

UNIVERSIDAD DE OVIEDO – DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

MÁSTER EN RECURSOS GEOLÓGICOS E INGENIERÍA GEOLÓGICA

TABAJO FIN DE MÁSTER

INTERACCIÓN DE CALCITA CON $ZnSO_4$ A
TEMPERATURA AMBIENTE:

INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE GRANO DE CALCITA

Isabel Vidal Puyal

Febrero, 2014

Dña. Isabel Vidal Puyal, autora del Trabajo Fin de Máster titulado “Interacción de calcita con $ZnSO_4$ a temperatura ambiente: Influencia del tamaño de grano de calcita”, 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. ISABEL VIDAL PUYAL

La Dra. Amalia Jiménez Bautista, Profesora Titular del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, confirma que ha tutelado el trabajo “Interacción de calcita con $ZnSO_4$ a temperatura ambiente: Influencia del tamaño de grano de calcita”, realizado por Dña. Isabel Vidal Puyal, 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. AMALIA JIMÉNEZ BAUTISTA

Agradecimientos

Los reactivos utilizados en los experimentos, así como los análisis realizados sobre los sólidos y líquidos han sido financiados por el proyecto CGL2010–20134–CO2–O2.

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente Trabajo Fin de Máster.

En primer lugar, agradecer a la directora de mi Trabajo, Dña. Amalia Jiménez Bautista, Profesora titular de la Universidad de Oviedo, por ofrecerme la oportunidad de trabajar en un tema de gran interés, por su confianza, su paciencia y, sobre todo, por dedicar gran parte de su tiempo a esta Tesis. Sin su ayuda este trabajo no podría haber sido realizado.

Muchas gracias a Dña. María de los Ángeles Fernández González, Profesora titular de la Universidad de Oviedo, por su colaboración y por su apoyo en el día a día.

Gracias a Jorge González López, Doctorando de la Universidad de Oviedo, por sus consejos y su siempre buena disposición.

Quiero agradecer a mis compañeros de Máster y amigos, en especial a Alba Lozano Letellier por todos los momentos que hemos compartido durante la realización de este trabajo de investigación y por su apoyo durante este tiempo.

Y, por supuesto a mi familia que estuvieron en todo momento a mi lado.

Resumen

El zinc se encuentra en aguas saladas, subterráneas y en aguas superficiales, donde se debe mantener en un rango de concentraciones concretas ya que desde cualquiera de estos medios naturales se incorpora a la cadena trófica. La Organización Mundial de la Salud (O.M.S.) ha establecido que el límite legal de Zn en el agua sea de 5mg/L ya que niveles más altos pueden llegar a ser perjudiciales para el medioambiente y el desarrollo de los seres vivos. Por esta razón es necesario eliminar el exceso de zinc de las aguas naturales. La mayor parte de los trabajos de investigación se han centrado en el estudio de la eliminación del Zn^{+2} de disoluciones acuosas mediante el uso de sorbentes de distinta naturaleza. Sin embargo, pocos de ellos han estudiado el comportamiento geoquímico del Zn^{+2} en medios naturales en los cuales los minerales y rocas pueden ejercer un control fundamental en la concentración de este ion.

Esta tesis de máster forma parte de una línea de investigación sobre la interacción de iones con carbonatos y sulfatos que presentan un interés medioambiental. En concreto, se propone como objetivo estudiar la interacción de calcita con $ZnSO_4$ y el papel de la superficie específica de la calcita en los procesos de cristalización a temperatura ambiente. Asimismo, se propone evaluar la capacidad de la calcita en el control del contenido en Zn en el agua. Este primer trabajo de investigación sobre la interacción de $ZnSO_4$ con cristales de calcita supone un reto importante para establecer las condiciones experimentales más adecuadas para alcanzar los objetivos propuestos.

Se han diseñado dos tipos de experimentos de interacción de calcita con $ZnSO_4 \cdot H_2O$ durante 24, 48 y 72 horas. En el primer tipo se proponen dos experimentos en los que se utilizan 0.2 g de cristales de calcita de tamaño inferior a 50 μm que reaccionan con 50 – 500 ppm de Zn en disoluciones iniciales de pH 3.82 – 4.60 respectivamente. En el segundo tipo también se plantean dos experimentos en los que se hace reaccionar un monocristal de calcita de 0.2 g con 50 – 500 ppm de Zn en disolución inicial de pH 3.82 – 4.60 respectivamente. Los sólidos obtenidos se han caracterizado por diferentes técnicas, tales como Difracción de Rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). En cuanto a la caracterización de los líquidos se utilizaron pH-metría, Alcalimetría y Fotometría para el análisis de Ca^{2+} y Zn^{2+} en las disoluciones acuosas.

En todos los casos, la interacción se traduce en la formación de fases cristalinas sobre el sustrato de calcita, así como en una disminución más o menos acusada de la concentración de Zn^{2+} con respecto al valor de partida. En los experimentos de reacción de cristales de calcita (<50 μm), se ha identificado hydrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) como fase mayoritaria. A mayor concentración inicial de Zn, precipita mayor cantidad de hydrozincita. El periodo de reacción es un factor que tan solo influye en los experimentos de baja concentración inicial de Zn, en los que se observa que la hydrozincita se disuelve al final del experimento (72 h).

En los experimentos con un único cristal de calcita, la fase mayoritaria corresponde a diferentes sulfatos de Zn. Solo se ha identificado hydrozincita como fase minoritaria en los experimentos de baja concentración de Zn. Por otro lado, la influencia de la concentración de Zn se hace evidente en las fases que precipitan. En los experimentos con baja concentración de Zn precipita la brianyoungita $Zn_{12}(CO_3,SO_4)(OH)_{16}$ que es una solución sólida que recubre por completo el sustrato, impidiendo la disolución de la calcita. Sin embargo, en los experimentos con alta concentración, precipita un hydroxisulfato de zinc, $(Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O)$ en forma de laminillas de poco espesor que deja algunas zonas de la superficie de calcita en contacto con la disolución.

Estos resultados muestran que la naturaleza de los minerales de Zn que precipitan es completamente dependiente del tamaño de grano del sustrato. Este parámetro determina la velocidad de disolución de la calcita, por tanto controla las especies dominantes en la disolución acuosa y como consecuencia, la solubilidad de las fases susceptibles de precipitar. Por esta razón, se ha estimado la velocidad de disolución de la calcita mediante la modelización con el programa informático PHREEQC. En los experimentos de reacción, la disolución de los cristales calcita de menor tamaño es muy rápida y ello favorece la precipitación de hydroxicarbonatos de Zn. En los experimentos de interacción, el proceso de disolución de la calcita es más lento, lo que da lugar a que la concentración de especies carbonáticas en la disolución sea menor y no precipiten los hydroxicarbonatos. Esto permite la precipitación de fases más solubles como es el caso de los sulfatos de Zn.

Teniendo en cuenta que la Organización Mundial de la Salud (O.M.S.) establece el límite de concentración de Zn en aguas para consumo humano en 5 mg/L, la cantidad que se elimina mediante la precipitación de las fases sobre calcita resulta insuficiente para asegurar la descontaminación de aguas. La utilización de cristales de calcita como método de remediación en aguas contaminadas no es válida cuando las concentraciones de Zn^{2+} superan los 50 ppm.

Abstract

Zinc is found in sea water, ground water and surface water, where it must be maintained in a range of specific concentrations because from any of these environments Zn can be incorporated into the food chain. The World Health Organization has established the legal limit in 5 mg/L of Zn at water because higher levels can become harmful to the environment and development of life. Thus, excess of zinc must be removed from natural waters. Most of the researches have been focused on the study of Zn removal from aqueous solutions by using several sorbents. However, very few studies have been focused on the geochemical behavior of Zn in natural environments in which minerals and rocks can exert a fundamental control on the concentration of this ion.

This Master Thesis is a part of a research on the interaction of ions with carbonates and sulfates which have an environmental interest. The objective of this study is to investigate the interaction of ZnSO_4 with calcite crystals and the role of calcite specific area in crystallization processes at room temperature. It is also proposed to evaluate the ability of calcite in the control of Zn content in the water. This first work on the interaction of Zn with calcite represents a major challenge to establish the most experimental appropriate conditions to achieve the proposed goals.

We have designed two types of experiments in which calcite react with $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ for 24, 48 and 72 hours. In the first one, 0.2 g of crystals of calcite ($<50 \mu\text{m}$) were mixed with two concentration of Zn (50 and 500 ppm) in starting solutions of pH (3.82 and 4.60 respectively). In the second experiment, single crystals of calcite (0.2 g) were inserted in separated solutions with 50 – 500 ppm of Zn with initial pH of 3.82 and 4.60 respectively. The solids obtained were characterized by different techniques such as powder-XRD and Scanning Electron Microscopy (SEM). Aqueous solutions were characterized by pH-meter, alkalimeter and photometer was used to analyze Ca^{2+} and Zn^{2+} .

In all cases this interaction results in the formation of crystalline phases of calcite on the substrate and a decrease of concentration of Zn^{2+} with respect to the starting value. In the reaction experiments (calcite crystals $<50 \mu\text{m}$), hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) was identified as the major phase. A higher Zn initial concentration, more hydrozincite is precipitated. The reaction time is a factor that only influences in the experiments performed with low Zn concentration, in which hydrozincite become dissolved at the end of the reaction time (72h).

In experiments with a single crystal of calcite, the major phase corresponds to different Zn sulfates. Hydrozincite was only identified as a minor phase in the experiments of low concentration of Zn. Furthermore, the influence of the concentration of Zn is evident in the nature of precipitating phases. In experiments with low concentration of Zn precipitates brianyoungite $\text{Zn}_{12}(\text{CO}_3, \text{SO}_4)(\text{OH})_{16}$ which is a solid solution that covers completely the substrate, preventing dissolution of the calcite. However, in the experiments performed with

high concentration precipitates zinc hydroxysulfate ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) on the calcite surface. In this case, some areas of calcite remain in contact with aqueous solution.

These results show that the nature of the Zn minerals that precipitate is completely dependent on the grain size of the substrate. This factor determines the rate of dissolution of the calcite and thus controls the dominant species in the aqueous solution and as a result, the solubility of the phases which may precipitate. For this reason, we have estimated the rate of dissolution of the calcite by using PHREEQC code. In reaction experiments, the dissolution of the smallest calcite crystals allows zinc hydroxycarbonates precipitation. On the contrary, in interaction experiments the dissolution of calcite is very slow, and therefore, low concentration of carbonatic species is present in solution, which hinders the precipitation of hydroxycarbonates and facilitates the precipitation of most soluble phases such as Zn sulfates.

World Health Organization establish that the limit concentration of Zn^{2+} in water for human consumption is 5 mg/L. The results obtained here shows that the amount of this ion that is removed by reacting with calcite phase is insufficient to ensure the water decontamination. The use of calcite crystals as a method of remediation in contaminated water is invalid when Zn^{2+} concentrations exceed 50 ppm.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1. Antecedentes y objetivos.....	2
1.2. Estructura de la tesis	5
2. EXPERIMENTAL	6
2.1. Experimentos.....	7
Reacción de polvo de CaCO ₃ de tamaño de grano < 50 µm con Zn	7
Interacción entre cristales de calcita con Zn.....	9
2.2. Técnicas de caracterización.....	10
Caracterización de los precipitados	10
Caracterización de las disoluciones acuosas	12
2.3. Programas informáticos	14
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	15
3.1. Reacción de polvo de CaCO₃ de tamaño de grano < 50 µm con 50 ppm Zn.....	15
Caracterización de las fases sólidas.....	15
Caracterización de las disoluciones acuosas	19
3.2. Reacción de polvo de CaCO₃ de tamaño de grano < 50 µm con 500 ppm Zn.....	21
Caracterización de las fases sólidas.....	21
Caracterización de las disoluciones acuosas	24
3.3. Interacción de un cristal de calcita con 50 ppm Zn.....	27
Caracterización de las fases sólidas.....	27
Caracterización de las disoluciones acuosas	32
3.4. Interacción de un cristal de calcita con 500 ppm Zn.....	35
Caracterización de las fases sólidas.....	35
Caracterización de las disoluciones acuosas	38
4. DISCUSIÓN GENERAL	40
4.1. Formación de fases sólidas con Zn sobre calcita	40
4.2. Efecto de la superficie específica: Modelización de la cinética de disolución	41
5. CONCLUSIONES.....	48
6. BIBLIOGRAFÍA	50
7. APÉNDICE I	53

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes y objetivos

El zinc es un elemento químico de abundancia limitada en la corteza terrestre, que se presenta con un solo estado de oxidación (+2) y del que se conocen cinco isótopos naturales. En la naturaleza, el zinc puede aparecer tanto en su estado nativo, como asociado en forma de óxidos, sulfuros, carbonatos y fosfatos. Entre los minerales de zinc más importantes están la esfalerita (ZnS), zincita (ZnO), smithsonita ($ZnCO_3$) y willemita (Zn_2SiO_4). Durante las últimas décadas, se ha incrementado la extracción de minerales que contienen zinc, debido al aumento de las aplicaciones industriales de este elemento. Uno de los usos tradicionales del zinc es el tratamiento de superficies metálicas para evitar su corrosión (galvanización), aunque también se utiliza en pinturas, cerámicas, semiconductores, baterías, etc. (Castellano and Matijević, 1988). Por otro lado, el zinc es un elemento esencial que participa en un centenar de reacciones químicas a nivel celular en el organismo humano además de ser un micronutriente necesario para muchos seres vivos. La carencia de este elemento puede causar diferentes enfermedades relacionadas con el crecimiento o la piel. El exceso de Zn^{2+} también supone un problema para la salud, puesto que se ha comprobado su relación con patologías médicas que afectan al sistema inmunológico. El zinc se encuentra en aguas saladas, subterráneas y en aguas superficiales, donde se debe mantener en un rango de concentraciones concretas ya que desde cualquiera de estos medios naturales se incorpora a la cadena trófica. La Organización Mundial de la Salud ha establecido que el límite legal de Zn en el agua es de 5mg/L. Niveles más altos de los permitidos pueden ser perjudiciales para el medioambiente y el desarrollo de los seres vivos, lo cual hace necesario eliminar el exceso de zinc de las aguas naturales. En este sentido, numerosos trabajos de investigación se han centrado en el estudio de la eliminación del Zn (+2) de disoluciones acuosas mediante el uso de sorbentes de distinta naturaleza (Bhattacharya et al., 2006 y referencias incluidas). A partir de estos estudios se han desarrollado diversas tecnologías basadas en precipitación, extracción mediante solvente, intercambio iónico o absorción para el tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados. La mayor parte de estos trabajos se centran en la eliminación de altas concentraciones de zinc de suelos y aguas contaminados debido a actividades antrópicas (lodos de depuradoras, compost, agroquímicos y residuos mineros). Sin embargo, son muy pocos los trabajos que han abordado el comportamiento geoquímico del Zn en medios naturales donde los minerales y rocas pueden ejercer un control fundamental en la concentración de este elemento al igual que ocurre con otros metales contaminantes. De hecho, las interacciones entre superficies minerales y disoluciones acuosas ricas en metales tóxicos han sido objeto de muchos estudios en los que se ha considerado que fases como los óxidos, las arcillas y los carbonatos son los principales sorbentes en medios geológicos. El

problema de la incorporación de cationes divalentes (Ca, Sr, Mn, Co) en carbonatos de calcio también ha sido objeto de numerosos estudios durante las últimas décadas (Paquette y Reeder, 1995; Cubillas et al., 2005; Katsikopoulos et al., 2008; Astilleros et al., 2002; Fernández-Díaz et al., 2006). Sin embargo, las investigaciones experimentales sobre la interacción del Zn con calcita son más escasas.

La influencia de los iones Zn^{2+} en disoluciones con Ca^{2+} , CO_3^{2-} fue estudiado por Glasner and Weiss (1980), quienes sugieren que el fuerte comportamiento de adsorción del Zn^{2+} obstaculiza la cristalización de calcita y favorece la formación de hydrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$). Otros autores han estudiado el efecto del Zn^{2+} en el crecimiento de la calcita (Temmam et al., 2000; García-Sánchez y Álvarez-Ayuso 2002; Freij et al., 2004). En estos trabajos se demuestra que la disolución de la calcita está acoplada con la precipitación de hydrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) ya que aumenta la rugosidad de la superficie activando la nucleación de hydrozincita. Estudios sobre la interacción de este metal con la superficie de la calcita sugieren un intercambio del zinc por el calcio en la superficie de calcita (Zachara et al., 1988; Cheng et al., 1998). En un estudio de muestras naturales y sintéticas de calcita analizadas mediante técnicas espectroscópicas concluyen que el Zn sustituye al calcio en coordinación octaédrica (Reeder et al., 1999). En resumen, todos estos trabajos de investigación ponen de manifiesto el interés de la interacción de Zn con carbonatos de calcio. Sin embargo en medios naturales, la presencia de otros minerales como los sulfatos puede ser decisiva en la precipitación de fases que incorporan el Zn. Un ejemplo muy interesante desde el punto de vista mineralógico es la brianyoungita ($Zn_{12}((CO_3)(SO_4))(OH)_{16}$), un mineral que se encuentra asociado con yeso y calizas (Livingstone y Champness, 1993).

Esta tesis de máster forma parte de una línea de investigación sobre la interacción de iones divalentes con carbonatos y sulfatos que se viene desarrollando en el Grupo Experimental de Geoquímica de Aguas del departamento de Geología de la Universidad de Oviedo. En particular, este trabajo de investigación propone como **objetivo principal**: *estudiar la cristalización de fases que incorporan Zn en superficies de calcita a temperatura ambiente.*

Los trabajos experimentales sobre la reacción de iones de Zn^{+2} con calcita son muy escasos en la literatura científica. Uno de los más recientes es el de Freij et al., (2004) que han realizado experimentos in situ de interacción de calcita en polvo con una disolución de $ZnCl_2$ que se inyecta a intervalos cortos de tiempo en una celda de fluidos de un microscopio de fuerza atómica. En este trabajo realizado a nanoescala se constata que la disolución de la superficie de calcita esta acoplada a la precipitación de fases que incorporan el Zn^{2+} . El estudio del papel de la superficie reactiva de la calcita en los procesos de precipitación de fases con Zn es el **primer objetivo específico** de este trabajo. Asimismo, se propone un **segundo objetivo específico** que es estudiar la evolución de las fases que precipitan y evaluar la capacidad de la calcita en el control del contenido en Zn en el agua.

Para conseguir estos objetivos, ha sido preciso diseñar una serie de experimentos previos que permitieran establecer las condiciones iniciales de las disoluciones (reactivos de Zn, concentraciones, tamaño de grano de calcita, etc.). A partir de estos experimentos previos, se han realizado unos experimentos de reacción (calcita de tamaño pequeño) y otros experimentos de interacción (monocristal de calcita) que se han mantenido durante un periodo de tiempo de 72 horas. Los sólidos se han caracterizado mediante Difracción de Rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). La disolución se ha caracterizado a partir de la alcalinidad, y del análisis de Zn^{2+} y Ca^{2+} y se han monitorizado el pH al inicio y final de los experimentos. Asimismo se ha empleado el programa de simulación geoquímica PHREEQC para modelizar la cinética de disolución de la calcita en los experimentos de reacción e interacción.

