

Interacción de $(\text{Mn}^{2+})_{\text{aq}}$ y $(\text{Cd}^{2+})_{\text{aq}}$ con cristales de aragonito en hidrogel de sílice

Interaction of $(\text{Mn}^{2+})_{\text{aq}}$ and $(\text{Cd}^{2+})_{\text{aq}}$ with aragonite crystals in a silica hydrogel medium

P. CUBILLAS, A. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ Y M. PRIETO.

Desde la óptica de la calidad de aguas, la interacción de metales tóxicos en disolución con las fases minerales sólidas que forman suelos y acuíferos ha sido objeto de un estudio exhaustivo en la última década (Lichtner *et al.*, 1996). Dicha interacción puede dar lugar a fenómenos de precipitación y de incorporación de superficie que se traducen en la práctica en una inmovilización parcial de los metales disueltos, con la consiguiente modificación de sus propiedades de transporte. Gran parte de los estudios realizados se ha centrado en la interacción de metales en disolución con la calcita (Zachara *et al.*, 1991; Stipp *et al.*, 1992; Tesoriero *et al.*, 1996; Prieto *et al.*, 1997), debido a que este mineral es enormemente ubicuo en suelos, sedimentos marinos y acuíferos y tiene una enorme influencia en la conducta de muchos metales en estos ambientes.

El aragonito, la segunda modificación polimórfica en importancia del CaCO_3 , es un constituyente común en carbonatos biogénicos y abiogénicos. Debido a su metaestabilidad en las condiciones de la superficie terrestre, el aragonito (rómboico) tiende a transformarse en calcita (trigonal) en contacto con disoluciones acuosas. La presencia en disolución de cationes que forman carbonatos MCO_3 tipo calcita ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) incrementa la cinética de disolución del aragonito y la consiguiente recristalización de soluciones sólidas $(\text{M}, \text{Ca})\text{CO}_3$ con estructura tipo calcita (Böttcher, 1996). En el presente trabajo se ha estudiado la transformación de cristales de aragonito embutidos en una matriz de hidrogel de sílice, a través de la que se han difundido Mn^{2+} y Cd^{2+} en disolución acuo-

sa. El dispositivo experimental ha consistió en una célula de difusión plana en la que se introdujeron secciones (110) y (001) de cristales de aragonito de 1 mm. de espesor. Las celdas se rellenaron con una disolución acuosa de silicato sódico acidificada con HCl (1N) hasta que alcanzar un $\text{pH} = 5.5$. Transcurridos unos minutos el silicato sódico se polimeriza originándose un gel que aglutina los cristales. Posteriormente se introdujeron en un depósito fuente conectado a la celda disoluciones acuosas de MnCl_2 (0.1 y 0.2 M) o CdCl_2 (0.1 y 0.05 M). El gel es un medio poroso que impide la convección y la advección, permitiendo únicamente la difusión de los iones que eventualmente alcanzan la superficie de los cristales de aragonito.

La interacción de los metales en disolución con los cristales de aragonito se traduce en un proceso de disolución-recristalización. Como consecuencia de esta interacción el aragonito se disuelve al tiempo que se produce la precipitación de superficie de núcleos de solución sólida $(\text{M}, \text{Ca})\text{CO}_3$. El proceso se monitorizó "in situ" mediante microscopía óptica y en diferido mediante difracción de rayos X. Este último método permitió establecer determinar la cinética de transformación y sus implicaciones en la cinética de "sorción" de estos metales. La Figura 1 muestra el aspecto de la superficie (110) de un cristal de aragonito tras la precipitación de superficie de cristallitos de $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{CO}_3$ con estructura tipo calcita. Los resultados demuestran que el aragonito es un inmovilizador de este tipo de metales enormemente más eficaz que la calcita.

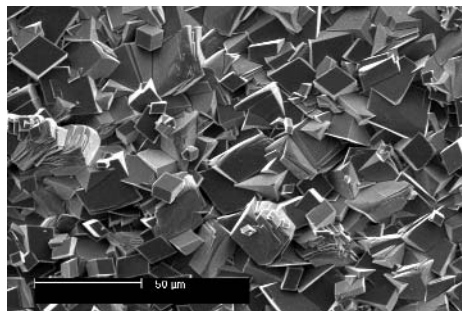


Figura 1. Superficie (110) de un cristal de aragonito recubierta por cristalitas de $(Mn,Ca)CO_3$, triangulares.

BIBLIOGRAFÍA

- BÖTTCHER M.E. (1997). The transformation of aragonite to $Mn_xCa_{1-x}CO_3$ solid-solutions at 20 °C: An experimental study. *Marine Geochemistry* 57, 97-106.
- LICHTNER P.C., STEEFEL C.I., AND OELKERS E.M. (eds.) (1996). Reactive transport in porous media. *Reviews in Mineralogy* 34.
- PRIETO M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ A., PUTNIS A., AND FERNÁNDEZ-DÍAZ L. (1997). Nucleation, growth, and zoning phenomena in crystallizing $(Ba,Sr)CO_3$, $Ba(SO_4,CrO_4)$, $(Ba,Sr)SO_4$, and $(Cd,Ca)CO_3$ solid solutions from aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3383-3397.
- STIPP S.L., HOCELLA M.F., PARKS G.A., AND LECKIE J.O. (1992). Cd^{2+} uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1941-1954.
- TESORIERO A.J., AND PANKOW J.F. (1996). Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1053-1063.
- ZACHARA J.M., COWAN C.E., AND RESCH C.T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1549-1562.