



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

MECANISMOS DE SORCIÓN DE TALIO EN ILLITA Y BIRNESITAS

**TESIS**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA:  
MISMEL RUIZ GARCÍA

TUTOR PRINCIPAL  
Dr. Mario Villalobos Peñalosa (Instituto de Geología, UNAM)

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas (División de Geociencias Aplicadas, IPICYT)  
Dr. Francisco Martín Romero (Instituto de Geología, UNAM)

Ciudad de México, abril 2021.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos:**

Me gustaría agradecer, en primer lugar, a la Universidad Nacional Autónoma de México, específicamente al Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra y a todo el personal que trabaja en la coordinación del mismo por todo su apoyo durante estos años.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización del presente trabajo.

Al proyecto PAPIIT IG100215.

Al Dr. Mario Villalobos Peñalosa, por su constante apoyo en todos los aspectos del presente trabajo y de mi estancia en México desde el primer día.

A los restantes miembros del comité tutorial: Dr. Francisco Romero y la Dra. Nadia Martínez, por sus contribuciones en cada encuentro semestral.

A los miembros del comité examinador por sus valiosos aportes en la corrección y mejora del presente documento.

A la Dra. Teresa Pi, por los análisis de DRX y sus aportes en la discusión de los resultados de los mismos. Al Dr. Andreas Voegelin por los análisis de XANES y EXAFS y sus contribuciones en la discusión del artículo publicado y a los integrantes del Instituto de Materiales(UNAM): Dr. Josué Romero y Dr. Lázaro Huerta, por los análisis de TEM y XPS, respectivamente.

A mi esposa Mónica Sarzo, por su apoyo incondicional durante estos largos años.

A mi amigo Dr. Yusniel Cruz por sus apoyos dentro del laboratorio y fuera de este.

A todo el personal del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM), en especial al MSc. Alan Ulises Loredó por su apoyo y gestiones para la culminación de la presente investigación.

## Dedicatoria

A mi esposa Mónica y a nuestra pequeña Valentina.

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM), en el Instituto de Geología en la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría del Dr. Mario Villalobos Peñalosa.

Parte de los resultados de este trabajo se publicaron en:

**Mismel Ruiz-Garcia**, Mario Villalobos, Andreas Voegelin, Teresa Pi-Puig, Nadia Martínez-Villegas and Jörg Göttlicher.(2021)” Transformation of Hexagonal Birnessite upon Reaction with Thallium(I): Effects of Birnessite Crystallinity, pH, and Thallium Concentration” Environmental Science & Technology.

Los resultados fueron presentados en:

1. Mario Villalobos , **Mismel Ruiz-García** , Yusniel Cruz-Hernández , Teresa Pi-Puig , Andreas Voegelin , Jörg Göttlicher (2020) Mechanisms of Tl(I) sorption and structural effects on poorly crystalline birnessites as a function of Tl(I) concentration. Ponencia por invitación a la reunión de otoño de la American Chemical Society, en el simposio Biotic/Abiotic Redox Processes of Manganese in Natural & Engineering Systems, de la División de Geoquímica, el 17 de agosto, en formato virtual.
2. **Mismel Ruiz-Garcia\***, Mario Villalobos-Peñalosa, Nadia Valentina Martinez-Villegas, Francisco Romero (2019) Humic acids influence on the thallium potassium cation exchange behavior of illite. Euroclay. International conference on clay science and technology. Session: B2. The role of clays and modified clays in remediating environmental pollutants. Poster, 2 de julio de 2019.Paris, Francia.

## Contenido

<b>Resumen.....</b>	<b>7</b>
<b>Abstract. ....</b>	<b>9</b>
<b>1.Introducción.....</b>	<b>11</b>
<b>1.1. Antecedentes.....</b>	<b>11</b>
<b>2. Fundamento teórico.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1. Talio geogénico en la superficie de la tierra.....</b>	<b>15</b>
<b>2.2. Talio antropogénico.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3 Estados de oxidación y solubilidad de los compuestos de talio. ....</b>	<b>18</b>
<b>2.4. Métodos de cuantificación de Tl. ....</b>	<b>19</b>
<b>2.4.1 Métodos electroquímicos.....</b>	<b>19</b>
<b>2.5 Métodos de microscopía electrónica.....</b>	<b>20</b>
<b>2.6 Métodos de Absorción de Rayos X. ....</b>	<b>22</b>
<b>2.7 Modelización Geoquímica Ambiental.....</b>	<b>26</b>
<b>2.7.1 Principios de Termodinámica empleados en la modelización geoquímica. 26</b>	
<b>2.8. Sorción.....</b>	<b>30</b>
<b>2.8.1. Origen de la carga superficial en minerales. ....</b>	<b>30</b>
<b>2.8.2 Modelos de Intercambio iónico. ....</b>	<b>31</b>
<b>2.8.3. Modelos de formación de complejos en superficie.....</b>	<b>34</b>
<b>2.8.3.3. Modelos que comprenden intercambio catiónico y complejación superficial.....</b>	<b>41</b>
<b>2.8.5. Formación de complejos en fase acuosa. Metal-ácido húmico.....</b>	<b>43</b>
<b>2.9. Mecanismos de sorción en óxidos de manganeso.....</b>	<b>44</b>
<b>2.9.1 Estructura de los óxidos de manganeso.....</b>	<b>44</b>
<b>2.9.2 Sitios reactivos en óxidos de manganeso laminares.....</b>	<b>46</b>
<b>2.9.3 Trasformaciones en birnesitas causadas por procesos redox. ....</b>	<b>47</b>
<b>2.9.4. Sorción de Tl en óxidos de manganeso.....</b>	<b>50</b>
<b>2.10. Objetivo General.....</b>	<b>51</b>
<b>2.10.1. Objetivos específicos. ....</b>	<b>51</b>
<b>2.11. Hipótesis.....</b>	<b>52</b>
<b>3. Materiales y Métodos.....</b>	<b>54</b>

<b>3.1.1 Materiales</b> .....	54
<b>3.2 Estudio de la influencia de los HA en los mecanismos de sorción de TI en illita.</b> .....	55
<b>3.2.1. Limpieza y preparación de illita.</b> .....	55
<b>3.2.2. Preparación de los ácidos húmicos(HA).</b> .....	56
<b>3.2.3. Separación de sólidos en reactores utilizando bolsas de diálisis.</b> .....	57
<b>3.2.4. Diseño experimental de isothermas de sorción.</b> .....	57
<b>3.2.5 Cuantificación de TI sorbido.</b> .....	60
<b>3.2.6 Modelación geoquímica.</b> .....	61
<b>3.2.6.1. Modelo de intercambio catiónico.</b> .....	61
<b>3.2.6.2 Modelo de complejación superficial</b> .....	64
<b>3.2.7 Estimación y optimización de los coeficientes de selectividad y constantes de complejación superficial usando PHREEPLOT.</b> .....	67
<b>3.3 Mecanismos de sorción de TI en birnesita</b> .....	69
<b>3.3.1. Preparación de birnesitas:</b> .....	69
<b>3.3.3. Diseño experimental.</b> .....	71
<b>3.3.4 Blancos y muestras control</b> .....	72
<b>4. Resultados y discusión.</b> .....	79
<b>4.1 Mecanismos de sorción de TI en illita. Influencia de HA.</b> .....	79
<b>4.1.1 Isothermas de sorción de TI en illita.</b> .....	79
<b>4.1.2. Isothermas de sorción de TI en HA y en el sistema illita/HA.</b> .....	81
<b>4.1.2. Modelo 2pKa/3CE para la sorción de TI en illita.</b> .....	84
<b>4.2. Mecanismos de sorción de TI en birnesitas.</b> .....	87
<b>4.2.1 Experimentos de sorción en Lote.</b> .....	88
<b>4.2.2 Análisis de muestras sólidas.</b> .....	90
<b>4.2.3. Mecanismos de sorción de cantidades secuenciales de TI en birnesitas hexagonales.</b> .....	125
<b>5. Conclusiones.</b> .....	130
<b>5.1 Mecanismos de sorción de TI en illita y en HA.</b> .....	130
<b>5.1 Mecanismos de sorción de TI en birnesitas.</b> .....	130
<b>6. Referencias.</b> .....	132
Anexos.....	146

## Resumen.

El talio (Tl) es el elemento metálico más tóxico que existe, es más tóxico que cadmio, plomo y mercurio. Sin embargo, no existen muchos estudios que expliquen el comportamiento geoquímico de este elemento, en gran medida debido a que se encuentra usualmente en muestras ambientales en muy bajas concentraciones. Además, se encuentra junto a otros elementos que, como el plomo, pueden interferir en su determinación analítica. Los estudios de Tl en muestras ambientales, empleando extracciones secuenciales, evidencian su preferencia por ciertos minerales de arcilla y por los óxidos de manganeso. Debido a esta tendencia, en el presente trabajo nos trazamos como objetivo profundizar en el entendimiento de la sorción de  $Tl^+$  en estos dos minerales secundarios. Para esto empleamos específicamente un mineral de illita de alta pureza (iMt-2) y dos óxidos de manganeso laminares de tamaño de partícula nanométrico y de baja cristalinidad (birnesita ácida y  $\delta$ - $MnO_2$ ).

En la primera parte de este trabajo, estudiamos los diferentes mecanismos que rigen la sorción de  $Tl^+$  en illita, así como la influencia que puede tener el pH y un complejante orgánico natural, los ácidos húmicos (HA), en este proceso de sorción. Con estos objetivos se construyeron un total de nueve isotermas de sorción de  $Tl^+$ : tres de estas usando la illita como sorbente, tres usando los HA como sorbentes y tres usando ambos sorbentes de forma simultánea. Para cada sorbente o conjunto de sorbentes las isotermas fueron preparadas a pH 3, 7 y 9. Los resultados de sorción de  $Tl^+$  en illita fueron descritos usando un modelo de 2pKa/3CE (un modelo de complejación superficial de dos pKas combinado con un modelo de intercambio iónico de tres sitios). Los sitios considerados en este modelo son: los sitios de complejación superficial en los bordes de la illita (silanol y aluminol), y los sitios de intercambio iónico: en los bordes roídos (FES), en la zona de intercapas (T2S), y en los planos (PS) de la partícula. El aumento de la sorción con el pH se debe a que, al aumentar el pH, disminuye la competencia de los protones por los sitios de sorción. Además, a bajo pH ocurre una disolución parcial de la illita. Un comportamiento similar se observa en la sorción de  $Tl^+$  en HA debido a la desprotonación de los grupos ácidos carboxílicos y fenólicos. Finalmente, al analizar la sorción de  $Tl^+$  en presencia de ambos sorbentes vemos que el  $Tl^+$  presenta una mayor afinidad por la illita, y la presencia de HA no afecta la sorción de Tl en illita. Al modelar la sorción de  $Tl^+$  en illita observamos que para todos los valores de pH y a bajas concentraciones de  $Tl^+$  predomina la sorción en los FES. Por el contrario, al aumentar el pH y en



concentraciones intermedias y altas de TI, la sorción pasa de ocurrir en T2S a sitios de complejación superficial.

En la segunda parte del trabajo, se estudió cómo la sorción de  $Tl^+$  en birnesitas, cuando esta se realiza empleando bajos valores de la relación mol de TI/mol de Mn de manera secuencial puede inducir cambios significativos en las estructuras de las birnesitas. Para esto se procesaron a tres diferentes valores de pH (4, 6 y 8). Los sólidos resultantes después de 12 adiciones de una solución 0.01mol TI/mol de Mn fueron caracterizados usando técnicas analíticas como: absorción de rayos X (XAS), difracción de Rayos X(XRD), microscopia electrónica de transmisión (TEM), entre otras. Los resultados muestran que a bajo pH la fase laminar de la birnesita se convierte en una fase tipo túnel 2x2. De acuerdo con nuestros resultados el mecanismo de transformación ocurre primeramente con la reacción de oxidación reducción donde de  $Tl^+$  reacciona con  $Mn^{+4}$  para formar Mn(II) y TI(III). El Mn(II) reacciona con  $Mn^{+4}$  formado dos  $Mn^{+3}$  por comproporciónación.

Sin embargo, el proceso de oxidación de  $Tl^+$  se detiene, de tal manera que menos del 10% del total de TI sorbido se oxida, pero la reducción de  $Mn^{+4}$  continúa para finalmente formar la estructura tipo túnel. Este proceso está más favorecido en  $\delta$ - $MnO_2$  y a bajo pH. A pH 8 no ocurre dicha transformación en ninguna de las birnesitas, y a pH 6 solo parcialmente. El único agente reductor que se puede detectar en el sistema es la misma agua, que quizá requiera cierta energía de activación para comenzar a reaccionar. Por lo tanto, el  $Tl^+$  por sí solo provee de ambas condiciones necesarias para la formación de la estructura tunelar: inicia la reducción del Mn(IV) y ocupa el centro de los túneles de forma deshidratada. Esta ruta de formación de una estructura de túnel resulta ser novedosa y sugiere la posibilidad de otros cationes reductores como potenciales agentes de transformación.

## **Abstract.**

Thallium (Tl) is the most toxic metallic element, it is more toxic than cadmium, lead and mercury. However, there are not sufficient studies that explain the geochemical behavior of this element, mainly because it is usually found in very low concentrations in the environment. Additionally, Tl is present with other elements that cause interferences in its quantification, such as lead. The studies about Tl in environmental samples, using sequential extractions, have shown its preferential association with certain clay minerals and with manganese oxides. Due to this trend, in the present work we set our goals to deepen on the understanding of Tl sorption on these two secondary minerals. For this we employed a high purity illite (iMt-2) and two nanometric layered manganese oxides (acid birnessite and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>).

Firstly, we studied the different mechanism that control Tl sorption on illite, and the influence that pH, and a natural organic chelating agent, humic acids (HA) have in the sorption process. With this aim, a total of nine Tl sorption isotherms were constructed: three using illite as a sorbent, three using HA as sorbent and the last three using both sorbents simultaneously. Each isotherm was constructed at pH values of 3, 7 and 9. The results of the isotherms were described using a 2pKa/3 CE model (a surface complexation site model using two pKas combined with a cation exchange reaction model using three different sites). The sorption sites considered in this model are: The surface complexation sites at the edges of the tetrahedral or octahedral sheets, (silanol and aluminol), and the cation exchange sites: frayed edge sites (FES), the type 2 sites (T2S) and the planar sites (PS). The increase of Tl sorption with pH observed is due to a decrease in the proton sorption competition. Furthermore, at low pH partial illite dissolution occurs. A similar trend is observed on the Tl<sup>+</sup> sorption on HA: As pH increases the acidic carboxylic and phenolic groups release their protons. Finally, when analyzing the sorption with both sorbents simultaneously, Tl<sup>+</sup> showed a preference for illite. When modeling Tl<sup>+</sup> sorption on illite, for all pH values at low concentration the sorption on FES predominates, and as pH increases, at medium and high Tl<sup>+</sup> concentrations the main sorption sites are initially T2S and then give way to the surface complexation sites.

In the second part of the present work, the Tl<sup>+</sup> sorption on birnessite was studied when low mol Tl/mol Mn ratios were added in a sequential fashion at three different pH values (4,6, and 8). A total of twelve 0.01 Tl(I)/Mn additions were made over the same birnessite sample. The changes that this addition mode caused on the structure of acid birnessite and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> were analyzed. The resulting solid phases were analyzed by X-Ray absorption spectroscopy (XAS), X-Ray diffraction (XRD),

transmission electron microscopy (TEM) and other techniques. The results showed that at low pH the laminar birnessite gradually transformed to a tunneled 2x2 manganese oxide phase. According to our results, the transformation mechanism starts with the redox reaction, where  $Tl^+$  reacts with  $Mn^{+4}$  to produce  $Tl^{+3}$  and  $Mn^{+3}$  reacts with  $Mn^{+4}$  to produce two  $Mn^{+2}$  through comproportionation.

However, the  $Tl^+$  oxidation process stops, such that less than 10% of the total sorbed Tl is oxidized, but  $Mn^{+4}$  reduction continues to finally form the tunnel structure. This process is favored at low pH and in  $\delta$ - $MnO_2$ . At pH 8 no conversion is observed in neither of the birnessites, and at pH 6 only partially. The only reducing agent that can be detected in the system is water itself, which maybe requires an activation energy probably triggered by the initial Tl(I) oxidation. Therefore, Tl(I) alone provides both necessary conditions to form the tunnel structure: it initiates the Mn(IV) reduction, and it occupies the centers of the tunnels by previously dehydrating. This pathway towards a tunneled structure turns out to be novel and suggests the possibility of other reducing cations as potential transformation agents.

## **1.Introducción.**

### **1.1. Antecedentes.**

El talio (Tl) es el elemento inorgánico más tóxico. Su toxicidad es mucho más elevada que la de otros elementos como mercurio, cadmio o arsénico (U.S. Environmental Protection Agency, 2016). A pesar de esto, existen pocas investigaciones sobre el comportamiento geoquímico de Tl (Belzile y Chen, 2017) principalmente debido a: las concentraciones extremadamente bajas en las que se encuentra presente en el ambiente, las dificultades analíticas para cuantificar estas bajas concentraciones, y las interferencias de otros elementos traza más abundantes, como el plomo y el arsénico. Sin embargo, en años recientes se han publicado nuevas investigaciones sobre el comportamiento de este contaminante en suelos y residuos de la actividad minera (Aguilar-Carrillo et al., 2018; Cruz-Hernández et al., 2018; Karbowska et al., 2014). De hecho, las actividades minero-metalúrgicas son una de las fuentes primarias de Tl (Gómez-González et al., 2015; Liu et al., 2016). Los diferentes procesos involucrados en la extracción y procesamiento de otros elementos pueden inducir la movilidad y dispersión de Tl en suelos, aguas subterráneas y cuerpos de aguas superficiales (Aguilar-Carrillo et al., 2018; Cruz-Hernández et al., 2018; Lis et al., 2003).

Estudios acerca de la movilidad de Tl en diferentes ambientes muestran que este elemento tiende a acumularse en óxidos de manganeso (Bidoglio et al., 1993; Cruz-Hernández et al., 2019; Peacock y Moon, 2012; Wick et al., 2019) y en aluminosilicatos (Cruz-Hernández et al., 2018; Jakubowska et al., 2006; Wick et al., 2018) a

través de procesos de sorción que disminuyen su movilidad (Martin et al., 2018; Vaněk et al., 2011; Wick et al., 2018). Similarmente, la acumulación de Tl en jarositas ocurre cuando este catión está presente en la formación de las jarositas, en ambientes mineros, ocupando la posición correspondiente a los cationes K(I) en la estructura (Aguilar-Carrillo et al., 2020; Zunic et al., 1994; Dutrizac y Kaiman, 1975). Dentro del grupo de los aluminosilicatos, la illita, una arcilla 2:1, no expandible, juega un papel fundamental en la inmovilización de Tl(I), mediante el intercambio catiónico (Jacobson et al., 2005; Martin et al., 2018; Wick et al., 2018), en especial en sitios de alta afinidad.

En términos de sitios reactivos, muchas arcillas tienen: (1) carga estructural fija negativa, causada por sustituciones catiónicas isomórficas, y (2) carga dependiente del pH causada por la protonación/deprotonación de los grupos anfóteros localizados en los bordes de las partículas (Liu et al., 2018). El mecanismo de sorción en estos sitios ha sido descrito y modelado (Gu et al., 2010; Missana et al., 2014; Cherif et al., 2017) como intercambio catiónico en sitios de carga estructural fija ( $X^-$ ), así como a través de reacciones de complejación superficial en sitios dependientes del pH ( $\equiv\text{SOH}$ ) (Schindler et al., 1987; Bradbury y Baeyens, 2009b; Gu et al., 2010; Liu et al., 2018). Modelos que combinan ambos mecanismos han sido utilizados para modelar la sorción de  $\text{Cs}^+$  (Cherif et al., 2017),  $\text{Sr(II)}$  (Missana et al., 2014),  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ , y  $\text{Zn(II)}$  (Gu et al., 2010) en illita.

Estudios previos de modelación de la sorción de  $Tl(I)$  en illita se han centrado en los mecanismos de intercambio catiónico a pH cercano a la neutralidad (Wick et al., 2018); pero la sorción en función del pH y la contribución de las cargas dependiente del pH, no se han modelado. Por ello, hasta el momento, no hay estudios que consideren ambos mecanismos para el caso específico de  $Tl$ .

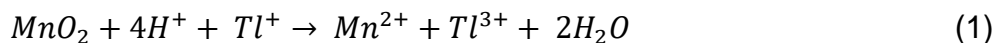
Uno de los quelantes más frecuentemente encontrados en los ambientes naturales son los ácidos húmicos(HA), los cuales son los principales constituyentes de la materia orgánica natural (Liu et al., 2011). Estos tienen gran capacidad para sorber cationes(Kinniburgh et al., 1999; Kinniburgh et al., 1996), por lo que pueden potencialmente mostrar la capacidad de sorber  $Tl(I)$ (Liu et al., 2011)

En el presente trabajo investigaremos la influencia del mecanismo de complejación superficial en la sorción de  $Tl$  en illita a diferentes valores de pH así como el efecto de la presencia de ácidos húmicos (HA) en esta sorción. Debido a los grupos ácidos que los HA poseen en su estructura tienen la posibilidad de sorber cationes(Kinniburgh et al., 1999)

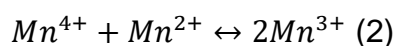
Respecto a la sorción de  $Tl$  en óxidos de manganeso tipo birnesitas esta puede ocurrir mediante un mecanismo combinado de sorción/oxidación (Cruz-Hernández et al., 2019; Peacock y Moon, 2012; Wick et al., 2019) o mediante la sorción en las intercapas en su forma reducida de  $Tl(I)$  e hidratado (Wick et al., 2019).

El proceso de oxidación ocurre en los sitios vacantes y es independiente de la cantidad de éstas, el tipo de birnesita y el tamaño de partícula, pero altamente

dependiente del pH (Cruz-Hernández et al., 2019). La ecuación que describe el proceso redox es:



Los cationes de Mn(II) generados pueden reaccionar con los Mn(IV) formando dos Mn(III) o ser liberados a la solución (Cruz-Hernández et al., 2019) de acuerdo a la ecuación (2):



. De acuerdo con el mecanismo propuesto en estudios anteriores, por cada Tl(I) sorbido y oxidado se produce un nuevo sitio vacante por lo que potencialmente un nuevo Tl(I) puede ser sorbido y oxidado.

Sin embargo, si se emplea una concentración relativamente alta de Tl(I) en el laboratorio para reaccionar con birnesitas, se obtienen concentraciones de Tl(I) soluble detectables a partir de 0.02 mol Tl/mol Mn (Cruz-Hernández et al., 2019), aunque el Tl(I) continúe sorbiéndose/oxidándose progresivamente en menor proporción.

## **2. Fundamento teórico.**

### **2.1. Talio geogénico en la superficie de la tierra.**

El Tl se encuentra de forma natural en todos los ambientes de la corteza terrestre y oceánica. Se han encontrado diferentes valores para cada uno de los ambientes que componen la capa superficial de la tierra. Peter y Viraraghavan ( 2005) reportan un valor promedio de 0.49 mg/kg en la corteza terrestre y de 0.13 mg/kg para la corteza oceánica, mientras que otros estudios informan único valor medio de 0.75 mg/kg para ambos medios (Xiao et al., 2012). Yang et al. (2005) reportan valores de 0.7 mg/kg para la corteza terrestre y valores que oscilan entre 0.01 mg/kg y 3 mg/kg para suelos no contaminados. En cuanto a los valores asociados a los diferentes tipos de roca, Xiao et al. (2012) encontraron valores de 0.27-0.48 mg/kg para rocas sedimentarias, 0.65 mg/kg para rocas metamórficas y un intervalo de 0.006-1.2 mg/kg en rocas ígneas.

Este metal pesado también se encuentra distribuido en las aguas naturales. En el caso del agua de mar el valor medio encontrado oscila entre 0.012  $\mu\text{g/L}$  y 0.016  $\mu\text{g/L}$ . Los valores de Tl(I) en aguas subterráneas tienen una variación más amplia, variando de 0.001  $\mu\text{g/L}$  hasta 0.25  $\mu\text{g/L}$ . Mientras que, en las aguas superficiales los valores medios encontrados varían entre 0.001 y 0.036  $\mu\text{g/L}$  (Xiao et al., 2012).

Los minerales de Tl geogénicos responsables de dichas concentraciones se reportan como sulfuros, pues al ser talio un elemento calcófilo presenta una gran afinidad por este anión y forma compuestos estables con éste como: carlinita ( $\text{Tl}_2\text{S}$ ), lorandita



( $\text{TlAsS}_2$ ), christita ( $\text{TlHgAsS}_3$ ), weissbergita ( $\text{TlHgAsS}_3$ ), ellisita ( $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$ ), vrbaita ( $\text{Hg}_3\text{Tl}_4\text{As}_8\text{Sb}_2\text{S}_{20}$ ), galkahlaite ( $(\text{Cs,Tl})(\text{Hg,Cu,Zn})_6(\text{As,Sb})_4\text{S}_{12}$ ) y hutchinosita ( $(\text{Tl,Pb})_2\text{As}_5\text{S}_9$ ) (Yang et al., 2005). Entre los minerales geogénicos de Tl se encuentran también los aluminosilicatos, que pueden incorporar al talio en su estructura durante su formación (Voegelin et al., 2015), si este elemento se presenta en suficiente concentración.

A pesar de ser pocas, existen regiones mineras donde se extrae Tl con fines comerciales. En la región de Lanmuchang en China se lleva a cabo el proceso de minería de talio a partir del mineral lanmuchangite fórmula general  $\text{Tl}^+\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . En esta zona, los suelos aledaños a la zona minera presentan valores elevados de talio, los cuales están en el intervalo de 40 mg/kg a 124 mg/kg (Xiao et al., 2012).

## **2.2. Talio antropogénico.**

Las principales fuentes antropogénicas de Tl son: las emisiones y los desechos sólidos de la combustión del carbón, así como la minería y metalurgia de materiales ferrosos y no ferrosos (Lis et al., 2003; Peter y Viraraghavan, 2005; Yang et al., 2005; Karbowska et al., 2014). Se han encontrado cantidades significativas de Tl asociadas a los minerales de sulfuros, fundamentalmente en las minas de oro, cobre, plomo, zinc y uranio (Peter y Viraraghavan, 2005). Duchesne et al. (1983) reportaron valores totales de Tl en un intervalo de 30-6800 mg/kg en minas de Zn y Pb en Bélgica, en este caso los minerales analizados fueron galena ( $\text{PbS}$ ) y marcasita ( $\text{FeS}_2$ ). En zonas

mineras de Polonia se reportan valores de Tl que oscilan entre 1.85 mg/kg y 2.05 mg/kg, en este caso las muestras investigadas son de minerales de galena (PbS) y blenda (ZnS) (Karbowska et al., 2014) .

También en muestras ambientales en Polonia, Vaněk *et al.* (2013, 2015) empleando procedimientos de extracciones secuenciales encontraron una fuerte asociación de Tl con illita y óxidos de manganeso en regiones impactadas por la actividad minera. Similar al estudio anterior, Cruz-Hernández et al. (2018) analizaron muestras de orígenes variados de México y España (suelos contaminados, jales mineros y residuos metalúrgicos) usando un procedimiento de extracción secuencial. Los resultados de este estudio mostraron una retención predominante de Tl en la fracción residual (aluminosilicatos) en jales mineros y suelos contaminados. Por otra parte, la fracción de Tl asociada a óxidos de hierro y manganeso constituyó la segunda contribución más importante.

Empleando técnicas de espectroscopia avanzadas basadas en radiación de sincrotrón micro-enfocadas como espectrometría de fluorescencia de rayos X ( $\mu$ -XRF) y la absorción de rayos-X ( $\mu$ -XAS) Voegelin et al. (2015) estudiaron la especiación de Tl en muestras de suelos contaminados con Tl y As. Mediante el uso de estas técnicas de mapeo se encontró una fuerte asociación con óxidos de manganeso e illita. La fracción de Tl asociada a los óxidos de manganeso se encontró en su estado oxidado ( $Tl^{+3}$ ) lo que sugiere una oxidación debida la presencia de  $Mn^{+4}$ . López-Arce et al. (2019) analizaron muestras minerales sometidos a un proceso de tostación provenientes de la mina Rio tinto en Madrid,

España y empleando las espectroscopias XANES y  $\mu$ -XANES encontrando una fuerte asociación de Tl(I) con los minerales de jarosita.

### **2.3 Estados de oxidación y solubilidad de los compuestos de talio.**

En su estado metálico el Tl es gris, blando y maleable, parecido al estaño; pero se decolora expuesto al aire. Su configuración electrónica es  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ . De esta se deduce que los estados de oxidación más probables son:  $\text{Tl}^+$ , donde el talio cede el electrón en el nivel  $6p^1$  y  $\text{Tl}^{+3}$ , donde cede los 3 electrones ubicados en el nivel 6 quedándose como  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}$ .

En los ambientes naturales el talio existe en ambos estados de oxidación, pero generalmente el  $\text{Tl}^+$  forma los compuestos más estables y tiene características muy similares al potasio. El  $\text{Tl}^{+3}$  es muy similar al aluminio, tiene propiedades muy oxidantes y se convierte lentamente en el estado monovalente (Karbowska et al., 2014).

El proceso de oxidación de  $\text{Tl}^+$  a  $\text{Tl}^{+3}$  puede ocurrir en presencia de óxidos de manganeso tipo birnesita, para los cuales el  $\text{Tl}^+$  muestra gran afinidad, si las condiciones de pH son favorables (Cruz-Hernández et al., 2019). El enriquecimiento de los nódulos oceánicos de manganeso con Tl, donde sus concentraciones llegan a ser 10 veces superiores a las encontradas en los sedimentos marinos aledaños, reafirman las evidencias de laboratorio de esta gran afinidad a través de la oxidación del  $\text{Tl}^+$  (Peacock y Moon, 2012).

El ion  $Tl^{+3}$  una vez formado puede precipitar en la superficie del óxido de manganeso como  $Tl_2O_3$  (Cruz-Hernández et al., 2019).

## **2.4. Métodos de cuantificación de Tl.**

Dado que el Tl es un metal pesado puede ser cuantificado por los métodos clásicos de la química analítica (Espectrofotometría de Absorción atómica, Métodos electroquímicos, Espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente). Sin embargo, la cuantificación del talio en muestras ambientales presenta como inconveniente el hecho de que las concentraciones son muy bajas, generalmente menores a 1 mg/kg, por lo que se requiere un método de detección extremadamente sensible; el Tl es muy susceptible a interferencias originadas por otros metales traza en mayores concentraciones (Pb, Cu y Cd, entre otros). Con el actual desarrollo de técnicas robustas y suficientemente sensibles como la espectrometría de masas usando como fuente de ionización el plasma generado por acoplamiento inductivo (ICP-MS), se ha logrado cuantificar bajos niveles de talio en presencia de agentes interferentes (Cruz-Hernández et al., 2019).

### **2.4.1 Métodos electroquímicos.**

Los métodos electroquímicos de análisis tienen ciertas ventajas sobre los otros métodos analíticos: permiten la determinación de los diferentes estados de oxidación de un elemento en solución, no sólo la concentración total del elemento; son capaces de producir límites de detección excepcionalmente bajos y tienen costos relativamente bajos.

Jacobson et al. (2005) no encontraron interferencias en la determinación de Tl agregado a muestras naturales y sintéticas, al cuantificarlo en solución acuosa por polarografía diferencial de pulso, aunque la solución sintética estaba libre de otros metales pesados.

Otros autores (Jakubowska et al., 2007; Karbowska et al., 2014; Lis et al., 2003) emplearon variantes de esta técnica para lograr un límite de detección aún menor, utilizando además de un sistema de inyección en flujo, un electrodo de mercurio generado por la deposición de una película de mercurio en una resina epóxica impregnada en grafito. Bajo estas condiciones, el límite de detección logrado fue de 50 pg/L, lográndose cuantificar el Tl en presencia de concentraciones de plomo 1 000 veces mayores.

En nuestro laboratorio, la determinación de Tl en muestras ambientales y sintéticas por Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV) ha sido empleada con anterioridad (Cruz-Hernández et al., 2018; Cruz-Hernández et al., 2019), pudiéndose cuantificar Tl en presencia de  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  cuando la relación molar de estos respecto al Tl no supere los valores de 2000 y 400, respectivamente. En el presente trabajo, emplearemos el método sugerido por Metrohm (Metrohm, 2018) ya que al trabajar con muestras de sólidos puros, no se espera interferencias de  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ .

## **2.5 Métodos de microscopía electrónica.**

Los métodos de microscopía electrónica han sido usados en la determinación de  $Tl^+$  en la fase sólida de diferentes minerales. Gomez-Gonzalez et al. (2015), aplicaron la

microscopía electrónica de transmisión (TEM) en combinación con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X y una sonda de cátodo-luminiscencia (EDS-CD) a muestras de suelos impactados por la actividad minera. En este estudio las bandas características del espectro de cátodo-luminiscencia de Tl a 280nm asociadas con los sitios vacantes de oxígeno y a 560nm atribuidas a la disociación electrónica de cationes Tl fueron reportados como las principales evidencias de la presencia de Tl. Con la combinación de estas técnicas se cuantificaron cantidades ambientalmente relevantes de Tl en forma de micro-inclusiones en minerales de moscovita, feldespatos y cuarzo.

Islas et al. (2017), utilizaron microscopía electrónica de barrido (SEM) en conjunción con microanálisis por dispersión de energías de rayos X ( $\mu$ EDS) para analizar la reacción de descomposición de Tl-jarosita  $[Tl_{0.86}(HO)_{0.14}Fe_{3.11}(SO(OH)_{6.11}(H_2O)]_{0.44}$ . En este trabajo se analizó el fenómeno de descomposición de macropartículas semi-esféricas de jarosita que contienen Tl en su estructura y como este se difunde hacia la solución. Encontraron que en la descomposición de dicho mineral el núcleo de las partículas se va haciendo más pequeñas con el tiempo, sin reaccionar. Este estudio cinético mostró que, durante la descomposición, el azufre y el talio migran desde el núcleo de las partículas hacia el seno de la solución, mientras que el hierro y el oxígeno permanecen en la vecindad y en el interior de las partículas. Como conclusión final de este artículo determinaron que, poco más de una hora, la Tl-jarosita queda completamente disuelta, liberando así el talio contenido en su estructura al medio.

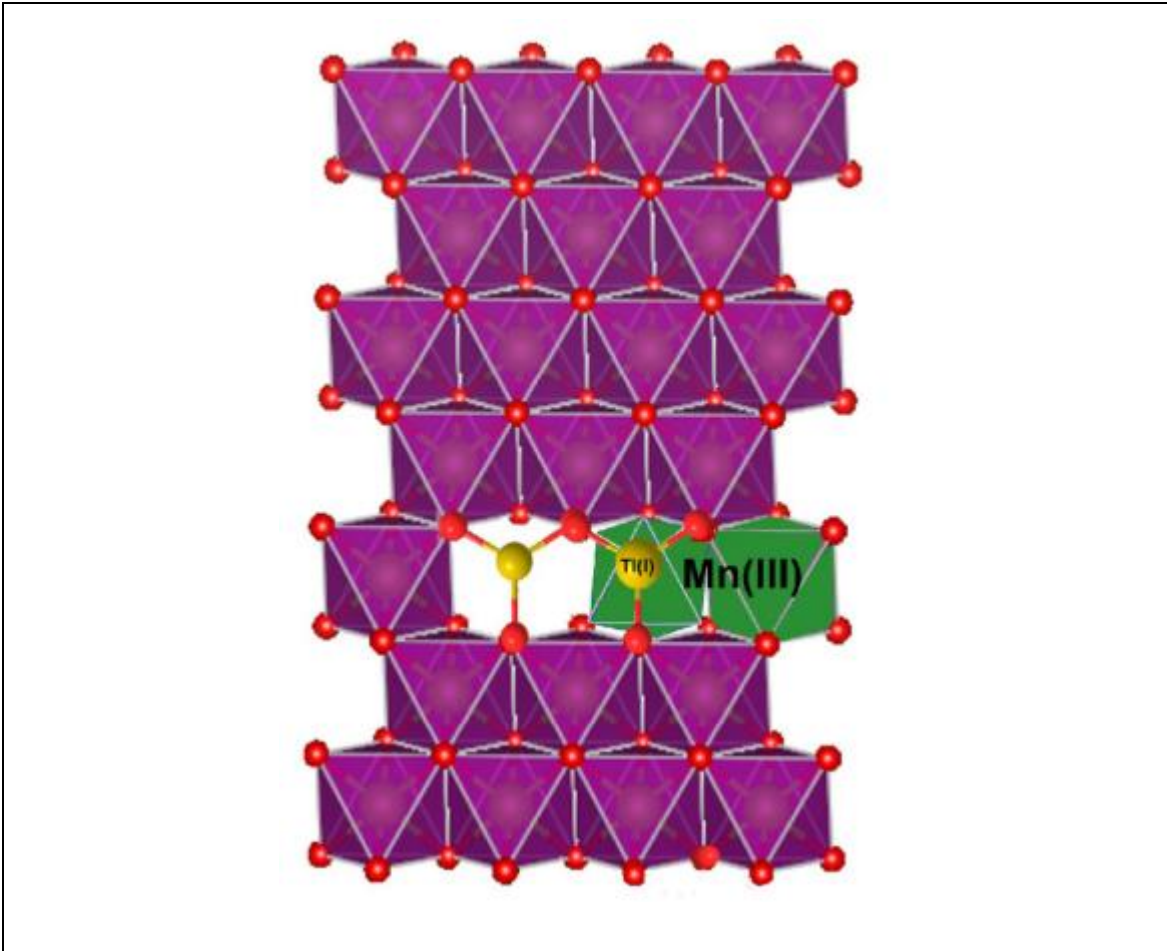
Cruz-Hernández et al. (2019) usando imágenes TEM evidenciaron la influencia de la oxidación de TI en la delaminación de óxidos de manganeso, además de la disminución en el tamaño de partícula a medida que se añadían mayores cantidades de TI.

## **2.6 Métodos de Absorción de Rayos X.**

Desde el inicio de los años 90 del pasado siglo, los métodos de absorción de radiación de sincrotrón han sido empleados para caracterizar la sorción de metales en minerales (Villalobos *et al.*, 2005a; Wallace *et al.*, 2012; Fuller *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2017; Cruz-Hernández *et al.*, 2019; Wick *et al.*, 2019). Estos métodos permiten identificar el tipo de complejo formado a partir de las distancias interatómicas entre el metal adsorbido y sus átomos vecinos, el estado de oxidación, la cristalinidad del mineral, la disposición geométrica de las especies sorbidas y los constituyentes de la red cristalina del mineral (Cruz-Hernández et al., 2019; Fuller et al., 2015; Villalobos et al., 2005a; Wallace et al., 2012; Wick et al., 2019; X. Zhao et al., 2017). En el caso de TI, este tipo de caracterización se ha empleado fundamentalmente en la sorción por óxidos metálicos y aluminosilicatos (Peacock y Moon, 2012; Wick *et al.*, 2018; Cruz-Hernández *et al.*, 2019; Wick *et al.*, 2019).

Peacock et al. (2012) realizaron un estudio de sorción de TI en birnesitas (triclínica y hexagonal), todorokita y ferrihidrita. Empleando las técnicas de espectroscopia de absorción de rayos X en las cercanías del borde de Absorción (XANES) y Espectroscopia de Absorción de rayos X Extendida de Estructura Fina (EXAFS)

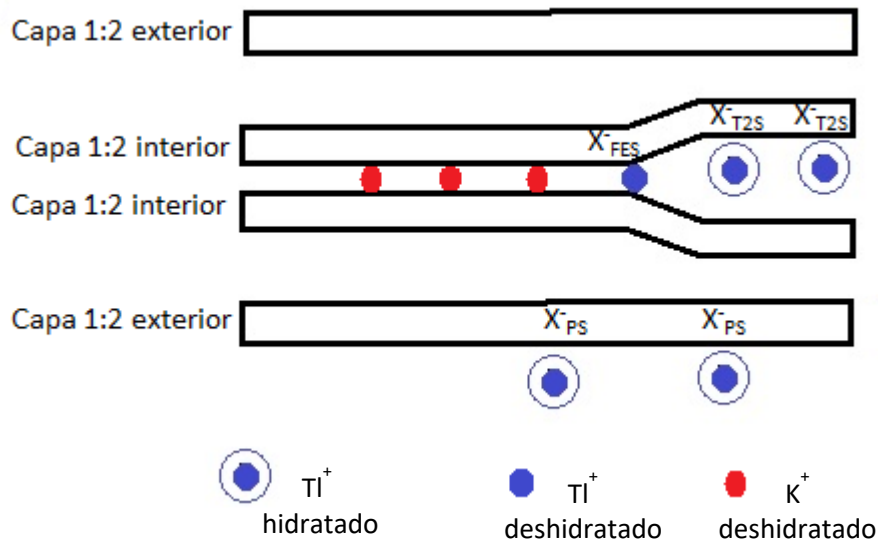
concluyeron que en minerales como ferrihidrita, todorokita y birnesita triclinica ocurre la adsorción por medio de la formación de un complejo de esfera externa. Mientras que, en el caso de la birnesita hexagonal, la sorción ocurre con la formación de un complejo de esfera interna mediante un proceso de oxidación previa de  $Tl^+$  a  $Tl^{+3}$ . Esta sorción/oxidación ocurre por encima y por debajo del plano octaédrico de las birnesitas y en los sitios vacantes. Respecto a la geometría del  $Tl^{+3}$  estos autores sugieren que este catión tiene una coordinación de 4 oxígenos en la vecindad por lo que forma un complejo tetraédrico, pero tridentado sobre el sitio vacante (Figura 1).





**Figura 1.** Sorción/oxidación de TI en birnesita (tomado de Cruz-Hernández et al.,(2019))

Wick et al. (2018) estudiaron el intercambio iónico de  $Tl^+$  en illita usando las mismas técnicas. En este estudio los autores plantean que el intercambio iónico ocurre en 3 sitios diferentes. Estos sitios son: bordes roídos (FES), tipo 2 (T2S) y planeares (PS)(Figura 2).



**Figura 2.** Esquema de los diferentes sitios de intercambio catiónico en un mineral de illita Los sitios  $X^-$  se refiere a los diferentes sitios de intercambio catiónico.

El objetivo de emplear estas técnicas fue hallar diferencias espectroscópicas entre las especies de TI presente en los diferentes sitios. Si bien los espectros obtenidos para FES y T2S no son muy distintos, las diferencias de los espectros de muestras

con  $Tl^+$  en los T2S y los PS son bastante marcadas. Esta diferencia se explica por la formación de los complejos de adsorción. Los autores llegan a la conclusión de que en los sitios FES y T2S, la adsorción se realiza mediante un complejo de esfera interna mientras que para el caso de los PS la adsorción ocurre a través de un complejo de esfera externa en los planos exteriores de las nanopartículas.

Cruz-Hernández et al. (2019) estudiaron la sorción de TI para dos tipos de birnesita ( birnesita ácida y  $\delta$ - $MnO_2$ ) a diferentes valores de pH. En este trabajo los autores plantean un alto grado de concordancia de los análisis de todos los espectros EXAFS con los reportados anteriormente por Peacock y Moon (2012). Estos resultados sugieren que, para la sorción/oxidación de  $Tl^+$ , el mecanismo de reacción es dependiente del pH, pero no varía con el número de sitios vacantes y el número de capas por partículas. Además, proponen que la capacidad de las birnesitas para oxidar al  $Tl^+$  a  $Tl^{+3}$  podría ser considerable y estar solo limitada por la cantidad de birnesita presente, pudiéndose disolver por completo, a través de su reducción química.

Recientemente, Wick et al. (2019) analizaron la sorción de TI en una variedad de óxidos de manganeso tanto laminares como tipo túnel empleando las técnicas de absorción de Rayos X. Los resultados de los análisis de los espectros EXAFS y XANES sugieren que en compuestos tipo túnel como la todorokita y el criptomelano el mecanismo de sorción es mediante intercambio catiónico y el  $Tl^+$  mantiene su esfera de hidratación para la sorción en todorokita mientras que en el criptomelano pierde dicha esfera de hidratación. También reportan que un poco más de la mitad

del total del TI sorbido en birnesitas hexagonales ocurre como  $Tl^+$ , que no se oxida; lo que indica que la oxidación tiene su límite y, a su vez, la reducción del  $Mn^{4+/3+}$  total de las birnesitas y su disolución. De hecho, para birnesitas laminares reducidas (estado de oxidación promedio de manganeso (AMON, por sus siglas en inglés) menores a 3.7), el  $Tl^+$  es sorbido como complejos de esfera externa en los espacios interlaminares.

## **2.7 Modelización Geoquímica Ambiental.**

La modelización geoquímica ambiental es el empleo de la información termodinámica disponible para identificar y cuantificar las reacciones químicas reales o hipotéticas que se producen en un sistema ambiental como respuesta a una serie de procesos o perturbaciones en el sistema (Femández, 1994). Este enfoque permite determinar la evolución de las características químicas de una solución en un sistema heterogéneo, las modificaciones de la mineralogía en contacto con la solución y las condiciones en que se ha producido: en equilibrio (homogéneo o heterogéneo) o en desequilibrio a temperatura o presión constante o variable (Appelo y Postma, 2005).

### **2.7.1 Principios de Termodinámica empleados en la modelización geoquímica.**

Los modelos geoquímicos están basados en las leyes de la termodinámica (Merkel, 2013; Stumm, 1992). Este hecho es de vital importancia para discutir y entender la base teórica de la modelización geoquímica. Es importante tener en cuenta que los

modelos geoquímicos están basados en cálculos que suponen que el sistema alcanza el equilibrio, sin embargo, en la práctica los sistemas ambientales se encuentran en constante cambio y pueden tener importantes limitaciones cinéticas.

