

Universidad de Oviedo



Facultad de Geología

Máster en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Influencia de la presencia de Se(IV) en
los polimorfos de CaCO_3 precipitados
en disoluciones acuosas en
condiciones ambientales**

Alba Lozano Letellier

Febrero, 2014

Dña. ALBA LOZANO LETELLIER, autora del Trabajo Fin de Máster titulado “Influencia de la presencia de Se(IV) en los polimorfos de CaCO₃ precipitados en disoluciones acuosas en condiciones ambientales”, confirma que es un trabajo original y solicita su presentación en el Máster Universitario Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 7 de FEBRERO de 2014



Fdo. ALBA LOZANO LETELLIER

La Dra. M^a DE LOS ÁNGELES FERNÁNDEZ GONZÁLEZ, Profesora Titular del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, confirma que ha tutelado el trabajo “Influencia de la presencia de Se(IV) en los polimorfos de CaCO₃ precipitados en disoluciones acuosas en condiciones ambientales”, realizado por Dña. ALBA LOZANO LETELLIER, y autoriza su presentación y defensa como Trabajo Fin de Máster en el Máster Universitario en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 7 de FEBRERO de 2014



Fdo. M^a DE LOS ÁNGELES FERNÁNDEZ GONZÁLEZ

Agradecimientos

Quiero dar las gracias en primer lugar a mi tutora de Trabajo Fin de Máster, Dña. María de los Ángeles Fernández González (profesora titular de la Universidad de Oviedo), por haber confiado en mí para realizar un trabajo de estas características, por su total implicación, por sus ánimos diarios y por su infinita paciencia conmigo.

Mi agradecimiento a toda el área de Cristalografía y Mineralogía del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, por su acogida, así como por su disposición a ayudar en todo momento. En especial quiero dar las gracias a Dña. Amalia Jiménez Bautista (profesora titular de la Universidad de Oviedo), a D. Manuel Prieto Rubio (catedrático de la Universidad de Oviedo), y a los doctorandos Rosa María Rodríguez y Jorge González.

Doy las gracias a toda mi familia, que aunque esté un poco más lejos que otras veces, siempre los he sentido igual de cerca, transmitiéndome sus ánimos y apoyándome en todo momento.

Quiero agradecer a todos aquellos amigos, que a pesar de la distancia, me han dado ánimos día sí y otro también. Por último, a mis compañeros y amigos de Máster, gracias por esos cafés diarios y vuestra compañía; y en especial, a Isabel Vidal Puyal, por ayudarme, escucharme, y por compartir juntas buenos momentos en el laboratorio del séptimo piso.

Este Trabajo Fin de Máster ha sido financiado gracias al Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto CGL2010-20134-C02-02) y al Ministerio Alemán en Educación e Investigación a través del proyecto ImmoRad (ImmoRad: Basic research on Immobilization of long-lived Radionuclides by interaction with relevant secondary repository-phases).

Resumen

El selenio es un elemento escaso pero ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Sus mayores concentraciones tienen origen antrópico, aunque también se encuentra de forma natural asociado a sulfuros, rocas volcánicas y zonas geotérmicas. Existe un isótopo de selenio radiactivo presente en residuos nucleares. Biológicamente, juega un papel importante, ya que es un elemento esencial para las personas que necesitan una ingesta mínima diaria de 40 µg, pero que llega a ser tóxico a partir de 400 µg.

El selenio (IV) forma el oxianión selenito (SeO_3^{2-}) y se encuentra frecuentemente en aguas superficiales donde es muy soluble. La calcita, omnipresente en la corteza terrestre, es un mineral de gran interés medioambiental por su capacidad para inmovilizar aniones como SeO_3^{2-} mediante diferentes mecanismos de *sorción* o de *coprecipitación*. El estudio de la precipitación de carbonatos en disoluciones acuosas en presencia de contaminantes y en condiciones ambientales puede ayudar a comprender estos mecanismos. Por otra parte, se ha comprobado que la presencia en las disoluciones acuosas de iones extraños tiene una fuerte influencia en el polimorfismo del carbonato de calcio, ayudando a estabilizar polimorfos o fases hidratadas del carbonato de calcio menos estables como vaterita, aragonito o monohidrocalcita.

En estudios experimentales previos a este trabajo, se ha hecho precipitar carbonato de calcio en disoluciones acuosas en presencia de Se(IV). Los resultados de estos trabajos concluyen que cuando la calcita precipita en presencia de ciertas cantidades de SeO_3^{2-} , este anión se incorpora en la estructura cristalina sustituyendo al CO_3^{2-} , modificando sus parámetros y su volumen de celda. En el presente trabajo, se aborda el estudio de envejecimiento de sólidos precipitados a partir de disoluciones acuosas altamente sobresaturadas con respecto a distintas fases de CaCO_3 y ligeramente sobresaturadas con respecto a $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en condiciones ambientales a lo largo de 30 días en los que se mantuvieron los sólidos en la disolución sobrante de la precipitación.

La evolución de las fases precipitadas y de la disolución acuosa durante el periodo de estudio ha permitido establecer que la vaterita precipitada instantáneamente es capaz de albergar hasta 16% atómico de relación Se:Ca y presenta inicialmente baja cristalinidad. En pocas horas, la vaterita se purifica notablemente y mejora su cristalinidad. La transformación vaterita-calcita se ve muy dificultada, de forma que la vaterita permanece como fase predominante a lo largo de todo el periodo de tiempo estudiado y la calcita apenas aparece. Además, se ha observado mediante difracción de rayos X que la incorporación de Se(IV) en la estructura de la vaterita, no influye significativamente en los parámetros de celda o en su

volumen. Tampoco se ha observado una influencia en cuanto a la morfología de los agregados de vaterita, que muestran al MEB el mismo aspecto que los precipitados en ausencia de selenio en condiciones similares.

La precipitación de $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ está condicionada tanto por la disponibilidad de Ca^{2+} como de SeO_3^{2-} que no se hayan incorporado previamente los carbonatos precipitados. Las imágenes de MEB muestran que esta fase presenta una morfología hojosa o laminar, y crece en estrecha relación con la vaterita. Los análisis químicos llevados a cabo sobre esta fase se ajustan bien a la estequiometría de la fórmula. Así mismo, su morfología laminar concuerda con la prevista según el modelo de Donnay-Harker.

Abstract

Selenium is a trace element widely distributed in the earth's crust. Its highest concentrations are associated with anthropogenic activity, but it is also found in nature, in sulfides, volcanic rocks and geothermal areas. It also exists a radioactive isotope of selenium present in nuclear waste. In biological processes, Se plays an important role. It is an essential element for humans, who need a minimum daily supply of 40 mg Selenium, but this element becomes toxic at 400 mg.

Selenium (IV) forms the oxyanion selenite (SeO_3^{2-}) and is commonly found in surface waters where it is very soluble. Calcite, ubiquitous in the earth's crust, and it has a great environmental interest for its ability to immobilize anions as SeO_3^{2-} by different sorption or coprecipitation processes. The study of the precipitation of carbonates in aqueous solutions in the presence of contaminants and environmental conditions may helps us to understand these mechanisms. Moreover, it has been found that the presence of foreign ions in aqueous solution has a strong influence on the calcium carbonate polymorphism, helping stabilize polymorphs or less stable hydrated calcium carbonate such as vaterite, aragonite or monohydrocalcite.

In experimental studies previous to this work, calcium carbonate were precipitated in the aqueous solution in the presence of Se (IV). The results of these studies conclude that when the calcite precipitates in the presence of certain amounts of SeO_3^{2-} , this anion is incorporated in the crystal by substituting CO_3^{2-} , and this substitution modifies the calcite cell parameters and cell volume. In this Master's Thesis, we study the aging process of solid precipitates from aqueous solutions that are very supersaturated with respect the different polymorphs of CaCO_3 and slightly supersaturated respect $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in ambient conditions, for times up to 30 days in which solids were kept in the remaining solution from precipitation was performed.

The observed evolution of both the precipitated phases and the aqueous solutions establishes that the immediately precipitated vaterite can host up to 16% atomic ratio Se:Ca and it initially have low crystallinity. After a few hours, vaterite is purified significantly and its crystallinity improves. Calcite-vaterite transformation is greatly inhibited: vaterite remains as predominant phase so throughout the entire study period, and calcite hardly appears. Furthermore, it has been observed by X-ray diffraction that the incorporation of Se(IV) in the vaterite structure, does not significantly affects vaterite cell parameters or cell volume. Nor the morphology of the vaterite aggregates were influenced, because SEM images show the

same appearance as the vaterite precipitate in the absence of selenium under similar conditions.

Precipitation of $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is conditioned by the availability of free Ca^{2+} and SeO_3^{2-} which have not been previously incorporated to precipitated carbonates. SEM images show this phase has a lamellar or leafy morphology and grows closely with vaterite. Chemical analysis performed on this phase are well suited to the stoichiometry of the formula. Likewise, laminar morphology is similar to the predicted by the Donnay-Harker model.

Índice de contenidos

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	ANTECEDENTES	1
1.2	OBJETIVOS	4
2	METODOLOGÍA.....	5
2.1	EXPERIMENTOS DE ENVEJECIMIENTO	5
2.2	TÉCNICAS INSTRUMENTALES	7
2.3	PROGRAMAS INFORMÁTICOS.....	8
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	10
3.1	RESULTADOS	10
3.1.1	IDENTIFICACIÓN DE FASES	10
3.1.2	CRISTALINIDAD DE LAS FASES	13
3.1.3	PARÁMETROS DE CELDA DE LA VATERITA PRECIPITADA EN PRESENCIA DE Se(IV)	16
3.1.4	MORFOLOGÍA.....	19
3.1.5	ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS FASES SÓLIDAS.....	23
3.1.6	MODELIZACIÓN DE LA DISOLUCIÓN ACUOSA.....	25
3.1.6.1	Influencia del pH en la distribución de las principales especies de Se(IV)	26
3.1.6.2	Modelización con Phreeqc	27
3.1.6.3	Evolución del pH en la disolución acuosa de los experimentos.....	29
4	DISCUSIÓN GENERAL.....	31
5	CONCLUSIONES	35
6	ANEXO I	36
7	BIBLIOGRAFÍA	38

Índice de Figuras

Figura 1.1: Estructura atómica de selenito: SeO_3^{2-} y carbonato: CO_3^{2-}	3
Figura 2.1: Batería de experimentos para el ensayo E1 (0,010 M Se(IV)).....	6
Figura 2.2: Preparación de las muestras. a) Filtrado de la disolución, b) Disolución acuosa filtrada, c) Sólido precipitado, d) Polvo del sólido para análisis de rayos X, e) Portamuestras para análisis de Microscopio Electrónico de Barrido.	7
Figura 2.3: Equipos utilizados. a) Difractómetro de polvo de rayos X Philips X'PertPro, b) Microscopio JEOL-6610LV con microanálisis EDX incorporado INCA Energy 200. c) pH-metro CRISON BASIC 20. (Fuente de las imágenes a y b: Servicio Científico Técnico de la Universidad de Oviedo).	8
Figura 3.1: Difractogramas de los sólidos de E0 a distintos tiempos de envejecimiento. Identificación de las fases C: calcita y V:vaterita.....	10
Figura 3.2: Difractogramas de los sólidos del E1 a distintos tiempos de envejecimiento. Identificación de las fases C: calcita, V:vaterita Y Se: selenito.	11
Figura 3.3: Difractogramas de los sólidos del E2 a distintos tiempos de envejecimiento. Identificación de las fases C: calcita, V:vaterita Y Se: selenito.	12
Figura 3.4: Difractogramas de los sólidos del E3 a distintos tiempos de envejecimiento. Identificación de las fases C: calcita, V:vaterita Y Se: selenito.	13
Figura 3.5: Difractogramas de los sólidos de la muestra E0 para 10 minutos y 1 hora. Comparación de FWHM: anchura a media altura para las reflexiones 112 y 114 de la vaterita y la reflexión 104 de la calcita.....	14
Figura 3.6: Anchura a media altura (FWHM) de la reflexión 112 de la vaterita, para cada uno de los tres experimentos con Se(IV).....	15
Figura 3.7: Anchura a media altura (FWHM) de la reflexión 114 para la calcita más cristalina de cada experimento.	16
Figura 3.8: Evolución del volumen de celda de las vateritas obtenidas para cada experimento a lo largo del tiempo comparado con el volumen de celda de la vaterita de E0 (vaterita pura). a) E1, b) E2 y c) E3.	18

Figura 3.9: Imágenes de MEB a 2000 aumentos. Sólidos precipitados en el experimento de control, E0. a) Calcita y vaterita precipitada a los 2 minutos. b) Calcita precipitada a las 15 horas. c) Calcita precipitada a 1 semana. d) Calcita precipitada a 1 mes.	20
Figura 3.10: Imágenes de MEB a 2000 aumentos. Vaterita precipitada en los experimentos con Se(IV). a) E3 a 10 minutos, b) E1 a 1 hora, c) E2 a 15 horas, d) E1 a 1 día.	21
Figura 3.11: Detalle de la nueva fase de selenito: a) E3 a 1 día de envejecimiento, b) E2 a 1 semana de envejecimiento, c) y d) E3 a 2 semanas de envejecimiento.	21
Figura 3.12. Esquema morfológico de una placa de $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Índices de Miller de las formas.	22
Figura 3.13: Plano (100) de forma {100}. a) Representación morfológica según modelo Donnay-Harkey. b) Detalle imagen SEM para el experimento E3 a 2 semanas de envejecimiento.	22
Figura 3.14: Estructura cristalina de $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Color amarillo: selenio; color rosa y azul claro: oxígeno; color azul oscuro: calcio.	23
Figura 3.15: Evolución del %Se con el tiempo de envejecimiento para E1, E2 y E3 respectivamente.	24
Figura 3.16: Relación entre el porcentaje atómico de selenio y el volumen de de celda de todas las muestras de vaterita precipitadas.	25
Figura 3.17: Distribución de especies de Se(IV) con el pH.	26
Figura 3.18: Evolución del pH en la solución acuosa restante con el tiempo de envejecimiento para las tres concentraciones de Se.	29
Figura 4.1: Modelización de la celda unidad de a) calcita con un grupo SeO_3^{2-} ; b) vaterita con un grupo de SeO_3^2	33

Índice de tablas

Tabla 2.1: Concentraciones de los reactivos utilizados en los experimentos.....	5
Tabla 3.1: Fases obtenidas a partir de difractogramas de rX. Ca: calcita, Va: vaterita, Se: fase de selenio: $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10
Tabla 3.2: Parámetros de celda y volumen en los tres experimentos para todos los tiempos.....	17
Tabla 3.3: Constantes de solubilidad de las fases implicadas en la modelización.....	27
Tabla 3.4: Resultados de la modelización con Phreeqc. Valores de pH, concentraciones totales y actividades de iones presentes en las fases sólidas.	28
Tabla 3.5: Índices de saturación de los sólidos que pueden precipitar en la disolución.	28
Tabla 6.1. Inputs de las modelizaciones de la distribución de especies de Se(IV). a) Para $\text{pH} \leq 9$. b) Para $\text{pH} > 9$	36
Tabla 6.2: Inputs de las modelizaciones de los experimentos realizados. a) Experimento sin Se(IV), E0. b) Experimento con Se(IV), en este caso E3.	37

1 INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

El selenio es un elemento escaso pero ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Se ha estimado que el contenido promedio en la litosfera es de unas 0,05 ppm, aunque su distribución es muy irregular. Por ejemplo se han encontrado suelos en Estados Unidos, Irlanda o La India que alcanzan los 100 mg por kg. En otros países como Brasil o China, no se han encontrado suelos con concentraciones mayores de 0,1 mg por kg (Dhillon et al., 2005; Fordyce, 2007). Las mayores concentraciones suelen corresponderse con actividades antrópicas ligadas a la extracción o tratamiento de este elemento y a las industrias en las que se utiliza (ATSDR, 2003). Sus aplicaciones son muy diversas. Se utiliza, por ejemplo, como tinte en la industria del vidrio (USGS, 2007c; en Lenz and Lens, 2009) y en el mundo de la electrónica por sus propiedades fotoeléctricas y semiconductoras (Haygarth, 1994; en Lenz and Lens, 2009). Debido a que se considera un elemento esencial para los seres humanos, se comercializa como suplemento alimenticio. También se emplea como fertilizante para suelos y aditivo en champús en su forma de sulfuro de selenio (USHHS, 2003; en Lenz and Lens, 2009).

