

# Nucleación y Crecimiento de Schwertmannita en Gel y Medio Acuoso

/SERGIO CARRERO (1\*), ANNIKA PARVIAINEN (2,3), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1), JOSÉ MANUEL DELGADO-LÓPEZ (3), JUAN MANUEL GARCÍA-RUIZ (3), JOSÉ MIGUEL NIETO (1)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21071, Huelva (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Avda. Fuente Nueva s/n, E-18002 Granada (España)

(3) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), Avda. de Las Palmeras nº 4, E-18100 Armilla, Granada (España)

## INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de minas (Acid Mine Drainage, AMD) es uno de los principales problemas ambientales que se presentan en la provincia de Huelva, SO de España. El origen de los AMD se encuentra en la explotación minera intensiva que ha tenido lugar en la Faja Pirítica Ibérica, principalmente en los siglos XIX y XX. Estos drenajes se caracterizan por la gran cantidad de metal(oides) que transportan así como por su bajo pH, manteniendo estas características incluso décadas después del abandono de la actividad minera.

Cuando un AMD surge de galerías subterráneas presenta condiciones reductoras, donde todo el hierro en solución está como Fe(II). La presencia de O<sub>2</sub> atmosférico y, principalmente, la actividad de microorganismos extremófilos, catalizan la oxidación de Fe(II) a Fe(III). Las elevadas concentraciones de hierro férrico y sulfato y el bajo pH, característico de los AMD, propician la precipitación de schwertmannita, un oxihidroxisulfato de hierro [Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>·nH<sub>2</sub>O, X=8-2y, 1<y<1.75] pobremente cristalino (Bigam et al., 1994). Se ha demostrado que la schwertmannita presenta una alta capacidad para retener elementos trazas existentes en los AMD, algunos de ellos muy peligrosos para el medio ambiente tales como el arsénico.

El bajo grado de cristalinidad de la schwertmannita y su alto valor de sobresaturación en los AMD, provoca que los precipitados que se forman presenten dificultades para su caracterización estructural. Estudios previos con geles, aplicados a minerales muy insolubles, han permitido la formación de cristales de tamaño suficiente para permitir un estudio mineralógico detallado (García-Ruiz, 1986).

Este trabajo estudia la evolución de los precipitados en un drenaje ácido tomado en la salida de la galería de una mina subterránea, el cual presenta altos contenidos en Fe(II). Del mismo modo, para ralentizar los procesos de nucleación y crecimiento mineral, se ha utilizado un medio difusivo porosa (gel de agarosa) que permita optimizar el tamaño cristalino.

## METODOLOGÍA Y MATERIALES

Los materiales de laboratorio empleados en este trabajo fueron previamente descontaminados con HNO<sub>3</sub> al 10% y posteriormente lavados con agua milli-Q repetidas veces. Las muestras de AMD se tomaron en la salida de una galería que drena agua subterránea en la mina de *El Perrunal (Calañas, Huelva)*. En el punto de salida se realizaron medidas de pH, Eh, temperatura y O<sub>2</sub> disuelto. La muestra de agua se recogió con un recipiente de polietileno, previamente lavado en el arroyo ácido, y se trasladó inmediatamente al laboratorio, donde se llevó a cabo su posterior caracterización.

Para el estudio de cristalización en gel, se tomó una alícuota de 100 mL a la cual se le añadió 0.5 g de agarosa para formar un gel al 0.5% en peso de agarosa. Para una buena gelificación, la agarosa fue añadida a agua ácida a 90°C y posteriormente se aplicó agitación continua hasta tener un preparado homogéneo. Seguidamente, se monitorizó semanalmente la evolución temporal de los precipitados en el gel mediante microscopía óptica. Estos precipitados fueron caracterizados *in-situ* a las 16 semanas de estudio mediante espectroscopía Raman.

Finalmente, se extrajo uno de los granos presentes en el gel y se limpió de agarosa usando una espátula fina bajo

la lupa y añadiendo agua a 90°C para disolver el gel. Posteriormente, el grano fue estudiado mediante espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido usando un microscopio (JEOL modelo JSM-5410) provisto de un detector de dispersión de energía (SEM-EDS).

