

Crecimiento a Nanoescala de las Soluciones Sólidas $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ y $Pb_xBa_{1-x}SO_4$

/ CARLOS M. PINA (*), AIDA RICO GARCÍA, VÍCTOR LÓPEZ-CUESTA

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid (España)

INTRODUCCIÓN.

La cristalización de las soluciones sólidas $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ y $Pb_xBa_{1-x}SO_4$ a temperatura ambiente es de gran importancia medioambiental por su relación con el estudio y tratamiento de aguas contaminadas con plomo (Fernández-González et al., 2008 y referencias contenidas en ese artículo). A pesar de ello, y de los esfuerzos de investigación realizados en los últimos años, la información que se tiene de estas dos soluciones sólidas es escasa y contradictoria (Glynn, 1990; Fernández-González et al., 2008; Zhu, 2004; MacIntire, 1963), no existiendo todavía un acuerdo sobre su caracterización termodinámica ni, por tanto, sobre la existencia y extensión de huecos de miscibilidad entre sus términos extremos.

En este trabajo se presenta un estudio a nanoescala del crecimiento de las soluciones sólidas $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ y $Pb_xBa_{1-x}SO_4$ a partir de soluciones acuosas con diferentes fracciones molares de plomo. El objetivo de la investigación es obtener información sobre la relación entre la composición de las soluciones acuosas y el comportamiento de crecimiento de monocapas de las dos soluciones sólidas. Los resultados obtenidos se discutirán teniendo en cuenta los diferentes modelos termodinámicos propuestos actualmente para las soluciones sólidas $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ y $Pb_xBa_{1-x}SO_4$.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y CÁLCULOS.

Experimentos de Crecimiento.

El crecimiento de las soluciones sólidas $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ y $Pb_xBa_{1-x}SO_4$ se ha llevado a cabo a temperatura ambiente en el interior de la celda de fluidos de un microscopio de fuerza atómica (Digital Instruments Multimode, AFM) trabajando en modo contacto. La

solución sólida $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ se hizo crecer sobre la cara (001) de cristales de celestina ($SrSO_4$) y la solución sólida $Pb_xBa_{1-x}SO_4$ sobre la cara (001) de cristales de barita ($BaSO_4$). Ambos crecimientos se promovieron inyectando en la celda del AFM soluciones acuosas sobresaturadas con diferentes fracciones de actividad de plomo: $(XPb^{2+})_{cel} = a(Pb^{2+})/[a(Pb^{2+})+a(Sr^{2+})]$ en el caso de la solución sólida $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ y $(XPb^{2+})_{bar} = a(Pb^{2+})/[a(Pb^{2+})+a(Ba^{2+})]$ en el caso de la solución sólida $Pb_xBa_{1-x}SO_4$.

Sobre las secuencias de imágenes de AFM registradas durante el crecimiento se estudiaron las características microtopográficas de las superficies (altura de las terrazas, distribución y morfología de las islas bidimensionales, etc.) y se midieron velocidades de avance de monoescalones.

Cálculo de la Sobresaturación.

Las sobresaturaciones de las soluciones acuosas con respecto a las dos soluciones sólidas se calcularon empleando las siguientes expresiones (Prieto et al., 1993):

$$\beta^{Pb,Sr}(x) = \frac{a(Pb^{2+})^x a(Sr^{2+})^{1-x} a(SO_4^{2-})}{(K_{PbSO_4} \gamma_{PbSO_4} x)^x (K_{SrSO_4} \gamma_{SrSO_4} (1-x))^{1-x}} \quad (1)$$

$$\beta^{Pb,Ba}(x) = \frac{a(Pb^{2+})^x a(Ba^{2+})^{1-x} a(SO_4^{2-})}{(K_{PbSO_4} \gamma_{PbSO_4} x)^x (K_{BaSO_4} \gamma_{BaSO_4} (1-x))^{1-x}} \quad (2)$$

en donde $a(Pb^{2+})$, $a(Sr^{2+})$, $a(Ba^{2+})$ y $a(SO_4^{2-})$ son las actividades iónicas en la solución acuosa, calculadas con el programa de especiación química PHREEQC; $K_{PbSO_4} = 10^{-7,86}$, $K_{SrSO_4} = 10^{-6,63}$ y $K_{BaSO_4} = 10^{-9,98}$ son los productos de solubilidad de los términos extremos de las soluciones sólidas; x y $1-x$ son los números estequiométricos y γ_{PbSO_4} , γ_{SrSO_4} y γ_{BaSO_4} son los coeficientes de actividad en la solución sólida. Estos coeficientes se obtuvieron empleando los siguientes parámetros de Margules: $W = 0$ cal/mol

y $W = -386$ cal/mol para la solución sólida $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ (Zhu, 2004) y $W = 0$ cal/mol y $W = -593$ cal/mol para la solución sólida $Pb_xBa_{1-x}SO_4$ (MacIntire, 1963). En el caso de esta última solución sólida, también se consideraron los coeficientes de actividad calculados empleando el parámetro adimensional $a_0 = 2,7$, correspondiente a la expresión de Redlich-Kister (Glynn, 1990).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Solución Sólida $Pb_xSr_{1-x}SO_4$.