1.2. Estructura de la tesis

El presente trabajo se ha estructurado en cinco capítulos:

- *Introducción.*
- *Experimental:* se expone una descripción detallada de la metodología seguida en los experimentos de reacción e interacción de calcita con iones de Zn^{2+} a temperatura ambiente; así como las técnicas utilizadas en la caracterización de las fases sólidas obtenidas y de las disoluciones acuosas.
- *Resultados y discusión:* en este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización de las fases sólidas y de las disoluciones acuosas. Se ha incluido la interpretación de los mismos a medida que se van exponiendo. Este apartado se estructura en cuatro partes:
 - En una primera, se presentan los resultados obtenidos en las experiencias de envejecimiento de reacción de polvo de $CaCO_3$ de tamaño de grano inferior a $50\ \mu m$ con 50 ppm Zn.
 - En la segunda, se presentan los resultados obtenidos en las experiencias de envejecimiento de reacción de polvo de $CaCO_3$ de tamaño de grano inferior a $50\ \mu m$ con 500 ppm Zn.
 - En una tercera, se presentan los resultados obtenidos en las experiencias de envejecimiento de interacción de un cristal de calcita con 50 ppm de Zn.
 - En la cuarta, se presentan los resultados obtenidos en las experiencias de envejecimiento de interacción de un cristal de calcita con 500 ppm de Zn.
- *Discusión general:* en esta sección se interpretan los resultados de los experimentos de reacción con respecto a los de interacción y se incluye la modelización de la cinética de disolución de la calcita.
- *Conclusiones:* se muestran las principales conclusiones de este trabajo
- *Bibliografía*

2. EXPERIMENTAL

Se ha planteado dos tipos de experimentos de interacción de zinc con calcita de distinto tamaño de grano y a escala macroscópica. En el primero de ellos, se utilizan cristales de calcita de pequeño tamaño ($<50\ \mu\text{m}$) que reaccionan con Zn en reactores cerrados durante un máximo de tres días. Los cristales de calcita empleados corresponden a un reactivo de SIGMA con grado analítico y sin trazas de Zn. Estas experiencias se denominaron de **reacción**. En el segundo experimento se hace reaccionar el Zn con un monocristal de calcita de tamaño aproximado de $6\text{mm} \times 5\text{mm} \times 3\text{mm}$. Los cristales de calcita fueron previamente lavados con alcohol para eliminar impurezas de la superficie. La selección de los cristales de calcita se realizó con una lupa binocular que permite observar las superficies de exfoliación. Estas experiencias se denominaron de **interacción**.

Debido a los escasos estudios experimentales sobre la interacción de Zn con calcita, en el presente trabajo de investigación se ha considerado necesario realizar una serie de experimentos previos con el objetivo de seleccionar el reactivo de Zn que permitiera estudiar el comportamiento de cristalización de las fases que incorporan este elemento. Los dos reactivos seleccionados para realizar estos experimentos previos fueron $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y ZnCl_2 . En todos los experimentos se utilizó la misma disolución inicial que se preparó a partir de agua Milli-Q[®] a la que se añadió ácido nítrico (HNO_3 al 65%) hasta alcanzar valores de pH de 3.82. En un primer experimento, se mezclaron 0.20 g de carbonato de calcio polvo (0.02 M) con 50 ppm de Zn empleando el reactivo ZnCl_2 en 100 ml de la disolución inicial. Este experimento se repitió en las mismas condiciones para el reactivo de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A continuación se realizaron otros experimentos similares para los que se empleó un monocristal de calcita de aproximadamente 0.20 g. Los cuatro experimentos se mantuvieron en agitación constante a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ en reactores cerrados y aislados de la atmósfera durante un periodo máximo de 4 días. Los reactivos utilizados en el trabajo experimental fueron de grado reactivo analítico.

La modelización de las disoluciones de partida de los experimentos previos se realizó con el programa de simulación PHREEQC. Esta modelización permite conocer la distribución de las especies químicas en la disolución, los coeficientes de actividad de los iones en disolución (Zn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-}) y los índices de saturación de las fases susceptibles de precipitar. Para la utilización de esta herramienta informática fue necesaria la ampliación de la base de datos minteqv4.dat en la que se han incluido la constante de equilibrio de la hydrozincita y las diferentes constantes de equilibrio usadas para el cálculo de la especiación (Tabla 1).

Reacción	Log K (25°C, I=0)	Fuente
$Zn^{+2} + H_2O = ZnOH^+ + H^+$	-8.96	Baes and Mesmer (1976)
$Zn^{+2} + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2H^+$	-16.9	Baes and Mesmer (1976)
$Zn^{+2} + 3H_2O = Zn(OH)_3^- + 3H^+$	-28.4	Baes and Mesmer (1976)
$Zn^{+2} + 4H_2O = Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-41.4	Baes and Mesmer (1976)
$Zn^{+2} + H^+ + CO_3^{2-} = ZnHCO_3^+$	11.829	Zirino and Yamamoto (1972)
$Zn^{+2} + CO_3^{2-} = ZnCO_3$	3.9	Bilinski et al., (1976)
$CO_3^{2-} + Ca^{+2} = CaCO_3$	3.2	Ball et al., (1981)
$ZnCO_3 = Zn^{+2} + CO_3^{2-}$	-10.8	Schindler et al., (1969)
$Zn(OH)_2 \cdot CO_3 = Zn^{+2} + 0.4CO_3^{2-} + 1.2OH^-$	-14.85	Mercy et al., (1998)

Tabla 1: Constantes de equilibrio usados para los cálculos de especiación y solubilidad (Zachara et al., 1989)

La modelización de los experimentos previos permitió conocer la distribución de especies de distintos reactivos para la misma concentración de Zn (50 ppm) que reaccionan con calcita (20 mM). En el caso del $ZnCl_2$, la distribución de las especies presentes en la disolución indica que el Cl^- es un ion con gran capacidad para acomplejarse con iones de Zn^{2+} y grupos OH^- , lo cual previene la incorporación del ion Zn^{2+} en los sólidos. A partir de estos resultados, se ha seleccionado el reactivo de $ZnSO_4 \cdot H_2O$ para un estudio detallado de la interacción a periodos de reacción inferiores a 4 días.

2.1. Experimentos

Reacción de polvo de $CaCO_3$ de tamaño de grano < 50 μm con Zn

El primer tipo de experimento que se ha planteado es la reacción de $CaCO_3$ de tamaño de grano inferior a 50 μm con $ZnSO_4 \cdot H_2O$, durante intervalos de tiempo variables entre 24, 48 y 72 horas. Se emplearon dos concentraciones del reactivo de Zn (50 ppm y 500 ppm) que corresponden a 10 y 100 veces la concentración de Zn disuelto en agua permitida por la Organización Mundial de la Salud. Para todos los experimentos se preparó una disolución inicial de agua Milli-Q[®] a la cual se añadió HNO_3 (65%) hasta obtener valores de pH de 3.8 y 4.6 para los experimentos de baja concentración (50 ppm de Zn) y alta concentración (500 ppm de Zn) respectivamente. La Tabla 2 muestra los detalles experimentales para cada una de las concentraciones. A la disolución inicial (100 ml) se incorporó la cantidad correspondiente del reactivo hasta obtener la concentración de Zn (50 ppm y 500 ppm). Posteriormente se añadieron 0.2 g de calcita en polvo (SIGMA) con alto grado de pureza y se midió el pH de inicio de la reacción. Una vez cerrado el reactor, los experimentos se mantuvieron en agitación constante a 100 rpm y temperatura ambiente $23 \pm 1^\circ C$ durante 24, 48 y 72 horas. La preparación de la disolución y los primeros momentos de la reacción anteriores al sellado del

reactor, la presión atmosférica del laboratorio era de 720 ppm CO₂ que equivale a una presión parcial de 720×10^{-6} atm de CO₂.

[Zn ²⁺]	CaCO ₃	pH Inicial
50 ppm	0.2 g	3.82
500 ppm	0.2 g	4.60

Tabla 2: Experimentos de reacción (Reactivo: ZnSO₄·H₂O)

Al final de cada uno de los tiempos de reacción, se abrieron los reactores y se midió el pH final de la disolución. Posteriormente las fases se separaron empleando un filtro de 0,45 μm insertado en un equipo de filtración conectado a una bomba de vacío (Figura 1). Los sólidos se dejaron secar a temperatura ambiente y la disolución acuosa se almacenó a una temperatura de 8°C para evitar su evaporación.



Figura 1: Equipo de filtración conectado a una bomba de vacío con filtro de 0.45μm

Interacción entre cristales de calcita con Zn

El segundo tipo de experimento consiste en la interacción de un monocristal de calcita natural con $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durante los mismos intervalos de tiempo (24, 48 y 72 horas) y las mismas concentraciones de Zn (50 ppm y 500 ppm) que en el experimento anterior. Los detalles experimentales se muestran en la Tabla 3. Todos los experimentos de interacción se realizaron con la misma disolución inicial empleada en los experimentos de reacción. En este caso se emplearon 100 ml de la disolución inicial a la que se añadió la cantidad de reactivo correspondiente y posteriormente un monocristal de calcita de aproximadamente 0.20 g. Los cristales de calcita fueron previamente pesados para mantener una proporción de calcita/líquido de 2 g/L. Los cristales fueron seleccionados con ayuda de una lupa binocular y lavados con alcohol antes de ser incorporados a la disolución. A continuación se midió el pH de la disolución para determinar su valor en los estadios iniciales de la reacción. Los experimentos se llevaron a cabo en reactores cerrados y se mantuvieron en agitación constante a 100 rpm durante el tiempo de reacción. Las condiciones ambientales del laboratorio durante la preparación de los experimentos, fueron de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ y 720 ppm CO_2 (presión parcial de CO_2 de 720×10^{-6} atm).

$[\text{Zn}^{2+}]$	CaCO_3	pH Inicial
50 ppm	0.2 g	3.82
500 ppm	0.2 g	4.60

Tabla 3: Experimentos de interacción (Reactivo: $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Al finalizar cada uno de los tiempos de reacción se midió el pH de las disoluciones finales. A continuación, las fases se separaron empleando un filtro de $0,45 \mu\text{m}$ insertado en un equipo de filtración conectado a una bomba de vacío (Figura 1). Los sólidos se dejaron secar a temperatura ambiente y la disolución final se almacenó a una temperatura de 8°C para evitar su evaporación.

2.2. Técnicas de caracterización

La identificación y caracterización de los sólidos y líquidos se ha llevado a cabo mediante diferentes técnicas instrumentales que han permitido el seguimiento durante la síntesis y evolución para los dos tipos de experimentos previamente descritos. Las técnicas empleadas en la caracterización de los sólidos fueron Difracción de Rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). En cuanto a la caracterización de los líquidos se utilizaron: pH-metría, Alcalimetría y Fotometría para el análisis de Ca^{2+} y Zn^{2+} en las disoluciones acuosas.

Caracterización de los precipitados

Difracción de Rayos-X (DRX):

La identificación de las fases sólidas obtenidas en los experimentos de reacción se llevó a cabo con Difracción de Rayos-X (DRX) mediante el método de polvo. Para ello, se separó una fracción representativa del sólido que posteriormente fue molida en un mortero de ágata a un tamaño de partícula inferior a $5\ \mu\text{m}$. El equipo utilizado fue un difractómetro de polvo de Rayos X modelo *Seifert XDR 3000 T/T* (Figura 2) equipado con monocromador primario y secundario y con radiación de cobre ($\text{Cu-K}\alpha$). Para todas las muestras se llevó a cabo un barrido 2θ entre 5° y 60° con un paso de 0.02° . Los resultados se analizaron con el programa *X'pert Plus* que permite la identificación de las fases a partir de las principales reflexiones de cada uno de los diagramas de polvo y la determinación de los parámetros de celda de la sustancia.

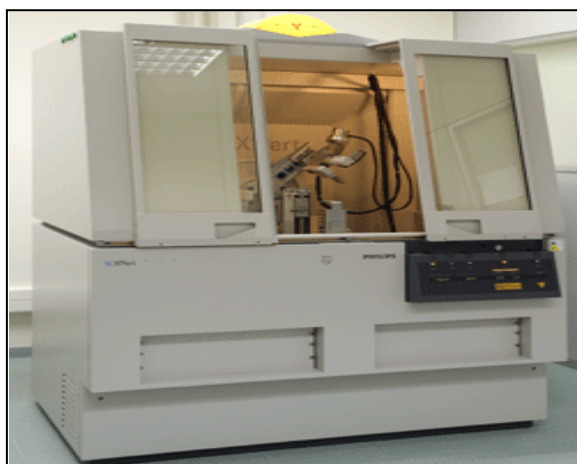


Figura 2: Difractómetro de polvo de Rayos-X modelo *Seifert XDR 3000 T/T*

Las fases precipitadas sobre los cristales de calcita en los experimentos de interacción fueron identificadas mediante la técnica de Difracción de Rayos-X con incidencia rasante. Esta técnica permite el análisis de la capa superficial precipitada sin interferencias del sustrato. Para realizar estos análisis se empleó el mismo equipo descrito anteriormente (Figura 2), pero modificando la geometría convencional de Bragg-Brentano en una geometría asimétrica de Bragg. Con esta geometría se fija el ángulo de incidencia de los rayos X que pasan a través de un sistema de colimación de incidencia, mientras que el brazo detector se mueve según 2θ . En este caso, el ángulo de incidencia se fijó en 4° y la muestra se barrió con un ángulo 2θ entre 0° y 50° .

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):

El estudio de las morfologías de las muestras sólidas se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido con cañón de electrones de filamento de wolframio modelo *MEB JEOL-6610LV* (Figura 3). El microscopio tiene integrado un equipo de microanálisis modelo *INCA Energy 350-Xmax 50* que permite un análisis semicuantitativo de la composición química de la superficie de las fases sólidas. Para preparar las muestras se seleccionó una fracción representativa de cada sólido que se añadió a una cinta adhesiva colocada sobre un porta muestras de aluminio. Las muestras se recubrieron con una aleación de Au en un metalizador modelo *Sputtering Balzers SCD 004* para aumentar la conductividad de la superficie. Las imágenes fueron obtenidas con electrones secundarios (SEI) y electrones retrodispersados (BEC) y el microanálisis químico se realizó al menos en tres puntos o áreas seleccionadas en cada muestra.



Figura 3: Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) con cañón de electrones de filamento de wolframio modelo *MEB JEOL-6610LV*

Caracterización de las disoluciones acuosas

Las disoluciones acuosas fueron caracterizadas mediante la medición del pH que se realizó en diferentes etapas de la fase experimental. En todos los experimentos se utilizó una misma disolución inicial preparada con agua Milli-Q[®] a la que se añadió ácido nítrico (HNO₃ al 65%) hasta alcanzar pH de 3.82 – 4.60. Los valores de pH de la disolución se midieron al inicio de la reacción, es decir una vez que se añadieron el reactivo (ZnSO₄·H₂O) y la calcita a la disolución inicial. Asimismo, se midió el pH de la disolución una vez transcurrido el tiempo de reacción y antes de la separación de las fases líquida y sólida. La monitorización del pH se realizó con un equipo *CyberScan pH/Ion/Conductivity PCD 6500-Eutech Instruments* que está equipado con una sonda *Hamilton Polytype Lab*. En la Figura 4a se muestra el equipo utilizado para realizar la medición de pH. La calibración de este equipo se realizó mediante disoluciones tampón CRISON de 4.01 y 7.00. Las condiciones ambientales del laboratorio durante la medición del pH fueron de 23±1°C y aproximadamente 720 ppm CO₂ (presión parcial de CO₂ de 720 x 10⁻⁶ atm). En estas mismas condiciones ambientales se realizaron el resto de los análisis químicos de las disoluciones acuosas.

Una vez filtradas las disoluciones acuosas, se procedió a la medida de la alcalinidad que permite determinar la concentración de las especies carbonáticas en la disolución. A partir de los resultados obtenidos con esta técnica, se puede obtener una estimación de la tasa de disolución de calcita. La distribución de las especies carbonáticas en las disoluciones acuosas obtenidas al final de cada uno de los tiempos de reacción se ha medido en un equipo *Crison Compact Tritator* (Figura 4b) para los experimentos de reacción de baja y alta concentración. Se ha empleado una sonda *Hamilton Polytype Lab*. El equipo fue calibrado con soluciones patrón de 4.01 y 7.00 de CRISON.

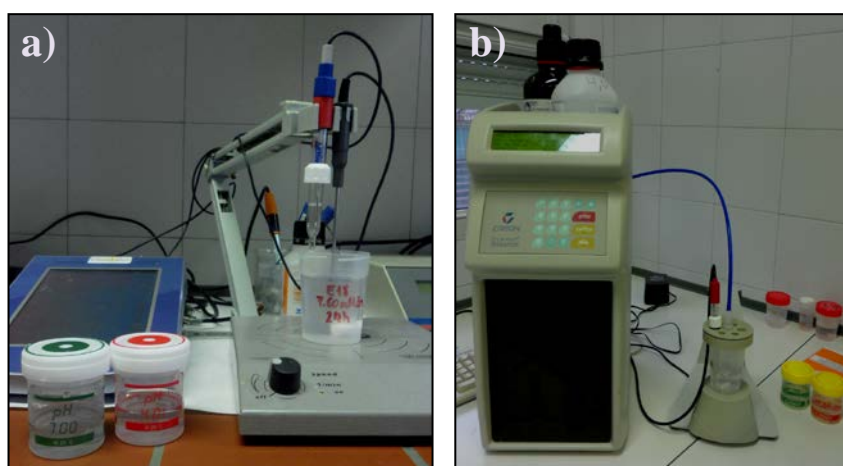


Figura 4: a) Equipo de medición pH y temperatura *CyberScan*; b) Equipo de medición de la alcalinidad *Crison Compact Tritator*

Análisis de Zn^{2+} y Ca^{2+} en las disoluciones acuosas

La concentración de Zn^{2+} y Ca^{2+} de las disoluciones acuosas obtenidas al final de los tiempos de reacción se determinaron en las muestras líquidas a temperatura ambiente.

La concentración de Zn^{2+} disuelto se midió en un fotómetro *Spectroquant® NOVA 30 – Merck* utilizando test en cubetas de Zn (referencia 14566) de Merck que permiten la determinación de concentraciones de este elemento entre 0.20 ppm y 5 ppm (Figura 5a). Para ello, todas las muestras fueron diluidas en agua Milli-Q®. El error de análisis determinado para las medidas es inferior a 5%.

Las concentraciones de Ca^{2+} en las disoluciones obtenidas en los experimentos de reacción con calcita en polvo se han medido en un espectrofotómetro *Aquamate Vis – Thermo Scientific*. Para ello se utilizaron los test en cubetas de Ca (referencia 14815) de Merck que miden la concentración de este elemento disuelto en el intervalo entre 5 y 60 ppm (Figura 5b). El error de medida es aproximadamente de 3% o inferior al 5%. En este caso, también fue preciso diluir las muestras en agua Milli-Q®. Las disoluciones obtenidas en los experimentos de interacción presentan concentraciones de calcio inferiores a 5 ppm, por lo que no fue posible su determinación con este método. En este caso, la disolución del cristal de calcita se estima a partir de la concentración de especies carbonáticas realizadas mediante alcalimetría.

