

# Cd<sup>2+</sup> en calcita: Cristalización de la solución sólida (Cd,Ca)CO<sub>3</sub>

*Cd<sup>2+</sup> in calcite: crystallization of the (Cd, Ca)CO<sub>3</sub> solid solution*

A. Fernández-González (\*), M. Prieto (\*), S. López-Andrés (\*\*) y A. Putnis(\*\*\*)

(\*) Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, 33005 Oviedo, España

(\*\*) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense, 28040 Madrid, España

(\*\*\*) Institut für Mineralogie, Universität Münster, D-48149 Münster, Alemania

## ABSTRACT

The complete series of the otavite-calcite solid has been synthesized by counter diffusion of CdCl<sub>2</sub>+CaCl<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> through a column of silica hydrogel. In this system there is a strong preferential partitioning of Cd in the solid phase, and only a very narrow range of aqueous phase compositions can coexist in equilibrium with intermediate solid solutions, i.e., the (Cd, Ca)CO<sub>3</sub> solid solution tend to crystallize from aqueous solutions in a bimodal way. At high supersaturations, the range of aqueous solutions from which intermediate solid solutions can nucleate expands, but the bimodal effect remains. This bimodal behaviour accounts for the development of high gradient compositional zoning and oscillatory zoning during the growth process.

**Key words:** solid solution, zoning, oscillatory zoning, crystal growth, calcite, otavite.

Geogaceta, 20 (7) (1996), 1546-1549

ISSN: 0213683X

## Introducción

Aunque la serie otavita-calcita puede obtenerse completa a temperatura ambiente, en la naturaleza no se han observado composiciones intermedias de esta solución sólida, probablemente como consecuencia de la escasez de Cd en la corteza terrestre. Sin embargo, en las últimas décadas, la presencia de cadmio en ambientes superficiales ha alcanzado niveles preocupantes, debido a la contaminación de las aguas y el suelo por los efectos de la acción humana (Stipp *et al.*, 1992). Por ello, el estudio de la "sorci3n" de Cd sobre la superficie de minerales carbon3ticos ha cobrado un enorme inter3s en el campo de la geoqu3mica experimental (Zachara *et al.*, 1991). La "sorci3n" en contacto con materiales calc3reos representa un mecanismo importante de removilizaci3n de cadmio y otros metales altamente contaminantes de las aguas superficiales y subterráneas.

Los procesos de ad- y ab- "sorci3n" de metales divalentes en la superficie de la calcita est3n íntimamente relacionados con la cristalizaci3n de las correspondientes soluciones s3lidas, por lo que la caracterizaci3n termodinámica y cinética de los sistemas soluci3n s3lida - soluci3n acuosa (SS-AS) deberia constituir la base previa de cualquier estudio de sorci3n. En el presente tra-

Soluciones madre			- log ΣΠ	X <sub>Cd<sup>2+</sup></sub>	X <sub>otv</sub>
CdCl <sub>2</sub> (M)	CaCl <sub>2</sub> (M)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (N)			
0.00	0.5	0.5	5.37	0.000	0.00
0.01	0.5	0.5	5.66	0.010	0.20
0.03	0.5	0.5	5.40	0.015	0.54
0.05	0.5	0.5	5.50	0.022	0.63
0.10	0.5	0.5	5.44	0.025	0.79
0.20	0.5	0.5	5.46	0.051	0.81
0.30	0.5	0.5	5.45	0.082	0.82
0.40	0.5	0.5	5.44	0.103	0.86
0.50	0.5	0.5	5.44	0.133	0.89
0.50	0.3	0.5	5.64	0.235	0.94
0.50	0.2	0.5	5.92	0.481	0.96
0.50	0.1	0.5	6.06	0.712	0.98
0.10	0.0	0.5	6.21	1.000	1.00

Tabla 1.- datos de nucleaci3n correspondientes a la soluci3n s3lida (Cd, Ca)CO<sub>3</sub>.

Table 1.- Nucleation data for the (Cd, Ca)CO<sub>3</sub> solid solution.

bajo se ha investigado la conducta de cristalizaci3n en el sistema (Cd, Ca)CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, atendiéndose de modo especial a la influencia de la sobresaturaci3n en la partici3n de cadmio entre la fases s3lida y fluida.

