



---

**Universidad de Valladolid**

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía

**TESIS DOCTORAL:**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE  
SULFATOS DE HIERRO:**

**IMPLICACIONES EN ASTROBIOLOGÍA Y LA EXPLORACIÓN  
DE MARTE**

Presentada por Antonio Sansano Caramazana

para optar al grado de

Doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por Fernando Rull Pérez y Jesús Medina García

Valladolid, España, 2015



## **Agradecimientos**



## **Resumen**

En el presente texto, se recopila el trabajo de investigación realizado sobre una serie de sulfatos de hierro mediante su síntesis y análisis mediante diferentes técnicas, en particular la espectroscopia Raman. Además de verificar los métodos de síntesis se ha buscado extraer información relevante de los análisis espectroscópicos tanto para su elucidación estructural como para su aplicación en distintas áreas de interés, entre ellas, la astrobiología y en particular la exploración de Marte.

## **Abstract**

In this text, it is compiled the research work on a set of iron sulfates by synthesis and analysis by different techniques, including Raman spectroscopy. In addition to verifying the synthesis methods has been looked to extract relevant information from spectroscopic analyzes for both structural elucidation as to its application in various areas of interest, including astrobiology and in particular the exploration of Mars and environmental issues.



## **Tabla de Contenidos**

<b>Agradecimientos .....</b>	<b>3</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>5</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>5</b>
<b>Tabla de Contenidos .....</b>	<b>7</b>
<b>Tabla de contenidos ampliada .....</b>	<b>9</b>
<b>1. Introducción. Objetivos y estructura .....</b>	<b>15</b>
<b>2. Los sulfatos de hierro .....</b>	<b>21</b>
<b>3. Aspectos de interés astrobiológico de los sulfatos de hierro .....</b>	<b>33</b>
<b>4. Materiales y métodos .....</b>	<b>48</b>
<b>5. Desarrollo experimental y análisis .....</b>	<b>63</b>
<b>6. Discusión de los resultados .....</b>	<b>139</b>
<b>7. Conclusiones y trabajos futuros .....</b>	<b>167</b>
<b>Anexo I: Publicaciones y comunicaciones relacionadas con esta tesis .....</b>	<b>171</b>
<b>Anexo II: Fichas descriptivas de los minerales .....</b>	<b>178</b>
<b>Anexo III: Espectros Raman 532nm .....</b>	<b>182</b>
<b>Anexo IV: Espectros FT-IR .....</b>	<b>183</b>
<b>Índice de figuras .....</b>	<b>186</b>
<b>Índice de tablas .....</b>	<b>191</b>
<b>Índice de términos.....</b>	<b>193</b>





## Tabla de contenidos ampliada

Agradecimientos .....	3
Resumen .....	5
Abstract.....	5
Tabla de Contenidos .....	7
Tabla de contenidos ampliada .....	9
<b>1. Introducción. Objetivos y estructura .....</b>	<b>15</b>
Introducción .....	15
Objetivos .....	15
Estructura.....	16
Referencias.....	17
<b>2. Los sulfatos de hierro .....</b>	<b>21</b>
Características fisicoquímicas de los iones sulfato y hierro .....	21
<i>Anión sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</i> .....	21
<i>Cationes Fe(II) y Fe(III)</i> .....	24
Geoquímica y selección de los sulfatos de hierro.....	26
Referencias.....	29
<b>3. Aspectos de interés astrobiológico de los sulfatos de hierro .....</b>	<b>33</b>
Los sulfatos de hierro en Marte.....	33
La actividad biológica y los sulfatos de hierro.....	37
Los sulfatos de hierro y el agua.....	39
Sulfatos como registro geoquímico y marcadores ambientales .....	39
Sulfatos como protectores biológicos.....	41
Referencias.....	43
<b>4. Materiales y métodos .....</b>	<b>48</b>
Métodos instrumentales para la síntesis .....	48
<i>Desecación por estufa</i> .....	48
<i>Disoluciones reguladoras de la humedad</i> .....	48
<i>Reactor hidrotermal</i> .....	49
Métodos de caracterización espectroscópica utilizados .....	51
<i>Espectroscopia Raman</i> .....	51
<i>Espectroscopia FTIR/ATR</i> .....	55
<i>Difracción de Rayos X (DRX)</i> .....	57
<i>Técnicas calorimétricas</i> .....	58
<i>Software de tratamiento de espectros</i> .....	59
Referencias.....	60
<b>5. Desarrollo experimental y análisis .....</b>	<b>63</b>
Sulfatos ferrosos .....	63

<i>Síntesis de Melanterita</i> .....	64
<i>Síntesis de Rozenita y Szomolnoquita - Procedimiento 1</i> .....	65
<i>Síntesis de Rozenita y Szomolnoquita - Procedimiento 2</i> .....	67
<i>Resultados espectroscópicos de los experimentos con sulfatos ferrosos</i> .....	69
<i>Análisis de reactivos de partida</i> .....	75
Sulfatos férricos .....	77
<i>Sulfato férrico anhidro o Mikasaita (Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)</i> .....	77
<i>Hidroxisulfato férrico (Fe<sup>III</sup>(OH)SO<sub>4</sub>)</i> .....	78
<i>Resultados espectroscópicos y analíticos de las reacciones de los sulfatos férricos anhidros</i> ...80	
<i>Análisis de reactivos de partida</i> .....	84
<i>Sulfatos férricos simples hidratados</i> .....	86
<i>Resultados espectroscópicos de los experimentos con sulfatos férricos</i> .....	90
<i>Muestra REACT07</i> .....	90
Grupo de la jarosita .....	99
<i>Síntesis a baja temperatura</i> .....	99
<i>Síntesis hidrotermal</i> .....	100
<i>Resultados espectroscópicos y analíticos de las síntesis de jarositas</i> .....	104
Sulfatos complejos .....	123
<i>Síntesis de copiapitas</i> .....	123
<i>Resultados espectroscópicos y analíticos de la síntesis de copiapitas</i> .....	125
<i>Síntesis de Schwertmannita</i> .....	127
<i>Resultados espectroscópicos y analíticos de la síntesis de Schwertmannita</i> .....	128
<i>Síntesis de Voltaita</i> .....	130
<i>Resultados espectroscópicos y analíticos de la síntesis de Voltaita</i> .....	132
Referencias .....	134
<b>6. Discusión de los resultados</b> .....	<b>139</b>
Introducción .....	139
Grupo (1) Tetraedros Aislados.....	141
Grupo (2) Tetraedros en Clústeres finitos.....	143
<i>Rozenita</i> .....	143
<i>Paracoquimbita</i> .....	145
Grupo (3) Estructuras en cadenas lineales .....	147
<i>Ferricopiapita</i> .....	147
Grupo (4) Estructuras laminares I.....	149
<i>Jarositas</i> .....	149
Grupo (5) Estructuras Laminares II.....	151
<i>Kornelita</i> .....	151
<i>Romboclasa</i> .....	153
Grupo (6) Estructuras tridimensionales .....	155
<i>Mikasaita</i> .....	155
<i>Voltaita</i> .....	157
<i>Szomolnoquita</i> .....	159
<i>Schwertmannita</i> .....	161
Referencias.....	163
<b>7. Conclusiones y trabajos futuros</b> .....	<b>167</b>
<b>Anexo I: Publicaciones y comunicaciones relacionadas con esta tesis</b> .....	<b>171</b>
<b>Anexo II: Fichas descriptivas de los minerales</b> .....	<b>178</b>

<b>Anexo III: Espectros Raman 532nm .....</b>	<b>182</b>
<b>Anexo IV: Espectros FT-IR .....</b>	<b>183</b>
<b>Índice de figuras .....</b>	<b>186</b>
<b>Índice de tablas .....</b>	<b>191</b>
<b>Índice de términos.....</b>	<b>193</b>



# Capitulo 1. Introducción. Objetivos y estructura

---



## **1. Introducción. Objetivos y estructura**

### **Introducción**

Hay una serie de aspectos que fundamentan la necesidad y el interés de las investigaciones que se recogen en esta tesis.

Por un lado, el interés por los sulfatos de hierro. Estos sulfatos tienen unas características físicas, químicas y estructurales que suponen un auténtico mundo a descubrir y describir, con variadas composiciones, variados comportamientos ácido-base y redox, diferentes grados de hidratación y diferentes disposiciones estructurales para mismas composiciones. La descripción detallada de cada una de estas especies se ha abordado habitualmente por separado o mediante alguna técnica en particular ofreciendo en ocasiones visiones parciales de estos compuestos.

Por otro lado, las técnicas espectroscópicas, en particular la espectroscopia Raman se han presentado como una herramienta muy poderosa a la hora de caracterizar estos sulfatos de manera muy precisa proporcionándonos información tanto acerca de su composición como en algunos casos de su estructura. A su vez, es una herramienta de grandísimo potencial en su aplicación astrobiológica en la detección de marcadores biológicos y geológicos para la búsqueda de vida[1].

Finalmente, el estudio de estos sulfatos tiene una gran importancia en la Astrobiología y en particular en el estudio de la superficie del planeta Marte. Desde el primer momento se describió la abundancia de compuestos de hierro en su superficie y cuando las técnicas y los vehículos lanzados a su superficie evolucionaron, se encontraron a su vez abundantes y variados sulfatos, siendo un hito desde el punto de vista astrobiológico el descubrimiento de jarosita por el rover Opportunity en 2004[2]. Si a esto se une la presencia de espectrómetros Raman en la próxima misión a Marte de la ESA denominada Exomars[3][4], y en la misión de la NASA Mars2020, todos los estudios previos de estos compuestos mediante esta técnica adquieren especial relevancia.

### **Objetivos**

Este trabajo se ha fundamentado en los siguientes objetivos:

- Definir métodos de síntesis precisos y controlados que permitan obtener compuestos puros o al menos en condiciones muy controladas que permitan generar estándares.

- Caracterizar los compuestos obtenidos mediante la mayor cantidad de técnicas disponibles y que proporcionen la mayor información posible sobre su composición, estructura y en algún caso estabilidad.
- Extraer y combinar la información obtenida tanto de la síntesis como de la caracterización para generar modelos de estabilidad, reactividad y secuencias de reacción de utilidad a la hora de analizar estos compuestos.
- Utilizar y aplicar estos modelos a la posible caracterización de los compuestos que pudieran ser encontrados y descritos en las futuras misiones a Marte.
- Aplicar los modelos y las secuencias de reacción a posibles aplicaciones medioambientales como los drenajes ácidos de mina, lixiviación de minerales, etc.

## Estructura

Para conseguir estos objetivos, el trabajo y su reflejo en esta tesis se ha estructurado de la siguiente manera:

- Capítulo 1 Introducción sobre el interés y los objetivos de la presente tesis.
- Capítulo 2 Descripción general de los sulfatos de hierro. Características físico-químicas y estructura.
- Capítulo 3 Aspectos de interés (astrobiológico, geoquímico, etc.) sobre los sulfatos de hierro.
- Capítulo 4 Revisión de las técnicas de síntesis empleadas así como de las técnicas de caracterización utilizadas, realizándose una descripción de las mismas, así como de su metodología y la información que proporcionan.
- Capítulo 5 Descripción de los ensayos químicos de síntesis realizados y exposición de los resultados analíticos obtenidos.
- Capítulo 6 Discusión de los resultados. En este capítulo se examinan los resultados obtenidos de las distintas técnicas analíticas utilizadas, su interpretación y su interés en misiones astrobiológicas, en particular a Marte.
- Capítulo 7 Conclusiones, donde finalmente se expondrán los resultados más relevantes extraídos de este trabajo.



## Referencias

- [1] Edwards, Howell G. M. 2010. "Raman spectroscopic approach to analytical astrobiology: the detection of key geological and biomolecular markers in the search for life." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 368 (1922):3059-3065. doi: 10.1098/rsta.2010.0100.
- [2] Klingelhöfer, G., R. V. Morris, B. Bernhardt, C. Schröder, D. S. Rodionov, P. A. de Souza, A. Yen, R. Gellert, E. N. Evlanov, B. Zubkov, J. Foh, U. Bonnes, E. Kankeleit, P. Gütlich, D. W. Ming, F. Renz, T. Wdowiak, S. W. Squyres, and R. E. Arvidson. 2004. "Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mossbauer Spectrometer." *Science* 306 (5702):1740-5. doi: 10.1126/science.1104653.
- [3] Edwards, Howell G.M., Ian B. Hutchinson, Richard Ingle, Nick R. Waltham, Sarah Beardsley, Shaun Dowson, and Simon Woodward. 2011 "The search for signatures of early life on Mars: Raman spectroscopy and the Exomars mission." *Spectroscopy Europe* 23 (1 ):10.
- [4] Rull Pérez, Fernando, and Jesus Martinez-Frias. 2006 "Raman spectroscopy goes to Mars." *Spectroscopy Europe* 18 (1):4



## Capítulo 2. Los sulfatos de hierro

---



## 2. Los sulfatos de hierro

En este capítulo, se va a abordar una descripción de los componentes principales de los sulfatos de hierro, así como sus características fisicoquímicas. Además, se hará una revisión de los aspectos más interesantes de los sulfatos seleccionados en este trabajo.

Bajo la denominación de sulfatos de hierro, se comprende una familia de compuestos, naturales y sintéticos, que con el criterio de contener cationes hierro y aniones sulfato constituyen varias decenas de compuestos, dada la versatilidad y abundancia de estos dos componentes. Para acotar algo más este estudio, el trabajo se va a centrar en los compuestos en los que el anión y el catión principal sean sulfato y hierro respectivamente. También se reducirá el estudio a especies que contengan únicamente el anión sulfato y en algún caso particular el anión hidroxilo, por su especial interés.

### Características fisicoquímicas de los iones sulfato y hierro

#### Anión sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

El anión sulfato está constituido por un átomo de azufre en estado de oxidación (VI) enlazado a cuatro átomos equivalentes de oxígeno dando al conjunto una carga de -2. Su masa molecular es de 96.06 g/mol.

Estructuralmente está dispuesto en forma de tetraedro, con los átomos de oxígeno en los vértices y el átomo de azufre en el centro (Figura 2.1). La estructura es casi perfecta, con unos ángulos prácticamente idénticos.

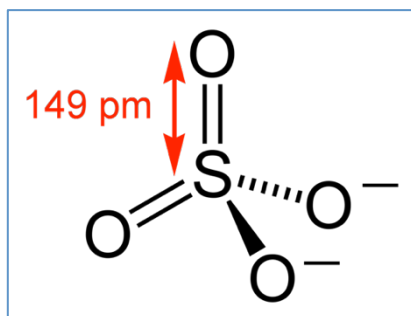


Figura 2-1: Estructura del anión sulfato

Se han realizado múltiples descripciones a lo largo de los años acerca de los posibles modelos de los enlaces que lo forman, ya sea mediante enlaces covalentes, iónicos, resonancia etc., casi todas compatibles entre sí debida a la alta polarización de los enlaces S-O, casi en 90% hacia el oxígeno.

El anión sulfato, a efectos ácido base, forma parte del sistema ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ )

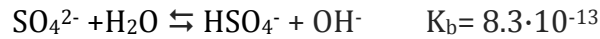


Figura 2-2 Equilibrio bisulfato/sulfato

Esto provoca que en condiciones específicas de alta acidez se encuentre en equilibrio con el anión bisulfato (Figura 2.2).

Por otro lado, en la naturaleza, el anión sulfato forma sulfatos iónicos altamente solubles salvo con los elementos alcalinotérreos que por el contrario son muy poco solubles.

Además, el anión sulfato tiene importancia en ciertas vías metabólicas de algunos microorganismos que lo utilizan como fuente de energía mediante su reducción a sulfuros.

### Dinámica vibracional del anión sulfato

El anión sulfato libre, presenta una simetría  $T_d$  (tetraédrica). Sus cuatro modos normales de vibración son activos en Raman (Figura 2.3) pero no todos en IR (solo  $\nu_3$  y  $\nu_4$ ) [1]. Esto no es del todo exacto ya que en realidad son nueve los modos normales de vibración, pero la simetría reduce éstos a cuatro.

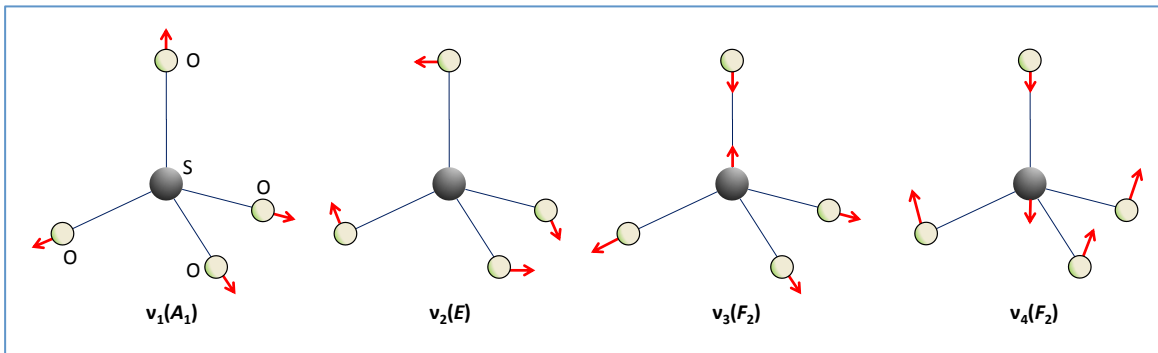


Figura 2-3 Modos normales del vibración del ion sulfato [2].

Sin embargo, cuando esta simetría tetraédrica no se conserva por la presencia de iones que la distorsionan, o bien por enlaces de hidrogeno con la molecula de agua o bien con los aniones hidroxilo (OH), el ion sulfato pasa a tener otras simetrías (Figura 2.4) y por tanto esa degeneración en los modos desaparece, y por consiguiente, aparecen nuevos modos a mayores respecto a la molécula no distorsionada. Entonces, esta simetría  $T_d$  se acaba reduciendo a  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$  o  $C_s$ , etc.[1][2] dependiendo del tipo de distorsión inducida (ver tabla 2-1). Los cambios en el espectro Raman del sulfato asociados a esos cambios de simetría pueden ser explicados mediante teoría de grupos [1].

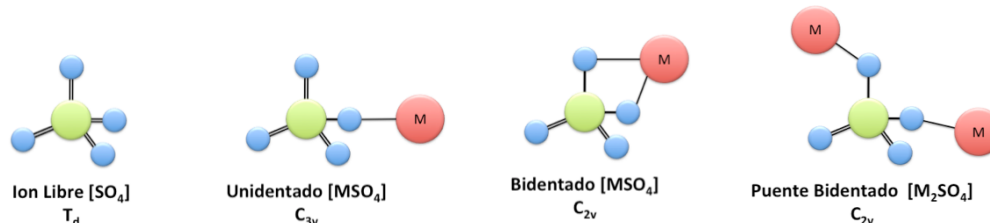


Figura 2-4 Algunos grupos de simetría a los que puede pertenecer el ion sulfato

Grupo de simetría del sulfato	Clase de Simetría y Modos vibracionales			Actividad Raman/IR		
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3, \nu_4$	Solo Activo en Raman	Activo en Raman /IR	Nº Bandas Activas en IR
T <sub>d</sub>	A <sub>1</sub>	E	F <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> , E	F <sub>2</sub>	2
D <sub>2d</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> +B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub> +E	A <sub>1</sub> , B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub> , E	4
S <sub>4</sub>	A	A+B	B+E	A	B, E	5
D <sub>2</sub>	A	2A	B <sub>1</sub> +B <sub>2</sub> +B <sub>3</sub>	A	B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , B <sub>3</sub>	6
C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> +A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> +B <sub>1</sub> +B <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> , B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub>	8
C <sub>2</sub>	A	2A	A+2B	-	A, B	9
T	A	E	F	A, E	F	2
C <sub>3v</sub>	A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub> +E	-	A <sub>1</sub> , E	6
C <sub>3</sub>	A	E	A+E	-	A, E	6
C <sub>s</sub>	A'	A'+A''	2A'+A''	-	2A', A''	9

Tabla 2-1 Modos Normales del sulfato en diferentes simetrías [3]

Los iones sulfato no se encuentran de forma aislada en la materia, sino que están unidos a otras especies químicas tanto en disolución como formando parte de una sustancia cristalina. En ambas situaciones es posible separar los movimientos internos de los grupos del resto de movimientos atómicos de la celdilla unidad para poder estudiar la dinámica vibracional de los mismos [4].

## Cationes Fe(II) y Fe(III)

El catión hierro se presenta en dos estados de oxidación, +2 y +3 en condiciones normales. El potencial del par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , es lo suficientemente alto (0.771V) como para que el oxígeno en disolución ácida pueda convertir el ion ferroso en férrico (Figura 2.5), siendo esta reacción aún más favorable en medio básico:

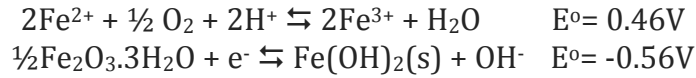


Figura 2-5 Reacciones REDOX del hierro en disolución acuosa

Estructuralmente, la forma más común de suele coordinarse es de manera octaédrica, con el catión en el centro y en los vértices se sitúan los compuestos que se coordinan con el, por ejemplo, el agua (Figura 2.6).

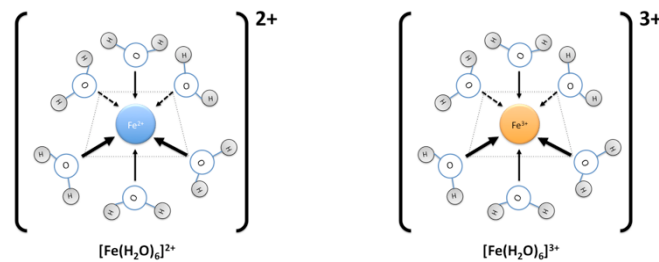


Figura 2-6 Coordinación del agua alrededor de los cationes de hierro (II y III)

Esta coordinación octaédrica del hierro corresponde a los compuestos que se estudian en este trabajo.

Las soluciones acuosas de hierro (II) contienen el ion hexa-aquo hierro(II) de color azul verdoso pálido  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , bastante inestable en disolución básica pero algo más en disolución ácida.

Por otra parte, las disoluciones acuosas de hierro (III), conteniendo el ion hexa-aquo hierro(III)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , son transparentes (si son fuertemente ácidas) o algo amarillentas debido a la formación de complejos con aniones  $\text{OH}^-$  como consecuencia su tendencia a hidrolizarse y formar complejos (Figura 2.7) lo cual tiene su importancia a la hora de determinar los compuestos que se forman en disolución:

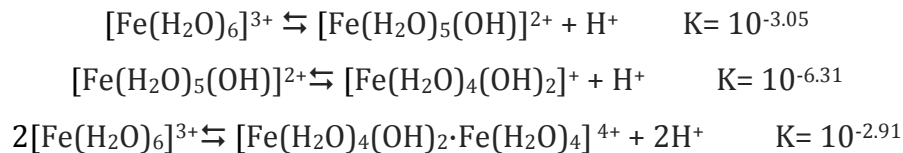


Figura 2-7 Reacciones de hidrólisis del ion hexacuoso de hierro(III)



***Dinámica vibracional del catión hierro.***

Evidentemente, no se puede hablar de vibraciones internas en el caso de catión hierro pero si hay ciertas vibraciones que ocurren entre el y los pares electrónicos del oxígeno presentes tanto en el agua como en el OH cuando se coordinan a su alrededor. Esos desplazamientos, junto con las deformaciones de red se muestran a bajas frecuencias entre  $140$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  en Raman.

### Geoquímica y selección de los sulfatos de hierro

En la tabla 2.1 se muestran algunos de los sulfatos de hierro más característicos que se pueden encontrar en la naturaleza. Una búsqueda genérica, por ejemplo en la base de datos RRUFF (<http://ruff.info>) depara cerca de 70 minerales que podrían catalogarse como sulfatos de hierro, pero se han seleccionado los más representativos, tanto por estructura como por su composición

Compuesto	Formula	nH <sub>2</sub> O
<b>Anhidros (sin agua estructural)</b>		
<u>hierro(III)</u>		
-		
<i>Sencillos</i>		
Mikasaita	Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0
<i>Mixtos (Con otros cationes)</i>		
Grupo Jarositas		
Jarosita	KFe <sup>III</sup> <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	0
Natrojarosita	NaFe <sup>III</sup> <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	0
Hidrojarosita	(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )Fe <sup>III</sup> <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	0
Plumbojarosita	PbFe <sup>III</sup> <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub>	0
Argentojarosita	AgFe <sup>III</sup> <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	0
Amoniojarosita	(NH <sub>4</sub> )Fe <sup>III</sup> <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	0
<b>Hidratados (Con agua estructural)</b>		
<u>Hierro (II)</u>		
<i>Sencillos</i>		
Szomolnokita	Fe <sup>II</sup> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	1
Rozenita	Fe <sup>II</sup> SO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	4
Siderotilo	Fe <sup>II</sup> SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	5
Ferrohexaedrita	Fe <sup>II</sup> SO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	6
Melanterita	Fe <sup>II</sup> SO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	7
<i>Mixtos</i>		
Grupo Halotrichita		
Halotrichita	Fe <sup>II</sup> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .22H <sub>2</sub> O	22
Bilinita	Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .22H <sub>2</sub> O	22
Grupo Romerita		
Romerita	Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .14H <sub>2</sub> O	14
<u>Hierro (III)</u>		
<i>Ácidos</i>		
Butlerita	Fe <sup>III</sup> (SO <sub>4</sub> )(OH).2H <sub>2</sub> O	2
Parabutlerita	Fe <sup>III</sup> (SO <sub>4</sub> )(OH).2H <sub>2</sub> O	2
Fibroferrita	Fe <sup>III</sup> (SO <sub>4</sub> )(OH).5H <sub>2</sub> O	5
Amarantita	Fe <sup>III</sup> (SO <sub>4</sub> )(OH).3H <sub>2</sub> O	3
Hohmannita	Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	7
Botryogeno	MgFe <sup>III</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH).7H <sub>2</sub> O	7
Romboclasa	(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )Fe <sup>III</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	3

Neutros		
Grupo Coquimbitas		
Coquimbita	$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	9
Paracoquimbita	$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	9
Lausenita	$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3
Kornelita	$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	7
Quenstedtita	$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	10
Grupo Copiapitas		
Magnesocopiapita	$\text{MgFe}^{\text{III}}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	20
Ferricopiapita	$\text{Fe}^{\text{III}}_{0.66}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	20
Copiapita	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	20
Cuprocopiapita	$\text{CuFe}^{\text{III}}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	20
Otros		
Schwertmannita	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	n
Voltaita	$\text{K}_2\text{Fe}^{\text{II}}_5(\text{Fe}^{\text{III}},\text{Al})_4(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	18

Tabla 2-2 Selección de sulfatos de hierro

Debido a las propiedades químicas que antes mencionadas, existen muchas vías de transformación de los distintos sulfatos de hierro entre sí. Éstas han sido estudiadas tanto en la naturaleza como en laboratorio. Una selección de estas vías de transformación se muestra en la Figura 2-8 [5].

Teniendo esto en cuenta estas consideraciones, para el estudio presente, se han seleccionado de estos, una serie de sulfatos, considerando su representatividad, bien por su interés astrobiológico o por su accesibilidad en las vías de síntesis.

La selección inicial comprende:

- Mikasaita
- Melanterita
- Rozenita
- Szomolnoquita
- Romboclasa
- Jarosita
- Natrojarosita
- Argentojarosita
- Amoniojarosita
- Hidroniojarosita
- Coquimbita
- Kornelita
- Copiapita
- Magnesocopiapita
- Schwertmannita
- Voltaita

Como se verá más adelante, durante la síntesis de los distintos compuestos se producen otros nuevos no incluidos inicialmente en esta lista pero que se estudian dado su interés y peculiaridades.

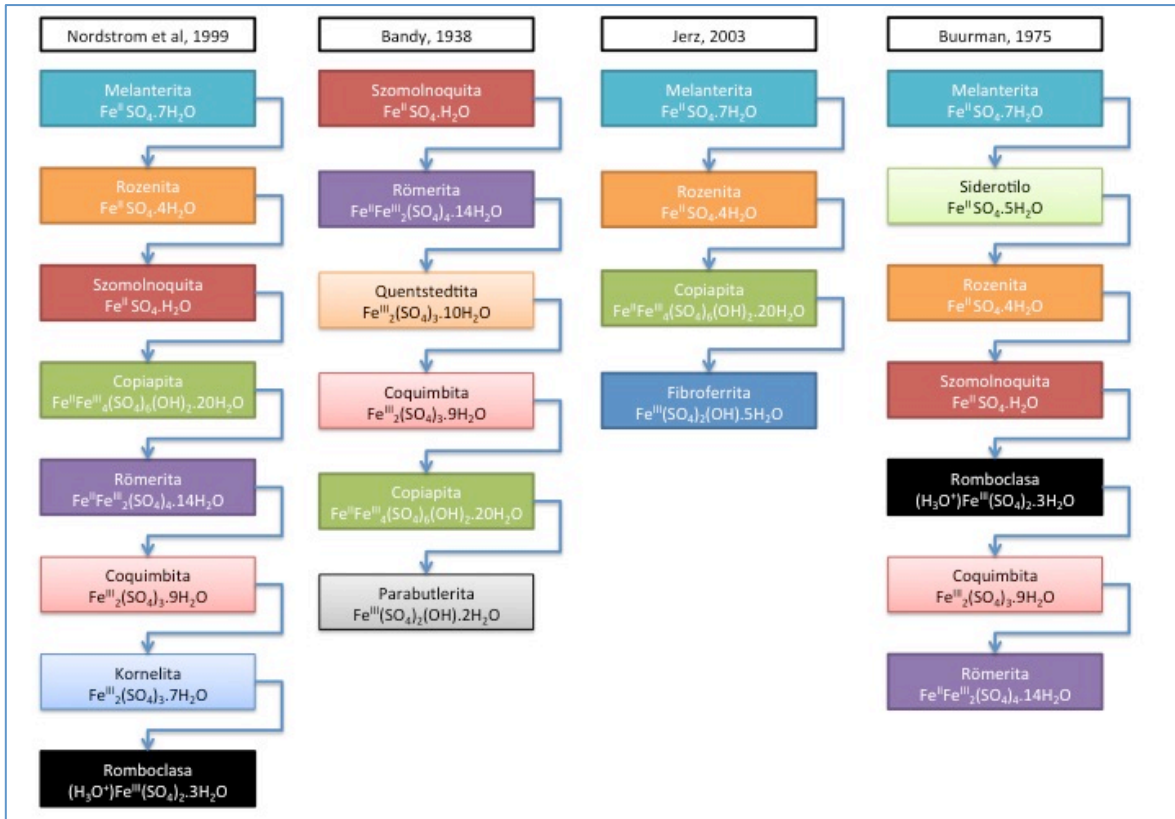


Figura 2-8 Vías de trasformación de distintos sulfatos de hierro[5]

## Referencias

- [1] Nakamoto, Kazuo. 2009. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A.* 6th ed. Hoboken, N.J.: Wiley.
- [2] Sobrón, Pablo. 2008. "Acidic Aqueous Solutions and Sulfate Rich Mineralogy: Raman Investigations of Rio Tinto, Spain, a Model for Acid Mine Drainage and a Potential Martian Analog." PhD, Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Valladolid.
- [3] Myneni, Satish C. B. 2000. "X-Ray and Vibrational Spectroscopy of Sulfate in Earth Materials." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40 (1):113-172. doi: 10.2138/rmg.2000.40.2.
- [4] Rull, F.; de Saja, J.A.; Alia, J.M.; Sobrón, F. (1993): *Espectroscopia Raman e Infrarroja. Fundamentos y Aplicaciones en Mineralogía.* Serie Ciencias, 7. Universidad de Valladolid.
- [5] Chou, I. Ming, Robert R. Seal II, and Alian Wang. 2013. "The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences." *Journal of Asian Earth Sciences* 62:734-758. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseaes.2012.11.027>.



## Capítulo 3. Aspectos de interés astrobiológico de los sulfatos de hierro

---





### 3. Aspectos de interés astrobiológico de los sulfatos de hierro

#### Los sulfatos de hierro en Marte

Desde los comienzos de la exploración espacial, el planeta Marte ha llamado la atención de los investigadores tanto por su proximidad como por sus característicos colores rojizos, visibles con un simple telescopio. Estos colores se asociaron inmediatamente a la presencia de compuestos de hierro, en particular óxidos que darían ese intenso color rojizo a su superficie (Figura 3.1). Sin embargo, no fue hasta que se enviaron sondas exploradoras al planeta cuando se empezó a descubrir la gran variedad mineralógica de su superficie oculta bajo esta ligera capa de óxidos de hierro.

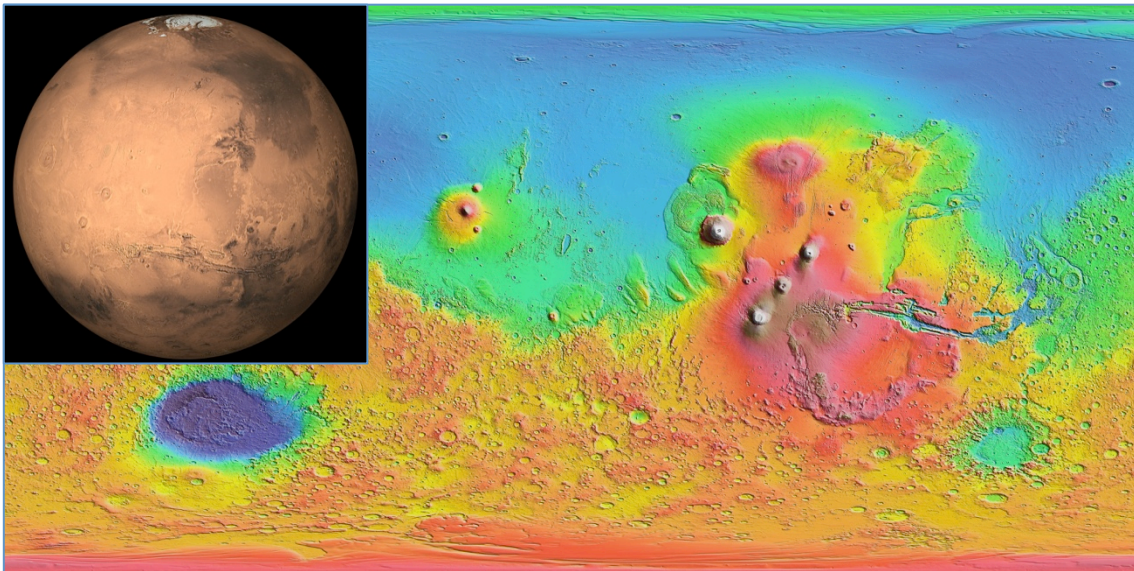


Figura 3-1 Superficie de Marte

Inicialmente, se habían planteado algunas hipótesis sobre la presencia de sulfatos férricos en Marte[1], a partir de los datos obtenidos de las sondas VIKING I y II. Estas hipótesis se basaban en análisis elementales en los que, a parte del hierro, se había detectado azufre como parte del regolito y del polvo en suspensión marciano. Pero sin lugar a dudas, fue con el descubrimiento de un sulfato de hierro complejo, la jarosita, mediante el instrumento MIMOS (Espectrómetro Mössbauer) a bordo del rover MER Oportunidad[2](Figura 3.2) cambió absolutamente la perspectiva de la geoquímica del planeta. Este mineral, relativamente común en la geología de la Tierra, está siempre asociado a procesos geoquímicos, ya sean evaporíticos o hidrotermales en los que el agua está presente.

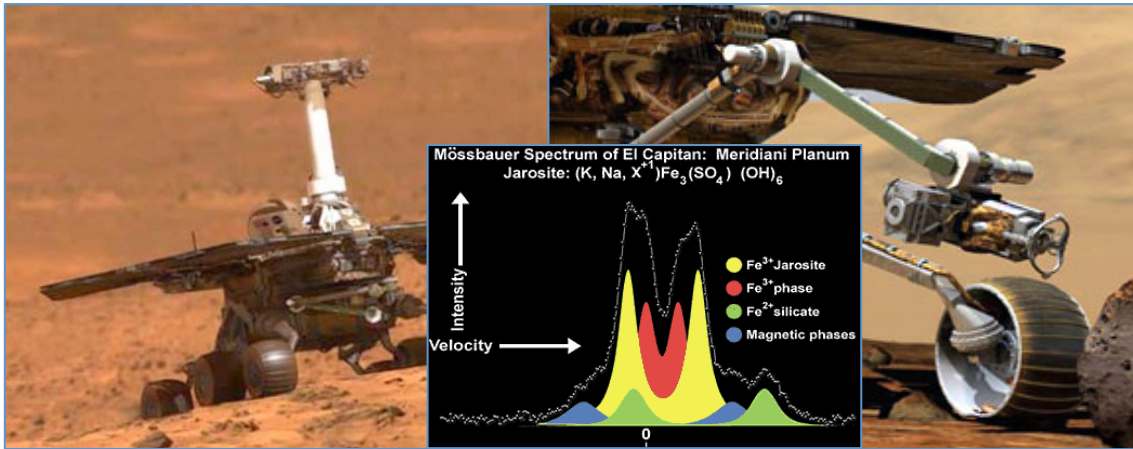


Figura 3-2 MER Oportunity. Espectro Mössbauer de jarosita[2]

Hasta ese momento, la presencia pasada de agua sobre la superficie de Marte se había deducido a partir de la geomorfología de la superficie, observada desde la Tierra o desde los orbitadores. La presencia de canales, deltas de aluvión, mesetas de depósitos de apariencia lacustre, permitían pensar en un pasado húmedo del planeta. Se han establecido hipótesis acerca de la secuencia de alteración de la superficie de Marte a partir de los datos obtenidos de orbitadores como Mars Express[3]. Estas hipótesis plantean que los procesos de alteración que dieron lugar a la abundancia de sulfatos en la superficie de Marte tuvieron lugar a finales del periodo geológico de Marte Noachian (-3800Ma hasta -3700Ma) y a lo largo del periodo Hesperian (-3700 hasta -3100Ma).

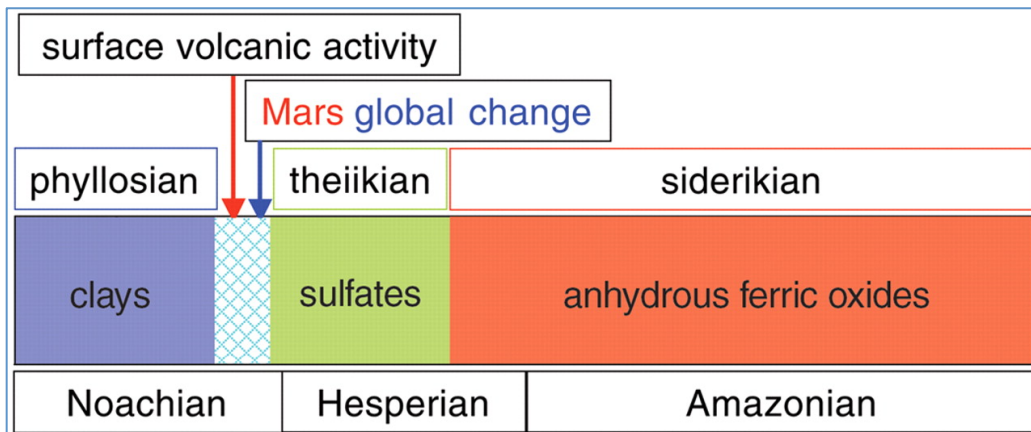


Figura 3-3 Eras geológicas de Marte y secuencia de alteración de la superficie [3]

El descubrimiento de la jarosita in situ mediante los rover, venía a corroborar, desde un punto de vista geoquímico dicho pasado. Además este mineral esta implicado en procesos geoquímicos con pHs bajos, ácidos, hacia pensar en sistemas hídricos ácidos, con gran cantidad de metales en disolución, similares a los efluentes ácidos de mina ya sean naturales como Rio Tinto (Figura 3.4) o Iron Mountain (USA)[4] o bien creados por efecto de la acción del hombre. Además, su estabilidad está limitada por las condiciones ambientales (de humedad principalmente) que la rodean, siendo un

indicador, en el caso de la superficie de Marte, del ambiente en el que se produjo su formación y posterior estabilización[5].



Figura 3-4 Rio Tinto. Eflorescencias de sulfatos

Se han encontrado diferentes formas de sulfatos férricos en la superficie y en el subsuelo de Marte. Entre ellos, los encontrados en la superficie mayoritariamente contienen grupos OH, como las jarositas de Meridiani[2] e hidroxisulfato férrico en estratigrafías expuestas del cráter Aram [6]. Por el contrario, otras formas de sulfatos férricos se ha sugerido que existen en el regolito excavado del subsuelo en el cráter Gusev, por ejemplo, ferricopiapita  $[\text{Fe}^{\text{III}}_{0.66}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}]$ , paracoquimbita y coquimbita  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ , fibroferrita  $[\text{FeOHSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ , y romboclasa  $[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  [7],[8]. Además, repetidas observaciones mediante el MER Spirit sugieren la presencia de fases deshidratadas de ferricopiapita [9].

Además de estos descubrimientos, que con el tiempo se han ido convirtiendo en cotidianos en las operaciones de los rover y los orbitadores, en la superficie del planeta, también han sido encontrados sulfatos de hierro (incluyendo de nuevo la jarosita) en el análisis del interior de meteoritos marcianos [10] lo que refuerza aun más la importancia de la presencia de estos compuestos en, al menos, la superficie del planeta rojo.

Actualmente, los principales sulfatos de hierro detectados en la superficie del planeta Marte están recogidos en Tabla 3-1.

Gracias a todos estos descubrimientos, se han realizado modelos termodinámicos sobre los procesos evaporíticos que podrían haber tenido lugar en la superficie, estableciendo no solo los mecanismos de formación de dichos sulfatos sino además, sugiriendo la posible presencia de otros nuevos que aún no han sido descritos [11],[12].

<b>Minerales</b>	<b>Localización/Origen</b>	<b>Misión/Método</b>	<b>Referencias</b>
jarosita	Meridani Planum	MER Mossbauer	[Klingelhöfer]
	Meteorito Marciano	Análisis en laboratorio	[Herd][Fries]
	Meteorito Marciano	Análisis en laboratorio	[McCubbin]
Sulfato férrico	Cráter Gusev	MER Mossbauer	[Morris]
sulfatos de hierro hidratados	Terra Meridiani	CRISM (MRO)	[Murchie]
	Aram Chaos	CRISM (MRO)	[Roach]
	Valles Marineris	CRISM (MRO)	[Murchie]
Szomolnoquita	Capri Chasma	CRISM (MRO)	[Roach]
	Meridiani Planum	MER Mini-TES	[Lane]
Copiapita	Meridiani Planum	MER Mini-TES	[Lane]
	Mawrth Vallis	CRISM (MRO)	[Farrand]
Rozenita	Meridiani Planum	MER Mini-TES	[Lane]
Sulfato Ferrico	Columbia Hills	MER Mossbauer	[MING]
Ferricopiapita	Cráter Gusev	MER APX/VNIR	[Johnson][Lane]
Coquimbita	Cráter Gusev	MER APX/VNIR	[Johnson][Lane]
Paracoquimbita	Cráter Gusev	MER APX/VNIR	[Johnson][Lane]
Fibroferrita	Cráter Gusev	MER APX/VNIR	[Johnson][Lane]
Parabutlerita	Cráter Gusev	MER APX	[Lane]
Romboclasa	Cráter Gusev	MER APX/VNIR	[Johnson][Lane]

**Tabla 3-1 Algunos sulfatos de hierro descritos en Marte**

## La actividad biológica y los sulfatos de hierro

Un aspecto de gran importancia, y que hace relevante la presencia de sulfatos de hierro en la superficie de Marte, es la relación que presentan en la superficie de la Tierra con la actividad biológica. Tanto el hierro como el sulfato, tienen una presencia muy importante en variadas rutas metabólicas de microorganismos, en particular extremófilos que utilizan la química de estos iones como fuente de energía. De esta manera, bacterias del género *Acidithiobacillus* sp. como son *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans* (Figura 3.5). utilizan mecanismos redox, tanto del azufre como del hierro como sistemas para producir energía y así prosperar en los ambientes que habitan. Estas bacterias, generan, entre otros compuestos, y dependiendo de las condiciones, schwertmannita y jarosita[13].



Figura 3-5 *Acidithiobacillus thiooxidans*

Estos fenómenos son habituales en ambientes extremófilos como son Rio Tinto en Huelva, Iron Mountain en California etc. Además, algunas de estas cepas se han utilizado desde hace largo tiempo como herramientas para la extracción de metales de menas de tipo sulfurado. A este proceso denominado biolixiviación [14],[15],[16], se aplica con éxito en menas de hierro, de metales preciosos etc.



Figura 3-6 Biomineralización de jarosita por el hongo *Purpureocillium lilacinum* [17]

Es interesante reseñar que estos y otros microorganismos como hongos etc., tanto durante estos procesos, como cuando mueren y desaparece la actividad biológica, dejan un rastro de minerales y compuestos procedentes de distintos procesos de biomineralización(Figura 3.6)[17].

Hay que distinguir dos modos o tipos distintos de biomineralización, la mineralización biológicamente inducida (BIM) y la mineralización biológicamente controlada (BMC). En el primer caso, el organismo biológico no ejerce un control sobre las fases minerales generadas, siendo únicamente un soporte para dichas fases mientras que en la BMC, el organismo actúa intensamente sobre el proceso de mineralización produciendo un amplio rango en la distribución de tamaños de partícula [18].

Estos minerales, a su vez, presentan características que los distinguen frente a los formados en procesos geoquímicos abióticos. Principalmente se distinguen de estos materiales por presentar tamaños de grano muy pequeño, de cristalinidad muy baja y en algunos casos incluso con morfologías de aspecto biótico, los cuales son aspectos que pueden estudiarse con relativa facilidad mediante técnicas espectroscópicas [19],[20].

Por ultimo, estos materiales, en su deposición y consolidación tienen la capacidad de fosilizar organismos biológicos así como preservar sus estructuras durante largo tiempo(Figura 3.7) [21].



Figura 3-7 Estromatolito (Glacier National Park, Montana, EE.UU.)

## Los sulfatos de hierro y el agua

Desde el punto de vista astrobiológico, la búsqueda de vida va indisolublemente unida a la presencia de agua. La vida, tal y como la conocemos en el planeta Tierra, requiere salvo contadas excepciones de la presencia de agua como disolvente, medio de transporte iónico, regulador térmico, absorbente de radiación IR y por tanto de energía, y múltiples aspectos que hacen del agua un componente vital para los organismos. Ese agua, que habitualmente es aprovechada en forma de agua líquida, en algunos casos también, forma parte de estructuras, membranas. Además, su estructura de puentes de hidrogeno la dota de características muy relevantes desde el punto de vista biológico, como es elevar su punto de ebullición, así como la mencionada capacidad de disolver sales o permitir la capilaridad.

Un aspecto interesante de los sulfatos, y en particular de los sulfatos de hierro es su capacidad de contener un gran número moléculas de agua en su estructura. Además dichas moléculas entran y salen con facilidad de la estructura, simplemente por variaciones en el equilibrio con la atmósfera a la que están expuestos. Esto les convierte en “esponjas” de agua líquida que pueden retener o expulsar dependiendo de las condiciones ambientales haciendo posible la presencia de agua en ambientes que a primera vista podrían ser áridos. De esta manera, existen sulfatos de hierro como las copiapitas  $[M^{II}Fe^{III}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O]$  que contienen 20 moléculas de agua o la Quenstedtita  $[Fe^{III}_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O]$  que tiene 10 moléculas de agua en su estructura. Además, es interesante que el agua no se pierde de manera simple sino que lo hace poco a poco pasando de compuesto a compuesto. También tienen la capacidad de retener agua no estructural tanto en su superficie como en poros de su estructura. Es interesante además, desde el punto de vista de la exploración de Marte, que no es descartable que, al igual que se han descubierto sulfatos de magnesio de alta hidratación como la Meridianiita ( $MgSO_4 \cdot 11H_2O$ ), sea posible la existencia de su homólogo con el catión  $Fe^{II}$  [22][23].

## Sulfatos como registro geoquímico y marcadores ambientales

Como se comentó en la introducción, los sulfatos de hierro presentan un variado repertorio de secuencias de transformación, en gran medida controladas por aspectos ambientales como son la temperatura y la humedad. En la superficie de la Tierra se originan de diferentes maneras, por oxidación de sulfuros, por alteración de silicatos ricos en hierro, por precipitación de aguas ácidas ricas en sulfatos, etc. Cada uno de estos procesos llevan consigo tanto una morfología cristalina diferenciada como una composición química ligeramente diferente. De esta manera, por ejemplo, en el caso de la jarosita, se puede diferenciar su origen, simplemente dependiendo de su estequiometría [24]. En el caso de la jarosita de origen hidrotermal o producto de un mecanismo supergénico antiguo, se presenta con una estequiometría definida (con alguna sustitución entre K y Na). Sin embargo, cuando su origen es reciente, espeleogénica (formada en cuevas) o bien por evaporación de aguas ácidas[25], su estequiometría no está definida del todo, produciéndose deficiencias en la presencia de metales alcalinos, siendo compensada por hidrólisis y por la presencia de cationes

hidronio debido a que se forman en situaciones metaestables. Estas manifestaciones, no solo son detectables mediante un análisis elemental clásico, sino que, como se vera mas adelante, tienen su reflejo en los espectros Raman e infrarrojo.