Las observaciones de AFM del crecimiento sobre la cara (001) de celestina muestran que el avance de escalones de la solución sólida $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ se produce incluso a partir de soluciones acuosas con sobresaturaciones bajas y $(XPb^{2+})_{cel} \approx 1$. Además, también para valores bajos de sobresaturación se observa nucleación bidimensional y crecimiento multicapa. Especialmente interesante ha resultado la observación del avance de escalones a velocidades relativamente altas ($v = 12,8$ nm/s) a partir de una solución ligeramente subsaturada con respecto a las composiciones de los términos extremos de la solución sólida ($\beta_{anglésita} = 0,959$ y $\beta_{celestina} = 0,964$) (ver figura 1).

En la figura 2 se muestran las curvas de sobresaturación calculadas para dicha solución de crecimiento empleando los parámetros $W = 0$ y $W = -386$ cal/mol. En ambos casos se puede ver como la solución acuosa, a pesar de estar subsaturada con respecto a celestina y anglesita, se encuentra sobresaturada con respecto a composiciones intermedias de la solución sólida $Pb_xSr_{1-x}SO_4$.

La interpretación más directa de la observación mostrada en la figura 1 teniendo en cuenta las curvas de sobresaturación de la figura 2 es que las monocapas de crecimiento corresponden a composiciones

palabras clave Crecimiento cristalino, Sistemas solución sólida-solución acuosa, Microscopía de fuerza atómica, Anglésita, Celestina, Barita.

key words: Crystal growth, Solid solution-aqueous solution systems, Atomic force microscopy, AFM, Anglesite, Celestite, Barite.

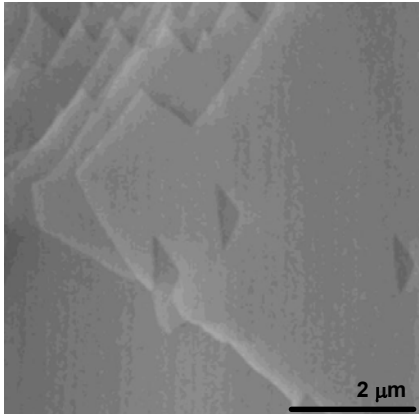


fig. 1. Avance de escalones de la solución sólida $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ sobre una superficie (001) de celestina. La composición de la solución acuosa fue: $a(Pb^{2+}) = 1,55 \times 10^{-4}$, $a(Sr^{2+}) = 2,80 \times 10^{-3}$ y $a(SO_4^{2-}) = 8,04 \times 10^{-5}$.

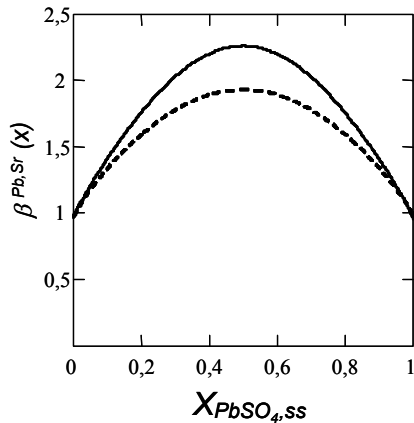


fig. 2. Curvas de sobresaturación con respecto a la solución sólida $Pb_xSr_{1-x}SO_4$ calculadas para una solución acuosa con composición: $a(Pb^{2+}) = 1,55 \times 10^{-4}$, $a(Sr^{2+}) = 2,80 \times 10^{-3}$ y $a(SO_4^{2-}) = 8,04 \times 10^{-5}$. Línea discontinua: solución sólida ideal ($W = 0$); Línea continua: solución sólida con $W = -386$.

intermedias de la solución sólida $Pb_xSr_{1-x}SO_4$. Ello implicaría un amplio intervalo de miscibilidad para dicha solución sólida y un comportamiento termodinámico próximo a la idealidad.

Solución Sólida $Pb_xBa_{1-x}SO_4$.

Las observaciones de AFM del crecimiento de la solución sólida $Pb_xBa_{1-x}SO_4$ sobre la cara (001) de barita muestran un comportamiento diferente al explicado en la sección anterior. Así, únicamente se ha observado nucleación bidimensional y crecimiento multicapa a partir de soluciones acuosas con $(XPb^{2+})_{bar} \approx 1$ para niveles de sobresaturación relativamente altos. Este tipo de crecimiento presenta, además, una anomalía importante: la generación de núcleos bidimensionales no tiene lugar homogéneamente sobre las superficies de barita observadas, sino que los núcleos aparecen de forma preferente sobre terrazas de $Pb_xBa_{1-x}SO_4$

que han crecido previamente a partir de escalones de exfoliación (ver figura 3). Este comportamiento indica que existe cierta dificultad para que se produzca el avance de monoescalones de solución sólida sobre la cara (001) de barita y que la barrera energética para la nucleación bidimensional es menor sobre terrazas de composición $Pb_xBa_{1-x}SO_4$.

