

CRISTALIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA (Sr, Ca)CO₃,

P. González Martín, L. Fernández-Díaz, y S. López-Andrés

Departamento Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040 Madrid

Estroncianita y aragonito forman una solución sólida limitada a temperatura ambiente, con un hueco de miscibilidad entre 0.58 y 87.5 moles % de SrCO₃ (Plummer & Busenberg, 1987). La mayoría de los aragonitos naturales contienen cantidades inferiores a 1 mol % de SrCO₃, mientras que las estroncianitas naturales pueden alcanzar contenidos de hasta 18 moles % de CaCO₃. Sin embargo, los experimentos de cristalización de esta serie a partir de una solución acuosa en un sistema difusión-reacción permiten obtener cristales que cubren el rango completo de composiciones. El estudio de la cristalización de la serie (Sr,Ca)CO₃ requiere la caracterización tanto termodinámica como cinética del sistema solución sólida-solución acuosa (SS-SA).

El equilibrio entre solución sólida y solución acuosa puede estudiarse mediante las relaciones *solidus* y *solutus*, a partir de las cuales se construye el pseudodiagrama de equilibrio de Lippmann (Glynn & Reardon, 1990). La serie (Sr,Ca)CO₃ fue caracterizada por Plummer y Busenberg (1987) como una solución sólida sub-regular con parámetros $a_0 = 3.43$ y $a_1 = -1.82$. El diagrama de Lippmann resultante se caracteriza por la existencia de dos máximos en la curva de *solidus* y un punto "eutéctico" sobre la curva de *solutus*. De acuerdo con este diagrama, soluciones acuosas relativamente ricas en Ca²⁺ ($X_{Ca^{2+}} \approx 0.9$) se encuentran en equilibrio con sólidos relativamente ricos en estroncio ($X_{Sr} \approx 0.9$). Sólo en el caso de que la composición de la fase acuosa sea muy rica en Ca²⁺ ésta estará en equilibrio con una fase sólida de composición próxima a la del aragonito.

En este trabajo se han realizado experimentos de cristalización de (Sr,Ca)CO₃ mediante la contradifusión de los reactivos SrCl₂+CaCl₂ y Na₂CO₃ a través de una columna de gel de sílice de 15 cm. de longitud. En dichos experimentos fueron consideradas distintas relaciones [Sr²⁺]/[Ca²⁺] en la solución madre de partida. La nucleación se caracterizó atendiendo a la posición del primer precipitado dentro de la columna de difusión, al tiempo de espera desde el inicio del experimento hasta que se observan los primeros núcleos y a la densidad de los cristales formados. Pasado un tiempo, los cristales fueron extraídos de la columna de gel y se caracterizaron mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microsonda y difracción de rayos X.

Los datos de transporte de Sr, Ca y carbonato, unidos a los datos relativos a la evolución del pH del medio, permitieron determinar, mediante el uso de un modelo de especiación basado en la fórmula extendida de Debye-Hückel, las actividades de los distintos iones libres y complejos en la solución para el momento de la nucleación. A partir de estos datos se calculó el valor de la función ($\beta(x)$) para distintas composiciones de la solución sólida. Los

pK considerados para los términos extremos fueron 9.271 en el caso de la estroncianita y 8.336 en el del aragonito.

Los análisis de microsonda muestran que los cristales obtenidos cubren el rango completo de composiciones de la serie $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3$. Sin embargo, la composición de la fase sólida obtenida en cada experimento no coincide en ningún caso con la que, de acuerdo con el diagrama de Lippmann, representa el equilibrio con la fase acuosa. Tampoco se observa una correspondencia con la composición para la cual la sobresaturación de la solución acuosa es mayor. Los resultados obtenidos han de interpretarse combinando la aproximación termodinámica con los datos referentes a la cinética de cristalización de los términos extremos de la solución sólida y considerando el papel fundamental que la sobresaturación juega en este tipo de sistemas.

Referencias:

- Glynn P.D. & Reardon E.J. (1990). *Am. J. Science* 290, 164.201
Lippmann F. (1980). *N. Jb. Miner. Abh.* 139, 1.25
Plummer L.N. & Busenberg E. (1987). *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1393.1411