

# Reactividad de Minerales Fosfatados: Implicaciones Ambientales

/ TERESA RONCAL-HERRERO (\*), ERIC H. OELKERS

Biogéochimie et Géochimie Expérimentale, LMTG-Université Paul Sabatier-CNRS-IRD-OMP, 14 av. Edouard Belin 31400 Toulouse (France)

## INTRODUCCIÓN.

El ciclo del fósforo es único puesto que no tiene prácticamente influencia atmosférica. La movilidad del fósforo es limitada comparada a la de otros elementos y está restringida a la fase sólida y líquida. Debido a su baja solubilidad, el ciclo global del fósforo está controlado por el flujo desde el continente a los océanos, donde se incorpora al registro sedimentario según se entierra.

El impacto humano sobre este ciclo ha sido dramático en las últimas décadas (Filippelli, 2008). La actividad humana ha duplicado el flujo de P hacia los océanos debido principalmente al aumento de fosfato inorgánico disuelto y adsorbido en partículas coloidales (Compton et al., 2000)

Aunque el fósforo es el undécimo elemento más abundante en la litosfera, es, al mismo tiempo, un recurso limitado (Valsami-Jones, 2004). Basándose en el crecimiento poblacional y en las demandas nutricionales, Oelkers et al. (2008a) concluyen que la mitad de las fuentes actuales conocidas de fósforo serán consumidas en los próximos 60 ó 70 años.

Una de las principales utilidades del fósforo reside en que es uno de los componentes utilizados para la fabricación de fertilizantes y abonos. El agotamiento de este recurso puede causar un aumento de los precios de extracción y explotación, provocando una disminución de la producción agraria. La disponibilidad cada vez menor de este recurso, podría causar graves consecuencias en las generaciones venideras. (Oelkers et al., 2008c).

El fósforo es un elemento limitante y esencial en el ciclo biológico ya que es empleado por las células vivientes para la obtención de energía, en forma de ATP y ADP (Manning, 2008). Sin embargo, a altas concentraciones puede producir problemas ambientales como la eutrofización de los medios naturales. Una de las consecuencias más destacables del uso inadecuado de los fertilizantes es el aumento de fosfatos disueltos en el agua, lo que promueve el crecimiento desmesurado de algas que pueden llegar a agotar el oxígeno y, por tanto, a poner en peligro la biodiversidad del medio acuático. La eutrofización es un problema muy extendido y más de la mitad de los lagos de Asia, Europa y Norte América están eutrofizados (ILEC, 1988-1993).

La caracterización de los procesos que controlan el ciclo global del fósforo es esencial para la mejora y conservación de las fuentes de fosfatos; por lo tanto, es importante conocer la reactividad de distintos minerales fosfatados. El objetivo de este estudio es presentar un resumen de las velocidades de reacción, disolución y precipitación de minerales fosfatados, fundamental para entender el papel de éstos en los procesos naturales.

## MINERALES FOSFATADOS EN PROCESOS NATURALES.

Existen numerosos estudios sobre las velocidades de precipitación y disolución de fosfatos. En la figura 1 puede observarse una recopilación de estas velocidades de reacción tomadas de diferentes fuentes bibliográficas.

