

Crecimiento Epitaxial de Celestina (SrSO_4) sobre Anhidrita (CaSO_4): El Efecto de las Impurezas

Pablo Forjanes (1*), José Manuel Astilleros (1,2), Lurdes Fernández Díaz (1,2)

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

(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), 28040, Madrid (España)

* corresponding author: pforjane@ucm.es

Palabras Clave: Celestina, Anhidrita, Epitaxia, Impurezas. | **Key Words:** Celestite, Anhydrite, Epitaxy, Impurities

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las reacciones de reemplazamiento mineral se producen por la necesidad de los minerales de adaptarse a unas condiciones fisicoquímicas diferentes a las existentes en el momento de su formación. Cuando estas reacciones tienen lugar en las condiciones de presión y temperatura que dominan en la superficie terrestre, es imprescindible la presencia de una fase fluida que permita su desarrollo a través de procesos de disolución-cristalización (Putnis, 2009). Este mecanismo garantiza una cinética mucho más rápida que la que resultaría si la reacción se produjera en estado sólido. Existen varios factores que condicionan la viabilidad de las reacciones de disolución-cristalización. Entre los principales se encuentran el cambio de volumen molar asociado al reemplazamiento y la diferencia de solubilidad entre la fase primaria y secundaria. Además, la existencia de relaciones epitaxiales entre las fases reemplazante y reemplazada es otro factor que puede afectar significativamente a la velocidad de avance de la reacción de disolución-cristalización. Un ejemplo es el de la interacción de disoluciones acuosas ricas en Cd con los polimorfos del CaCO_3 aragonito y calcita. Mientras esta interacción conduce a un reemplazamiento completo del aragonito por otavita (CdCO_3), la existencia de relaciones epitaxiales entre otavita y calcita, que tienen estructuras isomorfas, previene que el reemplazamiento avance más allá de una capa nanométrica. Esta capa está formada por otavita casi pura y su formación pasiva la superficie de la calcita de forma inmediata (Pérez-Garrido et al., 2007; Prieto et al. 2003). Ejemplos similares ponen de manifiesto la relevancia del estudio de las relaciones epitaxiales en los fenómenos de reemplazamiento mineral.

En este trabajo se analizan y discuten las relaciones epitaxiales existentes entre anhidrita (CaSO_4) y celestina (SrSO_4). La interacción de anhidrita y yeso con soluciones acuosas ricas en Sr es el proceso genético que se acepta para la formación de los grandes yacimientos de celestina asociados a rocas sedimentarias (Hanor, 2004). En este trabajo se busca conocer el funcionamiento de la reacción de reemplazamiento de anhidrita por celestina y el rol que juegan las posibles relaciones epitaxiales entre ambas fases en el mismo.

EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo experimentos de interacción de cristales de anhidrita con disoluciones acuosas ricas en Sr. Los cristales de anhidrita (Naica, México), se exfoliaron paralelamente a las caras (010), (100) y (001) y se introdujeron en un reactor de polietileno que contenía 1,2 ml de una disolución de SrCl_2 (1.000, 10.000 y 50.000 ppm). Los reactores se cerraron e introdujeron en una cámara térmica, manteniéndose a temperatura constante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) durante tiempos que variaron entre 1 hora y 15 días. Una vez concluidos los experimentos, se recuperaron los cristales, se lavaron cuidadosamente y, tras secarse durante 24 horas a 45°C , se estudiaron mediante difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD) y microscopía electrónica (SEM). El microscopio estaba equipado con un espectrómetro EDX que permitió estimar la composición cualitativa de las fases secundarias formadas durante la interacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La interacción de anhidrita con disoluciones ricas en Sr conduce a la disolución de la anhidrita y a la precipitación simultánea de cristales orientados con respecto al sustrato. Los análisis EDX y GIXRD muestran que estos cristales corresponden a celestina que incorpora cantidades apreciables de Ca. Los cristales de celestina muestran un hábito dominado por las formas {210}, {001} y {101}. La relación epitaxial entre la celestina y la anhidrita es evidente en las caras (001) y (100) de la anhidrita, donde se observa un paralelismo entre estas superficies y los planos (001) y (210) de la celestina, respectivamente (Fig. 1a). La existencia de epitaxia entre la anhidrita y la celestina, al contrario de lo que sucedía en el reemplazamiento de calcita por otavita, no bloquea el reemplazamiento, que avanza de forma lineal. Esto se debe a que el tipo de epitaxia involucrada es diferente en ambos casos. Mientras la epitaxia entre calcita y otavita es de tipo Frank van-der Merwe y permite el desarrollo de una capa continua que cubre el sustrato, aislándolo de la solución acuosa, en el reemplazamiento de anhidrita por celestina la epitaxia es de tipo Volmer-Weber. Este tipo de epitaxia se caracteriza por la formación de núcleos tridimensionales.

Aunque el crecimiento de estos núcleos también conduce, como consecuencia de su coalescencia, a la formación de una capa, ésta acumula una porosidad intrínseca a su propio origen, que garantiza el contacto entre el fluido rico en Sr y la anhidrita primaria. En este caso, la epitaxia puede ralentizar el avance del reemplazamiento, pero no lo detiene por completo.