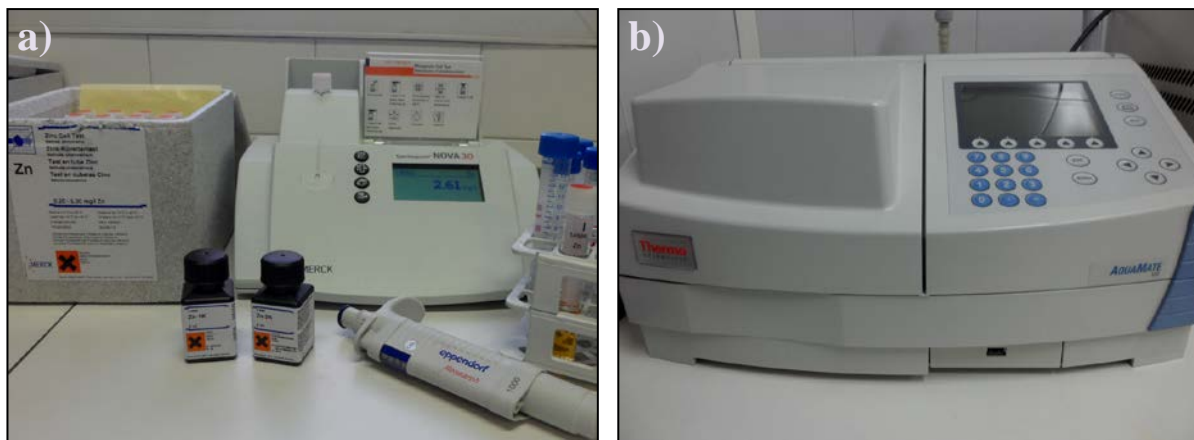


Figura 5: a) Fotómetro *Spectroquant® NOVA 30 – MERCK* empleado para el análisis de la concentración de Zn^{2+} en la disolución acuosa; b) Espectrofotómetro *Aquamate Vis – Thermo Scientific* utilizado en el análisis de la concentración de Ca^{2+} en la disolución acuosa

2.3. Programas informáticos

Además de procesadores de textos, hojas de cálculo y herramientas de tratamiento digital de imagen, se han empleado otros programas específicos que permiten interpretar los datos obtenidos durante la fase experimental:

PHREEQC Interactive (versión 2.8): programa de simulación geoquímica que permite llevar a cabo cálculos de especiación en disoluciones acuosas y de índices de saturación, etc. (Parkhurst y Appelo 2000). Se empleó principalmente para realizar cálculos de distribución de especies en las disoluciones acuosas experimentales y determinar el estado de saturación con respecto a diferentes fases susceptibles de precipitar o disolverse. Asimismo se utilizó para calcular la velocidad de disolución de la calcita en los experimentos de reacción e interacción. Los cálculos se realizaron empleando la base de datos *minteqv4.dat* que se distribuye junto con el programa y que previamente se amplió con constantes de equilibrio (Tabla 1).

X`Pert Plus (Philips Analytical B.V.), versión 1.0: herramienta informática empleada para el tratamiento de los datos obtenidos por Difracción de Rayos-X mediante el método de polvo (anchura de picos, indexación, refinamiento de celda unidad). Compatible con la base de datos PDF-2 (Powder Data File) que contiene gran cantidad de archivos de compuestos inorgánicos.

X`Pert Data Viewer (PANalytical B.V.), versión 1.2: programa informático utilizado para la representación de los datos obtenidos por Difracción de Rayos-X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todos los experimentos de reacción y de interacción de carbonato de calcio con iones de Zn^{2+} han precipitado una serie de sólidos que se han caracterizado mediante DRX y MEB. En los siguientes apartados se presentan los resultados de los experimentos clasificados según el tamaño de grano de calcita y la concentración de Zn^{2+} con el objetivo de identificar las fases mayoritarias y minoritarias que se obtienen en cada caso.

3.1. Reacción de polvo de $CaCO_3$ de tamaño de grano $< 50 \mu m$ con 50 ppm Zn

Caracterización de las fases sólidas

Análisis mediante Difracción de Rayos-X (DRX)

La Figura 6a muestra los diagramas de polvo de los sólidos obtenidos al reaccionar calcita de tamaño de grano inferior a $50 \mu m$ con Zn (50 ppm) para distintos tiempos de envejecimiento (24, 48 y 72 horas). Como se puede observar, estos diagramas de polvo son muy similares entre ellos, sin que se aprecien cambios significativos en la posición y/o altura de las reflexiones con el tiempo de reacción. Las reflexiones se ajustan a las publicadas para calcita en la ficha 05-586® de la base de datos JCPDS (2000) que cristaliza en el sistema romboédrico R-3c. El tratamiento de los diagramas mediante el programa X'Pert Plus permitió el refinamiento de los parámetros de celda de calcita obtenida en cada precipitado. Los resultados obtenidos son muy similares para las tres muestras ($a=4.989 (\pm 1) \text{ \AA}$, $c=17.062 (\pm 2) \text{ \AA}$), siendo los valores entre paréntesis las variaciones obtenidas para la tercera cifra decimal. Los parámetros de celda calculados son similares a los datos publicados para esta sustancia. Además de la calcita, un estudio detallado permitió detectar reflexiones menores que corresponden a otra fase. A pesar de la sutileza de estas reflexiones, ha sido relativamente sencillo determinar que sus posiciones se ajustan bien a las publicadas en la ficha 19-1458® de la base de datos JCPDS (2000), que corresponde al mineral hydrozincita $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ que cristaliza en el sistema monoclinico (grupo espacial C2/m). Para mayor claridad, se ha ampliado la región de 2θ (entre 10° y 20°) del diagrama del sólido obtenido a 48 horas (Figura 6b). En este caso no se ha podido realizar el refinamiento de parámetros de esta sustancia debido a la escasez de reflexiones. En los diagramas de polvo de la Figura 6 no se han encontrado reflexiones correspondientes a otros carbonatos de calcio como vaterita o carbonatos de Zn como smithsonita ($ZnCO_3$) o minrecordita ($Ca,Zn CO_3$) o sulfatos de Zn.

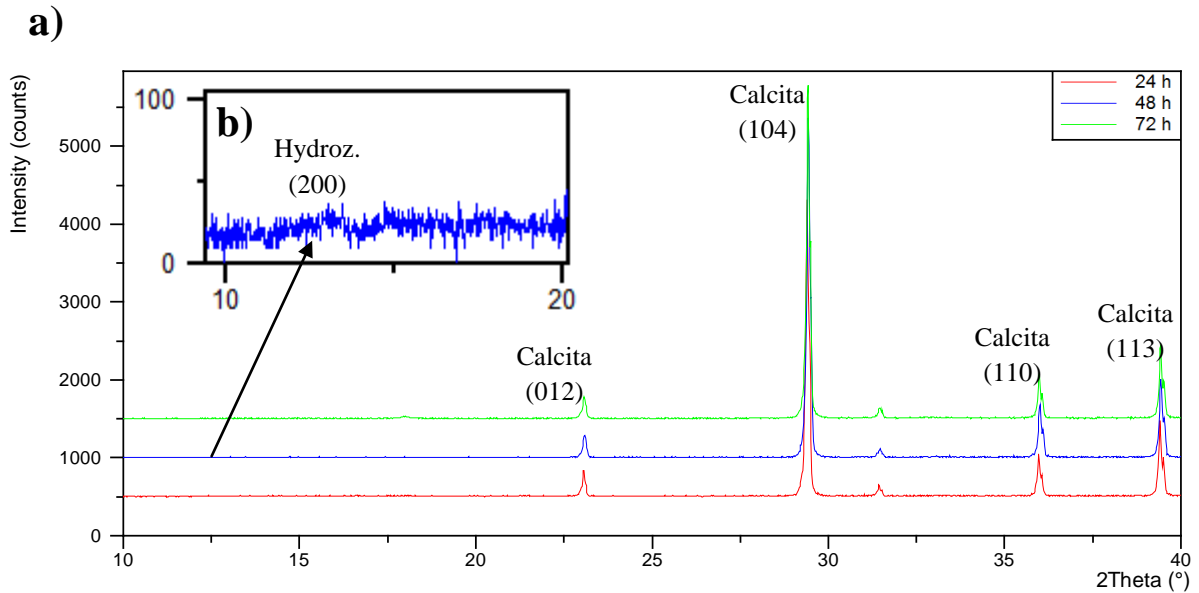


Figura 6: a) Diagramas de Difracción de Rayos-X obtenidos de los experimentos de reacción CaCO_3 de tamaño de grano $< 50\mu\text{m}$ con 50 ppm de Zn a diferentes intervalos de tiempo; b) Detalle del diagrama obtenido a 48 horas de la región de 2θ entre 10° y 20°

Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de los primeros precipitados obtenidos a las 24 horas desde el inicio de la reacción, se presenta en la Figura 7. Como se puede observar, los cristales de calcita son idiomórficos, presentan las aristas bien definidas, caras planas y el tamaño de los romboedros es inferior a $20\mu\text{m}$. Aunque la mayor parte de los cristales presentan caras lisas, se observa que sobre la superficie de algunos de ellos aparece una fase de dimensiones nanométricas. La Figura 7b muestra el detalle de la fase que se presenta en forma de esferulitos constituidos por agregados de laminillas entrecruzadas de poco espesor. El análisis semicuantitativo realizado con EDS indica que esta fase contiene Zn.

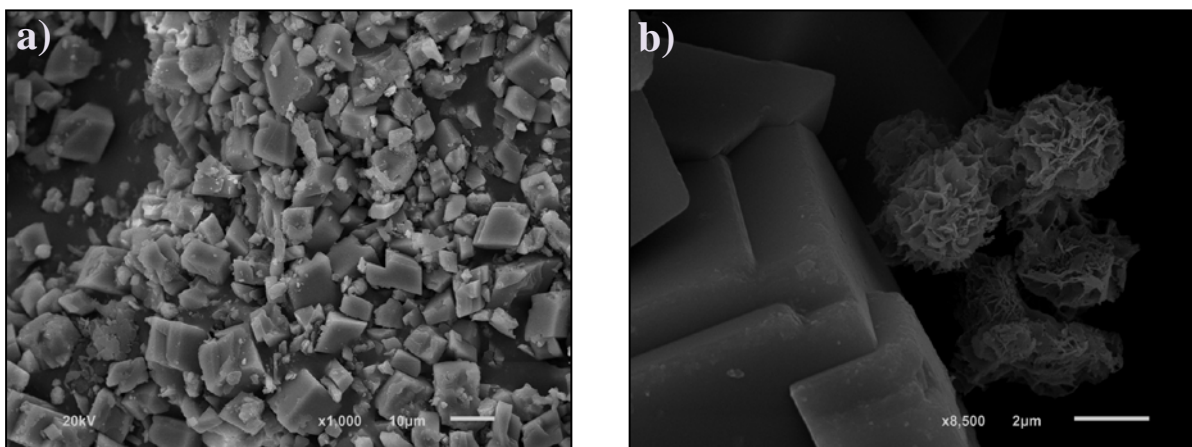


Figura 7: Imágenes SEI de los experimentos de reacción de baja concentración (50 ppm de Zn) a 24 hras del inicio de reacción. a) Morfología de los cristales de calcita; b) Detalle de un cristal de calcita sobre el cual precipita un agregado en forma de esferulitos identificado como hydrozincita en DRX

El aspecto y tamaño de estos cristales es muy similar al de los agregados que precipitan sobre calcita en los experimentos descritos por Freij et al., (2005), quienes además identifican esta fase como hydrozincita. En concordancia con estos autores y con los resultados obtenidos mediante DRX (Figura 6), los agregados mostrados en la Figura 7b corresponden a la fase identificada como hydrozincita.

En la figura 8 se aprecia que algunos de los romboedros de calcita obtenidos a 48 horas de reacción se encuentran parcial o totalmente recubiertos por agregados de laminillas similares a los descritos anteriormente (Figura 7b). En el presente experimento se observa que son más abundantes y de tamaño mayor que los obtenidos a menor tiempo de reacción. Estos resultados confirman los obtenidos en DRX que muestran que las reflexiones de hydrozincita son de mayor entidad que en los diagramas de 24 horas.

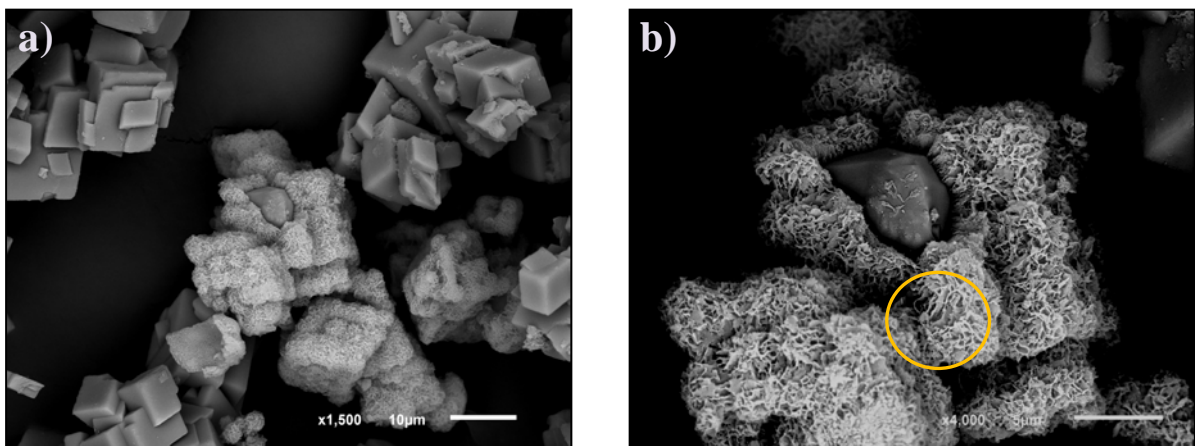


Figura 8: Imágenes BEC de los experimentos de reacción de baja concentración (50 ppm de Zn) a 48 horas del inicio de reacción. a) Cristales de calcita recubiertos por un agregado en forma de esferulitos definido como hydrozincita en DRX; b) Ampliación de un cristal de calcita parcialmente recubierto por hydrozincita

Para tiempos más prolongados de reacción (72 h), los cristales de calcita presentan menos homogeneidad en cuanto a tamaño y morfología. En la Figura 9 se observa que los romboedros de calcita presentan aristas redondeadas y caras con mayor rugosidad con respecto a lo observado para tiempos más cortos. Asimismo, se observa que los cristales de hydrozincita prácticamente han desaparecido, dejando al descubierto los cristales de calcita.

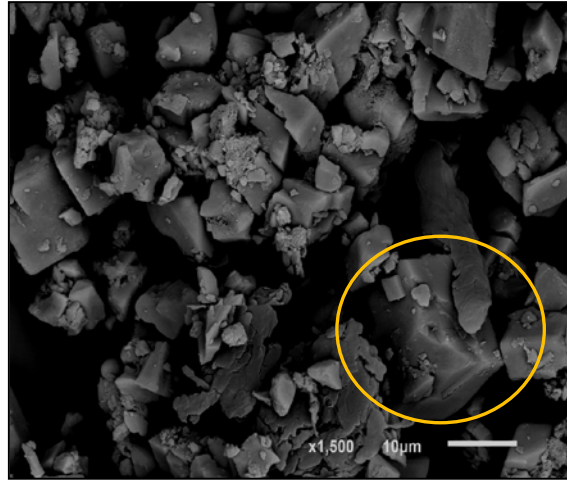


Figura 9: Morfología de los cristales de calcita al final del proceso de envejecimiento (72 h) en los experimentos de reacción de baja concentración (50 ppm de Zn) observados en MEB (Imagen SEI). En el círculo se aprecia un cristal de calcita parcialmente disuelto, con caras y aristas desgastadas. La fase de Zn ha desaparecido prácticamente en su totalidad

Caracterización de las disoluciones acuosas

Valores de pH y distribución de especies carbonáticas

Los datos de la evolución del pH y de las especies carbonáticas en la disolución acuosa obtenidos a 24, 48 y 72 horas se muestran en la Tabla 4. Se ha prestado especial atención a los valores de pH que permiten la caracterización de la disolución acuosa en diferentes estadios del proceso experimental. Así, la mezcla de los reactivos (calcita y $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) con la disolución acuosa de partida (agua Milli-Q[®] con HNO_3) produce un rápido incremento del pH desde 3.8 (disolución inicial) hasta 6.5 (inicio de la reacción). Una vez transcurrido el tiempo de envejecimiento y antes de separar las fases, el pH de la disolución aumenta hasta alcanzar valores próximos a 8 (final de reacción), si bien este valor disminuye ligeramente hasta 7.5 tras la separación de las fases sólida y líquida.

Nº	Tiempo (h)	pH Inicio reacción	pH Final reacción	pH Fase acuosa	ppm $[\text{HCO}_3^-]$
1	24	6.39	8.84	7.50	45.74
2	48	6.48	7.76	7.51	56.22
3	72	6.78	8.09	7.60	80.19

Tabla 4: Experimentos de reacción de baja concentración (50 ppm de Zn)

La Figura 10 muestra la evolución del pH y de la concentración de HCO_3^- con el incremento del tiempo de reacción. Al inicio de reacción el pH es de 6.5, con lo que cabe esperar que las especies de carbonato mayoritarias sean H_2CO_3 y HCO_3^- . Durante el transcurso del envejecimiento, el pH de la disolución aumenta ligeramente y la fase mayoritaria pasa a ser HCO_3^- .

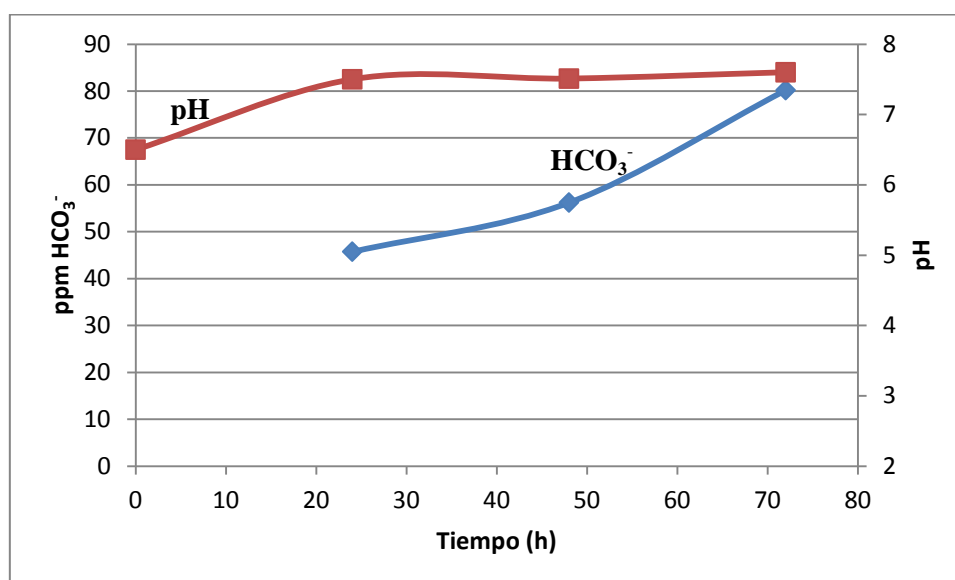


Figura 10: Concentración de HCO_3^- en las disoluciones acuosas de los experimentos de reacción de baja concentración (50 ppm de Zn)

Tal y como se observa en la Figura 10, la concentración de la especie carbonática mayoritaria aumenta con el tiempo de reacción. Estos resultados indican que la calcita se disuelve desde el inicio hasta el final del proceso de reacción, lo cual es coherente con lo que se deduce del análisis de las morfologías en MEB para 72 horas de reacción (Figura 9).

Concentración de Zn^{2+} y Ca^{2+} en la disolución acuosa

La evolución de la concentración de Ca^{2+} y Zn^{2+} con el tiempo de reacción se representa en la Figura 11. Como se puede observar, la concentración de calcio aumenta progresivamente durante el transcurso de la reacción hasta alcanzar valores próximos a 250 ppm. Este incremento del calcio indica disolución gradual de la calcita en concordancia con el incremento de la concentración del HCO_3^- . En el caso del Zn^{2+} , la concentración inicial (50 ppm) disminuye progresivamente hasta alcanzar los valores mínimos (20.8 ppm) a las 48 horas de reacción. Estos resultados son concordantes con la precipitación de hydrozincita identificada mediante DRX (Figura 6) y con el recubrimiento de los cristales de calcita con hydrozincita observados en las imágenes de MEB (Figura 8). Para tiempos de reacción mayor, la concentración de Zn^{2+} aumenta en la disolución hasta alcanzar valores próximos a 44 ppm. La evolución del Zn^{2+} en la disolución es concordante con la disolución de la hydrozincita tal y como se deduce de los resultados de DRX (Figura 6) y MEB donde se aprecia la ausencia de hydrozincita y la progresiva disolución de los cristales de calcita (Figura 9).

