

CRISTALOQUÍMICA Y COMPORTAMIENTO DE CRISTALIZACIÓN DE ARSENIATOS DE CALCIO

A. JIMÉNEZ ⁽¹⁾, J.D. RODRÍGUEZ-BLANCO ⁽¹⁾, L. TORRE ⁽²⁾, S. GARCÍA-GRANDA ⁽²⁾ Y M. PRIETO ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Dpto. de Geología. C/Jesús Arias de Velasco, s/n. 33005 Oviedo.

⁽²⁾ Dpto. de Química Física y Analítica. C/ Julian Clavería, 8 33006 Oviedo.

INTRODUCCIÓN

El arsénico es un elemento minoritario en las rocas de la corteza terrestre que aparece asociado a sulfuros como rejalgar (AsS) o arsenopirita (FeAsS). La oxidación de estos minerales junto con el uso extendido del arsénico en diversas industrias (agricultura, medicina, componentes electrónicos, armamento, etc.) ha incrementado la concentración de este metal tóxico en suelos, sedimentos y en el agua. Sin embargo, el principal interés medioambiental del arsénico no se debe a su acumulación en sólidos (minerales, suelos y sedimentos), sino a la presencia de especies móviles en las aguas naturales. Este problema se hace especialmente evidente si la contaminación por arsénico afecta a los acuíferos (Smedley y Kinniburgh, 2002). Por esta razón es preciso buscar métodos eficaces que permitan eliminar o reducir la concentración de arsénico en las aguas naturales. Se han propuesto diversos procedimientos para la inmovilización de arsénico (precipitación de sales de baja solubilidad, «sorción» en superficies de minerales de arcilla, óxidos de aluminio, manganeso y hierro) pero los procesos de «desorción» se producen con relativa rapidez y estos métodos pierden paulatinamente efectividad. En términos generales, los trabajos de investigación publicados ponen de manifiesto que el estudio de la inmovilización de arsénico resulta complejo debido a la escasez de datos termodinámicos y cristaloquímicos que permitan la interpretación y modelización de los fenómenos implicados.

En medios naturales, el arsénico aparece con dos estados de oxidación: As (III) y As (V). Aunque la forma reducida As (III) es más tóxica y móvil, este trabajo se enfoca al estudio de los iones arseniato que constituyen la forma más abundante en condiciones superficiales. En medios acuosos se forman diversas especies (AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- y H_3AsO_4^0) cuya distribución varía con el pH. La interacción de As(V) con rocas calizas da lugar a la precipitación de arseniatos (Bothe y Brown, 1999). Esta interacción conlleva la formación de una serie de arseniatos de calcio, muchos de los cuales presentan diagramas de difracción desconocidos o cuya composición no ha sido completamente establecida. En la actualidad existen más de 20 arseniatos de calcio registrados en la base de datos PDF, habiéndose determinado la estructura cristalina de sólo una parte de ellos. En este contexto, se plantea el análisis de la cristaloquímica de los arseniatos de calcio con el objeti-

vo de determinar las características estructurales de los mismos. Los estudios más completos sobre estructuras cristalinas, elaborados por Ferraris y sus colaboradores, ponen de manifiesto que existen características estructurales comunes en los arseniatos ácidos de calcio. Por otro lado, estos mismos autores estudian arseniatos de calcio en los que coexisten grupos arseniato con distinto grado de protonación, en concreto $(\text{AsO}_4)^{2-}$ y $(\text{HAsO}_4)^{3-}$. Myneni et al (1998) investigaron la variación de la geometría de los iones arseniato con la protonación y sugirieron que está relacionada con la solubilidad, la partición y los cationes presentes en la disolución. En un estudio previo (Rodríguez-Blanco et al., enviado) se ha observado la precipitación de diversos arseniatos de calcio (pH próximo a 9) en los que coexisten los dos grupos de arseniato (HAsO_4^{2-} y $(\text{AsO}_4)^{3-}$) y se ha constatado que la estructura cristalina de una de las fases está aún por resolver. El presente trabajo pretende establecer y caracterizar los arseniatos de calcio que se forman en diferentes rangos de pH y determinar las estructuras cristalinas de las fases desconocidas. Por último, se pretende estimar la solubilidad de las fases formadas y relacionar su cristaloquímica con las condiciones físico-químicas del medio de cristalización.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

La cristalización de los diferentes arseniatos de calcio se ha llevado a cabo por interacción de disoluciones acuosas de H_3AsO_4 y cristales de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Teniendo en cuenta que el predominio de unas especies de As(V) con respecto a otras varía con el pH se prepararon disoluciones de ácido arsénico con diferentes valores iniciales de pH (7.5, 9 y 12). Para ello, se añadió NaOH en la cantidad adecuada hasta obtener una disolución de As(V) con el pH requerido. Se empleó un pHmetro Thermo Orion 920A para monitorizar los valores de pH. Los cristales obtenidos se caracterizaron mediante SEM-EDS y DRX (polvo y monocristal). Todos los detalles del dispositivo experimental y del protocolo analítico se pueden consultar en Rodríguez-Blanco et al. (enviado).

