

Unidad Temática 10

Rocas Sedimentarias II

Clase 6

Potenciales Redox de los Medios Naturales II



Facultad de Ciencias
Naturales y Museo

Cátedra de Geoquímica

Temario

Potencial redox de los medios naturales II

- ✚ Comportamiento del Mn en medios supergénicos
 - Diagrama general Eh-pH para las distintas especies minerales e iónicas del Mn
 - Comparación con el diagrama Eh vs. pH del Mn con el del Fe.

- ✚ Comportamiento del S en medios supergénicos
 - Diagrama Eh vs. pH para el S

- ✚ Barreras Geoquímicas de Krumbein y Garrels

Todos los diagramas de este tema fueron tomados de *Krauskopf y Bird (1995) "Introduction to Geochemistry"- Ed. Mc Graw Hill- 3^{ra} edición.*

Comportamiento del Mn en medios supergénicos

El Mn es un elemento de transición del grupo de los férridos que puede presentar muchos estados de oxidación y formar los cationes Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} , Mn^{+6} , Mn^{+7} .

Aunque en menor medida que el Hierro también forma minerales autógenos, ya sea en su formas oxidadas (+3 y +4) como reducido (+2).

Minerales autigénicos de Mn con diferentes estados de oxidación:

- **Mineral de Mn^{+2} :** Rodocrosita (MnCO_3)
- **Mineral de Mn^{+3} :** Manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- **Mineral de Mn^{+2} - Mn^{+3} :** Hausmanita (Mn_3O_4)
- **Mineral de Mn^{+4} :** Pirolusita (MnO_2)

Además puede formar sales sintéticas como:

- **Mn^{+6} :** Na_2MnO_4
- **Mn^{+7} :** KMnO_4

Recordemos que en virtud de ambos, Eh y pH, el Mn^{+2} y el Fe^{+2} , diádocos en medios endógenos, se separan en medios supegénicos. El Mn^{+2} necesita un medio mucho más oxidante que el Fe^{+2} para elevar su estado de oxidación y, además, permanece en solución hasta pHs mucho más alcalinos.

El Mn^{+2} , al igual que el Fe^{+2} , puede formar sulfuros y carbonatos. El MnS_2 es mucho menos estable que el FeS_2 (ya sea pirita o marcasita).

Curva de equilibrio Eh – pH para la reducción MnO_2 - Mn^{+2} :



Para $[\text{Mn}^{+2}] = 1\text{M}$

$$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{+2}} = E^\circ_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{+2}} - \frac{0,060}{2} \log \frac{[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{H}^+]^4} = 1,23\text{v} + 0,060 \times 2 \log [\text{H}^+]$$

$E_h = 1,23 - 0,120 \text{ pH}$

Es válido hasta $\text{pH} = 10$ ya que a valores mayores de pH el E_h es negativo y la reacción ya no es espontánea.

Corresponde a la ecuación de la recta con:

