

Título: Mineralogía y geoquímica de sulfatos secundarios en ambientes de drenaje ácidos de mina. Área minera del yacimiento de San Miguel (Faja Pirítica Ibérica)

Autor: Ana Alvaro Gallo

Director: Francisco Velasco Roldán

Centro: Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco

Fecha de lectura: 1 Octubre 2010

Tribunal: Carlos Ayora Ibáñez (Presidente), Iñaki Yusta Arnal (Secretario), Bernhard Dold, Javier Sánchez España y Clemente Recio Hernández

Calificación: Sobresaliente "Cum laude"

Mineralogía y Geoquímica de Sulfatos Secundarios en Ambientes de Drenaje Ácido de Mina. Área Minera del Yacimiento de San Miguel (Faja Pirítica Ibérica)

/ ANA ALVARO GALLO

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Barrio Sarriena s/n 48940 Lejona (Vizcaya).

RESUMEN

La oxidación de la pirita es un proceso biogeoquímico complejo, que genera un lixiviado de elevada acidez, caracterizado por una alta concentración en metales y sulfato. A partir de este tipo de aguas ácidas, en las escombreras y áreas cercanas a las minas, se forma una amplia variedad de sulfatos secundarios, mayoritariamente de hierro, en forma de eflorescencias o precipitados de oxi-hidróxidos y hidroxisulfatos (llamados "yellowboys"). En esta tesis se presenta el estudio de las características mineralógicas y geoquímicas de las eflorescencias y precipitados ferruginosos formados en los desechos mineros de la mina de San Miguel (Huelva), un sulfuro masivo típico de la Faja Pirítica Ibérica, explotado a finales del s. XIX y principios del s. XX y en la actualidad abandonado. La presente investigación aporta nuevos datos al conocimiento de cómo se comportan los sulfatos secundarios en un contexto de drenaje ácido y sus posibles efectos en el entorno.

OBJETIVOS

Los principales objetivos de la tesis son:

(i) Caracterizar la mineralogía de los sulfatos secundarios formados en los residuos piríticos de un yacimiento de sulfuros masivos.

(ii) Determinar las paragénesis y la distribución superficial de estos minerales.

(iii) Caracterizar geoquímicamente los drenajes ácidos y los sulfatos secunda-

rios formados en ese entorno.

(iv) Determinar el control de la movilidad que realizan estos minerales en los principales elementos contaminantes.

(v) Caracterizar isotópicamente los drenajes ácidos y los minerales formados a partir de ellos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mapas de distribución mineral y secuencia paragenética

A escala local, las eflorescencias y precipitados ferruginosos que tapizan las escom-

breras y los residuos piríticos se distribuyen espacialmente de manera zonada alrededor de los focos de pirita, variando la mineralogía en función del grado de oxidación, deshidratación (tasa de evaporación) y neutralización/acidificación de las soluciones. La investigación revela tres zonas diferentes que hemos denominado: proximal, transicional y distal. Desde las áreas proximales a las distales, los minerales en superficie se distribuyen solapándose en diferentes asociaciones, en función de la evolución de la oxidación de las soluciones, formando asociaciones dominadas por (i) rozenita + hexahidrita, (ii) copiapita



fig 1. Detalle de la charca de aguas rojizas que se forma en la corta de San Miguel.

palabras clave: Eflorescencias, Precipitados Ocreos, Drenaje Ácido, Schwertmannita, Hidronio-Jarosita, Isótopos Estables

key words: Efflorescences, Ochreous Precipitates, Mine Drainage, Schwertmannite, Hydronium-Jarosite, Stable Isotopes

+ coquimbita e (iii) hidronio-jarosita ± schwertmannita como minerales mayoritarios, según va aumentando la distalidad a las zonas ricas en pirita. Asimismo, se ha identificado una zona con hidronio-jarosita, schwertmannita, yeso y restos de calcita que solo aparece en las áreas que han sido “remediadas”.

La identificación rápida de los minerales supergénicos se ha realizado mediante espectrometría SWIR con PIMA que ha permitido la cartografía, sobre el terreno, de la distribución de eflorescencias de sulfatos y precipitados ferruginosos en superficie. El interés de estos mapas de contornos radica en que son clave para estudiar el avance de la oxidación o evaluar la potencial producción ácida de una escombrera, así como establecer áreas de minerales con capacidad diferente para solubilizarse.

