

Título: Interacción entre anhidrita (CaSO₄) y soluciones acuosas: Cristalización y relevancia medioambiental / Interaction between anhydrite (CaSO₄) and aqueous solutions: Crystallization and environmental importance

Autor: Juan Morales Sánchez-Migallón

Director: Lurdes Fernández Díaz y José Manuel Astilleros García Monge

Centro: Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España

Fecha de lectura: 15 de Enero de 2013

Tribunal: Magdalena Rodas González (Presidenta), Emilia García Romero (Secretaria), Biliana Gasharova, Manuel Prieto Rubio y María Ángeles Fernández González

Calificación: Sobresaliente "Cum Laude"

Interacción entre Anhidrita (CaSO₄) y Soluciones Acuosas: Cristalización y Relevancia Medioambiental

/ JUAN MORALES SÁNCHEZ-MIGALLÓN

(1) Departamento y dirección

INTRODUCCIÓN

La anhidrita es, tras el yeso, el sulfato de calcio más abundante en la corteza terrestre. Se encuentra presente en gran variedad de ambientes geológicos en los que su formación puede tener importantes implicaciones de carácter geoquímico, mineralógico y ambiental. Es además un mineral con numerosas aplicaciones industriales destacando su empleo en la fabricación de materiales de construcción. La anhidrita se obtiene como subproducto en muchos procesos industriales donde precipita en forma de costras indeseadas que pueden incidir negativamente en el rendimiento económico de esos procesos. Precisamente fueron estas implicaciones económicas las que determinaron que durante buena parte del siglo XX se desarrollara una intensa investigación sobre las condiciones de estabilidad de los distintos sulfatos cálcicos, los factores que controlan las transformaciones entre los mismos, los posibles mecanismos para inhibir su formación o favorecer su disolución una vez formadas.

El sistema CaSO₄-H₂O comprende 5 fases, dos hidratadas, yeso (CaSO₄·2H₂O) y basanita (CaSO₄·1/2H₂O) y tres anhidras, anhidrita I, II y III. De estas tres fases anhidritas, solo la anhidrita tipo II se forma en la naturaleza y es ésta fase, sus condiciones de formación y su capacidad para reaccionar con soluciones acuosas el objeto de este trabajo de investigación.

Las condiciones de formación de la

anhidrita han sido un tema de debate a lo largo de décadas. Aunque hoy en día se acepta de forma general que la anhidrita la fase estable por encima de 60°C, todos los intentos de cristalizar esta fase en el laboratorio en condiciones dentro de su campo de estabilidad han resultado fallidos (Freyer y Voigt, 2003). Sin embargo, hay muchos autores que han confirmado que en determinados ambientes geológicos como las sabkhas se forma anhidrita primaria bajo condiciones en las cuales la fase más insoluble es el yeso. En este caso, la formación de anhidrita se ha relacionado con la influencia de factores como la salinidad y/o la presencia de altas concentraciones de moléculas orgánicas en el medio.

Como consecuencia de estos factores, se han planteado serias dudas sobre el origen primario de anhidrita en condiciones dentro de su campo de estabilidad, o sobre la posible formación de anhidrita primaria en condiciones dentro del campo de estabilidad del yeso, así como sobre los posibles factores que controlan esta formación. Estas cuestiones representan el hilo conductor de la primera parte de este trabajo.

Por otro lado, la solubilidad de la anhidrita no difiere mucho de la del yeso y se ha comprobado que el yeso es un mineral relevante en el control de la concentración de algunos metales contaminantes como el Pb en aguas naturales. En este trabajo se ha planteado el estudio de la capacidad de la anhidrita, para eliminar Pb de soluciones acuo-

sas, considerando la interacción anhidrita-Pb como un caso de estudio general de la interacción entre este mineral y metales contaminantes, con la intención de comparar dicha capacidad con la del yeso y evaluar su relevancia medioambiental.

CRISTALIZACIÓN DE ANHIDRITA DENTRO DE SU CAMPO DE ESTABILIDAD

Con el fin de comprender cuáles son los factores que hacen que la cristalización de anhidrita sea un proceso tan difícil, se han realizado experimentos macroscópicos y a escala molecular. En todos los casos se emplearon cristales de anhidrita natural procedente de Naica (México).

