

Caracterización Estructural de Basaluminita: un Hidroxisulfato de Aluminio de Baja Cristalinidad

/ VICENTE TIMÓN SALINERO (1,*), FRANCISCO MACÍAS SUÁREZ (2), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (2), MANUEL ANTONIO CARABALLO MONGE (2), JOSE MIGUEL NIETO LIÑÁN (2), ELENA RAMOS (1), MARIA LUISA ROZALEN (1)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. Fuentenueva 1. 18001 Granada (España)

(2) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus "El Carmen". 21071 Huelva (España)

INTRODUCCIÓN.

Basaluminita $[Al_4(OH)_{10}(SO_4) \cdot 5H_2O]$ (producto de deshidratación de hidrobasaluminita $[Al_4(OH)_{10}(SO_4) \cdot 12-36H_2O]$) es un mineral metaestable de baja cristalinidad del cual existe muy poca información, a pesar de su importancia en el ámbito de la mineralogía ambiental aplicada a problemas de contaminación hídrica en zonas mineras.

Recientemente se ha documentado la gran importancia de este mineral en sistemas de tratamiento pasivo de aguas ácidas de mina, por ser un importante sumidero de elementos tóxicos. Así, en los sistemas de tratamiento pasivo de Mina Esperanza (Caraballo *et al.*, 2008) y Cueva de la Mora (Caraballo *et al.*, 2009) la formación de este mineral es crucial para el buen funcionamiento geoquímico del sistema, facilitando el 100% de retención en el interior de los tanques reactivos de metales como Al, Cu y Pb. Sin embargo, debido a su baja cristalinidad y escasez de información estructural, es muy difícil precisar en qué forma son retenidos tales metales, así como su posible liberación a medio-largo plazo por transformación de la basaluminita en fases más estables. Por tanto, se hace necesaria una buena comprensión de la estructura de la basaluminita. Con este objetivo, se ha realizado la simulación molecular teórica de dicha estructura usando la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) de la Teoría Funcional de Densidad (DFT), en combinación con el análisis por Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR) de muestras naturales.

MATERIALES Y METODOS.

Dos muestras de basaluminita naturales

obtenidas en un sistema de tratamiento pasivo de aguas ácidas de mina instalado en Mina Esperanza (SO, España) (Caraballo *et al.*, 2008), y dos sintéticas creadas mediante la adición de $Ca(OH)_2$ a soluciones de $Al_2(SO_4)_3$ según el método de Adams & Rawajfih (1977) han sido utilizadas en el presente estudio.

La composición química de las muestras se determinó, tras la digestión de las mismas en ácido nítrico, mediante espectrometría de emisión atómica (ICP-AES, Jobin-Yvon Ultima2). Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier se obtuvieron con un espectrómetro Perkin Elmer equipado con un detector de tantalato de litio ($LiTaO_3$).

MODELO TEÓRICO.

A partir de la geometría y estructura propuesta por Farkas & Pertlik (1997) se construyeron varios modelos añadiendo átomos de hidrogeno para neutralizar la estructura y fijar la fórmula estructural. Los cálculos DFT para la optimización de la geometría y de los espectros infrarrojos se realizaron utilizando el código CASTEP con la aproximación GGA. En la simulación teórica con el código CASTEP (Clark *et al.* 2005), se han empleado funcionales tipo Perdew y Burke mejorados (RPBE), cut off de 900 eV, y pseudopotenciales que conservan la norma y de tipo ultrasoft.

RESULTADOS Y DISCUSION.

En el presente trabajo se lleva a cabo un estudio sistemático de la estructura atómica y los parámetros de red de la basaluminita en función del número de moléculas de agua por celda unidad.

