

## Cristalización de $(Ca,Cd)CO_3$ mediante el método de la 'gota colgante'

## Crystallization of $(Ca,Cd)CO_3$ using the 'hanging drop' method

A. VILLANUEVA , A. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ Y M. PRIETO.

El carbonato de cadmio y la calcita forman una solución sólida que es completa y casi ideal (Königsberger et al., 1991) a temperatura ambiente. Debido a su interés medioambiental los estudios sobre esta solución sólida son muy numerosos (Stipp *et al.*, 1992).

La gran diferencia entre los productos de solubilidad de la calcita y la otavita condiciona enormemente la conducta de cristalización de  $(\text{Ca,Cd})\text{CO}_3$  a partir de soluciones acuosas. A temperatura ambiente, la mayoría de las soluciones acuosas están en equilibrio con sólidos extremadamente ricos en cadmio mientras que las composiciones intermedias y las más cálcicas están en equilibrio con soluciones acuosas prácticamente libres de Cd. Este hecho se traduce en una fuerte partición preferencial del Cd hacia la fase sólida. Aunque la partición preferencial se ve amortiguada por efectos cinéticos, se observa incluso cuando la nucleación se produce muy lejos del equilibrio (Fernández-González *et al.*, 1999).

Se presenta aquí un trabajo experiemen-

tal de cristalización de esta solución sólida a partir de soluciones acuosas con el método de la "gota colgante"; una técnica muy común en el crecimiento de macromoléculas orgánicas, pero nunca utilizada hasta ahora para crecer soluciones sólidas de carbonatos. El dispositivo experimental aparece representado en la Figura 1. En el cristizador inferior se coloca una solución de carbonato amónico y sobre la placa unas gotas de una solución de  $\text{CaCl}_2 + \text{CdCl}_2$ , manteniendo la placa unida a los dos cristalizadores mediante un sello de silicona. De este modo, en el pequeño espacio aislado por los cristalizadores se va produciendo un incremento progresivo en la presión de  $\text{CO}_2$  y llega un momento en que es suficiente para que el carbonato reaccione con el Cd y Ca presentes en la gota y comiencen a crecer cristales de la serie calcita-otavita. Se han llevado a cabo varios experimentos combinando diferentes proporciones de Ca y Cd con el fin de obtener distintos términos composicionales de la solución sólida.

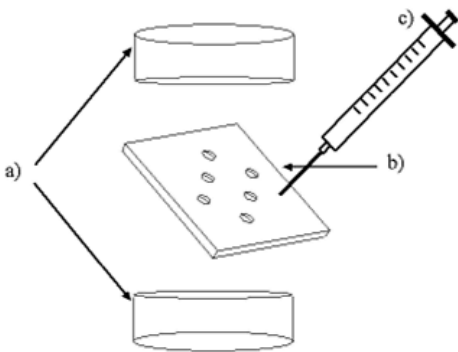


Fig. 1.1: Dispositivo experimental: a) cristalizadores; b) placa agujereada; c) jeringuilla de 1ml.

GOTA	$\text{CdCl}_2$	$\text{CaCl}_2$
G-1	0	0,5
G-2	0,01	0,5
G-3	0,03	0,5
G-4	0,05	0,5
G-5	0,1	0,5
G-6	0,3	0,5
G-7	0,5	0,5
G-8	0,5	0,3
G-9	0,5	0,1
G-10	0,5	0

Tabla 1.1: Molaridad de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{CdCl}_2$  en las gotas. Para cada una se realizaron dos experimentos: con  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  0,5 y 0,05M.

En cada experiencia, la modelización de la fase acuosa ha permitido conocer la evolución de la sobresaturación hasta el momento de la nucleación. Se ha comprobado que la velocidad a la que se sobresatura el medio influye en el nivel de sobresaturación necesario para que la nucleación se produzca: cuando la velocidad de sobresaturación es más alta, el grado de sobresaturación que el sistema debe alcanzar para que la nucleación tenga lugar es mayor. Por otra parte, el análisis de los núcleos ha permitido comprobar que la partición preferencial depende de la sobresaturación, amortiguándose para sobresaturaciones crecientes.

## BIBLIOGRAFÍA

- FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, A., PRIETO, M., PUTNIS, A. Y FERNÁNDEZ-DÍAZ, S. (1999) Concentric zoning patterns in crystallizing (Cd,Ca)CO<sub>3</sub> solid solutions from aqueous solutions. *Mineral. Mag.*, 63(3), 331-43.
- KÖNIGSBERGER, E., HAUSNER, R. Y GAMSJÄGER, H. (1991) Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. V: The system CdCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 3505-14.
- STIPP, S.L., HOCELLA, M.F., PARKS, G.A. Y LECKIE, J.O. (1992) Cd<sup>2+</sup> uptake by calcite, solid state diffusion, and the formation of solid solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED and AES). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1941-54.