

# Estudio de Nucleación de Schwertmannita en Drenajes Ácidos de Mina

/ SERGIO CARRERO (1,\*), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1), VÍCTOR MORALES-FLÓREZ (2), JOSÉ-MIGUEL NIETO (1)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus "El Carmen" s/n, 21071, Huelva (España)

(2) Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla (CSIC-US). AV. Américo Vespucio 49, 41092, Sevilla (España)

## INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido de mina (Acid Mine Drainage: AMD) es uno de los principales problemas medioambientales que se presentan en la provincia de Huelva, SO de España. Estos drenajes tienen su origen en la explotación minera intensiva desarrollada en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), principalmente a lo largo del siglo XIX y XX, transportando en solución una gran cantidad de acidez y metal(oides), incluso después del abandono de la actividad minera.

Las descargas de AMD que surgen de las galerías subterráneas se caracterizan por mostrar condiciones fuertemente reductoras, con la presencia de Fe(II) en solución. Una vez en superficie, el Fe(II) se oxida a Fe(III), proceso estudiado previamente bajo diferentes condiciones de campo y laboratorio (Sánchez-España et al., 2007). La oxidación está catalizada por la actividad de bacterias extremófilas (González-Toril et al., 2003).

Las elevadas concentraciones de sulfato e hierro férrico en el AMD causan la sobresaturación y precipitación de fases de Fe(III). La fase que típicamente precipita a valores de pH en torno a 3 corresponde con schwertmannita, un oxihidrosulfato de hierro  $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ,  $x = 8 - 2y$ ,  $1 < y < 1.75$  de muy baja cristalinidad, que genera un precipitado de color ocre anaranjado en el lecho de los cursos fluviales afectados por AMD (Bigham et al., 1994). Bajo estas condiciones, se ha demostrado que la precipitación de schwertmannita es un proceso capaz de retener concentraciones significativas de elementos trazas del AMD. Acero et al. (2006) mostraron que, en las primeras semanas de precipitación de schwertmannita, se retira en torno a la mitad del As en solución, mientras que

elementos trazas divalentes (Zn, Cu, Pb, Cd, Ni y Co) se mantienen sin presentar cambios significativos. A pesar de los numerosos trabajos que se han realizado sobre la schwertmannita, en ninguno de ellos se ha estudiado cómo se produce la nucleación de este mineral desde un agua inicial, con la práctica totalidad del Fe en su forma reducida. En el presente trabajo se estudia la velocidad de oxidación del Fe(II) a Fe(III) y la nucleación de schwertmannita, en las aguas que surgen de las galerías subterráneas en la mina de *El Perrunal*, en la localidad de Calañas, Huelva. Del mismo modo, se analiza, química y morfológicamente, los precipitados que se producen en estas aguas, de muy alta concentración en Fe.

## METODOLOGÍA Y MATERIALES

Los materiales de laboratorio empleados en este trabajo fueron previamente descontaminados con  $\text{HNO}_3$  al 10% y posteriormente enjuagados en agua mili-Q varias veces.

Las muestras de AMD se tomaron en la salida de una galería que drena agua subterránea en la mina de *El Perrunal*. En el punto de salida se realizaron medidas de pH, Eh, temperatura,  $\text{O}_2$  disuelto, así como Fe(II) y Fe(III). En este punto, se llevó a cabo la toma de una muestra de agua en un recipiente de polietileno, previamente lavado en el arroyo ácido. La muestra fue llevada inmediatamente al laboratorio, donde se inició el experimento de oxidación de Fe(II) a Fe(III), y el estudio de nucleación de schwertmannita.

Para el estudio de oxidación de Fe(II) a Fe(III), se transfirieron 5 L de agua ácida a un vaso de precipitado y se dejaron en contacto con la atmósfera, sin burbujeo de oxígeno, ni agitación, ni adición de acidulante o bactericida. De forma

