

Comportamiento de los Metales Traza durante el Envejecimiento de Precipitados de Fe de Drenaje Ácido

/ PABLO CRUZ HERNÁNDEZ (1*), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (1), ANNIKA PARVIAINEN (2), MATTHEW B.J. LINDSAY (3), JOSÉ MIGUEL NIETO (1)

(1) Departamento de Geología de la Universidad de Huelva. Campus "El Carmen". Av. Fuerzas Armadas s/n, 21071 Huelva (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Av. Fuente Nueva s/n, 18071 Granada, (España)

(3) Departamento de Ciencias Geológicas. Universidad de Saskatchewan, SK S7N 5E2 Saskatoon (Saskatchewan, Canadá)

INTRODUCCIÓN

El drenaje ácido ha sido uno de los mayores problemas ambientales relacionados a yacimientos de sulfuros masivos y de carbón debido a la disolución oxidativa de los sulfuros. El afloramiento natural de estos depósitos origina drenaje ácido de roca (ARD); sin embargo, la explotación minera potencialmente incrementa estos procesos liberando una gran cantidad de elementos tóxicos a los medios acuáticos a través del drenaje ácido de mina (AMD).

Por otro lado, la oxidación del Fe produce un precipitado metaestable conocido como schwertmannita ($[\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2]$) que se acumula en el fondo del cursos fluviales afectados por AMD formando terrazas fluviales. Este oxi-hidroxisulfato de Fe tiene baja cristalinidad y se transforma a goethita $[\text{FeO}(\text{OH})]$ en semanas y a hematite (Fe_2O_3) en un periodo de siglos (Pérez-López et al., 2011).

En dichas terrazas los precipitados se acumulan cubriendo sedimentos más antiguos. Las fases precursoras retienen por procesos de sorción gran cantidad de los metal(oid)es que van en solución en los AMD. Sin embargo, la maduración de estos precipitados podría liberar los contaminantes en solución por desorción.

El objetivo de este estudio es dilucidar el comportamiento de los principales metales traza durante la diagénesis de los precipitados en condiciones naturales. Con este propósito, se han seleccionado dos muestras representativas de los términos extremos (end-members) del proceso de maduración; una terraza en formación y otra que ha sufrido un proceso de diagénesis. Se utilizó microscopía óptica y electrónica, y μ -espectroscopía Raman

para determinar su composición mineralógica. Para determinar la distribución de los metales traza, se realizaron mapas de micro-fluorescencia de rayos X usando radiación sincrotrón (μ XRF). Estos datos fueron tratados estadísticamente con análisis de componentes principales (ACP), para conocer la correlación entre elementos en las muestras.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras estudiadas fueron recogidas en la cuenca del Río Tinto (Provincia de Huelva, SO de la Península Ibérica). La muestra representativa de terraza moderna (LN) se recogió en La Naya, dentro del distrito minero de Zarandas. Concretamente, la muestra se tomó en el arroyo tributario del Río Tinto que sale del Túnel 16. La muestra de terraza antigua (AM) se recogió en la formación Alto de la Mesa, en el municipio Minas de Riotinto. Esta muestra corresponde con una terraza fosilizada que se formó hace

aproximadamente 6 Ma (Parviainen et al., 2015).

Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente y embutidas en resina epoxy, cortadas y pulidas para hacer láminas delgadas de 30 μm de espesor. Se observaron en microscopio óptico y microsonda de Servicios Centrales de la Universidad de Huelva (JXA-8200 Superprobe), donde además se realizaron líneas de microanálisis químicos sistemáticos. Además, se utilizó μ -espectroscopía Raman (LanRAMHR, Instituto de Ciencias de la Tierra, IACT, Granada). El análisis de μ XRF Sincrotrón se efectuó en la línea GeoSoilEnviroCARS (13-BM-D) en el Argonne National Laboratory (Lemont, IL, EEUU). La resolución del análisis fue de 2 μm . El haz de fotones tenía un flujo de 1.1×10^{11} fotones/sec a una intensidad de 102 mA. Para el tratamiento estadístico de los datos se utilizó el programa XLSTAT-Pro v7.5.2 (método de correlación Pearson).