Variable independiente $x = \text{pH}$

Variable dependiente $y = E_h$

Ordenada al origen: $b = 1,23$

Pendiente: $m = (-) 0,120$

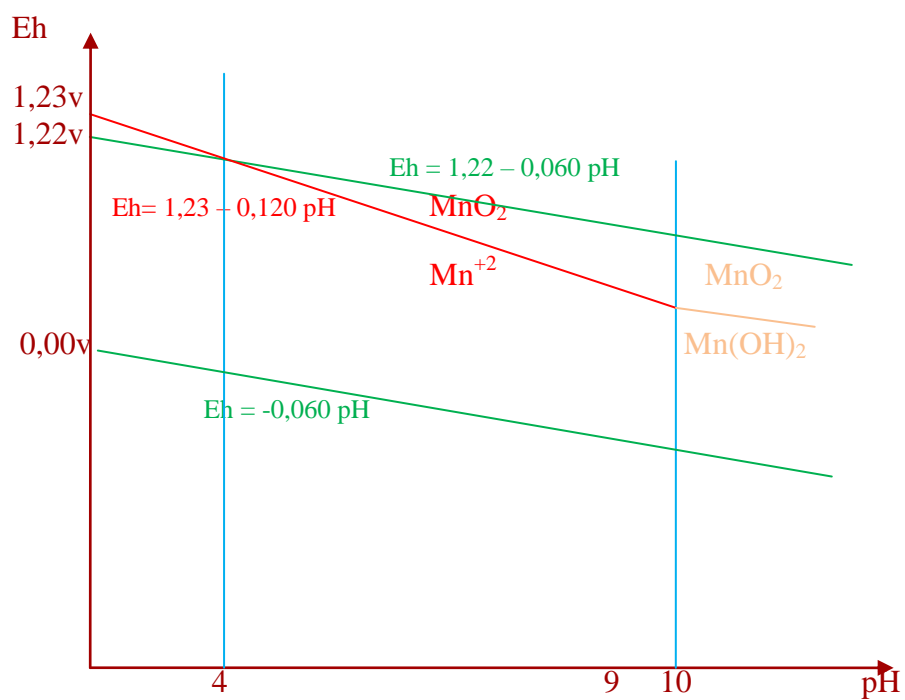


Diagrama general Eh-pH para las distintas especies minerales del Mn

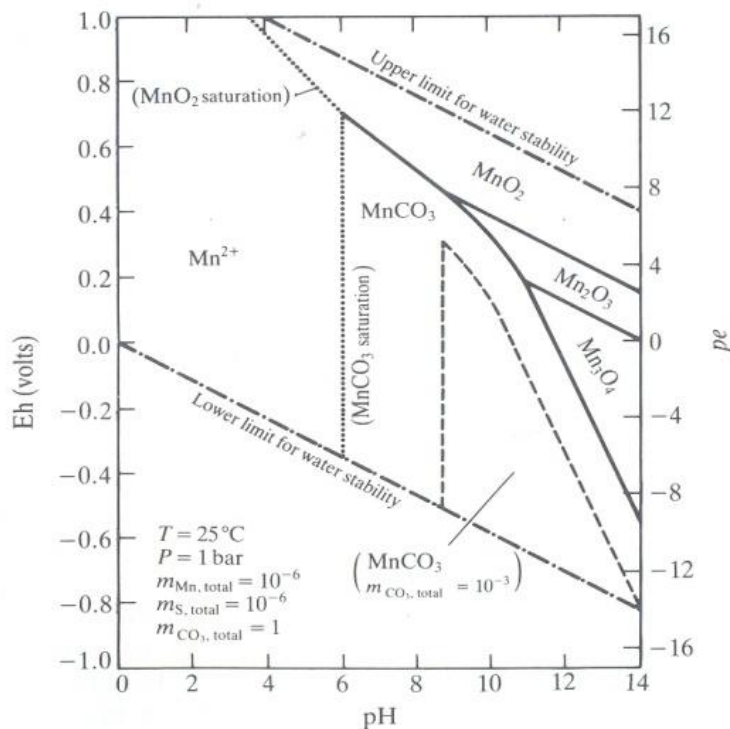


FIGURE 14-1

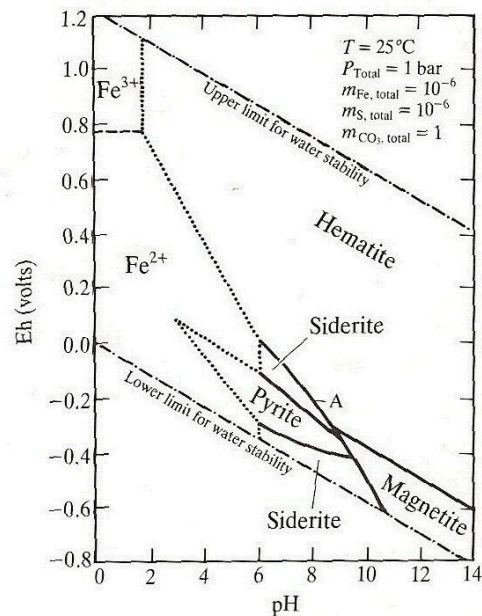
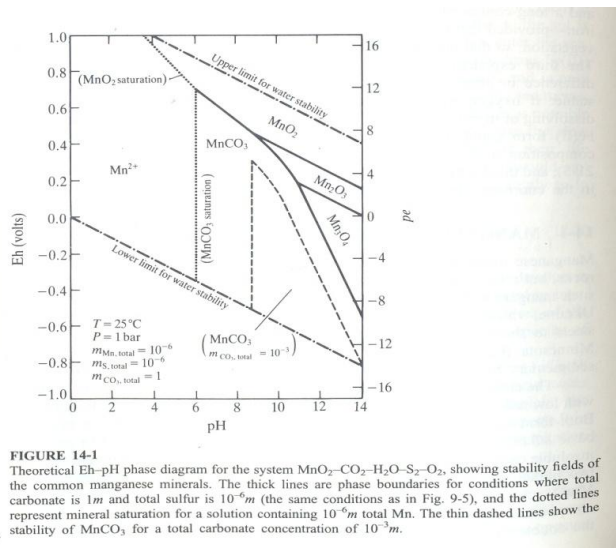
Theoretical Eh-pH phase diagram for the system $\text{MnO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O-S}_2\text{-O}_2$, showing stability fields of the common manganese minerals. The thick lines are phase boundaries for conditions where total carbonate is 1m and total sulfur is $10^{-6}m$ (the same conditions as in Fig. 9-5), and the dotted lines represent mineral saturation for a solution containing $10^{-6}m$ total Mn. The thin dashed lines show the stability of MnCO_3 for a total carbonate concentration of $10^{-3}m$.

En este diagrama se observa que:

- ✓ Pirolusita (MnO_2) es el mineral más estable en medios oxidantes en todo el rango de pH.
- ✓ Los otros óxidos se forman cuando los potenciales redox del medio son más bajos y en rangos de pH más restringidos y más alcalinos.
- ✓ Rodocrosita es estable a potenciales bajos y pH alcalino por ser un carbonato (MnCO_3), siempre que haya suficiente concentración de carbonato.

- ✓ Para que se forme el MnS o el MnS_2 debe haber una concentración de $\text{S}^{=}$ al menos 100 veces mayor que la de carbonato. Aquí $[\text{CO}_3^{=}] = 1\text{M}$ y $[\text{S}^{=}] = 10^{-6}\text{M}$.
- ✓ Cuando la concentración de carbonato es baja puede aparecer rodonita MnSiO_3 del lado derecho del diagrama, a bajos potenciales redox.
