

Efecto de la urea sobre la cristalización de carbonatos de calcio y magnesio

Tamara González-Illanes (1,3), Miriam Herráez M. (1), Carlos Pimentel (2), Victoria Fernández (3), Carlos M. Pina (1*)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(2) Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, Univ. Gustave Eiffel, ISTerre, 38000, Grenoble (Francia)

(3) Departamento de Sistemas y Recursos Naturales. Universidad Politécnica de Madrid, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: cmpina@geo.ucm.es

Palabras Clave: Minerales carbonáticos, Urea, Cristalización. **Key Words:** Carbonate minerals, Urea, Crystallisation.

INTRODUCCIÓN

La dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) es, tras la calcita (CaCO_3), el segundo mineral carbonático más abundante en la corteza terrestre. La formación de este mineral en condiciones características del ciclo sedimentario ha sido un misterio conocido como el “problema de la dolomita”. Recientemente, se han aportado nuevas evidencias de que la formación de dolomita requiere de largos tiempos de maduración que no pueden simularse en el laboratorio (Pina et al., 2022 y referencias contenidas en este artículo), aunque aún quedan muchos interrogantes que deben ser resueltos. En el laboratorio, la formación de dolomita puede acelerarse: (i) a temperaturas superiores a 100 °C (Rodríguez-Blanco et al., 2015); (ii) promoviendo oscilaciones fisicoquímicas (Deelman, 1999) o (iii) añadiendo a las soluciones compuestos orgánicos, como los EPS (Diloreto et al., 2021) o la urea (Deelman, 1999). Estos dos últimos métodos son los que presentan un mayor interés para tratar de estudiar los mecanismos que pueden favorecer la formación de dolomita y otros carbonatos de calcio y magnesio en condiciones naturales, así como para proponer vías más rápidas y eficientes de formación de este mineral con aplicaciones de interés industrial (p. ej., captura de CO_2). En este trabajo presentamos resultados preliminares sobre el efecto de la urea en la cristalización de carbonatos de calcio y magnesio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos de cristalización de carbonatos de calcio y magnesio en presencia de urea se realizaron a temperatura ambiente mezclando 25 ml de las soluciones A y B. La solución A tenía una concentración de 0,05 M de Na_2CO_3 y diferentes concentraciones de urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$): 0 (control), 1, 2,5, 5 y 10 mM. La solución B tenía una concentración de 0,06 M de CaCl_2 y 0,1 M de MgCl_2 , aunque también se hicieron experimentos en los que esta solución contenía únicamente uno de los cationes (Ca^{2+} o Mg^{2+}). Los precipitados se extrajeron periódicamente (de 0 s a 1 mes), se filtraron utilizando una bomba de vacío (filtro 0,42 μm) y se secaron a 25 °C. Posteriormente, los precipitados fueron analizados mediante difracción de rayos X por método de polvo (PANalytical X'Pert MPD) y microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL JSM 6400-40 kV).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al mezclar las soluciones A y B se observó, en todos los casos, la formación de un precipitado de manera instantánea. En los experimentos en los que la solución B solo contenía calcio, los precipitados obtenidos estaban compuestos en su totalidad por calcita, independientemente del tiempo transcurrido y de la concentración de urea presente en la solución A (de 0 a 10 mM). En el caso de los experimentos en los que la solución B solo contenía magnesio, los precipitados obtenidos estaban compuestos por carbonatos hidratados de magnesio (principalmente giorgiosita, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), no observándose diferencias significativas entre los experimentos realizados en presencia de urea (1 a 10 mM) y sin ella. En los experimentos en los que la solución B contenía ambos cationes, calcio y magnesio, el precipitado obtenido instantáneamente en el experimento control (sin urea) estaba compuesto por una fase amorfa y calcita magnesiana poco cristalina (Fig. 1A, 1C). En los experimentos con urea, no se detectó la fase amorfa y la calcita magnesiana obtenida presentaba una cristalinidad mayor (Fig. 1B, 1D). En ambos experimentos (con y sin urea), con la maduración del precipitado la calcita magnesiana recristaliza (los picos de difracción son más

estrechos) y aparece aragonito. La calcita magnesiana sintetizada por este método ha sido identificada con la ficha PDF 86-2336, cuyo contenido en Mg es del 13%. Sin embargo, esta calcita magnesiana tiene un contenido mayor en magnesio, ya que sus picos están desplazados hacia espaciados mayores. Las calcitas magnesianas con contenidos superiores al 12% en Mg son muy inestables (Walter & Morse, 1984). Esto explicaría por qué durante el proceso de recristalización de la Mg-calcita cristaliza aragonito como fase secundaria (Walter & Morse, 1984), cuya formación está también favorecida por la alta concentración de magnesio en la disolución (Falini et al., 1994; Morse et al., 1997).

