

Modelización Molecular de Sustituciones CO_3^{2-} - SO_4^{2-} en la Estructura de Calcita, Aragonito y Vaterita

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

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n. 33006 Oviedo (España).

(2) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Geológicas. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid (España).

INTRODUCCIÓN.

La calcita y el aragonito pueden incorporar en su estructura cristalina una variedad importante de impurezas. Los casos más estudiados en la literatura científica se refieren a la sustitución del calcio por cationes divalentes que da lugar a la formación de soluciones sólidas. Entre ellos, han sido objeto de una atención particular las soluciones sólidas $(\text{Me,Ca})\text{CO}_3$ de tipo calcita o de tipo aragonito en las que Me es un metal tóxico o contaminante, como Cd o Pb, que se incorpora a la estructura del mineral. Estas investigaciones han estado guiadas por un interés medioambiental. Otras sustituciones del ión Ca^{2+} por cationes divalentes como el Sr^{2+} o Mg^{2+} tienen un enorme interés porque pueden utilizarse para estimar paleotemperaturas, paleosalinidades, etc. En mares pretéritos. En cualquier caso, las implicaciones de los estudios sobre sustituciones, tanto catiónicas como aniónicas, en las estructuras de los polimorfos de CaCO_3 alcanzan a campos muy diversos de la Ciencia.

Las sustituciones aniónicas naturales en los carbonatos, aunque posibles, son mucho menos importantes que las catiónicas y los estudios al respecto mucho más escasos. Se ha comprobado que en la calcita, el grupo CO_3^{2-} puede ser parcialmente sustituido por SO_4^{2-} o incluso por SeO_4^{2-} . En estos casos, las unidades estructurales vicariantes difieren notablemente en forma y en tamaño, por lo que la sustitución es necesariamente muy limitada. La caracterización química y, sobre todo, estructural de estas fases "impuras" por técnicas analíticas convencionales es en muchos casos difícil o imposible debido a la pobre calidad de los cristales, que o

bien son demasiado pequeños, o bien presentan problemas de metaestabilidad.

La modelización molecular puede ayudar a conocer cómo se produce la sustitución CO_3^{2-} - SO_4^{2-} en la estructura cristalina de los diferentes polimorfos del carbonato de calcio y las posibles implicaciones que tienen estas sustituciones en la estabilidad relativa de dichos polimorfos. En este trabajo se han modelizado calcita, aragonito y vaterita con sustituciones sulfato-carbonato en pequeñas proporciones. Se ha determinado la energía que suponen estas sustituciones en cada caso y se ha comprobado cómo se distorsionan las redes cristalinas y las posiciones atómicas entorno al anión extraño en cada uno de los casos.

PROCEDIMIENTO.

La modelización se ha llevado a cabo siguiendo el método de potenciales. Básicamente, en este método se asume un modelo de sólido en el que los átomos son considerados como esferas rígidas con una cierta carga que interactúan entre sí. Las interacciones electrostáticas, de Van der Waals, de enlace, etc. son descritas mediante un conjunto de ecuaciones analíticas que recibe el nombre de "campo de fuerzas". Los cálculos se han llevado a cabo con el programa GULP (Gale and Rohl, 2003) con la ayuda de la interface GDIS® (Fleming and Rohl, 2005) para la representación y análisis de las estructuras simuladas. El trabajo se ha organizado en tres pasos: (i) determinación del campo de fuerzas, (ii) construcción de superceldas dopadas con sulfato y (iii) optimización geométrica y cálculo de las energías de las estructuras.

Determinación del campo de fuerzas.

El campo de fuerzas principal utilizado es el propuesto por Rohl y col. (2003) para el carbonato de calcio. Para las interacciones que implican al grupo sulfato se han utilizado las ecuaciones del campo de fuerzas de Allan y col. (1993). Ambos campos de fuerzas se han mostrado muy eficaces y transferibles en la modelización de distintos polimorfos, superficies y defectos. Además, ha sido necesario incluir en el campo de fuerzas, un término extra que describe las interacciones Van der Waals entre los oxígenos del grupo sulfato y del grupo carbonato.

Para la determinación de este término se ha considerado un potencial tipo Buckingham que se ha ajustado a la estructura del mineral burkeíta, $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$, en cuya estructura están presentes las dos unidades estructurales.

Construcción de Superceldas de Calcita, Aragonito y Vaterita "Dopadas" con SO_4^{2-}

Se han construido tres series de superceldas de calcita, aragonito y vaterita, en las que un grupo CO_3^{2-} se ha sustituido por un grupo SO_4^{2-} . Se han considerado superceldas con cantidades entre el 2% y el 0.1% de fracción molar de SO_4^{2-} con respecto a CO_3^{2-} para cada polimorfo. Por ejemplo, en la figura 1 se ha representado una supercelda $(2 \times 2 \times 1)$ inicial de calcita "dopada" con un grupo SO_4^{2-} . Con los otros dos polimorfos se ha procedido del mismo modo.

palabras clave: Vaterita, aragonito, Calcita, Modelización Molecular.

key words: Vaterite, Calcite, Aragonite, Molecular Simulation.

Optimización y Cálculo de la Energía de las Superceldas "Dopadas".

