide to PHREEQC (version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*, 312 p. US Geological Survey. Water- Resources Investigations Report 99-4259
- Pina, C.M., Becker, U., Risthaus, P., Bosbach, D., Putnis, A. (1998): *Molecular-scale mechanisms of crystal growth in barite*. *Nature*, **395**, 483-486.
- Morales, J., Astilleros, J. M., Fernández-Díaz, L. (2012a): *Nanoscope Characteristics of Anhydrite (100) Growth*. *Cryst. Growth Des.*, **12**, 414-421.
- , - (2012b): *A nanoscopic approach to the kinetics of anhydrite (100) surface growth in the range of temperatures between 60 and 120°C*. *Am. Mineral.* (en prensa).
- Van Driessche, A. E. S., García-Ruiz, J.M., Delgado-López, J.M., Sasaki, G. (2010): *In situ observation of step dynamics on gypsum crystals*. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 3909-3916.

# Crecimiento de Yeso en Presencia de Cr(VI)

/ JUAN MORALES (1, 2), JOSÉ-MANUEL ASTILLEROS-GARCÍA-MONGE (1, 2), BILIANA GASHAROVA (3), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1\*, 2)

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

(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). C/ José Antonio Novais, 2, 28040 Madrid (España)

(3) Institute for Synchrotron Radiation (ANKA). Karlsruher Institut für Technologie. 76021 Karlsruhe (Alemania)

## INTRODUCCIÓN

El estudio de la incorporación de elementos contaminantes en la estructura de distintos minerales presentes en niveles superficiales de la corteza terrestre puede aportar información relevante sobre los factores que controlan la movilidad de estos contaminantes y su mayor o menor dispersión en medios naturales. Además, este tipo de estudio puede ayudar al desarrollo de estrategias de inmovilización de contaminantes o de recuperación de áreas contaminadas.

El yeso es la fase mineral del sulfato cálcico más abundante en la naturaleza. Además, es un subproducto frecuente en procesos industriales como la desulfuración de los gases generados en centrales térmicas (Álvarez-Ayuso and Querol, 2007), desalinización y descontaminación de aguas, etc.

Se ha comprobado que distintos sulfatos minerales tienen la capacidad de inmovilizar elementos contaminantes como As (Fernández-Martínez et al., 2008) y Se (Fernández-González et al., 2006). Esta capacidad de inmovilización se asocia a la viabilidad de la sustitución del grupo aniónico sulfato por otros grupos tetraédricos como arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) o seleniato ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ). Entre los distintos estados de valencia del Cr, el Cr(VI) se coordina con cuatro oxígenos y forma un grupo aniónico ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) tetraédrico con características similares a las de sulfato, arseniato y seleniato. Esta similitud plantea la posibilidad de que el cromato sustituya al sulfato en la estructura del yeso. Precisamente, el Cr(VI) es muy tóxico, con propiedades cancerígenas, mutágenas y teratógenas incluso cuando se presenta en bajas concentraciones (Nriagu and Nieboer, 1988). Dicha incorporación podría jugar un papel relevante en el control de la dispersión de este elemento.

El objetivo de este trabajo es evaluar si los cristales de yeso que crecen en presencia de Cr(VI) incorporan este metal y, en caso de que así sea, si existe relación entre la concentración en el medio de crecimiento y en el cristal. Para ello se han llevado a cabo experimentos de crecimiento de cristales de yeso en el seno de geles de sílice preparados con distintas concentraciones de Cr(VI).

## EXPERIMENTAL

Los cristales de yeso se obtuvieron mediante contradifusión de dos reactivos a través gel de sílice. En esta técnica se utilizó un dispositivo experimental consistente en un tubo de vidrio en "U", donde las dos columnas verticales actúan como depósito para los reactivos, y la rama horizontal que las separa se encuentra ocupada por gel de sílice. En el caso que nos ocupa, la columna de difusión tuvo una longitud de 14 cm y se preparó con distintas concentraciones de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (0; 0,01; 0,03; 0,06 y 0,1 M), garantizando una distribución homogénea de Cr(VI) en el medio de cristalización. Los depósitos verticales se rellenaron con 10 mL de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , con concentraciones de 0,5 M en ambos casos. Todos los experimentos se realizaron por duplicado y a 25°C.

