

Efectos de la meta-estabilidad y nano-cristalinidad de la schwertmannita en su respuesta hidroquímica

/ MANUEL A. CARABALLO (1*), J. DONALD RIMSTIDT (2), FRANCISCO MACÍAS (3), JOSÉ MIGUEL NIETO (3), MICHAEL F. HOHELLA Jr. (2)

(1) Departamento de Ingeniería de Minas, Universidad de Santiago, Avda. Tupper 2069, 8370451, Santiago, Chile

(2) Departamento de Geociencias, Virginia Tech, 4044 Derring Hall, Blacksburg, VA 24061, USA

(3) Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Campus "El Carmen", E-21071 Huelva, España

INTRODUCCIÓN

Las aguas ácidas ricas en sulfato y hierro son una parte muy importante del ciclo del hierro bajo condiciones superficiales en la Tierra. Por su parte, el drenaje ácido de mina (AMD, Acid Mine Drainage) puede ser considerado el principal ejemplo de este tipo de aguas. Este tipo de contaminación acuática es el resultado de la interacción que se produce entre distintos tipos de sulfuros (principalmente pirita), agua y oxígeno.

La hidroquímica del AMD está altamente controlada por las solubilidades de jarosita, schwertmannita y ferrihidrita a valores de pH muy bajos (1.5-2.5), bajos (2.5-5.5) e intermedios (>5.5) respectivamente (Bigham et al. 1996). Sin embargo, no hay un consenso acerca de la extensión de los campos de solubilidad para cada una de estas tres fases minerales, lo cual ha llevado a proponer rangos de pH y productos de solubilidad bastante dispares para cada una de ellas (Cornell and Schwertmann, 2003; Majzlan et al., 2004).

Tres valores de $\log K_{sp}$ muy diferentes son comúnmente aceptados y usados indiscriminadamente para modelar la solubilidad de schwertmannita, a saber: 7.06 ± 0.09 (Kawano and Tomita, 2001), 10.05 ± 2.5 (Yu et al., 1999) y 18.0 ± 2.5 (Bigham et al., 1996).

El creciente reconocimiento de la influencia que tienen los nanominerales de Fe, en particular schwertmannita, en la hidroquímica de diversos ambientes presentes y pasados en la Tierra y Marte, pone de manifiesto la necesidad de alcanzar una mejor comprensión sobre como la solubilidad de estos minerales está controlada por la

química del agua, la cristalinidad mineral y el estado de agregación. Así, la principal meta del presente estudio es unificar el conocimiento actual sobre la composición y solubilidad de la schwertmannita mediante el uso de una nueva teoría integradora y progresiva.

DISCUSIÓN

Solubilidad de schwertmannita

En aguas afectadas por AMD, pH y pe pueden ser consideradas como las variables hidroquímicas más importantes involucradas tanto en la especiación de los metales como en la precipitación/disolución de los minerales. El uso de diagramas de predominancia pe-pH ofrece una visualización simplista, pero al mismo tiempo fiable, de la distribución de fases minerales y especies disueltas bajo distintas condiciones hidroquímicas. La