### **2.7.1.1 Enfoques termodinámicos de la modelización.**

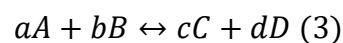
En los modelos geoquímicos, el cálculo de la distribución de especies al equilibrio está basado en dos enfoques fundamentalmente (Stumm, 1992; Appelo y Postma, 2005; Merkel, 2013):

a-) Determinando el estado más estable de la reacción minimizando la energía libre de Gibbs de esta (energía de estado más baja).

b-) Resolviendo el grupo de ecuaciones no lineales que resulta de las constantes de equilibrio y los balances de masas de las sustancias presentes en el sistema.

En el presente trabajo nos basaremos en el método de los cálculos de las constantes de equilibrio, que tiene una relación directa con la minimización de la energía libre de Gibbs, a través de la ecuación  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  (Milne *et al.*, 2001).

Siendo R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta y K la constante de equilibrio de la reacción química (3):



la cual se define como (4):

$$K = \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \quad (4)$$

### 2.7.1.2. Actividad y concentraciones.

Los términos entre paréntesis en la definición de la constante de equilibrio (2) son denominados “actividades” ( $A_i$ ) y se definen en función de la concentración según (5):

$$A_i = \gamma_i c_i \quad (5)$$

Dónde:

$\gamma_i$  es el coeficiente de actividad y  $c_i$  es la concentración de la especie A.

El coeficiente de actividad sirve para reflejar la influencia de las especies cargadas en el medio en la actividad de la especie en cuestión, por lo que es dependiente de  $I$  (la fuerza iónica). Sin embargo, la dependencia del coeficiente de actividad con la fuerza iónica no es lineal (Nordstrom, 2011b, 2011a).

### 2.7.1.3 Fuerza iónica.

La fuerza iónica se define como, la semisuma del producto de las concentraciones ( $c_i$ ) y las cargas ( $z_i$ ) de las especies iónicas presentes en el medio de acuerdo a la ecuación (6):

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2) \quad (6)$$

Los coeficientes de actividad se calculan a partir de los valores de fuerza iónica, pero como la relación no es lineal, para diferentes intervalos de fuerza iónica, se emplean diferentes ecuaciones.

#### 2.7.1.4. Cálculos del coeficiente de actividad.

Debye y Hückel (1923) trabajaron en la teoría de las interacciones iónicas de las especies en solución que se encuentran rodeadas de iones de carga opuesta que limitan su movimiento y, por lo tanto, afectan su actividad. Las ecuaciones desarrolladas entonces son las empleadas en la actualidad y se conocen como ecuaciones Debye-Huckel (7 y 8):

$$\log \gamma = -Az^2\sqrt{I} \quad \text{para } I < 0.005 \text{ mol/kg} \quad (7)$$

$$\log \gamma = \frac{-Az^2\sqrt{I}}{1+B*a\sqrt{I}} \quad \text{para } I < 0.1 \text{ mol/kg} \quad (8)$$

Posteriormente Davies (1938) y Güntelberg (1926) modificaron estas ecuaciones como se describen a continuación:

Ecuación de Güntelberg 1926 (9):

$$\log \gamma = -0.5z^2 \frac{\sqrt{I}}{1+1.4\sqrt{I}} \quad \text{para } I < 0.1 \text{ mol/kg} \quad (9)$$

Ecuación de Davies 1938(10):

$$\log \gamma = -Az^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3 * I \right) \quad (10)$$

Donde

A es un parámetro específico para cada ion que depende de su diámetro hidratado.

## **2.8. Sorción.**

Cualquier remoción de un componente de la solución en contacto con un sólido se conoce como *sorción* (Sposito, 2008). Esta definición involucra dos tipos de sorción: la adsorción y la absorción. La diferencia de estos dos tipos de fenómenos se debe fundamentalmente a la extensión que abarca cada uno de ellos. Mientras que, el primero ocurre en la zona de contacto entre el fluido y el sólido, el segundo implica todo el cristal del sólido.

Los fenómenos que en la presente investigación se abarcarán, se centran fundamentalmente en la adsorción. Dentro de estos fenómenos de naturaleza superficial, la adsorción se divide en intercambio iónico y complejación superficial.

### **2.8.1. Origen de la carga superficial en minerales.**

En función de su estructura, composición y del pH del medio, la carga que presentan los minerales en superficie puede ser permanente o variable (Stumm y Morgan, 1983; Sposito, 2008; Merkel, 2013).

**La carga permanente** se genera cuando el mineral es formado a partir del magma o de una solución sobresaturada. Esta es una propiedad intrínseca del mineral que no puede ser modificada por el medio en que se encuentra el mismo. Este tipo de carga tiene sus orígenes en las sustituciones isomórficas. En general, estas

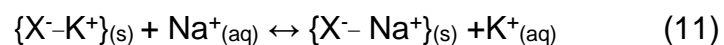
sustituciones originan cargas negativas cuando cationes de menor carga ocupan posiciones en la estructura que corresponden a cationes de mayor carga ( $Al^{3+}$  en posiciones de  $Si^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$  o  $Fe^{2+}$  en posiciones de  $Al^{3+}$ )(Cherif et al., 2017; Sposito, 2008).

**Las cargas variables (dependientes de pH)** son producto, tanto de la composición en superficie del mineral, como del pH del medio en que se encuentra. La dependencia del pH se debe a los procesos de protonación/desprotonación de los hidroxidrilos superficiales ( $\equiv SOH$ ) donde S representa el metal enlazado en superficie, o de los ácidos carboxílicos y fenólicos en las sustancias húmicas. Los primeros pueden adquirir carga tanto positiva ( $\equiv SOH_2^+$ ), como neutra ( $\equiv SOH$ ) o negativa ( $\equiv SO^-$ ) a valores de pH bajos, medios o altos, respectivamente (Liu et al., 2018; Sposito, 2008). Los segundos solo adquieren carga negativa o neutra.

### 2.8.2 Modelos de Intercambio iónico.

El proceso de intercambio iónico es un fenómeno muy común que ocurre en los procesos de sorción de cationes en minerales de carga permanente.

Una reacción típica de intercambio catiónico en el suelo sería (11):



Donde  $X^-$  se refiere al intercambiador.

Para este mecanismo se han propuesto varios modelos para el cálculo de la constante de equilibrio, que en una reacción de intercambio iónico se denomina



coeficiente de selectividad. Los mecanismos difieren en cuanto a cómo son definidos los cationes adsorbidos y sus respectivas actividades. Se han reportado hasta 7 modelos diferentes. De estos, los más usados en los códigos geoquímicos de modelación son los propuestos por: Vanselow, (1932), Gapon (1933) y (Gaines y Thomas, 1953).

Para el intercambio entre cationes con carga +1 no existen diferencias en las ecuaciones en estos tres modelos.

Partiendo de la ecuación de intercambio anteriormente descrita, el coeficiente de selectividad tendría la siguiente (12):

$$K_{sel} = \frac{N_{Na(K^+)}}{N_K(Na^+)} \quad (12)$$

Donde  $N_{Na}$  o  $N_K$  se refiere a la fracción molar intercambiable ya que solo una parte del  $K^+$ , que inicialmente ocupa la totalidad de los sitios de intercambio, resulta intercambiable por  $Na^+$ , la ecuación para el cálculo de esta fracción molar se define por la ecuación (13):

$$N_K = \frac{(X^- - K^+)}{C.E.C} \quad (13)$$

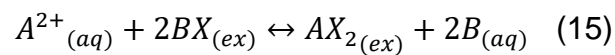
En la que el término  $(X^- - K^+)$  representa la cantidad de sitios de intercambio ocupados por el catión  $K^+$  al equilibrio mientras que C.E.C es la capacidad de intercambio catiónico total (por sus siglas en inglés) . La C.E.C es el total de sitios que pueden intercambiar cationes. De acuerdo con la ecuación (14):

$$C.E.C = (X^- - K^+) + (X^- - Na^+). \quad (14)$$

Sin embargo, las consideraciones de estos tres modelos son diferentes cuando se trata de ecuaciones donde las especies intercambiadas tienen diferentes valores de carga.

### 2.8.2.1 Coeficiente de selectividad de Vanselow.

Para reacciones de intercambio entre especies con diferentes estados de oxidación, el modelo de Vanselow consideró la siguiente reacción (15):



Donde el coeficiente de selectividad viene expresado por la ecuación 16:

$$K_{sel} = \frac{N_A(B^+)^2}{N_B(A)} \quad (16)$$

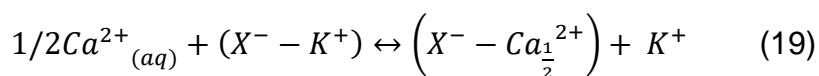
Donde N es la fracción molar definida como las ecuaciones 17 y 18:

$$N_{Ca} = \frac{(2X^- - A^{2+})}{(X^- - B) + (2X^- - A^{2+})} \quad (17)$$

$$N_{NH_4} = \frac{(X^- - B)}{(X^- - B) + (2X^- - A^{2+})} \quad (18)$$

### 2.8.2.2. Coeficiente de selectividad de Gapon.

Gapon (1933) desarrolló una ecuación empírica para describir el intercambio entre especies de diferentes cargas. Este autor consideró la reacción de intercambio entre  $Ca^{2+}$  y  $K^+$  como la ecuación (19):



Donde el coeficiente de selectividad se definió de acuerdo a la ecuación (20) :

$$K_G = \frac{E_{Ca}(K^+)}{E_K(Ca^{2+})^{1/2}} \quad (20)$$

Donde E es la fracción equivalente de cada catión definido como las ecuaciones (21)

y (22):

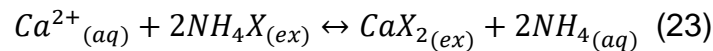
$$E_K = \frac{(X^- - K^+)}{2\left(X^- - Ca_1^{2+}\right) + (X^- - K^+)} \quad (21)$$

Y

$$E_{Ca} = \frac{2\left(X^- - Ca_1^{2+}\right)}{2\left(X^- - Ca_1^{2+}\right) + (X^- - K^+)} \quad (22)$$

### 2.8.2.3 Coeficiente de selectividad de Gaines-Thomas.

El coeficiente de selectividad de Gaines-Thomas emplea las fracciones equivalentes en la ecuación del coeficiente de modo que para la siguiente reacción (23):



El coeficiente de selectividad viene expresado por la ecuación 24:

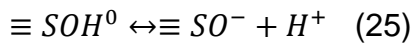
$$K_{GT} = \frac{E_{Ca}(NH_4^+)^2}{E^2_{NH_4}(Ca^{2+})} \quad (24)$$

### 2.8.3. Modelos de formación de complejos en superficie.

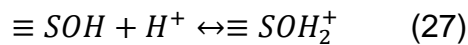
#### 2.8.3.1 Tipos de cargas en superficie.

Las superficies de minerales, como los óxidos e hidróxidos metálicos, en ambientes acuáticos están constituidas por oxígenos que pueden estar enlazados a protones compensando así las cargas que se forman debido a que su valencia no está

completamente compensada (Stumm y Morgan, 1983). La concentración de protones en el medio (pH) pueden aumentar o disminuir originando así la presencia de cargas que son dependientes del pH (Cherif *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2018). Si tomamos como ejemplo un grupo superficial protonado hipotético  $\equiv\text{SOH}$ , las reacciones de deprotonación/ protonación para este grupo superficial y sus respectivas constantes se muestran en las ecuaciones (25) a (28), según los modelos de 2 pKas:



$$K_{a1} = \frac{[\equiv\text{SOH}]}{[\equiv\text{SO}^-][\text{H}^+]^{\gamma_H}} \exp\left(\frac{F\Psi_{\text{surface}}}{RT}\right) \quad (26)$$



$$K_{a2} = \frac{[\equiv\text{SOH}_2^+]}{[\equiv\text{SOH}][\text{H}^+]^{\gamma_H}} \exp\left(\frac{F\Psi_{\text{surface}}}{RT}\right) \quad (28)$$

El primer factor de las anteriores constantes de equilibrio se corresponde con la constante intrínseca de la reacción mientras que el segundo factor se corresponde con la constante coulombica (electrostática). La naturaleza y consideraciones de estos factores se explica en la **sección 2.8.3.3** donde se describen los diferentes modelos.

La acumulación de estas cargas en superficie del mineral provoca un incremento de la concentración acuosa de cationes en las cercanías del mineral lo que da lugar a la formación de la **doble capa eléctrica** (EDL) (Sposito, 2008). Los iones en solución tienen una esfera de hidratación donde las moléculas de agua, debido a su polaridad,

se asocian con el ion en cuestión, para neutralizar su carga (Sposito, 2008; Stumm, 1992). De este modo, los cationes interactúan de forma directa con la parte negativa del dipolo del agua, mientras que los aniones interactúan directamente con la parte positiva. Debido a las condiciones anteriormente mencionadas, existen dos tipos de complejos superficiales que pueden formarse:

*Complejos de esfera externa.* En este tipo de complejo, los iones no pierden su capa de hidratación y la interacción con la superficie se realiza a través de las moléculas de agua. Dichos complejos no son retenidos de forma específica y pueden ser fácilmente desplazados de la superficie por otros iones de la misma carga agregados a la solución (Sposito, 2008).

*Complejos de esfera interna.* Cuando los iones adsorbidos se enlazan directamente con el metal central del mineral el complejo formado se denomina complejo de esfera interna. Estos complejos son específicamente retenidos, es decir, están estrechamente enlazados a la superficie y este enlace es altamente covalente (Sposito, 2008).

### **2.8.3.2 Puntos de carga cero.**

Los puntos de carga cero se definen como los valores de pH en el que los diferentes tipos de cargas son compensadas (Essington, 2003). Dentro de este concepto se encuentran:

$pH_{pzc}$  o punto de carga cero. Es el pH al cual la carga neta de la partícula es nula, debido a que es compensada por la capa difusa que la rodea. Cuando el pH de la

suspensión se encuentra por debajo del  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  la partícula tiene carga positiva y viceversa.

$\text{pH}_{\text{pznpc}}$  o punto de cero de carga neta protónica. Es el pH en el cual se igualan las concentraciones de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  absorbidos. Es normalmente obtenido mediante titulaciones potenciométricas y en ausencia de cationes metálicos y ligando  $\text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pH}_{\text{pznpc}}$ .

$\text{pH}_{\text{pznpc}}$  o punto de cero carga neta. Es el pH en el cual la carga neta debida a los iones absorbidos es nula. Ya que es compensada por los iones en la capa difusa.

### **2.8.3.3 Composición de la zona de interfase mineral-solución.**

La zona de interfaz mineral-solución se considera una zona de transición, no es parte del mineral pero tampoco es propiamente como el seno de la solución (Sposito, 2008). Esta zona consiste en iones adsorbidos, complejos de esfera externa, protones, dipolos de moléculas de agua, ligandos orgánicos y contra-iones que están presentes en la solución como constituyentes mayoritarios (Stumm y Morgan, 1983; Essington, 2003; Sposito, 2008). La carga de los iones adsorbidos depende de la carga de la superficie; si en la superficie predominan los grupos  $\equiv\text{SO}^-$ , los iones adsorbidos serán mayormente cationes, mientras que si en la superficie predominan los grupos  $\equiv\text{SOH}^+$ , los iones adsorbidos serán aniones.

Existen diferentes teorías basadas en la distribución de los iones en el interfase sólido/solución. A continuación, resumiremos algunas de las principales características de estas teorías.

#### **2.8.3.4. Modelos de complejación superficial(SCM).**

Los diferentes modelos SCM se diferencian entre sí en el modo de explicar la distribución de cargas y los potenciales eléctricos, así como la localización de las especies absorbidas en el interfaz sólido/solución. A pesar de estas diferencias existen algunos aspectos en que estos modelos coinciden:

1. Todas las superficies tienen sitios superficiales que tienen la habilidad para complejar cationes formando complejos de esfera externa o interna.
2. Cada sitio superficial tiene una concentración de sitios definida.
3. El proceso de sorción tiene dos tipos de contribuciones energéticas: las que están relacionadas con constante de equilibrio de la sorción (constante intrínseca) y las relacionadas con las fuerzas eléctricas para mover los iones a través de la interfaz (constante coulombica).

##### **2.8.3.4.1 Primeros modelos. Modelo de la doble capa difusa.**

El primer modelo desarrollado fue el de Helmholtz-Perrin (Essington, 2003). o de doble capa rígida. Este plantea que en el seno de una solución en las cercanías de una superficie cargada se sitúan iones de carga contraria a una distancia fija  $x$  en un plano paralelo a la superficie (Essington, 2003) .Posterior a este, se desarrolló un modelo más realista conocido como la doble capa difusa. Este modelo está basado

en la teoría de Gouy-Chapman y plantea que las cargas de la superficie del mineral están compensadas por iones de cargas contrarias que se distribuyen hacia el seno de la solución. Ambos modelos fueron posteriormente combinados en lo que se conoce como el modelo de Stern. Este modelo combinado sugiere que los iones de carga contraria se acercan a la solución y forman una capa a una distancia fija (modelo de Helmholtz-Perrin) compensando parte de las cargas de la superficie y posterior a esta capa se encuentran una capa difusa (modelo Gouy-Chapman) (Essington, 2003).

#### **2.8.3.4.2 Modelo no-electrostático (NEM).**

Es el modelo más simple de complejación superficial. En este modelo la variable de interacción electrostática es ignorada y solamente se usa la variable intrínseca para la descripción del proceso de adsorción. Esto es comparable a estudiar el proceso de adsorción donde no ocurre cambios en la carga de la superficie con la adsorción. Este modelo puede también ser usado cuando el término coulombico es constante y puede ser incluido en la constante intrínseca.

#### **2.8.3.4.3 Modelo de la capacitancia constante.**

Constituye una simplificación de modelo de Gouy-Chapman y supone que el potencial eléctrico tiene un valor máximo en la superficie y, en función de la distancia desde la zona de contacto entre el mineral y la solución, disminuye de forma lineal a medida que nos adentramos en la solución. De este modo, la doble capa se comporta como un capacitor eléctrico constante (Drever, 1997).

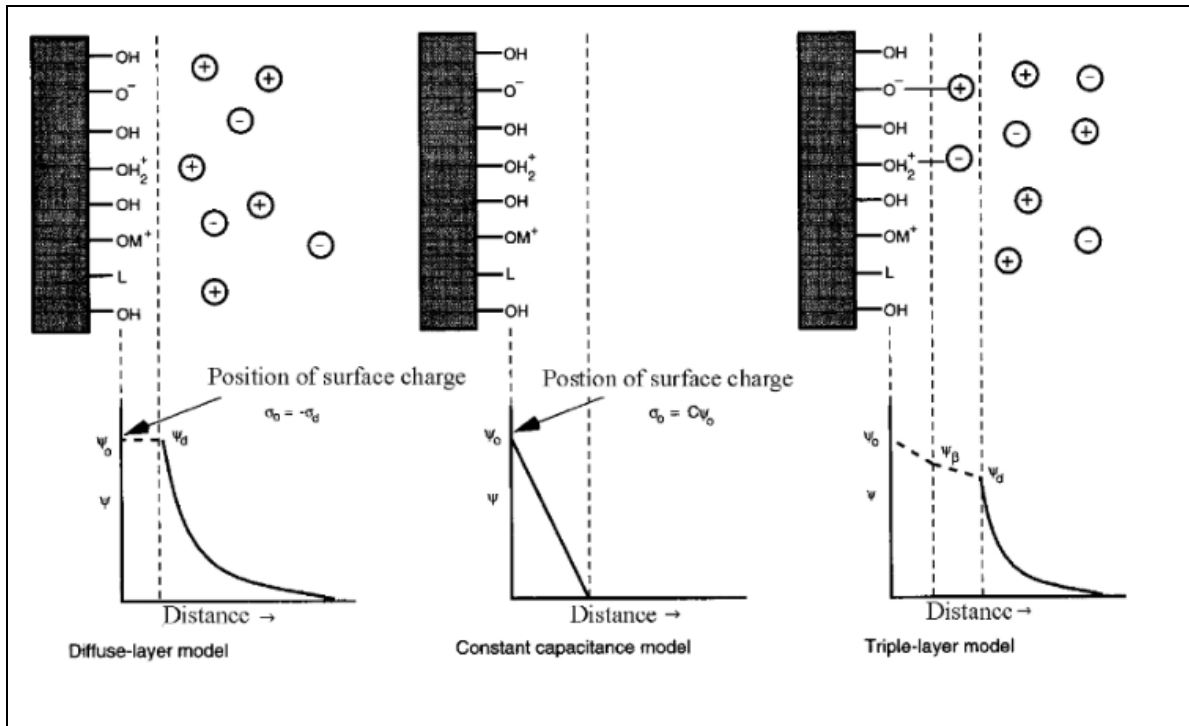


#### **2.8.3.4.4. Modelos de la triple capa.CD-MUSIC.**

Como su nombre indica, la teoría de la triple capa incluye tres planos donde el potencial eléctrico varía de forma diferente. El primer plano (plano- $\alpha$ ) incluye a los protones, los grupos hidroxilo y a los complejos sencillos de esfera interna, y es el plano más cercano a la superficie. El segundo plano (plano- $\beta$ ) incluye a los complejos de esfera externa, y a los grupos oxígeno externos de los oxi-aniones que forman complejos de esfera externa. El tercer plano (la capa difusa) incluye al resto de los iones de la solución. La distribución de la carga con la distancia en la capa difusa es la misma que en el modelo de la doble capa difusa mientras que en los planos  $\alpha$  y  $\beta$  la disminución es lineal (Drever, 1997).

El modelo de triple capa ha sido modificado hasta llegar a lo que se conoce como el modelo de complejación en sitios múltiples con distribución de cargas(CD-MUSIC). Este tiene en cuenta las características del cristal como la concentración de los sitios de sorción en la superficie y coordinación del metal que forma el cristal. Si los modelos anteriores consideraban al cristal como una superficie homogénea el CD-MUSIC tiene en cuenta la existencia de diferentes tipos de sitios en cada cristal. Las características de los cristales deben ser previamente investigadas por DRX, XAS o FTIR.

La descripción gráfica de las consideraciones asumidas en los modelos anteriores se resumen la figura 3.



**Figura 3.** Distribución idealizada del potencial eléctrico ( $\psi$ ) en la vecindad de la superficie de un óxido hidratado de acuerdo a (a) el modelo de la capa difusa, (b) el modelo de capacitancia constante y (c) el modelo de la triple capa (adaptado de Drever, 1997)

### 2.8.3.4.5. Modelos que comprenden intercambio catiónico y complejación superficial.

El estudio de la sorción de metales en arcillas que poseen tanto cargas fijas (estructurales) en la intercapas como cargas variables en sus bordes ha sido estudiado mediante la combinación de ambos modelos.. A finales del siglo pasado, Bradbury y Baeyens (Baeyens y Bradbury, 1997; Bradbury y Baeyens, 1997) comenzaron a estudiar las constantes de protonación y la sorción de Ni<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en Na-montmorillonita utilizando un modelo que consideraba un sitio de intercambio

catiónico y dos sitios de complejación superficial (silanol y aluminol) en los enlaces rotos de los bordes de las partículas. Estos autores identificaron dos sitios de complejación superficial nombrados como: "sitios fuertes" y "sitios débiles". La concentración de los sitios débiles era un orden de magnitud mayor que la de los fuertes. Este modelo fue nombrado: modelo de complejación superficial no electrostático de dos sitios de protólisis e intercambio catiónico (2SPNE SC/CE, por sus siglas en inglés). Este trabajo fue posteriormente expandido a la sorción en Ca-montmorillonita encontrando que los resultados eran mejores cuando se agregaba un segundo sitio débil de complejación superficial (M.H. Bradbury y Baeyens, 1999). Otras aplicaciones de este modelo incluyen la modelación de la sorción de Eu en Na<sup>-</sup> y Ca-montmorillonita (Bradbury y Baeyens, 2002).

El modelo 2SPNE SC/CE fue satisfactoriamente utilizado para estudiar la sorción de Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Eu<sup>+3</sup>, Sn<sup>+4</sup>, Am<sup>+3</sup>, Th<sup>+4</sup>, Pa<sup>+5</sup> y U<sup>+6</sup> en illita du Puy (proveniente de la región francesa Le Puy-en-Velay) (M. H. Bradbury y Baeyens, 2009b, 2009a). Un modelo más sencillo, empleando solo un sitio de complejación superficial, fue usado para describir la sorción de Cd<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, y Zn<sup>+2</sup> en la illita Fithian, proveniente de Illinois y en montmorillonita (Gu y Evans, 2007). En general, ambos modelos coinciden en el hecho de que la sorción a pH bajo ocurre mayoritariamente en los sitios de intercambio iónico mientras que, a pH alto, la sorción en los sitios de complejación superficial es más importante. Recientemente, Cherif et al., (2017) han empleado un modelo denominado 1pKa DL/IE que considera un solo pKa para las reacciones de protonación en conjunto con un sitio de intercambio catiónico.

#### **2.8.4. Formación de complejos en fase acuosa. Metal-ácido húmico.**

La formación de complejos en fase acuosa puede afectar la movilidad y disponibilidad de los iones metálicos. De igual modo puede modificar la disponibilidad de estos para ser retenidos por las fases minerales, estableciéndose una especie de competencia ( Liu *et al.*, 2011; Wen-zhao *et al.*, 2013).

Por otro lado, puede formarse en las superficies un complejo ternario, donde los compuestos que acomplejan al metal en solución interactúan también con las fases minerales volviendo más complejo el proceso de sorción de los iones metálicos a las fases minerales al aumentar el número total de especies adsorbidas( Liu *et al.*, 2011). Este es el caso de los ácidos orgánicos complejos como los ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF). El carácter ácido de los grupos funcionales de estas sustancias hace que el pH sea un factor determinante en la formación de complejos entre estos y los iones metálicos

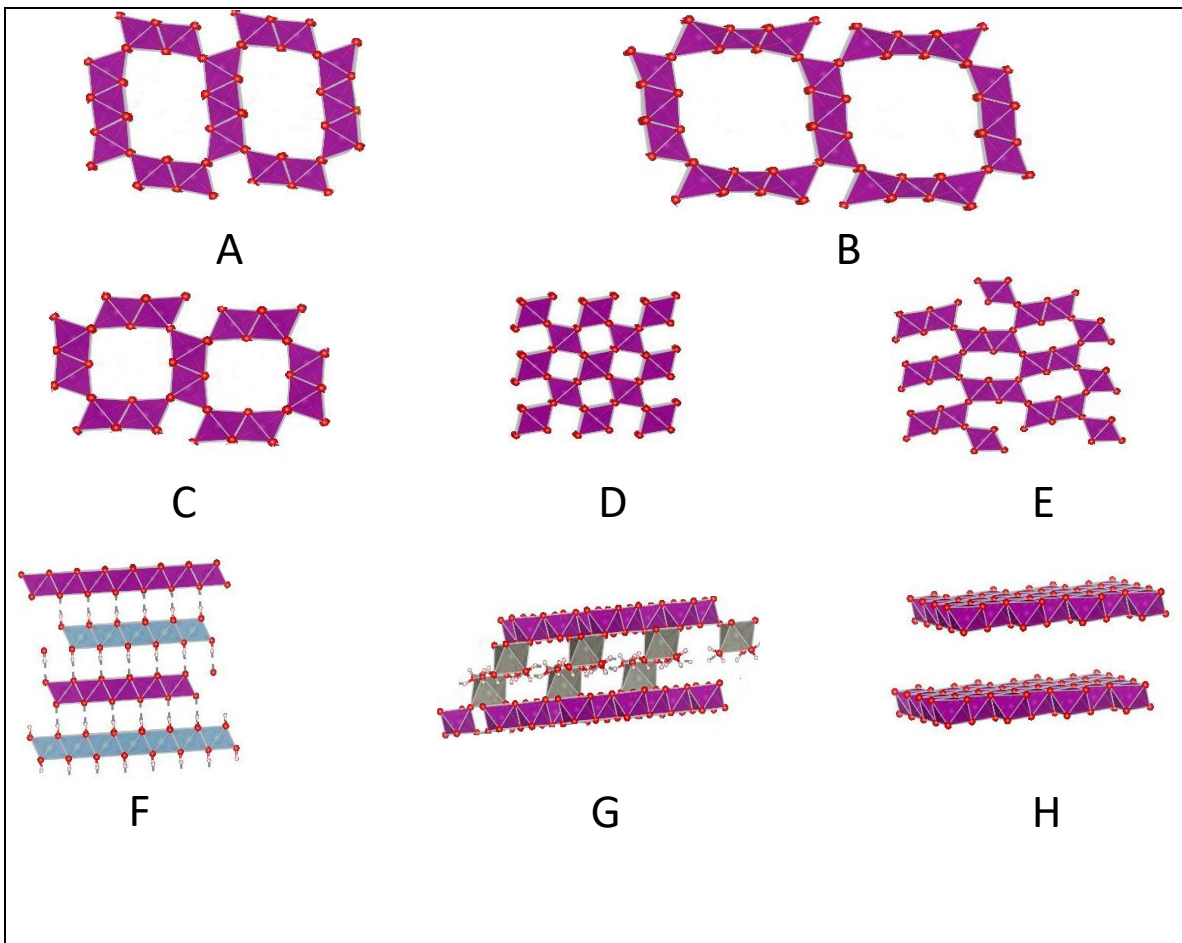
La capacidad de formación de quelatos de la materia orgánica (AH y AF) con los cationes metálicos es alta y ha sido ampliamente estudiada (Gao *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2018). Estos complejos son estables en suspensión y afectan la movilidad de elementos traza como el Tl (Martin *et al.*, 2020) y por tanto, el comportamiento de la sorción. Los AH y AF tienen una composición variada y compleja, y la formación de complejos AH-metal ha sido descrita mediante los modelos de adsorción competitiva no ideal unidos a la teoría del equilibrio de Donnan (NICA-Donnan) (Kinniburgh *et al.*, 1996; Milne *et al.*, 2001) . Estos modelos, consideran la existencia de dos tipos

de grupos ácidos, los carboxílicos y los fenólicos que, a través del intercambio con protones, son los responsables de la sorción de metales. Sin embargo, debido a la complejidad de las moléculas a las que están adheridos estos grupos, no existen solo dos constantes de protonación, sino que tienen una distribución bimodal. Mediante la aplicación de modelos de interacción ácido húmico-metal, se pueden encontrar los valores promedio alrededor de los cuales se distribuyen las constantes tanto de los grupos carboxílicos como de los fenólicos, y de parámetros como las capacidades de cada tipo de sitio y el ancho de la función gaussiana de distribución de las constantes para cada tipo de sitio (Martin et al., 2020; Milne et al., 1995, 2001). Estos valores son específicos para cada tipo de AH o AF.

## **2.9. Mecanismos de sorción en óxidos de manganeso.**

### **2.9.1 Estructura de los óxidos de manganeso.**

Los óxidos de manganeso son una familia muy amplia de compuestos altamente abundantes en el medio ambiente. En la naturaleza, el manganeso puede estar presente como:  $Mn^{+2}$ ,  $Mn^{+3}$  o  $Mn^{+4}$  por lo que los óxidos de este elemento presentan una estructura muy variada (Post, 1999). Generalmente, estos compuestos pueden presentarse como minerales laminares (filomanganatos) o como minerales tipo túnel (tectomanganatos)(Post, 1999). La Figura 4 muestra un esquema de los compuestos más representativos de los óxidos de manganeso.



**Figura 4.** Distintas estructuras formadas por óxidos de manganeso A romanechita  $(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_5\text{O}_{10}$ , B todorokita  $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12}$ , C criptomelano  $\text{K}_x(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$ , D pirolusita  $\text{MnO}_2$ , E ramsdellita  $\text{MnO}_2$ , F litiosforita  $\text{LiAl}_2(\text{Mn}^{2+},\text{Mn}^{3+})\text{O}_6(\text{OH})_6$ , G calcofanita  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , H birnesita  $\text{MnO}_2$ . Las imágenes fueron construidas empleando el programa de libre acceso VESTA.

Algunos óxidos de manganeso son sintetizados como metabolitos secundarios de microorganismos (Webb et al., 2005; Villalobos *et al.*, 2006). Estos compuestos, presentan una baja cristalinidad debido al desorden en su estructura mayormente en la dirección cristalina “c” (Villalobos et al., 2003). En esta investigación trabajamos

principalmente con óxidos de manganeso laminares llamados birnesitas, de baja cristalinidad y simetría hexagonal.

### **2.9.2 Sitios reactivos en óxidos de manganeso laminares.**

Las birnesitas han sido ampliamente estudiadas como sorbentes de metales (Villalobos et al., 2005b; Wang *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2018; Cruz-Hernández *et al.*, 2019; Flynn y Catalano, 2019; Wick et al., 2019) y compuestos orgánicos (Balgooyen et al., 2017; Flynn y Catalano, 2019). En este mineral se han reconocido 3 tipos de sitios como los responsables de la sorción de metales: (i) los sitios vacantes de Mn (Villalobos et al., 2005b; Wick et al., 2019); y (ii) los bordes de las láminas de octaedros de Mn (Villalobos, 2015)(Villalobos et al., 2005b; Wick et al., 2019) y (iii) la zona de intercapas (Wick et al., 2019)

Los sitios vacantes producen una carga electrostática negativa de -4 por lo que favorecen fuertemente el enlace con cationes a través de complejos de esfera interna por encima/debajo de la lámina de octaedros de manganeso dentro de la zona de intercapas (Villalobos et al., 2005b; Cruz-Hernández *et al.*, 2019). Sin embargo, no todos los óxidos de manganeso laminares poseen sitios vacantes; un ejemplo de esto es la birnesita triclinica (un óxido de manganeso laminar con 30% de Mn<sup>3+</sup> formando filas en las capas de octaedros (Ling et al., 2018a). En este caso, la sorción de metales ocurre únicamente como complejos de esfera externa en la zona de

intercapas, para compensar la carga faltante (-1) de cada Mn(III) presente (Shi et al., 2020; Wick et al., 2019).

La sorción en los bordes de las láminas de óxidos de Mn puede constituir una contribución significativa de la sorción total, como es el caso del  $Pb^{2+}$  a altas concentraciones (Villalobos et al., 2005b). En este caso el octaedro de  $Pb^{2+}$  forma dos tipos de complejos: en uno comparte dos bordes (DES) y en otro comparte dos esquinas (DCS) con las láminas de óxidos de Mn, aunque el primero es el más probable (Kwon et al., 2010). En el caso del Tl, se ha identificado que el  $Tl^{3+}$ , adicional a los sitios vacantes, puede sorberse en este tipo de sitios en altas concentraciones de Tl formando DES (Cruz-Hernández et al., 2019; Wick et al., 2019).

### **2.9.3 Transformaciones en birnesitas causadas por procesos redox.**

Para la formación de óxidos de manganeso tunelares, se ha reportado que se requieren óxidos laminares como precursores. La importancia de los cationes de  $Mn^{3+}$  en esta conversión ha sido previamente reconocida (Cui et al., 2009). Teniendo en cuenta estos estudios, para birnesitas con elevado AMON, una reducción previa del  $Mn^{+4}$  es necesaria para lograr esta transformación, la cual ha sido mayormente estudiada cuando  $Mn^{2+}$  es el agente reductor. Otros parámetros importantes en la viabilidad de esta transformación son: la temperatura y la presión, la concentración relativa de  $Mn^{2+}$  añadida, el pH y el tipo de cationes presentes que ocupan el centro de los túneles formados.



La aplicación de condiciones hidrotermales, es decir, temperaturas y presiones elevadas, disminuyen el tiempo necesario para esta transformación desde meses a horas de reacción (Atkins et al., 2014; Bożena Gołębiowska et al., 2021; Ching et al., 2013; C. Fan et al., 2018; Frey et al., 2014; Grangeon et al., 2014; McKenzie, 1971; Thenuwara et al., 2015). Esto se observa especialmente en la transformación a todorokita (una estructura tipo túnel 3x3) cuya estructura tipo túnel es la más común en la naturaleza (Jung et al., 2020). Por otra parte, condiciones neutras y alcalinas, temperaturas elevadas y cationes como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , débilmente enlazados a la birnesita usada como precursor, favorecen la transformación a todorokita y en el caso de  $\text{Na}^+$  a manjiroita (una estructura tipo túnel 2x2) (Feng et al., 2015).

En condiciones de temperatura y presión ambientales, las birnesitas se pueden transformar en estructuras tipo túnel cuando se hacen reaccionar con  $\text{Mn}^{2+}$ , pero los productos obtenidos varían sensiblemente con el pH y las concentraciones de  $\text{Mn}^{2+}$  empleadas; o con el contenido inicial de  $\text{Mn}^{3+}$ . Por ejemplo, cuando se emplea  $\delta\text{-MnO}_2$  con alto contenido de  $\text{Mn}^{3+}$ , se forma criptomelano (estructura tipo túnel 2x2) a temperatura ambiente y pH ácido (3 y 4) después de 10 años (Grangeon et al., 2015); pero cuando una birnesita que contiene solo  $\text{Mn}^{4+}$  se hace reaccionar con altas concentraciones de  $\text{Mn}^{2+}$  (33M de  $\text{Mn}^{2+}/\text{mol Mn}_{\text{total}}$ ), esta se transforma en manjiroita después de 2 meses (Tu et al., 1994). Cuando se emplean bajos valores de la relación  $\text{mol Mn}^{2+}/\text{Mn}_{\text{total}}$  ( $=0.137$ ) se forma una estructura tunlar 4x4 (P. Yang et al., 2018) la cual comienza a cristalizar después de 1 hora de reacción y queda completamente cristalizada a los 25 días (Yang et al., 2018)

Cuando están presente los cationes como  $\text{Na}^+$  ( Yang et al., 2018) y  $\text{K}^+$  (Tu et al., 1994) a temperatura ambiente, se forman todorokita y criptomelano, respectivamente . A valores intermedios de la relación  $\text{mol Mn}^{2+}/\text{Mn}_{\text{total}}$  (entre 0.4 y 3 M), la conversión ocurre a óxidos y oxihidróxidos, como la manganita (Elzinga, 2011). Las birnesitas hexagonales son muy estables en suspensión acuosa, pero se ha reportado en el pasado que una suspensión dializada de  $\delta\text{-MnO}_2$  ( formada solo por  $\text{Mn}^{4+}$ ) se convierte a manjiroita después de menos de 9 meses, mientras que, la misma solución equilibrada con 0.01 mol/L de NaCl y guardada a pH 3.6 o 8.1, se mantiene estructuralmente estable (Villalobos et al., 2003).

Si un agente reductor fuerte como  $\text{Fe}^{2+}$  es añadido, se obtiene la estructura mas compleja (nsutita) (Wick et al., 2019), la cual es una mezcla de óxido de  $\text{Mn}^{4+}$  e hidróxido de  $\text{Mn}^{2+}$ . También a valores muy bajos de pH para la misma concentración y empleando  $\text{Mn}^{2+}$  como reductor, se pueden obtener nsutita y ramsdellita (  $\text{MnO}_2$  ortorrómbico) a pH 2.4 (Tu et al., 1994).

Recientemente, se ha reportado que un parámetro crucial para definir el tamaño del túnel formado, es la cinética del proceso donde, más rápido es el proceso, mas pequeños son los túneles resultantes (Jung et al., 2020). Los autores de dicho estudio, demostraron que, bajo la mayoría de las condiciones naturales, la cinética de los ciclos redox favorecen la formación de estructuras grandes ( como la todorokita) mientras que, las estructuras 2x2 requieren ciclos redox más rápidos. La energía requerida para deshidratar el catión que ocupa el centro del túnel, también

contribuye a la cinética neta de la formación de estructura tipo túnel. Cationes pequeños con grandes capas de hidratación y por lo tanto mayores energías de hidratación como  $\text{Na}^+$  ( $\Delta G_{\text{hidratación}}=-365 \text{ kJ/mol}$ ) (Wick et al., 2018), forman túneles 4x4 (P. Yang et al., 2018), mientras que, cationes más grandes con energías de hidratación menores como  $\text{K}^+$  ( $\Delta G_{\text{hidratación}}=-295 \text{ kJ/mol}$ )(Wick et al., 2018) y  $\text{Tl}^+$  ( $\Delta G_{\text{hidratación}}=-300 \text{ kJ/mol}$ ) (Wick et al., 2018), forman tuneles 2x2 .

Estudios anteriores muestran que  $\text{Tl}^+$  se puede intercambiar con  $\text{K}^+$  y penetrar en los tuneles de criptomelano (Wick et al., 2019). En las condiciones de alta energía que proporcionan los sistemas hidrotermales, se pueden formar los túneles 2x2 mediante la deshidratación de  $\text{Na}^+$  para formar el mineral monjiroita (Lan et al., 2011)

#### **2.9.4. Sorción de Tl en óxidos de manganeso.**

Las birnesitas, debido a su alto potencial oxidante, muestran una alta reactividad respecto al  $\text{Tl}^+$  (Peacock y Moon, 2012; Cruz-Hernández *et al.*, 2019; Wick et al., 2019). Cruz-Hernández *et al.* (2019) reportó que en birnesita ácida y  $\delta\text{-MnO}_2$  ocurre primeramente un proceso de sorción seguido por la oxidación de  $\text{Tl}^+$  a  $\text{Tl}^{3+}$  en los sitios vacantes. Sin embargo, no siempre la sorción de  $\text{Tl}^+$  ocurre seguida de oxidación. En birnesitas que no tienen sitios vacantes o estos se encuentran ocupados, como la birnesita triclinica, este mecanismo de sorción es más inespecífico y ocurre en la zona de intercapas (Wick *et al.*, 2019). Cuando las birnesitas son tratadas con reductores como  $\text{Fe}^{+2}$  o soluciones orgánicas amortiguadoras de pH, su reactividad respecto al  $\text{Tl}^+$  disminuye considerablemente

(Wick et al., 2019) y predomina el proceso de sorción no oxidativa. En este caso, los autores plantean que, los  $Mn^{+3}$  formados durante la reacción redox, bloquean los sitios vacantes haciéndolas inaccesibles para los cationes  $Tl^+$  (Flynn y Catalano, 2019; Wick et al., 2019). Cuando ocurre la sorción a concentraciones altas de  $Tl^+$  en birnesitas con número de oxidación cercano a 4, el proceso de oxidación predomina y bajo ciertas condiciones se forma avicenita ( $Tl_2O_3$ ) en la intercapa de dicho mineral (Cruz-Hernández et al., 2019). Sin embargo, estas altas concentraciones pueden no reflejar valores ambientalmente relevantes.

## **2.10. Objetivo General.**

En base a todo el conocimiento que se tiene sobre la sorción de talio en illita y birnesitas, anteriormente expuesto en el presente trabajo nos propusimos como **objetivo general:**

Profundizar en el estudio de los mecanismos por los cuales el  $Tl(I)$  se sorbe a minerales secundarios como la illita y las birnesitas hexagonales de baja cristalinidad compuestas por  $Mn(IV)$  bajo diferentes condiciones de pH y en este proceso, evaluar los cambios que ocurren tanto en el  $Tl(I)$  como en las fases sólidas después de la sorción.

### **2.10.1. Objetivos específicos.**

Para lograr el objetivo general propusimos las siguientes tareas:

- i. Investigar la influencia del pH en el proceso de sorción de Tl(I) en illita empleando isotermas de adsorción.
- ii. Investigar la influencia de la presencia de HA en el proceso de sorción de Tl(I) en illita empleando isotermas de adsorción.
- iii. Modelar dichas isotermas usando códigos geoquímicos, incluyendo ambos procesos de intercambio catiónico y complejación superficial de Tl(I) en Illita.
- iv. Determinar los mecanismos de reacción entre el Tl(I) y birnesitas análogas a las producidas por microorganismos, mediante un diseño experimental que emplea concentraciones relativamente bajas de Tl(I)/Mn, pero añadidas y equilibradas de manera secuencial.
- v. Analizar los cambios estructurales en las birnesitas, producidos por la reacción de oxidación/reducción entre Tl/Mn.

### **2.11. Hipótesis.**

Nuestras hipótesis para resolver el problema científico del presente trabajo fueron:

- i. La illita es capaz de sorber Tl tanto en los sitios de intercambio catiónico como en los sitios de complejación superficial, este comportamiento se podrá ver reflejado en las isotermas de adsorción, y uno predominará sobre otro en diferentes regiones de pH.
- ii. Los HA pueden competir con la illita por la sorción de Tl, esta competencia será más significativa a valores de pH más altos debido a la deprotonación de los grupos fenólicos y carboxílicos de los HA.

- iii. Mediante un mecanismo de oxidación-reducción, las birnesitas pueden retener TI en su estructura a través de su sorción y oxidación a  $Tl^{3+}$ ; y se observarán cambios estructurales muy importantes en dicho mineral.
- iv. La oxidación de TI en los sitios vacantes de las birnesitas producirá cantidades detectables de  $Tl^{3+}$
- v. Empleando pequeñas cantidades progresivas de la relación mol  $Tl(I)$ /mol Mn, que, respecto a las adiciones únicas empleadas en trabajos anteriores, se logrará una mayor sorción/oxidación del  $Tl^+$ .

vi.

### **3. Materiales y Métodos.**

#### **3.1.1 Materiales**

Todos los reactivos usados en la preparación de soluciones, estándares y soluciones de lavados fueron de grado reactivo o superior. Para la dilución de soluciones y estándares se empleó agua ultrapura (resistencia  $>18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$  - Milli Q +, Millipore Corp.). Para los ajustes de pH y el control de la fuerza iónica en los experimentos en lote los siguientes reactivos fueron empleados:  $\text{NaNO}_3$  (J.T.Baker, pureza 100%),  $\text{NaOH}$  (MACRON, pureza 98%),  $\text{HCl}$  [Sigma Aldrich (Poznan, PL), pureza 37%]. En la determinación de  $\text{Tl(I)}$  por Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV) se emplearon como estándares diluciones de una solución patrón de 9997 mg/L de Sigma Aldrich (Poznan, PL). A partir de una sal de  $\text{TlNO}_3$  (pureza 99.999%) [Sigma Aldrich (Poznan, PL)] se prepararon las soluciones madre para los experimentos de sorción en illita, HA y birnesitas.