## Experimental

Las experiencias de cristalizaci3n se han realizado mediante contra-difusi3n de CdCl<sub>2</sub> +CaCl<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a trav3s de una columna de gel de sílice de 28 cm de longitud. Las concentraciones iniciales de las soluciones madre empleadas en este trabajo se muestran en la Tabla 1. En todos los

casos el pH inicial del gel se ajust3 a 5.5 y la temperatura a 25 °C.

Para el establecimiento de los criterios cin3tico-termodinámicos de cristalizaci3n, se observ3 el lugar de la columna de gel en que aparece el primer precipitado y se cont3 el tiempo de espera hasta que pueden observarse los primeros núcleos con una magnificaci3n X500. Tras un tiempo apropiado de crecimiento, los cristales se extrajeron del gel. Finalmente, se obtuvieron secciones pulidas de los cristales que se caracterizaron composicionalmente mediante im3genes de retrodispersi3n de electrones (MEB) y microsonda electr3nica.

Con el fin de estimar la composición de la solución acuosa en el momento de la nucleación, se ha llevado a cabo la testificación de la difusión de Cd y Ca en la columna de gel, siguiendo el mismo protocolo que se describe en trabajos previos (Prieto *et al.*, 1993). Los datos relativos al transporte del carbonato y a la evolución del pH se han tomado de trabajos anteriores (Prieto *et al.*, 1994). Finalmente, las actividades de los iones libres ( $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$ ) en el momento de la nucleación se obtuvieron a partir de los datos analíticos mediante un modelo de especiación basado en la fórmula extendida de Debye-Huckel.

**Modelización termodinámica**

El equilibrio en sistemas SS-SA puede estudiarse mediante el concepto de *producto de solubilidad total*  $\Sigma\Pi$ , desarrollado por Lippmann (1982). Para el sistema (Cd, Ca)CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, la "variable"  $\Sigma\Pi$  viene dada por el producto de actividades:(1)

$$\Sigma\Pi = ([Ca^{2+}] + [Cd^{2+}]][CO_3^{2-}]$$

El valor que toma  $\Sigma\Pi$  en el equilibrio, expresado en función de las fracciones molares de los extremos puros de la solución sólida, viene dado por la relación "solidus" de Lippmann, mientras que el valor de  $\Sigma\Pi$  en el equilibrio, expresado en función de la composición de la solución acuosa, constituye la relación denominada por Lippmann "solutus". "Solidus" y "solutus" se expresan, respectivamente, mediante las ecuaciones:

$$\Sigma\Pi_{eq} = K_{cal}X_{cal}N_{cal} + K_{otv}X_{otv}\gamma_{otv}$$

$$\Sigma\Pi = 1 / \left( \frac{X_{Cd^{2+}}}{K_{otv}X_{otv}\gamma_{otv}} + \frac{X_{Ca^{2+}}}{K_{cal}X_{cal}\gamma_{cal}} \right)$$

donde  $X_{cal}$ ,  $X_{otv}$ , y  $\gamma_{cal}$ ,  $\gamma_{otv}$  son, respectivamente, las fracciones molares y los coeficientes de actividad de CdCO<sub>3</sub> y CaCO<sub>3</sub> en el sólido,  $K_{cal}$  y  $K_{otv}$  los productos de solubilidad de calcita y otavita, y  $X_{Cd^{2+}}$  y  $X_{Ca^{2+}}$  las fracciones de actividad de Cd<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> en la solución acuosa.

Las relaciones "solidus" y "solutus" se han utilizado para construir un pseudo-diagrama de equilibrio. Para ello basta representar  $\log\Sigma\Pi$  en ordenadas frente a dos escalas superpuestas ( $X_{Cd^{2+}}$  y  $X_{otv}$ ) en abscisas (Fig 1 a) El diagrama permite obtener, trazando líneas horizontales entre la curva solidus y la curva solutus, los valores de  $X_{Cd^{2+}}$  y  $X_{otv}$  que están en equilibrio termodinámico. Finalmente, estos pares de equilibrio pueden utilizarse para construir

