

Formación de natrojarosita en condiciones ambientales

Pedro Granda Ibáñez (1), Ana Roza Llera (1), Amalia Jiménez (1*)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo, 33005, Oviedo (España)

* corresponding author: amjimenez@uniovi.es

Palabras Clave: natrojarosita, precipitación, morfología. | **Key Words:** natrojarosite, precipitation, morphology.

INTRODUCCIÓN

La formación de minerales del grupo de la jarosita ($AF_3(SO_4)_2(OH)_6$ donde $A = Na^+, K^+, Ag^+, Rb^+, H_3O^+, NH_4^+, Pb^{2+}$) está asociada a procesos geológicos y geoquímicos que tienen lugar en la superficie terrestre. Estos minerales que se encuentran en depósitos supergénicos y aguas ácidas de minas también son componentes principales de grandes volúmenes de residuos en la industria metalúrgica o se usan para atrapar cantidades significativas de metales pesados tóxicos o metaloides. En la hidrometalurgia de zinc, se utiliza la precipitación de jarosita para eliminar eficazmente el excedente de hierro que está presente en las concentraciones de sulfuro de Zn (Dutrizac y Jambor, 2000). La identificación de jarosita en Marte (Papike et al., 2006), aporta un interés adicional a los minerales de este grupo como indicadores de la presencia de agua y por tanto de las condiciones geoquímicas de la superficie de este planeta.

A pesar del interés que genera este grupo mineral, aún no se conocen en profundidad algunos datos específicos y concluyentes sobre sus condiciones de formación. Por ello, el propósito de este trabajo es un estudio experimental sobre la síntesis de natrojarositas (en un sistema abierto y condiciones ambientales controladas de laboratorio) a partir de una mezcla de disoluciones acuosas a temperaturas inferiores a 50°C.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los experimentos de precipitación se llevaron a cabo mediante la mezcla de dos disoluciones de NaOH (1M) y $Fe_2(SO_4)_3$ (0.3 M) con una proporción de 40:60 a distintas temperaturas (20°C, 35°C y 50°C). Para cada temperatura se realizaron experimentos de envejecimiento durante periodos de tiempo creciente desde 1h hasta 120 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se midió el pH de las fases acuosas finales que coexisten con el precipitado y se separaron ambas fases mediante centrifugación. Los sólidos se analizaron por difracción de rayos X y SEM. Los difractogramas obtenidos mediante DRX fueron tratados con programas informáticos (X'Pert HighScore Plus) obteniendo datos de composición y estructura

cristalina de las fases precipitadas. A partir de los diagramas de rayos X se han refinado los parámetros de celda unidad de cada precipitado por el método de mínimos cuadrados y se ha estimado el grado de cristalinidad a partir de la anchura a media altura (FWHM) de las reflexiones. La composición de las disoluciones acuosas se analizó mediante espectrometría de masas (ICP/MS).

RESULTADOS

La figura 1 muestra los difractogramas de las muestras precipitadas a 50° C para tiempos de reacción creciente. Como se puede observar, todos los diagramas presentan reflexiones bien diferenciadas que corresponden a una sustancia cristalina que ha sido identificada como natrojarosita (PDF 36-425). En los diagramas de 1h y 6h aparece una reflexión adicional ($d = 10.20 \text{ \AA}$) que se ha identificado como un hidróxido de aluminio metóxido (PDF 22-1538) y que se atribuye a precipitados metaestables que desaparecen para tiempos de reacción más prolongados. En los difractogramas de los sólidos obtenidos a 35° C sólo se identificó natrojarosita.

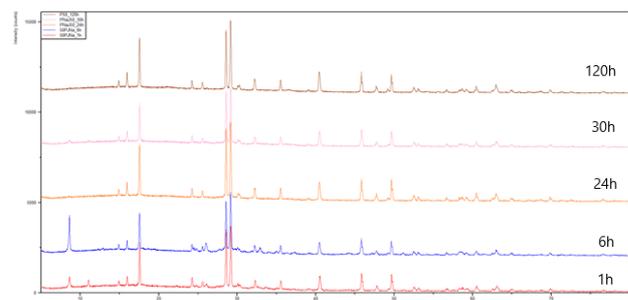


Fig 1. Difractogramas a 50°C para distintos tiempos de reacción

En la figura 2 se presentan los diagramas de rayos X correspondientes a los experimentos de 20°C. El difractograma del precipitado obtenido a 3h muestra evidencias claras de su baja cristalinidad, como es el elevado ruido de fondo y algunas reflexiones incipientes muy anchas. Para tiempos de envejecimiento más largos, se aprecian reflexiones mejor definidas que se han identificado como 021 y 113 en el patrón de natrojarosita (PDF 36-425). En general, la intensidad de estas reflexiones aumenta para tiempos de envejecimiento más prolongados. A partir de la figura 2 se han obtenido

los parámetros de celda unidad de los sólidos precipitados a 20°C, que presentan unos valores similares ($a=7.314 \text{ \AA}$ y $c=16.649 \text{ \AA}$) a los obtenidos por Basciano y Peterson (2007), salvo el parámetro c que disminuye con el tiempo de reacción, lo cual se interpreta debido a una deficiencia de Fe generada por posiciones vacantes en la estructura.

