

Influencia del Co^{2+} en el Polimorfismo del CaCO_3

/ JORGE GONZÁLEZ-LÓPEZ, A. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ (*), A. JIMÉNEZ

Departamento de Geología, Facultad de Geología, Universidad de Oviedo, C/ Jesús Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo (Asturias).

INTRODUCCIÓN

En la precipitación del carbonato de calcio a partir de disoluciones acuosas, la presencia de ciertos iones como el sulfato, cromato o seleniato, favorecen la cristalización del polimorfo vaterita e inhiben su transformación en calcita a temperatura ambiente (Fernández-Díaz et al., 2010; Sánchez-Pastor et al., 2011 y Fernández-González, 2011). En cambio, otros iones como el Mg^{2+} y el Sr^{2+} inhiben la cristalización de calcita y favorecen la del polimorfo aragonito (Reddy & Wang, 1980; Lippmann, 1973). El caso del ion Co^{2+} es similar a estos últimos, puesto que se ha comprobado que cuando está presente en determinadas proporciones en la disolución acuosa, se ven favorecidas la precipitación de aragonito y de fases de baja cristalinidad (Barber et al., 1975; Katsikopoulos et al., 2008).

Es posible que la presencia de cobalto influya también en las transformaciones polimórficas posteriores a la precipitación de las fases sólidas, pero este aspecto no ha sido estudiado hasta el momento. Con este propósito, se ha llevado a cabo el presente trabajo experimental en el que se ha precipitado carbonato de calcio en presencia de cationes Co^{2+} y se ha dejado envejecer el sólido precipitado en la disolución sobrante.

EXPERIMENTAL

Se ha diseñado una serie de experimentos para los que se han preparado 50 mL de una disolución 0,05M de Na_2CO_3 y 50 mL de otra disolución que contiene diferentes concentraciones de ($\text{CaCl}_2 + \text{CoCl}_2$) según se muestra en la Tabla 1. Los precipitados que se han obtenido mezclando las dos disoluciones, se han dejado en la disolución en agitación constante durante diferentes tiempos de envejecimiento: 5 minutos, 1 y 5 horas y 1, 4, 7, 30 y 60 días. Durante este

tiempo, los experimentos se han mantenido a $25 \pm 0,5$ °C y se ha sellado el recipiente para evitar la evaporación. Una vez terminado cada experimento, el precipitado se ha separado con un filtro Millipore® de $0,45\mu\text{m}$ y se ha dejado secar a temperatura ambiente. Posteriormente se preparó para su caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (XRD) con el método de polvo.

Exp.	50 mL		50 mL
	Na_2CO_3	CaCl_2	CoCl_2
E1	0,05M	0,05M	0,02M
E2	0,05M	0,05M	0,03M
E3	0,05M	0,05M	0,05M
E4	0,05M	–	0,05M

Tabla 1. Concentraciones iniciales en cada uno de los experimentos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las disoluciones acuosas de partida están sobresaturadas con respecto a los polimorfos mayoritarios del CaCO_3 (calcita, aragonito y vaterita), a la monohidrocalcita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y la esferocobaltita (CoCO_3), excepto el experimento 4 que sólo lo está para la esferocobaltita. Teniendo en cuenta únicamente este criterio, podría precipitar cualquiera de estos sólidos. Sin embargo los resultados obtenidos han mostrado una evolución compleja de los experimentos, muy diferente en función de la composición inicial de las soluciones de partida.

En el experimento E1, tras 5 minutos de envejecimiento, únicamente se ha identificado calcita mediante DRX. Esta fase, que es pobremente cristalina, precipita con otra de naturaleza amorfa.

Mediante SEM, se ha podido observar la morfología esferulítica de la calcita y comprobar la presencia de la fase amorfa (Fig.1).

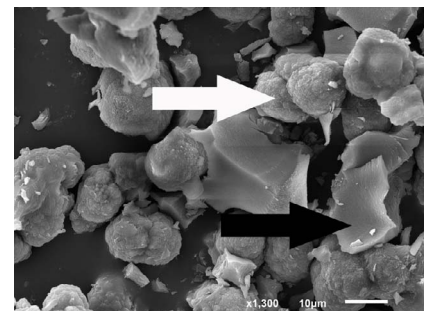


Fig 1. Imagen de SEM del experimento E1 tras 5 minutos de envejecimiento. La flecha negra indica la fase amorfa y la blanca el CaCO_3 .

