

Experimentos de Cristalización de Minerales Análogos a la Dolomita

/ CARLOS PIMENTEL*, CARLOS M. PINA

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.
Instituto de Geociencias (CSIC, UCM). C/ José Antonio Novais, 2. 28040 Madrid (España).

INTRODUCCIÓN

La dolomita [CaMg(CO₃)₂] fue descrita por primera vez por Déodat Gratet de Dolomieu en una carta dirigida al *Journal de Physique* y publicada en 1791 (Dolomieu, 1791). Más de doscientos años después de su descubrimiento, su formación bajo condiciones características del ciclo sedimentario sigue siendo un misterio conocido como el "problema de la dolomita" (Deelman, 2011).

Una forma de abordar el problema de la dolomita es mediante la realización de experimentos de cristalización de minerales y compuestos sintéticos con estructura análoga a la de la dolomita. Entre éstos, resultan de especial interés por su relativa facilidad de síntesis la norsethita [BaMg(CO₃)₂] y el PbMg(CO₃)₂.

El estudio de la formación de estas fases cristalinas ha sido propuesto por diversos autores (Lippmann, 1973; Hood et al., 1974; Morrow & Ricketts, 1986; Böttcher, 2000). Lippmann (1966) describe el primer procedimiento para sintetizar PbMg(CO₃)₂ a temperatura ambiente a partir de una solución con una alta concentración en MgCl₂ y cerusita [PbCO₃] en suspensión. Un año más tarde (Lippmann, 1967), utilizando el mismo protocolo experimental, consigue precipitar norsethita sustituyendo la suspensión de cerusita por una suspensión de witherita [BaCO₃]. Estos experimentos fueron posteriormente replicados y los resultados confirmados por Morrow & Ricketts (1986).

Hood et al. (1974) propusieron un método alternativo de cristalización de norsethita a partir de la mezcla de dos soluciones a temperatura ambiente. Observaron que la precipitación de norsethita no ocurre instantáneamente al mezclar las dos soluciones, sino que se forma un gel compuesto por una fase amorfa que a las 24 horas se

transforma en norsethita. Tanto los experimentos de precipitación de norsethita de Hood et al. (1974) como otros experimentos fallidos para precipitar directamente dolomita (Hunt, 1859), sugieren que la formación de un gel, y su posterior transformación mediante reacciones de disolución-cristalización, puede jugar un papel importante en el formación de carbonatos con estructura tipo dolomita.

En este trabajo se presentan los primeros resultados de una serie de experimentos dirigidos a la obtención de fases cristalinas análogas a la dolomita. Estos experimentos tienen como punto de partida los protocolos experimentales propuestos por Lippmann (1973), Morrow & Ricketts (1986) y Hood et al., (1974). El principal objetivo de todas las variantes experimentales aquí presentadas es la identificación de fases precursoras, así como la determinación de aquellas reacciones que pueden conducir a su transformación en minerales o análogos sintéticos con estructura tipo dolomita.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos de cristalización de análogos de dolomita a partir de fases precursoras sólidas se llevaron a cabo preparando suspensiones de polvo de carbonatos del grupo de la calcita y del aragonito en soluciones acuosas con altas concentraciones en Mg²⁺.

Los experimentos de cristalización de análogos de dolomita mediante mezcla de dos soluciones se realizaron mezclando 25 ml de soluciones A con 25 ml de soluciones B. Las soluciones A tenían concentraciones variables de MgCl₂, Mg(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, BaCl₂ y Ba(NO₃)₂. Las soluciones B fueron en todos los casos soluciones de Na₂CO₃ (0,5 M). Tanto las suspensiones de fases precursoras como los precipitados

formados por la mezcla de soluciones se mantuvieron en agitación a temperatura ambiente durante periodos de tiempo que variaron entre unas pocas horas y varios meses. El pH y la temperatura se registraron durante todos los experimentos realizados utilizando un pH-metro (USB DrDaq data logger, Pico Technology) equipado con el software PicoLog Recorder.