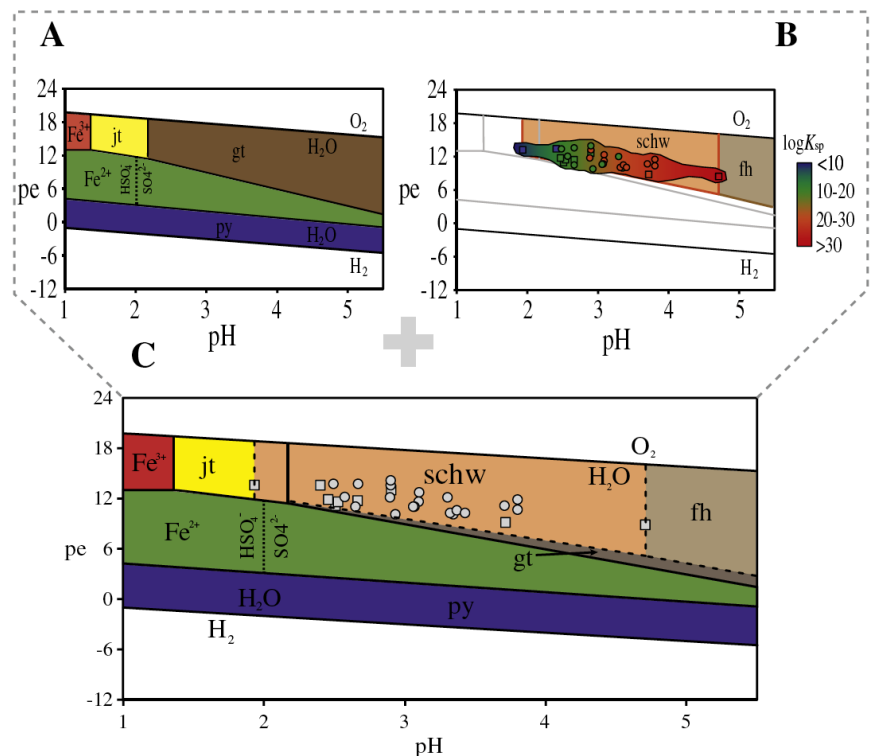


fig 1. Todos los diagramas corresponden al sistema Fe-S-K-O-H a 298K y 1 bar en ambientes ácidos. A) Diagrama pe-pH para minerales de hierro estables. B) Diagrama pe-pH para fases de hierro meta-estables. C) Diagrama pe-pH final para fases de hierro estables y meta-estables obtenido superponiendo la información mostrada en A) y B). Abreviaturas: Fe^{3+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , HSO_4^- y H_2O = especies disueltas; H_2 y O_2 = especies gaseosas; jr = jarosita; schw = schwertmannita; gt = goethita; fh = ferrihidrita; py = pirita. Las líneas punteadas marcan los límites de los campos de predominancia para fases meta-estables (schw y fh). Los símbolos cuadrados corresponden a muestras de campo tomadas en la Faja Píritica Ibérica mientras que los círculos corresponden a muestras obtenidas de la bibliografía.

palabras clave: schwertmannita, mineral polifásico, producto de solubilidad

key words: schwertmannite, polyphasic mineral, solubility product

secuencia de creación del diagrama pe-pH final (fig. 2C) se muestra en la figura 2A y B. Para mayor detalle el lector es referido a Caraballo et al., 2013.

El diagrama pe-pH obtenido confina la goethita a una región bastante estrecha entre los campos donde predomina la schwertmannita y la ferrihidrita, en la parte superior y especies disueltas en la parte inferior (fig. 1C). Es importante remarcar que, hasta donde hemos podido saber, la precipitación directa de goethita en la naturaleza no ha sido reportada para los rangos de pH (2-5) y temperatura (298K) cubiertos en esta investigación, lo cual está en concordancia con nuestras interpretaciones. Por otro lado, el gráfico de la figura 1C expande el campo de predominio para schwertmannita hacia valores de pH superiores e inferiores si se compara con estudios previos (Bigham et al., 1996; Majzlan et al., 2004).

La extensión y distribución de los campos obtenidos de predominio mineral, reproducen de una forma más veraz la mineralogía típicamente neoformada en aguas ácidas ricas en hierro y sulfatos. De manera adicional, las amplias y progresivas variaciones de $\log K_{sp}$ asociadas a los cambios de pH y pe (fig. 1B) sugieren no considerar un único valor a la hora de modelizar la solubilidad de schwertmannita, si no que este mineral debería ser entendido como el resultado de un producto de solubilidad variable en función del contenido en sulfato que presente (entre otros posibles factores).

Pseudo-solución sólida de schwertmannita

La tendencia observada para el contenido de Fe y S en schwertmannita (fig. 2A y B) refleja un comportamiento composicional que podría ser entendido como una pseudo-solución sólida. Como puede observarse, esta tendencia no reproduce una solución sólida real con dos miembros finales distintivos donde dos elementos son intercambiados en una determinada posición estructural. De hecho, las concentraciones de Fe y S en schwertmannita claramente definen una tendencia conjunta para ambos elementos, moviéndose progresivamente desde altas a bajas concentraciones de Fe y S o viceversa (fig. 2A).

Adicionalmente, si la relación molar Fe/S es comparada con el contenido de S en las muestras (fig. 2B), puede observarse como la razón molar Fe/S

incrementa, siguiendo una tendencia polinomial, conforme el contenido de S de las muestras decrece.

