

# MINERALOGÍA Y FRACCIONAMIENTO DE ELEMENTOS TRAZA EN PRECIPITADOS OCRES ASOCIADOS AL DRENAJE ÁCIDO DE MINA (SAN MIGUEL, HUELVA)

A. ALVARO, F. VELASCO, I. YUSTA, M.J. IRABIEN Y S. SUÁREZ

*Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco, 48940 Lejona (Vizcaya)*

## INTRODUCCIÓN

A partir de las aguas ácidas generadas por la oxidación de mineralizaciones ricas en piritita se forma una amplia variedad de sulfatos secundarios de hierro en forma de eflorescencias (generalmente compuestas por sulfatos solubles) o precipitados ferruginosos. Estos últimos materiales, denominados comunmente «yellowboys», están constituidos por una mezcla de óxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe, como goethita, schwertmanita, ferrihidrita e hidronio-jarosita. Se trata de minerales que suelen presentar baja «cristalinidad» y que se caracterizan por su capacidad para retener cationes y oxianiones transportados en las soluciones ácidas, jugando así un papel de gran importancia medioambiental al regular la solubilidad de elementos químicos potencialmente peligrosos. Por este motivo, en áreas intensamente contaminadas y afectadas por drenaje ácido de mina el análisis mineralógico y geoquímico detallado constituye una herramienta fundamental para conocer los procesos que influyen en la liberación, transporte, retención y posible removilización posterior de los metales liberados durante la oxidación de los sulfuros.

Sin embargo, conviene destacar que estos minerales secundarios son difíciles de caracterizar mediante los protocolos convencionales de difracción de rayos X. Esta dificultad es aún mayor cuando los productos de baja «cristalinidad» se encuentran asociados a otros minerales bien cristalizados (e.g. hidronio-jarosita), ya que sus picos de difracción característicos aparecen confundidos en el fondo del espectro (Bigam y Nordstrom, 2000). En este sentido, los métodos de ataque químico secuencial resultan de gran ayuda al facilitar la identificación mediante XRD de minerales de baja «cristalinidad» o presentes en baja proporción en la muestra (Dold, 2003). Por otro lado, el análisis químico de cada una de las fracciones extraídas permite establecer unas primeras bases sobre el comportamiento geoquímico de los elementos (algunos de ellos de importante potencial contaminante) y su capacidad de removilización ante un cambio en las condiciones del medio.

## PRECIPITADOS OCRES EN LA MINA 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 piritita

y cantidades subordinadas de calcopirita, esfalerita y galena. Sobre esta mineralización y el stockwork se sitúa un gossan de unos 12 metros de potencia. Aunque la goethita domina la mineralogía del gossan, también se ha determinado la presencia de hematites, cuarzo, jarosita, barita y numerosos filosilicatos, tales como clorita, kaolinita, illita (Velasco et al., 2005).

En este trabajo se han estudiado dos tipos de precipitados ferruginosos:

- Sedimentos relacionados con aguas circulantes en pequeños «arroyos» (muestras tomadas en un arroyo situado en la corta y en la rivera Escalada). Se caracterizan por presentar una alternancia de capas limoníticas de color amarillento y otras de tonalidades más oscuras y superficies de aspecto metálico.
- Barros marrones recogidos en la denominada «charca roja» de la corta, que aparecen como producto de la precipitación y decantación de las aguas ácidas de color rojizo estancadas. Están formados por granos detríticos de silicatos y pequeños fragmentos de roca cementados por óxidos de Fe, mostrando en ocasiones un aspecto aceitoso muy característico. En épocas de intensa evaporación forman costras terrosas poligonizadas, donde se puede observar el desarrollo de eflorescencias a través de las fracturas de desecación.

En este estudio se ha aplicado la extracción secuencial, la difracción de rayos X diferencial (DXRD) y el análisis químico para caracterizar los minerales secundarios que forman los precipitados ocres formados en la zona minera de San Miguel y para valorar el papel que cada uno de esos minerales tiene en la retención del As y los metales pesados presentes en las soluciones ácidas.

Muestra	Localización	Mineralogía	Fe/S
Esc3	Arroyo Escalada	sh, hj, hex, qz	4,7
F1-34	Arroyo corta	sh, hj, py, qz	5,1
D3-31-2	Charca roja	pick, cop, hj, qz, chl, kao, go, py	2,1
D2-29	Charca roja	qz, kao, chl, cop, hex, hj, py, go	1,8
PD1c	Charca roja	hj, cop, hex, qz, chl, py	2,3

Tabla 1: Mineralogía por difracción de rayos X y parámetro Fe/S de las muestras tipo estudiadas. Abreviaturas: chl=clorita, cop=copiapita, go=goethita, hex=hexahidrita, hj=hidronio-jarosita, kao=kaolinita, ms=moscovita, pick=pickeringita, py=pirita, qz=cuarzo y sh=schwertmannita.

