

Un Estudio Experimental de la Interacción entre Se(VI) en Disolución Acuosa y Calcita

/ ÁNGELES FERNÁNDEZ GONZÁLEZ (1, *), LURDES FERNÁNDEZ DÍAZ (2)

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

(2) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/José Antonio Novais 2. 28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN.

La movilidad de muchos metales contaminantes en las aguas naturales está fuertemente influenciada por la interacción de las disoluciones acuosas que los transportan con las superficies minerales. Los estudios de la interacción entre minerales comunes de la corteza terrestre y disoluciones acuosas son muy numerosos en la literatura geoquímica y una buena parte de ellos se ha centrado en los procesos de sorción sobre la superficie de la calcita (Oelkers and Schott Eds., 2009).

En muchos casos, el conocimiento en profundidad de los fenómenos que ocurren en la superficie mineral tropieza con la dificultad de la caracterización de las fases neoformadas, que con frecuencia son metaestables o simplemente tienen un tamaño que hace imposible su observación y análisis mediante técnicas convencionales.

En este trabajo se han realizado experimentos para estudiar la interacción de superficies (10-14) de calcita con disoluciones acuosas que contienen Se(VI), prestando una atención especial a las fases neoformadas en esta superficie como consecuencia de la interacción. Para facilitar el estudio de estas fases se ha tratado de incrementar su tamaño embebiendo el cristal de calcita en una matriz de gel de sílice inerte, a través de la cual se transporta el reactivo. Las características del gel garantizan que el transporte de Se (VI) hacia el cristal se produce sólo por difusión, inhibiendo la nucleación y permitiendo un desarrollo mayor de las entidades que puedan formarse en superficie (Prieto et al., 2002).

EXPERIMENTAL.

La figura 1 muestra un esquema del dispositivo experimental.

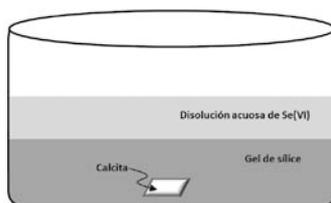


fig.1. Dispositivo experimental.

En el fondo de un cristizador de vidrio de 100ml de capacidad se colocó un fragmento recién exfoliado de calcita de entorno a 1 cm de arista, apoyado sobre la cara (10-14). A continuación se añadieron 50ml de una disolución gelificante que englobó por completo al fragmento de exfoliación. Esta disolución gelificante se preparó por acidificación de una solución de metasilicato sólido de densidad 1,05g/ml con HCL 1N hasta alcanzar un pH de 5,5. Una vez que se produjo la gelificación, se añadieron 20 cc de una disolución acuosa de Na₂SeO₄ de concentración 0,1 M. Para evitar la evaporación, el cristizador se cubrió con film de laboratorio. Tras un tiempo de espera (t_e), el cristal de calcita se extrajo, se lavó con etanol para eliminar los restos de gel en toda su superficie y se preparó para su caracterización mediante diversas técnicas analíticas.

Al finalizar cada experimento, los cristales utilizados fueron observados mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo JEOL JSM-6100 dotado con detectores de electrones secundarios y retrodispersados. Además, la superficie (10-14) de cada cristal fue caracterizada mediante difracción rasante de rayos X en un difractor Philips X' Pert Pro, equipado con tubo de ánodo de cobre y óptica de haz incidente con rendija programable de divergencia. En este caso se trabajó con un ángulo fijo de incidencia de 2,5°.