Otro aspecto importante que nos ofrece una idea del ambiente en el que se han formado esos sulfatos de hierro son las asociaciones (Figura 3.8). Como vimos anteriormente (Figura 2-9), los sulfatos de hierro tienen tendencia a evolucionar siguiendo unas secuencias más o menos determinadas, por lo que la presencia de dos o más componentes de esa secuencia nos puede indicar los procesos geoquímicos que han tenido lugar en esa localización en particular, si han estado expuestos a deshidratación, a atmósferas oxidativas, etc.

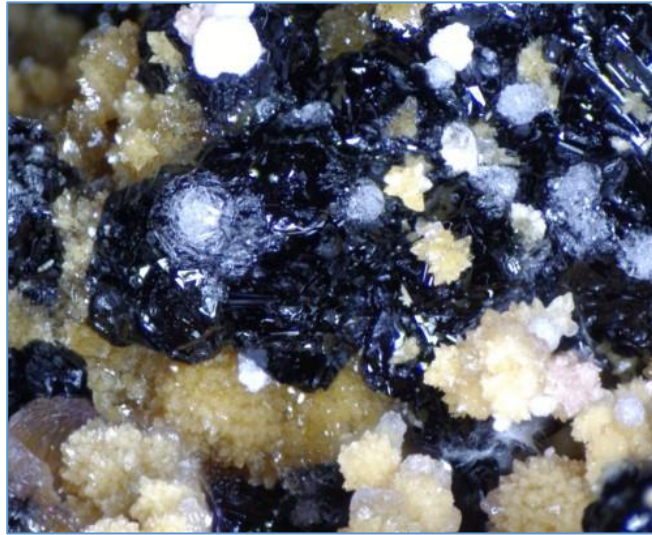


Figura 3-8 Asociación de Coquimbite(rosa), Copiapite(amarillo) y Voltaita(azul)



### Sulfatos como protectores biológicos

Uno de los aspectos más de interés de los sulfatos de hierro es su capacidad para proteger y aislar de la radiación ultravioleta. En el caso de Marte, debido a la carencia de capa de ozono y a la existencia de una atmosfera muy tenue, la superficie se halla barrida incesantemente por un flujo de radiación UV (entre otras) proveniente del Sol. Esta radiación, sobre todo la de más corta longitud de onda presenta una altísima capacidad esterilizante que con toda seguridad acabaría con cualquier microorganismo que no tuviera protección. Este es uno de los motivos por los que la estrategia de la misión ExoMars sea extraer las muestras del subsuelo (Figura 3.9), desde donde se supone que la radiación no ha afectado a las posibles muestras. Es por ello por lo que los sulfatos de hierro presenta una serie de características que los convierten en prometedores aislantes de la radiación.

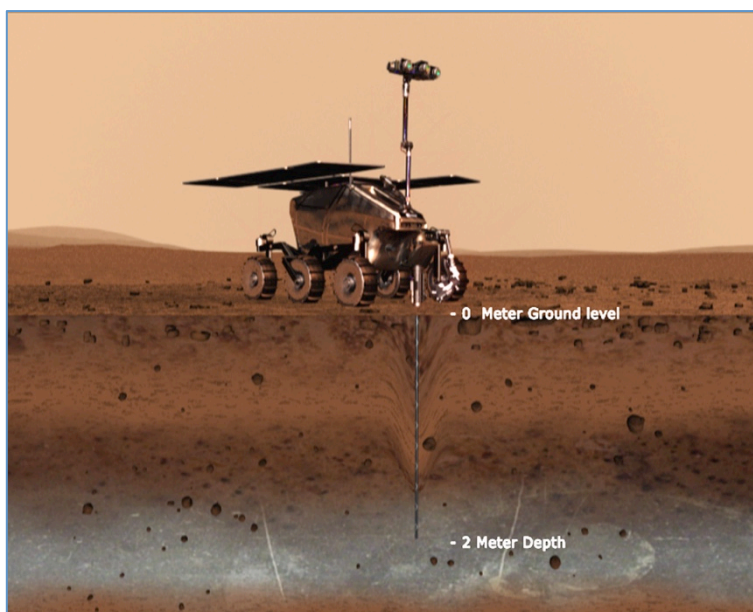


Figura 3-9 Taladro de ExoMars (Créditos: ESA)

Se han estudiado las capacidades de protección frente a la radiación UV de los sulfatos de hierro [26] y se ha determinado que un depósito de 500 micras de espesor de jarosita, es suficiente para bloquear la transmisión de radiación UV del tipo UVC (100-280nm) y UVB (280-315nm).

Por otra parte, se han hecho estudios en depósitos antiguos de sulfatos (4-40Ma) en los que se han encontrado preservados en ellos materia orgánica retenida en la matriz [27]. Esto permite hipotetizar sobre la posibilidad de que materia orgánica haya sido preservada con facilidad en los grandes depósitos de sulfatos de Marte, e incluso, que algún microorganismo haya sido conservado desde un momento más reciente en dichos materiales.

Finalmente, se ha descubierto que incluso en condiciones más extremas de presión y temperatura, como las fumarolas submarinas, los sulfatos son capaces de retener y proteger materia orgánica[28].

## Referencias

- [1] Burns, Roger G. 1987. "Ferric sulfates on Mars." *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 92 (B4):E570-E574. doi: 10.1029/JB092iB04p0E570.
- [2] Klingelhöfer, G., R. V. Morris, B. Bernhardt, C. Schröder, D. S. Rodionov, P. A. de Souza, A. Yen, R. Gellert, E. N. Evlanov, B. Zubkov, J. Foh, U. Bonnes, E. Kankeleit, P. Gütlich, D. W. Ming, F. Renz, T. Wdowiak, S. W. Squyres, and R. E. Arvidson. 2004. "Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mossbauer Spectrometer." *Science* 306 (5702):1740-5. doi: 10.1126/science.1104653.
- [3] Bibring, J. P., Y. Langevin, J. F. Mustard, F. Poulet, R. Arvidson, A. Gendrin, B. Gondet, N. Mangold, P. Pinet, F. Forget, M. Berthé, C. Gomez, D. Jouglet, A. Soufflot, M. Vincendon, M. Combes, P. Drossart, T. Encrenaz, T. Fouchet, R. Merchiorri, G. Belluci, F. Altieri, V. Formisano, F. Capaccioni, P. Cerroni, A. Coradini, S. Fonti, O. Korablev, V. Kottsov, N. Ignatiev, V. Moroz, D. Titov, L. Zasova, D. Loiseau, S. Douté, B. Schmitt, C. Sotin, E. Hauber, H. Hoffmann, R. Jaumann, U. Keller, T. Duxbury, and G. Neukum. 2006. "Global mineralogical and aqueous mars history derived from OMEGA/Mars Express data." *Science* 312 (5772):400-4. doi: 10.1126/science.1122659.
- [4] Fernández-Remolar, D., J. Gómez-Elvira, F. Gómez, E. Sebastian, J. Martín, J. A. Manfredi, J. Torres, C. González Kesler, and R. Amils. 2004b. "The Tinto River, an extreme acidic environment under control of iron, as an analog of the Terra Meridiani hematite site of Mars." *Planetary and Space Science* 52 (1-3):239-248. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pss.2003.08.027>.
- [5] Elwood Madden, M. E., R. J. Bodnar, and J. D. Rimstidt. 2004. "Jarosite as an indicator of water-limited chemical weathering on Mars." *Nature* 431 (7010):821-823.
- [6] Lichtenberg, Kimberly A., Raymond E. Arvidson, Richard V. Morris, Scott L. Murchie, Janice L. Bishop, David Fernandez Remolar, Timothy D. Glotch, Eldar Noe Dobrea, John F. Mustard, Jeffrey Andrews-Hanna, and Leah H. Roach. 2010. "Stratigraphy of hydrated sulfates in the sedimentary deposits of Aram Chaos, Mars." *Journal of Geophysical Research: Planets* 115 (E6):n/a-n/a. doi: 10.1029/2009JE003353.
- [7] Johnson, J. R., J. F. Bell, E. Cloutis, M. Staid, W. H. Farrand, T. McCoy, M. Rice, A. Wang, and A. Yen. 2007. "Mineralogic constraints on sulfur-rich soils from Pancam spectra at Gusev crater, Mars." *Geophysical Research Letters* 34 (13):n/a-n/a. doi: 10.1029/2007GL029894.
- [8] Wang, Alian, J. F. Bell, Ron Li, J. R. Johnson, W. H. Farrand, E. A. Cloutis, R. E. Arvidson, L. Crumpler, S. W. Squyres, S. M. McLennan, K. E. Herkenhoff, S. W. Ruff, A. T. Knudson, Wei Chen, and R. Greenberger. 2008. "Light-toned salty soils and coexisting Si-rich species discovered by the Mars Exploration Rover Spirit in Columbia Hills." *Journal of Geophysical Research: Planets* 113 (E12):n/a-n/a. doi: 10.1029/2008JE003126.
- [9] Wang, Alian, and Z. C. Ling. 2011. "Ferric sulfates on Mars: A combined mission data analysis of salty soils at Gusev crater and laboratory experimental

- investigations." *Journal of Geophysical Research: Planets* 116 (E7):E00F17. doi: 10.1029/2010JE003665.
- [10] McCubbin, Francis M., Nicholas J. Tosca, Alexander Smirnov, Hanna Nekvasil, Andrew Steele, Marc Fries, and Donald H. Lindsley. 2009. "Hydrothermal jarosite and hematite in a pyroxene-hosted melt inclusion in martian meteorite Miller Range (MIL) 03346: Implications for magmatic-hydrothermal fluids on Mars." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (16):4907-4917. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.031>.
- [11] Marion, Giles M., Jeffrey S. Kargel, and David C. Catling. 2008. "Modeling ferrous-ferric iron chemistry with application to martian surface geochemistry." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (1):242-266. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.012>.
- [12] Tosca, N. J., S. M. McLennan, B. C. Clark, J. P. Grotzinger, J. A. Hurowitz, A. H. Knoll, C. Schröder, and S. W. Squyres. 2005. "Geochemical modeling of evaporation processes on Mars: Insight from the sedimentary record at Meridiani Planum." *Earth and Planetary Science Letters* 240 (1):122-148. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2005.09.042>.
- [13] Wang, Xin, Yan Li, Anhuai Lu, and Changqiu Wang. 2010. "Features of ferric sulfate precipitates formed by different cultivations of *Acidithiobacillus ferrooxidans*." *Frontiers of Earth Science in China* 4 (2):152-159. doi: 10.1007/s11707-010-0018-4.
- [14] Mishra, Debaraj, Dong-Jin Kim, Jong-Gwan Ahn, and Young-Ha Rhee. 2005. "Bioleaching: A microbial process of metal recovery; A review." *Metals and Materials International* 11 (3):249-256. doi: 10.1007/BF03027450.
- [15] Vera, Mario, Axel Schippers, and Wolfgang Sand. 2013. "Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation—part A." *Applied Microbiology and Biotechnology* 97 (17):7529-7541. doi: 10.1007/s00253-013-4954-2.
- [16] Brierley, CoraleL, and JamesA Brierley. 2013. "Progress in bioleaching: part B: applications of microbial processes by the minerals industries." *Applied Microbiology and Biotechnology* 97 (17):7543-7552. doi: 10.1007/s00253-013-5095-3.
- [17] Oggerin, Monike, Nuria Rodríguez, Catalina del Moral, and Ricardo Amils. 2014. "Fungal jarosite biomineralization in Río Tinto." *Research in Microbiology* 165 (9):719-725. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resmic.2014.10.001>.
- [18] FRANKEL Richard B. Frankel. "Iron Biominerals: An Overview" *Iron Biominerals* (1991): 1-6.
- [19] Sasaki, K., O. Tanaike, and H. Konno. 1998. "Distinction of jarosite-group compounds by Raman spectroscopy." *The Canadian Mineralogist* 36 (5):1225-1235.
- [20] Sasaki, Keiko, and Hidetaka Konno. 2000. "MORPHOLOGY OF JAROSITE-GROUP COMPOUNDS PRECIPITATED FROM BIOLOGICALLY AND CHEMICALLY OXIDIZED Fe IONS." *The Canadian Mineralogist* 38 (1):45-56. doi: 10.2113/gscanmin.38.1.45.
- [21] Fernández-Remolar, David C., and Andrew H. Knoll. 2008. "Fossilization potential of iron-bearing minerals in acidic environments of Rio Tinto, Spain:

- Implications for Mars exploration." *Icarus* 194 (1):72-85. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2007.10.009>.
- [22] Wang, A., J. J. Freeman, I. Ming Chou, and B. L. Jolliff. 2011. "Stability of Mg-sulfates at-10C and the rates of dehydration/rehydration processes under conditions relevant to Mars." *Journal of Geophysical Research E: Planets* 116 (12). doi: 10.1029/2011JE003818.
- [23] Martínez-Frías, Jesus, Gabriel Amaral, and Luis Vázquez. 2007. "Astrobiological significance of minerals on Mars surface environment." In *Life in Extreme Environments*, edited by Ricardo Amils, Cynan Ellis-Evans and Helmut Hinghofer-Szalkay, 55-67. Springer Netherlands.
- [24] Swayze, G.A., G.A. Desborough, K.S. Smith, H.A. Lowers, J.M. Hammarstrom, S.F. Diehl, R.W. Leinz, and R.L. Driscoll, 2008, Understanding jarosite -- from mine waste to Mars, in *Understanding Contaminants Associated with Mineral Deposits*, P.L. Verplanck, (ed.), U.S. Geological Survey Circular 1328, p. 8 - 13.
- [25] Burt, D. M. 2006. "Intrinsic Acidity of Jarosite and Other Ferric Sulfates as an Indicator of How They Form." *LPI Contributions* 1331:23.
- [26] Amaral, Gabriel, J. Martínez-Frías, and Luis Vázquez. 2007. "UV Shielding Properties of Jarosite Vs. Gypsum: Astrobiological Implications for Mars." *World Applied Sciences Journal* 2:112-116.
- [27] Aubrey, Andrew, H. James Cleaves, John H. Chalmers, Alison M. Skelley, Richard A. Mathies, Frank J. Grunthaner, Pascale Ehrenfreund, and Jeffrey L. Bada. 2006. "Sulfate minerals and organic compounds on Mars." *Geology* 34 (5):357-360. doi: 10.1130/G22316.1.
- [28] Vogel, M. B., D. J. Des Marais, and L. L. Jahnke. 2010. "Mineralogy and Organic Preservation Acid Sulfate Fumaroles and Thermal Features: Analogs for Mars Early Aqueous History." *LPI Contributions* 1538:5355.



## Capitulo 4. Materiales y métodos

---

## 4. Materiales y métodos

### Métodos instrumentales para la síntesis

A continuación se describen las técnicas principales de síntesis utilizadas en los experimentos.

#### Desecación por estufa

Para realizar tratamientos térmicos controlados, se ha utilizado una estufa Heraeus, con un rango de temperatura de hasta 300°C. Para más altas temperaturas se utilizó un horno Carbolite que permite alcanzar los 1600°C (Figura 4.1).



Figura 4-1: Estufa y horno

Estos tratamientos térmicos presentan el inconveniente de que no tienen atmósfera controlada por lo que en ocasiones se pueden producir fenómenos de oxidación debido al oxígeno del aire.

#### Disoluciones reguladoras de la humedad

Dado que, el grado de hidratación de alguno de los compuestos a sintetizar, está en equilibrio con la humedad atmosférica que lo rodea, se ha utilizado un sistema de atmósferas controladas mediante reguladores de humedad.

Estos reguladores son disoluciones saturadas de halogenuros que están en equilibrio con la humedad atmosférica mediante la redisolución o cristalización de dichas sales en la disolución reguladora (Figura 4.2). Este método está descrito por Greenspan[1] y ha sido utilizado en varias ocasiones en familias de sulfatos hidratados como, por ejemplo, los de magnesio[2].



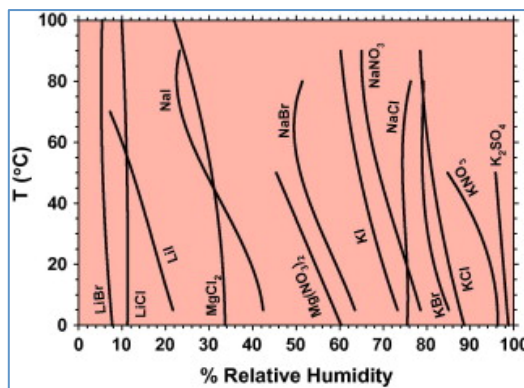


Figura 4-2: Buffers de humedad[2]

El método utilizado es poner un vaso de precipitados con la disolución saturada correspondiente y el compuesto a hidratar o deshidratar extendido en un vidrio de reloj y ambos dentro de un recipiente estanco. En nuestro caso, se ha utilizado un desecador de vidrio, sustituyendo el desecante por la solución buffer (Figura 4.3).



Figura 4-3: Sistema de humidificación controlada

### Reactor hidrotermal

El reactor hidrotermal utilizado en la síntesis, es un reactor de la marca Parr, modelo 4766HTFH, de 300 ml., en acero inoxidable T316, para trabajar hasta 200 bares y hasta 500°C (Figura 4.4).



Figura 4-4: Reactor hidrotermal

## Métodos de caracterización espectroscópica utilizados

Los equipos usados en la presente tesis para el estudio espectroscópico Raman e Infrarrojo, así como Difracción de Rayos-X pertenecen a la Unidad Asociada UVA-CSIC-CAB al grupo "ERICA" (Grupo de Espectroscopia Raman e IR en Cosmogeología y Astrobiología). Para el estudio termogravimétrico se ha utilizado un equipo perteneciente al Laboratorio de Ensayos Industriales de Castilla y León (LEICAL) de la Universidad de Valladolid

### Espectroscopia Raman

Para el análisis mediante espectroscopia Raman se han utilizado dos longitudes de onda, 633 y 532nm. Esto podría parecer redundante, pero el uso de 532nm viene derivado de que uno de los objetivos de esta tesis es la elaboración de modelos a emplear en futuras misiones, y el grupo de investigación donde se ha realizado, lidera el espectrómetro Raman que irá en la misión Exomars, siendo en este caso un espectrómetro de 532nm de excitación. Por otro lado el uso de el equipo de 633nm se justifica por estar acoplado a un microscopio permitiendo hacer espectros de granos individuales en caso de que la muestra no sea absolutamente pura.

La espectroscopia Raman es una espectroscopia vibracional, que proporciona información fisicoquímica de la composición y estructura a nivel molecular de las muestras. Proporciona información de los enlaces y de cómo se ven afectados éstos por la estructura del conjunto de la muestra. Esta técnica se basa en hacer incidir sobre un determinado material un haz de luz monocromática y estudiar el comportamiento de la pequeña porción de luz dispersada por el mismo. Esta luz dispersada experimenta ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

El fenómeno conocido como Efecto Raman fue predicho por Smekal (1923) y Keamers-Heisenberg (1925) y evidenciado experimentalmente por C.V. Raman en 1928. Existe una extensa bibliografía sobre el fenómeno de la dispersión Raman de la luz (*Woodward, 1967; Chantry, 1971; Gilson y Hendra, 1970; Clark, 1975; Long, 1977*). Por cada  $10^{10}$  fotones que se hacen incidir sobre la muestra sólo una pequeña parte son dispersados en todas las direcciones del espacio y el resto la atraviesan o son reflejados. De los fotones dispersados, aproximadamente uno o dos de ellos poseen una frecuencia mayor o menor que la de los incidentes y son los resultantes de la dispersión Raman. Por tanto, el efecto Raman es extremadamente débil. El resto de fotones dispersados que presentan la misma frecuencia que los incidentes originando lo que se conoce como dispersión Rayleigh.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de la dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía de las vibraciones atómico-moleculares.

Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. Estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa

de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponde un valor de energía molecular.

Es importante resaltar que todos los movimientos que ocurren en el interior de la molécula no tienen porqué ser activos en Raman, sólo aquellos en los que se produce un cambio de la Polarizabilidad Electrónica Molecular ( $\alpha$ ) [3] presentan bandas en el espectro Raman (ver figura 4-5) donde se esquematizan los procesos observados en función del número de onda.

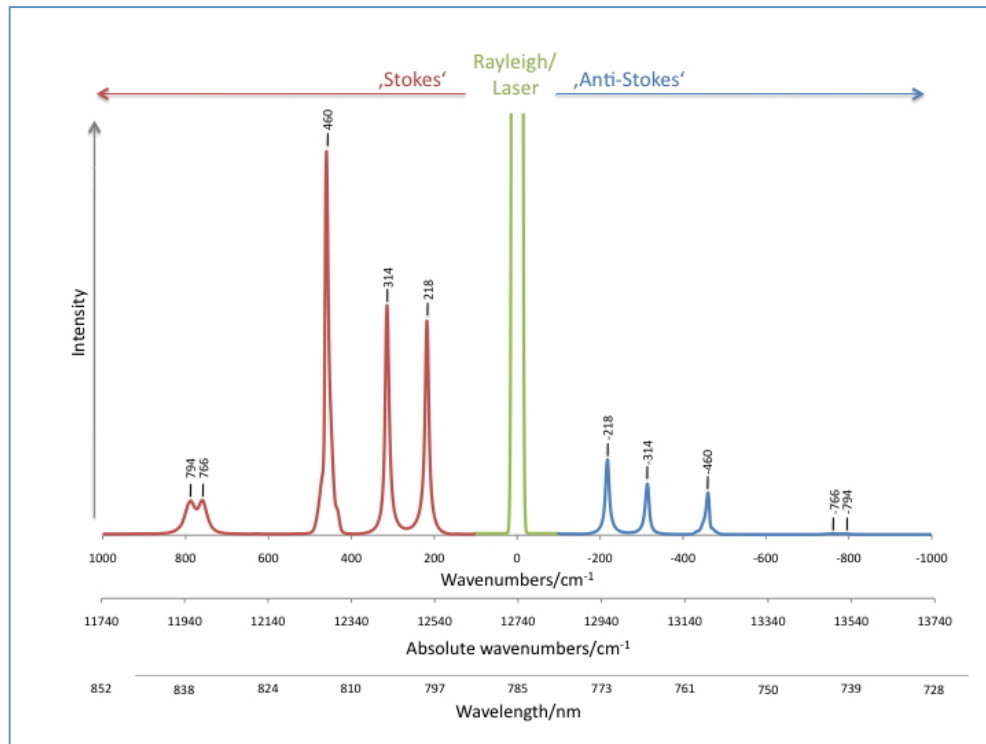


Figura 4-5: Rayleigh/Stokes/Anti Stokes

El desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente es independiente a esta última. Por este motivo suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en lugar de longitud de onda aparecerá la diferencia entre la frecuencia de excitación y la correspondiente a la vibración atómica-molecular, expresada como número de onda: el desplazamiento Raman.

A temperatura ambiente, según la ley de distribución de Maxwell-Boltzman, la mayor parte de las moléculas se encuentran en un nivel energético fundamental. Por este motivo, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que dan lugar a la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la dispersión Raman anti-Stokes. Esto se traduce en que la intensidad de las bandas Stokes será mucho mayor que la de las bandas anti-Stokes. Por esta razón se trabaja habitualmente midiendo el efecto Stokes

y por comodidad se sitúa el resultado en la parte positiva del eje obteniendo espectros como los de la Figura 4-6.

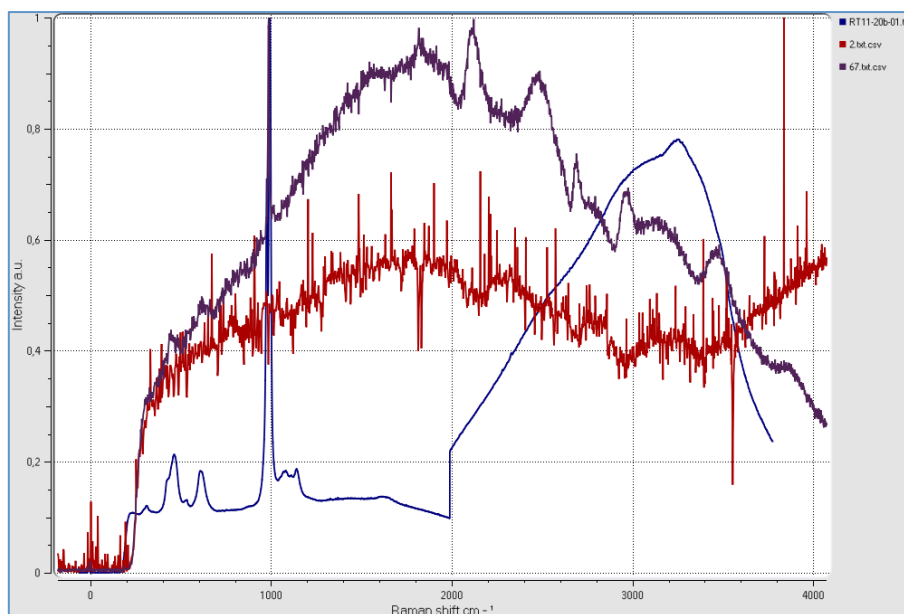


Figura 4-6: Ejemplos de Espectros Raman

Se trata de una técnica no destructiva, que no requiere preparación específica de la muestra y que, cuando está combinada con el uso del microscopio, permite una gran resolución espacial ya que da la resolución del spot del láser.

A continuación se describen los principales instrumentos utilizados:

#### Micro-Raman 633nm

Los elementos que lo componen son (Figura 4.5):

- Láser: Research Electro-Optics modelo LSRP-3501; He-Ne, 35 mW @ 632.8 nm.
- Cabezal Raman: Kaiser OSI 633 nm MKII modelo HFPH-FC-S- 632.8, óptica confocal (adecuado para los análisis macro y micro-Raman).
- Espectrómetro: Kaiser OSI modelo HoloSpec f/1.8i con red de difracción fija adecuada para Rayleigh 633 nm; rango espectral: 630 - 830nm (0-3800 cm<sup>-1</sup>); máxima resolución espectral: 4cm<sup>-1</sup>.
- Detector: CCD Andor modelo iDus DV420A-OE-130; píxeles activos: 1024x128; tamaño de píxel: 26x26 μm.
- Microscopio: Nikon modelo Eclipse E600; objetivos 5, 10, 20,50 y 100X. Pletina motorizada: Prior Proscan II modelo H30V4.
- Imagen: Cámara microscópica CCD JVC modelo TK- C1381EG PAL; resolución: 768x576.



Figura 4-7: Montaje del microRaman 633nm

#### **Raman 532nm**

Equipo portátil BWTEK i-Raman BWS415-532 usado para obtener espectros in-situ en el laboratorio y en el campo (Figura 4.6). Se compone de los siguientes elementos:

- Láser: diodo; 40mW máximo @ 532nm.
- Espectrómetro: BWTEK, con red de difracción fija adecuada para la excitación a 532 nm; rango espectral: 530 - 683 nm ( $0-4000\text{ cm}^{-1}$ ); máxima resolución espectral:  $5\text{ cm}^{-1}$ .
- Detector: Sony CCD, Cooler TE linear Array; 2048 píxeles activos; tamaño de pixel:  $14 \times 200\text{ }\mu\text{m}$ .
- Cabezal Raman: BWTEK BAC100; distancia focal: 8.1 mm; spot del laser:  $105\text{ }\mu\text{m}$  (en modo macro-Raman), óptica confocal (adecuada para análisis macro y micro-Raman).

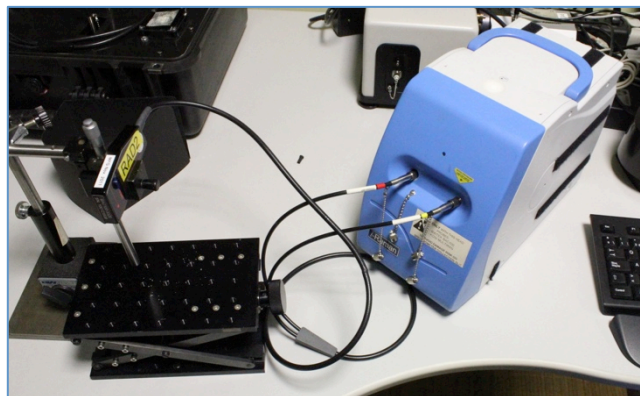


Figura 4-8: iRaman 532nm

## Espectroscopia FTIR/ATR

La espectroscopia infrarroja se basa en el análisis de la absorción de la radiación infrarroja por la muestra a analizar. Esta absorción viene determinada por los cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. Es decir, se fundamenta en medir a que frecuencias las moléculas rotan y vibran. La energía de esos movimientos tienen niveles de energía discretos y su rango de esta situado en la región del infrarrojo, entre 0,78 y 1000  $\mu\text{m}$ , o lo que es lo mismo, entre 12.800 y 10  $\text{cm}^{-1}$  entre las tres regiones que lo comprenden (cercano, medio y lejano). Lo más habitual es analizar la región del infrarrojo medio (400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) que contiene las vibraciones fundamentales.

La medida de esta radiación se hace normalmente por transmisión, pero también se emplea la denominada Reflexión Total Atenuada o ATR. Se basa en la reflexión que experimenta la radiación en la interfaz de separación de dos medios de distinta densidad óptica (distinto índice de refracción  $n$ ) cuando esta viene del medio más denso. Se producen dos fenómenos: la refracción y la reflexión, observándose más este segundo cuanto mayor es el ángulo de incidencia. Superado cierto valor de dicho ángulo (ángulo crítico, que es función de los  $n$  de ambos medios), se produce la reflexión total de la radiación. En espectroscopia ATR se coloca en estrecho contacto con la muestra un cristal de alto índice de refracción y buenas propiedades de transmisión de la radiación IR. De este modo, cuando se hace pasar radiación IR por este cristal con un ángulo de incidencia igual a superior al crítico, la radiación experimentará reflexión total en la interfaz muestra-cristal. La muestra absorberá radiación de las regiones del espectro IR en que lo hace característicamente. Por consiguiente, la cantidad de radiación de estas regiones que se refleja será menor que la incidente. De ahí que la reflexión está atenuada. El espectro ATR de la muestra no es más que la representación gráfica del grado en que se absorbe la radiación en función de la longitud de onda.

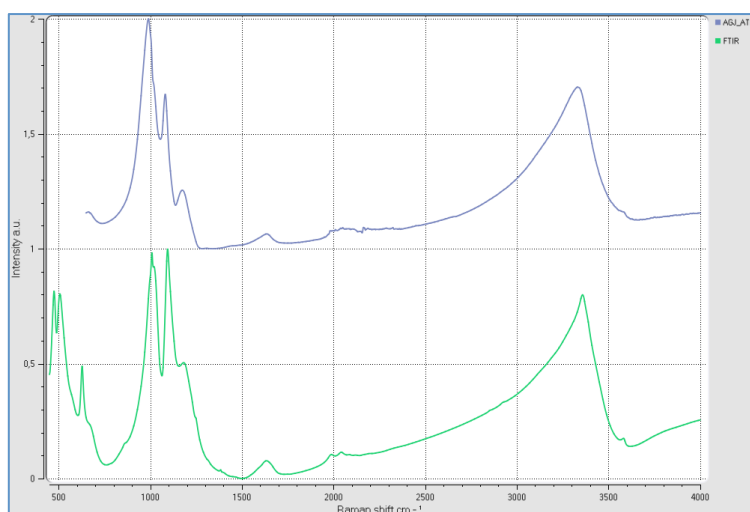


Figura 4-9: Espectros FTIR (abajo) y ATR (arriba) de una misma muestra

El equipo empleado para la espectroscopia FTIR/ATR es de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum100 FT-IR, con un accesorio Universal de muestreo.

El equipo FT-IR / ATR se basa en la Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier y ha sido empleado tanto en modo transmisión como en modo ATR.

Para las medidas por trasmisión las muestras se dispersan en pastillas de KBr. Habitualmente estas pastillas se preparan con 1% de muestras pero en casos en los que la alta absorción de IR que presentan algunos compuestos saturan la medida pueden prepararse al 0,1%.



Figura 4-10: Pastillas de KBr al 0,1 y al 1%

Para las medidas mediante ATR no es necesaria ninguna preparación previa salvo que la muestra este molida.

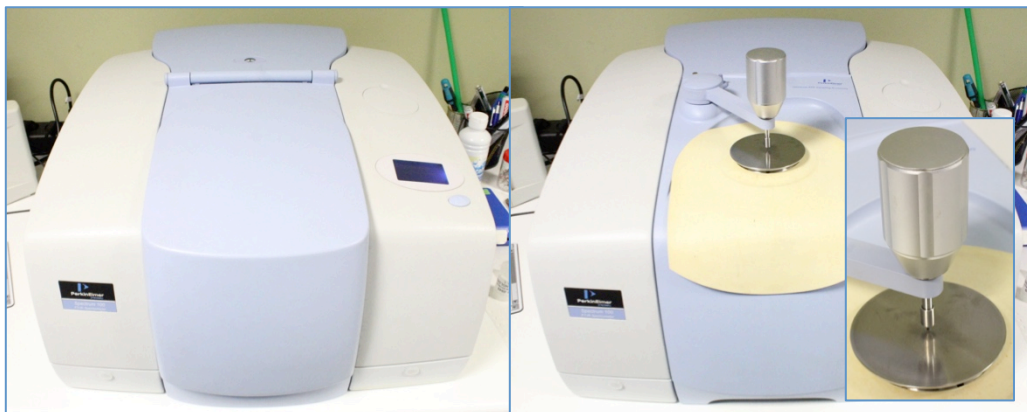


Figura 4-11: Espectrómetro FTIR Perkin Elmer en configuración de transmisión y en configuración ATR



## Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se basa en el análisis de la interacción de la radiación de rayos X (entre  $10^{-5}$  y  $100\text{\AA}$ ) y la materia. Como otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre la radiación X y los electrones de la sustancia que atraviesa da lugar a una dispersión. Si esa sustancia es un entorno ordenado como un cristal da lugar a interferencias en la radiación dispersada y por tanto una difracción. Esa figura de difracción estará en función de las distancias entre los átomos de la estructura y por tanto proporciona información de cómo está constituido el cristal.

Para el análisis por Difracción de Rayos X (DRX) de los materiales estudiados en esta tesis se ha usado el equipo del que dispone la Unidad, el equipo portátil inXitu Inc. modelo Terra-185 XRD. Este equipo posee una resolución de  $0.25^\circ 2\theta$  FWHM,  $5-55^\circ$ , rango espectral  $2\theta$ , CCD enfriada y tubo de cobalto para la emisión de la radiación.



Figura 4-12: inXitu Terra-185

En este estudio, la difracción de rayos X se ha utilizado como técnica complementaria para verificar la composición de las muestras sintetizadas.

### Técnicas calorimétricas

Las diversas técnicas calorimétricas se basan en la medida el cambio de energía (calor) que acompaña a una transformación química o física o a una reacción. Esa medida se hace normalmente en función de la temperatura, midiendo variaciones en la masa de la sustancia. En otros casos como en las reacciones, se mide como absorbe o emite calor en función del tiempo. En el caso del TGA o análisis termogravimétrico, se mide con una termobalanza como varia el peso de la sustancia con el aumento de la temperatura.

Para el análisis termogravimétrico (TGA) se ha empleado una termobalanza de Mettler Toledo S.A.E. con horno horizontal de temperatura media (1100°C) y con un intercambiador automático de gases y circuito externo de agua para acondicionamiento de la temperatura del horno y con las siguientes características:

TGA/SDTA 851e	Rango T.	Resolución	Reproducibilidad	Precisión
	25- 1100 °C	0,005°C	±0,25°C	±0,15°C

El tipo de crisol empleado en TGA es de oxido de aluminio de una capacidad de 70ml, y con REF: ME-24123. de Mettler Toledo SAE.



Figura 4-13: Equipo para análisis TGA

### Software de tratamiento de espectros

Para el tratamiento de los espectros se ha utilizado un software desarrollado específicamente por este grupo de investigación denominado SPC, que permite el análisis de los espectros, su manipulación, ajuste automático de línea de base, etc. (Figura 4.12).

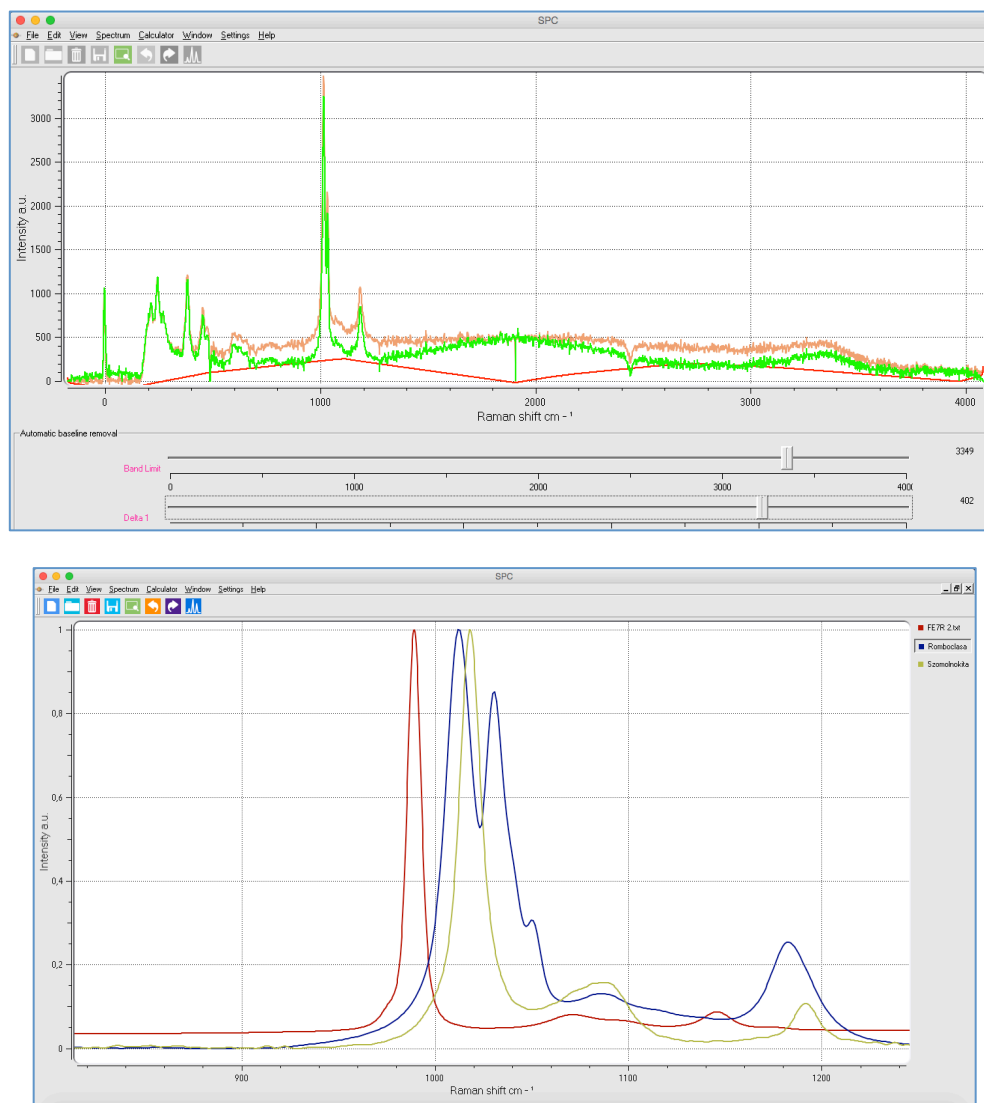


Figura 4-14: Software de tratamiento de espectros SPC

## Referencias

- [1] Greenspan, Lewis. 1977. "Humidity Fixed Points Of Binary Saturated Aqueous Solutions." *J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem* 81 A (1):89-96.
- [2] Chou, I. Ming, Robert R. Seal II, and Alian Wang. 2013. "The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences." *Journal of Asian Earth Sciences* 62:734-758. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseaes.2012.11.027>.
- [3] Rull, F.; de Saja, J.A.; Alia, J.M.; Sobrón, F. (1993): *Espectroscopia Raman e Infrarrojo. Fundamentos y Aplicaciones en Mineralogía*. Serie Ciencias, 7. Universidad de Valladolid.

## Capitulo 5. Desarrollo experimental y análisis

---



## 5. Desarrollo experimental y análisis

### Sulfatos ferrosos

En condiciones normales, el sulfato ferroso, presenta tres grados de hidratación.

- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (melanterita)
- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (rozenita)
- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (szomolnoquita)

Estos no son los únicos sulfatos ferrosos posibles ya que existen también el  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (siderotilo) y el  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ferrohexaedrita) siendo algo más inestables y su procedimiento de síntesis excede de los objetivos de esta tesis al igual que la forma anhidra del sulfato ferroso ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4$ ).

Estos tres sulfatos ferrosos se encuentran en la naturaleza con facilidad, en ambientes evaporíticos como Rio Tinto o Iron Mountain.



**Figura 5-1: Melanterita, Rozenita y Szomolnoquita naturales**

Por un lado, se ha partido de sulfato ferroso heptahidratado comercial y mediante deshidratación en estufa se han ido eliminando moléculas de agua de la estructura. En un principio se acude a la bibliografía para establecer cuales son esas temperaturas de transición y por otro, y buscando más precisión y fiabilidad, ya que se intenta obtener los compuestos más puros posibles, se realizaron estudios de TGA del material de partida. Para verificar esas pérdidas de agua, también se realizaron dichos estudios sobre los compuestos que se iban obteniendo. Finalmente, se utilizaron todas las técnicas de caracterización disponibles para caracterizar los materiales tanto de partida como sintetizados.

## Síntesis de Melanterita

Inicialmente, dado que esta síntesis va a realizarse únicamente mediante deshidratación, es necesario realizar una caracterización previa del material de partida, el sulfato ferroso heptahidratado comercial (NORMAPUR CAS 7782-63-0) al que denominaremos FE7R. Los resultados de dicha caracterización se muestran en las Figuras 5-16 a 5-19 al final de este apartado.

En principio, se observa que el material de partida está algo deshidratado ya que su espectro Raman no coincide con las referencias de espectros de Melanterita[1]. Se observa un desplazamiento de la banda  $\nu_1$  hacia frecuencias mayores lo que indica cierta deshidratación.

Con el fin de obtener una fase pura de Melanterita, se lleva a cabo una recrystalización controlada de dicho sulfato, para proceder a su caracterización. Para ello, se prepara una disolución de FE7R en agua acidificada con ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico se emplea para rebajar el pH de la disolución a menos de 2 y así prevenir la oxidación del  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$  por la acción del oxígeno del aire.

La disolución se mantiene en un cristizador a temperatura ambiente y a partir de ahí se obtienen cristales verde azulado de Melanterita (Figura 5.2).

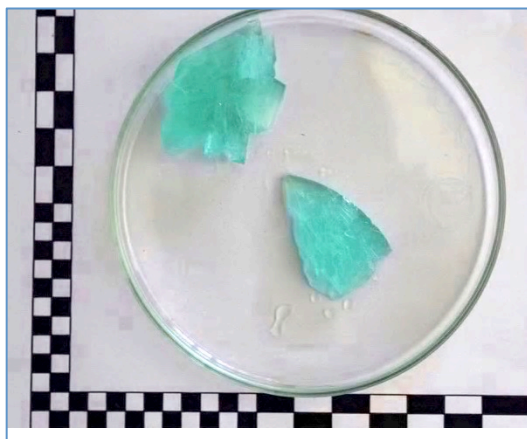


Figura 5-2: Cristales sintéticos de Melanterita

Los cristales obtenidos se guardan en un recipiente hermético y se conservan así para sus posteriores análisis. Se procede a su caracterización mediante espectroscopia Raman, FTIR/ATR y DRX obteniendo los resultados expuestos en las Figuras 5-5 a 5-7.

Cuando se comparan los espectros Raman de estos cristales con los de la muestra FE7R (comercial), se observa como que el producto comercial presenta desplazamientos en las posiciones de las bandas que pueden atribuirse a la parcial deshidratación del compuesto (Figura 5-3).



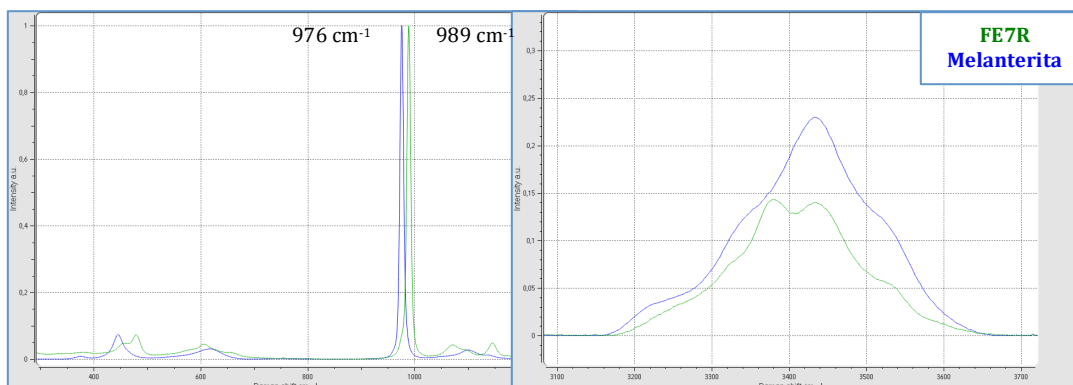


Figura 5-3: Comparación FE7R/Melanterita

### Síntesis de Rozenita y Szomolnoquita - Procedimiento 1

La caracterización termogravimétrica del reactivo de partida FE7R (Figura 5-19) nos marca las pérdidas de agua del compuesto indicándonos las transiciones térmicas a las que habrá que someter al material. Hay que indicar, que estas transiciones no son exactamente iguales a las que se logran en la estufa ya que el análisis TGA se realiza en vacío y el calentamiento en estufa al aire.

Se toma una cantidad de FE7R en una cápsula de porcelana y se introduce en la estufa a 70°C durante al menos 3 horas. Para garantizar la homogeneidad, se remueve el material de vez en cuando para facilitar su deshidratación. Con este tratamiento se pretende eliminar 3 moléculas de agua de su estructura para pasar a sulfato ferroso tetrahidratado o Rozenita:



Se obtiene un compuesto de color blanquecino. A esta muestra se la denomina FE4S y se procede a su caracterización mediante espectroscopia Raman, FTIR/ATR y DRX obteniendo los resultados expuestos en las Figuras 5-8 a 5-11.

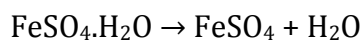
El espectro Raman indica inequívocamente que se trata de Rozenita ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) siendo corroborado por los espectros infrarrojos y por DRX.

El estudio mediante análisis térmico (Figura 5-11) nos muestra cuatro transformaciones que tendrían la siguiente interpretación.

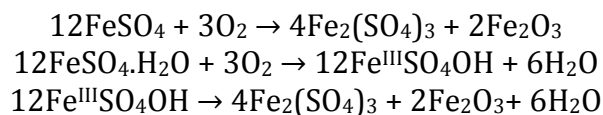
- Entre 100 y 200°C, pérdida de 4 moléculas de agua y formación del monohidrato.



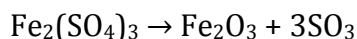
- A 300°C, pérdida de 1 molécula de agua y formación del sulfato ferroso anhidro.



- Entre 400°C y 600°C, reacciones de oxidación a sulfato férrico y a óxido.



- Entre 680°C y 830°C, oxidación del férrico a óxido.



Este mismo compuesto, se siguió calentando 3 horas más a la temperatura de 300°C. De esta forma, se eliminarían nuevamente tres moléculas de agua de su estructura para obtener  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o szomolnoquita:



Sin embargo, el espectro Raman del producto obtenido no se corresponde con Szomolnoquita como se muestra en la Figura 5.4.

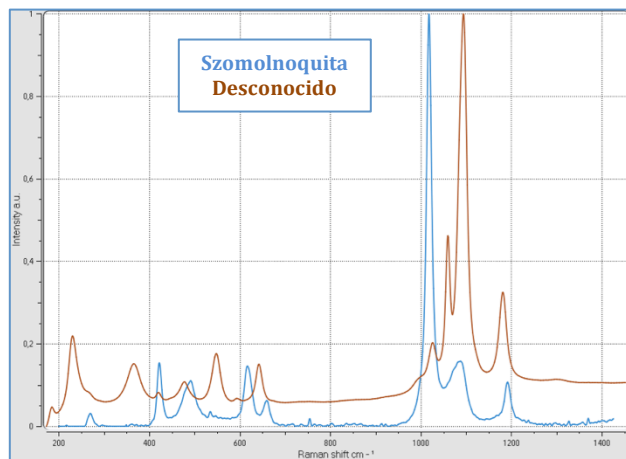
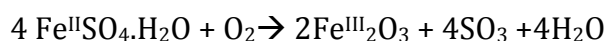


Figura 5-4: Szomolnoquita/Desconocido

Se ha realizado una búsqueda bibliográfica de este compuesto desconocido identificándose como una forma deshidratada de Fibroferrita y Butlerita, es decir  $[\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4]$ . Posteriormente, se estudiará con más detalle, conjuntamente con los sulfatos férricos anhidros.

