



**UNIVERSIDAD
DE OVIEDO**



FACULTAD DE GEOLOGÍA



MÁSTER DE "GEOTECNIA Y RECURSOS GEOLÓGICOS"

TESIS DE MÁSTER:

***"CONDUCTA DE CRISTALIZACIÓN DE
MINERALES DEL GRUPO DE LA JAROSITA"***

AUTORA: ANA HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ

JULIO DE 2011

AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR DE TESIS

D. Amalia Jiménez Bautista, profesora titular del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, autoriza la presentación de la tesis de Máster titulada: “Conducta de cristalización de minerales del grupo de la jarosita”, realizada por Dña. Ana Hernández Rodríguez.

Oviedo, 8 de julio de 2011

Fdo: Amalia Jiménez Bautista
Directora de la tesis de Master

Fdo: Ana Hernández Rodríguez
Alumna de Master

INDICE

ABSTRACT	<u>43</u>
RESUMEN	<u>65</u>
1. INTRODUCCION GENERAL	<u>87</u>
2. OBJETIVOS	<u>109</u>
3. EXPERIMENTAL	<u>109</u>
3.1. DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS DE CRECIMIENTO CRISTALINO	<u>109</u>
3.1.1. Experimentos a temperatura ambiente:	<u>109</u>
3.1.2. Experimentos a 80°C de temperatura:	<u>1312</u>
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECIPITADOS	<u>1312</u>
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS	<u>1413</u>
3.3.1. Medición del pH	<u>1413</u>
3.3.2. Análisis de Fe, S y Na.	<u>1413</u>
3.4. SIMULACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS DE CRECIMIENTO CRISTALINO	<u>1514</u>
3.5. PROGRAMAS INFORMÁTICOS UTILIZADOS	<u>1514</u>
4. RESULTADOS	<u>1615</u>
4.1. Caracterización de las fases sólidas obtenidas a 25 °C.	<u>1615</u>
4.2. Caracterización de las fases sólidas obtenidas a 80 °C.	<u>1817</u>
4.3. Caracterización de las disoluciones acuosas en los experimentos a 25 °C.	<u>1918</u>
4.3.1. Valores de pH	<u>1918</u>
4.3.2. Concentración de Fe, S y Na	<u>2019</u>
4.4. Modelización geoquímica de la disolución con el programa informático phreeqc:	<u>2221</u>
4.5. Caracterización de las disoluciones acuosas en los experimentos a 80 °C	<u>2322</u>
5. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS	<u>2423</u>
6. CONCLUSIONES	<u>2625</u>
7. BIBLIOGRAFÍA	<u>2726</u>
ANEXO I	<u>2928</u>

ABSTRACT

Jarosites are hydrous sulphide minerals containing ferric iron which can be described by the general formula: $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, ($M = Na^+, H_3O^+, K^+, Ag^+, NH_4^+$, or $\frac{1}{2} Pb_2^+$). The crystallization behaviour of jarosite type compounds has received increasing attention due to the formation of these minerals in acid mine water drainage environments during the oxidation of sulphide minerals. The fact that jarosite was identified on Mars gives these minerals an additional interest as indicators of water-limited chemical weathering on that planet. Although different jarosite-type compounds have been synthesized by precipitation at temperatures close to 100°C, the genesis of these minerals at environmental conditions needs to be studied in depth. The objective of this work is to synthesize natrojarosite during aging processes by mixing aqueous solutions of $Fe_2(SO_4)_3$ and NaOH at different temperatures. A geochemical model has been developed to account for the crystallization processes.

In this work, natrojarosite was synthesized by mixing 60 ml of $Fe_3(SO_4)_2$ (1N) and 40 ml of NaOH (1N) parent solution. Similar experiences were performed using 0.5N concentrations for both parent solutions (50:50 ratio). All the experiments were achieved at two temperatures, $25 \pm 0.1^\circ C$ and $80 \pm 0.1^\circ C$ by keeping the solution at constant agitation. In the case of experiences carried out at lower temperature ($25^\circ C$) the reaction period varies from 1 day to 7 weeks, whereas the experiments performed at high temperature ($80^\circ C$) were maintained for 5 hours. Aging was studied by considering the evolution of both, the crystallinity of the precipitates and the composition of the aqueous solution. The mineralogical composition of the solids was identified by X-ray powder diffraction. The crystallinity was determined from the values of full width at half maximum (FWHM) of the most important XRD reflections using the program X'pert plus. The evolution of the aqueous phase was monitored for pH and Fe, S and Na concentrations using ICP-OES.

In the case of the experiments carried out at $80^\circ C$, different phases have been identified in the precipitates obtained with the same reaction time but different parent solution concentration. Natrojarosite has been identified in the precipitates obtained by using 1N concentration whereas goethite has been obtained in those experiments carried out with a 0.5N parent solution. These results can be explained by the transformation from natrojarosite to goethite at high temperature ($80^\circ C$).

In the case of the experiments carried out at $25^\circ C$ by using 1N parent solutions, a low-crystallinity precipitate was obtained in the early stages of the experiments. However, as the reaction time passes by, the main XRD reflections (012, 021 and 113) of natrojarosite become more apparent and undergo a progressive decrease of widthness (FWHM) and an increase of

intensity which indicate an increasing degree of crystallinity. In contrast, using 0.5N parent solutions the precipitate evolved to form scwhertmannite, $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, after 14 days of reaction. The aqueous solution exhibited a slight increase of both Fe and Na concentrations that is consistent with the development of the crystalline phase. The pH values and Fe, S and Na concentrations have been introduced in a geochemical code (phreeqc code) in order to model the aqueous solution during the aging process. Aqueous solution modeling evidenced higher saturation indices for hematite than for natrojarosite in the experiments carried out with 1N parent solutions at 25°C. These results indicate that the formation of natrojarosite is governed by kinetic factors at ambient temperature.

RESUMEN

El grupo de minerales de la jarosita está formado por sulfatos hidratados que contienen hierro y cationes de diferente naturaleza. Pueden representarse mediante la siguiente fórmula; $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde la posición M puede estar ocupada por diferentes cationes ($M = Na^+, H_3O^+, K^+, Ag^+, NH_4^+$, o $\frac{1}{2} Pb^{2+}$). El interés por el comportamiento de la cristalización de los componentes del grupo de la jarosita ha aumentado durante los últimos años, debido a la formación de éstos en ambientes de aguas ácidas de mina durante la oxidación de sulfuros. El hecho de que la jarosita fuese identificada en Marte añade a este mineral un interés adicional como un indicador de las condiciones geoquímicas ambientales en este planeta. Aunque se han sintetizado diferentes fases a temperaturas cercanas a $100^\circ C$, la génesis de estos minerales a temperatura ambiente necesita un estudio más profundo. El objetivo del presente trabajo es sintetizar natrojarosita ($NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) mediante un proceso de envejecimiento a temperatura ambiente ($25^\circ C$), y a una temperatura de $80^\circ C$ mediante la precipitación parcial de $Fe_3(SO_4)_2$ y $NaOH$. Asimismo, se ha desarrollado un modelo geoquímico para explicar el proceso.