De modo natural, el selenio suele aparecer en cantidades traza asociado con sulfuros como piritita, calcopiritita y esfalerita (Wiberg et al., 2001; en Lenz and Lens, 2009), en carbones con alto contenido en azufre (Yudovich and Ketris, 2006; en Lenz and Lens, 2009), en pizarras negras (Kunli et al., 2004), en cenizas y rocas volcánicas (Floor and Román-Ross, 2012) y en áreas de especial actividad geotérmica (Rouxel et al., 2004).

Los principales estados de oxidación son -2, 0, +4 y +6, aunque también se han observado en el laboratorio los valores de +1, +2, +3 y +5, (Butterman and Brown, 2004). El seleniuro (Se^{2-}) es muy estable en ambientes muy reductores en los que se forman seleniuros metálicos (Lenz and Lens, 2009). El selenio elemental, es insoluble en agua para casi todo el rango de pH. Los iones Se(IV) y Se(VI) forman oxianiones y se encuentran frecuentemente en aguas superficiales y en ambientes oxidantes (Dungan and Frankenberger, 1999; en Lenz and Lens, 2009). El selenato (SeO_4^{2-}) aparece en ambientes más oxidantes y su capacidad de adsorción y precipitación es muy pequeña, mientras que el selenito, (SeO_3^{2-}) se encuentra en ambientes más reductores (Aurelio et al., 2010), donde es muy soluble y su movilidad está gobernada por procesos de sorción/desorción en los que el pH juega un papel importante (Séby et al., 2001).

El selenio es un elemento esencial en animales y personas (USHHS, 2003, en [Lenz and Lens, 2009](#)) que está presente en la composición de proteínas involucradas en los procesos biológicos. Se han llegado identificar 27 proteínas de selenio en humanos (Papp, 2007, en [Lenz and Lens, 2009](#)). El selenio parece jugar un papel importante en el sistema inmunológico y su déficit puede provocar varios trastornos entre los que destaca una cardiopatía grave conocida como síndrome Keshan. La ingesta diaria recomendada de Se ronda los 40 µg al día ([Montes-Hernández et al. 2011](#)) y puede llegar a ser de 30 a 85 µg al día para los hombres y de 30 a 70 µg para las mujeres (Thomson, 2004; en [Lenz and Lens, 2009](#)). Aunque la mayoría de las personas consiguen el aporte necesario de Se mediante la dieta, se calcula que puede haber cerca de mil millones de personas en el mundo que padecen déficit de selenio (Haug et al., 2007; en [Lenz and Lens, 2009](#)).

Pero si se ingiere en exceso, el selenio puede llegar a ser tóxico. En humanos adultos, son peligrosas las cantidades mayores de 400 µg al día (Levander and Burk, 2006 en [Renard et al. 2013](#); Fordyce, 2007, en [Lenz and Lens, 2009](#)). En España, la normativa que regula el agua para el consumo humano permite un contenido máximo de 10 µg/L ([R.D. 140/2003](#)). La contaminación de aguas o suelos con selenio puede derivarse en la incorporación de este elemento en los tejidos vegetales o animales y su incorporación en la cadena trófica, por lo que es considerado un contaminante ([ANDRA 2005](#)).

Por otra parte, existe un isótopo de selenio radiactivo, ^{79}Se , presente en residuos nucleares de alta actividad ([ANDRA, 2005](#)), con una vida media de $1,1 \cdot 10^6$ años ([Shongsheng et al, 1997](#); [Montes-Hernández et al., 2011](#)). Este radioisótopo tiene la capacidad de migrar mediante difusión a través de las barreras de contención y almacenamiento, contaminando suelos y aguas subterráneas.

La solubilidad del selenio y su interacción con las aguas superficiales es de gran interés medioambiental. En el estudio de la movilidad de las distintas especies de selenio en la corteza terrestre, además del pH y de los potenciales redox, es necesario tener en cuenta su interacción con las distintas especies minerales presentes. En los medios carbonatados, es importante conocer la influencia de las especies carbonatadas CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3^0 , y de cationes como Ca^{2+} y Mg^{2+} , como otro factor posible que puede afectar a la movilidad del selenio.

La calcita es un mineral omnipresente en la corteza terrestre. Diversos estudios han puesto de manifiesto la importancia de este mineral en el comportamiento y la inmovilización de ciertos contaminantes como As, Sr, Mn y Cd presentes en disoluciones acuosas (ver por ejemplo [Paquette and Reeder, 1995](#); [Prieto et al., 1997](#); [Roman-Ross et al., 2006](#); [Alexandratos et al., 2007](#); [Katsikopoluos et al., 2009](#)).

Tampoco faltan los estudios experimentales sobre la interacción de disoluciones acuosas con selenio, especialmente Se(IV) y Se(VI) con el carbonato de calcio. En muchos de ellos se constata que Se y S juegan un papel similar en su interacción con los carbonatos y que incluso son competidores en cuanto a su incorporación en la estructura cristalina de los carbonatos. Por ejemplo, [Lambe et al. \(1995\)](#) han comprobado la posibilidad de incorporar pequeñas cantidades de selenato en la estructura de la calcita en sustitución del carbonato de forma similar al sulfato; [Staudt et al., \(1994\)](#) han confirmado la incorporación desigual de sulfato y selenato en la cara (10 $\bar{1}$ 4) de la calcita. [Fernández-Díaz et al., \(2010\)](#) y [Fernández-González et al. \(2013\)](#) han comprobado la importancia de la presencia de SO_4^{2-} y SeO_4^{2-} en el agua de precipitación sobre el polimorfismo de CaCO_3 , puesto que ambas favorecen la estabilización de vaterita.

Aunque son más escasos, existen también estudios recientes sobre la interacción y la co-precipitación de carbonato y selenito. En un trabajo experimental, [Aurelio et al., \(2010\)](#) precipitó carbonato de calcio en condiciones ambientales en presencia de pequeñas cantidades de selenito (en concentraciones entre 0,1 y 12 mM). Comprobó que es posible incorporar Se(IV) en la estructura de la calcita hasta 27,5 mmol por kg, y también que hay una cierta incorporación preferencial hacia el sólido con respecto a la fase acuosa. Además, en los experimentos con mayores concentraciones de Se(IV) comprobó la precipitación de vaterita en lugar de calcita. Otros trabajos del mismo grupo de investigación ([Montes-Hernández et al., 2011](#)) han probado que el Se(IV) en la estructura de la calcita sustituye a los grupos CO_3^{2-} y que tal sustitución produce un incremento en el eje c cristalográfico. [Renard et al., \(2013\)](#) en condiciones de mayor presión y temperatura (20 bar y 30°C) también han llegado a incorporar cantidades significativas de selenito en la calcita y han confirmado su posición estructural en sustitución del carbonato. Las dimensiones y la forma del anión SeO_3^{2-} son considerablemente diferentes de las del CO_3^{2-} como muestra la figura 1.1; sin embargo, la sustitución es posible, incluso en condiciones ambientales, a pesar de la considerable elongación en c que sufre la estructura cristalina.

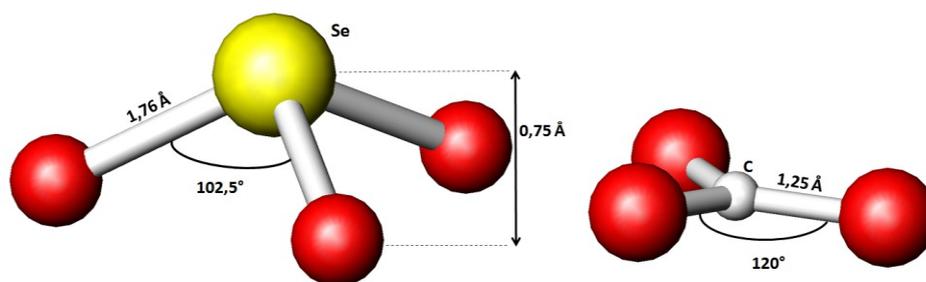


Figura 1.1: Estructura atómica de selenito: SeO_3^{2-} y carbonato: CO_3^{2-} .

Sin embargo, excepto la indicación de la precipitación de vaterita cuando hay concentraciones de Se(IV) 12 mM en la disolución acuosa (Aurelio et al., 2010), estos trabajos no han tratado la influencia de selenito en el polimorfismo del carbonato de calcio ni en la evolución de los carbonatos de calcio en contacto con aguas carbonatadas que contienen selenio. En este trabajo se pretende avanzar en el conocimiento en este sentido, siguiendo un protocolo similar al empleado en trabajos previos (Fernández-Díaz et al., 2010) que consiste básicamente en monitorizar en el laboratorio el envejecimiento del carbonato de calcio precipitado en presencia de iones extraños en la disolución acuosa sobrante de la precipitación.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es ***conocer la influencia de la presencia de Se(IV) en disoluciones acuosas en las que precipita CaCO₃, en el polimorfismo de esta sustancia y en las posibles transformaciones polimórficas, mediatizadas por agua, que pueden ocurrir una vez que se ha producido la precipitación en condiciones ambientales.***

Junto con este objetivo principal, se pretende alcanzar también otros más específicos:

- Determinar la posibilidad de incorporar Se(IV) en la estructura cristalina de la vaterita y la influencia de esta incorporación en sus parámetros de celda.
- Encontrar posibles relaciones entre la cantidad de selenio que pueden albergar los carbonatos de calcio y la posible relación con las condiciones de sobresaturación en que se forman
- Comprobar la influencia del Se(IV) en la morfología y el tamaño de cristales o agregados de carbonato de calcio.
- Explorar la posibilidad de precipitar selenitos de calcio con impurezas de carbonato.
- Comprobar la estabilidad en disolución acuosa de los carbonatos de calcio con selenito y conocer cómo se ven afectadas por este anión las transformaciones polimórficas de esta sustancia.
- Proponer un esquema a escala de laboratorio de la secuencia de envejecimiento del carbonato de calcio precipitado en disolución acuosa que contiene cantidades importantes de Se(IV).

La consecución de estos objetivos, además de tener interés mineralógico, puede tener repercusión en el campo de los estudios medioambientales.

2 METODOLOGÍA

2.1 EXPERIMENTOS DE ENVEJECIMIENTO

En las experiencias llevadas a cabo en este trabajo se ha precipitado CaCO_3 mezclando dos disoluciones acuosas de concentración 0,05 M de Na_2CO_3 y CaCl_2 en presencia de distintas cantidades de Se(IV) . Concretamente, se diseñaron cuatro experimentos distintos con tres concentraciones de Se(IV) : 0,010 M, 0,015 M, 0,020 M; y uno libre de selenito. Para cada experimento se prepararon 50 mL de las disoluciones madre de Na_2CO_3 y CaCl_2 con agua Milli-Q®. En los experimentos con selenito, se disolvió además la cantidad correspondiente Na_2SeO_3 en la disolución de Na_2CO_3 . Una vez preparadas las dos disoluciones, se mezclaron en un recipiente de propileno de 100 mL de capacidad que se selló inmediatamente para evitar la pérdida de agua por evaporación. Tanto durante la mezcla, como durante todo el tiempo de envejecimiento, la disolución se ha mantenido en agitación constante a 200 rpm en un agitador magnético con un imán teflonado. En la tabla 2.1 figuran las concentraciones de los reactivos utilizadas.

Tabla 2.1: Concentraciones de los reactivos utilizados en los experimentos

Experimento	Na_2SeO_3	Na_2CO_3	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
E0	0.000	0.050	0.050
E1	0.010	0.050	0.050
E2	0.015	0.050	0.050
E3	0.020	0.050	0.050

Una vez que se produjo la precipitación, el sólido obtenido se dejó en la disolución sobrante en agitación constante durante un cierto tiempo de envejecimiento. Cada uno de los experimentos se ha repetido de forma idéntica al menos nueve veces, una para cada tiempo de envejecimiento considerado: 10 minutos, 1 hora, 6 horas, 15 horas, 1 día, 4 días, 1 semana, 2 semanas y 1 mes; como muestra la figura 2.1. De este modo, en total se han realizado 36 ensayos. En todos ellos las pesadas de los reactivos se han realizado en una balanza de precisión y todos los reactivos utilizados son de la marca Panreac® y de pureza analítica. Tanto la precipitación como el envejecimiento tuvieron lugar en condiciones ambientales de presión y temperatura.