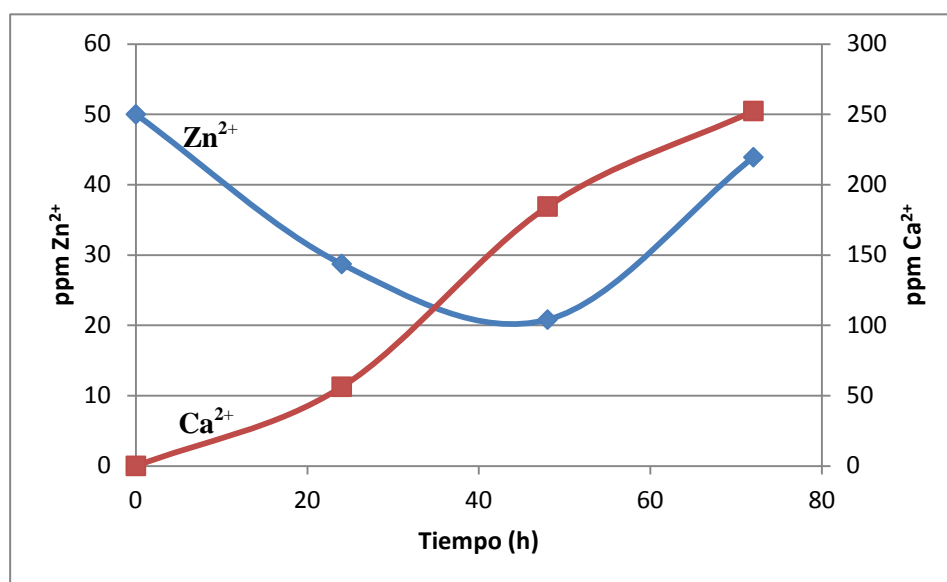


Figura 11: Concentraciones de Zn^{2+} y Ca^{2+} en la disolución acuosa de los experimentos de reacción de baja concentración (50 ppm de Zn)

3.2. Reacción de polvo de CaCO_3 de tamaño de grano $< 50 \mu\text{m}$ con 500 ppm Zn

Caracterización de las fases sólidas

Análisis mediante Difracción de Rayos-X (DRX)

La Figura 12a muestra los diagramas de polvo de los sólidos obtenidos en los experimentos de reacción de CaCO_3 (tamaño de grano inferior a $50 \mu\text{m}$) con alta concentración de Zn (500 ppm) a 24, 48 y 72 horas. Como se puede observar, los tres diagramas presentan un perfil muy parecido, en el que destacan reflexiones en las mismas posiciones y con pequeñas variaciones en la altura para los distintos tiempos de reacción. Estos diagramas son similares a los obtenidos en los experimentos realizados con baja concentración de Zn (Figura 6), si bien el ruido de fondo es más acusado en los diagramas de polvo en estos experimentos (500 ppm de Zn, Figura 12). Asimismo, las reflexiones se ajustan a las publicadas para calcita en la ficha 05-586® de la base de datos JCPDS (2000). A partir de este patrón de referencia se han refinado los parámetros de celda de calcita para cada uno de los sólidos. Los resultados obtenidos ($a=4.990 (\pm 2) \text{ \AA}$, $c=17.054 (\pm 8) \text{ \AA}$) indican que los parámetros de celda de la calcita no varían con el tiempo de reacción. Un estudio detallado de cada uno de los diagramas de polvo, indica la presencia de reflexiones características de otras fases minoritarias. Para mayor claridad, se ha ampliado la región del diagrama de rayos X (entre 10° y $20^\circ 2\theta$) obtenido a 48 horas (Figura 12b). La primera de estas fases que aparece es la hydrozincita $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, que es un mineral identificado a partir de la ficha 19-1458® de la base de datos (JCPDS). Además aparecen algunas reflexiones minoritarias que se corresponden con las publicadas en la ficha 35-667® (JCPDS, 2000) para de minrecordita ($\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$). Estos dos minerales fueron identificados por Freij et al., (2005) para la reacción de calcita con misma concentración de Zn (500 ppm). En el diagrama de polvo no se ha identificado ninguna reflexión correspondiente a vaterita (CaCO_3), smithsonita (ZnCO_3) o cualquier otro carbonato anhidro o sulfato de Zn.

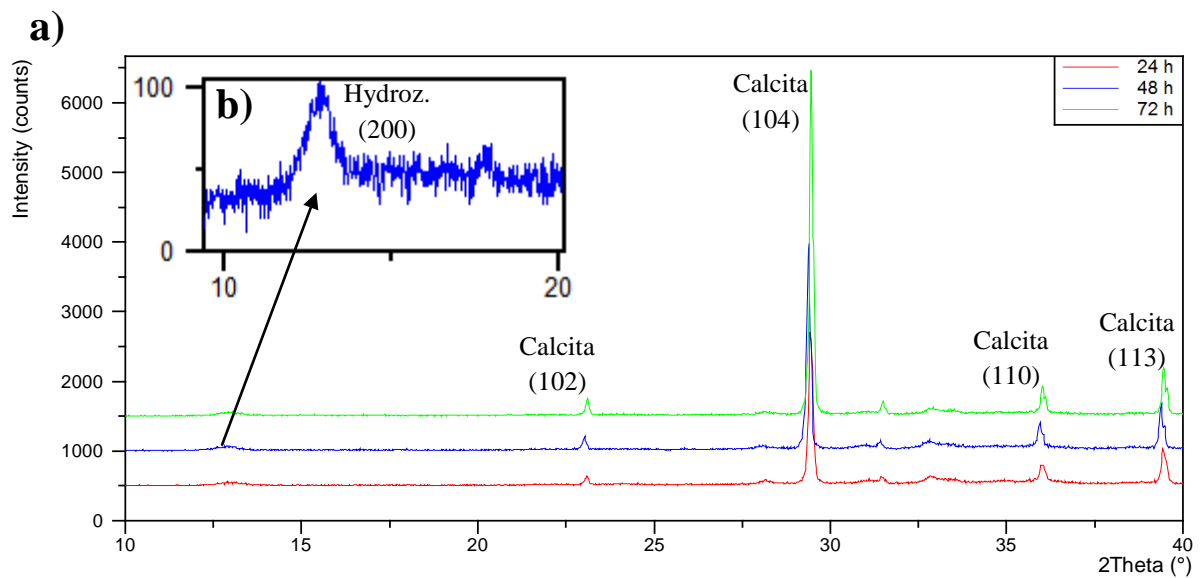


Figura 12: a) Diagramas de Difracción de Rayos-X obtenidos de los experimentos de reacción CaCO₃ de tamaño de grano < 50µm con 500 ppm de Zn a diferentes intervalos de tiempo; b) Detalle del diagrama obtenido a 48 horas de la región de 2θ entre 10° y 20°

Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Figura 13 muestra el aspecto de los precipitados obtenidos tras 24 horas de reacción observados con MEB. Como se puede observar, la mayor parte de los cristales de calcita están recubiertos por una fase formada por láminas nanométricas y entrecruzadas formando agregados. En los casos en que los cristales de calcita aparecen sin cubrir, se observa que mantienen su morfología romboédrica y su tamaño es inferior a 15 µm.

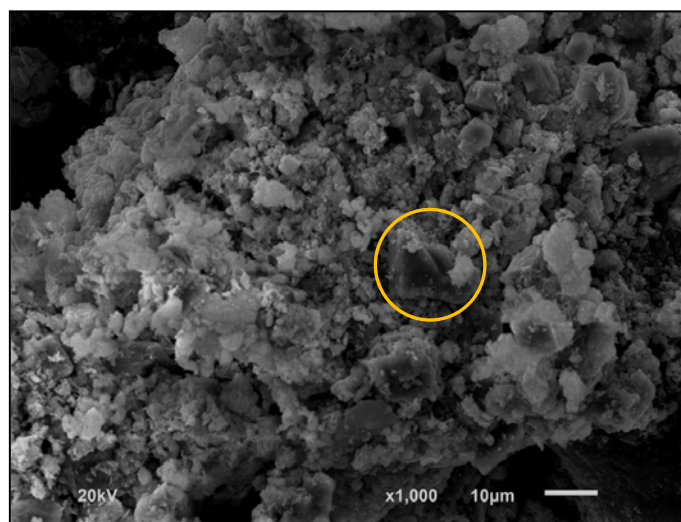


Figura 13: Morfología de los cristales a las 24 horas del inicio de la reacción (500 ppm de Zn) observados en MEB (SEI).

La Figura 14 muestra el aspecto de la fase que recubre los cristales de calcita tras 48 y 72 horas de reacción. En la Figura 14a se observa la morfología laminar de esta fase que es muy parecida a los de baja concentración (Figura 8), aunque los agregados son de mayor tamaño. El análisis semicuantitativo de los elementos químicos de la fase que recubre a calcita indica la presencia de Zn, por lo que dicha fase puede corresponder a la hydrozincita identificada por DRX (Figura 12). En la Figura 14b se observa pequeñas variaciones en la morfología de los cristales laminares que recubren a la calcita. Si bien en este caso, los romboedros de calcita presentan las aristas muy redondeadas y las caras con signos claros de disolución.

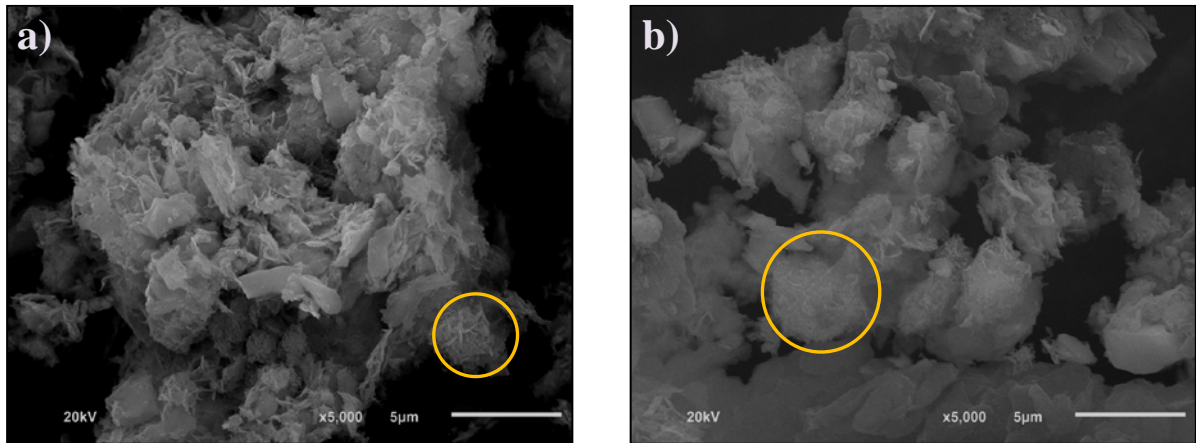


Figura 14: Imágenes SEI de los experimentos de reacción de alta concentración (500 ppm de Zn). a) Morfología de los cristales de calcita a 48 horas; b) Morfología de los cristales de calcita a 72 horas.

Caracterización de las disoluciones acuosas

Valores de pH y distribución de especies carbonáticas

La Tabla 5 muestra los valores de pH y las especies carbonáticas obtenidos para las disoluciones acuosas a diferentes tiempos de reacción. En estos experimentos, el valor del pH de la disolución inicial es 4.60 y asciende hasta valores próximos a 7 al añadir la calcita y el $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (inicio de reacción). Estos valores se mantienen con pequeñas variaciones durante el proceso de envejecimiento (final de reacción) y después de la separación de las fases sólida y líquida (fase acuosa).

Nº	Tiempo (h)	pH Inicio reacción	pH Final reacción	pH Fase acuosa	ppm $[\text{HCO}_3^-]$
4	24	6.57	7.05	7.14	469.20
5	48	6.90	6.61	7.38	174.25
6	72	6.67	7.11	7.50	158.79

Tabla 5: Experimentos de reacción de alta concentración (500 ppm de Zn)

En la Figura 15 se representa la evolución de los valores de pH desde el inicio hasta el final del tiempo de reacción (72 h). Para el intervalo de valores de pH de la disolución acuosa cabe esperar que la especie carbonática mayoritaria sea HCO_3^- , lo cual fue confirmado mediante las alcalimetrías. La concentración de esta especie es muy alta a las 24 horas de reacción, disminuye de manera acusada a las 48 horas de reacción y posteriormente muestra un descenso leve hasta el final del proceso.

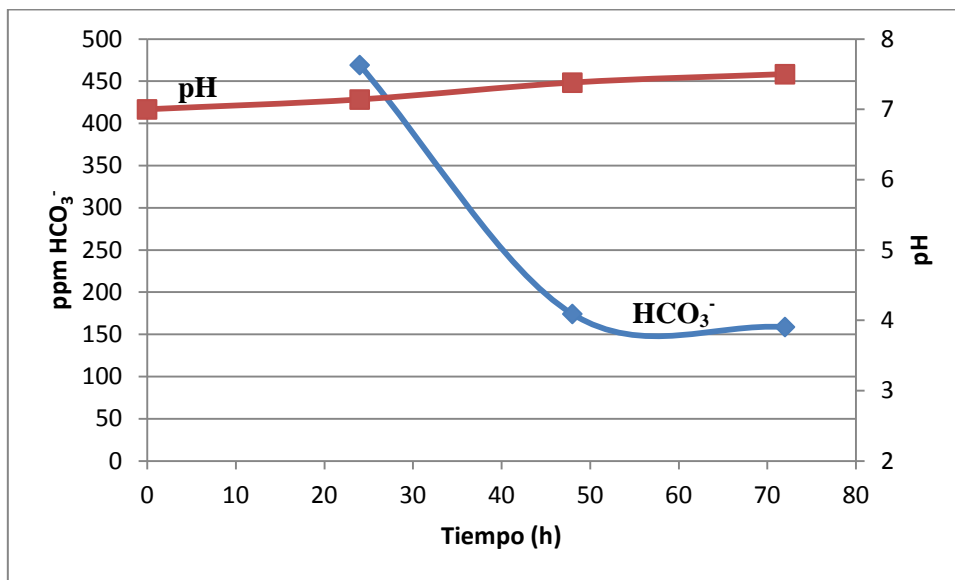


Figura 15: Concentración de HCO_3^- en las disoluciones acuosas de los experimentos de reacción de alta concentración (500 ppm de Zn)

Teniendo en cuenta que los experimentos se han llevado a cabo con agua Milli-Q® y en reactores cerrados, la evolución de las especies carbonáticas es indicativa de la conducta de disolución de la calcita. Cabe destacar la alta concentración de la especie HCO_3^- a 24 horas (469 ppm) con respecto a los datos obtenidos (46 ppm) en los experimentos con baja concentración de Zn (Tabla 6). Estos resultados indican que para el mismo periodo de reacción (24 h) la disolución de calcita es mayor en presencia de concentraciones altas de Zn (500 ppm). Un comportamiento similar fue observado por Morales et al., (2014) en sistemas en los que reaccionan sulfatos de calcio (anhidrita) con iones de plomo. Estos autores indican que la disolución de la anhidrita está relacionada con la concentración inicial de plomo en la disolución, lo cual se traduce en diferentes mecanismos de sorción del plomo en la superficie de anhidrita. Además los resultados de la alcalinidad muestran que la especie carbonática mayoritaria experimenta un descenso durante todo el periodo de reacción (Figura 15), lo cual es coherente con la precipitación de la fase que incorpora el carbonato y el Zn, es decir la hydrozincita que ha sido identificada en DRX (Figura 12).

Concentración de Zn^{2+} y Ca^{2+} en la disolución acuosa

La Figura 16 muestra la evolución de la concentración de Zn^{2+} en la disolución acuosa durante el periodo de reacción. La concentración inicial de Zn^{2+} (500 ppm) disminuye de forma lineal en la disolución acuosa hasta 250 ppm al final del experimento de 72 horas.

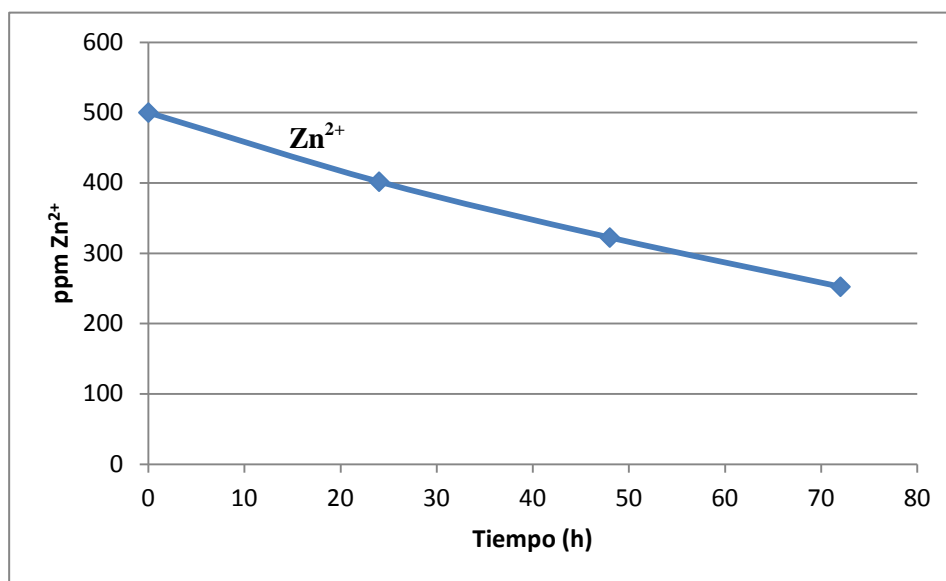


Figura 16: Concentraciones de Zn^{2+} en la disolución acuosa de los experimentos de reacción de alta concentración (500 ppm de Zn)

Estos resultados son concordantes con la precipitación de fases que incorporan el Zn, como la hydrozincita identificada mediante DRX (Figura 12) y observada en MEB (Figura 14). En este caso los valores de Ca^{2+} en la disolución no se han podido medir por problemas de interferencia de matriz. El análisis de la concentración de calcio en estas disoluciones está previsto que se lleve a cabo con otras técnicas de análisis como espectroscopía de masas que

se realizará en el futuro. A partir de los resultados de la concentración de calcio se podrá corroborar si la disolución de la calcita continúa después de las 24 horas de reacción. Los resultados de alcalinidad muestran que para ese tiempo de reacción ha tenido lugar una importante disolución de calcita, pero no permiten estimar si el proceso de disolución de la calcita continúa durante el envejecimiento.

3.3. Interacción de un cristal de calcita con 50 ppm Zn

Caracterización de las fases sólidas

Análisis mediante Difracción de Rayos-X

El diagrama de polvo de los sólidos obtenidos en los experimentos de interacción de calcita con bajas concentraciones de Zn (50 ppm) a 72 horas se muestra en la Figura 17. Los diagramas de DRX obtenidos para tiempos de reacción menores (24 y 48 h) no presentan reflexiones, por lo que no se han incorporado en la figura. En el diagrama de la Figura 17 se diferencian reflexiones que se ajustan a las de un hidróxido carbonato sulfato de zinc, conocido como brianyoungita ($Zn_{12}((CO_3)(SO_4))(OH)_{16}$) e identificado a partir de la ficha 46-1431® (2000 JCPDS). Los parámetros de celda de esta fase fueron determinados por difracción de electrones y refinados a partir de un diagrama de polvo por Livinstong and Champnees (1993). Estos autores propusieron que la brianyoungita cristaliza en el sistema monoclinico o rómbico ($a= 15.724\text{\AA}$, $b=6.256, \text{\AA}$ $c= 5.427\text{\AA}$), por tener un ángulo β muy próximo a 90° y relacionaron su estructura cristalina y morfología con la de hydrozincita. Este mineral secundario se forma en zonas de oxidación asociadas a yacimientos de Zn y Pb en las que aparecen calizas y yesos (Livinstong and Champness, 1993).