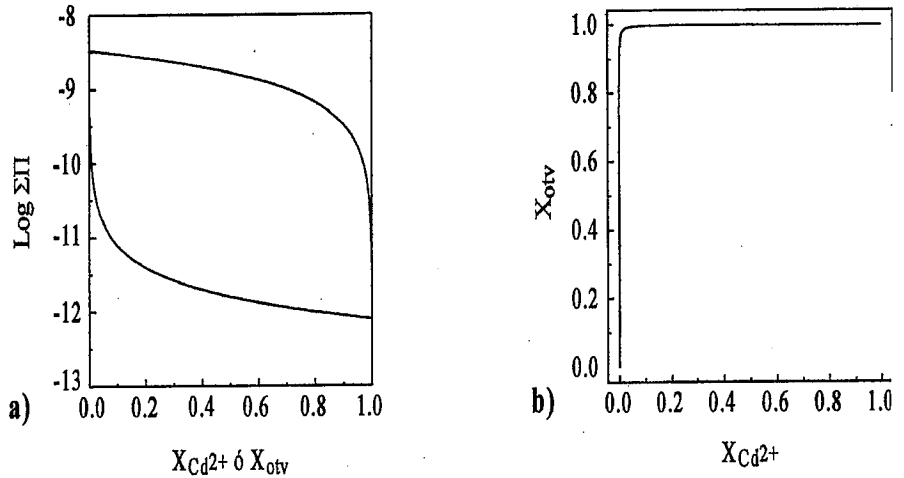


Fig. 1.- Diagramas de Lippmann (a) y Roozeboom (b) para el sistema (Cd, Ca)CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O a 25 °C.

Fig. 1.- Lippmann diagram (a) and Roozeboom plot (b) for the system (Cd, Ca)CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O a 25 °C.

un diagrama de Roozeboom» tal como se muestra en la Figura 1b. Es fácil comprobar que la curva de la Figura 1b, para una solución sólida ideal, responde a la expresión:(4)

$$X_{otv} = K_{cal}X_{Cd^{2+}} / [(K_{cal} - K_{otv})X_{Cd^{2+}} + K_{otv}]$$

En sistemas como el estudiado, en los que los extremos puros tienen productos de solubilidad que difieren en varios órdenes de magnitud, las curvas "solidus" y "solutus" están muy separadas, y el diagrama de Roozeboom muestra una curvatura muy pronunciada. Ambos diagramas indican una fuerte partición preferencial del cadmio en la fase sólida. Como consecuencia, sólo hay un estrecho rango de composiciones de la solución acuosa, muy pobre en Cd<sup>2+</sup>, en equilibrio con soluciones sólidas de composiciones intermedias. Los sólidos tienden a ser ricos calcio ( $X_{otv} < 0.1$ ) o ricos en cadmio ( $X_{otv} > 0.9$ ) para una variación muy pequeña de la composición del fluido ( $0.000027 < X_{Cd^{2+}} < 0.002154$ ), lo que implica una fuerte tendencia a la cristalización bimodal.

**Comportamiento de nucleación: composición de los núcleos.**

Los medios porosos son inhibidores muy efectivos de la nucleación (Prieto *et al.*, 1994), de manera que la precipitación siempre se produce cuando se ha alcanzado un nivel importante de sobresaturación. Las composiciones de la fase acuosa en el momento de la nucleación siempre alcanzan valores superiores al valor

"solutus", lo que significa que están sobresaturadas para toda una serie de soluciones sólidas. La Figura 2a muestra los "productos totales de actividad", correspondientes al momento de nucleación, para las experiencias listadas en la Tabla 1. Los datos se han representado sobre el diagrama de Lippmann de este sistema y sobrepasan los valores de equilibrio en tres órdenes de magnitud. Lógicamente, la composición de los núcleos formados a tan alta sobresaturación va a depender de factores cinéticos, y los coeficientes de distribución efectivos van a diferir de los valores de equilibrio.