La evolución con el tiempo de envejecimiento de este sólido inicial, que se ha seguido mediante XRD y SEM, ha ido dando lugar a la aparición de nuevas fases y la desaparición de otras. En 1 hora, la cantidad de la fase amorfa se reduce, la calcita desaparece y cristaliza monohidrocalcita. Esta fase es la única de naturaleza cristalina que se encuentra en el precipitado hasta al menos un día después de la precipitación. A los 4 días, ya no se encuentra monohidrocalcita sino que el precipitado ha evolucionado a aragonito. Entre los 4 días y 1 mes, el aragonito sigue presente en el sólido, junto con una fase amorfa que va perdiendo paulatinamente importancia. Por último, a los 60 días, comienza a aparecer junto con el aragonito, una fase identificada como $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ con baja cristalinidad como muestra el diagrama de polvo de la Fig. 2.

El comportamiento de envejecimiento ha sido muy similar en el experimento E2, cuya evolución se muestra en la Fig. 3: un momento inicial con aragonito y una fase amorfa, un tiempo intermedio con monohidrocalcita que va ganando importancia con respecto a la fase amorfa y una fase final en la que la monohidrocalcita desaparece, se forma aragonito y gana progresivamente importancia una nueva fase $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. En este caso concreto, esta última fase comienza a formarse al

palabras clave: Esferocobaltita, Carbonato de calcio, Precipitación.

key words: Sphaerocobaltite, Calcium carbonate, Precipitation.

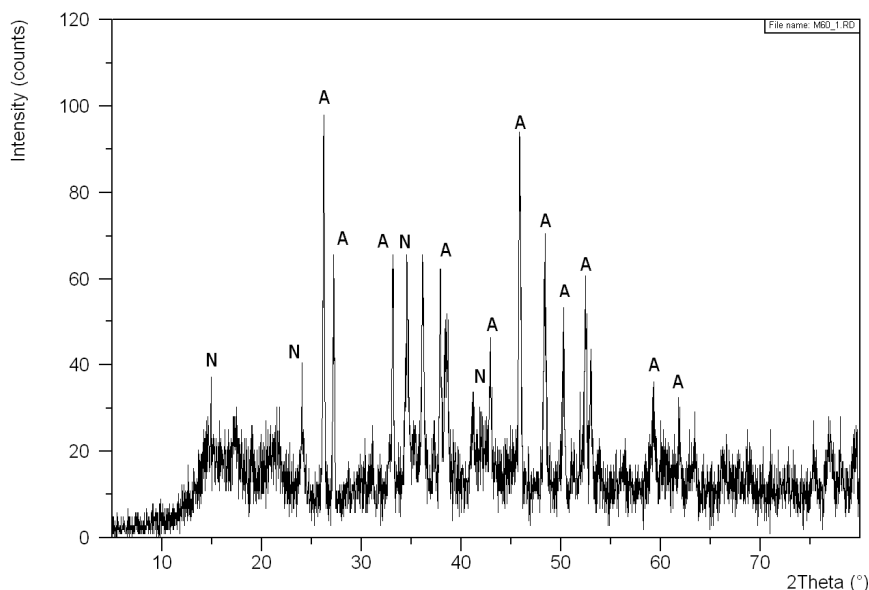


fig 2. Diagrama de DRX (polvo) para el experimento E1 transcurridos 60 días. Junto a cada reflexión se indica la fase identificada: aragonito (A) y $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (N).

cabo de una semana de envejecimiento.

En el experimento E3, no se detectan fases cristalinas hasta 4 días después del inicio del experimento. El sólido que inicialmente es una fase amorfa, comienza entonces a transformarse en aragonito y a continuación, a partir de una semana, también en $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. La fase amorfa continúa presente hasta el final del experimento.

En cuanto al experimento E4, en el que

no intervienen cationes Ca^{2+} , la fase amorfa es la única que precipita hasta que, tras un tiempo de envejecimiento de un mes, comienza a detectarse la presencia de $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ que va incrementando progresivamente su importancia con respecto a la fase amorfa, sin dejar de ser minoritaria.