En los experimentos macroscópicos, se empleó un matraz encamisado en el que se hizo reaccionar semillas de anhidrita y soluciones acuosas con distintos grados de sobresaturación con respecto a esta fase. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 80°C, y la interacción fue monitorizada mediante la extracción y análisis químico de muestras de solución acuosa. Además, al finalizar los experimentos, los sólidos recuperados se analizaron mediante DRX. El análisis de las soluciones a intervalos definidos de tiempo revela que las concentraciones de Ca y SO₄ caen de forma muy rápida, alcanzándose un valor asintótico transcurridos 30 minutos desde el inicio del experimento.

El cálculo de la sobresaturación con respecto a las fases de sulfato cálcico revela que las soluciones se mantienen

palabras clave: Anhidrita, Crecimiento Cristalino en Solución Acuosa, Coprecipitación, Remediación, Epitaxia.

key words: Anhydrite, Cristal Growth from Aqueous Solutions, Coprecipitation, Remediation, Epitaxy.

sobresaturadas en todo momento con respecto a anhidrita y que, transcurridos 30 minutos, dichas soluciones alcanzan la saturación con respecto a yeso. El análisis mediante DRX de las fases sólidas recuperadas al final del experimento reveló la presencia de yeso junto a anhidrita en todos los casos. La formación de yeso se confirmó al observar mediante SEM los sólidos recuperados al final del experimento.

Para intentar entender qué factores podrían estar detrás de este comportamiento, se llevaron a cabo experimentos de crecimiento de anhidrita en un rango de temperaturas entre 60 y 120 °C, utilizando un HAFM, que permite obtener información in situ y a nanoescala. Todas las observaciones se realizaron sobre la superficie (100) de anhidrita, que tiene carácter F y es la más estable de este mineral (Aquilano et al., 1994).

En contacto con soluciones sobresaturadas, el crecimiento de la superficie (100) tiene lugar mediante avance lateral de escalones monomoleculares con una altura 3.5 Å. Estas monocapas se originan en escalones de exfoliación. El avance de las capas monomoleculares es fuertemente anisótropo. Mientras que los escalones paralelos a [001] permanecen rectos durante el avance lateral y se mueven a velocidades moderadas, los escalones paralelos a [010] son muy inestables y rompen en frentes de crecimiento dendrítico inmediatamente después de iniciarse el crecimiento. Además, el avance de estos escalones es muy anisótropo, con direcciones de avance rápido y lento alternando en monocapas sucesivas. Aunque se ha podido observar la formación de núcleos bidimensionales, estos núcleos solo aparecen en condiciones de alta sobresaturación y temperatura dentro del rango estudiado ($\beta \geq 2$ y $T \geq 80^\circ\text{C}$). Además, la densidad de nucleación es muy baja, con un máximo de 1 núcleo/ μm^2 , por lo que este mecanismo no parece contribuir al crecimiento de la superficie (100) de anhidrita.

En algunos de los experimentos llevados a cabo se ha observado el crecimiento en torno a dislocaciones helicoidales. La marcada anisotropía de crecimiento a lo largo de $\langle 001 \rangle$ determina que los escalones monomoleculares rápidos y lentos se combinen en torno a la espiral, definiendo escalones bicapa que permanecen básicamente inmóviles. Este comportamiento se debe al fuerte control que ejerce la estructura de la anhidrita. Las monocapas (200) contienen dos tipos distintos de escalones $\langle 010 \rangle$. Así, dentro de una monoca-

pa, la geometría del escalón que avanza a lo largo de [001] es distinta a la geometría del escalón que avanza según [00 $\bar{1}$] pero equivalente a la de los escalones que avanzan según [00 $\bar{1}$] en las monocapas situadas inmediatamente por encima y por debajo. Esta no equivalencia es consecuencia de la ausencia de operadores de simetría que relacionen las direcciones [001] y [00 $\bar{1}$] dentro de una monocapa. Sin embargo, el binario helicoidal 2_1 paralelo a [100] determina esa equivalencia entre monocapas adyacentes.

