

Estudio a Nanoescala de las Reacciones de Intercambio $K^+ \leftrightarrow Na^+$ en Cristales de Flogopita

/ NURIA SÁNCHEZ-PASTOR*, KIRILL ALDUSHIN, GUNTRAM JORDAN, CASJEN MERKEL

Department für Geo und Umweltwissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität, Theresienstr. 41. 80333, Munich (Alemania).

INTRODUCCIÓN.

El intercambio iónico en los filosilicatos ha sido un proceso muy estudiado en las últimas décadas. Estas reacciones de intercambio están directamente relacionadas con diversos campos de las ciencias de la tierra como la geoquímica, la hidrogeología o la pedología (Melzer & Wunder, 2001). También se han encontrado aplicaciones para este tipo de reacciones en tecnología e ingeniería como la producción de sorbentes, nanomateriales y biocombustibles (Schoonheydt, 2002).

Por otro lado, las reacciones de intercambio iónico tienen una gran importancia en mineralogía de arcillas ya que se pueden usar para caracterizar o identificar minerales específicos dentro de los filosilicatos 2:1 (Lagaly, 1981). Además, varios autores han demostrado que las micas naturales pueden ser muy efectivas en la separación de metales pesados (Cu y Pb) y de especies radioactivas (Cs y Sr) de desechos nucleares (Zachara et al., 2002). Por ejemplo, Komarneni & Roy (1988) demostraron que las flogopitas pobres en K pueden utilizarse para inmovilizar a temperatura ambiente especies radioactivas como el ^{137}Cs .

Aparte de la inmovilización de isótopos, los procesos de intercambio iónico son también importantes en estudios de salinidad de aguas subterráneas. Rao (2008) ha mostrado recientemente que estos procesos de intercambio son los responsables de que las aguas subterráneas del distrito de Guntur (Andhra Pradesh, India) muestren altas concentraciones de Na^+ . Este autor ha concluido que el desarrollo de esta salinidad (exceso de Na^+ sobre K^+) en las aguas se debe a la gran resistencia del ión K^+ a la meteorización química y su adsorción en los filosilicatos.

Las reacciones de intercambio iónico pueden tener lugar con cationes orgánicos e inorgánicos. Mientras que las reacciones con cationes orgánicos (Alkylamonio) se estudian generalmente debido a su importancia en relación con problemas industriales y para la caracterización de flosilicatos, las reacciones con cationes inorgánicos, como Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , están generalmente relacionadas con procesos que tienen lugar en la naturaleza. Además, estos cationes solubles son los más abundantes en las aguas subterráneas y se consideran como los principales componentes que participan en los procesos de transformación de los filosilicatos. Uno de los primeros y más importantes pasos que tienen lugar en la meteorización de estos minerales de la arcilla es la sustitución del K^+ por cationes hidratados (Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}). En consecuencia, las intercapas se expanden considerablemente y se facilita el progreso de la penetración de moléculas de agua y protones en la estructura de las micas (Fig. 1).

Existen muchos trabajos en los que se ha estudiado el intercambio iónico en filosilicatos mediante difracción de rayos X y HRTEM (Badreddine et al., 2002). Sin embargo, a pesar de la enorme importancia de este tipo de reacciones, muy pocos autores han dedicado su atención al estudio experimental de la cinética de las reacciones de intercambio iónico en filosilicatos, especialmente a nanoescala (Aldushin et al., 2006 y 2007).

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en experimentos de intercambio iónico de K^+ por Na^+ en cristales de flogopita. Estos experimentos se han llevado a cabo en un microscopio de fuerza atómica hidrotermal (HAFM; Higgins et al., 1998; Jordan, 2001). El HAFM ha permitido obtener información única y precisa en relación con los mecanismos y la cinética de las reacciones de intercambio iónico en la flogopita.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El HAFM proporciona acceso directo a la interfase sólido-líquido a temperaturas entre 25 y 150 °C mediante la presurización de la solución que circula sobre la superficie de la muestra. Los experimentos se realizaron sobre fragmentos de cristales de flogopita (Särkilampi, Finlandia) recién exfoliados según el plano (001). La composición química de la flogopita fue analizada mediante microsonda electrónica. En cada experimento, se colocó un fragmento en la celda de fluidos con ayuda de un cable de titanio y sin adhesivos. La celda se cerró una vez que se llenó con la solución (volumen ~ 0,5 ml). En el caso de experimentos hidrotermales, la celda se presuriza y se calienta a la temperatura deseada. Los experimentos se llevaron a cabo trabajando en modo contacto.