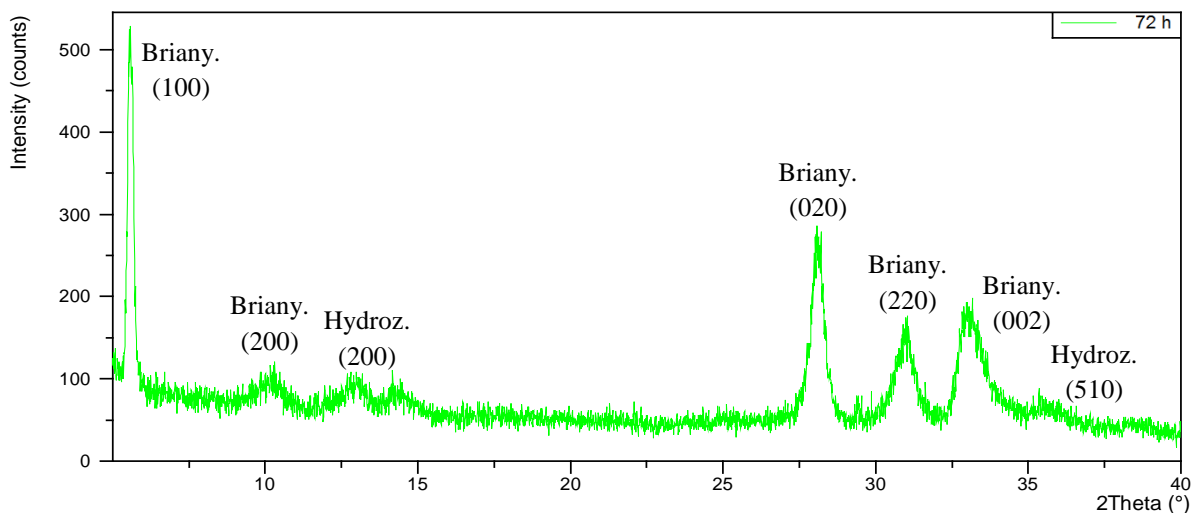


Figura 17: Diagrama de Difracción de Rayos-X del experimento de interacción al final del proceso de envejecimiento (50 ppm de Zn)

En la Figura 17 también se aprecian algunas reflexiones minoritarias que se ajustan a las publicadas en la ficha 19-1458® (JCPDS, 2000) que corresponde a la hydrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$). Este mineral había sido identificado en los experimentos de reacción de calcita (tamaño $< 50 \mu m$) con Zn y en los experimentos de Freij et al., (2005). En el diagrama no se ha identificado ninguna reflexión correspondiente al sustrato de calcita y tampoco se han encontrado reflexiones que pudieran identificar otros carbonatos de calcio como la

vaterita (CaCO_3), (ficha 33-268® de la base de datos JCPDS) o sulfatos de Zn. Considerando estos resultados y que se han obtenido con la técnica de DRX con incidencia rasante, las fases identificadas corresponden únicamente a los precipitados que cubren la superficie del monocristal de calcita

Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Figura 18 muestra la superficie de la calcita a las 24 horas del inicio de la reacción observada en imágenes de electrones retrodispersados (BEC) con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). En la Figura 18a se diferencian las zonas que contienen mayor concentración de Zn, que al ser un elemento pesado presenta un color más claro cuando es observado con BEC. Como se puede observar en la figura, las zonas con mayor contenido en Zn coinciden con los escalones de los planos de exfoliación de la calcita. Además, la superficie de la calcita presenta rasgos de corrosión (Figura 18b) y aparece tapizada con pequeños cristales micrométricos que pueden llegar a contener pequeñas trazas de Zn (Figura 18c).

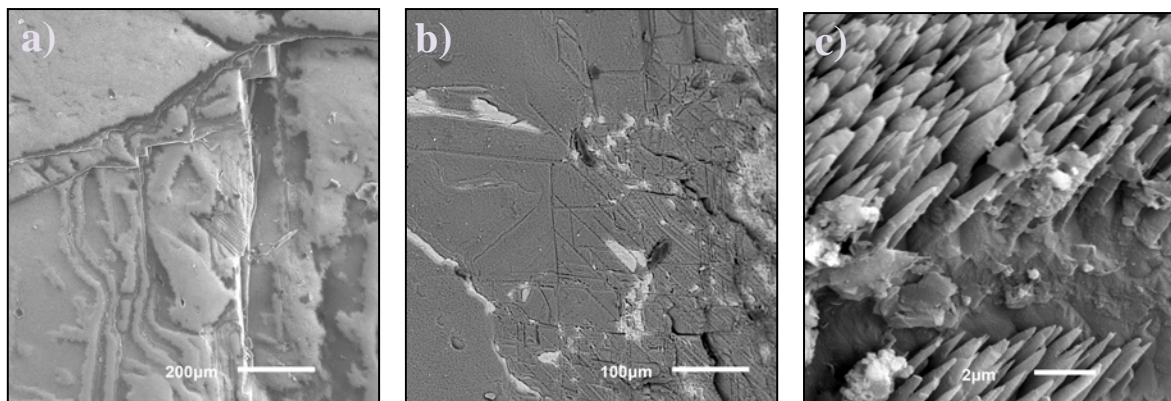


Figura 18: Imágenes BEC de la superficie de la calcita a 24 horas en los experimentos de interacción de baja concentración (50 ppm de Zn). a) Las zonas más claras de la superficie de la calcita corresponden con la mayor concentración de Zn que se encuentran en los escalones de la exfoliación; b) Aumento de una zona donde se aprecia la concentración de Zn y la corrosión de la superficie de la calcita; c) Pequeños cristales micrométricos que pueden llegar a contener pequeñas trazas de Zn.

A partir de 48 horas del inicio de reacción se aprecia el crecimiento de pequeños agregados cuyo tamaño varía entre 2 μm y 10 μm (Figura 19a) y cuyo análisis químico indica que corresponde a carbonatos de calcio con pequeñas trazas de Zn. Un estudio detallado de los cristales que recubren la calcita muestra que los agregados se acumulan formando una aglomeración (Figura 19b) o bien aparecen aislados formando esferulitos (Figura 19c). En ambos casos, los agregados están formados por cristales nanométricos con formas de gusano. La imagen BEC muestra que los esferulitos presentan un color ligeramente más claro, lo cual es indicativo de mayor concentración de Zn.

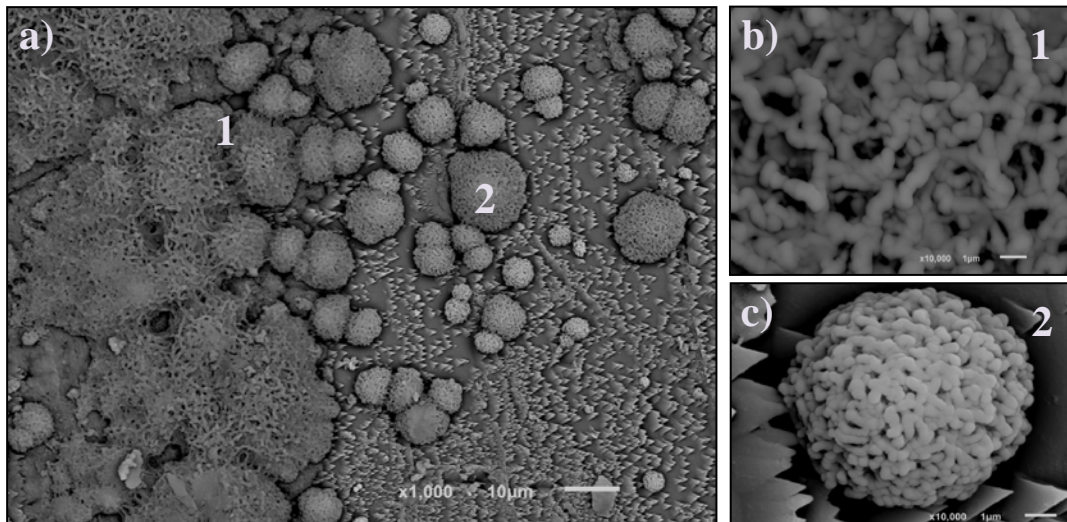


Figura 19: Imágenes BEC del experimento de interacción de baja concentración (50 ppm de Zn) a 48 horas del inicio de reacción. a) Superficie de la calcita en el que se aprecia el crecimiento de dos agregados cristalinos; b) Detalle de la morfología en “gusanos” del agregado cristalino 1; c) Detalle de la morfología del agregado cristalino 2 en “gusanos” más compactos que en el agregado 1

Figura 20 presenta el aspecto de la superficie de calcita al final de la reacción (72 h) en la que se aprecia una capa que tapiza la superficie del sustrato, pero que no se encuentra adherida a la misma (A). En la figura 20 también se observa que debajo de esta capa aparecen cristales en forma de punta (B). Esta capa estaría formada por un aglomerado de esferulitos que se asemejan a los observados en la figura 19a.

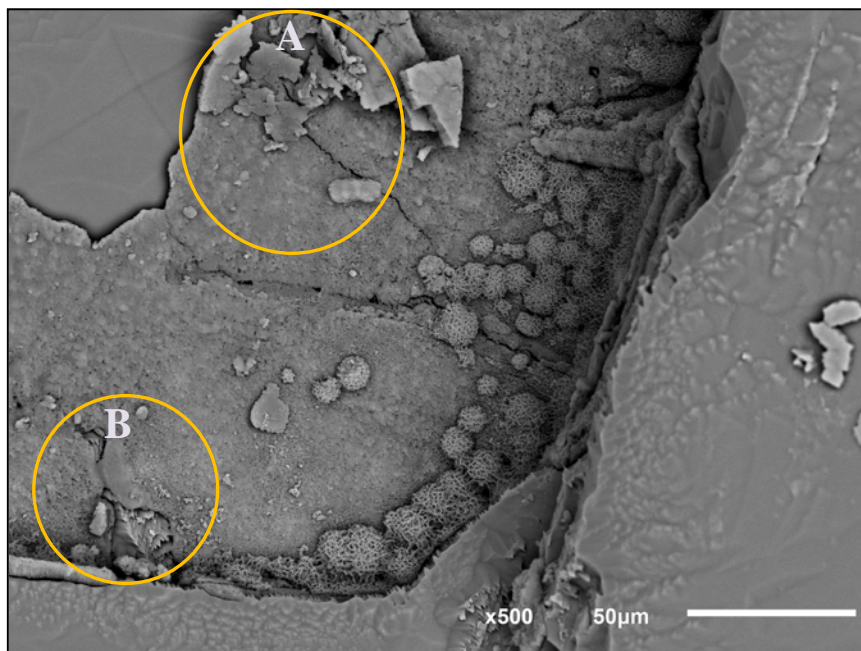


Figura 20: Imagen BEC del experimento de interacción de baja concentración (50 ppm de Zn) al final del proceso de envejecimiento (72 h) en el que se aprecia una capa que tapiza la superficie de la calcita y que está formada por el agregado 2 descrito anteriormente (A) y tapiza cristales en forma de punta (B).

La Figura 21a muestra que esta capa se rompe con facilidad dejando al descubierto la calcita. Encima de esta capa, se encuentran agregados esféricos formados por cristales en forma de gusano (Figura 21b), que son muy parecidos a los descritos anteriormente para tiempos de reacción menor. Asimismo se observa que en los escalones del sustrato aparecen pequeños cristales con forma de punta que se atribuyen a calcita. El análisis semicuantitativo indica que tanto la primera capa como los esferulitos contienen Zn en su composición. La morfología de estos cristales no se parece a las placas que forman rosetas descritas por Livingstone and Champness (1993) para los cristales de brianyoungita, que es la fase identificada mediante DRX (Figura 17). Estos mismos autores relacionan la morfología de brianyoungita con la de hydrozincita. En la Figura 21 no se aprecian cristales con morfologías similares a las de hydrozincita obtenidas en los experimentos de reacción (Figura 8). Sin embargo, en la Figura 21a se observa que algunos de los pedazos desprendidos de la capa que recubre a la calcita pueden superar las 10 μm de espesor y por tanto esta capa tiene grosor suficiente para ser analizada mediante DRX con incidencia rasante.

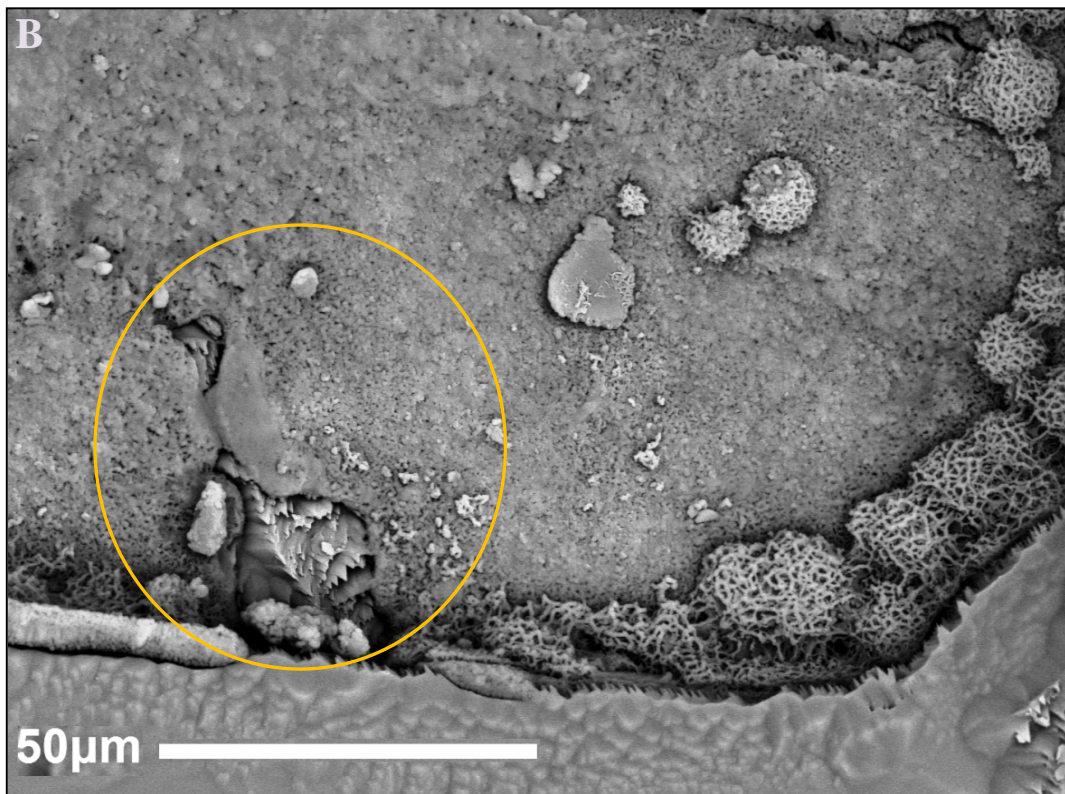
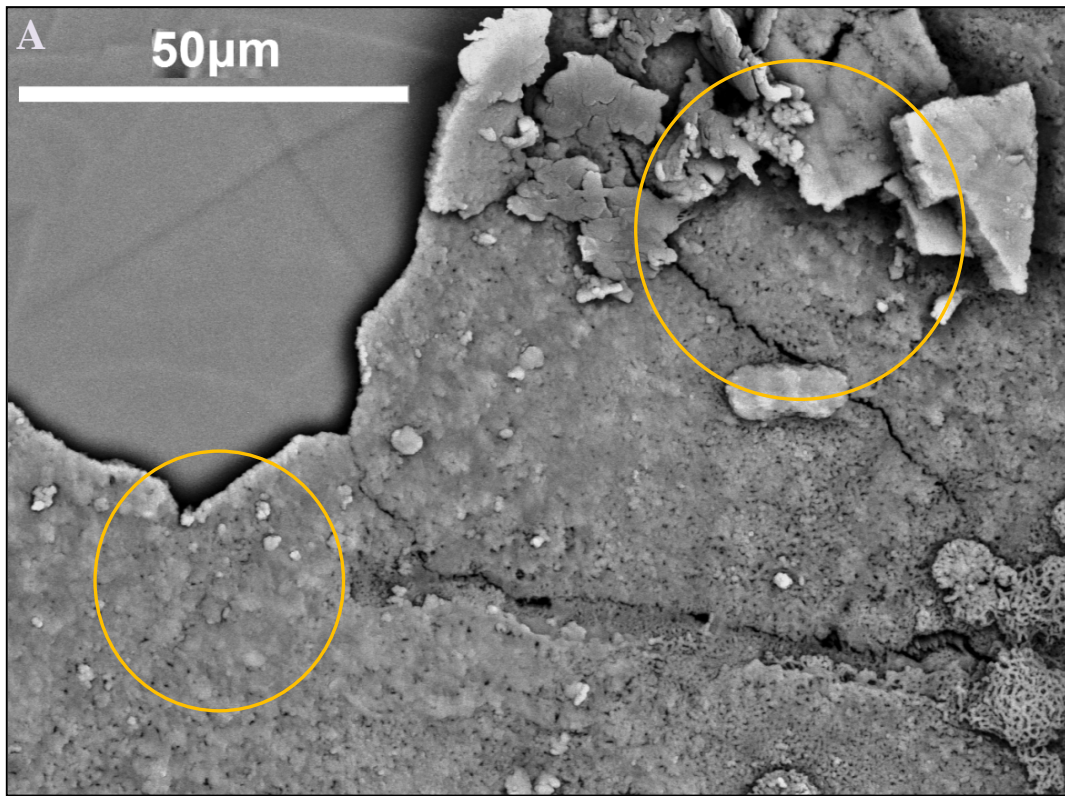


Figura 21: Imágenes BEC de los experimentos de interacción de baja concentración (50 ppm de Zn) al final del proceso de envejecimiento (72 h). A) Ampliación de la Figura 20 de la capa que recubre la superficie de calcita, donde se aprecia que está formada por el agregado 2 descrito a 48 horas; B) Ampliación de la Figura 20 de la capa que se ha desarrollado de brianyoungita. Los esferulitos con cristales en forma de gusanos quedan restringidos a los escalones de exfoliación de la calcita

Caracterización de las disoluciones acuosas

Valores de pH y distribución de especies carbonáticas

Los datos de la caracterización de la disolución acuosa obtenidos a 24, 48 y 72 horas se muestran en la Tabla 6. La mezcla del reactivo ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) con el cristal de calcita en la disolución acuosa de partida (agua Milli-Q[®] con HNO_3) produce un ligero incremento del pH desde 3.8 (disolución inicial) hasta 4 (inicio de la reacción). Una vez transcurrido el tiempo de envejecimiento y antes de separar las fases, el pH de la disolución aumentó hasta alcanzar valores próximos a 7 (final de reacción). Tras la separación de las fases sólida y líquida, el pH de la fase acuosa disminuye ligeramente hasta 6.5.

Nº	Tiempo (h)	pH Inicio reacción	pH Final reacción	pH Fase acuosa	ppm $[\text{HCO}_3^-]$
7	24	3.99	6.98		9.17
8	48	3.71	6.78	6.68	24.43
9	72	3.98	6.89	6.69	18.33

Tabla 6: Experimentos de interacción de baja concentración (50 ppm de Zn)

La Figura 22 muestra la evolución de los valores de pH y concentración de HCO_3^- con el incremento del tiempo de reacción. Al inicio de reacción, el pH de la disolución es de 4, con lo que cabe esperar que la especie de carbonato mayoritaria sea el H_2CO_3 . Durante el transcurso del envejecimiento, el pH de la disolución aumenta hasta valores próximos a 7 por lo que cabría esperar que la especie mayoritaria pase a ser HCO_3^- .