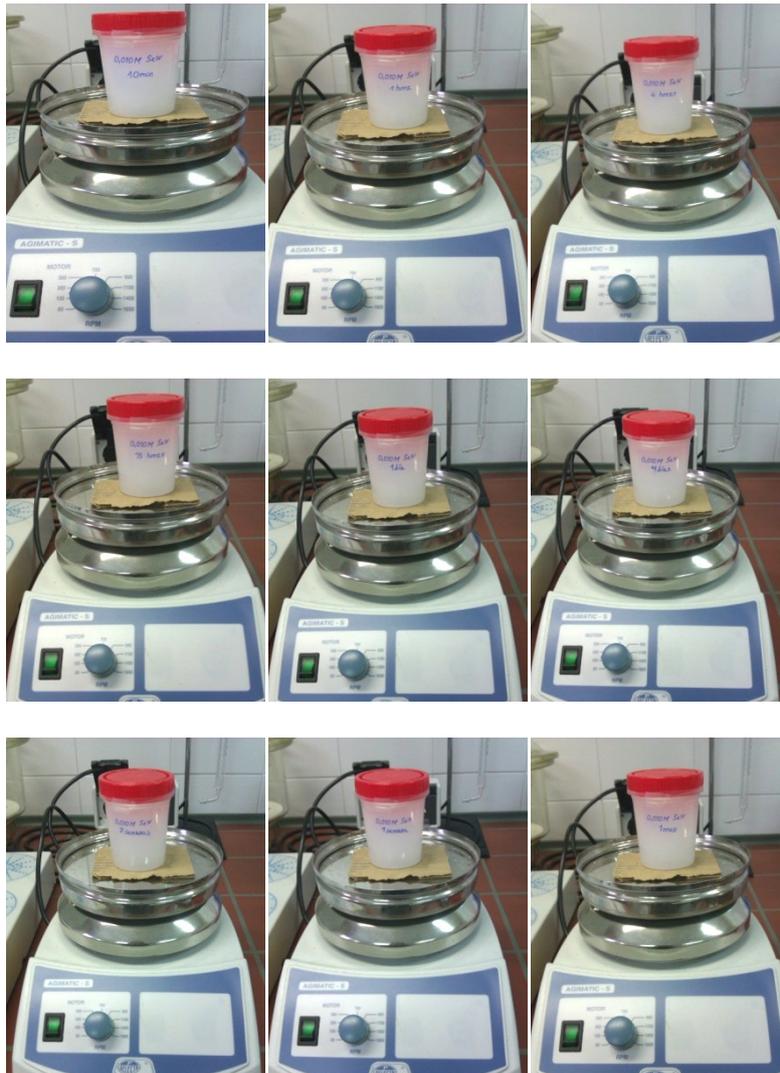


Figura 2.1: Batería de experimentos para el ensayo E1 (0,010 M Se(IV)).

Trascurrido el tiempo de envejecimiento para cada ensayo, el sólido fue separado de la disolución acuosa mediante filtrado con un filtro Millipore® con una luz de $0.45\ \mu\text{m}$ y aclarado dos veces con agua Milli-Q®. A continuación se ha dejado secar a temperatura ambiente entre uno y dos días y se ha preparado para su caracterización (figura 2.2) mediante las técnicas instrumentales que se describen en el siguiente apartado. Además, se ha medido el pH de la fase acuosa inmediatamente después del filtrado.

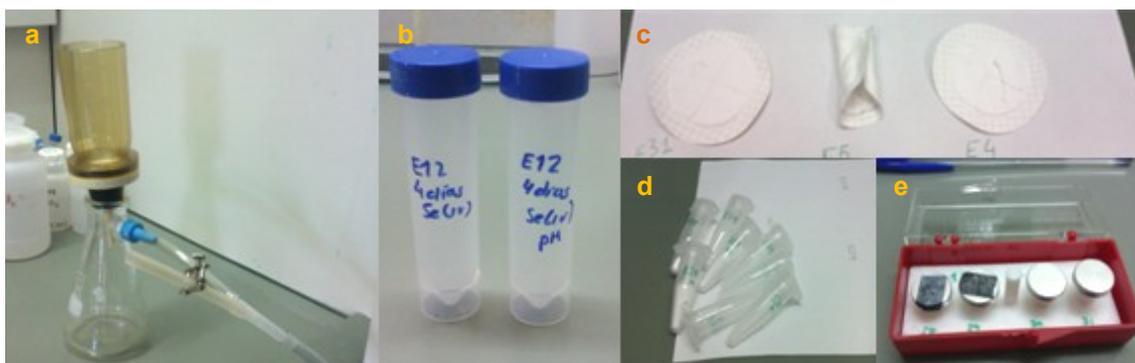


Figura 2.2: Preparación de las muestras. a) Filtrado de la disolución, b) Disolución acuosa filtrada, c) Sólido precipitado, d) Polvo del sólido para análisis de rayos X, e) Portamuestras para análisis de Microscopio Electrónico de Barrido.

2.2 TÉCNICAS INSTRUMENTALES

Para la identificación y caracterización composicional y cristalográfica de las fases precipitadas en cada experimento se han utilizado diversas técnicas instrumentales.

El uso de la técnica de difracción de rayos X, con el método de polvo ha sido necesario para identificar las fases cristalinas precipitadas. Además, esta técnica ha proporcionado información de la cristalinidad y la composición de las mismas. Para estos análisis, una fracción representativa de cada uno de los ensayos se molió en un mortero de ágata y se analizó en un difractómetro Philips X'PertPro con un tubo de ánodo de Cu ($K\alpha$ de longitud de onda de 1.5406 \AA) dotado con rendija programable de divergencia, atenuador de haz directo y monocromador secundario (figura 2.3.a). Un patrón externo de Si ha asegurado la corrección de todas las medidas antes del tratamiento de los datos.

Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se ha observado la morfología y el tamaño de los cristales de los precipitados obtenidos y se ha analizado su composición química. Se ha empleado un microscopio JEOL-6610LV (0.5 kV, resolución de 3.0 nm) con microanálisis EDX incorporado (INCA Energy 200) (figura 2.3.b). Las muestras se sostuvieron sobre un portamuestras de aluminio con una cinta doble adhesiva de carbono y se recubrieron con una aleación de Au-Pd en un metalizador Sputtering Balzers SCD 004. Para cada fase identificada morfológicamente se han hecho al menos 5 análisis.

El análisis de pH de las disoluciones acuosas filtradas de cada experimento se ha llevado a cabo con un pH-metro BASIC 20, de la marca CRISON (figura 2.3.c). En cada sesión de medida el instrumento fue calibrado con dos patrones y se han tomado al menos tres medidas de cada muestra.



Figura 2.3: Equipos utilizados. a) Difractómetro de polvo de rayos X Philips X'PertPro, b) Microscopio JEOL-6610LV con microanálisis EDX incorporado INCA Energy 200. c) pH-metro CRISON BASIC 20. (Fuente de las imágenes a y b: Servicio Científico Técnico de la Universidad de Oviedo).

2.3 PROGRAMAS INFORMÁTICOS

Tanto para la modelización geoquímica de los experimentos llevados a cabo en este trabajo, como para el tratamiento de los datos obtenidos en los mismos, se han utilizado varios programas informáticos. Además de los habituales para el cálculo numérico y el tratamiento de los textos y las imágenes, se han utilizado algunos más específicos que se reseñan a continuación.

Para la modelización geoquímica de las disoluciones iniciales se ha utilizado Phreeqc Interactive 3.0.6-7757 (Parkhurst and Appelo, 1999), una herramienta que permite obtener la distribución de especies en disolución acuosa y los índices de saturación de las fases sólidas posibles en el sistema. Para estas modelizaciones se ha utilizado la base de datos sit.dat, que contiene constantes de las principales especies de selenio y las solubilidades de los tres principales polimorfos del carbonato de calcio.

El programa X'Pert Plus 1.0, de Philips se ha utilizado para el tratamiento de los diagramas de polvo, incluida la identificación de las fases con la base de datos PDF-2. Es un programa que permite identificar las fases cristalinas presentes en el sólido a

partir del difractograma obtenido con los análisis de rayos X, realizados con el método polvo.

Con el programa INCA, de Oxford Instruments, se han tratado los datos obtenidos en la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido, especialmente los espectros con los que se ha determinado la composición química de las distintas fases sólidas.

El programa SHAPE V7.3 se ha utilizado para calcular y representar la morfología y simetría de los cristales de las fases sólidas precipitadas.

Para la modelización de la estructura atómica de los sólidos precipitados se ha utilizado el programa ATOMS V6.1. Las demás fases sólidas no se han representado morfológicamente y ni modelizado estructuralmente ya que son bien conocidas actualmente.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 RESULTADOS

3.1.1 IDENTIFICACIÓN DE FASES

Los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X han permitido la identificación de las fases cristalinas presentes en el sólido precipitado para los distintos tiempos de envejecimiento. La secuencia de fases reconocidas en los 4 experimentos se resume en la siguiente tabla 3.1:

Tabla 3.1: Fases obtenidas a partir de difractogramas de rX. Ca: calcita, Va: vaterita, Se: fase de selenio: $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Exp.	10 min	1 hora	6 horas	15 horas	1 día	4 días	1 semana	2 semanas	1 mes
E0	Va+Ca	Va+Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca
E1	Va	Va	Va+Ca	Va+Ca	Va	Va	Va+Se	Va+Se	Va+Se+Ca
E2	Va	Va	Va	Va+Ca	Va	Va+Se	Va+Se	Va+Se	Va+Se
E3	Va	Va	Va	Va	Va+Se+Ca	Va+Se	Va+Se	Va+Se	Va+Se

La figura 3.1 recoge la sucesión de difractogramas en el experimento E0, utilizado como control. Cuando la precipitación de carbonato de calcio se produce en ausencia de Se (IV) la secuencia es la observada en trabajos previos (Fernández-Díaz et al., 2010), realizados en condiciones similares. En los primeros estadios del envejecimiento se identifican vaterita y calcita, esta última como fase mayoritaria. La intensidad de las reflexiones correspondientes a calcita van incrementándose con el tiempo hasta que, a partir de 6 horas, es la única fase. La vaterita es la fase precursora de la calcita, que es la forma estable del carbonato de calcio en condiciones ambientales.

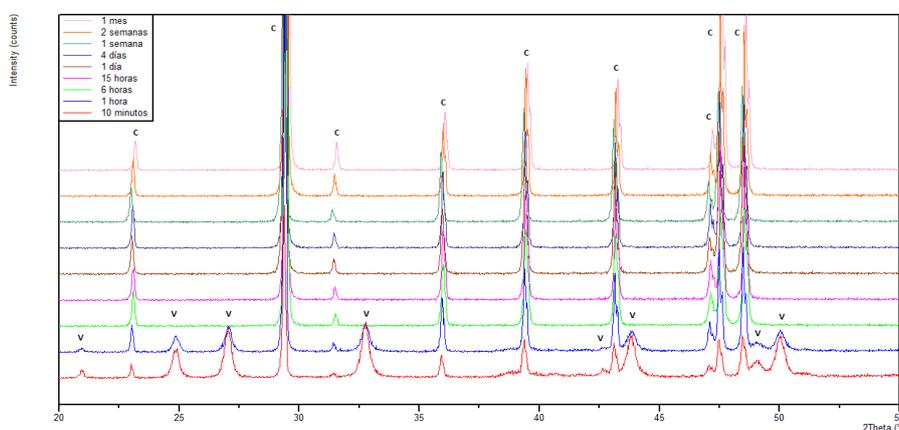


Figura 3.1: Difractogramas de los sólidos de E0 a distintos tiempos de envejecimiento. Identificación de las fases C: calcita y V:vaterita.

En los experimentos de precipitación en presencia de Se(IV), la evolución observada en los diagramas de rayos X ha sido más compleja, con una secuencia en la aparición y desaparición de las fases diferente en función de la cantidad inicial de Se(IV). La calidad de los diagramas no permite la cuantificación de las fases, pero puede hacerse un buen seguimiento cualitativo.

En el experimento E1, con un contenido inicial de Se(IV) 0,010 M, la secuencia es la que se muestra en la figura 3.2.

- Inicialmente la única fase cristalina presente en el sólido es vaterita.
- Entre 6 y 15 horas se observan, junto con las de vaterita, reflexiones correspondientes a la calcita, pero es claramente una fase minoritaria.
- En los diagramas correspondientes a 1 y 4 días, la única fase cristalina vuelve a ser vaterita.
- Entre 1 y 2 semanas de tiempo de envejecimiento, la fase mayoritaria sigue siendo vaterita, pero también se ha identificado en el sólido un selenito hidratado $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Finalmente tras un mes de tiempo de envejecimiento, vaterita y $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ son las fases mayoritarias y se observan también picos correspondientes a la calcita de poca intensidad relativa.

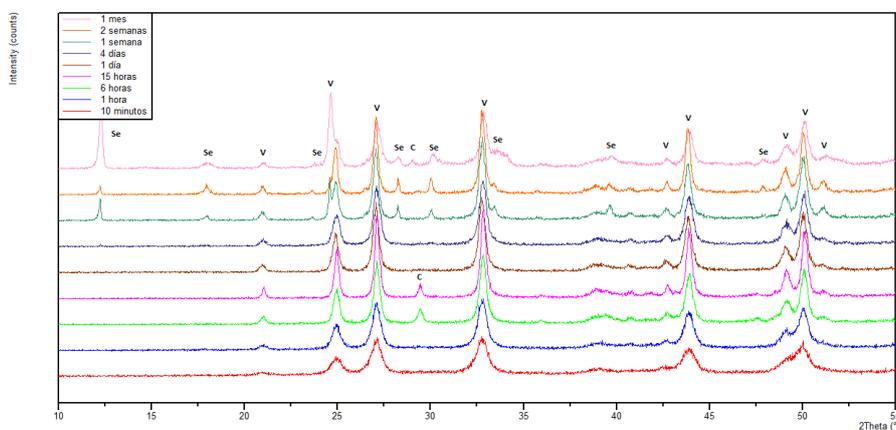


Figura 3.2: Difractogramas de los sólidos del E1 a distintos tiempos de envejecimiento. Identificación de las fases C: calcita, V:vaterita Y Se: selenito.

Como se muestra en la figura 3.3, la secuencia de fases es significativamente diferente en el experimento E2, con una concentración inicial de Se(IV) 0,015M.

- Como en el experimento E1, la primera fase observada es vaterita, que es la única fase cristalina identificada para tiempos de envejecimiento entre 10 minutos y 1 hora.

- A las 6 y 15 horas se observan, junto con las de vaterita, reflexiones de la calcita de muy baja intensidad relativa. La vaterita es con mucho la fase mayoritaria, pero la presencia de calcita es clara.
- Al cabo de un día las reflexiones correspondientes a la calcita no están presentes en el diagrama y vuelve a identificarse como única fase la vaterita.
- Los diagramas correspondientes a tiempos de envejecimiento entre 4 días y 1 mes muestran reflexiones correspondientes a 2 fases: vaterita, que siempre es mayoritaria, y $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La cantidad relativa de esta última, va decreciendo en este rango de tiempo de envejecimiento.

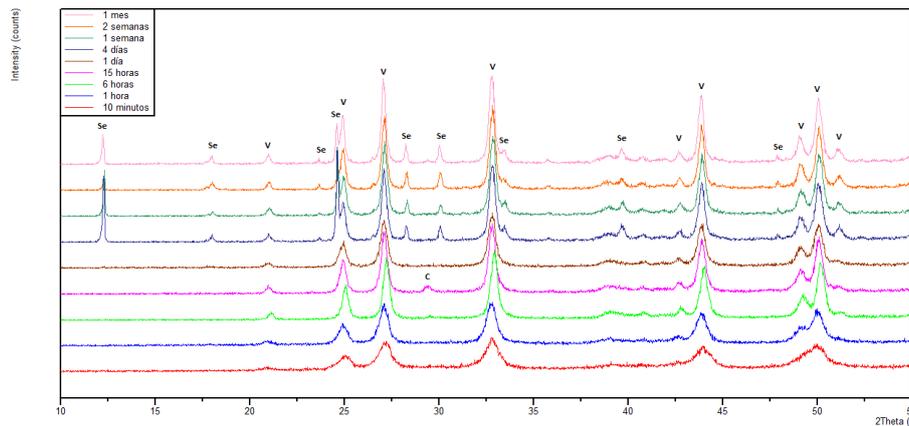


Figura 3.3: Difractogramas de los sólidos del E2 a distintos tiempos de envejecimiento. Identificación de las fases C: calcita, V: vaterita Y Se: selenito.