#### **3.1.2 Equipos**

Los equipos utilizados durante los experimentos fueron:

-Medidor de pH UltraBASIC UB-10(DENVER INSTRUMENT), calibrado con soluciones estándar de 4, 7 y 10 (HANNA INSTRUMENT).

-Medidor de conductividad eléctrica (OAKTON CON 700), calibrado con una solución  $1,413 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$  (HANNA INSTRUMENT HI 7031).

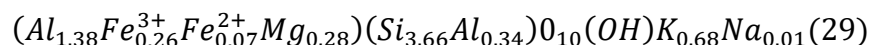
-Agitador magnético (Heidoph Unimax 2010).

-Balanza analítica (OHAUS PIONNER) con una exactitud de +/- 0.0001g.

### **3.2 Estudio de la influencia de los HA en los mecanismos de sorción de TI en illita.**

#### **3.2.1. Limpieza y preparación de illita.**

Para los experimentos de sorción de  $Tl^+$  en illita se empleó una illita de alta pureza comprada a Clay Mineral Society. La caracterización química de la misma se puede encontrar en Hower y Mowatt (1966). Esta illita se formó en el período Cámbrico y su fórmula global de acuerdo con Nieto et al. (2010) es(29):



Esta fórmula evidencia que aproximadamente la mitad de las cargas permanentes se originan por las sustituciones isomórficas en la capa octaédrica y la otra mitad por las sustituciones en la capa tetraédrica y que los sitios de intercambio están mayormente ocupados por  $K^+$ . Para la limpieza y purificación del mineral se siguió el procedimiento anteriormente empleado y reportado por Bradbury y Baeyens (2009b). Este procedimiento, será brevemente descrito a continuación. Primeramente, 100g de illita se trataron con 2 L de 1M  $KClO_4$  durante toda una noche, en agitación orbital a 200rpm. La suspensión se dejó flocular durante toda la noche, después de la cual, el sobrenadante fue eliminado.



El procedimiento se repitió por 3 veces para eliminar todas las impurezas solubles y saturar los sitios fácilmente intercambiables con  $K^+$ , por lo tanto, este mineral es denominado como K-illita.

La suspensión de K-illita fue centrifugada durante 7 minutos a 6000g y la fase sobrenadante colectada como la fracción de tamaño de partícula  $<0.5 \mu m$  de K-illita (Bradbury y Baeyens, 2009b).

El contenido final de K-illita en suspensión, fue determinado gravimétricamente usando una solución de  $KNO_3$  (0.01 M) como blanco. Para determinar la concentración másica de K-illita, la placa de evaporación se pesó antes de agregar la suspensión de K-illita en  $KNO_3$  (0.01 M) y después de la evaporación. La determinación se realizó por triplicado, evaporando 100ml de la suspensión a  $80^\circ C$ , durante 24 horas.

### **3.2.2. Preparación de los ácidos húmicos(HA).**

Los ácidos húmicos (HA) (Sigma-Aldrich) fueron previamente acondicionados para luego ser usados en los experimentos de sorción de TI en illita y TI en HA. 5 g de HA sin purificar, en forma de sal sódica, se adicionaron a 1L de una solución de NaOH a pH 10. La solución fue puesta en agitación durante toda la noche y luego centrifugada a 8000g para precipitar la materia orgánica e inorgánica no disuelta. El sobrenadante fue desechado y el pH del centrifugado ajustado a 2 con HCl 1 M, y poniéndolo nuevamente en agitación por 24 horas.

La suspensión resultante fue centrifugada para precipitar los HA pues al protonar todos los grupos funcionales ácidos en las superficies de las partículas, éstas se agregan con mayor facilidad. A continuación, el sobrenadante fue retirado y la fracción sólida (HA purificado) lavada varias veces con HCl 0.01M. Por último, el HA fue lavado con agua ultrapura. El HA purificado, fue liofilizado antes de ser guardado. Una suspensión de HA (10g/L), se preparó para los experimentos de sorción mezclando HA purificado con una solución de NaOH (pH 10) con el propósito de mantener los HA en su forma dispersada (Saito et al., 2005).

Este HA fue previamente caracterizado mediante titulaciones potenciométricas y sus constantes de disociación promedio son:  $\log K_{H,1} = 3.53$  (para grupos carboxílicos) y  $\log K_{H,2} = 7.59$  (para los grupos fenólicos)(Saito et al., 2005).

### **3.2.3. Separación de sólidos en reactores utilizando bolsas de diálisis.**

### **3.2.4. Diseño experimental de isothermas de sorción.**

Para determinar el comportamiento de la sorción de  $Tl^+$  en presencia/ausencia de HA, 9 isothermas se prepararon: 3 con illita como sorbente solamente, 3 con HA solamente y 3 con illita y HA. Las proporciones finales de solución/illita/HA fueron 50ml/1g/0.2g, respectivamente. Para cada sorbente o combinación de sorbentes, 3 valores de pH fueron fijados: 3, 7 y 9. En cada isoterma, la concentración del sorbente y la fuerza iónica fueron fijadas, y las concentraciones de  $Tl^+$  añadido se variaron de

forma creciente. Una descripción más precisa de la preparación de cada uno de los 3 sistemas se muestra a continuación.

Para las isotermas donde la illta fue el único sorbente, la concentración de la suspensión fue de 1g/L, las concentraciones iniciales de  $Tl^+$  estuvieron en el intervalo  $1 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-4}$  M y la fuerza iónica se fijó a 0.01M con  $KNO_3$ . Para tener estas concentraciones en un volumen de 50 mL, las siguientes cantidades fueron añadidas: 1 mL de una solución 0.5 M de  $KNO_3$ , 5 mL de una suspensión de illta (10 g/L) y cantidades crecientes de la solución estándar de  $Tl^+$  diluido. Las cantidades de la solución de  $Tl^+$  inicial, fueron distribuidas de forma uniforme en el intervalo deseado, teniendo en cuenta que al menos dos concentraciones de la solución inicial fueron preparadas por cada orden de magnitud. Una vez las soluciones se añadieron, los tubos de polietileno fueron enrasados a 50 mL con agua ultrapura y el pH ajustado a 3, 7 ó 9 con NaOH (0.1 M) o HCl (0.1 M). Cada tubo de polietileno fue pesado con exactitud en balanza analítica y las concentraciones finales calculadas gravimétricamente.

Para las isotermas donde el HA es el sorbente, se empleó el mismo intervalo de concentraciones iniciales para  $Tl^+$  y la misma fuerza iónica que en el caso anterior. Las soluciones en lote para estos experimentos fueron preparadas en frasco de polietileno de 1L de capacidad en los cuales se añadieron 10.5 mL de  $KNO_3$  (0.5 M), y cantidades crecientes de  $Tl^+$ . Finalmente, un tubo de diálisis (Spectrapor 8000 MWCO) que contenía 55 mL de una suspensión de HA (2g/L) fue introducida en la solución que contenía  $Tl^+$ .

A altos valores de pH, los HA se dispersan y pueden atravesar los filtros convencionales, alterando así las mediciones de  $Tl^+$  disuelto, por lo que se decidió separar los HA. El diámetro de poro de los tubos de diálisis está entre 1-2nm, por lo tanto, la filtración de la solución externa no es necesaria. Las concentraciones iniciales de  $Tl^+$ , la fuerza iónica y la concentración de los HA fueron calculadas teniendo en cuenta el volumen final (555mL). Posteriormente, el pH fue ajustado a 3, 7 o 9 con NaOH (0.1 M) o HCl (0.1 M), según corresponda. Los frascos de polietileno fueron pesados con exactitud en balanza analítica, después de cada adición de los componentes y las concentraciones, corregidas gravimétricamente.

Finalmente, se determinó la concentración de TI por ASV en la fase líquida fuera de la bolsa y en la solución contenida en el interior de esta.

La preparación de las isotermas con los dos sorbentes es muy similar a la anteriormente descrita con los HA como sorbentes. En estos experimentos, la suspensión de illita y la solución de  $Tl^+$  fueron introducidas en el frasco de polietileno de 1L de capacidad y la bolsa de diálisis que contiene 55mL de 2g/L de HA, fue puesta dentro de esta mezcla, el volumen final fue de 555mL.

En todas las isotermas, se analizó un blanco de TI el cual contiene el sorbente y el electrolito empleado para regular la fuerza iónica. Este blanco sirve para descartar las posibles sorciones de TI en las paredes de los frascos y en las bolsas de diálisis. Todas las muestras fueron analizadas en duplicado y el valor medio reportado.

Todas las muestras y blancos fueron agitados a temperatura ambiente a 200 rpm durante 14 días (Wick et al., 2018). Pasado este tiempo, se recolectaron alícuotas de 50 mL y se ultracentrifugaron a 1100g por 45 minutos (Thermo Scientific SORVALL ST 40). En los experimentos donde se empleó la bolsa de diálisis, la solución exterior fue analizada para  $Tl^+$  mediante ASV. Por otra parte, las muestras que contenían solución de illita fueron filtradas empleando una membrana de nitrocelulosa (Millipore, tamaño del poro  $0.05\mu m$ ). Las concentraciones de TI fueron determinadas por ASV usando un instrumento 797 VA Computrace (Metrohm AG Ltd, Switzerland). Para las concentraciones de TI sorbido, las cantidades exactas de  $KNO_3$ , HA e illita, se tomaron en cuenta.

### 3.2.5 Cuantificación de TI sorbido.

La concentración de TI(I) sorbido por masa de sorbatos ( $q$ ) para la construcción de las isothermas, fue calculada de acuerdo con la ecuación (30):

$$q = \frac{C_{int} - C_{sol}}{C_{sorbent}} \quad (30)$$

donde:

$C_{int}$  es la concentración inicial de  $Tl^+$  (M),  $C_{sol}$  es la concentración de TI en la fase acuosa después de los 14 días de reacción (M) y  $C_{sorbent}$  es la concentración de illita (kg/L) o HA (kg/L) o la suma de las concentraciones de ambos sorbentes (cuando son usados de forma simultánea). La concentración de ambos sorbentes fue calculada de acuerdo con la ecuación (31):

$$C_{sorbentes} = \frac{\text{masa de illita (kg)} + \text{masa de HA (kg)}}{\text{volumen total de solución (L)}} \quad (31)$$

Los valores de  $q$  y  $C_{sol}$  fueron usados para calcular el coeficiente de distribución ( $K_d$ , en L/kg) y la  $K_d$  a su vez, usada para modelar los procesos de sorción (solo para el sistema de illita-TI), a los 3 pH diferentes. Los valores de  $K_d$  fueron calculados de acuerdo con la ecuación (32):

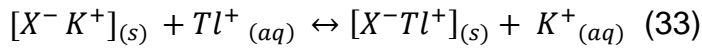
$$K_d = \frac{q}{C_{sol}} \quad (32)$$

### 3.2.6 Modelación geoquímica.

#### 3.2.6.1. Modelo de intercambio catiónico.

El papel de las arcillas en la sorción de cationes, es bien conocido (Cherif et al., 2017; Fuller et al., 2015; Martin et al., 2018; Wissocq et al., 2018). Esta sorción ocurre en los sitios de intercambio, denominados  $X^-$  en este trabajo, donde las cargas negativas son causadas por las sustituciones isomórficas en las estructuras de las arcillas. Tales sustituciones pueden ocurrir tanto en las láminas octaédricas como en las tetraédricas. Para la illita usada en el presente trabajo, las principales sustituciones isomórficas son:  $Al^{+3}$  en sitios de  $Si^{+4}$  de las láminas tetraédricas y  $Fe^{+2}/Mg^{+2}$  en sitios de  $Al^{+3}$  en las láminas octaédricas (Nieto et al., 2010a). Estas sustituciones ocurren en proporciones similares entre ambas láminas y son las responsables de la sorción en las zonas de intercapas (FES y T2S) y en los planos basales de las partículas de illita (PS) (Liu et al., 2018).

Para la reacción de intercambio catiónico entre la solución de  $Tl^+$  y la illita en forma de K-illita, de acuerdo con Tournassat *et al.* (2007), la reacción química puede ser escrita como la ecuación (33) :



Como esta reacción es reversible, el coeficiente de selectividad  ${}^{Tl}_K K$  esta dado por la ecuación (34):

$${}^{Tl}_K K = \frac{(X^- Tl^+)[K^+](\gamma_{Tl})}{(X^- K^+)[Tl^+](\gamma_K)} \quad (34)$$

Donde las especies entre corchetes representan las concentraciones de los cationes  $[Tl^+$  y  $K^+]$  en solución (M), los cationes sorbidos están entre paréntesis  $(X^- Tl^+/K^+)$  (mol/kg), y  $\gamma_{K(o Tl)}$  se refiere a los coeficientes de actividad de cada especie acuosa.

Respecto a la naturaleza de los sitios de intercambio, algunos autores como Bradbury y Baeyens,(2000), sugieren 3 sitios diferentes para el intercambio en illita. Los sitios con menor capacidad, pero más alta afinidad, son conocidos como FES. Estos sitios, están localizados en el borde de la intercapa cuando esta entra en contacto con una solución (Figura 5) (Missana et al., 2014). Los sitios FES son altamente específicos para cationes con baja energía de hidratación y, por lo tanto, capaces de formar complejos de esfera interna (Q. H. Fan et al., 2014) como:  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Tl^+$ ,  $NH_4^+$  y  $K^+$  (Wick et al., 2018). En el presente trabajo consideraremos además, los sitios T2S y PS (Fuller et al., 2014). En estos dos últimos tipos de sitios, los cationes se sorben como complejos de esfera externa y por lo tanto son menos

específicos ( Bradbury y Baeyens, 2000). De acuerdo con el modelo propuesto por Bradbury y Baeyens (2000) para la sorción de cesio( $\text{Cs}^+$ ) en illita, la capacidad de cada sitio, se puede referir a una proporción de la CEC total. De acuerdo con lo anterior, los sitios FES, T2S y PS tienen una capacidad cercana al 0.25%, 20% y 79,8% de la CEC de la illita, respectivamente.

De acuerdo con Liu et al., (2018) la illita iMt-2 tiene una CEC de 530 meq/kg de illita, por lo que las capacidades para los sitios FES, T2S y PS serían 1.33, 106 y 422.68 meq/kg , respectivamente.

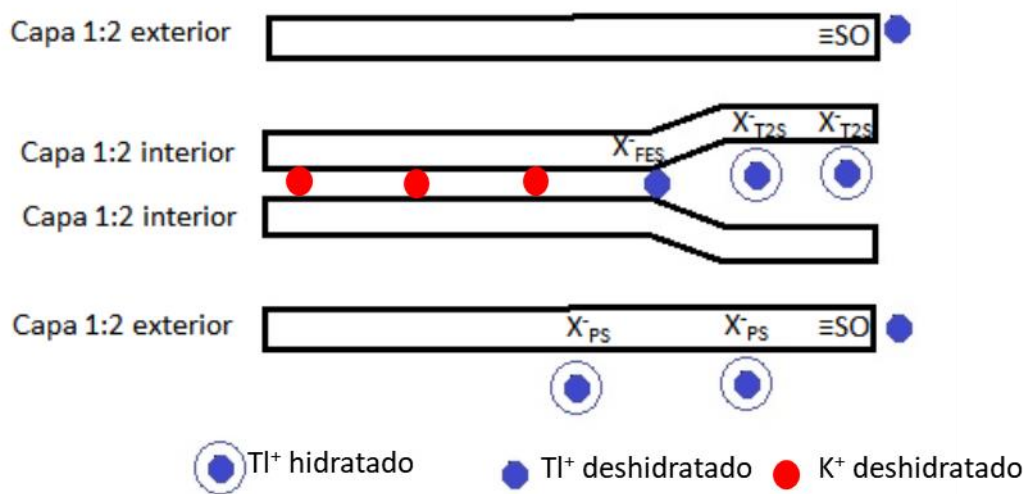


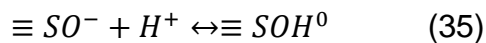
Figure 5. Esquema de los diferentes sitios de sorción en la illita iMt-2 de acuerdo con el modelo 2pKa/3CE.



### 3.2.6.2 Modelo de complejación superficial

En los bordes de las partículas de illita, los grupos anfóteros silanol y aluminol quedan expuestos a la solución. Estos grupos  $\equiv\text{SOH}$ , (donde  $\text{S} = \text{Si}^{4+}$  o  $\text{Al}^{3+}$  superficiales) se pueden protonar o desprotonar en función del pH de la solución (Liu et al., 2018). La sorción de cationes en estos sitios ha sido descrita usando un sistema clásico de 2 pKa (Bradbury y Baeyens, 1997, 2002; Bradbury y Baeyens, 2009a), donde la protonación ocurre mediante una reacción de dos pasos. Estas protonaciones se describen con las ecuaciones 35-38:

Primera protonación:

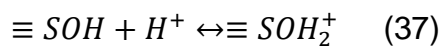


cuya constante termodinámica puede ser descrita como:

$$K_{a1} = \frac{[\equiv\text{SOH}]}{[\equiv\text{SO}^-][\text{H}^+]\gamma_{\text{H}}} \exp\left(\frac{F\Psi_{\text{edge}}}{RT}\right) \quad (36)$$

El valor de pKa<sub>1</sub> de esta reacción para la illita iMt-2 es de 8.91 ( Liu et al., 2018)

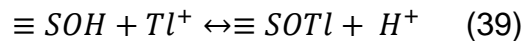
Segunda protonación:



Donde su constante termodinámica puede ser descrita como:

$$K_{a2} = \frac{[\equiv\text{SOH}_2^+]}{[\equiv\text{SOH}][\text{H}^+]\gamma_{\text{H}}} \exp\left(\frac{F\Psi_{\text{edge}}}{RT}\right) \quad (38)$$

El valor de  $pK_{a2}$  de esta reacción para la illita iMt-2 es de -6.43 (Liu et al., 2018). Estos valores fueron obtenidos empleando un modelo de 2 pKas no electrostático. Donde los términos entre corchetes, se refieren a la concentración de los sitios superficiales (sitios/nm<sup>2</sup>),  $[H^+]$  es la concentración protónica,  $\gamma$  es el coeficiente de actividad del protón y  $\exp\left(\frac{F\Psi_{edge}}{RT}\right)$  es el termino electrostático. Para este último, F es la constante de Faraday en C/mol,  $\Psi_{edge}$  es el potencial de la superficie en V, R es la constante universal de los gases en C/mol/K y T es la temperatura absoluta en K. El término electrostático es usado para explicar la distribución de iones (incluyendo protones) en el seno de la solución, con respecto a los sitios variables de los bordes de la illita, de acuerdo con el modelo de la doble capa (Dzombak y Morel, 1990) . Finalmente, para investigar la formación de complejos entre el TI y este tipo de sitios, debemos considerar la ecuación de la reacción (39):



Donde la constante termodinámica se define por la ecuación 40:

$$K_{SOTl} = \frac{[\equiv SOTl][H^+]\gamma_H}{[\equiv SOH][Tl^+]\gamma_{Tl}} \exp\left(\frac{F\Psi_{edge}}{RT}\right) \quad (40)$$

Para algunos autores, este modelo puede ser simplificado eliminando el término electrostático sin introducir un error significativo (Baeyens y Bradbury, 1997; Bradbury y Baeyens, 2009b). El modelo no-electrostático no considera de forma explícita las interacciones electrostáticas pero sugiere que éstas están implícitas en la constante termodinámica (Tournassat et. al., 2013). Este modelo ha sido

satisfactoriamente aplicado a la sorción de Cs<sup>+</sup> en illita (Cherif *et al.*, 2017) y en la determinación de las constantes de protonación/deprotonación de la illita iMt-2 ( Liu *et al.*, 2018), que fue la empleada en el presente trabajo. Por tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos en los estudios mencionados, en el presente trabajo usaremos el modelo no-electrostático para la modelación de TI<sup>+</sup> en illita. Los parámetros usados para ello se resumen en la Tabla 1:

**Tabla 1.** Parámetros usados en la modelación de la sorción de TI<sup>+</sup> en illita (iMt-2) de acuerdo con el modelo 2pKa/3CE. Estos parámetros están reportados para la misma arcilla.

Parámetros	Valor	Referencia
Area superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	45	Liu <i>et al.</i> (2018)
Capacidad de sitios ≡SOH (meq/kg)	200	Liu <i>et al.</i> (2018)
Capacidad de sitios de intercambio cationico X <sup>-</sup> (CEC)(meq/kg)	530	Liu <i>et al.</i> ( 2018)
Reacciones de protonación	pKa	
$\equiv SOH^0 \leftrightarrow \equiv SO^- + H^+$	8.91	Liu <i>et al.</i> (2018)
$\equiv SOH + H^+ \leftrightarrow \equiv SOH_2^+$	-6.43	Liu <i>et al.</i> (2018)
H <sup>+</sup> /K <sup>+</sup> Reacciones de intercambio	Log_K	

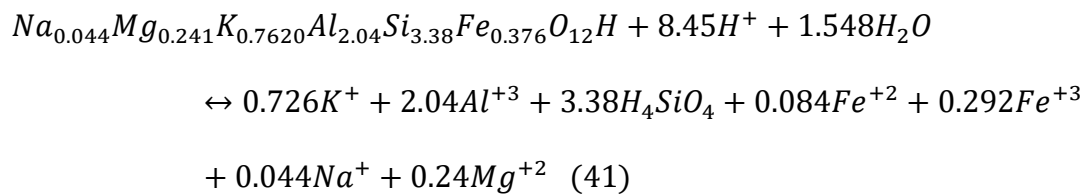
$[X_{FES}^- - K^+] + H^+ \leftrightarrow [X_{FES}^- - H^+] + K^+$	5.1	(Fuller et al., 2014; Wick et al., 2018)
$[X_{T2S}^- - K^+] + H^+ \leftrightarrow [X_{T2S}^- - H^+] + K^+$	6.6	(Fuller et al., 2014; Wick et al., 2018)
$[X_{PS}^- - K^+] + H^+ \leftrightarrow [X_{PS}^- - H^+] + K^+$	3.2	(Fuller et al., 2014; Wick et al., 2018)

<sup>1</sup> Para sitios de carga variable en los bordes de la partícula de arcilla.

### 3.2.7 Estimación y optimización de los coeficientes de selectividad y constantes de complejación superficial usando PHREEPLOT.

PHREEPLOT es un código geoquímico que sirve para ajustar los valores reales a un modelo y optimizar constantes termodinámicas de reacción ( Kinniburgh y Cooper, 2011). Este programa, tiene incorporada una versión del código geoquímico PHREEEQC 3.0 (Parkhurst y Appelo, 2013). En esencia, PHREEPLOT realiza cálculos sucesivos que son necesarios para construir gráficos y realizar ajustes (D. Kinniburgh & Cooper, 2011). En el caso de los ajustes de datos experimentales a un modelo y la optimización de constantes de reacción, esto se logra mediante el uso de la opción “*fit*”, en el tipo de cálculo. El método matemático de ajuste usado fue el ‘nlls’, el cual es una modificación del método Levenberg-Marquardt para un ajuste no lineal de mínimos cuadrados y que ha sido empleado en estudios previos para la sorción de  $Tl^+$  en sitios de intercambio catiónico (Wick et al., 2018). En total, 4

parámetros fueron tratados como ajustables:  $\text{Log } K_{\text{SOTI}}$ ,  $\text{Log } \frac{T_l}{K} K$  (FES),  $\text{Log } \frac{T_l}{K} K$  (T2S),  $\text{Log } \frac{T_l}{K} K$  (PS). Estos corresponden con la constante de complejación en sitios  $\equiv\text{SOH}$  y los coeficientes de selectividad en FES, T2S y PS, respectivamente. La base de datos empleada fue minteq.v4.dat, la cual fue necesario modificar para introducir la ecuación de disolución de la illita iMt-2, mostrada a continuación en la ecuación (41):



$$\log_k = -11.52$$

$$\Delta H = -5711.25 \text{ kJ}$$

La configuración del archivo de entrada para la modelación se puede observar más detalladamente en el Anexo I.

Todos los sitios de sorción usados en este trabajo se presentan en la Figura 5. Esta es muy similar a la Figura 2 pero teniendo en cuenta los sitios de complejación superficial.

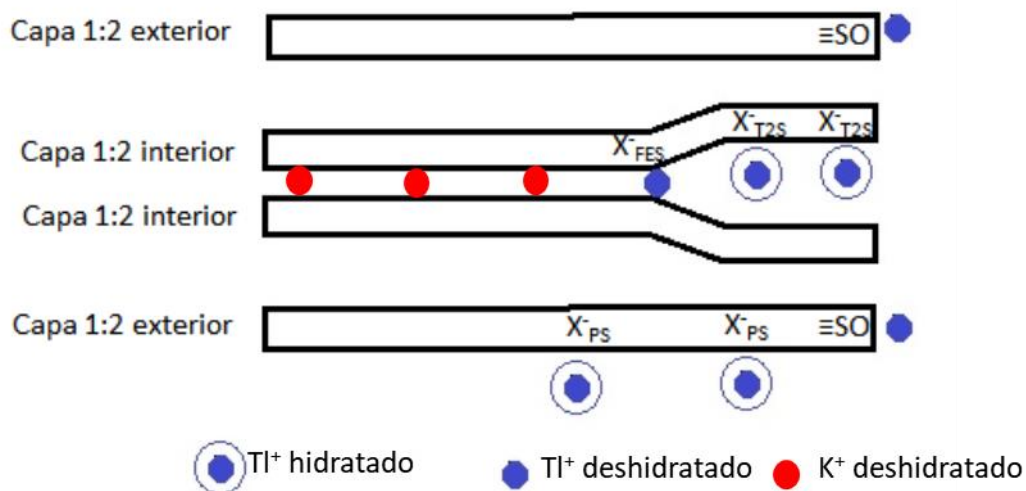


Figure 5. Esquema de los diferentes sitios de sorción en la illita iMt-2 de acuerdo con el modelo 2pKa/3CE.

### 3.3 Mecanismos de sorción de TI en birnesita

#### 3.3.1. Preparación de birnesitas:

##### 3.3.1.1. Preparación de $\delta\text{-MnO}_2$

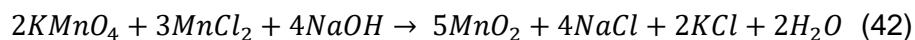
El procedimiento para preparar análogo sintético de la vernadita,  $\delta\text{-MnO}_2$  fue el anteriormente abordado por Villalobos et al. (2003). Se preparó una solución 0.2 M de  $\text{KMnO}_4$ , la cual fue añadida lentamente y en agitación vigorosa a una solución 0.49M de  $\text{NaOH}$ . Luego de completar esta adición (5 minutos), una solución 0.3 M

de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  fue añadida lentamente (35 minutos) sobre la anterior mezcla. Durante esta última adición, se formó el precipitado de color negro de  $\delta-MnO_2$ .

La suspensión se dejó entonces sedimentar y después de 4 horas, se eliminó el sobrenadante y se centrifugó a 13000rpm durante 20 minutos. Se decantó el sobrenadante y la pasta resultante se lavó, primero con una solución 1M de NaCl y luego con agua ultrapura 10 veces.

La suspensión fue finalmente dializada con agua ultrapura hasta que la conductividad de la solución externa fuera menor a dos veces la conductividad del agua ultrapura.

Después de la diálisis, el pH de la suspensión fue ajustado a 8 con una solución 1M de NaOH. La ecuación (42) que resume el proceso de síntesis se muestra a continuación:



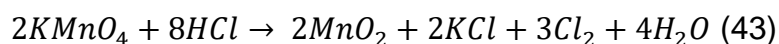
### **3.3.1.2 Preparación de la birnesita ácida.**

Similarmente a  $\delta-MnO_2$ , la birnesita ácida fue sintetizada siguiendo el procedimiento descrito en Villalobos et al. (2003).

Una solución de HCl concentrado fue añadida a una solución 0.4M de  $KMnO_4$  en ebullición y en agitación.

El precipitado formado fue filtrado y dializado. Los tubos de diálisis que contenían el precipitado fueron sumergidos en agua ultrapura por 24 horas. Este procedimiento se repitió 3 veces.

Después del procedimiento de diálisis, el precipitado fue liofilizado y guardado en frascos ámbar. La ecuación química (43) de esta síntesis es la siguiente:



### **3.3.3. Diseño experimental.**

La sorción de  $Tl^+$  en birnesitas se estudió haciendo adiciones secuenciales de una solución de  $Tl^+$  sobre una misma muestra de mineral. Esta sorción se estudió a 3 diferentes valores de pH: 4, 6 y 8. A continuación, se describe de forma más detallada este procedimiento.

Se colocaron 3 muestras de 0.5g de cada birnesita (2 birnesitas a 3 valores de pH cada uno por triplicado para un total de 18 muestras) en tubos de polietileno de 50 mL de capacidad, se les adicionó 41.66 ml de una solución stock de  $Tl^+$  (1.22 mmol/L) y 1 mL de una solución de  $NaNO_3$  (0.5 mol/L). Posteriormente, se ajustó el pH a 4, 6 u 8 y se enrasó a 50 mL para una misma birnesita. El tiempo de equilibrio para esta reacción fue de 5 días, de acuerdo con lo reportado por Cruz-Hernández et al., (2019). Las suspensiones fueron pesadas en balanza analítica después de cada adición y las concentraciones finales corregidas gravimétricamente usando las correspondientes densidades. El pH fue un parámetro rigurosamente controlado permitiendo una variación de 0.1 unidades únicamente, fue reajustado cada 2 horas en las primeras 8 horas del primer día y cada día durante todo el período de reacción.



Después del tiempo de reacción, las suspensiones fueron centrifugadas a 11000 g (Thermo Scientific SORVALL ST 40) y el sobrenadante filtrado por membranas de celulosa (Millipore, tamaño del poro=0.05  $\mu\text{m}$ ).

El sobrenadante se analizó mediante ASV y se determinó el contenido de  $\text{Tl}^+$  y  $\text{Mn}^{+2}$ .

Los sólidos resultantes después de la separación de fases, fueron lavados 3 veces con 50 ml de agua ultrapura y la concentración de  $\text{Tl}^+$  y  $\text{Mn}^{+2}$  se determinó en los lavados.

Los sólidos fueron liofilizados y nuevamente se repitió todo el proceso de adición de las soluciones, ajuste de pH, tiempo de reacción y separación de fases, anteriormente descrito.

En total se realizaron 12 adiciones de  $\text{Tl}^+$  sobre una misma muestra de birnesita. De modo que, al final, tuvimos 6 muestras sólidas y 72 muestras de sobrenadantes. En la preparación de estas soluciones y para el control del pH se emplearon los equipos descritos en la sección 3.2.4.1.

De acuerdo con esta preparación, la relación mol  $\text{Tl}$ / mol  $\text{Mn}$  inicial, de cada adición es de 0.012.

### **3.3.4 Blancos y muestras control**

Paralelamente se desarrollaron 6 muestras blancos, donde se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para las 6 muestras, pero sin las adiciones de  $\text{Tl}^+$ . Además, para analizar si el tiempo es el factor decisivo para inducir transformaciones de fases en la birnesita, a 3 muestras de  $\delta\text{-MnO}_2$  a pH 4, 6 y 8, se

les realizó una única adición de  $Tl^+$  y se dejó reaccionar por los 60 días de duración del experimento. También, a una muestra de  $\delta\text{-MnO}_2$  a pH 4 se le adicionó la cantidad de  $Tl^+$  equivalente a 12 adiciones y se dejó reaccionar por 60 días la cual posteriormente analizada por difracción de rayos X.

### **3.3.5 Técnicas de caracterización de sólidos.**

Para la caracterización de los sólidos se siguieron dos enfoques:

(i) Se monitorearon las transformaciones de fase en  $\delta\text{-MnO}_2$  a pH 4 de la siguiente manera:

- mediante difracción de rayos X (XRD) se analizaron los cambios de fase mineralógica desde la segunda hasta la octava adición.
- Usando espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) se determinaron los estados de oxidación de Mn y Tl, en los primeros 5nm de la superficie, en las adiciones 4, 6, 8 y 12.
- Mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) se analizó la morfología de las muestras, después de las adiciones 4, 5, 6 y 7.

(ii) Después de las 12 adiciones de la solución de  $Tl^+$ , las 6 muestras de óxidos de manganeso fueron analizadas mediante XRD, TEM, área superficial específica (ASE) y espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS).

Las características de los equipos utilizados en estas técnicas se dan a continuación.

Para los análisis de XRD, se utilizó un difractómetro EMPYREAM operando a 40ma y 45KV, equipado con un tubo de Cu de foco fino, un filtro de Ni y un detector PIX Cell 3D. Para ello, las muestras se trituraron en un mortero de ágata a un tamaño inferior a las 75 $\mu$ m y se colocaron en portamuestras de aluminio de doble carga. Los análisis se llevaron a cabo en muestras orientadas al azar, mediante el método de escaneo por pasos, usando el rango de medición ( $2\Theta$ ) de 5 a 70° con un tiempo de integración de 40s y un tamaño de paso de 0.003°. La identificación de fases se realizó con las bases de datos PDF-4 minerals (Power Diffraction File del International Center for Diffraction Data) y ICSD (International Crystal Structure database).

En las muestras donde se observó un cambio de fase cristalina, la nueva fase fue identificada usando un refinamiento Rietveld. Para este refinamiento, las mismas condiciones anteriormente descritas fueron empleadas, excepto que se usó un tamaño de paso de escaneo menor (0.002°). La identificación de fases fue hecha con la base de datos PDF-2, usando el software Highscore v.4.5. Para el refinamiento de los datos, se empleó el programa TOPAS© Academic v. 4.1 (<http://www.topas-academic.net>). Este software, implementa los parámetros fundamentales del ajuste de divergencia axial completa, conocido como FPA (Cheary & Coelho, 1992).

Los parámetros refinados fueron: el error del cero, el error por desplazamiento de la muestra, el ajuste del fondo (método de Chebyshev) con un polinomio de 6 parámetros, los parámetros de la celda, el tamaño del cristalito, las coordenadas atómicas y el factor isotrópico de temperatura.

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo PHI 5000 VersaProbe II equipado con un sistema de ultra-alto vacío, con una fuente monocromática de rayos X Al K $\alpha$  ( $h\nu= 1486.6$  eV). El diámetro del haz empleado fue de 100  $\mu\text{m}$  y se utilizó un detector multicanal. Los picos obtenidos para Ti y Mn fueron deconvolucionados empleando el software CASAXPS ajustando cada pico a una función lorenziana.

Las ASE de las birnesitas, se determinaron mediante el método Brunauer–Emmett–Teller (BET) en un Quantachrome Autosorb 1. Antes de la adsorción de nitrógeno, se colocaron 150-250 mg de polvos sólidos dispersos en una celda Quantachrome de 9 mm y se desgasificó a 105 °C durante 23 horas, para eliminar el agua absorbida. Las isothermas de adsorción de nitrógeno, se programaron con una colección de datos de 44 puntos de los cuales, los primeros 11 se utilizaron para los cálculos del ASE mediante un método de regresión de mínimos cuadrados no lineal, para ajustar los datos en las isothermas experimentales.

Las imágenes de TEM, se obtuvieron en un microscopio Jeol JEM-2010 FEG. Para ello, las muestras fueron suspendidas en etanol. Las suspensiones resultantes fueron sonicadas y goteadas en una rejilla de cobre cubierta con carbono.

#### **3.3.4.1 Técnicas de absorción de Rayos X. Modelación de espectros.**

Para las 6 muestras después de las 12 adiciones, se obtuvieron los espectros correspondientes a los bordes de absorción K de Mn y L<sub>III</sub> de Ti en el Synchrotron Radiation Source perteneciente a Karlsruhe Institute of Technology (Alemania), en el

haz de línea SUL-X. Las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente, una vez prensadas en pellets de 13 mm. Los espectros fueron obtenidos en modo fluorescencia, usando un monocromador de doble cristal de Si(111) para la energía seleccionada, un detector de 7 elementos de estado sólido de Ge y un detector de deriva de 5 elementos de silicio.

Los datos fueron calibrados y normalizados usando el programa Athena (Ravel y Newville, 2005). Para la normalización de la región “pre-borde de absorción”, se empleó una función lineal, mientras que para la región “post-borde de adsorción”, se usó una función cuadrática. Una vez normalizados, los espectros fueron analizados empleando un método de ajuste de combinación lineal (LCF).

Los espectros usados como referencia en el LCF de Mn corresponden a estructuras que contienen una mezcla de  $Mn^{+4}/Mn^{+3}$  sintetizadas en estudios anteriores (Webb et al., 2005; Wick et al., 2019) y que aparecen enumeradas a continuación :

**Criptomelano:** Óxido de manganeso de estructura tipo túnel 2x2, que contiene  $K^+$  en el centro y tiene un número de oxidación de Mn promedio (AMOS) de 3.87.

**Birnesita triclínica:** Óxido de manganeso laminar cristalino, sin sitios vacantes en la estructura y con un contenido de 29% de  $Mn^{+3}$  en forma de filas alternadas con  $Mn^{+4}$  y AMOS 3.73.

**Birnesita hexagonal:** Óxido de manganeso laminar desordenado en la dirección cristalina “c” y por tanto, poco cristalino, con 17% de sitios vacantes en la estructura y AMON de 3.7.

Para el LCF del borde de absorción K de Mn, los espectros XANES normalizados fueron convertidos a espectros en el espacio  $k(\text{\AA}^{-1})$  ponderados por  $k^3$  y analizados en el intervalo 2.3 a 11.3  $\text{\AA}^{-1}$  (Ling et al., 2018b).

Los espectros usados como referencia para el LCF de TI corresponden a estructuras que contienen  $\text{TI}^+$  como complejos de esfera interna y externa, se incluyó también, un espectro de  $\text{TI}^{+3}$ . Estos espectros corresponden a estructuras en estudios anteriores (Wick et al., 2019) y que aparecen enumeradas a continuación :

**$\text{TI}^+$  en birnesita triclínica:** Utilizado como indicador de  $\text{TI}^+$  sorbido en la intercapa como complejo de esfera externa (hidratado).

**$\text{TI}^+$  en criptomelano:** Usado como indicador de  $\text{TI}^+$  sorbido como complejo de esfera interna en el centro de la estructura tipo tunel 2x2 de óxidos de Mn.

**$\text{TI}^{+3}$  en  $\delta\text{-MnO}_2$ :** Empleado como indicador de TI oxidado (0.02 mol TI/ mol Mn), sorbido en los sitios vacantes de birnesitas.

Para el LCF de TI  $L_{III}$ , los espectros XANES normalizados fueron usados de -20 a +120 eV alrededor del borde de absorción ( $E_0=12665$  eV).

Los datos del espacio k para ambos elementos fueron convertidos en espectros de magnitud de Fourier (espacio R) y estos espectros, modelados.

Para la modelación de los espectros EXAFS de Mn en espacio R, se empleó el modelo propuesto por (Webb et al., 2005) y se modelaron las 4 primeras capas: Mn-O, Mn-M<sub>edge</sub>, Mn-O y Mn-M<sub>corner</sub>. Las 3 primeras rutas, fueron subdivididas de

acuerdo las distancias interatómicas, debido a la distorsión que tiene la estructura octaédrica en los óxidos de manganeso (efecto Jahn–Teller). Este efecto causa una elongación en el eje axial respecto al eje ecuatorial del octaedro de  $\text{MnO}_6$  (Webb et al., 2005). Esta distorsión se propaga por toda la lámina de octaedros por lo que las 6 distancias Mn-O son divididas a 2 distancias equivalentes (Mn-O axiales) y 4 distancias equivalentes (Mn-O ecuatoriales). Las distancias Mn-Mn<sub>corner</sub> no sufren esta distorsión pues se refieren a los Mn que se encuentran bloqueando los sitios vacantes o formando esquinas en los túneles (para el caso de los óxidos de manganeso tipo túnel).

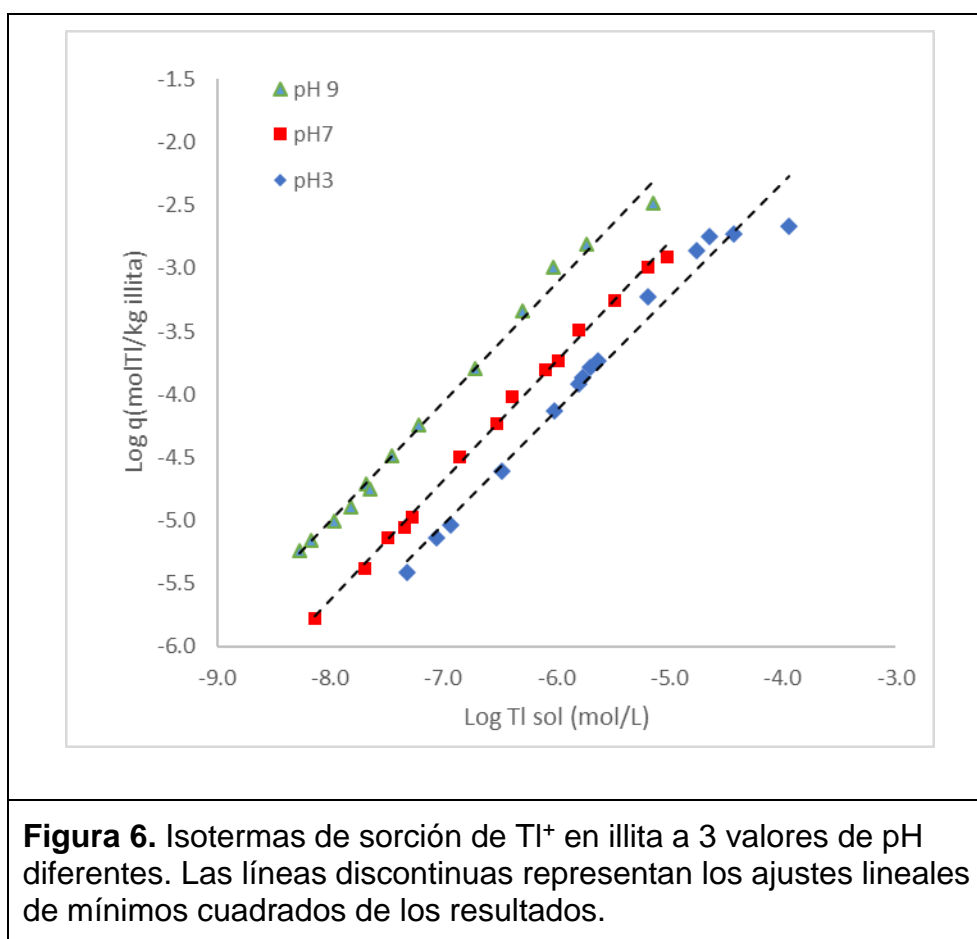
Para la modelación de los espectros EXAFS de Tl en el espacio R, se empleó el modelo propuesto por (Wick et al., 2019) para estructuras tipo túnel. De acuerdo con este modelo, debido a la gran cantidad de distancias que se superponen en las estructuras de los túneles 2x2, solo es posible modelar las rutas más cortas Tl-O y Tl-Mn. Por otra parte, las estructuras donde el  $\text{Tl}^+$  forma complejos de esfera externa, no fue posible modelarlas porque la esfera de hidratación de  $\text{Tl}^+$  es altamente desordenada y por tanto, proporciona espectros de calidad no aceptable para ofrecer un resultado confiable.

## 4. Resultados y discusión.

### 4.1 Mecanismos de sorción de TI en illita. Influencia de HA.

#### 4.1.1 Isotermas de sorción de TI en illita.

Las isotermas de sorción resultantes de los experimentos a 3 diferentes valores de pH se pueden observar en la Figura 6. Los detalles de los ajustes lineales se presentan en la tabla 2.



**Figura 6.** Isotermas de sorción de TI<sup>+</sup> en illita a 3 valores de pH diferentes. Las líneas discontinuas representan los ajustes lineales de mínimos cuadrados de los resultados.



**Tabla 2.** Parámetros del ajuste lineal de las isothermas de la figura 6.

Curva	Ecuación del ajuste lineal	R <sup>2</sup>
pH 3	$y = 0.9044x + 1.3005$	0.978
pH 7	$y = 0.9481x + 1.9474$	0.998
pH 9	$y = 0.9456x + 2.557$	0.993

Las isothermas transformadas a la escala logarítmica muestran un comportamiento lineal en todo el intervalo de concentración de  $Tl^+$  investigado, excepto para las concentraciones más altas, sobre todo a pH 3 donde aparentemente se llega al máximo de sorción. Esto implica que el comportamiento sigue un modelo de Freundlich ( $q=K_fC^n$ ), y de los parámetros de las rectas se pueden calcular: el valor de  $n$  a partir de la pendiente (cercana a 1 – Tabla 2), y a partir de la ordenada al origen, la constante de afinidad,  $K_f$ . Se puede observar que existe una dependencia de la sorción respecto al pH y que los valores de  $K_f$  aumentan con el pH. A altas concentraciones de  $Tl^+$  las isothermas parecen acercarse a la capacidad máxima de sorción para este elemento, como se puede observar en el cambio en la pendiente.

El hecho de que la sorción ( $q$ ) de  $Tl^+$  con el pH se incremente con el pH sugiere que la carga variable de los sitios de complejación superficial en los bordes de la illita contribuyen de forma importante a la sorción total. Al incrementar el pH, los grupos aluminol y silanol de estos sitios se desprotonan y la carga negativa favorece la

interacción con el  $Tl^+$  (Wendling et al., 2004). Por otra parte, con la disminución del pH estos grupos se encuentran protonados (con carga positiva) y esto, además de ser desfavorable para la sorción de  $Tl^+$  en los bordes de la illita *per se*, puede repeler electrostáticamente a este catión evitando así su entrada en los sitios de intercapas (FES y T2S) (Wendling et al., 2004). Esta repulsión electrostática es menos efectiva a pH por encima del valor de la carga cero neta protónica de los grupos  $\equiv SOH$  (7.5) (Wendling et al., 2004). Adicionalmente, ha sido reportado que a pH 3 se puede producir una disolución significativa de illita (Bradbury y Baeyens, 2009b). Esta disolución puede provocar una disminución en la cantidad de sitios disponibles para la sorción y puede ocurrir también la competencia entre  $Tl^+$  y los cationes provenientes de esta disolución. Los factores mencionados hacen que la isoterma a pH 9 muestre la mayor sorción y la isoterma a pH 3 la menor.