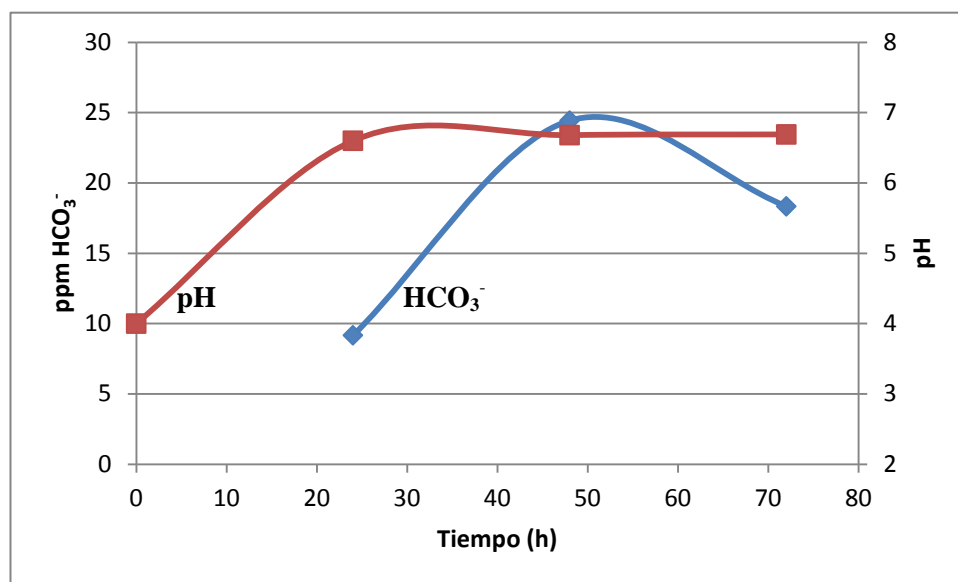


Figura 22: Concentración de HCO_3^- en las disoluciones acuosas de los experimentos de interacción de baja concentración (50 ppm de Zn)

La Figura 22 muestra la evolución de las especies carbonáticas durante todo el proceso de interacción. Los resultados de alcalimetría confirman que la especie dominante es $[\text{HCO}_3^-]$ y como se puede observar en la Figura 22 su concentración aumenta durante el tiempo de reacción. A las 48 horas alcanza su máximo de 24 ppm y posteriormente la concentración desciende hasta alcanzar 18 ppm en la disolución al final del proceso de envejecimiento.

Concentración de Zn^{2+} y Ca^{2+} en la disolución acuosa

La evolución de la concentración de Zn con el tiempo de reacción se representa en la Figura 23. Como se puede observar, la concentración inicial de Zn (50 ppm) disminuye progresivamente hasta alcanzar los valores mínimos (28.3 ppm) a las 48 horas desde el inicio de la reacción. Estos resultados son concordantes con la precipitación de una fase de Zn observada en las imágenes de MEB (Figura 19). Para tiempos de reacción mayor, la concentración de Zn^{2+} aumenta ligeramente en la disolución hasta alcanzar valores próximos a 31 ppm.

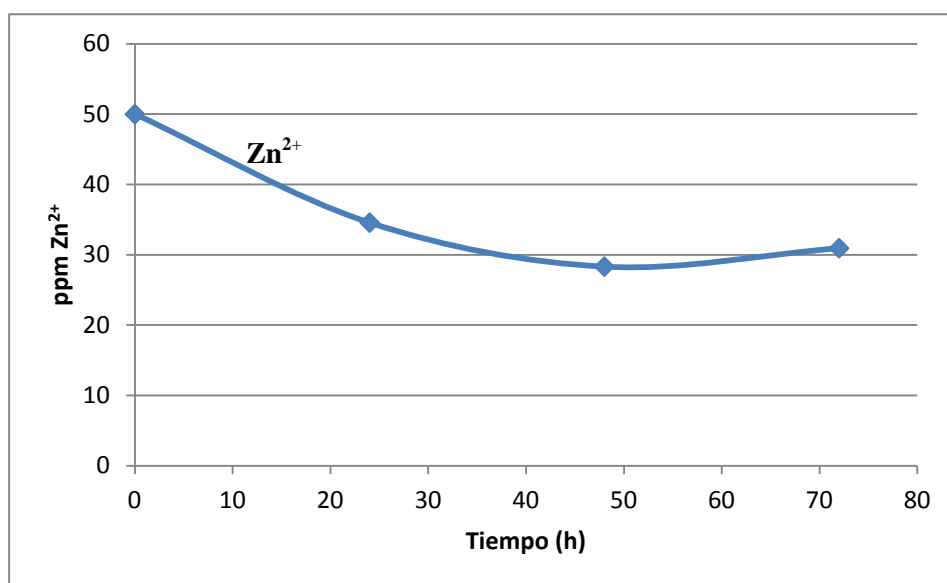


Figura 23: Concentración de Zn^{2+} en la disolución acuosa de los experimentos de interacción de baja concentración (50 ppm de Zn)

En estos experimentos, la concentración de Ca en la disolución está por debajo de 5 ppm, que es el límite inferior del intervalo de medida de los kits utilizados para el análisis de los elementos en disolución por técnicas fotométricas. La baja concentración de calcio en la disolución indica la escasa disolución del cristal de calcita, incluso para tiempos de reacción prolongados. Cabe destacar que las imágenes de MEB muestran que la superficie de calcita para tiempos prolongados de reacción (72 h) se encuentra tapizada por una capa que puede paralizar el proceso de disolución del cristal. Los resultados de DRX con incidencia rasante a 72 horas permiten identificar la brianyoungita, que es una fase secundaria descrita como

solución sólida de carbonato y sulfato de Zn. Sin embargo, no se han encontrado cristales de brianyoungita parecidos a los descritos por Livingstone and Champness (1993). Al igual que en las disoluciones de los experimentos de reacción con alta concentración de Zn, se tiene previsto el análisis de calcio en la disolución mediante el uso de técnicas como la espectroscopia de masas.

3.4. Interacción de un cristal de calcita con 500 ppm Zn

Caracterización de las fases sólidas

Análisis mediante Difracción de Rayos X

Los diagramas de DRX obtenidos para los cristales que precipitan en el experimento de interacción de CaCO_3 con alta concentración de Zn (500 ppm) para 24 y 72 horas se presentan en la Figura 24. En ambos diagramas aparecen reflexiones que corresponden a un hidrosulfato de zinc, $(\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ y que se ajustan a las publicadas en la ficha 44-673® (JCPDS, 2000). Los parámetros de celda publicados para este mineral ($a= 8.3640\text{Å}$, $b= 8.3660\text{Å}$, $c= 20.670\text{Å}$, $\alpha= 90.06^\circ$, $\beta=89.60^\circ$ y $\gamma= 120^\circ$) son muy próximos a los que presenta una celda hexagonal. En el caso del precipitado obtenido a 24 horas, el diagrama de DRX muestra reflexiones de poca intensidad y ruido de fondo relativamente acusado. Sin embargo, los sólidos recuperados después de 72 horas de envejecimiento muestran un diagrama de DRX con menor ruido de fondo y reflexiones de mayor intensidad que se ajustan a las del hidrosulfato ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Estos resultados indican que hay una evolución de la cristalinidad con el tiempo de envejecimiento de la sustancia que precipita sobre el cristal de calcita.

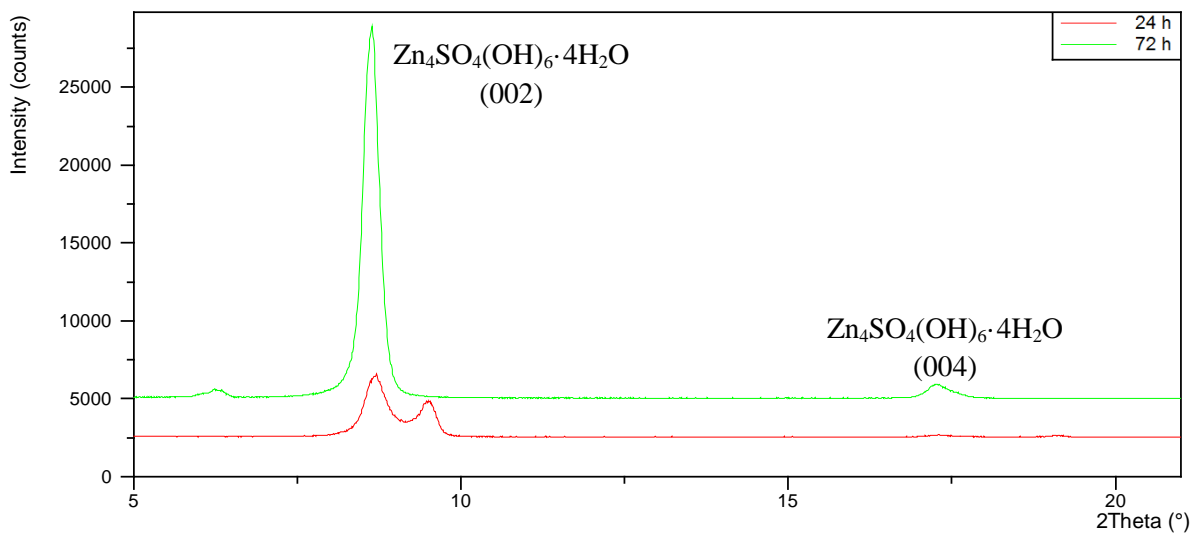


Figura 24: Diagramas de Difracción de Rayos-X rasante en los experimentos de interacción a las 24 y 72 horas del inicio de la reacción. Concentración inicial de Zn de 500 ppm.

Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Figura 25 muestra el aspecto de los cristales que precipitan sobre la calcita a las 24 horas del inicio de la reacción observado mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). Junto con los cristales que tienen morfología lamelar con bordes alabeados, aparecen otros con formas pseudo-hexagonales. Estos cristales forman un tapizado heterogéneo de láminas inferiores a $5\ \mu\text{m}$ de una fase que contiene Zn y SO_4 .

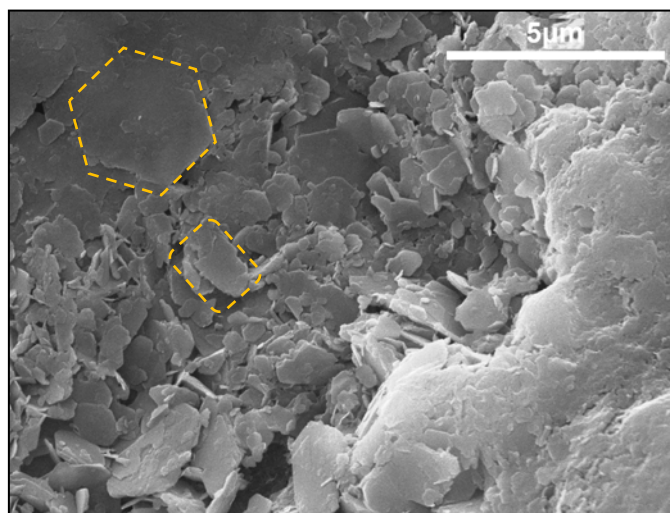


Figura 25: Imágenes SEI de los experimentos de interacción de alta concentración (500 ppm de Zn) a 24 horas del inicio de reacción de la superficie de la calcita, la cual aparece tapizada por cristales pseudo-hexagonales

En la Figura 26a se muestra la superficie del cristal de calcita tras 48 horas de reacción. La calcita aparece tapizada por cristales de pocos micrómetros distribuidos de sin orientación preferente (Figura 26b). El análisis semicuantitativo indica que contienen Zn y sulfato, lo cual coincide con el hidroxisulfato de zinc identificado en DRX.

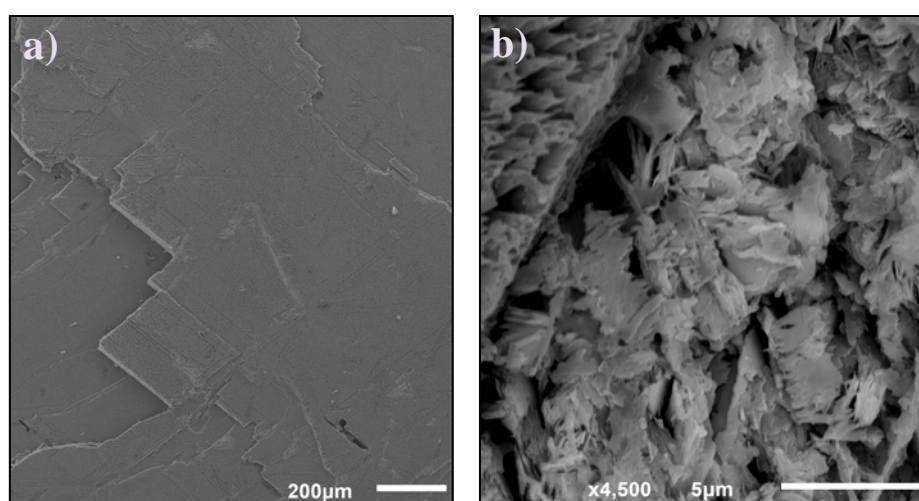


Figura 26: Imágenes SEI de los experimentos de interacción de alta concentración (500 ppm de Zn) a 48 horas del inicio de reacción. a) Detalle de la superficie de calcita; b) ampliación de la imagen de la superficie de calcita donde se aprecia el crecimiento de cristales distribuidos al azar

La Figura 27 muestra el cristal de calcita totalmente recubierto al final del tiempo de envejecimiento (72 h).

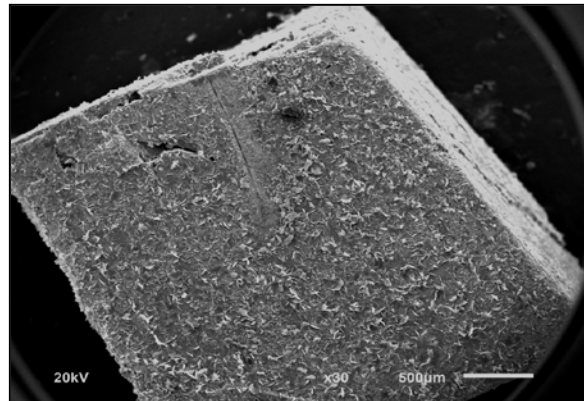


Figura 27: Imagen SEI de los experimentos de interacción de alta concentración (500 ppm de Zn) al final del proceso de envejecimiento (72 h) donde se aprecia la superficie del monocristal de calcita recubierto por pequeños cristales

El análisis semicuantitativo de los cristales que tapizan la superficie de calcita indica la presencia de Zn y sulfato, lo cual está en concordancia con la fase identificada mediante DRX (Figura 24). En la Figura 28a se muestra que la superficie de calcita no se encuentra totalmente recubierta. Un estudio detallado de los cristales que precipitan sobre la superficie presentan morfología hexagonal y su tamaño varía desde 100 µm (Figura 28a) hasta 5 µm (Figura 28b).

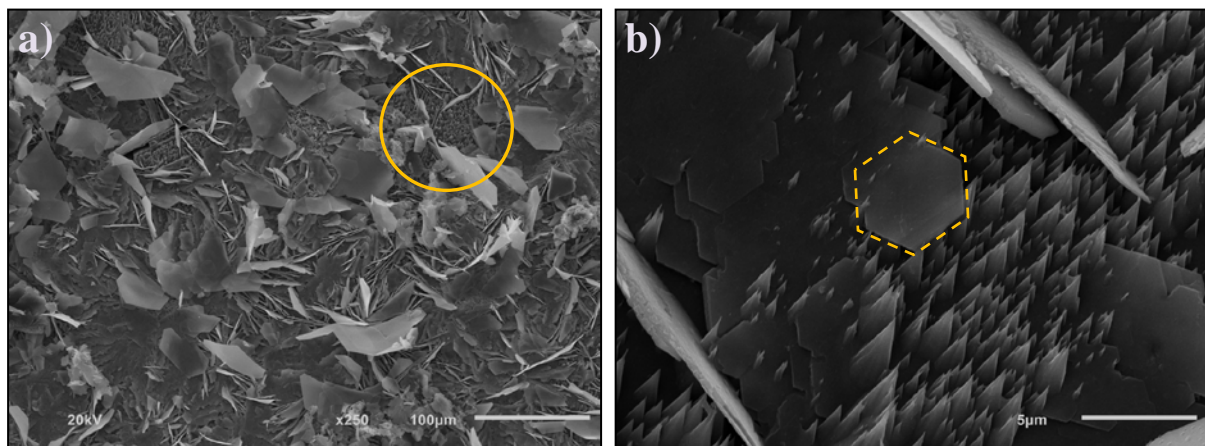


Figura 28: Imágenes SEI de los experimentos de interacción de alta concentración (500 ppm de Zn) al final del proceso de envejecimiento (72 h). a) Superficie de la calcita recubierta heterogéneamente por cristales de hydroxisulfatos de zinc; b) Detalle de los cristales hexagonales de hydroxisulfatos de zinc

La morfología de los cristales de hydroxisulfato de Zn evoluciona desde formas alargadas y pseudo-hexagonales en los estadios iniciales (24 h) hasta cristales hexagonales al final del envejecimiento (72 h). Estos resultados son concordantes con los datos obtenidos en DRX con incidencia rasante (Figura 24) ya que los sólidos recuperados al final del proceso muestran mayor grado de cristalinidad.

Caracterización de las disoluciones acuosas

Valores de pH y distribución de especies carbonáticas

Los datos de la caracterización de la disolución acuosa obtenidos a 24, 48 y 72 horas se muestran en la Tabla 7. La mezcla del reactivo ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) con el cristal de calcita en una disolución acuosa de partida (agua Milli-Q[®] con HNO_3) produce un ligero aumento del pH desde 4.60 (disolución inicial) hasta 5 (inicio de la reacción). Estos valores aumentan durante el proceso de envejecimiento hasta un pH de 7 (final de reacción). Tras la separación de las fases sólida y líquida, el pH de la fase acuosa disminuye ligeramente hasta 6.5. Cabe destacar que los valores de pH medidos para cada uno de los tiempos de la reacción son ligeramente superiores a los obtenidos en los experimentos con baja concentración de Zn (50 ppm, Tabla 6).

Nº	Tiempo (h)	pH Inicio reacción	pH Final reacción	pH Fase acuosa	ppm $[\text{HCO}_3^-]$
10	24	5.09	7.09	6.70	15.28
11	48	4.77	6.30	6.46	9.15
12	72	4.90	6.81	6.76	23.79

Tabla 7: Experimentos de interacción de alta concentración (500 ppm de Zn)

La Figura 29 muestra la evolución de los valores de pH y concentración de HCO_3^- con el incremento del tiempo de envejecimiento. Al inicio de reacción, el pH de la disolución es de 5, con lo que cabe esperar que las especies de carbonato mayoritarias sean H_2CO_3 y HCO_3^- . Durante el transcurso del envejecimiento, el pH de la disolución aumenta ligeramente hasta valores en los que la fase mayoritaria en la disolución pasa a ser HCO_3^- .