Finalmente, la secuencia de difractogramas recogidos para las muestras del experimento E3 se muestra en la figura 3.4.

- En este caso, la única fase cristalina presente en el sólido para tiempos de envejecimiento entre 10 minutos y 15 horas es la vaterita.
- Tras 1 día de envejecimiento, en el diagrama se observa, junto con la vaterita que es la fase mayoritaria, $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y una cantidad relativamente muy pequeña de calcita.
- A continuación, desde 4 días hasta 1 mes, se identifican únicamente vaterita y $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La proporción relativa de esta última fase, se va incrementando respecto a la de vaterita hasta las 2 semanas, pero vuelve a disminuir al cabo de 2 meses.

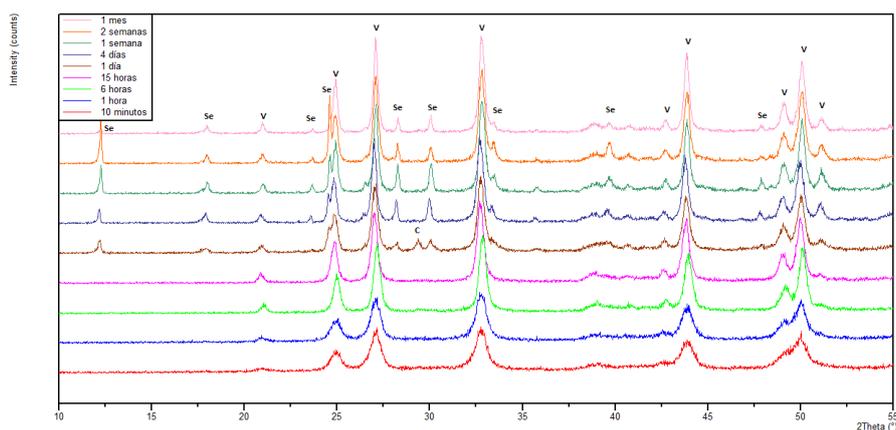


Figura 3.4: Difractogramas de los sólidos del E3 a distintos tiempos de envejecimiento. Identificación de las fases C: calcita, V:vaterita Y Se: selenito.

Estas secuencias de aparición y desaparición de fases es complicada, pero apuntan claramente a un incremento de la estabilidad de la vaterita con respecto al experimento E0 en ausencia de Se(IV). En los tres experimentos E1, E2 y E3 y para todos los tiempos de envejecimiento, la vaterita es la fase mayoritaria y la calcita, cuando aparece en tiempos intermedios, es siempre muy escasa e incluso tiende a desaparecer o perder importancia relativa respecto a la vaterita o incluso a $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Esta última fase aparece siempre después de un tiempo de envejecimiento considerable, que es menor cuanto mayor es la cantidad de Se(IV) en la disolución inicial. Aunque la cantidad relativa de la misma respecto a vaterita puede llegar a ser importante, tiende a ser menor para tiempos de envejecimiento más largos considerados en este trabajo.

3.1.2 CRISTALINIDAD DE LAS FASES

Además de la identificación de fases, el estudio detallado de los diagramas de rayos X ha proporcionado información sobre su cristalinidad. Típicamente, el incremento de los tiempos de envejecimiento daría lugar a una mejora en la cristalinidad que es consecuencia de procesos de disolución-recristalización y de la precipitación del sólido en condiciones cada vez más cercanas al equilibrio. Este incremento en la cristalinidad se puede observar en los diagramas de rayos X que muestran reflexiones más definidas; es decir, picos más estrechos y de mayor intensidad cuanto más cristalina es

la fase. Sin embargo, tanto la anchura a media altura de los picos como la intensidad de las reflexiones puede verse modificada por otros factores. Por ejemplo, heterogeneidades en la composición química de la muestra, pueden hacer aumentar la anchura de un pico; y en muestras con más de una fase, la intensidad de las reflexiones depende de la abundancia relativa de la fase correspondiente en la muestra.

Teniendo en cuenta estas precauciones y los resultados que se muestran más adelante sobre la composición química de los sólidos, se puede apreciar que la cristalinidad de los carbonatos de calcio -especialmente de la vaterita- obtenidos en los distintos experimentos, ha variado a lo largo del tiempo de envejecimiento.

En los difractogramas de la muestra E0, en la figura 3.1, que corresponden a carbonato de calcio puro, las reflexiones correspondientes a la calcita están muy bien definidas, lo cual indica que tiene un alto grado de cristalinidad. En general, puede observarse que las reflexiones de la calcita son algo más estrechas y de mayor intensidad en tiempos prolongados, aunque la tendencia no es constante. Las reflexiones de la vaterita son sensiblemente más anchas, por lo que la cristalinidad de la vaterita es más pobre. A modo de ejemplo, la figura 3.5 recoge parte de los difractogramas correspondientes a la muestra E0 para los tiempos de 10 minutos y 1 hora. La escasa pervivencia de esta fase, impide obtener conclusiones respecto a la evolución de la cristalinidad de la vaterita en este experimento.

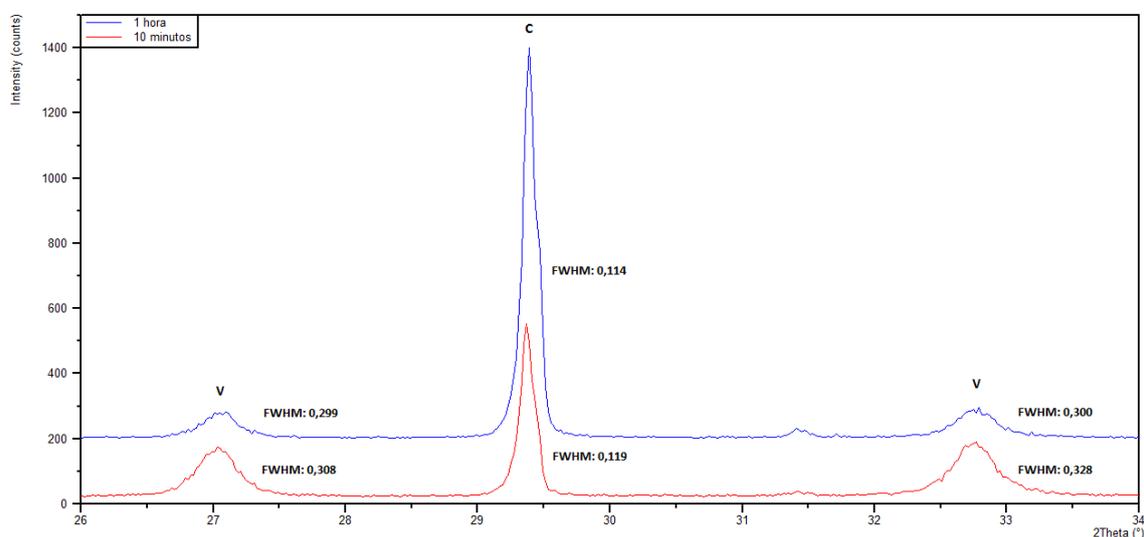


Figura 3.5: Difractogramas de los sólidos de la muestra E0 para 10 minutos y 1 hora. Comparación de FWHM: anchura a media altura para las reflexiones 112 y 114 de la vaterita y la reflexión 104 de la calcita.

La figura 3.6 muestra cómo varía la anchura a media altura de la reflexión 112 de la vaterita en los difractogramas de las muestras E1, E2 y E3 con el tiempo de envejecimiento. Como puede verse, la reflexión se estrecha con el tiempo en los tres experimentos. Como se discutirá más adelante, este comportamiento no puede explicarse por las heterogeneidades composicionales de los cristales y ha de interpretarse como un aumento de la cristalinidad de la vaterita con el tiempo de envejecimiento.

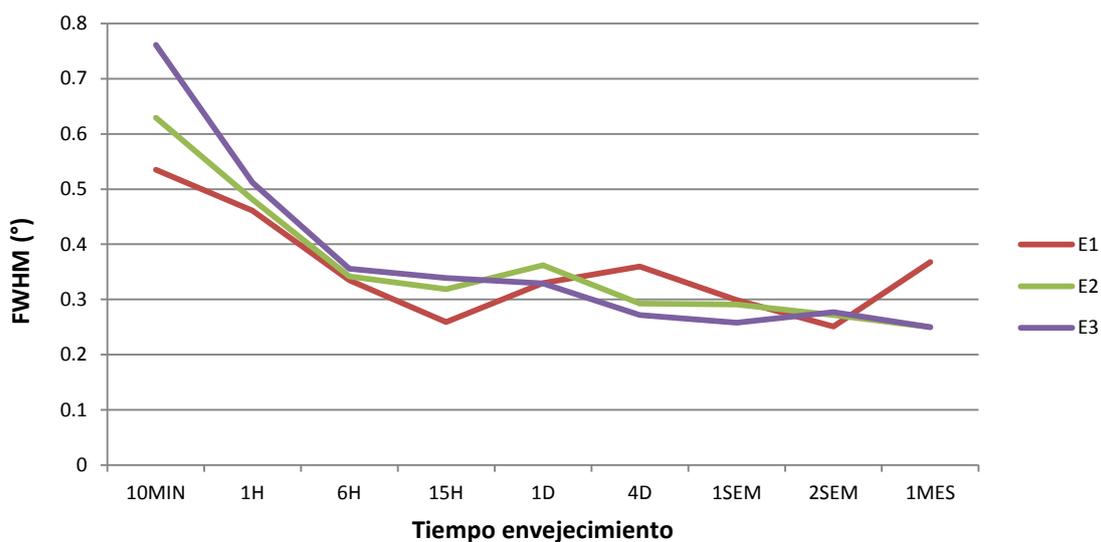


Figura 3.6: Anchura a media altura (FWHM) de la reflexión 112 de la vaterita, para cada uno de los tres experimentos con Se(IV).

La anchura a media altura de las reflexiones de calcita encontradas en los experimentos llevados a cabo en presencia de Se(IV) ha sido sensiblemente mayor que la obtenida en el experimento de control. La figura 3.7 muestra la anchura a media altura de la reflexión 104 (la más intensa de esta fase), de la calcita más cristalina que se ha podido conseguir en cada uno de los experimentos. La presencia de selenio impide que la calcita alcance un grado de cristalinidad tan alto como el que se observa en experimentos similares libres de este elemento.

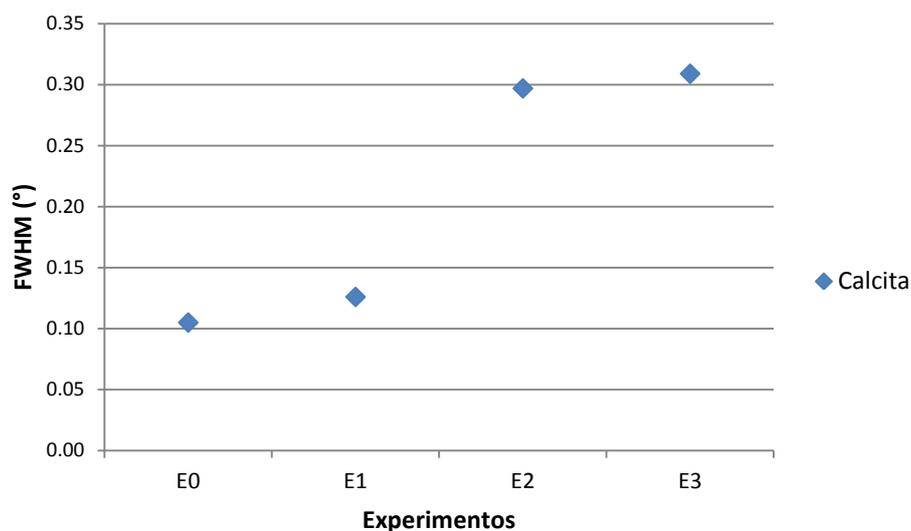


Figura 3.7: Anchura a media altura (FWHM) de la reflexión 114 para la calcita más cristalina de cada experimento.

3.1.3 PARÁMETROS DE CELDA DE LA VATERITA PRECIPITADA EN PRESENCIA DE Se(IV)

La incorporación de iones extraños en una estructura cristalina puede dar lugar a una variación en los parámetros de celda con respecto a la fase pura. El efecto que tiene la incorporación de selenito en la estructura de la calcita ha sido estudiado por [Aurelio et al., \(2010\)](#) en un trabajo que incluye medidas experimentales y modelización molecular. Según estos autores, la incorporación de selenio sustituyendo al carbonato hace que se incremente el volumen de la celda de la calcita. La cantidad máxima de Se(IV) que estos autores han encontrado en calcita es 27,6 mmol/kg y con esta concentración de selenito, el volumen de celda se ha incrementado un 0,11%. El efecto que pueda tener la eventual incorporación de selenito en la estructura de la vaterita en sus parámetros de celda es desconocido hasta el momento.

Para cada uno de los difractogramas obtenidos se han asignado índices de Miller a un mínimo de 15 reflexiones de la vaterita en el grupo espacial $P6_3/mmc$. Una vez hecha la asignación se han obtenido y refinado los parámetros de celda y su volumen. Los datos obtenidos se recogen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Parámetros de celda y volumen en los tres experimentos para todos los tiempos.

TIEMPO	E1			E2			E3		
	a=b (Å)	c (Å)	V (Å) ³	a=b (Å)	c (Å)	V (Å) ³	a=b (Å)	c (Å)	V (Å) ³
10 min	7.146	16.921	748.407	7.150	16.910	748.230	7.145	16.920	748.278
1 hora	7.147	16.942	749.435	7.151	16.900	748.270	7.150	16.933	749.580
6 horas	7.147	16.930	748.896	7.144	16.918	747.831	7.143	16.926	748.045
15 hora	7.145	16.924	748.265	7.147	16.933	749.000	7.154	16.951	751.426
1 día	7.148	16.963	750.614	7.150	16.941	750.056	7.147	16.995	751.783
4 días	7.146	16.938	749.069	7.148	16.942	749.576	7.157	16.956	752.070
1 semana	7.150	16.947	750.376	7.147	16.927	748.302	7.148	16.938	749.427
2 semanas	7.150	16.944	750.196	7.146	16.935	749.048	7.149	16.941	749.865
1 mes	7.146	16.935	748.895	7.151	16.94	750.285	7.150	16.934	749.732

Las gráficas a b y c de la figura 3.8 muestran respectivamente el volumen de la celda de las vateritas de los experimentos E1, E2 y E3 para los distintos tiempos de envejecimiento. En las gráficas se ha señalado el volumen de la celda de la vaterita que aparece en el registro de la base de datos JCPDS y que coincide con el calculado para las vateritas del experimento E0. Además, sobreimpuesto a cada gráfica se indica en un esquema de las fases que están presentes en la muestra junto con la vaterita.

