

# Estudio Teórico (DFT) y Experimental (Análisis PDF de Rayos X) de la Estructura Nanocrystalina de la Schwertmannita.

/ VICENTE TIMÓN(1\*), ALEJANDRO FERNÁNDEZ(2), GABRIELA ROMÁN-ROSS(3), GABRIEL CUELLO(2), CARLOS AYORA(4) Y ALFONSO HERNÁNDEZ LAGUNA (1)

(1) Estacion Experimental del Zaidin, CSIC, C/ Profesor Abareda, 1, 18008 Granada,

(2) Institut Laue-Langevin. B.P. 156, 38042 Grenoble,

(3) Departamento de Química, Universidad de Girona, Campus de Montolivi, 17071 Girona,

(4) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA, CSIC, c/Jordi Girona, 18, 08034 Barcelona

## INTRODUCCIÓN.

La Schwertmannita es un hidroxisulfato de hierro (III) de muy baja cristalinidad que se encuentra como componente principal de las costras y precipitados ocreos en ambientes de elevada acidez, como los drenajes de minas. Es uno de los minerales clásicamente agrupados bajo el término 'limonita'.

Debido a su gran superficie específica y su carga positiva en aguas ácidas, hacen de la Schwertmannita un substrato muy eficiente a la hora de eliminar del agua oxianiones tales como  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  y  $\text{CrO}_4^{3-}$  (Carlson et al., 2002).

Fue descubierta por Bigham y col. (Bigham et al., 1994), y, pese a su pobre cristalinidad, su estructura cristalina fue caracterizada. Sin embargo, con su composición química, no sucedió lo mismo, así Bigham y col. (Bigham et al., 1994) propusieron la fórmula estructural:  $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{16-y}(\text{SO}_4)_z\text{nH}_2\text{O}$  (1), donde el parámetro  $z$  toma valores entre 2.00 y 3.50. Posteriormente, Yu y col. (Yu et al., 1999) propusieron composiciones con proporciones mayores de grupos sulfatos en la estructura  $(\text{SO}_4)^{2-}$  con valores de  $z$  comprendidos entre 3.48 y 3.72. Este cambio en su composición podría ser debido a la incertidumbre en la localización de los grupos sulfato dentro de la estructura, bien ocupando posiciones fijas dentro de los canales de la misma o adsorbidos sobre la superficie del mineral formando complejos de esfera hueca. De ahí que sea de vital importancia el estudio y la detección de las posiciones de los grupos sulfato para comprender la absorción de aniones tales como  $(\text{AsO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{SeO}_4)^{2-}$  y  $(\text{CrO}_4)^{3-}$ .

En este sentido, este grupo de investigación llevo a cabo una serie de estudios encaminados a ver la influencia de la composición (cantidad de grupos sulfatos) en la estabilidad energética en estructuras de Schwertmannita (Timón et al., 2008), concluyéndose que las estructuras más estables, y por lo tanto probablemente próximas a la estructura real, debían estar en un rango de composiciones próximo al descrito por Yu y col. (Yu et al., 1999).

Sin embargo, actualmente no se encuentra en la literatura de forma clara una descripción precisa de la estructura de la red octaédrica de hierros y localización de las posiciones de los grupos sulfato en la estructura de la Schwertmannita. Esto puede ser debido, sobre todo, a que los estudios de difracción de Rayos-X del cristal de Schwertmannita se encuentran limitados tanto por su baja cristalinidad como por su pequeño tamaño de partícula. Sin embargo, nuevas técnicas asociadas a la difracción de Rayos-X como la de Función de Distribución de Pares (PDF), o más comúnmente conocida como técnica de la función de Patterson (Guinier, 1994), han permitido el estudio de minerales de baja cristalinidad y tamaño de partícula tales como la Ferrihidrita (Michel et al., 2007).

En el presente trabajo se presenta una combinación de resultados experimentales de difracción con Rayos-X de alta energía con estudios teóricos de la estructura cristalina de la Schwertmannita.