Tras un periodo de un mes desde la aparición de los primeros cristales, éstos fueron recuperados del gel, lavados y caracterizados mediante diversas técnicas. Los cristales fueron confirmados como yeso mediante difracción de rayos X (Panalytical X<sup>pert</sup> PRO MRD). Su morfología se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, JEOL-JSM 6400) y su contenido en cromo se analizó mediante microsonda de electrones (JEOL-JXA 8900). La caracterización de los cristales se completó mediante

análisis de espectroscopía Raman (WITec alpha 300) estudiando la región espectral comprendida entre 570 y 1570  $\text{rel.cm}^{-1}$ , en la que aparecen las bandas correspondientes a los modos vibracionales de tensión simétrica (symmetric stretching;  $\nu_1$ ) y antisimétrica (antisymmetric stretching;  $\nu_3$ ) y de flexión antisimétrica (antisymmetric bending;  $\nu_4$ ) del ion sulfato (Krishnamurthy and Soots, 1971).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todos los casos, la nucleación de los primeros cristales de yeso tuvo lugar ~16 días después de iniciarse el experimento. Las observaciones de parámetros como la localización del primer núcleo, densidad, morfología y tamaño de los cristales no mostraron diferencias significativas que se pudieran relacionar con la concentración de Cr(VI) presente en el medio de cristalización.

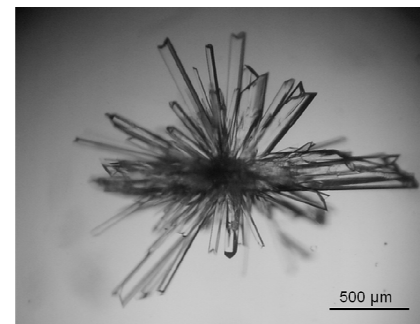


fig 1. Imagen típica de agregado esférico de yeso crecido mediante la técnica de contradifusión en gel de sílice.

En todos los casos, los cristales crecieron formando esférulitos. Uno de estos esférulitos se muestra en la Fig. 1. La identificación de fases mediante los datos de DRX reveló que, en todos los casos, la única fase presente era yeso. Los cristales obtenidos en el experimento "blanco", es decir, en

**palabras clave:** Crecimiento cristalino, Cr(VI), Yeso, Espectroscopía Raman

**key words:** Crystal growth, Cr(VI), Gypsum, Raman Spectroscopy

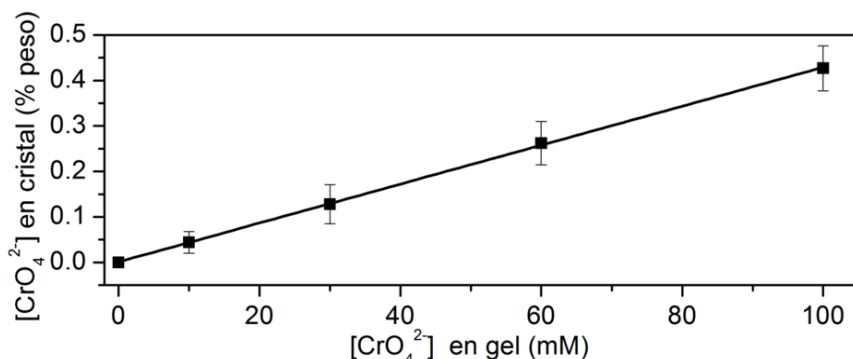


fig 2. Resultados de los análisis de microsonda electrónica.

ausencia de Cr(VI), fueron todos incoloros. Sin embargo, los cristales crecidos en presencia de Cr(VI) presentaron todos un color amarillo característico, cuya intensidad se correlacionaba de forma directa con la concentración de Cr(VI) en el medio de crecimiento. Los análisis de microsonda electrónica de los cristales mostraron que todos, con la excepción de los correspondientes al experimento "blanco", contenían cromo. Además, como se muestra en la Fig. 2, dichos análisis evidencian una relación lineal directamente proporcional entre la concentración de Cr(VI) en el medio de crecimiento y el contenido en cromo de los cristales. Tanto los resultados de la microsonda electrónica como las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de barrido utilizando el modo de electrones retrodispersados indicaron que el cromo se encontraba distribuido de forma homogénea en el volumen de los cristales de yeso, sin mostrar signos de zonado.

