

# Observaciones a Nanoescala del Crecimiento de Anglesita sobre las Caras (001) de Barita y Celestina

/ CARLOS M. PINA\*, AÍDA RICO GARCÍA

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

## INTRODUCCIÓN.

El plomo es un contaminante altamente tóxico que se encuentra con frecuencia en aguas naturales y que perjudica tanto a los seres vivos que habitan en ambientes acuáticos como a las poblaciones humanas que utilizan aguas no depuradas para abastecerse. Sin embargo, la concentración de plomo disuelto en las aguas naturales puede reducirse considerablemente mediante la precipitación de minerales poco solubles que lo puedan albergar en sus estructuras. Por ello resulta de interés conocer en detalle, tanto las propiedades termodinámicas de algunas soluciones sólidas de plomo (p. Ej. sulfatos, carbonatos y fosfatos), como su comportamiento y cinética de cristalización (Pedreira et al., 2000, Sanchez-Pastor et al., 2005, Boström et al., 1967).

Por otro lado, resulta también interesante estudiar las condiciones bajo las cuales la cristalización de compuestos de plomo puede ocurrir sobre las superficies de determinados minerales, que podrían emplearse como "limpiadores" de aguas contaminadas con plomo.

En este trabajo se presentan observaciones y medidas a nanoescala del crecimiento de anglesita ( $PbSO_4$ ) sobre las superficies (001) de cristales de barita ( $BaSO_4$ ) y celestina ( $SrSO_4$ ). Estos tres minerales son isoestructurales y cristalizan en el grupo espacial rómbico  $Pnma$ . Las diferencias observadas en el comportamiento y la cinética de crecimiento de la anglesita sobre las superficies (001) de barita y celestina se justifican teniendo en cuenta las diferencias entre los parámetros reticulares de los tres minerales.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Los experimentos de crecimiento cristalino se han llevado a cabo a temperatura ambiente en una celda de fluidos incorporada en un microscopio de fuerza atómica (Digital Instruments Multimode, AFM) trabajando en modo contacto. Para cada uno de los experimentos se utilizaron cristales de barita y celestina exfoliados según las caras (001), los cuales se colocaron en el interior de la celda de fluidos. El crecimiento se promovió inyectando en dicha celda soluciones acuosas de  $PbSO_4$ . Las concentraciones de las soluciones,  $[PbSO_4]$ , se variaron entre 0,17 mmol/l y 0,6 mmol/l. La sobresaturación de las soluciones con respecto a anglesita se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\beta_{\text{anglesita}} = [a(Pb^{2+}) a(SO_4^{2-})] / K_{sp, \text{anglesita}}$$

en donde  $a(Pb^{2+})$  y  $a(SO_4^{2-})$  son las actividades de los iones  $Pb^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$  en la solución acuosa, calculadas con el programa de especiación química PHREEQC, y  $K_{sp, \text{anglesita}} = 10^{-7,89}$  es el producto de solubilidad de la anglesita. La sobresaturación de las soluciones acuosas variaron entre  $\beta_{\text{anglesita}} = 1$  y  $\beta_{\text{anglesita}} = 9,55$ . Con el fin de mantener constante la sobresaturación, las soluciones se inyectaron en el interior de la celda de fluidos del AFM a intervalos de un minuto aproximadamente. El crecimiento de anglesita se siguió mediante la toma de secuencias de imágenes de hasta 1 hora. Posteriormente, sobre estas imágenes se realizaron medidas del avance de monoescalones para diferentes tiempos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En los experimentos realizados sobre las superficies (001) de barita no se ha observado crecimiento para

sobresaturaciones bajas y moderadas de anglesita. Los escalones de exfoliación permanecen estáticos y tampoco se observa nucleación bidimensional sobre estas superficies, incluso para valores relativamente altos de sobresaturación ( $\beta_{\text{anglesita}} = 2,29$ ). En cambio, para sobresaturaciones mayores, se produce la formación y crecimiento de núcleos bidimensionales. Así, por ejemplo, para  $\beta_{\text{anglesita}} = 9,55$  se ha observado como muy poco tiempo después de la primera inyección de solución se forman numerosos núcleos sobre los bordes de los escalones de exfoliación presentes en la superficie (ver figura 1). Estos núcleos crecen rápidamente en altura, son alargados y su crecimiento es altamente anisótropo. Las medidas goniométricas realizadas sobre las imágenes de AFM muestran como los núcleos de anglesita alargados crecen con mayor velocidad según las direcciones  $\langle 120 \rangle$ . Después de varios minutos de iniciado el crecimiento, se aprecia como la acumulación de núcleos de anglesita ha decorado los escalones de barita; pero estos núcleos no han sido capaces de extenderse y formar una capa homogénea sobre la superficie (001) de la barita.