## METODOLOGÍA.

En el trabajo experimental se han utilizado dos muestras de

Schwertmannita, una natural y otra sintética. Los experimentos se llevaron a cabo en las instalaciones de la "European Synchrotron Radiation Facility" de Grenoble (Francia). La simulación teórica se ha realizado en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), empleando el código CASTEP (Clark et al., 2005), con funcionales tipo Perdew Burke y Erzenhof mejoradas (RPBE), cut off de 760 eV y con pseudopotenciales conservadores de la norma (Clark et al., 2005), optimizándose los parámetros de celda y las posiciones atómicas.

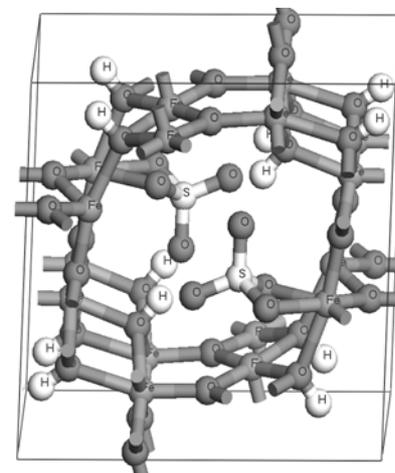


fig. 1. Celda unidad de Schwertmannita, con dos sulfatos en el mismo canal.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

De acuerdo con los datos de difracción de rayos X de la Schwertmannita, la estructura podría ser muy semejante a la de la Akaganeita (Bigham et al., 1990). Por lo tanto, para construir la Schwertmannita se ha partido de la estructura de oxihidróxido de Fe de la Akaganeita (Post et al., (2003), con fórmula  $\text{Fe}_8\text{O}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ , obteniéndose

**palabras clave:** Schwertmannita, Estructura, PDF, DFT, Drenaje ácido.

**key words:** Schwertmannite, Structure, PDF, DFT, Acid mine drainage .

unos parámetros de red y unas posiciones atómicas muy coincidentes con el experimento (Tabla 1), salvo una pequeña distorsión en el ángulo  $\beta$  de  $0.2^\circ$ .

Estos resultados indican la fiabilidad del método teórico para llevar a cabo la determinación estructural en la Schwertmannita.

Según se indicó anteriormente, la composición por celda unidad de la Schwertmannita viene dada por la fórmula de Bigham y col. (Bigham et al., 1994) (1). En este trabajo se estudiaron valores de  $z = 2$  y  $3$  de la fórmula (1) y sin moléculas de agua, resultando las estructuras con  $z = 2$  las más cercanas a los resultados experimentales (Tabla 1).

La estructura cristalina cuenta con tres canales distintos, dos de ellos con grupos OH internos. De entre todas las posibles estructuras conteniendo dos sulfatos por celda unidad se escogió una con los dos grupos sulfatos en el mismo canal y otra con un grupo sulfato por canal, resultando ser la más estable aquella con dos grupos sulfatos en el mismo canal (Tabla 1). En esta estructura (Figura 1) dos de los oxígenos del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  se asocian al Fe del canal formando una configuración bidentada tipo  $\text{S} < \text{O} > \text{Fe}$  ( $\text{O}-\text{Fe}$  2.10. Å). A su vez los átomos de oxígeno de dicho grupo se asocian, formando puentes de hidrógenos bifurcados donadores con los H de los hidroxilos más próximos ( $\text{O} \dots \text{H}$  1.78.Å), formando un anillo octogonal quebrado de puentes de hidrógeno a lo largo de todo el canal. Estas configuraciones y enlaces confieren a la estructura una gran estabilidad (Tabla 1).

En este trabajo se demuestra la viabilidad de la metodología combinada de predicciones estructurales teóricas

con experimentos de difracción Rayos-X de alta energía para el estudio de minerales con baja cristalinidad. Se propone para la Schwertmannita una estructura cristalina monoclinica, donde los grupos sulfatos se encuentran, dentro del mismo canal, enlazados a los hierros internos del canal de la estructura formando puentes bidentados y puentes de hidrógeno con los hidroxilos en forma de anillo.