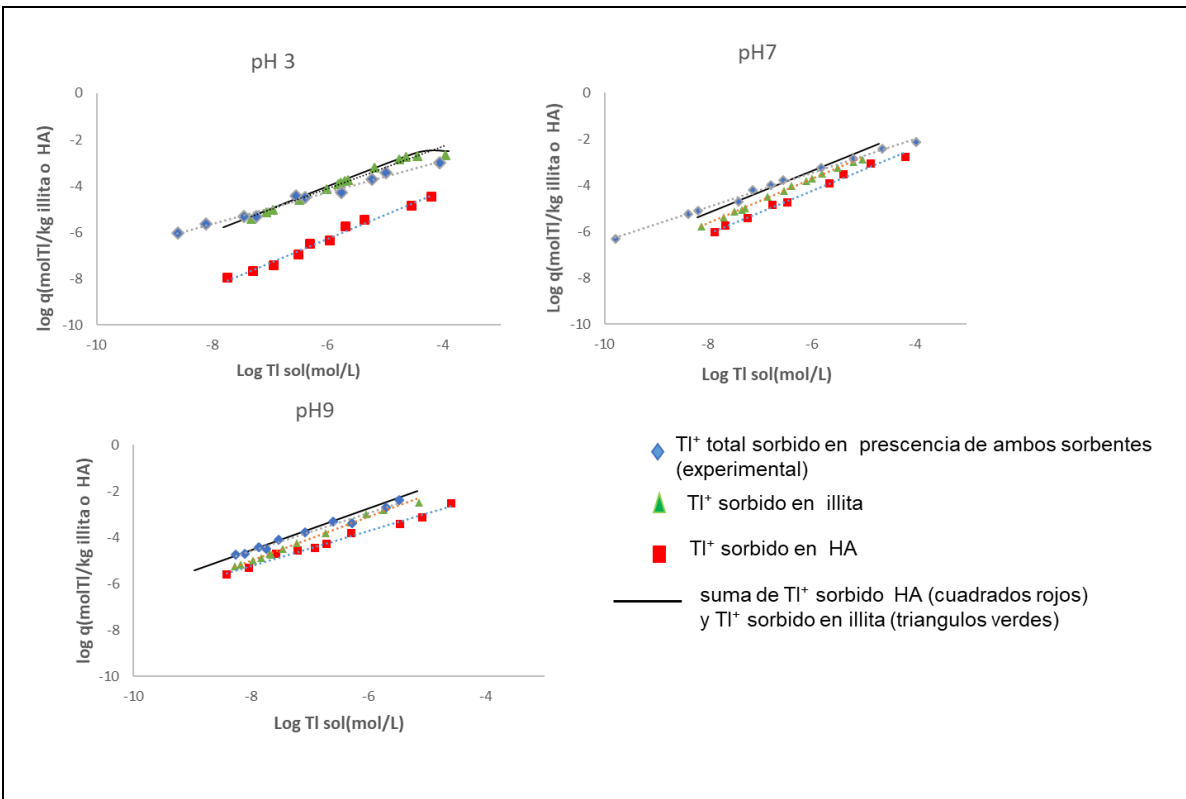
#### 4.1.2. Isotermas de sorción de Tl en HA y en el sistema illita/HA.

La sorción de  $Tl^+$  en HA también incrementa con el pH, las tres isotermas de nuestro trabajo siguen un modelo tipo Freundlich como se muestra la Figura 7, lo que indica que existen por lo menos dos sitios de sorción de  $Tl(I)$  diferentes en la illita (Bradbury & Baeyens, 2000) y sus pendientes son cercanas a la unidad (tabla 3).

**Tabla 3.** Parámetros del ajuste lineal de las isotermas sorción de Tl en HA de la figura 6.

Curva	Ecuación del ajuste lineal	R <sup>2</sup>
pH 3	$y=1.0364x+0.0774$	0.986

pH 7	$y=0.9188x+1.2611$	0.992
pH 9	$y=0.7573x+0.843$	0.988



**Figura 7.** Isothermas de sorción de  $Ti^{+}$  a diferentes valores de pH a los 14 días de equilibrio. La línea continua es el cálculo matemático de la adición de los datos de los sistemas TI-illita y TI-HA.

La cantidad de  $Ti^{+}$  sorbido por masa de HA en todas las isothermas es menor que el absorbido en illita. A pH 3 la capacidad de sorción de los HA es mucho menor que

en illita, pero la pendiente es mayor, lo que sugiere que los pocos sitios ocupados en HA son sitios de alta afinidad, de hecho, si continuara la tendencia lineal, a altos valores de concentración de  $Tl^+$  la sorción total en HA tendería y sobrepasaría las de la illita.

A pH 7 ambas isothermas de sorción tienden a ser paralelas y cercanas en todo el intervalo de concentración. Y a pH 9, la isoterma de sorción en HA muestra un pendiente ligeramente menor que la sorción en illita. Este hecho llama la atención debido a que todos los sitios de sorción en HA son de carga variable y por lo tanto se espera que, a este valor de pH, estén altamente desprotonados y accesibles. En general, los valores porcentuales de  $Tl^+$  sorbido en HA son considerados como bajos (<45%) en todas las isothermas, obteniéndose los menores valores a pH 3 (20.3 a 26.9%) y los mayores valores a pH 9 (34.6 a 42.8%).

La densidad de sitios(eq/kg) reportada de los HA es mayor que la de la illita. Para los HA, los valores de capacidad se encuentran entre 2 y 10 eq/kg (Kinniburgh et al., 1996) y específicamente para los HA Sigma –Aldrich el valor reportado para esta capacidad es de 5.65 eq/kg (2.99 eq/kg para los grupos de ácidos carboxílicos y 2.66 eq/kg para los grupos de ácidos fenólicos) (Saito et al., 2005), El valor reportado para la illita es de 0.73 eq/kg (0.20 eq/kg de capacidad de los sitios superficiales y 0.53 eq/kg de C.E.C), por lo que comparando ambas isothermas individuales podemos concluir que para  $Tl^+$  la illita presenta una afinidad de sorción que los HA.

Para los 3 valores de pH analizados en el presente trabajo la suma de los valores de sorción individuales es igual a la sorción cuando se emplearon ambos sorbentes. Esto implica que la presencia de HA no afecta la sorción de TI en illita.

#### 4.1.2. Modelo 2pKa/3CE para la sorción de TI en illita.

Los coeficientes de intercambio con  $K^+$  ( $\frac{TI}{K}$ ) y de la constante termodinámica de complejación superficial ( $K_{SOTI}$ ) se muestran en la tabla 4. Estos valores fueron obtenidos ajustando los valores de  $K_d$  en PHREEPLOT a partir de los valores experimentales y los valores de las características físico-químicas de la illita iMt-2 mostrados en la tabla 1.

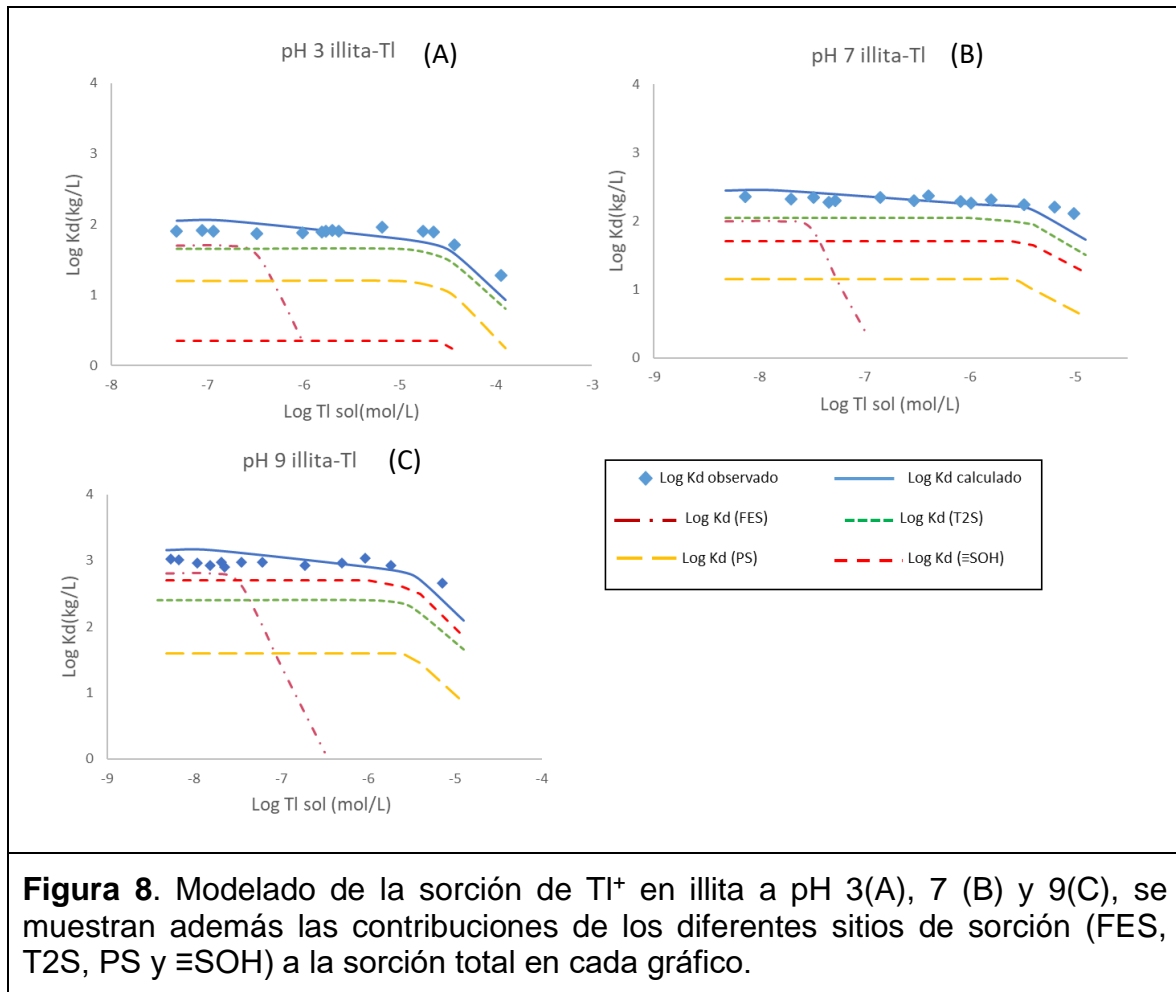
**Tabla 4.** Constantes de selectividad de intercambio ( $\frac{TI}{K}$ ) y constantes de complejación superficial ( $K_{SOTI}$ ) de sorción de  $Tl^+$  en illita.

	(pH 3)	( pH 7)	( pH 9)	Valor medio (S.D)
Log $K_{SOTI}$	-5.47	-5.59	-5.44	-5.50 (0.08)
Log $K_{FES}$	2.44	2.39	2.35	2.39 (0.05)
Log $K_{T2S}$	1.98	1.97	2.05	2.00 (0.04)
Log $K_{PS}$	0.51	0.49	0.56	0.52 (0.04)
Error cuadrático medio	$5.83 \cdot 10^{-9}$	$4.88 \cdot 10^{-9}$	$1.84 \cdot 10^{-9}$	

S.D. desviación estándar

Se obtuvieron valores de las constantes similares a los 3 pH estudiados. Este hecho destaca la independencia del intercambio catiónico entre  $K^+$  y  $Tl^+$  con el pH. Los valores más altos de ( $\frac{TI}{K}$ ) se reportan para los sitios FES y los más bajos para los PS. Los valores de ( $\frac{TI}{K}$ ) para FES son similares a los reportados por Wick et al.

(2018), usando un modelo de intercambio catiónico de 3 sitios de sorción de  $Tl^+$  en illita du-Puy, nuestro modelo a diferencia del anterior incluye también las cargas variables de los grupos aluminol y silanol.. La modelación de las constantes en función de las concentraciones acuosas de  $Tl^+$  se muestran en la Figura 8.



La figura 8 muestra los valores de  $K_d$  experimentales, los valores de  $K_d$  estimados y las contribuciones de la sorción de cada sitio, a la sorción total. A pH 3, la sorción en FES predomina desde los valores menores de concentración empleados hasta Log

$Tl_{sol}$  -6.48; a partir de este valor, comienza a predominar la sorción de  $Tl^+$  en los sitios T2S en el intervalo de concentraciones de  $\text{Log } Tl_{sol}$  -6.51 a  $\text{Log } Tl_{sol}$  -3.95. A este valor de pH (pH=3), los sitios PS y =SOH, según nuestro modelo, no sorben  $Tl^+$ , bajo las condiciones aquí empleadas. A pH 7, la contribución de los diferentes sitios de la illita en la sorción de Tl es muy similar a la de pH 3. Los sitios FES y T2S predominan en todo el rango de concentraciones analizadas. El cambio más significativo respecto a pH 3 es que los sitios =SOH contribuyen más que los sitios PS en la retención de Tl..

A pH 9, la contribución relativa de cada sitio es ligeramente diferente a pH 3 y 7, mientras que la sorción en FES es predominante solamente a bajas concentraciones (de  $\text{Log } Tl_{sol}$  -8.27 a  $\text{Log } Tl_{sol}$  -7.65), desde  $\text{Log } Tl_{sol}$  -7.45 hasta -5.14, los mayores contribuyentes son los sitios =SOH. La sorción en T2S y PS es baja en todo el intervalo analizado.

Los coeficientes de selectividad de intercambio son muy similares para cada tipo de sitio lo que evidencia que estos no son dependientes de pH. Las desviaciones estándar calculadas para cada sitio son menores que el 5% del valor medio lo que muestra un error suficientemente bajo en la determinación de las mismas. Los mayores valores de estas constantes corresponden a los sitios FES por su baja abundancia y su alta afinidad por cationes con baja energía de hidratación, mientras que los valores menores se reportan para los PS que son poco selectivos y se encuentran en mayor proporción en la illita.

A pesar de la aparente linealidad en la escala logarítmica de las isotermas de sorción, los valores de  $K_d$  individuales indican que estas no son constantes en todo el intervalo de concentraciones pudiendo disminuir hasta medio orden de magnitud a pH 3. Lo que indica, teniendo en cuenta la ecuación (32), que a mayores concentraciones una menor proporción del Tl(I) se sorbe.

En general, los FES parecen dominar la sorción a baja concentración de  $Tl^+$  en todos los valores de pH. Cuando éstos se saturan a pH ácido, otro sitio de intercambio (T2S) controla la sorción. Los dos valores menores de pH utilizados (3 y 7) están por debajo del  $pH_{PZNC}$  de la illita (7.67) y, por lo tanto, los sitios  $=SOH$  están en su forma protonada y la complejación superficial se ve reducida, más aun a pH 3. A pH 9, predomina la sorción en los bordes de las partículas excepto a muy bajas concentraciones donde los FES son fundamentales. Los resultados de nuestro trabajo destacan la importancia de considerar los sitios de complejación superficial en nuestro modelo a diferencia de estudios anteriores donde solo se consideraba la sorción de talio en sitios de intercambio. La importancia de estos sitios de complejación superficial es más notoria a pH 9.

#### **4.2. Mecanismos de sorción de Tl en birnesitas.**

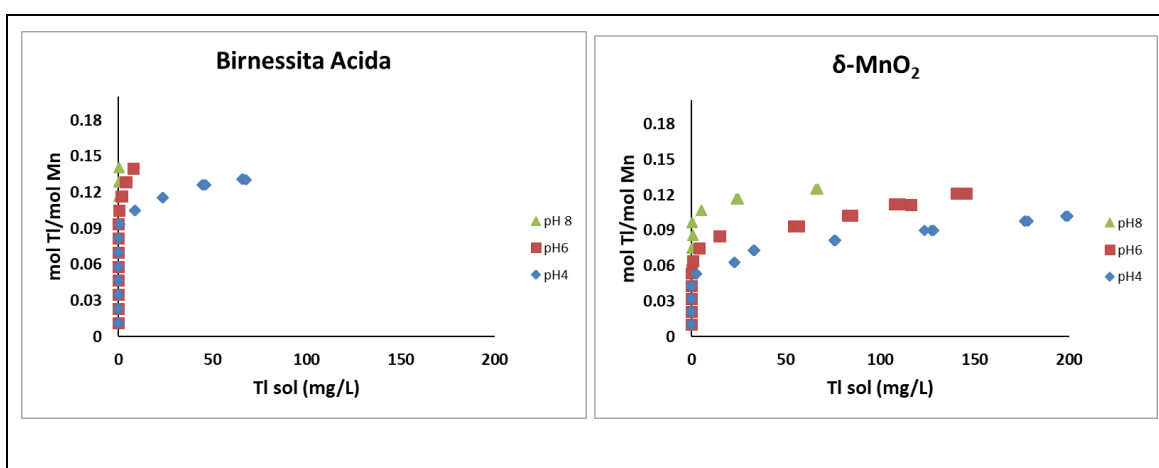
Los resultados de este capítulo fueron aceptados para ser publicados en Environmental Science & Technology (2021) el 16 de marzo de 2021. Una copia del trabajo publicado aparece en el Anexo 3 del presente documento.



## 4.2.1 Experimentos de sorción en Lote.

### 4.2.1.1 Sorción de TI en birnesitas

El comportamiento de la sorción de  $Tl^+$  en diferentes birnesitas cuando se realizan hasta 12 adiciones de una solución de  $Tl^+$  a una muestra de sólido de forma secuencial, se muestra en la Figura 9. La relación de mol de TI/ mol de Mn de cada adición es de 0.01.



**Figura 9.** Experimentos tipo lote de sorción /oxidación de TI en birnesita ácida y  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a tres valores diferentes de pH (4, 6 y 8). En total, se realizaron 12 adiciones de una solución 0.01 mol TI/mol de Mn por cada muestra de birnesita.

Comparando el presente estudio, donde se adicionan secuencialmente valores de la relación mol TI/mol de Mn de 0.01, con un estudio anterior que emplea valores de esta relación de hasta 0.47 pero en una sola adición (Cruz-Hernández et al., 2019), se observaron dos diferencias fundamentales desde el punto de vista macroscópico:

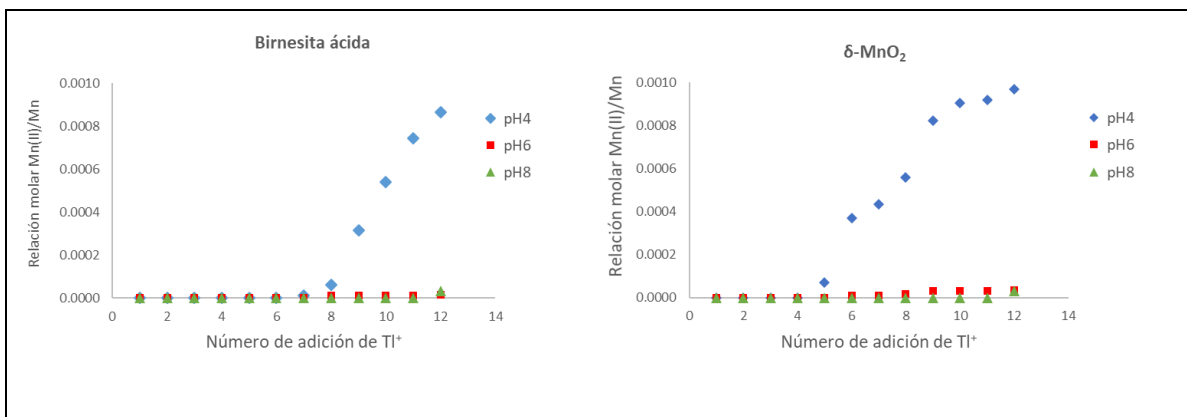
1. Mediante adiciones secuenciales de  $Tl^+$  se determinaron mayores cantidades de TI sorbido. Por ejemplo, para birnesita ácida, a pH 8, la concentración total

de  $Tl^+$  después de realizar las 12 adiciones (0.132 mol  $Tl/mol$   $Mn$ ) es completamente sorbida, mientras que, en el estudio precedente para esta misma muestra, se detectan concentraciones de  $Tl^+$  remanente en solución a partir de una concentración de  $Tl$  adicionado de 0.046 mol  $Tl/mol$   $Mn$ . Para las restantes muestras el comportamiento es similar.

2. Cuando se realizan adiciones secuenciales, se observa una diferencia en el comportamiento entre las diferentes birnesitas estudiadas. En nuestro caso, la birnesita ácida muestra mayores capacidades de sorción que  $\delta-MnO_2$ . A diferencia del estudio anterior, se encontró que las isothermas de ambas birnesitas eran exactamente iguales a cada valor de pH.

#### **4.2.1.2. Concentraciones de $Mn^{2+}$ en el sobrenadante y lavados.**

Las concentraciones de  $Mn^{2+}$  en el sobrenadante determinadas en cada adición, se reportan en la Figura 10. El límite de detección (D.L.) de la técnica ASV es  $>0.05mg/L$ . Solamente a pH 4 se detectaron concentraciones acuosas de  $Mn^{2+}$  desde la 5ª o la 8ª adición, dependiendo de la birnesita, pero las concentraciones fueron extremadamente bajas, llegando a máximos de 0.1% molar con respecto al total de  $Mn$  en las birnesitas. Evidentemente, todas las concentraciones en las soluciones de lavado (posteriores) se encontraron por debajo del D.L, demostrando que no ocurrió desorción de posible  $Mn^{2+}$  sorbido en la estructura de las birnesitas.



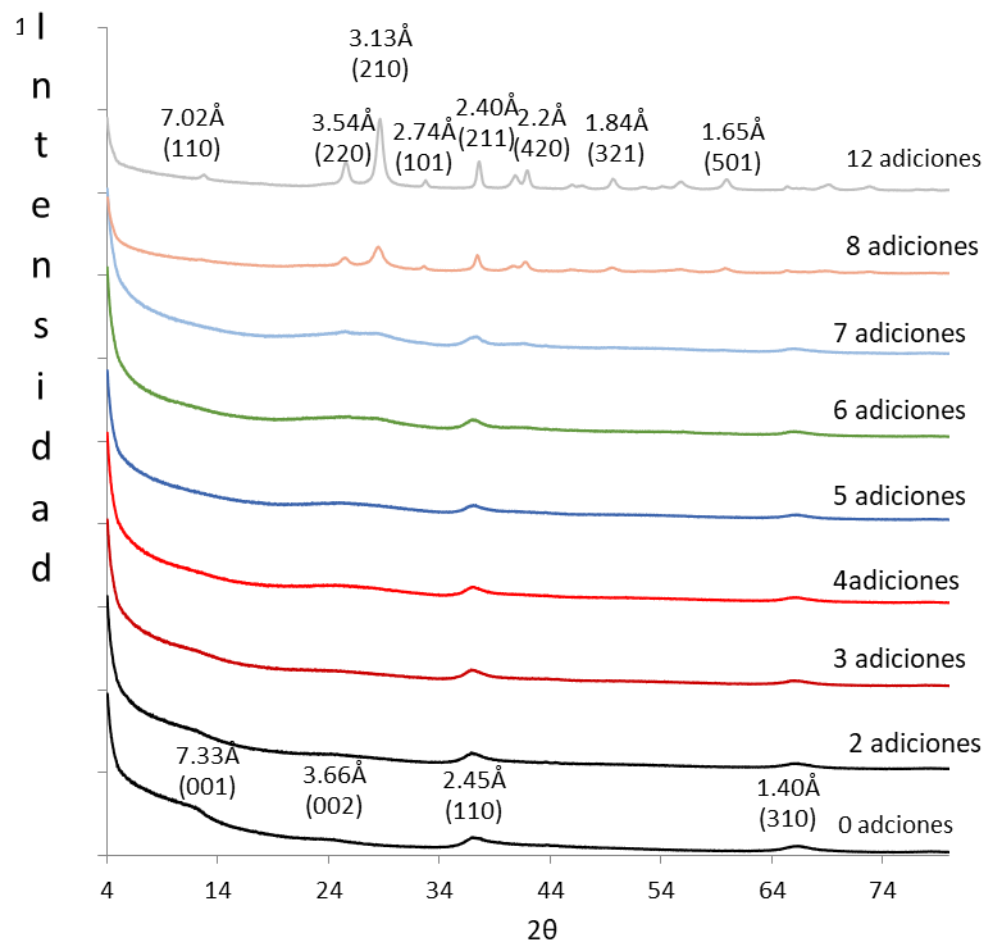
**Figura 9.** Concentraciones de Mn<sup>2+</sup> en el sobrenadante después de las respectivas adiciones de TI<sup>+</sup>.

Como muestra la Figura 10, a los 3 valores de pH de trabajo, las concentraciones de Mn<sup>2+</sup> son significativamente menores a las concentraciones de TI<sup>+</sup> sorbido. Esta diferencia respecto a estudios anteriores y teniendo en cuenta la alta solubilidad de Mn<sup>2+</sup>, indica que dicho catión, formado durante la reducción de Mn<sup>4+</sup>, es rápidamente reabsorbido en las vacancias y puede reaccionar a su vez con otro Mn<sup>4+</sup> dando lugar a dos Mn<sup>3+</sup> (reacción de comproporción).

#### 4.2.2 Análisis de muestras sólidas.

##### 4.2.2.1 Monitoreo de la reacción para δ-MnO<sub>2</sub> a pH 4.

Las posibles transformaciones de δ-MnO<sub>2</sub> a pH 4 debido a la sorción de TI<sup>+</sup> fueron monitoreadas por XRD. Esta muestra fue seleccionada por ser aquella en la que se detectó TI<sup>+</sup> en solución a la menor cantidad de adiciones (Figura 9). Los difractogramas de esta muestra después de la segunda hasta la octava y la duodécima adición de TI<sup>+</sup> se muestran en la Figura 11.



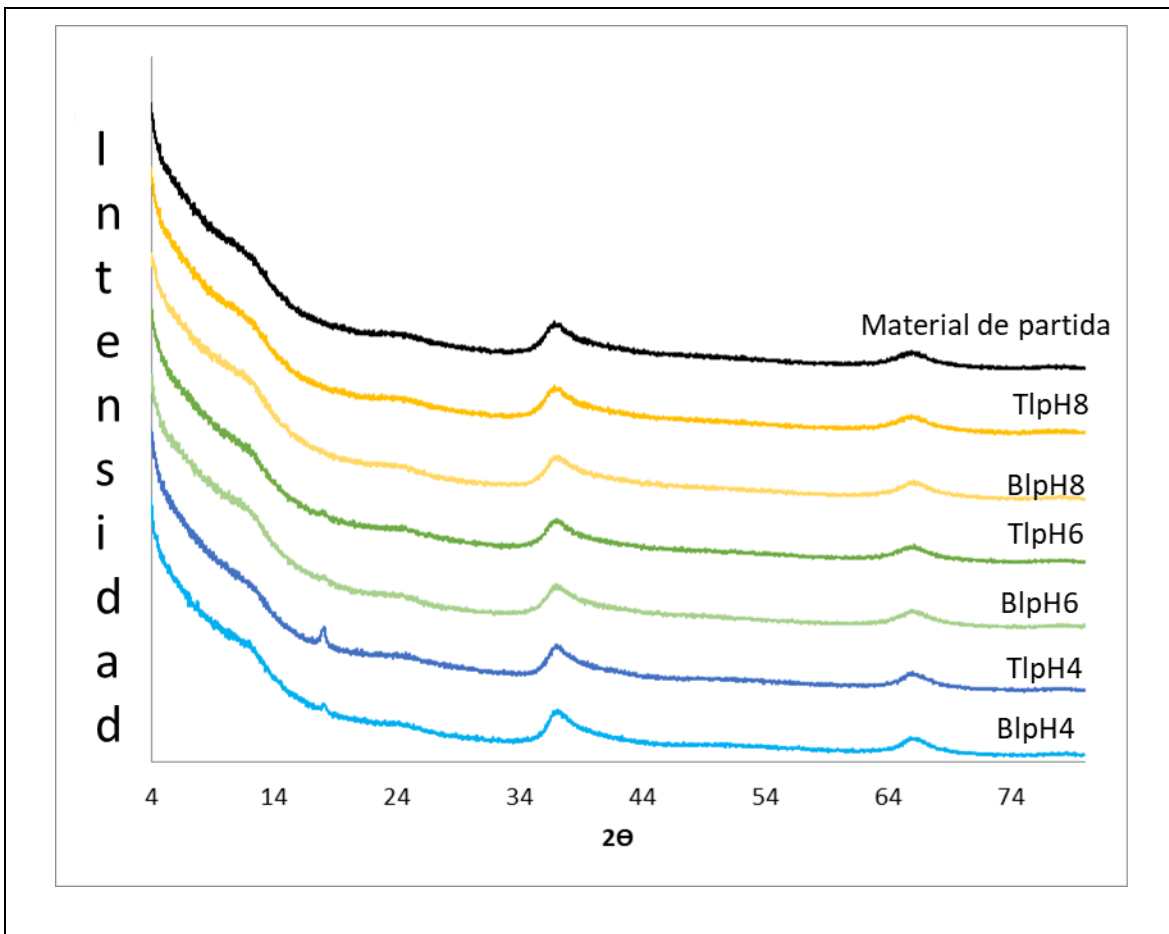
**Figura 11.** Patrones de XRD de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH4 después de las reacciones secuenciales con TI<sup>+</sup>. Los difractogramas fueron obtenidos empleando un cátodo de Cu.

Los patrones de XRD muestran que, a partir de las adiciones 7 y 8, se forma una nueva fase cristalina, aunque, ya desde la adición 5 de TI<sup>+</sup>, se observan algunos

cambios en los difractogramas, principalmente en la región entre 4.92 y 3.08 Å (20-25 2 $\theta$ ). La intensidad de las señales en esta región aumenta con las adiciones. Después de realizadas 7 adiciones, varios picos pequeños aparecen y con 12 adiciones la intensidad de estos picos aumenta considerablemente. La base de datos utilizada identifica el patrón resultante como una estructura perteneciente al grupo de minerales de la holandita  $R_{0.8-1.5}[Mn(IV),Mn(III)]_8O_{16}$   $R = Ba, Pb, K$  o  $Na$ , el cual es un óxido de manganeso tipo túnel formado por octaedros de  $Mn^{+3}$  y  $Mn^{+4}$  de dimensiones 2x2 y dentro de esta cavidad se encuentran cationes mono o divalentes que compensan la carga negativa de la estructura como resultado de la presencia de  $Mn^{+3}$  en las posiciones de  $Mn^{+4}$ . Algunos de los compuestos isoestructurales de la holandita son: la coronadita  $[Pb(Mn_6^{+4}Mn_2^{+3})O_{16}]$ , el criptomelano  $[K(Mn_4^{+4}Mn_3^{+3})_8O_{16}]$ , la manjiorita  $[Na(Mn_7^{+4}Mn^{+3})O_{16}]$  (Namgung et al., 2018) y la Ag-holandita  $[Ag(Mn_7^{+4}Mn^{+3})O_{16}]$  ( Fan et al., 2018). En estas estructuras, la posición del catión dentro del túnel es altamente dependiente del radio; puede ser centrada, para cationes relativamente grandes como  $Ba^{+2}$  y  $K^+$  o se puede desplazar a lo largo del túnel para cationes más pequeños como  $Na^+$  y  $Pb^{+2}$  (Post et al., 1982a). La síntesis de análogos de la holandita ha sido ampliamente estudiada (Ching et al., 2013; Fan et al., 2018; Liu et al., 2018). Generalmente esta se logra aplicando procesos hidrotermales (más de 300°C ( Fan et al., 2018)) a estructuras laminares usadas como precursoras, a altas presiones y temperatura por tiempos relativamente cortos (usualmente algunas horas).

Dentro de este grupo de minerales, también se encuentra el taliomelano  $[\text{Ti}(\text{Mn}^{+4}_{7.5}\text{Cu}^{+2}_{0.5})\text{O}_{16}]$  (Bozena et al., 2019), el cual contiene  $\text{Cu}^{+2}$  en el lugar del  $\text{Mn}^{+3}$  y  $\text{Ti}^{+}$  en el centro de los túneles. El mineral formado en el presente trabajo, donde solo  $\text{Ti}^{+}$  se hace reaccionar con birnesita, presenta una estructura de este tipo con la diferencia de que en este caso los cationes  $\text{Mn}^{+3}$  y probablemente una fracción de  $\text{Ti}^{+3}$  son los que producen el desbalance de carga en la estructura, y el  $\text{Ti}^{+}$  es posiblemente el ión que compensa esa carga en el centro de los túneles. Mientras que en el taliomelano este desbalance de carga se origina por la presencia de  $\text{Cu}^{+2}$  en las paredes de los túneles. Las transformaciones de  $\delta\text{-MnO}_2$  a pH 4 a criptomelano, a temperatura ambiente y sin un tratamiento especial, se conoce que pueden demorar hasta 10 años (Grangeon et al., 2015). La transformación de mineral laminar a estructura tunelar 4x4, a temperatura ambiente se ha observado en la reacción de birnesitas con bajas concentraciones de  $\text{Mn}^{+2}$  cuando el catión en el centro del túnel es  $\text{Na}^{+}$  (Yang et al., 2018).

Para las suspensiones de  $\delta\text{-MnO}_2$  a diferentes valores de pH (4, 6 y 8), se prepararon dos grupos de suspensiones blanco: en el primero no se añadió  $\text{Ti}^{+}$  y en el segundo, se realizó una sola adición de la solución de  $\text{Ti}^{+}$  de concentración  $0.01\text{ molTi/mol Mn}$ . Todos los blancos se agitaron mediante oscilación orbital a 200 rpm durante 60 días. Posteriormente, se eliminó el sobrenadante similar a las muestras anteriores y se obtuvieron los patrones de difracción, los cuales se muestran en la Figura 12.



**Figura 12.** Patrones de difracción de blancos de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> después de 60 días de agitación. Las muestras etiquetadas como BI se refieren a blancos de sólido únicamente, mientras que las muestras etiquetadas como TI se refieren a los sólidos con una adición de la solución de TI 0.01 mol TI/mol Mn. Difractogramas obtenidos empleando un cátodo de Cu.

Se puede observar que no existe transformación del material originalmente laminar a un material tipo túnel. Cuando se analizaron las muestras con una adición de TI se pudo observar que esta tampoco es suficiente para dicha transformación. El único cambio apreciable en el patrón de difracción, es un pequeño pico que aparece a 4.87Å (18.2 2θ) en las muestras a pH 4 y 6. Este único pico no pudo ser identificado a una

fase específica, y no es suficiente para concluir que un nuevo material se haya formado. Sin embargo, es posible que esta nueva fase sea todorokita ya que este mineral tiene su señal correspondiente al plano (100) en 4.80 Å (Atkins et al., 2014)

#### 4.2.2.1.1. Refinamientos Rietveld de los óxidos de manganeso tipo túnel.

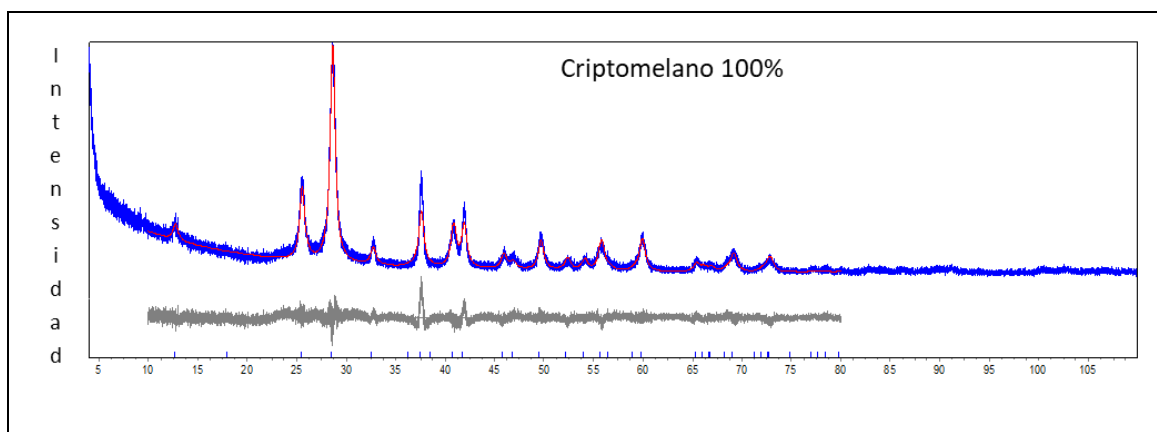
Los difractogramas de la muestra de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, después de 12 adiciones de la solución de TI<sup>+</sup>, se refinó usando el método Rietveld (Rietveld, 1969). Para ello, se hicieron 3 refinamientos usando diferentes estructuras como patrones:

1. Con criptomelano ( $K(Mn^{+4}Mn^{+3})_8O_{16}$ )(Post et al., 1982b)

2. Con holandita ( $Ba(Mn^{+4}Mn^{+3})_8O_{16}$ )(Miura, 1986)

3. Con ambos a la vez.

Los ajustes de los refinamientos se muestran en la Figura 13 y los valores correspondientes en la Tabla 5.





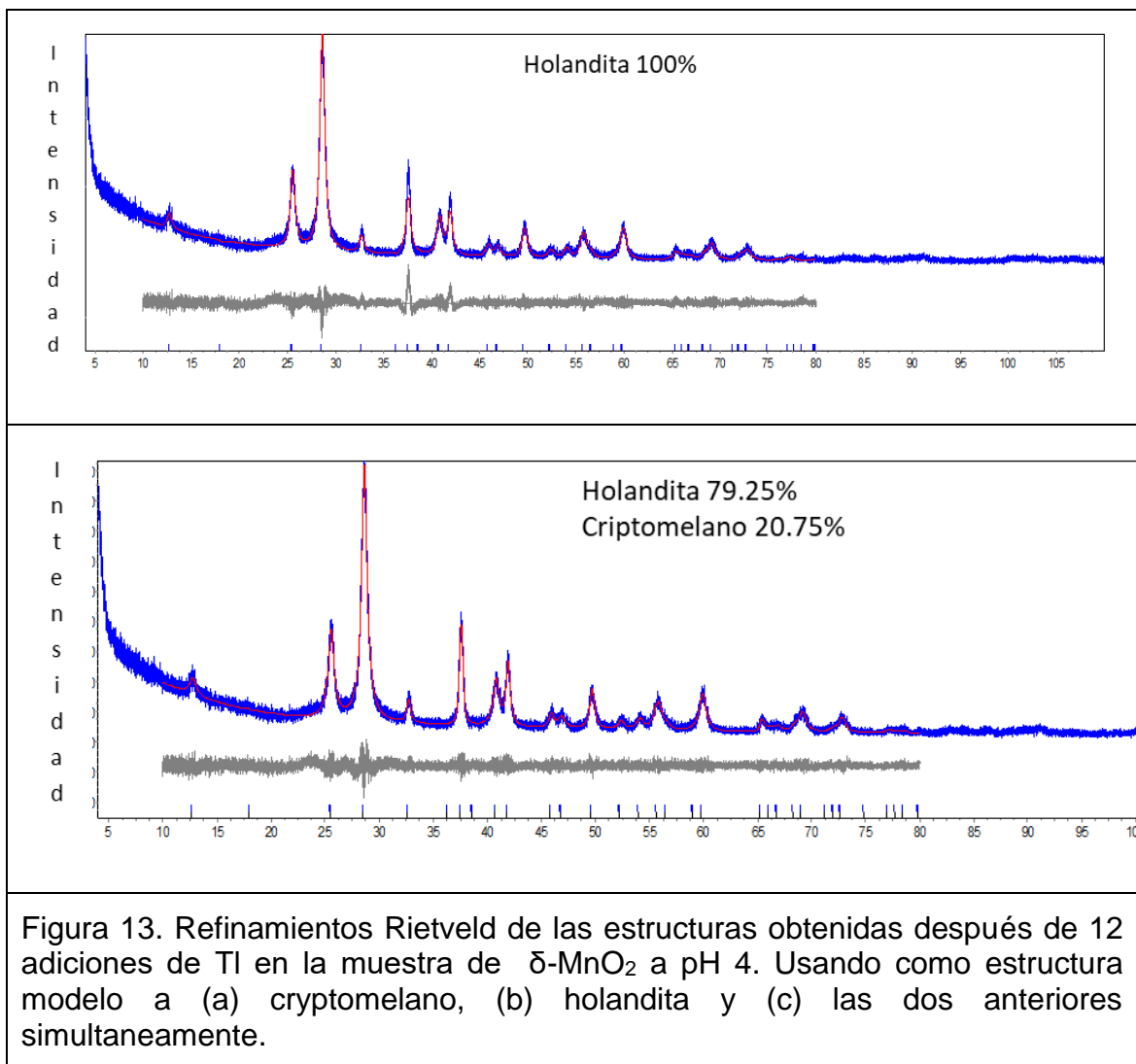


Figura 13. Refinamientos Rietveld de las estructuras obtenidas después de 12 adiciones de TI en la muestra de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 4. Usando como estructura modelo a (a) criptomelano, (b) holandita y (c) las dos anteriores simultáneamente.

**Tabla 5.** Parámetros de refinamiento Rietveld.

	<b>Ajuste 1</b>	<b>Ajuste 2</b>	<b>Ajuste 3</b>	
<b>Parámetros de celda</b>	<b>criptomelano</b>	<b>holandita</b>	<b>holandita</b>	<b>criptomelano</b>
A	9.905(8)Å	9.905(9)Å	9.909(7)Å	9.903(8)Å
B		2.857(5)Å	2.859(5)Å	
C	2.858(4)Å	9.906(7) Å	9.909(7) Å	2.859(4)Å
$\gamma$		90.06 (7)°	90.07 (8)°	

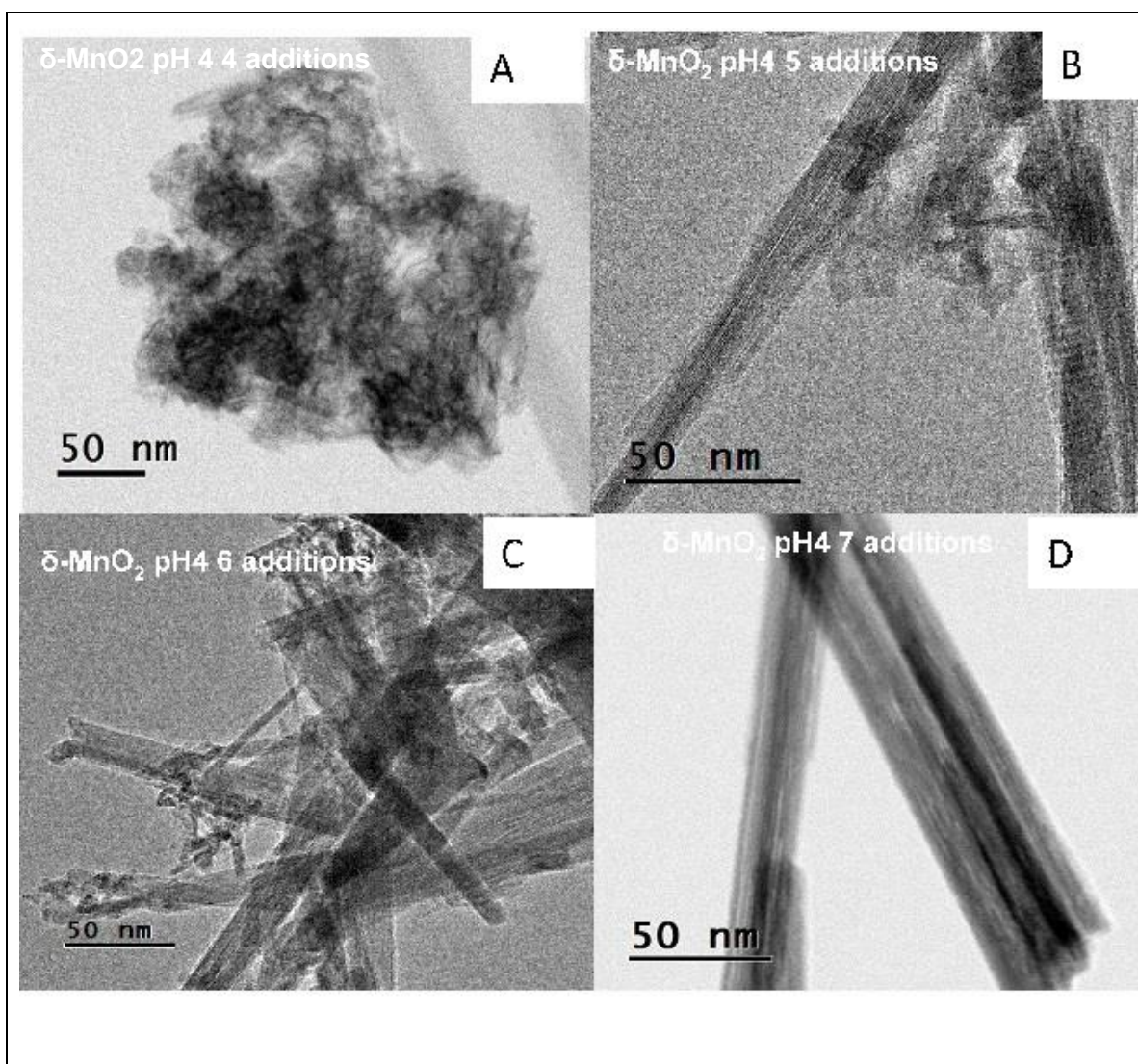
Volumen celda	de	280.37 (7) Å <sup>3</sup>	280.35(8) Å <sup>3</sup>	280.77(8) Å <sup>3</sup>	280.31 (7) Å <sup>3</sup>
Grupo simetria	de	I 4/m	I 12/m ⇒ I 4/m (tiende a tetragonal)	I 12/m ⇒ I 4/m	I 4/m
Tamaño cristalito	del	15.17(8) nm	15.51(9) nm	11.87(9) nm	21.14 (89) nm
Ocupación de TI		0.33	0.28	0.22	0.27
<b>Criterios de ajuste</b>	<b>de</b>				
Factor perfiles ponderados (Rwp)	de	13.29	12.48	10.99	10.990
Bondad ajuste	del	1.306	1.2693	1.081	1.081

Comparando entre los refinamientos, usando una sola estructura como modelo, se obtuvieron ligeramente mejores resultados con la holandita (bondad de ajuste= 1.27 vs 1.31 para el criptomelano). En ambos casos el factor de ocupación es bastante bajo (0.33 y 0.28 respectivamente). Los parámetros de celda, el volumen de celda y el tamaño del cristal convergen en ambos refinamientos (1 y 2) a valores muy similares. Hay básicamente un pico cerca de 37° que no se logró ajustar totalmente bien y que podría estar relacionado con la ocupación de los cationes.