Aprovechando esta muestra preparada, se ha intentado alcanzar la forma anhidra del sulfato ferroso, pero como se ha mencionado anteriormente, en presencia de aire y a alta temperatura, el material se descompone y se oxida a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



### Síntesis de Rozenita y Szomolnoquita - Procedimiento 2

En este caso, se ha utilizado la metodología de los buffers de humedad controlada para deshidratar el sulfato ferroso heptahidratado.

Para ello, se parte del reactivo comercial FE7R colocando una pequeña cantidad en el desecador con la correspondiente disolución saturada. En este caso, se utilizó una disolución saturada de LiCl que proporciona una atmósfera con una RH 23% a 95°C durante 72h para asegurar la reacción. El material resultante, denominado FE7LICL, se ha caracterizado como el resto de compuestos por las técnicas anteriormente descritas. Los resultados están reflejados en las Figuras 5-12 a 5-15.

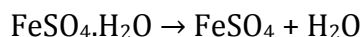
El análisis del compuesto indica que el sulfato de referencia FE7R se ha deshidratado en casi su totalidad para formar szomolnoquita:



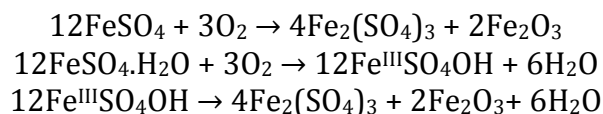
El material obtenido es un polvo blanquecino, no deliquescente, pero si bastante termolábil por lo que hay que bajar la potencia del laser al realizar las correspondientes medidas Raman.

El análisis termogravimétrico marca tres picos aun cuya interpretación es la misma que en los compuestos anteriores:

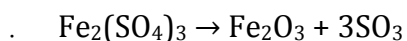
- A 300°C



- Entre 400° y 600°C



- Entre 680° y 830°C





## Resultados espectroscópicos de los experimentos con sulfatos ferrosos

### Muestra Melanterita

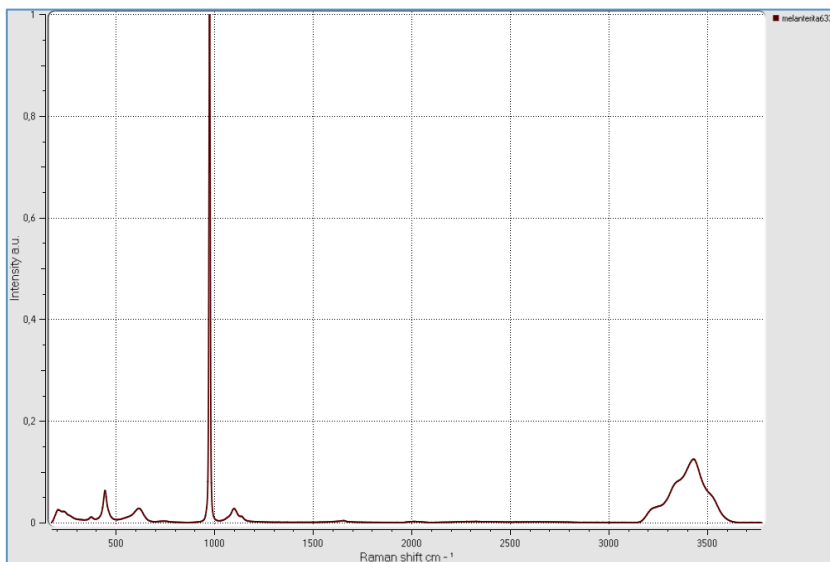


Figura 5-5: Raman 633nm Muestra Melanterita

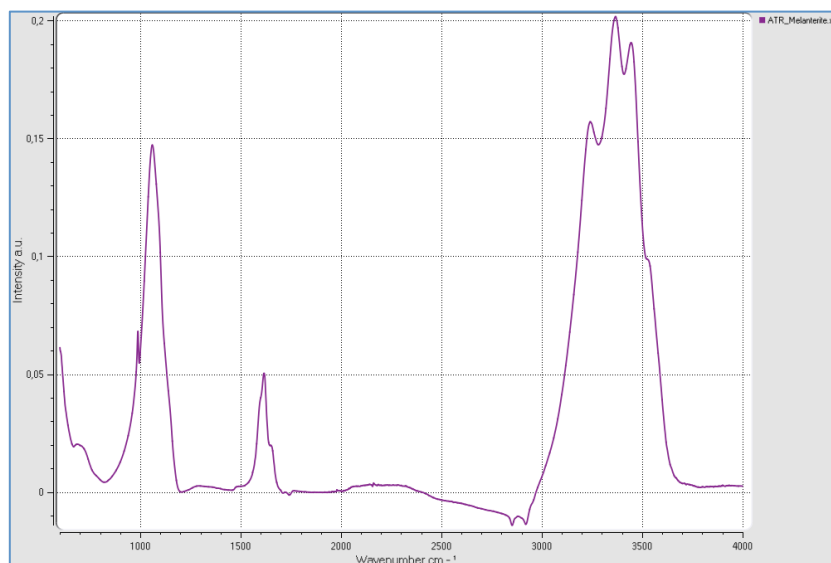
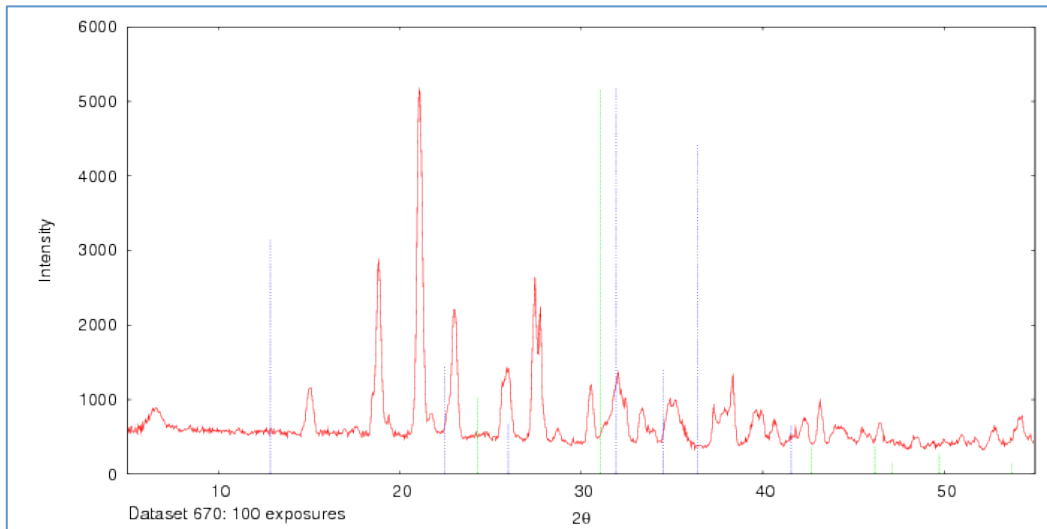


Figura 5-6: ATR Muestra Melanterita



**Figura 5-7: DRX Muestra Melanterita**

Muestra FE4S

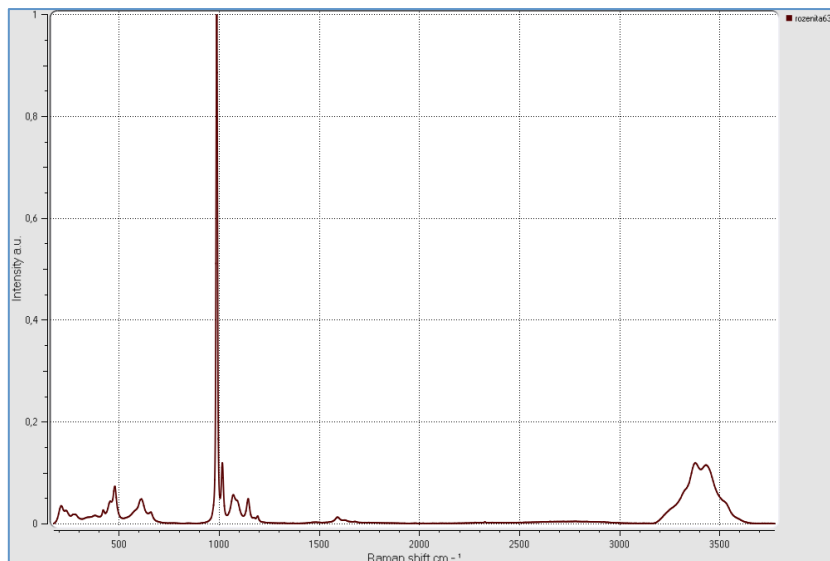


Figura 5-8: Raman 633nm Muestra FE4S

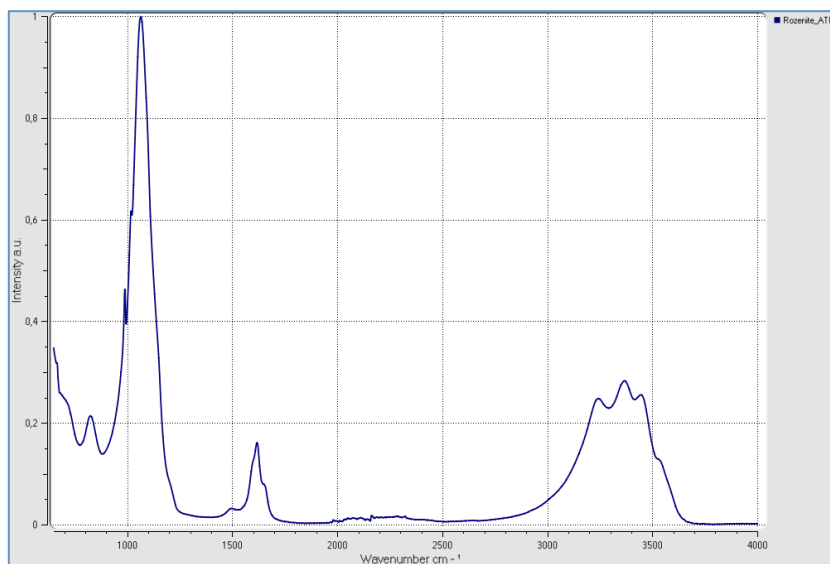


Figura 5-9: ATR Muestra FE4S

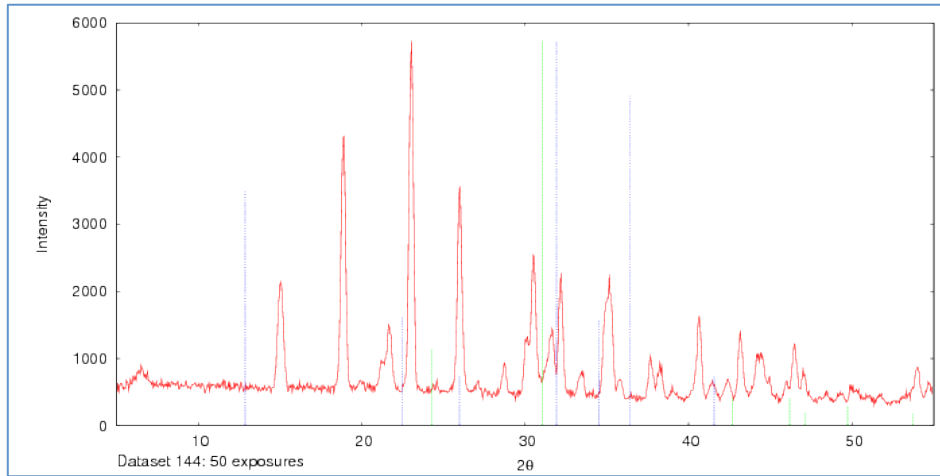


Figura 5-10: DRX Muestra FE4S

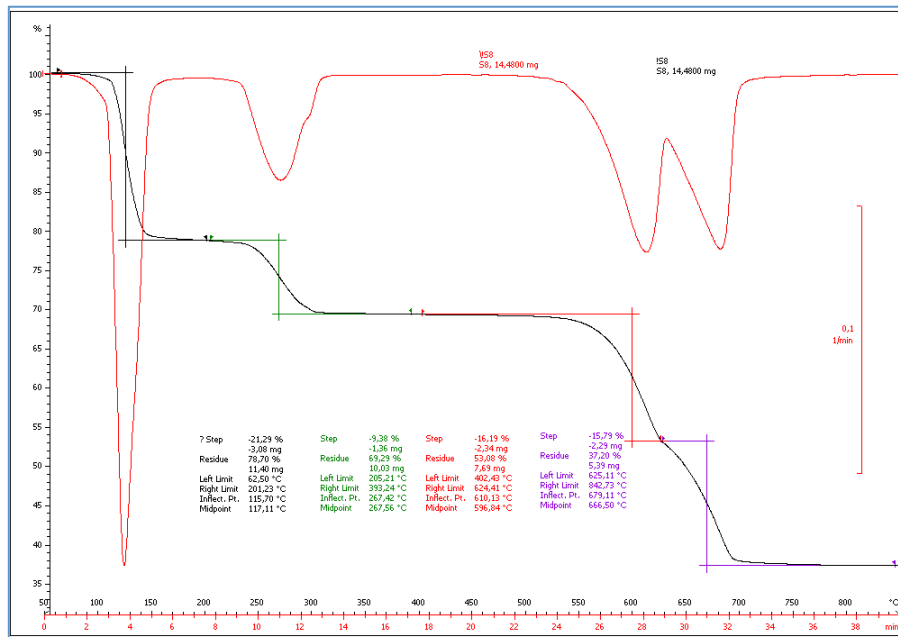
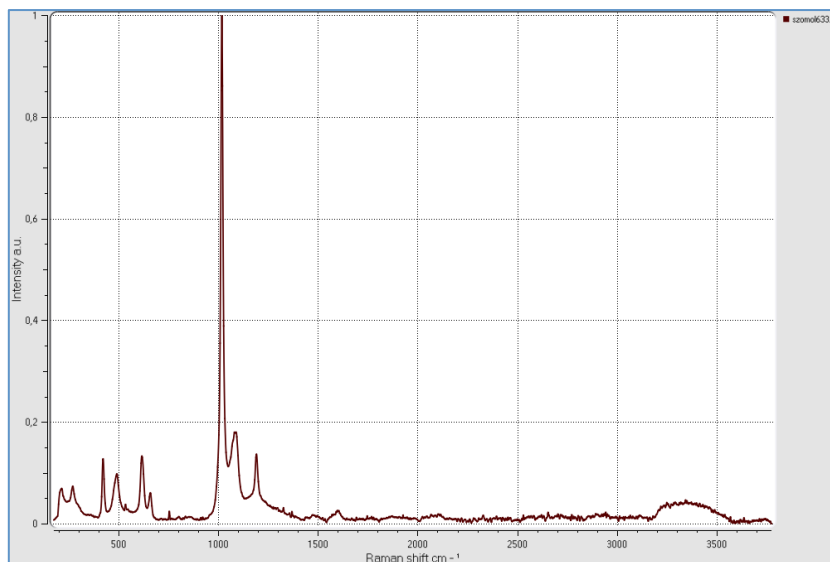


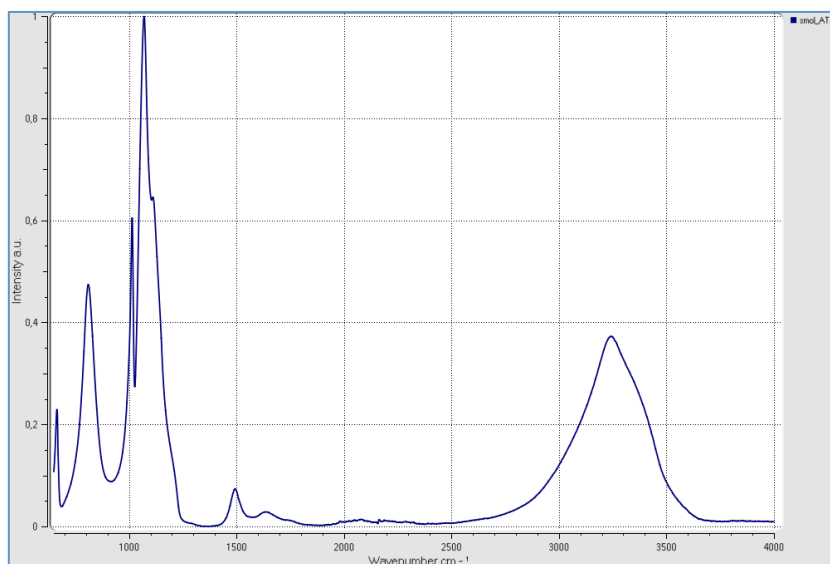
Figura 5-11: TGA Muestra FE4S



**Muestra FE7L1CL**



**Figura 5-12: Raman 633nm Muestra FE7L1CL**



**Figura 5-13: ATR Muestra FE7L1CL**

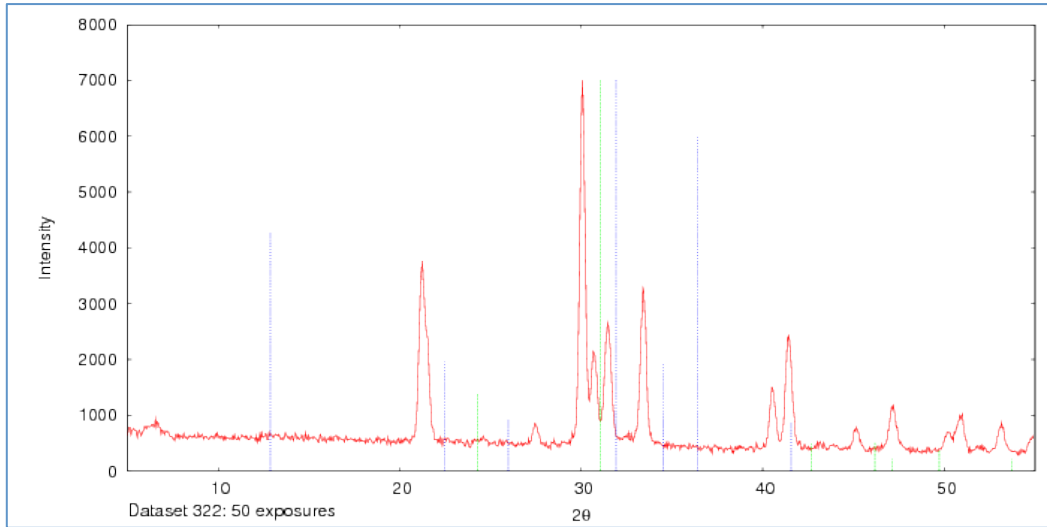


Figura 5-14: DRX Muestra FE7L1CL

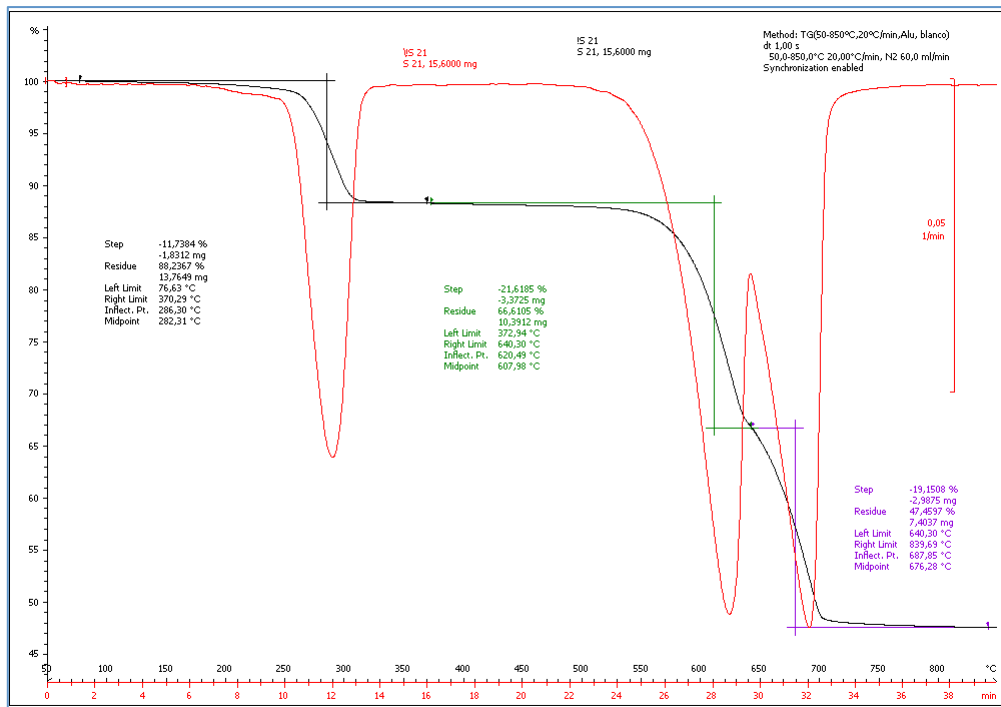


Figura 5-15: TGA Muestra FE7L1CL

## Análisis de reactivos de partida

### Muestra FE7R

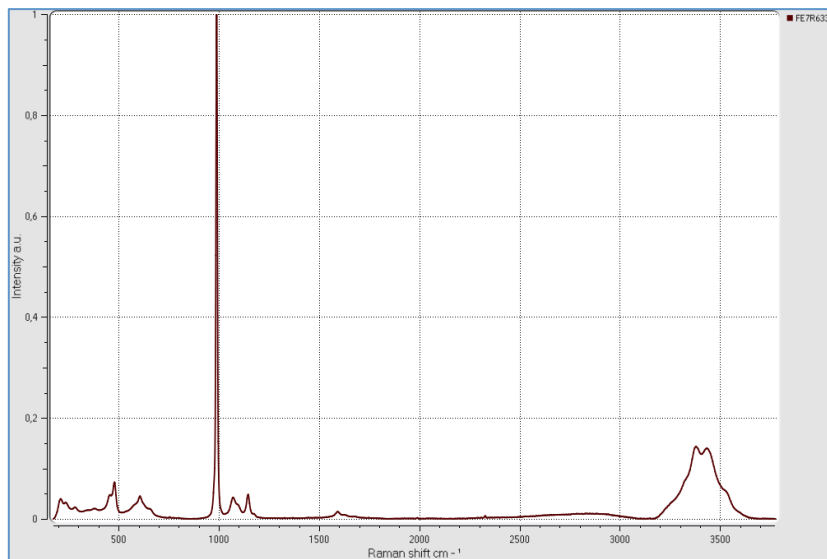


Figura 5-16: Raman 633nm Muestra FE7R

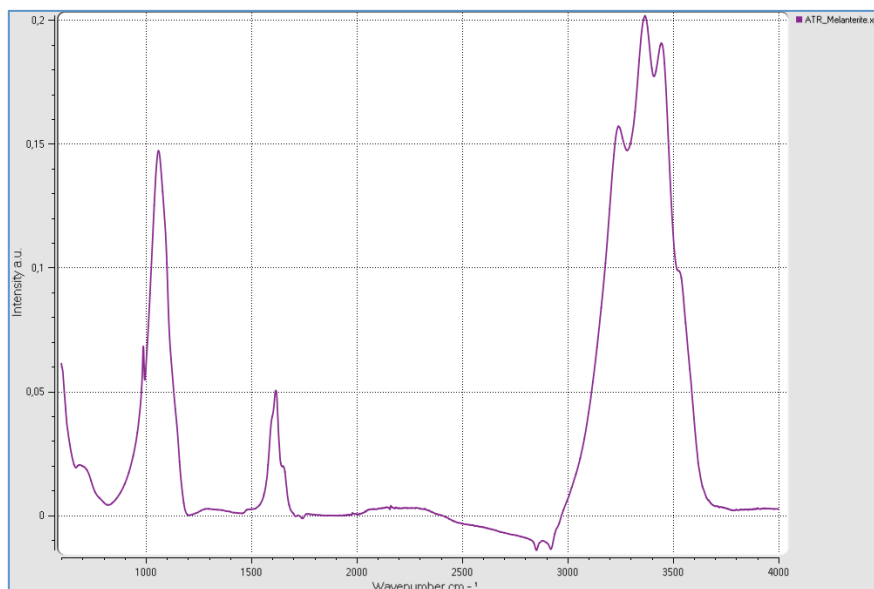


Figura 5-17: ATR Muestra FE7R

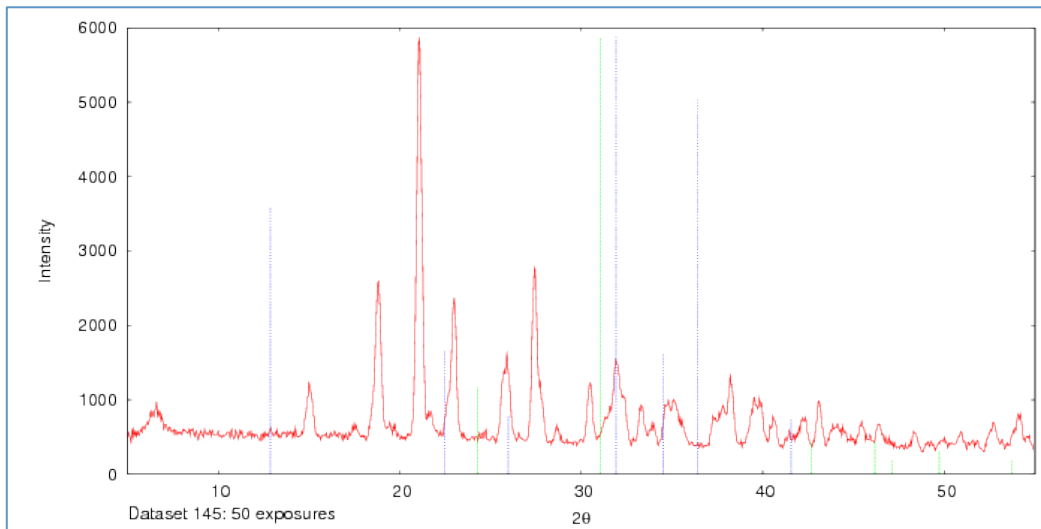


Figura 5-18: DRX Muestra FE7R

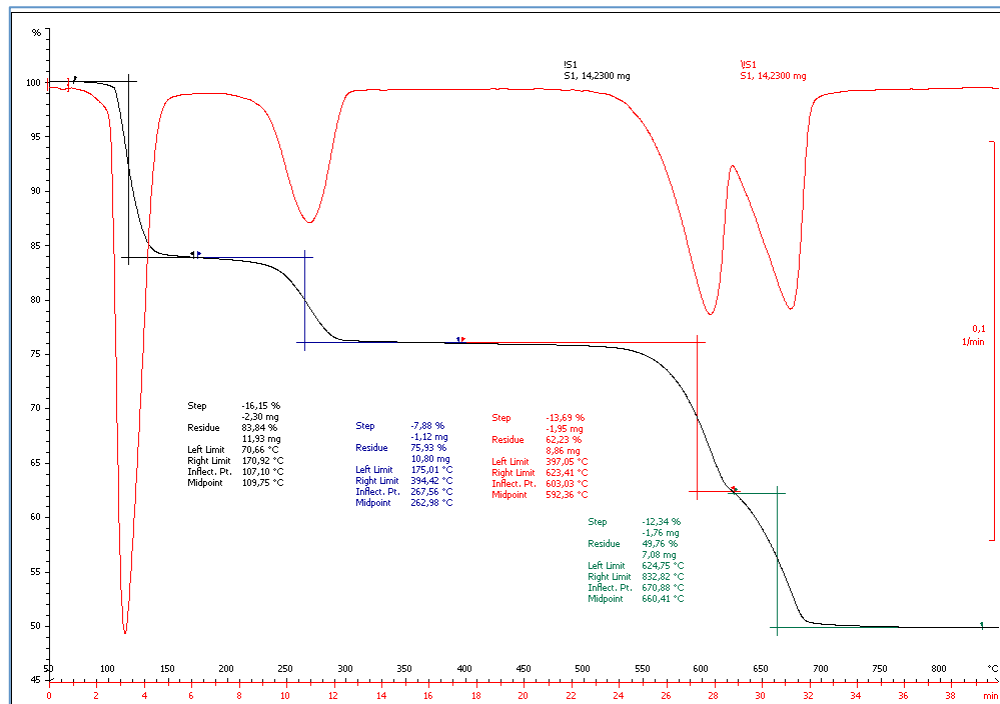


Figura 5-19: TGA Muestra FE7R

## Sulfatos férricos

### Sulfato férrico anhidro o Mikasaita ( $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3$ )

#### *Síntesis por deshidratación en horno.*

Partiendo sulfato férrico comercial RECTAPUR (CAS 15244-10-7) que denominaremos FIXR, se calienta hasta 340°C durante tres días. El FIXR se ha caracterizado previamente por el motivo mencionado anteriormente. La muestra resultante se identifica como MIKA. Se forma un polvo amarillo parduzco que se analiza mediante las técnicas disponibles. Los resultados se muestran en las Figuras 5-29 a la 5-32.

Mediante el análisis termogravimétrico se puede comprobar que no existen moléculas de agua estructurales sino solo una pequeña cantidad de agua retenida como humedad.

Se trata de un compuesto altamente deliquescente, es decir, que absorbe la humedad del ambiente llegándose a disolver en ella, por lo que se han tomado las precauciones habituales de mantenimiento en un contenedor cerrado aislado de la humedad.

#### *Ensayo de rehidratación de la Mikasaita*

Se ha pretendido evaluar la absorción de agua de la forma anhidra del sulfato férrico para observar el compuesto de formación tras dicha rehidratación.

Para ello, se tomó una porción de Mikasaita sintética y se dejó al aire libre, midiendo mediante espectroscopia Raman con regularidad su hidratación. Los resultados que se obtienen se pueden observar en la Figura 5-20.

Como se puede observar, la rehidratación tiene lugar de manera rápida formándose un compuesto de carácter amorfo con señales a 1021  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la fase amorfa del sulfato férrico con 5 moléculas de agua.

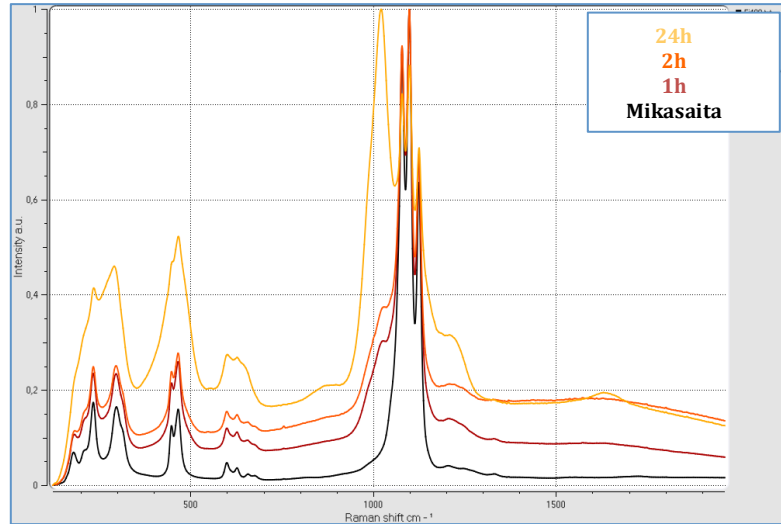
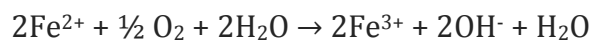


Figura 5-20: Rehidratación de la Mikasaita

### Hidroxisulfato férrico ( $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{SO}_4$ )

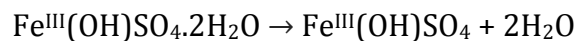
En algunas ocasiones, como ya hemos comentado, durante los ensayos de deshidratación y calcinación de sulfatos ferrosos se producía un compuesto cuyos espectros no cuadraban con los esperados en las síntesis. Tras una revisión bibliográfica[2][3] y una revisión mediante las distintas técnicas, se ha identificado el compuesto como hidroxisulfato férrico ( $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{SO}_4$ ). La hipótesis es que, en presencia del oxígeno del aire y de agua, en este caso de hidratación, el  $\text{Fe}^{\text{II}}$  se oxida a  $\text{Fe}^{\text{III}}$  formándose, además, aniones OH que se incorporan a la estructura:



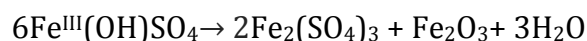
Este compuesto ha sido sintetizado calcinando una muestra de FE7R a 400°C durante unas tres horas. La muestra se denomina CRISOL2 y los resultados de su caracterización se recogen en las Figuras 25-28

El análisis termogravimétrico presenta las siguientes transiciones:

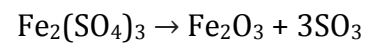
- Entre 100 y 200°C, pérdida de agua no estructural retenida.
- A 300°C, deshidratación endotérmica del compuesto hidratado



- Entre 500° y 600°C, deshidroxilación



- Entre 600° y 700°C



## Resultados espectroscópicos y analíticos de las reacciones de los sulfatos férricos anhidros.

### Muestra MIKA

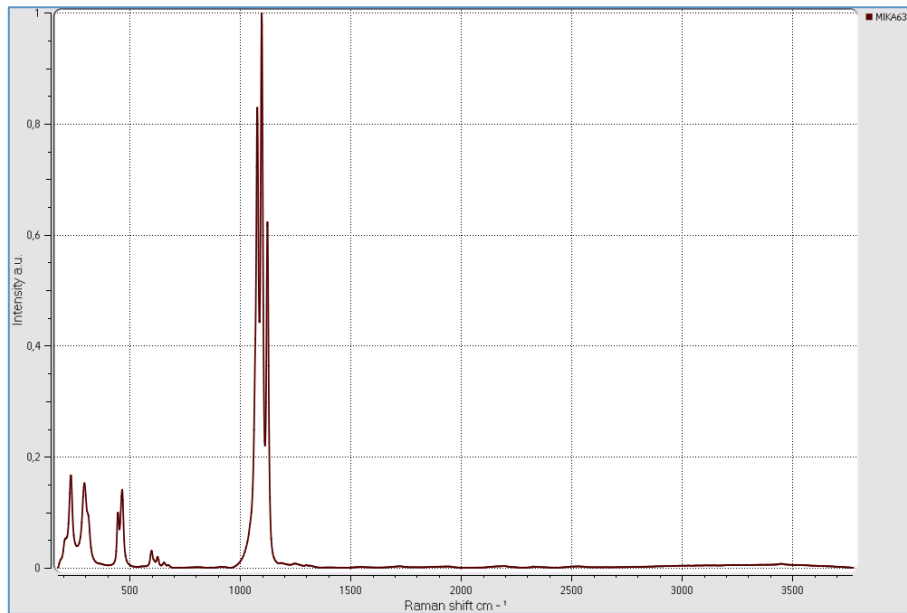


Figura 5-21: Raman 633nm Muestra MIKA

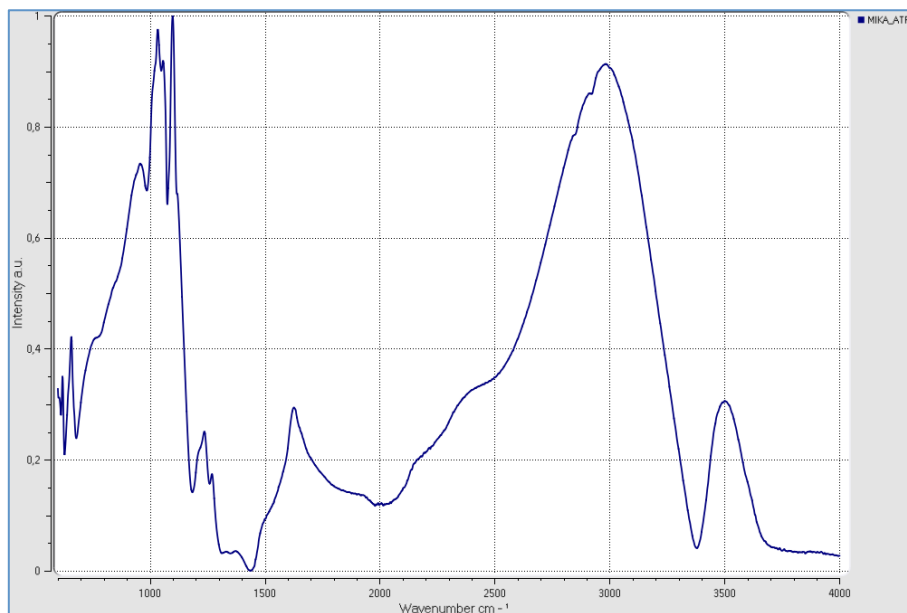


Figura 5-22: ATR Muestra MIKA



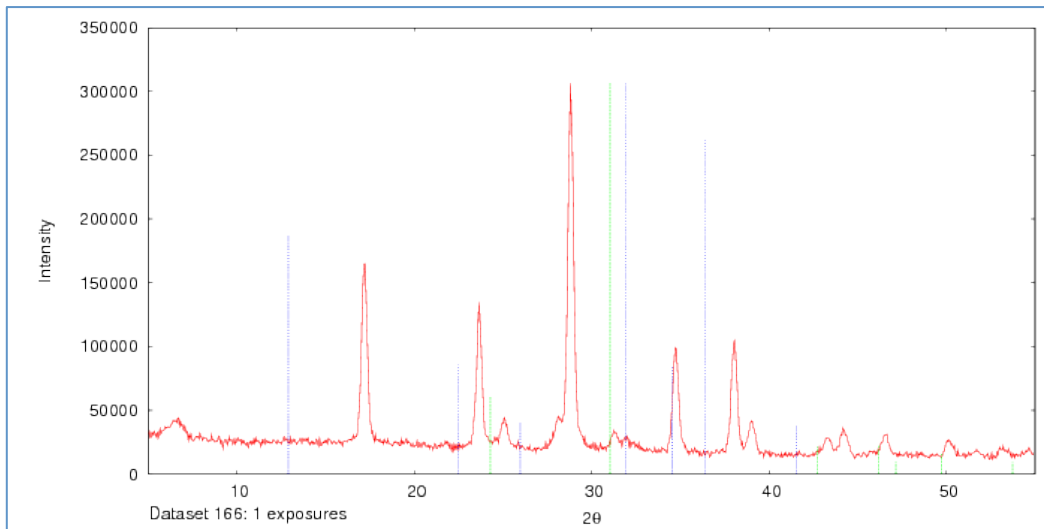


Figura 5-23: DRX Muestra MIKA

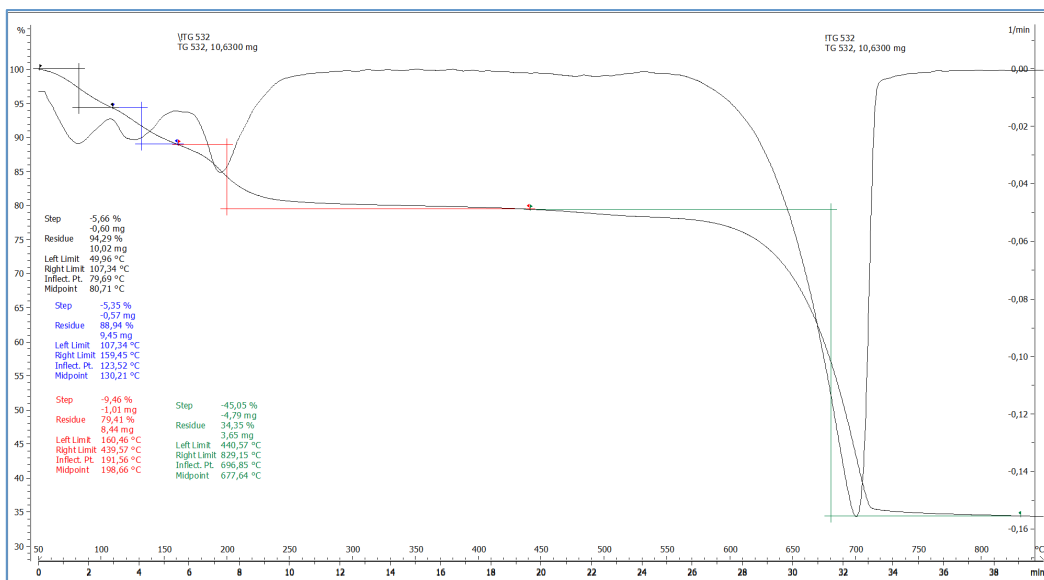
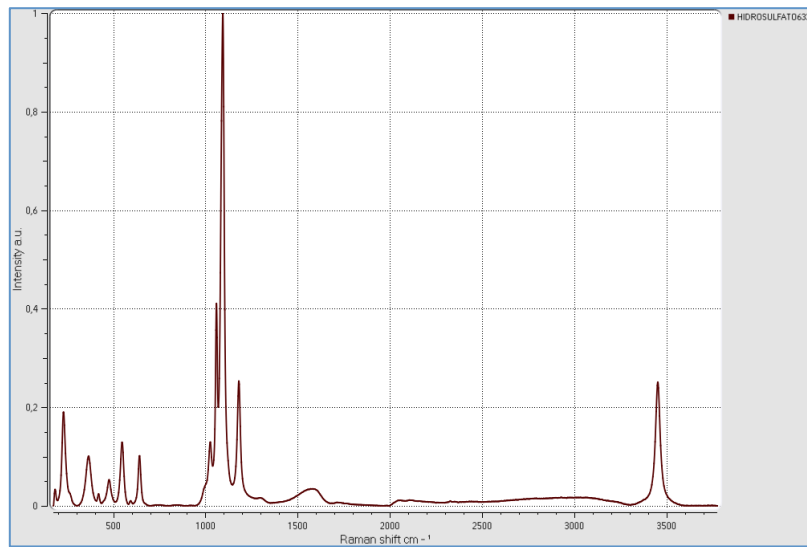
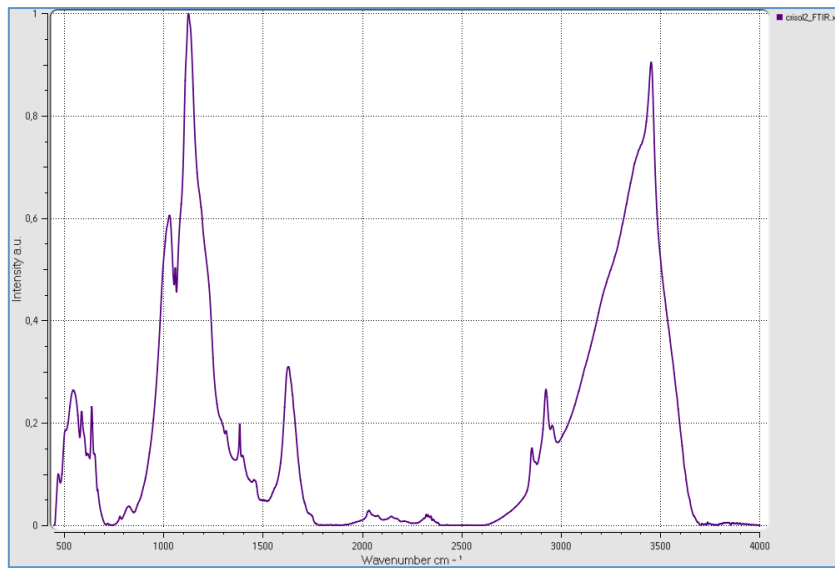


Figura 5-24: TGA Muestra MIKA

**Muestra CRISOL2**



**Figura 5-25: Raman 633nm Muestra CRISOL2**



**Figura 5-26: ATR Muestra CRISOL2**

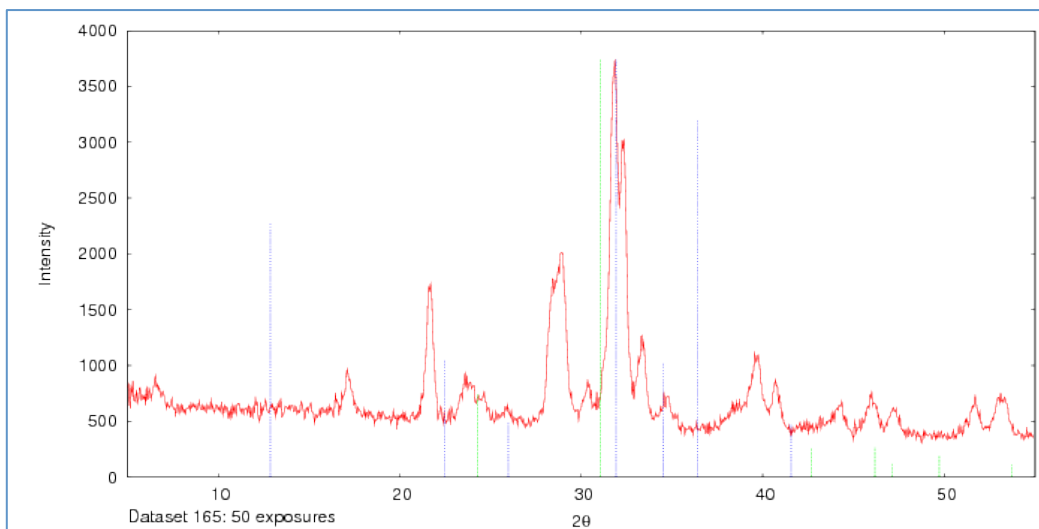


Figura 5-27: DRX Muestra CRISOL2

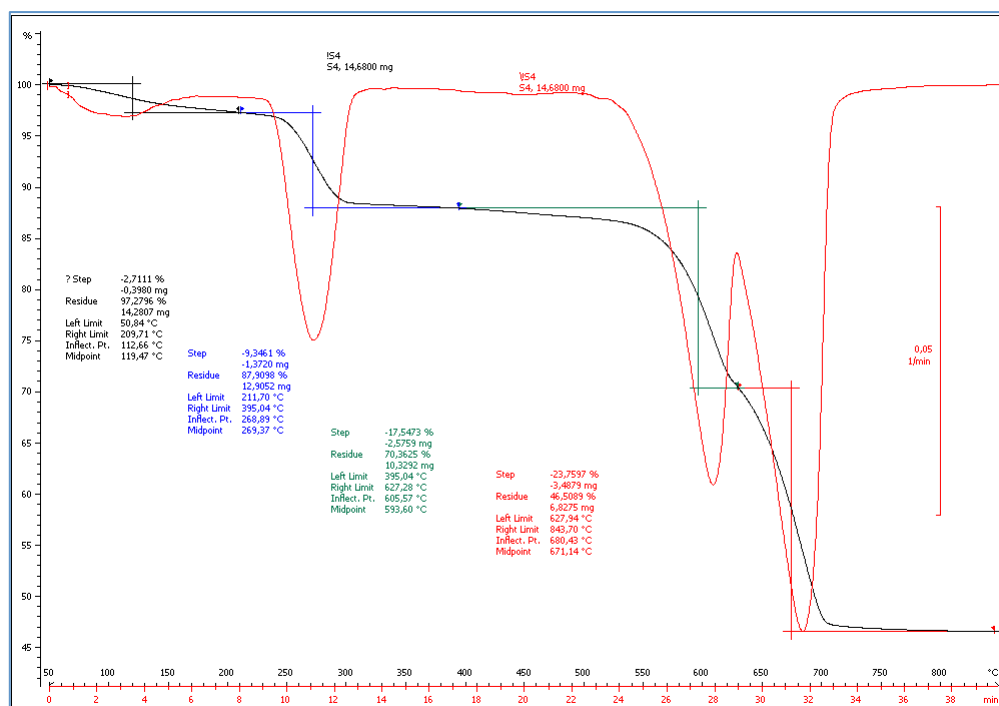


Figura 5-28: TGA Muestra CRISOL2

## Análisis de reactivos de partida

### Muestra FIXR

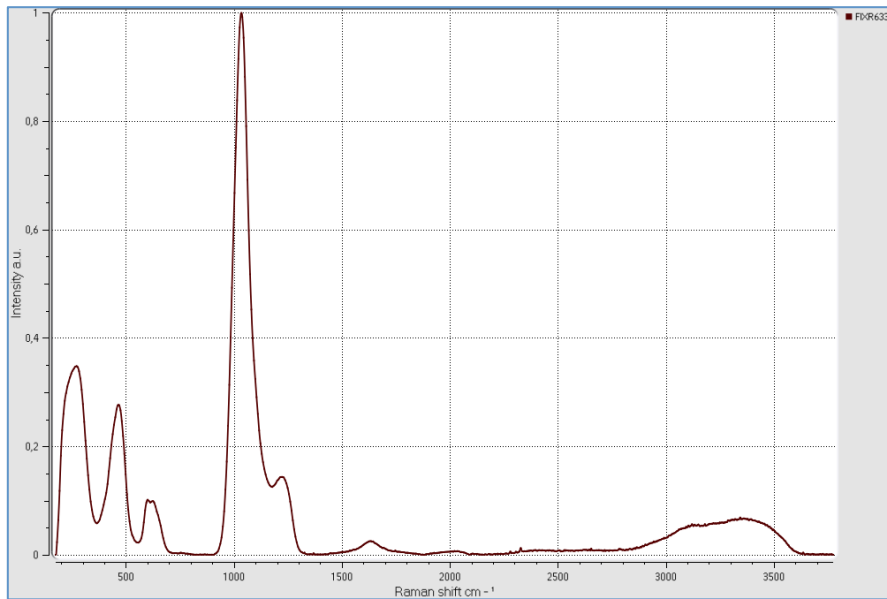


Figura 5-29: Raman 633nm Muestra FIXR

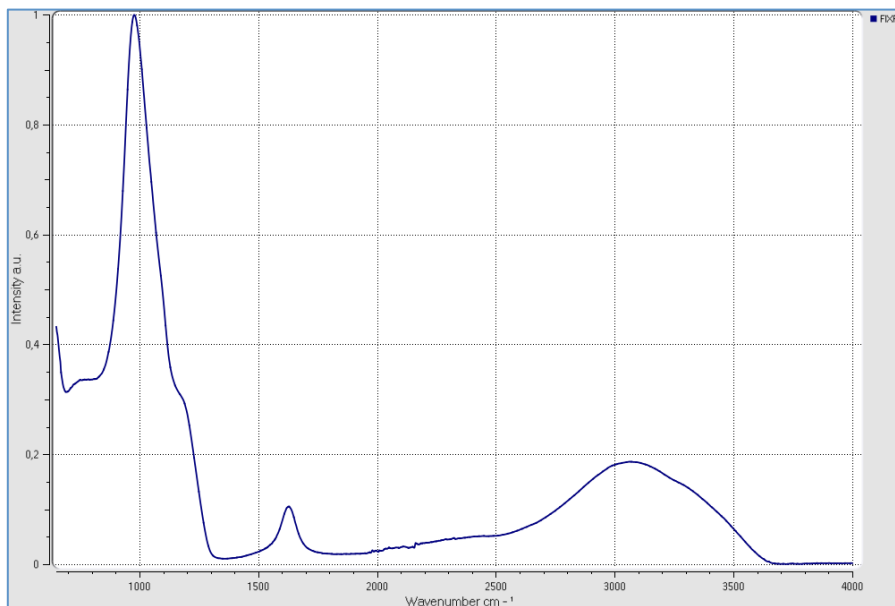


Figura 5-30: ATR Muestra FIXR

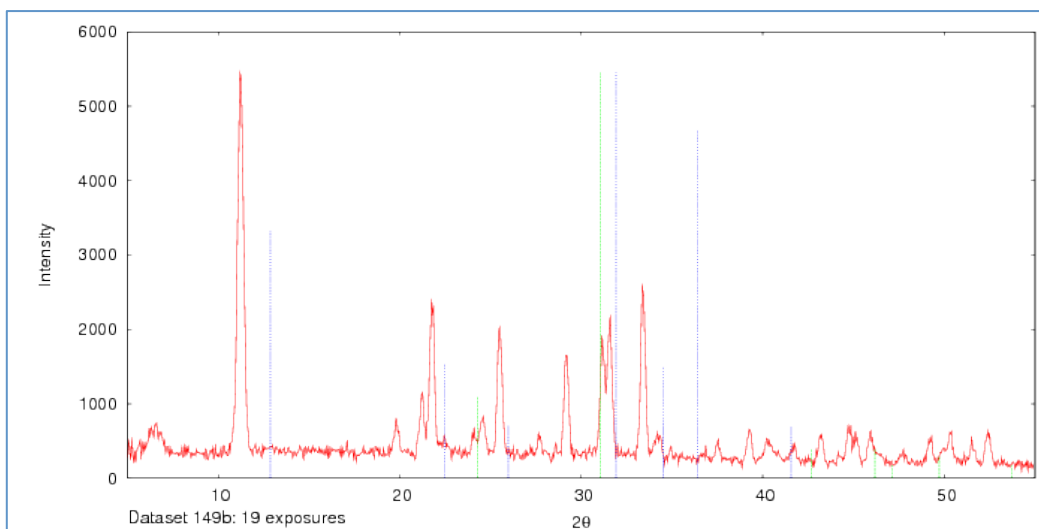


Figura 5-31: DRX Muestra FIXR

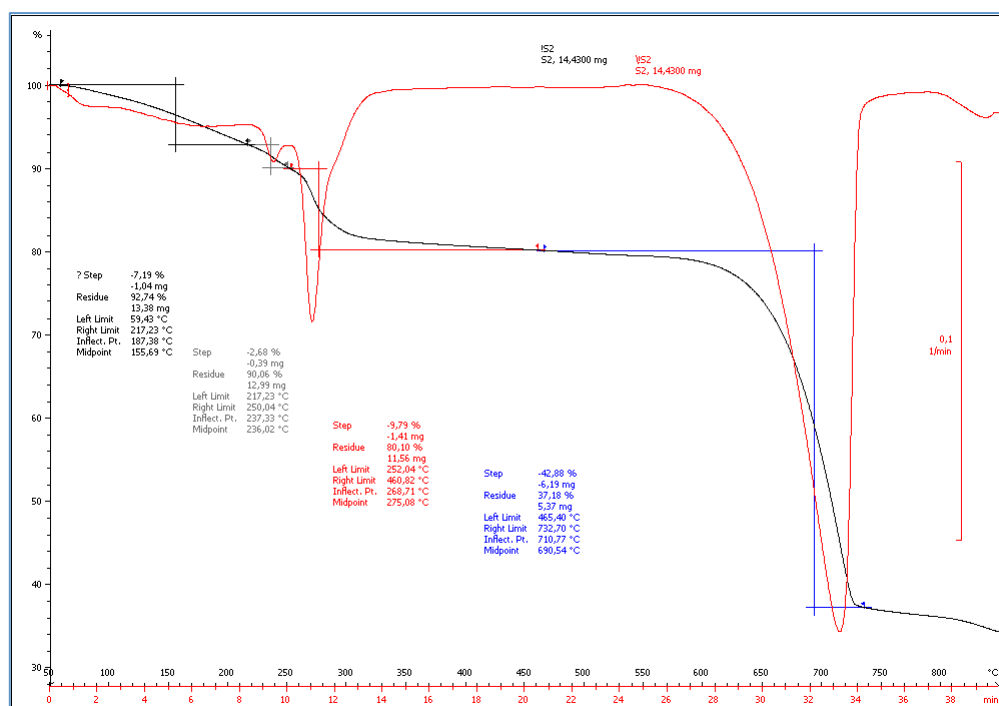


Figura 5-32: TGA Muestra FIXR

### Sulfatos férricos simples hidratados

Existe un variado conjunto de sulfatos férricos hidratados que responden a la fórmula general  $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  donde X va desde 3 hasta incluso 10 u 11 como en el caso de la Quenstedtita  $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

#### *Sulfato Férrico Pentahidratado ( $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )*

Para la síntesis de este sulfato hidratado, se sigue el método descrito por Majzlan [4]. Se parte de 44,21g de sulfato férrico, 12,63ml de ácido sulfúrico concentrado y 40 ml de agua. Se introducen en una cápsula en el reactor a 90° durante 7 días. El compuesto que se forma tiene un color blanco rosáceo con aspecto algodonoso. Se filtra y lava con metanol anhidro referenciándose como REACT07.