RESULTADOS

En los distintos experimentos se han identificado algunas fases conocidas de arseniatos de calcio hidratados como farmacolita, sainfeldita y guerinita junto con otras dos fases cuya estructura no estaba resuelta:

$\text{NaCa}_2(\text{HAsO}_4)(\text{AsO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NaCaAsO}_4\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$. Como cabría esperar, se puede establecer una distribución de fases según los rangos de pH. Así, la fase $\text{NaCaAsO}_4\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ se forma a pH altos (~12) en concordancia con que la especie dominante en disolución es AsO_4^{3-} (Rodríguez-Blanco et al., en este volumen). Esta fase ha sido identificada mediante DRX y en la actualidad su estructura cristalina se encuentra en proceso de resolución. En los experimentos con pH inicial próximo a 9, se han identificado tres fases minerales en las que coexisten los grupos $(\text{AsO}_4)^{2-}$ y $(\text{HAsO}_4)^{3-}$ como guerinita ($\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), *sainfeldita* ($\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y $\text{NaCa}_2(\text{HAsO}_4)(\text{AsO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En el caso de $\text{NaCa}_2(\text{HAsO}_4)(\text{AsO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ la estructura se ha resuelto (Jiménez et al., 2006). Por último, la única fase identificada a pH próximos a 7 es la *farmacolita* ($\text{CaHAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Como ya se ha mencionado, uno de los problemas inherentes a esta investigación es la escasez de datos termodinámicos y de solubilidad de los arseniatos. Sin embargo, a la vista de los experimentos efectuados se deduce una tendencia general en la solubilidad de las fases precipitadas que sigue la siguiente secuencia: las fases que presentan grupos $(\text{AsO}_4)^{3-}$ como $\text{NaCaAsO}_4\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ son más insolubles que aquellas en las que coexisten $(\text{AsO}_4)^{3-}$ y $(\text{HAsO}_4)^{2-}$ como $(\text{NaCa}_2(\text{HAsO}_4)(\text{AsO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ y que aquellas fases en las que sólo hay HAsO_4^{2-} como *farmacolita* ($\text{CaHAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Asimismo, se detecta que los compuestos con mayor hidratación como la *guerinita* ($\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) son más insolubles que las que presentan menos moléculas de agua en su fórmula estructural como la *sainfeldita* ($\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

ARSENIATOS ÁCIDOS DE CALCIO HIDRATADOS

Diversos estudios sobre la estructura cristalina de arseniatos ácidos de calcio como *weillita* CaHAsO_4 (Ferraris y Chiari, 1970), *haidingerita* ($\text{CaHAsO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$) (Ferraris et al., 1972) y *farmacolita* ($\text{CaHAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Ferraris et al., 1971) ponen de manifiesto una serie de características comunes en la estereoquímica del grupo $[\text{HAsO}_4]^{2-}$. En todos ellos se observa que el hidrógeno ácido está siempre unido al oxígeno más alejado del átomo central As en el tetraedro (Fig. 1). Además se observan particularidades que afectan a la geome-

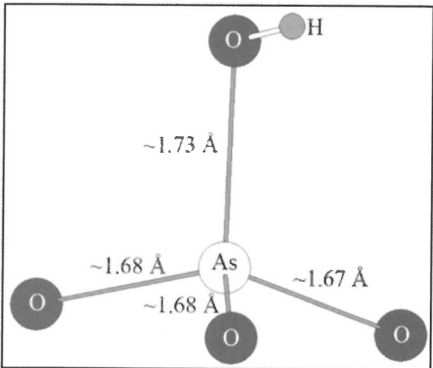


Figura 1: Configuración irregular del grupo $[\text{HAsO}_4]^{2-}$.

