

Cinética de disolución de schwertmanita e hidrobasaluminita en oxalato amónico a pH 3.0: Implicaciones para el estudio de especiación de metales mediante extracción secuencial

Javier Sánchez España (1*), Jesús Reyes Andrés (2)

(1) Area de Geoquímica y Sostenibilidad Minera, Departamento de Investigación en Recursos Geológicos, Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Calera 1, 28760, Tres Cantos, Madrid (España)

(2) Laboratorio de Geoquímica, Departamento de Infraestructura geocientífica y Servicios, Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Calera 1, 28760, Tres Cantos, Madrid (España)

* corresponding author: j.sanchez@igme.es

Palabras Clave: Oxalato amónico, Aluminio, Metales traza | **Key Words:** Ammonium oxalate, Aluminum, Trace metals

INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, los estudios sobre especiación de metales en distintas fracciones cristalinas de residuos mineros y sedimentos relacionados con aguas ácidas de mina (AMD) se han venido realizando mediante técnicas de extracción secuencial y disolución diferencial (Dold, 2003). Esta metodología considera extracciones sucesivas de la muestra en medios de agresividad creciente, siendo una de las más importantes la disolución en oxalato amónico ($[\text{NH}_4]_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.2 M a pH 3.0 y 25°C, cuyos metales lixiviados suelen atribuirse a la fracción denominada “*oxihidróxidos de Fe de baja cristalinidad*”, que incluye minerales como la schwertmanita $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$ o la ferrihidrita $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})]$. Esta consideración obvia el papel que pueden llegar a tener sobre la movilidad de metales otros minerales de baja cristalinidad presentes en estos ambientes, tales como oxi-hidróxidos/hidroxisulfatos de Al como hidrobasaluminita $[\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, que es también típica de ambientes AMD (Bigham y Nordstrom, 2000) y suele coexistir con la primera en suelos y sedimentos de ríos, lagos o embalses afectados por AMD. Sus características cristalográficas y químicas son comparables, presentando ambas una gran capacidad de adsorción de metales traza. El objetivo de nuestro estudio ha sido, por tanto, el de comprobar: (1) hasta qué punto dicha simplificación es correcta, (2) si la cinética de disolución de schwertmanita e hidrobasaluminita son comparables, y (3) si pueden detectarse asociaciones de determinados metales con una u otra fase que hayan podido pasar inadvertidas hasta ahora.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han realizado varios ensayos de disolución de schwertmanita e hidrobasaluminita en oxalato amónico.

En fase previa al ensayo, se sintetizaron precipitados prácticamente puros de schwertmanita e hidrobasaluminita mediante neutralización controlada de aguas de mina de distinta procedencia, siguiendo el método descrito en Sánchez-España et al. (2011). Concretamente, se utilizaron muestras de agua de las cortas mineras de Guadiana (Minas de Herrerías) y La Zarza (Faja Pirítica, Huelva), las cuales contienen concentraciones muy elevadas de Fe y Al disueltos, así como de muchos otros metales (Cu, Zn, Mn, Cd, Co, Ni) y metaloides (As). La hipótesis de partida consideraba que estos precipitados frescos obtenidos tanto de schwertmanita (a pH 3.5) como de hidrobasaluminita (a pH 5.0) contendrían, por este motivo, importantes concentraciones de otros metales y elementos traza adsorbidos o coprecipitados durante su formación, de manera similar a como ocurre en el medio natural. La naturaleza mineralógica y composición química de ambos minerales se confirmó mediante su posterior análisis por DRX, FRX, ICP-MS y SEM-EDS.

Posteriormente, se preparó una disolución de oxalato amónico 0.2 M estabilizado a pH 3.0 mediante adición de ácido oxálico. Se añadieron cantidades medidas de schwertmanita e hidrobasaluminita (200 mg de peso seco en todos los casos) a vasos de precipitado, a los que posteriormente se les añadió 25 mL de la solución de oxalato. Las disoluciones así preparadas se depositaron en agitador automático con agitación suave y se dejaron reaccionar durante una hora a temperatura ambiente (25°C), siguiendo el protocolo propuesto por Dold (2003). Durante este tiempo, se tomaron muestras alícuotas (2 mL) de todos los vasos a los 2, 5, 10, 30, 45 y 60 minutos de reacción, además de la muestra inicial (blanco), que posteriormente se filtraron a 0.45 μm y se analizaron por ICP-AES. Los gráficos de la Fig. 1

muestran los resultados expresados en % con respecto al contenido original de la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como puede observarse en la Fig. 1, la cinética de disolución de ambos minerales es, como se preveía, muy similar, siendo en ambos casos del orden de 10^{-5} a 10^{-6} mol L⁻¹ s⁻¹ (cálculos obtenidos a partir de las concentraciones respectivas de Fe y Al para cada instante *t*, considerando la estequiometría de ambos minerales y su peso molecular). El ritmo de disolución no es lineal, y en el caso de la schwertmanita, a los 5 min se había disuelto ya entre un 55% y un 75% del contenido total de la muestra (Fig. 1). La hidrobasaluminita se disolvió aún más rápido, siendo el porcentaje de disolución en esos primeros 5 minutos del 80-90%.