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro LabRAMHR (Jobin-Yvon, Horiba, Japón) equipado con un microscopio confocal Olympus (objetivos x10 y x50) y un detector CCD (1064 x 256 píxeles). Los espectros de las muestras en gel se obtuvieron usando un láser verde (532 nm) y con tiempo de adquisición de 300 s (3 repeticiones). La muestra extraída del gel fue analizada con láser rojo (784 nm) durante 200 s (3 repeticiones). En este caso fue necesario el uso de un filtro (D0.6) para evitar la alteración de la muestra.

La formación y crecimiento de schwertmannita en medio acuoso se ha estudiado mediante dispersión de luz dinámica (DLS, Nanosizer, Malvern, UK) y estática (ELS, Mastersizer 2000, Malvern, UK). Para ello se tomaron 200 mL de agua ácida filtrada a 0.45 µm. La evolución de las partículas nanométricas en las primeras 48 horas se estudió mediante DLS, mientras que la evolución de las partículas micrométricas se siguió entre las 24 (T1) y 120 (T4) horas posteriores a la toma de muestra, mediante ELS.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Nucleación de schwertmannita en agua

La evolución temporal del diámetro medio de partícula estudiada por DLS muestra que en el momento cero existe una población de partículas de 100 nm que crece gradualmente hasta situarse cerca de 1000 nm. Seguidamente, el diámetro medio de partícula comienza a

ser más errático. En este proceso, se aprecia que poblaciones secundarias surgen en el entorno de los 100 nm y crecen hasta ser incorporadas en la población principal. Estos resultados indican que las partículas deben crecer hasta 100 nm a gran velocidad. Una vez alcanzado este tamaño, continúan creciendo a un ritmo más controlado y decantando una vez pasan los 1000 nm (Fig. 1).

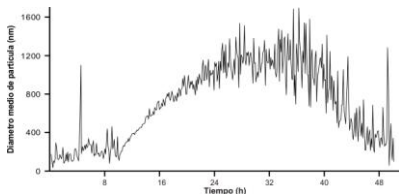


Fig. 1. Evolución temporal del diámetro medio de partícula obtenido por DLS.

Los resultados de ELS reflejan que existen tres poblaciones principales (aprox. 0.2  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ ) cuyos máximos se desplazan a valores más altos con el tiempo. La población de 0.2  $\mu\text{m}$  sufre un descenso continuado en su porcentaje hasta desaparecer por completo, pasadas las 20 horas de análisis. La población de 5  $\mu\text{m}$  aumenta su población en las primeras 5 horas (desde 4% al 11% de volumen), pero, pasado este periodo, se inicia un descenso progresivo, sin que llegue a desaparecer en ningún momento (desde 11% al 2% de volumen). Finalmente, la población de 50  $\mu\text{m}$  aumenta su porcentaje de forma continua, pasando del 3% al 13% de volumen. Estos resultados sugieren que existe una relación entre los tres diámetros de partículas observadas, creciendo de forma progresiva desde la población de 0.2  $\mu\text{m}$  hasta la de 50  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, las partículas en solución parecen no crecer más allá de los 100  $\mu\text{m}$ .

### Nucleación de schwertmannita en gel

El gel formado con agua ácida reducida presentó pocos cambios en las cuatro primeras semanas de estudio. Pasado esta primera fase, se observó como empezaron a aparecer granos de tono ocre oscuro que de manera progresiva fueron creciendo y desarrollando una morfología en estrella. Estos precipitados aumentaron claramente de tamaño entre la quinta y décima segunda semana, frenando su desarrollo a partir de este momento.

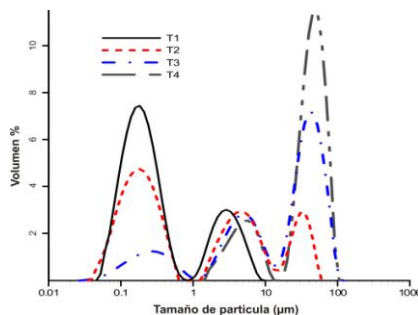


Fig. 2. Distribución del tamaño de partículas entre el momento inicial (T1) y el final (T4) de la experiencia.