En este trabajo, la natrojarosita se ha sintetizado mezclando 60 ml de las disoluciones $Fe_3(SO_4)_2$ (1N) y 40 ml de $NaOH$ (1N). Se han llevado a cabo experimentos similares usando concentraciones 0.5N para los reactivos de partida que fueron mezclados con un ratio 50:50. Todos los experimentos se llevaron a cabo a dos temperaturas, $25 \pm 0.1^\circ C$ y $80 \pm 0.1^\circ C$ manteniendo la solución en agitación constante. En el caso de los experimentos llevados a cabo a baja temperatura ($25^\circ C$) el período de reacción varía entre 1 día y 7 semanas, mientras que los experimentos llevados a cabo a alta temperatura ($80^\circ C$) duraron 5 horas. El envejecimiento se ha estudiado considerando la evolución de la cristalinidad de los precipitados y la composición de la solución acuosa. La composición mineralógica de los sólidos se identificó por difracción de rayos X. La cristalinidad se determinó a partir de los valores de la anchura de las reflexiones principales a media altura (FWHM) y sus intensidades usando el programa X'pert plus. La evolución de la fase acuosa se ha monitorizado para el pH y la concentración de Fe, Na y S usando el ICP-OES.

En el caso de los experimentos llevados a cabo a $80^\circ C$, se han identificado diferentes fases en los precipitados obtenidos con diferentes concentraciones. Para concentraciones 1N se ha obtenido natrojarosita en el precipitado y para concentraciones iniciales de 0.5 N, la fase mineral que se obtiene en el precipitado es Goetita. Estos resultados se pueden explicar por la transformación de natrojarosita a goetita con el incremento de la temperatura

En el caso de los experimentos de concentración 1N llevados a cabo a una temperatura de 25°C, se obtiene un precipitado de baja cristalinidad en los estadios tempranos del proceso de envejecimiento. Sin embargo a medida que pasa el tiempo las principales reflexiones de DRX de la natrojarosita (012, 021 y 113) se hacen más evidentes y se produce una disminución progresiva de la anchura (FWHM) así como un aumento de la intensidad, lo que indica un aumento progresivo de la cristalinidad. Sin embargo, en los experimentos realizados con disoluciones 0.5N, el precipitado que tiene muy baja cristalinidad en el estadio inicial, se transforma en swchermanita a los 14 días de la reacción.

Los valores del pH y de las concentraciones de S, Fe y Na, se han introducido en el programa de modelización geoquímica phreeqc con el objetivo de modelizar la solución acuosa durante el proceso de envejecimiento. La modelización de la solución acuosa indica que la disolución presenta índices de saturación más altos para hematites que para natrojarosita en los experimentos llevados a cabo para 1N a temperatura 25°C. Estos resultados sugieren que la formación de natrojarosita está gobernada por factores cinéticos a temperatura ambiente.

1. INTRODUCCION GENERAL

La jarosita fue descubierta en Almería en el barranco de “El Jaroso” del cual deriva su nombre. La jarosita forma parte de un grupo de sulfatos hidratados con hierro que cristalizan en el sistema trigonal (R-3m). Su fórmula general se puede definir como $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde M representa a cationes de diversa naturaleza ($M = Na^+, H_3O^+, K^+, Ag^+, NH_4^+$, o $\frac{1}{2} Pb^{+2}$, Ti^{+2} , Rb^+). La estructura cristalina de algunos miembros de este grupo fue descrita por Kato y Miura (1977) quienes la comparan con su isomorfo, la alunita $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$. De las nueve variedades de jarosita que pueden sintetizarse en el laboratorio, sólo seis se consideran minerales (Dutrizac y Kaiman, 1976):

JAROSITA: $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$

NATROJAROSITA: $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$

ARGENTOJAROSITA: $AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$

HIDRONIOJAORITA: $H_3OFe_3(SO_4)_2(OH)_6$

AMONIOJAROSITA: $NH_3Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$

PLUMBOJAROSITA: $Pb_{0,5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$

Los minerales del grupo de las jarositas se encuentran habitualmente en rocas que contienen sulfuros, especialmente piritas que han estado sometidas a procesos oxidación o de alteración hidrotermal. Su formación requiere condiciones ácidas, oxidantes y húmedas que están controladas por diversos factores, entre ellos el clima, el quimismo de las aguas, la composición y estructura de cuerpos metalíferos, etc. En el registro geológico, estos minerales sólo persisten en ambientes áridos que prevalecen durante largos períodos de tiempo geológicos. En climas húmedos se convierten rápidamente en óxidos e hidróxidos de hierro, por lo que su aparición en el registro geológico tiene un gran interés paleoclimático. Además, algunos componentes de la familia de la jarosita pueden ser portadores de metales como la plata (Amorós et al., 1981) lo que confiere a este grupo un valor añadido en el campo de los recursos minerales. Así mismo, se ha incrementado el interés por estos minerales debido a su aparición en aguas ácidas de mina (Nordstrom 1977). La formación de miembros del grupo de las jarositas en depósitos derivados de la industria hidrometalúrgica es también objeto de estudio debido a la capacidad de estos minerales para albergar elementos contaminantes que permanecen en las disoluciones residuales del proceso industrial tras la obtención de los metales (Dutrizac 1983). De hecho, la estructura cristalina de estos minerales aloja distintos cationes en determinadas posiciones cristalográficas lo que da lugar

a los distintos miembros del grupo de jarositas y también es capaz de formar soluciones sólidas completas, al menos entre los términos de sulfato y cromato (Dutrizac 1984).

La síntesis de los miembros del grupo de la jarosita ha sido abordada en diversos trabajos experimentales. Dutrizac y Kaiman, (1976) sintetizaron casi todos los miembros conocidos de jarosita (a excepción de las fases con Ti y Rb) como producto monofásicos mediante la precipitación de soluciones acuosas en condiciones de temperatura próximas a 100°C, o usando técnicas con una adición lenta de solución. López-Andrés (1986) obtuvo varios miembros de este grupo a temperaturas superiores a 60°C, de los cuales estudió la mineralogía y las propiedades térmicas.

A pesar de las implicaciones que tienen los distintos miembros del grupo de las jarositas, la mayor parte de los estudios publicados se centran en la jarosita de potasio ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$). Las propiedades termodinámicas de este mineral han sido estudiadas por Baron y Palmer (1996) quienes establecen las condiciones de equilibrio para un rango de temperaturas que varía entre 4°C y 35°C. En estudios recientes, Elwood et al., (2004) identifican jarosita junto con yeso en rocas procedentes de Marte, lo cual proporciona a este mineral un interés como indicador de las condiciones geoquímicas superficiales de este planeta. Estos autores simulan las condiciones de equilibrio termodinámico, las cuales explican las reacciones que tienen lugar para cada fase mineral formadas como resultado de alteraciones hidrotermales de las rocas que debieron existir previamente. Las condiciones superficiales de Marte se han comparado a las existentes en la zona minera de Río Tinto (Huelva), en la cual está emplazado el mayor yacimiento de sulfuros de nuestro planeta. En las aguas de este río viven bacterias que se alimentan de los metales pesados que provienen de estos yacimientos de sulfuros, entre los que se encuentra la jarosita junto con otros minerales de hierro. La formación de jarosita en ambientes acuosos en los que existen seres vivos podría ser un factor indicativo de la presencia de agua en este planeta.

A pesar del interés que suscitan los minerales del grupo de la jarosita en campos como la geología, mineralogía, geoquímica, metalurgia, paleoclima, etc., el estudio de las condiciones de cristalización de los miembros de este grupo mineral a temperatura ambiente resulta incompleto.

2. OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo es sintetizar natrojarosita $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ mediante un proceso de envejecimiento a temperatura ambiente (25°C) por precipitación de $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ y NaOH . Con el propósito de evaluar el efecto de la temperatura en la conducta de cristalización se sintetiza natrojarosita a 80°C . Finalmente, se establece un modelo geoquímico que permite explicar el proceso de cristalización y de envejecimiento a temperatura ambiente.

3. EXPERIMENTAL

A continuación se describe el procedimiento experimental y los materiales empleados para la síntesis de natrojarosita a temperaturas de 25°C y 80°C . Asimismo se describen los métodos utilizados para la caracterización de las disoluciones acuosas y los precipitados obtenidos en los experimentos.

3.1. DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS DE CRECIMIENTO CRISTALINO

3.1.1. Experimentos a temperatura ambiente:

Se ha sintetizado natrojarosita mediante la precipitación de disoluciones de $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ y NaOH con concentraciones de 1N y 0.5N. Las disoluciones de partida se prepararon previamente disolviendo la cantidad necesaria de los reactivos de grado analítico (Panreac) en agua desionizada MilliQ hasta obtener la concentración deseada. Los experimentos se han llevado a cabo en reactores cerrados que se han mantenido en agitación constante y se han repetido tres veces. En la figura 1 se muestran las disoluciones de los reactivos de partida y los reactores empleados en estos experimentos.



Figura 1. Aspecto de los reactores que contienen las muestras 1N (primer plano) y de las disoluciones iniciales (segundo y tercer plano).

En los experimentos con concentraciones de partida 1N, se han mezclado las disoluciones de partida en proporción 6:4 hasta obtener 100ml de disolución final (López-Andrés 1986). Las muestras se mantienen en agitación constante durante tiempos de reacción que varían entre 1 y 49 días (Tabla 1). En la figura 2 se muestra el dispositivo experimental utilizado en el proceso de envejecimiento de estas muestras.



Figura 2. Muestras sometidas a agitación constante durante el proceso de envejecimiento.

Nºmuestra	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Tiempo de envejecimiento en días	1	14	17	19	21	28	35	42	49

Tabla 1. Relación de cada una de las muestras 1N con el tiempo de envejecimiento correspondiente a temperatura ambiente.

En el caso de los experimentos con concentraciones de partida 0.5N, se han mezclado las disoluciones en proporción 5:5 hasta obtener 100ml de disolución final. El dispositivo experimental es similar al utilizado en los experimentos de mayor concentración. La duración de los experimentos varía entre 1 y 28 días (Tabla 2).

Nºmuestra	0	1	2	3
Tiempo de envejecimiento en días	1	14	21	28

Tabla 2. Relación de cada una de las muestras 0.5N con su tiempo de envejecimiento correspondiente a temperatura ambiente.

Una vez finalizado el tiempo de reacción, fue preciso separar las fases líquida y sólida. Teniendo en cuenta las características de las muestras (Figura 3) y tras varios ensayos para su correcta separación, las muestras se sometieron a una centrifugación a 4000 rpm durante 10 minutos en una centrifuga Rotina 380. Los precipitados se dejaron secar a temperatura ambiente y se pulverizaron en un mortero de ágata para su posterior caracterización mediante difracción de rayos X. Las disoluciones acuosas se analizaron mediante ICP-EOS y también se midió el pH.



Figura 3. A) Imagen de muestra sometida a centrifugación, puede observarse la separación líquido-sólido. B) Aspecto de la muestra molida con mortero de ágata.

3.1.2. Experimentos a 80°C de temperatura:

Los experimentos se han realizado empleando las mismas disoluciones de partida (1N) que en el caso anterior, mezclando los reactivos en proporción 4:6 hasta obtener 400 ml de disolución final. Estos mismos experimentos se repitieron utilizando concentraciones de los reactivos de partida 0.5N, los cuales se mezclaron en proporción 5:5 hasta obtener 400 ml de disolución. Para las dos concentraciones utilizadas, se utiliza el mismo procedimiento experimental. La mezcla se introduce en un reactor cerrado que se mantiene a temperatura constante de 80°C durante 5 horas. Para ello se utiliza un controlador Chemitec 4238 equipado con una sonda de pH Hamilton Easyferm Plus V225 que controla el pH de manera continua durante todo el experimento. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el experimento se deja en reposo hasta que alcanza la temperatura ambiental. En este caso, también es necesario separar el precipitado de la disolución, para lo cual se empleó el mismo método de centrifugación que fue descrito anteriormente. El precipitado se deja secar a temperatura ambiente y posteriormente se muele en mortero de ágata para su análisis. La concentración de Na, S y Fe en la disolución se analizó mediante ICP-OES. La finalidad de estos experimentos es sintetizar natrojarosita a temperatura superior a la ambiental.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECIPITADOS

El estudio de las fases obtenidas en todos los experimentos se realizó mediante difracción de rayos X por el método de polvo. Para ello, se empleó un difractómetro de polvo de rayos X modelo Seifert XDR 3000 T/T con tubo ánodo de cobre (radiación Cu-K α). Para todas las muestras se llevó a cabo un barrido 2 θ entre 5° y 60° con un paso de 0.02°. La identificación de las fases y la cristalinidad de cada uno de los precipitados, se realizó empleando el programa informático X'Pert Plus version 1.0. El grado de cristalinidad de los sólidos obtenidos se determinó a partir de los valores de anchura a media altura (FWHM) y la intensidad observada (IObs) de las principales reflexiones de cada uno de los difractogramas.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS

3.3.1. Medición del pH

La caracterización de las disoluciones fue realizada mediante la medición de los valores de pH al inicio, es decir una vez mezclados los reactivos. Asimismo, el valor de pH se midió una vez transcurrido el tiempo de reacción, antes de la separación de las fases líquida y sólida. En la figura 4 se muestra el equipo empleado en la medición del pH (Crison Compact Titrator) que está equipado con una sonda Hamilton Polytype Lab. La calibración de este equipo se realizó mediante disoluciones tampón (Crison de 4.01, 7.00 y 9.21).



Figura 4. Equipo empleado en la medición del pH.

3.3.2. Análisis de Fe, S y Na.

La concentración de hierro, azufre y sodio total en la disolución, se midió mediante espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, Perkin-Elmer-Optima-3300-DV). Previamente, las muestras tomadas en la fase experimental fueron diluidas 10 veces después de hacer varios ensayos debido a la alta concentración obtenida y filtradas empleando un filtro con luz de maya de $0.45\mu\text{m}$. En todos los experimentos, las muestras se compararon con siete patrones de referencia de diferentes concentraciones, los cuales fueron preparados a partir de disoluciones estándar de 1000 ppm (Panreac).

3.4. SIMULACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS DE CRECIMIENTO CRISTALINO

El estudio correcto de la conducta de cristalización requiere un conocimiento exhaustivo de las actividades de las especies acuosas en la disolución, así como de los índices de saturación de las fases susceptibles de precipitar. Para ello, es preciso utilizar herramientas de modelización que permitan conocer la distribución de especies químicas en la disolución a partir de los datos experimentales. En este caso, se utilizó el código geoquímico Phreeqc para determinar las fases susceptibles de precipitar en los experimentos.