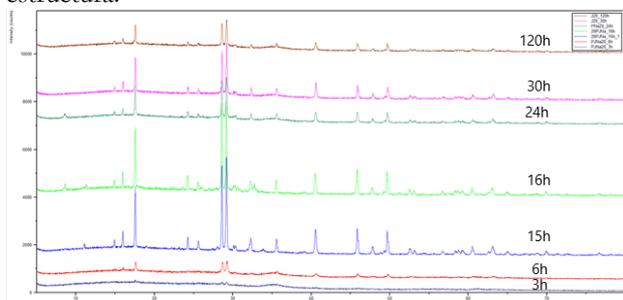


Fig 2. Difractogramas a 20°C para distintos tiempos de reacción

En la figura 3 se muestra que los cristales precipitados a altas temperaturas presentan dos morfologías diferentes a) monocristales poligonales con caras cristalinas triangulares, aristas y vértices bien definidos (figura 3a) y b) agregados redondeados de mayor tamaño que están compuestos por láminas entrecruzadas (figura 3b). Los datos disponibles no permiten explicar la coexistencia de las distintas morfologías de natrojarosita.

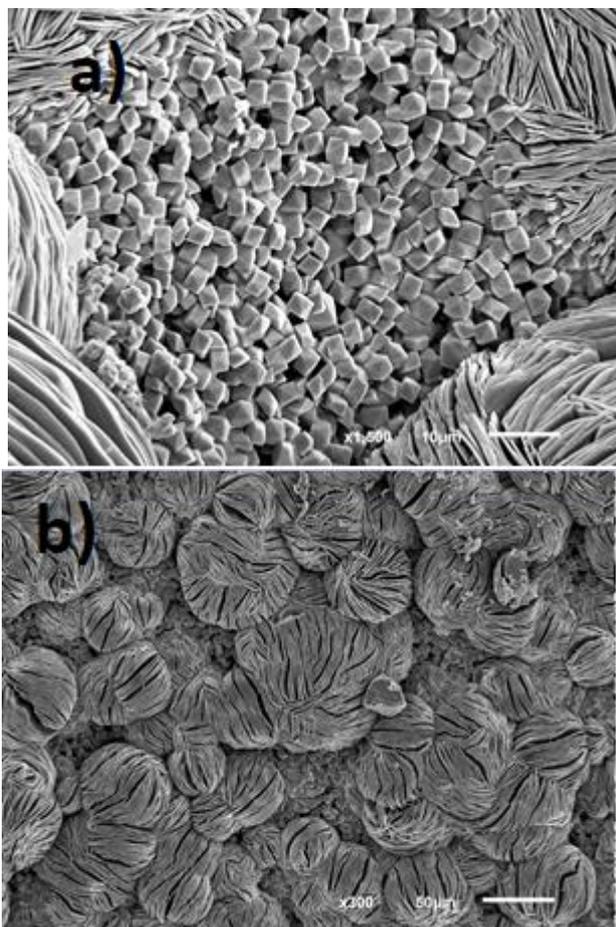


Fig 3. Fotografías de SEM de sólidos obtenidos a: a) 35°C después de 16h y, b) 50°C después de 24h.

Las muestras obtenidas a 20°C durante las primeras horas de reacción presentan una morfología homogénea y fracturas concoidales, que son características de fases poco cristalinas. Estas observaciones confirman los resultados obtenidos mediante DRX (figura 2). Las morfologías de la natrojarosita obtenida en tiempos de reacción superiores, son similares a las de mayor temperatura (35°C y 50°C)

En la figura 4 se aprecia un descenso importante del pH que coincide con la precipitación de la fase poco cristalina (figura 2). Posteriormente, el pH permanece con poca variación hasta 30h para volver a descender ligeramente a 120h. En esta etapa final se produce una deficiencia de Fe en la estructura cristalina de natrojarosita.

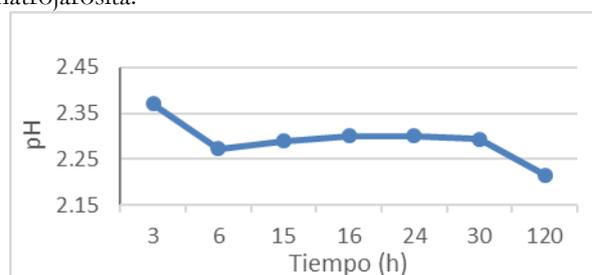


Fig 4. Variación del pH final a lo largo del tiempo de reacción a 20°C

CONCLUSIONES

La temperatura influye en la cinética de cristalización de natrojarosita. El proceso comienza con la formación de un sólido de baja cristalinidad que evoluciona a una fase cristalina para 20°C, mientras que a temperaturas superiores los precipitados tienen alta cristalinidad desde los primeros estadios de reacción. La evolución del pH de la disolución está relacionada con la precipitación de una fase amorfa, el aumento de la cristalinidad y deficiencia de Fe en la estructura cristalina. Estudios de la evolución de la sobresaturación podrían aportar en el futuro datos concluyentes sobre las morfologías de natrojarosita.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MINECO CGL2016-77138-C2-2-P.

BIBLIOGRAFÍA

- Basciano, L. C., & Peterson, R. C. (2007). Jarosite-hydronium jarosite solid-solution series with full iron site occupancy: mineralogy and crystal chemistry. *American Mineralogist*, 92(8), 1464-1473.
- Dutrizac, J. E., & Jambor, J. L. (2000). Jarosites and their application in hydrometallurgy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40(1), 405-452.
- Papike, J. J., Karner, J. M., & Shearer, C. K. (2006). Comparative planetary mineralogy: Implications of martian and terrestrial jarosite. *A crystal chemical perspective. Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(5), 1309-1321.