Utilizando el campo de fuerzas descrito, se han optimizado a presión constante las superceldas dopadas y se ha calculado su energía. Además, se ha comprobado la distorsión en las posiciones atómicas en torno al SO_4^{2-} y la variación de los parámetros reticulares que provoca la incorporación de sulfato.

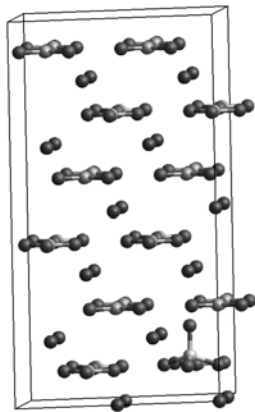


fig 1. Supercelda inicial de calcita (2x2x1) en la que un grupo CO_3^{2-} ha sido sustituido por un grupo de SO_4^{2-} .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La incorporación de SO_4^{2-} en la red cristalina del carbonato de calcio es claramente distinta en cada uno de los polimorfos.

En el aragonito la sustitución de carbonato por sulfato implica distorsiones de la celda y de las posiciones atómicas en el entorno del defecto más importantes que en la calcita y en la vaterita. En la Figura 2 se muestra cómo los grupos carbonatos rotan para acomodar al grupo sulfato, dejando de ser paralelos al resto de los grupos CO_3^{2-} de la estructura.

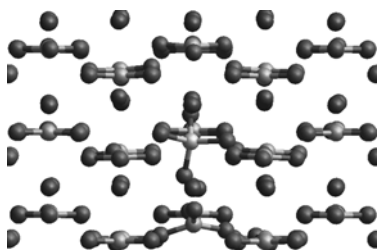


fig 2 Distorsión en torno al grupo SO_4^{2-} en un aragonito dopado.

Como se muestra en la Figura 3, en la estructura de calcita el grupo SO_4^{2-} tiende a disponerse con tres oxígenos

paralelos a los grupos CO_3^{2-} y aproximadamente a su misma altura.

Aunque algunos de los grupos triangulares carbonato deben salir de sus posiciones para acomodar al sulfato, en este caso, la distorsión es menor que en el caso del aragonito y afecta principalmente a los grupos CO_3^{2-} más próximos al oxígeno apical.

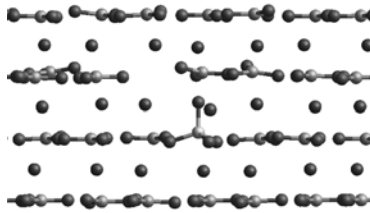


fig 3. Distorsión en torno al grupo SO_4^{2-} en una calcita dopada.

En la vaterita la incorporación del grupo sulfato implica distorsiones menores en las celdas y en las posiciones atómicas. En este caso, el gran espacio estructural del grupo CO_3^{2-} , que permite la existencia de sus tres variantes de orientación para dicho grupo, permite también la entrada del grupo SO_4^{2-} sin afectar significativamente a los grupos CO_3^{2-} triangulares colindantes. En la Figura 4 se muestra la escasa deformación geométrica producida por la entrada de un SO_4^{2-} en una de las variantes de orientación de la vaterita.

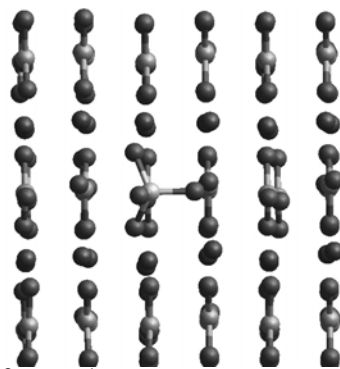


fig 3 Distorsión en torno al grupo SO_4^{2-} en una vaterita dopada en una de sus tres variantes de orientación.

Las energías reticulares calculadas también muestran que la sustitución CO_3^{2-} - SO_4^{2-} es energéticamente menos favorable en el aragonito que en la calcita y menos favorable en la calcita que en la vaterita. Por ejemplo, para una proporción de 2% de fracción molar de sulfato, el incremento de energía con respecto a las fases puras es de 7.2JK/f.u. en el aragonito, de 3.3KJ/f.u. en la calcita y de -1.6KJ/f.u. en la vaterita. Según estos resultados, la

incorporación de una cierta proporción de sulfato en la vaterita, podría aumentar la metaestabilidad de esta fase, mientras que haría disminuir la estabilidad de calcita y, sobre todo, de aragonito.

AGRADECIMIENTOS.

Esta investigación forma parte del proyecto CGL2007-65523 del Ministerio de Ciencia e Innovación.

REFERENCIAS.

- Allan N.L., Rohl, A.L. Gay D. H., Catlow R.A., Davey R.J., Mackrodt W.C. (1993): Calculated bulk and surface properties of sulfates. *Faraday Discuss.*, **95**, 273-80.
- Fleming, S. D. & Rohl, A. L. (2005): GDIS: A Visualization Program for Molecular and Periodic Systems. *Z. Kristallog.* **220**, 580-584.
- Gale, J.D. and Rohl, A.L. (2003): The General Utility Lattice Program (GULP). *Mol. Simul.* **29**, 291-341.
- Rohl, A.L., Wright K. and Gale, J.D. (2003): Evidence from surface phonons for the (2x1) reconstruction of the (10-14) surface of calcite from computer simulation. *Am. Miner.* **88**, 921-925.