#### *Kornelita ( $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )*

En este primer método[5], se disuelven 2,5g de sulfato férrico en 1.17ml de agua. La disolución se pasa a un recipiente de polietileno, se cierra y se coloca en la estufa a 75°. Después de 48h, el precipitado inicial amarillo que se forma se identifica como Ferricopiapita. La muestra se deja dentro de la estufa 9 días más y posteriormente se deja enfriar lentamente. Después del enfriamiento, el precipitado que ha adquirido un carácter esponjoso toma un color rosáceo pálido característico de la Kornelita. La muestra se nombra como KORNE01 (Figura 5-33).



Figura 5-33: Kornelita Sintética

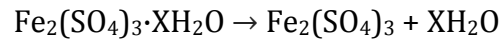
#### *Paracoquimbita ( $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )*

Hay diversos métodos de síntesis de Paracoquimbita. En nuestro caso, se ha partido de 4g de disolución saturada de  $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3$  a la que se ha incorporado 0.3g de ácido sulfúrico concentrado. El precipitado formado se lava y se filtra con etanol. La muestra se denomina PARACOQ.

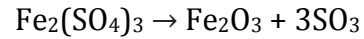
El análisis termogravimétrico de las muestras es similar para los tres compuestos. Una primera etapa donde presenta las pérdidas de agua de hidratación en sucesivos pasos

y una última con la descomposición del sulfato centrada en 686°C. Los procesos serían:

- Entre 100 y 200°C



- Entre 600°C y 750°C



Sin embargo, se puede ver como mientras en el pentahidrato y la kornelita la pérdida de agua es más o menos en una etapa continua, en la paracoquimbita se produce en tres etapas diferenciadas, lo que indica que el agua en su estructura está ligada de tres maneras diferentes.

### Romboclasa ( $(H_3O^+)Fe^{III}(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ )

Existen diversos métodos de síntesis de Romboclasa, ya que es uno de los sulfatos más estables y normalmente “terminales” en las secuencias de transformación de los mismos.

Por ejemplo Hyde [6] propone simplemente añadir a 9,64g de  $Fe^{III}_2(SO_4)_3$  hidratado, 5,05ml de ácido sulfúrico concentrado y 20,91ml de agua. Se mantiene durante 7 días permitiendo la precipitación de Romboclasa para posteriormente filtrarla y lavarla con acetona.

Otro método, el de Ling[7] consiste en añadir a 4g de disolución saturada de  $Fe^{III}_2(SO_4)_3$  0,6g de ácido sulfúrico concentrado. El precipitado formado se filtra y se lava con etanol.

También Peterson[8] desarrolló una variante de este método realizada a alta temperatura.

En nuestro caso, utilizaremos una mezcla de ambos métodos, usando las proporciones del método de Hyde, pero usando el reactor y a 110°C. De esta forma, se evita la formación de Ferricopiapita obteniéndose cristales de mayor pureza y tamaño (Figura 5-34).

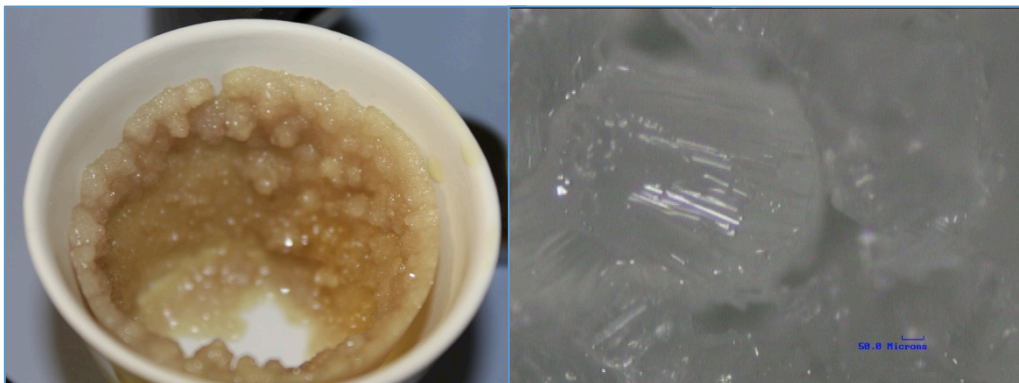


Figura 5-34: Romboclasa sintética. En el reactor y microfotografía (x5)

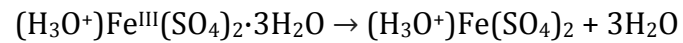
Los resultados se exponen en las figuras 5-47 al 5-50.

El análisis termogravimétrico, en este caso, cinco etapas, y algo más complejas que en los casos anteriores. las tres primeras de pérdida de agua con picos a 140, 180 y 229°C, una intermedia de pérdida el catión hidronio y una ultima con la descomposición del sulfato centrada en 686°C.

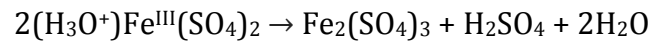
Los procesos serian:



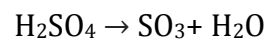
- A unos 140°C pérdida del agua



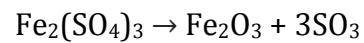
- A unos 180°C, descomposición de hidronio



- A unos 229°C, evaporación del sulfúrico y el siguiente pico su descomposición a 305°C



- Entre 600° y 750°C



## Resultados espectroscópicos de los experimentos con sulfatos férricos

### Muestra REACT07

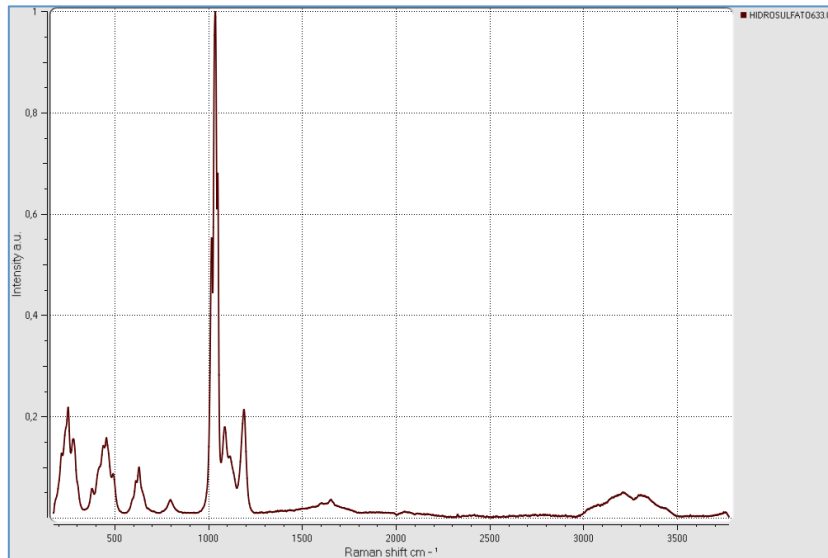


Figura 5-35: Raman 633nm Muestra REACT07

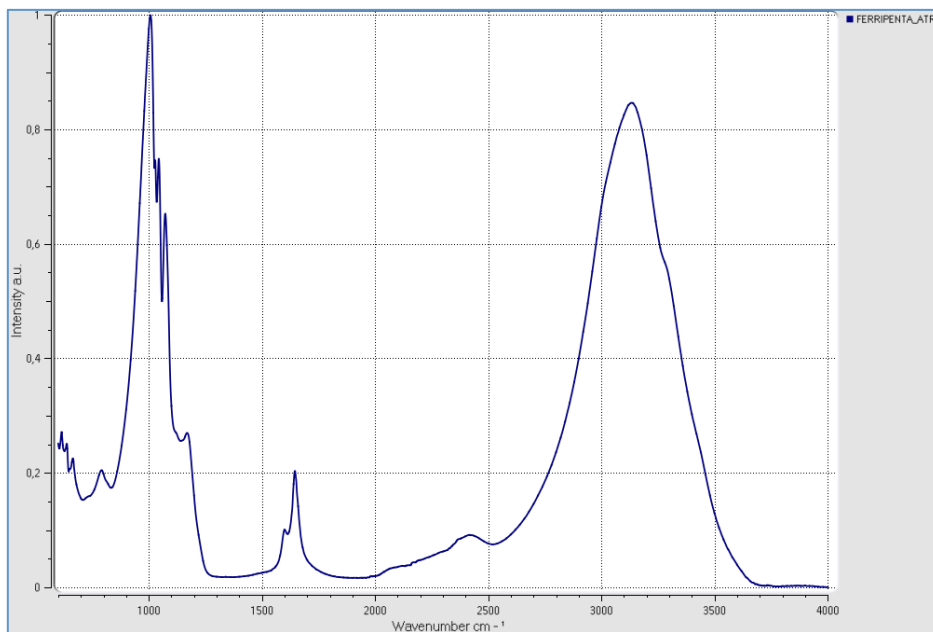


Figura 5-36: ATR Muestra REACT07

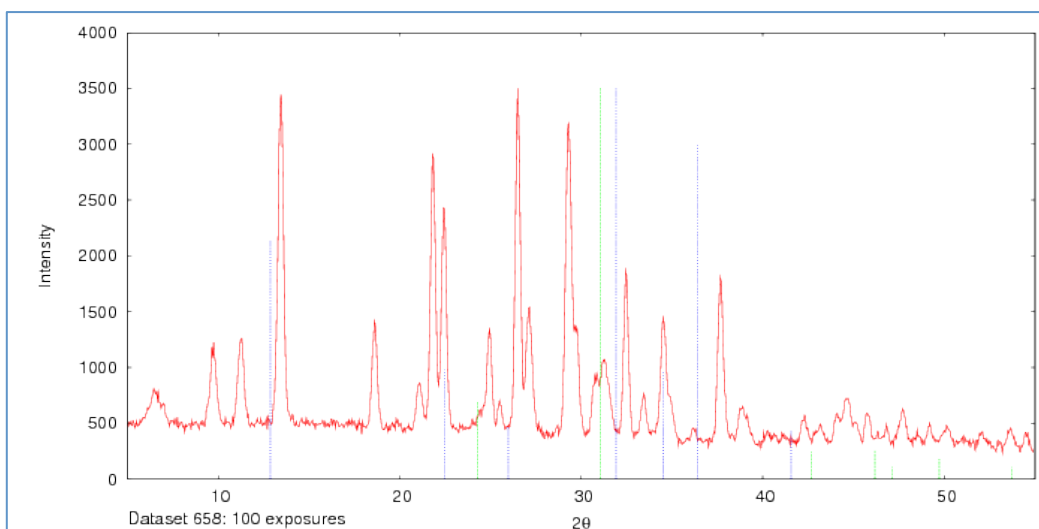


Figura 5-37: DRX Muestra REACT07

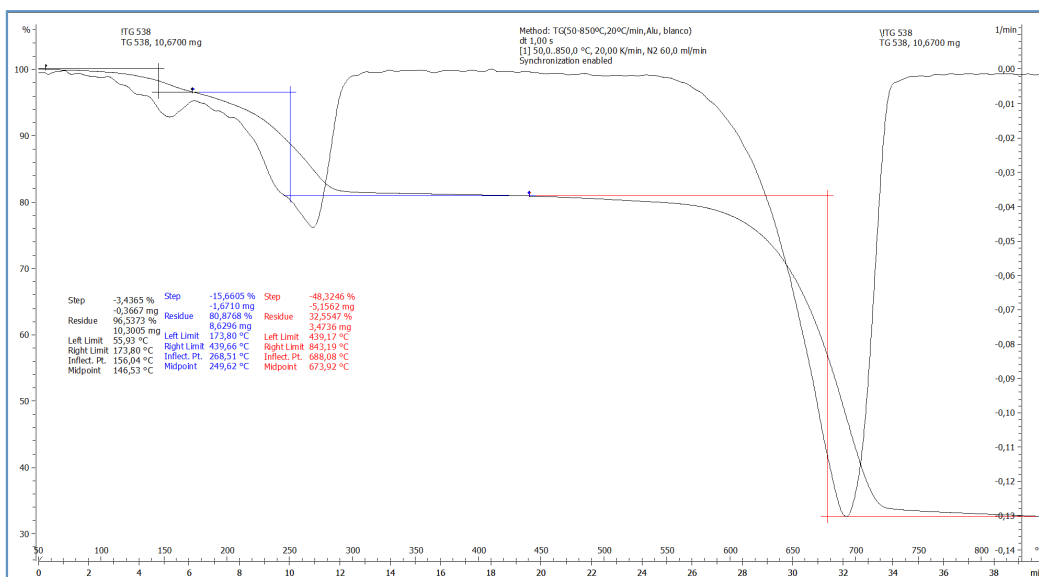
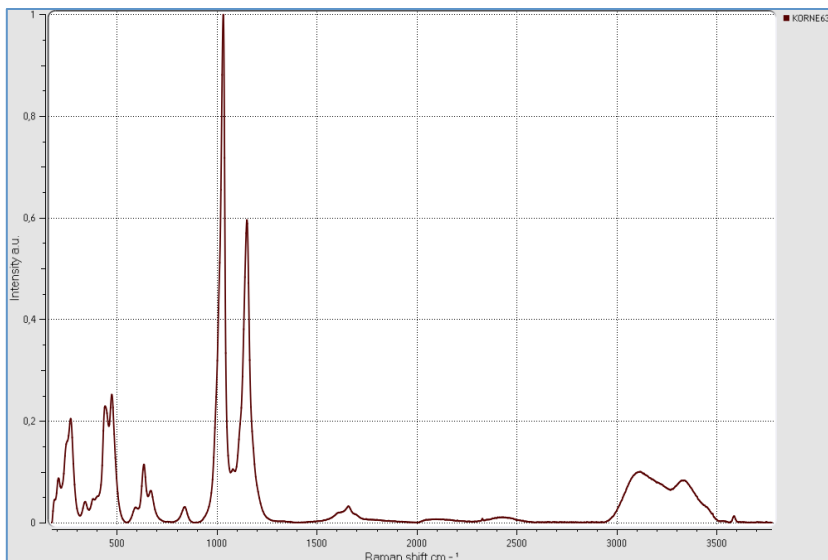
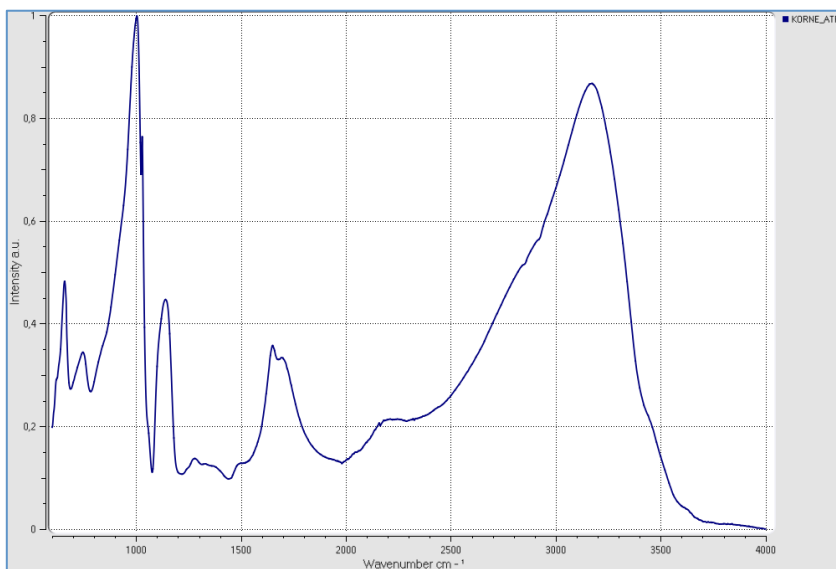


Figura 5-38: TGA Muestra REACT07

**Muestra KORNE01**



**Figura 5-39: Raman 633nm Muestra KORNE01**



**Figura 5-40: ATR Muestra KORNE01**

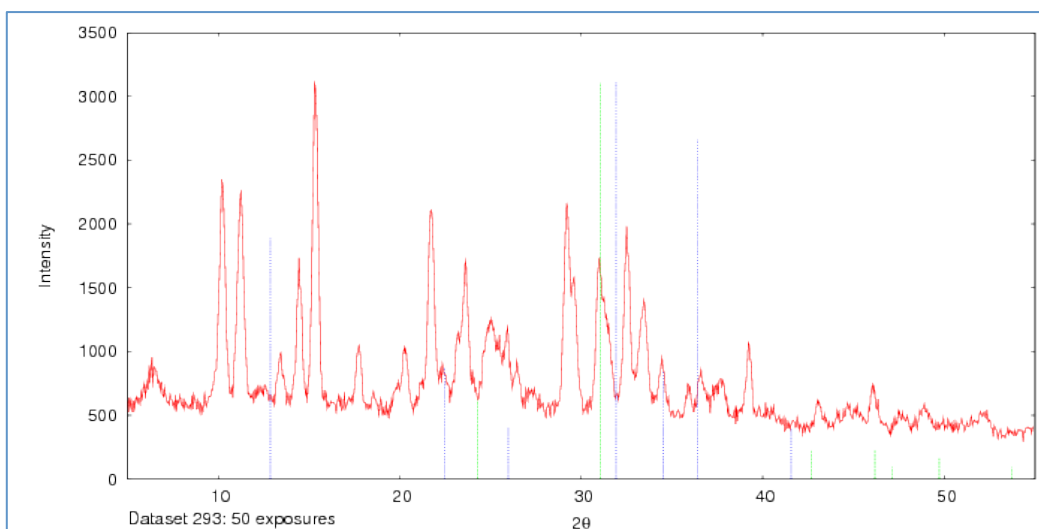


Figura 5-41: DRX Muestra KORNE01

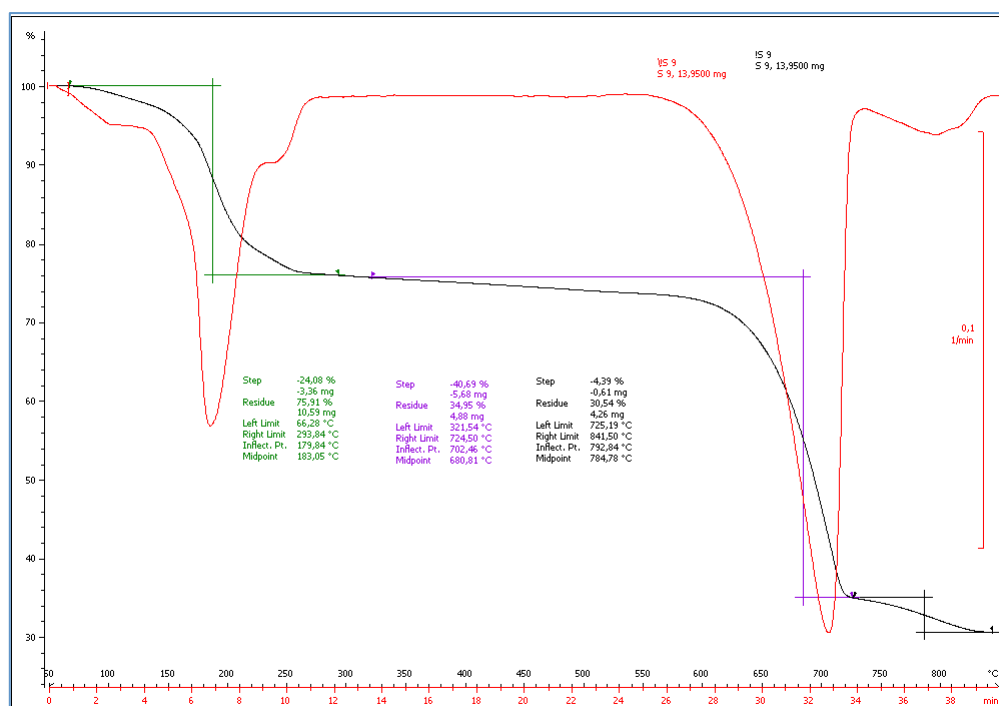
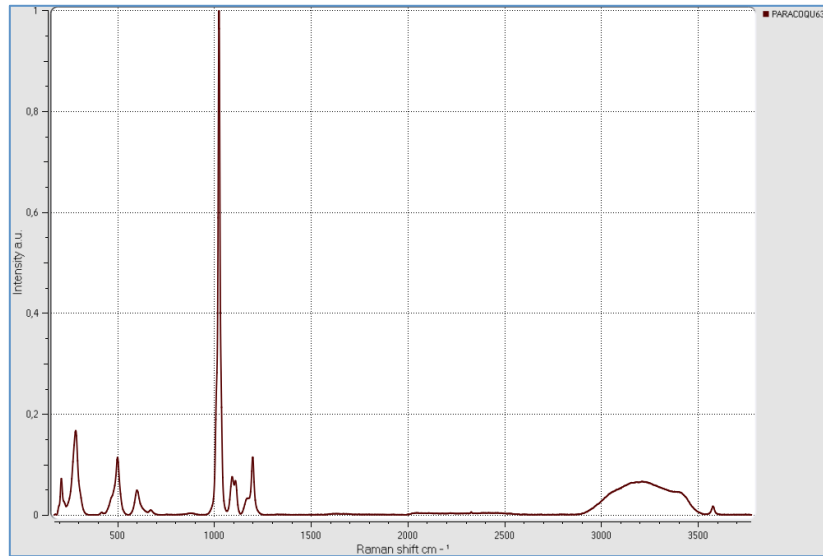
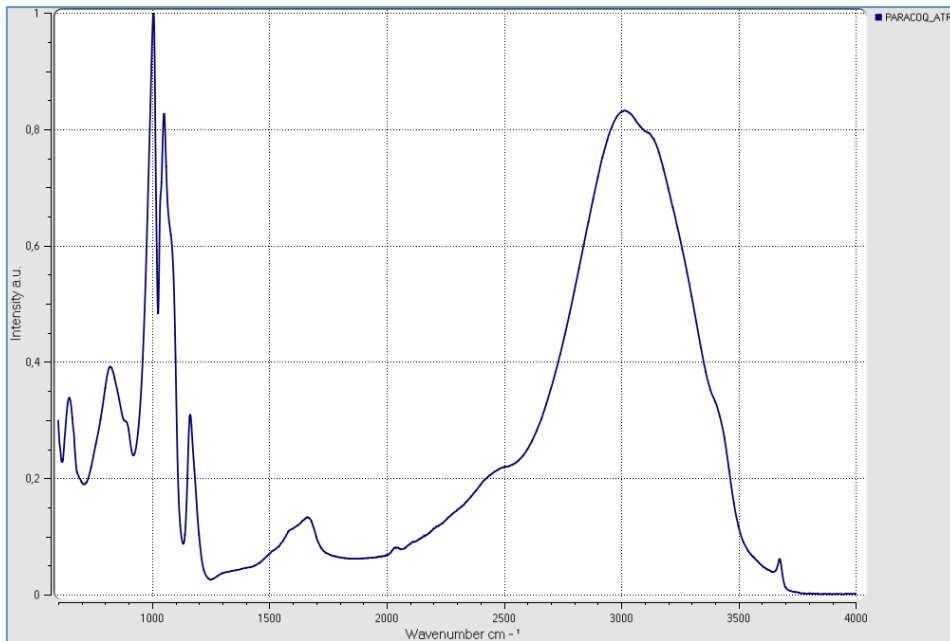


Figura 5-42: TGA Muestra KORNE01

**Muestra PARACOQ**



**Figura 5-43: Raman 633nm Muestra PARA01**



**Figura 5-44: ATR Muestra PARA01**

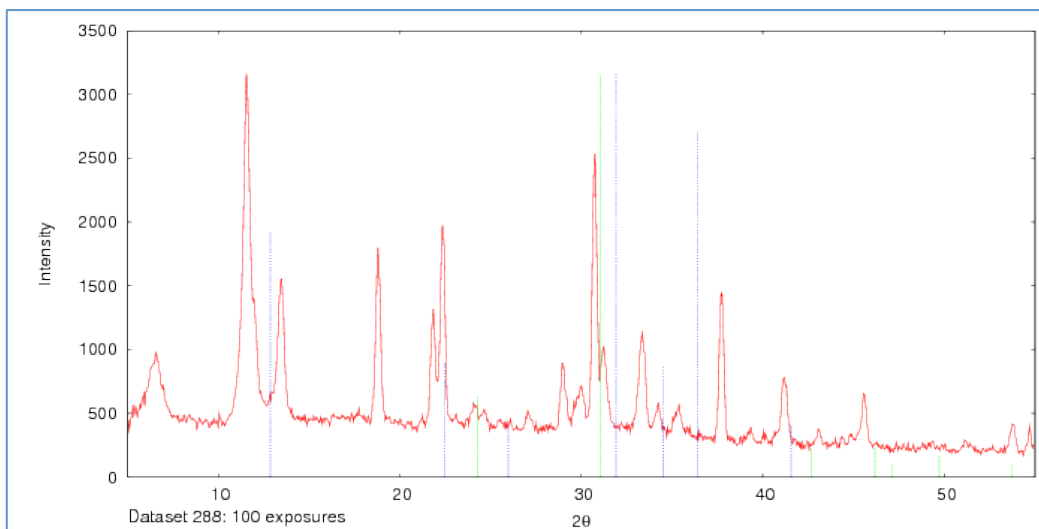


Figura 5-45: DRX Muestra PARA01

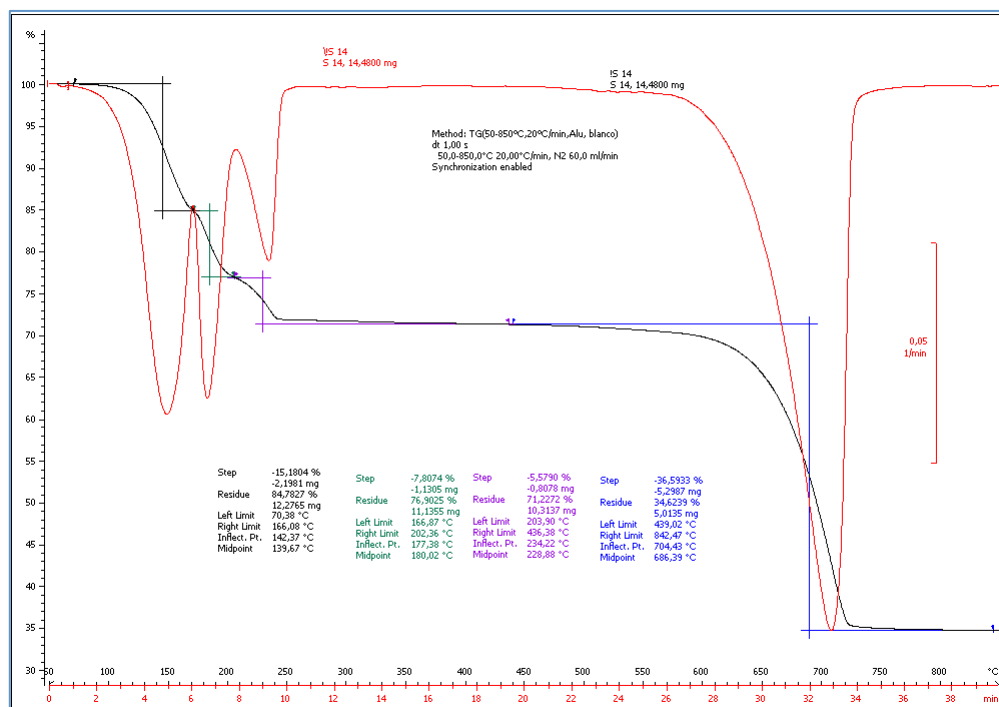
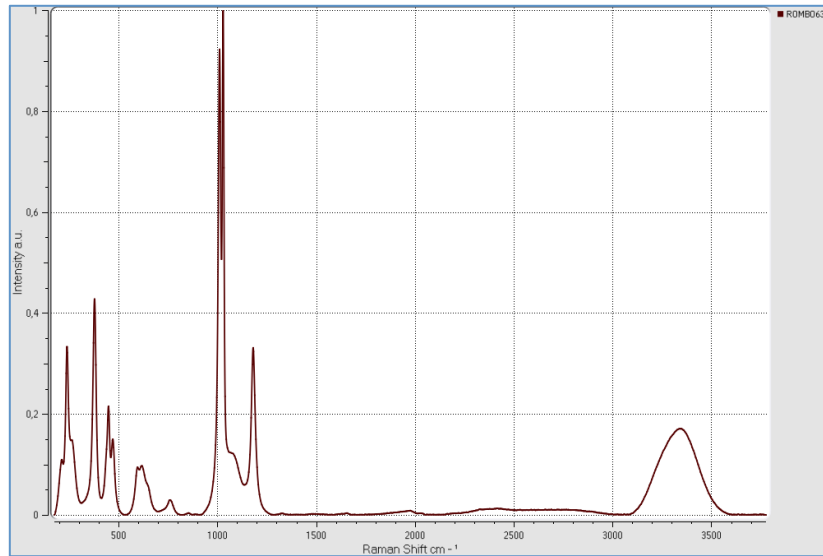
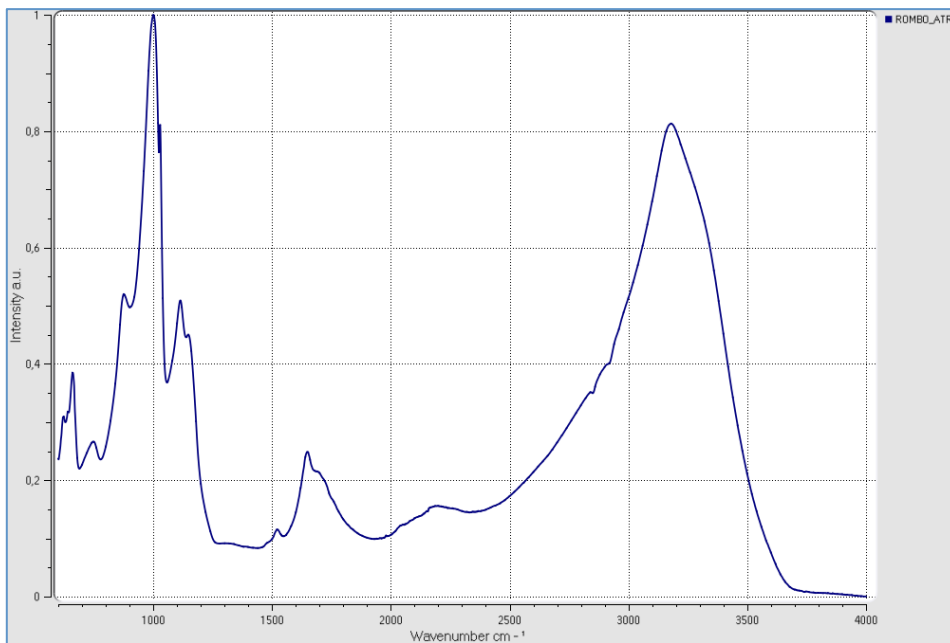


Figura 5-46: TGA Muestra PARA01

**Muestra ROMBO**



**Figura 5-47: Raman 633nm Muestra ROMBO**



**Figura 5-48: ATR Muestra ROMBO**



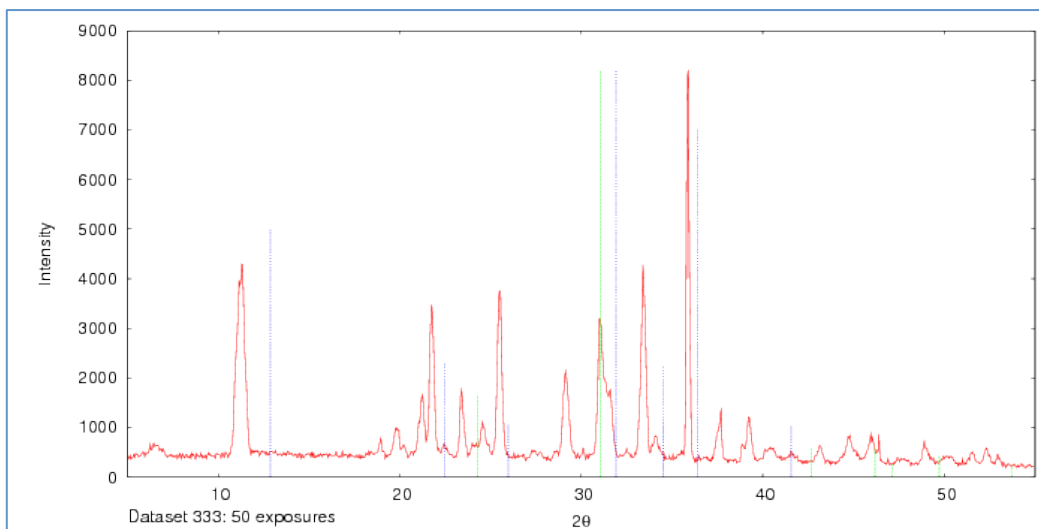


Figura 5-49: DRX Muestra ROMBO

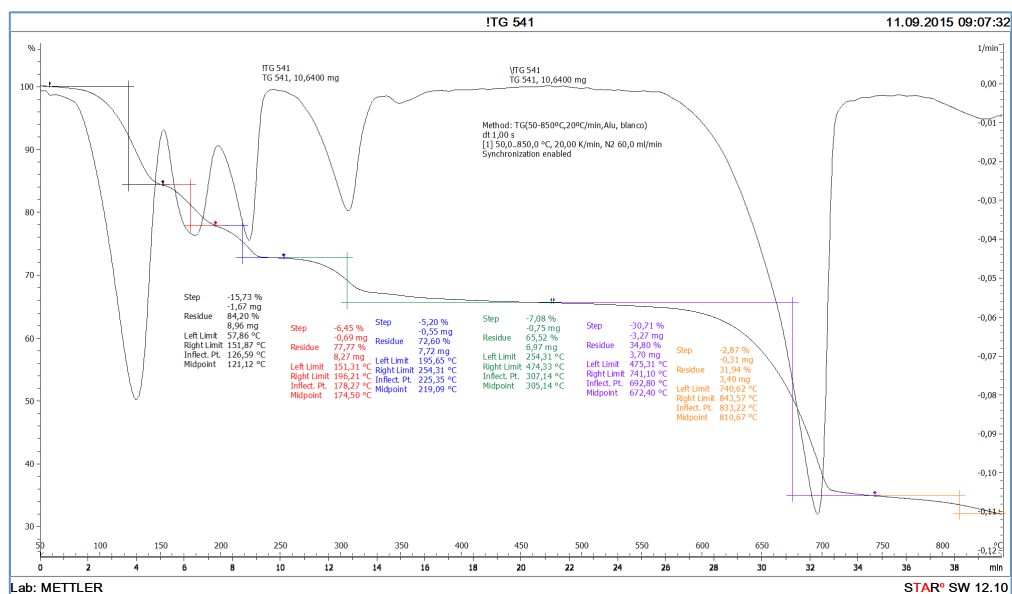


Figura 5-50: TGA Muestra ROMBO



## Grupo de la jarosita

El grupo de la Jarosita engloba a los compuestos cuya fórmula general es  $M^+Fe^{III}_3(SO_4)_2(OH)_6$  siendo M un catión monovalente normalmente ( $M=K, Na, Ag, H_3O^+, NH_4^+$ ) o también Pb(II). En este caso, se han sintetizado únicamente los de catión monovalente.

### Síntesis a baja temperatura

Para su síntesis se utiliza el método general propuesto por Lu[9] basado en los métodos presentados por Dutrizac y Kaiman en 1976. Para ello, se combina una disolución ácida de sulfato férrico con un compuesto que incorpore el catión monovalente a la reacción.

- **Jarosita ( $KFe^{III}_3(SO_4)_2(OH)_6$ ):** Se prepara una disolución con  $KNO_3$  (30g/l),  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$  (35g/l) y 0.01M  $H_2SO_4$ . La disolución se calienta a  $90^\circ C$  y se mantiene a esa temperatura con agitación entre una hora y media y dos horas y media. Se observa como se va formando un precipitado amarillento que se filtra y lava con agua destilada y, posteriormente, se seca a  $110^\circ C$  no más de 5 minutos. El compuesto formado se referencia KJ.
- **Natrojarosita ( $NaFe^{III}_3(SO_4)_2(OH)_6$ ):** Se prepara una disolución con  $Na_2SO_4$  (64g/l),  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$  (43,57g/l) y 0.01M  $H_2SO_4$ . La disolución se calienta también a  $90^\circ C$  y se mantiene a esa temperatura con agitación durante dos horas y media. Se observa la formación de un precipitado, en este caso, anaranjado, que se filtra y lava con agua destilada y se seca a  $110^\circ C$  no más de 5 minutos, denominándose al compuesto obtenido NAJ.
- **Argentojarosita ( $AgFe^{III}_3(SO_4)_2(OH)_6$ ):** Se prepara una disolución con  $Ag_2SO_4$  (50,4g/l),  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$  (35,0g/l) y 0.01M  $H_2SO_4$ . La disolución se calienta a  $90^\circ C$  y se mantiene a esa temperatura con agitación entre una hora y media y dos horas y media. Se forma un precipitado amarillo, se filtra y lava con agua destilada y se seca a  $110^\circ C$  no más de 5 minutos, referenciándose la muestra formada como AGJ.
- **Amoniojarosita ( $NH_4Fe^{III}_3(SO_4)_2(OH)_6$ ):** En este caso se usaron dos fuentes distintas de catión amonio.

En la primera, se prepara una disolución con  $(NH_4)_2NO_3$  (23,7g/l),  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$  (35g/l) y 0.01M  $H_2SO_4$ . En la segunda, se parte de una disolución de  $(NH_4)_2SO_4$  (59,5g/l),  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$  (35,0g/l) y 0.01M  $H_2SO_4$ . Ambas disoluciones se calientan a  $90^\circ C$  en agitación durante dos horas y media. Los precipitados, se filtran y lavan con agua destilada y de nuevo se

secan a 110°C no más de 5 minutos, denominándose a las muestras obtenidas AMJ1 y AMJ2 respectivamente.

Las muestras, una vez secas, se analizan por todos los métodos de análisis expuestos y sus resultados se representan en las Figuras 5-55 a 5-70.

### Síntesis hidrotermal

Para la síntesis hidrotermal de las jarositas, se ha utilizado, en este caso, el reactor hidrotermal Parr. Con ello, se pretende simular la formación a más alta temperatura como ocurre en los entornos hidrotermales. Para ello, se utiliza el método descrito por Lu[9] modificado ligeramente, aumentando la cantidad del catión monovalente respecto a la cantidad estequiométrica necesaria. El procedimiento es prácticamente el mismo para todos excepto para la Hidroniojarosita.

- **Jarosita:** Se preparan 3,9375g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 60 ml de agua destilada y se le incorpora 0,8000g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Se colocan en una cápsula en el interior del reactor y se mantienen a 140°C durante 60 horas. Se forma un precipitado anaranjado que se lava con agua destilada y se seca a 110°C menos de 5 minutos, denominándose a la muestra REACT02 (Figura 5-51).

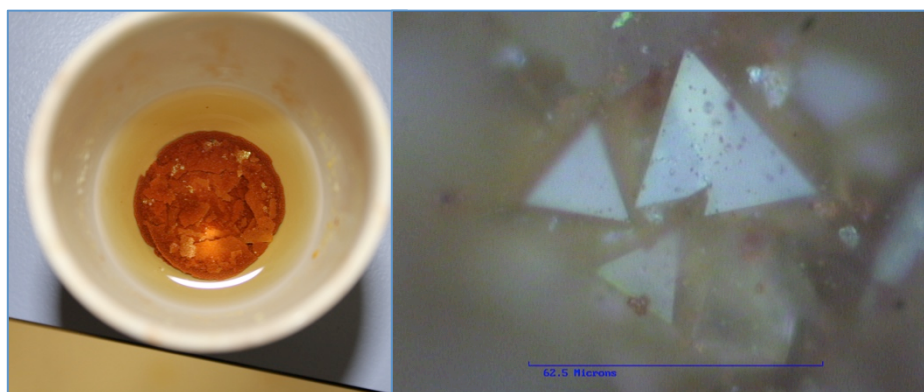


Figura 5.51.- Jarosita sintetizada en el reactor/Microfotografía REACT02 (x50).

- **Natrojarosita:** Se preparan 3,9375g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 60 ml de agua destilada y se le añaden 0,500g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Se colocan en una cápsula en el interior del reactor y se mantienen a 140°C durante 60 horas. Se forma un precipitado anaranjado brillante que se lava con agua destilada y se seca a 110°C menos de 5 minutos, referenciándose al compuesto REACT03 (Figura 5-52).

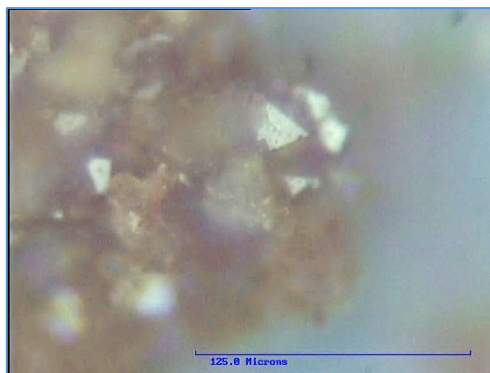


Figura 5.52.- Microfotografía REACT03 (x20).

- **Amoniojarosita:** Se preparan 3,9375g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 60 ml de agua destilada y se le incorpora la cantidad necesaria de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , en este caso, 0,600g. Se colocan en una cápsula en el interior del reactor y se mantienen a  $140^\circ\text{C}$  durante 60 horas. Se forma un precipitado anaranjado pálido que se lava con agua destilada y se seca a  $110^\circ\text{C}$  menos de 5 minutos, denominándose a esta muestra REACT05. En este caso, los cristales formados son mucho más pequeños que con los dos reactivos anteriores.
- **Argentojarosita:** Se preparan 3,9375g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 60 ml de agua destilada y se le añaden 1,600g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Se colocan en una cápsula en el interior del reactor y se mantienen a  $140^\circ\text{C}$  durante 60 horas. Se forma un precipitado anaranjado que se lava con agua destilada y se seca a  $110^\circ\text{C}$  menos de 5 minutos, denominándose al compuesto obtenido REACT06 (Figura 5-53).

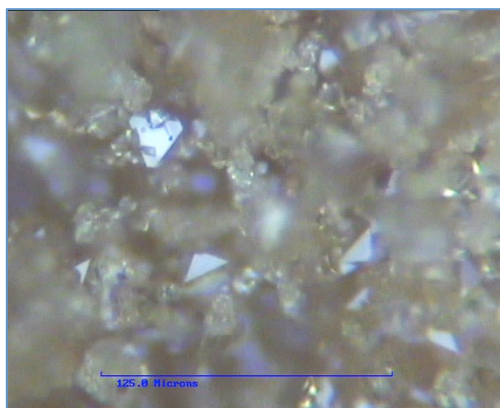


Figura 5.53.- Microfotografía REACT06 (x20).

- **Hidroniojarosita ( $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ):** Se preparan 3,94g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 60 ml de agua destilada. Se colocan en una cápsula en el interior del reactor y se mantienen a  $140^\circ\text{C}$  durante 60 horas. Se forma un precipitado amarillento que se lava con agua destilada y se seca a  $110^\circ\text{C}$  menos de 5 minutos, referenciándose al compuesto formado REACT01 (Figura 5-54).