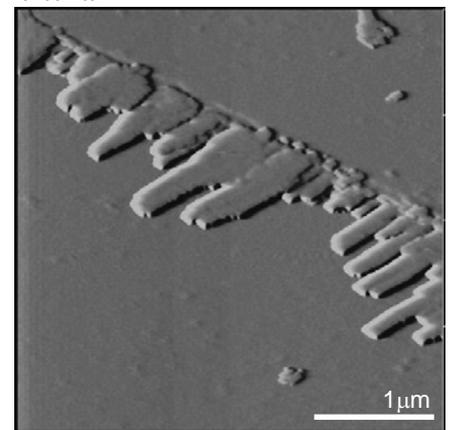
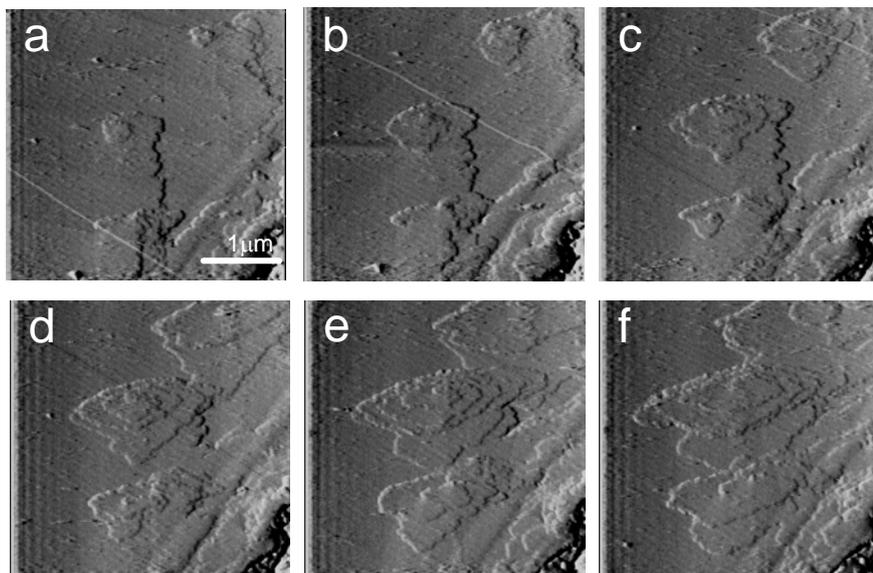


fig. 1. Imagen de AFM que muestra el crecimiento de anglesita sobre la superficie (001) de barita. La velocidad de crecimiento es 0,74 nm/s

**palabras clave:** Crecimiento a partir de solución acuosa, soluciones sólidas, microscopía de fuerza atómica, epitaxia, anglesita

**key words:** Growth from aqueous solution, solid solutions, atomic force microscopy, epitaxy, anglesite.



**fig. 2.** Secuencia de imágenes de AFM que muestran el crecimiento en espiral de anglesita sobre una superficie (001) de celestina. La secuencia de (a) a (f) duró 269 segundos, siendo la velocidad de los escalones que forman la espiral de anglesita de  $\sim 3,3$  nm/s.

El comportamiento de crecimiento de la anglesita sobre las superficies (001) de celestina es claramente diferente del descrito anteriormente. En este caso, incluso cuando se emplean soluciones con bajas sobresaturaciones con respecto a anglesita, se observa el avance de monocapas (con una altura de  $\sim 3,5$  Å) a partir de escalones preexistentes sobre las superficies. En la figura 2 se muestra una secuencia de crecimiento a partir de un conjunto de dislocaciones helicoidales que emergen sobre una superficie (001) de celestina. Cuando se emplean soluciones con bajas sobresaturaciones con respecto a anglesita, la velocidad de crecimiento de los escalones generados por las dislocaciones es muy baja, dando lugar a un avance muy escaso de anglesita sobre la superficie (001) de celestina. Además, el avance de estos escalones no va seguido del desarrollo de espirales de crecimiento, al menos para el tiempo de observación empleado. Sin embargo, al aumentar la sobresaturación ( $\beta_{\text{anglesita}} = 3,09$ ) se produce el rápido desarrollo de espirales sobre las dislocaciones de celestina. Estas espirales de anglesita están definidas por escalones paralelos a las direcciones  $\langle 120 \rangle$  y son similares a las espirales de celestina previamente descritas por otros autores (Risthaus et al., 2001), si bien los bordes de los escalones aparecen algo lobulados. Para sobresaturaciones mayores ( $\beta_{\text{anglesita}} = 5,01$ ), el crecimiento de los escalones es aún más rápido y la superficie original de celestina se cubre rápidamente por numerosas capas de anglesita. Las observaciones anteriores muestran que el