periódica, se tomaron alícuotas de 10 ml, que se filtraron a 0.45  $\mu\text{m}$ , para determinar Fe(II) y Fe(III). En cada muestra de agua se determinaron el pH, Eh, la temperatura y el  $\text{O}_2$  disuelto. El pH y el Eh fueron determinados con medidores portátiles Crison, calibrados previamente con soluciones tampón de igual marca. Los datos de Eh fueron corregidos al electrodo estándar de H. Por otra parte, la temperatura y el  $\text{O}_2$  fueron determinados con un medidor portátil Hanna. Finalmente, las mediciones de Fe en solución se realizaron con un espectrofotómetro portátil Hach (DR/890 colorimeter), el cual fue programado para el método de la 1, 10 fenantrolina y calibrado con 6 soluciones de Fe(II) (0 mg/L, 0,2 mg/L, 0,4 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L y 5 mg/L). Dada la alta concentración de Fe en solución en las alícuotas iniciales, fue necesario diluirlas 1000 veces para tener una concentración de Fe dentro del rango de los patrones empleados.

Una vez finalizado el estudio de oxidación, se realizó una caracterización mineralógica de los sólidos precipitados mediante microscopía electrónica de barrido con un espectrómetro de dispersión de energía (SEM-EDS; JEOL modelo JSM-5410) y difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro BRUKER modelo D8-Advance. Este equipo utiliza una radiación monocromática de  $\text{K}\alpha \pm \text{Cu}$  a 40 kV y 30 mA, con un rango de exploración de  $3^\circ$  a  $65^\circ 2\theta$  y una velocidad de  $0,12^\circ 2\theta/\text{min}$ .

Para caracterizar el proceso de nucleación y crecimiento de schwertmannita, se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X a bajos ángulos (SAXD, Small Angle X-ray Diffraction) y un análisis con MasterSizer 2000 (Malvern Laser Scattering) de las muestras de agua, en el momento inicial y final del proceso de oxidación.

**palabras clave:** Schwertmannita, Nucleación, Difracción de Rayos X de Bajo Angulo

**key words:** Schwertmannite, Nucleation, Small Angle X-ray Diffraction

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Oxidación de Fe(II) en Laboratorio

Las velocidades de oxidación ( $r_{ox}$ ) y precipitación ( $r_{pp}$ ) de Fe, en las experiencias de laboratorio, se han determinado midiendo la diferencia de concentración de Fe(II) y  $Fe^{tot}$  en el periodo de tiempo que dura el experimento.

El proceso de oxidación de la muestra analizada se representa en la Fig. 1, que refleja un descenso del contenido en Fe(II) a partir del tercer día de estudio. Dicha tendencia descendente se mantiene hasta el día 28, a partir del cual la concentración es constante. Por su parte, el pH del medio presenta un descenso acusado en la primera mitad del estudio (desde pH 3,3 a 2,5) seguido de una estabilización en la segunda mitad (pH ~2,5).

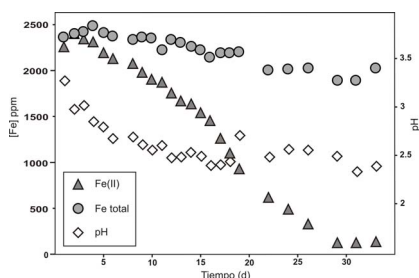


fig. 1. Gráfica de oxidación del  $Fe^{2+}$ , evolución del  $Fe^{tot}$  y del pH

Por su parte, el contenido en  $Fe^{tot}$  presenta una tendencia descendente casi constante en todo el estudio. A raíz de la Fig. 1, y dentro del periodo de tiempo en el que se produce la oxidación del Fe(II), se calcula la  $r_{ox}$  y el  $r_{pp}$ . Se obtiene una velocidad de oxidación de  $1,91 \times 10^{-8}$  mol/L s y una velocidad de precipitación de  $4,92 \times 10^{-9}$  mol/L s. Estudios previos llevados a cabo en la FPI, presentan una velocidad de oxidación en laboratorio del orden de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  mol/L s. (Sánchez-España et al., 2007). En el presente trabajo se ha obtenido una velocidad de oxidación en el orden de  $10^{-8}$  mol/L s, resultado congruente con el citado estudio.

### Análisis del Precipitado Final

Tras dejar secar al aire el precipitado producido durante el estudio de oxidación, se llevan a cabo los análisis de SEM-EDS y DRX. Los estudios con SEM muestran un precipitado monomineralico compuesto por agregados de esferas de 1 a 5  $\mu m$  de

diámetro, con una superficie cubierta de finas agujas (Fig. 2). Los análisis de EDS realizados sobre estos agregados reflejan claramente una composición mayoritaria de Fe y S.