La Figura 2b muestra los pares efectivos  $X_{Cd^{2+}} - X_{otv}$  correspondientes al momento de nucleación para las experiencias de la Tabla 1. Se ha representado además una curva de ajuste de acuerdo con la expresión: (5)

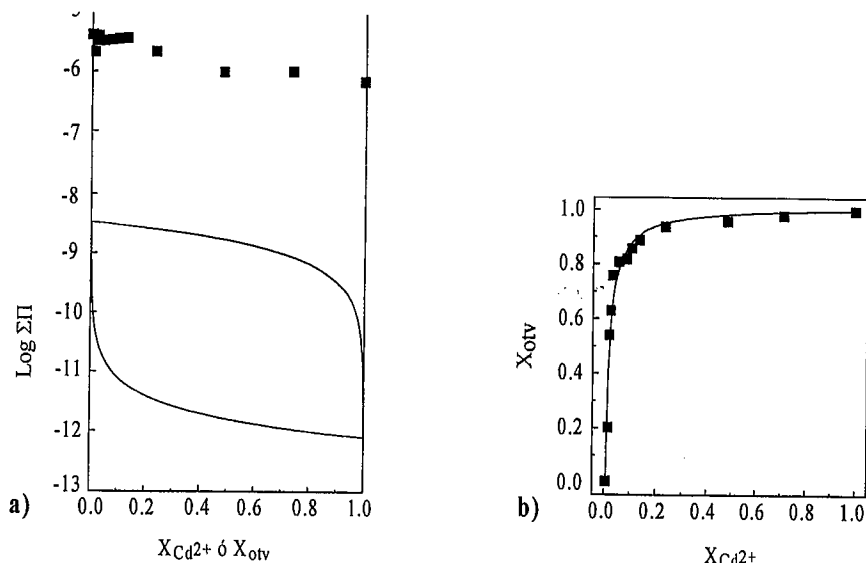
$$y = P_1x / [(P_1 - P_2)x + P_2],$$

análoga en forma a la Eq.(4) que expresa la función de equilibrio representada en la Fig. 1b.

Como puede observarse la función de ajuste muestra una curvatura pronunciada ( $C = 5.68$ ), si bien la composición del sólido es menos sensible a cambios en la composición del fluido en comparación con la curva de equilibrio ( $C = 45.64$ ). La nucleación tiene lugar en condiciones alejadas del equilibrio, con altos niveles de sobresaturación que amortiguan en parte el comportamiento bimodal esperado a partir del diagrama de Lippmann. Los núcleos tienden a ser ricos en calcio ( $X_{otv} < 0.1$ ) o ricos en

Fig. 2.- a) Productos totales de actividad ( $\log \Sigma \Pi$  variable) correspondientes al momento de nucleación para los experimentos mostrados en la Tabla 1. Los datos experimentales se han representado junto con el diagrama de Lippmann de este sistema. b) Pares experimentales  $X_{Cd^{2+}} - X_{otv}$  correspondientes al momento de nucleación.

Fig. 2.- a) Total activity products ( $\log \Sigma \Pi$  variable) at the nucleation time for the experiments shown in Table 1. The experimental data are scattered on the Lippmann diagram of this system. b) Experimental  $X_{Cd^{2+}} - X_{otv}$  pairs at the nucleation time.



cadmio ( $X_{otv} > 0.9$ ) para una variación muy pequeña de la composición del fluido ( $0.0015 < X_{Cd^{2+}} < 0.12$ ), pero este rango es mucho mas amplio que el calculado para una situación de equilibrio.

**Crecimiento y zonación composicional**

Durante el proceso de crecimiento los cationes vicariantes no se incorporan al cristal en la misma proporción estequiométrica que tienen en la fase sólida. Como consecuencia, puesto que trabajamos con un sistema finito controlado por difusión, la composición del cristal y del fluido varían a lo largo del proceso de crecimiento, dando lugar a un zonado composicional concéntrico. Cuando los productos de solubilidad de los extremos puros son similares, la evolución composicional es muy gradual y el cristal parece homogéneo cuando se observa la imagen de retrodispersión de electrones. La situación es sin embargo muy diferente en el sistema  $(Cd, Ca)CO_3 - H_2O$ . Como se ha explicado previamente, para ciertos rangos de composición, pequeñas variaciones en la composición del fluido implican cambios drásticos en la composición del sólido, con lo que se originan gradientes acusados de composición.

