

Cristalización de CaCO₃ en Gel de Sílice en Presencia de Se(VI)

/ ÁNGELES FERNÁNDEZ GONZÁLEZ (1,*), LURDES FERNÁNDEZ DÍAZ (2), MANUEL PRIETO RUBIO (1)

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

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

INTRODUCCIÓN.

En la precipitación del carbonato de calcio a partir de disoluciones acuosas, la presencia de diversos iones en el fluido puede jugar un papel fundamental. Por ejemplo, el efecto que tienen ciertos iones en la estabilización de distintos polimorfos o en la secuencia de transformaciones polimórficas que se pueden suceder tras la precipitación es muy destacado. Está bien referenciado que la presencia de pequeñas proporciones de Mg²⁺ o Sr²⁺ favorece la precipitación de aragonito en vez de calcita a temperatura ambiente (Reddy and Wang, 1980), mientras que la presencia de Mg²⁺ en altas proporciones favorece la estabilización de carbonato cálcico amorfo en carbonatos biogénicos (Loste et al., 2003). Por otra parte, trabajos recientes han demostrado que la presencia de aniones tetraédricos SO₄²⁻ y CrO₄²⁻ favorece la estabilización de vaterita y aragonito (Fernández Díaz et al., 2010, Sánchez-Pastor et al., 2011). El efecto de estos iones en el polimorfismo del carbonato de calcio puede deberse a fenómenos de superficie, pero no puede descartarse que su incorporación en la estructura cristalina de los distintos polimorfos del carbonato de calcio tenga también una influencia significativa, puesto que implicaría la modificación de las propiedades termodinámicas y físicas de los mismos. El efecto de la presencia del anión SeO₄²⁻ en la cristalización del carbonato de calcio y las posibilidades de incorporación en la estructura cristalina son poco conocidas. Algunos estudios (Reeder et al., 1994) admiten que es posible una pequeña incorporación de Se (VI) en la estructura cristalina de la calcita mediante una sustitución muy limitada entre CO₃²⁻ y SeO₄²⁻. La posibilidad de incorporar el ión seleniato en otros polimorfos no ha sido estudiada. En este trabajo se presentan

los resultados de un estudio experimental en el que se ha cristalizado carbonato de calcio en gel de sílice en presencia de distintas cantidades de seleniato a temperatura ambiente. Se ha comprobado la influencia de este ión en la cristalización de los diferentes polimorfos de CaCO₃, especialmente en la calcita. Los resultados obtenidos en este trabajo, muestran que el papel del SeO₄²⁻ es muy similar al que juegan otros aniones tetraédricos química y estructuralmente semejantes, como SO₄²⁻ y CrO₄²⁻.

EXPERIMENTAL.

Se han llevado a cabo experimentos de cristalización de carbonato de calcio utilizando la técnica conocida como de gel inerte. El dispositivo experimental se muestra en la Fig. 1. Consiste en un tubo en U en el que las disoluciones acuosas madre se alojan en dos depósitos verticales que están separados por una rama horizontal rellena con un gel sílice, que en este caso tiene 20 cm de longitud.

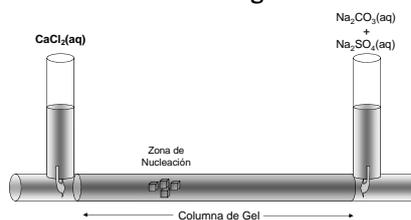


fig 1. Dispositivo experimental.

Los reactivos de las soluciones madre contradifunden a lo largo de la columna de gel hasta que, transcurrido un cierto tiempo de espera, se encuentran y reaccionan para producir un precipitado. Esta modalidad experimental es, en realidad, una técnica de precipitación por reacción química en disolución acuosa, que tiene lugar en el seno del gel de sílice, cuyo papel es el de inhibir la nucleación y hacer posible la cristalización de entidades de mayor

tamaño en condiciones muy alejadas del equilibrio. En este caso, en la disolución madre que aporta carbonato a la zona de reacción se han incorporado diferentes proporciones de seleniato. En cuatro experimentos distintos, que se han repetido cada uno de ellos por triplicado, se han combinado diferentes proporciones de los reactivos en las disoluciones de partida, como se indica en la tabla 1.