Los precipitados se extrajeron por filtración periódicamente y fueron caracterizados mediante difracción por método del polvo, utilizando un difractómetro Siemens D-500 con fuente de radiación Cu K α . También se realizaron imágenes de los precipitados mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM 6400-40 kV), y análisis químicos mediante EDX.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Experimentos con fases precursoras en suspensión

Los precursores empleados fueron witherita, calcita y aragonito. La reacción de polvo de witherita con soluciones ricas en magnesio condujo a la formación de norsethita en menos de 10 días. Esta reacción, que fue observada por primera vez por Lippmann (1973), es muy rápida, y tiene lugar sin fluctuaciones importantes de pH, que en nuestros experimentos permaneció en un valor casi constante de 9. La figura 1 muestra un difractograma de norsethita característico en el que apenas se detectan picos de witherita. Los experimentos realizados con aragonito y calcita como precursores no mostraron ningún proceso de dolomitización ni de formación de otros carbonatos de Ca y Mg, como por ejemplo la eitelita, [Na₂Mg(CO₃)₂] o la huntita [CaMg₃(CO₃)₄] durante los dos primeros meses de reacción.

palabras clave: dolomita, norsethita, PbMg(CO₃)₂, soluciones acuosas, precursores amorfos.

key words: dolomite, norsethite, PbMg(CO₃)₂, aqueous solutions, amorphous precursors

Experimentos de mezcla de soluciones

Al mezclar soluciones de $MgCl_2$ y $BaCl_2$ (soluciones A) y soluciones de $NaCO_3$, 0,5 M (soluciones B) se observó la formación instantánea de un gel compuesto por una fase amorfa. A las 3 horas de maduración, el gel se transformó parcialmente en witherita, northupita [$Na_3Mg(CO_3)_2Cl$] y norsethita. La witherita y la northupita pueden considerarse como precursores a partir de los cuales se forma la norsethita. A partir de las 24 horas el precipitado se compone casi exclusivamente de norsethita (Figura 2). A partir de las 3 horas, los difractogramas de la norsethita presentan todos los picos de superestructura.

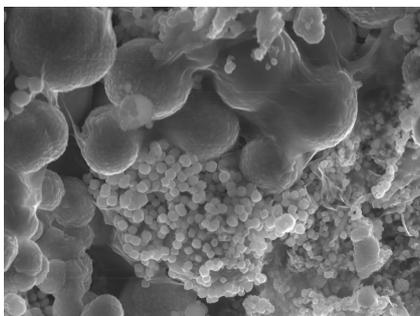


Fig. 2: Esferulitos de norsethita formados después de 6 días de maduración de un precipitado amorfo

Cuando en lugar de soluciones con $MgCl_2$ y $BaCl_2$ se utilizaron soluciones con $Mg(NO_3)_2$ y $Ba(NO_3)_2$, se observa la precipitación de una fase que sólo presenta un pico atribuible a la reflexión 104 de los carbonatos trigonales. Únicamente a las 24 horas se han identificado de forma clara todos los picos característicos de la norsethita, incluidos aquellos de superestructura. La mayor dificultad de formación de norsethita ordenada a partir de soluciones con nitratos puede deberse a que no se puede formar northupita, el precursor que aporta el Mg.

Cuando las soluciones A contienen $Pb(NO_3)_2$ y $Mg(NO_3)_2$ en lugar de $Ba(NO_3)_2$ y $Mg(NO_3)_2$, no precipita el compuesto análogo a la norsethita, $PbMg(CO_3)_2$, sino $NaPb_2(CO_3)_2OH$. El precipitado instantáneo es una mezcla de hidrocerusita [$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$] y una fase amorfa. Durante las primeras horas de reacción disminuye la cantidad de estas fases y aumenta la cantidad de $NaPb_2(CO_3)_2OH$, que es la fase más abundante a partir de las 4h. La formación de hidrocarbonatos de plomo parece ser un factor inhibitorio de la cristalización de $PbMg(CO_3)_2$.