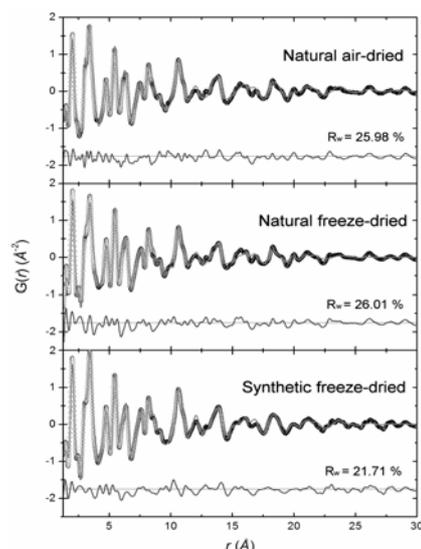


fig. 2. Datos experimentales PDF (puntos) comparados a los del modelo teórico (línea). La diferencia entre ambos está descrita por la línea inferior de cada gráfico.

En este trabajo se demuestra la viabilidad de la metodología combinada de predicciones estructurales teóricas con experimentos de difracción Rayos-X de alta energía para el estudio de minerales con baja cristalinidad. Se propone para la Schwertmannita una estructura cristalina monoclinica, donde los grupos sulfatos se encuentran, dentro del mismo canal, enlazados a los hierros internos del canal de la estructura formando puentes bidentados y puentes de hidrógeno con los hidroxilos en forma de anillo.

## AGRADECIMIENTOS.

Al proyecto del Plan Nacional de I+D CTM2007-66724-C02-01/TECNO, y al Centro de Supercomputación de Cataluña (CESCA)

## REFERENCIAS.

- Bigham, J.M., Carlson L., Murad, E. (1994): Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other... *Mineralogical Magazine*, **58**, 641-648.
- Carlson, L., Bigham, J.M., Schwertmann, U., Kyek, A., Wagner, F. (2002): Scavenging of as from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues. *Environmental Science & Technology*, **36**(8), 1712-1719.
- Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.J. (2005): First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift für Kristallographie*, **220**(5-6), 567-570.
- Guinier, A. (1994): *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. Dover Publications Inc.
- Michel, F.M., Ehm, L., Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., Phillips, B.L., Parise, J.B. (2007): The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science*, **316**(5832), 1726-1729.
- Timón, V., Ayora, C., Cobian, M., Hernández Haro, N., Castro, J., Hernández-Laguna A. (2008): Aproximación Teórica sobre la Energética de la Estabilidad en Estructuras de Schwertmannita. *Macla* **9**, 241.
- I.Post, J.E., Heaney, P.J., Von Dreele, R.B., Hanson, J.C. (2003): Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganeite. *American Mineralogist*, **88**(5-6), 782-788.
- Yu, J.Y., Heo, B., Choi, I.K., Cho, J.P., Chang, H.W. (1999): Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(19-20), 3407-3416.

Estructura	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Vol (Å <sup>3</sup> )	Energía (eV)
Akaganeita	10.49	3.07	10.45	90.00	90.25	89.91	337.32	-12002.8309
Experimental (a)	10,58	3,03	10,52	90,00	90,03	90,00	337.24	
<b>Schwertmannita</b>								
Z=2 (bidentada)	10.55	6.03	10.59	90.50	92.58	89.41	673.03	-24532.2921
Z=3 (monodentada??)	10.41	6.10	10.49	91.45	91.59	90.41	666.79	-24527.2083
Experimental (b)	10,66	6,04	10,66	90,00	90,00	90,00	686.35	

Tabla 1. Parámetros de celda calculados para las estructuras de Akaganeita y Schwertmannita (con diferentes posiciones de los grupos sulfato en los canales). (a) Post et al. (2003); (b) Bigham et al (1994).