3.5. PROGRAMAS INFORMÁTICOS UTILIZADOS

Además de procesadores de textos, hojas de cálculo y herramientas de tratamiento digital de imagen, se han empleado otros programas específicos que permiten interpretar los datos obtenidos durante la fase experimental:

PHREEQC Interactive (versión 2.13): programa de modelización hidrogeoquímica que permite llevar a cabo cálculos de especiación en disoluciones acuosas, de índices de saturación, aspectos cinéticos de reacciones de disolución, etc. (Parkhurst y Appelo, 1999). Se empleó principalmente para realizar cálculos de distribución de especies en las disoluciones acuosas experimentales y hallar el estado de saturación con respecto a diferentes compuestos químicos susceptibles de precipitar o disolverse. Los cálculos se realizaron empleando la base de datos *lnl.dat* que se distribuye junto con el programa.

X'Pert Plus (Philips Analytical B.V.), version 1.0: herramienta informática empleada para el tratamiento de los datos obtenidos por difracción de rayos X mediante el método de polvo (anchura de picos, indexación, refinamiento de celda unidad). Compatible con la base de datos PDF-2 (Powder Data File) que contiene gran cantidad de archivos de compuestos inorgánicos.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterización de las fases sólidas obtenidas a 25 °C.

En la figura 5 se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a los precipitados obtenidos a 25°C y concentración 1N para distintos tiempos de envejecimiento. Como se puede observar, en el estadio inicial se obtiene una sustancia de baja cristalinidad que progresivamente evoluciona a una sustancia cristalina. A partir de las reflexiones principales que aparecen a ángulos 2θ de 17.513, 28.575, 29.102 (corresponden a (012), (021) y (113) respectivamente) se identifica la natrojarosita. Aunque estas reflexiones se identifican en el difractograma obtenido a 14 días, el precipitado corresponde a una sustancia de baja cristalinidad. En todos los precipitados obtenidos para tiempos de envejecimiento superiores a 19 días, el difractograma corresponde a natrojarosita cristalina.

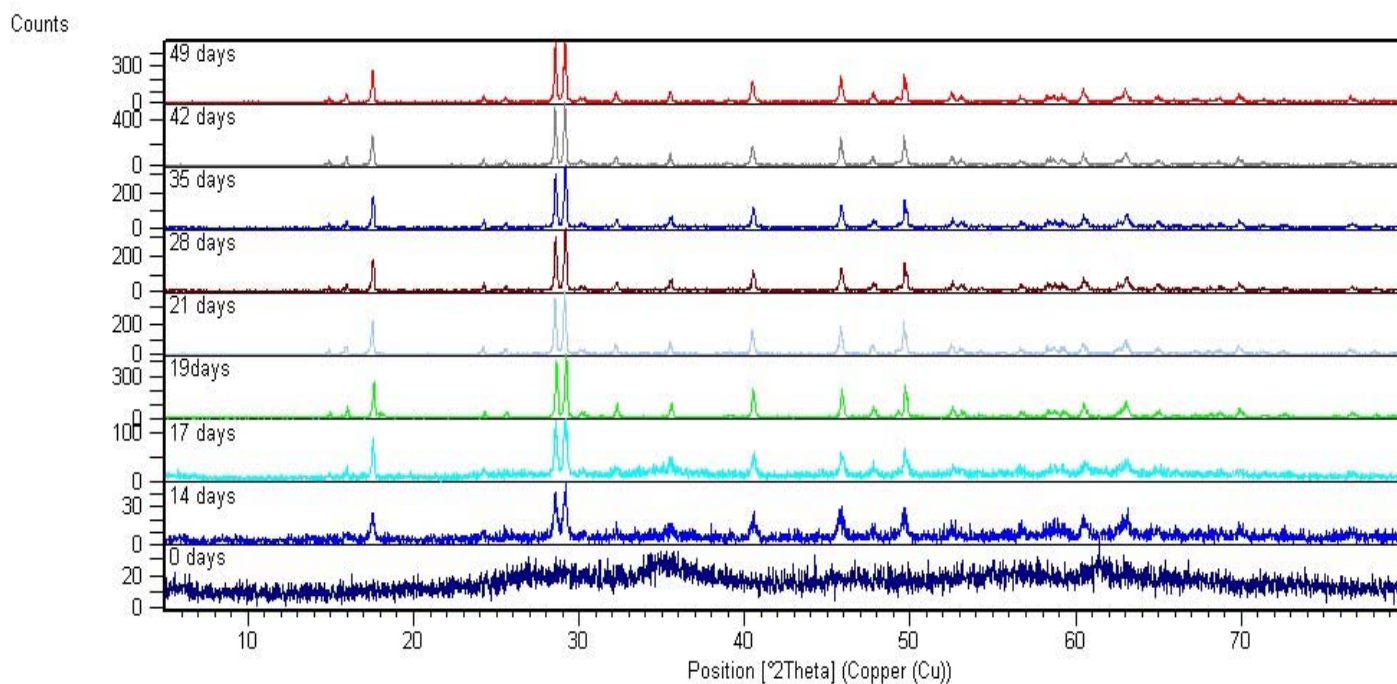


Figura5. Diagramas de difracción de rayos X de los precipitados obtenidos durante el proceso de envejecimiento 1N a 25 °C.

La evolución de la cristalinidad de la natrojarosita se ha determinado a partir de los valores de la intensidad y la anchura de los picos a media altura de las reflexiones más importantes en los diagramas de difracción. En la tabla 3 se observa que la intensidad de las reflexiones principales se incrementa mientras que la anchura de los picos disminuye con el tiempo de envejecimiento. Estos resultados indican que la cristalinidad de la natrojarosita aumenta progresivamente durante el proceso de envejecimiento.

(h k l)	(0 1 2)		(0 2 1)		(1 1 3)	
2θ	17,513		28,575		29,102	
Envejecimiento en Días	FWHM[°2Th]	Iobs[cts]	FWHM[°2Th]	Iobs[cts]	FWHM[°2Th]	Iobs[cts]
14	0,157	13.89	0.211	22.85	0,239	24.24
17	0.152	70.73	0.161	98.53	0.182	106.11
19	0.138	232.62	0.115	369.26	0.134	406.71
21	0,130	195.05	0,128	315.84	0.140	349.04
28	0.131	163.71	0.121	269.57	0.134	299.00
35	0.131	163.67	0.118	284.66	0.133	300.61
41	0.144	242.63	0.119	439.91	0.138	448.39
49	0.129	252.28	0.116	422.95	0,133	443.65

Tabla 3. Evolución de los valores de intensidad y anchura de los picos principales de los diagramas de DRX para las muestras 1N a 25 °C.

En la figura 6 se presentan los diagramas de difracción correspondientes a los precipitados obtenidos con concentración de 0.5N y 25 °C. En el estadio inicial se obtiene una sustancia de baja cristalinidad que posteriormente evoluciona a schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$). A diferencia de los experimentos realizados con mayor concentración (1N), no se ha observado una evolución en la cristalinidad de la fase identificada. Además, ninguno de los diagramas de difracción obtenidos en estas condiciones experimentales (0.5N a 25°C) se ajusta a los patrones característicos de la natrojarosita.

La schwertmannita es abundante en las aguas ácidas de mina y precipita por oxidación del Fe (II) a Fe (III) al entrar en contacto el agua con la atmósfera (Bigham et al., 1990). Este mineral, que es metaestable, tiene gran interés medioambiental ya que incorpora en su estructura cristalina elementos contaminantes como el arsénico (Acero et al., 2006).