- ✓ En algunos medios se ha encontrado la asociación MnO_2 (psilomelano) - Mn_3O_4 (Hausmanita), que no está representada en el diagrama.

Comparando el diagrama del Mn con el del Fe se observa que:



- El **campo de estabilidad** del MnCO_3 es **enorme** en comparación con el del Fe_2O_3 . Por supuesto el campo del MnCO_3 se reduce cuando disminuye la $[\text{CO}_3^{=}]$. Aquí se supone que es 1M .
- La **hematita es estable en presencia de Mn^{+2}** sobre un intervalo considerable de Eh y pH, y por lo tanto en un área grande de condiciones de pH ácido y moderado Eh, la hematita (Fe_2O_3) podrá precipitar mientras que el manganeso permanecerá en solución como Mn^{+2} (separación de Mn^{+2} del Fe^{+2}).
- Aún a $[\text{S}^{=}] = 10^{-6}\text{M}$ la **pirita posee un campo de estabilidad** en tanto que no sucede algo similar para el Mn aún a mayor $[\text{S}^{=}]$.

➤ El comportamiento sedimentario del Mn es similar al del Fe. El elemento contenido en rocas ígneas como Mn^{+2} se libera de los minerales que forma parte por disolución de los mismos y permanece en este estado mientras la solución sea ácida y no muy oxidante. La precipitación del Mn^{+2} puede ocurrir cuando el pH se mantiene alcalino siempre que el $(CO_3^{=})$ o el $(SiO_3^{=})$ estén en concentraciones suficientes. Si el Eh es muy bajo puede precipitar MnS o $Mn(OH)_2$.

Si la solución se hace más oxidante por exposición al aire de modo tal que la M.O. es oxidada, el Mn precipitará como uno de los óxidos. Con suficiente exposición MnO_2 será el mineral más estable.