En el refinamiento 3 (utilizando ambas estructuras) el programa logró ajustar mejor (bondad de ajuste= 1.08) y el refinamiento, da preferencia (mayor abundancia) a la estructura de la holandita.

#### 4.2.2.2. Imágenes TEM de $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 4 después de las adiciones 4 a 7.

Para precisar donde ocurre realmente la transformación de la fase laminar a tipo túnel, las muestras de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 4 de la adición 4 a la 7 fueron observadas por TEM. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 14.

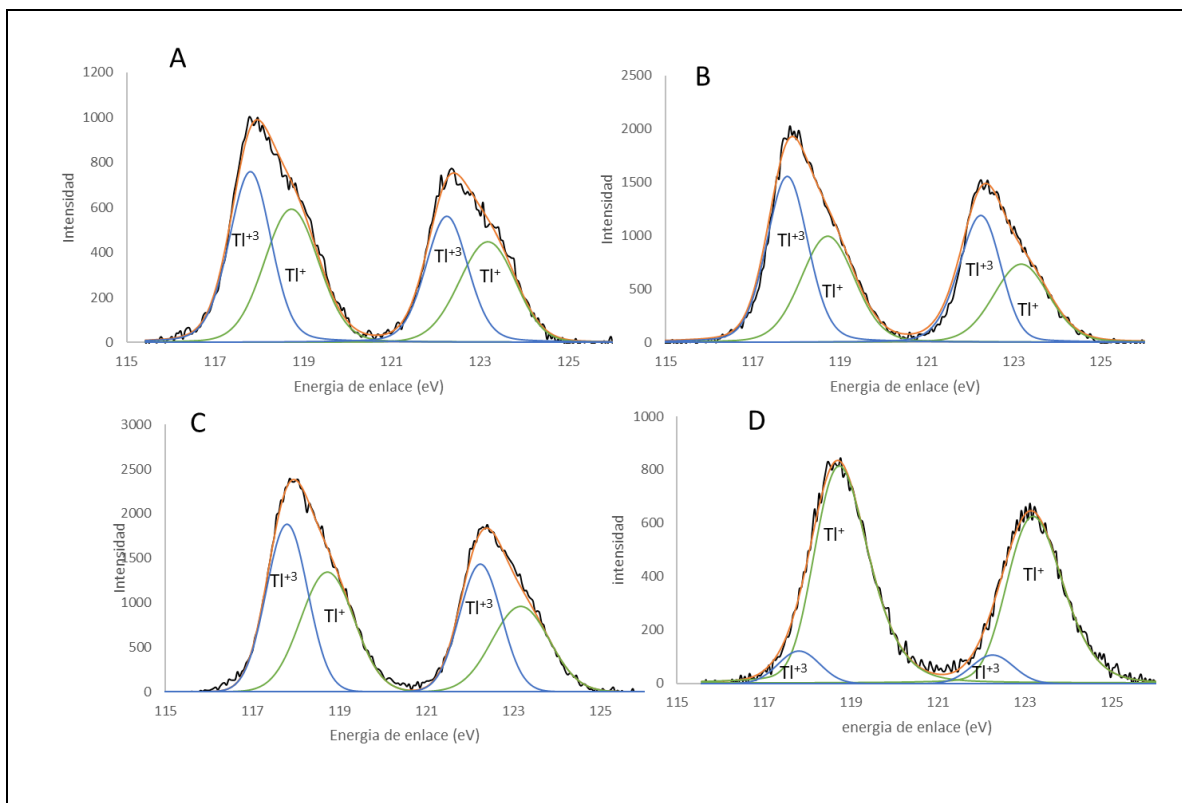


**Figura 14.** Imágenes empleando TEM de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 4 después de (A) 4, (B) 5, (C) 6 y (D) 7 adiciones de 0.01 mol de TI / mol de Mn.

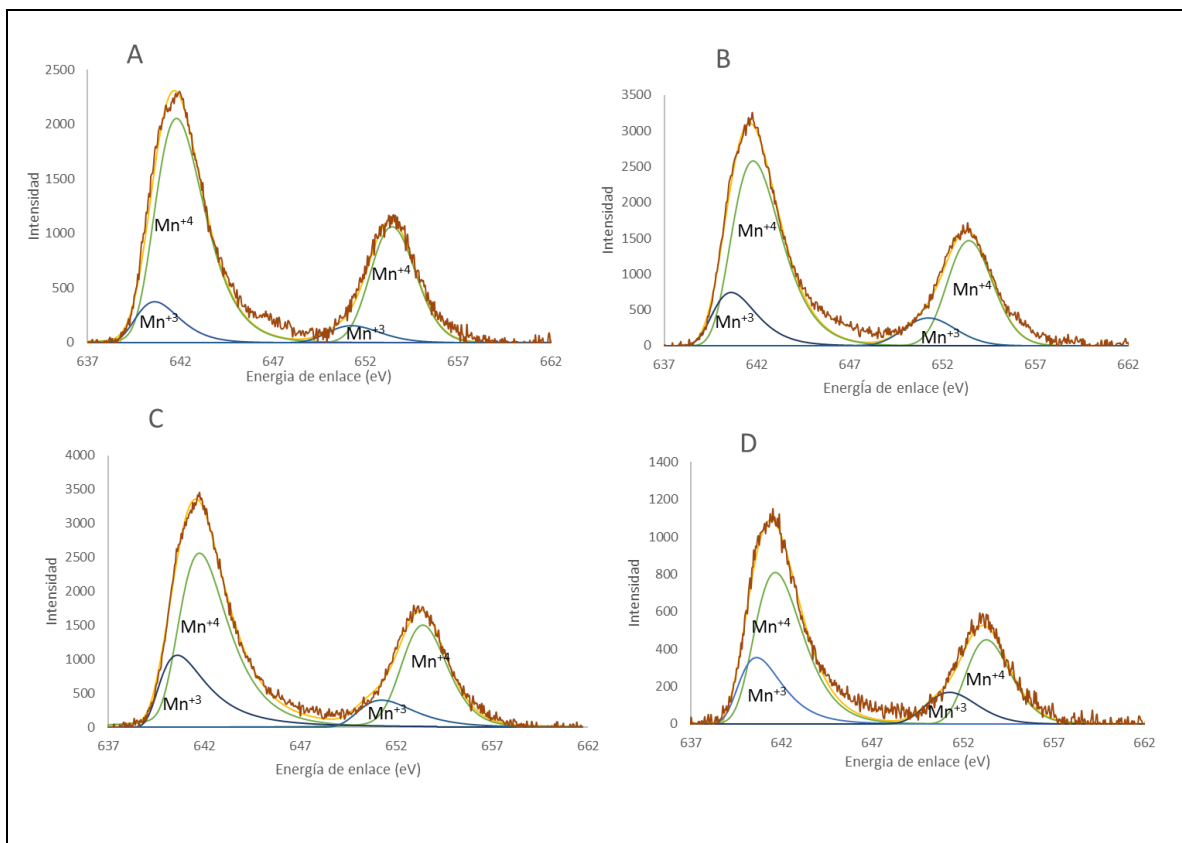
Como se puede observar, de la adición 4 a la 5 comienzan a aparecer las estructuras tipo túnel las cuales aumentan en grosor a medida que se incrementa la adición de  $Tl^+$ . La formación de estas nuevas estructuras coincide con la aparición de  $Tl(I)$  en solución para  $\delta\text{-MnO}_2$  a pH 4, de acuerdo con la Figura 9.

#### **4.2.2.4 Análisis mediante XPS.**

Las figuras 15 y 16 muestran los espectros XPS de Tl y Mn , respectivamente. Estos espectros fueron previamente calibrados respecto a la energía de enlace para el pico C 1s a 284.6 eV. En estas figuras se representan también las deconvoluciones de los picos, donde se muestran las contribuciones de los diferentes estados de oxidación.

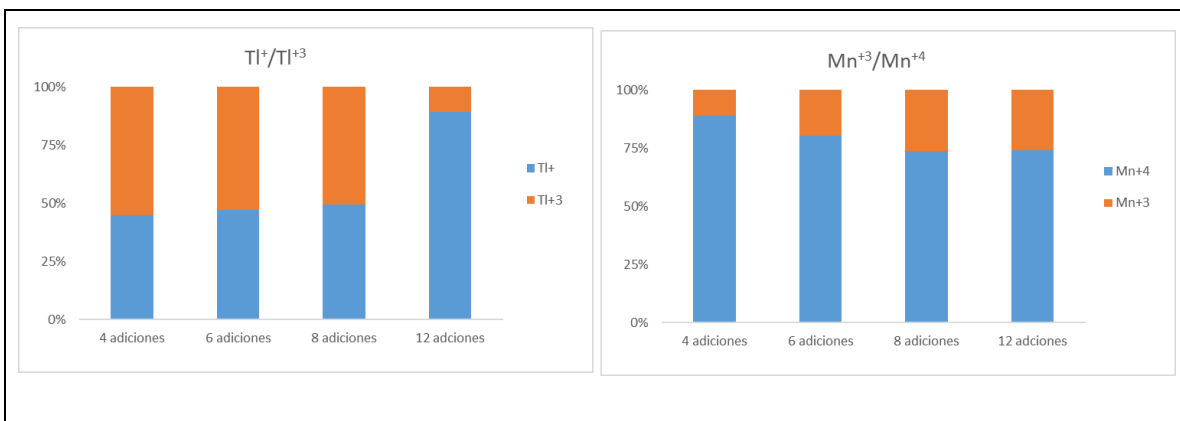


**Figura 15.** Deconvolución de espectros XPS de Ti sorbido en  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 4, después de (A) 4, (B) 6, (C) 8 y (D) 12 adiciones de Ti<sup>+</sup> (0.01 mol de Ti/mol Mn)



**Figura 16.** Deconvolució de espectres XPS de Mn sorbit en  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 4, després de (a) 4, (B) 6, (C) 8 y (D) 12 adicions de TI<sup>+</sup> (0.01 mol de TI/mol Mn)

Las contribuciones de cada estado de oxidación a la composición total del elemento, son graficadas de manera porcentual en la Figura 17.



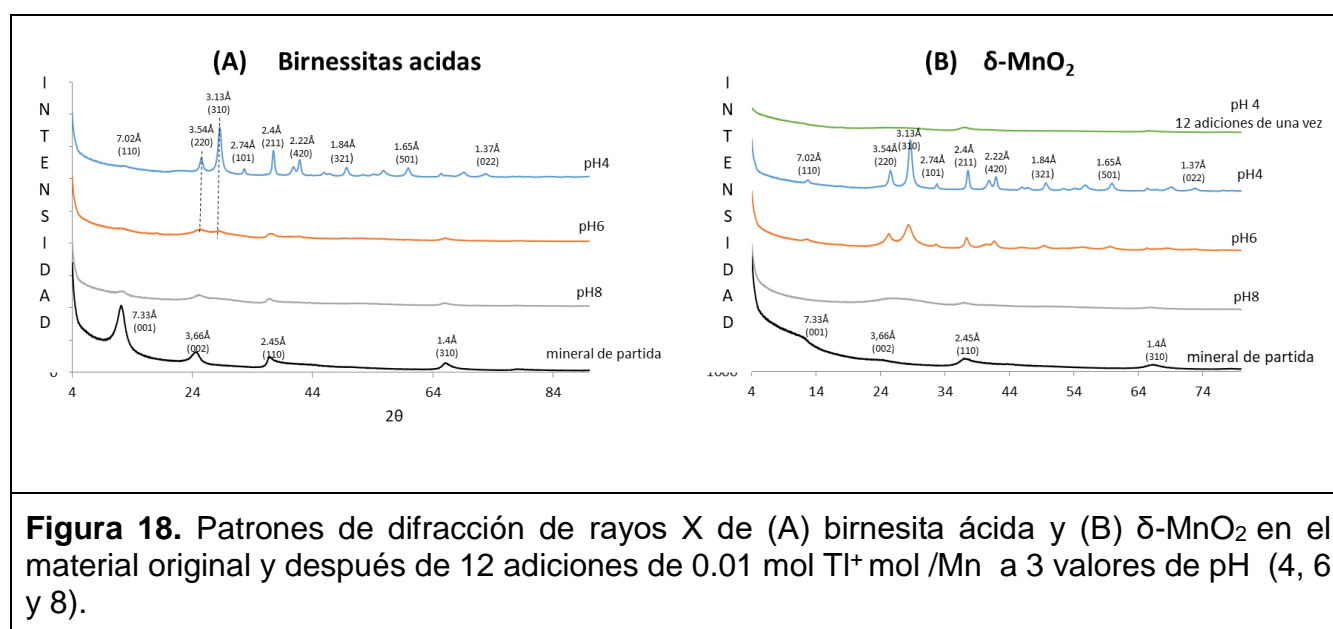
**Figura 17.** Porcentajes relativos de los diferentes estados de oxidación de Tl y Mn, en muestras de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 4, determinados por XPS.

El número de oxidación promedio inicial fue de 4, por lo tanto, el Mn<sup>3+</sup> se origina por la reducción del Mn<sup>4+</sup> por Tl<sup>+</sup>, el cual es a su vez oxidado a Tl<sup>3+</sup> (se forman 2 Mn<sup>3+</sup> por cada Tl<sup>3+</sup>). Hasta las 8 adiciones, la proporción de Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> incrementa en relación con la cantidad de Tl<sup>+</sup> añadida, pero se mantiene constante entre las adiciones 8 y 12. Hay que tener en cuenta que los resultados matemáticos de las deconvoluciones pueden presentar error importante debido a que las señales de Tl<sup>+</sup> y Tl<sup>3+</sup> se encuentran muy cercanas entre sí (por ejemplo: 119.74 y 118.91 eV, respectivamente).

Dado que el Tl<sup>+</sup> es añadido secuencialmente, la proporción de Tl<sup>3+</sup> se incrementa hasta la octava adición alcanzando un 55.1%. Sin embargo, empieza a decrecer marcadamente llegando aproximadamente al 8% después de la doceava adición. Esta concentración tan baja, no puede ser detectada por las técnicas XAS el cual es para el caso del Tl de 10%.

#### 4.2.2.5. Patrones de difracción de rayos X de todas las muestras después de 12 adiciones de TI.

El efecto del pH y el tipo de birnesita en la transformación de fases mencionada anteriormente se puede observar en los patrones de XRD mostrados en la Figura 18.



**Figura 18.** Patrones de difracción de rayos X de (A) birnesita ácida y (B)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> en el material original y después de 12 adiciones de 0.01 mol TI<sup>+</sup> mol /Mn a 3 valores de pH (4, 6 y 8).

Es evidente que los protones juegan un papel fundamental en la transformación de ambas birnesitas causada por el TI<sup>+</sup>. Para la birnesita ácida, los picos que reflejan el espaciado de las láminas a 7.33Å y 3.66Å disminuyen considerablemente a los valores de pH 6 y 8 y desaparecen a pH 4. Para esta muestra claramente se detecta

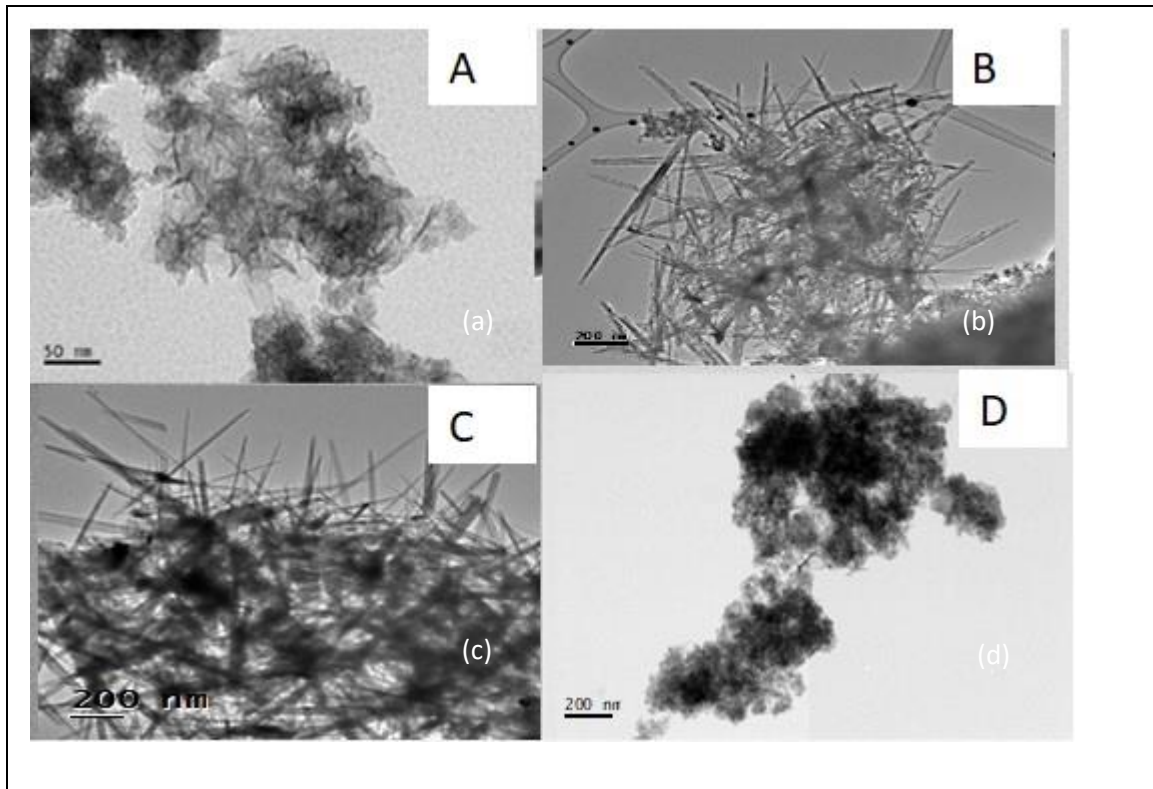


la formación de la estructura tipo túnel. A pH 6, dos pequeños picos aparecen en la región 4.92 y 3.08 Å. Esto que implica que a pH 6 se puede estar formando también la estructura túnel, aunque de muy baja cristalinidad aún. A pH 8 solamente se detecta la disminución en las señales de la birnesita ácida posiblemente causada por la delaminación del mineral de partida.

Para  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, incluso a pH 8, una banda aparece en la región 4.92 a 3.08 Å y a pH 6, la estructura tipo túnel fue también identificada. El difractograma correspondiente a una sola adición de una solución de TI de concentración equivalente a las 12 adiciones, se muestra en la parte superior de la figura 17B. Para estas condiciones, tampoco se observó ninguna transformación, lo que evidencia que la conversión a la fase tipo túnel requiere pequeñas adiciones secuenciales de TI<sup>+</sup>.

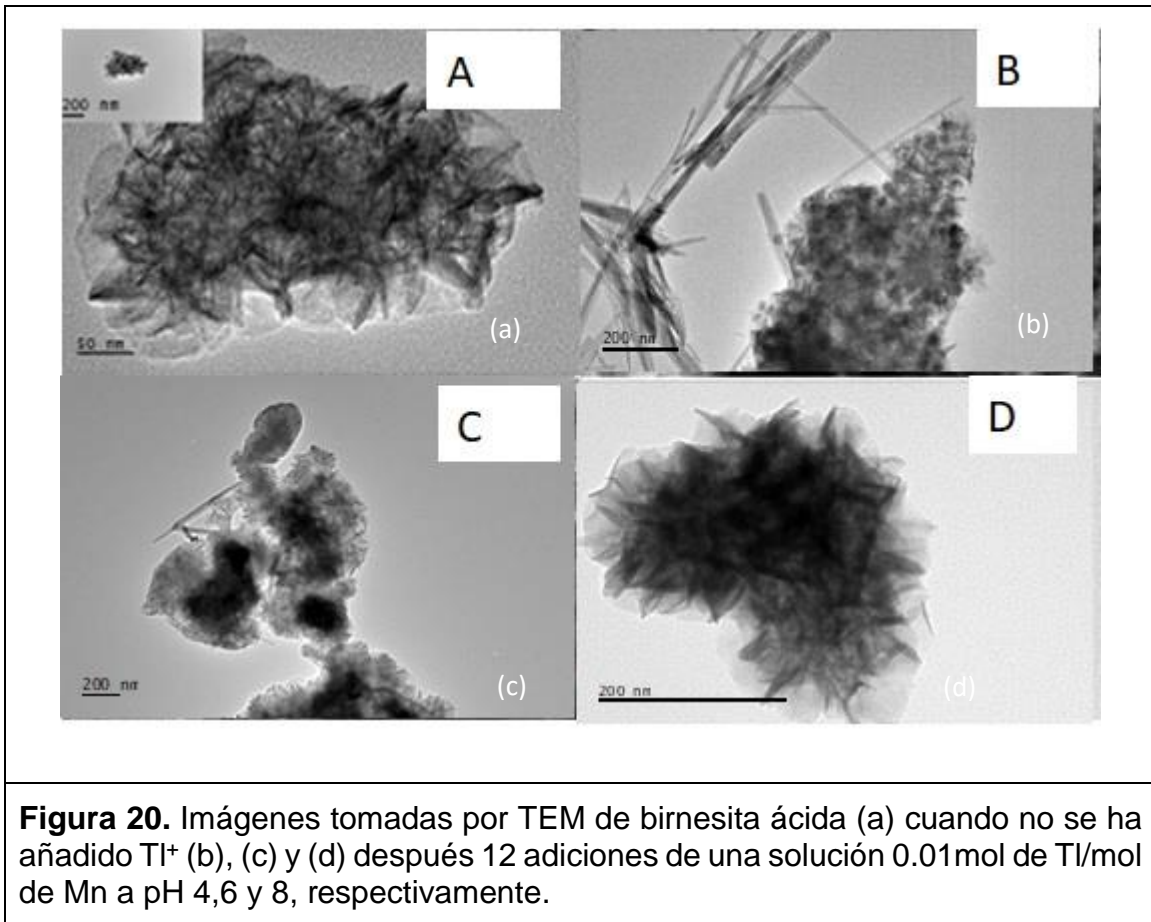
#### **4.2.2.6 Imágenes TEM después de 12 adiciones de TI para ambas birnesitas.**

La figura 19 se corresponde a las imágenes TEM obtenidas de las muestras de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> después de 12 adiciones de una solución de TI 0.01mol TI/mol Mn. La formación de estructuras tipo túnel se observa a pH 4; a pH 6, las proporciones entre las estructuras laminares y tipo túnel son aparentemente equivalentes, mientras que a pH 8, se observa únicamente las estructuras laminares. Las nanoagujas formadas a pH 4 y 6 tienen un grosor entre 5.63-22.83 nm y varían en longitud entre 150 and 400 nm.

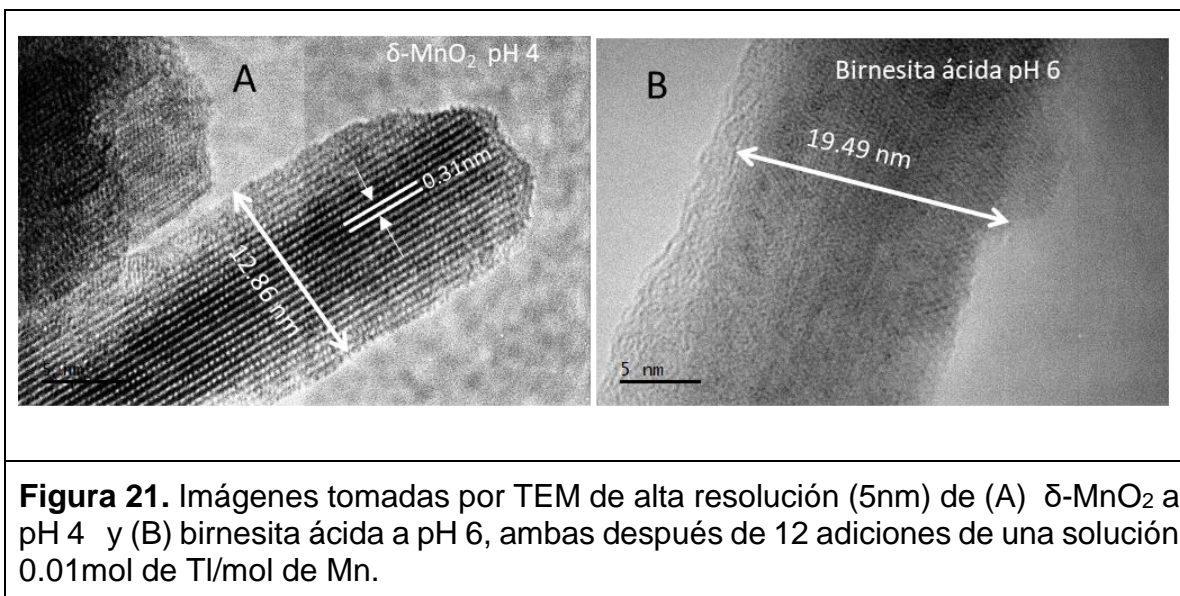


**Figura 19.** Imágenes tomadas por TEM de muestras de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (a) cuando no se ha añadido TI<sup>+</sup> (b), (c) y (d) después de 12 adiciones de una solución 0.01 mol de TI/mol Mn a pH 4, 6 and 8, respectivamente.

Para las muestras de birnesita ácida (figura 20) se observó un comportamiento similar. No se apreciaron nanoagujas a pH 8. A pH 4 y 6 se observó una mezcla de ambas fases y las nanoagujas formadas son más largas (280-700nm) que las detectadas para las muestras de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Asimismo, se observó que para  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, la formación de nano-agujas coincide con la aparición de TI<sup>+</sup> en solución (de figura 9).



Las imágenes seleccionadas de alta resolución de TEM se muestran en la figura 21. En ellas, se puede observar la formación de planos cristalográficos en la muestra de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 4 correspondientes al plano 220 (detectado por XRD). Este plano tiene una distancia interplanar de 0.31 nm. Por otra parte, para birnesita ácida a pH 6, la imagen de alta resolución muestra una nanoaguja más ancha y la ausencia de planos cristalográficos bien definidos.



#### 4.2.2.7. Análisis de Área Superficial Específica (ASE)

El valor de ASE se relaciona de manera directa con el tamaño de los agregados o partículas del mineral (tabla 4). Para  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> el ASE del mineral original (250 m<sup>2</sup>/g) es considerablemente mayor que el ASE de la birnesita ácida (40 m<sup>2</sup>/g), por lo tanto, el  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> está compuesto de partículas/agregados más pequeños. Los valores de ASE después de 12 adiciones de TI<sup>+</sup> se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6.** Valores de ASE de las dos birnesitas antes y después de 12 adiciones de TI<sup>+</sup> a diferentes pH.

$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	ASE (m <sup>2</sup> /g)	Birnesita ácida	ASE (m <sup>2</sup> /g)
Mineral original	250.0	Mineral original	40.0
pH 4	34.8	pH 4	44.6
pH 6	103.9	pH 6	101.3

pH 8	145.9	pH 8	43.4
------	-------	------	------

El error de estas mediciones es del 2%

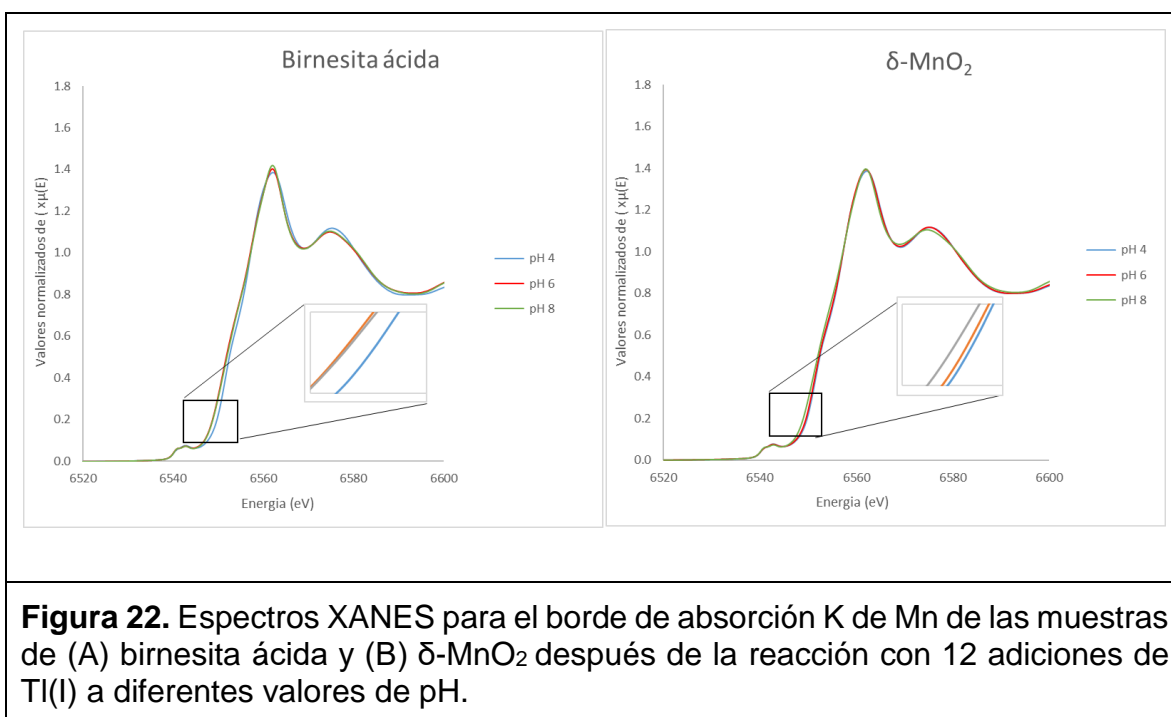
Después de 12 adiciones de 0.01 molTI/mol Mn en  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 4, se observa una disminución drástica de ASE lo que se corresponde con la formación del mineral tipo túnel observada por XRD y TEM. Esto se debe a que la mayoría de la superficie exterior del mineral laminar se convierte en superficie interna en el mineral tipo túnel. A medida que el pH aumenta, esta disminución de ASE, es menos evidente, ya que se forma menor proporción del mineral tipo túnel.

Sin embargo, para el caso de la birnesita ácida no se puede establecer una tendencia tan clara. Los valores ASE de este mineral después de 12 adiciones de la solución de TI<sup>+</sup> a pH 4 y 8, son muy similares al valor del material original. En el caso de pH 8, es algo de esperar, debido a que no existen cambios de fase, pero a pH 4, donde se forma la fase tipo túnel, se esperaría un menor valor de ASE. Por el contrario, el alto valor obtenido a pH 6, donde la mayoría del sólido esta como mineral laminar, puede ser explicada por la delaminación y la disolución parcial de la birnesita inicial, que produce la formación de partículas menores. Este debería ser el caso también de la birnesita ácida a pH 8 a menos que una relativamente pequeña cantidad del TI<sup>+</sup> total sorbido sea oxidada, causando un efecto menos fuerte de disolución/delaminación de las partículas a pH 8.

#### 4.2.2.8. Absorción de Rayos X (XAS).

##### 4.2.2.8.1 Análisis de espectros de Mn.

Los espectros XANES para las muestras de birnesita ácida y  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, a diferentes valores de pH, se muestran en la Figura 22.

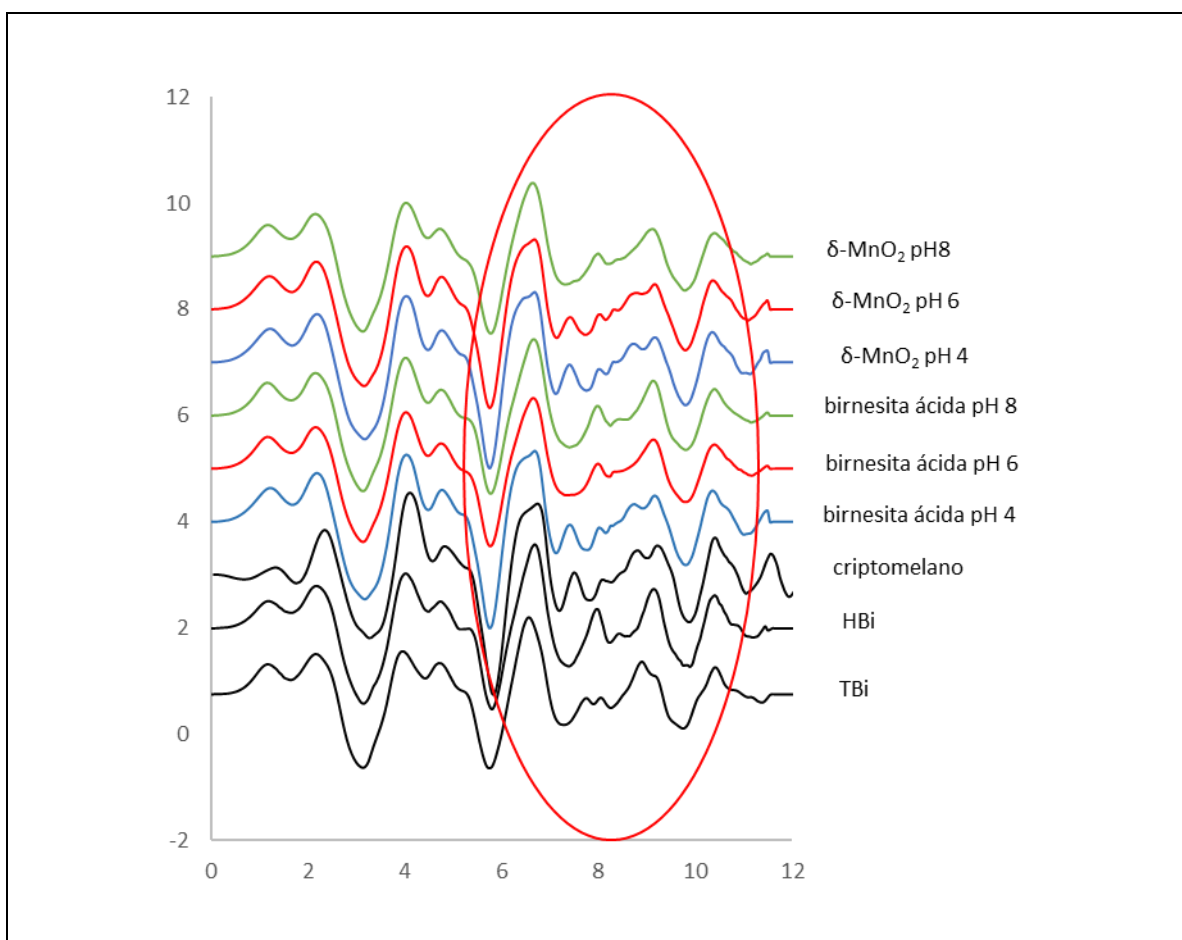


Estos espectros son muy similares entre sí, evidenciado que no se producen grandes cambios en el número de oxidación o en la geometría de la estructura.

Sin embargo, en una observación detallada de los bordes de absorción, se puede establecer que hay un muy ligero aumento en el número de oxidación de Mn a medida que el pH disminuye, siendo las muestras a pH 4 las que mayor número de

oxidación presentan. Esto se puede interpretar como una menor reducción del Mn(IV) original en las birnesitas a pH 4, aunque el cambio es demasiado pequeño y podría estar dentro del error experimental de la técnica.

Los espectros normalizados en espacio  $k$  del borde de absorción K de Mn se presentan en la Figura 23 junto a 3 espectros de los estándares utilizados.

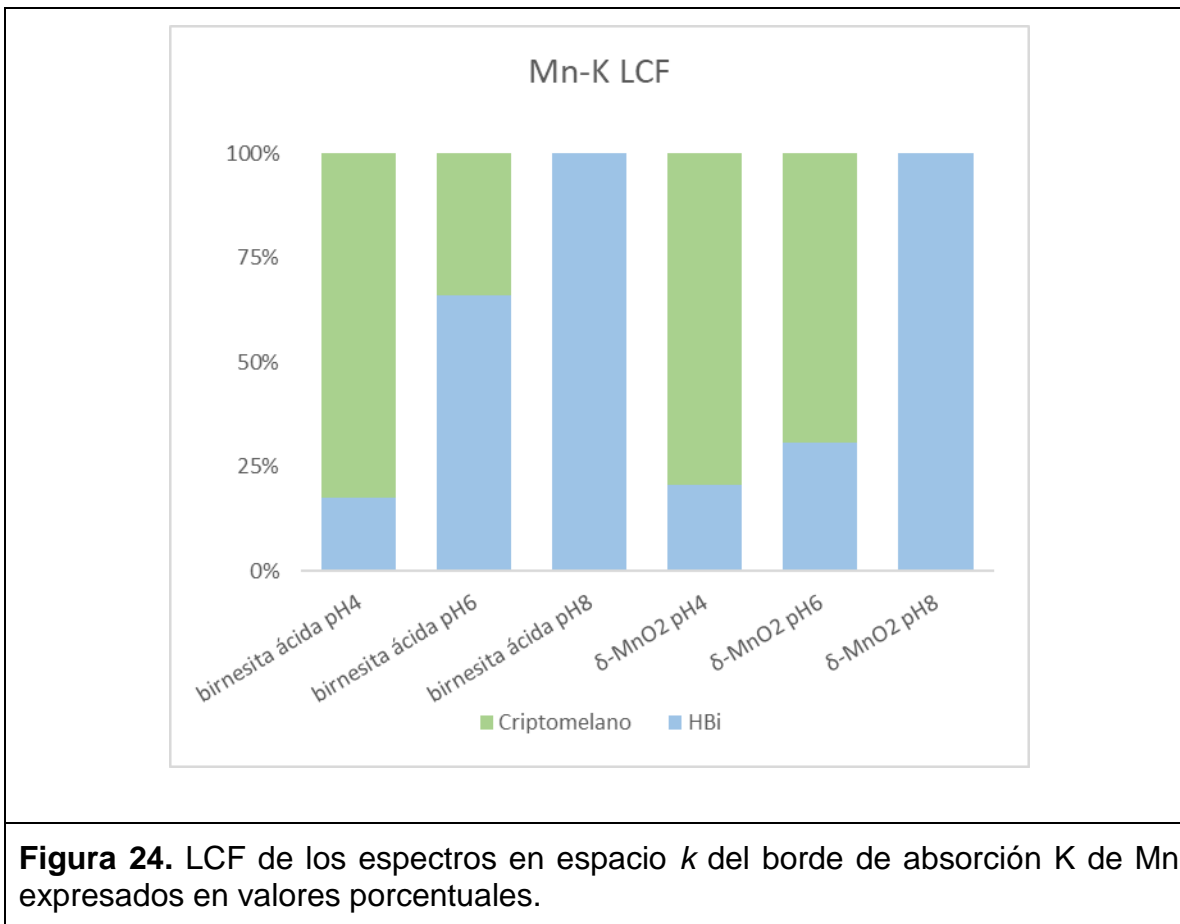


**Figura 23.** Espectros en el espacio  $k$  para el borde de absorción K de Mn de las muestras de (A) birnesita ácida y (B)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> después de la reacción con 12 adiciones de Tl(I) a diferentes valores de pH. Se incluyen como referencia los espectros de birnesita triclinica (TBi), birnesita hexagonal(HBi) y criptomelano.

Aunque hay mucho parecido entre estándares y muestras, existen algunas diferencias que son muy útiles a la hora de interpretar este tipo de espectros. Las señales que varían se localizan en la región 6.5-9.5 Å<sup>-1</sup> (círculo rojo). Específicamente, los picos a 6.7 y 9.2 Å<sup>-1</sup> son más estrechos e intensos en las muestras donde el mineral laminar es predominante (TBi, HBi, δ-MnO<sub>2</sub> a pH 8 y birnesita ácida a pH 6 y 8). Estas señales son menos intensas y más anchas en las muestras donde predomina el mineral tipo túnel (criptomelano, δ-MnO<sub>2</sub> a pH 4 y 6 y birnesita ácida a pH 4). Este comportamiento ha sido reportado anteriormente en otros trabajos donde se compara entre los dos tipos de estructuras (laminar y tipo túnel) en óxidos de manganeso (Atkins et al., 2014; Manceau y Combes, 1988).

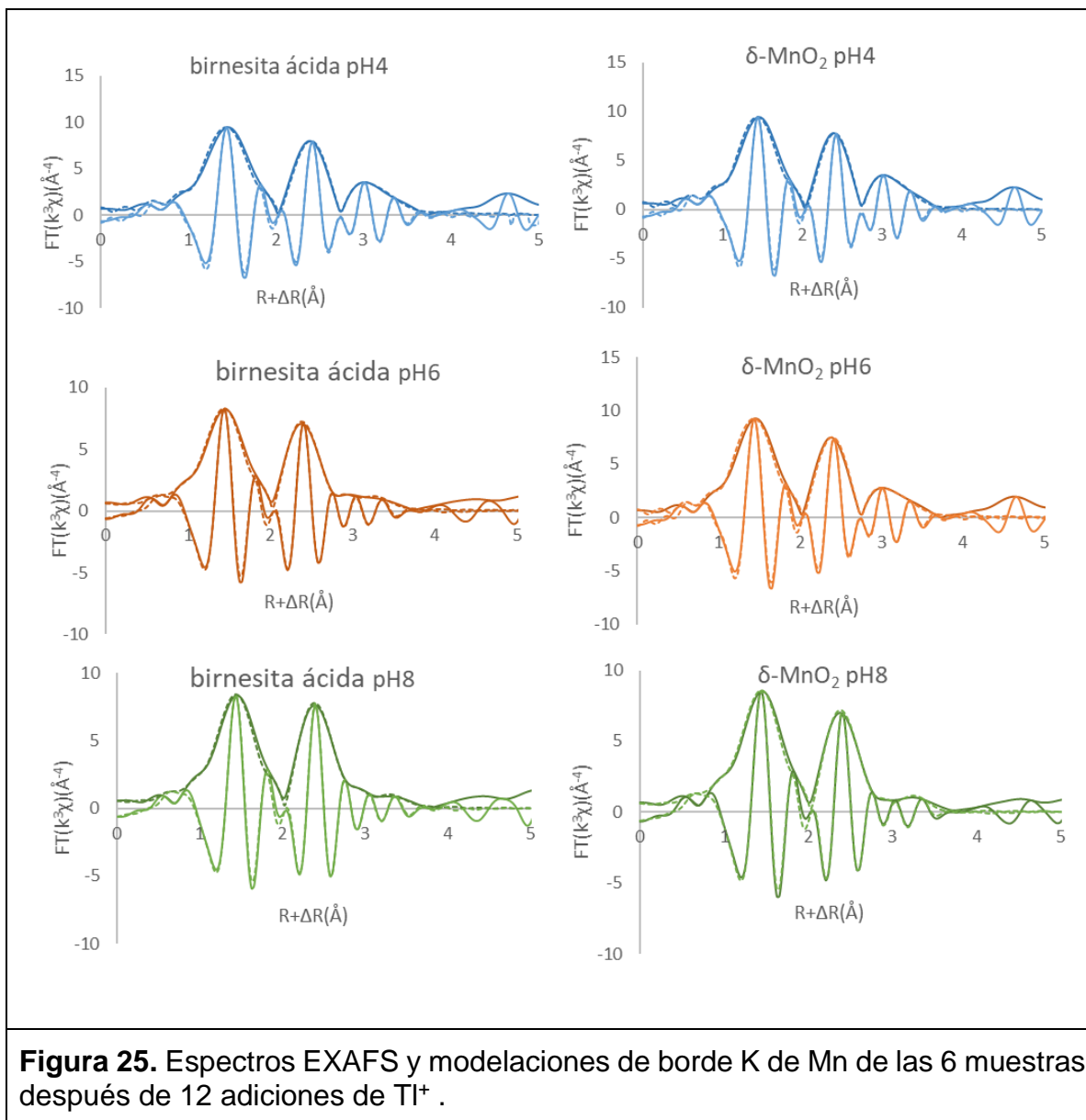
Utilizando estos espectros en espacio  $k$ , se realizó el ajuste de combinación lineal (LCF) de las muestras experimentales. Este ajuste compara de forma cuantitativa los espectros de las muestras experimentales con los espectros de los patrones empleados. El resultado de estos análisis se muestran en la Figura 24.





La bajos valores de error en estos ajustes (ver Anexo 2) evidencian que todas las muestras contienen importantes contribuciones de  $Mn^{+3}$  lo cual corrobora que han ocurrido las reacciones de comproporcionación. Los LCF proporcionan información cuantitativa de los resultados obtenidos en las técnicas anteriormente analizadas (XRD, TEM y ASE).

Los espectros de transformada de Fourier (espacio  $R$ ) fueron obtenidos utilizando el programa Artemis (Ravel y Newville, 2005). Estos espectros, junto a su modelación, empleando FEFF 8.0 (Rehr et al., 2010) se presentan en la Figura 25.



Los valores cuantitativos de estos ajustes se muestran en la Tabla 7 a continuación.

