

# Influencia del Se(IV) en el polimorfismo de $\text{CaCO}_3$

/ ALBA LOZANO LETELLIER (1), ANGELES FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ (1\*), AMALIA JIMÉNEZ (1)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n 33005 Oviedo (España)

## INTRODUCCIÓN

El selenio es un elemento escaso en la corteza terrestre, donde el contenido promedio es de unas 0,05 ppm. Está distribuido muy heterogéneamente y su mayor concentración se debe a actividades antrópicas ligadas a su extracción y uso industrial. En la naturaleza, está presente en muchas rocas volcánicas, en zonas con actividad geotérmica y suele aparecer asociado a sulfuros.

El selenio se usa en la industria del vidrio, en la electrónica, como fertilizante y en champús. También es importante para los seres humanos ya que se considera un elemento esencial, y se comercializa como suplemento alimenticio. Su isótopo  $^{75}\text{Se}$  es de gran importancia porque es radiactivo, con una vida media de  $1,1 \cdot 10^6$  años, y está presente en residuos nucleares (ANDRA, 2005).

El ión  $\text{Se}^{4+}$  forma el oxianión selenito ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ), que está presente en aguas superficiales donde es muy soluble. Paralelamente, la calcita es un mineral muy común en la corteza terrestre y posee una gran capacidad para inmovilizar aniones, como el  $\text{SeO}_3^{2-}$ , a través de mecanismos de sorción o coprecipitación. En este sentido, el estudio de la precipitación de carbonatos en disoluciones acuosas en presencia de aniones contaminantes y en condiciones ambientales es de gran interés, puesto que puede mejorar la comprensión de estos mecanismos.

Por otra parte, la presencia de iones extraños en disoluciones acuosas puede influir en la estabilización de polimorfos metaestables o fases hidratadas de carbonato de calcio, como la vaterita, aragonito o monohidrocalcita, haciendo que precipiten en lugar de la calcita, que es el polimorfo estable del carbonato de calcio en condiciones ambientales.

Estudios experimentales llevados a cabo por Aurelio et al. (2010) v Hernández-

Montes et al. (2011) han mostrado que el anión  $\text{SeO}_3^{2-}$  puede sustituir al  $\text{CO}_3^{2-}$  en la estructura de la calcita, aunque la sustitución es muy limitada e implica una deformación importante de la estructura cristalina. Sin embargo, estos trabajos no tratan sobre el modo en el que el  $\text{SeO}_3^{2-}$  puede afectar a otros polimorfos del carbonato de calcio y a su estabilidad.

La influencia de la presencia de Se(IV) disuelto en las aguas a partir de las que precipita el carbonato de calcio en el polimorfismo de esta sustancia, es precisamente el objeto principal de este trabajo.

## EXPERIMENTAL

Se han diseñado cuatro experimentos, uno de control sin selenio, y tres con distintas concentraciones de Se(IV): 0,010 M; 0,015 M y 0,020 M. Para cada experimento se prepararon 50 mL de una disolución madre 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y otros 50 mL de una segunda disolución madre 0,05 M de  $\text{CaCl}_2$ . En los experimentos con Se(IV), se disolvió la cantidad correspondiente de  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  en la primera de ellas. Una vez preparadas las dos disoluciones, se mezclaron en un recipiente de polipropileno sellado para evitar la evaporación. Tras el mezclado, el sólido que precipita instantáneamente, se dejó en la disolución sobrante en agitación constante a 200 rpm en un agitador

magnético con imán teflonado y a temperatura ambiente.

Cada uno de los 4 experimentos se ha repetido nueve veces, una para cada tiempo de envejecimiento considerado: 10 minutos, 1, 6 y 15 horas, 1, 4, 7, 14 y 30 días. Transcurrido este tiempo para cada ensayo, el sólido se separó con filtro Millipore® con luz de  $0,45 \mu\text{m}$ , se aclaró dos veces con agua Milli-Q® y se secó a temperatura ambiente. Posteriormente, se preparó para su caracterización mediante Difracción de rayos X con el método de polvo (DRX), y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Además, se midió el pH de la fase acuosa inmediatamente después del filtrado en los 36 experimentos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Fases sólidas