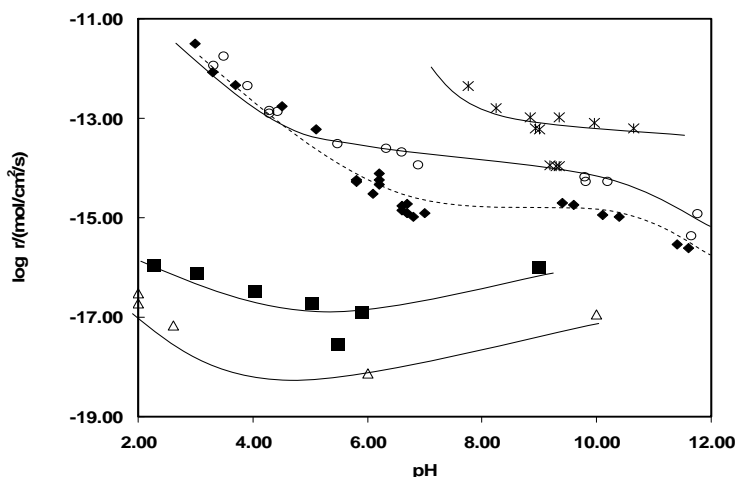


fig. 1. Velocidades de disolución y precipitación lejos del equilibrio en función del pH a 25°C. Las cruces corresponden a la struvita (Golubev et al., 2001, Roncal-Herrero et al., in prep.); los círculos al fluorapatito (Valsami-Jones, 1998, Guidry y MacKenzie, 2003, Harouiya et al., 2007, Chairat et al., 2007); los rombos a la britolita (Chairat et al., 2006); los cuadrados corresponden a la variscita (Roncal-Herrero y Oelkers, 2008) y los triángulos a la monacita (Oelkers et al., 2002). Las curvas ajustadas son para facilitar la visualización.

**palabras clave:** Velocidad de Disolución, Disponibilidad de Fosfatos, Eutrofización, Aguas Naturales.

**key words:** Dissolution Rates, Phosphate Availability, Eutrophication, Natural Waters.

Las velocidades de disolución varían según el tipo de mineral. Si normalizamos esta velocidad de disolución a una superficie específica B.E.T., encontramos una variación en las velocidades de más de 8 órdenes de magnitud. Las velocidades de reacción normalizadas presentan la siguiente tendencia general: struvita > britolita ~ flouropatito > variscita > monacita. Al disolverse estos minerales, los tetraedros de fosfatos pasan fácilmente a la fase acuosa, por lo que las velocidades de disolución estarán controladas por la rotura de los enlaces del metal con el oxígeno contenidos en el sólido.

### ¿QUÉ CONTROLA ESTAS VELOCIDADES DE DISOLUCIÓN?

#### **Struvita: $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ .**

La estructura de la struvita está sujeta por enlaces de hidrogeno débiles y por eso es tan reactiva. Normalmente aparece en plantas de tratamiento de aguas residuales. Esta gran reactividad la convierte en un buen elemento para la recuperación y reciclaje de fosfatos (Le Corre et al 2007).

#### **Fluorapatito: $Ca_5(PO_4)_3F$ .**

Su velocidad de disolución está controlada por la rotura de los enlaces de Ca-O, por lo que su reactividad es relativamente elevada comparada con la de los otros fosfatos.

#### **Variscita: $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ .**

La velocidad de disolución es relativamente baja debido a la rotura de los enlaces Al-O. Teniendo en cuenta esta baja reactividad de la variscita y asumiendo una superficie B.E.T. constante, este mineral tiende a formar cristales de gran superficie específica, por lo que es capaz de controlar la concentración acuosa de fosfatos en medios ácidos (Roncal-Herrero y Oelkers, 2008)

#### **Monacita: $TRPO_4$ .**

Las velocidades de disolución son relativamente bajas, ya que están controladas por la rotura de los enlaces Tierra Rara-O. Las fuerzas que unen entre sí los átomos o iones tienen una naturaleza intensa, de forma que el sólido cristalino es resistente a la disolución. Su baja reactividad la

convierte en un excelente material para el almacenamiento de residuos radiactivos (Oelkers et al, 2008b)

#### **Rabdofano: $TRPO_4 \cdot nH_2O$ .**

El rabdofano presenta una velocidad de disolución similar a la de la variscita y la monacita. Al igual que éstos, tiene cierta tendencia a formar cristales de talla pequeña pero con una gran superficie específica B.E.T. Por esta causa, su velocidad de disolución normalizada a la masa le hace suficientemente reactiva como para controlar las concentraciones de Tierras Raras en aguas superficiales (Köhler et al., 2005)

### IMPLICACIONES EN MEDIOS NATURALES.

La reactividad de los minerales fosfatados sugiere que sus velocidades de precipitación y disolución son suficientemente rápidas como para amortiguar las concentraciones de T.R y fosfatos en las aguas naturales. La rápida velocidad a la que estos fosfatos alcanzan en equilibrio en aguas naturales hace que las especies acuosas capaces de aumentar la solubilidad de estos minerales juegue un papel importante en la movilización de fosfatos y en el ciclo global del fósforo.

