

Isótopos Estables en los Minerales de Drenaje Acido del Yacimiento de San Miguel (Faja Pirítica Ibérica)

/ ANA ALVARO GALLO (*), FRANCISCO VELASCO ROLDÁN

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

INTRODUCCIÓN.

La oxidación de la pirita es un proceso biogeoquímico complejo, con diferentes mecanismos y reacciones en función de las condiciones específicas en las que se produce. Como resultado de su oxidación, y la de los sulfuros acompañantes, se 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 e hidroxisulfatos (llamados "yellowboys"). Para investigar los procesos que contribuyen a la formación del drenaje ácido, es útil aplicar los métodos de estudio de isótopos estables, ya que las variaciones en las relaciones isotópicas de S, O y H de los sulfatos proporcionan información muy valiosa tanto de los procesos implicados como de las fuentes del azufre. Sin embargo, los trabajos isotópicos con sulfatos procedentes de drenaje ácido en la Faja Pirítica Ibérica son muy escasos. En este estudio se han realizado análisis isotópicos tanto en eflorescencias como en precipitados ferruginosos del área minera de San Miguel, para obtener información acerca de las fuentes del SO₄ y de los mecanismos que han intervenido en la oxidación de la mineralización en este yacimiento.

MINERALES DE DRENAJE ÁCIDO EN EL YACIMIENTO DE SAN MIGUEL.

El yacimiento de sulfuros masivos de San Miguel se sitúa en la parte NE de la Faja Pirítica Ibérica. La mineralización primaria consiste principalmente en pirita y cantidades subordinadas de calcopirita, esfalerita y galena. Sobre esta mineralización y el stockwork se sitúa un gossan de unos 12 metros de

potencia. En San Miguel, como en otras áreas mineras de la Faja Pirítica, la alteración de los sulfuros ha dado lugar a un importante desarrollo de sales eflorescentes y depósitos ferruginosos en escombreras, aguas estancadas y en los lechos de arroyos. Las eflorescencias están compuestas por sulfatos hidratados ricos en Fe y Mg que se distribuyen dando coloraciones blancas o amarillentas en función de la distancia a las masas de pirita. En las primeras es abundante la rozenita y hexahidrita, mientras que en las coloreadas de amarillo domina la copiapita y coquimbita (Velasco et al. 2005). Por otra parte, los barros de tipo yellowboy, constituidos en este yacimiento por una mezcla de hidroxisulfatos y oxihidróxidos de Fe (hidronio-jarosita, schwertmannita y goethita) son muy abundantes en los fondos de las charcas y cauces de arroyos.

METODOLOGÍA.

El muestreo se realizó durante la estación seca, recolectándose las eflorescencias en la corta (paredes, acopios de pirita y charca desecada), mientras que los precipitados y barros

se muestrearon en la superficie del fondo de la corta (arroyo y charca roja) así como en el cauce de rivera Escalada. Se han realizado análisis isotópicos de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ de eflorescencias (rozenita, hexahidrita, copiapita y halotriquita) y de hidroxisulfatos (schwertmannita e hidronio-jarosita). Todas las muestras se disolvieron y se reprecipitaron posteriormente como BaSO₄. Los barros (precipitados ocre), compuestos por mezclas de hidronio-jarosita y schwertmannita con proporciones variables de detríticos, se disolvieron selectivamente para el estudio de las fases sulfatadas. Por otro lado, se ha investigado la relación isotópica de O y H en los grupos OH en hidronio-jarosita y copiapita, que junto con schwertmannita son los únicos minerales del conjunto estudiado que tienen grupos hidroxilo en su estructura. Para una determinación más precisa del valor isotópico de OH, se han eliminado otras posibles fuentes de D y O.

RESULTADOS.

