

Aproximación teórica sobre la Energética de la Estabilidad en Estructuras de Schwertmannita

/ VICENTE TIMON (1), CARLOS AYORA (2), MANUEL COBIAN (3), NOEMI HERNANDEZ HARO (1), JOAQUÍN CASTRO (1), ALFONSO HERNÁNDEZ-LAGUNA (1)

(1) Estación Experimental del Zaidín, CSIC, C/Profesor Albareda, 1. E-18008 Granada

(2) Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera - CSIC. Lluís Solé i Sabarís s/n. E-08028 Barcelona

(3) Institut de Ciència de Materials de Barcelona - CSIC, E-08193 Bellaterra, Barcelona

INTRODUCCIÓN.

El comportamiento de los contaminantes en las aguas ácidas de mina está controlado por varios factores, como la mineralogía primaria de la fuente, las condiciones de meteorización y el régimen hidrológico. Además de estos factores, la precipitación de nuevas fases minerales, tales como goethita, jarosita y schwertmannita, juega un papel determinante en el control de los contaminantes. Así, arsénico, zinc y cobre son elementos importantes en las menas de la Faja Pirítica Ibérica. Sin embargo, su concentración en las aguas ácidas es muy diferente. Sin duda, el responsable de esta diferencia es la precipitación de schwertmannita. Este mineral es muy abundante en prácticamente todos los cursos de AMD de la Faja Pirítica Ibérica, precipita debido a la oxidación del Fe(II) a Fe(III) en cuanto las aguas entran en contacto con la atmósfera. El mineral forma agregados de cristales aciculares en forma de erizo con una alta superficie específica. La schwertmannita retiene gran parte del arsénico disuelto, mientras que el cobre y el zinc son muy poco retenidos y permanecen en la solución. El arsénico retenido se halla tanto coprecipitado o formando parte de la estructura como adsorbido en su superficie (Roman-Ross et al., este volumen). El mineral es metaestable y se transforma en goethita y jarosita en algunos meses, liberando durante la transformación una pequeña parte del arsénico retenido (Acero et al., 2006).

A pesar de la importancia medioambiental de la schwertmannita, su estructura se conoce todavía muy poco lo que impide conocer con detalle los mecanismos de retención de arsénico. Esto es debido a que su baja

cristalinidad impide la obtención de datos experimentales precisos sobre su estructura interna (Bigham et al., 1990). Es aquí donde los métodos mecano-cuánticos pueden ser de gran ayuda al proponer las configuraciones estructurales más estables y los tránsitos de unas a otras. Estos cálculos pueden ayudar a descartar mecanismos y procesos, así como predecir cuales serían las evidencias más relevantes que debemos buscar en los experimentos (ej. picos de DRX, bandas de conducción, energía de formación, etc.).

En este trabajo presentamos un estudio teórico a nivel mecano-cuántico de la estabilidad energética así como la descripción a nivel atómico de diferentes estructuras de schwertmannita a partir de la fórmula estructural experimental deducida por Bigham et al (1990).

METODOLOGÍA.

Se ha empleado el código CASTEP (Segall et al. 2002), basado en la teoría

del funcional de la densidad (DFT) donde la descripción de la función de onda del sistema viene dada por un sumatorio de ondas planas y donde para los iones se utiliza la aproximación de los pseudopotenciales tipo "ultra-soft" (Vandervilt, 1990) y como funcional de correlación y cambio la descrita por Perdew et al. (1996). Se ha seguido un proceso de minimización estándar con los parámetros por defecto dados por el código en la optimización de celda unidad y posiciones atómicas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

De acuerdo con los datos de difracción de rayos X de la schwertmannita, su estructura podría ser muy semejante a la de la akaganeita (Bigham et al., 1990). Por ello, para construir la schwertmannita se ha partido de la estructura de akaganeita cuya fórmula estructural es según Post et al. (2003) $[\text{Fe}_{7.6}\text{Ni}_{0.44}\text{O}_{6.35}(\text{OH})_{9.65}\text{Cl}_{1.25}\text{nH}_2\text{O}]$, siendo en la simulación $\text{Fe}_8\text{O}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ como se muestra en la Figura 1.

Donde los resultados obtenidos con esta metodología son bastante próximos a los experimentales tanto para la estructura de la celda unidad (sistema cristalino ortorrómbico), como para las posibles posiciones atómicas de los hidrógenos como de muestra en la Tabla 1. Estos resultados nos indican la fiabilidad del método para llevar a cabo estudios en este tipo de estructuras. Por lo tanto, se pasó a estudiar las posibles estructuras de schwertmannita, mineral cuya estructura no se ha podido obtener de forma experimental debido al pequeño tamaño de los cristales y su ordenamiento de corto alcance. Para el estudio de estas estructuras se ha partido de los datos aportados por

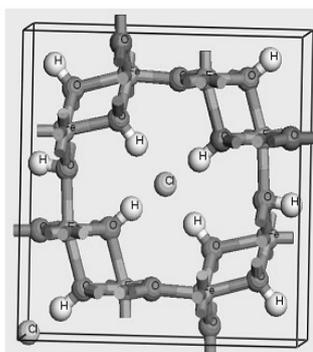
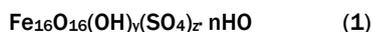


fig. 1. Celda unidad de akaganeita.

palabras clave: schwertmannita, estructura, estabilidad, CASTEP

key words: schwertmannite, density functional, stability, CASTEP.

