

Síntesis y Caracterización de Eflorescentes presentes en Río Tinto por Espectroscopía Raman y Difracción de RX.

/ JULIA GUERRERO FERNÁNDEZ*(1), RAFAEL NAVARRO AZOR (1), ANTONIO SANSANO CARAMANAZA (1), JESÚS MEDINA GARCÍA (1), AURELIO SANZ ARRANZ (1), FERNANDO RULL PÉREZ (1,2)

(1) Cristalografía y Mineralogía. Unidad Asociada al Centro de Astrobiología INTA-CSIC. Universidad de Valladolid. 47006 Valladolid (España)
(2) Centro de Astrobiología INTA-CSIC. Ctra. Ajalvir km.4. Torrejón de Ardoz, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN.

El Drenaje Ácido de las Minas (AMD) procedente de las explotaciones mineras y la geomorfología de la zona, aportan características muy peculiares a Río Tinto (Huelva) y lo hacen objeto de multitud de estudios (Mellado et al., 2006).

Las características más relevantes son la tonalidad rojiza de sus aguas, debido fundamentalmente a la cantidad de hierro disuelto, la elevada acidez y la presencia de precipitados minerales en la orilla. Estas características hacen de Río Tinto un paisaje peculiar como podemos ver en la Fig. 1 (Sobrón et al., 2009).



fig 1. Fotografía del nacimiento de Río Tinto en la que vemos el intenso color y los minerales en la orilla del río.

El presente estudio se encuadra dentro del proyecto UMBRELLA (código 226870) financiado por la Unión Europea a través del 7º Programa Marco que tiene como objetivo definir estrategias de remediación de AMD en varias cuencas mineras en Europa. La tarea particular del departamento de Cristalografía y Mineralogía de la

Universidad de Valladolid en este proyecto es la caracterización de los equilibrios físico-químicos que se da en las aguas y las secuencias evaporíticas de precipitación mineral.

Se presentan en este trabajo los resultados obtenidos en la caracterización de los eflorescentes procedentes de la evaporación natural en el río y la evaporación en el laboratorio a partir de aguas de Río Tinto y de aguas sintéticas. Como técnicas de caracterización se han usado la espectroscopía Raman e IR y complementariamente la difracción de RX.

MUESTREO Y METODOLOGÍA.

Se tomaron muestras líquidas de Río Tinto y sólidas de precipitados y eflorescentes a lo largo del curso del río en sus distintos ramales.

Las muestras líquidas se analizaron mediante Absorción Atómica para determinar la concentración de cationes presentes en cada una de ellas. La cuantificación de los iones sulfatos se llevó a cabo mediante técnicas gravimétricas usando $BaCl_2$.

Una de las muestras de mayor concentración en cationes y sulfato fue la seleccionada para introducirla en el simulador para obtener eflorescentes en el laboratorio (Sansano et al., 2011).

El simulador (Figs. 2 y 3) consiste en un recipiente de vidrio cuya superficie tiene una cierta pendiente para permitir el depósito secuencial de precipitados y la aparición de eflorescencias que es irradiado con una lámpara de infrarrojos entre 8-10 horas de iluminación (controlando la temperatura a 30-35°C) simulando ciclos diarios de primavera e inicio de verano en el río.

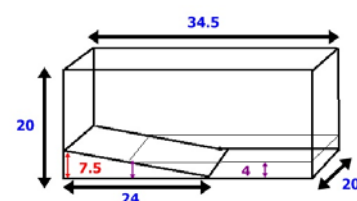


fig 2. Esquema del simulador (medidas en cm).

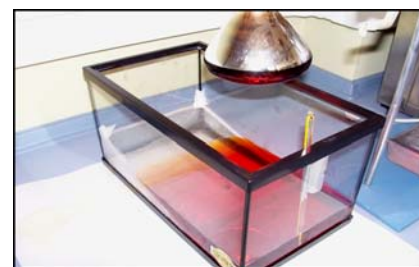


fig 3. Fotografía del montaje (simulador y lámpara de IR) con aguas de Río Tinto en su interior.

Por otro lado, se introdujo en otro simulador una disolución preparada en el laboratorio con las concentraciones de cationes y sulfatos similares a las de las aguas de Río Tinto.

En la tabla 1 aparece la composición de cationes exacta de la disolución. Esta disolución contenía una concentración de sulfatos de 3.95g/L y un pH de 2.

[Mg] (ppm)	[Li] (ppm)	[Ba] (ppm)	[Ca] (ppm)	[K] (ppm)
3665	10.1	0.5	430	4.7
[Na] (ppm)	[Al] (ppm)	[Fe] (ppm)	[Zn] (ppm)	[Pb] (ppm)
102	5775	33808	3.9	0.9

Tabla 1. Concentración en ppm de los cationes de la disolución sintética similar a la del agua de Río Tinto.

En ambos simuladores se obtuvieron eflorescentes que fueron caracterizados junto con los recogidos a la orilla del río mediante espectroscopía Raman y Difracción de RX.

El equipo Raman utilizado fue Kaiser OSI HoloSpect que usa un láser de 40

MW y de excitación de 532nm; un espectrómetro de 300 - 3700 cm^{-1} de rango espectral y 4-5 cm^{-1} de resolución y acoplado a un cabezal Raman Kaiser OSI MultiRxn acoplado con un objetivo de x 100 con un ancho de banda de 5 cm^{-1} .