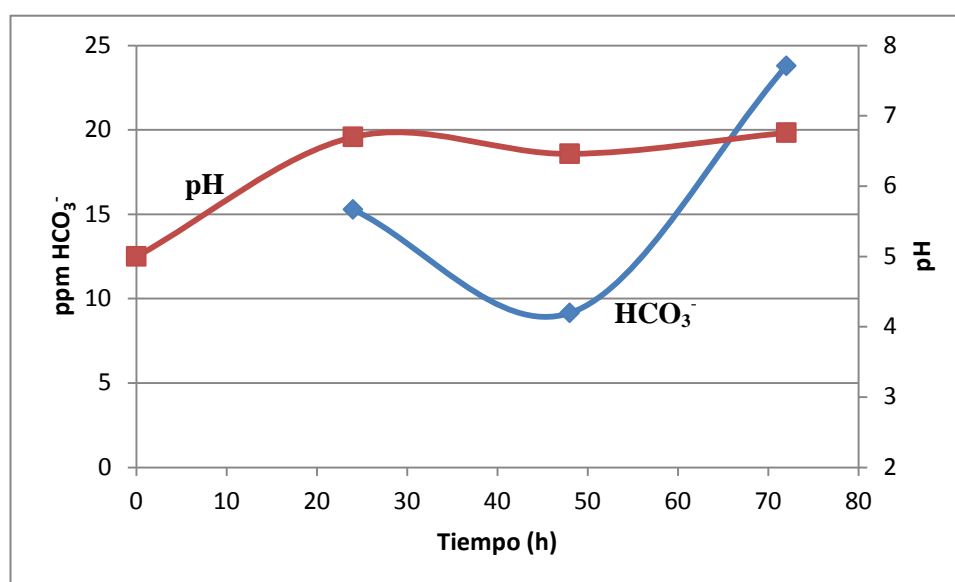


Figura 29: Concentración de HCO_3^- en las disoluciones de los experimentos de interacción de alta concentración (500 ppm de Zn)

La Figura 29 muestra que la concentración de $[\text{HCO}_3^-]$ disminuye durante las primeras 48 horas hasta alcanzar valores de 9.15 ppm para posteriormente aumentar hasta 23.79 ppm. Esta evolución indica que el recubrimiento de hidroxisulfato paraliza la disolución de la calcita desde las 24 horas de reacción, posteriormente se produce la precipitación de pequeños cristales de calcita en forma de punta sobre el hidroxisulfato de Zn que disminuirían el carbonato en la disolución.

Concentración de Zn^{2+} y Ca^{2+} en la disolución acuosa

La evolución de la concentración de Zn^{2+} con el tiempo de reacción se representa en la Figura 30. Como se observa, la concentración inicial de Zn^{2+} (500 ppm) disminuye progresivamente hasta alcanzar los valores mínimos (300 ppm) a las 48 horas desde el inicio de la reacción. Para tiempos de reacción mayor, la concentración de Zn se aumenta ligeramente en la disolución hasta los 318.7 ppm. Estos resultados son concordantes con la precipitación de una fase de Zn identificada en DRX (Figura 24) como hidroxisulfato de Zn ($(\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$) que tapiza por completo la superficie de calcita tal y como se observa en las imágenes de MEB (Figura 27). Al igual que en los experimentos anteriores, la concentración de Ca^{2+} en la disolución acuosa de los tres experimentos (24, 48 y 72 horas) está por debajo del límite inferior (<5 ppm) del intervalo de medida de los kits utilizados en los análisis fotométricos. El bajo contenido en Calcio confirma que la disolución del cristal de calcita es muy escasa incluso para tiempos prolongados de reacción. Asimismo, estos resultados indican que el proceso de recubrimiento paraliza la disolución del sustrato. El análisis del calcio en la disolución se realizará con técnicas espectroscópicas en un futuro próximo.

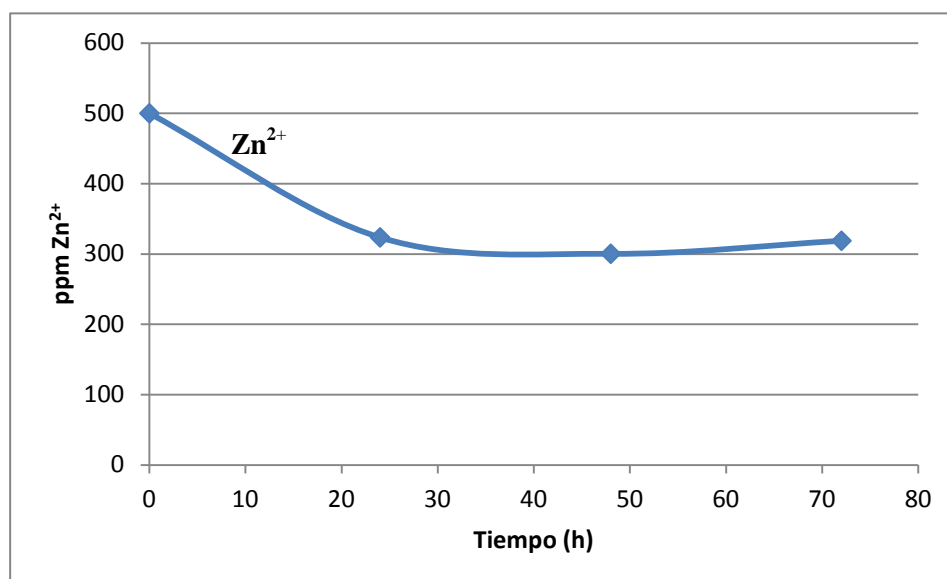


Figura 30: Concentración de Zn^{2+} en la disolución acuosa de los experimentos de interacción de alta concentración (500 ppm de Zn)

4. DISCUSIÓN GENERAL

4.1. Formación de fases sólidas con Zn sobre calcita

La interacción de cristales de calcita con Zn da lugar a procesos de naturaleza diferente dependiendo del tamaño de grano y de las concentraciones de partida de las disoluciones acuosas. En todos los casos esta interacción se traduce en la formación de fases cristalinas sobre el sustrato de calcita, así como en una disminución más o menos acusada de la concentración de Zn^{2+} con respecto al valor de partida.

Los resultados obtenidos en los diferentes experimentos muestran que sobre la superficie de calcita precipitan fases cristalinas que incorporan el Zn, pero de naturaleza diferente según el experimento. En todas las experiencias que se han llevado a cabo con tamaño pequeño ($<50\mu m$), se ha identificado la hydrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) como fase mayoritaria que precipita desde los primeros estadios de la reacción (24 h). El periodo de reacción es un factor que tan solo influye en los experimentos de baja concentración inicial de Zn (50 ppm), en los que se observa que la hydrozincita se disuelve al final del experimento (72 h). En los experimentos con mayor concentración inicial de Zn (500 ppm), precipita mayor cantidad de hydrozincita, sin que los granos de calcita se lleguen a recubrir por completo.

En cambio, en los experimentos con un único cristal de calcita, la fase mayoritaria corresponde a diferentes sulfatos de Zn. Tan solo se ha identificado hydrozincita como fase minoritaria en los experimentos de baja concentración de Zn. Por otro lado, la influencia de la concentración de Zn se hace evidente en las fases que precipitan. En los experimentos con baja concentración de Zn (50 ppm) precipita una solución sólida, la brianyoungita ($Zn_{12}(CO_3,SO_4)(OH)_{16}$) que llega a recubrir por completo la superficie del cristal impidiendo la disolución de la calcita. Sin embargo, en los experimentos con alta concentración (500 ppm), precipita un hydroxisulfato de zinc, ($Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$) en forma de laminillas de poco espesor que deja algunas zonas del cristal de calcita en contacto con la disolución acuosa.

Teniendo en cuenta que la Organización Mundial de la Salud admite que el límite de concentración de zinc en aguas para consumo humano es de 5 mg/l, la cantidad que se elimina mediante la precipitación de las fases sobre calcita resulta insuficiente para asegurar la descontaminación adecuada de aguas. En resumen, el empleo de cristales de calcita para eliminar Zn de aguas contaminadas no es un método válido cuando las concentraciones de zinc son superiores a 50 ppm.

4.2. Efecto de la superficie específica: Modelización de la cinética de disolución

La naturaleza de los minerales de Zn que precipitan en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo es completamente dependiente del tamaño de grano del sustrato. Este parámetro es el que determina la velocidad de disolución de la calcita, por tanto controla las especies dominantes en la disolución acuosa y como consecuencia, la solubilidad de las fases susceptibles de precipitar. Por esta razón, se ha estimado la velocidad de disolución de la calcita mediante la modelización con el programa geoquímico PHREEQC. Se ha empleado la ecuación general que describe la velocidad de disolución del carbonato de calcio, es decir, la variación de la concentración de los productos resultantes del proceso de disolución con respecto al tiempo a partir de la siguiente ecuación:

$$r = A/V \times (1 - \Omega)^n \quad (1)$$

Donde r es la velocidad de disolución, A es el área específica, V es el volumen de disolución utilizado, el término $(1 - \Omega)$ es el grado de saturación de la calcita y n representa el orden de la reacción. La principal problemática al aplicar la ecuación (1) es la caracterización del área específica. Las expresiones cinéticas de este tipo se basan en asumir que la velocidad de disolución es proporcional a la superficie del mineral expuesta a la disolución acuosa. La mayor parte de los trabajos publicados la velocidad de disolución de la calcita han sido normalizada con respecto al área superficial geométrica (Oelkers, 2002) que asimila cada grano a una esfera o sobre medidas por absorción de gas usando la técnica BET. Sin embargo, en el presente trabajo se calcula el área específica a partir del tamaño medio de un cristal de calcita considerado como el promedio del tamaño de los cristales observados en el MEB. En el caso de los experimentos de reacción, se asume que los cristales de calcita son rombos cuyas diagonales miden aproximadamente $7 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$ y su altura es $3 \mu\text{m}$. Con estas medidas se obtiene un área para cada rombo de aproximadamente $70 \mu\text{m}^2$. Para conocer el área específica (A) de 0.2 g es necesario aplicar las siguientes fórmulas:

$$V_{TR} = n_r \times V_{1R} \quad (2)$$

$$V_{TR} = \frac{M_{TR}}{d} \quad (3)$$

$$n_r = \frac{M_{TR}}{d \times V_{1R}} \quad (4)$$

$$\text{Área específica} = \text{Área}_{1R} \times n_r \quad (5)$$

Donde, V_{TR} es el volumen total de rombos, n_r es el número de cristales que hay en (M_{TR}), d es la densidad de calcita (2.71 g/cm^3) y V_{1R} es el volumen aproximado de un rombo ($60 \mu\text{m}^3$).

El número de cristales de CaCO_3 en 0,2 g es de 1.23×10^9 y por tanto el área específica (A) será 861 cm^2 en 0,2 g. A partir de este dato y considerando que el volumen (V) de disolución utilizado en estos experimentos (0.1L), se puede calcular el valor de A/V que es uno de los parámetros que utiliza la ecuación (1). Para determinar el grado de saturación de calcita a tiempos determinados, el programa utiliza los moles de calcita iniciales ($m_0 = 0.02\text{M}$) y los moles (m) al final de la reacción así como el producto de solubilidad. La concentración de moles finales de calcita se ha obtenido a partir de la concentración de la especie HCO_3^- medida en la alcalimetría, para lo cual se ha considerado la siguiente reacción:



A partir de los trabajos de Cubillas et al., (2005) sobre disolución de calcita, se asume que el orden de la reacción (n) es 0.67. La Tabla 8 muestra los datos utilizados en la modelización de los experimentos de reacción. Los detalles del código empleado se incluyen en el apéndice 1.

	Tiempo (h)	pH Inicio reacc.	ppm HCO_3^-	moles HCO_3^- (m)	moles CaCO_3 (m0)	A/V (cm^2/L)	n (calcita)
50 ppm Zn	24	6.39	45.74	0.00075	0.02	8610	0.67
	48	6.48	56.22	0.00092	0.02	8610	0.67
	72	6.78	80.19	0.00131	0.02	8610	0.67
500 ppm Zn	24	6.57	469.20	0.00769	0.02	8610	0.67
	48	6.90	174.25	0.00286	0.02	8610	0.67
	72	6.67	158.79	0.00260	0.02	8610	0.67

Tabla 8: Parámetros utilizadas en la modelización de la cinética de disolución de la calcita para los experimentos de reacción de baja y alta concentración (50 y 500 ppm de Zn). Donde el parámetro A/V es el área específica entre el volumen utilizado en la parte experimental (0.1 L) y n es el orden de la reacción para la disolución de la calcita

La estimación del área superficial del monocristal de calcita empleado en los experimentos de interacción se calcula para un tamaño de 6 mm x 5 mm x 3 mm cuyas diagonales miden 9 mm y 7 mm tal y como se deduce de las medidas realizadas con ayuda de una lupa binocular. Con estas medidas se obtiene un área aproximada de 129 mm^2 . En este caso, el área del cristal de calcita corresponde al área específica (A). Como era de esperar el valor del área del monocristal de calcita es casi un orden de magnitud menor que el valor estimado para el área de los cristalitos utilizados en los experimentos de reacción. A partir del valor estimado para el área específica, y considerando que el volumen (V) de disolución utilizado en estos experimentos es de 0.1 L, se puede calcular el valor del parámetro A/V para los experimentos de interacción (ecuación 1). En este caso, se ha considerado el mismo orden de reacción (n) y el programa PHREEQC ha calculado el estado de saturación de la calcita para diferentes momentos de la reacción. La Tabla 9 contiene los datos utilizados para la simulación de la cinética de disolución con PHREEQC.

	Tiempo (h)	pH Inicio reacc.	ppm HCO ₃ ⁻	moles HCO ₃ ⁻ (m)	moles CaCO ₃ (m0)	A/V (cm ² /L)	n (calcita)
50 ppm Zn	24	3.99	9.17	0.00015	0.02	12.90	0.67
	48	3.71	24.43	0.00040	0.02	12.90	0.67
	72	3.98	18.34	0.00030	0.02	12.90	0.67
500 ppm Zn	24	5.09	15.28	0.00025	0.02	12.90	0.67
	48	4.77	9.15	0.00015	0.02	12.90	0.67
	72	4.90	23.79	0.00039	0.02	12.90	0.67

Tabla 9: Parámetros utilizados en la modelización de la cinética de disolución de la calcita para los experimentos de interacción de baja y alta concentración (50 y 500 ppm de Zn). Donde el parámetro A/V es el área específica entre el volumen utilizado en la parte experimental (0.1L) y n es el orden de la reacción para la disolución de la calcita

La Figura 31 muestra la evolución de la concentración de calcio y carbono con respecto al tiempo de reacción para los experimentos de baja concentración de reacción (50 ppm Zn). La evolución de la concentración de carbono y de calcio muestra un aumento gradual durante las primeras 24 horas para posteriormente mantenerse constante hasta el final del proceso (72 h). Estos resultados indican que la disolución de la calcita en estos experimentos se produce en los primeros momentos de la reacción y que llega al equilibrio aproximadamente a las 24 horas desde el inicio de la reacción. La disolución de los cristales de calcita más pequeños permiten alcanzar la concentración de carbonato en la disolución necesaria para la precipitación de hydrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$).

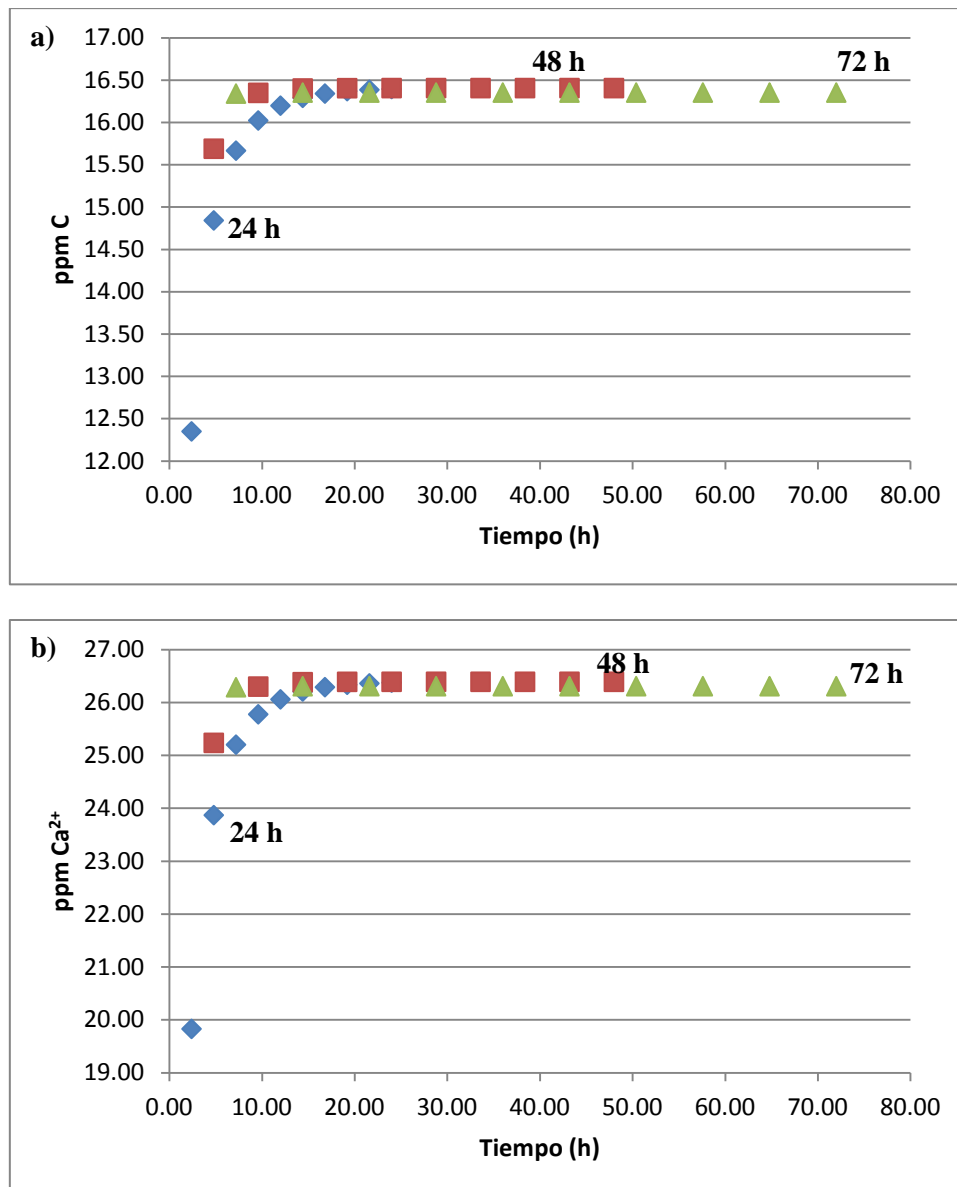


Figura 31: Experimentos de reacción de baja concentración (50 ppm de Zn). a) Evolución de la concentración de C; b) Evolución de la concentración de Ca²⁺

En el caso de los experimentos de alta concentración de reacción (500 ppm Zn), los resultados obtenidos en la alcalimetría indican que la de disolución de calcita da lugar a concentraciones muy altas de HCO₃⁻ a las 24 horas de reacción. La velocidad de disolución determinada a partir de esta concentración, junto con los parámetros incluidos en el programa de simulación (PHREEQC, ver apéndice I) indican que a aproximadamente 2.4 horas se obtienen concentraciones de Ca y C que se mantienen constantes a lo largo de todo el proceso, y que son indicativos de que calcita ha alcanzado el equilibrio. A partir de la simulación se puede deducir que la disolución de la calcita ha tenido lugar en estadios muy tempranos de la reacción incorporando en la disolución concentraciones altas de las especies de carbonatos que serían responsables de la precipitación de hydrozincita. Asimismo, las imágenes de SEM indican que los cristales de hydrozincita son mucho más abundantes en esta muestra que en el experimento de baja concentración de Zn.

