

# Caracterización mediante Espectroscopía Raman y LIBS de la Composición Geoquímica del Nacimiento del Río Tinto

/ JULIA GUERRERO FERNÁNDEZ (1,\*), RAFAEL JULIO NAVARRO AZOR (1), JESÚS MEDINA GARCÍA (1), ANTONIO SANSANO CARAMANAZA (1), AURELIO SANZ ARRANZ (1), JESÚS MARTINEZ FRÍAS (1,2), FERNANDO RULL PÉREZ (1,2)

(1) *Cristalografía y Mineralogía, Unidad Asociada al Centro de Astrobiología INTA-CSIC, Universidad de Valladolid. 47006, Valladolid (España)*  
(2) *Centro de Astrobiología CSIC-INTA, Ctra. Ajalvir km.4, Torrejón de Ardoz. 28750, Madrid (España)*

## INTRODUCCIÓN.

El distrito de Río Tinto (Faja Píritica Ibérica) es uno de los depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos más estudiados a nivel mundial junto con el yacimiento de Kuroko (Japón) por su tamaño, riqueza, interés minero e industrial (Mantecón, J. M. et al. (2005), López-Archilla, A.I. et al (2005)).

Los distintos ríos que atraviesan el distrito y en particular el Río Tinto, recibe en sus aguas la contribución de todos los sulfuros y metales que contiene esta zona, convirtiéndolo en un escenario muy interesante para el estudio físico-químico de las aguas ácidas ricas en metales, ya sean de origen natural, ya sean procedentes de la explotación minera.

Existen referencias de que la actividad minera en esta zona se desarrolló desde hace más de 5000 años. Los restos mineros expuestos a las condiciones atmosféricas dan lugar a un drenaje ácido provocado por la oxidación geoquímica y microbiana de los sulfuro de hierro presente en dichos residuos. Este drenaje hace que las aguas del Río Tinto tengan características muy peculiares como la elevada acidez, el intenso color y las elevadas concentraciones de metales pesados.

El proyecto UMBRELLA, financiado por la UE a través del 7º Programan Marco (código 226870), tiene como uno de sus objetivos fundamentales el estudio y remediación de estas cuencas mineras y en particular, como responsabilidad del laboratorio de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid, la caracterización de los equilibrios físico-químicos que se dan en estas aguas y las secuencias evaporíticas de precipitación mineral. Para dicha caracterización se usa

principalmente la Espectroscopía Raman asociada con LIBS estudiando procesos in-situ mediante instrumentos portátiles y en laboratorio mediante la simulación de la precipitación.

La combinación de las técnicas Raman y LIBS nos permite hacer una caracterización detallada de estos procesos aportando simultáneamente información mineralógica y geoquímica.

Por un lado, Raman permite el estudio de la especiación en las soluciones ácidas y sus equilibrios, así como la identificación precisa de los productos precipitados.

Por otro lado, Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) permite realizar un análisis de la composición elemental de las muestras tanto en estado sólido como líquido.

Trabajos previos sobre la soluciones acuosas (Sobron et al. 2008) han permitido establecer las hipótesis de partida sobre estos equilibrios, en particular, los equilibrios relativos al ion sulfato en relación con el pH básicamente en soluciones sintéticas.

En el presente trabajo se realiza el estudio de las aguas ácidas naturales procedentes del nacimiento del Río Tinto, en el área de Peña del Hierro.

Las muestras recogidas pertenecen a tres distintos ramales que confluyen en una única corriente que a partir de ese momento se conoce como Río Tinto (ver esquema y nomenclatura de muestreo en la Fig. 1).

## MUESTREO Y METODOLOGÍA.

El muestreo se realizó a lo largo del curso del río y en sus diferentes ramales como se describe en la Figura 1 y una

imagen de la zona del nacimiento se recoge en la Figura 2. Una selección de las muestras obtenidas se puede ver en la Figura 3.

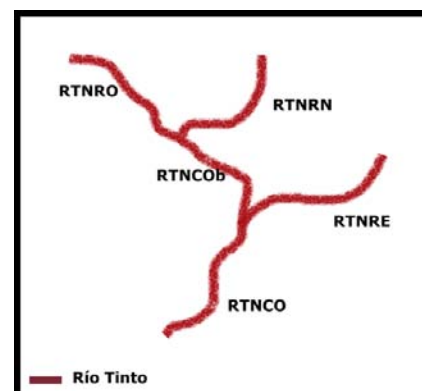


fig 1. Ramales del nacimiento del Río Tinto con las referencias de muestreo.



fig 2. El Río Tinto cerca de su nacimiento.

Para el análisis Raman se ha utilizado un equipo portátil i-Raman BWTEK iluminado con un laser de 532 nm. El rango espectral es de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , y la resolución espectral máxima de 5  $\text{cm}^{-1}$ .



fig 3. Foto de las muestras seleccionadas.

Para LIBS se utilizó un espectrómetro StellarNet PORTA-LIBS 2000 con un rango espectral entre 400 y 850nm iluminado con un laser pulsado de Nd:Yag a 1064nm con pulsos de 6 ns de duración y 1 GW cm<sup>-2</sup> de potencia irradiada en la muestra.