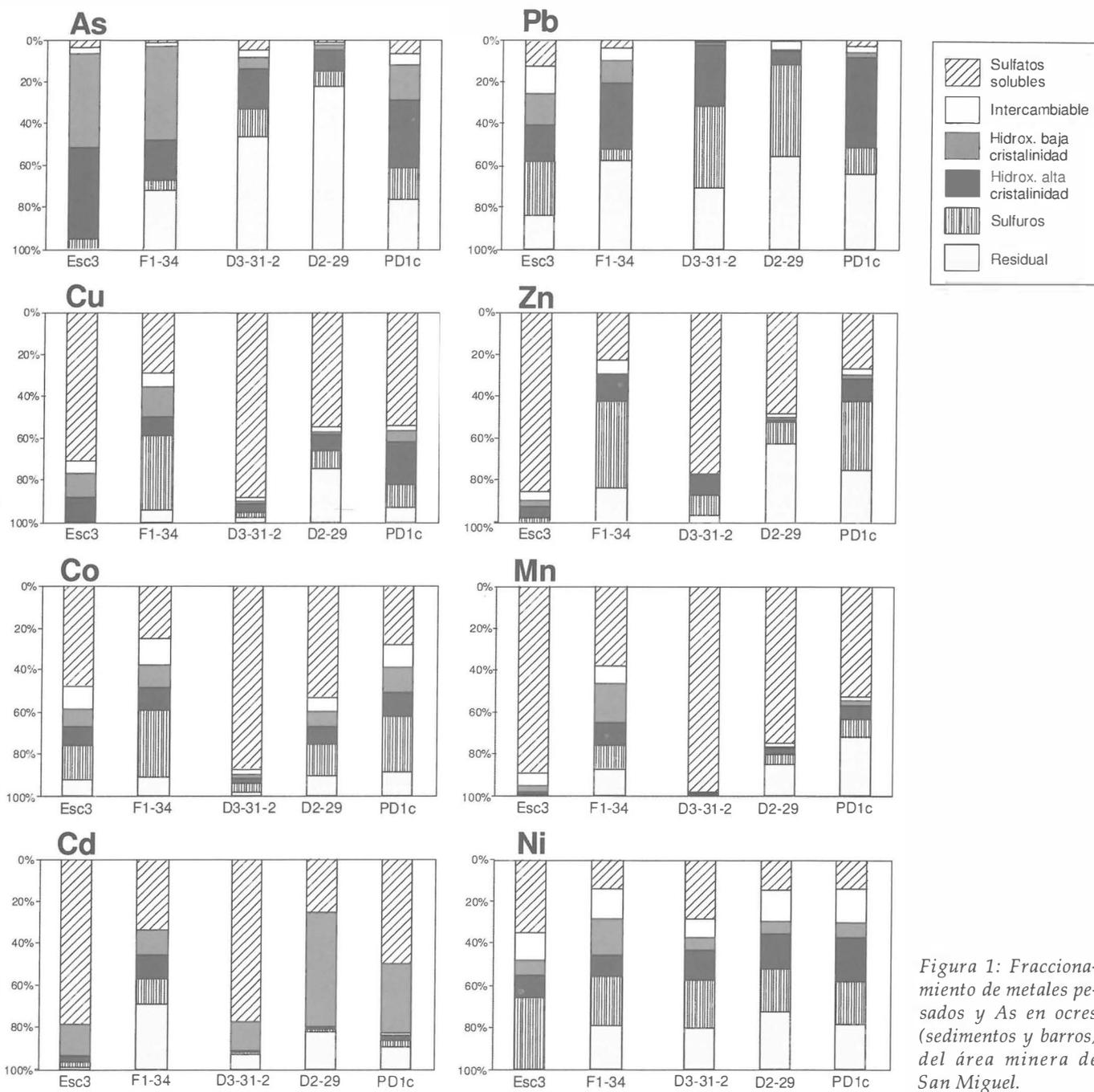


Figura 1: Fraccionamiento de metales pesados y As en ocre (sedimentos y barros) del área minera de San Miguel.

**MATERIALES Y MÉTODOS**

Se ha utilizado el esquema de extracción secuencial propuesto por Dold (2003), que consta de 7 ataques químicos selectivos. Dada la mineralogía específica de los materiales estudiados, los resultados obtenidos de las etapas de ataque 5ª y 6ª se han unido en una única fracción que representa el contenido asociado a «sulfuros y materia orgánica». Las 6 fracciones que se han diferenciado en las muestras son: 1) fracción soluble en agua, 2) fracción intercambiable, 3) hidroxisulfatos de Fe<sup>3+</sup> de baja «cristalinidad», 4) hidroxisulfatos de Fe<sup>3+</sup> de mayor «cristalinidad» 5) sulfuros primarios y materia orgánica y 6) fracción residual.