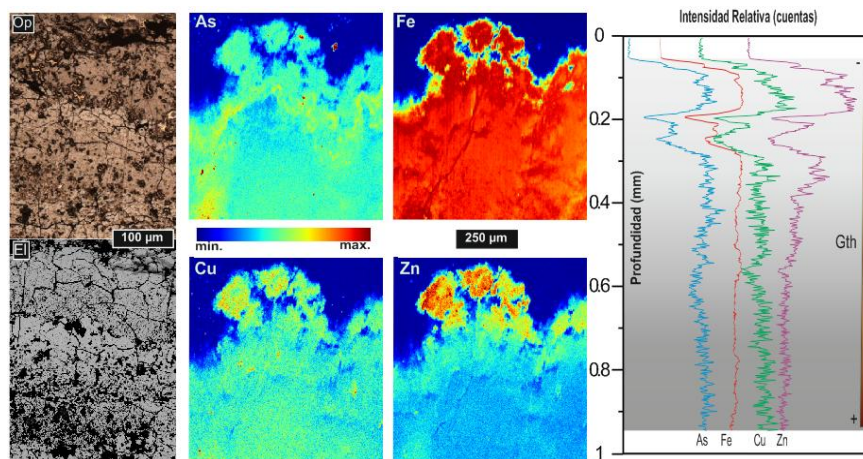


fig 1. Presentación de datos de μ XRF de la muestra recogida en la terraza fresca (LN). Las dos imágenes de la izquierda corresponden a un área de la muestra vista a microscopio óptico (Op) y microsonda (El). En la zona central se observan mapas de μ XRF para los 4 metales principales de la muestra (As, Fe, Cu y Zn). A la derecha, un perfil con las intensidades de μ XRF de dichos metales. En esta imagen se indica el creciente contenido de goethita (Gth) de la muestra hacia la parte inferior de la imagen.

palabras clave: Metales traza, Schwertmannita, Goethita, Hematite.

key words: Trace Metals, Schwertmannite, Goethite, Hematite.

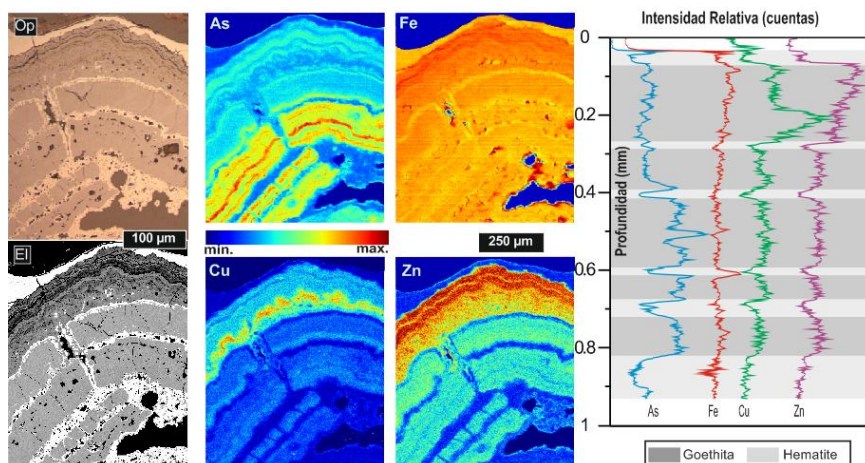


fig 2. Presentación de datos de μ XRF de la muestra recogida en la terraza antigua (AM). Las dos imágenes de la izquierda corresponden a un área de la muestra vista a microscopio óptico (Op) y microsonda (Ei). En la zona central se observan mapas de μ XRF para los 4 metales principales de la muestra (As, Fe, Cu y Zn). A la derecha, un perfil con las intensidades de μ XRF de dichos metales. En esta imagen se indica la composición mineralógica de cada una de las bandas y su contenido en Fe, As, Cu y Zn.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición Mineral

El análisis puntual de μ -Raman ha permitido la identificación de las fases minerales (Parviainen et al., 2015). La muestra LN está compuesta por schwertmannita pura en la parte superior de la muestra, y no es hasta 0.5 mm de profundidad cuando aparecen picos de goethita, es decir, la proporción de goethita aumenta con la profundidad. Por el contrario, la muestra AM está compuesta principalmente por hematite y goethita. Estas fases muestran una textura bandeadada alternante, aunque el hematite es mayoritario en la matriz interna de la terraza fosilizada. Embebidos en la matriz se observan granos de material detrítico que confirman la antigua naturaleza fluvial de la terraza.

