

# Determinación de las Propiedades Termodinámicas de la Solución Sólida (Ba,Pb)SO<sub>4</sub>

/ÁNGELES FERNÁNDEZ GONZÁLEZ (\*), JOANA CARNEIRO, DIONISIS KATSIKOPOULOS, MANUEL PRIETO

Departamento de Geología. Universidad de Oviedo C/ Jesús Arias de Velas con s/n. 3005, Oviedo (España)

## INTRODUCCIÓN.

La solución sólida (Ba,Pb)SO<sub>4</sub> juega un papel relevante en la inmovilización de <sup>226</sup>Ra en las balsas de lodos provenientes de la minería del uranio. Los mecanismos que están involucrados en este proceso son poco conocidos, pero algunos estudios han sugerido que la coprecipitación de <sup>226</sup>Ra con soluciones sólidas (Ba,Pb)SO<sub>4</sub> a partir de disoluciones acuosas es el fenómeno principal (Paige et al., 1993). Un conocimiento más profundo de esta solución sólida y su interacción con disoluciones acuosas puede ayudar a comprender mejor esta coprecipitación y optimizar la retención del <sup>226</sup>Ra.

El estudio de la precipitación en los sistemas solución sólida - disolución acuosa pasa necesariamente por el conocimiento de la solubilidad de los extremos puros, pero también es imprescindible contar con un modelo termodinámico de solución sólida que nos permita conocer la solubilidad de sus distintos términos y cuantificar la sobresaturación del sistema en función de la composición de la fase sólida.

En el caso de la solución sólida (Ba,Pb)SO<sub>4</sub>, existe en la bibliografía científica cierta controversia sobre su grado de idealidad y sobre la existencia de huecos de miscibilidad. En el laboratorio, la solución sólida se ha precipitado en todo el rango de composiciones a temperatura ambiente, por lo que se ha sugerido que la solución sólida es completa en condiciones normales de presión y temperatura (Lee et al., 2005). Sin embargo, en la naturaleza las composiciones intermedias de la solución sólida Barita-Anglesita son muy poco frecuentes (Gaines et al., 1997) por lo que, sobre la base de este hueco de miscibilidad "estadístico", se suele considerar un modelo de solución sólida regular, en el

que las composiciones en el rango 0.17 < X(BaSO<sub>4</sub>) < 0.83 son inestables termodinámicamente (Glynn, 1990).

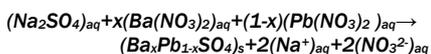
Se presenta aquí un trabajo experimental en el que se han determinado las propiedades termodinámicas de la solución sólida (Ba,Pb)SO<sub>4</sub> a presión y temperatura ambiente mediante termocalorimetría de precipitación. Además, el trabajo incluye un estudio estructural de diversos términos de la solución sólida mediante difracción de rayos X que apoya el modelo de propuesto.

## EXPERIMENTAL.

El grado de idealidad de la solución sólida (Ba,Pb)SO<sub>4</sub> se ha evaluado a través de la determinación de la entalpía de mezclado ( $\Delta H^M$ ) y del exceso de volumen molar ( $V^E$ ).

### Determinación de $\Delta H^M$ .

La entalpía de mezclado se ha obtenido mediante la medida directa de la entalpía de las reacciones de precipitación de diferentes términos composicionales de la solución sólida:



En distintos experimentos la proporción Ba/Pb de las disoluciones de partida ha sido diferente, según se muestra en la Tabla 1.

Las reacciones se han llevado a cabo en el interior de un calorímetro de alta precisión (PARR 6772), capaz de medir el incremento de temperatura que implica la precipitación. El análisis químico mediante ICP-AES (Termo iCAP 6000) de las disoluciones de partida y de la disolución residual filtrada tras la precipitación, ha permitido conocer con exactitud la masa y composición del

Experimento	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
N1	0.050	-
N2	0.045	0.005
N3	0.040	0.010
N4	0.035	0.015
N5	0.030	0.020
N6	0.025	0.025
N7	0.020	0.030
N8	0.015	0.035
N9	0.010	0.040
N10	0.005	0.045
N11	-	0.050

Tabla 1. Concentraciones (M) de las disoluciones de partida utilizadas en las experiencias de precipitación. La concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fue 0.5 M en todos los casos.

precipitado. A partir de estos datos, una vez estandarizado el calorímetro, la determinación de la entalpía de precipitación del término composicional correspondiente es prácticamente inmediata. La diferencia entre esta entalpía de precipitación y la entalpía de precipitación de una mezcla mecánica equivalente, es la entalpía de mezclado buscada ( $\Delta H^M$ ). Este protocolo de determinación de la entalpía de mezclado está detalladamente descrito en Andara et al. (2005).