La incorporación de cromo en la estructura del yeso se confirmó además mediante espectroscopia Raman. La

Fig. 3 muestra espectros de micro-Raman correspondientes a cristales de yeso crecidos en gel de sílice con distintas concentraciones de Cr(VI). Como se puede observar, todos los espectros muestran los modos vibracionales principales característicos del grupo sulfato en la estructura del yeso, anteriormente mencionados. Para poder comparar los espectros, se normalizaron las intensidades de la vibración de tensión simétrica del ion sulfato ( $\nu_1 \sim 1015 \text{ cm}^{-1}$ ). En el caso de los espectros obtenidos a partir de cristales de yeso crecidos en presencia de Cr(VI), además de las bandas del sulfato se observaron 5 bandas adicionales, situadas en 863, 890, 925, 937 y 961  $\text{cm}^{-1}$ . Dada la existencia de una relación directa entre la concentración de Cr(VI) en el medio y la intensidad relativa de estas bandas (Fig. 3), parece razonable asumir que correspondan al ion cromato. La banda más intensa ( $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$ ) se puede asignar al modo vibracional de tensión simétrica ( $\nu_4$ ) del ion cromato, ya que se sitúa en una posición próxima a la de este modo en la cromatita. Además, distintos minerales que contienen cromato muestran esta vibración en

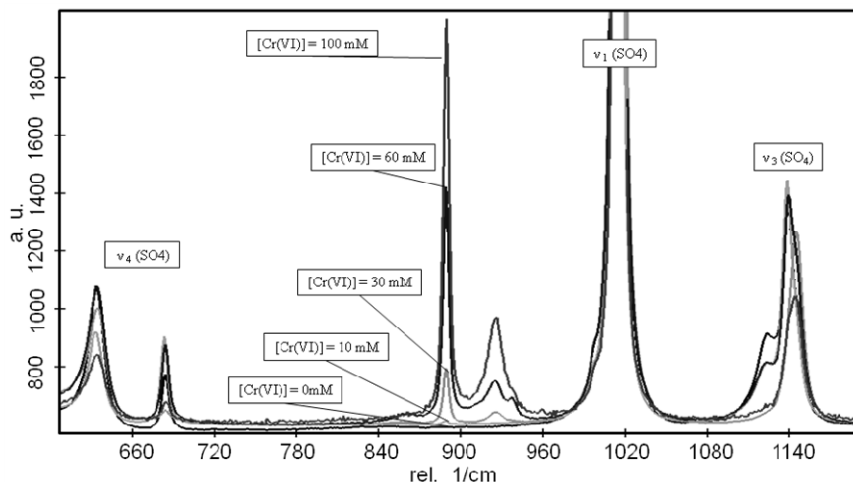


fig 3. Espectros obtenidos a partir de los diferentes cristales de yeso crecidos en presencia de diferentes concentraciones de Cr(VI).

longitudes de onda de 825 a 972  $\text{cm}^{-1}$  (Frost and Weier, 2004). Las otras cuatro bandas se pueden interpretar como asociadas a las vibraciones de tensión antisimétrica ( $\nu_3$ ) del grupo cromato y a la distorsión de este grupo (Frost and Weier, 2004) al incorporarse en la estructura del yeso.

## CONCLUSIONES

Los cristales de yeso que crecen en un medio que contiene Cr(VI) incorporan este contaminante en su estructura. Esta incorporación es proporcional a la concentración del elemento en el medio y se refleja en el cambio de coloración de los cristales. La interacción entre yeso y aguas contaminadas con Cr(VI) puede jugar un papel fundamental en el control de la dispersión de este contaminante en medios naturales.

## AGRADECIMIENTOS

Los análisis de espectroscopia Raman se realizaron en el Institute for Synchrotron Radiation (ANKA) de Karlsruhe, Alemania. Agradecemos a los miembros de los Centros de Difracción de Rayos X y de Microscopía Electrónica y Citometría (Centros de Apoyo a la Investigación de la UCM) por su asistencia técnica. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2010-20134-C02-01 (MICINN). Juan Morales agradece el disfrute de una beca FPI (MICINN).