A partir de la cartografía de los sulfatos secundarios en superficie, se ha establecido un modelo secuencial de formación mineral partiendo de la alteración de la pirita que incluye, en primer lugar, la aparición de fases hidratadas con hierro ferroso y, posteriormente, fases cada vez más oxidadas, primero ricas en Fe y finalmente en Al. Grosso modo, la secuencia mineral observada es la siguiente:
melanterita→rozenita→szomolnokita
→copiapita→coquimbita→romboclasa
→halotriquita.

No obstante, en las zonas donde quedan retenidas las aguas ácidas más ricas en Fe(III) (charcas efímeras), tiene lugar la precipitación de la mayor parte de los hidroxisulfatos, conjuntamente con otros minerales de Al, a medida que avanza la estación seca (completa al final del verano) según la secuencia:
schwertmannita/hidronio-jarosita→
butlerita→copiapita→pickeringita-halotriquita / alunógeno.

El reconocimiento de la distribución y secuencia de aparición de los minerales sugiere que la evolución de la oxidación de las soluciones ácidas se realiza en dos etapas principales:
(i) Alteración de la pirita produciendo melanterita (y/o sus productos de deshidratación) conjuntamente con ácido sulfúrico (en áreas en contacto o muy próximas a los sulfuros, allí donde el Fe disuelto permanece en estado ferroso).
(ii) Infiltración de las soluciones en las escombreras y rellenos de residuos (zona vadosa), donde el Fe(II) se oxida parcial o completamente a Fe(III), moviéndose o ascendiendo por capilaridad y precipitando como

sales ferroso-férricas (copiapita y coquimbita). No obstante, cuando el flujo de agua cargada en Fe(II) y Fe(III), llega a zonas deprimidas (charcos o cauces de arroyos), se produce la completa hidrólisis del Fe(III) precipitando como hidronio-jarosita, schwertmannita en mezclas de diferentes proporciones, probablemente en presencia de grandes poblaciones de bacterias. Por último, cuando la evaporación es casi completa (final de la segunda etapa) y los precipitados ferruginosos forman barros poligonizados, se suelen desarrollar eflorescencias tardías en las grietas de retracción de estos sedimentos (e.g. copiapita, pickeringita, halotriquita, alunógeno y hexahidrita).

En cualquier caso estas secuencias paragenéticas deben tomarse simplemente como “indicativas” o válidas a escala global, ya que a la microescala, dentro del campo minero, pueden alterarse debido a las peculiaridades locales del medio de DAM (características de las soluciones intraporosas y aguas estancadas, variaciones climáticas, bacterias, etc.).

Mineralogía y paragénesis

Los minerales mayoritarios que componen las eflorescencias son rozenita-szomolnokita, hexahidrita-epsomita-kieserita, halotriquita-pickeringita, copiapita y coquimbita, que se distribuyen en el campo en diferentes texturas y asociaciones. Algunos se comportan como fases metaestables, agradándose a fases menos hidratadas a medida que avanza la estación seca. Existe por tanto un amplio abanico de sulfatos hidratados cuya especiación está controlada por la temperatura, humedad relativa, grado de oxidación del Fe y composición de la solución intraporosa. Estos aparecen desarrollando texturas principalmente plumosas, extrusivas y fungoidales.

En los sedimentos que tapizan los cauces de arroyos y fondo de los charcos dominan las mezclas de hidronio-jarosita, schwertmannita y goethita en diferentes proporciones. Estas fases forman, en ocasiones, depósitos con cierto bandeado como reflejo de procesos de transformación mineral y variaciones en los ciclos de precipitación y depósito. La schwertmannita se considera como el principal mineral en controlar la solubilidad del Fe(III) en aguas de

DAM, aunque en ambientes de charcas efímeras, caracterizados por una mayor acidez y concentración de la salmuera, parece probable que sea la hidronio-jarosita la que controla la solubilidad.

Geoquímica

Las concentraciones de metales en las aguas y lixiviados del área minera de San Miguel pueden clasificarse desde “altas” a “extremas” (según la clasificación de Plumlee et al., 1999), superando hasta en varios órdenes de magnitud el valor de fondo local.