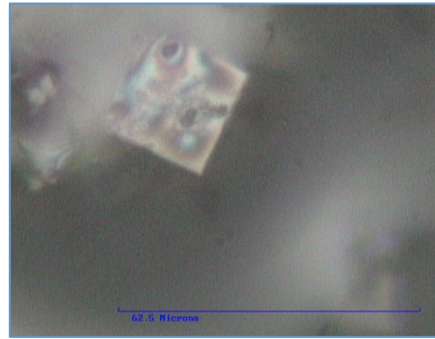


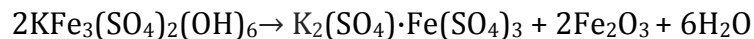
Figura 5.54.- Microfotografía REACT01 (x50).

A diferencia de los anteriores, en este caso, el hábito de los microcristales es cúbico en lugar de octaédrico.

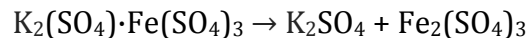
La primera diferencia que se observa, respecto al método de baja temperatura, es que en lugar de precipitar, los cristales crecen en las paredes del crisol (luego se desprenden) siendo su tamaño mucho mayor y más definido. Otra diferencia es que son mucho menos termolábiles que los evaporíticos soportando sin problemas la potencia del láser al realizarse los espectros Raman.

La interpretación general de los resultados termogravimétricos, para los cationes alcalinos (K, Na) sería:

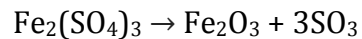
- Entre 350 y 500°C



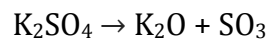
- A 500°C



- Entre 650° y 750°C

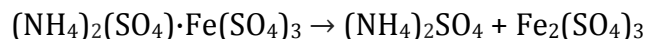
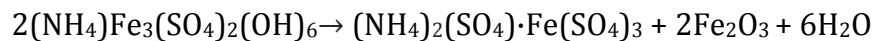


- A 1000°C

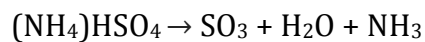


Sin embargo, para el caso de la amoniojarosita, la descomposición del sulfato de amonio sucede en dos etapas:

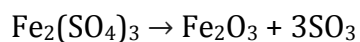
- Entre 350 y 500°C



- A 590°C



- Entre 650° y 750°C



En el caso de la argentojarosita, el sulfato de plata que se forma, se transforma primero en óxido de plata y posteriormente en plata nativa.

No se han podido realizar los ensayos termogravimétricos en todas las muestras al no haber cantidad suficiente para ello.

## Resultados espectroscópicos y analíticos de las síntesis de jarositas

### Muestra KJ

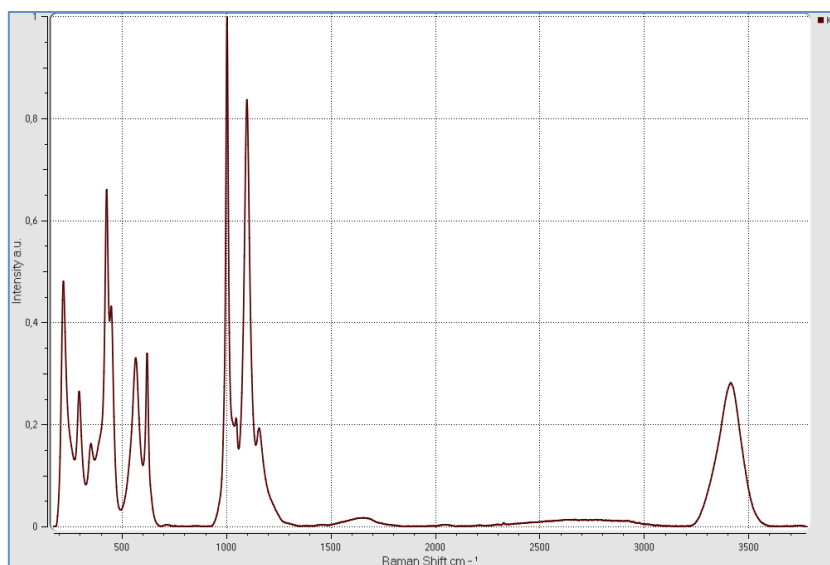


Figura 5-55: Raman 633nm Muestra KJ

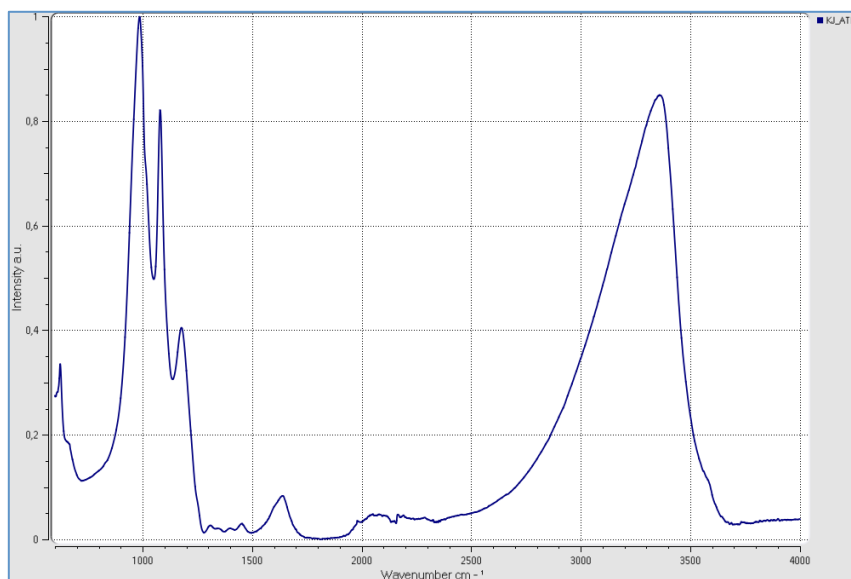


Figura 5-56: ATR Muestra KJ



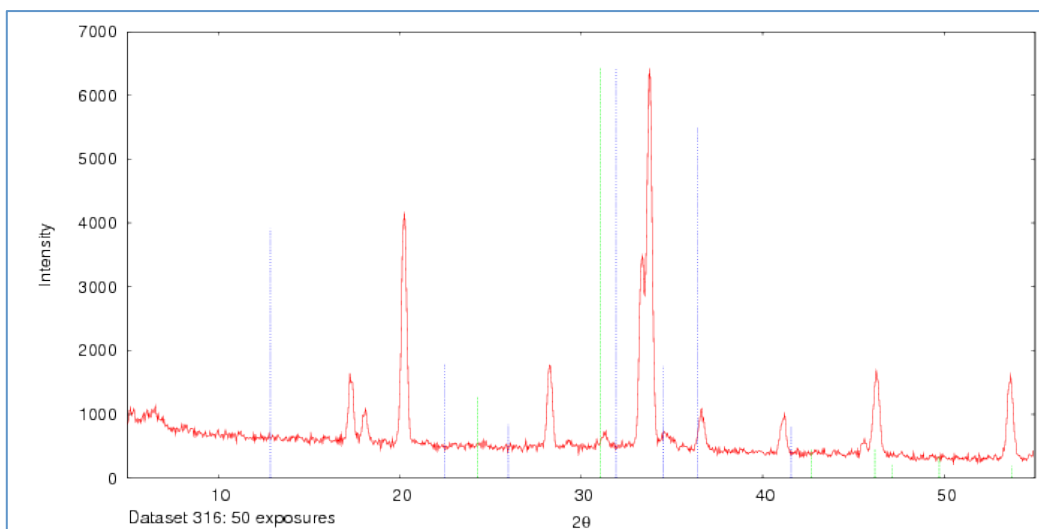


Figura 5-57: DRX Muestra KJ

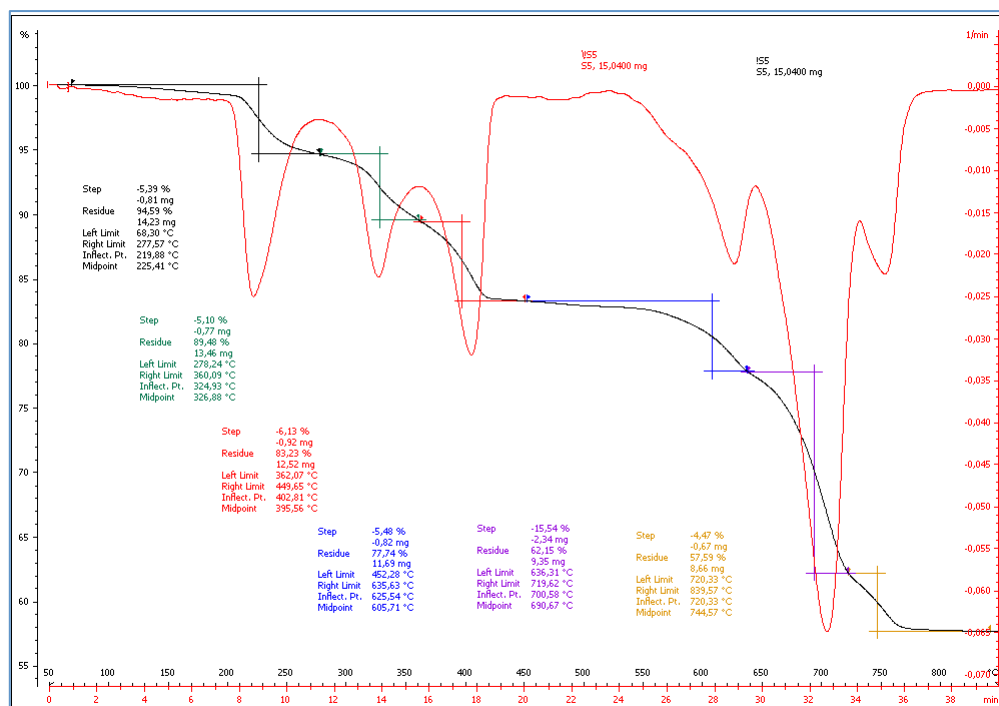
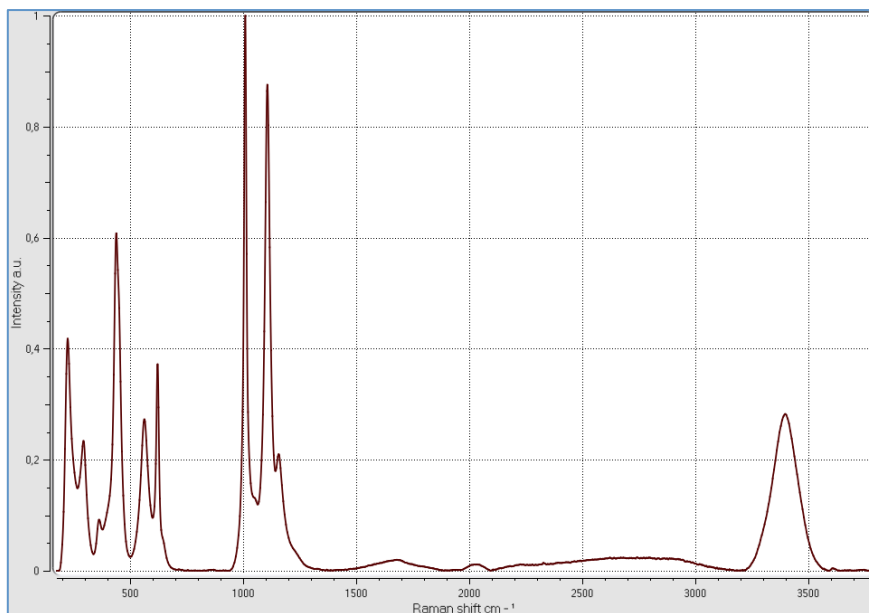
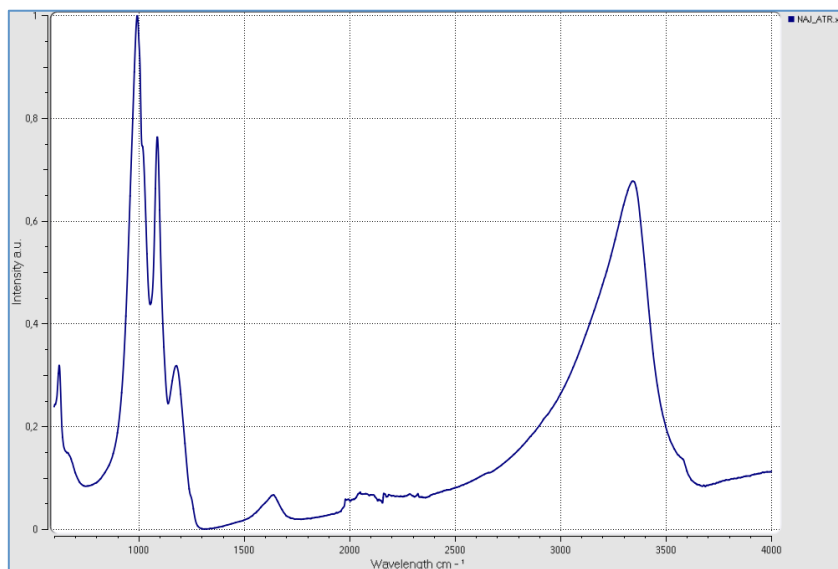


Figura 5-58: TGA Muestra KJ

**Muestra NAJ**



**Figura 5-59: Raman 633nm Muestra NAJ**



**Figura 5-60: ATR Muestra NAJ**

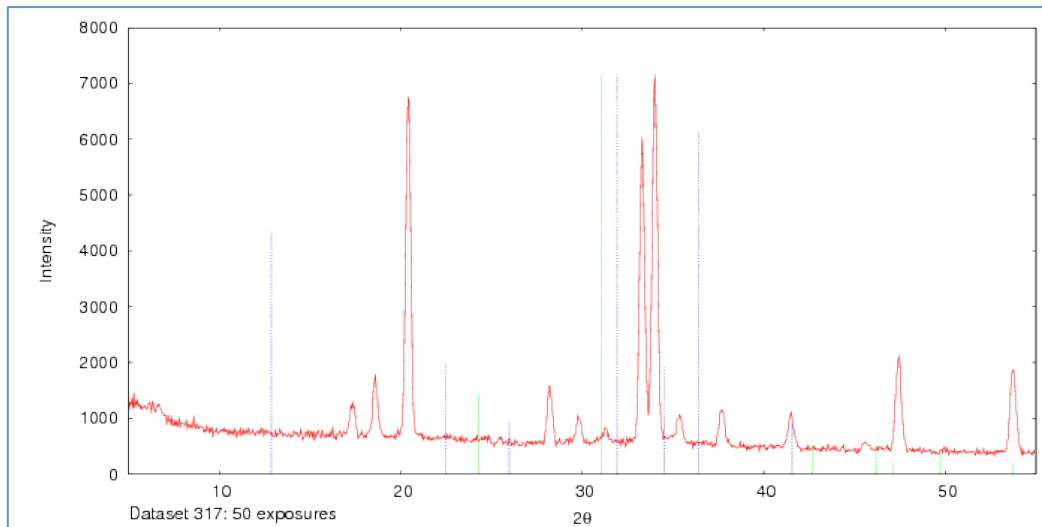


Figura 5-61: DRX Muestra NAJ

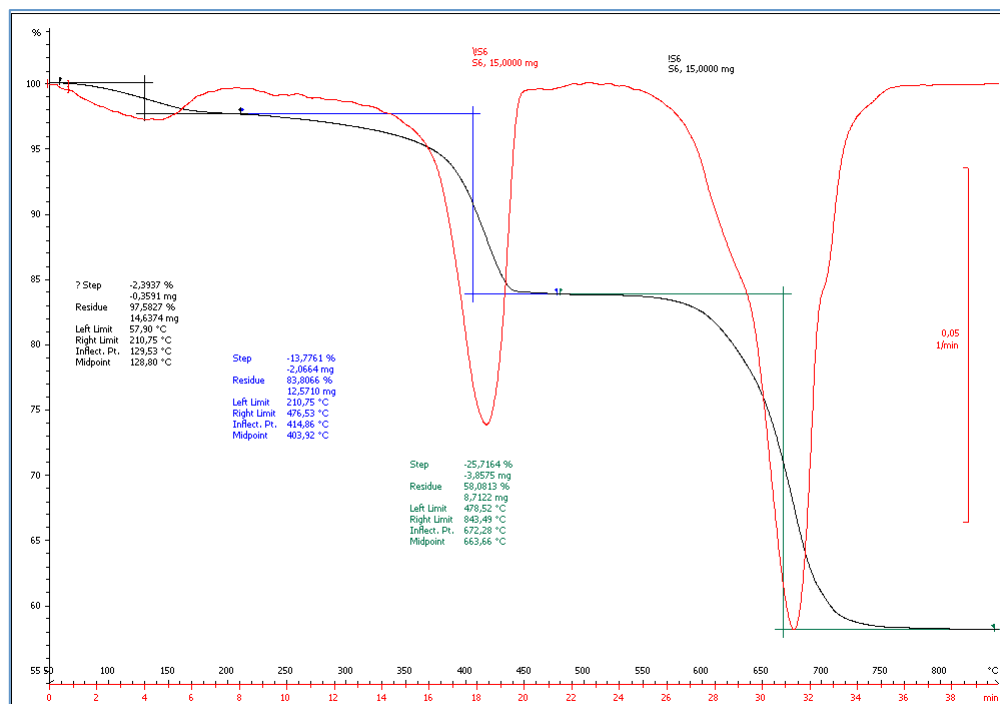
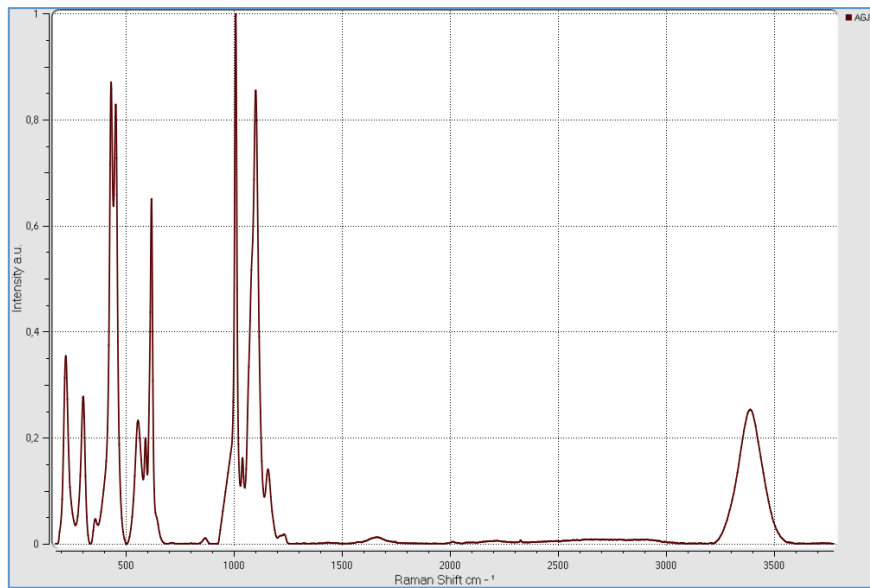
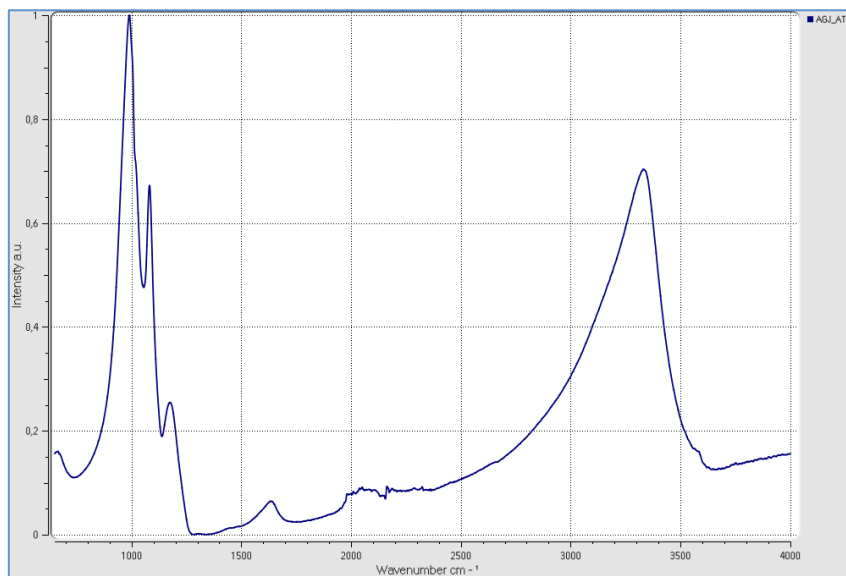


Figura 5-62: TGA Muestra NAJ

**Muestra AGJ**



**Figura 5-63: Raman 633nm Muestra AGJ**



**Figura 5-64: ATR Muestra AGJ**

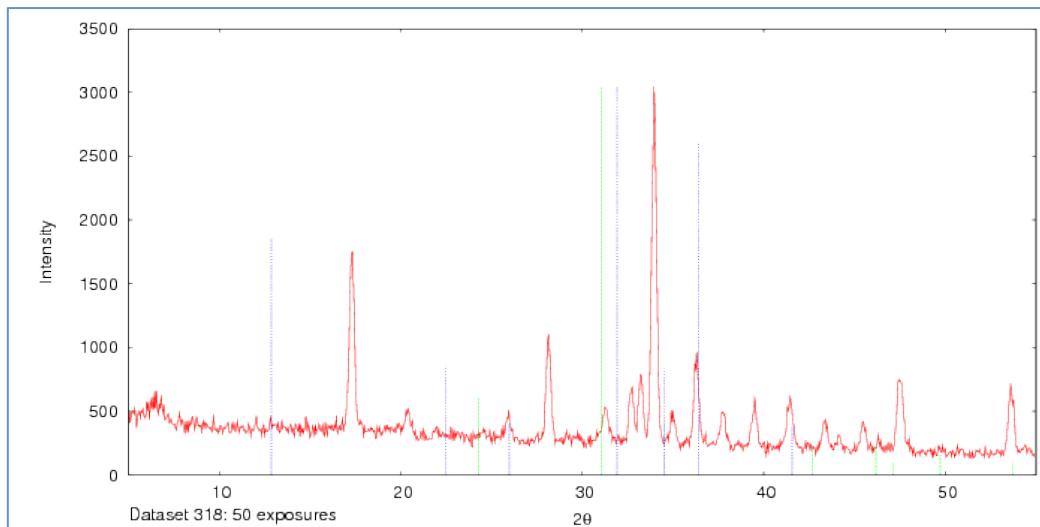


Figura 5-65: DRX Muestra AGJ

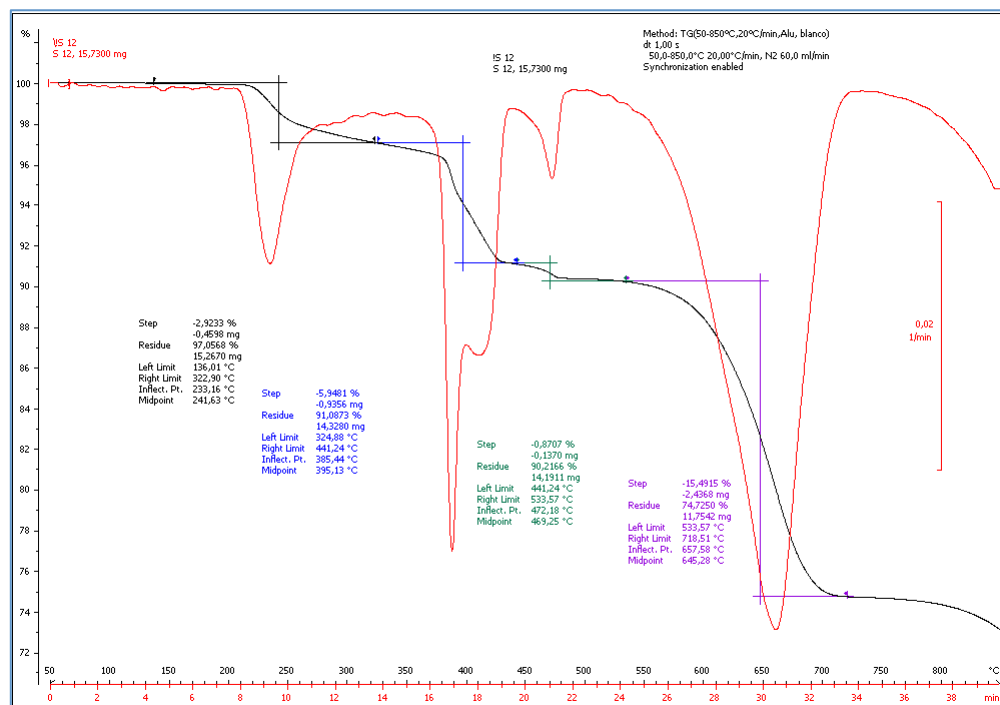
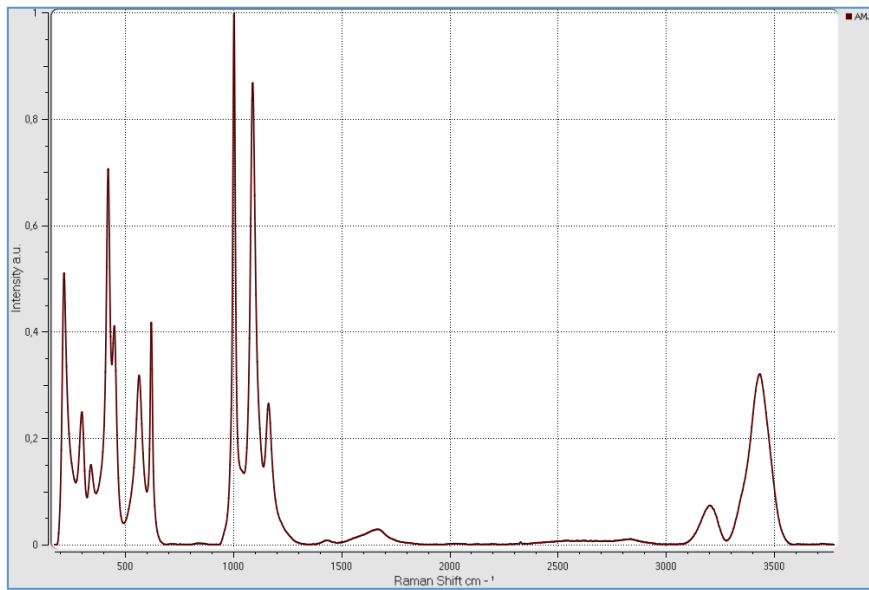
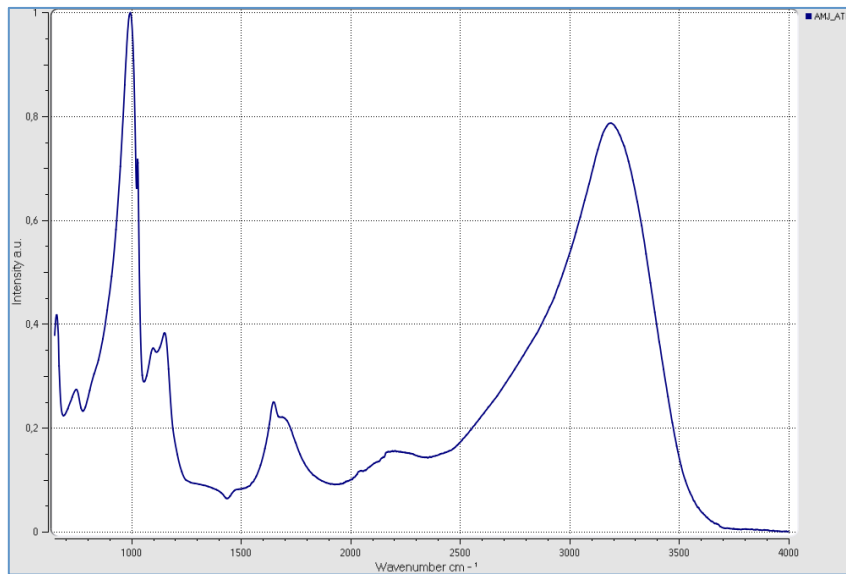


Figura 5-66: TGA Muestra AGJ

**Muestra AMJ**



**Figura 5-67: Raman 633nm Muestra AMJ**



**Figura 5-68: ATR Muestra AMJ**

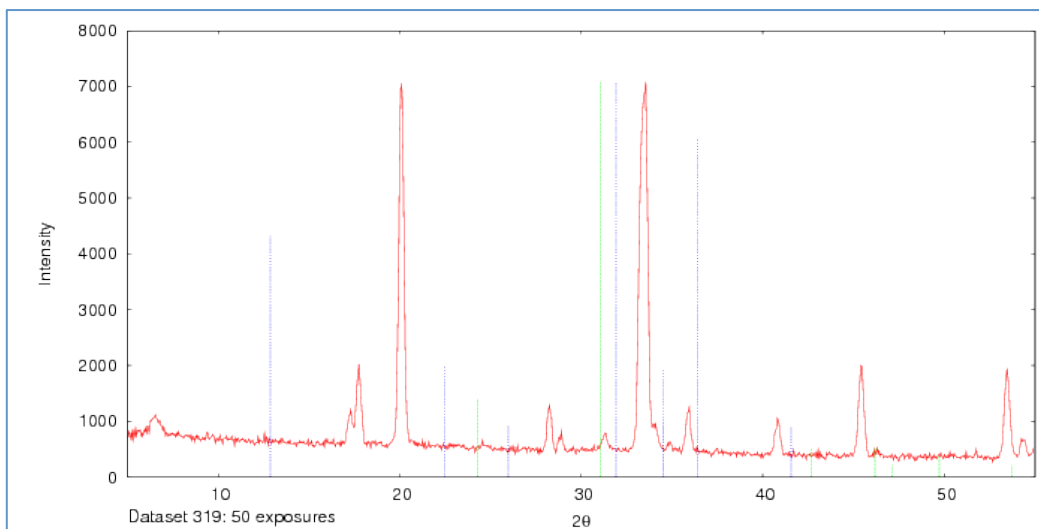


Figura 5-69: DRX Muestra AMJ

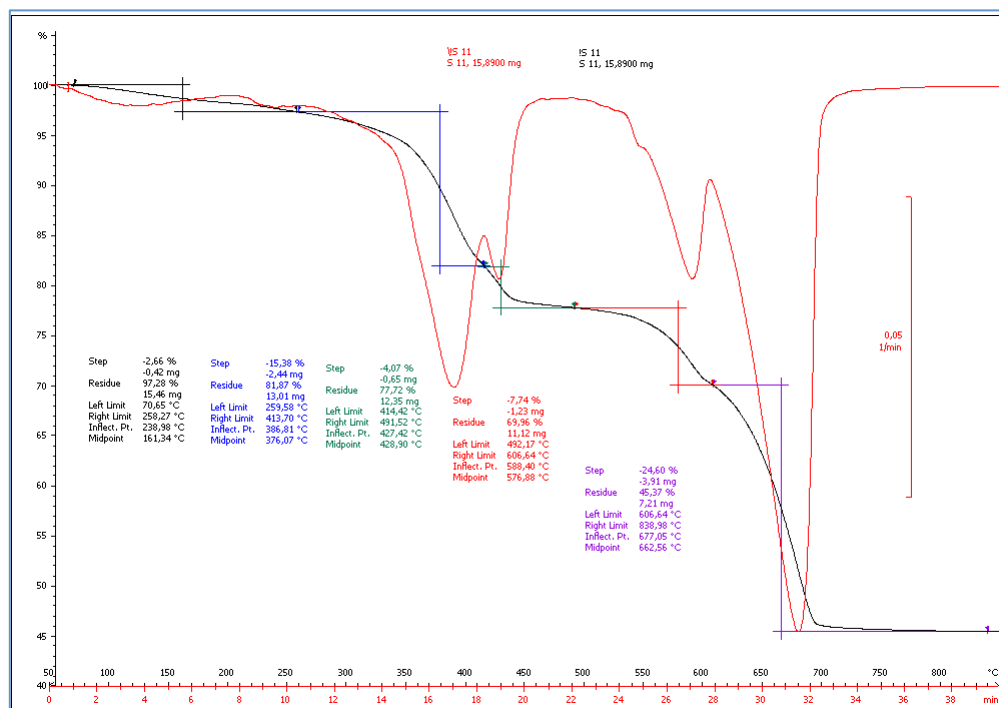
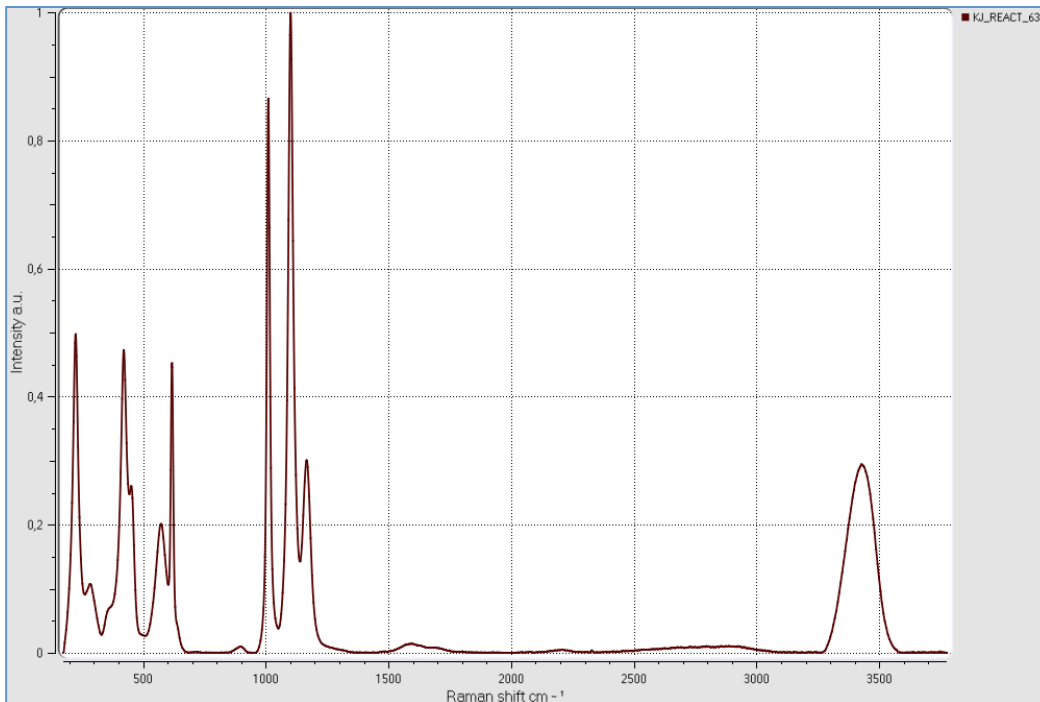
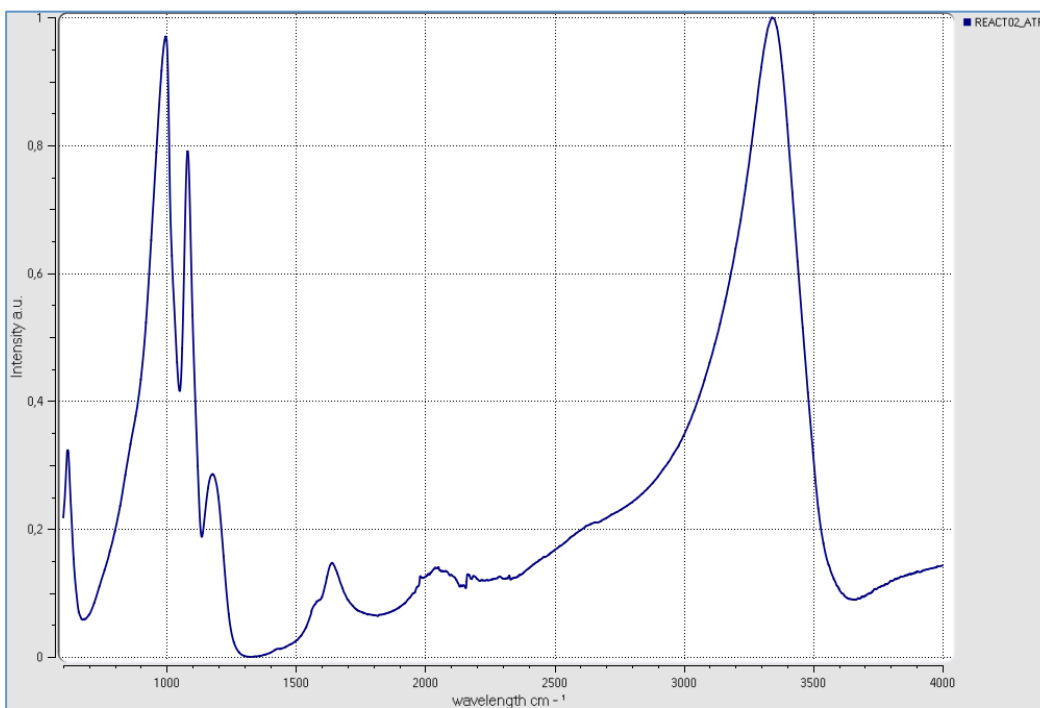


Figura 5-70: TGA Muestra AMJ

**Muestra REACT02**



**Figura 5-71: Raman 633nm Muestra REACT02**



**Figura 5-72: ATR Muestra REACT02**



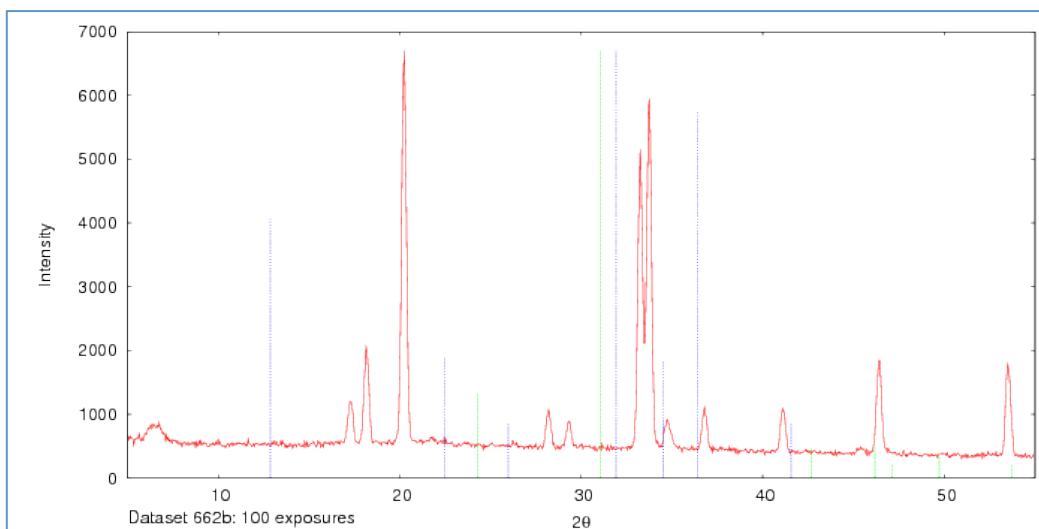


Figura 5-73: DRX Muestra REACT02

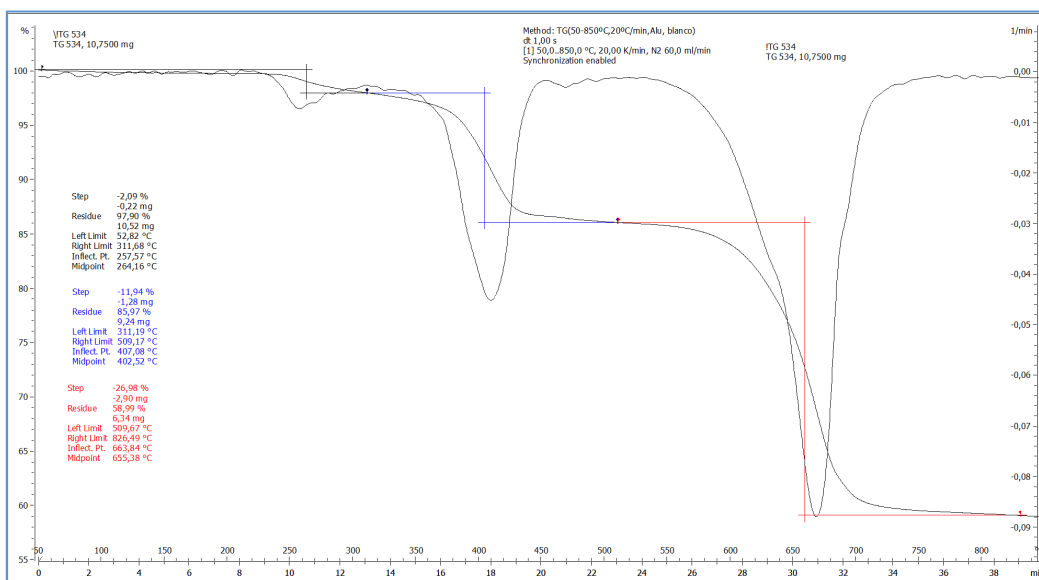
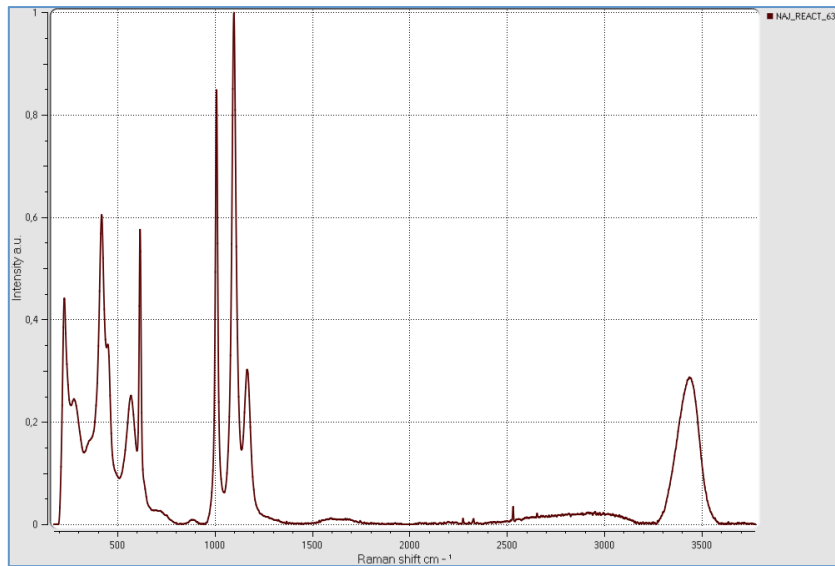
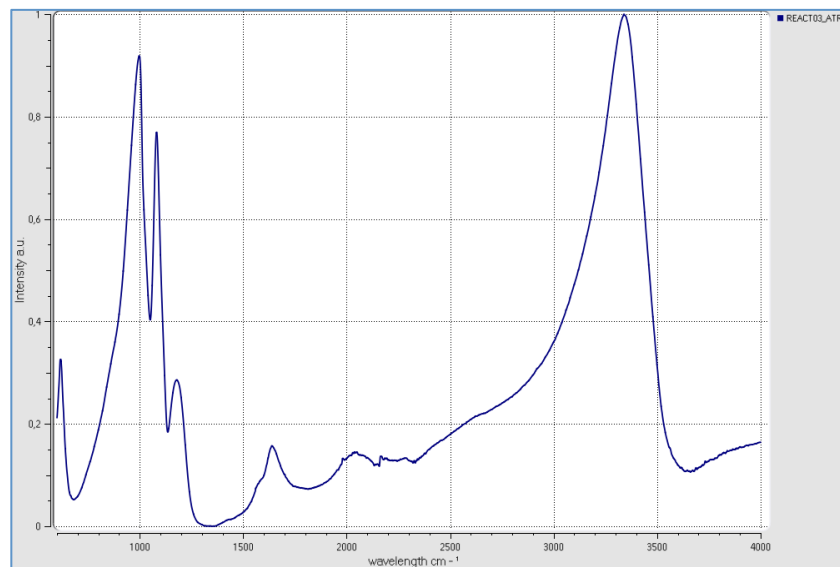


Figura 5-74: TGA Muestra REACT02

**Muestra REACT03**



**Figura 5-75: Raman 633nm Muestra REACT03**



**Figura 5-76: ATR Muestra REACT03**

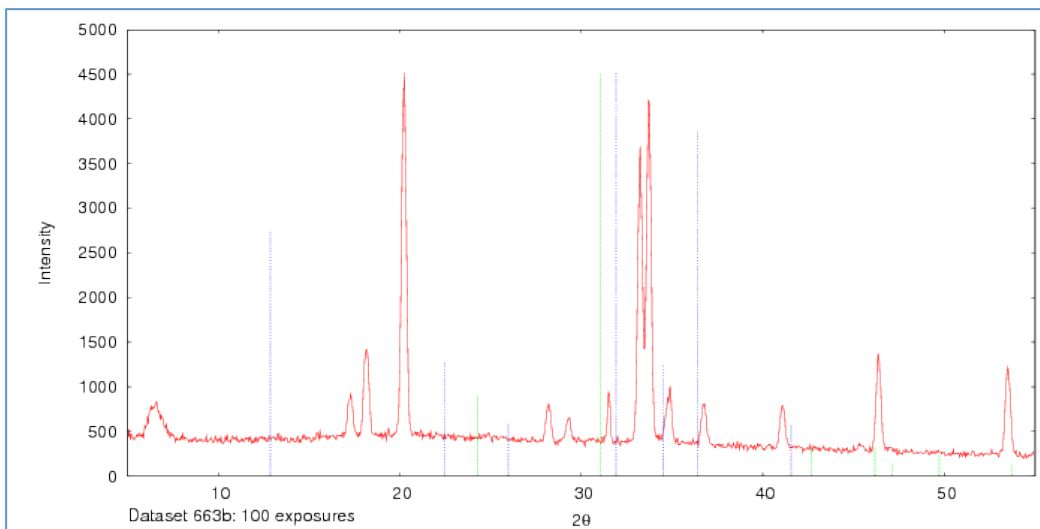
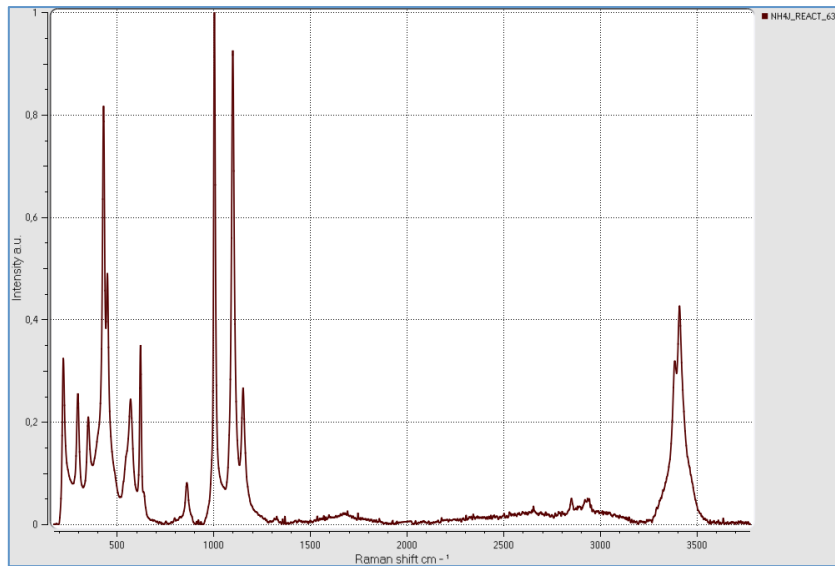
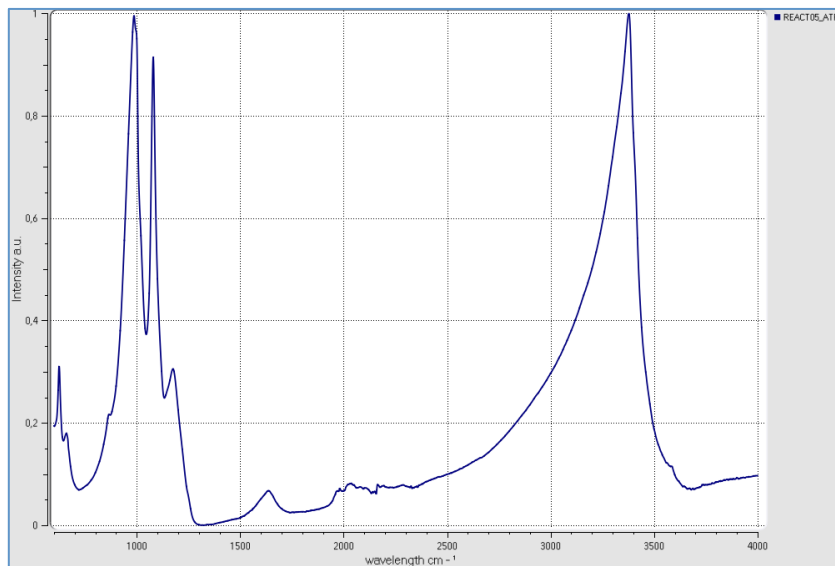