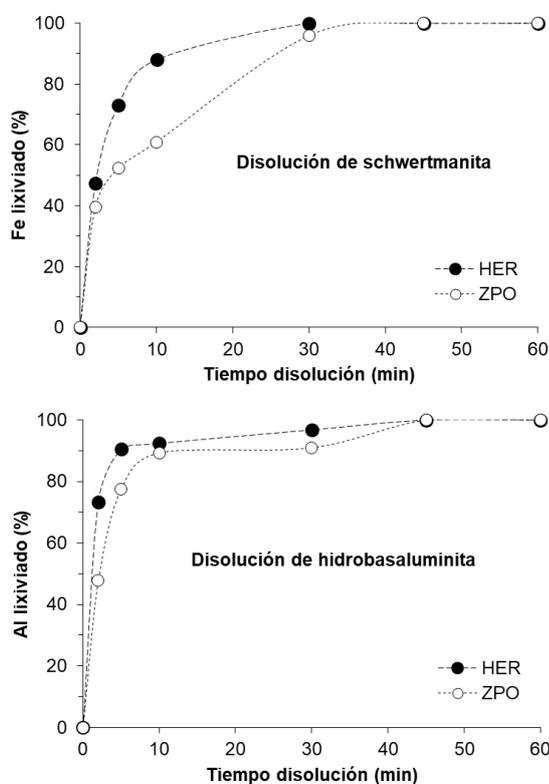


Fig 1. Lixiviación de Fe (arriba) y Al (abajo) por disolución de schwertmanita e hidrobasaluminita, respectivamente, en oxalato amónico 0.2 M a pH 3.0 y 25°C. HER: Herrerías; ZPO: La Zarza.

Estos resultados tienen una serie de implicaciones inmediatas en lo que se refiere a los actuales procedimientos de extracción secuencial empleados de forma rutinaria en el estudio de especiación de metales. Por un lado, queda demostrado que el plazo de 1 hora establecido para la disolución en oxalato amónico (Dold, 2003) es más que suficiente para garantizar la total disolución de la fracción de oxi-hidróxidos de Fe de baja cristalinidad presentes en sedimentos y residuos mineros. Por otra parte, y de manera destacada, es evidente que este protocolo de lixiviación no sólo disuelve schwertmanita, sino también otros oxi-hidroxisulfatos de baja cristalinidad como la hidrobasaluminita, que es

también abundante en estos ambientes. La última y más importante de estas implicaciones es, sin embargo, la referente a la presencia de metales traza en la fracción de oxi-hidróxidos de baja cristalinidad y su distribución en diferentes fases minerales. Hasta ahora se suelen atribuir los metales lixiviados en este estadio a su retención por adsorción sobre schwertmanita. Sin embargo, nuestros ensayos revelan que muchos de estos metales liberados en este protocolo no están realmente asociados a este mineral, sino a la hidrobasaluminita. Es el caso de Zn, Cu y Si entre los metales mayoritarios, y Co, Ni o Y entre los trazas (Fig. 2). En estos ensayos, se ha podido observar también que otros elementos traza como As, Cr y V, sí estaban claramente asociados a la schwertmanita.

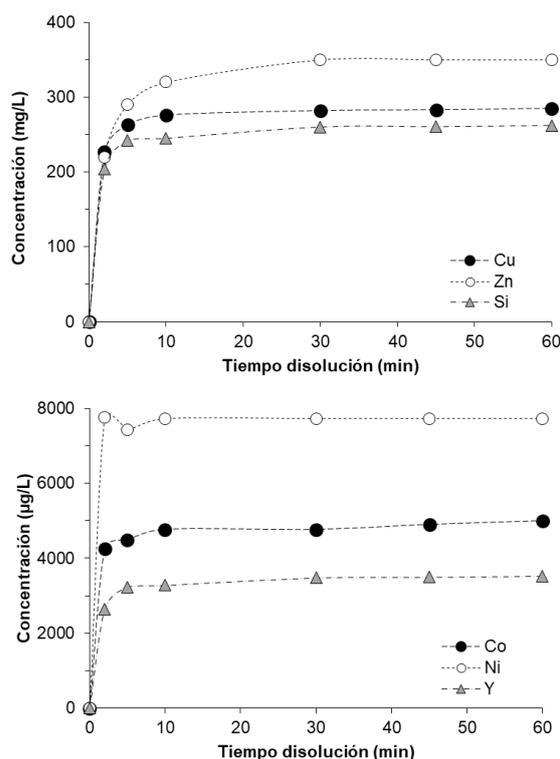


Fig 2. Lixiviación de algunos metales mayoritarios (Cu, Zn, Si) y traza (Co, Ni, Y) durante la disolución de hidrobasaluminita de Corta Gadiana en oxalato amónico a pH 3.0 y 25°C.

REFERENCIAS

- Bigham, J.M. & Nordstrom D.K. (2000): Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. In Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance (Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Eds.). Reviews in Mineralogy & Geochemistry, **40**, 351-403.
- Dold, B. (2003): Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. J. Geochemical Explor., **80**, 55-68.
- Sánchez-España, J., Yusta, I., Diez M. (2011): Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminum concentration in acidic pit lakes. Applied Geochemistry, **26**, 1752-1774.