

Influencia del Grupo Fosfato en la Morfología de los Cristales de Calcita (CaCO₃)

/ PABLO DEL BUEY (1), NURIA SÁNCHEZ-PASTOR (1,*), JOSÉ MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE (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). Facultad de CC. Geológicas, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN.

La cristalización del CaCO₃ es un tema que suscita un gran interés en diversos contextos, desde la biomineralización a la cristalización industrial, pasando por la precipitación de carbonatos en medios naturales de baja temperatura. Es un hecho contrastado que la presencia de ciertas impurezas en el medio de cristalización puede tener un efecto marcado sobre la selección polimórfica del CaCO₃ y sobre la morfología de los cristales que se desarrollan. Aunque existen numerosos estudios sobre el efecto de impurezas inorgánicas sobre la cristalización del CaCO₃, la mayor parte de los mismos se ha centrado en el papel de impurezas catiónicas. Sin embargo, estudios recientes (Fernández-Díaz et al., 2010) han demostrado que la presencia de altas concentraciones de sulfato en el medio de cristalización favorece la formación de vaterita e inhibe su posterior transformación en el polimorfo estable calcita. Por otro lado, Sánchez-Pastor et al. (2011) ha descrito un intenso efecto del grupo aniónico cromato sobre la morfología de los cristales de calcita, que desarrollan caras de prismas y se alargan paralelamente al eje c al aumentar la concentración de este anión en el medio. En este mismo volumen, Fernández-González et al. (2011) describen un efecto similar del grupo seleniato sobre el hábito de los cristales de calcita.

Entre los grupos aniónicos tetraédricos comunes en la naturaleza, el fosfato es uno de los más relevantes, tanto por su participación en la formación de biominerales como por su incidencia sobre el medioambiente (Oelkers & Valsami-Jones, 2008). En este trabajo se prosigue el estudio sistemático del papel de grupos aniónicos tetraédricos en la cristalización del CaCO₃, presentándose los resultados de experimentos de crecimiento en

hidrogel de sílice con distintas concentraciones de fosfato en el medio. En este caso, el énfasis de la investigación se sitúa en el análisis y discusión de los cambios que sufre el hábito de los cristales de calcita crecidos en presencia de fosfato con respecto al hábito que muestran los cristales formados en ausencia de impurezas.

EXPERIMENTAL.

Los experimentos de cristalización se llevaron a cabo utilizando la técnica de gel inerte. El dispositivo experimental consistió en una columna horizontal de hidrogel de sílice, de 140 mm de largo y 9 mm de diámetro, separando dos ramas verticales, en las que se sitúan las soluciones madre. La tabla 1 resume los experimentos realizados.

SOLUCIONES MADRE			
EXP.	RAMA A CaCl ₂	RAMA B Na ₂ CO ₃ + Na ₂ PO ₄	
1	0,5 M	0,5 M	-
2	0,5 M	0,5 M	0,1 M
3	0,5 M	0,5 M	0,25 M

Tabla 1. Experimentos de cristalización. El experimento número 1 se usó como experimento de control para comparar las morfologías obtenidas con y sin fosfato en el medio.

El gel de sílice es un medio poroso a través del cual difunden los reactivos. Las características de este medio determinan que el transporte de masa esté restringido, lo que limita el número de cristales que se forman y favorece que alcancen un mayor tamaño. La cristalización tiene lugar en el interior de la columna de gel por reacción química en solución acuosa. Los experimentos se realizaron por triplicado. La evolución de la cristalización se monitorizó mediante microscopía de luz polarizada. Una vez transcurrido un mes desde la observación de los primeros núcleos, los cristales se recuperaron del gel y se estudiaron mediante espectroscopia

Raman y microscopía electrónica de barrido (MEB).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En los experimentos de referencia (ausencia de fosfato en el medio de cristalización) se obtuvieron cristales de los tres polimorfos del CaCO₃ calcita, aragonito y vaterita, con claro predominio del polimorfo estable en condiciones ambientales calcita. Estos cristales de calcita mostraron un hábito dominado por la forma {104} (Fig. 1a). Aunque dependiendo de la zona de la columna de gel en la que se formaran los cristales de calcita se pudieron observar algunas diferencias en la rugosidad de las caras y en su desarrollo de facetados, estas diferencias se pueden explicar como debidas a distintos niveles de sobresaturación con respecto a esta fase en el medio. Los espectros Raman de todos los cristales de calcita formados en ausencia de fosfato mostraron características idénticas, con la banda a 1085 cm⁻¹, correspondiente a la vibración interna del grupo carbonato, y las bandas 280 cm⁻¹ y 711 cm⁻¹, también características de la estructura de la calcita (Fig. 1b).