**Análisis mineralógico**

Todas las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X antes y después de cada extracción química.

Para la identificación de los hidroxisulfatos de baja «cristalinidad» (en este caso schwertmannita) se aplicó el método de difracción de rayos X diferencial propuesto por Schulze (1994) basado en la comparación entre los espectros de difracción obtenidos a lo largo de las diferentes etapas de extracción secuencial. Sustrayendo mediante software los espectros de la muestra obtenidos previa y posteriormente al ataque químico se obtuvieron los espectros virtuales de las fases disueltas durante el mismo.

La proporción en peso de las fracciones separadas en cada muestra, se calculó pesando la muestra en seco antes y después de cada ataque químico.

**Análisis geoquímico**

Las soluciones obtenidas tras cada ataque químico se analizaron mediante ICP-AES para Al, Fe, Mn, Mg, Ca, P,

Cu y S e ICP-MS para Si, Na, K, As, Ba, Cd, Co, Ni y Pb. La calibración del equipo y el establecimiento de linealidad se ha realizado con patrones de metales preparados a partir de titrisoles Merck.

Por otro lado, también se calculó el parámetro Fe/S molar propuesto por Bigham et al. (1996a) para determinar fases con hierro férrico. Para ello se utilizaron los datos resultantes del análisis de las muestras tras el ataque con 0,2M oxalato amónico (3ª etapa y 4ª etapa).

## RESULTADOS

### Mineralogía

Los hidroxisulfatos identificados en los precipitados ocreos de San Miguel son hidronio-jarosita y schwertmannita (Alvaro y Velasco, 2005), si bien se encuentran en diferentes proporciones en los dos tipos de muestras estudiados (Tabla 1).

Los precipitados ocreos localizados en «arroyos» tienen una alta proporción de hidroxisulfatos, con valores estimados entre el 57 y 79%. Son sedimentos con finas laminaciones compuestas principalmente por schwertmannita, hidronio-jarosita, cuarzo y cantidades menores de py y sulfatos solubles (hexahidrita), en las que domina la schwertmannita. Este hidroxisulfato de baja «cristalinidad» se detectó en los espectros de DXRD de la 3ª etapa de la extracción secuencial y posteriormente su presencia fue confirmada con la relación Fe/S molar. Este parámetro muestra valores similares a los determinados por Bigham et al. (1996a) para schwertmannitas (entre 4,6 y 8).

Por otro lado, en las muestras de «charca roja» el hidroxisulfato identificado es la hidronio-jarosita (contenidos que oscilan entre el 8 y el 44%), acompañada de altas proporciones de detríticos y sulfatos solubles. Estos minerales se agrupan en costras que presentan proporciones variables de granos de cuarzo, clorita, kaolinita, piritita y pequeños fragmentos de gossan, y que aparecen cementados por hidronio-jarosita. En todas las muestras se ha encontrado además pequeñas eflorescencias blancas y amarillas, compuestas fundamentalmente por pickeringita, copiapita y hexahidrita, que tapizan la superficie de estos precipitados o se encuentran englobadas en esta matriz de hidróxidos de Fe. En estas muestras los valores de la relación Fe/S molar son próximos al calculado para las jarositas estequiométricas (Fe/S=1,5).

La diferente mineralogía de los hidroxisulfatos que se observan en los dos tipos de muestras estudiadas, (schwertmannita e hidronio-jarosita en los «arroyos» e hidronio-jarosita en las muestras de la «charca roja»), parece estar relacionada con la acidez de las aguas a partir de las cuales se han formado, ya que en la «charca roja» los valores de pH son extremadamente bajos (pH=1-2).

### Geoquímica

La aplicación del método de extracción secuencial ha permitido determinar la distribución de los elementos traza en las 6 fracciones diferenciadas.

La Figura 1 muestra el fraccionamiento de los metales pesados y del As. Por un lado se observa que en los sedimentos procedentes de los «arroyos» el Pb y As quedan fijados a los hidroxisulfatos mientras que en la «charca roja» ese comportamiento en general no se mantiene, debido posiblemente a la alta proporción de granos

detríticos. De hecho, la presencia de galena en estas muestras parece ser la responsable de los altos contenidos de Pb detectados en las dos últimas etapas de la extracción secuencial (disolución parcial y total de galena en etapas 6ª y 7ª). En el caso del As esta diferencia se interpreta en función de la presencia de fragmentos detríticos de goethita procedentes del gossan en las muestras de «charca roja», ya que las goethitas bien cristalizadas, formadas en el gossan parecen más difíciles de solubilizar en las etapas 3ª y 4ª de la extracción (dirigidas a la disolución de hidroxisulfatos de baja «cristalinidad», e hidroxisulfatos de alta «cristalinidad» y óxidos, respectivamente) que las precipitadas en aguas sulfatadas ácidas (Brady et al., 1986).