Prácticamente todas las vateritas precipitadas en presencia de selenito muestran un volumen de celda mayor que el de la vaterita pura. La diferencia es pequeña, inferior al 1% en todos los casos, pero es casi un orden de magnitud mayor que la diferencia encontrada en calcitas dopadas con 27,6 mmol/Kg de Se(IV).

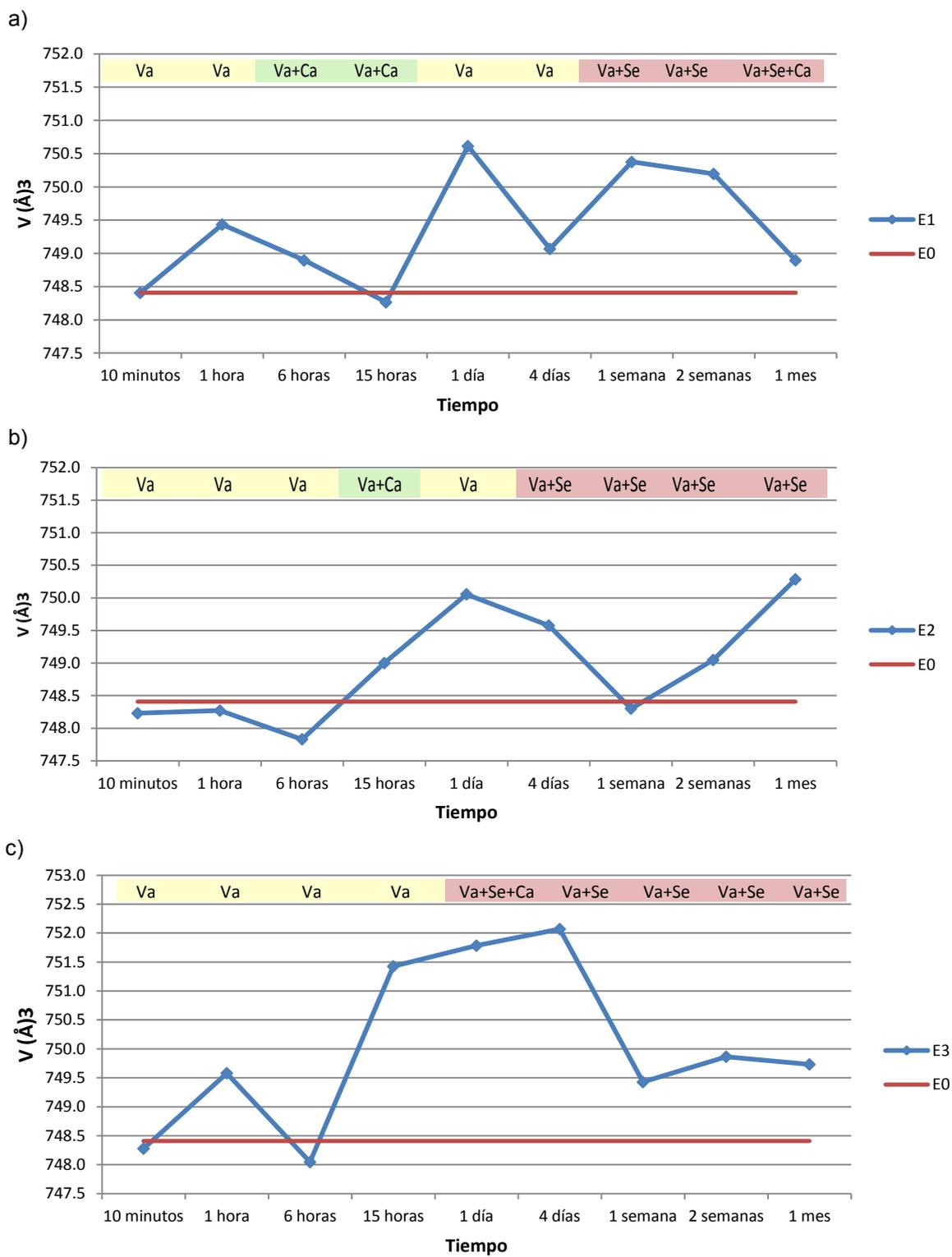


Figura 3.8: Evolución del volumen de celda de las vateritas obtenidas para cada experimento a lo largo del tiempo comparado con el volumen de celda de la vaterita de E0 (vaterita pura). a) E1, b) E2 y c) E3.

No se ha observado que la variación del volumen de celda siga una tendencia regular con el envejecimiento ni se puede relacionar directamente con la aparición de otras fases como calcita o $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en el sólido. Sí puede destacarse que en tiempos de envejecimiento en torno a 1 día, se han obtenido las vateritas con mayores volúmenes de celda. La discusión de estos resultados debe conjugarse con los análisis químicos de las vateritas que se describe en la siguiente sección.

3.1.4 MORFOLOGÍA

Los sólidos precipitados en los distintos experimentos y para los diferentes tiempos de envejecimiento se han observado con el microscopio electrónico de barrido. Gracias a esta técnica se ha podido conocer la morfología de las fases y analizar su composición química mediante EDX. Esta técnica de análisis químico proporciona un resultado semicuantitativo, por lo que los datos sobre los contenidos de selenio en los sólidos que aquí se presenta deben ser considerados con esta reserva.

Morfología de las fases sólidas

En el experimento realizado en ausencia de selenio, E0, el reconocimiento de las fases es inmediato y coincide con los resultados obtenidos en difracción de rayos X. La figura 3.9 correspondiente a este experimento en distintos tiempos de maduración muestra que la calcita aparece como cristales romboédricos, mientras que la vaterita se presenta con morfología esférica. Cada esferulito está formado por agregación de cristales individuales minúsculos (Fernández Díaz et al., 2010). El tamaño de los cristales de calcita es diferente según el tiempo de maduración. En los primeros estadios, cuando coexiste con vaterita, la arista del romboedro puede alcanzar 10 μm . Posteriormente precipitan cristales más pequeños, dando lugar a una variedad de tamaños importante en la muestra, que comprende desde 1 hasta 10 μm de arista. Los esferulitos de vaterita son bastante homogéneos en cuanto a tamaño y tienen un diámetro entre las 4 y 7 μm .

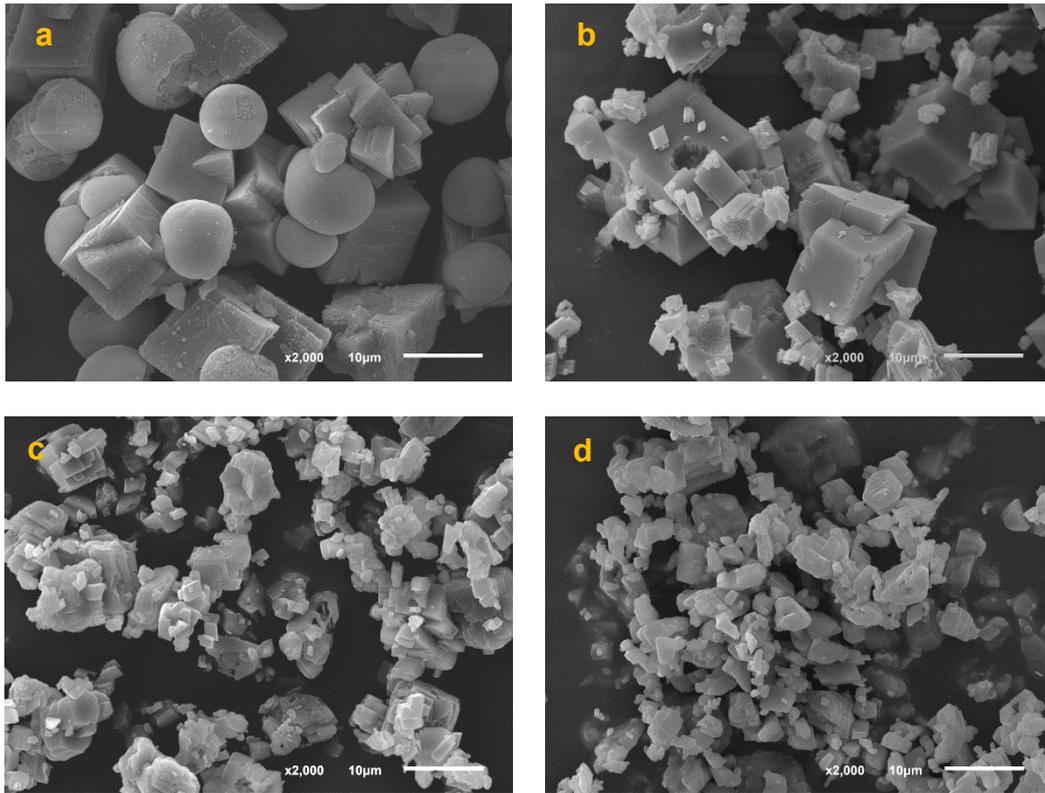
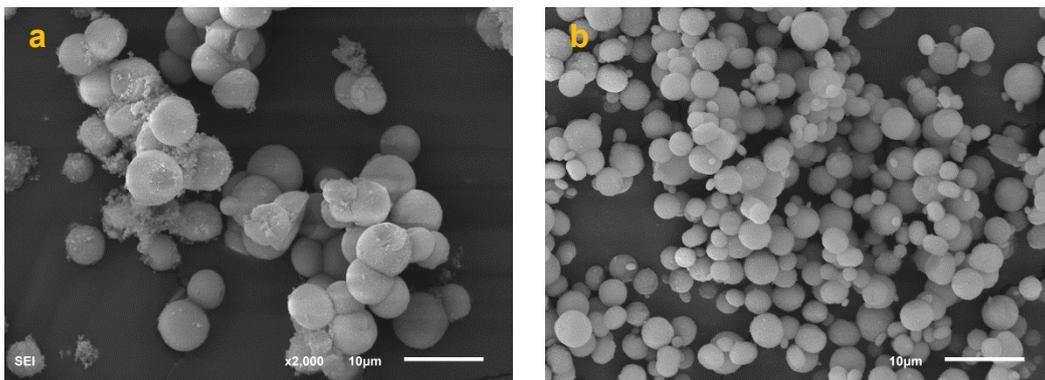


Figura 3.9: Imágenes de MEB a 2000 aumentos. Sólidos precipitados en el experimento de control, E0. a) Calcita y vaterita precipitada a los 10 minutos. b) Calcita precipitada a las 15 horas. c) Calcita precipitada a 1 semana. d) Calcita precipitada a 1 mes.

La morfología de la vaterita en los experimentos realizados en presencia de Se(IV) es también esferulítica y el tamaño similar al observado en el experimento de control. La figura 3.10 muestra algunos de estos esferulitos en precipitados de los experimentos E1, E2 y E3.



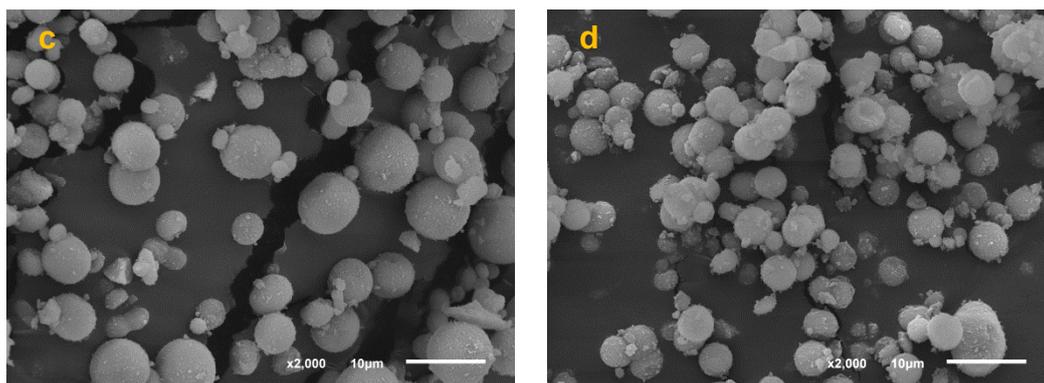


Figura 3.10: Imágenes de MEB a 2000 aumentos. Vaterita precipitada en los experimentos con Se(IV). a) E3 a 10 minutos, b) E1 a 1 hora, c) E2 a 15 horas, d) E1 a 1 día.

La fase $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ muestra una morfología característica laminar de aspecto hojoso. En muchas ocasiones estas plaquitas aparecen englobando esferulitos de vaterita como se muestra en la figura 3.11.

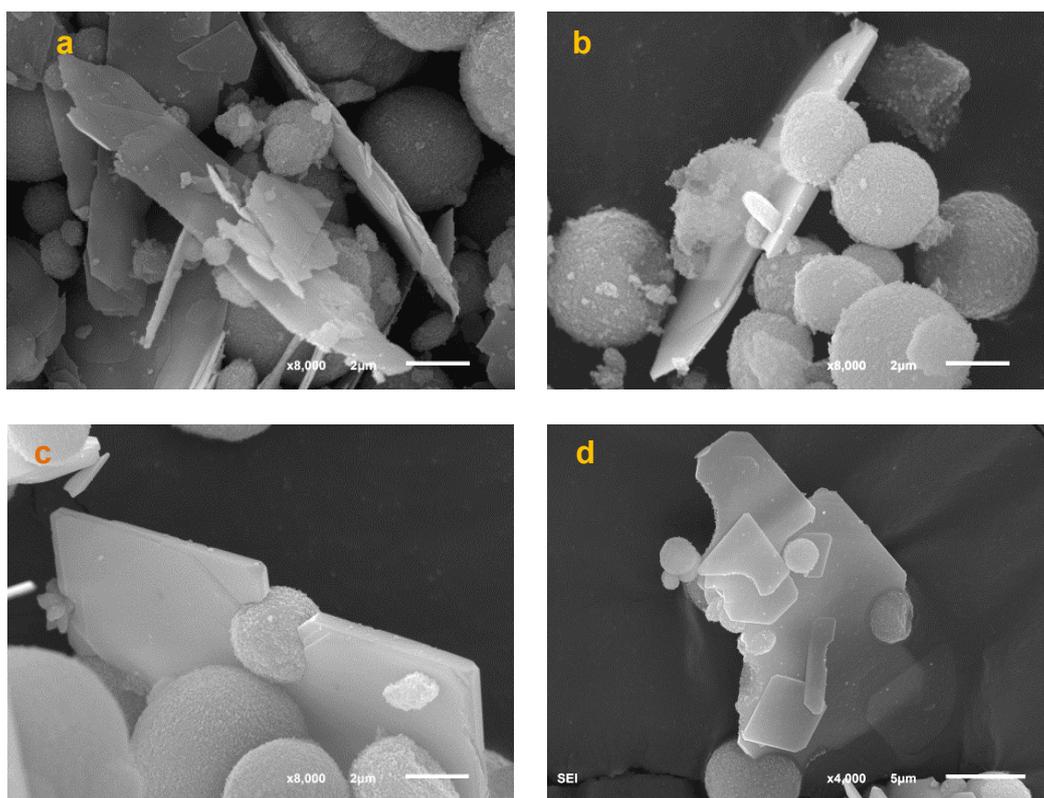


Figura 3.11: Detalle de la nueva fase de selenito: a) E3 a 1 día de envejecimiento, b) E2 a 1 semana de envejecimiento, c) y d) E3 a 2 semanas de envejecimiento.