### Determinación de $V^E$ .

Los precipitados obtenidos en las experiencias descritas anteriormente se han caracterizado mediante difracción de rayos X con el método de polvo (Philips X'Pert Pro). Se ha comprobado que todos ellos son miembros de la solución sólida (Ba,Pb)SO<sub>4</sub> y que son composicionalmente homogéneos.

Para cada uno de los términos de la solución sólida precipitados, se han determinado y refinado los parámetros de celda con la ayuda del programa

**Palabras clave:** Solución sólida, Barita, Anglesita.

**key words:** Solid Solution, Barite, Anglesite.

X'Pert Plus (Philips). A partir de estos datos, se ha calculado el volumen molar y el exceso de volumen molar  $V^E$  con respecto a una solución sólida ideal equivalente.

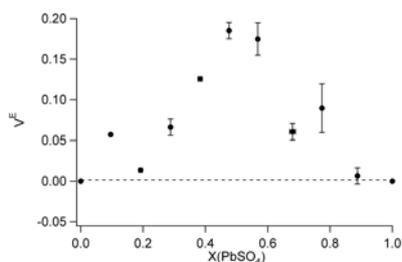
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Según se muestra en la Tabla 2, se han obtenido precipitados homogéneos en todo el rango de composición de la solución sólida estudiada. En la tabla se han recogido, además, los valores de los volúmenes de celda determinados mediante difracción de rayos X.

Experimento	$X(\text{PbSO}_4)$	$V(\text{Å}^3)$
N1	0.00	346.74
N2	0.10	343.62
N3	0.19	341.36
N4	0.29	338.10
N5	0.38	335.01
N6	0.48	331.96
N7	0.57	329.42
N8	0.68	327.00
N9	0.77	324.11
N10	0.89	321.42
N11	1.00	318.28

**Tabla 2.** Composición de los precipitados obtenidos en cada experimento y valores de los volúmenes de celda correspondientes.

En la figura 1 se han representado los valores del exceso de volumen molar  $V^E$  con respecto a una solución sólida ideal equivalente en composición. Como puede observarse, los valores de  $V^E$  son pequeños y ligeramente positivos, lo cual indicaría que, basándose en criterios estructurales, la solución sólida  $(\text{Pb},\text{Ba})\text{SO}_4$  se aleja poco de la idealidad pero muestra cierta tendencia a la desmezcla.

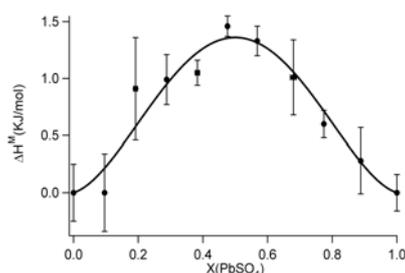


**fig 1.** Exceso de volumen molar de la solución sólida  $(\text{Ba},\text{Pb})\text{SO}_4$ .

La pequeña diferencia entre los radios iónicos del  $\text{Pb}^{2+}$  (1.20) y el  $\text{Ba}^{2+}$  (1.34) concuerdan con la escasa distorsión

estructural observada.

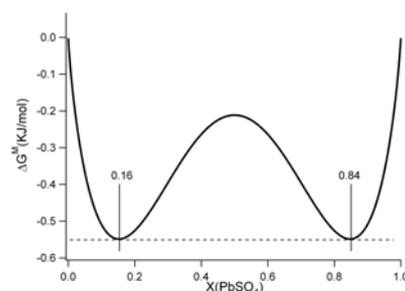
En la figura 2 se ha representado la entalpía de mezclado  $\Delta H^M$  de la solución sólida  $(\text{Ba},\text{Pb})\text{SO}_4$  obtenida mediante calorimetría de precipitación. Los datos han sido ajustados a una serie de expansión de Guggenheim, en la que los parámetros adimensionales de ajuste obtenidos fueron  $a_0=2.4$ ,  $a_1=0.0$  y  $a_2=-2.0$ .