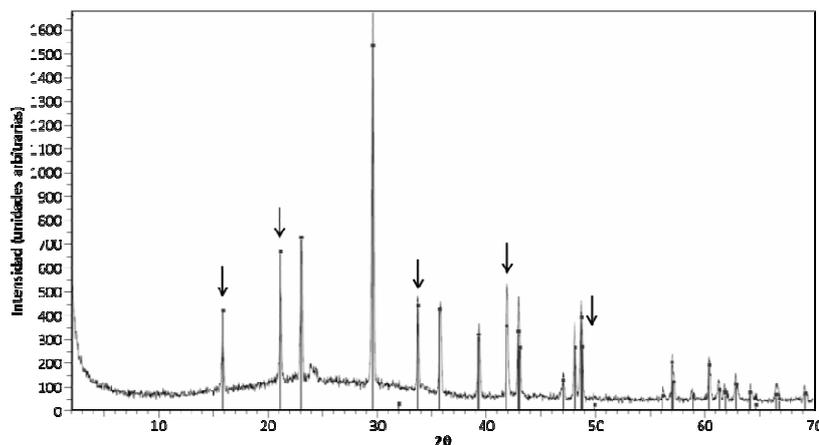


Fig. 1: Difractograma de norsethita obtenida a partir de una suspensión de witherita en una solución acuosa con un alto contenido en Mg^{2+} . Las flechas señalan los picos de superestructura.

CONCLUSIONES

Los resultados de los experimentos presentados en este resumen indican que la formación de fases con estructura tipo dolomita y otros carbonatos complejos de dos cationes, no tiene lugar por precipitación directa a partir de soluciones sobresaturadas, sino que requieren de la presencia previa de fases amorfas o cristalinas precursoras. En el caso de los experimentos encaminados a sintetizar norsethita, la presencia de northupita en las primeras horas de maduración del precipitado apoya, además, la hipótesis de que las soluciones carbonáticas con elementos alcalinos son medios naturales adecuados para la formación de minerales con estructura tipo dolomita (Lippmann, 1973).

Por otro lado, la frecuente formación de carbonatos de magnesio anhidros y estequiométricos parece cuestionar el papel de la hidratación del Mg como inhibidor de la formación de carbonatos con estructura tipo dolomita, algo que ha sido también recientemente cuestionado por Xu et al. (2013).

AGRADECIMIENTOS

Todas las observaciones de microscopía electrónica de barrido y análisis EDX se han realizado en el ICTS-Centro Nacional de Microscopía Electrónica. Carlos Pimentel agradece el disfrute de una beca FPU. Los autores agradecen a Belén Soutullo del Departamento de Cristalografía y Mineralogía (UCM) su ayuda en la obtención e interpretación de los difractogramas.

REFERENCIAS

- Böttcher, M.E. (2000): Stable isotope fractionation during experimental formation of norsethite ($BaMg[CO_3]_2$): A mineral analogue of dolomite. *Aquatic Geochemistry*, **6**, 201 – 212.
- Deelman, J.C. (2011): Low-Temperature formation of dolomite and magnesite, version 2.3, 512 p.
- Dolomieu, D. de (1791): Sur un genre des Pierres calcaires très-peu effervescentes avec les Acides, & phosphorescentes par la collision. *Observations et Mémoires sur la Physique, sur l'Histoire naturelle, et sur les Arts et Métiers*, **39**, 3 – 10.
- Hood, W.C., Steidl, P.F., Tschopp, D.G. (1974): Precipitation of norsethite at room temperature. *American Mineralogist*, **59**, 471 – 474.
- Hunt, T.S. (1859): On some reactions of the salts of lime and magnesia, and on the formation of gypsum and magnesian rocks. *American Journal of Science*, **28**, 170 – 187; 365 – 383.
- Lippmann, F. (1966): $PbMg(CO_3)_2$, ein neues rhomboedrisches Doppelcarbonat. *Jg. Heft*, **24**, 701.
- Lippmann, F. (1967): Die Synthese des Norsethites, $BaMg(CO_3)_2$, bei ca. 20 und 1at. ein Modell zur Dolomitisierung. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh*, **12**, 23 – 29.
- Lippmann, F. (1973): *Sedimentary Carbonate Minerals*. Springer, Berlin, 228 p.
- Morrow, D.W., Ricketts, B.D. (1986): Chemical controls on the precipitation of mineral analogues of dolomite: The sulfate enigma. *Geology*, **14**, 408 – 410.
- Xu, J., Yan, Ch., Zhang, F., Konishi, H., Xu, H., Teng, H. (2013): Testing the cation-hydration effect on the crystallization of Ca-Mg- CO_3 systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **110**, 17750 – 17755.