**Tabla 7 .** Parametros de los ajustes de los espectros del borde de absorción K de Mn

	capa	C.N.	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	$E_0(\text{eV})$	$S_0^2$	R-factor	
Acid Birn pH4	Mn-O1	4	1.843(0.008)	0.002(0.001)	-	7.65(1.56)	0.58(0.08)	0.0078
	Mn-O2	2	1.964(0.009)	0.004(0.001)				
	Mn-Mn1edge	4	2.879(0.010)	0.003(0.001)				
	Mn-Mn2edge	2	3.036(0.029)					
	Mn-O3	4	3.509(0.024)	0.005(0.001)				
	Mn-O4	2	3.758(0.078)					
	Mn-Mncorner	1.319(0.19)	3.458(0.035)	0.005(0.001)				
Acid Birn pH6	Mn-O1	4	1.846(0.007)	0.002(0.001)	-	7.45(1.18)	0.52(0.06)	0.0063
	Mn-O2	2	1.961(0.008)	0.003(0.001)				
	Mn-Mn1edge	4	2.860(0.010)	0.003(0.001)				
	Mn-Mn2edge	2	3.004(0.023)					
	Mn-O3	4	3.610(0.044)	0.005(0.002)				
	Mn-O4	2	3.795(0.039)					
	Mn-Mncorner	0.854(0.29)	3.485(0.066)	0.007(0.003)				
Acid Birn pH8	Mn-O1	4	1.844(0.008)	0.002(0.001)	-	7.14(1.22)	0.52(0.06)	0.0065
	Mn-O2	2	1.959(0.008)	0.003(0.001)				
	Mn-Mn1edge	4	2.853(0.009)	0.002(0.001)				
	Mn-Mn2edge	2	2.987(0.023)					
	Mn-O3	4	3.605(0.051)	0.005(0.002)				
	Mn-O4	2	3.792(0.036)					
	Mn-Mncorner	0.681(0.022)	3.483(0.069)	0.007(0.004)				

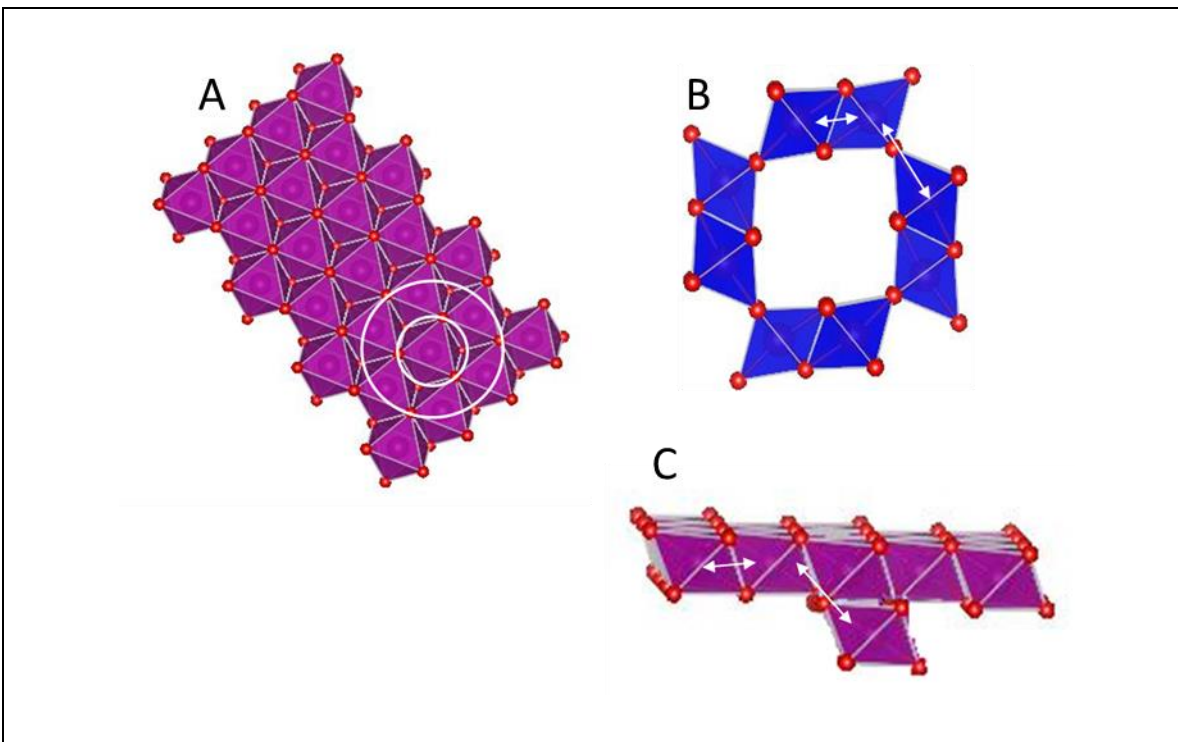
**C.N:** Numero de átomos vecinos  $\sigma^2$ : factor Debye-Waller.  **$E_0$ :** Desplazamiento de energía del valor teórico.  **$S_0^2$ :** factor de reducción de amplitud.

Tabla 7 . Continuación.

	shell	C.N.	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	$E_0(\text{eV})$	$S_0^2$	R-factor
$\delta$ - MnO <sub>2</sub> pH4	Mn-O1	4	1.844(0.008)	0.002(0.001)	-	0.58(0.08)	0.0089
	Mn-O2	2	1.965(0.009)	0.004(0.001)			
	Mn-Mn1edge	4	2.882(0.011)	0.003(0.001)			
	Mn-Mn2edge	2	3.039(0.031)	0.005(0.001)			
	Mn-O3	4	3.515(0.024)	0.005(0.001)			
	Mn-O4	2	3.760(0.045)	0.005(0.001)			
	Mn-Mncorner	1.432(0.214)	3.455(0.038)	0.005(0.001)			
$\delta$ - MnO <sub>2</sub> pH6	Mn-O1	4	1.844(0.008)	0.002(0.001)	-	0.57(0.08)	0.0069
	Mn-O2	2	1.964(0.009)	0.004(0.001)			
	Mn-Mn1edge	4	2.877(0.011)	0.003(0.001)			
	Mn-Mn2edge	2	3.033(0.032)	0.005(0.001)			
	Mn-O3	4	3.510(0.026)	0.005(0.001)			
	Mn-O4	2	3.764(0.048)	0.011(0.002)			
	Mn-Mncorner	0.841(0.239)	3.450(0.066)	0.011(0.002)			
$\delta$ - MnO <sub>2</sub> pH8	Mn-O1	4	1.846(0.007)	0.003(0.001)	-	0.53(0.06)	0.0071
	Mn-O2	2	1.961(0.008)	0.003(0.001)			
	Mn-Mn1edge	4	2.863(0.061)	0.003(0.001)			
	Mn-Mn2edge	2	3.008(0.023)	0.003(0.001)			
	Mn-O3	4	3.663(0.091)	0.010(0.001)			
	Mn-O4	2	3.811(0.048)	0.010(0.001)			
	Mn-Mncorner	0.579(0.154)	3.520(0.085)	0.010(0.001)			

**C.N:** Numero de átomos vecinos  $\sigma^2$ : factor Debye-Waller. **E<sub>0</sub>:** Desplazamiento de energía del valor teórico. **S<sub>0</sub><sup>2</sup>:** factor de reducción de amplitud. ; **R-factor:** Es una medida de la suma cuadrática media del desajuste en cada punto de datos.

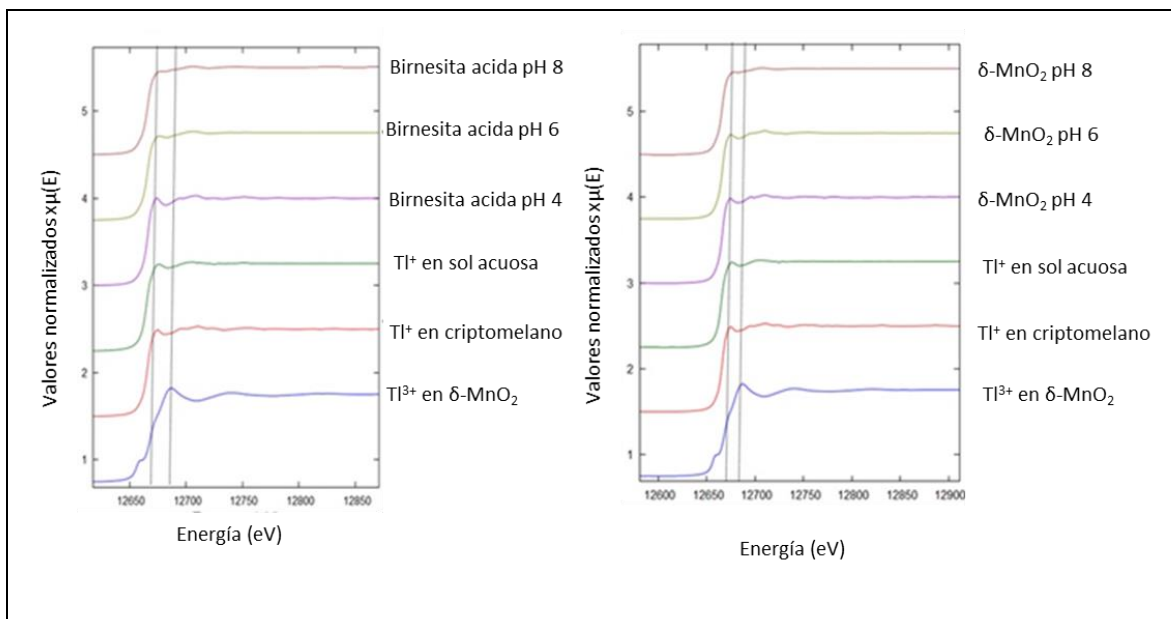
En la figura 24, el ajuste del primer pico indica las contribuciones de la primera capa de las distancias interatómicas Mn-O ( $R+\Delta R \sim 1.5 \text{ \AA}$ ) las cuales, al ajustar la ecuación de EXAFS, se obtuvo que corresponden a las distancias reales de  $1.84 \text{ \AA}$  y  $1.96 \text{ \AA}$ . Estas distancias son las del octaedro de Mn-O<sub>6</sub>, cuyos números de coordinación son 4 y 2, respectivamente. Esta división de distancias similares se debe al efecto Jahn-Teller explicado anteriormente en la sección 3.2.4.1. El segundo pico, corresponde a las distancias interatómicas de la primera capa Mn-Mn ( $R+\Delta R \sim 2.5 \text{ \AA}$ ), específicamente cuando los octaedros Mn-O<sub>6</sub> comparten bordes (Kim et al., 2011; Poyraz et al., 2017). Este pico corresponde con las distancias reales de  $2.86 \text{ \AA}$  y  $2.99 \text{ \AA}$  dadas por las contribuciones de las distancias interatómicas con números de coordinación 4 y 2, respectivamente. Un tercer pico de menor intensidad se puede apreciar a  $R+\Delta R \sim 3.03 \text{ \AA}$ . Este está relacionado con las distancias Mn-Mn cuando los octaedros Mn-O<sub>6</sub> comparten una esquina y uno de ellos se encuentra fuera de la lámina (Webb et al., 2005; Yang et al., 2018) o forman  $90^\circ$  entre sí, en una estructura tipo túnel (Poyraz et al., 2017). Este pico corresponde a distancias reales en el intervalo de  $3.46\text{-}3.52 \text{ \AA}$ . Para mejor comprensión del significado de estas distancias se construyó la Figura 26.



**Figura 26.** Representación de las distancias interatómicas modeladas por EXAFS. a) Vista superior de la estructura laminar (los círculos blancos de menor y mayor diámetro representan las distancias Mn-O de la primera (~1.84-1.96 Å) y la segunda capa (~3.56-3.71 Å), respectivamente). b) y c) Vistas laterales de las estructuras tipo túnel y laminares, respectivamente (las flechas dobles horizontales representan las distancias menores Mn-Mn (~2.88-2.99 Å) y las diagonales, las distancias mayores Mn-Mn (~3.46-3.52 Å)). Todas las representaciones fueron hechas con el software VESTA.

#### 4.2.2.8.1 Análisis de espectros de Tl.

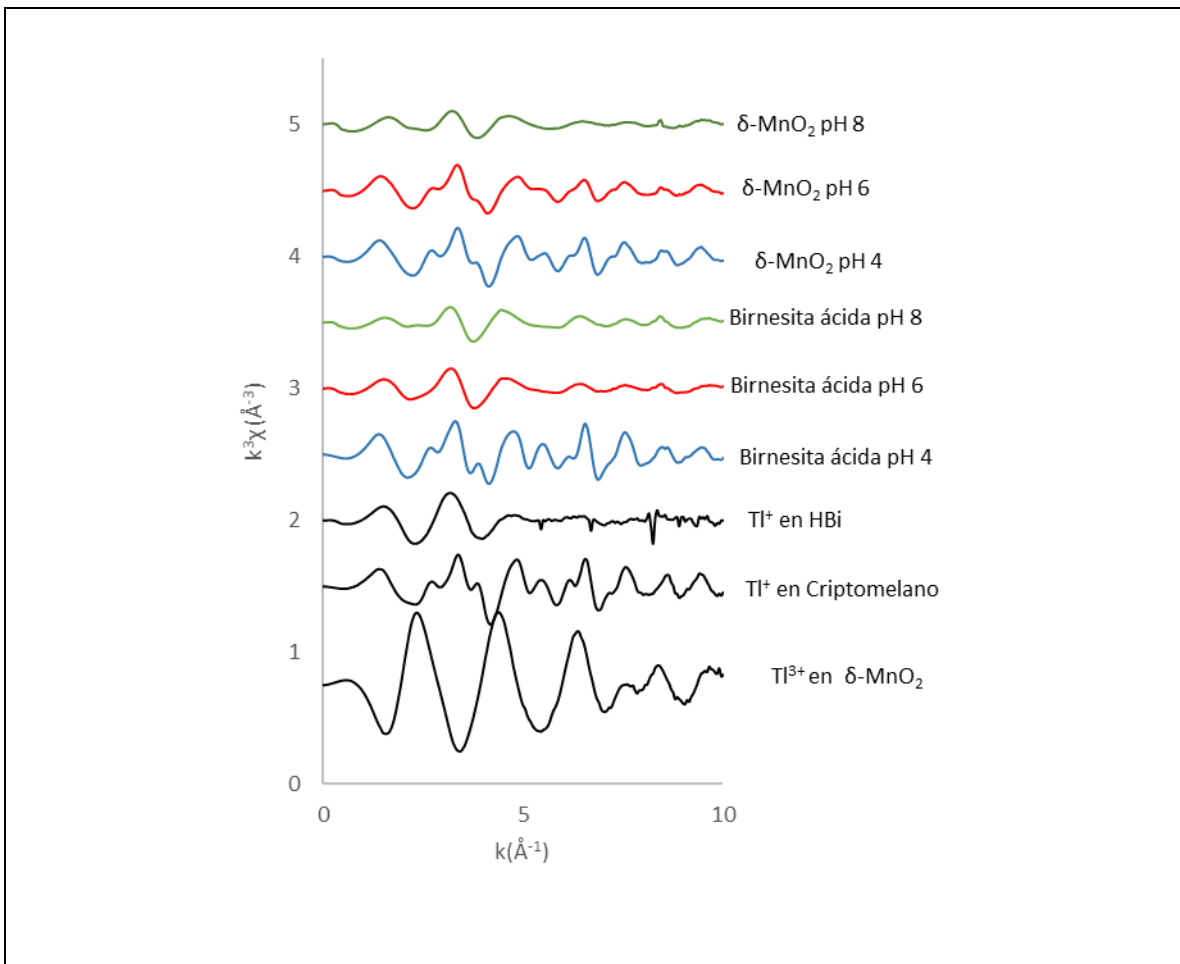
Los espectros XANES de absorción del borde  $L_{III}$  de Tl se muestran en la figura 27 junto a dos estándares de  $Tl^{+3}$  en  $\delta$ - $MnO_2$  y  $Tl^+$  en criptomelano.



**Figura 27.** Espectros XANES del borde de absorción  $L_{III}$  de Tl para las muestras de birnesita ácida y  $\delta\text{-MnO}_2$  después de 12 adiciones de 0.01 mol de Tl/mol de Mn a pH 4, 6 and 8. Para fines comparativos, se incluyeron los espectros de  $\text{Tl}^{+3}$  en  $\delta\text{-MnO}_2$  y  $\text{Tl}^+$  en criptomelano, ambos espectros fueron tomados de Wick et al. (2019).

En todas las muestras analizadas con 12 adiciones de 0.01 mol de Tl/mol de Mn, el hombro pre-borde de  $\text{Tl}^{+3}$  (12 659 eV) se encuentra ausente. La línea vertical en 12 675 eV indica el borde de absorción de  $\text{Tl}^+$  y coincide con los máximos de absorción de todas las muestras analizadas, lo que sugiere que  $\text{Tl}^+$  es el estado de oxidación predominante. La segunda línea vertical en 12 687 eV corresponde con el borde de absorción de  $\text{Tl}^{+3}$  el cual no coincide con ninguna de las muestras analizadas.

Los espectros en espacio  $k$  del borde de absorción  $L_{III}$  de Tl se presentan en la Figura 28 junto a 3 espectros de los estándares utilizados.



**Figura 28.** Espectros EXAFS del borde de absorción  $L_{III}$  de Tl de las 6 muestras después de 12 adiciones de 0.01 mol Tl/mol de Mn, se presentan además 3 estándares. Los espectros en negro corresponden a los estándares empleados y los de colores corresponden a las muestras. .

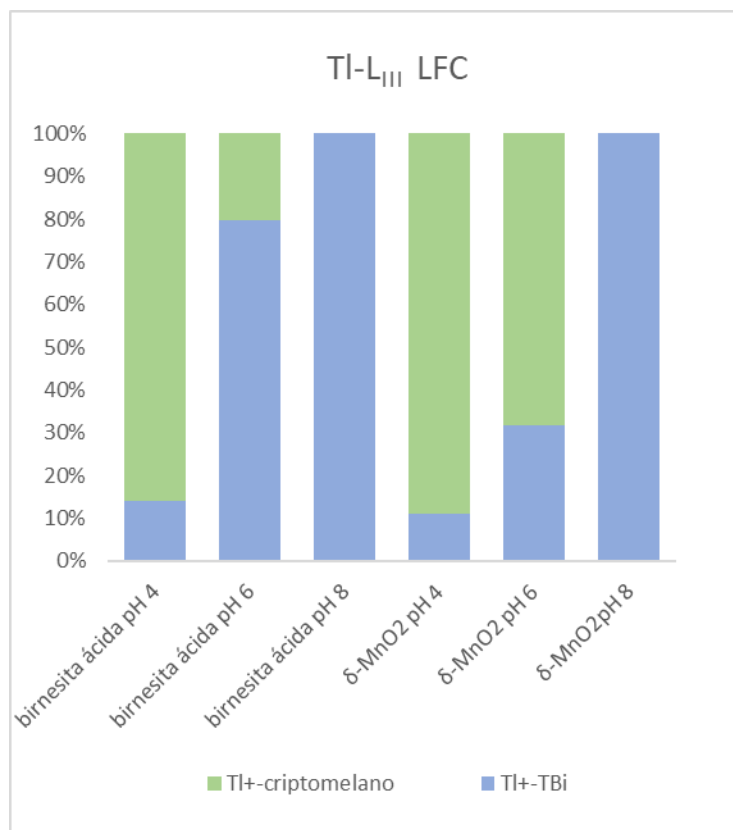
Al comparar la amplitud e intensidad del espectro en espacio  $k$  de  $Tl^{+3}$  en  $\delta\text{-MnO}_2$  con las muestras, no se observan en ninguna de estas, los picos distintivos que aparecen en el estándar lo que corrobora que el principal estado de oxidación es  $Tl^+$ . Este resultado es acorde con el obtenido por XPS para  $\delta\text{-MnO}_2$  a pH 4, donde el  $Tl^{+3}$  representa menos del 10% del contenido total de Tl.



Los espectros de las muestras de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 4 y 6 así como de birnesita ácida a pH 4, son muy similares a los de Tl<sup>+</sup> en criptomelano, donde el Tl<sup>+</sup> deshidratado se encuentra reemplazando a K<sup>+</sup> en el centro del túnel.

Los espectros de las muestras restantes (birnesita ácida a pH 8 y 6 junto a  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 8) son muy similares a los espectros de Tl<sup>+</sup> sorbido en TBi, donde Tl<sup>+</sup> permanece hidratado debido a la ausencia de vacancias (Peacock y Moon, 2012).

Los resultados de los LCF de los espectros normalizados se muestran en la Figura 29. Estos confirman las observaciones cualitativas hechas anteriormente y coinciden con los LCF de Mn. Los valores cuantitativos de estos LCF y sus factores de ajuste se muestran en el anexo 2.

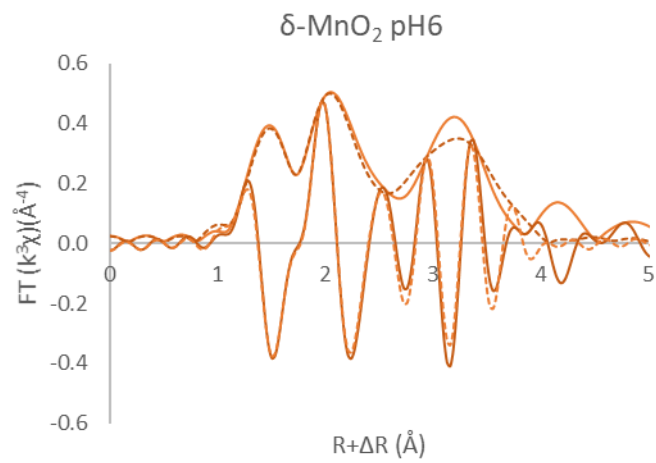
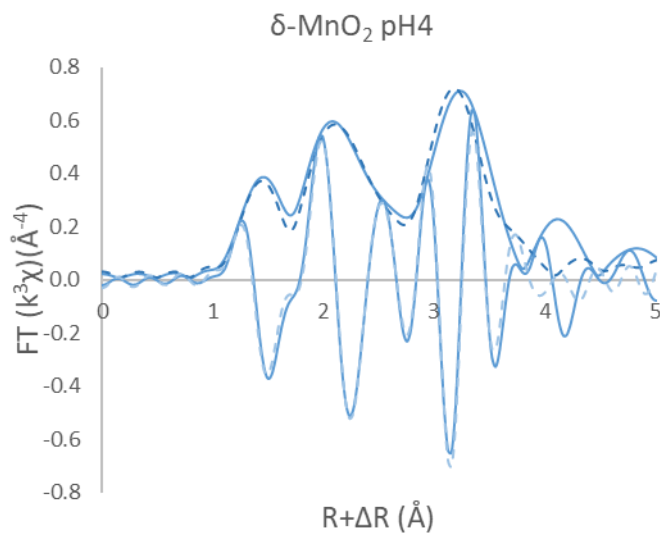
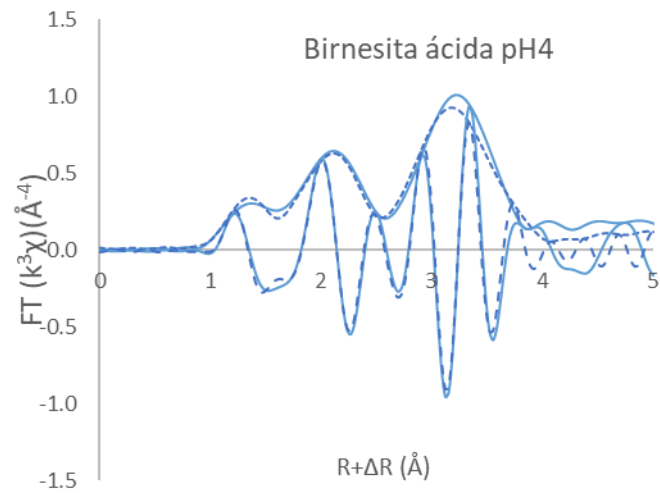


**Figura 29.** LCF de los espectros en espacio  $k$  del borde de absorción  $L_{III}$  de TI, expresado en valores porcentuales.

Las muestras a pH 4 y 6 tanto de  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> como de birnesita ácida, muestran una mezcla de TI<sup>+</sup> en el centro de los túneles y TI<sup>+</sup> hidratado en la zona de intercapas de las birnesitas. Los espectros a pH 8 en ambos tipos de birnesitas, solo muestran la existencia de TI<sup>+</sup> hidratado en la zona de intercapas. Las diferencias más importantes entre  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> y birnesita ácida se observaron a pH 6 y estuvieron dadas por las diferentes contribuciones de cada tipo de complejo (esfera externa/esfera interna).

Para la primera, se determinó mayor presencia de  $Tl^+$  en estructuras tipo túnel, mientras que para el segundo predomina el  $Tl^+$  en la zona de intercapas.

Similarmente a como se procedió con el Mn, los espectros EXAFS del borde  $L_{III}$  de Tl transformados a magnitud de Fourier fueron ajustados usando FEFF 8.0, siempre que esto fuera posible. En el caso del Tl, las muestras de birnesita ácida a pH 6 y 8 así como la de  $\delta$ - $MnO_2$  a pH 8, como se observó en los espectro en el espacio k, muestran espectros de amplitudes muy bajas y de baja calidad de forma general, por lo que no fue posible realizar la modelación de la primera capa. Esto se debe a que el  $Tl^+$  se encuentra como complejo de esfera externa y en estas condiciones la capa de hidratación es muy irregular (Peacock y Moon, 2012; Wick et al., 2019). Para las restantes muestras,  $\delta$ - $MnO_2$  a pH 4 y 6 y birnesita ácida a pH 4 la modelación se realizó siguiendo el modelo propuesto recientemente para  $Tl^+$  en el centro del túnel de criptomelano (Wick et al., 2019). Los autores de este modelo plantean que, debido a la gran cantidad de rutas que se superponen en esta estructura, su modelación resulta muy compleja, por ello sugieren hacerlas solamente para las dos primeras distancias (Tl-O y Tl-Mn) y escalar linealmente las mayores distancias interatómicas y los factores Debye-Waller de estas, hasta 4.54Å. El valor del factor de amplitud ( $S_0^2=0.96$ ) fue también fijado de acuerdo con este modelo. Los resultados de estas modelaciones se muestran en la Figura 30.



**Figura 30.** Espectros EXAFS y modelaciones del borde  $L_{III}$  de TI de 3 birnesitas después de 12 adiciones de  $Ti^{+}$ .

Las distancias TI-O se encuentran en el intervalo de 2.63 a 2.79 Å y las distancias TI-Mn entre 3.60 y 3.68 Å. La amplia variación en estas distancias se debe probablemente a la contribución de las fracciones de  $Ti^{+3}$  detectadas por XPS.

Los parámetros cuantitativos de los ajustes arriba mencionados se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Parámetros de ajuste de las distancias interatómicas menores de TI-O y TI-Mn en birnesita ácida a pH 4 y  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 4 y 6 después de 12 adiciones de una solución 0.01 mol de  $Ti^{+}$ /mol Mn.

	Capa	C.N.	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	$E_0(\text{eV})$	R-factor
<b>birnesita ácida pH4</b>	TI-O1	4	2.697(0.026)	0.015(0.004)	-8.59(1.87)	0.116
	TI-Mn1	4	3.600(0.017)	0.011(0.002)		
<b><math>\delta</math>-MnO<sub>2</sub> pH4</b>	TI-O1	4	2.793(0.016)	0.016(0.003)	2.80(0.56)	0.207
	TI-Mn1	4	3.678(0.011)	0.012(0.002)		
<b><math>\delta</math>-MnO<sub>2</sub> pH6</b>	TI-O1	4	2.625(0.044)	0.017(0.008)	9.34(2.90)	0.284
	TI-Mn1	4	3.608(0.032)	0.015(0.005)		

**C.N.:** Número de átomos vecinos; **R:** Distancia interatómica;  **$\sigma^2$ :** Factor Debye-Waller;  **$E_0$ :** Desplazamiento del valor de Energía del valor teórico; **R-factor:** Es una medida de la suma cuadrática media del desajuste en cada punto de datos  **$S_0^2$ :** Factor de reducción de amplitud.

### 4.2.3. Mecanismos de sorción de cantidades secuenciales de TI en birnesitas hexagonales.

El conjunto de técnicas analíticas empleadas en el presente trabajo para el análisis de las muestras de birnesitas hexagonal, después de reaccionar con  $Tl^+$ , permite proponer el mecanismo más probable que ocurre cuando el  $Tl^+$  es añadido en proporciones pequeñas de manera secuencial y dejando equilibrar por largos periodos de tiempo. Inicialmente,  $Tl^+$  se sorbe y se oxida a  $Tl^{3+}$ , el cual permanece enlazado por encima/debajo de las vacancias y se produce a su vez  $Mn^{2+}$ , que finalmente se convierte en  $Mn^{3+}$  en la fase sólida. Sin embargo, esta producción inicial de  $Mn^{3+}$ , provocada inicialmente por la oxidación de  $Tl^+$ , continúa sin la participación de este proceso, según los resultados de EXAFS y XPS que muestran que menos del 10% del TI, después de 12 adiciones, es  $Tl^{3+}$ . A pH4, esta cantidad corresponde a menos de  $0.1 \cdot 0.085 = 0.0085$  para  $\delta\text{-MnO}_2$  y menos del  $0.1 \cdot 0.13 = 0.013$  para birnesita ácida. Estas cantidades son muy inferiores a las requeridas para alcanzar el contenido final de  $Tl^{3+}$  en la estructura tipo criptomelano [ $K, Na(Mn_7^{4+}, Mn^{3+})O_{16}$ ], en la cual, el  $Mn^{3+}$  es la octava parte del total de Mn (a  $1/8 = 0.125 \text{ Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$ ), para llegar a este contenido  $Mn^{3+}$ , se debería de haber detectado más de 5-7 veces el contenido de  $Tl^{3+}$  del que realmente se detectó en nuestro estudio.

Una posible explicación para la formación de estructuras tunelares a pesar las grandes cantidades de  $Mn^{3+}$  necesarias, es que el agua actúe como agente reductor

y que las nanopartículas de birnesitas sean capaces de oxidar agua para producir  $O_2$ . En nuestro sistema experimental no se pudo identificar otro posible reductor para explicar el contenido de  $Mn^{3+}$  en las estructuras tunelares formadas. Los cationes de  $Tl^+$  son especies muy estables en ambientes óxicos (Casiot et al., 2011; Lin y Nriagu, 1998; Vink, 1993) pero son oxidados, al menos parcialmente por las nanopartículas de  $MnO_2$ . Por lo tanto, se infiere que estos deben tener un potencial de oxidación mayor que el oxígeno, y por lo tanto el agua debe tener un potencial mayor que el  $Tl^+$  para reducir  $MnO_2$ , pero debe necesitar una energía de activación para que ocurra el proceso espontáneo, la cual es, posiblemente, proporcionada por la oxidación inicial de  $Tl^+$  a  $Tl^{3+}$ . La oxidación de Mn por el agua se puede lograr aplicando altas temperaturas a birnesitas que contiene  $Ca^{2+}$  (Frey et al., 2014) o intercalando  $Cu^{2+}$  en la estructura de las birnesitas (Thenuwara et al., 2015).

Todo el  $Tl^+$  adicionalmente sorbido, lo haría mediante un mecanismo de deshidratación no oxidativo para ocupar el centro de los túneles formados. Existen 3 parámetros claves que favorecen la transformación a la fase tunelar:

(1) El tener un pequeño tamaño de partículas y menores cantidades de vacancias por capa.  $\delta$ - $MnO_2$ , con una mayor área específica, un menor contenido de vacancias (6 vs 12%) y menor número de capas por partículas (Villalobos et al., 2006) tiene un potencial mayor para ser transformada que la birnesita ácida. La región de intercapas de la birnesita ácida tiene mayor capacidad para sorber  $Tl^+$  antes de transformarse en estructura tipo túnel.

(2) Las bajas concentración de protones promueve la transformación de fases. Ambas birnesitas muestran una mayor transformación a pH 4 y una transformación parcial a pH 6. Esto puede ser explicado por la estequiometría neta de la reacción entre  $\text{MnO}_2$  y el agua:  $2 \text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{OH}^-$ , la cual esta claramente favorecida a valores bajos de pH. Sin embargo, el hecho de que el  $\text{Mn}^{2+}$  no fuera prácticamente detectado en solución a pH 4, contrariamente a lo que se había reportado con anterioridad, sugiere que el  $\text{Mn}^{3+}$  requerido para la conversión a estructura tipo túnel, se puede haber formado directamente de la reacción de reducción de la birnesita con agua.

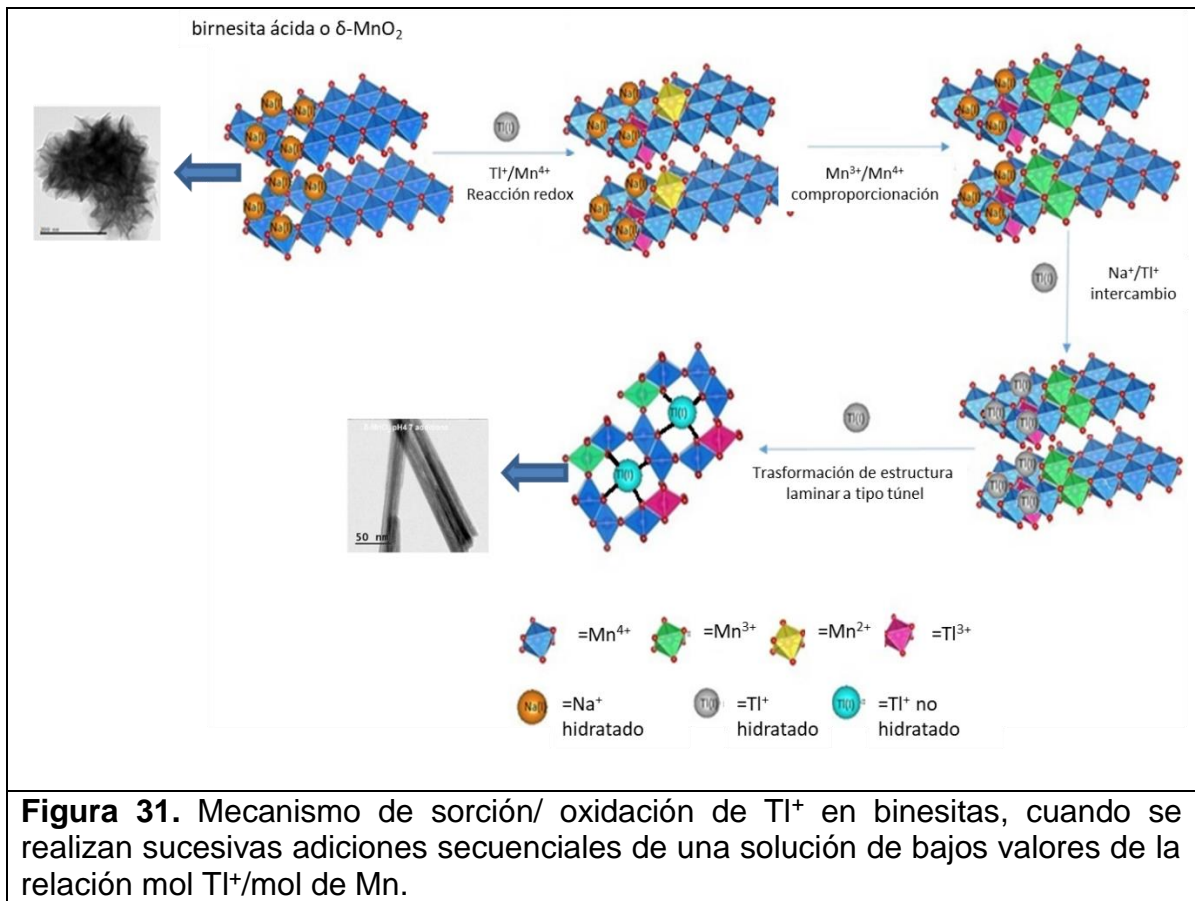
(3) Las bajas concentraciones iniciales de  $\text{Ti}^+$  provocan el inicio de la reducción de  $\text{Mn}^{4+}$ , y la facilidad de  $\text{Ti}^+$  para deshidratarse promueve la ocupación de la estructura tipo túnel, todo esto combinado con el tiempo de equilibrio de varias semanas. Cuando se ha producido suficiente  $\text{Mn}^{3+}$  para permitir el doblaje de las láminas originales por los bordes, de acuerdo con el mecanismo propuesto anteriormente ( Yang et al., 2018), estos túneles pueden sorber en sus centros el  $\text{Ti}^+$  adicionalmente añadido.

El  $\text{Ti}^+$  tiene dos efectos netos sobre la birnesita, que promueve su transformación en estructuras tipo túnel: primeramente, provoca la reducción inicial de  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$ , la cual continúa sin la participación ulterior de  $\text{Ti}^+$  y por otra parte, la capacidad de deshidratación del  $\text{Ti}^+$ , lo le permite ocupar el centro de los túneles que se van formando.



Sin embargo, el mecanismo depende en gran medida del modo de adición de  $Tl^+$  y solo ocurre cuando esta adición es hecha en pasos secuenciales de pequeñas cantidades de la relación molar  $Tl^+/Mn$ . Cuando se realizan adiciones de grandes cantidades de la relación molar  $Tl^+/Mn$  de una vez, la sorción oxidativa de  $Tl^+$  predomina y probablemente se forman grandes cantidades de  $Mn^{2+/3+}$  que evitan la transformación a estructuras tipo túnel (Cruz-Hernández et al., 2019; Wick et al., 2019). Para elucidar el mecanismo preciso de formación de la estructura tunelar se requiere más investigación, especialmente para confirmar que el agua actúa como reductor del  $Mn^{+4}$  en este mecanismo. En los estudios anteriores con  $Tl^+$  no se produjeron estructuras tipo túnel, probablemente porque una o más de las condiciones anteriores no se cumplieron.

Un resumen de este mecanismo se muestra en la Figura 31.



## **5. Conclusiones.**

### **5.1 Mecanismos de sorción de TI en illita y en HA.**

La sorción de  $Tl^+$  en illita y en HA es altamente dependiente del pH, incrementando a medida que este aumenta, debido a la deprotonación de los sitios de carga variable. Cuando se utilizaron illita y ácidos húmicos como sorbentes  $Tl^+$  se sorbe preferentemente en la illita.

El modelado de los coeficientes de distribución ( $K_d$ ), usando un modelo 2pKa/3CE en illita reproduce exitosamente los valores observados de sorción. En la mayoría de las isotermas modeladas, a bajas concentraciones de  $Tl^+$ , la sorción en los sitios de los bordes roídos muestra las mayores contribuciones a la sorción total. A bajos valores de pH y altas concentraciones de  $Tl^+$ , los sitios de intercambio PS y T2S son los mayores contribuyentes; sin embargo, a pH alcalino los sitios de complejación superficial en los bordes de las partículas se convierten en los principales sitios de sorción.

### **5.1 Mecanismos de sorción de TI en birnesitas.**

El mecanismo de sorción de  $Tl^+$  en birnesita es dependiente del pH, de las características de las partículas de birnesita (contenido de vacancias, número de láminas de octaedros de Mn), de la concentración de la solución de  $Tl^+$  y del modo en que esta solución es añadida sobre las birnesitas. Cuando se emplean adiciones

secuenciales de baja relación mol TI/mol Mn sobre  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 4, el TI<sup>+</sup> se oxida a TI<sup>+3</sup>, en las primeras adiciones. En consecuencia, el Mn<sup>+4</sup> se reduce a Mn<sup>+2</sup>, los iones de Mn<sup>+2</sup> no pasan a la fase acuosa, sino que reaccionan con Mn<sup>+4</sup> y forman 2 Mn<sup>+3</sup>. La reducción posterior de Mn<sup>+4</sup> continúa sin la intervención del TI<sup>+</sup>, posiblemente con la participación de las moléculas de agua como agentes reductores. Los cationes de Mn<sup>+3</sup> formados bloquean las vacancias de las birnesitas, lo que inhibe la oxidación continua de TI<sup>+</sup>. Este proceso conduce eventualmente a una transformación de la fase laminar a una fase tipo túnel de tamaño 2x2. La fase tipo túnel formada pertenece al grupo de las holanditas y se parece más al taliomelano. En esta fase el TI<sup>+</sup> se encuentra en el centro del túnel 2x2. La formación de esta fase se identificó además para  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> a pH 6 y birnesita ácida a pH 4 y 6. Las muestras a pH 8 de ambas birnesitas no muestran evidencias de esta transformación, pero son las que más TI<sup>+</sup> sorben en la zona de las intercapas.

Los bajos valores de la relación mol TI(I)/mol Mn, empleados en este estudio, simulan condiciones de ambientes contaminados, por lo que el mecanismo anteriormente explicado puede justificar la existencia de minerales como el taliomelano.