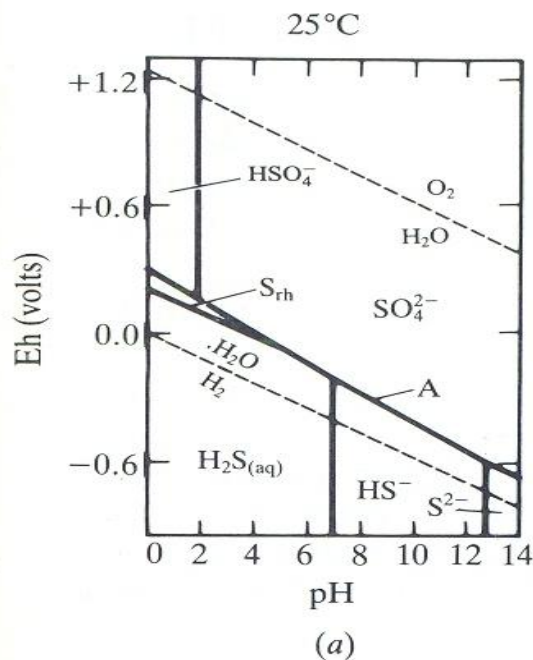
Lo mismo que el Fe, los óxidos de Mn precipitan como coloides y pueden ser transportados en dispersiones coloidales (soles). Los óxidos cargados negativamente adsorben cationes (K^+ ; Ni^{+2} ; Co^{+2} ; Pb^{+2} ; Ba^{+2} ; Cu^{+2} , especialmente) (se estudiará en la clase próxima).

Lo mismo que el Fe, los procesos de oxidación del Mn, pueden ser acelerados por la presencia de bacterias (reacciones termodinámicamente imposibles sin su presencia); estas bacterias actúan como catalizadores.

✚ Comportamiento del S en medios supergénicos

El Azufre es el elemento no metálico más común cuya geoquímica sedimentaria involucra procesos de óxido reducción. Los estados de oxidación más comunes en los que aparece en la naturaleza son (-2) y (+6). También puede presentarse como S^0 pero en menor medida.

Diagrama Eh vs. pH para el S



- En *medios muy reductores* el H_2S es estable a $pH < 7$. El HS^- a $pH > 7$. El S^{2-} aparece a pH muy alcalino por lo que *nunca es muy abundante en medios geológicos naturales exógenos*.
- Se puede esperar que los **Sulfuros metálicos** formen minerales sedimentarios en *medios muy reductores, con abundante M.O.* El sulfuro metálico más común es la FeS_2 , ya sea pirita o marcasita.

Ambos minerales se han encontrado *en lechos de carbón, en lutitas negras y en areniscas bituminosas*.

Otros sulfuros están prácticamente *ausentes en sedimentos recientes*, pero algunas presencias de CuS , Ag_2S , ZnS y PbS en *rocas sedimentarias más viejas* pueden explicarse como resultado de *procesos sedimentarios en el pasado*.

- El SO_4^{2-} se forma en *condiciones oxidantes*. Los minerales más comunes son $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (yeso) y $CaSO_4$ (anhidrita). Existen también otros como $SrSO_4$, como *componente menor de calizas*. Además sulfatos de K^+ , Mg^{+2} y Na^+ se encuentran en *lechos de evaporitas*.

Los minerales de sulfatos aparecen en medios acuosos bien aireados.

- El S^0 (rómico) ocupa un *pequeño campo* a la izquierda del diagrama, donde el pH es ácido y el potencial redox, bajo.

• Equilibrio $SO_4^{2-} - S^{2-}$

Este equilibrio aparece a la derecha del diagrama Eh-pH, a pH es muy alcalino.

Una manera de interpretar el proceso es la siguiente:



$$Eh = E^\circ_{SO_4^{2-}/HS^-} + \frac{0,060}{8} \log \frac{[SO_4^{2-}] \times [H^+]^9}{[HS^-]} \quad \text{si } [SO_4^{2-}] = [HS^-] = 1M$$

$$Eh = E^\circ - \frac{9}{8} 0,060 pH$$

Cuando están involucradas pirita y hematita, la reacción de oxidación-reducción de $Fe_2O_3 \leftrightarrow FeS_2$ puede ser interpretada del siguiente modo:



El valor positivo de la energía libre indica que esta reacción de reducción no es espontánea.