Este mismo hábito marcadamente laminar del $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ha sido observado en otros trabajos experimentales de precipitación de selenitos de calcio (Nishimura y Hata,

2007). Aunque su estructura cristalina está resuelta (Valkonen et al., 1985), no se han realizado estudios morfológicos detallados de esta fase. El fuerte desarrollo de la forma $\{100\}$ coincide con lo previsto según la teoría de Donnay-Harker. En la figura 3.12 se ha esquematizado la morfología más frecuente de las placas de $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en los experimentos de este trabajo y se han indicado los índices de Miller de las formas. Todas ellas son formas importantes según el modelo de Donnay-Harker.

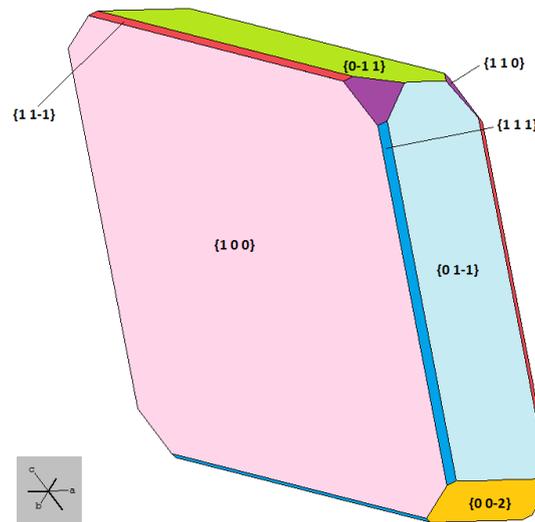


Figura 3.12. Esquema morfológico de una placa de $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Índices de Miller de las formas.

La forma $\{100\}$ está representada en la figura 3.13, donde se observa una morfología de rombo. En esta cara, los ángulos obtusos están relacionados por simetría; sin embargo, los ángulos agudos no. En prácticamente todas las láminas de $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ identificadas (figura 3.11.d), uno de los dos ángulos agudos está mal desarrollado, presentando escalones o irregularidades.

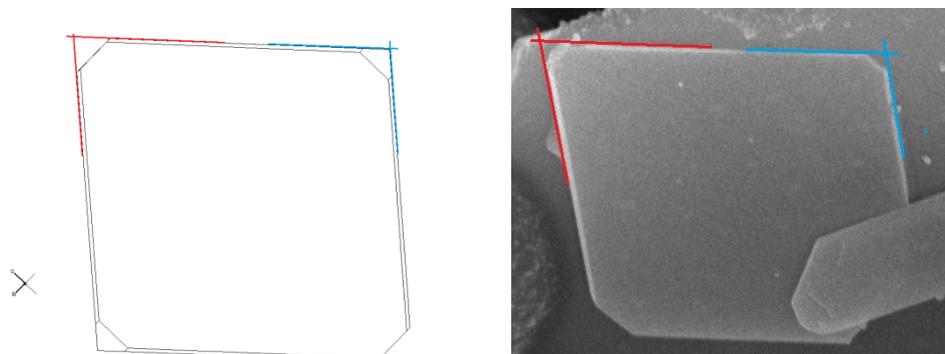


Figura 3.13: Plano $\{100\}$ de forma $\{100\}$. a) Representación morfológica según modelo Donnay-Harker. b) Detalle imagen SEM para el experimento E3 a 2 semanas de envejecimiento.

En la figura 3.14 se representa la estructura cristalina del $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, donde se observa que la forma $\{100\}$ corresponde a los planos de mayor densidad atómica, y entre ellos se sitúan enlaces débiles, que dan la morfología laminar observada en las fotos de SEM (figura 3.11).

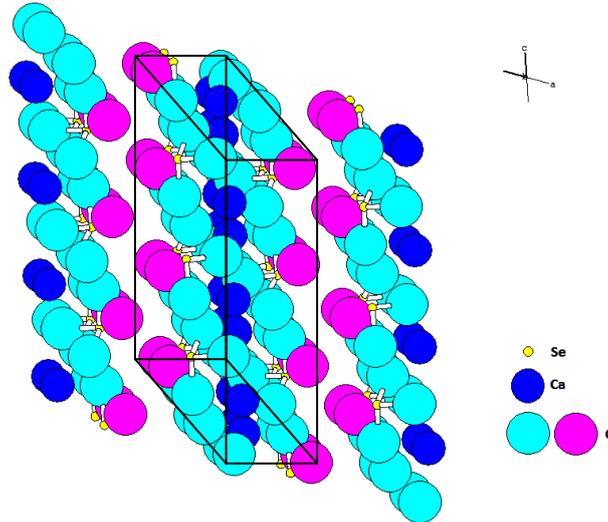


Figura 3.14: Estructura cristalina de $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Color amarillo: selenio; color rosa y azul claro: oxígeno; color azul oscuro: calcio.

La identificación de calcita en estos experimentos en el microscopio electrónico de barrido no ha sido posible. Quizás la pequeña cantidad de esta fase con respecto a la vaterita o a la calcita (y al $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en algunos de los experimentos) haga difícil su localización en la muestra. También es posible que la morfología de esta calcita sea esferulítica y no pueda ser distinguida de la vaterita.

3.1.5 ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS FASES SÓLIDAS

Una vez identificadas las fases morfológicamente, se ha llevado a cabo el análisis químico mediante EDX.

En la figura 3.15 se ha representado la relación atómica Se:Ca en tanto por ciento con respecto al tiempo de envejecimiento para la vaterita en cada experimento. En los tres casos la tendencia es similar. En los primeros estadios es cuando se encuentran los sólidos más enriquecidos. La proporción atómica alcanza valores entorno al 16%, 10%

y 9% en los experimentos E3, E2 y E1 respectivamente. Con el transcurso del tiempo, la vaterita va perdiendo selenio hasta alcanzar un mínimo entre el 0,7 y el 2,5% aproximadamente, en torno a las 15 o 24 horas. Este mínimo coincide con la aparición en la muestra de la fase $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A partir de ese momento las proporciones selenio calcio van creciendo o decreciendo ligeramente, pero sin llegar a superar el 6%.

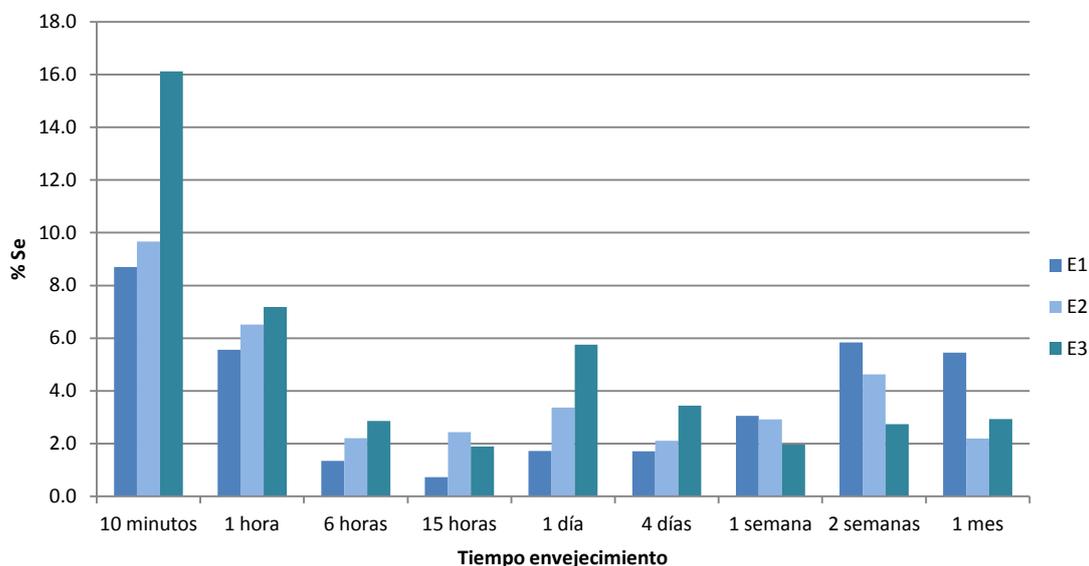


Figura 3.15: Evolución del %Se con el tiempo de envejecimiento para E1, E2 y E3 respectivamente.

Durante los primeros estadios, para tiempos de envejecimiento equivalentes, las mayores concentraciones de selenio en vaterita se corresponden con las mayores concentraciones de selenio en la disolución de partida. Sin embargo, esta tendencia es menos clara e incluso parece invertirse para tiempos de envejecimiento prolongados, a partir de una semana.

No se ha encontrado una relación clara entre el contenido en selenio de la vaterita y el volumen de celda calculado a partir de los datos de difracción de rayos X. En la figura 3.16 se representa el volumen de celda frente a la composición de todas las muestras, independientemente del su tiempo de envejecimiento o de la composición de la disolución de partida. El estudio detallado de estos datos no ha podido aportar conclusiones respecto a la influencia de selenio en la estructura de la vaterita.

El análisis químico de la calcita y del selenito es coherente con su fórmula estequiométrica.

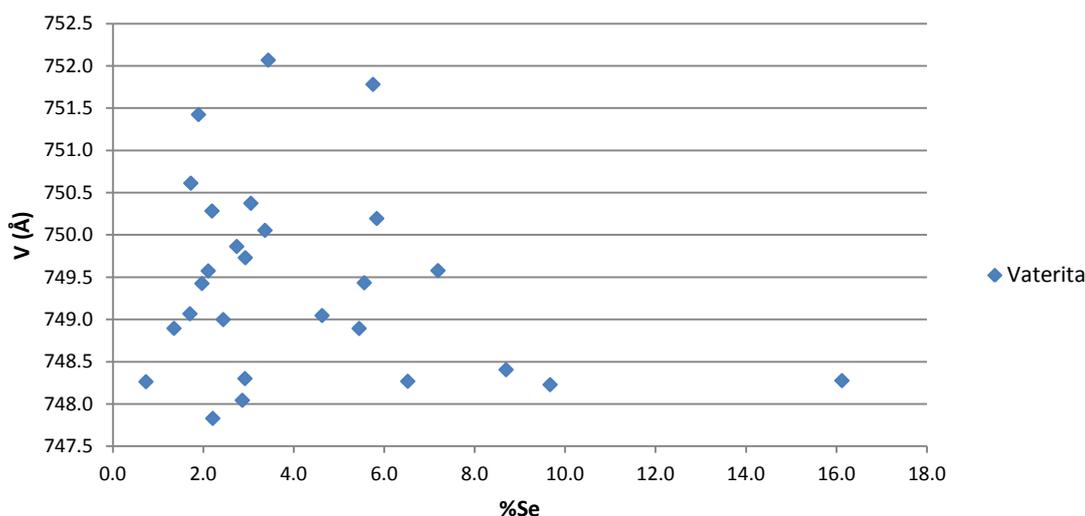


Figura 3.16: Relación entre el porcentaje atómico de selenio y el volumen de de celda de todas las muestras de vaterita precipitadas.

3.1.6 MODELIZACIÓN DE LA DISOLUCIÓN ACUOSA

Una vez que se produce la precipitación, el envejecimiento de los sólidos y la aparición de distintas fases obviamente se produce también un efecto en la disolución acuosa, tanto en su composición química global como en la distribución de especies iónicas. En general, estos cambios implican que la disolución sobrante esté menos concentrada en los elementos que se incorporan al sólido y que la sobresaturación con respecto a las fases que precipitan vaya disminuyendo.

En este trabajo no se ha llevado a cabo el análisis químico de la evolución de las disoluciones con el tiempo de envejecimiento. Este análisis podría ser crucial para la correcta comprensión y discusión de los resultados. Sin embargo, se ha hecho un seguimiento del pH de las disoluciones en cada experimento y se han modelizado con Phreeqc las disoluciones de partida. El dato del pH es de gran importancia en la precipitación de carbonatos por su influencia en la distribución de las especies carbonatadas y por tanto en la sobresaturación. Pero además, el pH también tiene una influencia importante en la distribución de especies que contienen Se (IV), aunque esta influencia no está tan claramente establecida como en los carbonatos.

3.1.6.1 Influencia del pH en la distribución de las principales especies de Se(IV)

Previamente a la modelización y el análisis del pH de las disoluciones empleadas en los experimentos, se ha llevado a cabo una modelización con Phreeqc para comprobar qué especies de selenito son las dominantes en los diferentes rangos de pH.

La tabla 6.1. del apartado Anexo I recoge el input que se ha preparado para estas modelizaciones. Se han utilizado concentraciones de selenito próximas a las de los experimentos y la misma base de datos que se utilizó para modelizar las disoluciones acuosas.

En la figura 3.17 se representan los logaritmos de las actividades de las principales especies de selenito frente al pH que han resultado de la modelización.

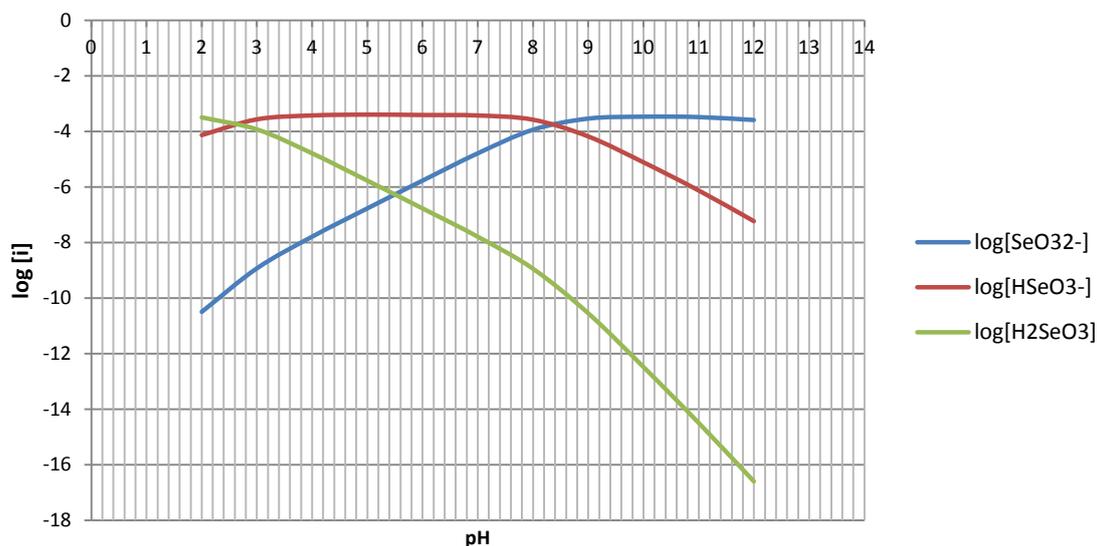


Figura 3.17: Distribución de especies de Se(IV) con el pH.

