

Síntesis abiótica a temperatura ambiente de amoniojarosita, $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Ángel Crespo López (1), Carlos M. Pina (1,2*)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, España

(2) Instituto de Geociencias IGEO (UCM – CSIC), E-28040, Madrid, España

* corresponding author: cmpina@geo.ucm.es

Palabras Clave: Cristalización, Amoniojarosita, Tschermigita. **Key Words:** Crystallisation, Ammoniojarosite, Tschermigite.

INTRODUCCIÓN

La amoniojarosita $[(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ es un sulfato de amonio y hierro que se encuentra raramente en la naturaleza (Basciano y Peterson, 2007). Su formación y, en general, la de todos los minerales que contienen amonio, es infrecuente porque las soluciones concentradas de amonio son bastante escasas en entornos naturales. La amoniojarosita cristaliza casi exclusivamente en ambientes geológicos de elevada temperatura como, por ejemplo, solfataras y escombreras de carbón que entran en combustión espontánea. Además, es un compuesto de difícil obtención en el laboratorio. De hecho, su cristalización únicamente se ha conseguido a temperaturas por encima de 90 °C o mediante el empleo de microorganismos que actúan como catalizadores. En este artículo se describe un procedimiento para la síntesis abiótica y a temperatura ambiente inspirado en procesos naturales observados en la mina Pastora (Aliseda, Cáceres), un singular entorno biogeoquímico donde la amoniojarosita aparece asociada a otro sulfato de amonio también raro, la tschermigita $[(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ (Crespo et al., 2023).

MATERIALES Y MÉTODOS

En primer lugar, se recogieron para su estudio muestras naturales de asociaciones de amoniojarosita y tschermigita formadas en determinadas galerías abandonadas de la mina Pastora. Posteriormente, se realizaron experimentos de disolución-precipitación para obtener amoniojarosita a partir de tschermigita sintética de grado reactivo (Alfa Aesar). Para estos experimentos, se prepararon primero soluciones de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ con dos concentraciones iniciales diferentes (0,05 M y 0,1 M). Seguidamente, los valores de pH de estas soluciones se ajustaron a valores de entre 2 y 3 añadiendo hidróxido amónico (NH_4OH) (1 M). Pequeños volúmenes de estas soluciones $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ se añadieron a cantidades fijas de cristales de tschermigita, dejando reaccionar las mezclas a temperatura ambiente durante 42 días en recipientes herméticamente cerrados. Tras este periodo de reacción, se abrieron los recipientes y se dejó que las soluciones se evaporaran. Tanto las muestras naturales recogidas en la mina Pastora, como los compuestos obtenidos por disolución-precipitación en el laboratorio, fueron identificados mediante difracción de rayos X (DRX), se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y fueron analizados químicamente por espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los trabajos desarrollados durante los últimos años ya habían puesto de manifiesto la importancia de la mina Pastora, Aliseda (Cáceres) para la investigación de la mineralogénesis de sulfatos (Crespo et al., 2023). En esta mina de hierro abandonada que, además, alberga una importante colonia de murciélagos, los sulfatos de amonio tschermigita $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y amoniojarosita $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ son relativamente abundantes. Allí, estos dos amoniosulfatos se generan a temperatura ambiente y gracias a la elevada concentración de amoniaco disuelto en el agua de la mina, el cual procede de la descomposición del guano de los murciélagos. Se trata, por tanto, de condiciones que difieren de las más habituales para la formación de este tipo de sulfatos (Crespo et al., 2023; Crespo y Pina, 2026). En las imágenes SEM de muestras procedentes de esta mina se observa, además, como los cristales idiomorfos de amoniojarosita crecen a expensas de grandes cristales laminares de tschermigita, lo que indica claramente un proceso de reemplazamiento mineral por disolución-cristalización (Fig. 1a) (Crespo y Pina, 2026).