Se llevaron a cabo un total de 6 experimentos diferentes, cada uno de

ellos por triplicado, con distintos tiempos de espera (t_e) desde que la disolución de Na₂SO₄ se emplazó en el cristizador hasta que se extrajo el cristal. Los tiempos de espera fueron de: 6, 12, 24, 48, 96 y 240 horas. En todos los casos se emplearon reactivos Panreac de pureza superior al 99,99% y se utilizó agua Milli-Q® para la preparación de las disoluciones. Los experimentos se realizaron a 25°C en una cámara de control de temperatura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La Figura 2 muestra dos imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie (10-14) de un fragmento de exfoliación de calcita tras la finalización de un experimento con un tiempo de espera (t_e) de 6 horas. La imagen 2a se ha obtenido con electrones secundarios. En ella se observan evidencias de disolución de la superficie inicial sobre la que, además, se ha formado una nueva fase que la recubre en gran medida. Como puede apreciarse, la fase neoformada tiene un espesor nanométrico, por lo que con las técnicas experimentales empleadas ha sido imposible una caracterización químico-estructural inequívoca. Sin embargo de la imagen se deduce que existe una estrecha relación estructural entre esta nueva fase y la calcita, puesto que ha crecido sobre ella guardando una relación epitaxial y reproduciendo la topografía de su superficie.

El mismo fenómeno ha sido observado a escala nanoscópica mediante microscopía de fuerza atómica en distintos casos de crecimiento epitaxial sobre un sustrato. Este fenómeno se conoce como efecto *plantilla* (Astilleros et al., 2003). Por otra parte, en la imagen 2b, obtenida con electrones retrodispersados, se observa que la fase neoformada es más densa que la calcita del sustrato, por lo que ha podido incorporar selenio en alguna medida.

palabras clave: Calcita, Sorción, Selenio (VI) Polimorfismo.

key words: Calcite, Sorption, Selenium(VI), Polymorphism.

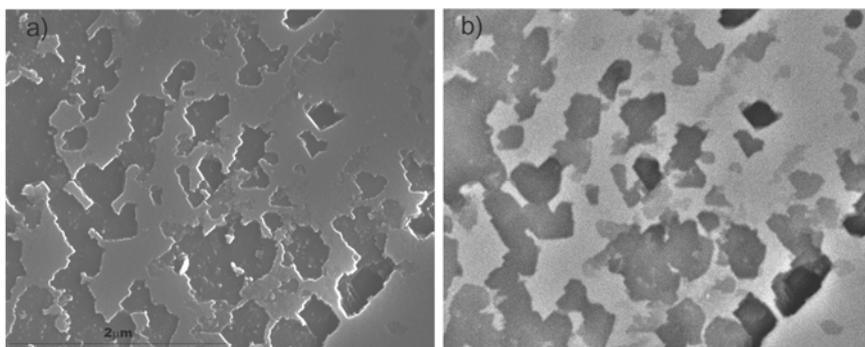


fig 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas en una muestra tras un tiempo de espera de 6 horas. En la imagen a) se observan huecos de disolución en el sustrato y la formación de una nueva fase creciendo epitaxialmente sobre la calcita. En la imagen b) se observa que la nueva fase es más densa que el sustrato.

Los diagramas de difracción rasante llevados a cabo sobre la superficie de la Figura 2 no muestran reflexiones diferentes a las de la calcita, aunque los picos se encuentran ensanchados y ligeramente desviados hacia espaciados mayores de lo que correspondería a la calcita que figura en los registros de la base de datos JCPDS. Aunque la interpretación de estos diagramas admitiría distintas explicaciones, son congruentes con la presencia en la superficie estudiada de una fase de tipo calcita cuyos espaciados están incrementados por la incorporación de seleniato en su estructura cristalina.

Las imágenes de la Fig. 3 se han obtenido tras un tiempo de espera (t_e) de 240 horas, utilizando electrones secundarios. El aspecto de la superficie (10-14) ha cambiado radicalmente. Sobre ella se observa la aparición de multitud de pequeños cristales prismáticos, algunos terminados en pirámide y orientados todos ellos en la misma dirección. Su morfología, que se aprecia en detall en la figura 3b, recuerda a la macla del aragonito, que se obtiene frecuentemente en los cristales del grupo del aragonito cuando se crecen en gel de sílice. Cristales similares a los mostrados se han encontrado en todos los experimentos con tiempos de espera (t_e) iguales o superiores a 12 horas y ésta es la única fase neoformada que puede observarse a partir de 24 horas de interacción. La relación topotáctica entre la calcita del sustrato y el aragonito que se observa, en la que la dirección [001] de ambas estructuras es común, ha sido descrita previamente en la literatura científica (Carlson y Rosenfeld, 1981)