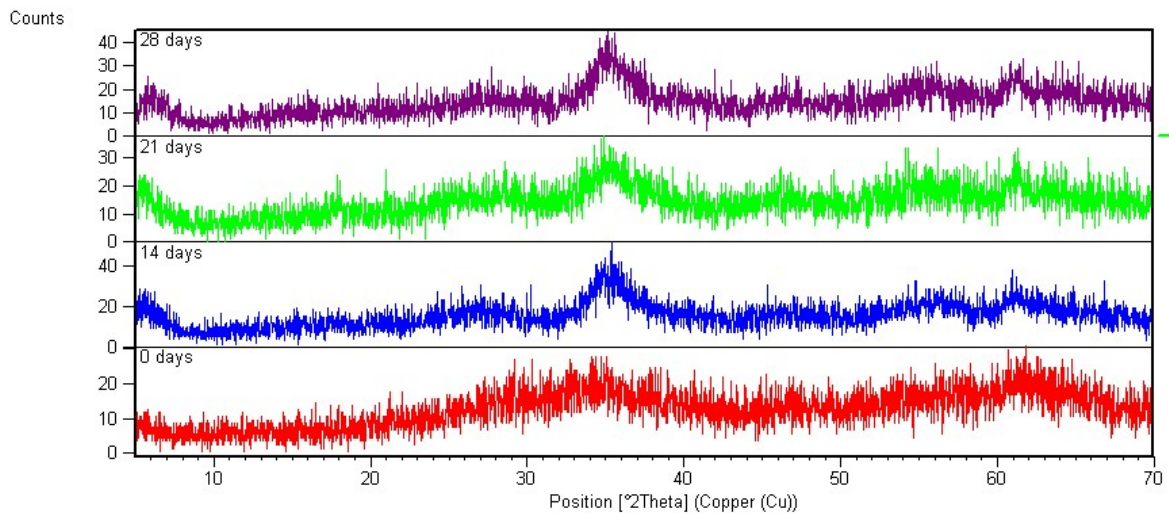


Figura 6: Diagramas de difracción de rayos X de los precipitados obtenidos durante el proceso de envejecimiento de concentración 0.5N a 25 °C.

4.2. Caracterización de las fases sólidas obtenidas a 80 °C.

La figura 7 muestra el diagrama de difracción de rayos X correspondiente al precipitado obtenido a 80°C con concentración 1N. A partir de las reflexiones que aparecen en el difractograma, se identifica natrojarosita como única fase presente en el precipitado. A esta temperatura, la natrojarosita es cristalina tras un periodo de envejecimiento de 5 horas.

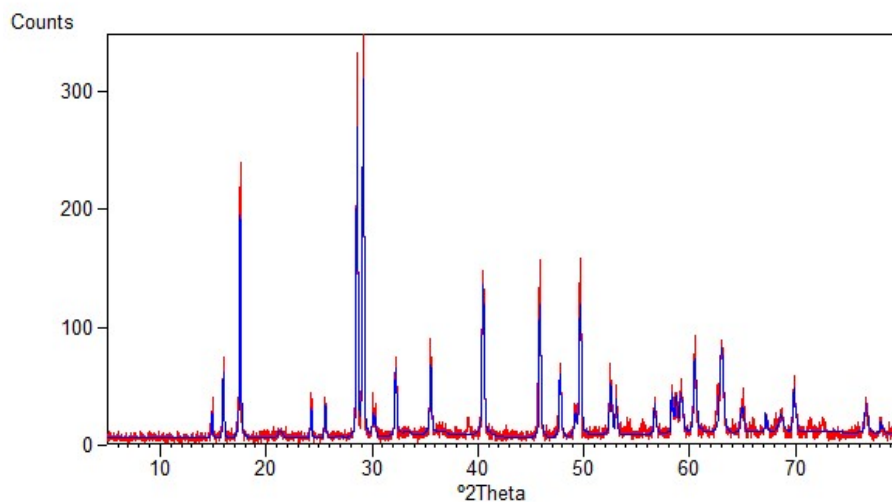


Figura 7: Diagrama de difracción de rayos X del precipitado obtenido durante el proceso de envejecimiento de concentración 1N a 80 °C.

En la figura 8 se presenta el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la fase sólida obtenida en los experimentos de 0.5N. En este caso, la única fase que se identifica es la goetita (FeOOH). A diferencia de los experimentos realizados con mayor concentración (1N), la natrojarosita no se encuentra presente en el precipitado.

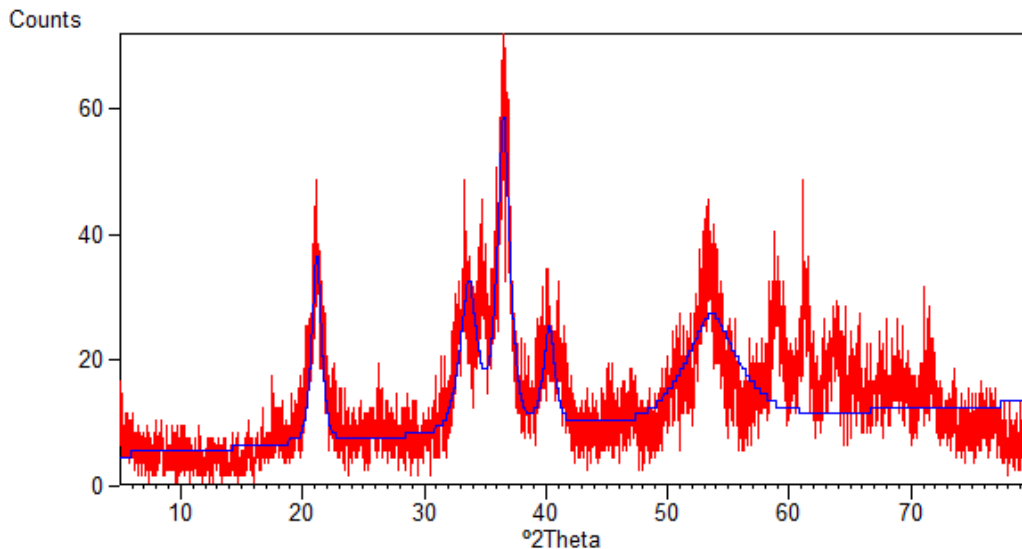


Figura 8: Diagrama de difracción de rayos X del precipitado obtenido durante el proceso de envejecimiento con concentración 0.5N a 80 °C.

4.3. Caracterización de las disoluciones acuosas en los experimentos a 25 °C.

4.3.1. Valores de pH

En todos los experimentos se ha medido el valor de pH tanto de las disoluciones iniciales como de las disoluciones obtenidas al final de cada periodo de envejecimiento. En la tabla 4 se presentan los valores de pH de los experimentos realizados con concentraciones 1N y 0.5N. En el caso de los experimentos llevados a cabo con concentración 1N y 25 °C, el valor inicial de pH es de 2.24 medido en la disolución inicial (una vez mezclados los reactivos de partida). Los valores de pH medidos en las disoluciones al final de cada periodo de envejecimiento (tabla 4) indican que la precipitación de natrojarosita tiene lugar en el rango de valores de pH entre 2.41 y 1.87. Si bien la variación es pequeña, se observa que para el experimento de 17 días se obtiene un valor ligeramente más alto (2.38) que se mantiene hasta que empieza a descender a partir de los 35 días de envejecimiento (2.19). El incremento del valor de pH (17 días) coincide con el incremento de la evolución de la cristalinidad observada a partir del estudio de difracción de rayos X (figura 5). Para los experimentos realizados con menor concentración (0.5N a 25°C), el valor de pH de la disolución inicial es ligeramente superior (2.80). En este caso también se observa un incremento en el valor del pH del experimento a 14 días (tabla 4) que coincide con la cristalización de schwertmannita (figura 6).

