

Sustituciones SeO_4^{2-} - SO_4^{2-} en el yeso: un estudio experimental

SeO_4^{2-} - SO_4^{2-} substitution in gypsum: an experimental study

M.A. Fernández-González ⁽¹⁾, A. Andara ⁽²⁾ y M. Prieto ⁽¹⁾

⁽¹⁾Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, Jesús Arias de Veleasco s/n 33005-Oviedo (España)

⁽²⁾Escuela de Ingeniería Geológica, Universidad de los Andes, 5101A-Mérida (Venezuela)

ABSTRACT

Selenate (SeO_4^{2-}) and sulfate (SO_4^{2-}) have similar structural and chemical properties, and they can play a similar geochemical role. The competition between both anions has been considered in different fields. We present experimental work on crystallisation of $\text{Ca}(\text{SeO}_4, \text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solid solutions from aqueous solutions. A complete structural characterization of solid solutions by X-ray powder diffraction and thermocalorimetric analysis were carried out. The differences in structural parameters for the different solid compositions have allowed us to quantify the non-ideality of the solid solution and the calculation of a thermodynamic model of this solid solution-aqueous solution system. In addition, the work includes some observations on dehydration behaviour of $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ endmembers and solid solutions.

Key words: $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, solid solution, structural parameters, dehydration, thermodynamic model.

Geogaceta, 36 (2004), 95-97
ISSN:0213683X

Introducción

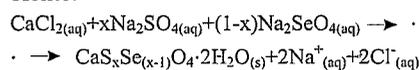
El yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y el seleniato cálcico di-hidratado ($\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) son compuestos isomorfos (Krueger and Abriel, 1991). Química y estructuralmente los aniones SO_4^{2-} y SeO_4^{2-} son muy semejantes; sin embargo, no se encuentran en la bibliografía referencias sobre la sustitución de sulfato por seleniato en la estructura de yesos naturales, quizás debido a la relativa escasez del seleniato en la corteza terrestre. No obstante, la similitud entre ambos aniones hace que puedan jugar un papel geoquímico similar, de manera que cuando se encuentran juntos "compiten" en distintos procesos (Rietra *et al.*, 1999; Hopper and Parker, 1999; Frankenberger and Engberg, 1998).

El presente trabajo es un estudio experimental de cristalización y caracterización de la solución sólida $\text{Ca}(\text{SO}_4, \text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se ha prestado una atención especial a los aspectos estructurales y a la conducta de deshidratación de los distintos términos composicionales. Los resultados obtenidos han permitido proponer un modelo de equilibrio en el sistema $(\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ - $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ - H_2O .

Experimental

Se han precipitado diferentes términos de la solución sólida $\text{Ca}(\text{SO}_4, \text{SeO}_4)$ a

partir de disoluciones acuosas mediante la siguiente reacción a temperatura ambiente:



Las disoluciones de los reactivos se vertieron simultáneamente en un cristizador de vidrio. Para garantizar la proporcionalidad y homogeneidad de la mezcla durante la reacción las disoluciones acuosas de mantuvieron en agitación durante todo el experimento. Los precipitados obtenidos, se separaron de la fase acuosa por filtración, se lavaron con etanol y se secaron a 30°C. La tabla 1 muestra los reactivos y concentraciones empleados en las distintas experiencias

Finalmente, los sólidos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X (método de polvo) y análisis termogravimétricos.

Resultados y Discusión

Relación entre los parámetros estructurales la composición

El análisis químico de los precipitados y el estudio de difracción de rayos X confirman que se han obtenido términos isoestructurales de la serie $\text{Ca}(\text{SO}_4, \text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aunque no ha sido

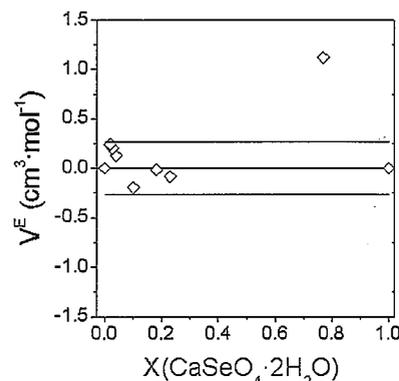


Fig. 1.- Volumen molar de exceso para las diferentes composiciones. Las líneas limitan los volúmenes de exceso de las correspondientes solución sólida ideal con un rango de error experimental $\pm 0,05\%$ en la determinación de la composición de la solución sólida.