Para el resto de metales estudiados no se ha observado una diferencia clara de comportamiento según el tipo de muestra. El Cu, Zn, Co, Mn y Cd presentan una afinidad por la fracción soluble, donde se observan los valores más altos de retención. Sin embargo en el Cu también hay una pequeña parte que queda asociada a los hidroxisulfatos y Zn a los sulfuros. En este grupo de metales, los datos que se obtendrían en un análisis total de la muestra podrían hacer pensar en su captura por parte de los hidroxisulfatos que constituyen los precipitados ocreos estudiados. Sin embargo la aplicación de la extracción secuencial parece confirmar el protagonismo de los sulfatos solubles que acompañan a los hidróxidos en la fijación de estos cationes. Por tanto, estos metales pesados podrían ser fácilmente liberados de nuevo al medio con la llegada de nuevas lluvias.

Finalmente, mencionar que el Ni es el único elemento de los estudiados que no parece tener una relación especial con ninguna de las fracciones consideradas.

En general, los bajos contenidos en metales pesados (excepto Pb) asociados a la fracción representativa de los hidróxidos podrían estar relacionado con las condiciones geoquímicas necesarias para la formación de estos minerales. Hay que tener en consideración que tanto para la precipitación de hidronio-jarosita como la de schwertmannita se necesita un medio ácido (pH<3 y pH=2,8-4, respectivamente) (Bigham y Nordstrom, 2000). En estos ambientes de pH bajo los cationes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  son muy móviles y los precipitados de oxisulfatos y oxi-hidróxidos no presentan una carga superficial adecuada para favorecer la adsorción-coprecipitación de estos cationes de las soluciones ácidas (Dzombak y Morel, 1990). Por el contrario si podrían adsorber-coprecipitar algunos oxianiones tales como el As.

## CONCLUSIONES

Tras aplicar técnicas de extracción secuencial y DXRD a los precipitados muestreados, se concluye que su mineralogía parece depender de las condiciones de pH del agua a partir de la cual se han formado, mucho más ácidas en los charcos de aguas rojas de la corta (formación de hidronio-jarosita), que en el arroyo de la corta y arroyo Escalada (formación de hidronio-jarosita+schwertmannita).

La precipitación en forma de sulfatos (copiapita, hexahidrita y pickeringita), inducida por procesos de evaporación, parece el principal mecanismo de acumulación para Cu, Zn, Co, Mn y Cd en las muestras estudiadas. No obstante, se trata de una inmovilización temporal, ya que la elevada solubilidad de estas fases puede hacer que los metales sean rápidamente puestos en solución tras el periodo de sequía.

Los precipitados ocre estudiados son capaces de retener contenidos importantes de  $\text{SO}_4$ , As y Pb y moderados de Cu, pero no parecen constituir un «reservorio» importante para el resto de elementos potencialmente tóxicos.

Se confirma que la extracción secuencial combinada con DXRD es una técnica muy útil para el estudio de mezclas complejas de minerales, tales como las que se encuentran en los precipitados ocre y comprender así su importancia en la liberación y transporte de metales en zonas afectadas por el drenaje ácido de mina.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado con el proyecto CICYT BTE-2000-0161-C02 y ha contado con la ayuda de una Beca para Formación de Investigadores (Gobierno Vasco). Los autores agradecen a los Servicios Generales (Análisis de Rocas y Minerales y Química Analítica) y Departamento de Ingeniería Química de la

UPV y Química Inorgánica de la ETSII y T. de la Universidad de Cantabria por su colaboración en los análisis químicos mediante ICP-AES y ICP-MS.

#### REFERENCIAS

- Alvaro y Velasco (2005) *Macla*, vol. 3, pp. 27-28.
- Bigham et al. (1996a) *Geochem. Cosmochim. Acta*, vol. 60, pp. 2111-2121.
- Bigham J. M. y Nordstrom D. K. (2000) In: Alpers et al. (eds) *Sulfate Minerals*, ed. Ribbe, *Rev. Min. Geoch.*, vol. 40, *Min. Soc. Amer.*, pp. 351-403.
- Brady et al. (1986) *Clays Clay Min.*, vol. 34, pp. 266-274.
- Dold, B. (2003) *J. Geochem. Explor.*, vol. 80, pp. 55-68.
- Dzombak y Morel (1990) *Surface complexation modeling*. John Wiley, New York.
- Schulze D. G. (1994) In: *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*, ed. J. M. Bartels, cap. 13, pp. 412-429. Soil Science Society of America, Madison.
- Velasco et al. (2005) *J. Geochem. Explor.*, vol. 87, pp. 45-72.