Figura 5-77: DRX Muestra REACT03

**Muestra REACT05**



**Figura 5-78: Raman 633nm Muestra REACT05**



**Figura 5-79: ATR Muestra REACT05**

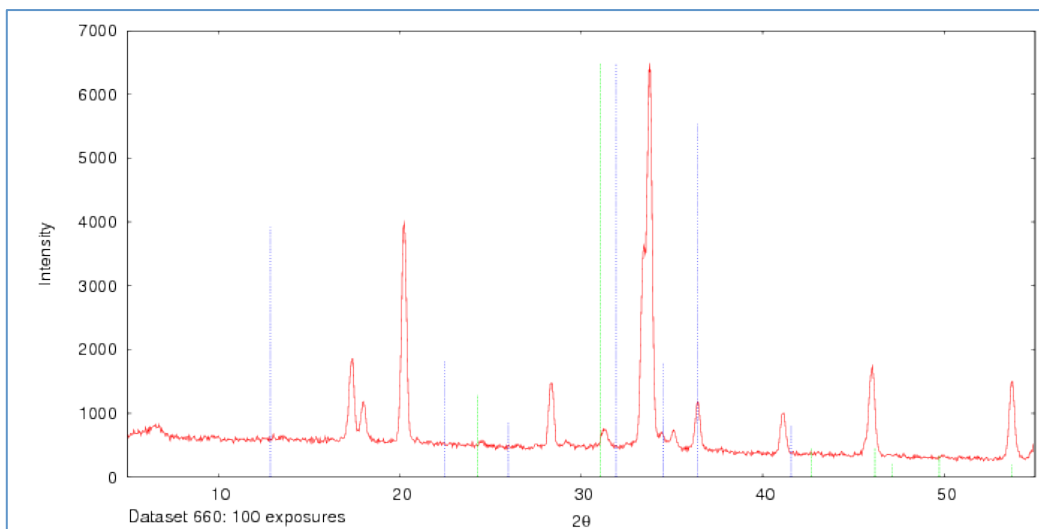


Figura 5-80: DRX Muestra REACT05

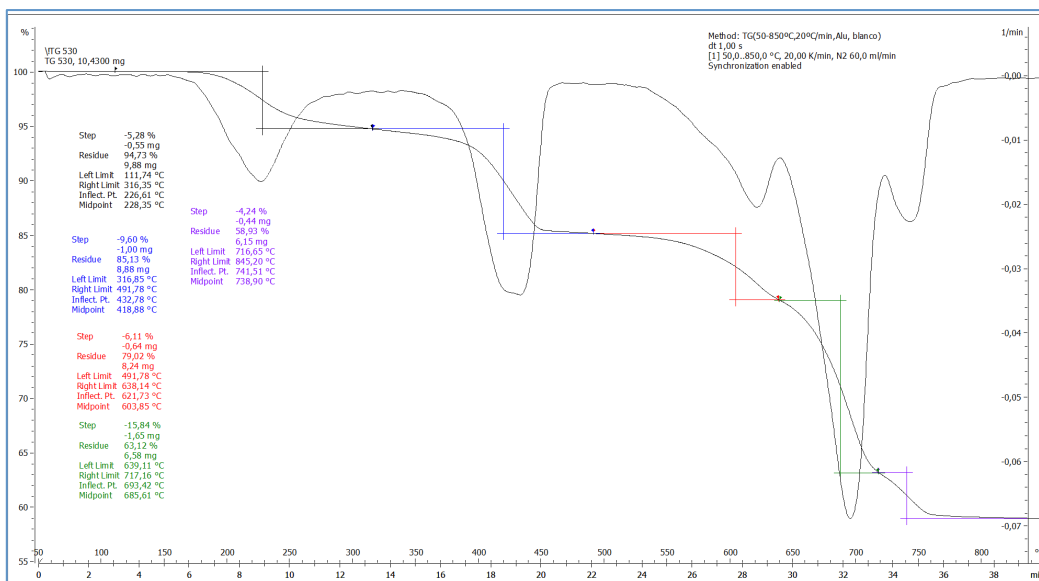
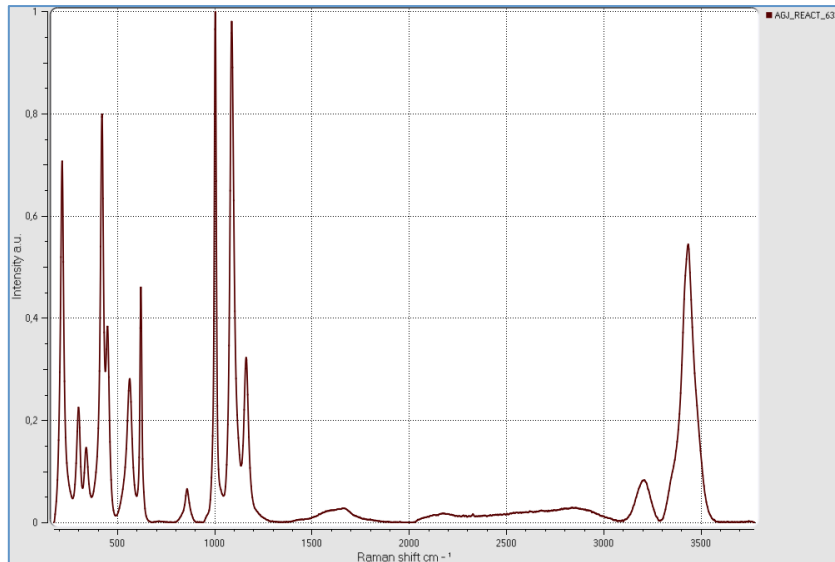
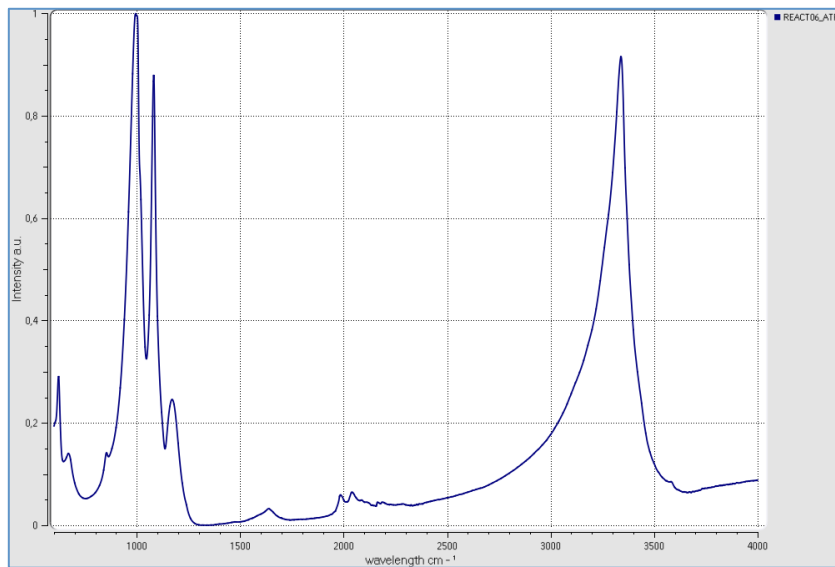


Figura 5-81: TGA Muestra REACT05

**Muestra REACT06**



**Figura 5-82: Raman 633nm Muestra REACT06**



**Figura 5-83: ATR Muestra REACT06**

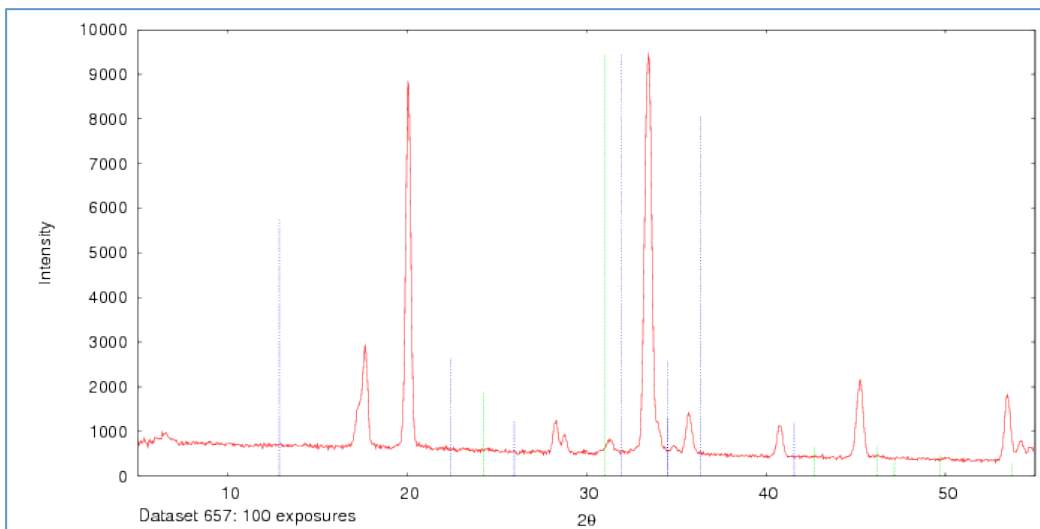


Figura 5-84: DRX Muestra REACT06

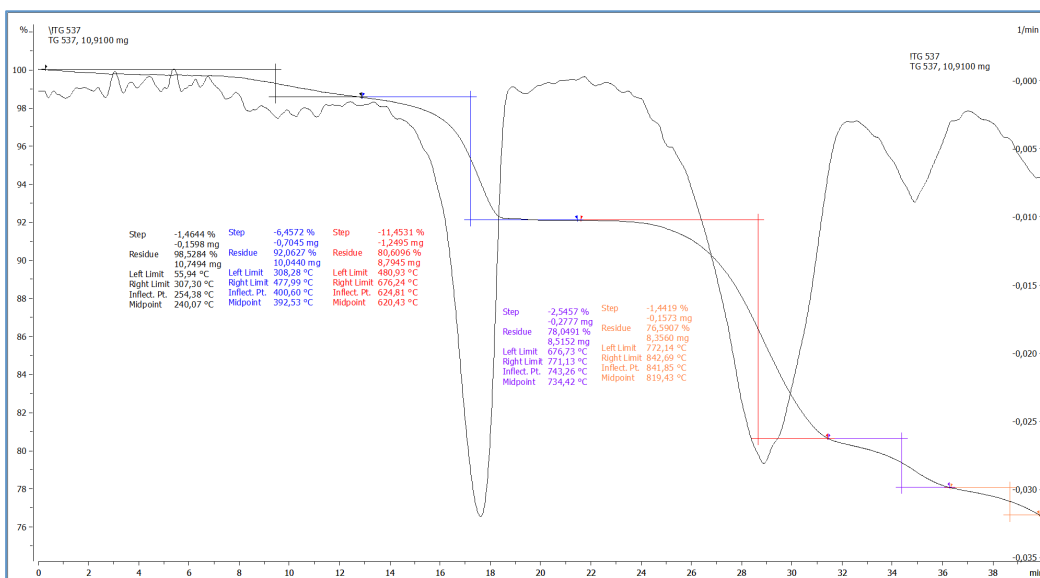
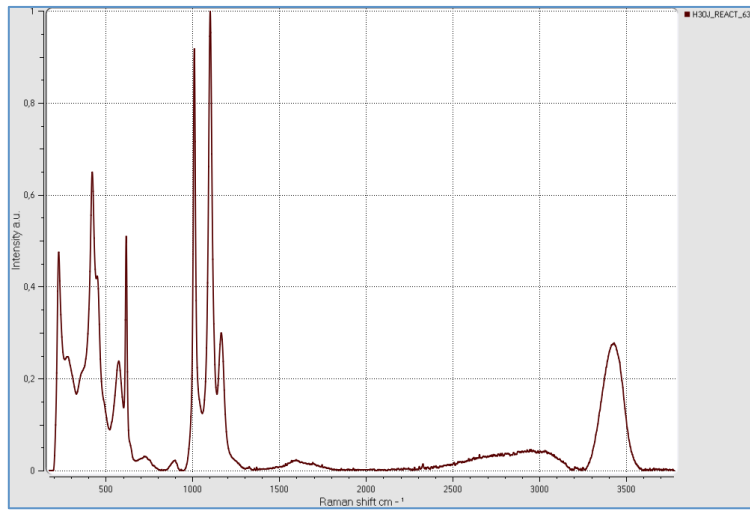
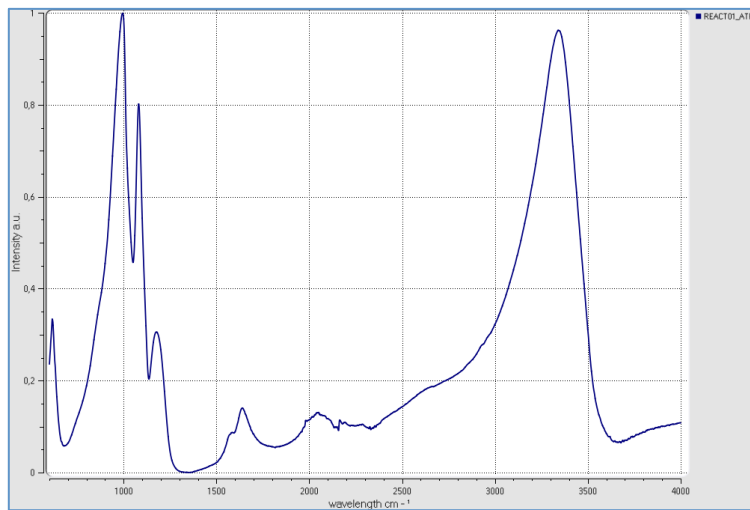


Figura 5-85: TGA Muestra REACT06

**Muestra REACT01**

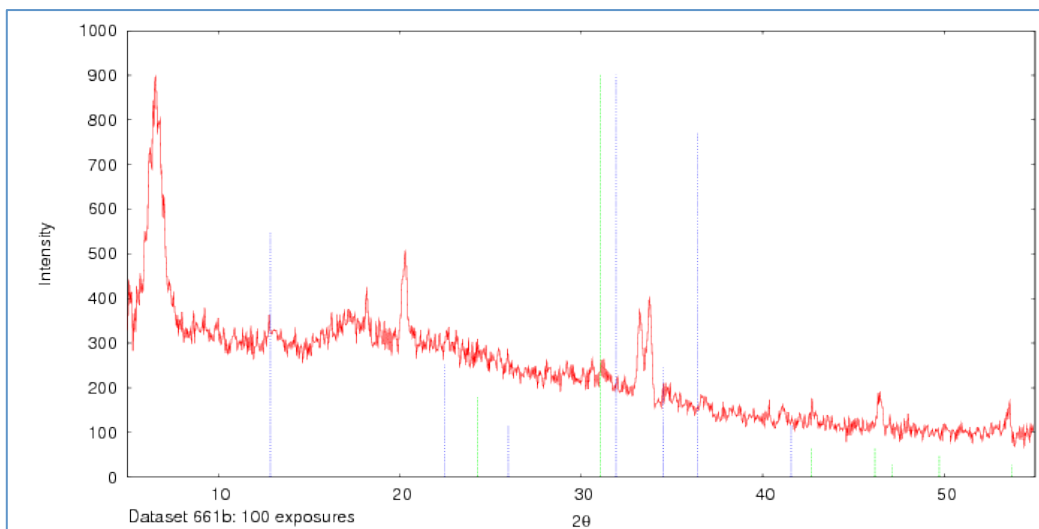


**Figura 5-86: Raman 633nm Muestra REACT01**



**Figura 5-87: ATR Muestra REACT01**





**Figura 5-88: DRX Muestra REACT01**



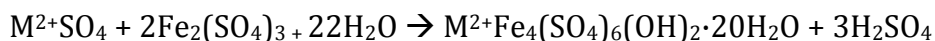
## Sulfatos complejos

### Síntesis de copiapitas

El grupo de las copiapitas, como se indicó en capítulo 2 de este texto, responde a la fórmula general  $AFe_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$  donde A es un catión divalente (Cu, Zn, Mg, Ca,  $Fe^{II}$ ). En ocasiones, también, puede ser un catión trivalente como hierro o aluminio, pero en este caso su fórmula sería  $B_{0.66}Fe_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$ . Junto con la Romboclasa, se trata de una de las mineralizaciones más comunes de los sulfatos de hierro en ambientes evaporíticos ácidos.

La síntesis de las copiapitas presenta dos métodos dependiendo del catión que acompaña al hierro [10].

En el caso de cationes divalentes ( $Fe^{II}$ ,  $Mg^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ) el método de síntesis sigue la siguiente reacción:



Para cationes trivalentes ( $Fe^{III}$ ,  $Al^{III}$ ), el método de síntesis presenta la siguiente reacción:



### Síntesis de copiapita $Fe^{II}Fe^{III}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$

Se utilizan 5g de  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ , 1,1g de  $H_2SO_4$  (98%) y la cantidad estequiométrica correspondiente de  $FeSO_4$ , es decir 1,7376g. La disolución se normaliza con agua hasta los 15g. Esta disolución se dispone en una estufa a 62.3°C durante al menos 12 horas para provocar la evaporación y recristalización. Posteriormente, se centrifuga, se filtra y se lava con etanol, dejando secar a temperatura ambiente.

### Síntesis de Magnesiocopiapita $MgFe_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$

Se utilizan 5g de  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ , 1,1g de  $H_2SO_4$  (98%) y la cantidad estequiométrica correspondiente de  $MgSO_4$ , es decir 1,5400g. La disolución se normaliza con agua hasta los 15g. Esta disolución se dispone en una estufa a 62.3°C durante al menos 12 horas para provocar la evaporación y recristalización. Igualmente, se centrifuga, se filtra y se lava con etanol, dejando secar a temperatura ambiente.

Sin embargo, la síntesis de ambas copiapitas no viene corroborada por los análisis, dando lugar a mezclas de sulfatos, Rozenita y Romboclasa en el caso de la copiapita y epsomita y Romboclasa en el caso de la magnesiocopiapita. Por ello, se decide dejar inicialmente de lado estos dos compuestos y tratar de sintetizar la ferricopiapita.

### Síntesis de ferricopiapita $Fe^{II}Fe^{III}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$

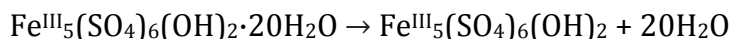
La síntesis de la ferricopiapita es relativamente simple. Se toma una porción de sulfato férrico hidratado comercial y se disuelve en la menor cantidad de agua posible. El sulfato férrico es muy soluble por lo que con unas pocas gotas bastan para disolver una gran cantidad de sólido. La disolución se coloca en un cristalizador y se introduce en una estufa a 30°C para acelerar la evaporación. A las pocas horas aparecen las eflorescencias amarillas de ferricopiapita.



Figura 5-89: Ferricopiapita Sintética

Tras la confirmación por DRX se analiza el resultado del análisis termogravimétrico. De nuevo, son fácilmente identificables tres grupos de picos. Uno inicial de pérdidas de agua estructural en este caso. Un segundo pico intenso hacia 400° con la deshidroxilación para por ultimo aparecer el pico de la descomposición del sulfato a 700°C. Las reacciones que explican esas transiciones son:

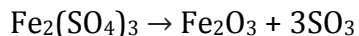
- Entre 50 y 300°C



- A 340°C deshidroxilación



- Entre 650° y 750°C la descomposición del sulfato



## Resultados espectroscópicos y analíticos de la síntesis de copiapitas

### Muestra FERRICOP

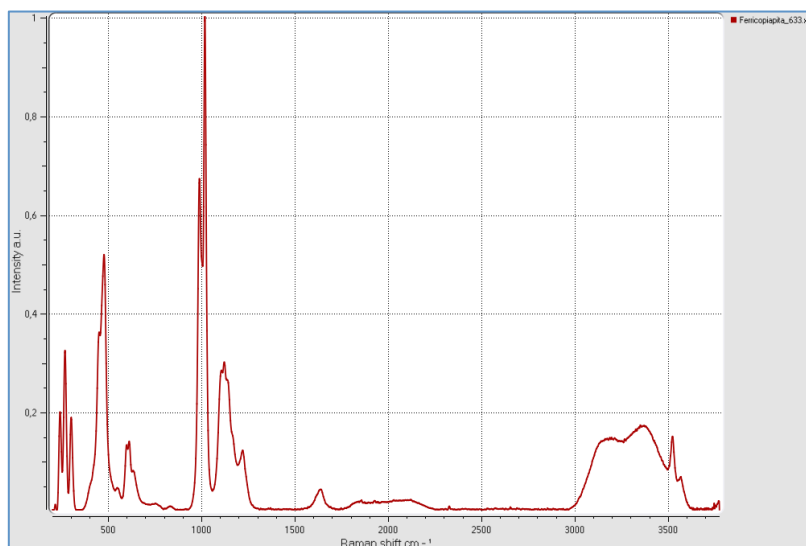


Figura 5-90: Raman 633nm Muestra FERRICOP

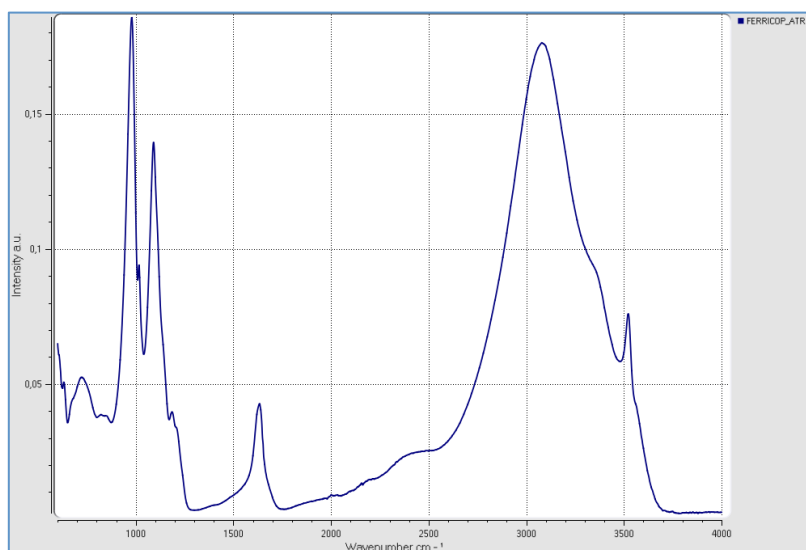


Figura 5-91: ATR Muestra FERRICOP

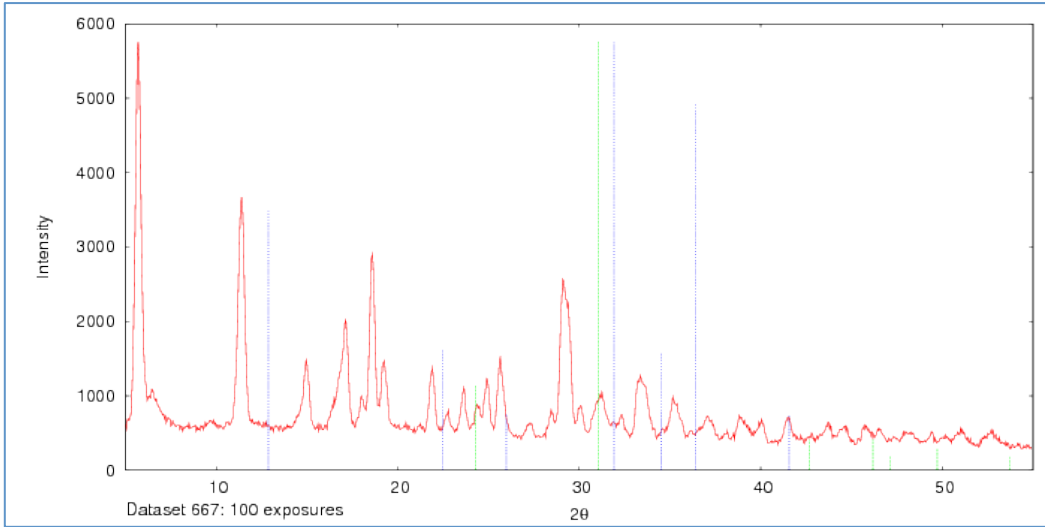


Figura 5-92: DRX Muestra FERRICOP

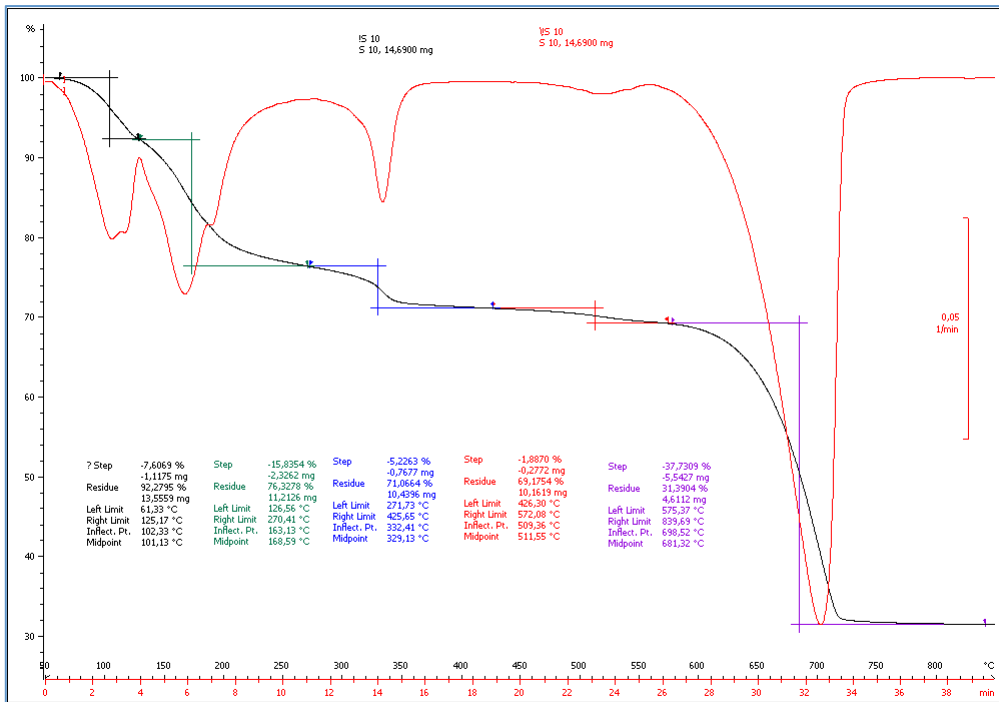


Figura 5-93: TGA Muestra FERRICOP

## Síntesis de Schwertmannita

La Schwertmannita es un sulfato complejo, hidratado e hidroxilado cuya fórmula es  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Es un mineral caracterizado hace relativamente poco tiempo, [11] pero que juega un papel fundamental en los procesos de mineralización de los sulfatos en aguas ácidas (Figura 5-94). Este aspecto que es muy interesante desde el punto de vista astrobiológico, se refuerza más aún tras la detección de este sulfato en Marte [12].

Para su síntesis se ha empleado el procedimiento descrito por Hyde [6]. Se parte de 1.54 g de sulfato férrico añadidos a 500 ml de agua. La disolución se agita durante una hora a  $85^\circ\text{C}$ , tras lo cual se filtra el precipitado por dos veces con 100 ml más de agua. Después, se seca dicho precipitado a  $60^\circ\text{C}$  durante 24h. El compuesto resultante es un precipitado de grano muy fino de color marrón. Este compuesto se caracteriza mediante las técnicas habituales. Se trata de un compuesto muy termolábil por lo que en la espectroscopia Raman hay que bajar al mínimo la potencia del laser, haciendo, en el caso del laser verde de 532nm, la medida inviable. Los resultados se exponen en las Figuras 5-95 a 5-98.



**Figura 5-94: Muestras de Schwertmannita en Rio Tinto**

La verificación mediante Raman ha sido bastante factible comparándola con datos de la bibliografía, sin embargo, la identificación mediante DRX es muy complicada dada la baja cristalinidad el producto.

El análisis termogravimétrico es el esperado teniendo la mayor pérdida de masa en las primeras etapas dado el alto contenido en agua y OH. Sin embargo, el pico de descomposición del sulfato aparece también de manera intensa a  $600^\circ\text{C}$ .

## Resultados espectroscópicos y analíticos de la síntesis de Schwertmannita

### Muestra SCH01

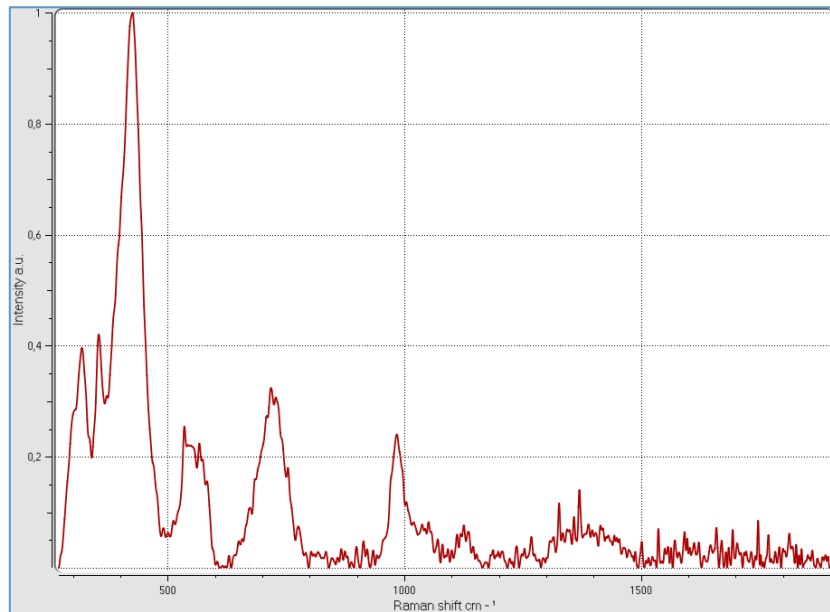


Figura 5-95: Raman 633nm Muestra SCH01

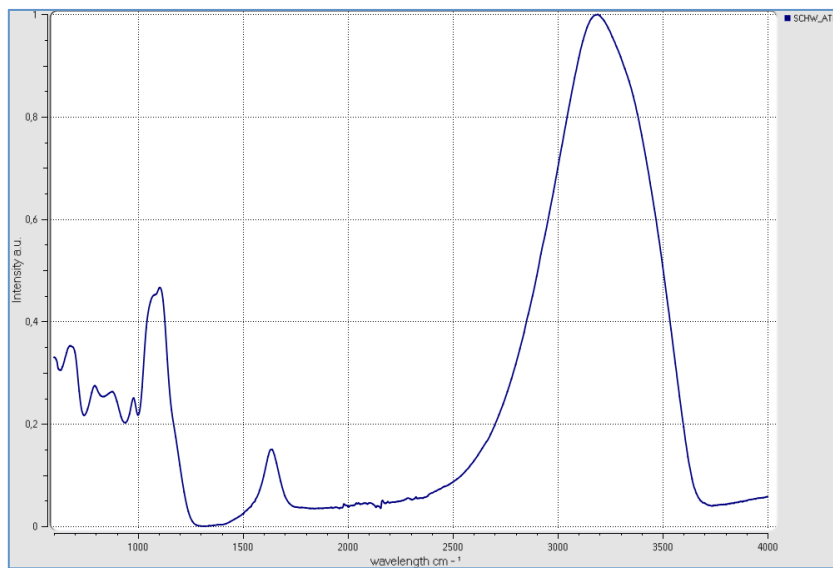


Figura 5-96: ATR Muestra SCH01



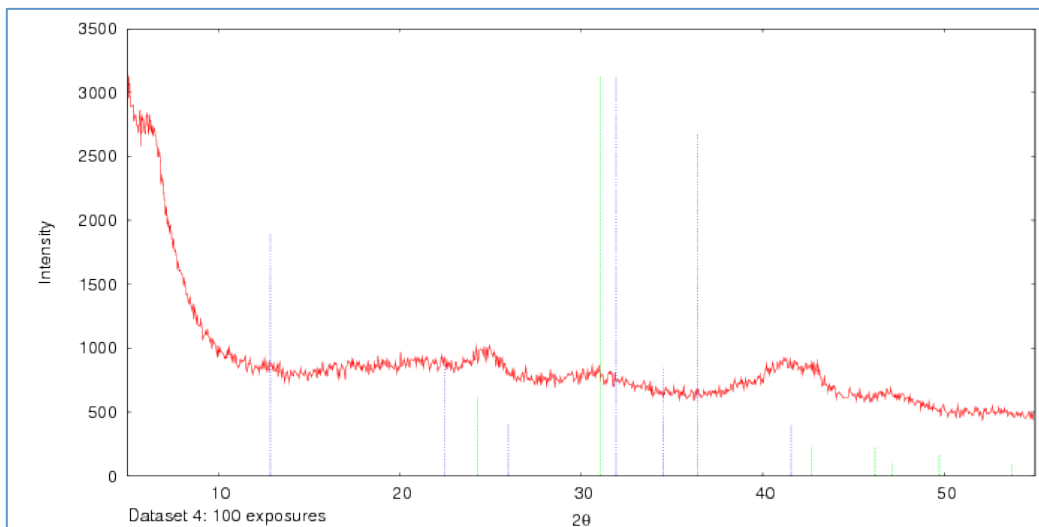


Figura 5-97: DRX Muestra SCH01

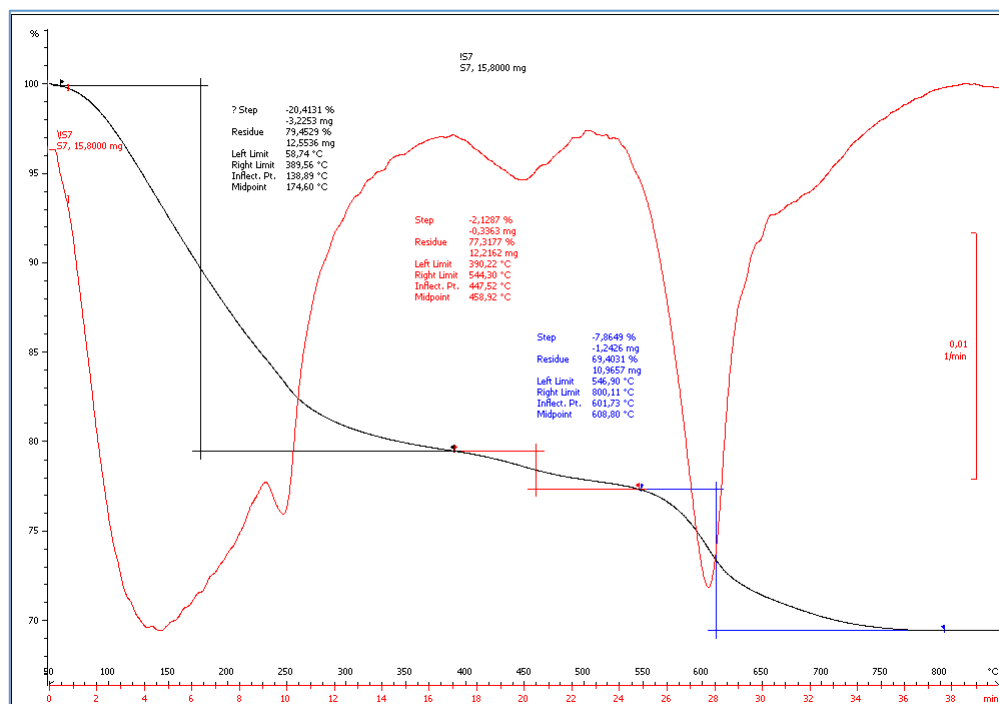


Figura 5-98: TGA Muestra SCH01

## Síntesis de Voltaita

La Voltaita ( $K_2Fe^{II}_5(Fe^{III},Al)_4(SO_4)_{12} \cdot 18H_2O$ ) es un sulfato de hierro complejo, que incluye hierro II y III, aluminio y potasio. Se trata de un sulfato común en ambientes ácidos coexistiendo con otros sulfatos de hierro más simples [13][14]. El interés en la síntesis de este sulfato deriva de este motivo y porque, además, ha sido descrito en la superficie de Marte por los el instrumento CRIMS (Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars) del orbiter Mars Reconnaissance Orbiter (MRO) [15].

Para su síntesis se sigue el método expuesto por Sajo [16] que a su vez se basa en el método original de Mereiter. Para ello, se prepara una disolución fuertemente ácida con una serie de sales que aportan los cationes necesarios para formar este sulfato. Las proporciones molares de los distintos compuestos son:  $K_2SO_4 : FeSO_4 : Fe_2(SO_4)_3 : Al_2(SO_4)_3 : H_2SO_4 : H_2O = 0.08 : 0.44 : 0.15 : 0.12 : 1.66 : 40$ .

Esta disolución se calienta a  $80^\circ C$  y se deja que vaya evaporando hasta la mitad de su volumen. En uno o dos días se alcanza ese volumen final y se observa como se forman pequeños cristales oscuros en el fondo del recipiente empleado. Se lavan con las aguas madres y con una disolución al 10% de ácido sulfúrico. A continuación, se extraen y, finalmente, se secan (Figura 5-99).

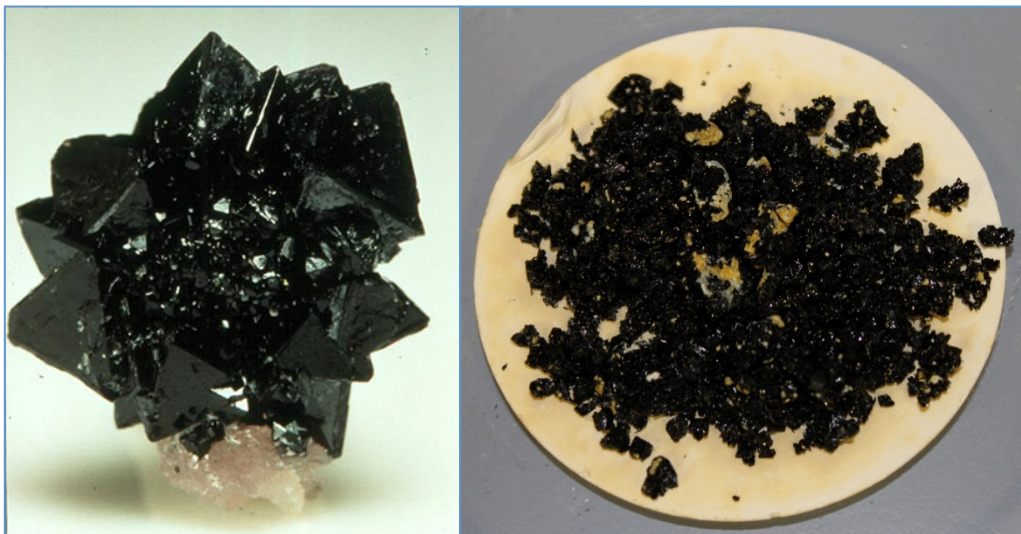


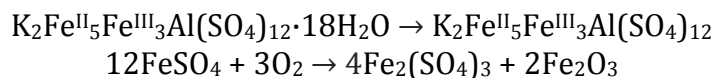
Figura 5-99: Cristales de Voltaita Natural (Iron Mountain)/Cristales de Voltaita Sintética

La muestra se verifica por DRX y se efectúan el resto de análisis por las técnicas espectroscópicas correspondientes. La espectroscopia Raman coincide con las referencias bibliográficas [13].

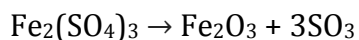
El análisis termogravimétrico muestra una pérdida inicial de agua probablemente retenida pero no estructural hasta los  $100^\circ C$ . Posteriormente, se produce una pérdida del agua estructural, con su centro hacia los  $226^\circ C$  aproximadamente para,

posteriormente, llegar a la descomposición del sulfato, no de una manera homogénea, desde los 550° hasta los 750°C. Los procesos se detallan a continuación:

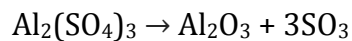
- Entre 300 y 550°C



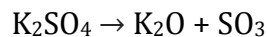
- Entre 650° y 750°C



- Entre 750° y 850°C



- A 1000°C



Cabe destacar como se reproduce con facilidad el habito cristalino de la voltaíta natural, obteniéndose por el método sintético cristales de habito octaédrico de más de dos milímetros.

## Resultados espectroscópicos y analíticos de la síntesis de Voltaita

### Muestra VOLTA

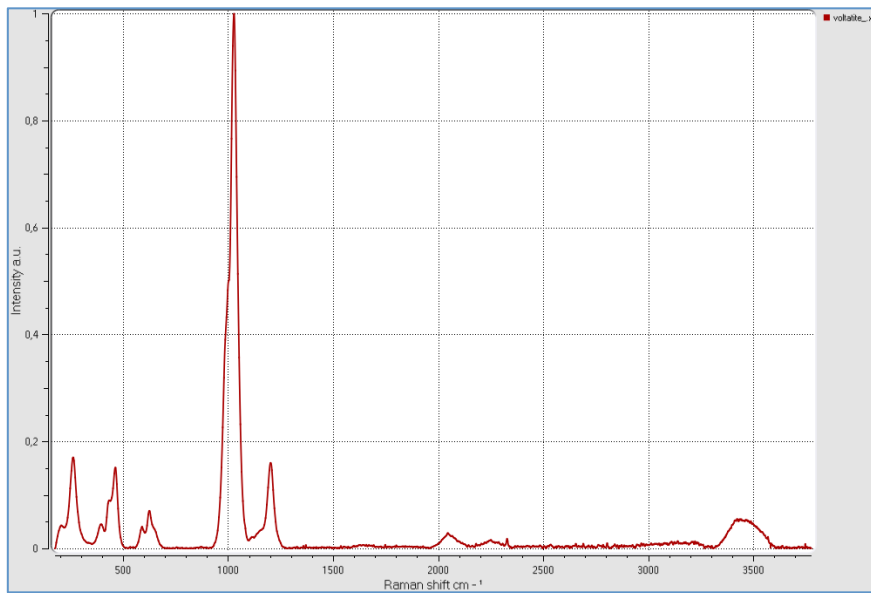


Figura 5-100: Raman 633nm Muestra VOLTA

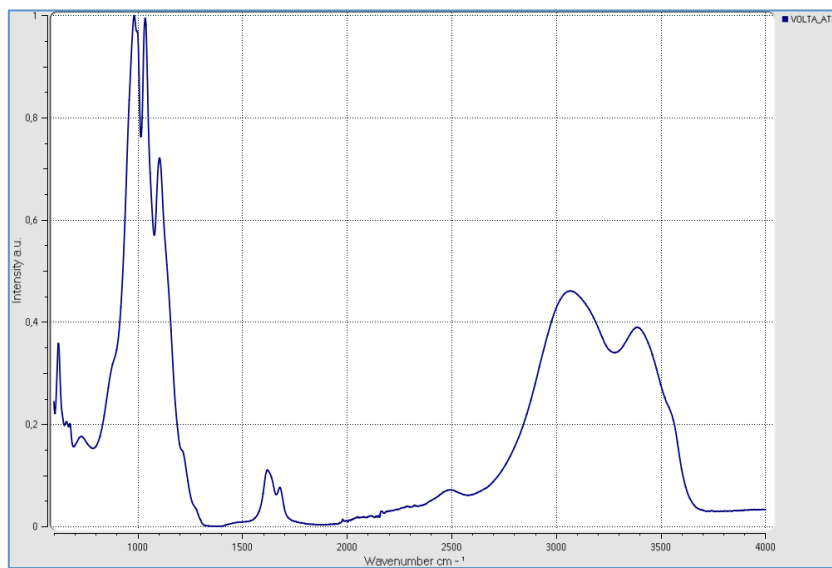


Figura 5-101: ATR Muestra VOLTA

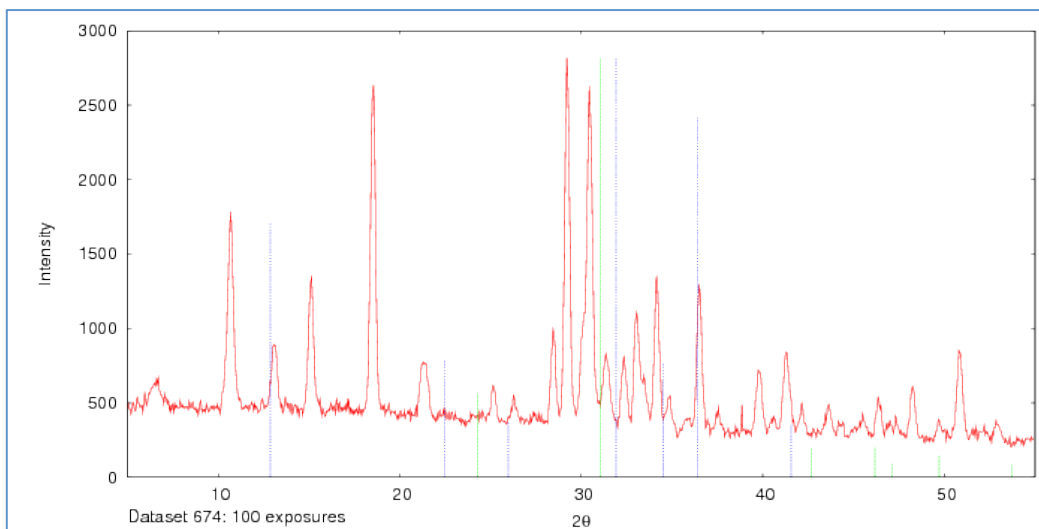


Figura 5-102: DRX Muestra VOLTA

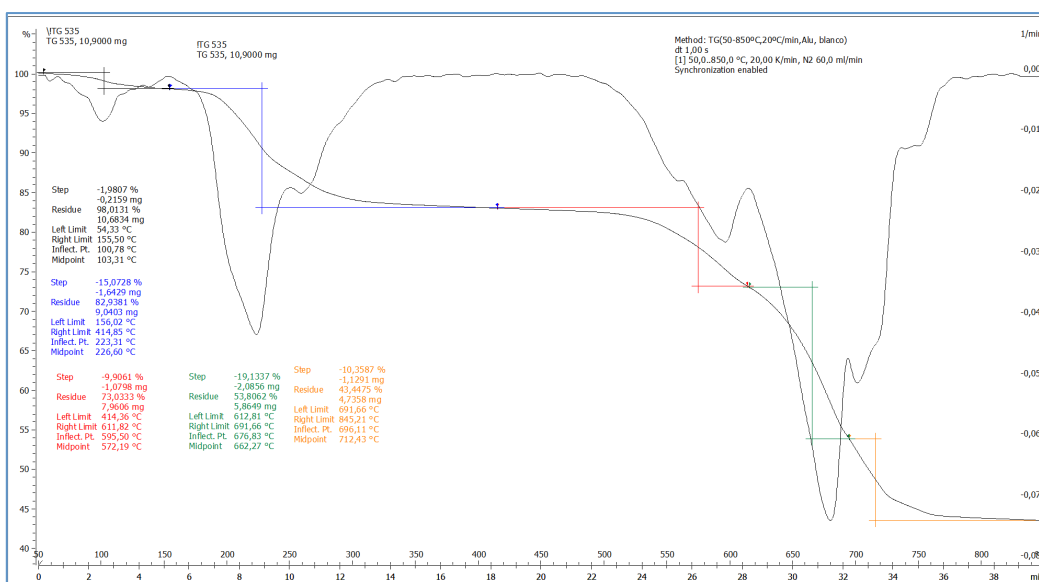


Figura 5-103: TGA Muestra VOLTA

## Referencias

- [1] Chio, C. H., S. K. Sharma, and D. W. Muenow. 2005. "Micro-Raman studies of hydrous ferrous sulfates and jarosites." *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 61 (10):2428-33. doi: 10.1016/j.saa.2005.02.021.
- [2] Rossman, G. R. 1976. "Spectroscopic and magnetic studies of ferric iron hydroxy sulfates; the series  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and the jarosites." *American Mineralogist* 61 (5-6):398-404.
- [3] Y. Lu, and Alian Wang. 2012. Synthesis And Spectral Characterization Of Oh-Bearing Ferric Sulfates. 43rd Lunar and Planetary Science Conference. Lunar and Planetary Institute. <http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2012/pdf/2514.pdf>.
- [4] Majzlan, Juraj, Cristian Botez, and Peter W. Stephens. 2005. "The crystal structures of synthetic  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5$  and the type specimen of lausenite." *American Mineralogist* 90 (2-3):411-416. doi: 10.2138/am.2005.1701.
- [5] Ackermann, Sonia, Biljana Lazic, Thomas Armbruster, Stephen Doyle, Klaus-Dieter Grevel, and Juraj Majzlan. 2009. "Thermodynamic and crystallographic properties of kornelite [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7.75\text{H}_2\text{O}$ ] and paracoquimbite [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ]." *American Mineralogist* 94 (11-12):1620-1628. doi: 10.2138/am.2009.3179.
- [6] Hyde, B. C., P. L. King, M. N. Spilde, and A.-M. S. Ali. 2008. "Characterization of Fe-Sulfate Minerals: Preparation for Mars Sample Return." *LPI Contributions* 1401:35-36.
- [7] Ling, Z. C., and Alian Wang. 2010. "A systematic spectroscopic study of eight hydrous ferric sulfates relevant to Mars." *Icarus* 209 (2):422-433. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2010.05.009>.
- [8] Peterson, Ronald C., Elena Valyashko, and Ruiyao Wang. 2009. "The Atomic Structure Of  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3+(\text{SO}_4)_2$  And Rhomboclase,  $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}_3+(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ." *The Canadian Mineralogist* 47 (3):625-634. doi: 10.3749/canmin.47.3.625.
- [9] Lu, Y., and A. Wang. 2012. "Synthesis and Spectral Characterization of OH-bearing Ferric Sulfates." Lunar and Planetary Science Conference, March 1, 2012.
- [10] Friedlander, L. R., N. J. Tosca, and R. E. Arvidson. 2007. "Preliminary Experiments in the Systematic Investigation of the Spectroscopic Properties of Synthetic Copiapite Group Minerals." Lunar and Planetary Science Conference, March 1, 2007.
- [11] Bigham, J. M., L. Carlson, and E. Murad. 1994. "Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities." *Mineralogical Magazine* 58 (4):641-648.
- [12] Lane, Melissa D., M. Darby Dyar, and Janice L. Bishop. 2004. "Spectroscopic evidence for hydrous iron sulfate in the Martian soil." *Geophysical Research Letters* 31 (19):n/a-n/a. doi: 10.1029/2004GL021231.
- [13] Sobron, P., and C. N. Alpers. 2013. "Raman spectroscopy of efflorescent sulfate salts from Iron Mountain Mine Superfund Site, California." *Astrobiology* 13 (3):270-8. doi: 10.1089/ast.2012.0908.
- [14] Majzlan, Juraj, Charles N. Alpers, Christian Bender Koch, R. Blaine McCleskey, Satish C. B. Myneni, and John M. Neil. 2011. "Vibrational, X-ray absorption, and Mössbauer spectra of sulfate minerals from the weathered massive sulfide deposit

- at Iron Mountain, California." *Chemical Geology* 284 (3-4):296-305. doi:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.03.008>.
- [15] Farrand, William H., Timothy D. Glotch, and Briony Horgan. 2014. "Detection of copiapite in the northern Mawrth Vallis region of Mars: Evidence of acid sulfate alteration." *Icarus* 241:346-357. doi:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2014.07.003>.
- [16] Sajó. I. E. 2012. Characterization Of Synthetic Voltaite Analogues. *European Chemical Bulletin* 1(1-2), 35-36 [DOI: 10.17628/ECB.2012.1.35]





## Capítulo 6. Discusión de los resultados

---



## 6. Discusión de los resultados

### Introducción

Todos los sulfatos de hierro de este estudio, son fundamentalmente combinaciones de tetraedros SO<sub>4</sub> y octaedros de coordinación del hierro.