La mayoría de los autores que han comprobado la dificultad que entraña la cristalización de anhidrita han interpretado que ésta tenía una explicación cinética relacionada con la energía requerida para desolvatar los iones de Ca para poder incorporarlos a la estructura de un mineral anhidro. Para poder contrastar esta hipótesis, se utilizaron las medidas de las velocidades de crecimiento de los escalones [001], que son los más estables, para poder determinar experimentalmente y por primera vez, la energía de activación (E_a) para el crecimiento sobre la cara (100) de anhidrita. El valor obtenido es $E_a = 73 \pm 5$ KJ/mol. Este valor es sorprendentemente similar al obtenido para el crecimiento de yeso. Si la deshidratación del Calcio fuera la causa de la dificultad de cristalizar anhidrita, la E_a para el crecimiento sería mucho más elevada que la del yeso. Este valor permite descartar la hipótesis cinética y apuntar una nueva basada en los factores estructurales intrínsecos a la anhidrita y que contribuirían a la inhibición de su crecimiento. Las características específicas del crecimiento de la anhidrita han sido consideradas en otros minerales, como por ejemplo en la barita (Pina et al., 1998), como determinantes de una autoinhibición del crecimiento espiral que podría ser la causa de la dificultad de la cristalización de anhidrita. Por otro lado, si se asume que núcleos subcríticos de yeso y anhidrita pueden coexistir en una solución acuosa sobresaturada con respecto a ambas fases, la combinación de la lenta cinética de crecimiento de la anhidrita, las peculiares características de su crecimiento espiral y la nula formación de islas bidimensionales entre 60 y 80 °C, podría explicar la cristalización metaestable de yeso a partir de soluciones sobresaturadas en condiciones de estabilidad de anhidrita.

CRISTALIZACIÓN DE ANHIDRITA FUERA DE SU CAMPO DE ESTABILIDAD

La formación de anhidrita primaria en

Sabkhas se ha relacionado con la alta salinidad y con la presencia en el medio de cristalización de alta salinidad y altas concentraciones de moléculas orgánicas. Para explorar esta hipótesis se llevaron a cabo experimentos de precipitación por mezcla de soluciones en reactores cerrados, en el sistema CaSO₄-H₂O, bajo dos condiciones de temperatura, 25 y 40°C, y en presencia de distintas condiciones de salinidad (con concentraciones 1M y 3M de NaCl), de concentración de un aditivo orgánico (APA) y combinando alta salinidad y presencia de APA. En estos experimentos los precipitados se dejaron madurar 30 días para explorar una posible evolución en los precipitados.

El estudio de los precipitados recuperados mediante DRX muestra que en todos los experimentos llevados a cabo, la fase que se forma es yeso, no habiéndose evidenciado la formación de anhidrita en ningún caso. Los resultados obtenidos en estos experimentos no permiten confirmar la existencia de una conexión entre salinidad, materia orgánica y formación primaria de anhidrita a bajas temperaturas, ni la formación secundaria de anhidrita a partir de fases hidratadas, dado que no se evidenció cambio alguno en la naturaleza de los precipitados durante el proceso de maduración.

PAPEL MEDIOAMBIENTAL DE LA ANHIDRITA. INTERACCIÓN CON SOLUCIONES QUE CONTIENEN PLOMO.

Los experimentos de interacción se llevaron a cabo en reactores cerrados poniendo en contacto 2 gr de fragmentos de anhidrita con 100 mL de soluciones acuosas con $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 = 10, 50, 100$ y 1000 mg/L. Después de tiempos de interacción preestablecidos (1 minuto – 5 semanas), las soluciones fueron filtradas y analizadas y los sólidos recuperados se analizaron mediante DRX, SR- μ -XRF y SR-XANES. Los resultados de los análisis químicos de las soluciones mostraron que la interacción conduce a la eliminación del Pb de la solución y a un incremento de las concentraciones de Ca y SO₄. Sin embargo la cinética de la eliminación depende claramente de la concentración inicial de Pb ($[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0$). Cuando $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 \geq 50$ mg/L, la concentración de Pb cae rápidamente alcanzando un valor asintótico antes de 24 horas desde el inicio de los experimentos. Las concentraciones de Ca y SO₄, siguiendo un patrón opuesto, aumentan rápidamente alcanzando también un valor asintótico después de ~24 h. Cuando $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 \leq 50$ mg/L, tanto la caída de [Pb] como el aumento de [Ca] y [SO₄], son mucho más lentos. Estos resul-