En la Tabla 1 se presentan los valores de las constantes de red para los diferentes

modelos de basaluminita objeto de estudio en función de la cantidad de agua por celda unidad y su comparación con los respectivos valores experimentales extrapolados a 0 K. En dichos cálculos se puede observar como la estructura que mejor describe las constantes de red experimentales es la correspondiente a una celda unidad de basaluminita monoclinica con un contenido de 10 moléculas de agua por celda unidad. Dichas moléculas aparecen enlazadas en la estructura mediante la formación de una red de enlaces de puentes de hidrógeno (Fig. 1) con distancias de enlace $d(O...O)$ que van desde 2.6 a 3.5 Å (~2.8 Å Bucher *et al.*, 2010).

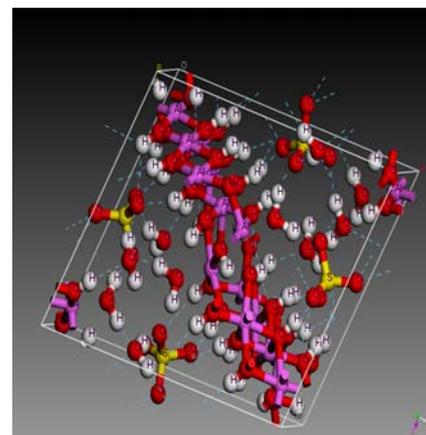


fig 1. Estructura de basaluminita con 10 moléculas de agua por celda unidad.

En cuanto a la estructura propiamente dicha de basaluminita, las distancias entre aluminios $d(Al...Al)$ oscilan entre 2.80 a 3.04 Å. Estas distancias teóricas obtenidas coinciden con las encontradas en otros oxi-hidróxidos de aluminio tales como la gibbsita (2.93 Å; Saalfeld & Wedde, 1974). Además, los parámetros de red calculados para la estructura denominada en la Tabla 1 como "Theoretical + 10 H_2O " corresponden a una estructura de basaluminita Junto a

palabras clave: Basaluminita, DFT, FTIR.

key words: Basaluminita, DFT, FTIR.

| Modelo | a (Å) | b (Å) | c (Å) | Ángulos α, γ (°) | Ángulo β (°) | Volumen (Å ³) |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|------------------------------|--------------------|---------------------------|
| Theoretical + 0 H ₂ O | 12.19 | 10.20 | 11.16 | 91.8,94.8 | 95.4 | 1374.99 |
| Experimental (OH ₂ O)* | 14.85 | 10.01 | 11.08 | 90 | 122.28 | 1392.47 |
| Theoretical + 8 H ₂ O | 12.67 | 9.98 | 11.26 | 90 | 103.41 | 1384.84 |
| Theoretical + 10 H ₂ O | 12.88 | 9.95 | 11.34 | 90 | 104.08 | 1407.86 |
| Experimental (16H ₂ O)** | 12.95 | 10.01 | 11.11 | 90 | 104.34 | 1404.83 |
| Theoretical + 16 H ₂ O | 13.56 | 10.04 | 12.38 | 91.2,88.7 | 108.8 | 1594.85 |
| Experimental (16H ₂ O)* | 14.91 | 9.99 | 13.64 | 90 | 112.40 | 1878.39 |

Tabla 1. Valores de constante de red para los diferentes modelos obtenidos.

* Clayton (1980)

** Farkas and Pertlik (1997)

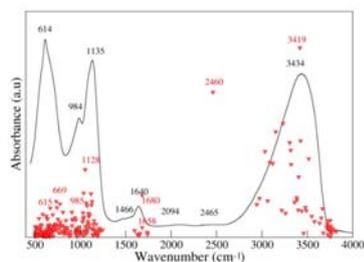


fig 2. Espectro IR teórico (rojo) y experimental (negro) de basaluminita

pertenciente al sistema monoclinico (grupo puntual 2/m), como fue previamente descrito por Clayton (1980) así como por Farkas y Pertlik (1997) y se muestra en la (Fig. 1). Los parámetros de la celda unidad calculados para el mineral coinciden con los descritos experimentalmente por Farkas y Pertlik (1997).