0,5N a 25 °C			
Nºmuestra	Tiempo envejecimiento (días)	pH inicial	pH final
0	1	2,93	3,24
1	14	3,20	2,98
2	21	2,65	2,41
3	28	2,85	2,31
1N a 25 °C			
Nºmuestra	Tiempo envejecimiento (días)	pH final	
0	1	2,24	
1	14	2,13	
2	17	2,41	
3	19	2,35	
4	21	2,38	
5	28	2,40	
6	35	2,19	
7	42	2,17	
8	49	1,87	

Tabla 4: Valores de pH de las disoluciones al final del periodo de envejecimiento para los experimentos realizados a 25 °C y concentraciones 0.5N y 1N.

4.3.2. Concentración de Fe, S y Na

En la figura 9 se representan los valores de las concentraciones de Fe, S y Na medidos en las disoluciones obtenidas en el proceso de envejecimiento a temperatura ambiente para los experimentos 1N. Como se puede observar, la curva correspondiente a la concentración del Fe muestra dos puntos de inflexión a 19 y 35 días de envejecimiento. De manera similar, tanto el Na como el S muestran inflexiones a 17 y 35 días respectivamente. La evolución de la concentración de Fe, Na y S en la disolución reproduce el comportamiento de los valores de pH anteriormente descrito (tabla 4). Los resultados de la caracterización de la disolución acuosa confirman que entre 17 y 19 días tiene lugar un incremento de la cristalinidad de natrojarosita en los experimentos realizados a 25 °C y 1N. La tendencia observada a partir de 35 días puede ser consecuencia de la recrystalización de la natrojarosita. La tabla 9 del Anexo

I contiene los valores de las concentraciones de Fe, S y Na en ppm y molaridad de la disolución para cada una de las fases del proceso de envejecimiento.

A partir de las concentraciones de hierro, azufre y sodio obtenidas experimentalmente se puede calcular la distribución de especies en la disolución mediante el uso del código geoquímico Phreeqc tal y como se detalla en el apartado 4.4 de este trabajo.

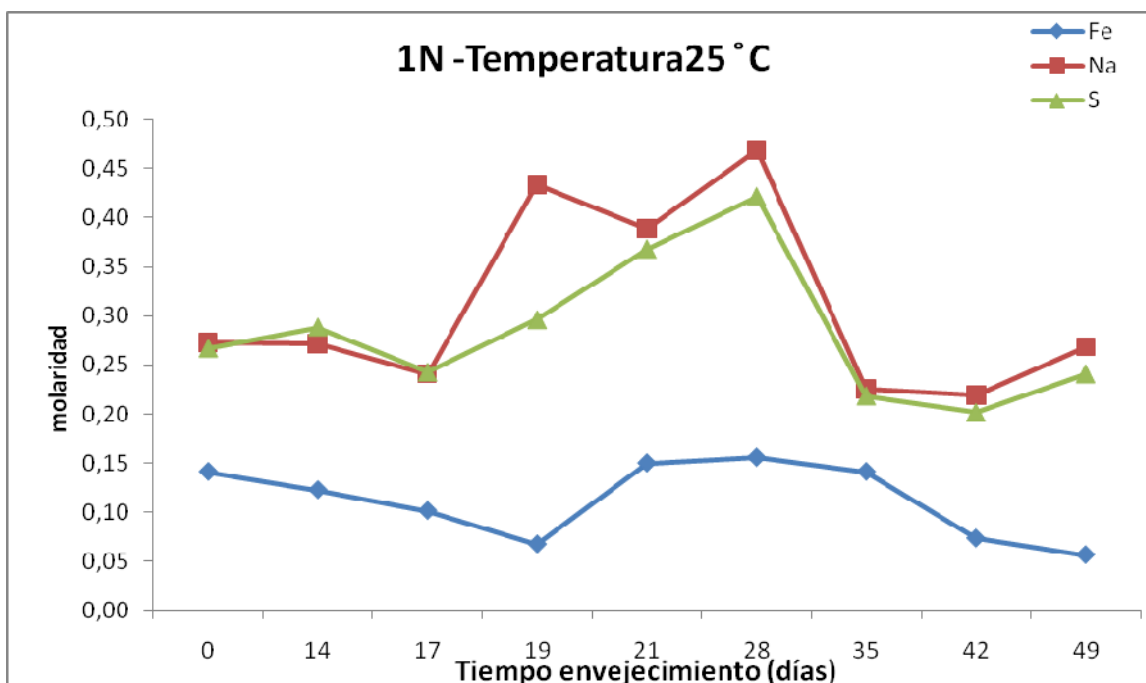


Figura 9: Evolución de las concentraciones de Fe, Na y S durante el proceso de envejecimiento (1N a 25 °C).

En la figura 10 se presentan la evolución de las concentraciones de Fe, Na y S medidos en las disoluciones obtenidas en el proceso de envejecimiento a temperatura ambiente para las muestras 0.5N. En este caso, la concentración de hierro disminuye considerablemente a partir de los 14 días de envejecimiento, mientras que el azufre aumenta ligeramente. La concentración de sodio presenta variaciones muy pequeñas durante el proceso de envejecimiento. Estos resultados concuerdan con la cristalización de la schwermannita detectada por difracción de rayos X. La tabla 9 del Anexo I contiene los valores de las concentraciones de Fe, S y Na en ppm y molaridad de la disolución para cada una de las fases del proceso de envejecimiento.