tría de las moléculas de agua. La comparación entre los ángulos O-H-O de las moléculas de agua que presentan la *haidingerita* (113°) y la *farmacolita* (106°) con los valores ideales (104.5°) para una molécula de agua aislada indican la distorsión en su geometría. Por otro lado, es frecuente que los hidrógenos (tanto de las moléculas de agua como del ácido) formen enlaces de H, si bien los átomos implicados ($\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$) no están alineados. Los trabajos anteriormente mencionados demuestran la adaptabilidad de las moléculas de agua y de los enlaces de H para facilitar el empaquetado de las estructuras de arseniatos cálcicos. En general, las estructuras de los arseniatos ácidos de calcio consisten en capas de tetraedros de As y poliedros de Ca paralelas a alguno de los planos fundamentales que se enlazan mediante enlaces por puentes de H. Sin embargo, otras características son diferentes entre unos compuestos y otros, como la configuración de las capas y la coordinación del calcio. En el caso particular de la *farmacolita*, el calcio está coordinado con seis oxígenos de tetraedros próximos y dos moléculas de agua (Ferraris et al., 1971) dando lugar a poliedros $[\text{CaO}_8]$ de aspecto irregular.

Los grupos $[\text{HAsO}_4]$ se intercalan entre los poliedros $[\text{CaO}_8]$ formando capas paralelas al plano (010) tal y como se observa en la Figura 2. Entre estas capas se establecen enlaces por puentes de H en los que participan las moléculas de agua que se localizan en los vértices de los poliedros de $[\text{CaO}_8]$ y los oxígenos de los tetraedros de la capa contigua (Fig. 3). También se establecen puentes de H entre grupos $[\text{HAsO}_4]$ contiguos dando lugar a cadenas de tetraedros según [001]. La pérdida de una

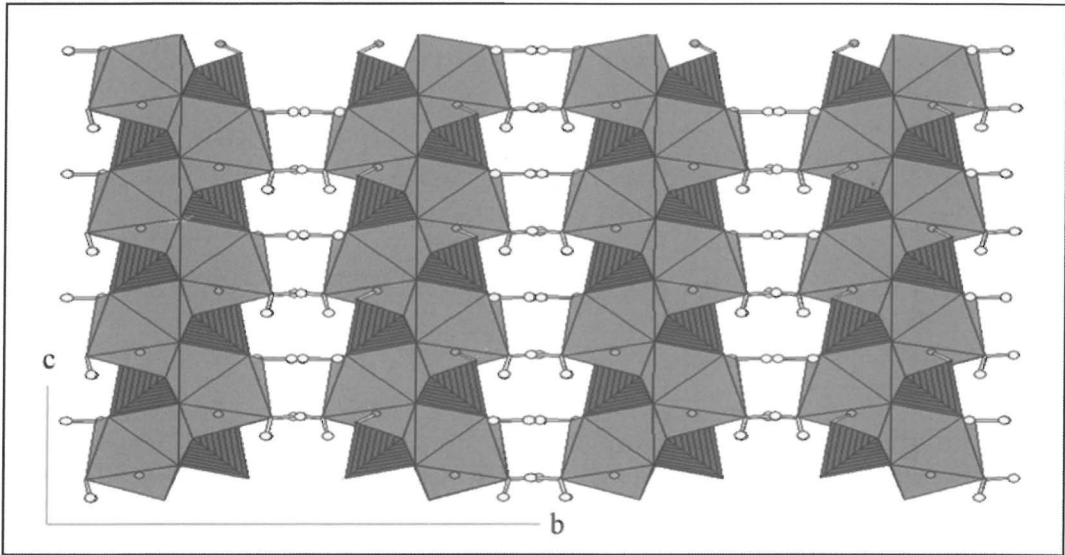


Figura 2: Proyección de la estructura de la *farmacolita*: capas de poliedros de $[\text{HAsO}_4]$ y $[\text{CaO}_8]$ paralelas a (010). Las moléculas de agua se encuentran en los vértices de $[\text{CaO}_8]$.

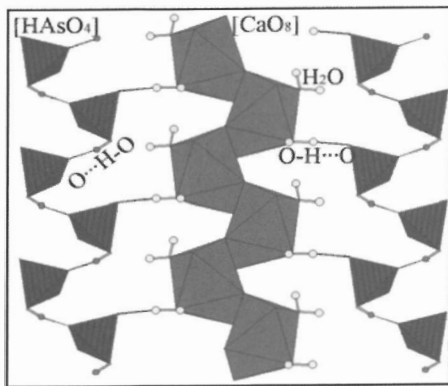


Figura 3: Puentes de hidrógeno en la farmacolita.

molécula de agua en la farmacolita ($\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) daría lugar a la formación de haidingerita ($\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y este proceso de deshidratación parcial estaría asociado con la disminución del número de coordinación del Ca de la farmacolita (8) a la haidingerita (7) según Ferraris (1969).