### AGRADECIMIENTOS.

El presente trabajo ha sido financiado por el "Centre Nacional de la Recherche Scientifique" gracias al proyecto de MIR-Early Stage Training Network (MEST-CT-2005-021120).

### REFERENCIAS.

- Chairat, C, Oelkers EH, Schott J, Lartigue J-E. (2006): An experimental study of the dissolution rates of Nd-britholite, an apatite-structured actinide-bearing waste storage host analogue. *Journal of Nuclear Materials* **354**, 14-27.
- Chairat, C., Schott, J., Oelkers, E.H., Lartigue, J.E., Harouiya N. (2007): Kinetics and mechanism of natural fluorapatite dissolution at 25° and pH 3 to 12. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 5901-5912.
- Compton, J., Mallinson, D., Glenn, C.R., Filippelli, G.M., Follmi, K., Shields, G., and Zanin, Y. (2000): Variations in the global phosphorus cycle. *SMPMK Spec. Pub*, **66**, 21-33.
- Filippelli, G.M. (2008): The global phosphorous cycle: Past, present and future. *Elements* **4**, 89-9.
- Golubev, S. V. Pokrovsky, O. S. Savenko V. S. (2001): Homogeneous precipitation of

magnesium phosphates from seawater solutions *Journal of Crystal Growth*, **223**, 550-556.

Guidry M. W., Mackenzie F. T., (2003): Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2949-2963.

Harouiya, N., Chairat, C., Kohler, S. J., Gout, R., Oelkers, E.H. (2007): The dissolution kinetics and apparent solubility of natural apatite in closed system reactors at temperatures from 5 to 50 °C and pH from 1 to 6. *Chem. Geol.*, **244**, 554-568

ILEC/Lake Biwa Research Institute [Eds]. (1988-1993): Survey of the State of the World's Lakes Volumes I-IV. International Lake Environment Committee, Otsu and United Nations Environment Programme, Nairobi.

Köhler, S.J., Harouiya, N., Chairat, C., Oelkers, E.H. (2005): Experimental studies of REE fractionation during water-mineral interactions: REE release rates during apatite dissolution from pH 2.8 to 9.2. *Chem. Geol.* **222**, 168-182.

Le Corre, K.S., Valsami-Jones E., Hobbs, P., Jefferson, B., Parsons S.A., (2007): Agglomeration of struvite crystals. *Water Research* **41**, 419-425.

Manning D.A.C. (2008): Phosphate minerals, environmental pollution and sustainable agriculture. *Elements*, **4**, 105-108.

Oelkers, E.H., Poitrasson. F. (2002): An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 °C and pH from 1.5 to 10. *Chem. Geol.* **191**, 73-87.

—, —, Valsami-Jones E. (2008a): Phosphate mineral reactivity and global sustainability. *Elements*, **4**, 83-88.

—, —, Montel J.-M. (2008b): Phosphates and nuclear waste storage. *Elements* **4**, 113-116.

—, —, Valsami-Jones E., Roncal-Herrero, T., (2008c): Phosphate mineral reactivity: From global cycles to sustainable development. *Min. Magazine*.

Roncal-Herrero, T, Oelkers E.H. (2008): Variscite dissolution rates in aqueous solution: Does Variscite control the availability of phosphate in acidic natural waters? *Min. Mag.*

—, —, Oelkers E.H. (in prep.): Experimental dissolution and precipitation rate of Struvite.

Valsami-Jones, E., Ragnarsdottir. K.V., Putnis, A., Bosbach, D., Kemp, A.J., Cressey, G. (1998): The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7. *Chem. Geol.* **151**, 215-233.

Valsami-Jones, E. (ed) (2004): Phosphorus in Environmental Technology: Principles and Applications. IWA Publishing, London, 656 pp.