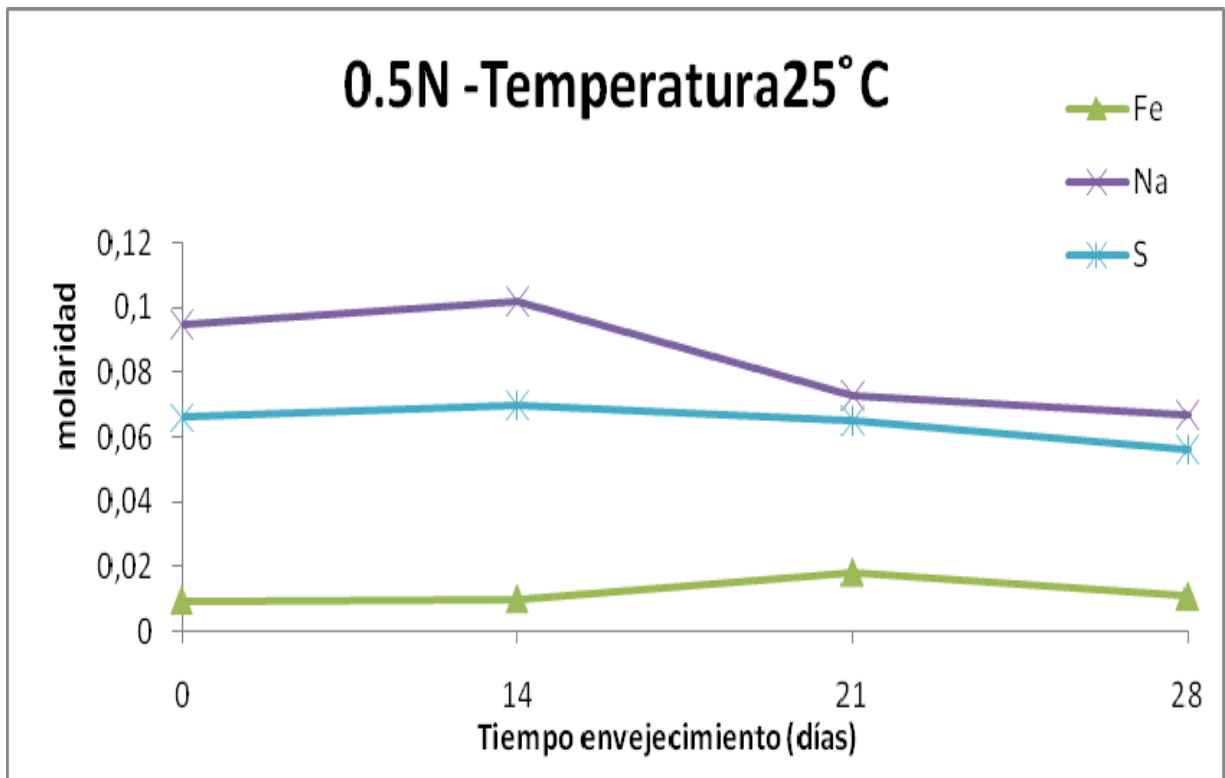


Figura 10: Evolución de las concentraciones de Fe, Na y S durante el proceso de envejecimiento (0.5N a 25 °C).

4.4. Modelización geoquímica de la disolución con el programa informático phreeqc:

Las concentraciones de Fe, Na y S, junto con los valores de pH medidos en las disoluciones de los experimentos 1N a 25°C se han introducido en el código geoquímico Phreeqc con el objetivo de conocer las fases susceptibles de cristalizar. Los resultados indican que las tres fases con respecto a las que están sobresaturadas en las disoluciones son hematites, natrojarosita y goetita. En todos los casos, la disolución está más sobresaturada con respecto a hematites que con respecto a natrojarosita, siendo goetita la fase que presenta menor índice de saturación. En la tabla 5 se presentan los índices de saturación de las dos fases con mayor índice de saturación, natrojarosita y hematites. Estos resultados indican que hematites es la fase susceptible de precipitar, sin embargo la natrojarosita es la única fase que se ha identificado en los precipitados obtenidos en este trabajo.

Envejecimiento (días)	ÍNDICE DE SATURACIÓN		
	Hematites	Natrojarosita	Goetita
1	7,47	6,13	3,24
14	6,99	5,79	3
17	8,07	6,47	3,54
19	7,78	6,20	2,84
21	7,93	6,61	2,96
28	8,08	5,96	3,24
35	7,35	5,86	3,18
42	7,22	5,66	3,12
49	5,70	5,71	2,36

Tabla 5: Valores de los índices de saturación calculados para los experimentos 1N y 25 °C

4.5. Caracterización de las disoluciones acuosas en los experimentos a 80 °C

En la Tabla 6 se presentan los valores de pH obtenidos en las disoluciones iniciales y finales de las dos disoluciones obtenidas a esta temperatura (80 °C). Al igual que ocurría en los experimentos realizados a 25°C, el valor de pH en la disolución inicial de 0.5N es ligeramente superior al valor de la disolución 1N. Para las dos concentraciones tiene lugar la disminución del valor de pH una vez que se han obtenido fases cristalinas al final del proceso de envejecimiento.

En la tabla 6 también se muestran los datos obtenidos para las concentraciones de Fe, Na y S de las disoluciones obtenidas a partir de los experimentos 1N y 0.5N durante el proceso de envejecimiento. Las diferencias observadas en la concentración de los elementos se explican por la precipitación de las fases identificadas mediante DRX, que son natrojarosita (1N) y goetita (0.5N). En este caso, no ha sido posible la modelización de las disoluciones empleando el código geoquímico Phreeqc, ya que en las bases de datos termodinámicas no se ha encontrado todos los datos de entalpía de las fases involucradas en este proceso de envejecimiento a 80 °C.

La tabla 10 del Anexo I contiene los valores de las concentraciones de Fe, S y Na en ppm y molaridad (también incluidos en la tabla 6) de la disolución para cada una de las fases del proceso de envejecimiento par La concentraciones 1N y 0.5N a 25 °C y 80 °C.

Experimento	pH inicial	pH final	Fe (M)	Na (M)	S (M)
1 N	2.74	1.97	0,03	0,35	0,29
0.5 N	2.90	1.61	0,0184	0,073	0,080

Tabla 6: Valores de pH y de las concentraciones de Fe, S y Na (moles) medidos en las disoluciones obtenidas en los experimentos a 80°C.

5. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

La natrojarosita se identifica en los precipitados obtenidos en los experimentos realizados con concentración 1N tanto a 25° C como a 80°C. En ningún caso, se ha identificado esta fase mineral en los experimentos realizados con concentraciones menores de los reactivos de partida (0.5N). Estos resultados indican que la nucleación de natrojarosita requiere una disolución acuosa con unas concentraciones iónicas, y por tanto, una fuerza iónica, que no se alcanzan en los experimentos realizados con 0.5N.

En los precipitados obtenidos con concentración menor de los reactivos de partida (0.5N) a 25°C, la única fase que se identifica es la schwertmannita. Este oxyhidrosulfato férrico, que es metaestable, se transforma inicialmente a hidroniojarosita (a las 20 semanas) y posteriormente en goetita (Acero et al., 2006). En los precipitados obtenidos en este trabajo (0.5N a 25°C) no se ha detectado la presencia de otra fase cristalina distinta a schwertmannita, ni tampoco otros procesos de transformación mineral. Estos resultados probablemente se deben a que la duración de los periodos de envejecimiento (4 semanas) no es suficiente para que se produzca la transformación a hidroniojarosita y goetita. Sin embargo, en los experimentos realizados a 80°C (0.5N), la única fase que se identifica es la goetita. En este último caso, el efecto de la temperatura acelera el proceso de transformación de la schwertmannita que se formaría en los primeros estadios de la reacción a goetita que se obtiene al final del proceso.

A partir de la concentración de hierro medido en las disoluciones, el código geoquímico Phreeqc, permite determinar la actividad de las especies de hierro (Fe^{3+}). En la tabla 7 se presentan los valores de la actividad, que en realidad corresponden con las concentraciones efectivas del ion ($\log Fe^{3+}$) en la disolución. Estos valores se calcularon para los experimentos (a 25°C) en los que la fase identificada ya es cristalina.

Concentración	Log [Fe ³⁺]	Rango pH	Fase cristalina
1N	-2.849	1,87-2,41	Natrojarosita
0.5 N	-3.457	2,31-3,24	Swchermanita

Tabla 7: Actividad del Fe³⁺, valores de pH y fases cristalinas obtenidas para los experimentos a 25 °C.

En la figura 11 se presenta una gráfica con la relación entre el pH y la actividad del Fe³⁺, para algunas fases (jarosita, schwermanita y goetita) que se han identificado en los precipitados obtenidos en el presente trabajo. Los datos de la actividad del Fe³⁺ y de pH presentados en la tabla 7 (experimentos 0.5N a 25°C) son coherentes con las condiciones de precipitación de schwertmannita que aparecen en la figura 11. Por otro lado, los resultados obtenidos para los experimentos de mayor concentración (1N a 25°C) indican que la concentración efectiva del Fe³⁺ es superior a los valores que aparecen en la figura 11 para jarosita y goetita. Esto concuerda con el hecho de que la disolución está sobresaturada con respecto a natrojarosita (ver tabla 5). Por otro lado, los índices de saturación calculados con el código geoquímico Phreeqc indican que la fase susceptible de precipitar es hematites, aunque la fase que aparece en los precipitados es la natrojarosita. Estos resultados sugieren que la formación de natrojarosita está gobernada por factores cinéticos a temperatura ambiente.