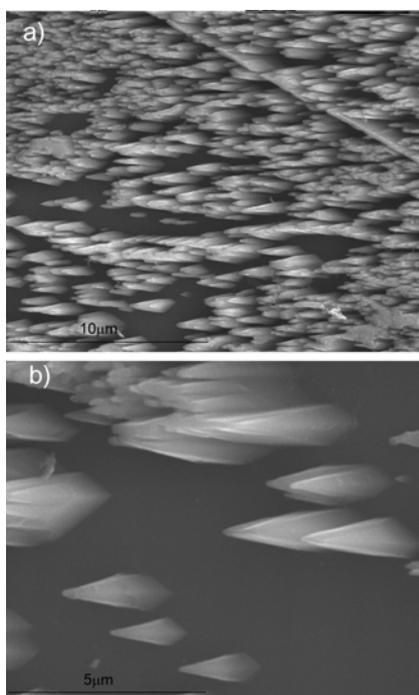


fig 3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas en una muestra tras un tiempo de espera de 240 horas.

En los diagramas de difracción rasante que se llevaron a cabo sobre estas superficies aparecen, junto con las reflexiones del sustrato, picos del aragonito, que han permitido verificar la identificación de la fase neoformada.

CONCLUSIONES.

De los resultados presentados en este trabajo se puede deducir que la interacción de la calcita con Se(VI) tiene efectos similares a los que se obtienen en el caso de la interacción con S(VI). La secuencia de aparición de fases sobre la superficie (10-14) de calcita es semejante a la observada en trabajos

previos en los que la calcita interactúa con disoluciones acuosas de SO_4^{2-} (Fernández-Díaz et al. 2010). La presencia Se(VI) en el medio, favorece la estabilización del aragonito, que incluso nuclea y crece topotácticamente sobre la superficie de la propia calcita en condiciones de presión y temperatura ambientales. Este aragonito se forma a partir de una fase precursora, muy probablemente de tipo calcita, que contiene selenio.

A presión y temperatura ambiente, la calcita es la fase de carbonato de calcio más estable y debería precipitar mayoritariamente. Sin embargo, su estructura cristalina es menos densa que la del aragonito y permite la incorporación de selenio con mayor facilidad. La presencia de este anión extraño en la estructura de la calcita debe incrementar la solubilidad de esta fase por encima de la del aragonito, favoreciendo el proceso observado de disolución-precipitación que lleva a la formación metaestable de aragonito.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto CGL-2007-65523 del Ministerio de Educación y Ciencia de España.

REFERENCIAS.

- Astilleros, J.M., Pina, C.M., Fernández-Díaz L., Putnis A. (2003): Nanoscale growth of solids crystallising from multicomponent aqueous solutions. *Sur. Sci.*, **545**, 767-773.
- Carlson, W.D. & Rosenfeld, J.L. (1981): Optical determination of topotactic aragonite-calcite growth kinetics: metamorphic implications. *J. of Geol.*, **89**, 615-638.
- Oelkers, E. & Schott, J. (2009): Thermodynamics and Kinetics of water-rock interaction. *Rev. Min.*, **70**.
- Prieto, M., Fernández-González, A., Martín-Díaz R. (2002): Sorption of chromate ions diffusing through barite-hydrogel composites: implications for the fate and transport of chromium in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 783-795.
- Fernández-Díaz L., Fernández-González L., Prieto, M. (2010): The role of sulfate groups in controlling CaCO_3 polymorphism. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. DOI: 10.1016/J.GCA.2010.08.010.