ARSENIATOS DE CALCIO CON GRUPOS $(\text{AsO}_4)^{3-}$ Y $(\text{HAsO}_4)^{2-}$

En el grupo de los arseniatos son numerosos los compuestos que presentan dos estados de protonación, es decir aquellos en los que coexisten $[\text{AsO}_4]$ y $[\text{HAsO}_4]$. De la extensa lista de minerales con estas características se pueden citar algunos con distinto grado de hidratación: sainfeldita ($\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), vladirimita ($\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), guerinita y ferrarisita ($\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). De todos ellos, en los experimentos realizados aparecen sainfeldita, guerinita y $\text{NaCa}_2(\text{HAsO}_4)(\text{AsO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La figura 4 muestra el aspecto de los cristales de sainfeldita y guerinita situados sobre un sustrato de

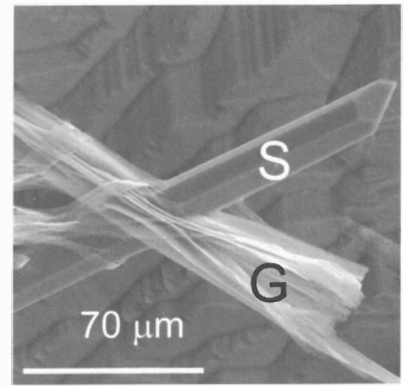


Figura 4: Cristales de sainfeldita (S) y guerinita (G) sobre un sustrato de yeso.

yeso que fueron obtenidos en el experimento con pH ~9 de partida. La cristaloquímica de estos arseniatos cálcicos muestra una serie de características comunes entre ellos. Concretamente, la estructura de la sainfeldita consiste en dos átomos de As ocupando posiciones cristalográficas independientes (Ferraris y Abbona, 1972) tal y como ilustran los dos tetraedros de la figura 5. El grupo $[\text{HAs}^1\text{O}_4]$ mantiene las características descritas anteriormente, es decir con el hidrógeno ácido H unido al oxígeno más alejado del átomo central As. Por otro lado, las distancias As-O en el tetraedro $[\text{As}^2\text{O}_4]$ no varían significativamente (1,693 Å y 1,696 Å), los ángulos O-As-O están próximos a un tetraedro regular y por tanto es uniforme. Todos los vértices de los dos tetraedros de As están compartidos con los poliedros de calcio, a excepción del oxígeno conectado al hidrógeno H en $[\text{HAs}^1\text{O}_4]$ que quedaría libre. Por otro lado, se diferencian tres posiciones de Ca cristalográficamente independientes, que están coordinadas con seis oxígenos dando lugar a octaedros distorsionados. Estos poliedros $[\text{CaO}_6]$ comparten caras y vértices con