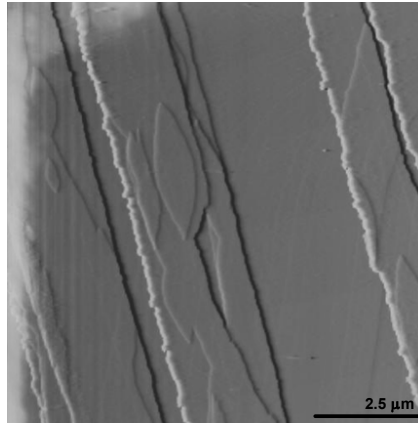


fig. 3. Avance de escalones y nucleación bidimensional de la solución sólida $Pb_xBa_{1-x}SO_4$ sobre una superficie (001) de barita. La composición de la solución acuosa fue: $a(Pb^{2+}) = 2,33 \times 10^{-4}$, $a(Ba^{2+}) = 7,55 \times 10^{-6}$ y $a(SO_4^{2-}) = 2,38 \times 10^{-4}$.

La dificultad que encuentran las capas de la solución sólida a la hora de crecer parece depender fuertemente no sólo de los niveles de sobresaturación, sino también de la composición de las soluciones acuosas. Así, por ejemplo, sobre una superficie (001) de barita en contacto con una solución acuosa con composición $a(Pb^{2+}) = 3,84 \times 10^{-4}$, $a(Ba^{2+}) = 3,39 \times 10^{-6}$ y $a(SO_4^{2-}) = 8,04 \times 10^{-5}$ no se ha observado ni avance de escalones ni nucleación bidimensional. Para explicar este comportamiento, resulta de interés considerar las curvas de sobresaturación construidas para esa solución acuosa teniendo en cuenta los diferentes modelos termodinámicos para la solución sólida $Pb_xBa_{1-x}SO_4$ (ver figura 4).

En la figura 4 puede verse como las curvas de sobresaturación obtenidas empleando los parámetros de Margules $W = 0$ y $W = -593$ proporcionan elevados valores de sobresaturación para composiciones intermedias de la solución sólida $Pb_xBa_{1-x}SO_4$. Por el contrario, cuando se considera el parámetro $a_0 = 2,7$, los niveles de sobresaturación con respecto a composiciones intermedias de la solución sólida son más bajos que los correspondientes a las composiciones próximas a los términos extremos. Esta forma de la curva de sobresaturación

refleja en cierto modo la existencia de un hueco de miscibilidad para la solución sólida $Pb_xBa_{1-x}SO_4$. El hecho de que no se haya observado avance de escalones a partir de la solución acuosa para la que se han calculado las tres diferentes funciones de sobresaturación de la figura 4 parece sugerir la existencia de un extenso hueco de miscibilidad para la solución sólida $Pb_xBa_{1-x}SO_4$.

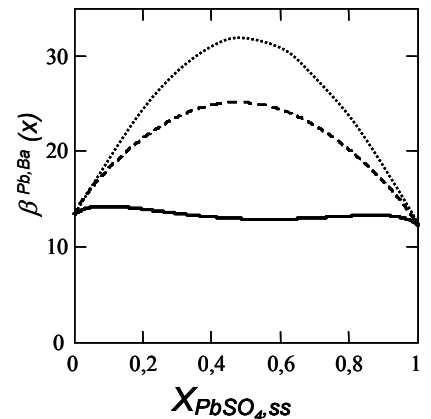


fig. 4. Curvas de sobresaturación con respecto a la solución sólida $Pb_xBa_{1-x}SO_4$ calculadas para una solución con composición: $a(Pb^{2+}) = 3,84 \times 10^{-4}$, $a(Ba^{2+}) = 3,39 \times 10^{-6}$ y $a(SO_4^{2-}) = 8,04 \times 10^{-5}$. Línea discontinua: solución sólida ideal ($W = 0$); línea de puntos: solución sólida con $W = -386$; línea continua: solución sólida con $a_0 = 2,7$.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por la Universidad Complutense-Comunidad de Madrid (Proyectos: 910148-Superficies Minerales y CCG08-UCM/AMB-3795). Las observaciones de AFM del crecimiento cristalino se realizaron en el Centro de Microscopia (UCM).

REFERENCIAS.

Fernández-González, A., Pedreira, V.B., Prieto, M. (2008): Crystallisation of zoned $(Ba,Pb)SO_4$ single crystals from aqueous solutions in silica gel. *J. of Crystal Growth*, **310**, 4616-4622.
 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.
 McIntire W. L. (1963): Trace element partition coefficients -A review and application to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 1209-1264.
 Prieto M., Putnis, A. & Fernández-Díaz, L. (1993): Crystallisation of solid solution from aqueous solutions in a porous medium: zoning in $(Ba,Sr)SO_4$. *Geological Magazine*, **13**, 289-299.
 Zhu, C. (2004): Coprecipitation in the Barite Isostructural Family: 1. Binary Mixing Properties. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **68**, 16, 3327-3337.