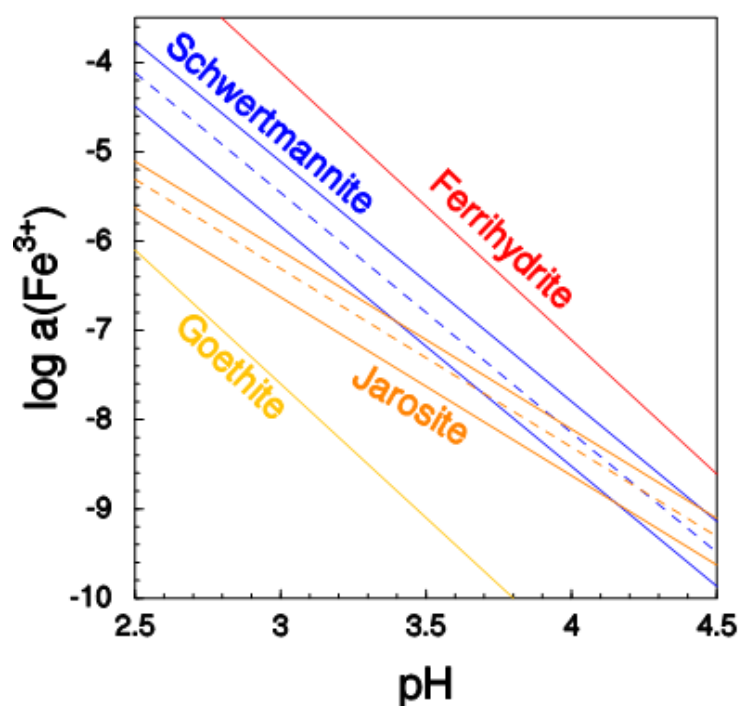


Fig. 11. Diagrama con valores de pH y de actividad del Fe³⁺ para Jarosita, goetita, swchertmanita. (Regenspurg et al, 2004)

6. CONCLUSIONES

Para el experimento de concentración 1 N, inicialmente se obtiene una sustancia de baja cristalinidad que se transforma a natrojarosita mediante un proceso de envejecimiento a 25°C. Los resultados de la caracterización de la fase sólida (difracción de rayos X) y de la disolución acuosa indican que la natrojarosita es cristalina tras un periodo de envejecimiento de 19 días. Para el experimento 1N a una temperatura constante de 80°C se obtiene natrojarosita durante un proceso de envejecimiento de 5 horas.

En los experimentos realizados con 0.5N y 25°C durante un proceso de envejecimiento de 28 días, se obtiene una fase metaestable, la schwertmannita. En los experimentos 0,5 N a una temperatura de 80°C se obtiene una única fase, la goetita. Esta fase es, posiblemente, el resultado de la transformación de schwertmannita y natrojarosita durante el proceso de envejecimiento a 80°C.

La modelización con el programa informático Phreeqc indica que la fase susceptible de precipitar es hematites, sin embargo precipita natrojarosita. Esto resultados indican que los procesos de cristalización de natrojarosita están regidos por la cinética.

7. BIBLIOGRAFÍA

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.

Amorós J. L., Lunar R., Tavira P. (1981): Jarosite: A Silver Bearing Mineral of the Gossan of Rio Tinto (Huelva) and La Union (Cartagena, Spain)". *Mineralium Deposita*, 16, 205-213.

Baron D. y Palmer C.D. (1996): Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 185 - 195.

Bigham J.M., Schwertmann U., Carlson L., Murad E. (1990): A poorly crystallized oxyhydrogensulphate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2743-2758.

Drouet .C. and Navrotsky A. (2003): Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H₃O jarosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Volume 67, Issue 11, Pages 2063-2076.

Dutrizac J. E. (1983): Factors affecting alkali jarosite precipitation. *Metallurgical Transactions B* 14B, 531-539.

Dutrizac J. E. (1984): The behavior of impurities during jarosite precipitation. In *Hydrometa-llurgical Process Fundamentals* (ed. R. G. Bautista); NATO Conference Series. VI, Materials Science, Vol. 10, 125-169. Plenum Press.

Dutrizac J. E. & Kaiman S. (1976): Synthesis and properties of jarosite-type compounds. *Canadian Mineral.* 14, 15 I- 158.

M. E. Elwood Madden, R. J. Bodnar & J. D. Rimstidt (2004): Jarosite as an indicator of water-limited chemical weathering on Mars. *Nature* 431, 821-823

Kato T. y Miura Y. (1977): The crystal structure of jarosite and svanbergite. *Mineralogical Journal*, 8, 419-430.

López-Andrés S. (1987): *Cristaloquímica y propiedades físico-químicas de materiales tipo jarosita*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 350 p.

Nordstrom D. K. (1977): *Hydrogeochemical and microbiological factors affecting the heavy metal chemistry of an acid mine drainage system*. Ph.D. dissertation, Stanford Univ.

Parkhurst, D.L. and Appelo, C. A. J. (1999) *User's Guide to PHREEQC (version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations*. *U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 99-4259*; U.S. Geological Survey: Washington D.C.

Peiffer, S.(2011): *Pyrite oxidation and the formation of Acidic Mining Lakes*. Department of Hydrology, University of Bayreuth, Germany

ANEXO I

1Normal	Ppm			molaridad		
Tiempo envejecimiento(días)	Fe	Na	S	Fe	Na	S
1	7881,9	6274,5	8564,4	0,14	0,27	0,27
14	6845,8	6237,2	9243,8	0,12	0,27	0,29
17	5670,0	5538,2	7780,7	0,10	0,24	0,24
19	3763,25	9967,42	9488,02	0,07	0,43	0,30
21	8362,6	8927,4	11783,0	0,15	0,39	0,37
28	8680,69	10773,87	13488,22	0,16	0,47	0,42
35	7881,9	5176,4	7009,6	0,14	0,23	0,22
42	4097,8	5045,2	6465,8	0,07	0,22	0,20
49	3161,0	6167,8	7728,6	0,06	0,27	0,24

Tabla 8. Valores de las concentraciones de Fe, S y Na obtenidos en los experimentos realizados con concentración 1N 25°C.

0.5Normal	Ppm			molaridad		
Tiempo envejecimiento(días)	Fe	Na	S	Fe	Na	S
1	526,32	5301,6	3663,9	0,0094	0,095	0,066
15	551,77	5709,0	3897,0	0,0099	0,102	0,070
21	1022,23	4070,1	3603,8	0,0183	0,073	0,065
28	599,29	3719,3	3134,3	0,0107	0,067	0,056

Tabla 9. Valores de las concentraciones de Fe, S y Na obtenidos en los experimentos realizados con concentración 0.5N a 25°C.

1 Normal 80 °C		Ppm			molaridad	
Tiempo envejecimiento (horas)	Fe	Na	S	Fe	Na	S
5	1433,6	8098,5	9189,8	0,03	0,35	0,29
0.5 Normal 80 °C		Ppm			molaridad	
Tiempo envejecimiento (horas)	Fe	Na	S	Fe	Na	S
5	1025,31	4049,1	4476,3	0,0184	0,073	0,080

Tabla 10: Valores de las concentraciones de Fe, S y Na obtenidos en los experimentos realizados con concentraciones 1N y 0.5N a 80°C.