En la bibliografía[1], se describen las estructuras de los sulfatos de hierro en base a estas combinaciones y se agrupan de una manera similar a como se hacen las estructuras de los silicatos, en base a su grado de “polimerización”. De esta manera, los sulfatos estudiados en esta tesis podrían agruparse, siguiendo ese criterio, de la forma que esta recogida en la tabla 6-1

Grupo	Tipo de estructura	Compuesto	Formula Química	Formula Estructural
(1)	[SO <sub>4</sub> ] Aislados	Melanterita	Fe <sup>II</sup> SO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	M(Ø <sub>6</sub> )(TØ <sub>4</sub> )
(2)	[SO <sub>4</sub> ] en Clústeres finitos	Rozenita Paracoquimbita	Fe <sup>II</sup> SO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	[M <sub>2</sub> (TØ <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ø <sub>8</sub> ] [M <sub>3</sub> (TO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ø <sub>8</sub> ]
(3)	Estructuras en Cadenas	Ferricopiapita	Fe <sup>III</sup> <sub>0.66</sub> Fe <sup>II</sup> <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> .20H <sub>2</sub> O	[M <sub>2</sub> (TØ <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ø <sub>8</sub> ]
(4)	Estructuras laminares	Jarositas	KFe <sup>III</sup> <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	[M <sub>3</sub> (TØ <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]
(5)	Estructuras laminares tipo II	Kornelita Romboclasa	Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )Fe <sup>III</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	[M(TØ <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Ø <sub>4</sub> ] [M(TØ <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ø <sub>2</sub> ]
(6)	Estructuras tridimensionales	Szomolnokita Mikasaita Voltaita	Fe <sup>II</sup> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> K <sub>2</sub> Fe <sup>II</sup> <sub>5</sub> (Fe <sup>III</sup> ,Al) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>12</sub> .18H <sub>2</sub> O	

Ø=Octaedros Fe TØ<sub>4</sub>=Tetraedros SO<sub>4</sub>

Tabla 6-1 Tipos de estructuras de los sulfatos sintetizados

Estas estructuras, implican variaciones en la simetría local del grupo sulfato libre y por lo tanto provocan variaciones, en los modos de vibración originales del grupo con simetría inicial (T<sub>d</sub>), como vimos en el Capítulo 2, tabla 2-1, y por lo tanto produciendo desdoblamientos de las señales, desplazamientos etc....



### Grupo (1) Tetraedros Aislados

De los compuestos sintetizados solamente pertenece a este grupo la Melanterita ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Su estructura se muestra en la figura 6-1

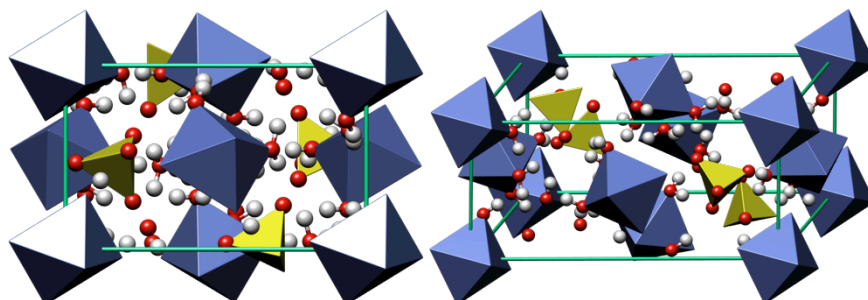


Figura 6-1: Estructura de la Melanterita

Su estructura de tetraedros aislados lleva aparejado un espectro muy simple en el que los  $\text{T}\emptyset_4$  son equivalentes con lo que solo presentan 4 modos de vibración. Además, en el espectro Raman, aparecen las señales propias de las vibraciones del agua, tanto el flexión ( $\nu_2$ ) como las tensiones simétrica y antisimétrica ( $\nu_1, \nu_3$ ). Finalmente, a bajos números de onda, aparecen las señales relativas al desplazamiento del catión Fe respecto a su posición en el centro del octaedro de coordinación. Por simplificar, solo se marca el pico más intenso de cada grupo de señales, aunque cada modo de vibración puede presentar distintos grados de degeneración.

La asignación de los mismos a las señales Raman esta recogida en la tabla 6-2 y están basadas en los espectros Raman recogidos con el microRaman de 633nm. Estas asignaciones esta basadas en referencias bibliográficas [2]. La distribución de las señales a lo largo del espectro se muestran en la figura 6-1.

Señales Raman* ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
208	Modos de red y desplazamiento Fe-O y Fe-OH
376	
445	$\nu_2 (\text{SO}_4^{2-})$ $E$
618	$\nu_4 (\text{SO}_4^{2-})$ $F_2$
976	$\nu_1 (\text{SO}_4^{2-})$ $A_1$
1100	$\nu_3 (\text{SO}_4^{2-})$ $F_2$
1658	$\nu_2 (\text{H}_2\text{O})$ $A_1$
3431	$\nu_1 (\text{H}_2\text{O}) - \nu_3 (\text{H}_2\text{O})$ $A_1, B_1$

\*Valores experimentales

Tabla 6-2 Asignación de Bandas Raman experimentales de la melanterita a modos de vibración de los grupos moleculares constituyentes,  $\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

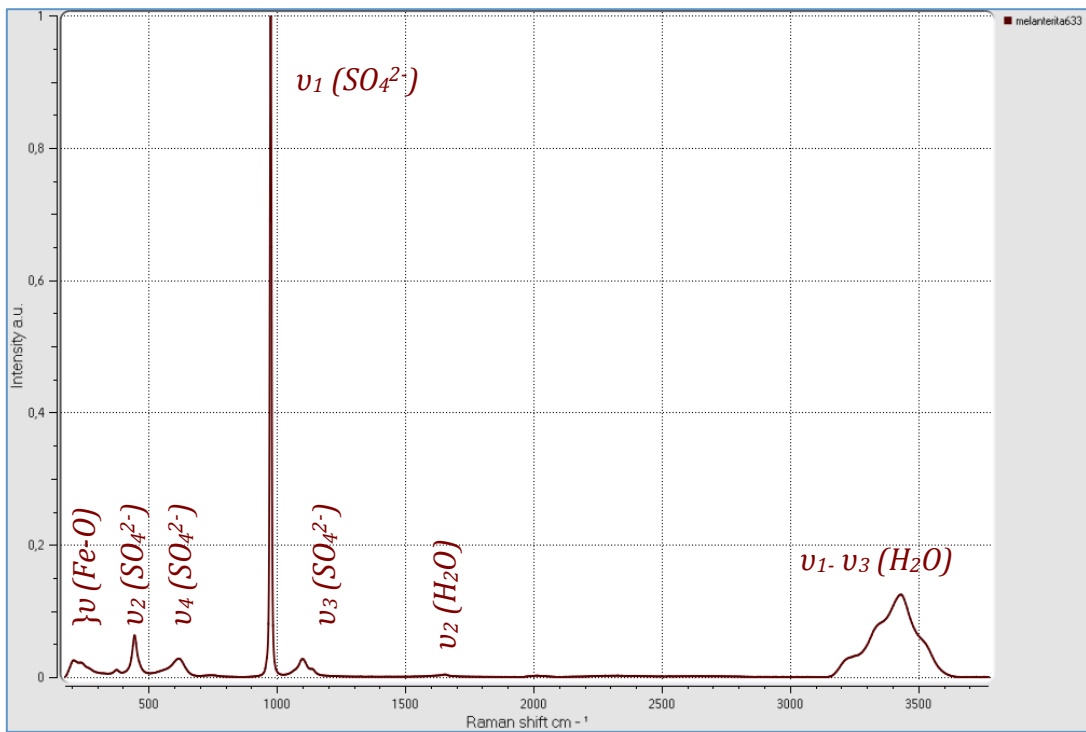


Figura 6-2: Espectro de Melanterita con sus asignaciones

## Grupo (2) Tetraedros en Clústeres finitos

En este caso, de los compuestos sintetizados, hay dos que presentan estructuras en las que los tetraedros forman pequeños conjuntos cerrados o clústeres. Esto son, la Rozenita y la Paracoquimbita.

### Rozenita

El caso de la Rozenita, presenta una estructura general  $[M_2(TO_4)_2O_8]$ , que si desarrollamos sería  $M(TO_4)O_4 - M(TO_4)O_4$  en la que los octaedros se alternan con los tetraedros para formar un anillo cerrado de dos octaedros y dos tetraedros. Esta estructura, reduce la simetría del tetraedro en su configuración local a  $C_{2v}$ .

Su estructura sería la que se muestra en la figura 6-3

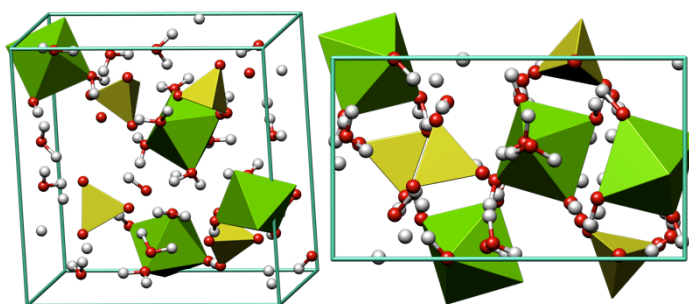


Figura 6-3: Estructura de la Rozenita

La asignación de los mismos a las señales Raman esta recogida en la tabla 6-2 y están basadas en los espectros Raman recogidos con el microRaman de 633nm. Estas asignaciones de nuevo están basadas en referencias bibliográficas [2]. La distribución de las señales a lo largo del espectro se muestran en la figura 6-2.

Señales Raman* ( $cm^{-1}$ )	Asignación	
213	Modos de red y	
282	desplazamiento Fe-O y Fe-OH	
381		
480	$\nu_2 (SO_4^{2-})$	$A_1+A_2$
613	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
659	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
989	$\nu_1 (SO_4^{2-})$	$A_1$
1072	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
1146	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
1592	$\nu_2 (H_2O)$	$A_1$
3380	$\nu_1 (H_2O)$	$A_1$
3435	$\nu_3 (H_2O)$	$B_1$

\*Valores experimentales

Tabla 6-3 Asignación de Bandas Raman experimentales de la rozenita a modos de vibración de los grupos moleculares constituyentes,  $\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

En el espectro aparece una pequeña señal por encima de  $1000\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la  $\nu_1$  del sulfato de, en este caso, szomolnoquita, en la que ya ha empezado a transformarse debido a su inestabilidad.

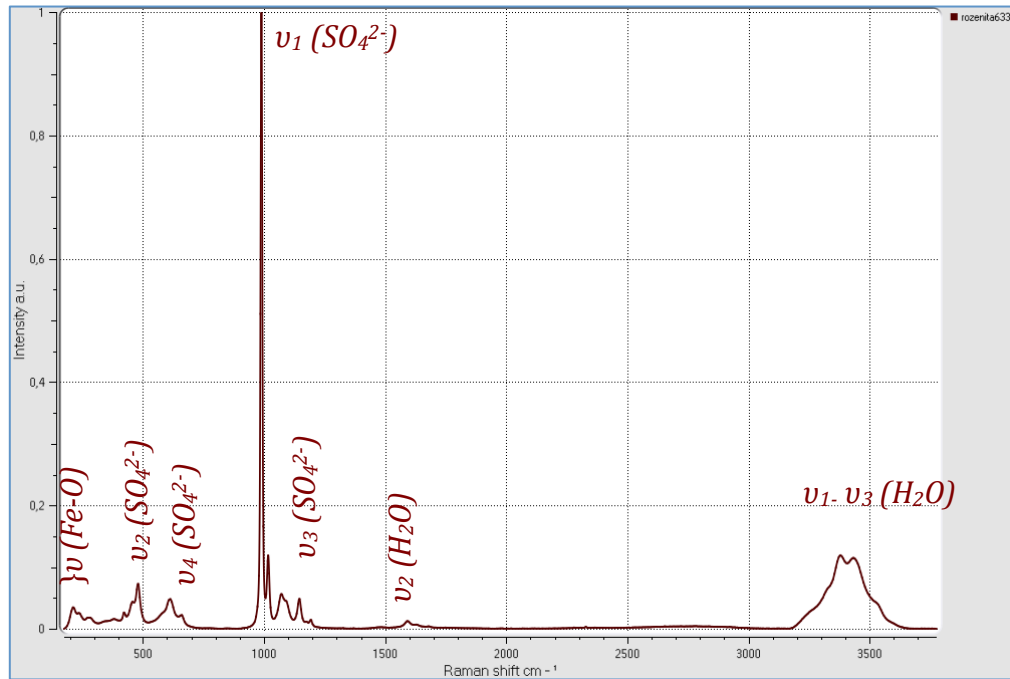


Figura 6-4: Espectro de rozenita con sus asignaciones



### Paracoquimbita

La paracoquimbita presenta una estructura general  $[M_2(T\emptyset_4)_2\emptyset_8]$ , que desarrollada sería  $M(T\emptyset_4)\emptyset_4 - M(T\emptyset_4)\emptyset_4$  en la que los octaedros se alternan con los tetraedros para formar un anillo cerrado de dos octaedros y dos tetraedros[3]. Esta estructura también reduce la simetría local del anión de  $T_d$  a  $C_{2v}$ .

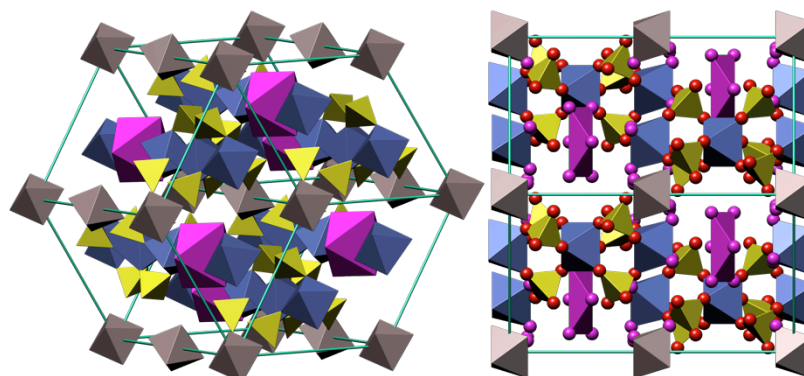


Figura 6-5: Estructura de la paracoquimbita

La asignación de los mismos a las señales Raman esta recogida en la tabla 6-4 y están basadas en los espectros Raman recogidos con el micro Raman de 633nm. La asignación de las señales a los correspondientes modos de vibración se hacen en base a la bibliografía[3]. La distribución de las señales a lo largo del espectro se muestran en la figura 6-6.

Señales Raman* ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	
211	Modos de red y desplazamiento	
285	Fe-O y Fe-OH	
501	$\nu_2 (SO_4^{2-})$	$A_1+A_2$
602	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
673	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
1026	$\nu_1 (SO_4^{2-})$	$A_1$
1094	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
1111	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
1200	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
3211	$\nu_3 (H_2O)$	$A_1$
3578	$\nu_1 (H_2O)$	$B_1$

\*Valores experimentales

Tabla 6-4 Asignación de Bandas Raman experimentales de la paracoquimbita a modos de vibración de los grupos moleculares constituyentes,  $SO_4$  y  $H_2O$ .

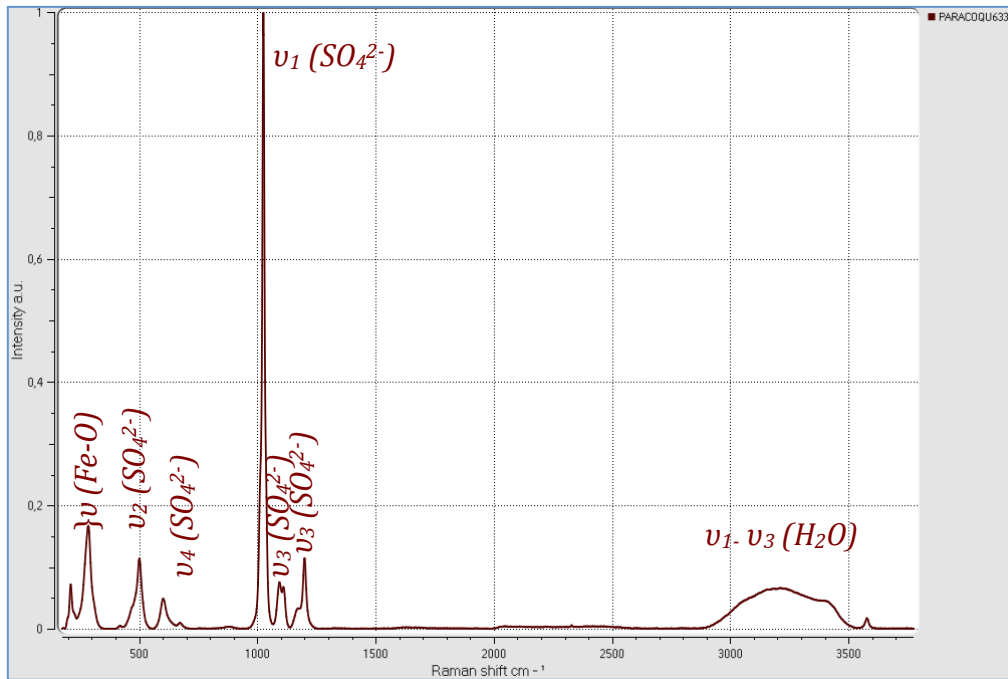


Figura 6-6: Espectro de la paracoquimbite con sus asignaciones

### Grupo (3) Estructuras en cadenas lineales

#### Ferricopiapita

En el caso de la ferricopiapita, y de las copiapitas en general, se presenta una estructura en forma de cadenas lineales[4], con una estructura  $[M_2(TO_4)_2O_8]$  donde hay octaedros cuyo catión central es el Fe(III). Éste se une por un vértice con el siguiente octaedro y comparte con dicho octaedro la coordinación con dos tetraedros comunes de sulfato. Por otro lado, a los extremos de este conjunto, se coordinan dos tetraedros de sulfato de manera independiente. Esto lleva consigo que haya dos tipos distintos de grupos sulfato en la estructura por lo que darán dos grupos de señales diferenciadas ( $2 \nu_1$ , ...etc.). Luego, los otros octaedros llevan el otro catión, a veces divalente, a veces como en este caso, también Fe (III).

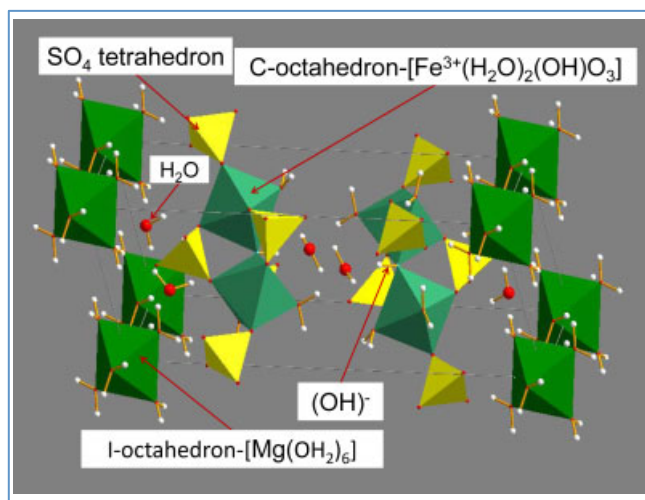


Figura 6-7: Estructura de la Magnesocopiapita

En este caso la simetría local que presenta el grupo sulfato es  $C_{3v}$ . Las asignaciones de los mismos a las señales Raman esta recogida en la tabla 6-5 y están basadas en los espectros Raman adquiridos con el micro Raman de 633nm.

Estas asignaciones de nuevo están basadas en referencias bibliográficas [5]. La distribución de las señales a lo largo del espectro se muestran en la figura 6-8.

Señales Raman* (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	
217	Modos de red y desplazamiento Fe-O y Fe-OH	
243		
269		
303		
452	$\nu_2 (SO_4^{2-})$	$E$
479	$\nu_2 (SO_4^{2-})$	$E$
600	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	$A_1+E$
613	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	$A_1+E$
990	$\nu_1 (SO_4^{2-})$	$A_1$
1019	$\nu_1 (SO_4^{2-})$	$A_1$
1107	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	$A_1+E$
1123	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	$A_1+E$
1221	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	$A_1+E$
1640	$\nu_2 (H_2O)$	$A_1$
3198	$\nu_3 (H_2O)$	$B_1$
3353	$\nu_3 (H_2O)$	$B_1$
3525	$\nu_1 (H_2O)$	$A_1$
3570	$\nu_1 (H_2O)$	$A_1$

\*Valores experimentales

Tabla 6-5 Asignación de Bandas Raman experimentales de la ferricopiapita a modos de vibración de los grupos moleculares constituyentes, SO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O.

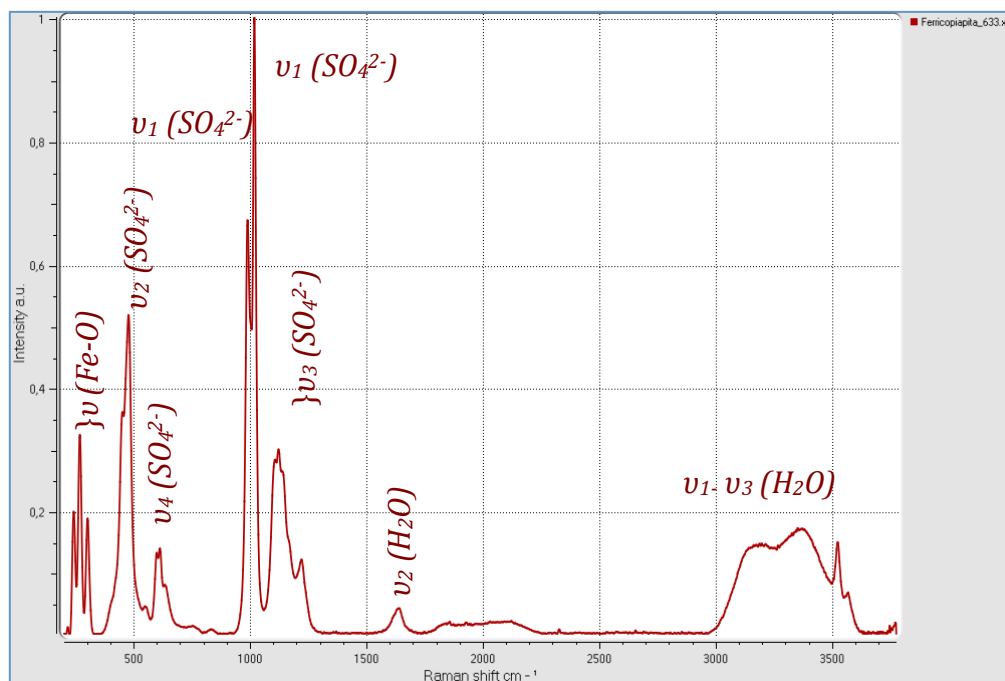


Figura 6-8: Espectro de la ferricopiapita con sus asignaciones

## Grupo (4) Estructuras laminares I

### Jarositas

En el caso de las jarositas, la disposición estructural se puede considerar de carácter laminar  $[M_3 (T\text{O}_4)_2(\text{OH})_6]$ , con los octaedros unidos de tres en tres por sus vértices y un tetraedro del sulfato agrupándolos por encima. El hierro (III) en este caso esta coordinado con seis aniones hidroxilo.

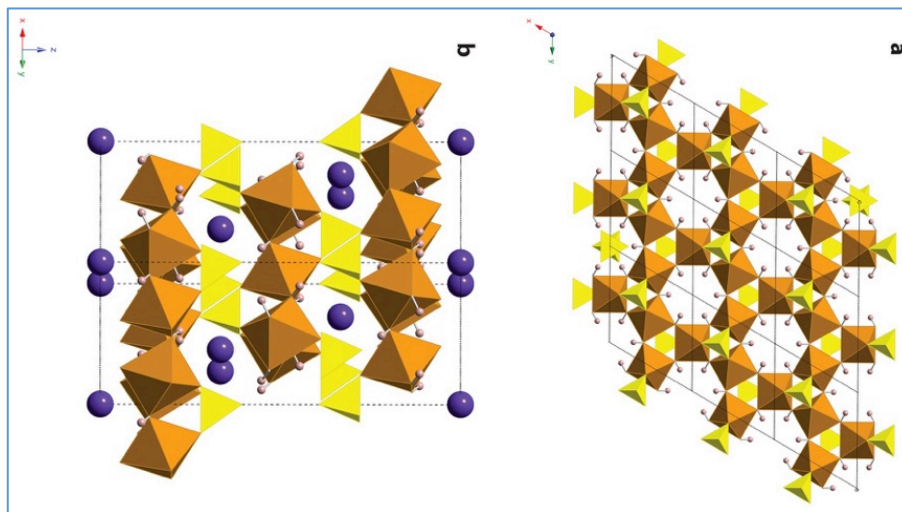


Figura 6-9: Estructura de las jarositas

No existe un criterio unánime al asignar la simetría del sulfato en el caso de las jarositas. Si bien suele considerarse como  $C_{3v}$ , en ocasiones distintos autores rebajan la simetría a  $C_{2v}$  debido a deformación de los tetraedros sulfato por la presencia de impurezas, sustituciones etc. En cualquier caso, se considera habitualmente que solo hay un tipo de tetraedros sulfato en la estructura y por tanto un único grupo de señales.

Tomando como simetría  $C_{3v}$ , la asignación de los modos de vibración a las señales Raman se recoge en la tabla 6-2 y están basadas en los espectros Raman recogidos con el micro Raman de 633nm, en particular de la muestra de jarosita sintetizada en el reactor. Estas asignaciones de nuevo están basadas en referencias bibliográficas [6]. La distribución de las señales a lo largo del espectro se muestran en la figura 6-2

Señales Raman* (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
225	Modos de red y desplazamiento Fe-O y Fe-OH
285	
422	$\nu_2 (SO_4^{2-})$ $E$
452	Desplazamiento Fe-O y Fe-OH
574	
618	$\nu_4 (SO_4^{2-})$ $A_1+E$
1011	$\nu_1 (SO_4^{2-})$ $A_1$
1102	$\nu_3 (SO_4^{2-})$ $A_1+E$
1167	$\nu_3 (SO_4^{2-})$ $A_1+E$
3428	$\nu (OH)$ $A$

\*Valores experimentales

Tabla 6-6 Asignación de Bandas Raman experimentales de la jarosita a modos de vibración de los grupos moleculares constituyentes, SO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O.

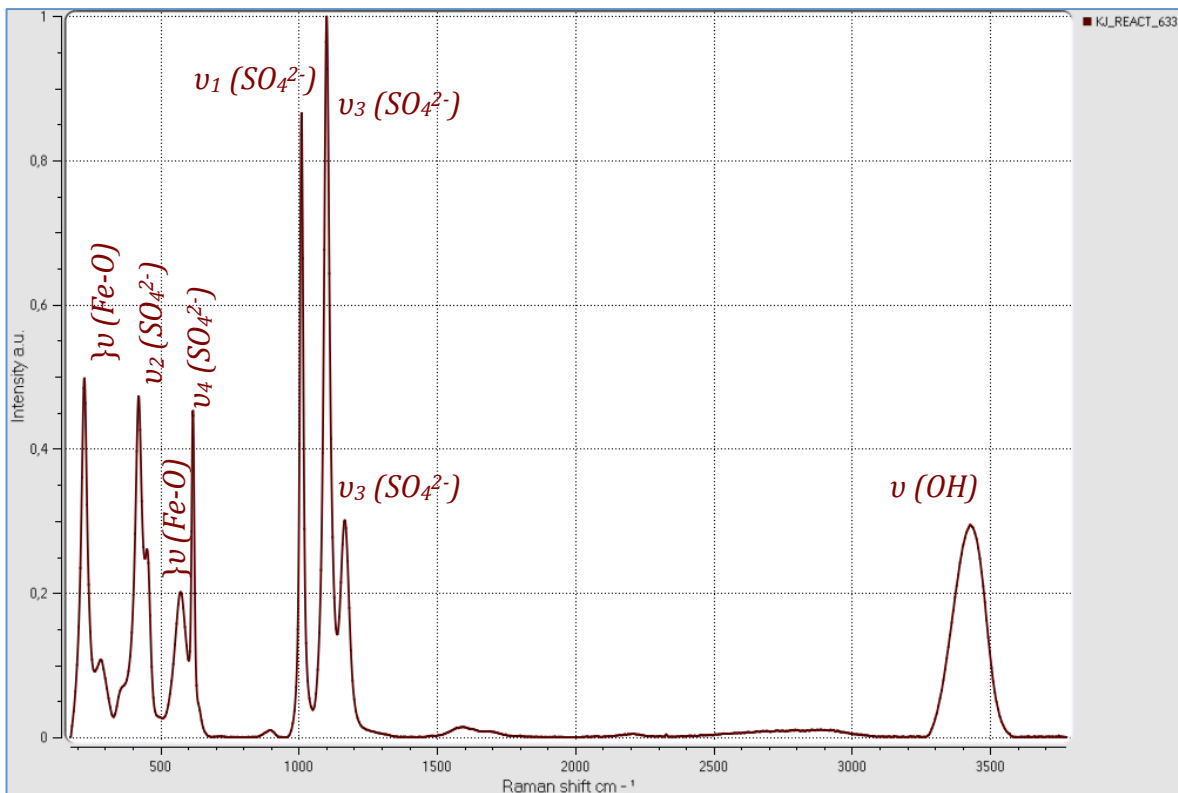


Figura 6-10: Espectro de la jarosita con sus asignaciones

## Grupo (5) Estructuras Laminares II

### Kornelita

La kornelita presenta una estructura laminar en la que se alternan los octaedros unidos por dos tetraedros sulfato con uniones de un único octaedro. A su vez, esas cadenas forman se unen entre si mediante puentes de hidrogeno con agua estructural y con el agua coordinada con el catión hierro. En esta configuración, el anión sulfato presenta una simetría  $C_{2v}$ .

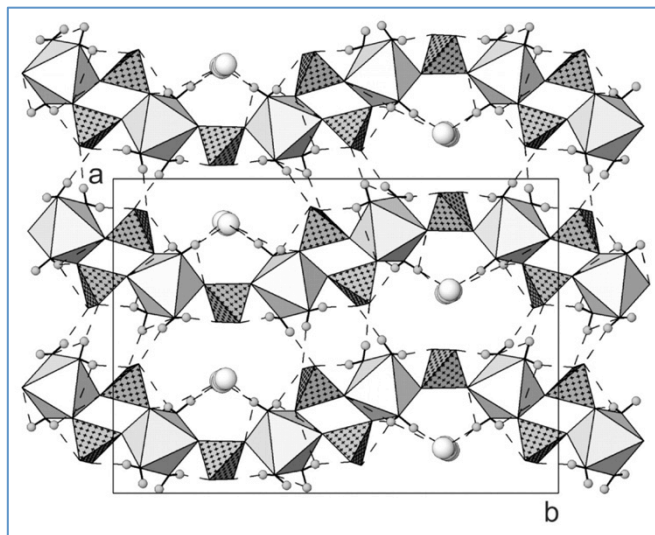


Figura 6-11: Estructura de la kornelita

Señales Raman* (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	
209	Modos de red y desplazamiento	
270	Fe-O y Fe-OH	
442	$\nu_2 (SO_4^{2-})$	$A_1+A_2$
475	$\nu_2 (SO_4^{2-})$	$A_1+A_2$
594	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
636	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
670	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
840	$\nu_{libra} (H_2O)$	
1033	$\nu_1 (SO_4^{2-})$	$A_1$
1081	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
1151	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
1660	$\nu_2 (H_2O)$	$A_1$
3119	$\nu_3 (H_2O)$	$A_1$
3340	$\nu_1 (H_2O)$	$B_1$

\*Valores experimentales

Tabla 6-7 Asignación de Bandas Raman experimentales de la kornelita a modos de vibración.

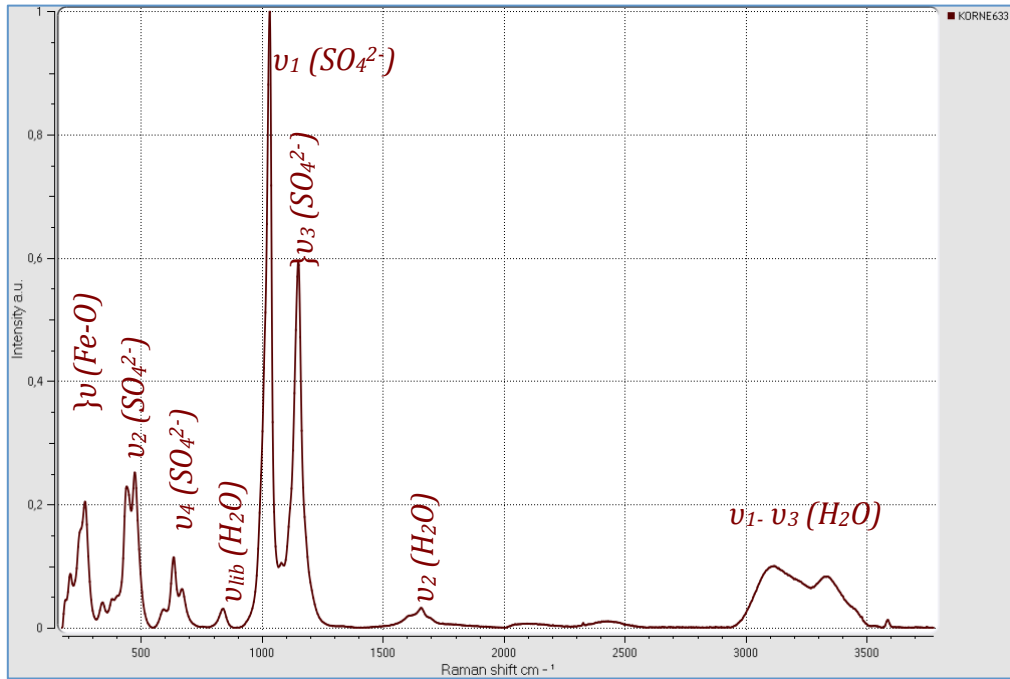


Figura 6-12: Espectro de la kornelita con sus asignaciones

Hay que reseñar el hecho de que la  $\nu_3$  se rompe como es de esperar y como lo hace  $\nu_4$ , pero no se observa bien en la figura con este grado de ampliación.



### Romboclasa

La estructura de la romboclasa se basa en capas de octaedros y tetraedros alternados entre los que se intercalan los cationes hidronio, enlazados con ellos por puentes de hidrogeno. En este caso la simetría del grupo sulfato es  $C_1$  [7]. A su vez, existen dos tipos distintos de grupos sulfato en la estructura lo que nos dará un desdoblamiento de señales. Se han asignado las señales Raman del espectro experimental a los correspondientes modos de vibración en la tabla 6-8.

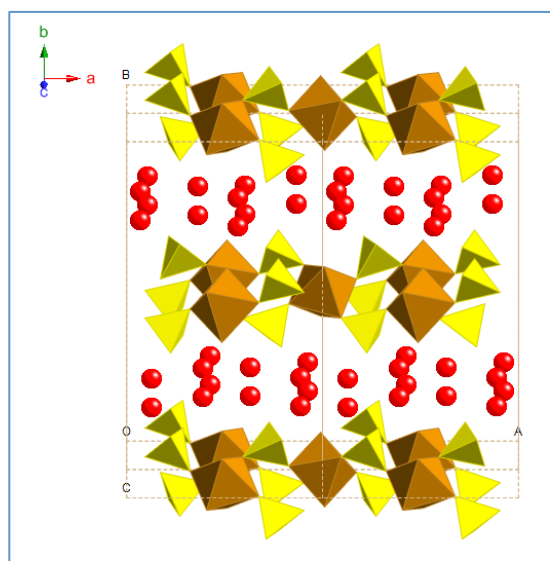


Figura 6-13: Estructura de la Romboclasa [8]

Señales Raman* ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
213	Modos de red y desplazamiento Fe-O y Fe-OH
239	
378	
449	$\nu_2 (SO_4^{2-})$ A
471	$\nu_2 (SO_4^{2-})$ A
596	$\nu_4 (SO_4^{2-})$ A
617	$\nu_4 (SO_4^{2-})$ A
762	$\nu_{libra} (H_2O)$
1011	$\nu_1 (SO_4^{2-})$ A
1029	$\nu_1 (SO_4^{2-})$ A
1181	$\nu_3 (SO_4^{2-})$ A
3340	$\nu_1 (H_2O)$ $A_1$

\*Valores experimentales

Tabla 6-8 Asignación de Bandas Raman experimentales de la romboclasa a modos de vibración.

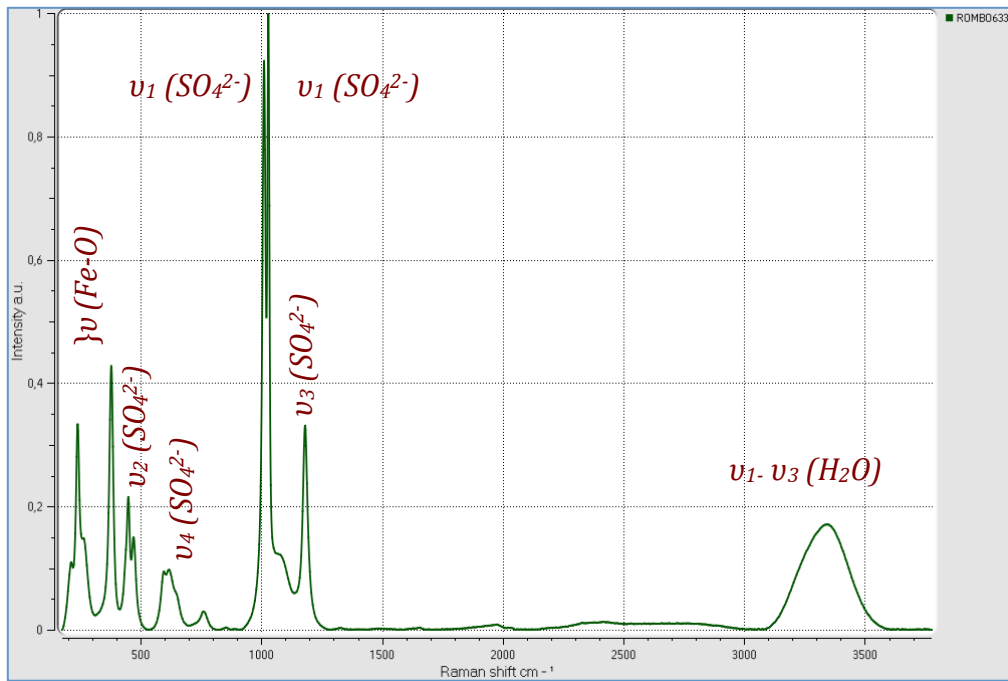


Figura 6-14: Espectro de la romboclasa con sus asignaciones

## Grupo (6) Estructuras tridimensionales

### Mikasaita

No existe una definición muy clara acerca de la estructura de la mikasaita ya que los procesos de su formación suelen deshacer las estructuras originales de los materiales de partida pero luego no llega a reorganizarse adecuadamente en algunos casos, además de ser particularmente delicuescente y por tanto transformarse con facilidad en sulfatos férricos hidratados.

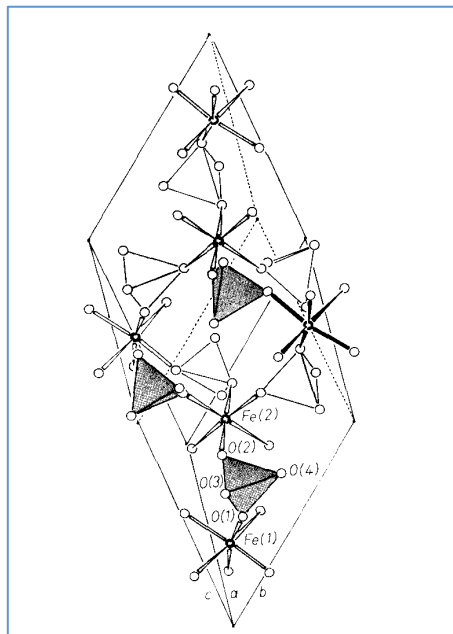


Figura 6-15: Estructura de la Mikasaita (Christidis)

Como se puede observar, los tetraedros de sulfato comparten de vértices de los octaedros de coordinación del hierro. Esto le daría una simetría  $C_{2v}$  al grupo. A su vez, podemos ver en la estructura que hay dos tipos de sulfato diferente lo que llevara consigo dos grupos de señales distintas de nuevo. Si eso lo llevamos a la asignación de bandas experimentales el resultado es la tabla 6.9

Señales Raman* (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	
234	Modos de red y desplazamiento	
270	Fe-O y Fe-OH	
422	$\nu_2 (SO_4^{2-})$	$A_1+A_2$
491	$\nu_2 (SO_4^{2-})$	$A_1+A_2$
617	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
659	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$
1018	$\nu_1 (SO_4^{2-})$	$A_1$
1090	$\nu_1 (SO_4^{2-})$	$A_1$
1192	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	$A_1+B_1+B_2$

\*Valores experimentales

Tabla 6-9 Asignación de Bandas Raman experimentales de la mikasaita a modos de vibración.

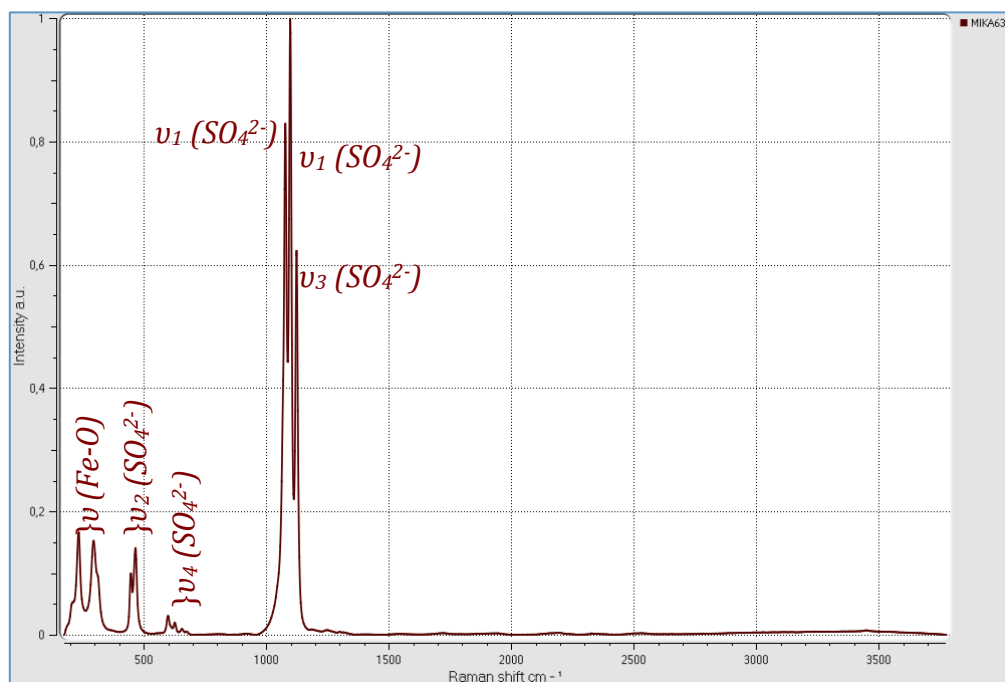


Figura 6-16: Espectro de la mikasaita con sus asignaciones

## Voltaita

La composición más compleja de la voltaita hace que a su vez la estructura sea más compleja. Sin embargo, esta complejidad se reduce al presentarse como una estructura cubica con un alto grado de simetría por lo que el numero de señales en su espectro Raman se reduce notablemente. Pese a esto, a simetría del grupo sulfato en este caso es  $C_1$  [7].

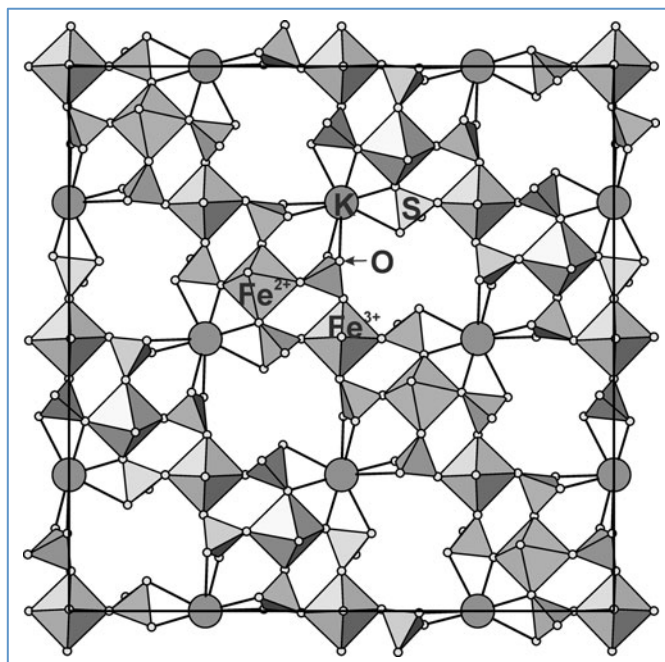


Figura 6-17: Estructura de la voltaita [7]

Señales Raman* ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
263	Modos de red y desplazamiento Fe-O y Fe-OH
397	$\nu_4 (SO_4^{2-})$ $A$
464	$\nu_4 (SO_4^{2-})$ $A$
591	$\nu_2 (SO_4^{2-})$ $A$
626	$\nu_2 (SO_4^{2-})$ $A$
1029	$\nu_1 (SO_4^{2-})$ $A$
1203	$\nu_3 (SO_4^{2-})$ $A$
3423	$\nu_1 (H_2O)$ $A_1$
3437	$\nu_3 (H_2O)$ $B_1$

\*Valores experimentales

Tabla 6-10 Asignación de Bandas Raman experimentales de la voltaita a modos de vibración.

