

La cristalización de $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$ sobre superficies $\{10\bar{1}4\}$ de calcita

Crystallization of $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$ over the $\{10\bar{1}4\}$ surface of calcite

J.M. ASTILLEROS (1), C.M. PINA (2), L. FERNÁNDEZ-DÍAZ (1) Y A. PUTNIS(2).

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040. Madrid España

(2) Institut für Mineralogie. Universität Münster. Corrensstrassa 24. D-48149. Alemania

En este trabajo se presenta un estudio experimental mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) de la cristalización de $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CO}_3$ sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita a partir de soluciones acuosas. Los experimentos se llevaron a cabo a 25°C en una celda de fluidos incorporada a un AFM. En todos los experimentos se utilizaron superficies recién exfoliadas. Las soluciones acuosas de CaCO_3 y SrCO_3 empleadas se prepararon por mezcla de soluciones de Na_2CO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y Cl_2Ca . Se utilizaron distintas concentraciones de Sr^{2+} , Ca^{2+} y CO_3^{2-} , pero manteniendo en todos los experimentos una sobresaturación constante con respecto a la calcita ($\beta=5$).

Con el fin de evitar el equilibrio solución/substrato, se inyectó solución nueva cada 30 segundos. En todos los experimentos se observó el avance de los escalones

de exfoliación inmediatamente después de inyectar la solución. Sin embargo, cuando la cantidad de Sr^{2+} en la solución era elevada, las imágenes microtopográficas mostraron el desarrollo simultáneo de disolución y crecimiento sobre la superficie de la calcita. El comportamiento fue similar cuando se realizaron experimentos utilizando la misma concentración de reactivos pero inyectando la solución únicamente al comienzo de cada experimento. Tras un periodo inicial de crecimiento, se sucedía un periodo de disolución, el cual afectaba tanto a la superficie $\{10\bar{1}4\}$ recién formada como al substrato previo. La observación de la superficie mostró la formación de pequeños núcleos tridimensionales de una fase secundaria, que probablemente corresponde a estroncianita.

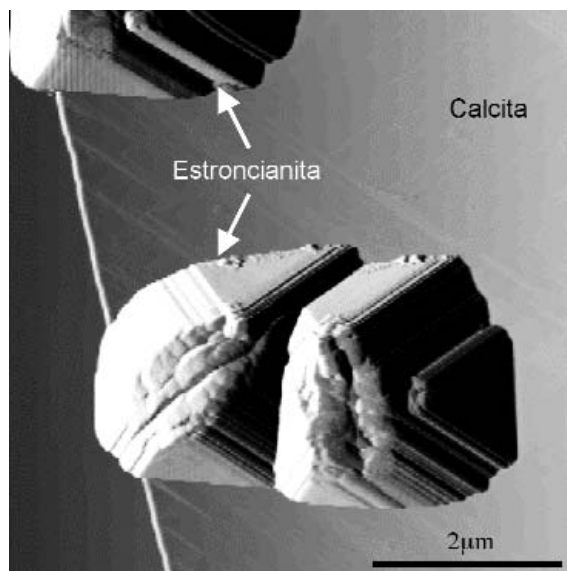


Fig. 1. Imagen de AFM que muestra la nucleación tridimensional de estroncianita sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita.

La interpretación de los fenómenos descritos debe hacerse teniendo en cuenta factores de tipo estructural, termodinámico y cinético. En este sentido, la termodinámica señala la posible existencia de dos fases diferentes que bajo determinadas condiciones pueden coexistir en equilibrio termodinámico: para relaciones $Ca^{2+}/(Sr^{2+}+Ca^{2+})$ próximas a la unidad, la fase estable es ortorrómbica, mientras que para el resto de las relaciones la fase estable es romboédrica. Aunque, dadas las concentraciones de Ca y Sr de las soluciones utilizadas en estos experimentos, la fase que debería formarse es ortorrómbica, la presencia de un sustrato de calcita permite que el sistema rebaje inicialmente su energía libre mediante del crecimiento metaestable de una fase romboédrica. Sin embargo, transcurrido un cierto periodo de tiempo, se supera la barrera energética para la nucleación tridimensional de la fase ortorrómbica y el sistema se aproxima al equilibrio mediante un proceso de disolución de calcita y cristalización de estroncianita.