

Minerales Supergénicos de Hg de Almadén: una Forma Natural de Fijar Mercurio

/ ANNA CRESPI (1*), JOAN CARLES MELGAREJO (2), JORDI RIUS (1), JOAN VIÑALS (3), SATURNINO LORENZO(4),
IRENE AZCOITIA(2), ALBA GIL(2), RUBEN ESPALLARGAS (2), ANNA ECHEVARRIA(2), EVA ASENSIO (2)

(1) Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, Campus UAB, 08193 Bellaterra (España)

(2) Departament de Cristal·lografia, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona. C/Martí i Franquès s/n. 08028, Barcelona (España)

(3) Departament de C. dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica. Universitat de Barcelona. C/Martí i Franquès s/n. 08028, Barcelona (España)

(4) Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. Universidad de Castilla-La Mancha. E.U.P. de Almadén. Plaza Manuel Meca, nº 1. 13400 Almadén (España)

INTRODUCCIÓN.

Como es conocido, la zona de Almadén constituye uno de los reservorios de mercurio más importantes del mundo (Higueras et al., 2006).

Las menas de mercurio son básicamente cinabrio y mercurio nativo. El cinabrio no constituye un problema ambiental significativo, pues es un mineral muy estable en la mayor parte de condiciones naturales. Por el contrario, la presencia de mercurio nativo contribuye a generar una problemática medioambiental (Loredo et al., 2007). Este mismo problema se presenta en numerosos residuos en que el mercurio elemental es un componente importante. Así pues, el objetivo de este trabajo es explorar la posibilidad de que algunos minerales naturales puedan fijar mercurio de manera eficaz en condiciones ambientales.

Para ello, se ha estudiado los minerales de alteración presentes en una selección de las escombreras de las minas de Almadén, así como en afloramientos alterados de menas en la mina de El Entredicho. Las escombreras seleccionadas lo han sido en función de la composición mineral de la mena primaria y la antigüedad de la escombrera.

La composición mineral se ha caracterizado a partir de microscopía óptica de luz transmitida y reflejada, difracción de polvo de rayos X, microdifracción *in situ* de rayos X, SEM-EDS-BSE (con microanálisis semicuantitativo) y microsonda electrónica.

CARACTERÍSTICAS DE LAS MENAS PRIMARIAS.

A grandes rasgos, pueden reconocerse los siguientes tipos de menas en el sinclinal de Almadén, que se utilizaron como criterio de exploración de minerales secundarios:

- Cuarzitas con diseminación de cinabrio de grano fino, con abundante pirita asociada y que a menudo presentan gotitas de mercurio nativo en porosidad secundaria (El Entredicho, Almadén). Esta mineralización llega a aflorar en uno de los flancos de la corta de El Entredicho.
- Vetas de cuarzo con gotitas dispersas de mercurio.
- Vetas de cinabrio de grano grueso, a menudo sin gotitas de mercurio.

COMPOSICIÓN MINERAL Y TEXTURA DE LOS PRODUCTOS SUPERGÉNICOS.

De todo este conjunto de mineralizaciones, sólo las cuarcitas con diseminaciones de pirita, que por otra parte constituyen algunas de las mineralizaciones más importantes del área, son las que presentan las fases secundarias objeto de este estudio.

Como norma, las fases de alteración forman costras muy delgadas (de menos de 200 µm de grosor). Tienen brillo mate en muestra de mano, puesto que están siempre constituidas por agregados criptocristalinos con

abundante porosidad intergranular. Además, tienen muy mezcladas importantes proporciones de otros componentes (principalmente, cuarzo, illita y caolinita). Las costras típicamente presentan un desarrollo botrioidal concéntrico, si bien se aprecian crecimientos bandeados (Fig. 1).

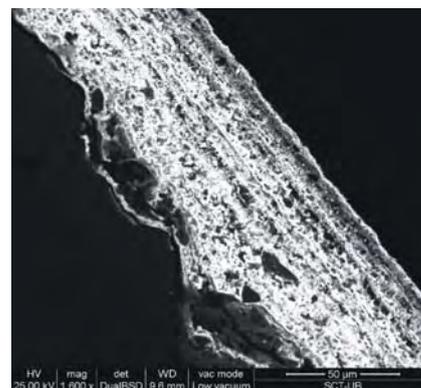


fig. 1. Costra criptocristalina de schuetteita (clara) mostrando bandeo rítmico, con abundantes granos de cuarzo, illita y caolinita (granos más oscuros), que se interpretan como restiticos del substrato cuarcítico (más oscuro, izquierda). Escombrera de El Entredicho. SEM, modo BSE.

Estas costras de alteración están estrictamente restringidas a las muestras que contienen en su interior diseminaciones de mercurio nativo, y sólo se encuentran en aquellas partes superficiales de la muestra (nunca en el interior) que estén directamente expuestas a la luz solar.

Se distinguen dos tipos de costras, tanto en la escombrera como en los afloramientos de mineral *in situ*:

- a) costras de color amarillo canario pálido en muestra de mano, de muy baja dureza. En base a datos de difracción de

polvo de rayos X, microdifracción y microsonda hemos caracterizado este mineral como schuetteita ($\text{Hg}^{2+}_3[\text{O}_2\text{SO}_4]$), en concordancia con Bernaus et al. (2006).

- b) Costras de color ocre-marrón oscuro, más duras y compactas y de raya parda, de aspecto "limonítico" en muestra de mano, constituidas por minerales del grupo de la jarosita. Se ha identificado este mineral mediante difracción de polvo de rayos X y mediante análisis químico semicuantitativo con SEM-EDS. Hasta el momento presente se dispone de un afinamiento de la estructura de una muestra, que sugiere que se trata de hidroniojarosita.