$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos forman un

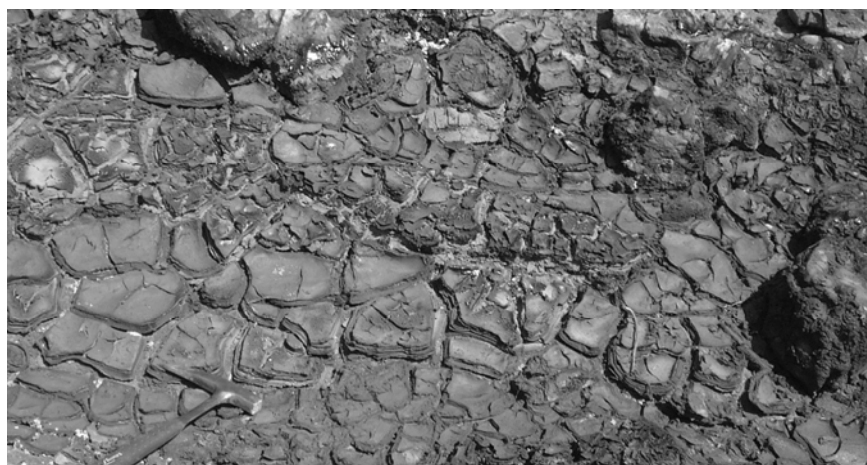


fig1. Detalle de los barros precipitados en el fondo de la charca de aguas rojas en la corta de San Miguel.

palabras clave: eflorescencias, precipitados ocre, isótopos estables, drenaje ácido.

key words: efflorescences, ochreous precipitates, stable isotopes, mine drainage.

conjunto relativamente homogéneo, con un valor medio total situado en $+8.3\text{‰} \pm 0.66\text{‰}$. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ para los hidroxisulfatos y eflorescencias son casi idénticos a las de los valores más pesados del rango dibujado por los sulfuros primarios del yacimiento de San Miguel (-3.8 a $+10.1\text{‰}$, $n=16$; Arnold et al, 1977; Routhier et al, 1978), confirmando que la oxidación supergénica de los sulfuros produce un fraccionamiento nulo o despreciable (Seal et al, 2000). Por otro lado, esta ausencia de fraccionamiento entre sulfuros y sulfatos revela que la fuente del SO_4 es únicamente la oxidación de los sulfuros primarios, descartándose los efectos de una actividad bacteriana, detectada por ejemplo en el río Tinto (González-Toril, et al, 2003) y de aportes de azufre procedentes de sulfatos primarios (e.g. barita). Por otra parte, los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ obtenidos para los sulfatos, entre $+1.7$ y 4.3‰ , señalan la existencia de una vinculación directa entre la composición isotópica del SO_4 disuelto (aguas a partir de las cuales se han formado) y el área de muestreo, evidenciando una relación entre la composición isotópica de los minerales, las aguas locales y los mecanismos y ambientes de oxidación de la pirita (Toran y Harris, 1989; Taylor y Wheeler, 1994). No obstante, los sucesivos procesos de disolución y reprecipitación a los que se ven sometidos estos minerales, junto con las variaciones estacionales en las aguas meteóricas, hacen que los valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ de los minerales solubles sean difíciles de interpretar.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ y $\delta\text{D}_{\text{OH}}$

Los resultados analíticos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ y $\delta\text{D}_{\text{OH}}$ dibujan un rango amplio que está comprendido entre -0.3 y 3.6‰ para el $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ y -86 y 116‰ en el caso del $\delta\text{D}_{\text{OH}}$, respectivamente. En detalle, muestran la existencia de dos poblaciones de datos, relacionadas con su diferente composición mineralógica. La hidronio-jarrosita, como sulfato del grupo de la jarrosita formado en ambiente meteórico, se sitúa dentro de las zonas "supergene jarosite SO_4 field" (SJSF) y "supergene jarosite OH zone" (SJOZ) de Rye y Alpers (1997) mientras los valores de la copiapita se aproximan al campo correspondiente a las aguas meteóricas.

El cálculo de la signatura de los fluidos en equilibrio con los valores OH de la hidronio-jarrosita, permite comprobar

que estos valores se sitúan sobre la línea meteórica local (LML) y mundial (LMM), y dentro del área delimitada por los valores de las precipitaciones actuales. Por otro lado, las temperaturas calculadas para estos fluidos locales en equilibrio con los minerales, serían ligeramente elevadas (superiores a 50°C). En el caso de la copiapita, no se disponen de ecuaciones de fraccionamiento para el grupo OH analizado, por lo que no se ha podido calcular la composición isotópica del fluido parental de esta mineralogía.

DISCUSIÓN.