Esta reacción es muy lenta, tiene lugar en presencia de M.O. y es catalizada por las bacterias

- Equilibrio $SO_4^{=2} - H_2S$

Este equilibrio aparece a la izquierda del diagram Eh-pH, mientras el pH es ácido.

Usando el *metano* (CH_4) como el componente orgánico más simple, se tiene:



Se produce la liberación de CO_2 para formar $CO_3^{=2}$.

- Equilibrio $SO_4^{=2} - S^0$

Este equilibrio aparece a la izquierda del diagram Eh-pH, mientras el pH es ácido.

El *Azufre nativo* se encuentra en la naturaleza en zonas donde el yeso o la anhidrita están en contacto, o han estado recientemente en contacto con petróleo o gas natural.

La asociación yeso o anhidrita, la abundante presencia de M.O. como agente reductor y la presencia demostrada de *bacterias reductoras de azufre*, hacen suponer que el *S nativo* deriva del $SO_4^{=2}$ según un proceso de reducción que tiene 2 etapas:

- 1) acción bacteriana según ecuación: $10H^+ + SO_4^{=2} + 8e^- \leftrightarrow H_2S + 4H_2O$
- 2) Oxidación del H_2S con o sin ayuda bacteriana: $H_2S \leftrightarrow S^0 + 2e^- + 2H^+$

La presencia de calcita, junto con sulfatos de calcio se interpreta como producto de formación del Ca^{+2} liberado por reducción de $SO_4^{=2}$ y el CO_2 formado por oxidación de los compuestos de carbono.

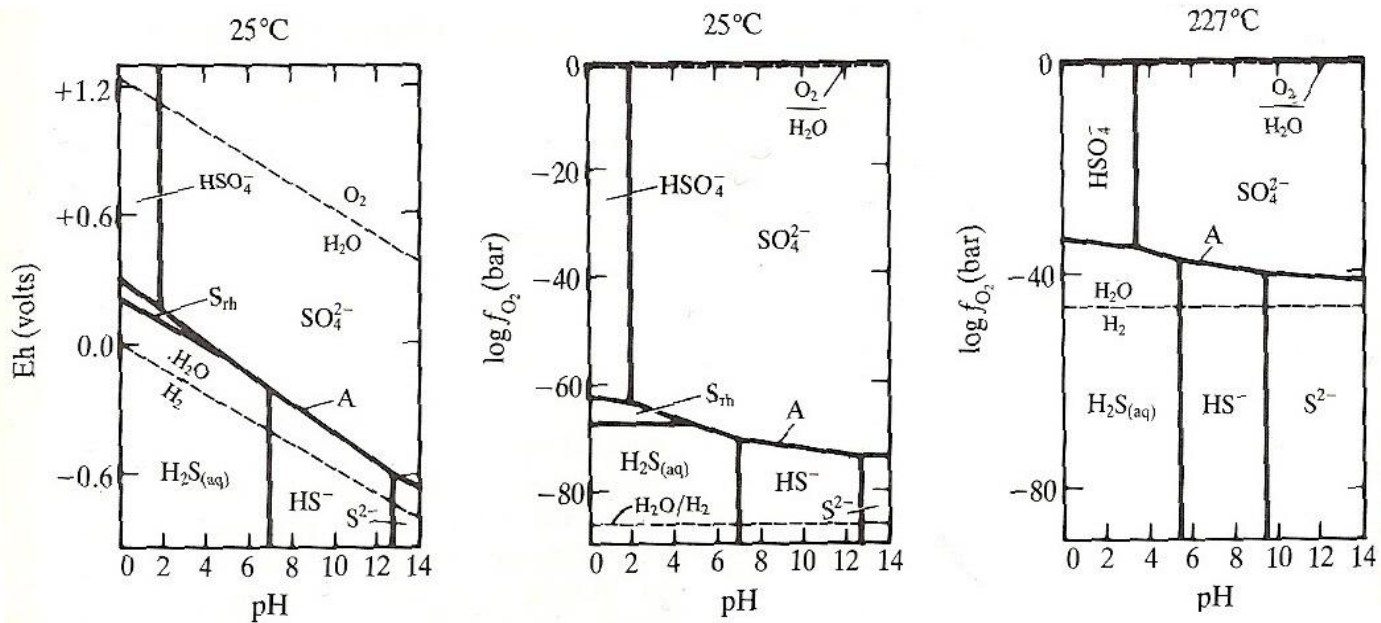
En la Unidad Temática 14 vamos a estudiar *Geología Isotópica* pero podemos adelantar que estudios basados en este tipo de medida sobre los isótopos de ^{32}S y ^{34}S y en los de ^{12}C y ^{13}C confirmaron esta hipótesis sobre la participación de la M.O.