## REFERENCIAS

- Álvarez-Ayuso, E. and Querol, X. (2007): Stabilization of FGD gypsum for its disposal in landfills using amorphous aluminium oxide as a fluoride retention additive. *Chemosphere* **69**, 295-302.
- Fernández-González, A., Andara, A., Alía, J.M. and Prieto, M. (2006): Miscibility in the  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  system: Implications for the crystallisation and dehydration behaviour. *Chem. Geol.* **225**: 256-265.
- Fernández-Martínez, A., Cuello, G.J., Johnson, R.; Bardelli, F., Roman-Ross, G., Charlet, L. and Turrillas, X. (2008): Arsenate incorporation in gypsum probed by neutron, X-ray scattering and density functional theory modeling. *J Phys Chem A* **112**, 5159-5166.
- Frost, R. L., Weier, M. (2004) *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* **12**, 575-594.
- Krishnamurthy, N. and Soots, V. (1971): Raman Spectrum of Gypsum. *Can. J. Phys* **49**, 885-896.
- Nriagu J.O., and Nieboer, E. (1988): *Chromium in the Natural and Human Environments.* John Wiley & Sons, New York. 571p.

# Experimentos de crecimiento de anhidrita en reactor cerrado a 80 °C

## *Anhydrite growth experiments in closed reactor at 80°C*

J. Morales Sánchez-Migallón<sup>1,2</sup>, J.M. Astilleros García-Monge<sup>1,2</sup>, A. Jiménez Bautista<sup>3</sup> y L. Fernández-Díaz<sup>1,2</sup>

1 Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais 2. 28040, Madrid. juamoral@geo.ucm.es; jmastill@geo.ucm.es; lfdiaz@geo.ucm.es

2 Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). C/ José Antonio Novais 2. 28040, Madrid.

3 Dpto. Geología, Facultad de Geología, Universidad de Oviedo 33005 Oviedo, Asturias. amalia.jimenez@uniovi.es

**Resumen:** El sulfato cálcico se encuentra en la naturaleza en forma de tres fases minerales diferentes: yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), basanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) y anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) que pueden transformarse entre sí mediante procesos de disolución-precipitación o bien hidratación-deshidratación. Sin embargo, el origen primario de la anhidrita presente en rocas evaporíticas, ha sido objeto de debate. Esto se debe en parte a la dificultad experimental de precipitar anhidrita primaria, incluso en condiciones teóricamente de estabilidad para esta fase. En este trabajo se aborda el estudio experimental del crecimiento de anhidrita dentro de su campo de estabilidad. El método experimental utilizado ha sido la cristalización en reactores cerrados empleando fragmentos de anhidrita como semillas para el crecimiento. Tanto el estudio de la evolución fisicoquímica de las soluciones acuosas como la caracterización de los sólidos recuperados al final del experimento, han mostrado la presencia mayoritaria de fases hidratadas de sulfato cálcico. Estos resultados indican que la anhidrita no crece ni siquiera en presencia de semillas por lo que se propone una explicación para la inhibición de la cristalización basada en las características específicas de la estructura de la misma y en cómo estas características se reflejan en los mecanismos de crecimiento que pueden operar en sus superficies.

**Palabras clave:** *Anhidrita, yeso, crecimiento cristalino.*

**Abstract:** *Calcium sulfate occurs in nature in three different mineral phases: gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), bassanite  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  and anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ). These phases can transform between them through dissolution-precipitation and hydration-dehydration processes. However, a possible primary origin of anhydrite in evaporitic rocks is a controversial issue. There are numerous evidences that anhydrite fails to precipitate under conditions within its stability field. In this work we undergo an experimental study of anhydrite growth at condition under which this phase is calcium sulphate stable phase. The experimental method has involved the use of closed reactors and natural anhydrite fragments as seeds. The physicochemical evolution of the aqueous solution has been monitored. The solid phase recovered after finishing the experiments mainly consisted each of hydrated phases of calcium sulfate. These results seem to indicate that anhydrite does not grow even when anhydrite seeds are present in the system. In order to explain the inhibition of anhydrite crystallization specific characteristics of anhydrite structure and how these characteristics influence the growth mechanisms operating on anhydrite surfaces are taken into consideration.*

**Key words:** *Anhydrite, gypsum, crystal growth.*

## INTRODUCCION

De las distintas fases que cristalizan en el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , únicamente el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), y la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) son relevantes desde un punto de vista geológico. Ambas fases pueden transformarse fácilmente una en otra mediante procesos de disolución-precipitación, o bien hidratación-deshidratación. Estas transformaciones, que tienen lugar frecuentemente en el llamado ciclo anhidrita-yeso (Tucker, 2001), juegan un papel relevante no solo en la

génesis y evolución de evaporitas, sino también en otros contextos en los que las dos fases están involucradas. Así, son bien conocidos los problemas geotécnicos que se derivan del cambio de volumen molar asociado a los procesos de transformación yeso-anhidrita. Por otra parte, la precipitación de sulfatos de calcio es relevante en distintas industrias, fundamentalmente en las relacionadas con la manufactura de materiales de construcción. Por otro lado, la formación de costras (scaling) de distintas fases del sulfato cálcico puede reducir considerablemente la

eficiencia de muchos procesos industriales, como los desarrollados en plantas de tratamiento de aguas residuales o de desalinización por evaporación, en la industria geotérmica o en plantas petrolíferas, reduciendo así la capacidad productiva (Amjad, 2002).