tados apuntan a que la eliminación del Pb de la solución se produce mediante la formación de anglesita (PbSO_4). La formación de esta fase fue confirmada por los análisis de DRX y las observaciones mediante SEM de los granos de anhidrita recuperados al final de los distintos experimentos en los que $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 \geq 50 \text{ mg/L}$. Es interesante destacar que los cristales de anglesita crecen orientados sobre la superficie de anhidrita. Resulta también interesante destacar que en todos los casos se observó la formación de yeso después de tiempos de interacción prolongados (> 1 semana). Los análisis de SR- μ -XRF, mostraron diferencias en la reactividad de las tres principales superficies de exfoliación de anhidrita, de acuerdo con la siguiente tendencia: $(001) > (010) > (100)$. Los resultados de los análisis de SR-XANES indicaron que cuando $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0$ es baja, el principal mecanismo de sorción del Pb es la adsorción del mismo sobre la superficie de anhidrita. Estos resultados indican que la habilidad de las superficies de anhidrita para eliminar Pb de soluciones acuosas es similar a la mostrada por el yeso (Astilleros et al., 2010). Además en ambos casos, la concentración final de Pb ($[\text{Pb}_{\text{aq}}]_{\infty} \approx 3 \text{ mg/L}$) parece estar controlada por la solubilidad de la anglesita, dado que el sistema alcanza el equilibrio con respecto a esta fase tras largos periodos de tiempo.

Como se ha mencionado anteriormente, la anglesita crece epitaxialmente sobre las superficies de anhidrita. El crecimiento orientado se ha relacionado en otros casos con un descenso en la capacidad de sorción (Pinto et al., 2009). En el caso de la anhidrita, el crecimiento orientado de anglesita no afecta a la habilidad de esta fase para eliminar el Pb, debido a que el grado de afinidad de la anhidrita con respecto a los cristales de anglesita depende de la superficie de anhidrita expuesta a la solución. Sobre la superficie (100) de anhidrita la superficie de contacto de los cristales de anglesita es la (001). En este caso la relación epitaxial está controlada por el paralelismo entre la dirección $[010]_{\text{Anh}}$ y $\langle 120 \rangle_{\text{Ang}}$. A lo largo de estas direcciones, el desajuste lineal es muy bajo ($< -2\%$). Sin embargo, el desajuste es mayor entre otras direcciones, lo cual explica que haya zonas de la superficie de anhidrita que queden sin cubrir. En el caso de la superficie (001) de anhidrita, la cara de anglesita que apoya sobre esta superficie es la (210). La relación epitaxial está controlada por el paralelismo entre las direcciones $\langle 001 \rangle_{\text{Ang}}$ y $\langle 120 \rangle_{\text{Ang}}$, que se disponen indistintamente paralelas a las direcciones $[100]_{\text{Anh}}$ o $[010]_{\text{Anh}}$. Los desajustes calculados son $< -2\%$ en todos los

casos, siendo nulo además el desajuste angular. El buen ajuste entre las estructuras de anglesita y anhidrita en este caso explica que la densidad de nucleación de anglesita sea considerablemente mayor. En el caso de la superficie (010) de anhidrita, los cristales de anglesita crecen orientados aunque con una densidad de nucleación mucho menor. Además, el cálculo de los desajustes indica en este caso que la afinidad entre las superficies es nula.

Estos datos indican que los cristales de anglesita no se distribuyen de forma homogénea y que en ningún caso el sobrecrecimiento cubre por completo la superficie de anhidrita. Además, la adhesión de los cristales de anglesita es relativamente débil, y en consecuencia, la anglesita se puede despegar fácilmente del sustrato.

Un fenómeno muy interesante sobre las caras (100) y (001) de anhidrita es la formación de maclas autoinducidas. Estas maclas se producen por la coalescencia de cristales de anglesita que crecen con orientaciones diferentes, como consecuencia de la posibilidad que tienen los cristales de crecer con dos o más orientaciones sobre la anhidrita. Como este fenómeno está controlado por la simetría del sustrato, puede denominarse "maclado inducido por el sustrato".