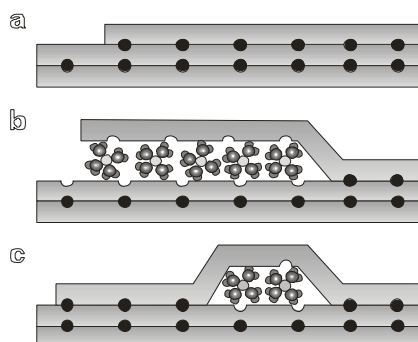


fig 1. (a) Cristal de flogopita en el que se han representado tres capas y los cationes K^+ situados en las intercapas. (b) Cuando una solución rica en Na^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} circula sobre la superficie de estos minerales, se produce la sustitución del K^+ por estos cationes hidratados. En consecuencia, las capas se expanden. (c) Si posteriormente se hacen circular soluciones ricas en K^+ sobre la superficie de estos cristales, la mayoría de los cationes hidratados son reemplazados de nuevo por K^+ . Entonces tiene lugar el colapso de la capa reemplazada y la distancia interlamina se recupera. En algunas zonas aisladas quedan cationes hidratados atrapados.

palabras clave: Flogopita, intercambio iónico, AFM hidrotermal.

key words: Phlogopite, ion-exchange, hydrothermal AFM.

Con objeto de comprender los fenómenos que se observan sobre la superficie, se emplearon las imágenes de deflexión para medir la velocidad del frente de propagación de la reacción de intercambio iónico en cada experimento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Reacción de Intercambio $K^+ \rightarrow Na^+$.

La concentración de Na^+ en los diferentes experimentos varió desde 0,01 a 0,5 M. Se observó que tanto los fenómenos que se producen sobre la superficie como la cinética del intercambio iónico no se ven muy afectados por las diferencias en las concentraciones de la solución de partida.

Inicialmente, se hizo circular una solución rica en Na^+ y libre de K^+ sobre la muestra. Tras un período de tiempo en contacto con estas soluciones, tiene lugar la formación de uno o varios frentes de reacción sobre la superficie. Este frente de reacción tiene lugar debido a la reacción de intercambio que se produce entre el K^+ que se encuentra en las intercapas y el Na^+ hidratado presente en la solución. Este intercambio produce un incremento en la distancia interlamina de aproximadamente 5 Å. La figura 2a-e muestra una secuencia de imágenes de AFM en la que se puede ver el avance del reemplazamiento del K^+ por el Na^+ en la intercapa, que se corresponde con el avance del frente de reacción. El intercambio tiene lugar tanto en los escalones de exfoliación como a través de defectos puntuales de la superficie. Esto implica que el intercambio iónico no afecta exclusivamente a los bordes del cristal y que la superficie es también reactiva.

La secuencia de imágenes 2b-d también revela que la reacción no afecta a los escalones de exfoliación de la misma forma en toda su extensión. Por el contrario, el reemplazamiento se produce en un punto concreto y se propaga a lo largo del escalón. Esta reacción produce, en la mayoría de los casos, un intercambio completo del K^+ de la intercapa superior por cationes de Na^+ hidratados (fig. 2e). El tiempo necesario para que se produzca el reemplazamiento completo de la primera capa es de alrededor de 2,5 horas.