Exp	Depósito 1 (M)		Depósito 2 (M)
	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SeO ₄	CaCl ₂
1	0.30	0.03	0.30
2	0.30	0.05	0.30
3	0.30	0.10	0.30
4	0.30	0.30	0.30

Tabla 1. Concentraciones (M) de partida de las disoluciones madre.

Todos los experimentos se han llevado a cabo a temperatura ambiente, utilizándose reactivos de alta pureza (Panreac) y agua MILIQ®. La transparencia del gel hace posible registrar el lugar y momento de la nucleación y observar el crecimiento de los cristales mediante microscopía óptica o lupa binocular durante el tiempo que dura el experimento. Transcurridos tres meses desde la nucleación, los cristales se han extraído de la columna de gel, y se han preparado para su caracterización mediante diversas técnicas de análisis. La identificación de los precipitados se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X con el método de polvo. Además, se han seleccionado cristales representativos de cada experimento para su observación con microscopía electrónica de barrido y su análisis químico con EDS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los análisis llevados a cabo mediante

palabras clave: Polimorfismo, Carbonato de calcio, Seleniato.

key words: Calcium carbonate, Polymorphism, Selenate.

difracción de rayos X han permitido confirmar que se ha producido la precipitación de los tres principales polimorfos del carbonato de calcio: calcita, aragonito y vaterita. En todos los experimentos, el polimorfo más abundante ha sido, con diferencia, la calcita. El análisis químico de los precipitados ha mostrado que los cristales de vaterita y calcita contienen cantidades menores de selenio, siempre en proporciones Se:Ca inferiores al 1%. El aragonito, sin embargo, es químicamente puro y no se ha detectado en ninguno de los cristales analizados traza alguna de selenio. La secuencia de aparición de los núcleos en la columna de gel y la variedad morfológica final de los precipitados, permite dividir la columna de gel en tres sectores. Los primeros núcleos aparecen en la zona 1, una franja de la columna de gel a distancia entre 6 y 8 cm del depósito fuente de carbonato.

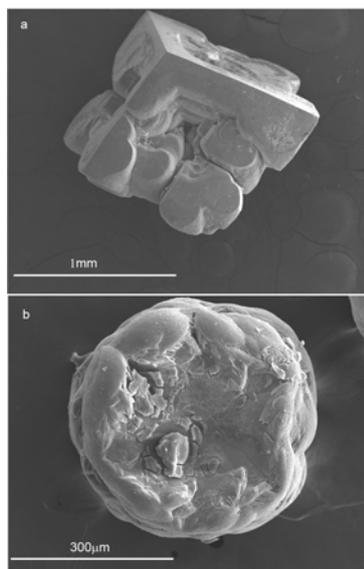


fig 2. Cristales de calcita (a) y vaterita (b) que han crecido en la zona 1 de la columna de gel.

En esta zona predominan los cristales de calcita de morfología aproximadamente romboédrica. La imagen de la Fig. 2a muestra uno de estos cristales. Las aristas que convergen en el eje ternario del romboedro son rectas y están bien definidas, pero el resto de las aristas muestran un aspecto aserrado e irregular. Las caras se presentan escalonadas, con bordes en los que se reproduce el aserrado en las direcciones paralelas a las aristas irregulares. En la zona 1 también se encuentran cristales de vaterita que presentan la morfología en rosa típica de este polimorfo cuando

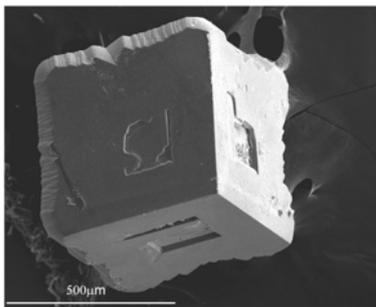


fig 3. Cristales de calcita de la zona 2.

