

# Síntesis del Compuesto Homotipo de la Dolomita $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ a Temperatura Ambiente

/ CARLOS PIMENTEL (1,2\*), CARLOS M. PINA (1,2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid (España)

(2) Instituto de Geociencias (CSIC, UCM). C/ José Antonio Novais, 2. 28040 Madrid (España)

## INTRODUCCIÓN

La realización de experimentos de síntesis de carbonatos con estructura tipo dolomita se ha revelado como una interesante manera de estudiar los posibles procesos de formación de dolomita en la naturaleza, toda vez que este mineral se resiste a ser sintetizado en el laboratorio a temperatura ambiente (Lippmann, 1973; Hood et al., 1974; Morrow & Ricketts, 1986; Böttcher, 2000; Pimentel & Pina, 2014a,b).

Entre las fases con estructura análoga a la de la dolomita, la norsethita  $[\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2]$  y el compuesto sintético  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  son especialmente interesantes por su relativa facilidad de síntesis. Estos dos compuestos cristalizan en el grupo espacial  $R32$ . Este grupo espacial tiene una simetría muy próxima a la del grupo espacial  $R\bar{3}$  de la dolomita. Por ello, la norsethita  $[\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2]$  y el  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  fueron denominados por Lippmann (1966) *compuestos homotipos de la dolomita*.

En una primera serie de experimentos basados en el método de Hood et al., (1974) conseguimos sintetizar el mineral norsethita, así como identificar los precursores de esta fase (un gel amorfo, witherita ( $\text{BaCO}_3$ ) y northupita  $[\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}]$ ) y las reacciones de disolución-cristalización que conducen a su formación (Pimentel & Pina 2014b). Sin embargo, la realización de experimentos análogos no nos permitió sintetizar el compuesto  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ . Ello se debió, fundamentalmente, a que la relación Mg/Pb en el medio de cristalización no fue la adecuada para promover de manera efectiva las reacciones de disolución-cristalización que conducen a la formación de esta fase (Pimentel & Pina 2014a).

En este trabajo presentamos los

primeros resultados de una nueva serie de experimentos a través de los cuales conseguimos por primera vez la síntesis de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  por mezcla y maduración de soluciones acuosas a temperatura ambiente.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos de cristalización de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  se llevaron a cabo mediante la mezcla de 25 ml de las soluciones A y B: la solución A tenía una concentración de 0,1 mol/l de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  y 0,02 mol/l de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y la solución B tenía una concentración de 0,5 mol/l de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Estas dos soluciones se mezclaron y se agitaron vigorosamente, dejándolas reaccionar a temperatura ambiente durante periodos de tiempo que variaron entre pocas horas y un año.

Los precipitados se extrajeron periódicamente, se filtraron y se secaron. Estos precipitados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X por método del polvo. Para ello se utilizó un difractómetro Siemens D-500 con fuente de radiación  $\text{Cu K}\alpha$ . Los precipitados también fueron estudiados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio JEOL JSM 6400 - 40 kV, y analizados químicamente mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al mezclar la solución A ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) y la solución B ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) se observó la formación instantánea de un gel compuesto por 3 fases: una fase amorfa, una fase sintética de plomo y sodio ( $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ ) y nesquehonita ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). A partir de las 24 horas de maduración de la solución, la fase amorfa desapareció, quedando únicamente  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$  y nesquehonita. Transcurridos 13 días desde el inicio del experimento, el

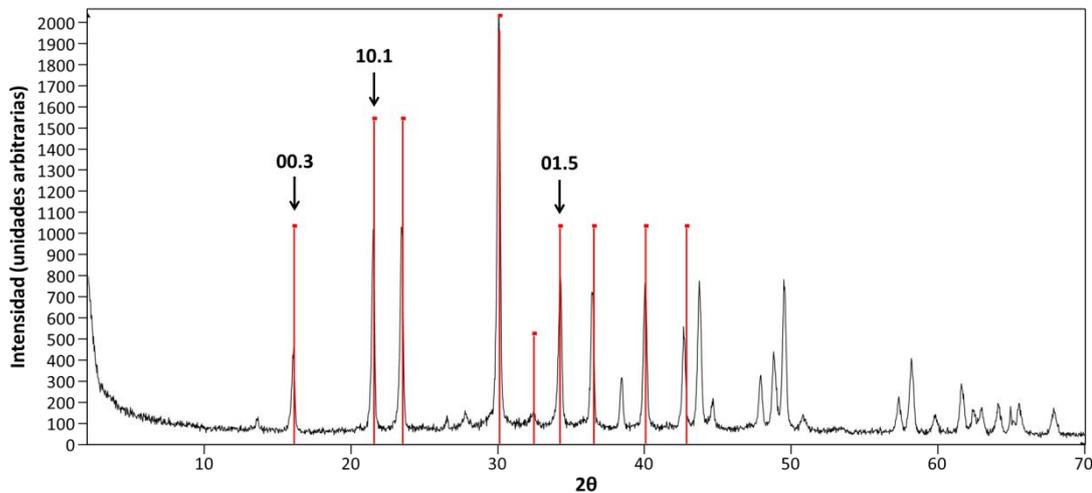
compuesto  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$  desapareció casi en su totalidad y apareció la fase  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ , estando presente la nesquehonita durante todo el proceso. El  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  muestra orden catiónico desde el primer momento en el que se identifica en los difractogramas, observándose los picos de superestructura característicos de esta fase (Fig. 1). La secuencia de fases observada indica que la formación de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  se produce por el acoplamiento de reacciones de disolución y cristalización, siendo la nesquehonita y el compuesto  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$  las principales fases precursoras, las cuales aportan Mg y Pb respectivamente.