Las fases sólidas se han identificado mediante DRX. La figura 1 muestra los difractogramas del experimento 2 (0,015M de Se(IV)), para los distintos tiempos de envejecimiento. La tabla 1 recoge las fases identificadas en todos los experimentos para cada tiempo de envejecimiento. El experimento de control (0), sigue la secuencia normal de precipitación de  $\text{CaCO}_3$  observada en trabajos previos (Fernández-Díaz et al., 2010), mientras que los experimentos realizados en presencia de Se(IV) presentan una secuencia muy diferente,

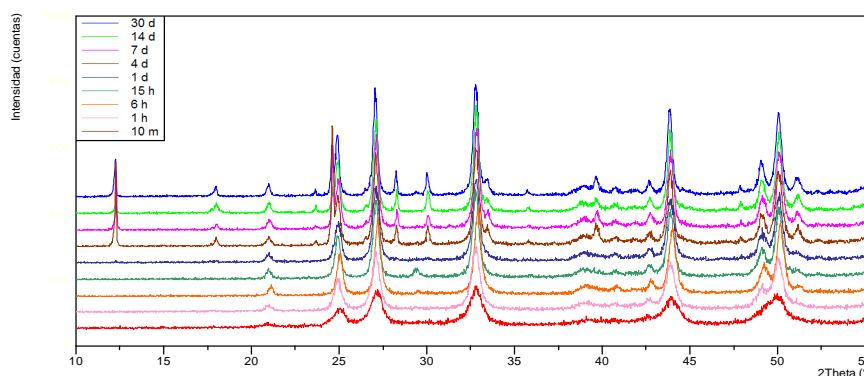


fig 1. Evolución de los difractogramas del experimento 2 con los tiempos de envejecimiento. La aparición de la fase  $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se identifica claramente con las reflexiones que aparecen en torno a  $2\theta = 12^\circ$ .

**palabras clave:** Carbonato de calcio, precipitación, selenito, vaterita.

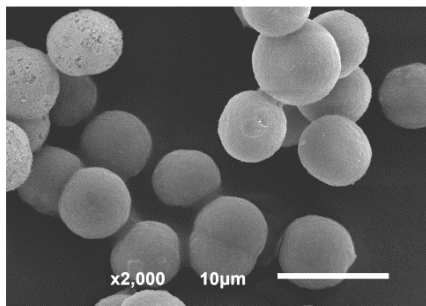
**key words:** Calcium carbonate, precipitation, selenite, vaterite.

EXP.	10 m	1 h	6 h	15 h	1 d	4 d	7 d	14 d	30 d
0	V+C	V + C	C	C	C	C	C	C	C
1	V	V	V + C	V + C	V	V	V+S	V+S	V+S+C
2	V	V	V	V + C	V	V+S	V+S	V+S	V+S
3	V	V	V	V	V+S+C	V+S	V+S	V+S	V+S

**Tabla 1.** Identificación de fases obtenidas mediante DRX. V:vaterita, C: calcita, S:  $\text{CaSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

con ligeras variaciones entre ellos. En todos los casos, la vaterita es la fase dominante durante todo el tiempo de envejecimiento, mientras que la calcita no precipita o lo hace esporádicamente en cantidades muy pequeñas. Para tiempos de envejecimiento prolongados, se forma además,  $\text{CaSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Por otra parte, la cristalinidad de la vaterita, que se ha estudiado mediante la anchura a media altura de la reflexión 112, aumenta con el envejecimiento.

Las imágenes obtenidas mediante MEB muestran que la morfología y el tamaño de la vaterita no se ven afectados por la presencia de selenito. Tanto en los experimentos de control, como en los llevados a cabo en presencia de selenio, la vaterita se presenta como agregados de morfología esferulítica (fig. 2), de tamaño micrométrico a lo largo de todos los tiempos de envejecimiento.

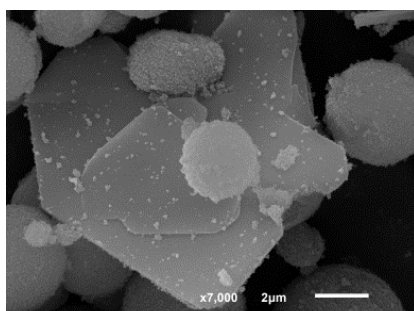


**fig 2.** Vaterita precipitada a los 10 minutos para el experimento 2.

La fase  $\text{CaSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , presenta una morfología laminar de aspecto hojoso (fig 3.), que frecuentemente se encuentra englobando esferulitos de vaterita. El fuerte desarrollo de la forma {100} coincide con lo previsto por el modelo de Donay-Harker.