La estabilidad de las fases de sulfato cálcico en solución y la cinética de transformación de una a otra depende de factores como la temperatura y la fuerza iónica. Los experimentos y cálculos de solubilidad realizados apuntan a que el límite de estabilidad yeso-anhidrita en solución se encontraría en torno a los 58°C. Aunque la cinética y los mecanismos que controlan la nucleación y crecimiento del yeso se conocen bien (Freyer and Voigt, 2003), la información referente a los procesos de nucleación y crecimiento de anhidrita es muy escasa. En este trabajo se aborda el estudio experimental del crecimiento de anhidrita bajo condiciones correspondientes a su campo de estabilidad (80°C) utilizando reactores cerrados y semillas de anhidrita naturales. Los resultados se interpretan considerando los trabajos de otros autores y la información reciente sobre las características de crecimiento de la anhidrita a escala molecular.

## EXPERIMENTAL

Se han realizado experimentos de crecimiento de anhidrita en reactor cerrado utilizando semillas naturales. Se han considerado distintas composiciones de la solución acuosa, con distintos grados de sobresaturación con respecto a esta fase ( $\beta_{\text{Anh}}$ ). En todos los experimentos las semillas empleadas se obtuvieron a partir de cristales de anhidrita natural de gran pureza (0,4% en peso de Sr) procedente de Naica, Chihuahua (México), molidos y tamizados a tamaños inferiores a 50  $\mu\text{m}$ . Las soluciones acuosas empleadas se prepararon con productos químicos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$ ) de grado reactivo. A todas las soluciones se les añadió NaCl con el fin de mantener constante la fuerza iónica. Los coeficientes de actividad, fuerza iónica e índices de saturación se calcularon mediante el código de especiación geoquímica PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999). La composición de las soluciones utilizadas y su sobresaturación con respecto a anhidrita y a yeso se muestran en la Tabla I.

En los experimentos se emplearon reactores de vidrio Pyrex encamisados, de 300 ml de capacidad, que permiten circular agua termostataada y así calentar la solución situada en el interior del reactor. El volumen de las soluciones iniciales fue de 200 ml y la temperatura se mantuvo constante a 80 °C durante todo el experimento. Las soluciones sobresaturadas se situaron en el interior de los reactores y sobre las mismas se añadieron  $0.3 \pm 0.001$  gr de semillas de anhidrita. La solución se mantuvo agitada (300 r.p.m.). En ningún caso se observó la aparición de precipitado antes de la adición de las semillas de anhidrita. Durante el transcurso de los experimentos la evolución de la

composición de la solución acuosa se monitorizó extrayendo muestras de la misma (2 ml), a intervalos de tiempo concretos. Estas muestras se filtraron inmediatamente y se analizaron mediante ICP-OES. Tras concluir los experimentos, toda la fase sólida se recuperó, separándose de la solución por filtrado y lavándose rápidamente con etanol. Una vez secos, los sólidos se estudiaron mediante difracción de rayos X (DRX).

## RESULTADOS

La figura 1 muestra la evolución de la concentración de Ca en solución tras interaccionar las distintas soluciones acuosas con las semillas de anhidrita. Como puede observarse, se produce un rápido descenso inicial de la concentración de Ca, la cual alcanza un valor mínimo transcurridos aproximadamente 30 minutos. Este valor se mantiene prácticamente constante para tiempos de interacción más prolongados. En las figuras 2 y 3 se muestra el aspecto típico que presentan las fases sólidas obtenidas en los distintos experimentos.