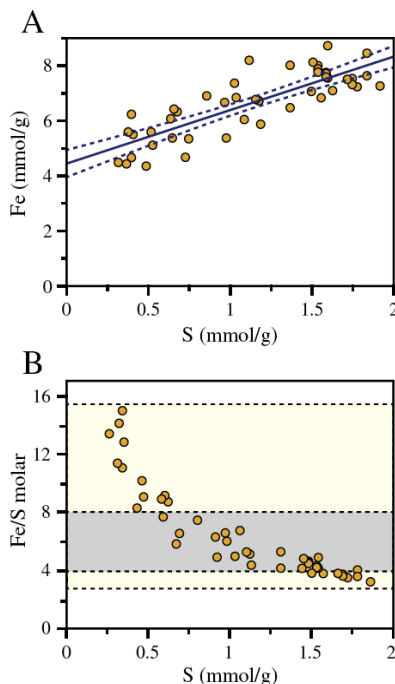


fig 2. A) Tendencia entre la concentración de S y Fe en 46 muestras naturales de schwertmannita. Las líneas punteadas corresponden a intervalos de confianza del 95% para la línea de regresión ajustada. B) Tendencia entre el contenido de S y la razón molar Fe/S en las mismas muestras naturales de schwertmannita. Las áreas en amarillo marcan la expansión a nuevos valores de Fe/S obtenidos en este estudio en comparación con el rango de 4 a 8 comúnmente aceptado (área gris).

Las importantes variaciones en el contenido de azufre mostrado por schwertmannita han sido comúnmente atribuidas a diferentes cantidades de SO_4^{2-} adsorbido a la superficie del mineral (Caraballo et al., 2009). Sin embargo, teniendo en cuenta el reciente descubrimiento de nano-dominios de óxido de hierro hidratado (OFeH) en el interior de nanopartículas de schwertmannita (French et al., 2012) así como mayores concentraciones de azufre en la superficie de las agujas que forman la típica morfología en erizo de mar de schwertmannita (nano-dominios ricos en azufre), la tendencia composicional observada en este estudio podría ser el resultado de dos procesos diferentes: 1) una variación de la predominancia de nano-dominios de OFeH en una matriz amorfa y enriquecida en azufre y 2) una variación conjunta del contenido de Fe y S en el global del nanomineral. El predominio de cada uno de estos procesos y la posible interacción entre ellos determinaría la composición final exhibida por cada muestra específica de schwertmannita.

CONCLUSIONES

Los resultados hidroquímicos, composicionales y termodinámicos obtenidos en este estudio se alinean con la idea de una naturaleza nanopolifásica para schwertmannita y apoyan el uso de un amplio rango de productos de solubilidad para reproducir su comportamiento en la naturaleza ($\log K_{sp}$ entre 5.8 y 39.5).

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio Español de Ciencia e Innovación a través del proyecto METODICA (Ref. CGL2010-21956-C02-02). Manuel A. Caraballo disfrutó de la financiación ofrecida por el Ministerio Español de Educación a través del Subprograma de Movilidad Postdoctoral Internacional I+D+i 2008-2011.

REFERENCIAS

- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M. (1996): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2111-2121
- Caraballo, M.A., Rotting, T.S., Nieto, J.M., Ayora, C. (2009): Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe- and Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation system. *Am. Mineral.* **94** (7), 1029-1038.
- Caraballo, M.A., Rimstidt, J.D., Macías, F., Nieto, J.M., and Hochella, M.F. Jr. (2013): Metastability, nanocrystallinity and pseudo-solid solution constraints to schwertmannite solubility. *Chem. Geol.* **360-361**, 22-31.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U. (2003): *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. WILEY-VCH, Weinheim.
- French, R.A., Caraballo, M.A., Kim, B., Rimstidt, J.D., Murayama, M., Hochella, M.F. (2012): The enigmatic iron oxyhydroxyl/sulfate nanomineral schwertmannite: morphology, structure and composition. *Am. Mineral.* **97**, 1469-1482.
- Kawano, M., Tomita, K. (2001): Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *Am. Mineral.* **86**, 1156-1165.
- Majzlan, J., Navrotsky, A., Schwertmann, U. (2004): Thermodynamics of iron oxides: part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (~Fe(OH)3), schwertmannite (~FeO(OH)3/4(SO4)1/8), and ve-Fe2O3. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1049-1059.
- Yu, J.Y., Heo, B., Choi, I.K., Cho, J.P., Chang, H.W. (1999): Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural streamwaters polluted by mine drainage. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3407-3416.