

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 (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°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°C y con una presión constante de 1 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 $[00\bar{1}]$

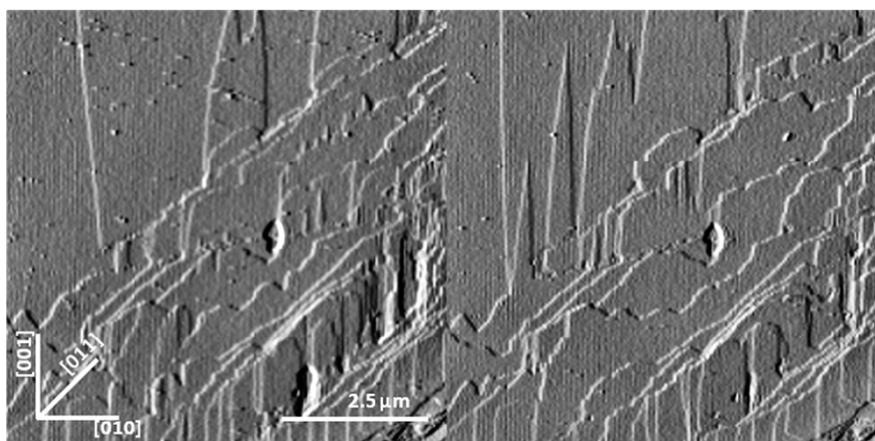


fig 1. Secuencia de imágenes de AFM. Las condiciones de observación fueron $T=70^\circ\text{C}$ y $\beta = 1.14$. El tiempo transcurrido entre las imágenes es de 60 segundos.

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.

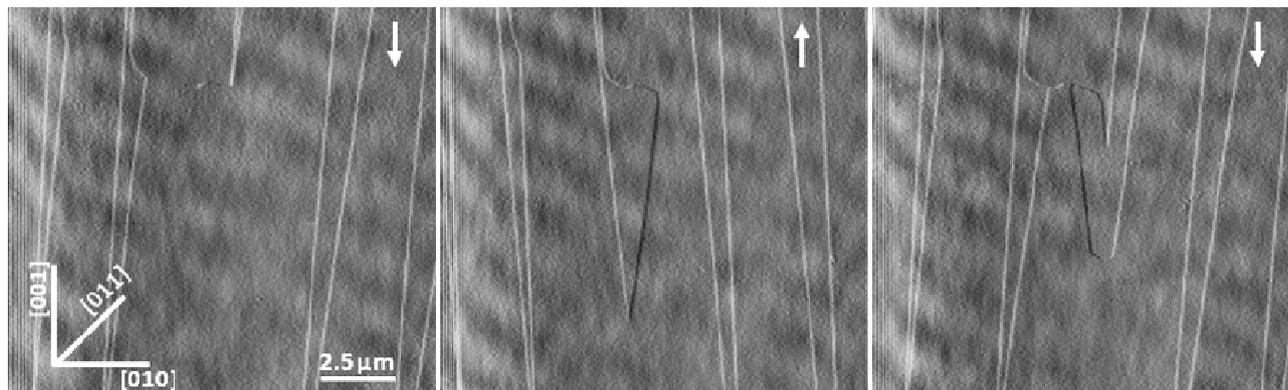


fig 2. Secuencia de imágenes de AFM. Las condiciones de observación fueron $T=90^{\circ}\text{C}$ y $\beta = 2.12$. La secuencia fue tomada en modo continuo. Las flechas marcan el sentido del escaneo de la punta.

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°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 (BaSO_4) y celestina (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.

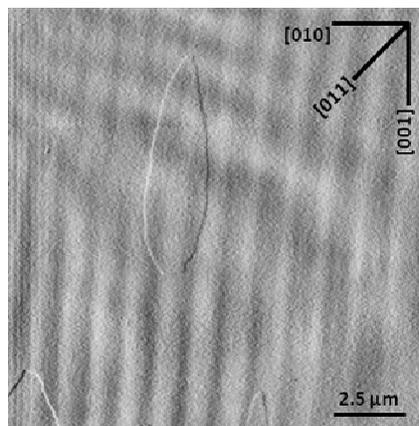


fig 3. Imagen obtenida a 100°C y $\beta = 3.03$ donde se pueden observar islas bidimensionales de anhidrita de 3.5 \AA de espesor.

En experimentos en los que se emplearon soluciones acuosas cuya sobresaturación con respecto a anhidrita ≥ 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 (≤ 1 núcleo/ μm^2). La altura de los núcleos bidimensionales (3.5 \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 CaSO_4 and 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 (CaSO_4) compared by AFM observation of facet formation processes in aqueous solutions. *J. Crystal Growth* **312**, 573-579.