Debido por tanto a la buena concordancia entre los datos experimentales y teóricos, ha sido posible realizar una satisfactoria asignación del espectro teórico de IR de la basaluminita, como se muestra en la Fig. 2). En dicha figura aparecen los valores calculados correspondientes a las frecuencias de los modos de vibración más importantes del mineral junto a su intensidad en rojo. Dicho espectro comparado con el experimental (línea en negro) nos permite asignar con bastante exactitud las frecuencias correspondientes a los principales grupos funcionales del cristal. Así, por ejemplo, podemos ver como experimentalmente el pico correspondiente a la banda 3430 cm⁻¹ describe las tensiones de los grupos hidróxilos tanto de las moléculas de agua como de la basaluminita,

permitiéndonos su diferenciación.

El pico correspondiente a la banda de absorción de 614 cm⁻¹ se asigna en ambos espectros, tanto experimental como teórico, a deformaciones en el plano con simetría v_4 de los grupos sulfatos. Mientras que la banda de 980 cm⁻¹ se asigna a las tensiones de enlace de los sulfatos con simetría v_1 , como describió Gill et al. (1961).

CONCLUSIONES.

En este trabajo se presenta un estudio teórico y experimental de la estructura de la basaluminita. Los cálculos teóricos tipo DFT realizados permiten definir en detalle la estructura del mineral, la cual es coincidente con los datos experimentales obtenidos por Clayton (1980). La estructura obtenida ha sido además contrastada por la coincidencia entre los espectros de infrarrojos medidos experimentalmente y los calculados teóricamente. Además, el espectro teórico obtenido ha permitido una mejor caracterización de algunas bandas no correctamente asignadas en el espectro experimental.

AGRADECIMIENTOS.

Esta investigación ha sido financiada por el proyecto GCL2010-21956-C02 del Ministerio de Ciencia e Innovación.

REFERENCIAS.

Adams, S., Rawajfih, Z. (1977): Basaluminite and alunite: a possible cause of sulfate retention by acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 686-692.
 Bucher D., Gray-Weale A., and Kuyucak S. (2010): *Ab Initio Study of Water Polarization in the Hydration Shell of Aqueous Hydroxide: Comparison between*

Polarizable and Nonpolarizable Water Mode. *J. Chem. Theory Comput.*
 Caraballo M.A., Macías F., Rötting T.S., Nieto J.M. y Ayora C. (2008): *Funcionamiento Geoquímico de un Sistema Calizo de Tratamiento Pasivo de Aguas Ácidas de Mina (Faja Pirítica Ibérica, Huelva).* *Macla.*, **9**, 61-62.
 —, Rötting, T.S., Nieto, J.M., and Ayora, C. (2009): *Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe- and Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation system.* *American Mineralogist.*, **94**(7), 1029-1038.
 Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.J., Refson, K., Payne, M.C. (2005): *First principles methods using CASTEP.* *Z. Kristallogr.*, **220**, 567-570.
 Clayton, T. (1980): *Hydrobasaluminite and basaluminite from Chickerell, Dorset.* *Mineral. Mag.*, **43**, 931-937.
 Farkas, L., Pertlik, F. (1997): *Crystal structure determinations of felsöbányaite and basaluminite, Al₄(SO₄)(OH)₁₀•4H₂O.* *Acta Mineral Petrogr.*, **38**, 5-15.
 Gill, N.S., Nutall, R.H., Saife, D.E. and Sharp, D.W.A., (1961): *The Infra-Red Spectra of Pyridine complexes and Pyridinium salts.* *J.Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 79-87
 Rötting T.S., Macías F., Nieto J.M. y Ayora C. (2009): *Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations.* *Appl. Geochem.*, **24**, 2301-2311.
 Saalfeld, H., Wedde, M., *Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al(OH)₃* (1974): *Z. Kristallogr.*, **139**, p. 129.