**fig 2.** Entalpía de mezclado de la solución sólida  $(\text{Ba},\text{Pb})\text{SO}_4$  obtenida mediante calorimetría de precipitación.

La entalpía de mezclado de la solución sólida ha resultado ser positiva para todo el rango composicional, lo cual indica que la solución sólida tiene tendencia a la desmezcla. Este resultado es consistente con las observaciones sobre el exceso de volumen molar.

La determinación de posibles huecos de miscibilidad y su extensión requieren el conocimiento de la energía libre de mezclado de la solución sólida  $\Delta G^M$  que, asumiendo que la solución sólida es desordenada, puede calcularse a partir de la entalpía de mezclado  $\Delta H^M$  (Andara et al., 2005). En la figura 3 está representada la función hallada para la solución sólida  $(\text{Pb},\text{Ba})\text{SO}_4$ .



**fig 3.** Energía libre de mezclado de la solución sólida  $(\text{Ba},\text{Pb})\text{SO}_4$ . Los mínimos de esa función definen el hueco de miscibilidad.

La función presenta dos mínimos que definen un hueco de miscibilidad simétrico para valores de  $X(\text{BaSO}_4)$  comprendidos entre 0.16 y 0.84, muy

próximos al hueco de miscibilidad propuesto por Glynn (1990). Las composiciones intermedias serían termodinámicamente metastables.

## CONCLUSIONES.

A partir de disoluciones acuosas, se han obtenido precipitados homogéneos de la solución sólida  $(\text{Ba},\text{Pb})\text{SO}_4$  en todo el rango de composiciones.

Un estudio experimental de calorimetría de precipitación y un protocolo puesto a punto en trabajos previos (Andara et al., 2005) han permitido calcular las funciones de entalpía y energía libre de mezclado y proponer un modelo termodinámico para esta solución sólida. Según este modelo, la solución sólida  $(\text{Ba},\text{Pb})\text{SO}_4$  presenta un hueco de miscibilidad para las composiciones  $0.17 < X(\text{BaSO}_4) < 0.83$ . La determinación del volumen molar de exceso llevada a cabo en ese trabajo también apoya el modelo. Finalmente, el modelo propuesto es muy similar al sugerido por Glynn (1990) para la solución sólida barita-inglesita a partir de las composiciones de esta solución sólida observadas en la naturaleza.

## AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto CGL-2007-65523 del Ministerio de Educación y Ciencia de España y la red Marie Curie MECT-CT-2005-021120 de la Comisión Europea.

## REFERENCIAS.

- Andara, A. J., Heasman, D. M., Fernández-González, A. and M. Prieto (2005): Characterization and crystallization of the  $\text{Ba}(\text{SeO}_4, \text{SO}_4)$  solid solution. *Cryst. Growth Des.* **5**, 1371-1378.
- Gaines, R.V., Skinner, H.C.W., Foord, E.E., Mason B., Rosenzweig A., King, V.T. (1997): *Dana's New Mineralogy*, Wiley, New York, p. 571.
- Glynn, P.D. (1990): Modelling solid-solution reactions in low temperature aqueous systems, in: D.C. Melchior, R.L. Bassett (Eds.), *Modelling in Aqueous Systems II*, vol. 416, American Chemical Society Symposium Series, pp. 74-86.
- Lee, J.S., Wang, H.R., Izuka, Y., Yu, S.C. (2005): Crystal structure and Raman spectral studies of  $\text{BaSO}_4$ - $\text{PbSO}_4$  solid solution. *Z. Kristallog.* **220**, 1-9.
- Paige, C.R., Korniker, W.A., Hileman Jr., O.E. and Snodgrass, W.J. (1993): Study of the dynamic equilibrium in the  $\text{BaSO}_4$  and  $\text{PbSO}_4$ /aqueous solution systems using  $^{133}\text{Ba}^{2+}$  and  $^{210}\text{Pb}^{2+}$  as radiotracers *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 4435-4444.