Fig. 1.- Excess molar volume of different solid solution compositions. Lines limit the excess molar volume of the corresponding ideal solid solution. An experimental error ($\pm 0,05\%$) for solid solution composition is considered.

posible la precipitación de términos intermedios.

A partir de los análisis de difracción de rayos X se ha calculado la variación de los parámetros estructurales con la composición. Se ha encontrado que el volumen molar se incrementa a medida que aumenta la fracción molar de

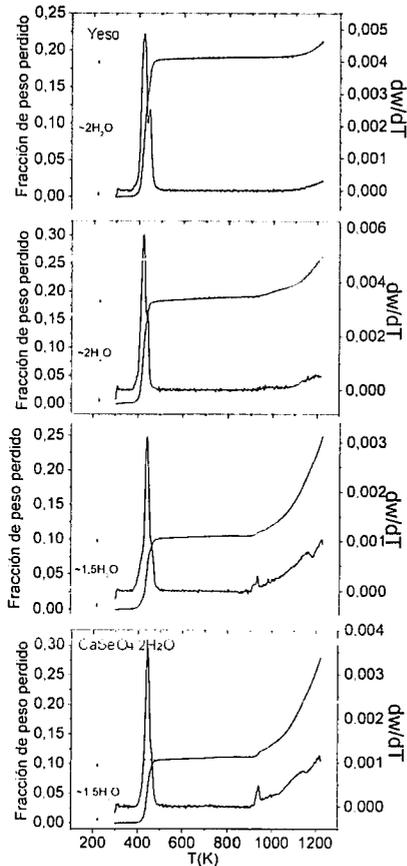


Fig. 2.- Curvas del análisis termogravimétrico y sus correspondientes derivadas.

Fig. 2.- TG curves and their derivatives.

seleniato. Este incremento del volumen molar no guarda relación lineal con la composición, como ocurre en las soluciones sólidas ideales.

En la figura 1 se ha representado el volumen de exceso del mezclado V^E y los valores "aparentes" de V^E que se habrían obtenido en el caso de que la solución sólida fuese ideal. Como puede observarse, existe un volumen de exceso positivo para las composiciones próximas en al extremo $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este hecho, que indicaría la existencia de una entalpía de mezclado positiva, concuerda con la existencia de un claro hueco de miscibilidad: no ha sido posible sintetizar soluciones sólidas en el rango $0,23 < X(\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) < 0,77$.

Conducta de deshidratación de la solución sólida

El análisis termogravimétrico de los precipitados ha aportado resultados diferentes en función de la composición. Las curvas de fracción de pérdida de peso-temperatura y las correspondientes derivadas con respec-

to a la temperatura se muestran en la figura 2.

En las muestras con composiciones próximas al extremo puro del yeso, se observa una pérdida de peso correspondiente a la deshidratación del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para formar anhidrita (CaSO_4) o con reacciones equivalentes de la solución sólida correspondiente en temperaturas próximas a 420K. La deshidratación tiene lugar en dos etapas: en una primera reacción se pierden tres cuartas partes del agua estructural y se forma una fase tipo basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) y en una segunda se produce la deshidratación total con la formación de una fase tipo anhidrita (CaSO_4).

El comportamiento de los términos próximos a $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es diferente. Se observa una pérdida de peso entorno al 10% para temperaturas próximas a 440 K. Este porcentaje se corresponde con la pérdida de tres cuartas partes del agua estructural. Tras esta deshidratación parcial se observa un nuevo suceso de pérdida de peso que se inicia a temperaturas entorno a 940K. Probablemente este nuevo episodio sea un proceso complejo que implicaría la pérdida del resto del agua estructural y la reducción de CaSeO_4 a CaSeO_3 .