Estos experimentos de cristalización de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  por mezcla de soluciones son mucho más rápidos que los experimentos con fases precursoras en suspensión propuestos por Lippmann (1966, 1973). En el experimento de Lippmann (1973) con cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ) en suspensión, ésta se transforma en  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  vía disolución - cristalización tras varios meses de reacción. Morrow y Ricketts (1986) observaron esta misma transformación tras 155 días de reacción. Sin embargo, en nuestros experimentos el  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  apareció tan solo tras 2 semanas de reacción.

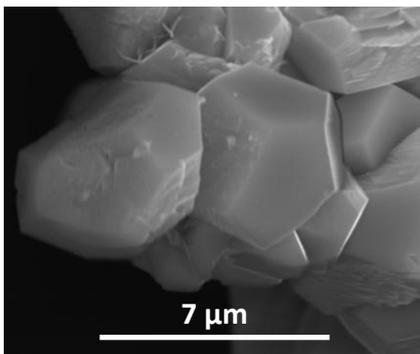
Al estudiarse los precipitados obtenidos en estos experimentos mediante SEM se observó en todos ellos grandes cristales de nesquehonita. En los precipitados correspondientes a los primeros 12 días se distinguen esferulitos, compuestos en su mayor parte por placas hexagonales de  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ . En los precipitados posteriores a 13 días se observaron cristales de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  con morfologías pentadodecaédricas (Fig. 2). Estos cristales pentadodecaédricos presentan caras lisas y rugosas, perteneciendo las lisas a la familia de planos  $\{104\}$  (Song et al., 2009).

**palabras clave:**  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ , Soluciones Acuosas, Fases Precursoras, Nesquehonita,  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ .

**key words:**  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ , Aqueous Solutions, Precursor Phases, Nesquehonite,  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ .



**fig 1.** Difractograma de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ . El precipitado se obtuvo mediante la mezcla de las soluciones A ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) y B ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) tras 13 días de reacción. Los picos de superestructura del  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  se han señalado con flechas. Los picos de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  a partir de los  $43^\circ$  no están indexados en la ficha PDF 19-691 (líneas rojas verticales).



**fig 2.** Imagen SEM de cristales de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  con hábito pentadecáedrico.

La coexistencia de nesquehonita con  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$  y de nesquehonita con  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  en los precipitados extraídos para distintos tiempos corresponde a distintas etapas del proceso de disolución-cristalización que conducen a la formación del homotipo de la dolomita  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ .

## CONCLUSIONES

1.- En este trabajo se demuestra que es posible sintetizar el compuesto  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  a partir de mezcla directa de soluciones a temperatura ambiente. Además, la síntesis de este compuesto es más rápida mediante la mezcla de soluciones aquí propuesta (13 días) que mediante el método experimental con fases precursoras en suspensión (155 días; Morrow y Ricketts, 1986).

2.- La secuencia de fases identificada indica que la formación de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  ocurre mediante un mecanismo de disolución-cristalización en el que el  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$  y la nesquehonita son las fases precursoras principales.

3.- Los cristales de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  obtenidos muestran morfologías poliédricas y un alto grado de orden  $\text{Pb-Mg}$  desde los primeros momentos de su formación.

4.- Los resultados de nuestros experimentos demuestran que la cinética de las reacciones que dan lugar a la formación de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  es altamente dependiente de la estequiometría de las soluciones acuosas iniciales.

## AGRADECIMIENTOS

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido y los análisis EDX se obtuvieron en el ICTS-Centro Nacional de Microscopía Electrónica. Los difractogramas fueron obtenidos por Belén Soutullo del Departamento de Cristalografía y Mineralogía (UCM). Carlos Pimentel agradece el disfrute de una beca FPU.

## REFERENCIAS

- Böttcher, M.E. (2000): Stable isotope fractionation during experimental formation of norsethite ( $\text{BaMg}[\text{CO}_3]_2$ ): A mineral analogue of dolomite. *Aquatic Geochemistry*, **6**, 201 - 212.
- Hood, W.C., Steidl, P.F., Tschopp, D.G. (1974): Precipitation of norsethite at room temperature. *American Mineralogist*, **59**, 471 - 474
- Lippmann, F. (1966):  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ , ein neues rhomboedrisches Doppelcarbonat. *Jg. Heft*, **24**, 701.
- Lippmann, F. (1973): *Sedimentary carbonate minerals*. Springer, Berlin, 228 p.
- Morrow, D.W. & Ricketts, B.D. (1986):

*Chemical controls on the precipitation of mineral analogues of dolomite: The sulfate enigma. Geology*, **14**, 408 - 410.

Pimentel, C. & Pina, C.M. (2014a): Formación de minerales análogos a la dolomita. *Macla*, **19**.

Pimentel, C. & Pina, C.M. (2014b): The formation of the dolomite-analogue norsethite: Reaction pathway and cation ordering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **142**, 217 - 223.

Song, R.Q., Xu, A.W., Antonietti, M., Cölfen, H. (2009): Calcite crystals with platonic shapes and minimal surfaces. *Angewandte Chemie*, **48**, 395 - 399.