

Cinética de disolución de superficies (10 $\bar{1}4$) de calcita en presencia de diferentes sales de Cu²⁺ disueltas en agua

Carlos Pérez-Garrido (1*), José Manuel Astilleros García-Monge (1), Lourdes Fernández-Díaz (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: carlospgarrido@geo.uhu.es

Palabras Clave: Calcita, Cobre, AFM, Cinética. **Key Words:** Calcite, Copper, AFM, Kinetics.

INTRODUCCIÓN

Las interacciones de polimorfos del carbonato cálcico (CaCO₃), principalmente calcita y aragonito, con soluciones acuosas que contienen metales contaminantes tiene un gran interés medioambiental ya que las superficies de estas fases minerales tienen la capacidad de secuestrar de forma eficaz dichos contaminantes mediante procesos acoplados de disolución-precipitación y/o adsorción (Godelitsas et al., 2003; Prieto et al., 2003).

Este estudio pretende, por un lado, evaluar los cambios producidos sobre las superficies de calcita en contacto con soluciones acuosas ricas en Cu²⁺ de diferente concentración, y por otro, estudiar la posible influencia en esos cambios de los aniones que pueden acompañar a este catión, para lo que se han utilizado soluciones de tres sales diferentes CuCl₂·2H₂O, CuSO₄·5H₂O y Cu(NO₃)₂·H₂O.

MÉTODOS

En los experimentos, se ha utilizado un microscopio de fuerza atómica (AFM) Multimode Nanoscope® IIIa (Digital Instruments) equipado con una celda de fluidos. Los substratos utilizados fueron cristales de calcita (Chihuahua, México) de un tamaño aproximado 3x3x0.5 mm, exfoliados de forma previa a cada experimento a lo largo del plano (10 $\bar{1}4$). Las soluciones se prepararon utilizando reactivos comerciales de CuCl₂·2H₂O (Panreac), CuSO₄·5H₂O (Merck) y Cu(NO₃)₂·H₂O (Merck) y agua desionizada (MilliQ, 18.2 Ω/cm).

Antes de la interacción de las muestras con las soluciones ricas en Cu²⁺, se hizo pasar un flujo de agua desionizada a través de la celda de fluidos para eliminar posibles partículas adheridas sobre la superficie del mineral y ajustar los parámetros del microscopio. A continuación, se inyectó la solución rica en Cu²⁺ y se selló la celda para favorecer la evolución del sistema hacia el equilibrio. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura y presión ambiente. La captura de las imágenes se realizó en "modo contacto" utilizando puntas de nitruro de silicio (Si₃N₄) (Veeco NP-S10) con una constante de fuerza nominal k = 0.06 – 0.58 N/m. El proceso de interacción se registró "in situ" mediante una captura sistemática de imágenes (señales de deflexión y altura) a intervalos de 50-60 s (5.0 Hz y 256 líneas de barrido).

RESULTADOS

La primera característica que se observa en la interacción de soluciones ricas en Cu²⁺ con superficies de calcita, independientemente del tipo de sal utilizada (cloruro, sulfato o nitrato) en la preparación de la solución, es una aceleración de la disolución, con la formación de un mayor número de pozos cuanto mayor es la concentración Cu²⁺ en la solución. Así, en contacto con agua, la velocidad de disolución a lo largo de la dirección [421] muestra valores que varían entre 1-3 nm/s, mientras que en contacto con soluciones que contienen Cu²⁺ alcanza valores entre 3 y 10 veces superiores dependiendo de la concentración de Cu²⁺ en la fase fluida. Además, la disolución de la superficie de la calcita se ve también afectada por la presencia del ion Cu²⁺ en el líquido. Así, la morfología romboédrica típica de los pozos de disolución de la calcita en agua destilada se modifica debido, por un lado, a la estabilización de los escalones agudos (detención de la disolución sobre este tipo de escalones) y, por otro lado, a la definición de una dirección de disolución preferente, apareciendo bordes paralelos a la dirección [421] que limitan los pozos, como se puede observar en la Fig. 1. La medida de este cambio morfológico se puede evidenciar

considerando la relación entre las diagonales de los pozos de disolución, es decir, [010]/[421], que pasa de aproximadamente 0.7 en agua desionizada a 2.0-3.0 en presencia de Cu^{2+} .