Mapas de μ XRF

Los mapas de μ XRF mostrados en la Fig. 1 para la terraza actual LN muestran una distribución homogénea de Fe y As. Esto es debido a que el As es retenido

en la fracción sólida y permanece prácticamente en su totalidad durante la transformación a goethita a corto plazo, como ya demostró Acero et al. (2006). Sin embargo, Zn y, en menor medida, Cu muestran cierta tendencia a acumularse en precipitados más frescos superficiales de schwertmannita. La curva descrita en los perfiles elementales (Fig. 1) muestra un empobrecimiento gradual de metales traza hasta la profundidad de 0.5 mm, la misma a la que el Raman comienza a detectar la presencia de goethita. El comportamiento de los metales traza se puede apreciar mejor en la Fig. 2 de la terraza antigua AM. Siendo el Fe bastante homogéneo en toda la muestra, Cu, Zn y As delimitan a la perfección las bandas de goethita y hematite, mostrando una mayor afinidad con la goethita. Este hecho se confirma en los perfiles de dichos metales en relación con la mineralogía. En las bandas de hematite, la concentración de metales traza es mucho menor que en las de goethita. Otro hecho a destacar es que dentro de la goethita la menor presencia de As ocurre en las bandas externas que tienen mayor concentración de Zn y Cu.

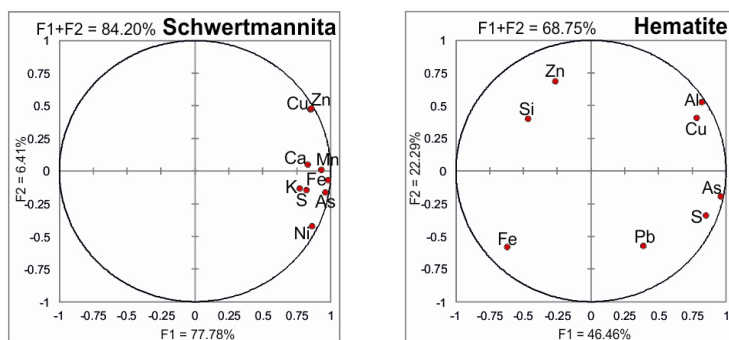


fig 3. Análisis de Componentes Principales (ACP) para las muestras de LN (schwertmannita) y AM (hematite).

Tratamiento Estadístico (ACP)

Debido a que las fases estudiadas están fundamentalmente compuestas por Fe, se ha tomado dicho elemento como base de comparación de afinidad con los elementos traza. En la Fig. 3 se puede apreciar la marcada afinidad que tienen los elementos traza con el Fe contenido en la schwertmannita de la terraza actual LN, observándose coeficientes de correlación, R^2 , entre 0.75 y 0.98. Sin embargo, el Fe aparece totalmente aislado en el hematite de AM. Esto es interpretado como una pérdida de afinidad entre los precipitados más cristalinos y los metales traza ($R^2 < 0$), lo que significaría la desorción de los metales y su removilización al medio natural.

CONCLUSIONES

El envejecimiento de los precipitados de los ríos afectados por AMD y su transformación a fases más cristalinas produce una pérdida de afinidad de los elementos contaminantes previamente retenidos en las fases precursoras. Por tanto, estos contaminantes podrían volver a ser liberados al medio acuático. Además, esta removilización debería de ser tenida en cuenta en el diseño de plantas de tratamiento de AMD y en la gestión de los residuos sólidos obtenidos. Estos residuos sólidos, aunque inicialmente retienen algunos contaminantes, puede convertirse en un foco de polución a largo plazo.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el MINECO (Proyectos METODICA CGL2010-21956-C02-02 y EMPATIA CGL2013-48460-C2-1-R).

REFERENCIAS

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., Nieto, J.M. (2006): The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **70**, 4130-4139.
- Parviainen, A., Cruz-Hernández, P., Pérez-López, R., Nieto, J.M. (2015): Raman identification of Fe precipitates and evaluation of As fate during phase transformation in Tinto and Odiel River Basins. *Chem. Geol.*, **398**, 22-31.
- Pérez-López, R., Asta, M.P., Román-Ross, G., Nieto, J.M., Ayora, C., Tucoulou, R. (2011): Synchrotron-based X-ray study of iron oxide transformations in terraces from the Tinto-Odiel river system: Influence on arsenic mobility. *Chem. Geol.*, **280**, 336-343.