La evolución morfológica que muestran los cristales de celestina contribuye a incrementar la porosidad de la capa que resulta de su coalescencia. Los cristales de celestina muestran inicialmente hábito prismático, pero se cuarteán progresivamente para dar lugar a agregados de individuos cristalinos organizados primero en forma de abanico y, posteriormente, de gavilla (Fig. 1b). La coalescencia de estos agregados es imperfecta y deja numerosos huecos que garantizan el acceso de la disolución acuosa a la interfase entre anhidrita y celestina. El cuarteamiento de los cristales de celestina se inicia antes en el extremo en contacto directo con el sustrato de anhidrita, lo que se interpreta como un efecto de la incorporación de Ca en la estructura de la celestina. Esta incorporación es significativa, de acuerdo con los análisis de EDX, y probablemente tiene lugar en las posiciones del Sr en la estructura de la celestina. Aunque existe una similitud entre los radios iónicos del Ca (1.18Å) y del Sr (1.31Å), su diferencia de tamaño implica que esta sustitución introducirá tensión en la red cristalina de la celestina. Esta tensión se puede relajar a través de la formación de dislocaciones organizadas en bordes de bajo ángulo. Las dislocaciones se distribuyen según un espaciado regular a lo largo de los bordes, con las regiones coherentes en las subunidades contiguas entre dislocación y dislocación. Esta coherencia se puede perder si el ángulo del borde que separa estas subunidades se incrementa, lo que ocurre cuando disminuye el espaciado entre dislocaciones (Hull & Bacon, 2011). En el caso que nos ocupa, un incremento en la concentración de Ca^{2+} en la celestina que resulte en un aumento del número de dislocaciones presentes en el cristal y, por tanto, en un menor espaciado entre las mismas a lo largo de los bordes entre subunidades cristalinas permite explicar el crecimiento progresivamente más cuarteado de estos cristales y su evolución a agregados cristalinos. Tanto la concentración de Ca^{2+} como la sobresaturación de la disolución acuosa con respecto a celestina en los momentos iniciales de la reacción de disolución-cristalización serán más elevadas en la región de la disolución acuosa en contacto directo con la superficie del cristal de anhidrita. En un sistema sin agitación, esta situación se mantendrá en el tiempo y se puede esperar que la cantidad de Ca^{2+} que se incorpore en zonas distintas de los cristales de celestina sea ligeramente diferente, según su proximidad de estas zonas a la superficie del cristal de anhidrita. Esta diferente incorporación de Ca^{2+} puede explicar que el crecimiento cuarteado se inicie antes en el extremo de los cristales de celestina en contacto directo con la superficie del sustrato.

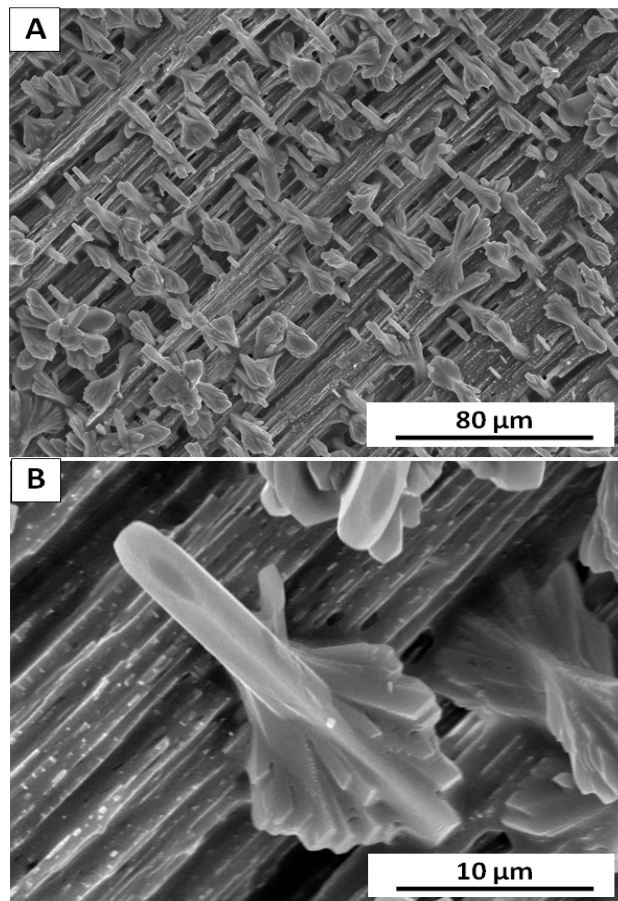


Fig 1. (a) Cristales de celestina creciendo orientados en el sustrato (001) de la anhidrita. (b) Formación de cristales en gavilla como consecuencia del desarrollo de fenómenos de crecimiento cuarteado por la incorporación de Ca en la estructura de la celestina. Este fenómeno se inicia antes en la región del cristal de celestina en contacto directo con el sustrato.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía a través del proyecto CGL2016-77138-C2-1-P. La caracterización de las muestras se ha realizado en el CNME y en el CAI de DRX de la UCM. Pablo Forjanés agradece la financiación recibida a través de un contrato predoctoral del Ministerio de Ciencia (FPU17/01689).

REFERENCIAS

- Hanor, J. S. (2004). A model for the origin of large carbonate-and evaporite-hosted celestine (SrSO_4) deposits. *Journal of Sedimentary Research*, **74**, 168-175.
- Hull, D., & Bacon, D. J. (2011). Introduction to dislocations. Butterworth-Heinemann, 5th Edition.
- Pérez-Garrido, C., Fernández-Díaz, L., Pina, C. M., & 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**, 5499-5509.
- Putnis, A. (2009). Mineral replacement reactions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **70**, 87-124.
- Prieto, M., Cubillas, P., & Fernández-González, Á. (2003). Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 3859-3869.