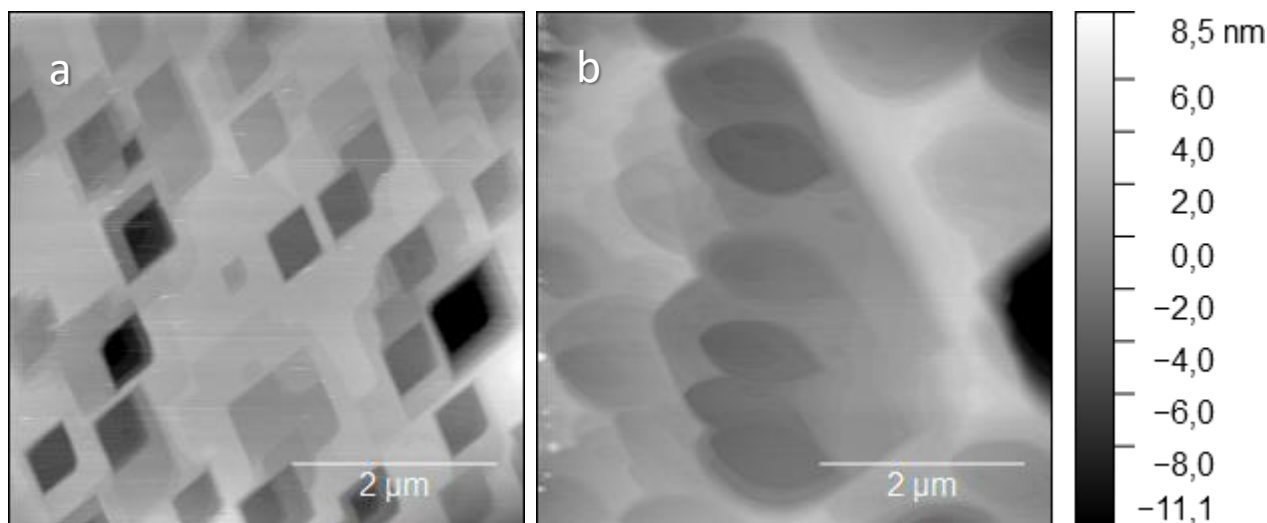


Fig 1. Imágenes de AFM de las morfologías típicas de disolución de la calcita en a) agua destilada y b) en presencia de una solución 2mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, se puede concluir que la interacción de soluciones ricas en Cu^{2+} con las superficies de calcita resulta en 1) una aceleración de la disolución de la superficie mineral y 2) un cambio morfológico notorio en los pozos de disolución. El aumento de las tasas de disolución podría explicarse por el menor pH de las soluciones que contienen Cu^{2+} en comparación al agua pura. En cuanto al cambio morfológico observado en los pozos, este es el resultado de la adsorción local de Cu^{2+} en sitios específicos (Paquette & Reeder, 1995). De esta forma, los complejos de cobre se fijan fuertemente donde los escalones de calcita forman un ángulo agudo con la superficie (escalones negativos) evitando su disolución. Por otro lado, donde los escalones forman un ángulo obtuso con la superficie, el tiempo de residencia de estos complejos es despreciable, facilitando la disolución. En cuanto, al efecto del anión acompañante, este se puede considerar despreciable, ya que no se han observado cambios significativos en el patrón de la disolución de la calcita dependiendo de la sal de cobre empleada en la preparación de las soluciones.

REFERENCIAS

- Godelitsas, A., Astilleros, J.M., Hallam, K., Harissopoulos, S., Putnis, A. (2003): Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3351-3360.
- Paquette, J. & Reeder, J.R. (1995): Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1543-1552.
- Prieto, M., Cubillas, P., Fernández-González, A. (2003): Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3859.