Como puede comprobarse, para valores muy bajos de pH predomina la especie H_2SeO_3 , mientras que entre 2,7 y 8,4 HSeO_3^- es la mayoritaria. Para valores más altos, la especie predominante es el oxianión selenito, SeO_3^{2-} . Estos valores se asemejan en gran medida a las constantes de equilibrio de las reacciones de disociación de los iones de selenito (Se IV) propuesta por Séby et al. (2001). En su trabajo, en el que consideran concentraciones de selenio mucho menores (10^{-6} M), encuentran las siguientes constantes de equilibrio:



3.1.6.2 Modelización con Phreeqc

Mediante el programa Phreeqc se han modelizado las disoluciones iniciales de los cuatro experimentos realizados y se han calculado los índices de saturación de cada disolución con respecto a distintos sólidos. En todas las simulaciones se ha utilizado la base de datos sit.dat, desarrollada por Amphos21, BRGM y ANDRA, la agencia Nacional de Francia para la gestión de residuos radioactivos. En esta base de datos se han revisado de forma especial los datos termodinámicos relacionados con elementos que pueden formar radionúclidos como el selenio.

En las simulaciones se consideran las solubilidades de los tres principales polimorfos del carbonato de calcio: calcita, aragonito y vaterita y del principal selenito de calcio, $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los valores de estas solubilidades que recoge sit.dat son los que aparecen en la tabla 3.3. La base de datos no contempla las solubilidades de otros selenitos de calcio, como $\text{Ca}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}_2\text{SeO}_3(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; sin embargo, estas fases no precipitan en los rangos de pH en los que se ha trabajado y pueden obviarse en la simulación. Los input que se han preparado para cada disolución aparecen detallados en la tabla 6.2. en el Anexo I.

Tabla 3.3: Constantes de solubilidad de las fases implicadas en la modelización.

log k			
Calcita	Aragonito	Vaterita	$\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$
-8.48	-8.31	-7.90	-6.40
(Plum/Bush., 82)	-	-	(-Oli/Nol., 05)

Como resultado de estas modelizaciones se ha obtenido la distribución de especies iónicas y el pH de las disoluciones en las que se produce la precipitación. Estos valores de pH y las actividades de los iones que intervienen en la fases sólidas precipitadas, CO_3^{2-} , SeO_3^{2-} y Ca^{2+} se muestran en la tabla 3.4 Además se han recogido también las concentraciones totales de C(IV), Ca y Se(IV).

Tabla 3.4: Resultados de la modelización con Phreeqc. Valores de pH, concentraciones totales y actividades de iones presentes en las fases sólidas.

Exp.	pH	Totales (molalidad)			Actividades		
		C(IV)	Ca	Se(IV)	CO ₃ ²⁻	SeO ₃ ²⁻	Ca ²⁺
E0	10.93	0.0503	0.0500	-	0.0033	-	0.0057
E1	10.84	0.0503	0.0500	0.0099	0.0032	0.0028	0.0057
E2	10.84	0.0503	0.0500	0.0149	0.0032	0.0041	0.0057
E3	10.84	0.0503	0.0500	0.0199	0.0031	0.0053	0.0057

El pH inicial de las disoluciones es similar en todos los experimentos. La presencia de Se(IV) implica un leve descenso en este valor que conlleva una menor concentración de CO₃²⁺ libre, aunque la cantidad de carbono total sea la misma en todos los experimentos.

Las modelizaciones también han aportado los índices de saturación de distintos sólidos. La tabla 3.5 muestra estos valores para calcita, aragonito, vaterita, CaCO₃·H₂O y CaSeO₃·H₂O.

Tabla 3.5: Índices de saturación de los sólidos que pueden precipitar en la disolución.

Exp.	SI				
	Calcita	Aragonito	Vaterita	CaCO ₃ ·H ₂ O _(s)	CaSeO ₃ ·H ₂ O _(s)
E0	3.76	3.59	3.18	2.88	-
E1	3.75	3.58	3.17	2.86	1.60
E2	3.74	3.57	3.16	2.85	1.77
E3	3.73	3.56	3.15	2.85	1.88

Todas las disoluciones están sobresaturadas con respecto a los tres polimorfos de CaCO₃ y con respecto a CaCO₃·H₂O, por lo que teóricamente estas cuatro fases podrían precipitar. De ellas, el mayor índice de saturación corresponde a la calcita, que es la fase más estable del carbonato de calcio y, por tanto, la que más probabilidades tiene de precipitar. Otras fases, como la vaterita, pueden ser precursoras, pero tenderían a desaparecer en favor de la calcita.

La disolución acuosa también está sobresaturada con respecto a CaSeO₃·H₂O, por lo que su precipitación es también posible. Sin embargo, la sobresaturación con respecto a esta fase es sensiblemente menor que la de los carbonatos de calcio y su precipitación será más lenta.

Así pues, la formación de esta fase está condicionada por su mayor solubilidad con respecto al carbonato de calcio; es decir dependerá de la disponibilidad de Ca^{2+} que quede en la disolución tras la precipitación del carbonato de calcio. Si el carbonato de calcio incorpora selenito, como sucedió en nuestros experimentos, la sobresaturación con respecto a esta fase disminuirá aún más y su precipitación será aún más difícil.

Las modelizaciones realizadas tienen limitaciones importantes con respecto a las observaciones experimentales, puesto que no consideran la solubilidad de carbonatos con impurezas de Se(IV) porque estas funciones son desconocidas.

3.1.6.3 Evolución del pH en la disolución acuosa de los experimentos

El pH tiene una influencia importantísima en la distribución de las especies iónicas de la disolución acuosa que es un factor determinante en el grado de sobresaturación con respecto a distintas fases. Pero a su vez, la precipitación y evolución de los sólidos también va modificando el pH y la distribución de especies. De esta forma, la evolución del pH es causa y efecto de la evolución del sólido y de la disolución acuosa.

En los experimentos llevados a cabo en este trabajo, el pH inicial de las disoluciones acuosas (a tiempo 0 de envejecimiento) no pueden medirse directamente porque la precipitación se produce instantáneamente al mezclar las dos disoluciones de partida. Sin embargo, sí se han realizado las mediciones de pH inmediatamente después del filtrado para cada tiempo de envejecimiento. Los resultados de estas medidas para los experimentos E1, E2 y E3 se muestran en la figura 3.18.

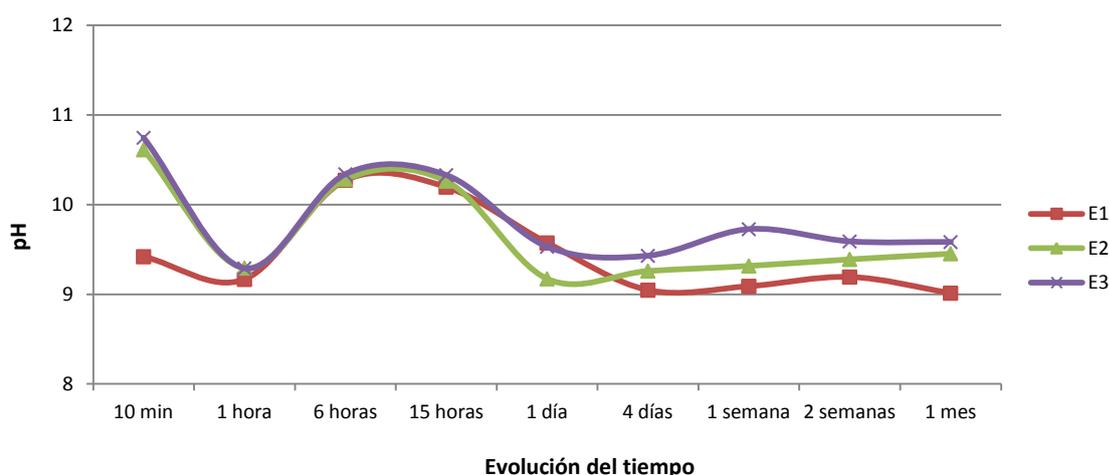


Figura 3.18: Evolución del pH en la solución acuosa restante con el tiempo de envejecimiento para las tres concentraciones de Se.

En los tres experimentos el pH sigue una evolución similar. Las disoluciones han sufrido un fuerte descenso de pH en la primera hora. Desde los valores cercanos a 11 que han dado las simulaciones con Phreeqc justo en el momento de la precipitación para los tres experimentos, el pH baja hasta acercarse a 9 a la hora de envejecimiento. A continuación, el pH remonta hasta alcanzar máximos por encima de 10 entre las 6 y las 15 horas. A partir de ese momento, el pH desciende de nuevo acercándose a 9 y permanece prácticamente estable, hasta el final del experimento.

El descenso observado en la primera hora se debe obviamente a la rápida precipitación de carbonato de calcio. Este descenso es menor en los experimentos que contienen Se(IV) que en experimentos realizados en condiciones similares en ausencia de selenio, en los que se alcanzan valores por debajo de 8. Las variaciones oscilantes del pH a partir de una hora de envejecimiento deben tener una explicación más compleja. Hay que destacar que el comportamiento en cuanto al pH se correlaciona muy bien con la composición de los sólidos que precipitan. Si se compara la anterior gráfica de evolución del pH con la figura 3.15 que se presenta en el apartado 3.1.5 sobre la composición química de la vaterita, se comprueba que los mayores enriquecimientos en Se(IV) corresponden con valores más altos de pH. Aunque hay varias interpretaciones posibles para esta buena correlación, una de las más claras sería que el aumento de pH indica un enriquecimiento en CO_3^{2-} libre y por tanto una mayor sobresaturación en carbonato de calcio. Esta alta sobresaturación implicaría una mayor velocidad de precipitación que favorece la incorporación de impurezas; es decir mayor cantidad de selenito en el sólido.

Por otra parte, la estabilización del pH en los tiempos de envejecimiento prolongados, coincide con la precipitación de $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El descenso de concentración de calcio y carbonato en el agua por la precipitación de vaterita habrá aproximado la disolución acuosa al equilibrio con respecto a los carbonatos de calcio, todos ellos con solubilidades próximas y, de producirse, la precipitación de esta fase será más lenta que en los primeros estados del envejecimiento.

Quedaría pendiente analizar el contenido de aniones SeO_3^{2-} en la disolución acuosa filtrada pero queda fuera del contenido de este trabajo fin de máster. Se podría realizar mediante cromatografía iónica. De este modo se conocería qué cantidad de selenio ha permanecido en la disolución.

4 DISCUSIÓN GENERAL

Los resultados que se han obtenido en este trabajo son complejos y la interpretación de muchos de ellos no es sencilla. En una primera aproximación, algunos incluso parecen contradictorios o no se correlacionan bien. Es obvio que contar con datos sobre la evolución de la composición de las disoluciones acuosas durante el envejecimiento, habría facilitado la comprensión de los fenómenos que se van sucediendo en cada sistema y despejarían dudas sobre lo que puede estar ocurriendo en ambas fases, acuosa y sólida, a lo largo de los 30 días que han durado los experimentos. No obstante, con los datos de los que se dispone, es posible componer una “secuencia de acontecimientos” en la que vayan encajando todas las observaciones coherentemente. En esta discusión global se propone una posible secuencia de forma cualitativa que habrá que cotejar con análisis químicos de la disolución acuosa, cuando se disponga de ellos en el futuro.

Una vez que se mezclan las disoluciones madre se producen disoluciones altamente sobresaturadas con respecto a las tres fases principales del carbonato de calcio y bastante menos con respecto al selenito de calcio. La precipitación instantánea de fases sólidas provoca un fuerte descenso del pH en los primeros instantes, desde aproximadamente 11 al inicio del experimento, hasta acercarse a 9 al cabo una hora en todos los experimentos. Siguiendo la secuencia normal de cristalización de los carbonatos de calcio, precipita instantáneamente la vaterita como fase precursora de calcita. En el experimento E0, la transformación de vaterita en calcita mediante un proceso de disolución-recristalización que ha sido discutido en varios trabajos previos, progresa rápidamente, de forma que al cabo de seis horas todo el sólido es calcita y muestra un buen grado de cristalinidad que se manifiesta en picos estrechos y muy nítidos en el correspondiente diagrama de difracción. La morfología externa de estos cristales es romboédrica. Sin embargo, en los experimentos E1, E2 y E3, la vaterita permanece por tiempos mucho más prolongados y la historia de envejecimiento es más compleja.

En los sólidos de los experimentos llevados a cabo en presencia de Se(IV), las reflexiones de la vaterita en los diagramas de difracción son claras incluso para tiempos cortos de envejecimiento, pero la anchura de las mismas indica que las primeras vateritas tienen baja cristalinidad. Esta baja cristalinidad y la alta velocidad de precipitación en un sistema altamente sobresaturado, favorecen ambas la incorporación de una importante cantidad de selenito en la estructura cristalina, tanto mayor cuanto mayor es la cantidad de selenito en la disolución de partida, como se comprueba en los análisis EDX. Se han encontrado cantidades de Se en vateritas

precipitadas de hasta un 16% de relación atómica Se:Ca. Todas ellas muestran la morfología esferulítica característica de esta fase.

Esta incorporación tan significativa de selenio no implica un cambio grande en los parámetros de celda de la vaterita; al menos no se ha encontrado una relación directa entre los parámetros de celda y el contenido en Se en esta fase. En cualquier caso, si esta relación existiese, sería difícil de detectar en las vateritas más precoces porque es muy probable que, además de selenito, en su estructura de cristalinidad pobre, haya también agua.

Aunque las disoluciones iniciales también están sobresaturadas con respecto a $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (excepto en el experimento libre de Se), el índice de saturación para esta fase es sensiblemente menor que para los carbonatos de calcio, por lo que no se forma tan rápidamente como la vaterita. Además, la precipitación de vateritas ricas en selenio, hace que la disolución acuosa se empobrezca en calcio y selenio, haciendo que descienda aún más el índice de saturación con respecto al selenito de calcio.

Las vateritas ricas en selenito perviven en el fluido como única fase sólida durante un tiempo mayor cuanto mayor es la concentración de selenito: 6 horas en el experimento E1, 15 horas en E2 y 1 día en E3. La mayor pervivencia en el tiempo de esta fase, indica que la vaterita con selenio gana estabilidad frente a la calcita respecto a la vaterita pura. Este hecho puede tener una explicación estructural. El ion selenito tiene unas dimensiones y una morfología que hacen difícil su incorporación en la calcita en sustitución del carbonato y que implican una cierta modificación en los parámetros de celda (Aurelio et al., 2010; Montes-Hernández et al., 2011). Aunque no existen datos experimentales sobre la solubilidad de calcitas dopadas con selenito, éstas deben ser más solubles que la calcita pura según confirman las modelizaciones moleculares (Aurelio et al., 2010). Sin embargo, la estructura de la vaterita es más abierta y el desorden estructural de los carbonatos hacen especialmente flexibles las posiciones aniónicas, en las que el selenito podría entrar con mayor facilidad que en la calcita (figura 4.1). Este hecho también explicaría el escaso efecto del selenio en las dimensiones de los parámetros de celda de la vaterita. En ciertos rangos de composición la solubilidad de las vateritas con selenio puede acercarse a la de la calcita pura y ser incluso menor que la de las calcitas con las mismas cantidades de selenio. Esta influencia del selenio en la solubilidad de la calcita y de la vaterita, dificulta la transformación vaterita-calcita.