Los espectros Raman de todos los precipitados fueron muy similares entre sí, con bandas a 292, 319, 350, 422, 545, 578, 980  $\text{cm}^{-1}$  que coinciden con los descritos por Mazzetti y Thistlethwaite (2002) para la schwertmannita. Por otro lado, el grano extraído del gel fue analizado con Raman en diferentes puntos, desde el centro de éste hasta el borde de los diferentes brazos, obteniéndose en todos los casos el espectro de schwertmannita (Fig. 3: P1, 2 y 3). Del mismo modo, los resultados de EDS revelaron picos de Fe y S semejantes a los descritos para esta fase. Las imágenes de SEM tomadas en este grano confirman la forma de estrella de los precipitados (Fig. 3).

Estos resultados reflejan que el medio

viscoso permite la formación de granos  $10^3$  veces mayores a los observados en resultados de ELS y DLS. Los espectros Raman y EDS confirman que los precipitados coinciden química y estructuralmente con la schwertmannita. Por lo tanto, la forma en estrella podría ser el desarrollo, a velocidades de crecimiento muy lentas, de la morfología descrita para la schwertmannita en condiciones naturales (esfera de 5  $\mu\text{m}$  de diámetro recubierta de finas agujas).

### CONCLUSIONES

La precipitación y crecimiento de la schwertmannita, en condiciones naturales, es muy rápida. En las primeras 120 horas, desde el inicio de los procesos de oxidación, las partículas crecen hasta alcanzar un diámetro máximo de 100  $\mu\text{m}$ . El uso de geles ha permitido ralentizar los procesos que tienen lugar en los AMD, dando como resultado la formación de granos milimétricos de schwertmannita que desarrollan una morfología en estrella. Hockridge et al. (2009) mostraron que las finas agujas que se desarrollan en la superficie de esta fase están formadas por goethita, como consecuencia de la transformación de la schwertmannita debido a su carácter metaestable. Los resultados arrojados por este trabajo (en la escala de tiempo estudiada) indican homogeneidad en la química y estructura de los precipitados, sin que en ninguno de los datos obtenidos se observe la presencia de goethita.

### AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el proyecto METODICA (CGL2010-21956-C02) del Ministerio de Ciencia e Innovación.

### REFERENCIAS

- Bigham, J.M., Carlson, L., Hurad, E. (1994): Schwertmannite, a new iron oxydrosulfate from Pyhäsalmi, Finland and other localities. *Miner.Mag.* 58, 641-648.
- García-Ruiz, J.M. (1986): Growth history of PbS single crystal at room temperature. *J. Cryst. Growth* 75, 441-453.
- Hockridge, J.G., Jones, F., Loan, M., Richmond, W.R. (2009): An electron microscopy study of the crystal growth of schwertmannite needles through oriented aggregation of goethite nanocrystals. *J. Cryst. Growth* 311, 3876-3882.
- Mazzetti, L., Thistlethwaite, P.J. (2002): Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite. *J. RamanSpectrosc.* 33, 104-111.

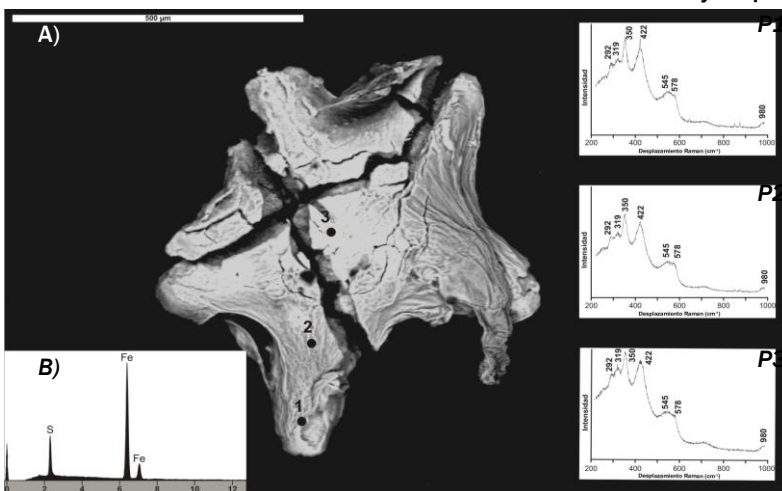


Fig. 3. A) Imagen de SEM del grano extraído del gel. B) Espectro EDS de la muestra. P1, 2 y 3) Espectro Raman tomados en los puntos 1, 2 y 3 de la diagonal.