En los experimentos realizados con distintas concentraciones de fosfato en el medio de cristalización, el único polimorfo de CaCO₃ encontrado ha sido calcita. En este caso, los cristales de calcita mostraron una amplia gama de morfologías, desde esferas perfectas a monocristales con caras de prisma bien desarrolladas. Es significativo que se pudo definir una distribución de morfologías de calcita dentro de la columna de gel, idéntica para todos los experimentos en los que se empleó fosfato. Esta distribución aparece esquematizada en la figura 2, donde en la zona marcada como A1, próxima al depósito fuente de los aniones (rama b), se pueden observar los cristales de calcita con morfologías esféricas o pseudoesféricas (Fig. 2a). Los cristales

palabras clave: Calcita, Fosfato, Carbonato, Morfología, Espectroscopia Raman.

key words: Calcite, Phosphate, Carbonate, Morphology, Raman spectroscopy.

que aparecen en A2 (Fig. 2b,c) desarrollan hábitos alargados según el eje c, mostrando superficies curvas bien desarrolladas en la región de prisma. Por último, en A3 (Fig. 2d), la zona más alejada del depósito de los aniones, los cristales de calcita tienen caras de prisma bien desarrolladas y relativamente planas, pero muestran alargamiento menor según c, así como un menor tamaño que los cristales en A2. Los espectros Raman de todos estos cristales muestran todas las bandas características de la fase calcita. Además, en todos los espectros aparece una serie de bandas adicionales que se sitúan en torno a 960 cm^{-1} (ver espectros 4e y 4f). La posición de estas bandas es compatible con la vibración interna del grupo fosfato (Aza et al., 1997). La presencia de estas bandas en los espectros de todos los cristales de calcita formados en presencia de fosfato apunta a la incorporación de este grupo aniónico en la estructura de este polimorfo. Es importante destacar que las bandas que parecen corresponder al grupo fosfato aparecen notablemente más intensas en los cristales de calcita que muestran las morfologías más alejadas de las compatibles con monocristales de caras planas (compárense los espectros 3e y 3f).

Titiloye et al. (1993), en un trabajo clásico, modelizaron el efecto que la incorporación y/o adsorción de grupos fosfato en la estructura de la calcita tendría sobre la morfología de los cristales de esta fase. Estos autores previeron que se produciría una estabilización de las caras de prismas y que, en consecuencia, los cristales de calcita se alargarían en la dirección de c. Esta previsión coincide con el cambio morfológico que se constata en nuestros experimentos para el caso de los cristales de calcita que se forman en las zonas A2 y A3. De acuerdo con las premisas del trabajo de Titiloye et al. (1993), podemos asumir que la incorporación de fosfato sobre superficies concretas de la calcita es responsable del cambio morfológico descrito. Por el momento carecemos de datos concluyentes sobre el mecanismo a través del cual el grupo fosfato se incorpora en la estructura de la calcita. Sin embargo, por similitud con los casos de sulfato, seleniato y cromato (Frisia et al. 2005; Reeder et al. 1994; Tang et al. 2007; Sánchez-Pastor et al. 2011), proponemos tentativamente que el

grupo fosfato sustituya de manera isomórfica al grupo carbonato en la estructura de la calcita. El hecho de que los cristales con un mayor contenido en fosfato muestren hábitos menos regulares que aquellos en los que las bandas asignables a vibraciones del fosfato muestran una menor intensidad, parece indicar que la flexibilidad de la estructura de la calcita para acomodar grupos fosfato es limitada. Podemos especular con la idea de que cuando el nivel de incorporación de fosfato supera un valor umbral, el cristal debe liberar energía de deformación a través de la generación de defectos y, en consecuencia, del desarrollo de ligeras desorientaciones entre regiones de la red.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2010-20134-C02-01 (MICINN). Agradecemos la asistencia técnica del Centro de Microscopía Electrónica y Citometría (CAI-UCM) y del laboratorio de Técnicas no destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales en la caracterización de las muestras.