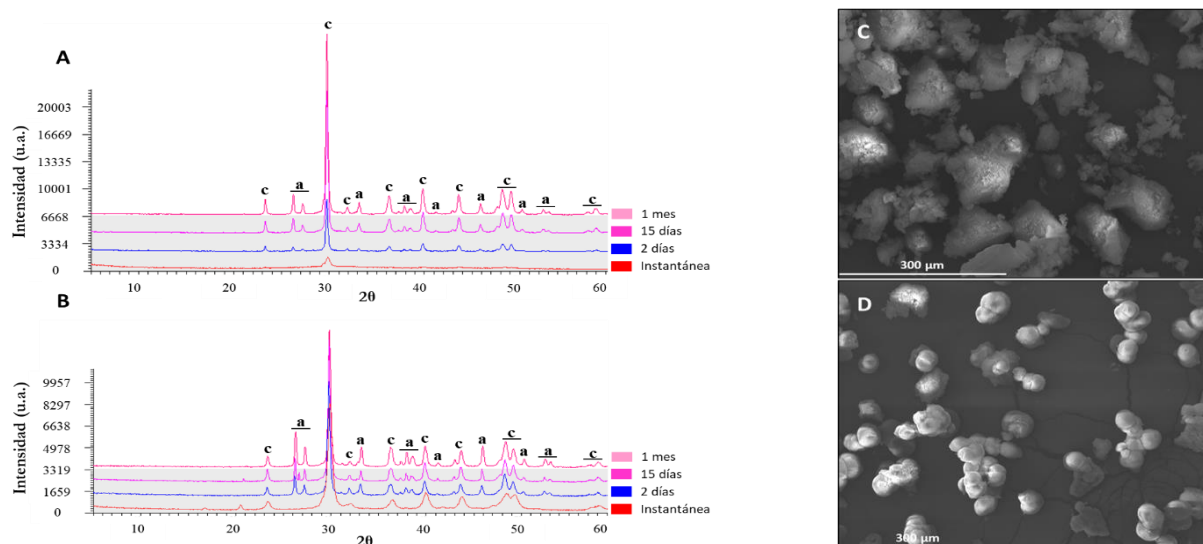


Fig 1. Evolución en el tiempo de los difractogramas de los precipitados obtenidos a partir de la mezcla de la solución A control con la solución B con Ca^{2+} y Mg^{2+} (A) y de la solución A con urea 10 mM con la solución B con Ca^{2+} y Mg^{2+} (B); a: aragonito; c: calcita magnesiana. Imágenes de SEM de los precipitados correspondientes a los difractogramas mostrados en (A) y (B) anteriores para $t = 0$ s: precipitados amorfos y cristales de calcita magnesiana (C); y esferulitos de calcita magnesiana (D).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indicaron que la presencia de urea no afecta a la composición mineralógica de los precipitados cuando se utilizaron soluciones monocatónicas: calcita (solución B con calcio) e hidratos de magnesio (solución B con magnesio). En los experimentos en los que la solución B contenía calcio y magnesio, la urea favorece la cristalización de calcita magnesiana en los precipitados instantáneos, inhibiendo la precipitación de una fase amorfa, siendo este el único efecto significativo de la urea en los precipitados. La maduración de esta calcita magnesiana favorece su recristalización y promueve la cristalización de aragonito. Futuros trabajos incluirán tiempos mayores de reacción, para estudiar la evolución de la calcita magnesiana, así como mayores concentraciones de urea y carbonato para tratar de cristalizar dolomita o calcitas magnesianas con un mayor contenido en magnesio.

REFERENCIAS

- Deelman J. C. (1999): Low-temperature nucleation of magnesite and dolomite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, **7**, 289–302.
- Diloreto Z. A., Garg S., Bontognali T. R. R., Dittrich M. (2021): Modern dolomite formation caused by seasonal cycling of oxygenic phototrophs and anoxygenic phototrophs in a hypersaline sabkha. *Sci. Rep.*, **11**, 4170.
- Falini G., Gazzano M., Ripamonti A. (1994): Crystallization of calcium carbonate in presence of magnesium and polyelectrolytes. *Journal of Crystal Growth*, **137**, 577–584.
- Morse J. W., Wang Q., Tsio M. Y. (1997): Influences of temperature and Mg:Ca ratio on CaCO_3 precipitates from seawater. *Geology*, **25**, 85–87.
- Pina C. M., Pimentel C., Crespo Á. (2022): The Dolomite Problem: A Matter of Time. *ACS Earth Space Chem.*, **6**, 1468–1471.
- Rodríguez-Blanco J. D., Shaw S., Benning L. G. (2015): A route for the direct crystallization of dolomite. *American Mineralogist*, **100**, 1172–1181.
- Walter L. M. & Morse J. W. (1984): Magnesian calcite stabilities: A reevaluation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 1059–1069.