Las costras de schuetteita, tanto en las muestras de escombrera como en las de afloramiento, se ven reemplazadas de forma muy irregular por las costras de jarosita (Fig. 2,3).



fig. 2. Costra de schuetteita (clara) reemplazada por costras de jarosita (tono gris intermedio). Las zonas más oscuras, situadas cerca de microfracturas de la muestra, no tienen costras de meteorización. Escombrera de El Entredicho.

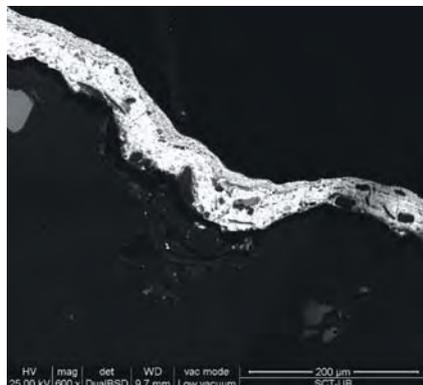


fig. 3. Costra de schuetteita (más clara) reemplazada por costras de jarosita (tono gris intermedio) sobre cuarcita con cinabrio. SEM, modo BSE.

Por lo general, la schuetteita forma recubrimientos precoces generalizados

sobre la superficie de las muestras alteradas, mientras que los minerales del grupo de la jarosita se disponen inicialmente en las inmediaciones de la emergencia en superficie de microfracturas de la roca (Fig. 2), aunque finalmente pueden ocupar toda la superficie de la roca.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS PRODUCTOS DE ALTERACIÓN.

Como se ha indicado, la composición química de la schuetteita es constante.

En cambio, entre las costras de jarosita se reconocen dos tipologías en función de su contenido en mercurio. Una primera tipología responde a composiciones químicas clásicas entre los términos del grupo hidroniojarosita, y jarosita ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), si bien en ocasiones puede presentar moderadas cantidades de mercurio, como lo indicaría el análisis del mineral por SEM-EDS. Estas costras pueden aparecer sobre rocas sin cantidades apreciables de mercurio nativo en su interior.

Un segundo tipo de costras presentan una composición más rica en Hg. El análisis semicuantitativo de SEM-EDS sugiere que cumple con la estequiometría de minerales del grupo de la jarosita. En este mineral la posición del catión mayor estaría ocupada casi en su totalidad por Hg, y acaso por pequeñas cantidades de álcalis. Se trata de fases homogéneas y el mercurio no se encuentra en forma de partículas adsorbidas sino en la estructura del mineral. Por consiguiente, puede tratarse de un término extremo con Hg del grupo de la jarosita, posiblemente similar a la plumbojarosita.

Este mineral no ha sido descrito en la naturaleza hasta el momento actual, si bien su análogo ha sido sintetizado en el laboratorio (Dutrizac y Chen, 1981). No obstante, hasta el momento no disponemos de afinamiento estructural para esta fase, pues casi siempre forma costras de poca extensión y muy entremezcladas con las costras de jarosita pobre en mercurio.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

Dutrizac y Chen (1981) sintetizaron fácilmente jarosita mercurial simplemente exponiendo vapores de mercurio a una solución de sulfato de hierro.

En el caso geológico que nos ocupa, puede haberse dado un fenómeno análogo, pues la abundante pirita presente en las menas al oxidarse produce un fluido ácido de composición análoga al descrito. Este fluido puede ascender por capilaridad a través de la porosidad de la roca, especialmente en el caso de que la roca esté expuesta al calor del sol, a la vez que lo hace el Hg.

En un medio fuertemente ácido, como lo es el producido por la alteración supergénica de una mineralización rica en pirita, el mercurio queda fácilmente fijado en la estructura de minerales del grupo de la jarosita; en este medio la schuetteita parece ser menos estable, lo que estaría de acuerdo con su ausencia en escombreras antiguas.

En consecuencia, puesto que la jarosita es un mineral muy estable en condiciones externas, la precipitación de análogos de jarosita mercurial puede ser una buena solución para fijar mercurio, de manera que la presencia de pirita en las menas primarias puede tamponar la cantidad de Hg que pase al medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS.

Agradecemos a X. Llovet de los Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona y a Miguel Angel Fernández González de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo su apoyo en la realización de los análisis por microsonda, y a X. Alcover la realización de difracción de polvo de rayos X. Este trabajo ha sido apoyado por el proyecto SGR589 de la Generalitat de Catalunya.

REFERENCIAS.

- Bernaus, A., Gaona, X., Esbri, J.M., Higuera, P., Falkenberg, G., Valiente, M. (2006): *Microprobe Techniques for Speciation analysis and Geochemical Characterization of Mine Environments: The Mercury District of Almaden in Spain*. *Environmental Science & Technology*, **40**, 4090-4095.
- Dutrizac, J.E., Chen, T.T. (1981): *The synthesis of mercury jarosite and the mercury concentration in jarosite-family minerals*. *Can. Mineral.*, **19**, 559-569.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Sánchez-Hernández, J.C., Molina, J.A., Esbri, J.M., Lorenzo, S. (2006): *The Almaden district (Spain): Anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites*. *Science of the Total Environment*, **356**, 112-124.
- Loredo, J., Soto, J., Álvarez, R., Ordóñez, A. (2007): *Atmospheric Monitoring at Abandoned Mercury Mine Sites in Asturias (NW Spain)*. *Environmental Monitoring and Assessment*, **130**, 201-214.