Los minerales de las eflorescencias son capaces de retener concentraciones moderadas en Cu, Mn y Zn en forma de sustituciones, reflejando en cierta manera la química del agua a partir de la cual precipitan. Por otra parte, los precipitados ferruginosos también retienen metales y As, alcanzando, por tanto, valores relativamente elevados en As, Cu y Pb. El nivel de enriquecimiento en metales, comparando con los contenidos de los residuos piríticos, varía en función de la mineralogía y la distribución en diferentes zonas. Es el caso de las “ferricretas” que aparecen en algunas zonas remediadas, que están constituidas por minerales que han retenido eficazmente algunos metales (especialmente Cu).

Se ha comprobado la influencia del factor geológico sobre las características del drenaje ácido, ya que la composición de los sulfuros mayoritarios del yacimiento condiciona el tipo y los contenidos en metales de las sales formadas a partir de ellos. En este sentido se puede verificar que en San Miguel los efluentes presentan contenidos relativamente más bajos en relación a los que se encuentran en otras áreas mineras de la Faja Pirítica.

Fraccionamiento de elementos traza

El estudio de especiación metálica nos indica que la precipitación en forma de sulfatos hidratados (rozenita, szomolnokita, copiapita, coquimbita, hexahidrita, alunógeno y pickeringita), controla la movilidad de hasta el 70% del valor total de Cu, Zn, Co y Mn. Por su parte, los precipitados ferruginosos son capaces de retener hasta el 30% del Cu, 45% de Pb y casi el 100% del As. Dentro de los (oxi)hidroxisulfatos, la magnitud

de la sorción metálica en As, Pb y Cu varía en las dos fases minerales principales identificadas (hidronio-jarosita y schwertmannita). No obstante, hay que tener en cuenta que la extracción secuencial aplicada, debe considerarse una aproximación experimental efectiva para observar tendencias de comportamiento de especiación metálica, más que para proporcionar valores cuantitativos de retención de elementos por los minerales.

Se ha verificado que los minerales estudiados están funcionando como almacenes efectivos de la contaminación, mitigándola provisionalmente, pero también como fuentes de ella. Esta capacidad para retener momentáneamente los metales y As se debe tanto a su elevada solubilidad, como a los procesos de transformación-recristalización- desestabilización a los que están sometidos con el paso del tiempo.

Análisis de isótopos estables

El estudio isotópico ha proporcionado información relevante relacionada tanto con los procesos de oxidación de los sulfuros, como con las condiciones de formación de los precipitados de Fe (de drenaje ácido y de las monteras de Fe o gossans). La investigación realizada, permite descartar el aporte de azufre de otra fuente externa diferente de la oxidación de la pirita, como podrían ser la disolución de sulfatos primarios (i.e., barita o jarosita del gossan).

Los sulfatos secundarios de San Miguel, presentan valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ muy similares, pero con ligeras diferencias en el rango de +7.2 hasta +9.2‰. Estos pequeños cambios pueden deberse a ligeras variaciones isotópicas estacionales o a cambios en las condiciones hidróquímicas de las soluciones, las cuales podrían causar efectos isotópicos cinéticos de diversa magnitud en el sulfato acuoso, durante el curso de la precipitación, disolución y recristalización mineral.

Los valores isotópicos de azufre de los minerales de drenaje ácido sugieren diferencias isotópicas discretas entre el mineral y la solución ($-0.2 < \Delta^{34}\text{S}_{\text{mineral-sulfato}} < +1.7\%$), pero con variaciones apreciables entre los minerales de diferente cristalinidad de los precipitados ferruginosos. Estos valores parecen estar controla-

dos por otros factores, como son la velocidad de precipitación y la estructura cristalina. De este modo, parece que el fraccionamiento de los isótopos de azufre es mayor cuando se forman sólidos bien cristalizados en reacciones lentas. Por el contrario, habría que esperar un fraccionamiento nulo o despreciable en procesos que impliquen una rápida formación de sólidos de baja cristalinidad (como schwertmannita).

Por otro lado, se ha comprobado que en los fluidos en equilibrio con goethita/hematites, jarosita e hidronio-jarosita los rangos isotópicos en $\delta^{18}\text{O}$ y δD son coherentes con los valores de aguas meteóricas actuales, tal como corresponde con este tipo de procesos supergénicos.

En resumen, este tipo de trabajos permiten comprender mejor los procesos que se producen en ambientes de drenaje ácido y pueden ayudar en futuras tareas de remediación, ya que aportan una caracterización adecuada de la mineralogía primaria y secundaria dominante y un mayor conocimiento de los procesos meteóricos implicados.