En efecto ^{34}S se concentra en minerales de sulfatos y ^{32}S en minerales de sulfuros. Entonces si el $\text{S}^=$ y el S nativo se forman por reducción de SO_4^{2-} deben tener una relación $^{32}\text{S} / ^{34}\text{S}$ mayor que en los minerales de SO_4^{2-} asociados. Además el carbono contenido en la M.O. se diferencia del inorgánico por un ligero enriquecimiento en ^{12}C .

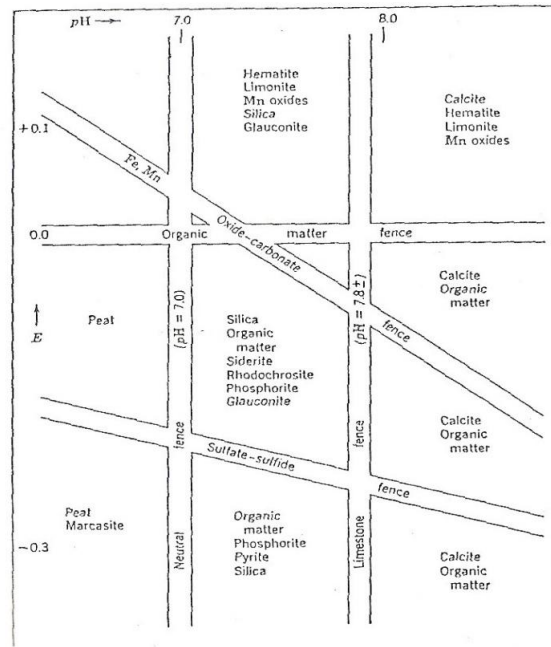
El hecho de que el C de la calcita formada en esos ambientes junto con S posee una relación $^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ ligeramente mayor que las calizas comunes, demuestran que provienen de M.O. y no del CO_2 atmosférico.

Otra manera de construir los diagramas es considerar al O_2 como principal agente de oxidación y así tomar como *variables* p_{O_2} vs. pH . Este diagrama tiene la ventaja que puede ser más fácilmente extendido a otras temperaturas.

Así se observa que a 227°C desaparece el campo de estabilidad de S rómbico.



Barreras Geoquímicas



Krumbein y Garrels (1952) desarrollaron el concepto de “*barrera geoquímica*”, como un *límite definido por la presencia de un mineral o material particular a un lado de ella y su ausencia al otro lado*, como consecuencia de reacción química.

Una barrera geoquímica particular puede representar *un valor específico de pH o su potencial redox o ambos a la vez*.

Las barreras definidas por estos autores como las más útiles son:

- **barrera geoquímica neutral:** a $\text{pH}=7$.
- **barrera geoquímica de las calizas:** a partir de $\text{pH}=7,8$. A $\text{pH}>7,8$ la calcita precipita fácilmente, a un pH menor tiende a disolverse.
- **barrera geoquímica de sulfuro-sulfato:** por encima habrá minerales de sulfato y por debajo de sulfuro.
- **la barrera geoquímica de óxido – carbonato de Fe y Mn:** por encima habrá minerales de Fe^{+3} y Mn^{+3} o Mn^{+4} ; por debajo de Fe^{+2} y de Mn^{+2} .
- **barrera geoquímica de la M.O.,** por debajo de la cual la M.O. es estable y por encima de la cual se oxida dando CO_2 .

Como consecuencia se obtiene una clasificación de medios sedimentarios

-----*