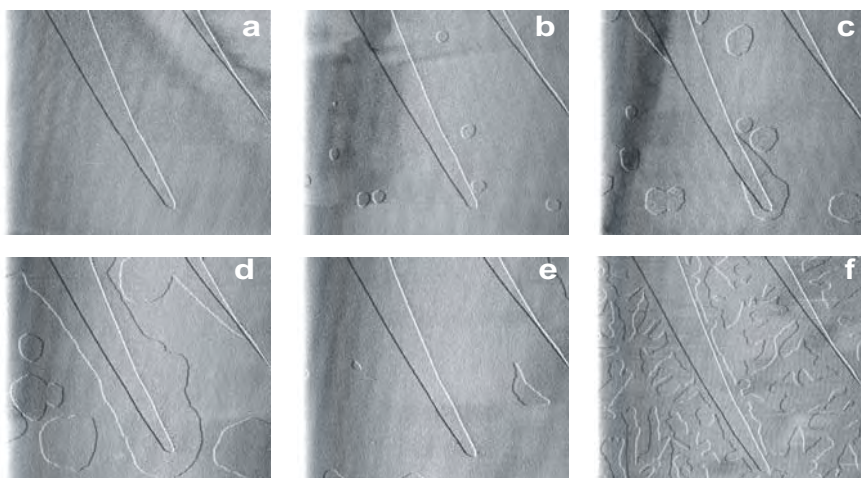


fig 2. (a) Superficie (001) de flogopita. (b-e) Reacción de Intercambio del K^+ de la intercapa por cationes de Na^+ hidratados. (f) Reacción contraria de intercambio de Na^+ por K^+ y formación de áreas aisladas en la que el Na^+ ha quedado atrapado.

Reacción contraria $Na^+ \rightarrow K^+$.

Una vez que se ha producido el intercambio del K^+ por el Na^+ de la primera capa, se hacen circular soluciones ricas ahora en K^+ y libres de Na^+ para provocar la reacción contraria. Este proceso empieza también en los escalones de exfoliación y defectos puntuales de la capa superior. Sin embargo, al contrario de lo que ocurre en el caso del reemplazamiento del K^+ por el Na^+ , esta reacción contraria tiene lugar en varios segundos (Fig. 2f). Este rápido intercambio provoca la contracción del espaciado interlamina. Sin embargo, numerosos cationes de Na^+ hidratados quedan atrapados entre las capas de silicato. Este proceso de atrapamiento de los cationes Na^+ da lugar a abultamientos aislados en la superficie de la muestra. Este fenómeno se ha representado esquemáticamente en la figura 1c. Además, en la figura 2f se pueden observar numerosas áreas aisladas en las que el Na^+ ha quedado atrapado. Estas áreas son muy estables y no cambian su forma o se contraen incluso después de 20 horas en contacto con una solución rica en K^+ y libre de Na^+ .

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por el Deutsche Forschungsgemeinschaft (Proyecto Jo301/2-1). Casjen Merkel agradece el disfrute de una beca predoctoral (Beca SCHM 930/8-1).

REFERENCIAS.

Aldushin, K., Jordan, G., Aldushina, E., Schmahl, W. W. (2006): In situ AFM study of cation-exchange reactions in phlogopite.

Geochim. Cosmochim. Acta, 70, A8-A8.

—, —, —, —. (2007): On the kinetics of ion exchange in phlogopite - An in situ afm study. *Clays and clay minerals*, 55, 339-347.

Badreddine, R., Le Dred, R., Prost, R. (2002): A far infrared study of K^+ ions during K^+ reversible arrow Ca^{2+} exchange in vermiculite. *Clay minerals*, 37, 59-70.

Bortun, A.I., Bortun, L.N., Khainakov, S.A., Clearfield, A. (1998): Ion exchange properties of the sodium phlogopite and biotite. *Solvent extraction and ion exchange*, 16, 1067-1090.

Higgins, S.R., Eggleston, C.M., Knauss, K.G., Boro, C.O. (1998): A hydrothermal atomic force microscope for imaging in aqueous solution up to 150 degrees C. *Review of scientific instruments*, 69, 2994-2998.

Jordan, G., Higgins, S.R., Eggleston, C.M., Knauss, K.G., Schmahl, W.W. (2001): Dissolution kinetics of magnesite in acidic aqueous solution, a hydrothermal atomic force microscopy (HAFM) study: . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 4257-4266.

Komarneni, S. & Roy, R.A. (1988): Cesium-selective ion sieve made by topotactic leaching of phlogopite mica. *Science*, 239, 1286-1288.

Lagaly, g. (1981): Characterization of clays by organic-compounds. *Clay minerals*, 16, 1-21.

Melzer, S. & Wunder, B. (2001): K-Rb-Cs partitioning between phlogopite and fluid: experiments and consequences for the LILE signatures of island arc basalts, *Lithos*, 59, 69-90.

Rao, N.S. (2008): Factors controlling the salinity in groundwater in parts of Guntur district, Andhra Pradesh, India. *Environmental monitoring and assessment*, 138, 327-341.

Schoonheydt, R.A. (2002): Smectite-type clay minerals as nanomaterials, *Clays and clay minerals*, 50, 411-420.

Zachara, J.M., Smith, S.C., Liu, C.X., McKinley, J.P., Serne, R.J., Gassman, P.L. (2002): Sorption of Cs^+ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 193.