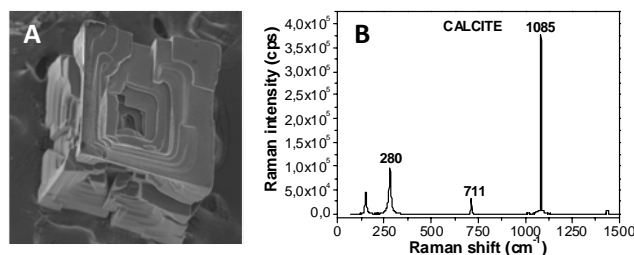


fig 1. Cristales de calcita crecidos en el experimento de control 1. A. Romboedro de calcita de caras planas. B. Espectro Raman representativo de esta estructura.

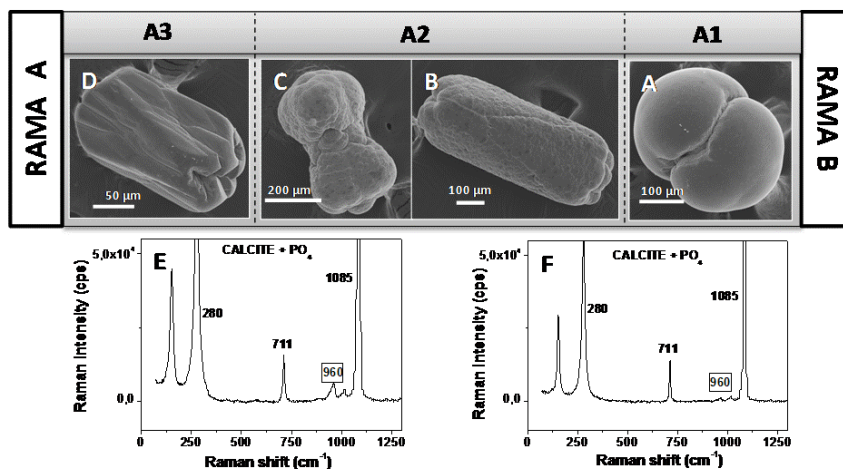


fig 2. A. Esferas de calcita del área 1 de los tubos con fosfato. B y C. Cristales del área 2 más alargados y rugosos. D. Cristal del área 3 con caras bien desarrolladas. E. Espectro Raman de los cristales mostrados en A, B y C. F. Espectro Raman del cristal de la imagen D.

REFERENCIAS.

Aza, P.N., Santos, C., Pazo, A. (1997): *Vibrational properties of calcium phosphate compounds*. Chem. Mater., **9**, 912-915.
 Fernández-Díaz, L., Fernández-González, A., Prieto, M., (2010): *The role of sulfate groups in controlling CaCO₃ polymorphism*. Geochim. Cosmochim. Acta, **74**, 6064-6076.
 Fernández-González, A., Fernández-Díaz, L., Prieto, M., (2011): *Cristalización de CaCO₃ en gel de sílice en presencia de Se(VI)*. Macla, **13**, 81-82.
 Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J., Susini, J. (2005): *Variations in atmospheric sulphate recorded in stalagmites by synchrotron micro-XU and XANES analyses*. Earth. Planet. Sci. Lett., **235**, 729-740.
 Oelkers, E.H. & Valsami-Jones, E. (2008). *Phosphate mineral reactivity and global sustainability*. Elements, **4**, 83-87.
 Reeder J., Lamble G., Lee J., Staudt W. (1994): *Mechanism of SeO₄²⁻ 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)*. Crystal Growth and Design (DOI: 10.1021/cg200357c).
 Tang, Y.Z., Elzinga, E.J., Lee, Y.J., Reeder R.J. (2007): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 1480-1493.
 Titiloye, J.O., Parker, S.C., Mann, S.J. (1993): *Cryst. Growth*, **131**, 533-545.