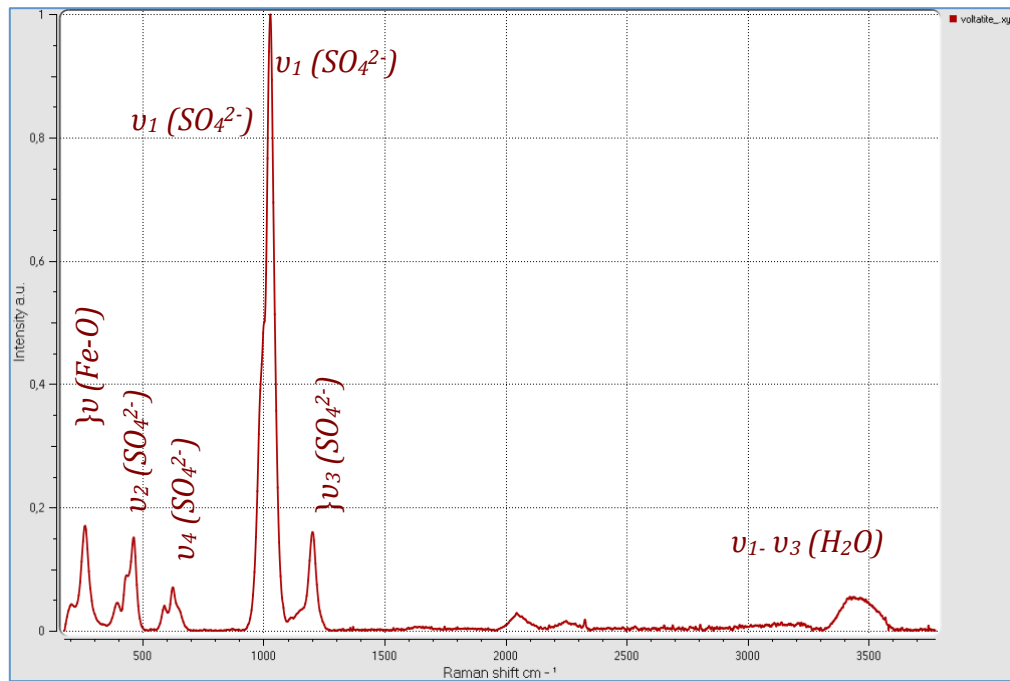


Figura 6-18: Espectro de la voltaíta con sus asignaciones

### Szomolnoquita

La estructura de la Szomolnoquita ha sido descrita como una serie de cadenas de posiciones octaédricas del Fe (II) unidas por los tetraedros sulfato [7]. Según estos autores, la posición del sulfato presenta una simetría  $C_2$  con sus correspondientes modos de vibración.

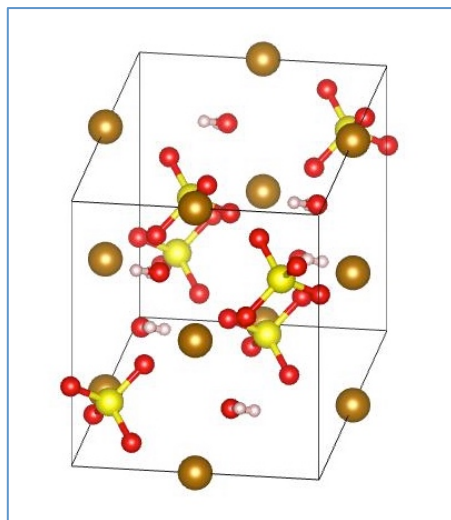


Figura 6-19: Estructura de szomolnoquita

Por tanto la señales Raman del espectro quedan asignadas a los modos de vibración en la tabla 6-11.

Señales Raman* (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Modos de red y desplazamiento Fe-O y Fe-OH
215	Modos de red y desplazamiento Fe-O y Fe-OH	
270		
422	$\nu_2 (SO_4^{2-})$	2A
491	$\nu_2 (SO_4^{2-})$	2A
617	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	A+2B
659	$\nu_4 (SO_4^{2-})$	A+2B
1018	$\nu_1 (SO_4^{2-})$	A
1090	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	A+2B
1192	$\nu_3 (SO_4^{2-})$	A+2B
1598	$\nu_2 (H_2O)$	A1
3345	$\nu_1, \nu_3 (H_2O)$	A1 B1

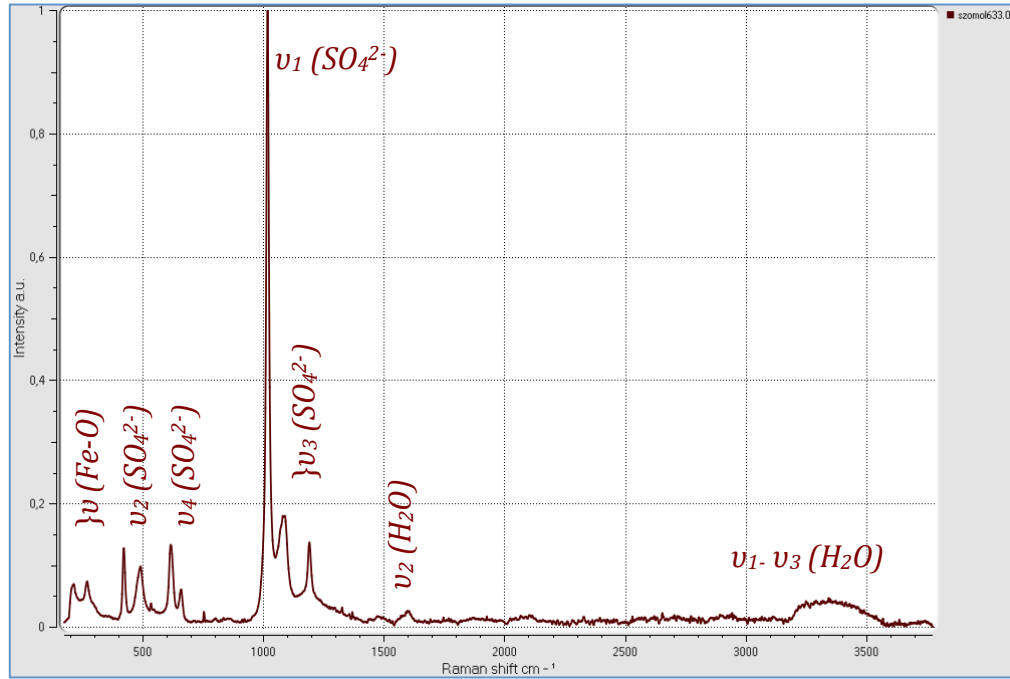


Figura 6-20: Espectro de la szomolnokita con sus asignaciones



## Schwertmannita

La estructura de la schwertmannita, aun esta siendo estudiada con detenimiento ya que no esta definida con toda claridad dado el carácter poco homogéneo y amorfo de su conformación. Algunos de los últimos intentos de describir su estructura la definen como un conjunto de clústeres de oxido de hierro formando canales cuadrados dentro de los cuales se localiza el anión sulfato[9].

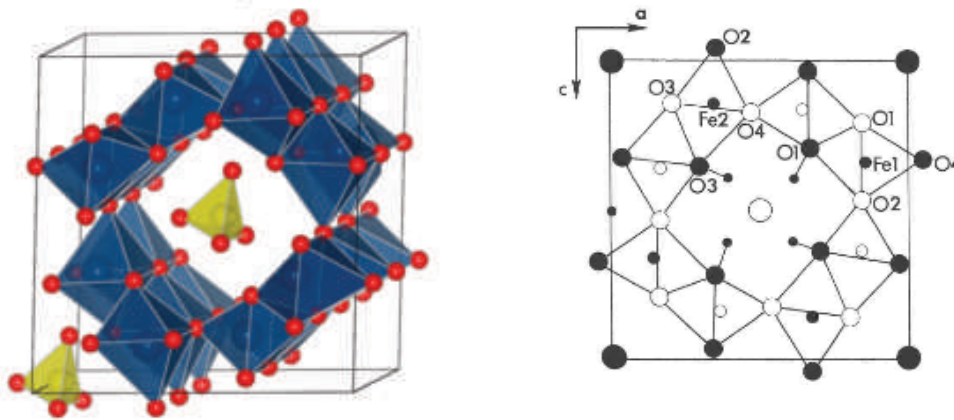


Figura 6-21: Estructura de la Schwertmannita/ Estructura de la akaganeita [10]

Debido a esto y a el carácter tan poco cristalino del compuesto, el espectro Raman es muy pobre, aunque son identificables tanto la vibración principal del sulfato, casi libre como las vibraciones equivalentes al oxido que más se le parece estructuralmente, la akaganeita ( $\beta$ -FeOOH).[10].

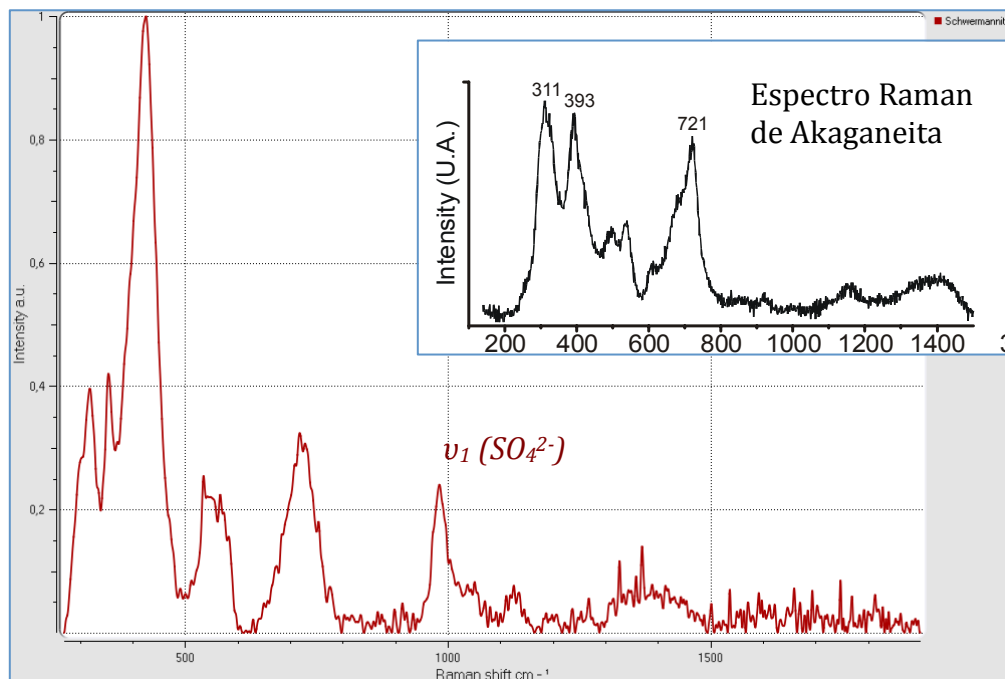


Figura 6-22: Espectro de la schwertmannita comparado con la akaganeita



## Referencias

- [1] Hawthorne, F.C., Krivovichev, S.V., Burns, P.C. 2000. "The Crystal Chemistry of Sulfate Minerals." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40 (1):1-112. doi: 10.2138/rmg.2000.40.2.
- [2] Chio, C. H., S. K. Sharma, and D. W. Muenow. 2005. "Micro-Raman studies of hydrous ferrous sulfates and jarosites." *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 61 (10):2428-33. doi: 10.1016/j.saa.2005.02.021.
- [3] Robinson, P., Fang, J.H. 1971. "Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulphates: II. The cristal structure of paracoquimbite." *American Mineralogist* 56 (9-10):1567-1572.
- [4] Fanfani, L., Nunzi, A. 1973. "The Copiapite Problem: The Crystal Structure of a Ferrian Copiapite" *American Mineralogist* 58 (8-9): 314-322.
- [5] Ling, Z. C., and Alian Wang. 2010. "A systematic spectroscopic study of eight hydrous ferric sulfates relevant to Mars." *Icarus* 209 (2):422-433. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2010.05.009>.
- [6] Maubec, N., A. Lahfid, C. Lerouge, G. Wille, and K. Michel. 2012. "Characterization of alunite supergroup minerals by Raman spectroscopy." *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 96:925-39. doi: 10.1016/j.saa.2012.07.094.
- [7] Majzlan, Juraj, Charles N. Alpers, Christian Bender Koch, R. Blaine McCleskey, Satish C. B. Myneni, and John M. Neil. 2011. "Vibrational, X-ray absorption, and Mössbauer spectra of sulfate minerals from the weathered massive sulfide deposit at Iron Mountain, California." *Chemical Geology* 284 (3-4):296-305. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.03.008>.
- [8] Xu, W., and J. B. Parise. 2011. "Synthetic ferric sulfate trihydrate,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a new ferric sulfate salt." *Acta Crystallogr C* 67 (Pt 5):i30-2. doi: 10.1107/S0108270111012273.
- [9] Fernandez-Martinez, A., V. Timon, G. Roman-Ross, G. J. Cuello, J. E. Daniels, and C. Ayora. 2010. "The structure of schwertmannite, a nanocrystalline iron oxyhydroxysulfate." *American Mineralogist* 95 (8-9):1312-1322. doi: 10.2138/am.2010.3446.
- [10] Post, Jeffrey E., and Vagn F. Buchwald. 1991. "Crystal structure refinement of akaganeite." *American Mineralogist* 76 (1-2):272-277.



## Capítulo 7. Conclusiones y trabajos futuros

---



## 7. Conclusiones y trabajos futuros

Las conclusiones generales que se puede sacar de este trabajo y análisis son las siguientes:

- Los sulfatos, en particular de hierro presentan una complejidad estructural casi equiparable a los silicatos en cuanto a su variedad.
- La espectroscopia Raman se muestra de nuevo como una técnica muy potente a la hora de describir tanto las estructuras como las composiciones con gran detalle.
- La combinación de la espectroscopia Raman con otras técnicas espectroscópicas y la termogravimetría completan un grupo de herramientas que permiten sacar mucha información de muestras mineralógicas, tanto naturales como sintéticas.
- Los materiales sintetizados en este estudio y caracterizados mediante estas diferentes técnicas constituyen un conjunto de datos de referencia para la identificación y caracterización de los minerales, en particular de los sulfatos de hierro que el espectrómetro Raman de Exomars podría encontrar.
- Se ha demostrado que los métodos de síntesis utilizados influyen decisivamente en la estructura y características del material a sintetizar y que esta influencia es determinable mediante la espectroscopia Raman. A partir de ella por tanto podría inducirse que procesos ha pasado dicho mineral para formarse y por tanto plantear hipótesis acerca de la geoquímica del entorno
- Este estudio puede ser el punto de arranque de múltiples investigaciones que ayuden a completar el mosaico de estructuras y composiciones de estos sulfatos.
- La importancia del agua en las estructuras de estos compuestos queda demostrada y la capacidad de la espectroscopia Raman para evaluar la presencia y configuración de la misma en los distintos materiales. Esta capacidad, y la relevancia del agua en la astrobiología y en el planeta Marte en particular acrecientan el interés del desarrollo de instrumentos de espectroscopia Raman tanto para la misión Exomars como para las venideras, por ejemplo Mars2020 de la NASA.
- La posibilidad de distinguir el mecanismo de formación de sulfatos de posible origen biológico de las jarositas es un hecho muy importante que se puede deducir del análisis detallado de los resultados obtenidos y de relevancia desde el punto de vista astrobiológico.

Además de estas conclusiones generales, se pueden extraer un serie de conclusiones particulares tanto de los procesos de las síntesis como de los resultados espectroscópicos:

- La melanterita, en condiciones normales es relativamente inestable al perder agua por efecto de la temperatura y por efecto de la humedad ambiental.
- En sistemas abiertos, en los que el oxígeno está presente, las deshidrataciones de sulfatos ferrosos presentan dificultades ya que tienden a oxidarse y descomponerse en óxidos.
- Existen fases intermedias de hidratación de los sulfatos ferrosos, pero su estabilidad está muy limitada a las condiciones en las que se encuentren.
- Esta inestabilidad a nivel de hidratación de los sulfatos suele ser reversible, es decir, que dándose las condiciones adecuadas, pueden recuperar la hidratación original.
- La delicuescencia de la mikasaita hace que se disuelva con la humedad ambiental para luego solidificarse en un sulfato de carácter amorfo.
- Se ha podido comprobar la posibilidad de sintetizar sulfatos férricos como el hidroxisulfato o el pentahidrato que no son estables, o al menos comunes en la superficie de la Tierra, dadas sus condiciones ambientales, pero que en otras condiciones podrían serlo, por ejemplo en Marte.
- Salvo en condiciones muy controladas, es difícil obtener sulfatos totalmente puros ya que la mayor parte de ellos están en equilibrio con fases de mayor o menor grado de hidratación. En ocasiones, es común que un compuesto más o menos estable, acabe en condiciones ambientales, segregándose en uno o dos más estables, o al menos con un rango de estabilidad más alto. Lo más habitual es que todos o casi todos acaben transformados en ferricopiapita y romboclasa, siendo esta última la más habitual como compuesto final de las secuencias.
- Desde el punto de vista espectroscópico, el anión sulfato presenta unas características que permiten deducir, a partir de su respuesta espectral, con bastante precisión, su estructura, disposición en la misma y asociación con otros componentes de la misma, como el agua, etc.
- En las estructuras sencillas, como en la melanterita, en rozenita o en la paracoquimbita, los aniones sulfato son todos equivalentes y con una simetría muy definida, poco afectada por el resto de iones y agua de la estructura, lo que hace que presenten espectros definidos y precisos.
- Cuando las estructuras adquieren mayor complejidad, los aniones sulfato entran a formar parte de esas estructuras de una manera muy versátil, dando lugar en algunos casos a distintos tipos de sulfato en la estructura, dependiendo de su orientación, enlaces con el agua o con el catión etc. Eso provoca que cada tipo genere su grupo de señales específico y por tanto aparezcan desdoblamiento de las señales etc.
- Además, estas diferencias van acompañadas de variaciones en las longitudes de enlace (S-O) y por lo tanto variaciones en la simetría local, que provocan a su vez la aparición de modos de vibración que en el anión completamente simétrico no se veían o estaban degenerados.



Por último, como prolongación de los estudios realizados en este trabajo se plantean los siguientes puntos de interés:

- Comparar estos sulfatos sintéticos con los que se encuentran en la naturaleza para poder establecer relación entre ellos y sus posibles mecanismos de formación.
- Completar el abanico de sulfatos sintéticos con más compuestos de cada familia, como copiapitas o otros compuestos férricos hidratados.
- Analizar cómo se comportan y cuál es la estabilidad de estos compuestos en ambientes distintos de la superficie terrestre, utilizando cámaras de simulación, en este caso de ambiente marciano.
- Emplear los compuestos que se vayan obteniendo como patrón para su utilización en la base de datos espectral con la que se contará en la misión Exomars.



## **Anexo I: Publicaciones y comunicaciones relacionadas con esta tesis**

- Identification Of Iron Sulfates By Raman Spectroscopy. Outcomes On The Missions To Mars. A. Sansano<sup>1</sup>, J. Medina<sup>1</sup> and F. Rull<sup>1</sup>, <sup>1</sup>Unidad Asociada UVA-CSIC a través del Centro de Astrobiología (SPAIN). 43rd Lunar and Planetary Science Conference (2012)
- Evaporation Pathways And Solubility Of Fe-Ca-Mg-Rich Salts In Acid Sulfate Waters. A Model For Martian Ancient Surface Waters . A. Sansano<sup>1</sup>, P. Sobron<sup>2,2</sup> A. Sanz<sup>1</sup>. <sup>1</sup>Unidad Asociada UVA-CSIC a través del Centro de Astrobiología (SPAIN) <sup>2</sup>Canadian Space Agency, Space Science and Technology (CANADA). 43rd Lunar and Planetary Science Conference (2012)
- Comparative study of synthetic and natural iron sulfates and oxides by Raman spectroscopy. A. Sansano<sup>1</sup>, Jesus Medina<sup>1</sup>, Fernando Rull<sup>1</sup>, Pablo Sobron<sup>2</sup> <sup>1</sup>Unidad Asociada UVA-CSIC a través del Centro de Astrobiología (SPAIN) <sup>2</sup>Canadian Space Agency, Space Science and Technology (CANADA)
- Caracterización mineralógica y geoquímica de sulfatos hidratados de la Mina Rica (Pulpí, Almería) mediante espectroscopías Raman e IR, LIBS y DRX/ FRX: Implicaciones para la misión ExoMars. Rull F<sup>1</sup>, Gázquez F<sup>1,2</sup>, Calaforra J.M. <sup>2</sup>, Venegas G<sup>1</sup>, Catalá-Espí A<sup>1</sup>, Sansano A<sup>1</sup>, Medina J<sup>1</sup>, Martínez-Frías J<sup>1</sup>. <sup>1</sup> Unidad Asociada UVA-CSIC al Centro de Astrobiología, Universidad de Valladolid, Valladolid, España <sup>2</sup>Grupo de Recursos Hídricos y Geología Ambiental, Universidad de Almería, Almería, España (2013)
- Síntesis y caracterización espectroscópica de sulfatos de hierro: Aplicación a Astrobiología. Sansano A<sup>1</sup>, Navarro R<sup>1</sup>, Medina J<sup>1</sup>, Rull F<sup>1</sup> <sup>1</sup>Unidad Asociada Universidad de Valladolid-CSIC a través del Centro de Astrobiología. España (2013)



**IDENTIFICATION OF IRON SULFATES BY RAMAN SPECTROSCOPY. OUTCOMES ON THE MISSIONS TO MARS.** A. Sansano<sup>1</sup>, J. Medina<sup>1</sup> and F. Rull<sup>1</sup>, <sup>1</sup>Unidad Asociada UVA-CSIC a través del Centro de Astrobiología (SPAIN) (sansanoca@cab.inta-csic.es).

**Introduction:** The iron sulfates are a very interesting target from the first moment in the exploration of Mars' surface. Their abundance, degree of hydration and relationship with other geological processes as evaporitic or hydrothermal.

It is almost a demonstrated fact that in several geological ages in Mars, would be wide extensions covered by liquid water with different concentrations of the sulfates, of iron, calcium and magnesium, and also is very probably that these solutions were with a marked acidic character.

In the Earth, there are multiple analog could resemble in such a way to that environments, either for their geological story, either for their current features.

The Raman spectroscopy is a very powerful analysis tool, giving us physical-chemical information about the composition of the materials analyzed as its crystalline structure, reporting an idea of the processes where those materials were involved. Used with other spectroscopic technics we get a lot of data of this environment where they formed.

Also, the present of the sulfates and hydrated particularly are relevant as astrobiological aspect as biomarker[1].

In this work, we present some results of its application on synthetic materials and Mars' analogs and the possible extrapolation to Mars surface materials.

**Experimental:** Several iron sulfates were synthesized with the purpose of a) to get pure standards for the databases and b) to analyze, under controlled conditions, the parameter that conduct the formation of one or other sulfate.

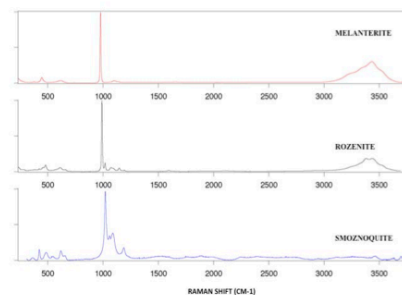
The synthesized sulfates were rozenite, smoznokite, melanterite, and also, copiapites and jarosites. The sulfates were synthesized under laboratory-conditions. In some cases specific atmospheres were used with controlled humidity to set the hydration degree of them.

After that, the samples were analyzed by Raman. The importance of using this technique is also relative on the fact that there is a Raman Spectrometer in the Exomars' payload for the first time in the space exploration. Furthermore Raman, we use XRD and IR to verify the composition of the synthesized materials.



Afterwards, we compare them with samples from several analogs, in particular, evaporitic samples from Rio Tinto (Spain) and hydrothermal ones from El Jaro-so (Spain).

**Results:** Some spectra collected are showed behind. In this case, several ferrous sulfates with different degrees of hydration:



As we can observe, there's a shift in the principal bands of the sulfate to higher frequencies. Also we can observe several features in other sulfates' bands:

### EVAPORATION PATHWAYS AND SOLUBILITY OF FE-CA-MG-RICH SALTS IN ACID SULFATE WATERS. A MODEL FOR MARTIAN ANCIENT SURFACE WATERS

A. Sansano<sup>1</sup>, P. Sobron,<sup>2</sup> A. Sanz<sup>1</sup>. <sup>1</sup>Unidad Asociada UVA-CSIC a través del Centro de Astrobiología (SPAIN)  
<sup>2</sup>Canadian Space Agency, Space Science and Technology (CANADA) (sansanoca@cab.inta-csic.es)

**Introduction:** It has been suggested that Martian sulfate deposits enriched in iron and mixed iron oxyhydroxide were precipitated from meltwaters [1], thought to have been acidic. Alternatively, iron(III)-rich hydrated sulfates from oxidized sulfides observed in the outcrops may occur as a result of long-term reactions. More recent characterizations of Martian materials support the idea that they are the product of hydrothermal activity, which is highly consistent with the observation of enriched in iron, magnesium, silicon and calcium materials [2]. Independently of the nature of the sulfate formation mechanisms on Mars, characterizing the interaction of saline mineral assemblages and the aqueous solutions necessary for their formation is of key importance in assessing Mars' hydrological and mineralogical evolution history.

In this work we have characterized a layered deposit (Fig. 1) formed from the evaporation of stream water from Pena del Hierro, in Rio Tinto, Spain, a relevant Mars analog site. The minerals detected in-situ, confirmed later via high resolution laser Raman spectroscopy in the laboratory, are, from bottom to top: (A) mixture of goethite and an unidentified iron-oxhydroxysulfate, probably schwermannite ( $\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$ ); (B) goethite ( $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ); (C) mixture of gypsum ( $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ) and highly hydrated ferric sulfates; (D) hexahydrate ( $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ); and (E) mixture of hexahydrate and epsomite ( $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ ).

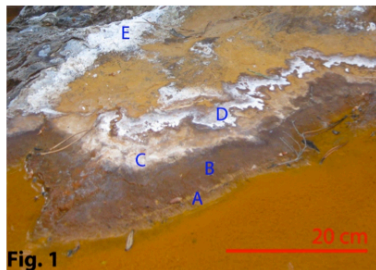
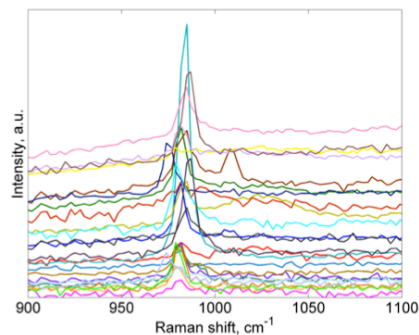


Fig. 1

What we observed in this deposit is the precipitation of relatively insoluble hydroxysulfates (schwermannite admixed with goethite), followed by the precipitation of other relatively insoluble ferric and

Ca-sulfates (gypsum), and finally the occurrence of the very soluble Mg-sulfates hexahydrate and epsomite. Raman spectra recorded in the mesh shown in Fig. 2. The peak at  $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$  belongs to the asymmetrical stretching vibration of  $\text{SO}_4^{2-}$ .



We are currently investigating the correlation of the mineralogy of this evaporite deposit with the hydrochemistry of the stream water from which it evaporated through dedicated laboratory analysis of natural mineral and aqueous natural and synthetic samples. A solubility model including the minerals identified in this work will be reported at the conference.

The study of this particular acid sulfate system (which includes analog mineralogy to that observed in Meridiani [3]) provides constraints on the evaporation pathways that may lead to a better understanding of the composition of ancient surface waters on Mars from which certain complex mineral assemblages are thought to have been formed.

#### References:

- [1] Knoll A. H., et al. (2004). *EPSL*, 240, 179–189.
- [2] McCubbin F. M., et al. (2009). *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 73, 4907–4917.
- [3] Squyres S., et al. (2004). *Science*, 306, 1709–1714.

## Comparative study of synthetic and natural iron sulfates and oxides by Raman spectroscopy

ANTONIO SANSANO<sup>1\*</sup>, JESUS MEDINA<sup>2</sup>, FERNANDO RULL<sup>3</sup>,  
PABLO SOBRON<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Unidad Asociada UVA-CSIC Centro de Astrobiología, Spain,  
sansanoca@cab.inta-csic.es

<sup>2</sup>Unidad Asociada UVA-CSIC Centro de Astrobiología, Spain,  
medina@fmc.uva.es

<sup>3</sup>Unidad Asociada UVA-CSIC Centro de Astrobiología, Spain,  
rull@fmc.uva.es

<sup>4</sup>Space Science and Technology, Canadian Space Agency, Canada,  
Pablo.Sobron@asc-csa.gc.ca

The study of iron minerals, in particular, sulfates and oxides of evaporitic characteristics, has carried a great interest in the last years, not only for their direct application in the analysis of mine drainage, also in their application to the study of the mineralogy of Mars surface. The jarosite discovery[1], as well as of other hydrated sulfates[2] in the surface of the red planet carried out by MERs represent an important focus of interest for the study of the evolution and the geodynamics of the planet and their possible astrobiological implications.

The use of quick and precise techniques, susceptible of being boarded in missions to other planets, is revealed as an important aspect when carrying out so much analysis of synthetic materials as collected materials from different geologic analogs. In particular, Raman spectroscopy as part of the payload of the mission Exomars[3] and that it will be launched in the 2018 to Mars, shows up like a very powerful technique when analyzing in-situ and in a non destructive way the molecular composition of the analyzed materials, besides giving us a quite precise idea of structural aspects that could be extrapolated in reference to their possible genesis.

In this work we present the results of the application of this technique to materials synthesized in laboratory also to materials extracted in diverse campaigns to different Martian analogs as are Rio Tinto River and El Jaroso Ravine, both in Spain[4]. On one hand, the use of materials of synthetic origin provides us so much patterns for reference use and also an approach to the necessary conditions for the formation of one or another compound, in a controlled way. On the other hand, the materials picked up in the natural localizations give us a real panoramic of how they are distributed and this materials become in the geochemical conditions that surround them. This allows us to compare them among and with the synthetic ones being able to extract conclusions about the conditions of their origin, their structural characteristics and being able to formulate hypothesis on their formation process and could be extrapolated by methods of the analysis in situ in Mars, of the materials that there are.

[1] Klingelhöfer et al. (2004), Science, 306, 1740-1745 [2] Johnson et al. (2007) JGR, V34, L13202 [3] Rull et al (2006) Spect.Now. v18, 18-21 [4] Rull et al. (2008) LPSC XXXIX, #1616.

## Síntesis y caracterización espectroscópica de sulfatos de hierro: Aplicación a Astrobiología

Sansano A<sup>1\*</sup>, Navarro R<sup>1</sup>, Medina J<sup>1</sup>, Rull F<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidad Asociada Universidad de Valladolid-CSIC a través del Centro de Astrobiología.  
España

\*[asansanoc@gmail.es](mailto:asansanoc@gmail.es)

### Resumen

Los sulfatos de hierro han sido desde el primer momento un objetivo muy interesante en la exploración de la superficie de Marte, en particular, la abundancia de ellos, su grado de hidratación y su relación con distintos procesos geológicos tanto evaporíticos como hidrotermales. Es prácticamente un hecho demostrado que en distintas eras geológicas en Marte se han dado amplias extensiones de terreno cubiertas por agua líquida con distintas concentraciones de sulfatos principalmente, de hierro, de calcio y de magnesio, y que también es muy probable que estas han sido disoluciones de marcado carácter ácido.

En la Tierra, hay múltiples análogos que podrían asemejarse a dichos entornos remotos, ya sea por su historia geológica, ya sea por sus características actuales. La espectroscopia Raman es una herramienta de análisis muy potente ya que nos proporciona información fisicoquímica tanto de las composiciones de los materiales que analiza, como de su estructura cristalina, dándonos una idea de los procesos a los que ha sido sometido en su formación. Usada conjuntamente con otras técnicas espectroscópicas nos suministran una valiosa información para hacernos una idea de como fue el entorno donde se formaron. Además, la presencia de sulfatos y en particular hidratados se han destacado como un muy interesante aspecto astrobiológico como biomarcador.

En este trabajo se presentan algunos resultados de su aplicación sobre materiales sintéticos y análogos terrestres y su posible extrapolación a materiales de la superficie de Marte. Han sido sintetizados una serie de sulfatos de hierro con el fin de a) obtener estándares puros a la hora de elaborar bases de datos y b) analizar en condiciones controladas los parámetros que condicionan la formación de uno u otro sulfato. Los sulfatos sintetizados fueron, entre otros, ferricopiapita, copiapita, rozenita, smoznokita, melanterita, mikasaita, y también distintos tipos más complejos de jarositas, voltaíta, etc. Una vez hecho esto, se analizaron mediante micro Raman.



### Caracterización mineralógica y geoquímica de sulfatos hidratados de la Mina Rica (Pulpí, Almería) mediante espectroscopías Raman e IR, LIBS y DRX/FRX: Implicaciones para la misión ExoMars

Rull F<sup>1</sup>, Gázquez F<sup>1,2\*</sup>, Calaforra J.M.<sup>2</sup>, Venegas G<sup>1</sup>, Catalá-Espí A<sup>1</sup>, Sansano A<sup>1</sup>, Medina J<sup>1</sup>, Martínez-Frías J<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidad Asociada UVA-CSIC al Centro de Astrobiología, Universidad de Valladolid, Valladolid, España

<sup>2</sup>Grupo de Recursos Hídricos y Geología Ambiental, Universidad de Almería, Almería, España

\*f.gazquez@uaj.es

Resumen

El reciente descubrimiento de sulfatos hidratados sobre la superficie de Marte ha generado gran interés sobre este tipo de depósitos en la Tierra. Ya que el origen de muchos de estos minerales está ligado a la presencia de agua líquida, su estudio constituye una pieza fundamental para entender la génesis de estos depósitos en Marte, así como su potencial para albergar evidencias de vida extraterrestre. El análisis de minerales sulfatados terrestres mediante las técnicas analíticas que forman parte de la actual misión MSX de la NASA (LIBS, DRX y FRX, entre otras) o las que portará la misión ExoMars de la ESA (espectroscopías Raman e IR, entre otras) serán de gran importancia para caracterizar minerales marcianos e identificar su origen.

En el presente trabajo se han estudiado las características mineralógicas, estructurales (espectroscopías Raman e IR y DRX) y geoquímicas (LIBS y FRX) de tres minerales sulfatados con distinto grado de hidratación (yeso, jarosita y epsomita) procedentes de la Mina Rica (Pulpí, Almería), famosa por albergar la geoda de yeso de mayor tamaño de Europa.

El yeso, cuyo origen está relacionado con episodios hidrotermales de baja temperatura, aparece en la mina rellenando fracturas y en forma de grandes cristales, que en el interior de la gran geoda alcanzan hasta dos metros de longitud. En este trabajo se han estudiado muestras de yeso procedentes de las galerías mineras, en el entorno de la gran geoda. Las señales Raman extremadamente finas revelan alto grado de cristalinidad.

El LIBS y la FRX han detectado trazas de Fe y Cr, relacionados con su origen hidrotermal. La jarosita aparece en forma de venas siguiendo fracturas de las dolomías que constituyen la roca de caja, frecuentemente en zonas cercanas a mineralizaciones de sulfuros polimetálicos. La alteración hidrotermal de estos materiales dio lugar a la precipitación de jarosita. Los análisis geoquímicos sobre este mineral han detectado Fe como elemento mayoritario. La epsomita ha sido identificada en las galerías mineras mediante Raman y DRX, junto a pequeñas cantidades de otros sulfatos hidratados como wairavilleite y hexahidrita. Estos minerales aparecen en forma de eflorescencias sobre paredes y techos, lo que indica un origen relativamente reciente y totalmente distinto al del yeso y la jarosita. Las técnicas analíticas empleadas revelan la presencia de Mg, así como trazas de Ca. La roca de caja dolomítica aporta el magnesio necesario para la precipitación de epsomita, mientras que los sulfatos son heredados de los procesos hidrotermales a los que las dolomías estuvieron sometidas en el pasado. Las fuertes corrientes de aire en las galerías de la mina generan las condiciones de evaporación necesarias para la precipitación de epsomita y otros sulfatos hidratados altamente solubles.

El estudio de dichas características estructurales y geoquímicas, así como de los procesos genéticos que generaron estos minerales subterráneos, ayudarán a interpretar los datos obtenidos por la misión ExoMars, especialmente los de espectroscopías Raman e IR. Esta misión estudiará las características mineralógicas y geoquímicas del subsuelo marciano, por lo que las investigaciones sobre minerales subterráneos en la Tierra serán de gran importancia. Por otro lado, la combinación Raman-LIBS se postula como una alternativa ideal para futuras misiones debido a su carácter puntual y microscópico que permitirá estudiar la mineralogía y la geoquímica de materiales a pequeña escala.

## **Anexo II: Fichas descriptivas de los minerales**

Fuente: Mineral Data Publishing







## **Anexo III: Espectros Raman 532nm**

## **Anexo IV: Espectros FT-IR**







## Índice de figuras

Figura 2-1: Estructura del anión sulfato .....	21
Figura 2-2 Equilibrio bisulfato/sulfato .....	22
Figura 2-3 Modos normales de vibración del ion sulfato [2].....	22
Figura 2-4 Algunos grupos de simetría a los que puede pertenecer el ion sulfato .....	23
Figura 2-5 Reacciones REDOX del hierro en disolución acuosa .....	24
Figura 2-6 Coordinación del agua alrededor de los cationes de hierro (II y III) .....	24
Figura 2-7 Reacciones de hidrólisis del ion hexacuoso de hierro(III) .....	24
Figura 2-8 Vías de transformación de distintos sulfatos de hierro[5].....	28
Figura 3-1 Superficie de Marte.....	33
Figura 3-2 MER Opportunity. Espectro Mössbauer de jarosita[2].....	34
Figura 3-3 Eras geológicas de Marte y secuencia de alteración de la superficie [3].....	34
Figura 3-4 Rio Tinto. Eflorescencias de sulfatos .....	35
Figura 3-5 <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> .....	37
Figura 3-6 <i>Biom mineralización de jarosita por el hongo Purpureocillium lilacinum</i> [17]	37
Figura 3-7 Estromatolito (Glacier National Park, Montana, EE.UU.) .....	38
Figura 3-8 Asociación de Coquimbita(rosa), Copiapita(amarillo) y Voltaita(azul) .....	40
Figura 3-9 Taladro de ExoMars (Créditos: ESA).....	41
Figura 4-1: Estufa y horno.....	48
Figura 4-2: Buffers de humedad[2] .....	49
Figura 4-3: Sistema de humidificación controlada.....	49
Figura 4-4: Reactor hidrotermal.....	50
Figura 4-5: Rayleigh/Stokes/Anti Stokes.....	52
Figura 4-6: Ejemplos de Espectros Raman .....	53
Figura 4-7: Montaje del microRaman 633nm.....	54
Figura 4-8: iRaman 532nm .....	54
Figura 4-9: Espectros FTIR (abajo) y ATR (arriba) de una misma muestra.....	55
Figura 4-10: Pastillas de KBr al 0,1 y al 1%.....	56
Figura 4-11: Espectrómetro FTIR Perkin Elmer en configuración de transmisión y en configuración ATR .....	56
Figura 4-12: inXitu Terra-185 .....	57
Figura 4-13: Equipo para análisis TGA.....	58
Figura 4-14: Software de tratamiento de espectros SPC .....	59
Figura 5-1: Melanterita, Rozenita y Szomolnoquita naturales.....	63
Figura 5-2: Cristales sintéticos de Melanterita .....	64
Figura 5-3: Comparación FE7R/Melanterita .....	65
Figura 5-4: Szomolnoquita/Desconocido.....	66
Figura 5-5: Raman 633nm Muestra Melanterita.....	69
Figura 5-6: ATR Muestra Melanterita .....	69
Figura 5-7: DRX Muestra Melanterita .....	70

Figura 5-8: Raman 633nm Muestra FE4S.....	71
Figura 5-9: ATR Muestra FE4S.....	71
Figura 5-10: DRX Muestra FE4S.....	72
Figura 5-11: TGA Muestra FE4S.....	72
Figura 5-12: Raman 633nm Muestra FE7LICL.....	73
Figura 5-13: ATR Muestra FE7LICL.....	73
Figura 5-14: DRX Muestra FE7LICL.....	74
Figura 5-15: TGA Muestra FE7LICL.....	74
Figura 5-16: Raman 633nm Muestra FE7R.....	75
Figura 5-17: ATR Muestra FE7R.....	75
Figura 5-18: DRX Muestra FE7R.....	76
Figura 5-19: TGA Muestra FE7R.....	76
Figura 5-20: Rehidratación de la Mikasaita.....	78
Figura 5-21: Raman 633nm Muestra MIKA.....	80
Figura 5-22: ATR Muestra MIKA.....	80
Figura 5-23: DRX Muestra MIKA.....	81
Figura 5-24: TGA Muestra MIKA.....	81
Figura 5-25: Raman 633nm Muestra CRISOL2.....	82
Figura 5-26: ATR Muestra CRISOL2.....	82
Figura 5-27: DRX Muestra CRISOL2.....	83
Figura 5-28: TGA Muestra CRISOL2.....	83
Figura 5-29: Raman 633nm Muestra FIXR.....	84
Figura 5-30: ATR Muestra FIXR.....	84
Figura 5-31: DRX Muestra FIXR.....	85
Figura 5-32: TGA Muestra FIXR.....	85
Figura 5-33: Kornelita Sintética.....	86
Figura 5-34: Romboclasa sintética. En el reactor y microfotografía (x5).....	88
Figura 5-35: Raman 633nm Muestra REACT07.....	90
Figura 5-36: ATR Muestra REACT07.....	90
Figura 5-37: DRX Muestra REACT07.....	91
Figura 5-38: TGA Muestra REACT07.....	91
Figura 5-39: Raman 633nm Muestra KORNE01.....	92
Figura 5-40: ATR Muestra KORNE01.....	92
Figura 5-41: DRX Muestra KORNE01.....	93
Figura 5-42: TGA Muestra KORNE01.....	93
Figura 5-43: Raman 633nm Muestra PARA01.....	94
Figura 5-44: ATR Muestra PARA01.....	94
Figura 5-45: DRX Muestra PARA01.....	95
Figura 5-46: TGA Muestra PARA01.....	95
Figura 5-47: Raman 633nm Muestra ROMBO.....	96
Figura 5-48: ATR Muestra ROMBO.....	96
Figura 5-49: DRX Muestra ROMBO.....	97
Figura 5-50: TGA Muestra ROMBO.....	97
Figura 5.51.- Jarosita sintetizada en el reactor/Microfotografía REACT02 (x50). ....	100
Figura 5.52.- Microfotografía REACT03 (x20).....	101

Figura 5.53.- Microfotografía REACT06 (x20).....	101
Figura 5.54.- Microfotografía REACT01 (x50).....	102
Figura 5-55: Raman 633nm Muestra KJ.....	104
Figura 5-56: ATR Muestra KJ.....	104
Figura 5-57: DRX Muestra KJ.....	105
Figura 5-58: TGA Muestra KJ.....	105
Figura 5-59: Raman 633nm Muestra NAJ.....	106
Figura 5-60: ATR Muestra NAJ.....	106
Figura 5-61: DRX Muestra NAJ.....	107
Figura 5-62: TGA Muestra NAJ.....	107
Figura 5-63: Raman 633nm Muestra AGJ.....	108
Figura 5-64: ATR Muestra AGJ.....	108
Figura 5-65: DRX Muestra AGJ.....	109
Figura 5-66: TGA Muestra AGJ.....	109
Figura 5-67: Raman 633nm Muestra AMJ.....	110
Figura 5-68: ATR Muestra AMJ.....	110
Figura 5-69: DRX Muestra AMJ.....	111
Figura 5-70: TGA Muestra AMJ.....	111
Figura 5-71: Raman 633nm Muestra REACT02.....	112
Figura 5-72: ATR Muestra REACT02.....	112
Figura 5-73: DRX Muestra REACT02.....	113
Figura 5-74: TGA Muestra REACT02.....	113
Figura 5-75: Raman 633nm Muestra REACT03.....	114
Figura 5-76: ATR Muestra REACT03.....	114
Figura 5-77: DRX Muestra REACT03.....	115
Figura 5-78: Raman 633nm Muestra REACT05.....	116
Figura 5-79: ATR Muestra REACT05.....	116
Figura 5-80: DRX Muestra REACT05.....	117
Figura 5-81: TGA Muestra REACT05.....	117
Figura 5-82: Raman 633nm Muestra REACT06.....	118
Figura 5-83: ATR Muestra REACT06.....	118
Figura 5-84: DRX Muestra REACT06.....	119
Figura 5-85: TGA Muestra REACT06.....	119
Figura 5-86: Raman 633nm Muestra REACT01.....	120
Figura 5-87: ATR Muestra REACT01.....	120
Figura 5-88: DRX Muestra REACT01.....	121
Figura 5-89: Ferricopiapita Sintética.....	124
Figura 5-90: Raman 633nm Muestra FERRICOP.....	125
Figura 5-91: ATR Muestra FERRICOP.....	125
Figura 5-92: DRX Muestra FERRICOP.....	126
Figura 5-93: TGA Muestra FERRICOP.....	126
Figura 5-94: Muestras de Schwertmannita en Rio Tinto.....	127
Figura 5-95: Raman 633nm Muestra SCH01.....	128
Figura 5-96: ATR Muestra SCH01.....	128
Figura 5-97: DRX Muestra SCH01.....	129
Figura 5-98: TGA Muestra SCH01.....	129

Figura 5-99: Cristales de Voltaita Natural (Iron Mountain)/Cristales de Voltaita Sintética.....	130
Figura 5-100: Raman 633nm Muestra VOLTA.....	132
Figura 5-101: ATR Muestra VOLTA.....	132
Figura 5-102: DRX Muestra VOLTA.....	133
Figura 5-103: TGA Muestra VOLTA.....	133
Figura 6-1: Estructura de la Melanterita.....	141
Figura 6-2: Espectro de Melanterita con sus asignaciones.....	142
Figura 6-3: Estructura de la Rozenita.....	143
Figura 6-4: Espectro de rozenita con sus asignaciones.....	144
Figura 6-5: Estructura de la paracoquimibita.....	145
Figura 6-6: Espectro de la paracoquimibita con sus asignaciones.....	146
Figura 6-7: Estructura de la Magnesocopiapita.....	147
Figura 6-8: Espectro de la ferricopiapita con sus asignaciones.....	148
Figura 6-9: Estructura de las jarositas.....	149
Figura 6-10: Espectro de la jarosita con sus asignaciones.....	150
Figura 6-11: Estructura de la kornelita.....	151
Figura 6-12: Espectro de la kornelita con sus asignaciones.....	152
Figura 6-13: Estructura de la Romboclasa [8].....	153
Figura 6-14: Espectro de la romboclasa con sus asignaciones.....	154
Figura 6-15: Estructura de la Mikasaita (Christidis).....	155
Figura 6-16: Espectro de la mikasaita con sus asignaciones.....	156
Figura 6-17: Estructura de la voltaita [7].....	157
Figura 6-18: Espectro de la voltaita con sus asignaciones.....	158
Figura 6-19: Estructura de szomolnoquita.....	159
Figura 6-20: Espectro de la szomolnokita con sus asignaciones.....	160
Figura 6-21: Estructura de la Schwertmannita/ Estructura de la akaganeita [10].....	161
Figura 6-22: Espectro de la schwertmannita comparado con la akaganeita.....	161



## Índice de tablas

Tabla 2-1 Modos Normales del sulfato en diferentes simetrías [3] .....	23
Tabla 2-2 Selección de sulfatos de hierro.....	27
Tabla 3-1 Algunos sulfatos de hierro descritos en Marte.....	36
Tabla 6-1 Tipos de estructuras de los sulfatos sintetizados .....	139
Tabla 6-2 Asignación de Bandas Raman experimentales de la melanterita a modos de vibración de los grupos moleculares constituyentes, SO <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> O.....	141
Tabla 6-3 Asignación de Bandas Raman experimentales de la rozenita a modos de vibración de los grupos moleculares constituyentes, SO <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> O.....	144
Tabla 6-4 Asignación de Bandas Raman experimentales de la paracoquimbita a modos de vibración de los grupos moleculares constituyentes, SO <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> O.....	145
Tabla 6-5 Asignación de Bandas Raman experimentales de la ferricopiapita a modos de vibración de los grupos moleculares constituyentes, SO <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> O.....	148
Tabla 6-6 Asignación de Bandas Raman experimentales de la jarosita a modos de vibración de los grupos moleculares constituyentes, SO <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> O.....	150
Tabla 6-7 Asignación de Bandas Raman experimentales de la kornelita a modos de vibración. ....	151
Tabla 6-8 Asignación de Bandas Raman experimentales de la romboclasa a modos de vibración. ....	153
Tabla 6-9 Asignación de Bandas Raman experimentales de la mikasaita a modos de vibración. ....	156
Tabla 6-10 Asignación de Bandas Raman experimentales de la voltaíta a modos de vibración. ....	157





## Índice de términos

---

### A

Amoniojarosita · 26, 27, 99, 101  
Argentojarosita · 26, 27, 99, 101

---

### C

Copiapita · 27, 36, 40  
Coquimbita · 27, 36, 40

---

### E

Exomars · 15, 51

---

### F

Ferricopiapita · 27, 36, 86, 88, 124, 139, 147, 188

---

### H

Hidroniojarosita · 27, 100, 101

---

### I

Iron Mountain · 34, 37, 63, 130

---

### J

Jarosita · 15, 26, 27, 33, 34, 35, 37, 99, 100

---

### K

Kornelita · 27, 86, 139, 151

---

### M

Magnesocopiapita · 27, 147  
Marte · 5, 15, 16, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 41, 127, 130,  
167, 168  
Melanterita · 26, 27, 63, 64, 65, 66, 69, 70, 139, 141,  
142  
Mikasaita · 26, 27, 77, 78, 80, 139, 155

---

### N

Natrojarosita · 26, 27, 99, 100

---

### P

Paracoquimbita · 86

---

### R

Rio Tinto · 34, 35, 37, 63  
Romboclasa · 26, 27, 35, 36, 88, 123, 139, 153  
Rozenita · 26, 27, 36, 63, 65, 67, 123, 139, 143

---

### S

Schwertmannita · 27, 127, 128, 161  
Szomolnoquita · 27, 36, 63, 65, 66, 67, 159

---

### V

Voltaita · 27, 40, 130, 132, 139, 157