Para la caracterización física se usa un pH-metro Crison, modelo GLP21 que determina el pH y la conductividad.

## RESULTADOS.

En la tabla 1 se muestran los parámetros físicos medidos para cada una de las muestras.

Muestra	pH	Conductiv. (μS/cm)
RTNRO	1.45	2900
RTNCO	1.56	538
RTNCob	1.70	1397
RTNRE	1.72	364
RTNRE	2.01	197

Tabla 1. Muestra los valores de pH y conductividad de las muestras medidas en el laboratorio a 20°C.

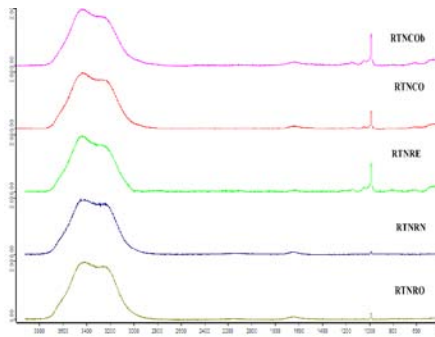


fig 4. Espectros Raman obtenidos.

A partir de los espectros Raman podemos establecer el equilibrio sulfato-bisulfato presente.

Las bandas observadas a 981 y 1105 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones ν<sub>1</sub> y

ν<sub>3</sub> del "stretching" simétrico del sulfato.

Alrededor de 1250 y 1140 cm<sup>-1</sup> aparecen las bandas asociadas con el "stretching" asimétrico de los sulfatos y bisulfatos.

A 1640 cm<sup>-1</sup> aparecen las bandas de deformación pertenecientes al agua.

Con LIBS podemos determinar los elementos presentes a partir de los espectros que aparecen en la figura 5.

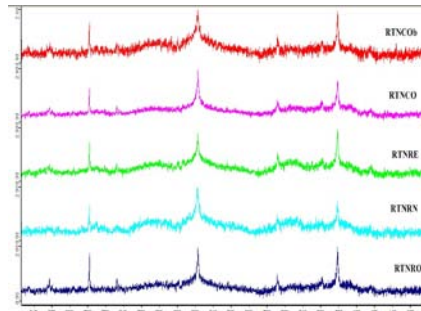


fig 5. Espectros LIBS obtenidos sobre las muestras líquidas.

Analizando los espectros LIBS determinamos la presencia de Hierro mayoritariamente acompañado de Magnesio, Sodio y Calcio.

## CONCLUSIONES.

Las variaciones tanto de pH como de concentración de iones son directamente correlacionables con las variaciones en los espectros Raman, lo cual confirma su utilidad para el análisis in-situ de sistemas acuosos y sus propiedades de equilibrio. Además, su combinación con LIBS permite detectar de manera sencilla y a escala semicuantitativa la composición elemental de la disolución de manera que pueden interpretarse pequeñas diferencias entre las composiciones y los comportamientos físicos de las disoluciones.

Esta correlación es importante también a la hora de establecer mecanismos de precipitación mineral.

## AGRADECIMIENTOS.

Esta investigación se realiza en el marco del desarrollo del proyecto UMBRELLA financiado por el 7º Programa Marco de la Unión Europea.

## REFERENCIAS.

Hubbard, C. G., Black, S., Coleman, M.L.

(2009): Aqueous geochemistry and oxygen isotope composition of acid mine drainage from the Rio Tinto, SW Spain, highlight inconsistencies in current models. *Chemical Geology*, **265**, 321-334.

Edwards, H.G.M., Vandenabeele, P., Jorge-Villar, S.E., Carter, E.A., Rull, F., Hargreaves, M.D. (2006): The Rio Tinto Mars Analogue site: An extremophilic Raman spectroscopic study.

López-Archilla, A.I. (2005): RioTinto: un universo de mundos microbianos. *Ecosistemas*, **14**, 52-65.

Mantecón, J.M. (2005): Proyecto y desarrollo de "El Parque Minero de la Comarca de Rio Tinto). Fundación Rio Tinto.

Sansano, A., Sobrón, P., Lafuente, B., Medina, J., Rull, F. (2009): Raman Analysis of sulfates sequence of precipitation from iron-rich waters. 40th Lunar and Planetary Science Conference, (Lunar and Planetary Science XL).

Sobrón, P. (2008): Acidic Aqueous solutions and sulfate-rich mineralogy: Raman Investigations of Rio Tinto, Spain, a model for acid mine drainage and a potential martian analog. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **71**, 1678-1682.

Sobrón, P., Sanz, A., Acosta, T., Rull, F. (2008): hydrated sulfates on the Rio Tinto (Spain) Martian analog in association with acidic waters. *Mars Water cycle workshop*.

Sobrón, P. & Wang, A. (2009): Raman and LIBS: A definitive combination for the characterization of natural samples from the Rio Tinto. 40th Lunar and Planetary Science Conference.

Rull, F., Martínez-Frías, J., Medina, J., Sansano, A. (2010): In situ sedimentological study of the chemical lithofacies in the Rio Tinto and Jaroso fluvial systems by using Raman Spectroscopy. *First International Conference on Mars Sedimentology and Stratigraphy*.