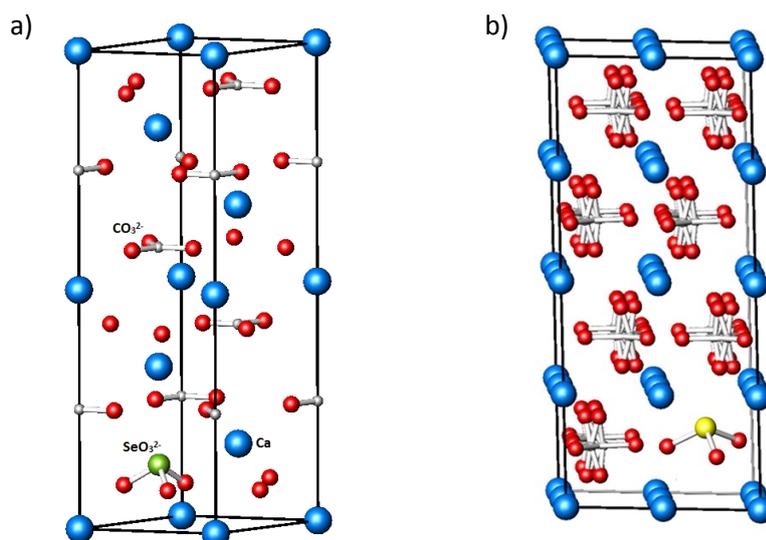


Figura 4.1: Modelización de la celda unidad de a) calcita con un grupo SeO_3^{2-} ; b) vaterita con un grupo de SeO_3^{2-} .

El progresivo empobrecimiento en selenio de la vaterita permite finalmente el inicio de la transformación en calcita que se inicia alrededor de 6 horas en el experimento E1, a las 15 horas en el E2 y en torno a 1 día en el E3. Aproximadamente en ese momento las vateritas presentan las menores concentraciones de selenio. La calcita que se forma en esta transformación está libre de selenio como prueba la posición de las reflexiones en los difractogramas que se ajusta perfectamente a la del estándar de los registros de la base de datos JCPDS. Sin embargo, la morfología de la calcita sí se ha visto afectada por la presencia de selenio en la disolución acuosa. No se han encontrado morfologías de romboedro como la que muestran los cristales que se forman a partir de vaterita en disoluciones libres de selenito. Por el contrario, los cristales de calcita muestran una morfología esferulítica difícil de distinguir de la de la vaterita. Esta influencia del selenito en el crecimiento de la calcita concuerda con las observaciones a escala molecular que aparecen en la bibliografía al respecto (Renard et al., 2013).

En el experimento E3, al mismo tiempo que se inicia la transformación en calcita ha comenzado a precipitar el selenito en forma de $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La liberación de una importante cantidad de SeO_3^{2-} por la purificación de la vaterita, que la calcita es incapaz de incorporar en su estructura, incrementa la sobresaturación del sistema con respecto a esta fase que precipita. Sin embargo, en los experimentos E1 y E2, la cantidad de selenito aportada no es tan importante y esta fase aún no precipita.

La calcita obtenida es siempre minoritaria con respecto a la vaterita y termina incluso por desaparecer en un corto periodo de tiempo. En los experimentos E1 y E2 desaparece por completo a las pocas horas de haberse formado y posiblemente

suceda lo mismo en E3. La testificación en este último experimento se realizó cuatro días después de la aparición de vaterita y no se pudo determinar el tiempo de pervivencia con mayor precisión. La explicación de la disolución de calcita en favor de la vaterita es el resultado que tiene una explicación más difícil, puesto que contradice la secuencia normal de cristalización de los carbonatos. Una posible explicación sería la siguiente: en el momento en el que aparece la calcita tenemos una vaterita con una cierta cantidad de selenito, cuya solubilidad es menor que la de la vaterita pura, pero mayor de la de la calcita. La transformación vaterita impura-calcita tiene lugar, aunque más lentamente que la transformación vaterita pura-calcita del experimento E0. A la vez que se produce la transformación, la vaterita va perdiendo selenito que dificulta el crecimiento de la calcita y le proporciona una morfología con mayor superficie específica que el romboedro, que favorece su disolución en un medio que dificulta su crecimiento. La calcita por lo tanto, se disuelve para formar vaterita con impurezas de selenito.

Las vateritas que quedan en la disolución acuosa tras la desaparición de la calcita muestran contenidos de selenio menores y cristalinidades mayores que las que tenían en los estadios iniciales. Ambos factores favorecen su estabilidad. El lento y progresivo aumento de selenito, provoca la precipitación finalmente de $\text{CaSe}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La relación entre la aparición de esta fase y la disolución-recristalización de los esferulitos de vaterita se observa claramente en las imágenes de microscopía electrónica de barrido, en las que se ve que los cristales de selenito están estrechamente relacionados con los esferulitos de vaterita, que muestran signos de disolución en su superficie e incluso a veces son englobados por la nueva fase. El selenito muestra una morfología laminar, próxima a la morfología teórica de equilibrio según el modelo de Donnay – Harker.

5 CONCLUSIONES

- En la precipitación del carbonato de calcio en disolución acuosa a temperatura ambiente, la presencia de Se(IV) tiene una gran influencia que afecta a la composición de las fases precipitadas y sobre todo a la secuencia de cristalización de los polimorfos de CaCO_3 .
- En el rango de composiciones explorado (0,010 M, 0,015 M y 0,020 M Se(IV)), la presencia del anión SeO_3^{2-} aumenta la estabilidad de la vaterita retardando su transformación en calcita.
- Se han sintetizado vateritas en sistemas altamente sobresaturados con respecto al carbonato de calcio, que llegan a contener hasta un 16% atómico de relación Se:Ca en los instantes iniciales de la precipitación. Sin embargo, esta proporción tiende a disminuir en pocas horas cuando la vaterita se deja envejecer en la disolución acuosa a partir de la que se produce la precipitación.
- A diferencia de lo que sucede en la calcita ([Aurelio et al., 2010](#); [Montes-Hernández et al., 2011](#); [Renard et al., 2013](#)), no se ha observado que la incorporación de Se(IV) en la estructura de la vaterita tenga influencia en sus parámetros de celda o su volumen. Este hecho puede tener una explicación en la menor densidad de la vaterita en comparación con la calcita. En la estructura de la vaterita las posiciones en las que se alojan los aniones son más amplios y permitirían, no sólo el desorden estructural de los carbonatos, sino también la entrada de aniones extraños como SeO_3^{2-} .
- En medios en los que se está produciendo la precipitación de carbonatos de calcio, la precipitación simultánea de $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ está condicionada no sólo por la disponibilidad de Ca^{2+} que no se incorpora a los carbonatos, sino también por la de SeO_3^{2-} libres, que tampoco se hayan introducido en la vaterita.
- En las condiciones en las que se han llevado a cabo los experimentos, el $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crece en estrecha relación con la vaterita y muestra una morfología hojosa o laminar que concuerda con la que se puede predecir con el modelo de Donnay –Harker.

6 ANEXO I

Tabla 6.1. Inputs de las modelizaciones de la distribución de especies de Se(IV). a) Para pH ≤9. b) Para pH >9.

a)	b)
PHASES	PHASES
Fix_pH	Fix_pH
H+= H+	H+= H+
log_k 0	log_k 0
SOLUTION 1	SOLUTION 1
temp 25	temp 25
pH 7	pH 7
pe 4	pe 4
redox pe	redox pe
units mmol/kgw	units mmol/kgw
density 1	density 1
-water 1 # kg	-water 1 # kg
REACTION 1	REACTION 1
Na2SeO3 0.02	Na2SeO3 0.02
0.02 moles in 1 steps	0.02 moles in 1 steps
EQUILIBRIUM_PHASES 1	EQUILIBRIUM_PHASES 1
Fix_pH -2 HCl 10	Fix_pH -10 NaOH 10

Tabla 6.2: Inputs de las modelizaciones de los experimentos realizados. a) Experimento sin Se(IV), E0. b) Experimento con Se(IV), en este caso E3.

a)	b)
<pre> SOLUTION 1 temp 25 pH 7 pe 4 redox pe units mol/kgw density 1 -water 0.05 # kg GAS_PHASE 1 -fixed_pressure -pressure 1 -volume 1 -temperature 25 CO2(g) 0.00035 SAVE solution 1 END USE solution 1 REACTION 1 Na2CO3 1 0.005 moles in 1 steps SAVE solution 1 END SOLUTION 2 temp 25 pH 7 pe 4 redox pe units mol/kgw density 1 -water 0.05 # kg GAS_PHASE 2 -fixed_pressure -pressure 1 -volume 1 -temperature 25 CO2(g) 0.00035 END USE solution 2 REACTION 2 CaCl2 1 0.005 moles in 1 steps SAVE solution 2 END </pre>	<pre> SOLUTION 1 temp 25 pH 7 pe 4 redox pe units mol/kgw density 1 -water 0.05 # kg GAS_PHASE 1 -fixed_pressure -pressure 1 -volume 1 -temperature 25 CO2(g) 0.00035 SAVE solution 1 END USE solution 1 REACTION 1 Na2CO3 1 0.005 moles in 1 steps SAVE solution 1 END USE solution 1 REACTION 2 Na2SeO3 1 0.002 moles in 1 steps SAVE solution 1 END SOLUTION 2 temp 25 pH 7 pe 4 redox pe units mol/kgw density 1 -water 0.05 # kg GAS_PHASE 2 -fixed_pressure -pressure 1 -volume 1 -temperature 25 CO(g) 0.00035 SAVE solution 2 END USE solution 2 REACTION 3 CaCl2 1 0.005 moles in 1 steps SAVE solution 2 END MIX 1 1 1 2 1 END </pre>

7 BIBLIOGRAFÍA

- Alesandratos, V.G., Elzinga, E.V., Reeder, R.J. 2007. Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4172-4187.
- ANDRA, 2005. Dossier 2005 Argile. Andra research on the geological disposal of high-level long-lived radioactive waste. Results and perspectives. Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs, Paris.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2003. Toxicological profile for selenium. U.S. Department of health and human services.
- Aurelio, G., Fernández-Martínez, A., Cuello, G.J., Román-Ross, G., Alliot, I., Charlet L. 2010. Structural study of selenium (IV) substitutions in calcite. *Chemical Geology* 270, 249-256.
- Butterman, W.C. and R.D. Brown Jr. 2004. Mineral Commodity Profiles: Selenium. U.S. Geological Survey. Open-File Report 03-018.
- Dhillon, K.S., Dhillon, S.K., Pareek, N. 2005. Distribution and bioavailability of selenium fractions in some seleniferous soils of Punjab, India. *Arch Agron Soil Sci.* 51, 633–43.
- Fernández-Díaz, L., Fernández-González, A., Prieto, M. 2010. The role of sulfate groups in controlling CaCO₃ polymorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6064-6076.
- Fernández-González, A. and Fernández-Díaz, L. 2013. Growth of calcium carbonate in the presence of Se(VI) in silica hydrogel. *American Mineralogist* 98, 1824-1833.
- Floor, G.H., Román-Ross, G. 2012. Selenium in volcanic environments: a review. *Applied Geochemistry* 27, 517–531.
- Fordyce, F.F. 2007. Selenium geochemistry and health. *Ambio.* 36, 94–7.
- Katsikopoulos, D., Fernández-González, A., Prieto, M. 2009. Precipitation and mixing properties of the "disordered" (Mn,Ca)CO₃ solid solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 6147-6161.
- Kunli L, Lirong X, Jian'an T, Douhu W, Lianhua X. 2004. Selenium source in the selenosis area of the Daba region, South Qinling Mountain, China. *Environmental Geology* 45, 426–32.

- Lambe, G.M., Lee, J.F., Staudt, W.J., Reeder, R.J. 1995. Structural studies of selenate incorporation into calcite crystals. *Physica B* 208&209, 589-590.
- Lenz, M., Lens P.N.L. 2009. The essential toxin: The changing perception of selenium in environmental sciences. *Science of the Total Environment*. 407, 3620-3633.
- Montes-Hernández, G., Sarret, G., Hellman, R., Menguy N., Testemale, D., Charlet, L. and Renard., F. 2011. Nanostructured calcite precipitated under hydrothermal conditions in the presence of organic and inorganic selenium. *Chemical Geology* 290, 109-120.
- Nishimura, T. and Hata, R. 2007. Chemistry of the Ca-Se(IV)-H₂O and Ca-Se(VI)-H₂O systems at 25 °C. *Hydrometallurgy* 39, 346-356.
- Paquette, J., Reeder, R.J. 1995. Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 735–749
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J. 1999. User's Guide to PHREEQC, US Geological Survey Water Resources Investigations Report 99–4259, US Geological Survey, Washington, DC.
- Plummer, L. N. and Busenberg, E. (1982). The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1011-1040.
- Prieto, M., Fernández-González A., Putnis A., Fernández-Díaz L. 1997. Nucleation, growth, and zoning phenomena in crystallizing (Ba,Sr)CO₃, Ba(SO₄,CrO₄), (Ba,Sr)SO₄, and (Cd,Ca)CO₃ solid solutions from aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3383-3397.
- Renard F., Montes-Hernández, G., Ruiz-Agudo E., V. Putnis C. 2013. Selenium incorporation into calcite and its effect on crystal growth: An atomic force microscopy study. *Chemical Geology* 340, 151-161.
- Rouxel, O., Fouquet, Y., Ludden, J.H. 2004. Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic ridge: evidence from sulfur, selenium and iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 10, 2295–2311.
- Séby, F., Potin-Gautier, M., Giffaut, E., Borge, G., Donard, O.F.X. 2001. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C. *Chemical Geology* 171 (3-4), 173-194.

- Shongsheng, J., et al. 1997. Determination of the half-life of ^{79}Se with the accelerator mass spectrometry technique. *Nuclear Instruments and Methods B* 123 (1–4), 405–409.
- Staudt, W.J., Reeder, R.J., Schoonen, M.A.A. 1994. Surface structural controls on compositional zoning of SO_4^{2-} and SeO_4^{2-} in synthetic calcite single crystals. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 58, 2087–2098.
- Valkonen, J., Losoi, T., Pajunen, A. 1985. Structure of Calcium Selenite (IV) Monohydrate, $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* C41, 652-654.

Legislación

- Real Decreto 140/2003, de 7 de Febrero de 2003, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (B.O.E. 21.02.2003).