Para el estudio de los eflorescentes a través de RX hemos usado un equipo portátil TERRA. Este equipo permite caracterizar la muestra mediante Difracción de RX y Florescencia de RX simultáneamente gracias a que cuenta con una CCD, de resolución 2eV, que permite recoger tanto el fotón como la energía. En este caso utilizamos los resultados obtenidos de la difracción para compararlos con los obtenidos mediante Espectroscopía Raman.

RESULTADOS.

En ambos simuladores obtuvimos eflorescentes similares a los que encontramos en Río Tinto.

La composición exacta determinada por la combinación de las dos técnicas usadas fue: Copiapita,



fig 6. Fotografía de las eflorescencias en el simulador.

Magnesiocopiapita, Ferricopiapita, Coquimbita, Szomolnokita.

En las Figs. 4 y 5 podemos ver los espectros Raman resultantes de analizar las distintas zonas de las eflorescencias obtenidas tanto a partir de agua de Río Tinto como las obtenidas a partir de la disolución sintética.

En estas figuras destacamos las partes del espectro con mayor interés ya que son las que identifican el mineral presente: la región espectral perteneciente a las señales del sulfato y la región perteneciente al agua.

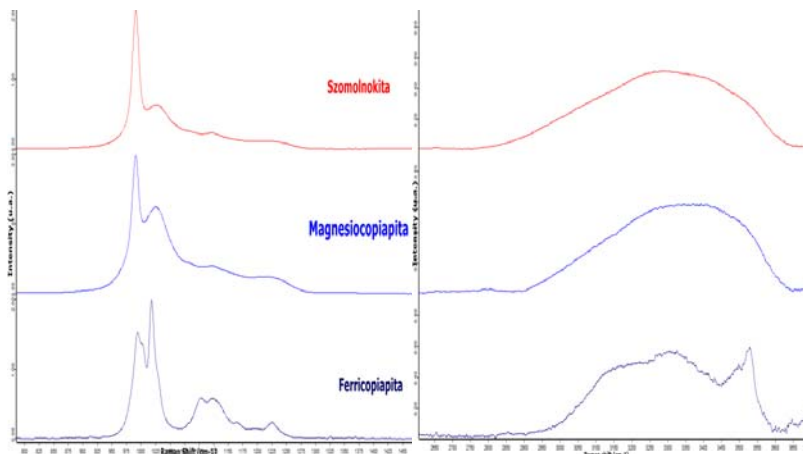


fig 4. Espectros Raman de Szomolnokita, Magnesiocopiapita y Ferricopiapita obtenidos al analizar distintas regiones de las eflorescencias obtenidas.

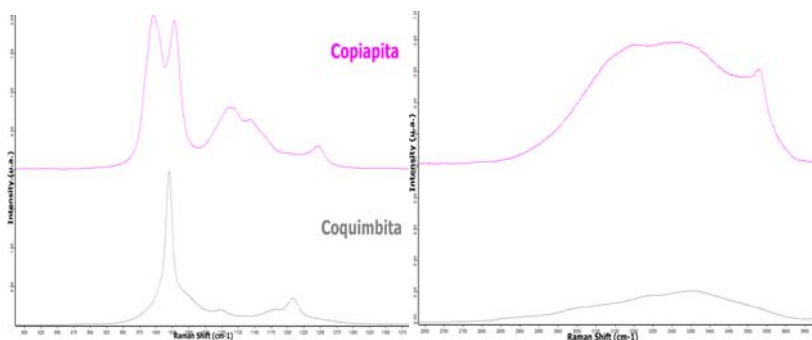


fig 5. Espectros Raman de Copiapita y Coquimbita obtenidos al analizar distintas regiones de las eflorescencias obtenidas.

En ambas eflorescencias se determinó la presencia de los mismos minerales y mediante difracción de rayos X se ha corroborado la información composicional de las mismas.

En la Fig. 6 aparece una fotografía de las eflorescencias obtenidas en el simulador.

CONCLUSIONES.

El simulador del proceso de evaporización y precipitación es un sistema que nos permite obtener en el laboratorio, a partir de aguas procedentes de Río Tinto y disoluciones sintéticas, los mismos minerales que en Río Tinto. Y posteriormente caracterizarlos mediante técnicas de Espectroscopía Raman y Difracción de RX.

Las secuencias de precipitación no se ven claramente ya que las fases principales Copiapita-Coquimbita aparecen simultáneamente. Por lo que se abre un nuevo frente para estudios futuros.

AGRADECIMIENTOS.

Esta investigación se realiza en el marco del desarrollo del proyecto UMBRELLA financiado por el 7º Programa Marco de la Unión Europea (226870).

REFERENCIAS.

- Amlis, R., González-Toril, E., Fernández-Remolar, D., Gómez, F., Aguilera, A., Rodríguez, N., Malki, M., García-Moyano, A., Fairén, A. G., de la Fuente, V., Sanz, J.L. (2007): Extreme environments as Mars terrestrial analogs: The Río Tinto case. *Planetary and Space Science*, **55**, 370-381.
- Mellado, D., González Clavijo, E., Tornos, F., Conde, C. (2006): Geología y estructura de la Mina de Río Tinto (Faja Pirítica Ibérica, España). *Geogaceta*, **40**, 231-234.
- Sansano, A., Guerrero, J., Navarro, R., Medina, J., Rull, F. (2011): Laboratory analysis of sulfate precipitation processes from acidic brines combined Raman and LIBS spectroscopy. *Geophysical Research Abstract EGU2011*, **13**, 13120.
- Sobrón, P., Sanz, A., Acosta, T., Rull, F. (2009): A Raman spectral study of stream waters and efflorescent salt in Río Tinto, Spain. *Spectrochemical Acta Part A* **71**, 1678-1682.