Los resultados disponibles obviamente confirman que la principal fuente de S es la oxidación de la pirita, tanto para las eflorescencias e hidroxisulfatos como para las aguas ácidas analizadas. Por lo tanto hay que descartar el aporte de azufre a partir de sulfatos primarios (tales como barita, muy escasa o ausente en la mayoría de los sulfuros masivos de la Faja Pirítica y accesoria en el gossan de San Miguel). En segundo lugar, de estos valores isotópicos se puede obtener información sobre las condiciones en las cuales se ha dado la precipitación de la hidronio-jarrosita. A pesar de que los fluidos en equilibrio con este mineral alcanzaron temperaturas superiores a 50°C , su signatura, en cuanto a $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ y $\delta\text{D}_{\text{OH}}$, demuestra que durante la precipitación los fluidos no se dieron procesos reseñables de evaporación. Esto corrobora que para la formación de hidronio jarrosita se requieren ambientes meteóricos con fuerte predominio del agua y poco aireados (water dominant field). También es interesante notar que estas temperaturas reflejan el fuerte carácter exotérmico de las reacciones de precipitación mineral en las charcas de aguas estancadas.

También, se confirma que los valores isotópicos de estos hidroxisulfatos están en equilibrio con aguas meteóricas más ligeras, originadas normalmente en períodos de mayor precipitación. En estas épocas del año, el agua de los cauces y arroyos se diluye con la llegada de nuevas lluvias, promoviendo la precipitación de oxihidróxidos de Fe. De este modo, una parte importante del Fe en solución precipitaría a lo largo de los cauces de los arroyos y bordes de charcos, dando lugar a la formación de los precipitados ocreos. Las eflorescencias (diversos tipos de copiapita y coquimbita), se formarían en épocas de intensa evaporación, siendo

sus valores isotópicos un reflejo de la composición del fluido intersticial a partir del cual se formaron.

En resumen, los isótopos estables proporcionan información reveladora acerca de los procesos geoquímicos que contribuyen a la composición de las aguas ácidas, así como de las condiciones en las que se ha dado la precipitación de minerales de drenaje ácido.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen a los Drs. Iribar y Yusta las sugerencias y apoyo en la realización de este trabajo que ha sido financiado con el proyecto CICYT BTE-2000-0161-C02 y ha contado con la ayuda de una Beca para Formación de Investigadores (Gobierno Vasco). Queremos agradecer al Servicio General de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca las facilidades prestadas en el trabajo analítico.

REFERENCIAS.

- Arnold, M., Bernard AJ, Soler, E. (1977): Premier apport de la géochimie des isotopes du soufre à la compréhension de la genèse des minéralisations pyriteuses de la Province de Huelva (Espagne). *Mineral. Deposita.*, **12**, 197-218.
- González-Toril, E., Llobet-Brossa, E., Casamayor, E.O., Amann, R., Amils, R. (2003): Microbial ecology of an acid environment, the Tinto River. *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**, 4853-4865.
- Routhier, P., Aye, F., Boyer, C., Lècolle, M., Molière, P., Picot, P., Roger, G. (1978): La Ceinture Sud-Ibérique à amas sulfurés dans sa partie espagnole médiane. *Mém BRGM*, **94**, 265p.
- Rye, RO. & Alpers, CN. (1997): The stable isotope geochemistry of jarosite. *US Geol Survey Open-file Report*, 97-88, 28p.
- Seal, RR II., Alpers, CN, Rye, RO. (2000): Stable isotope systematics of sulfate minerals. In: Alpers et al. (eds) *Sulfate Minerals*, ed. Ribbe, Rev. Min. Geoch., **40**, Min. Soc. Amer, pp. 541-602.
- Taylor, BE. & Wheeler, MC. (1994): Sulfur- and oxygen-isotope geochemistry of acid drainage in the western United States. In: *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. Alpers CN, Blowes DW (Eds) *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 550, 481-514.
- Toran, L. & Harris, RF. (1989): Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation. *Geochim Cosmochim Acta* **53**, 2341-2348.
- Velasco, F., Alvaro, A., Suarez, S., Herrero, JM., Yusta, I. (2005): Mapping Fe-bearing hydrated sulphate minerals with short wave infrared (SWIR) spectral analysis at San Miguel mine environment, Iberian Pyrite Belt. *J. Geochem. Explor.*, **87**, pp. 45-72.