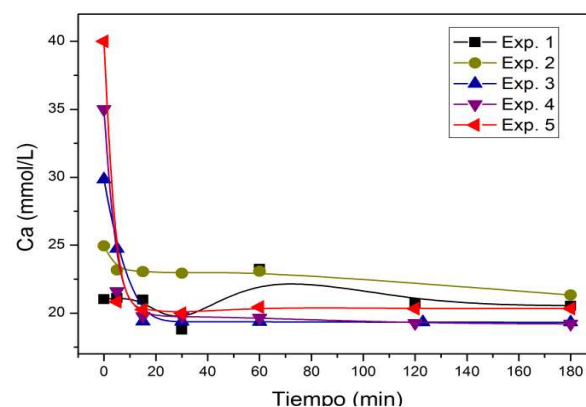


FIGURA 1. Evolución de la concentración de calcio en las soluciones. La concentración de NaCl en todos los casos fue de 15mM.

Se puede observar la presencia de cristales de yeso (fig.2) y basanita (fig.3) que aparecen junto a semillas de anhidrita. En todos los casos se ha observado que la superficie de los fragmentos de anhidrita muestra signos de de disolución. Los difractogramas obtenidos de las muestras sólidas filtradas al final de los experimentos confirmaron la presencia de yeso y/o basanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ), además de anhidrita, en todos los casos.

EXP. N°	[CaCl <sub>2</sub> ] = [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (mM)	$a_{\text{Ca}^{+2}}$ ( $10^{-3}$ )	$a_{\text{SO}_4^{2-}}$ ( $10^{-3}$ )	$\beta_{\text{Anh}}$	$\beta_{\text{Gp}}$
1	20	4,8	4,1	1,82	1,10
2	25	5,8	4,0	2,13	1,26
3	30	6,1	5,2	3,02	1,78
4	35	7,0	5,6	3,63	2,14
5	40	7,6	6,0	4,27	2,51

TABLA I. Listado de concentraciones utilizadas en los experimentos de crecimiento a escala macroscópica. En todos los casos la cantidad de semillas de anhidrita fue  $0.3 \pm 0.001$  gr.

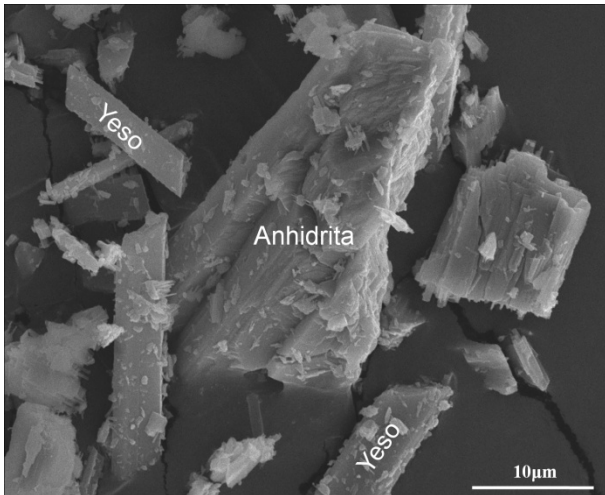


FIGURA 2. Imagen de microscopio electrónico de barrido en la que se puede apreciar la presencia de cristales de yeso junto a las semillas de anhidrita.

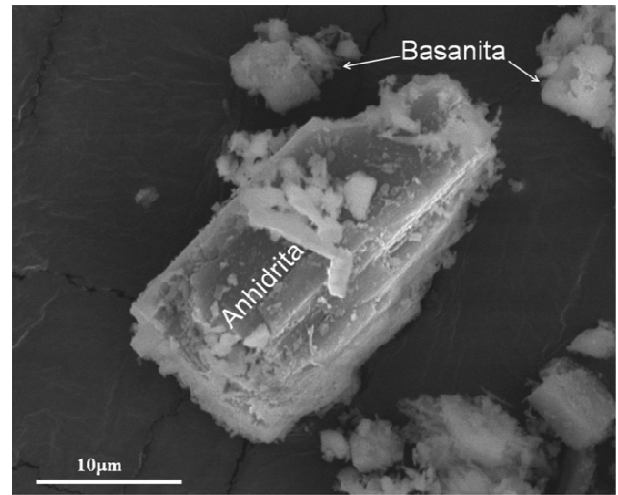


FIGURA 3. Imagen de microscopio electrónico de barrido en la que se puede apreciar la presencia de cristales de anhidrita junto a otra fase, probablemente basanita.