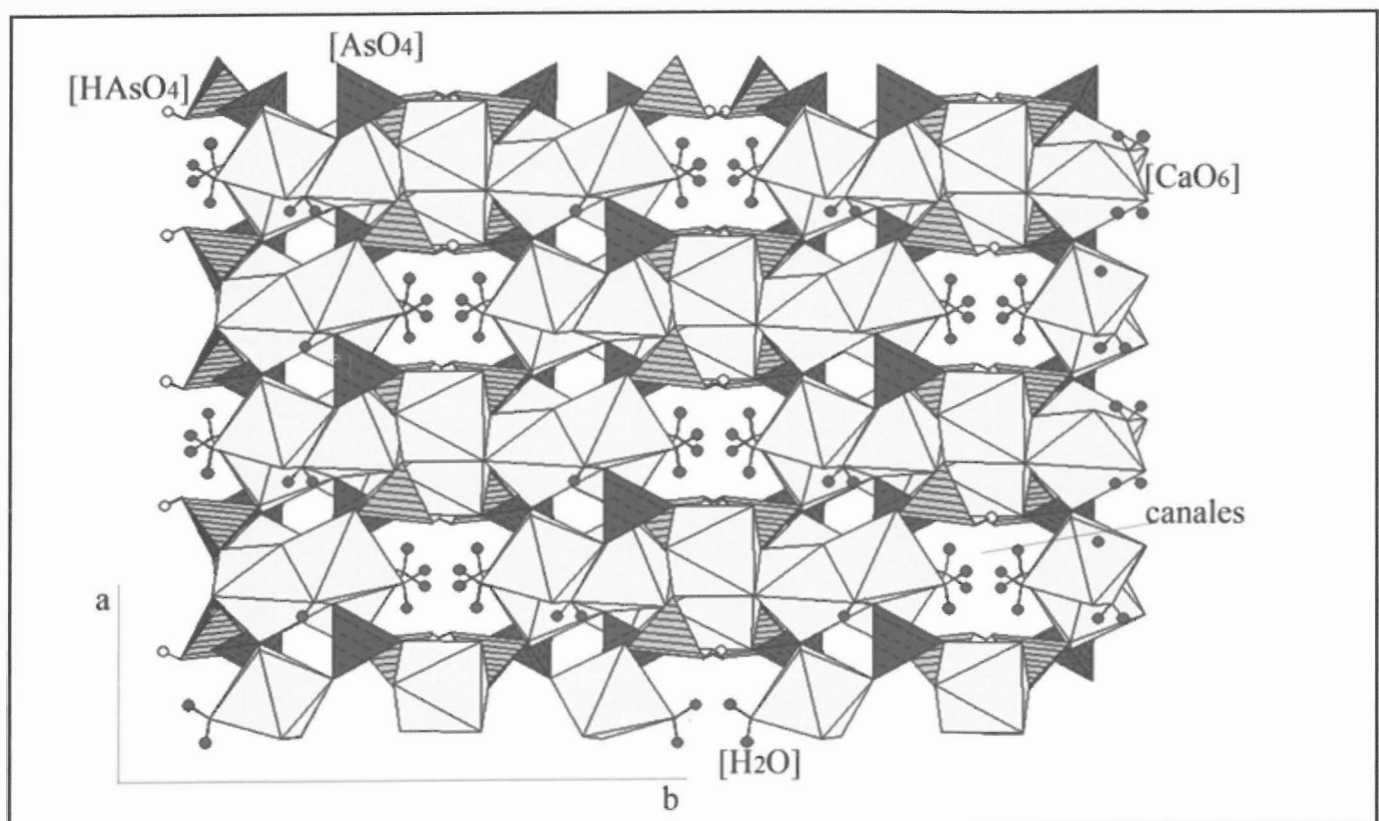


Figura 5: Proyección de la estructura de la sainfeldita

los tetraedros, formando una trama tridimensional en la que se diferencian canales según la dirección [001] y hacia los que se orientan las moléculas de agua (Fig. 5). Al igual que en los arseniatos ácidos de calcio anteriormente descritos, las moléculas de agua y los enlaces de H juegan un papel estructural adaptando su geometría al entorno químico para favorecer el empaquetamiento de las estructuras.

Sin embargo, en los arseniatos con grupos (HAsO_4) y (AsO_4) aparecen fenómenos de desorden en los cationes que no se encuentran documentados en la bibliografía para los arseniatos ácidos hidratados. Catti y Ferraris, (1974) describieron el desorden que afecta, al menos, a dos posiciones de calcio en guerinita ($\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Por otro lado, Jiménez et al (2006) propusieron que la coexistencia de grupos de $[\text{AsO}_4]$ y $[\text{HAsO}_4]$ está relacionada con fenómenos de desorden y con posibles sustituciones acopladas de $\text{Ca}^{2+} + \text{AsO}_4^{3-}$ por $\text{Na}^+ + \text{HAsO}_4^{2-}$ en la estructura de $\text{NaCa}_2(\text{HAsO}_4)(\text{AsO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

REFERENCIAS

- Bothe, J.V. y Brown, P.W. (1999). *J. Hazard. Mat.*, 69, 197-207.
Catti, M. y Ferraris, G. (1974). *Acta Cryst. B* 30, 1789-1794.
Ferraris, G. (1969). *Acta Cryst. B* 25, 1544-1550.
Ferraris, G. y Abbona, F. (1972). *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 95, 33-41.
Ferraris, G. y Chiari G. (1970). *Acta Cryst. B* 26, 403-410.
Ferraris, G., Jones, D.W., Yerkess, J. (1971). *Acta Cryst. B* 27, 349-354.
Ferraris, G., Jones, D.W., Yerkess, J. (1972). *Acta Cryst. B* 28, 20-214.
Jiménez, A., Rodríguez, J.D., Torre, L., Prieto, M., y García-Granda, S., (2006). *Z Kristallogr. NCS* in press.
Myneni, S.C., Traina, S.J., Waychunas G.A. y Logan T.J. (1998). *Geochem. Cosmochem. Acta*, 62, 3285-3300.
Rodríguez-Blanco, J. D., Jiménez, A.; Prieto M.; Torre L. García-Granda S. (2006). *Ame. Miner.* enviado
Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G. (2002). *Appl. Geochem.* 17, 517-568.