crecimiento de anglesita es más favorable sobre celestina que sobre barita. Así, mientras que sobre las caras (001) de barita el crecimiento de anglesita es posible únicamente por acumulación y crecimiento de núcleos bidimensionales bajo condiciones elevadas de sobresaturación, las monocapas de anglesita ( $\sim 3,5$  Å) crecen en perfecta continuidad estructural a partir de los escalones de celestina, incluso a bajas sobresaturaciones. La diferencia en el comportamiento de crecimiento de la anglesita cuando éste tiene lugar sobre barita o sobre celestina puede justificarse teniendo en cuenta las diferencias entre los parámetros de red de la anglesita y el sustrato sobre el que crece. Estas diferencias pueden evaluarse mediante el parámetro de desajuste:

$$\delta = [(L_{\text{sus}} - L_{\text{ang}})/L_{\text{ang}}] \times 100$$

en donde  $L_{\text{sus}}$  es cada uno de los parámetros de red del sustrato (barita:  $a^{\text{bar}} = 8,879$  Å;  $b^{\text{bar}} = 5,454$  Å;  $c^{\text{bar}} = 7,154$  Å o celestina  $a^{\text{cel}} = 8,355$  Å;  $b^{\text{cel}} = 5,346$  Å;  $c^{\text{cel}} = 6,867$  Å) y  $L_{\text{ang}}$  es cada uno de los parámetros de red de la anglesita ( $a^{\text{ang}} = 8,472$  Å;  $b^{\text{ang}} = 5,397$  Å;  $c^{\text{ang}} = 6,955$  Å). Los parámetros de desajuste calculados para el par anglesita-barita son:  $\delta_{a^{\text{ang-bar}}} = 4,83\%$ ,  $\delta_{b^{\text{ang-bar}}} = 1,07\%$  y  $\delta_{c^{\text{ang-bar}}} = 2,89\%$ . Estos desajustes son relativamente altos y parecen impedir un crecimiento continuado capa por capa. Por ello el crecimiento de anglesita sobre barita

(001) tiene lugar mediante la formación de núcleos sobre los bordes de los escalones de exfoliación, pues allí se reduce la energía elástica asociada a los desajustes en los parámetros de red. Un comportamiento similar ha sido previamente descrito en el caso del crecimiento de celestina sobre las caras (001) de barita (Sanchez-Pastor et al., 2005).

Los parámetros de desajuste calculados para el par anglesita-celestina son:  $\delta_{a^{\text{ang-cel}}} = 1,38\%$ ,  $\delta_{b^{\text{ang-cel}}} = 0,95\%$  y  $\delta_{c^{\text{ang-cel}}} = 1,27\%$ . Estos desajustes en los parámetros de red son considerablemente más bajos que los calculados para el par anglesita-barita, lo cual explicaría en buena medida la facilidad con que las monocapas de anglesita crecen sobre la superficie (001) de celestina. Por otro lado, el pequeño desajuste en la dirección perpendicular a la cara de crecimiento ( $\delta_{c^{\text{ang-cel}}} = 1,27\%$ ) permite la formación de capas sucesivas de anglesita sobre la cara (001) de la celestina. Finalmente, las observaciones a nanoescala del crecimiento en espiral de anglesita sobre la cara (001) de celestina sugieren la existencia de una extensa solución sólida entre los términos extremos anglesita y celestina, la cual, no ha sido caracterizada hasta el momento.

#### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (número de proyecto: CGL2007-65523-C02-01).

#### REFERENCIAS.

- Boström, K., Frazer, J., Blankenburg, J. (1967): *Subsolidus phase relations and lattice constants in the system BaSO<sub>4</sub>-SrSO<sub>4</sub>-PbSO<sub>4</sub>*. *Arkiv Mineralog Geologi* **27**(4), 477-485.
- Pedreira, V., Fernández-González A., & Prieto, M. (2000): *Cristalización de Baritas en hidrogel de sílice*. *Cad. Lab. Xeol. Laxe*, **25**, 199-201.
- Risthaus, P., Bosbach, D., Becker, U., Putnis, A. (2001): *Barite formation and dissolution at high ionic strength studied with atomic force microscopy*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **191**, 201-214.
- Sanchez-Pastor, N., Pina, C.M., Astilleros, J. M., Fernández-Díaz, L. & Putnis, A. (2005): *Epitaxial growth of celestite on Barite (001) face at a molecular scale*. *Surf. Sci.*, **581**, 225-235.