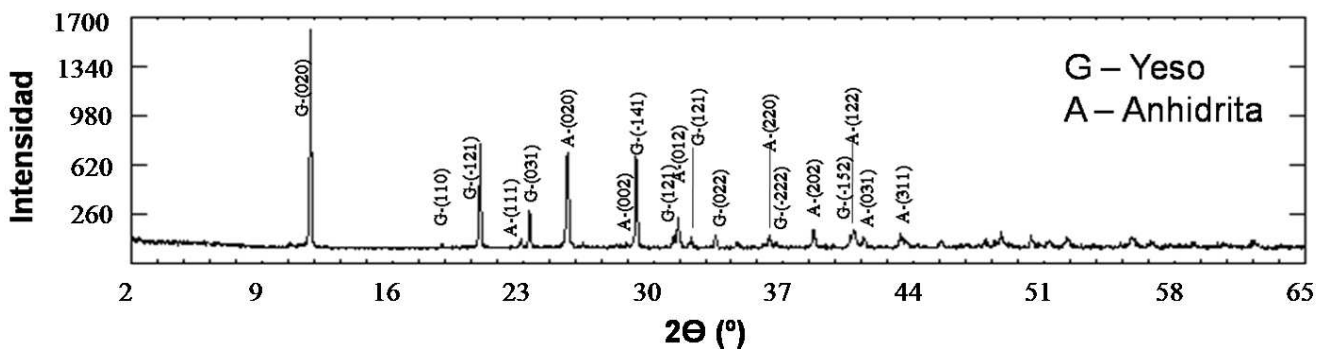


FIGURA 4. La identificación de fases evidenció la presencia de yeso y un cálculo semicuantitativo de fases mediante el software Eva (Bruker) estimó que la cantidad de yeso es de un ~56%.

La aplicación de un cálculo semicuantitativo basado en las intensidades relativas de los picos correspondientes a cada fase en los difractogramas de rayos X permitió estimar que la cantidad de yeso y basanita presente en los precipitados se sitúa por encima del ~56% en el caso del yeso y del 10% en el caso de la basanita. La figura 4 muestra el difractograma obtenido de la muestra sólida procedente del experimento número 2

## DISCUSION

En la naturaleza, al igual que en el laboratorio, la anhidrita puede obtenerse a través de la deshidratación de las fases hidratadas del sulfato cálcico. Sin embargo, todos los intentos de sintetizar anhidrita primaria a partir de soluciones acuosas en el rango de temperaturas de 60 a 150°C, han resultado fallidos. Así, por ejemplo, Kagawa et al. (1981), observaron la precipitación de yeso en condiciones experimentales parecidas a las aquí descritas, es decir, empleando semillas de anhidrita en contacto con soluciones sobresaturadas con respecto a esta fase y manteniendo la temperatura a 65°C, por encima del límite yeso-anhidrita. En nuestros experimentos los difractogramas muestran inequívocamente la precipitación de fases

metaestables hidratadas de sulfato cálcico (yeso y basanita). Es importante reseñar que en todos los experimentos, la manipulación posterior de las muestras se realizó con extremo cuidado (lavado y secado de los cristales) y rapidez, lo que permite descartar que la precipitación de estas fases se haya producido durante este proceso. Además, tanto la elevada cantidad de yeso total estimada (~56%), como la concentración final de Ca en las soluciones (~20mM), que indica la saturación con respecto al yeso a 80°C, apuntan claramente a que la precipitación de esta fase tienen lugar durante el desarrollo del experimento y no tras su posterior manipulación.

Distintos autores (Nancollas et al., 1973; Cody, 1976) han planteado que la dificultad de formación de la anhidrita en condiciones dentro de su campo de estabilidad es consecuencia de la existencia de una barrera cinética que haría su crecimiento extremadamente lento, favoreciendo así la formación de otras fases como mecanismo a través del cual el sistema podría rebajar su energía libre. En concreto, esta barrera cinética se ha especificado como relacionada con la elevada entalpía de hidratación del ion  $Ca^{2+}$ . La desolvatación de este ion requeriría de un gran aporte energético, por lo que su incorporación en

la estructura de la anhidrita se produciría necesariamente a una velocidad muy lenta. Sin embargo, Morales et al. (2012a) han estimado recientemente la energía de activación para el crecimiento de la anhidrita en  $\sim 73 \pm 5$  KJ/mol. Este valor es prácticamente igual al determinado por Van Driessche et al., (2010) para el crecimiento de yeso ( $71 \pm 5$  KJ/mol). Estos resultados no apoyan la interpretación hasta ahora vigente y parecen descartar que exista una inhibición de la formación de la anhidrita relacionada con la lenta cinética de desolvatación del  $\text{Ca}^{2+}$ . Por tanto, se hace necesario buscar otra posible explicación.