## 6. Referencias

- A. M. Fernández Díaz. (1994). Modelización geoquímica directa. Métodos teóricos y numéricos aplicados al cálculo del equilibrio químico, transferencia de masa y caminos de reacción en procesos de interacción agua-roca. *Estudios Geológicos*, 50, 369–386.  
<http://estudiosgeol.revistas.csic.es/index.php/estudiosgeol/article/download/329/333>
- Aguilar-Carrillo, J., Herrera-García, L., Reyes-Domínguez, I. A., & Gutiérrez, E. J. (2020). Thallium(I) sequestration by jarosite and birnessite: Structural incorporation vs surface adsorption. *Environmental Pollution*, 257.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113492>
- Appelo, C., Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution* (London: CRC Press (ed.); Second Edición). <https://doi.org/10.1201/9781439833544>
- Atkins, A. L., Shaw, S., & Peacock, C. L. (2014). Nucleation and growth of todorokite from birnessite: Implications for trace-metal cycling in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 144, 109–125.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.08.014>
- Baeyens, B., & Bradbury. (1997). A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology*, 27(3–4), 199–222. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00008-9](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00008-9)
- Balogooyen, S., Alaimo, P. J., Remucal, C. K., & Ginder-Vogel, M. (2017). Structural Transformation of MnO<sub>2</sub> during the Oxidation of Bisphenol A. *Environmental Science and Technology*, 51(11), 6053–6062.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05904>
- Balic Zunic, T., Moelo, Y., Loncar, Z., & Micheelsen, H. (1994). Dorallcharite,  $Tl_{0.8}K_{0.2}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , a new member of the jarosite-alunite family. *European Journal of Mineralogy*, 6(2), 255–263.
- Belzile, N., & Chen, Y. W. (2017). Thallium in the environment: A critical review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles. *Applied Geochemistry*, 84(July), 218–243.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.06.013>
- Bidoglio, G., Gibson, P. N., O’Gorman, M., & Roberts, K. J. (1993). X-ray absorption spectroscopy investigation of surface redox transformations of thallium and chromium on colloidal mineral oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10), 2389–2394. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90576-I](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90576-I)

- Bożena Gołębiowska, Pieczka, A., Zubko, M., Voegelin, A., Göttlicher, J., & Rzepa, G. (2021). Thalliomelane,  $\text{TIMn}_4+7.5\text{Cu}_2+0.5\text{O}_{16}$ , a new member of coronadite group from Zalas, southern Poland. *American Mineralogist*, 1–32. [http://www.minsocam.org/MSA/Ammin/AM\\_Preprints/7577GołębiowskaPreprint.pdf](http://www.minsocam.org/MSA/Ammin/AM_Preprints/7577GołębiowskaPreprint.pdf)
- Bradbury, & Baeyens, B. (1997). A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Part II: modelling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 27, 223–248. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00008-9](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00008-9)
- Bradbury, & Baeyens, B. (2000). A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42(2–4), 141–163. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00094-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00094-7)
- Bradbury, & Baeyens, B. (2002). Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(13), 2325–2334. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00841-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00841-4)
- Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (2009a). Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(4), 1004–1013. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.016>
- Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (2009b). Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(4), 990–1003. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.017>
- Bradbury, M.H., & Baeyens, B. (1999). Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3–4), 325–336. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00281-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00281-6)
- Bradbury, Michael H., & Baeyens, B. (2000). A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42(2–4), 141–163. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00094-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00094-7)
- Casiot, C., Egal, M., Bruneel, O., Verma, N., Parmentier, M., & Elbaz-Poulichet, F. (2011). Predominance of Aqueous  $\text{Tl(I)}$  Species in the River System Downstream from the Abandoned Carnoulès Mine (Southern France). *Environmental Science & Technology*, 1, 2056–2064.
- Cheary, R. W., & Coelho, A. (1992). A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*, 25(2), 109–121. <https://doi.org/10.1107/S0021889891010804>

- Cherif, M. A., Martin-Garin, A., Gérard, F., & Bildstein, O. (2017). A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials. In *Applied Geochemistry* (Vol. 87, pp. 22–37). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.017>
- Ching, S., Franklin, J. P., & Spencer, C. M. (2013). Cr-hollandite : Breaking tradition with todorokite-type manganese oxides. *Polyhedron*, 58, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.07.099>
- Cruz-Hernández, Villalobos, M., Marcus, M. A., Pi-puig, T., Zanella, R., & Martínez-Villegas, N. (2019). Tl(I) sorption behavior on birnessite and its implications for mineral structural changes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 248, 356–369. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.020>
- Cruz-Hernández, Y., Ruiz-García, M., Villalobos, M., Romero, F. M., Meza-Figueroa, D., Garrido, F., Hernández-Alvarez, E., & Pi-Puig, T. (2018a). Fractionation and mobility of thallium in areas impacted by mining-metallurgical activities: Identification of a water-soluble Tl(I) fraction. *Environmental Pollution*, 237, 154–165. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.031>
- Cruz-Hernandez, Y., Villalobos, M., GONZÁLEZ-CHAVEZ, J. L., & MARTÍNEZ-VILLEGAS, and N. (2019). Optimizing the differential pulse anodic stripping voltammetry method with a hanging mercury electrode for thallium (i) determination in the presence of lead (ii) and copper (ii) for application in contaminated soils. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35(2), 481–494. <https://doi.org/10.20937/RICA.2019.35.02.18>
- Cui, H., Qiu, G., Feng, X., Tan, W., & Liu, F. (2009). Birnessites with different average manganese oxidation states synthesized, characterized, and transformed to todorokite at atmospheric pressure. *Clays and Clay Minerals*, 57(6), 715–724. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570605>
- Davies, C. W. (1938). The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water{,} and a revision of the dissociation constants of some sulphates. *J. Chem. Soc.*, 0, 2093–2098. <https://doi.org/10.1039/JR9380002093>
- Debye P. and, & Hückel, E. (1923). Zur Theorie der Elektrolyte. *Ergebnisse Der Exakten Naturwissenschaften*, 199–276. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-94260-0\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-94260-0_9)
- Drever, J. (1997). *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*.
- Duchesne, J. C., Rouhart, A., Schoumacher, C., & Dillen, H. (1983). Thallium, nickel, cobalt and other trace elements in iron sulfides from belgian lead-zinc

- vein deposits. *Mineralium Deposita*, 18(2 Supplement), 303–313.  
<https://doi.org/10.1007/BF00206481>
- Dutrizac, J. E., & Kaiman, S. (1975). Rubidium jarosite and thallium jarosite - new synthetic jarosite-type compounds and their structures. *Hydrometallurgy*, 1(1), 51–59. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(75\)90014-6](https://doi.org/10.1016/0304-386X(75)90014-6)
- Dzombak, & Morel. (1990). *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley & Sons.
- Elzinga, E. J. (2011). Reductive transformation of birnessite by aqueous Mn(II). *Environmental Science and Technology*, 45(15), 6366–6372.  
<https://doi.org/10.1021/es2013038>
- Essington, M. E. (2003). *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. Taylor & Francis. <https://books.google.at/books?id=zy0KmQEACAAJ>
- Fan, C., Xu, L., & Zhao, W. (2018). Transformation of birnessite into hollandite under the influence of silver cations in aqueous medium. *Journal of Solid State Chemistry*, 268(July), 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.08.039>
- Fan, Q. H., Tanaka, M., Tanaka, K., Sakaguchi, A., & Takahashi, Y. (2014). An EXAFS study on the effects of natural organic matter and the expandability of clay minerals on cesium adsorption and mobility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135, 49–65. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.049>
- Feng, X., Zhao, H., Liu, F., Cui, H., Tan, W., & Li, W. (2015). Transformation from phyllophanates to todorokite under various conditions: A review of implication for formation pathway of natural todorokite. *ACS Symposium Series*, 1197(ii), 109–134. <https://doi.org/10.1021/bk-2015-1197.ch006>
- Flynn, E. D., & Catalano, J. G. (2019). Reductive transformations of layered manganese oxides by small organic acids and the fate of trace metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 250, 149–172.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.02.006>
- Frey, C. E., Wiechen, M., & Kurz, P. (2014). Water-oxidation catalysis by synthetic manganese oxides – systematic variations of the calcium birnessite theme. *Dalton Trans.*, 43(11), 4370–4379. <https://doi.org/10.1039/C3DT52604F>
- Fuller, A. J., Shaw, S., Peacock, C. L., Trivedi, D., Small, J. S., Abrahamsen, L. G., & Burke, I. T. (2014). Ionic strength and pH dependent multi-site sorption of Cs onto a micaceous aquifer sediment. *Applied Geochemistry*, 40, 32–42.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.10.017>
- Fuller, A. J., Shaw, S., Ward, M. B., Haigh, S. J., Mosselmans, J. F. W., Peacock, C. L., Stackhouse, S., Dent, A. J., Trivedi, D., & Burke, I. T. (2015). Caesium



- incorporation and retention in illite interlayers. *Applied Clay Science*, 108(February), 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.008>
- Gaines, G. L., & Thomas, H. C. (1953). Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption. *The Journal of Chemical Physics*, 21(4), 714–718. <https://doi.org/10.1063/1.1698996>
- Gao, Y., Shao, Z., & Xiao, Z. (2015). U ( VI ) sorption on illite : effect of pH , ionic strength , humic acid and temperature. 867–876. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3385-6>
- Gapon, E. N. (1933). On the Theory of Exchange Adsorption in Soils. *Russian Journal of General Chemistry*, 152(3), 144–160.
- Gołębiowska, B., Pieczka, A., Zubko, M., & Voegelin, A., Göttlicher, J. and Rzepa, G. (2019). Thalliomelane, IMA 2019-055. *Mineralogical Magazine*, 83(52), 3. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.73>
- Gomez-Gonzalez, M. A., Garcia-Guinea, J., Laborda, F., & Garrido, F. (2015). Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province (Spain). *Science of the Total Environment*, 536(August), 268–278. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.033>
- Grangeon, S., Fernandez-Martinez, A., Warmont, F., Gloter, A., Marty, N., Poulain, A., & Lanson, B. (2015). Cryptomelane formation from nanocrystalline vernadite precursor: A high energy X-ray scattering and transmission electron microscopy perspective on reaction mechanisms. *Geochemical Transactions*, 16(1), 1–17. <https://doi.org/10.1186/s12932-015-0028-y>
- Grangeon, S., Lanson, B., & Lanson, M. (2014). Solid-state transformation of nanocrystalline phyllomanganate into tectomanganate: Influence of initial layer and interlayer structure. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 70(5), 828–838. <https://doi.org/10.1107/S2052520614013687>
- Gu, X., & Evans, L. J. (2007). Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(2), 317–325. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.11.022>
- Gu, X., Evans, L. J., & Barabash, S. J. (2010). Modeling the adsorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) onto montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20), 5718–5728. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.07.016>
- Güntelberg, E. (1926). Untersuchungen über Ioneninteraktion. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 123U(1), 199–247.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1515/zpch-1926-12312>

- Hower, J., & Mowatt, T. C. (1966). The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *American Mineralogist*, 51(5–6), 825–854.
- Islas, H., Patiño, F., Reyes, M., Flores, M., Reyes, I., Palacios, E., Ordoñez, S., & Flores, V. (2017). Artículo Regular SÍNTESIS , CARACTERIZACIÓN Y NATURALEZA DE LA REACCIÓN ALCALINA DE SYNTHESIS , CHARACTERIZATION AND NATURE OF THE ALKALINE REACTION OF THALLIUM JAROSITE . Artículo Regular. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 37(2), 3–12.
- J.J. Rehr, Kas, J. J., Vila, F. D., Prange, M. P., & Jorissen, K. (2010). Parameter-free calculations of x-ray spectra with FEFF9. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 5503–5513.
- Jacobson, A. R., McBride, M. B., Baveye, P., & Steenhuis, T. S. (2005). Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Science of the Total Environment*, 345(1–3), 191–205.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.027>
- Jakubowska, M., Pasiieczna, A., Zembrzuski, W., Świt, Z., & Lukaszewski, Z. (2007). Thallium in fractions of soil formed on floodplain terraces. *Chemosphere*, 66(4), 611–618.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.098>
- Jakubowska, M., Zembrzuski, W., & Lukaszewski, Z. (2006). Oxidative extraction versus total decomposition of soil in the determination of thallium. *Talanta*, 68(5), 1736–1739. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.08.035>
- Jung, H., Taillefert, M., Sun, J., Wang, Q., Borkiewicz, O. J., Liu, P., Yang, L., Chen, S., Chen, H., & Tang, Y. (2020). Redox Cycling Driven Transformation of Layered Manganese Oxides to Tunnel Structures. *Journal of the American Chemical Society*, 142(5), 2506–2513. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12266>
- Karbowska, B., Zembrzuski, W., Jakubowska, M., Wojtkowiak, T., Pasiieczna, A., & Lukaszewski, Z. (2014). Translocation and mobility of thallium from zinc-lead ores. *Journal of Geochemical Exploration*, 143, 127–135.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.026>
- Kim, S. S., Bargar, J. R., Nealson, K. H., Flood, B. E., Kirschvink, J. L., Raub, T. D., Tebo, B. M., & Villalobos, M. (2011). Searching for Biosignatures Using Electron Paramagnetic. *Astrobiology*, 11(8), 775–786.  
<https://doi.org/10.1089/ast.2011.0619>
- Kinniburgh, D., & Cooper, D. (2011). *PhreePlot: Creating graphical output with*

PHREEQC.

- Kinniburgh, D. G., Riemsdijk, W. H. Van, Koopal, L. K., Borkovec, M., Benedetti, M. F., & Avena, M. J. (1999). *Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency*. 151, 147–166.
- Kinniburgh, Milne, C. J., Benedetti, M. F., Pinheiro, J. P., Filius, J., Koopal, L. K., & Van Riemsdijk, W. H. (1996). Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model. *Environmental Science and Technology*, 30(5), 1687–1698. <https://doi.org/10.1021/es950695h>
- Kwon, K. D., Refson, K., & Sposito, G. (2010). Surface complexation of Pb(II) by hexagonal birnessite nanoparticles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23), 6731–6740. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.002>
- Lan, C., Gong, J., Liu, S., & Yang, S. (2011). Synthesis and magnetic properties of single-crystalline Na<sub>2</sub>-xMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> nanorods. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 133. <https://doi.org/10.1186/1556-276x-6-133>
- Lin, T. S., & Nriagu, J. (1998). Revised hydrolysis constants for thallium(I) and thallium(III) and the environmental implications. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 48(2), 151–156. <https://doi.org/10.1080/10473289.1998.10463658>
- Ling, F. T., Post, J. E., Heaney, P. J., & Ilton, E. S. (2018a). The relationship between Mn oxidation state and structure in triclinic and hexagonal birnessites. *Chemical Geology*, 479(December 2017), 216–227. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.011>
- Ling, F. T., Post, J. E., Heaney, P. J., & Ilton, E. S. (2018b). The relationship between Mn oxidation state and structure in triclinic and hexagonal birnessites. *Chemical Geology*, 479(January), 216–227. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.011>
- Lis, J., Pasiieczna, A., Karbowska, B., Zembrzuski, W., & Lukaszewski, Z. (2003). Thallium in soils and stream sediments of a Zn-Pb mining and smelting area. *Environmental Science and Technology*, 37(20), 4569–4572. <https://doi.org/10.1021/es0346936>
- Liu, J., Lippold, H., Wang, J., Lippmann-pipke, J., & Chen, Y. (2011). Chemosphere Sorption of thallium ( I ) onto geological materials : Influence of pH and humic matter. *Chemosphere*, 82(6), 866–871. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.089>
- Liu, J., Wang, J., Chen, Y., Shen, C. C., Jiang, X., Xie, X., Chen, D., Lippold, H., & Wang, C. (2016). Thallium dispersal and contamination in surface sediments

- from South China and its source identification. *Environmental Pollution*, 213, 878–887. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.023>
- Liu, T., Li, Q., Xin, Y., Zhang, Z., Tang, X., & Zheng, L. (2018). Applied Catalysis B : Environmental Quasi free K cations confined in hollandite-type tunnels for catalytic solid ( catalyst ) -solid ( reactant ) oxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 232(March), 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.049>
- Liu, Y., Alessi, D. S., Flynn, S. L., Alam, M. S., Hao, W., Gingras, M., Zhao, H., & Konhauser, K. O. (2018). Acid-base properties of kaolinite, montmorillonite and illite at marine ionic strength. *Chemical Geology*, 483(August 2017), 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.018>
- López-Arce, P., Garrido, F., García-Guinea, J., Voegelin, A., Göttlicher, J., & Nieto, J. M. (2019). Historical roasting of thallium- and arsenic-bearing pyrite: Current Tl pollution in the Riotinto mine area. *Science of the Total Environment*, 648, 1263–1274. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.260>
- Manceau, A., & Combes, J. M. (1988). Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: A topological approach by EXAFS. *Physics and Chemistry of Minerals*, 15(3), 283–295. <https://doi.org/10.1007/BF00307518>
- Martin, L. A., Simonucci, C., Rad, S., & Benedetti, M. F. (2020). Effect of natural organic matter on thallium and silver speciation. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 93, 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.04.001>
- Martin, L. A., Wissocq, A., Benedetti, M. F., & Latrille, C. (2018). Thallium (Tl) sorption onto illite and smectite: Implications for Tl mobility in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 230, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.03.016>
- McKenzie, R. M. (1971). The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineralogical Magazine*, 38(296), 493–502. <https://doi.org/DOI: 10.1180/minmag.1971.038.296.12>
- Merkel, B. (2013). Groundwater Geochemistry. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Metrohm. (2018). *Determination of zinc , cadmium , lead , copper , thallium , nickel and cobalt in water samples by anodic and adsorptive stripping voltammetry according to DIN 38406-16 Sample preparation Method 1 : Determination of Zn , Cd , Pb and Cu.* 1–15. <https://www.metrohm.com/es-mx/aplicaciones/AB-231>
- Milne, C. J., Kinniburgh, D. G., Wit, J. C. M. D. E., Riemsdijk, W. H. V. A. N., &

- Koopal, L. K. (1995). *Analysis of proton binding by a peat humic acid using a simple electrostatic model*. 59(6).
- Milne, Kinniburgh, D. G., & Tipping, E. (2001). Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environmental Science and Technology*, 35(10), 2049–2059. <https://doi.org/10.1021/es000123j>
- Missana, T., Benedicto, A., García-Gutiérrez, M., & Alonso, U. (2014). Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128, 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.007>
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., Benedicto, A., Ayora, C., & De-Pourcq, K. (2014). Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Applied Geochemistry*, 49, 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.011>
- MIURA, H. (1986). The crystal structure of hollandite. *Mineralogical Journal*, 13(3), 119–129. <https://doi.org/10.2465/minerj.13.119>
- Namgung, S., Chon, C., & Lee, G. (2018). Formation of diverse Mn oxides: a review of bio/geochemical processes of Mn oxidation. *Geosciences Journal*, 22(2), 373–381.
- Nieto, F., Mellini, M., & Abad, I. (2010). The Role of  $H_3O^+$  in the Crystal Structure of Illite. *Clays and Clay Minerals*, 58(2), 238–246. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580208>
- Nordstrom, D. K. (2011a). *Applied Geochemistry Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters*. 26. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.002>
- Nordstrom, D. K. (2011b). *Mine Waters : Acidic to Circumneutral*. 393–397. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.6.393>
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (2013). Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chapter A43, 497 p. *U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chapter A43, 6-43A*. [https://doi.org/10.1016/0029-6554\(94\)90020-5](https://doi.org/10.1016/0029-6554(94)90020-5)
- Peacock, C. L., & Moon, E. M. (2012). Oxidative scavenging of thallium by

- birnessite: Explanation for thallium enrichment and stable isotope fractionation in marine ferromanganese precipitates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, 297–313. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.036>
- Peter, A. L. J., & Viraraghavan, T. (2005). Thallium: A review of public health and environmental concerns. *Environment International*, 31(4), 493–501. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.003>
- Post, J. E. (1999). *Manganese oxide minerals : Crystal structures and economic and*. 96(March), 3447–3454.
- Post, J. E., Von Dreele, R. B., & Buseck, P. R. (1982). Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. *Acta Crystallographica*, B38(Part 4), 1056–1065. <https://doi.org/10.1107/s0567740882004968>
- Poyraz, A. S., Huang, J., Pelliccione, C. J., Tong, X., Cheng, S., Wu, L., Zhu, Y., Marschilok, A. C., Takeuchi, K. J., & Takeuchi, E. S. (2017). Synthesis of cryptomelane type  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (K:XMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>) cathode materials with tunable K<sup>+</sup> content: The role of tunnel cation concentration on electrochemistry. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(32), 16914–16928. <https://doi.org/10.1039/c7ta03476h>
- Ravel, B., & Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4), 537–541. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>
- Saito, T., Koopal, L. K., Riemsdijk, W. H. Van, Nagasaki, S., & Tanaka, S. (2005). *Adsorption of Humic Acid on Goethite : Isotherms , Charge Adjustments , and Potential Profiles*. 18, 689–700. <https://doi.org/10.1021/la034806z>
- Schindler, P. W. (Bern U. (Switzerland). D. of I. C., Liechti, P., & Westall, J. C. (1987). Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. In *Netherlands Journal of Agricultural Science (Netherlands): Vol. v. 35*.
- Shi, D. dong, Wang, S. zhi, Li, Y., Di, Y. wei, & Wang, T. (2020). The adsorption mechanism of Zn<sup>2+</sup> by triclinic birnessite and the mechanism. *Environmental Technology (United Kingdom)*, August. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1811393>

- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of soils*. In *Oxford University press*.
- Stumm, W. (1992). 11 - Regulation of Trace Elements by the Solid-Water Interface in Surface Waters. In *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*.
- Stumm, W., & Morgan, J. (1983). *Aquatic Chemistry* (Vol. 17, Issue 7).  
[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90087-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90087-8)
- Thenuwara, A. C., Shumlas, S. L., Attanayake, N. H., Cerkez, E. B., McKendry, I. G., Frazer, L., Borguet, E., Kang, Q., Zdilla, M. J., Sun, J., & Strongin, D. R. (2015). Copper-Intercalated Birnessite as a Water Oxidation Catalyst. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 31(46), 12807–12813.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02936>
- Tournassat, C., Gailhanou, H., Cruzet, C., Braibant, G., Gautier, A., Lassin, A., Blanc, P., & Gaucher, E. C. (2007). Two cation exchange models for direct and inverse modelling of solution major cation composition in equilibrium with illite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(5), 1098–1114.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.11.018>
- Tournassat, C., Grangeon, S., Leroy, P., & Giffaut, E. (2013). Modeling specific pH dependent sorption of divalent metals on montmorillonite surfaces. A review of pitfalls, recent achievements and current challenges. *American Journal of Science*, 313(5), 395–451. <https://doi.org/10.2475/05.2013.01>
- Tu, S., Racz, G. J., & Goh, T. (1994). Transformations of synthetic birnessites as affected by pH and manganese concentration. *Clays and Clay Minerals*, 42(3), 321–330.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2016). *Regional Screening Level (RSL) Resident Ambient Air Table (TR=1E-06, HQ=1) May 2016*. May, 2–13.  
[https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/resair\\_sl\\_table\\_run\\_may2016.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/resair_sl_table_run_may2016.pdf)
- Vaněk, A., Chrastný, V., Komárek, M., Penížek, V., Teper, L., Cabala, J., & Drábek, O. (2013). Geochemical position of thallium in soils from a smelter-impacted area. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 176–182.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.09.002>
- Vaněk, A., Grösslová, Z., Mihaljevič, M., Ettlér, V., Chrastný, V., Komárek, M., Tejnecký, V., Drábek, O., Penížek, V., Galušková, I., Vaněčková, B., Pavlů, L., & Ash, C. (2015). Thallium contamination of soils/vegetation as affected by sphalerite weathering: A model rhizospheric experiment. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.018>

- Vaněk, A., Komárek, M., Vokurková, P., Mihaljevič, M., Šebek, O., Panušková, G., Chrástný, V., & Drábek, O. (2011). Effect of illite and birnessite on thallium retention and bioavailability in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 191(1–3), 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.065>
- Vanselow, A. P. (1932). EQUILIBRIA OF THE BASE-EXCHANGE REACTIONS OF BENTONITES, PERMUTITES, SOIL COLLOIDS, AND ZEOLITES. *Soil Science*, 33(2). [https://journals.lww.com/soilsci/Fulltext/1932/02000/EQUILIBRIA\\_OF\\_THE\\_BASE\\_EXCHANGE\\_REACTIONS\\_OF.2.aspx](https://journals.lww.com/soilsci/Fulltext/1932/02000/EQUILIBRIA_OF_THE_BASE_EXCHANGE_REACTIONS_OF.2.aspx)
- Villalobos, M. (2015). The role of surface edge sites in metal(loid) sorption to poorly-crystalline birnessites. In D. L. Sparks, X. Feng, W. Li, & M. Zhu (Eds.), *Advances in the environmental biogeochemistry of manganese oxides* (pp. 65–87). American Chemical Society.
- Villalobos, M., Bargar, J., & Sposito, G. (2005). Mechanisms of Pb(II) sorption on a biogenic manganese oxide. *Environmental Science and Technology*, 39(2), 569–576. <https://doi.org/10.1021/es049434a>
- Villalobos, M., Lanson, B., Manceau, A., Toner, B., & Sposito, G. (2006). Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. *American Mineralogist*, 91(4), 489–502. <https://doi.org/10.2138/am.2006.1925>
- Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., & Sposito, G. (2003). Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(14), 2649–2662. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00217-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00217-5)
- Vink, B. W. (1993). The behaviour of thallium in the (sub) surface environment in terms of Eh and pH. *Chemical Geology*, 109(1), 119–123. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90065-Q](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90065-Q)
- Voegelin, A., Pfenninger, N., Petrikis, J., Majzlan, J., Plötze, M., Senn, A. C., Mangold, S., Steininger, R., & Göttlicher, J. (2015). Thallium speciation and extractability in a thallium- and arsenic-rich soil developed from mineralized carbonate rock. *Environmental Science and Technology*, 49(9), 5390–5398. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00629>
- Wallace, S. H., Shaw, S., Morris, K., Small, J. S., Fuller, A. J., & Burke, I. T. (2012). Effect of groundwater pH and ionic strength on strontium sorption in aquifer sediments: Implications for <sup>90</sup>Sr mobility at contaminated nuclear sites. *Applied Geochemistry*, 27(8), 1482–1491. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.04.007>
- Wang, Y., Feng, X., Villalobos, M., Tan, W., & Liu, F. (2012). Sorption behavior of



- heavy metals on birnessite: Relationship with its Mn average oxidation state and implications for types of sorption sites. *Chemical Geology*, 292–293, 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.11.001>
- Webb, S. M., Tebo, B. M., & Bargar, J. R. (2005). Structural characterization of biogenic Mn oxides produced in seawater by the marine bacillus sp. strain SG-1. *American Mineralogist*, 90(8–9), 1342–1357. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1669>
- Wen-zhao, Z., Xiao-qin, C., Jian-min, Z., Dai-huan, L. I. U., & Huo-yan, W. (2013). Influence of Humic Acid on Interaction of Ammonium and Potassium Ions on Clay Minerals \* 1. *Pedosphere: An International Journal*, 23(4), 493–502. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(13\)60042-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60042-9)
- Wendling, L. A., Harsh, J. B., Palmer, C. D., Hamilton, M. A., & Flury, M. (2004). Cesium sorption to illite as affected by oxalate. *Clays and Clay Minerals*, 52(3), 375–381. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520312>
- Wick, S., Baeyens, B., Marques Fernandes, M., & Voegelin, A. (2018). Thallium Adsorption onto Illite. *Environmental Science and Technology*, 52(2), 571–580. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04485>
- Wick, S., Peña, J., & Voegelin, A. (2019). Thallium Sorption onto Manganese Oxides. *Environmental Science & Technology*, 53(22), 13168–13178. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04454>
- Wissocq, A., Beaucaire, C., & Latrille, C. (2018). Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone. *Applied Geochemistry*, 93(July), 167–177. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.12.010>
- Xiao, T., Yang, F., Li, S., Zheng, B., & Ning, Z. (2012). Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective. *Science of the Total Environment*, 421–422, 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.008>
- Yang, C., Chen, Y., Peng, P., Li, C., Chang, X., & Xie, C. (2005). Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Science of the Total Environment*, 341(1–3), 159–172. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.024>
- Yang, P., Lee, S., Post, J. E., Xu, H., Wang, Q., Xu, W., & Zhu, M. (2018). Trivalent manganese on vacancies triggers rapid transformation of layered to tunneled manganese oxides (TMOs): Implications for occurrence of TMOs in low-temperature environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 240(November), 173–190. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.014>

- Zhao, W., Tan, W., Wang, M., Xiong, J., Liu, F., Weng, L., & Koopal, L. K. (2018). CD-MUSIC-EDL modeling of Pb<sup>2+</sup> adsorption on birnessites: role of vacant and edge sites [Research-article]. *Environmental Science & Technology*, *52*, 10522–10531. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02644>
- Zhao, X., Wang, Y., Wu, H., Fang, L., Liang, J., Fan, Q., & Li, P. (2017). Insights into the effect of humic acid on Ni(II) sorption mechanism on illite: Batch, XPS and EXAFS investigations. *Journal of Molecular Liquids*, *248*, 1030–1038. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.146>
- Zhu, Y., Liu, J., Goswami, O., Rouff, A. A., & Elzinga, E. J. (2018). *Effects of humic substances on Fe ( II ) sorption onto aluminum oxide and clay*. 3–5.

## Anexos

### Anexo I

Configuración del archivo de entrada de PHREEPLOT

DATABASE c:\phreeqc\database\minteq.dat

SPECIATION

jobTitle "Test fitting: absolute errors (unit weighting)"

calculationType fit

calculationMethod 1

FIT

dataFile pH3.txt # contains a list of observations and independent variables

onepass FALSE # does a separate PHREEQC simulation for each observation -

# slow but easy to set up

dependentVariableColumnObs q # name of column in fit data file containing the observations (dep variable)

fitMethod nlls

dependentVariableColumnCalc sorbTI # name of column in selected output file containing the calcd values of the dep variable

fitWeightingMethod 0 # 0 = unit weights

fitFiniteDiffStepSize 1.0E-5 # initial step size for each adjustable parameter

mainLoopColumn sim # column header in fit data file for which PHREEQC simulation(s) to use for each observation

numberOfFitParameters 5

fitParameterNames log\_k log\_k1 log\_k2 log\_k3 site

fitLogParameters 0 0 0 0 0 # 0 = parameters on a linear scale, 1 = log10 parameters before fitting

fitAdjustableParameters 1 1 1 1 1 # 1 = adjustable  
fitParameterValues -6 4 8 4 1 # initial values (starting point)

CHEMISTRY

PHASES

PHASES

K-illite

$\text{Na}_{0.044}\text{Mg}_{0.241}\text{K}_{0.762}\text{Al}_{2.04}\text{Si}_{3.387}\text{Fe}_{0.376}\text{O}_{12}\text{H}_2 + 8.452 \text{H}^+ + 1.548 \text{H}_2\text{O} = 0.762 \text{K}^+ + 2.04 \text{Al}^{+3} + 3.387 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.084 \text{Fe}^{+2} + 0.292 \text{Fe}^{+3} + 0.044 \text{Na}^+ + 0.241 \text{Mg}^{+2}$

log\_k -11.52

delta\_h -5711.25 kJ

EXCHANGE\_MASTER\_SPECIES

X X- #FES

Xa Xa- #T2S

Xb Xb- #PS

EXCHANGE 1

KX K-illite equilibrium\_phase 8.16e-08 #mol de KX/mol de illita(esteste valor lo multiplica por la cantidad de #moles de K-illita en solucion)

KXa K-illite equilibrium\_phase 1.08e-07

KXb K-illite equilibrium\_phase 1.08e-07

EQUILIBRIUM\_PHASES 1

K-illite 0.0 1.4e-3 #moles de K-illite en solucion

EXCHANGE\_SPECIES

X- = X-

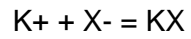
log\_k 0.0

Xa- = Xa-

log\_k 0.0

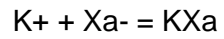
Xb- = Xb-

log\_k 0.0



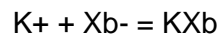
log\_k 0.0

davies



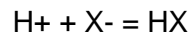
log\_k 0.0

davies

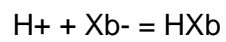


log\_k 0.0

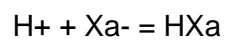
davies



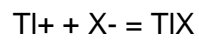
log\_k 5.1



log\_k 3.2

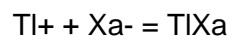


log\_k 6.6



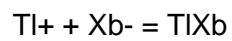
log\_k <log\_k1>

davies



log\_k <log\_k2>

davies



log\_k <log\_k3>

davies

SURFACE 1

#-equilibrate with solution 1

SurfaOH K-illite 3.92e-2 45

```
-sites_units absolute
-no_edl
SURFACE_MASTER_SPECIES
Surfa SurfaOH
SURFACE_SPECIES
SurfaOH = SurfaOH
log_k 0.0
SurfaOH + H+ = SurfaOH2+
log_k 6.43
SurfaOH = SurfaO- + H+
log_k -8.91
SurfaOH + TI+ = SurfaOTI + H+
log_k <log_k>
SELECTED_OUTPUT
-reset false
-high_precision true
SOLUTION 1
temp 25.0
pH 3.0
pe 4.5
units mol/kgw
TI <Tlinicial> #concentracion inicial de TI
N(5) 0.01
K 0.01
-water 0.05 kg
USER_PUNCH
```

-headings sorbTI # these are the column headings used for tag names:  
NB this is the output pH not the input pH

10 sorbedTI = (MOL("SurfaOTI")/(5e-5)) + (MOL("TIX")/5e-5)+(MOL("TIXa")/5e-5)+(MOL("TIXb")/5e-5)

20 PUNCH sorbedTI # NB variable name (used internally) is distinct from column header

PRINT

-selected\_output

END





Anexo 2

Mn K-edge LCF						
	Acid Birn			$\delta$ -MnO <sub>2</sub>		
	Acid Birn pH 4	Acid Birn pH 6	Acid Birn pH 8	$\delta$ -MnO <sub>2</sub> pH 4	$\delta$ -MnO <sub>2</sub> pH 6	$\delta$ - MnO <sub>2</sub> pH 8
HBi	0.177	0.675	9.86E-01	2.09E-01	0.313	1.007
Cryptomelane	0.836	0.345		8.02E-01	0.701	
R-factor	6.54E-04	2.76E-03	2.40E-04	7.78E-04	9.53E-04	1.68E-04
Reduced chi-square	1.60E-04	6.35E-04	4.35E-03	1.89E-04	2.29E-04	4.03E-05

TI L <sub>III</sub> -edge LCF						
	Acid Birn			$\delta$ -MnO <sub>2</sub>		
	Acid Birn pH 4	Acid Birn pH 6	Acid Birn pH 8	$\delta$ -MnO <sub>2</sub> pH 4	$\delta$ -MnO <sub>2</sub> pH 6	$\delta$ - MnO <sub>2</sub> pH 8
Tl(I)-TBi	0.14	0.79	1	0.11	0.31	1
Tl(I)-criptomelano	0.86	0.2		0.89	0.67	
R-factor	7.0x10 <sup>-4</sup>	1.1x10 <sup>-4</sup>	1.1x10 <sup>-3</sup>	2.0x10 <sup>-4</sup>	1.4x10 <sup>-4</sup>	1.2x10 <sup>-3</sup>
Reduced chi-square	1.2x10 <sup>-4</sup>	1.8x10 <sup>-5</sup>	1.9x10 <sup>-5</sup>	3.0x10 <sup>-5</sup>	2.0x10 <sup>-5</sup>	2.0x10 <sup>-4</sup>



# Transformation of Hexagonal Birnessite upon Reaction with Thallium(I): Effects of Birnessite Crystallinity, pH, and Thallium Concentration

Mismel Ruiz-Garcia, Mario Villalobos,\* Andreas Voegelin, Teresa Pi-Puig, Nadia Martínez-Villegas, and Jörg Göttlicher



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07886>



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

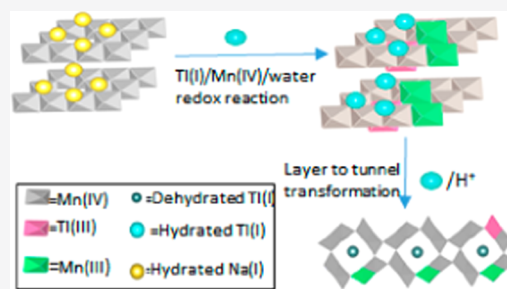


Article Recommendations



Supporting Information

**ABSTRACT:** We examined the uptake of Tl(I) by two hexagonal birnessites and related phase transformations in laboratory experiments over 12 sequential additions of 0.01 M Tl(I)/Mn at pH 4.0, 6.0, and 8.0. The Tl-reacted Mn oxides were characterized for their structure, Tl binding, and morphology using X-ray diffraction, X-ray photoelectron and X-ray absorption spectroscopies, and transmission electron microscopy. Very limited Tl oxidation was observed in contrast to previous works, where equal Tl(I)/Mn was added in a single step. Instead, both birnessites transformed into a  $2 \times 2$  tunneled phase with dehydrated Tl(I) in its tunnels at pH 4, but only partially at pH 6, and at pH 8.0 they remained layered. The first four to nine sequential Tl(I)/Mn additions resulted in lower residual dissolved  $Tl^+$  concentrations than when the same amounts of Tl(I)/Mn were added in single steps. This study thus shows that the repeated reaction of hexagonal birnessites with smaller Tl(I)/Mn at ambient temperature triggers a complete phase conversion with Tl(I) as the sole reacting cation. The novel pathway found may be more relevant for contaminated environments and may help explain the formation of minerals like thalliomelane  $[Tl^+(Mn_{7.5}^{4+}Cu_{0.5}^{2+})O_{16}]$ ; it also points to the possibility that other reducing species trigger similar Mn oxide transformation reactions.



## 1. INTRODUCTION

Thallium is usually found in very low concentrations in the environment, mainly as the more stable and mobile<sup>1</sup> Tl(I) species compared to Tl(III). Regarding Tl retention in natural environments, its principal mineral associations are with sulfur,<sup>2,3</sup> aluminosilicates,<sup>4</sup> and manganese oxides.<sup>5,6</sup> Mine-metallurgical wastes are one of the main sources of Tl contamination of surface and groundwater<sup>7</sup> and soils.<sup>8</sup> Tl is highly toxic to the biota, and its maximum permissible levels are generally among the lowest of the regulated inorganic pollutants.<sup>9</sup>

Natural manganese oxides originate from poorly crystalline (disordered) hexagonal birnessites, which have layered structures and are widely distributed minerals<sup>10</sup> of biological origin. These birnessites have been broadly studied for their high reactivity toward cations, mainly as sorbents and also as oxidizing agents for redox-sensitive species.<sup>11–13</sup> Usually, in these studies, synthetic analogues of biogenic oxides have been used.<sup>5,6,10,14–17</sup>

One of the most utilized birnessites in laboratory studies is  $\delta$ - $MnO_2$ , a synthetic analogue of vernadite.<sup>10</sup> The nanosized particles of  $\delta$ - $MnO_2$  are formed by two or three c-disordered layers of manganese octahedra,<sup>5</sup> evidenced by the (near-)absence of 001 and 002 reflections in their X-ray diffraction (XRD) patterns.<sup>18</sup> Another synthetic analogue is acid

birnessite,<sup>19</sup> with up to six disordered layers of manganese octahedra per crystal.<sup>18</sup> In these minerals, the octahedral  $MnO_2$  layers are kept together by cations in the interlayer region that compensate for the negative charge<sup>20</sup> arising from Mn vacant sites.<sup>10</sup> Another source of negative layer charge is when Mn(IV) ions are replaced by Mn(III) because the oxygen valences in the Mn(III) octahedra are not fully satisfied; this is, for example, the only source of layer charge in phases like triclinic birnessite (TbI), which contains no vacancies but considerable contents of Mn(III), arranged in orderly rows.<sup>21</sup> Therefore, it sorbs Tl(I) as outer-sphere complexes at the interlayers, and thus, does not oxidize it.<sup>6</sup>

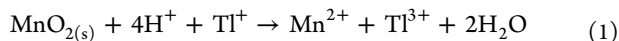
In contrast, the mechanism with hexagonal birnessites involves a combination of a sorption/oxidation process through inner-sphere complex formation above/below vacant sites,<sup>16</sup> which in a previous study was shown to be independent of the number of vacancies, the type of birnessite, and the initial size of

Received: November 21, 2020

Revised: March 16, 2021

Accepted: March 17, 2021

the particles, but highly dependent on pH.<sup>5</sup> To investigate this mechanism, single Tl(I) additions were made to equilibrate with birnessites with Tl(I)/Mn molar ratios ranging from 0.01 to 0.45. The sorption/oxidation process begins with the binding of Tl(I) at the vacant sites of the octahedral layers and then it transfers electrons to adjacent layer Mn(IV) species to form Mn(II) and Tl(III) (eq 1).



The Tl(III) species remains bound to the vacancy as a triple-corner sharing (TCS) inner-sphere complex in tetrahedral<sup>16</sup> or octahedral<sup>6</sup> configuration [some Tl(III) may bind to the particle edges as a double edge-sharing (DES) complex<sup>5</sup>]. Mn(II) can remain bound in the interlayer as well or be released (at least partially) to the solution depending on the pH.<sup>5</sup> According to this mechanism, every Tl(I) sorption/oxidation can produce a new vacancy, and consequently, the possibility of a new Tl(I) to be sorbed and oxidized, in a hypothetically endless cycle. However, Tl(I) oxidation eventually stops due to a more complex mechanism, where the bound Mn(II) atom freshly formed may comproportionate with a layer Mn(IV) atom of the birnessite to form two Mn(III) atoms. This may limit the extent of this redox process because vacancies may no longer be available, although further Tl(I) added may still become sorbed to a larger degree to counterbalance the remaining  $-2$  charge [ $= -4(\text{vacancy}) + 2(\text{two Tl(I) sorbed})$ ], although most probably as outer-sphere complexes.<sup>6</sup>

According to the isotherms previously reported,<sup>5</sup> as added Tl(I) increased above 0.02 Tl(I)/Mn, increasing fractions of the added Tl(I) remained in solution after equilibration (5 days). Under these conditions, apparently, an electrostatic barrier is created that repels most further Tl(I) cations from being sorbed because when this aqueous Tl(I) was washed out and fresh Tl(I) in the same proportion was added again, this new Tl(I) did get quantitatively sorbed/oxidized, suggesting a sorption mechanism highly dependent on the mode of Tl(I) additions. Nevertheless, more complex mechanisms may occur by this washing procedure, involving Mn(II) and Tl(I); for example, it was also found that at low pH values, stoichiometric concentrations of Mn(II) to the Tl sorbed/oxidized were released to the aqueous phase,<sup>5</sup> suggesting that comproportionation processes may be limited or disproportionation favored under these conditions. In addition, Wick et al.<sup>6</sup> studied Tl(I) sorption on a variety of manganese oxides and found that oxidative Tl uptake dominated sorbed Tl on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> up to Tl loadings of  $\sim 0.02$  Tl/Mn, the fraction of nonoxidative sorbed Tl increased with loading, and only 40% or less of the total sorbed Tl(I) was oxidized to Tl(III) at the highest Tl/Mn loadings of 0.127 and 0.182. In our previous work,<sup>5</sup> the contribution of Tl(I) to the total Tl sorption may have been overlooked because of overabsorption problems with the collected spectra since the Tl(III) extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) signal is highly predominant compared to the Tl(I) signal.<sup>6</sup>

When comparing Tl uptake by different Mn oxides, results obtained by recent studies<sup>1,2,6</sup> demonstrated that layered structures showed higher sorption capacities than tunneled structures for Tl(I) and Tl(III). Also, although birnessite has shown high Tl(I) sorption/oxidation capacity,<sup>5,6</sup> if Tl(I) is present in high concentrations (Tl(I)/Mn > 0.12) while birnessite is being synthesized, precipitation of avicennite (Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) inhibits birnessite formation.<sup>22</sup>

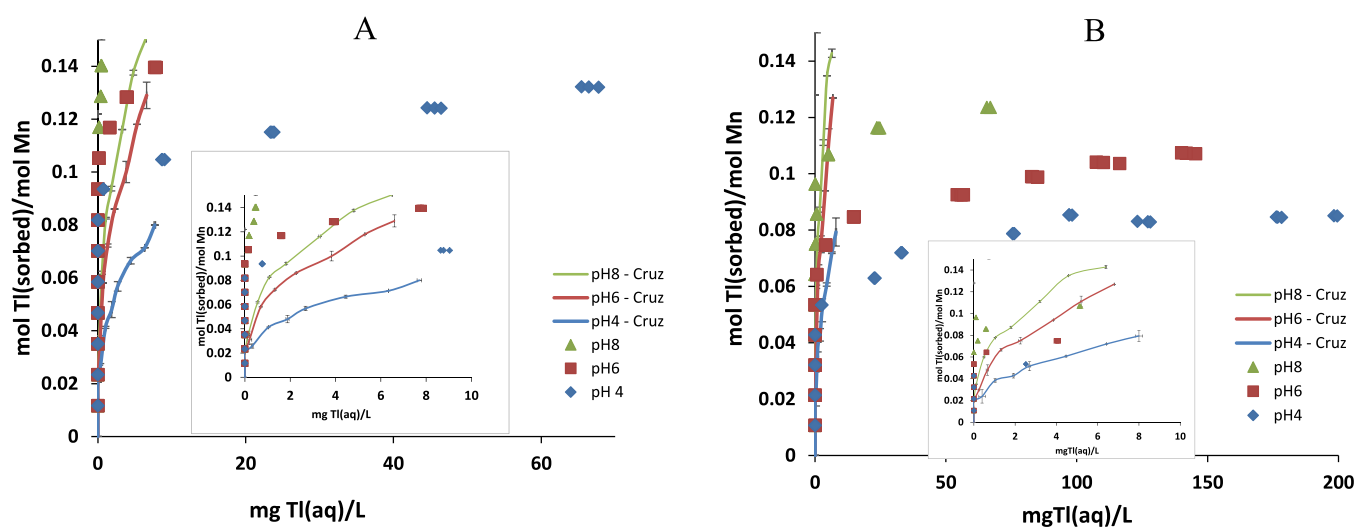
In the present work, we expanded on the previous work<sup>5</sup> by changing the mode of Tl(I) additions to lower, more environmentally relevant Tl(I)/Mn ratios equilibrated sequentially with the same reacting birnessites at the same pH values. Our objectives were to confirm and determine the conditions for this increase in total sorbed Tl quantities on Mn(IV) birnessites when added in small sequential Tl(I)/Mn ratios and to determine the mechanistic and structural reasons for this increase in Tl uptake. In this manner, we sought to further the knowledge on both Tl environmental geochemistry and birnessite reduction pathways and transformations under environmental conditions.

## 2. MATERIALS AND METHODS

**2.1. Preparations of Manganese Oxides.** Two different birnessites were synthesized and characterized for this and the previous work,<sup>5</sup> which are the closest analogues to natural biogenic Mn oxides:<sup>10,18</sup>  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and acid birnessite.  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> was obtained by the redox reaction between Mn(II) and Mn(VII).<sup>9</sup> For this synthesis, a solution of MnCl<sub>2</sub> was slowly added over a strongly basic solution of KMnO<sub>4</sub> at room temperature. Acid birnessite was obtained by the reduction of a Mn(VII) (KMnO<sub>4</sub>) solution with boiling HCl.<sup>10</sup> The detailed synthesis reaction equations and procedures, including their washings to neutralize pH can be found in the literature.<sup>10</sup> Both birnessites were equilibrated and washed several times with NaNO<sub>3</sub> solution to have Na<sup>+</sup> as the predominant counterbalancing cation, and were confirmed to be poorly crystalline hexagonal birnessites by XRD, and their average Mn oxidation state was found to be 4.<sup>5</sup> They are both quite stable solids in the pH range investigated (4–8).<sup>10</sup>

**2.2. Batch Experiments.** The detailed description is given in the Supporting Information (Section S1). Briefly, Tl(I) was equilibrated with the two birnessites at three different pH values (4, 6, and 8) by frequent manual adjustments using appropriate concentrations of NaOH and HCl, but unlike the previous work,<sup>5</sup> Tl(I) was added in much smaller quantities relative to the solid (ca. 0.01 Tl/Mn), and sequentially, but waiting for equilibration (5 days) after each fresh addition and before adding the next one. These values were achieved by adding 50.96  $\mu\text{mol}$  of Tl(I) to 0.5 g of birnessite. Twelve additions were made in total for each birnessite at each pH value, with an equilibration period of 5 days<sup>5</sup> each time (with orbital shaking at 200 rpm). In each step, the liquid phase was separated by ultracentrifugation at 11 000g (Thermo Scientific SORVALL ST 40) and by filtration through a nitrocellulose membrane (Millipore, pore size: 0.05  $\mu\text{m}$ ). The leftover solid paste in the tube was rinsed three times with ultrapure water and centrifuged and decanted after each rinse. The solid paste was then freeze-dried (a procedure that has been tested to not change the mineralogy of the original birnessite) and used for the next Tl(I) aliquot equilibration, repeating the above process for every Tl(I) addition (60 days in total). All batch experiments were performed in triplicate. Tl(I) concentrations were quantified in the filtrates by anodic stripping voltamperometry (ASV) [detection limit (DL) = 0.5 mg/L = 2.4  $\mu\text{mol/L}$ ], and the sorbed concentrations were calculated by subtracting from the initial concentration added.

**2.3. Characterization Techniques for Solids.** The final mineral phases after 12 consecutive Tl(I) additions for both original minerals at three different pH values (4, 6, and 8) and for  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4 after 5, 6, 7, and 8 Tl(I) additions were investigated by XRD. For XRD experiments, an EMPYREAN



**Figure 1.** Batch experiments of Tl sorption/oxidation (symbols) in (A) acid birnessite and (B)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at three different pH values (4, 6, and 8). Each birnessite sample was reacted 12 times in sequence with 0.01 Tl(I)/Mn. Lines are data from Cruz-Hernandez et al.,<sup>5</sup> where birnessites were reacted with single Tl(I) additions. Insets show the same data for aqueous Tl(I) concentration up to 10 mg/L to clarify differences at the lowest dissolved Tl concentrations.

diffractometer equipped with a fine focus Cu tube, and Kb filter, was used.

Specific surface area (SSA) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements were performed on the samples after 12 Tl(I) additions. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were made on samples of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4 after 4, 6, 8, and 12 additions of Tl(I). The results from XPS are shown in the [Supporting Information](#). The final samples after 12 Tl(I) additions were analyzed by Mn K-edge and Tl L<sub>III</sub>-edge EXAFS spectroscopy at the Karlsruhe Research Accelerator (KARA) at the Karlsruhe Institute of Technology (KIT, Germany). The samples were pressed into 13 mm pellets and were analyzed at the SUL-X beamline. Spectra were collected at room temperature in the transmission mode using a Si(111) double-crystal monochromator for energy selection and ionization chambers to record the incident and transmitted X-ray intensities. The reference spectra used for Mn were all Mn(IV)/Mn(III)-containing structures used from the previous work.<sup>6</sup> For data extraction, normalization, contribution analysis by linear combination fits (LCF), and the characterization of the local coordination of Mn and Tl, the Demeter software package was used.<sup>23</sup> Details about the reference spectra used for LCF are provided in the Supporting Information [Section 8.1](#). In summary, the standards used for Mn K-edge XAS were cryptomelane,<sup>6</sup> triclinic birnessite (TBi),  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, and “c-disordered” hexagonal birnessite (HBi) (the last three were provided by the courtesy of Sam Webb). For Tl L<sub>III</sub>-edge XAS, the standards were<sup>6</sup> hydrated Tl(I) sorbed on TBi interlayers, dehydrated Tl(I) sorbed on cryptomelane inside the tunnel structure, and Tl(III) sorbed on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> vacancies.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Batch Sorption Experiments.** The Tl(I) sorption behavior on the two birnessites at different pH values is shown in [Figure 1](#) and compared with the results from the previous work at higher single Tl(I)/Mn additions.