El análisis químico de los esferulitos de vaterita, que se llevó a cabo mediante EDX, ha permitido comprobar que su composición también cambia con el tiempo de envejecimiento. El selenito se incorpora en la vaterita en cantidades notables, alcanzando máximos del 16% de relación Se:Ca a los 10 minutos. Sin embargo, esta proporción disminuye rápidamente con el tiempo, hasta estabilizarse en torno al 6% hasta el

final del experimento. El análisis detallado de los diagramas de rayos X, no ha permitido determinar que esta incorporación implique una deformación de la celda de la vaterita, aunque sí se puede correlacionar con la disminución de su cristalinidad.



**fig 3.**  $\text{CaSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  precipitado a los 7 días para el experimento 2.

La formación de vateritas más puras químicamente a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento implica la devolución al agua de cierta cantidad de Se(IV). Este incremento de selenito explica la precipitación de  $\text{CaSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  hacia el final de los experimentos.

#### Fase acuosa

Según la modelización geoquímica, el pH de la disolución de partida inmediatamente después del mezclado, pero antes de la precipitación, es cercano a 11. La precipitación instantánea de  $\text{CaCO}_3$ , hace que para tiempos de envejecimiento de tan solo 1 hora, los valores medidos hayan descendido hasta valores en torno a 9. A partir de ese momento, el pH se mantiene más o menos estable, aunque con pequeñas fluctuaciones que pueden interpretarse como consecuencia de los procesos de disolución-recristalización que se suceden en el envejecimiento. Finalmente, tras la aparición de  $\text{CaSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , se estabiliza en valores próximos a 9,5.

#### CONCLUSIONES

La presencia de Se(IV) en disoluciones acuosas a partir de las que precipita carbonato de calcio influye de manera importante en la secuencia de

precipitación a temperatura ambiente. Para el rango de composiciones de Se(IV) y los tiempos de envejecimiento considerados, se ha podido comprobar que la vaterita es la fase dominante, mientras que la calcita apenas aparece. La incorporación de  $\text{SeO}_3^{2-}$  en la vaterita alcanza proporciones importantes, de hasta el 16% de relación Ca:Se, sobre todo en condiciones muy alejadas del equilibrio en las que precipita vaterita de menor cristalinidad.

La secuencia de cristalización observada puede explicarse atendiendo a razones cinéticas y termodinámicas. Por una parte, la solubilidad de los carbonatos que contienen selenito puede ser diferente de las que tienen las fases puras. Como la calcita incorpora con más dificultad Se(IV) en su estructura que la vaterita, la vaterita dopada con selenito, puede incluso ser más estable que la correspondiente calcita impura. Por otra, la alta sobresaturación en la que se produce la precipitación, favorece la formación de vateritas menos cristalinas que pueden incorporar cantidades mayores de selenito.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CGL2010-20134-C02-02) y al Ministerio Alemán en Educación e Investigación a través del proyecto ImmoRad (Basic research on Immobilization of long-lived Radionuclides by interaction with relevant secondary repository-phases).

#### REFERENCIAS

- ANDRA, (2005): Dossier 2005 Argile. Andra research on the geological disposal of high-level long-lived radioactive waste. Results and perspectives. Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs, Paris.
- Aurelio, G., Fernández-Martínez, A., Cuello, G.J., Román-Ross, G., Alliot, I., Charlet L. (2010): Structural study of selenium (IV) substitutions in calcite. *Chemical Geology* **270**, 249-256.
- Fernández-Díaz L., Fernández-González A., Prieto, M. (2010): The role of sulphate groups in the polymorphism of  $\text{CaCO}_3$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 6064-6076.
- Montes-Hernández, G., Sarret, G., Hellman, R., Menguy N., Testemale, D., Charlet, L. Renard., F. (2011): Nanostructured calcite precipitated under hydrothermal conditions in the presence of organic and inorganic selenium. *Chemical Geology* **290**, 109-120.