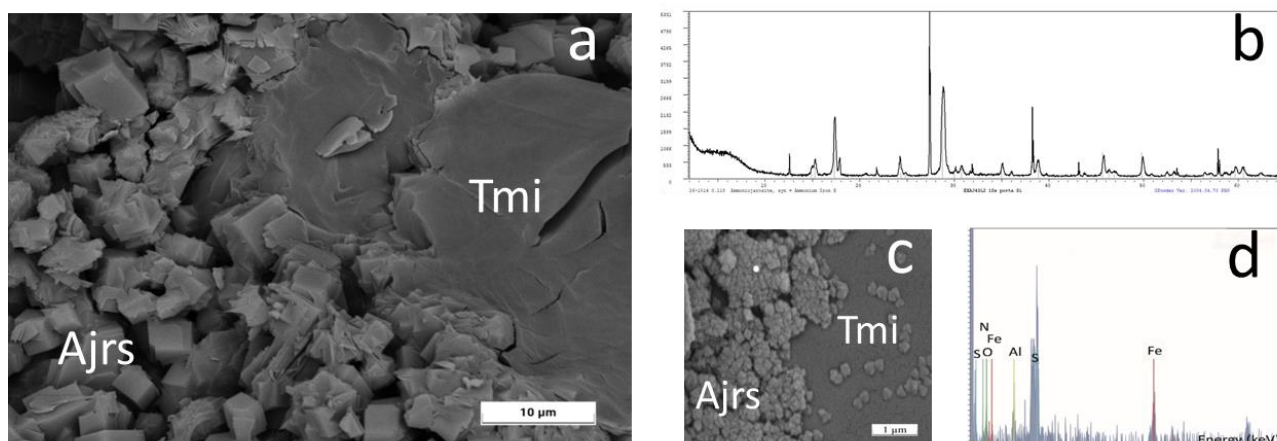


Fig 1. (a) Imagen SEM (electrones retrodispersados) de cristales idiomorfos de amoniojarosita (Ajrs) creciendo a partir de grandes cristales laminares de tschermigita (Tmi). (b) Difractograma de polvo de una muestra de amoniojarosita obtenida después de hacer reaccionar cristales de tschermigita con una disolución de sulfato férrico con un pH inicial de 3, ajustado mediante la adición de $\text{NH}_4(\text{OH})$. Los picos de difracción han sido automáticamente identificados como pertenecientes a amoniojarosita (ficha PDF-26-1014) mediante el programa X Powder (Martín-Ramos, 2004). (c) Imagen SEM (electrones retrodispersados) de un agregado de cristales equidimensionales (gris claro) sobre un cristal grande de tschermigita en proceso de disolución (gris oscuro). (d) Análisis químico EDX de la muestra (punto blanco en la Fig. 1c).

Las principales condiciones bajo las que tiene lugar este reemplazamiento pudieron ser reproducidas en los experimentos de disolución-cristalización llevados a cabo en el laboratorio. Por un lado, en los difractogramas de rayos X, se identificaron, además de la tschermigita inicial, picos de difracción de amoniojarosita (Fig. 1b). Por otro lado, las imágenes SEM y los análisis EDX revelaron la formación de agregados de cristales nanométricos de amoniojarosita a expensas de los cristales iniciales de tschermigita (la pequeña cantidad de aluminio detectado en los análisis EDX corresponde a la tschermigita precursora) (Fig. 1c, d). La comparación de las imágenes mostradas en las Fig. 1a y 1c pone claramente de manifiesto cómo el fenómeno de reemplazamiento de tschermigita por amoniojarosita fue replicado en nuestros experimentos.

CONCLUSIONES

Los procesos naturales de cristalización estudiados en la mina Pastora han servido como inspiración para diseñar un método de síntesis mineral novedoso y eficaz. Mediante este método, hemos obtenido amoniojarosita $[(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ a partir de tschermigita $[(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ a temperatura ambiente y en condiciones abióticas. La identificación del proceso de formación de amoniojarosita por un mecanismo de disolución-cristalización, así como su reproducción en condiciones de laboratorio controladas, podría permitir cristalizar este mineral a escala industrial mediante un método alternativo a los propuestos hasta hora. Asimismo, el conocimiento adquirido durante la realización de estos experimentos de síntesis inspirados en sistemas naturales es de gran utilidad para la interpretación de condiciones de formación mineral singulares, como las que se dan en Marte y otros planetas y satélites de nuestro sistema solar.

El método de síntesis de amoniojarosita descrito aquí se encuentra bajo evaluación en la Oficina de Patentes y Marcas de España con el número de solicitud 202630351.

REFERENCIAS

- Basciano, L.C., Peterson, R.C. (2007): The crystal structure of ammoniojarosite, $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ and the crystal chemistry of the ammoniojarosite_hydrionium jarosite solid-solution series. *Mineral Mag.*, **71**, 427–441.
- Crespo, Á., Pimentel, C., Pina, C.M. (2023): Mineral evolution and mineral niches of ammonium sulphates: the case of Pastora mine (Aliseda, Spain). *Am Mineral*, **108**, 1376-1383.
- , Pina, C.M. (2026): Bat-mediated ammonium sulphates as proxies for biomineralogenetic processes (en revisión).
- Martín-Ramos, J.D. (2004): Using X Powder: A Software Package for Powder X-Ray Diffraction Analysis. D.L.GR-1001/04 (ISBN 84-609-1497-6 Spain).