La Figura 3 muestra un esquema de la imagen de retrodispersión de electrones

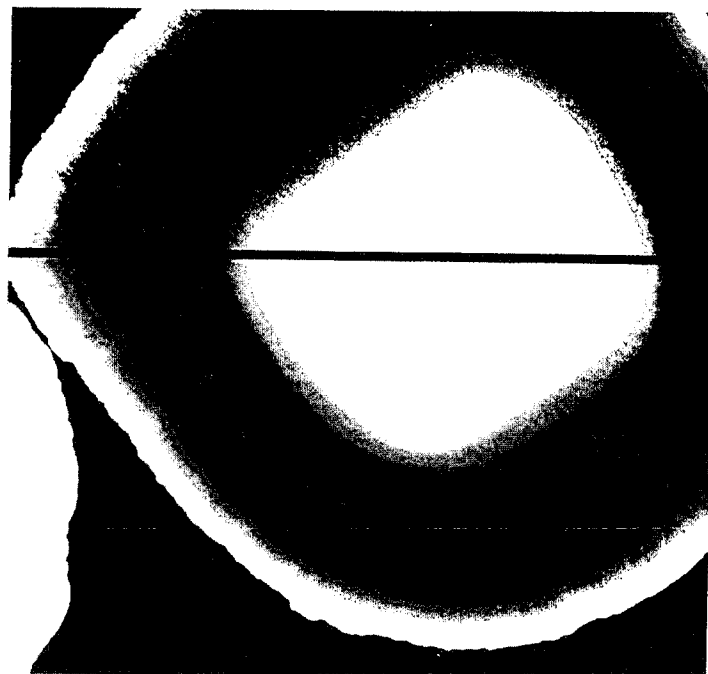
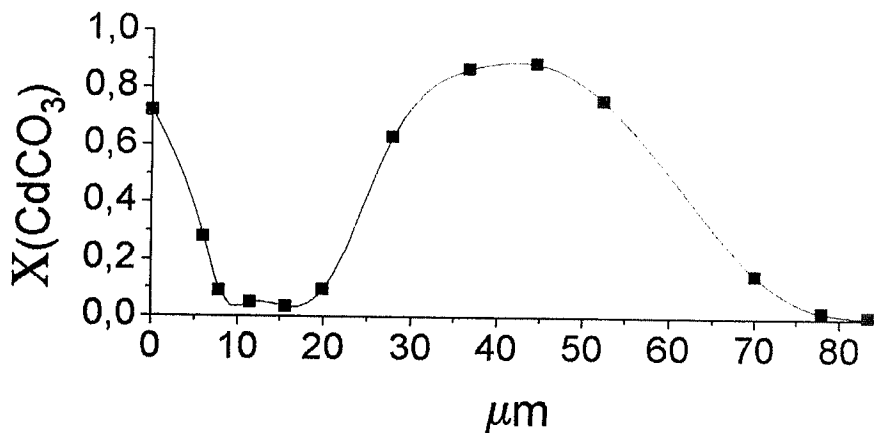


Fig. 3.- Imagen de electrones retrodispersados de la sección de un cristal de  $(Cd, Ca)CO_3$ . La línea negra muestra la posición del perfil de zonación química. Soluciones madre: 0.5 M  $CaCl_2$  - 0.5 M  $CdCl_2$  - 0.5 N  $Na_2CO_3$ .

Fig. 3.- Back-scattered electron image of a section through a  $(Cd, Ca)CO_3$  crystal. The black line shows the position of the chemical zoning profile. Mother solutions: 0.5 M  $CaCl_2$  - 0.5 M  $CdCl_2$  - 0.5 N  $Na_2CO_3$ .