Recientemente, Morales et al. (2012b) han estudiado las características a escala molecular del crecimiento de anhidrita. Para ello realizaron observaciones in situ sobre superficies (100) de anhidrita utilizando un microscopio de fuerza atómica hidrotermal (HAFM). Estas observaciones cubrieron un amplio rango de temperaturas y sobresaturaciones, en el que se incluye las condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo. Estos autores observaron que el crecimiento de la superficie (100) tiene un carácter marcadamente anisótropo. Esta anisotropía determina que los escalones monomoleculares avancen a velocidades muy distintas dependiendo de su orientación cristalográfica. Otro aspecto de esta anisotropía se afecta a los escalones paralelos a la dirección [010], que se comportan de manera muy diferente dependiendo de su sentido de avance. En concreto, en una monocapa dada, los escalones paralelos a [010] avanzan muy rápidamente formando frentes dendríticos en dirección [001] mientras que en la dirección opuesta,  $[00\bar{1}]$ , permanecen rectos y prácticamente inmóviles. Esta situación se invierte en las monocapas inmediatamente por encima y por debajo de la descrita como consecuencia de la existencia en la estructura de un eje  $2_1$  perpendicular al plano (100). Esta inversión en las direcciones de avance rápido y lento en sucesivas monocapas afecta de forma muy especial al crecimiento en torno a las dislocaciones helicoidales., que queda autoinhibido. Las superficies cristalinas pueden crecer a través de distintos mecanismos. El crecimiento espiral en torno a dislocaciones helicoidales es uno de ellos y la formación de islas bidimensionales, que opera en condiciones de mayor sobresaturación es otro. En el caso de la superficie (100) de la anhidrita, Morales et al. (2012b) han comprobado que la formación de islas bidimensionales sólo tiene lugar en condiciones de temperatura  $\geq 80^\circ\text{C}$  y de sobresaturación  $\beta_{\text{Anh}} \geq 2$  y, aún en estas condiciones, con una densidad de nucleación extremadamente baja. Esto implica que en las condiciones en las que se han realizado los experimentos correspondientes al presente trabajo ningún mecanismo es operativo en el caso de la superficie (100) de la anhidrita. En estas condiciones la formación de otras fases de sulfato cálcico es una

alternativa viable para que el sistema, sin alcanzar el equilibrio, se aproxime al mismo.

Se concluye, por tanto, que un control estructural del crecimiento se apunta como un responsable de inhibición de la formación de anhidrita.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2007-65523-C02-01 y CGL2010-20134-C02-01 (MICINN). Juan Morales agradece el disfrute de una beca FPI (MICINN).

## 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.
- Cody, R. D. (1976): Growth and early diagenetic changes in artificial gypsum crystals grown within bentonite muds and gels. *Geological Society of America Bulletin* 87(8): 1163-1168.
- Freyer, D. and Voigt, W. (2003): Crystallization and Phase Stability of  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaSO}_4$  - Based Salts. *Monatshefte für Chemie* 134: 693-719.
- Kagawa, M., Sheehan, M. E. and Nancollas G. H. (1981): The crystal growth of gypsum in an ammoniacal environment. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 43(5): 917-920.
- Nancollas, G. H., Reddy, M. M. and Tsai, F. (1973): Calcium sulfate dihydrate crystal growth in aqueous solution at elevated temperatures. *Journal of Crystal Growth* 20(2): 125-134.
- Morales, J., Astilleros J. M. and Fernández-Díaz L. (2012a): A nanoscopic approach to the kinetics of anhydrite (100) surface growth in the range of temperatures between 60 and  $120^\circ\text{C}$ . *American Mineralogist* 97: 995-998.
- Morales, J., Astilleros J. M. and Fernández-Díaz L. (2012b): Nanoscopic Characteristics of Anhydrite (100) Growth. *Crystal Growth a Design* 12(1): 414-421.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, 312 p. US Geological Survey. *Water-Resources Investigations Report* 99-4259
- Tucker, M.E. (2001): *Sedimentary Petrology: An introduction to the origin of sedimentary rocks* (3rd edition) Wiley-Blackwell.
- Van Driessche, A. E. S., García-Ruiz, J.M., Delgado-López, J.M., and Sasaki, G. (2010): In situ observation of step dynamics on gypsum crystals. *Crystal Growth and Design*, 10: 3909-3916.