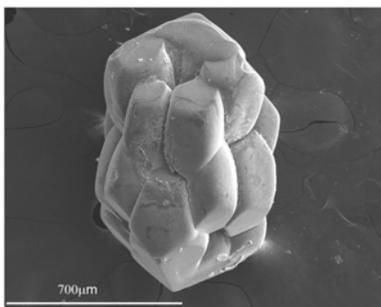


fig 4. Cristales de calcita de la zona 3.

crece en gel de sílice, como mostrado en la Fig. 2b. Mucho menos frecuentes son los agregados de aragonito que generalmente muestran aspecto de gavillas compuestas por pequeños cristales prismáticos pseudo-hexagonales. Los cristales de aragonito únicamente han sido observados en esta región de la columna de gel. En la zona 2, que abarca una región amplia de la columna de gel a distancias mayores de 8 cm del depósito fuente de carbonato, crecen principalmente cristales de calcita con morfología romboédrica. Como puede apreciarse en la Fig. 3, aunque las aristas que no convergen en el eje ternario del romboedro muestran también un aspecto notablemente aserrado, la distorsión morfológica del romboedro es sensiblemente menor que la observada en los cristales de la zona 1. La presencia de vaterita en esta región es muy escasa y su morfología similar a la observada en las vateritas de la zona 1. Los últimos cristales nuclean y crecen en la zona 3, próxima al depósito fuente de carbonato. Los precipitados, que han sido identificados mediante difracción de rayos X como calcita, muestran un aspecto prismático, con la superficie facetada en la que se reconocen aristas y caras de romboedro elongadas y redondeadas. Aunque las técnicas analíticas empleadas en este trabajo no han permitido encontrar diferencias significativas en el contenido en selenio de los cristales de calcita en las distintas zonas, la influencia de la presencia de

selenio en la morfología es clara. La elongación de los cristales, la pérdida de definición en las aristas del romboedro, el sub-facetado y redondeamiento de las caras que alejan la morfología final del cristal del romboedro, son mucho más importantes en la zona más rica en seleniato. En trabajos anteriores se ha demostrado que aniones similares al seleniato, como CrO_4^{2-} , tienen un efecto similar sobre la morfología de los cristales de calcita obtenidos en geles (Sánchez-Pastor et al., 2011).

CONCLUSIONES.

La presencia de seleniato en el medio acuoso tiene un efecto importante en la precipitación del carbonato de calcio. Aunque la incorporación en la estructura cristalina de los polimorfos calcita, vaterita y aragonito es muy limitada o nula, las diferentes cantidades de Se (VI) en el medio pueden condicionar la precipitación de uno u otro polimorfo. Además, se ha observado una influencia importante del seleniato sobre la morfología final de los cristales de calcita, que se aleja de la forma romboédrica característica en tanto mayor medida cuanto mayor es la cantidad de Se(VI) en el medio en el que crece el cristal.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España (CGL2010-20134-C02-01 y CGL-2010-20134-C02-02) y por Helmholtz-Gemeinschaft (VH-VI-313).

REFERENCIAS.

- Fernández-Díaz, L., Fernández-González, A., Prieto, M., (2010): The role of sulfate groups in controlling CaCO_3 polymorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 6064-6076.
- Loste, E., Wilson, R., Seshadri R. M. & Meldrum F. C. (2003): The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *J. Cryst. Growth*, **254**, 206-218
- Reddy, M., Wang, K. (1980): Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions. Inhibition by magnesium ion at pH 8.8 and 25°C. *J. Cryst. Growth*, **50**, 470-480
- Reeder, J., Lamble, G., Lee, J., Staudt, W. (1994): Mechanism of SeO_4^{2-} substitution in calcite: An XAFS study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **24**, 5639-5646.
- 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). *Cryst. Growth Des.* DOI: 10.1021/cg200357c.