Two major macroscopic sorption differences may be observed when adding small sequential T(I)/Mn ratios compared to adding larger ratios at a time, as was done in our previous work to the same two birnessites:<sup>5</sup> (1) The net sorbed Tl concentrations

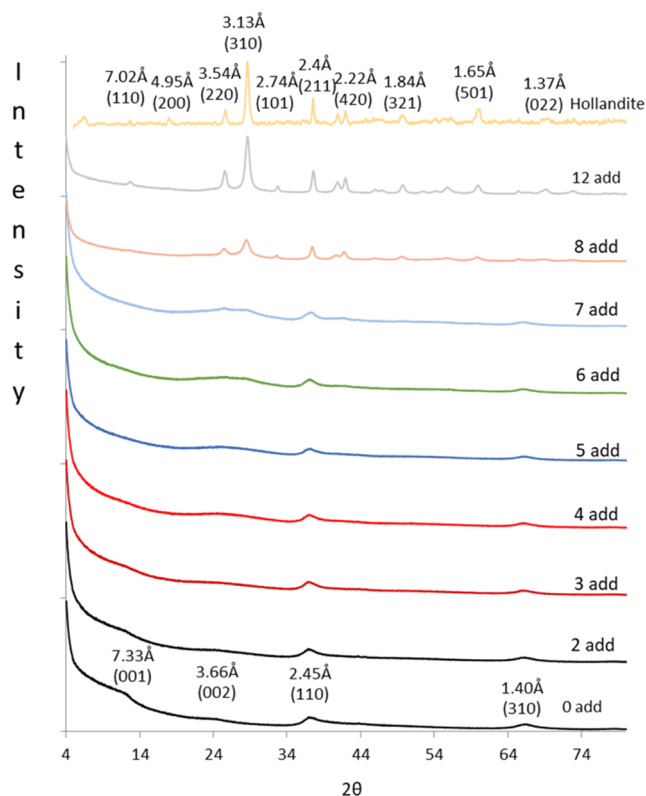
are considerably higher, and the sorption isotherms are steeper, i.e., show higher affinities, in the former case before Tl(I) is detected in aqueous solution in significant concentrations (the same ASV detection method was used in both studies). These depend on the particular birnessite and pH: for acid birnessite at pH 4, this maximum value is ca. 0.09 Tl/Mn, while at higher pH values, it is between 0.11 and 0.13 Tl/Mn. For  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, these maxima are ca. at 0.05, 0.07, and 0.11 for pH values of 4, 6, and 8, respectively. These values contrast greatly with a common value of 0.02 Tl/Mn for both birnessites at all pH values, when added in larger single Tl(I)/Mn ratios<sup>5</sup> (see the insets in [Figure 1](#) for more clarity). (2) In the present study, an increase in sorption affinity/capacity is suggested (and evident at pH 4) for acid birnessite compared to  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, in contrast to the mode of single larger Tl(I)/Mn additions from the previous work,<sup>5</sup> where no difference in the extent and mode of Tl sorption was observed between the two birnessites. As previously observed, sorption increased with pH, which could be explained by an increase in the net negative charge of the birnessites as pH increases.

Finally, the sorption isotherms in the small sequential Tl(I)/Mn addition mode appear to readily flatten out and are surpassed by the larger Tl(I)/Mn addition mode systems (see the insets in [Figure 1](#) for more clarity). This is especially evident in the case of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> but is also suggested by the slope trends in the acid birnessite systems. This behavior is similar when comparing the present data with the previous work<sup>6</sup> and the work summarized therein. Surprisingly, in the present work, negligible Mn<sup>2+</sup> was released to the aqueous phase at pH 4 as compared to the previous work,<sup>5</sup> where stoichiometric amounts of Mn<sup>2+</sup> to the Tl(I) taken up were released to the solution. Also, no Mn<sup>2+</sup> was detected in solution at pH 6 (see the Supporting Information, [Section 3, Figure S2](#)), as was previously detected.<sup>5</sup> The solid concentrations used were ca. 1000 times higher than in the previous work,<sup>5</sup> and in principle, we cannot exclude some contributing effects arising from this increase, although Tl(I) concentrations added were scaled up accordingly and the acid consumption was higher to achieve the same pH.

The behavior shown in [Figure 1](#) points to a significantly different Tl(I) sorption mechanism occurring and Mn oxide phases forming under each mode of Tl additions (including the

net reaction time). These differences can only be explained by employing microscopic and molecular techniques to understand the mechanisms involved in each case.

**3.2. XRD of Tl(I)-Reacted  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4.** Possible transformations of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> as it sorbed Tl(I) were monitored by XRD.  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4 was initially selected since it is the sample to begin showing the remaining Tl(I) in solution at lower Tl(I) additions compared to all other conditions (see Figure 1). The diffractograms of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4 from 2 to 12 additions of Tl(I) are shown in Figure 2.



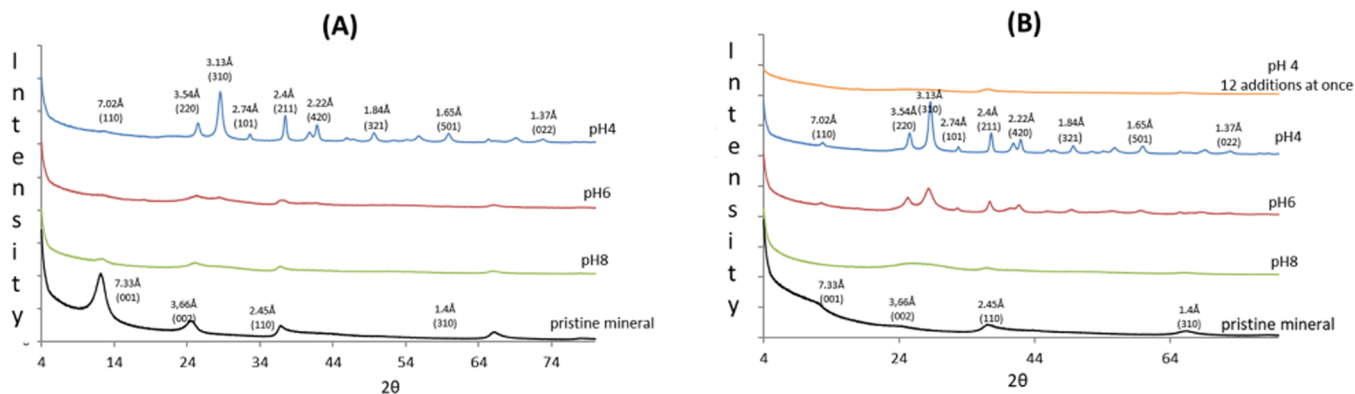
**Figure 2.** XRD patterns of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4 after reacting with 0–12 additions of 0.01 Tl(I)/Mn and the hollandite pattern for visual comparison. The Cu  $K\alpha_1$  line ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) was used for the determinations.

The XRD patterns reveal that starting from the seventh to eighth additions of Tl(I), a new crystallographic phase begins to form. Although some changes may have already been observed

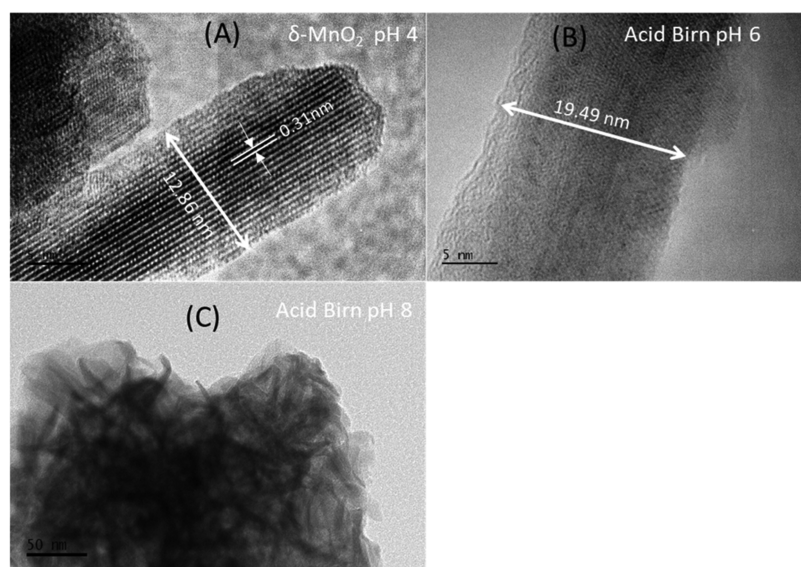
since the fifth Tl(I) addition in the region of  $2\theta = 20$ – $30$  in the form of a wide band, which increases in amplitude and widens as the number of additions increases. After 7 additions, several small peaks appear, and, at 12 additions, the number and amplitude of the peaks increase considerably. The new phase was identified as a structural analogue of the hollandite group of minerals  $[\text{Ba}(\text{Mn}_6^{4+}\text{Mn}_2^{3+})\text{O}_{16}]$ , which is a  $2 \times 2$  tectomanganate formed by arrays of tunnels made from Mn(IV and III) octahedra, inside of which di- or monovalent cations counterbalance the negative charge that occurs from the presence of Mn(III). Some common analogues of hollandite are coronadite  $[\text{Pb}(\text{Mn}_6^{4+}\text{Mn}_2^{3+})\text{O}_{16}]$ , cryptomelane  $[\text{K}(\text{Mn}_7^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}]$ , manjiroite  $[\text{Na}(\text{Mn}_7^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}]$ ,<sup>24</sup> and silver hollandite  $[\text{Ag}(\text{Mn}_7^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}]$ .<sup>25</sup> In these structures, the position of the cation inside the tunnel is highly dependent on its ionic radius, where it is centered for large cations, such as  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{K}^+$ , or is shifted along the length of the tunnel for smaller cations such as  $\text{Na}^+$  and  $\text{Pb}^{2+}$ .<sup>26</sup> Three different Rietveld refinements were made: (1) using the structure of hollandite (replacing barium with thallium); (2) using the cryptomelane structure (replacing potassium with thallium); and (3) using both modified structures simultaneously. The best-fit values (goodness of fit) were obtained for the third refinement using the hollandite and the cryptomelane structures at the same time (not shown). Within this mineral group, a relatively recent addition is thalliomelane  $[\text{Tl}^+(\text{Mn}_{7.5}^{4+}\text{Cu}_{0.5}^{2+})\text{O}_{16}]$ ,<sup>27</sup> which contains Cu(II) in the place of Mn(III). The more intense lines in the XRD pattern of our tectomanganate structure closely match with the ones reported for thalliomelane.<sup>27</sup> The mineral formed in the present work when only Tl(I) is made to react with birnessite is a thalliomelane-like structure, but where Mn(III) and probably a fraction of Tl(III) are the cations that produce the charge imbalance in the structure and Tl(I) is most probably the balancing counterion, especially under saturation conditions ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4; see Figure 1B).

**3.3. XRD Patterns for All Samples after 12 Tl(I) Additions.** The effect of pH and type of birnessite for the above transformation can be seen in the XRD patterns shown in Figure 3.

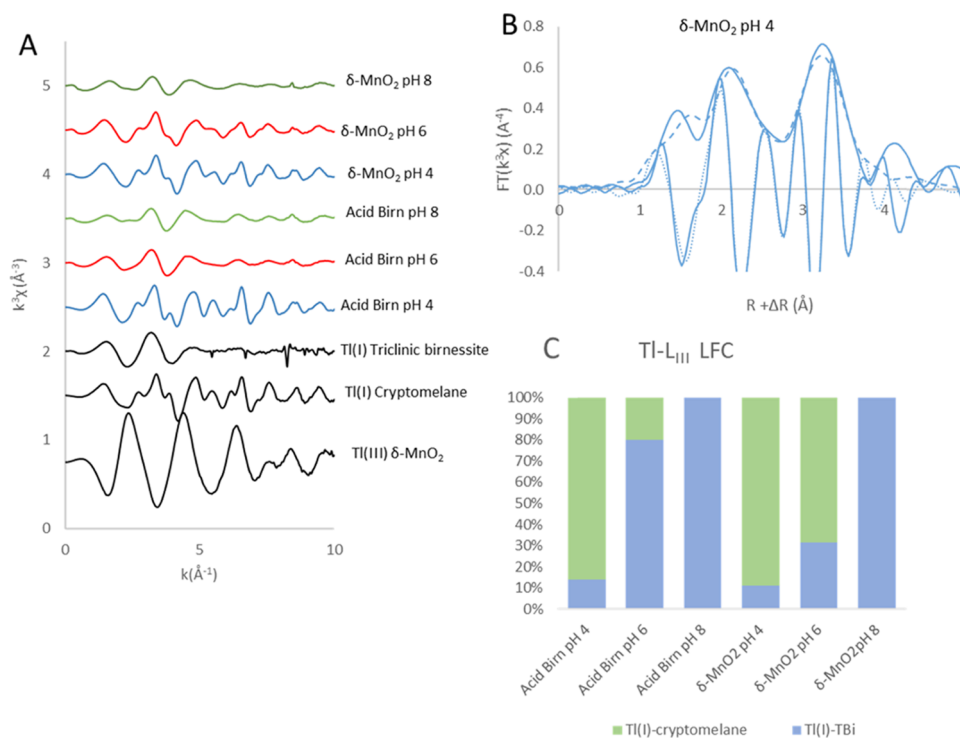
It is evident that protons play a key role in the transformation of both birnessites by Tl(I). For acid birnessite, the basal plane layer-stacking bands at 7.33 and 3.66  $\text{\AA}$  decrease considerably at all pH values and disappear at pH 4. At pH 6, two small peaks emerge in the region between 4.92 and 3.08  $\text{\AA}$ . This decrease in the layer stacking at pH 4 arises from the phase change to a tunneled structure, but at pH 8, where no tectomanganate



**Figure 3.** XRD patterns of (A) acid birnessite and (B)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at 0 and after 12 additions of 0.01 Tl(I)/Mn at three different pH values (4, 6, and 8).



**Figure 4.** High-resolution TEM images after 12 sequential additions of 0.01 Tl(I)/Mn on (A)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4 (5 nm resolution) and acid birnessite at (B) pH 6 (5 nm resolution) and at (C) pH 8 (50 nm resolution).



**Figure 5.** Tl LIII-edge EXAFS spectra of (A) six samples after twelve 0.01 Tl(I)/Mn additions and three standards in  $k$ -space; (B) real and imaginary parts of experimental (full lines) and shell-by-shell fits (broken lines) of the corresponding FT of Tl-reacted  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4.0; and (C) linear combination fit (LCF) results for all sample spectra shown in (A).

formed, it is not very clear and may be related to high concentrations of Mn(III) cations at the interlayers (from the comproportionation processes) that may destabilize the layer cohesion.

For  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, even at pH 8, a broad band appears in the region 4.92–3.08 Å, and the thalliomelane-like phase was identified at pH 6, with an increase in crystallinity at pH 4. In addition, we analyzed a blank sample of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4 to which an amount of Tl(I) was added equivalent to the sum of 12 additions [0.12 Tl(I)/Mn] in one single addition, leaving it to stir for 60 days in an orbital shaker at 200 rpm (Figure 3B, top diffractogram). No

phase transformation was observed by XRD, which helps reinforce the fact that the mechanism of conversion to the thalliomelane-like phase requires small sequential Tl(I)/Mn equilibrations. These blanks were also performed at pH 6 and 8 (see Figure S3). Although these blanks were not subjected to the washing–centrifuging–decanting–freeze–drying cycle as the sequential addition samples, since no Tl<sup>+</sup> and nearly no Mn<sup>2+</sup> were released during these washings (see Figures S1 and S2), we believe that no experimental artifact was introduced during these cycles that would have induced the phase transformation observed. There remains the question of whether freeze-drying

may have contributed to this phase transformation; however, since high temperatures and pressures are usually the necessary conditions to catalyze layered-to-tunneled structure transformations in manganese oxides,<sup>18,21</sup> and during freeze-drying, the opposite conditions are applied, i.e., low temperatures and pressures, we do not think this particular step was involved in the transformation observed. Also, no evidence was found that this drying process promoted dehydration of Tl(I) and the inner-sphere complex formation since at pH 8 (and partly at pH 6), Tl(I) was bound as outer-sphere complexes at the interlayers of the reacting birnessites (see Section 3.4 on Tl EXAFS).

### 3.4. TEM Images after 12 Additions of 0.01 Tl(II)/Mn.

High-resolution TEM images of selected samples are shown in Figure 4. For samples at low and medium pH, a mixture of tectomanganate and phylломanganate phases was observed (Figures S5 and S6). Figure 4A illustrates the highly crystalline thalliomelane-like mineral formed at a low pH from  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, where the well-defined lattice fringes of 0.313 nm correspond to the (310) planes detected by XRD (Figure 3B). Figure 4B shows less clear crystallographic planes of the tectomanganate for acid birnessite at pH 6, and at pH 8 (Figure 4C), it showed no change from the original layered structure. Other details and TEM images are shown in Supporting Information Section 3.

**3.5. Tl L<sub>III</sub>-Edge EXAFS.** The Tl L<sub>III</sub>-edge EXAFS spectra in *k*-space of three standards [0.021 T(III)/Mn in  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, T(I) in cryptomelane, and T(I) in TBi] and our six samples after twelve 0.01 Tl(I)/Mn additions are shown in Figure 5A.

The *k*-space spectra of the birnessite samples after 12 Tl(I) additions (Figure 5A) compared to the reference spectra confirm that most Tl in our samples is Tl(I). This is also supported by the X-ray absorption near-edge spectra (XANES) shown in Figure S12, where the higher *E*<sub>0</sub> value for Tl(III) and the absence of the pre-edge shoulder in our samples suggest the predominance of Tl(I).<sup>6</sup> This agrees with the XPS Tl results, where Tl(III) represents less than 10% of the total Tl present after 12 Tl(I) additions (see Figure S7B,D).

The *k*-space spectra of Tl(I)-reacted  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4 and 6 and acid birnessite at pH 4 closely match the Tl(I)-reacted cryptomelane spectrum, where Tl(I) enters the tunnels in a dehydrated form replacing K<sup>+</sup>.<sup>6</sup>

The spectra of the remaining samples (acid birnessite at pH 6 and 8 and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 8) closely resemble the spectrum of Tl(I) sorbed on TBi, where Tl(I) remains hydrated (as an outer-sphere complex).<sup>16</sup> The results of the LCF of the normalized spectra are provided in Figure 5C. They confirm the above qualitative observations, but they show that all samples contain variable proportions of dehydrated Tl(I) (in tunnels of cryptomelane-type Mn oxide) and hydrated Tl(I) (outer-sphere sorbed onto TBi), except those at pH 8 where only hydrated Tl(I) was observed. In contrast, at pH 4, most of both spectra are described by the Tl(I)-reacted cryptomelane. Tl(III) in  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> did not contribute to the LCF, confirming that after 12 Tl(I) additions, most of the total Tl sorbed was Tl(I), not Tl(III), in agreement with the XPS results (see Figure S8D). This result is surprisingly low given the ratio of 1/8 Mn(III)/Mn<sub>tot,initial</sub> in the cryptomelane/manjiroite-like phase, which in principle had been expected as a result of Tl(I) oxidation.

The Tl L<sub>III</sub>-edge EXAFS spectra of Tl-reacted TBi, acid birnessite at pH 6 and 8, and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 8 (Figure 5A) show very low amplitudes, yielding poor-quality data to determine the first coordination shell of Tl.<sup>6,16</sup> This is because Tl(I) under these conditions is expected as an outer-sphere complex at the interlayers of the birnessite structures, and the Tl–O bonds are

weak and their distances are widely distributed.<sup>16,28</sup> This is not the case for Tl-reacted  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4 and 6 and acid birnessite at pH 4, which were modeled by shell-fitting. In agreement with a previous study of Tl(I) sorption onto cryptomelane, the parameters of the first Tl–O and Tl–Mn paths were calculated.<sup>6</sup> Tl–O distances modeled ranged from 2.63 to 2.79 Å, and Tl–Mn distances ranged from 3.60 to 3.68 Å (Table S3). Further information on these fits can be found in Supporting Information Section S8.5. The fitted spectrum of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4 is shown in Figure 4B. Interatomic distances (*R*) and Debye–Waller factors ( $\sigma^2$ ) were scaled according to fitted first shell distances based on crystallographic values, whereas a number of near-neighbor atoms (*N*) were fixed to crystallographic values for all shells; and amplitude was derived from fitting of the Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spectrum.

**3.6. Structural Transformations from Phylломanganates to Tectomanganates.** The formation of tunneled Mn oxide structures has been found to require birnessite-type layered structures as precursors. The importance of Mn(III) in triggering this conversion has been recognized early on;<sup>29</sup> therefore, for birnessites with high average Mn oxidation states, Mn reduction is a required step to achieve this transformation, which has been mostly studied with Mn(II) as the reducing agent. Other important parameters that dictate the feasibility of the conversion process and the type of resulting tectomanganate are the temperature and pressure conditions, the relative Mn(II) concentration added, pH, and the type of major cation present to occupy the inside of the tunnels.

Application of hydrothermal-like conditions, i.e., high temperatures and pressures, shortens the required time for the conversion to tectomanganates to hours,<sup>19,25,27,30–34</sup> especially to todorokite (a 3 × 3 tunneled structure), which is the most common tunneled Mn oxide structure in nature.<sup>35</sup> Neutral to alkaline conditions, higher temperatures, and weakly binding cations on the birnessite precursor, such as Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>, were found to favor the conversion to todorokite, and Na<sup>+</sup> to manjiroite (a 2 × 2 structure).<sup>36</sup>

At ambient temperatures, but longer reaction times, birnessites may transform to tunneled structures when made to react with Mn(II), but the products obtained vary widely and sensibly with the pH and the exposed Mn(II) concentration or with their initial Mn(III) content. For example, Mn(III)-containing  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> was found to transform to cryptomelane (a 2 × 2 structure) at room temperature at low pH (3 and 4) after 10 years,<sup>37</sup> but when a Mn(IV)-birnessite was made to react with a very high amount of Mn(II) [33 M Mn(II)/Mn<sub>tot</sub>], it transformed to the 2 × 2 manjiroite after 2 months.<sup>38</sup> At a lower Mn(II)/Mn<sub>tot</sub> (=0.137), a 4 × 4 tectomanganate formed<sup>39</sup> beginning at 1 h and completely crystallizing after 25 days at circumneutral pH values. Na<sup>+</sup><sup>39</sup> and K<sup>+</sup><sup>38</sup> yield 3 × 3 todorokite and 2 × 2 cryptomelane, respectively, at ambient temperatures. At intermediate Mn(II)/Mn<sub>tot</sub> additions (between 0.4 and 3 M), the conversion was to Mn(III) oxyhydroxides and oxides, such as the tunneled manganite.<sup>40</sup> Hexagonal birnessites are quite stable in water suspensions, but it has been reported in the past that a dialyzed suspension of an all Mn(IV)- $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, originally synthesized under acidic conditions in NaCl, converted to manjiroite after less than 9 months, whereas the same suspension equilibrated in 0.01 mol/L NaCl and kept either at pH 3.6 or at 8.1 remained structurally stable.<sup>10</sup>

And if a stronger reductant such as Fe(II) is added, the more complex structure of nsutite is obtained,<sup>6</sup> containing a mixture of Mn(IV) oxide and Mn(II) hydroxide. Also, very low pH values



for the same Mn(II) reductant concentration may result in the formation of different structures such as nsutite and ramsdellite (an orthorhombic  $\text{MnO}_2$ ), at pH 2.4.<sup>38</sup>

In a recent study,<sup>35</sup> it has been found that a crucial parameter for the size of the resulting tunneled manganate is the kinetics of the redox process, where the faster it is, the smaller the resulting tunnels. The authors<sup>35</sup> found that under most natural conditions, the kinetics of redox cycling favor the formation of larger tunneled structures (such as  $3 \times 3$  todorokite) in contrast to  $2 \times 2$  tunnel structures, which require faster redox cycles.

The energy required to dehydrate the cation that occupies the centers of the tunnels also contributes to the net kinetics of the tunnel structure formation. Small cations, with large hydration shells, and thus large hydration energies, such as  $\text{Na}^+$  ( $\Delta G_{\text{hydration}} = -365 \text{ kJ/mol}$ )<sup>4</sup> form  $4 \times 4$  tunnels,<sup>39</sup> while larger cations with lower hydration energies, such as  $\text{K}^+$  ( $\Delta G_{\text{hydration}} = -295 \text{ kJ/mol}$ )<sup>4</sup> and  $\text{Tl}^+$  ( $\Delta G_{\text{hydration}} = -300 \text{ kJ/mol}$ ),<sup>4</sup> form  $2 \times 2$  tunnels. Previous studies show that  $\text{Tl}^+$  can exchange with  $\text{K}^+$  and enter into the cryptomelane tunnels.<sup>6</sup> Under the high energy provided by hydrothermal conditions, small tunnels ( $2 \times 2$ ) may be promoted through dehydration of  $\text{Na}^+$  to form the manjorite mineral.<sup>41</sup> However, the stronger the binding of the metal cation to the layered structure (as is the case for transition divalent metals), the lower the driving force to transform to a tunneled phase.<sup>42</sup>

**3.7. Tl Sorption to Hexagonal Birnessite and Sorbent Transformation over Repeated Small Tl(I) Additions: Environmental Implications.** The suite of techniques utilized on Tl(I)-reacted poorly crystalline hexagonal birnessites in this work allows us to set forth the plausible mechanisms that occur when Tl(I)/Mn is added in small sequential proportions and left to equilibrate for total longer times: Initial Tl(I) sorbed becomes oxidized to Tl(III), which remains bound above/below vacant sites, producing in turn reduced Mn, which ultimately becomes Mn(III) on the solids. However, this initial Mn(III) production, triggered by Tl(I) oxidation, continues without further participation of this Tl(I) oxidation process, since EXAFS and XPS showed less than 10% of the total Tl(I) sorbed after the 12th addition was Tl(III). This amount corresponds at pH 4 to a Tl(III)/Mn of less than  $0.1 \times 0.085 = 0.0085$  for  $\delta\text{-MnO}_2$  and of less than  $0.1 \times 0.13 = 0.013$  for acid birnessite. These amounts are far lower than those required of oxidized Tl(I) to achieve the Mn(III) content in the final cryptomelane-type  $[\text{K}, \text{Na}(\text{Mn}_7^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}]$  (thalliomelane-like) structure, with a  $1/8 = 0.125$  Mn(III)/Mn<sub>tot</sub> content, which would be produced by more than half of that of the Tl(III) produced, i.e., 0.0625 Tl/Mn, or by more than 5–7 times the Tl(III) that was actually detected.

One possible explanation for the larger amounts of Mn(III) that must form for the required tunneled structure is that water acts as a reducing agent, i.e., the nanoparticulate birnessite is able to oxidize water to produce  $\text{O}_2$ . No other reducing agent can be identified in the experimental systems to explain the Mn(III) contained in the tectomanganate formed. Tl(I) is a very stable species under oxic environments<sup>7,43,44</sup> but is oxidized, at least partly, by  $\text{MnO}_2$  nanoparticles. Therefore, it is inferred that the latter must have a higher oxidation potential than oxygen, and thus water must have a higher reduction potential than Tl(I) to reduce  $\text{MnO}_2$ , but may need an activation energy for the spontaneous process to occur, which probably is triggered by the initial Tl(I) oxidation to Tl(III). Water oxidation by Mn oxides is a topic of research and may be accomplished, for example, by applying high temperatures to Ca-bearing birnessites<sup>32</sup> or by

intercalating Cu(II) ions in their structure.<sup>33</sup> The conditions in those investigations may provide the activation energy required.

All additional Tl(I) sorbed would do it through a non-oxidative dehydration mechanism to occupy the inside of the tectomanganate tunnels. Three key parameters promote this transformation to the tunneled thalliomelane-like phase:

- (1) Small particle size and fewer layer vacancies.  $\delta\text{-MnO}_2$ , with a higher specific surface area (Table S1), lower vacancy contents (6 vs 12%), and lower number of layers ( $2\text{--}3$  vs  $6$ )<sup>18</sup> has a higher potential for transformation than acid birnessite. The interlayer region in acid birnessite is able to sorb more Tl(I) before it undergoes transformation from the layered to the tunneled structure.
- (2) The  $\text{H}^+$  concentration promotes the phase transformation. Both birnessites showed their largest transformations at pH 4, and partially at pH 6, while no transformations at pH 8. This could be explained from the net stoichiometric redox reaction between  $\text{MnO}_2$  and water:  $2\text{MnO}_{2(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{OH}^-$ , which is clearly favored at lower pH values. However, the fact that  $\text{Mn}^{2+}$  was negligibly released into solution at pH 4, in contrast to what was previously found,<sup>5</sup> and as would be expected from previous reduction work of birnessites with fulvic acids at low pH,<sup>45</sup> suggests that the required Mn(III) for the conversion to the tectomanganate may have formed directly in the reduction reaction of the birnessites with water and that it was stabilized, i.e., it did not disproportionate to Mn(IV) and Mn(II) at this low pH, precisely by the tunneled structure.
- (3) The initial small Tl(I) concentrations trigger the beginning of Mn(IV) reduction, and the additional Tl(I) promotes occupation of the tunneled structure through their dehydration, combined with equilibration times of several weeks. When sufficient Mn(III) has been produced to allow the folding of the original layers along Mn(III) edges, according to the mechanism previously proposed to form the tunnels,<sup>19</sup> these will further sorb additional Tl(I) in a dehydrated form at their centers.

Tl(I) alone therefore shows the two net effects on birnessites that promote conversion to the tectomanganate: It triggers an initial Mn(IV) reduction ultimately to Mn(III) [through its oxidation to Tl(III)], which continues reducing without further Tl(I) participation, and dehydration capacity to occupy the inside of the tunnels of the tectomanganate that is forming.

However, the mechanism depends strongly on the mode of Tl(I) additions and only happens when these are made in small stepwise relative Tl(I)/Mn quantities. When added in larger Tl(I)/Mn additions at a time, the oxidative Tl(I) uptake predominates and probably forms higher Mn(II/III) concentrations that prevent the birnessite transformation to the tectomanganate.<sup>5,6</sup> The accurate thalliomelane-like stepwise formation mechanism requires further research, especially to confirm the participation of water as the Mn(IV) reducing agent. In previous studies with Tl(I), no tunneled manganate was produced probably because one or more of the above conditions were not met.

At pH values above 4, incomplete (pH 6) or no transformation (pH 8) to the tectomanganate occurs and the partially reduced layered birnessite shows a higher Tl(I) sorption affinity and capacity with increasing pH, the mechanism of which also requires further investigation.

The mechanism found in this work is probably more relevant to real environmental scenarios because aqueous Tl(I) is found in small concentrations, even in contaminated environments. This investigation points to a plausible and important natural transformation pathway of birnessites at ambient temperatures when coming in contact with aqueous Tl(I) and without addition of Mn(II), where the sole geochemical properties of Tl<sup>+</sup> provide both driving forces required for the conversion of a fully oxidized phyllophosphate to a partially reduced tectomanganate. This novel pathway may help explain the occurrence of minerals like thalliomelane [Tl(Mn<sub>7.5</sub><sup>4+</sup>Cu<sub>0.5</sub><sup>2+</sup>)O<sub>16</sub>] since Cu(II) ions usually accompany trace-metal-rich areas, open new lines of research into the effects of other reducing agents in small concentrations toward conversion of birnessites to tunneled structures in the environment, and in this manner provide ideas for designs of new remediation strategies for highly toxic pollutants found in extremely low concentrations.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.0c07886>.

Detailed description of the batch solution preparation; Tl(I) and Mn(II) concentrations in washing solutions; XRD patterns of blanks; specific surface area results and discussion; TEM images of samples of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> at pH 4 after 4–7 additions of Tl(I) and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and acid birnessite at pH 4, 6, and 8 after 12 additions of Tl(I), Tl, and Mn XPS analysis of spectra; details on XAS data collection and extraction; complete set of XANES spectra and LCF fits; and EXAFS spectra of references and selected samples and details of shell fits of spectra (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

**Mario Villalobos** – *Molecular Environmental Geochemistry Laboratory, Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM), Institute of Geology, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 04510 Mexico City, México*; [orcid.org/0000-0003-2820-848X](https://orcid.org/0000-0003-2820-848X);  
Email: [mariov@geologia.unam.mx](mailto:mariov@geologia.unam.mx)

### Authors

**Mismel Ruiz-García** – *Molecular Environmental Geochemistry Laboratory, Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM), Institute of Geology, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 04510 Mexico City, México*

**Andreas Voegelin** – *Eawag, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, CH-8600 Dübendorf, Switzerland*

**Teresa Pi-Puig** – *XRD Laboratory, Institute of Geology, National Autonomous University of Mexico, 04510 Mexico City, Mexico*

**Nadia Martínez-Villegas** – *Applied Geosciences Division, Instituto Potosino de Investigación en Ciencia y Tecnología (IPICYT), 78216 San Luis Potosí, México*

**Jörg Göttlicher** – *Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Photon Science and Synchrotron Radiation, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.est.0c07886>

## Author Contributions

This manuscript was written by M.R.-G. and M.V., with input from the other authors. M.R.-G. and M.V. designed the study, and M.R.-G. performed the laboratory experiments. A.V. and J.G. collected XAS data and commented on the manuscript. A.V. additionally discussed the results extensively with the first two authors. T.P.-P. contributed with XRD determinations, pattern matching, refinements, and discussions of the results obtained. N.M.-V. contributed with the voltamperometric determinations. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

## Funding

This work was supported by the UNAM PAPIIT IG100215, and UC-MEXUS-CONACYT CN 15-44 projects.

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

M.R.-G. is thankful to the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), Mexico City, for the PhD grant. The authors are grateful for the support of CONACYT to the Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM). M.R.-G. is thankful to Ulises Loredó Jasso for his help in performing the last experiment during the pandemic. A.V. and J.G. are thankful to Sam Webb for providing most of the Mn EXAFS reference spectra. The authors thank Silvan Wick for support with XAS sample preparation and analysis as well as Fernando Garrido for support with measurements and fruitful discussions. Finally, the authors are grateful for the comments of six anonymous reviewers, who helped improved considerably the manuscript.

## ■ REFERENCES

- (1) Belzile, N.; Chen, Y. W. Thallium in the Environment: A Critical Review Focused on Natural Waters, Soils, Sediments and Airborne Particles. *Appl. Geochem.* **2017**, *84*, 218–243.
- (2) Liu, J.; Wang, J.; Xiao, T.; Bao, Z.; Lippold, H.; Luo, X.; Yin, M.; Ren, J.; Chen, Y.; Linghu, W. Geochemical Dispersal of Thallium and Accompanying Metals in Sediment Profiles from a Smelter-Impacted Area in South China. *Appl. Geochem.* **2018**, *88*, 239–246.
- (3) Wedepohl, K. H. *The Composition of the Upper Earth's Crust and the Natural Cycles of Selected Metals. Metals in Natural Raw Materials. Natural Resources*, Merian, E., Ed.; Verlag Che.: Weinheim, 1990.
- (4) Wick, S.; Baeyens, B.; Marques Fernandes, M.; Voegelin, A. Thallium Adsorption onto Illite. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 571–580.
- (5) Cruz-Hernández, Y.; Villalobos, M.; Marcus, M. A.; Pi-puig, T.; Zanella, R.; Martínez-Villegas, N. Tl(I) Sorption Behavior on Birnessite and Its Implications for Mineral Structural Changes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2019**, *248*, 356–369.
- (6) Wick, S.; Peña, J.; Voegelin, A. Thallium Sorption onto Manganese Oxides. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 13168–13178.
- (7) Casiot, C.; Egal, M.; Bruneel, O.; Verma, N.; Parmentier, M.; Elbaz-Poulichet, F. Predominance of Aqueous Tl(I) Species in the River System Downstream from the Abandoned Carnoulès Mine (Southern France). *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 2056–2064.
- (8) Cruz-Hernández, Y.; Ruiz-García, M.; Villalobos, M.; Romero, F. M.; Meza-Figueroa, D.; Garrido, F.; Hernández-Alvarez, E.; Pi-Puig, T. Fractionation and Mobility of Thallium in Areas Impacted by Mining-Metallurgical Activities: Identification of a Water-Soluble Tl(I) Fraction. *Environ. Pollut.* **2018**, *237*, 154–165.
- (9) Peter, A. L. J.; Viraraghavan, T. Thallium: A Review of Public Health and Environmental Concerns. *Environ. Int.* **2005**, *31*, 493–501.

- (10) Villalobos, M.; Toner, B.; Bargar, J.; Sposito, G. Characterization of the Manganese Oxide Produced by *Pseudomonas Putida* Strain MnB1. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 2649–2662.
- (11) Villalobos, M.; Bargar, J.; Sposito, G. Mechanisms of Pb(II) Sorption on a Biogenic Manganese Oxide. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 569–576.
- (12) Wang, Y.; Feng, X.; Villalobos, M.; Tan, W.; Liu, F. Sorption Behavior of Heavy Metals on Birnessite: Relationship with Its Mn Average Oxidation State and Implications for Types of Sorption Sites. *Chem. Geol.* **2012**, *292–293*, 25–34.
- (13) Zhao, W.; Tan, W.; Wang, M.; Xiong, J.; Liu, F.; Weng, L.; Koopal, L. K. CD-MUSIC-EDL Modeling of Pb<sup>2+</sup> Adsorption on Birnessites: Role of Vacant and Edge Sites. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 10522–10531.
- (14) Huang, X.; Chen, T.; Zou, X.; Zhu, M.; Chen, D.; Pan, M. The Adsorption of Cd(II) on Manganese Oxide Investigated by Batch and Modeling Techniques. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2017**, *14*, No. 1145.
- (15) Zou, W.; Zhang, J.; Li, K.; Han, P.; Han, R. Characterization of Manganese Oxide and the Adsorption of Copper(II) and Lead(II) Ions from Aqueous Solutions. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2009**, *27*, 549–565.
- (16) Peacock, C. L.; Moon, E. M. Oxidative Scavenging of Thallium by Birnessite: Explanation for Thallium Enrichment and Stable Isotope Fractionation in Marine Ferromanganese Precipitates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, *84*, 297–313.
- (17) Wang, Z.; Giammar, D. E. Metal Contaminant Oxidation Mediated by Manganese Redox Cycling in Subsurface Environment. In *Advances in the Environmental Biogeochemistry of Manganese Oxides*, Sparks, D. L.; Feng, X.; Li, W.; Zhu, M., Eds.; American Chemical Society: Washington D.C, 2015; pp 29–50.
- (18) Villalobos, M.; Lanson, B.; Manceau, A.; Toner, B.; Sposito, G. Structural Model for the Biogenic Mn Oxide Produced by *Pseudomonas Putida*. *Am. Mineral.* **2006**, *91*, 489–502.
- (19) McKenzie, R. M. The Synthesis of Birnessite, Cryptomelane, and Some Other Oxides and Hydroxides of Manganese. *Mineral. Mag.* **1971**, *38*, 493–502.
- (20) Grangeon, S.; Manceau, A.; Guilhermet, J.; Gaillot, A.; Lanson, M.; Lanson, B. Zn Sorption Modifies Dynamically the Layer and Interlayer Structure of Vernadite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012**, *85*, 302–313.
- (21) Post, J. E.; Heaney, P. J.; Hanson, J. Rietveld Refinement of a Triclinic Structure for Synthetic Na-Birnessite Using Synchrotron Powder Diffraction Data. *Powder Diffr.* **2002**, *17*, 218–221.
- (22) Aguilar-Carrillo, J.; Herrera-García, L.; Reyes-Domínguez, I. A.; Gutiérrez, E. J. Thallium(I) Sequestration by Jarosite and Birnessite: Structural Incorporation vs Surface Adsorption. *Environ. Pollut.* **2020**, *257*, No. 113492.
- (23) Ravel, B.; Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- (24) Namgung, S.; Chon, C.; Lee, G. Formation of Diverse Mn Oxides: A Review of Bio/Geochem ical Processes of Mn Oxidation. *Geosci. J.* **2018**, *22*, 373–381.
- (25) Fan, C.; Xu, L.; Zhao, W. Transformation of Birnessite into Hollandite under the Influence of Silver Cations in Aqueous Medium. *J. Solid State Chem.* **2018**, *268*, 136–148.
- (26) Post, J. E.; Von Dreele, R. B.; Buseck, P. R. Symmetry and Cation Displacements in Hollandites: Structure Refinements of Hollandite, Cryptomelane and Priderite. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1982**, *38*, 1056–1065.
- (27) Gołębiewska, B.; Pieczka, A.; Zubko, M.; Voegelin, A.; Göttlicher, J.; Rzepa, G. Thalliomelane, TlMn<sup>4+</sup>7.5Cu<sup>2+</sup>0.5O<sub>16</sub>, a New Member of Coronadite Group from Zalas, Southern Poland. *Am. Mineral.* **2021**, 1–32.
- (28) Persson, I.; Jalilehvand, F.; Sandström, M. Structure of the Solvated Thallium(I) Ion in Aqueous, Dimethyl Sulfoxide, N,N'-Dimethylpropyleneurea, and N,N'-Dimethylthioformamide Solution. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 192–197.
- (29) Cui, H.; Qiu, G.; Feng, X.; Tan, W.; Liu, F. Birnessites with Different Average Manganese Oxidation States Synthesized, Characterized, and Transformed to Todorokite at Atmospheric Pressure. *Clays Clay Miner.* **2009**, *57*, 715–724.
- (30) Atkins, A. L.; Shaw, S.; Peacock, C. L. Nucleation and Growth of Todorokite from Birnessite: Implications for Trace-Metal Cycling in Marine Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, *144*, 109–125.
- (31) Grangeon, S.; Lanson, B.; Lanson, M. Solid-State Transformation of Nanocrystalline Phyllomanganate into Tectomanganate: Influence of Initial Layer and Interlayer Structure. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2014**, *70*, 828–838.
- (32) Frey, C. E.; Wiechen, M.; Kurz, P. Water-Oxidation Catalysis by Synthetic Manganese Oxides – Systematic Variations of the Calcium Birnessite Theme. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4370–4379.
- (33) Thenuwara, A. C.; Shumlas, S. L.; Attanayake, N. H.; Cerkez, E. B.; McKendry, I. G.; Frazer, L.; Borguet, E.; Kang, Q.; Zdilla, M. J.; Sun, J.; Strongin, D. R. Copper-Intercalated Birnessite as a Water Oxidation Catalyst. *Langmuir* **2015**, *31*, 12807–12813.
- (34) Ching, S.; Franklin, J. P.; Spencer, C. M. Cr-Hollandite: Breaking Tradition with Todorokite-Type Manganese Oxides. *Polyhedron* **2013**, *58*, 53–59.
- (35) Jung, H.; Taillefert, M.; Sun, J.; Wang, Q.; Borkiewicz, O. J.; Liu, P.; Yang, L.; Chen, S.; Chen, H.; Tang, Y. Redox Cycling Driven Transformation of Layered Manganese Oxides to Tunnel Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2506–2513.
- (36) Feng, X.; Zhao, H.; Liu, F.; Cui, H.; Tan, W.; Li, W. Transformation from Phyllomanganates to Todorokite under Various Conditions: A Review of Implication for Formation Pathway of Natural Todorokite. *ACS Symp. Ser.* **2015**, *1197*, 107–134.
- (37) Grangeon, S.; Fernandez-Martinez, A.; Warmont, F.; Gloter, A.; Marty, N.; Poulain, A.; Lanson, B. Cryptomelane Formation from Nanocrystalline Vernadite Precursor: A High Energy X-ray Scattering and Transmission Electron Microscopy Perspective on Reaction Mechanisms. *Geochem. Trans.* **2015**, *16*, No. 12.
- (38) Tu, S.; Racz, G. J.; Goh, T. Transformations of Synthetic Birnessites as Affected by PH and Manganese Concentration. *Clays Clay Miner.* **1994**, *42*, 321–330.
- (39) Yang, P.; Lee, S.; Post, J. E.; Xu, H.; Wang, Q.; Xu, W.; Zhu, M. Trivalent Manganese on Vacancies Triggers Rapid Transformation of Layered to Tunneled Manganese Oxides (TMOs): Implications for Occurrence of TMOs in Low-Temperature Environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2018**, *240*, 173–190.
- (40) Elzinga, E. J. Reductive Transformation of Birnessite by Aqueous Mn(II). *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 6366–6372.
- (41) Lan, C.; Gong, J.; Liu, S.; Yang, S. Synthesis and Magnetic Properties of Single-Crystalline Na<sub>2</sub>-XMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> Nanorods. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 133.
- (42) Yang, P.; Post, J. E.; Wang, Q.; Xu, W.; Geiss, R.; McCurdy, P. R.; Zhu, M. Metal Adsorption Controls Stability of Layered Manganese Oxides. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 7453–7462.
- (43) Vink, B. W. The Behaviour of Thallium in the (Sub) Surface Environment in Terms of Eh and PH. *Chem. Geol.* **1993**, *109*, 119–123.
- (44) Lin, T. S.; Nriagu, J. Revised Hydrolysis Constants for Thallium(I) and Thallium(III) and the Environmental Implications. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **1998**, *48*, 151–156.
- (45) Wang, Q.; Yang, P.; Zhu, M. Structural Transformation of Birnessite by Fulvic Acid under Anoxic Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 1844–1853.