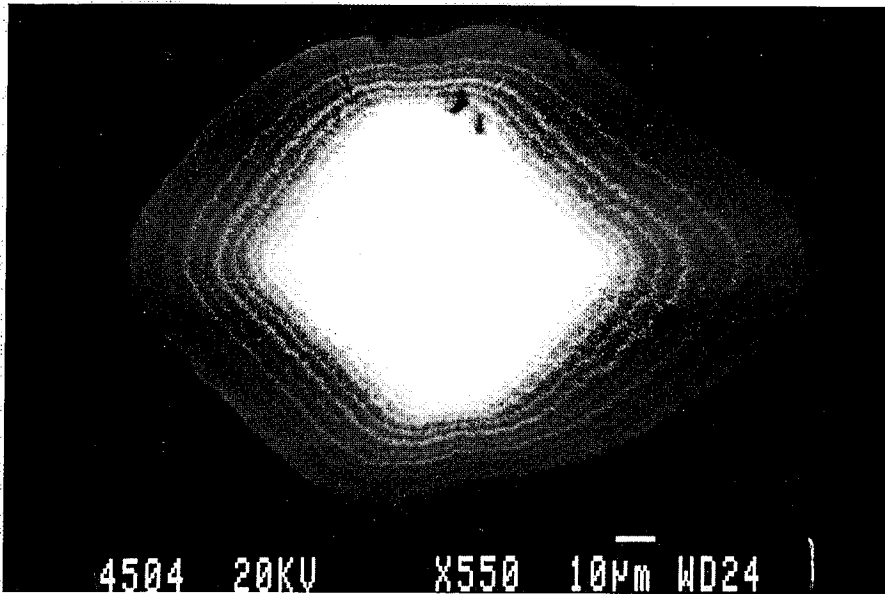


Fig. 4.- Imagen de electrones retrodispersados de la sección de un cristal de  $(\text{Cd}, \text{Ca})\text{CO}_3$  que muestra zonado oscilatorio. Soluciones madre: 0.4 M  $\text{CaCl}_2$  - 0.5 M  $\text{CdCl}_2$  - 0.5 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Fig. 4.- Back-scattered electron image of a section through a  $(\text{Cd}, \text{Ca})\text{CO}_3$  crystal showing oscillatory zoning. Mother solutions: 0.4 M  $\text{CaCl}_2$  - 0.5 M  $\text{CdCl}_2$  - 0.5 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

de un cristal de  $(\text{Cd}, \text{Ca})\text{CO}_3$ . El cristal comienza a crecer con un núcleo rico en Cd, pero a lo largo del proceso de crecimiento, el agotamiento local de  $\text{Cd}^{2+}$  en el fluido incrementa la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ , dando lugar a un periodo de crecimiento rico en calcio. Esto a su vez agota localmente el fluido en  $\text{Ca}^{2+}$ , dando lugar a otro periodo de crecimiento rico en Cd. Las transiciones ocurren en distancias muy pequeñas, como puede observarse en el perfil composicional de Cd.

Los cristales de  $(\text{Cd}, \text{Ca})\text{CO}_3$  muestran zonación oscilatoria para un amplio rango de condiciones iniciales. Aunque las regiones ricas en Cd parecen ser homogéneas, la región rica en Ca muestra muchas oscilaciones composicionales de menor amplitud y longitud de onda (Fig. 4). El zonado oscilatorio tiene una distancia de repetición que varía entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ ., alcanzando la amplitud de la oscilación valores de hasta 0.25 en la fracción molar de Cd. La secuencia global es similar para todos los

cristales de un experimento dado, pero no hay correlación entre el número de subzonas de dos cristales del mismo precipitado. El comportamiento oscilatorio se desarrolla autónomamente, como consecuencia de un proceso de autoorganización inherente al proceso de crecimiento (Ortoleva *et al.*, 1987). Proponer un mecanismo de retroalimentación y un modelo dinámico que justifique los zonados observados queda sin embargo fuera de los objetivos del presente trabajo. Sólo cabe señalar que las acusadas oscilaciones de composición son resultado de la fuerte tendencia a la cristalización bimodal característica del sistema  $(\text{Cd}, \text{Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Proyecto PB92-0998) y por la Acción Integrada Hispano-Británica (HB94-286). Agradecemos al Dr. Stephen Reed y a

Miguel Ángel Pérez la ayuda prestada con los análisis de microsonda electrónica.

#### Referencias

- Lippmann, F. (1982). *Bull. Mineral.*, 105, 273-279.
- Ortoleva, P.; Merino, E.; Moore, C. y Chadam, J. (1987). *Am. J. Sci.*, 287, 979-1007.
- Prieto, M.; Putnis, A. y Fernández-Díaz, L. (1993). *Geol. Mag.*, 130, 289-299.
- Prieto, M.; Putnis, A.; Fernández-Díaz, L. y López-Andrés, S. (1994). *J. Cryst. Growth*, 142, 225-235.
- Stipp, S.L.; Hochella, M.F.; Parks, G.A. y Leckie, J.O. (1992). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1941-1954.
- Zachara, J.M.; Cowan, C.E. y Resch, C.T. (1991). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1549-1562.