Las conclusiones que se extraen de estos estudios calorimétricos son consistentes con estudios cristaloquímicos comparativos de los extremos puros (Cvetovic, 1997), según los cuales, la fuerza de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos aniónicos es mayor en el seleniato de calcio que en el yeso.

Equilibrio en el sistema $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - H_2O .

La determinación en esta solución sólida de un hueco de miscibilidad que

abarca composiciones $0,23 < X(\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) < 0,77$ ha hecho posible aplicar el modelo termodinámico de Lippmann (1977) al sistema $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - H_2O . Puesto que el hueco de miscibilidad determinado es simétrico, se asume un modelo de solución sólida regular.

En la figura 3a se presenta el pseudodiagrama de fases de Lippmann calculado. El rasgo más destacado, es la existencia en la curva de *liquidus* de un punto peritéctico que representa la composición de la solución acuosa que está en equilibrio con dos lópidos de composiciones diferentes, $X(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0,23$ y $X(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0,77$, que son los dos extremos del hueco de miscibilidad. La solución acuosa correspondiente a este punto singular tiene una composición $X(\text{SO}_4^{2-}, \text{aq})=0,01241$

A partir de este diagrama se ha confeccionado la curva de las composiciones de solución sólida y solución acuosa que coexisten en el equilibrio. Esta curva, que muestra la figura 3b es discontinua, puesto que las composiciones de la solución sólida que están dentro del hueco de miscibilidad no se han representado. Como puede observarse, existe un amplio rango de composiciones de solución acuosa que están en equilibrio con sólidos ricos en sulfato. Las soluciones sólidas con composiciones ricas en la fase más soluble, $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se encuentran en equilibrio son soluciones acuosas muy pobres en sulfato.

Conclusiones

El estudio cristalográfico de la solución sólida $\text{Ca}(\text{SO}_4, \text{SeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mediante difracción de rayos X ha permitido determinar la variación de los

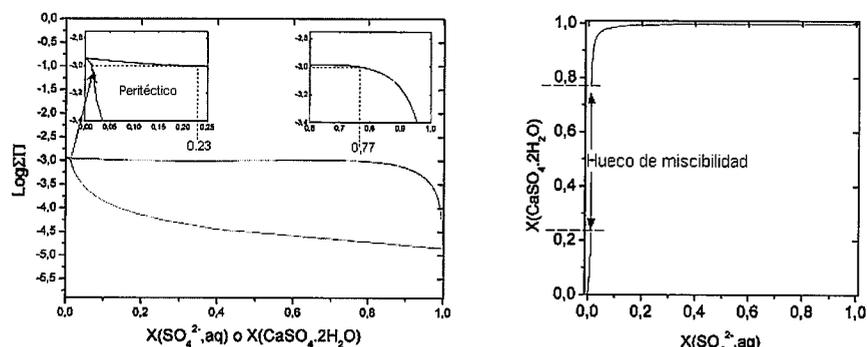


Fig. 3.- (a) diagrama de equilibrio de Lippmann calculado para el sistema y (b) composiciones de las disoluciones acuosas y soluciones sólidas en equilibrio.

Fig. 3.- Calculated Lippmann diagram for the system $\text{Ca}(\text{SeO}_4, \text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - H_2O and (b) solid solution-aqueous solution compositions in equilibrium.

DISOLUCIÓN A

DISOLUCIÓN B

CaCl₂ (M)

Na₂SO₄ (M)

Na₂SeO₄ (M)

0,5

0,0

0,5

0,5

0,1

0,5

0,5

0,3

0,5

UE-00-HPRN-00058 de la Comisión europea. La colaboración entre los autores ha sido posible gracias al convenio ULA-CIED-PDVSA entre la Universidad de los Andes y Petróleos de