

CRISTALIZACIÓN DE (Sr,Ca)CO₃ EN SISTEMAS DIFUSIÓN-REACCIÓN

S. GARRIDO, S. LOPEZ-ANDRES y L. FERNÁNDEZ-DÍAZ

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.

La mayoría de los cristales naturales muestran un mayor o menor grado de variabilidad composicional como consecuencia de sustituciones isomórficas, es decir, son miembros intermedios de soluciones sólidas. La cristalización en medios geológicos se produce en la mayoría de los casos a partir de soluciones multicomponentes. Es por ello que, para comprender la cristalización natural, se hace cada vez más imprescindible abordar el estudio de los procesos de interacción solución sólida-solución acuosa (SSSA). El equilibrio termodinámico entre solución sólida y solución acuosa ha sido objeto de diversas aproximaciones. Lippmann (1982) ha desarrollado el concepto de "Producto de Solubilidad Total", que permite estimar la solubilidad en agua de una solución sólida a partir de las solubilidades parciales de los miembros finales, así como un modelo de representación gráfica para los estados de equilibrio solución sólida-solución acuosa. Prieto et al. (1993) han demostrado recientemente que a la hora de predecir la composición inicial de los núcleos de cristales mixtos que crecen a partir de soluciones acuosas es necesario tener en cuenta las diferencias en la cinética de nucleación de los miembros finales puros.

El CaCO₃ puede cristalizar en condiciones ambientales como calcita o aragonito. La solubilidad de SrCO₃ en CaCO₃ depende substancialmente de cual sea la estructura del CaCO₃. En el caso de la calcita, su estructura solo permite la entrada de cantidades traza de Sr sustituyendo al Ca. Cuando se trata de aragonito, entre CaCO₃ y SrCO₃ existe solubilidad completa a altas presiones (> 10 kbar), mientras que a 1 atm y 90-100 °C hay un hueco de miscibilidad que se extiende entre 35 y 65 moles % de SrCO₃ (Speer, 1993). El diagrama de Lippmann (Lippmann, 1980) ilustra las relaciones de equilibrio existentes entre la composición de la solución acuosa y la composición de los cristales que se forman a partir de ella.

En este trabajo se han sintetizado cristales en el sistema CaCO₃-SrCO₃-H₂O. La técnica de crecimiento utilizada ha sido la contradifusión de los reactivos a través de un medio poroso (gel de sílice). Es un hecho contrastado que esta técnica da excelentes resultados en la simulación de procesos de cristalización natural. Se han realizado experimentos empleando reactivos con distintas relaciones molares Sr/Ca. El proceso de cristalización se ha caracterizado atendiendo a la evolución de la transferencia de masa, el pH y la sobresaturación en el sistema. Los cristales obtenidos se han identificado y caracterizado mediante diversas técnicas: Difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los datos de rayos X han permitido refinar los parámetros de red de los cristales crecidos a partir de soluciones con diferentes relaciones Sr/Ca. La microscopía electrónica de barrido se ha empleado para estudiar en detalle la morfología de los cristales y para obtener imágenes de energía dispersiva con el fin de detectar posibles zonaciones.

Las características de nucleación, la secuencia de cristalización y la evolución morfológica de los cristales se discuten de acuerdo con la evolución de las características fisicoquímicas del sistema. La cinética de nucleación de los miembros finales de la solución sólida unida al diagrama de Lippmann para este sistema permite interpretar la variación composicional de los cristales obtenidos.

Referencias

- LIPPMANN, F. (1980): Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary mineral systems. *N. Jahrb. Mineral. Abh.* 139, 1-25.
- LIPPMANN, F. (1982): Stable and metastable solubility diagrams for the system CaCO_3 - MgCO_3 - H_2O at ordinary temperature. *Bull. Mineralogie*, 105, 273-279.
- PRIETO, M.; PUTNIS, A. y FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. (1993): Crystallization of solid solutions from aqueous solutions in a porous medium: zoning in $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$. *Geol. Mag.* 130 (3), 289-299.
- SPEER, J.A. (1983): Crystalchemistry and phase relations of orthorhombic carbonates. En: *Carbonates. Reviews in Mineralogy*, vol. 11, 145-190.