CONCLUSIONES

En la precipitación del carbonato de calcio a partir de disoluciones acuosas a

temperatura ambiente, la presencia de cobalto tiene una gran influencia en el polimorfismo. El cobalto no sólo favorece la precipitación del aragonito y de fases de baja cristalinidad, sino que también influye en las transformaciones polimórficas que se producen tras la precipitación, favoreciendo la formación de monohidrocalcita. Esta fase permanece metaestable durante un cierto tiempo, pero termina por transformarse en aragonito. Por otra parte, aunque el carbonato de cobalto de tipo calcita es estable en condiciones ambientales, su precipitación directa a partir de disoluciones acuosas no es posible en las condiciones exploradas. Sin embargo, tras tiempos de envejecimiento superiores a un mes, precipita el carbonato-hidróxido de cobalto ($\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) que no había sido sintetizado previamente en condiciones ambientales, aunque si en procesos hidrotermales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el MICINN, España (CGL2010-20134-C02-02).

REFERENCIAS

Barber, D.M, Malone, P.G, Larson R.J. (1975): The effect of cobalt ion on nucleation of calcium-carbonate polymorphs. *Chemical Geology*, 16: 239-241.

Fernández-Díaz L., Fernández-González A. y Prieto M. (2010): The role of sulfate groups in controlling CaCO_3 polymorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 6064-6076.

Fernández-González A., Fernández-Díaz L., Prieto M. (2011): Cristalización de CaCO_3 en Gel de Sílice en presencia de Se(VI). *Macla*, 15:85-86.

Katsikopoulos D., Fernandez-Gonzalez A, Prieto A.C, Prieto M (2008): Co-crystallization of Co(II) with calcite: Implications for the mobility of cobalt in aqueous environments. *Chemical Geology*, 254: 87-100.

Lippmann F. (1973): *Sedimentary Carbonate Minerals*. Springer-Verlag. Berlin, Springer, 228 p.

Reddy M. & Wang K. (1980): Crystallization of calcium carbonate in the presence of metalions. Inhibition by magnesium ion at pH 8.8 and 25°C. *Journal of Crystal Growth*, 50, 470-480.

Sánchez-Pastor N., Gigler A., Cruz J., Park S., Jordan G., Fernández-Díaz L. (2011): Growth of calcium carbonate in the presence of Cr(VI). *Crystal Growth and Design*, 11: 3081-3089.

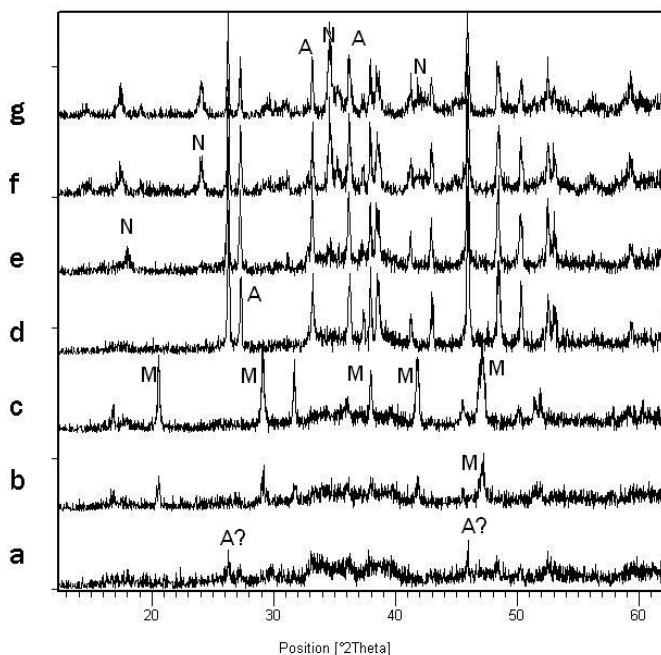


fig 3. Difractogramas de polvo para el experimento E2 con tiempos de envejecimiento desde a) 5 minutos hasta g) 60 días. Aragonito (A), Monohidrocalcita (M) y $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (N).