CONCLUSIONES

La interacción entre semillas de anhidrita y soluciones acuosas sobresaturadas a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ da lugar a la nucleación y crecimiento de yeso. La energía de activación para el crecimiento de anhidrita ($\sim 73 \text{ kJ/mol}$), calculada a partir de la velocidad de crecimiento sobre la superficie (100) es muy similar a la calculada para el yeso. Esta similitud no apoya la hipótesis cinética como la causa de la dificultad de cristalizar anhidrita. El crecimiento sobre la superficie (100) de anhidrita está dominado por avance lateral de monocapas de media celda unidad de espesor entre 60 y $120 \text{ }^\circ\text{C}$. El avance de los escalones $[010]$ es muy anisótropo y es consecuencia directa de la existencia de un eje 21 perpendicular a la cara (100). El crecimiento bidimensional no es operativo a $T < 80 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\beta_{\text{Anh}} < 2$. Este mecanismo es muy poco efectivo cuando $T \leq 120 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\beta_{\text{Anh}} \geq 2$, dada la bajísima densidad de nucleación. La inversión de direcciones de avance rápido-lento en monocapas sucesivas, reduce la eficacia del mecanismo de crecimiento espiral. El control que ejerce la estructura de anhidrita, podría explicarla dificultad de cristalizar anhidrita a $T > 60 \text{ }^\circ\text{C}$. La hipótesis que

relaciona alta salinidad, presencia de impurezas orgánicas (APA) y la formación primaria de anhidrita no se ha podido comprobar en este trabajo.

El incremento de salinidad y la concentración de moléculas orgánicas en el medio de cristalización, promueve cambios en algunas características de los cristales de yeso como la cristalinidad o el tamaño de los cristales.

La interacción de anhidrita con soluciones acuosas que contienen Pb conlleva a la eliminación del Pb. Cuando $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0 \geq 50 \text{ mg/L}$, esta eliminación se produce por la disolución de anhidrita y la precipitación de anglesita. Cuando $[\text{Pb}_{\text{aq}}]_0$ es baja la eliminación del Pb se produce por adsorción del metal sobre la superficie de anhidrita. La capacidad de la anhidrita en la eliminación de Pb ($\text{Pb}_{\text{aq}} \approx 3 \text{ mg/L}$) está controlada por la solubilidad de la anglesita y es similar a la del yeso. Los cristales de anglesita crecen orientados sobre la anhidrita. Las relaciones epitaxiales de anglesita sobre las superficies (100) y (001) de anhidrita son evidentes mientras que no lo son sobre la superficie (010). La afinidad estructural que existe entre las superficies $(001)_{\text{Anh}}$ y $(210)_{\text{Ang}}$ explica que la densidad de nucleación de anglesita sobre la cara (001) de anhidrita sea mayor que sobre la cara (100) y (010). Se puede concluir que la alta reactividad de las superficies de anhidrita podría jugar un papel muy importante en el control de la concentración de algunos metales disueltos en aguas naturales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2007-65523-C02-01 y CGL2010-20134-C02-01 (MICINN). Juan Morales agradece el disfrute de una beca FPI (MICINN).

REFERENCIAS

- Astilleros, J. M., Godelitsas, A., Rodríguez-Blanco, J. D., Fernández-Díaz, L., Prieto, M., Lagoyannis, A. and Harissopulos, S. (2010) *Applied Geochemistry* 25(7): 1008-1016.
- Aquilano, D., Rubbo, M., Catti, M., Pavese, A. and Ugliengo, P. (1992) *Journal of Crystal Growth* 125(3-4): 519-532.
- Freyer, D. and Voigt, W. (2003) *Monatsh. Chem.* 134, 693-719.
- Pina C.M., Becker U., Risthaus P., Bosbach D. and Putnis A. (1998) *Nature* 395, 483-486 483.
- Pinto, A.J., Jimenez, A. and Prieto, M. (2009) *Am.Min.*, 94, 313-322.