La Figura 32 muestra la modelización de la cinética de disolución de la calcita para los experimentos de baja concentración de interacción (50 ppm Zn). La evolución de la concentración de carbono y calcio a lo largo del tiempo de interacción indica que la disolución de la calcita se produce de manera progresiva con el tiempo de reacción. Al contrario que en los experimentos de reacción, la concentración de estas especies es muy baja como consecuencia de la escasa disolución de un cristal de calcita con mayor superficie específica. Asimismo se observa que la concentración de Ca y C no llega a alcanzar valores asintóticos, lo que indica que la calcita no ha alcanzado el equilibrio al final de 72 horas de reacción. En este caso, la formación de una capa de brianyoungita que tapiza la superficie del cristal de calcita sería la responsable de que el proceso de disolución se paralice.

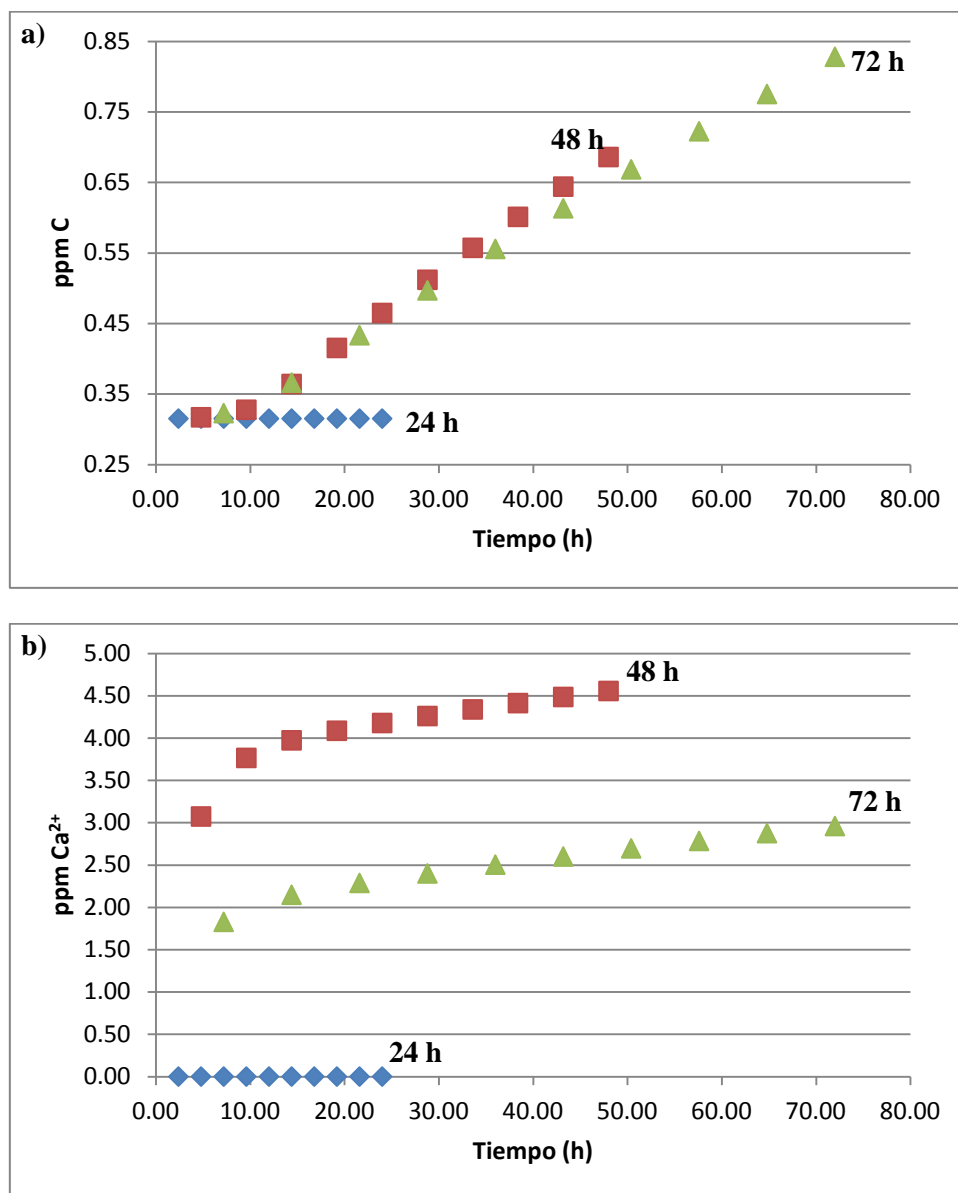


Figura 32: Experimentos de interacción de baja concentración (50 ppm de Zn). a) Evolución de la concentración de C; b) Evolución de la concentración de Ca²⁺

Los experimentos de interacción con mayor concentración de Zn (500 ppm) muestran una tendencia similar. En la Figura 33 se observa que la concentración de carbono y calcio aumenta progresivamente sin llegar a alcanzar valores constantes al final del experimento. Como se puede observar, la concentración de ambas especies es mayor que en los experimentos de interacción de baja concentración (Figura 32), lo cual indica que la velocidad de disolución de calcita es mayor en este caso. A diferencia de lo que ocurre en los experimentos de interacción de baja concentración, la precipitación de sulfato de Zn no llega a recubrir la superficie del monocristal por lo que la disolución de la calcita continuará para periodos de reacción mayores.

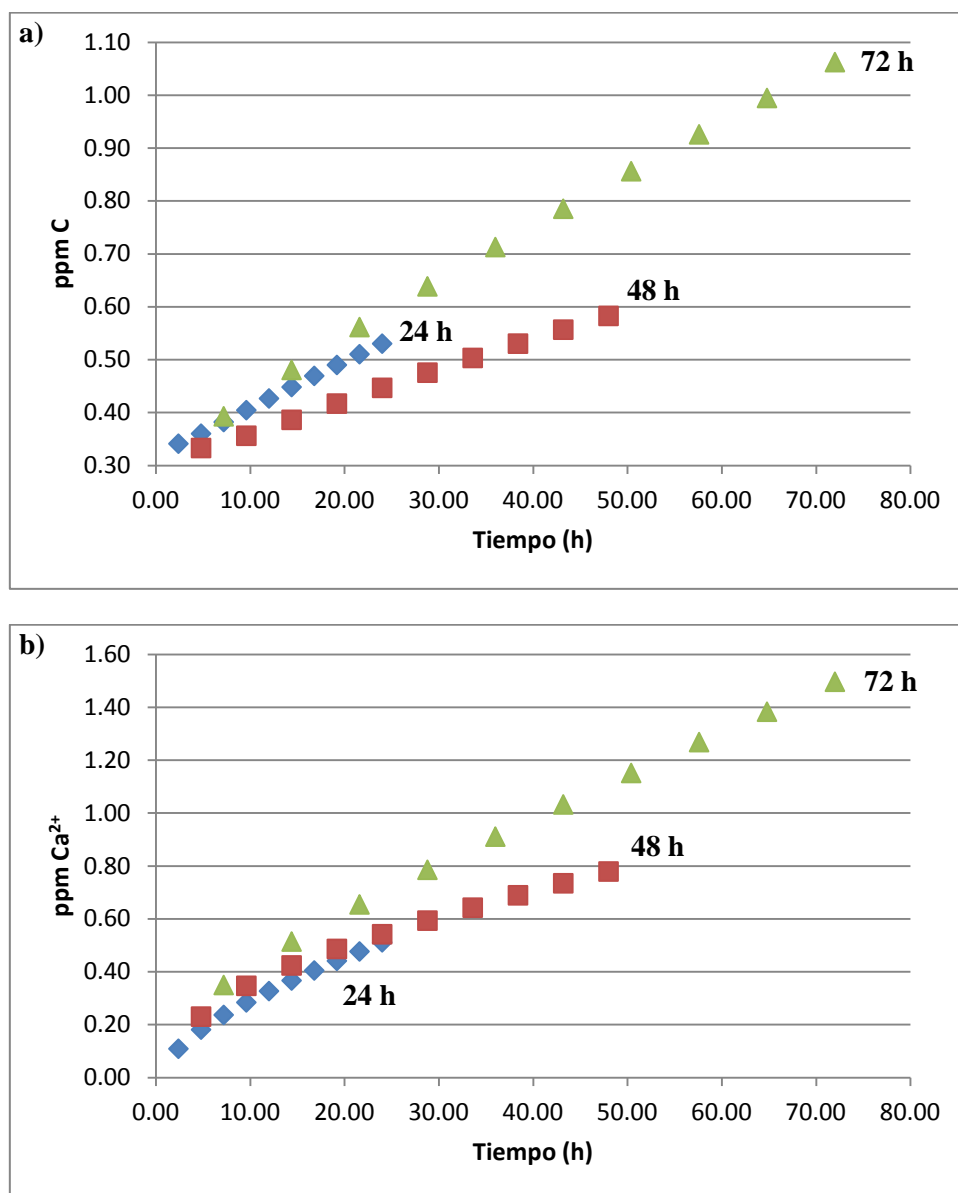


Figura 33: Experimentos de Interacción de alta concentración (500 ppm de Zn). a) Evolución de la concentración de C; b) Evolución de la concentración de Ca²⁺

En resumen, la velocidad de disolución de la calcita se puede modelizar mediante la evolución de la concentración de especies (carbono y calcio) en disolución con el tiempo. Los resultados de la modelización de la cinética de disolución indican que en los experimentos de reacción llevados a cabo con tamaño de grano pequeño ($<50 \mu\text{m}$) la velocidad de disolución es mayor que en los experimentos de reacción para los que se utilizó un monocristal de calcita.

5. CONCLUSIONES

- En los **experimentos de reacción** (cristales de calcita $<50\mu\text{m}$), se ha identificado hydrozincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) como fase mayoritaria. En los experimentos de alta concentración la hydrozincita precipita a las 24 horas, se mantiene durante todo el proceso y es más abundante que en los de baja concentración.
- El pH de las disoluciones acuosas de los experimentos de reacción incrementa con la disolución de la calcita, en rangos de 6.9 – 7.8 ya que la disolución de calcita implica la liberación de Ca^{2+} y CO_3^{2-} de las superficies de calcita para la solución acuosa y la posterior reacción entre los iones en solución y el catión Zn^{2+} .
- La evolución de las especies carbonáticas es indicativa de la conducta de disolución de la calcita. Para el mismo periodo de reacción (24 h) la disolución de calcita es mayor en presencia de concentraciones altas de Zn (500 ppm).
- En los **experimentos de interacción**, la fase mayoritaria corresponde a diferentes sulfatos de Zn. En los experimentos con baja concentración (50 ppm de Zn) precipita la brianyoungita $\text{Zn}_{12}(\text{CO}_3,\text{SO}_4)(\text{OH})_{16}$ que es una solución sólida que recubre por completo el sustrato, impidiendo la disolución de la calcita. En los experimentos con alta concentración (500 ppm de Zn), precipita un hydroxisulfato de zinc, ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en forma de laminillas de poco espesor que permiten el contacto de la superficie de calcita con la disolución. Solo se ha identificado hydrozincita como fase minoritaria en los experimentos de baja concentración (50 ppm de Zn).
- La naturaleza de las fases de Zn que precipitan es completamente dependiente del tamaño de grano del sustrato. Este parámetro determina la velocidad de disolución de la calcita y por tanto controla las especies dominantes en la disolución acuosa y como consecuencia, la solubilidad de las fases susceptibles de precipitar.
- La velocidad de disolución de la calcita se ha modelizado mediante la evolución de la concentración de especies (Ca y C) en disolución con el tiempo. Los resultados de la modelización indican que la velocidad de disolución de la calcita es mayor en los experimentos de reacción llevados a cabo con tamaño de grano pequeño ($<50\mu\text{m}$) que en los experimentos de interacción para los que se utilizó un monocristal de calcita.
- En los experimentos de reacción se produce una disolución de los cristales de calcita de menor tamaño en los primeros instantes de la reacción. Esto da lugar a que la disolución se enriquezca con iones carbonato, lo cual permiten la precipitación de la hydrozincita. En los experimentos de interacción, el proceso de disolución de la calcita es muy lento por lo que la concentración de especies carbonatadas en disolución es

muy baja por lo que no se llega a alcanzar el producto de solubilidad de los hydroxycarbonatos. En esta situación, se favorece la precipitación de fases más solubles como es el caso de los sulfatos de Zn.

- La utilización de cristales de calcita como método de remediación en aguas contaminadas no es válida cuando las concentraciones de Zn^{2+} superan los 50 ppm.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Alwan, A.K. and Williams, P.A. (1979). Mineral formation from aqueous solution. Part I: The deposition of hydrozincite, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, from natural waters. *Transition Metal Chemistry*, 4, 128 – 132.
- Astilleros J. M.; Pina, C. M.; Fernández-Díaz, L. and Putnis, A. (2002). Molecular-scale surface processes during the growth of calcite in the presence of manganese. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 18, pp. 3177–3189.
- Baes, C.F. and Mesmer, R.E. (1976). *The Hydrolysis of Cations*. J. Wiley & Sons, New York. 458p.
- Ball, J.W.; Nordstrom, D.K. and Jenne, E.A. (1981). Additional and revised thermochemical data and computer code for WATEQ2 – A computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters. WRI 78-116. U.S. Geological Survey, Menlo Park, CA. 109p.
- Bhattacharya, A.K.; Mandal, S.N. and Das, S.K. (2006). Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*. Volume 123, 43–51.
- Bilinski, H.; Huston, R. and Stumm, W. (1976). Determination of the stability constants of some hydroxo and carbonato complexes of Pb, Cu, Cd, and Zn in dilute solutions by anodic stripping voltametry and differential pulse polarography. *Anal. Chim. Acta*. 84, 157 – 164.
- Castellano, M. and Matijević, E. (1988). *Uniform Colloidal Zinc Compounds of Various Morphologies*, Department of Chemistry, Clarkson University, Potsdam, New York 13676.
- Cheng, L.; Sturchio, N.C.; Woicik, J.C.; Kemner, K.M.; Lyman, P.F. and Bedzyk, M.J. (1998) High-Resolution Structural Study of Zinc Ion Incorporation at the Calcite Cleavage Surface, *Surf. Sci. Lett.* 415, L976.
- Cubillas, P.; Köhler, S. J.; Prieto, M.; Causserand, C.; Oelkers, E. (2005) H. How do mineral coatings affect dissolution rates? An experimental study of coupled $CaCO_3$ dissolution - $CdCO_3$ precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 5459-5476.
- Fernández-Díaz, L.; Astilleros, J.M. and Pina, C.M. (2006). The morphology of calcite crystals grown in a porous medium doped with divalent cations. *Chemical Geology*, 225, 314– 321

- Freij S.J. Godelitsas, A. and Putnis, A. (2004). Crystal growth and dissolution processes at the calcite-water interface in the presence of zinc ions. *Journal of Crystal Growth*.
- García-Sánchez, A. and Álvarez-Ayuso, E. (2002). Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters. *Minerals Engineering* 15, 539-547.
- Glasner, A. and Weiss, D. (1980). The crystallization of calcite from aqueous solutions and the role of zinc and magnesium ions. —I. Precipitation of calcite in the presence of Zn²⁺ ions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. Volume 42, Issue 5, Pages 655-663.
- Katsikopoulos D., Fernández-González A., Prieto A.C., Prieto M. (2008) Co-crystallization of Co(II) with calcite: Implications for the mobility of cobalt in aqueous environments. *Chemical Geology*, 254, 87-100.
- Livingstone, A. and Champness, P. E. (1993) Brianyoungite, a new mineral related to hydrozincite, from the north of England orefield. *Mineralogical Magazine*, Vol. 57, pp. 665-670.
- Mercy, M.A.; Peter, A. Rock; William, H. Casey, and Mehdi, M. Mocarbam. Gibbs energies of formation for hydrocerussite [Pb(OH)₂·(PbCO₃)₂(s)] and hydrozincite {[Zn(OH)₂]₃·(ZnCO₃)₂(s)} at 298 K and 1 bar from electrochemical cell measurements. (1998) *American Mineralogist*, Volume 83, pages 739-745.
- Morales, J.; Astilleros, J.M.; Jiménez, A.; Göttlicher, J.; Steiningr, R. and Fernández-Díaz, L. (2014) Uptake of dissolved lead by anhydrite surfaces. *Applied Geochemistry*, 40, 89-96
- Oelkers, E.H. (2002). The surface area of Rocks and Minerals. *Proceedings of the Arezzo Seminar on Fluids Geochemistry* (eds. Buccianti et al.). Paninieditore, 18-30
- Paquette, J. and Reeder R. J. (1995). Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, No. 4, pp. 735-749.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (2000). Users guide to PHREEQC (Version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, US Geological Survey Water-resources Investigations Report 99-4259, p.311.
- Reeder, R. J.; Lambie, G. M.; Northrup, P.A. (1999). XAFS study of the coordination and local relaxation around Co²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, and Ba²⁺ trace elements in calcite, *Am. Mineral.* 84 1049-1060.

- Schindler, P.; Reinert, M. and Gamsjäger, H. (1969). Löslichkeitskonstanten und freie bildung senthal pien von $ZnCO_3$ and $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ bei 25°C. *Helvetica Chim. Acta* 52, 2327 – 2332.
- Temmam, M.; Paquette, J. and Vali, H. (2000). Mn and Zn incorporation into calcite as a function of chloride aqueous concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 2417-2430.
- Zachara, J.M.; Kittrick, J.A. and Harsh, J.B. (1988). The mechanism of Zn^{2+} adsoption on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 52, Issue 9, Pages 2281 – 2291.
- Zachara, J.M.; Kittrick, J.A.; Dake, L.S. and Harsh, J.B. (1989). Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 53. Pp. 9-19.
- Zirino, A. and Yamamoto, S. (1972). A pH dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 17, 661 – 671.

7. APÉNDICE I

Los modelos teóricos de la cinética de disolución de la calcita durante experimentos de interacción con el código geoquímico PHREEQC:

```

RATES
Calcite
1  rem m = current number of moles of calcite
2  rem m0 = number of moles of calcite initially present
3  rem PARM(1) = A/V, cm^2/L
4  rem PARM(2) = exponent for m/m0
10 si_cc = SI("Calcite")
20 if (M <= 0 and si_cc < 0) then goto 200
30  k1 = 10^(0.198 - 444.0 / TK )
40  k2 = 10^(2.84 - 2177.0 / TK)
50  if TC <= 25 then k3 = 10^(-5.86 - 317.0 / TK )
60  if TC > 25 then k3 = 10^(-1.1 - 1737.0 / TK )
70  t = 1
80  if M0 > 0 then t = M/M0
90  if t = 0 then t = 1
100 area = PARM(1) * (t)^PARM(2)
110 rf = k1*ACT("H+")+k2*ACT("CO2")+k3*ACT("H2O")
130 rate = area * rf * (1 - 10^(2/3*si_cc))
140 moles = rate * TIME
200 SAVE moles

KINETICS 1
Calcite
  -formula CaCO3 1
  -m 0.00025
  -m0 0.02
  -parms 12.90 0.67
  -tol 1e-008
  -steps 86400 in 10 steps # seconds
  -step_divide 1
  -runge_kutta 3
  -bad_step_max 500

INCREMENTAL_REACTIONS True

EQUILIBRIUM_PHASES 1
CO2(g) -3.14 10

SOLUTION 1
temp 23
pH 5.09
pe 14.8
redox pe
units mol/l
density 1
-water 1 # kg

SELECTED_OUTPUT
-file calcita IHC24.xls
-reset false
-time true
-ph true
-totals C(4)
-molalities Ca+2
-kinetic_reactants Calcite

END

```

→

→

→

m: Cantidad de sólido final en mol/L
m0: Cantidad de sólido inicial en mol/L
Parámetro (1) A/V cm ² /L
Parámetro (2) 0.67 exponente para m/m0

24 horas en segundos, dividido en 10 pasos
--

Condiciones experimentales de temperatura y pH de inicio de reacción
--