Bigham et al. (1990) donde la composición por celda unidad de una schwertmannita es de:



y donde $16 - y = 2z$ estando comprendidos los valores de z en el intervalo $2.0 \leq z \leq 3.5$. En el caso de $z = 2.0$ (estructura S2), la fórmula estructural del mineral es $[\text{Fe}_{16}\text{O}_{36}\text{H}_{12}\text{S}_2]$ donde lo nombramos como (S2) y cuya estructura optimizada se muestra en la Figura 2.

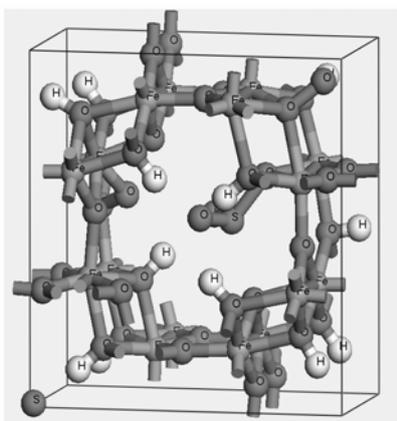


Fig. 2. Estructura optimizada de schwertmannita.

En esta estructura los parámetros cristalográficos son bastante divergentes respecto a los datos experimentales, como se puede observar en la Tabla 1. Esta schwertmannita, con celda unidad conteniendo a dos grupos sulfato por celda unidad (S2), tiene estructura ortorrómbica mientras que la experimental es tetragonal. Debido a este problema se aumentó la cantidad de grupos (SO_4) de acuerdo con la fórmula (1) a valores de 2.5 y 3, nombrándose como estructuras (S2.5) y (S3) respectivamente. Como puede

observarse en la Tabla 1, a medida que aumenta la proporción de grupos sulfato en la celda, los valores de los parámetros cristalográficos predichos se aproximan a los experimentales.

Además del estudio de los parámetros de estas estructuras se calculó igualmente la energía de formación de las mismas. De este cálculo resulta que la energía de formación es $H^\circ_f = -932 \text{ kJ mol}^{-1}$ para estructuras de Schwertmannita tipo (S2), que comparado con los datos experimentales para schwertmannitas con fórmula estructural $(\text{FeO}(\text{OH})_{0.686}(\text{SO}_4)_{0.157} \cdot 0.972\text{H}_2\text{O}) = -884.0 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Majzlan et al., 2004), está alejada del valor experimental. En el caso de $z = 3$ (S3), el valor calculado de $H^\circ_f = -901 \text{ kJ mol}^{-1}$ es más próximo al valor experimental, lo cual es coincidente con los parámetros cristalinicos calculados anteriormente.

CONCLUSIONES.

Mediante la metodología mecanocuántica implementada en programa CASTEP, se puede deducir que las estructuras de schwertmannita que predicen mejor los parámetros experimentales cristalinicos y energéticos, son aquellas que corresponden a una mayor proporción de grupos sulfatos dentro del rango composicional encontrado en la naturaleza.

AGRADECIMIENTOS.

Al centro de supercomputación de Cataluña (CESCA). Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CTM2006-28151-E y CTM2007-66724-02/01/TECNO.

REFERENCIAS.

- Acero P., Ayora C., Torrento C., Nieto J.M. (2006): *The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4130-4139.
- Bigham J.M., Schwertmann U., Carlson L., Murad E. (1990): *A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2743-2758.
- Majzlan J., Navrotsky A., Schwertmann, U. (2004): *Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and e-Fe2O3*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1049-1059.
- 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* *Amer. Mineral.* **88** 782-788.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1996): *Generalized Gradient Approximation Made Simple* *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 - 3868.
- Segall M., Probert M., Pickard C., Hasnip P., Clark S., Refson K., Payne M., (2002): *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*. *J. Phys.: Cond. Matt.* **14**(11), 2717-2743.
- Vanderbilt D. (1990): *Ultrasoft pseudopotentials*, *Phys. Rev. B* **41** 7892.

Estructura	a	b	c	α	β	γ	$H^\circ_f \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Akaganeita	10,45	2,94	10,47	89,70	90,02	89,60	
Experimental (A)	10,58	3,03	10,52	90,00	90,03	90,00	
Schwertmannita							
Z=2 (S2)	9,90	10,30	5,80	91,36	90,80	89,90	-932
Z=2.5 (S2.5)	9,96	10,58	5,90	92,13	90,68	89,69	-925
Z=3 (S3)	10,80	10,86	5,91	90,38	90,72	90,26	-901
Experimental (B)	10,66	10,66	6,04	90,00	90,00	90,00	-884

Tabla 1. Parámetros de red y energías de formación calculadas para las estructuras de akaganeita y schwertmannita (con diferentes estequiometrías). (A) Post et al. (2003); (B) Majzlan et al. (2004)