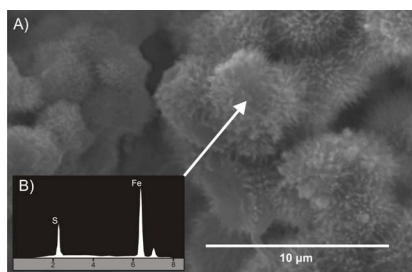


fig. 2. Estudio de los precipitados: A) imagen de SEM, y B) espectro de EDS.

En segundo lugar, el análisis de DRX de este precipitado presenta un espectro característico de fases de baja cristalinidad. No obstante, se observa un pico de gran amplitud y poco desarrollado, situado en torno a los  $35^\circ 2\theta$  (Fig. 3).

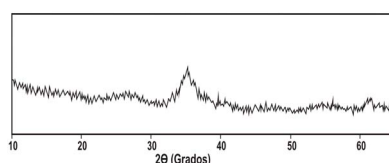


fig. 3. Patrón de difracción de los precipitados generados en la experiencia de oxidación.

La caracterización con SEM-EDS y DRX, sugiere la presencia de un precipitado monomineralico de schwertmannita, a pesar de que el campo de estabilidad del experimento en un diagrama pE-pH no sea el que cabría esperar para este mineral.

### Estudio de Nucleación

Los análisis de SASX realizados presentan una señal prácticamente idéntica al blanco en todas las muestras analizadas, incluida una muestra sólida del precipitado. Estos resultados evidencian la ausencia de partículas en suspensión en el rango entre los 10 y los 100 nm.

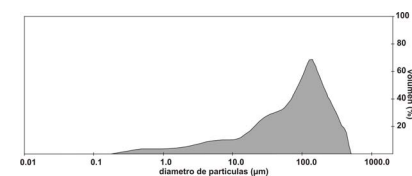


fig. 4. Dispersión del tamaño de grano de las partículas en solución del AMD.

Por su parte, el análisis de la muestra de agua, tras 15 días de oxidación, con el MasterSizer presenta una distribución

de las partículas en suspensión concentradas principalmente entre las 10 y las 100  $\mu m$  (Fig. 4). Este tamaño de grano se sitúa fuera del rango de SASX, justificando la ausencia de señal en las medidas realizadas.

## CONCLUSIONES

El presente trabajo es una primera aproximación al estudio de la nucleación de schwertmannita. En él se puede indicar que el proceso de oxidación del Fe en los AMD presenta una velocidad en el rango de los  $10^{-8}$  mol  $L^{-1}$   $s^{-1}$ , tras la cual, se produce el precipitado monomineralico de schwertmannita. En los estudios de nucleación, se parte de la hipótesis de que desde los iones en solución hasta las partículas de  $\approx 100 \mu m$ , se debe de pasar por partículas de tamaño nanométrico. Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que no existe una población abundante de pequeñas partículas,  $<1 \mu m$ , concluyendo que el crecimiento de los precipitados debe de ser un proceso relativamente rápido, hasta alcanzar tamaños de rango micrométrico. Por otra parte también es posible que se estén dando procesos de nucleación de schwertmannita sobre granos ya existentes, que inhiban la formación de nuevos núcleos, hasta dar agregados de unos 100  $\mu m$ .

## AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el proyecto METODICA (CGL2010-21956-C02) del Ministerio de Ciencia e Innovación.

## REFERENCIAS

Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., Nieto, J.M. (2006): The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 4130-4139.

Bigham, J.M., Carlson, L., Hurad, E. (1994): Schwertmannite, a new iron oxydrosulfate from Pyhäsalmi, Finland and other localities. *Mineralogical Magazine*, **58**, 641-648.

Gonzalez-Toril, E., Llobet-Brossa, E., Casamayor, E.O., Amann, R., Amils, R. (2003): Microbial ecology of an extreme acidic environment, the Tinto river. *Applied and Environmental Microbiology* **69**, 4853-4865.

Sánchez-España, J., Lopez, E., Santofimia, E. (2007): the oxidation of ferrous iron in acidic mine effluents from the Iberian Pirite Belt (Odiel Basin, Huelva, Spain): Field and laboratory rates. *Journal of Geochem. Exploration*, **92**, 120-13.