

# Espectroscopía Raman para la Detección de Fases de Fe en terrazas de Río Tinto

/ ANNIKA PARVIAINEN (1,2), PABLO CRUZ-HERNÁNDEZ (3), RAFAEL PÉREZ-LÓPEZ (3), JOSÉ MANUEL DELGADO-LÓPEZ (2), JOSÉ MIGUEL NIETO (3)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Avda. Fuente Nueva s/n, E-18002 Granada (España)  
(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), Avda. de Las Palmeras nº 4, E-18100 Armilla, Granada (España)  
(3) Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Fuerzas Armadas s/n, E-21071 Huelva (España)

## INTRODUCCIÓN

El afloramiento de los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica en el suroeste de la Península Ibérica (con reservas totales estimadas en 1600 Mt; Tornos, 2006) durante millones de años ha provocado su oxidación y, en consecuencia, la generación de un ambiente ácido en el entorno del Río Tinto, cuyo cauce transcurre a lo largo de la provincia de Huelva, para acabar desembocando en el Océano Atlántico. La exhaustiva explotación minera en la zona desde época pre-romana, y que alcanzó su auge a partir de la Revolución Industrial, generó enormes cantidades de residuos ricos en sulfuros y el conocido Drenaje Ácido de Mina (o

AMD), agravando las condiciones hidroquímicas caracterizadas por altos contenidos de metal(oides) y pH ácidos (1-3). En los entornos mineros, los cursos fluviales afectados por AMD están cubiertos por precipitados sueltos que al consolidarse ligeramente forman niveles de terrazas a lo largo del canal. En estas condiciones extremas, las fases que precipitan corresponden con oxihidrosulfatos de Fe que tienen una elevada capacidad para retener, especialmente, arsénico (As). Este trabajo describe la mineralogía de terrazas fluviales actuales y terrazas más antiguas, representando condiciones naturales antes de la minería, utilizando espectroscopía Raman y difracción de rayos X (DRX).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras se recogieron en octubre de 2012. La terraza actual se tomó del cauce de un arroyo que drena una escombrera localizada en Zarandas (Fig. 1A). Este arroyo es un pequeño afluente del Río Tinto. Por otro lado, la muestra correspondiente a terrazas antiguas se recogió en las proximidades del mismo Río Tinto a su paso por Nerva. La terraza muestreada se encuentra a unos 10 metros sobre el nivel actual del río.

En el laboratorio, las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente para evitar transformaciones mineralógicas.

Para la obtención de los espectros Raman, se prepararon láminas delgadas de 50 µm para analizarlas con un espectrómetro LabRAMHR (Jobin-Yvon, Horiba, Japón) equipado con un microscopio confocal Olympus (objetivos x10 y x50). Se utilizó un láser de diodo de 784 nm y la señal Raman se registró en un detector CCD (1064 x 256 píxeles) refrigerado con un sistema Peltier. Para obtener las señales de DRX se utilizó un difractómetro PANanalytical X'Pert PRO con radiación de Cu Kα. Las muestras se molieron con un mortero de ágata. En el caso de las terrazas actuales fue posible la diferenciación de niveles por colores. Los parámetros del difractómetro fueron 45 kV y 40 mA y el rango de escaneo fue entre 4 y 60° 2θ para la muestra actual y entre 4 y 70 2θ para la muestra antigua. Las mediciones se efectuaron en intervalos de 0.0084° 2θ tomando 10 segundos por cada paso.

## RESULTADOS

Las terrazas actuales frecuentemente definen estructuras laminadas constituidas por una secuencia perfecta de diferentes asociaciones de fases de hierro (Fig. 1B). La Figura 1C muestra la



fig 1. (A) Terrazas actuales en Zarandas (Río Tinto); (B) Muestra de mano presentando la estructura laminada de las terrazas; (C) Espectro Raman de diferentes capas mostrando la mineralogía.

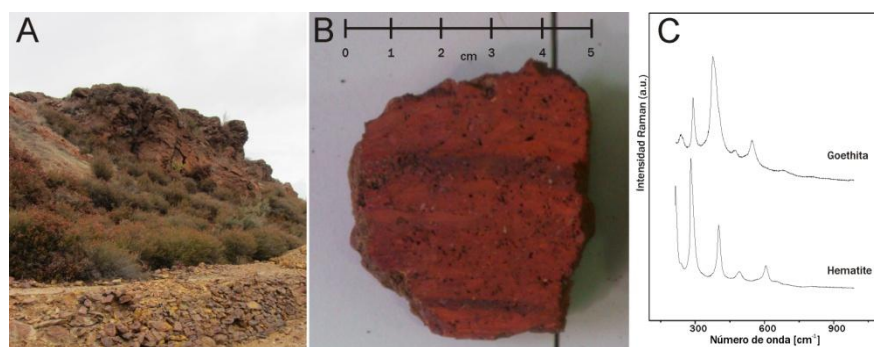


fig 2. (A) Terrazas antiguas en Nerva a aprox. 10 m por encima del nivel actual del Río Tinto; (B) Muestra de mano presentando la estructura laminada de las terrazas; (C) Espectro Raman mostrando la mineralogía.

**palabras clave:** Schwertmannita, jarosita, goethita, hematite, arsénico

**key words:** Schwertmannite, jarosita, goethite, hematite, arsenic

mineralogía de las diferentes capas la cual consiste en schwertmannita [ $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$ ] en superficie que evoluciona a una mezcla de schwertmannita con jarosita [ $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ] o goethita [ $\alpha\text{-FeOOH}$ ] en profundidad. En las capas más profundas la cantidad de schwertmannita disminuye o desaparece por completo para dar lugar a goethita y jarosita.

Las muestras antiguas representan terrazas del Río Tinto formadas en condiciones naturales antes de que comenzara la explotación minera. Dichas terrazas se encuentran actualmente en niveles más altos entre 10 y 60 m por encima del cauce actual (Fig. 2A). Se componen principalmente de goethita y hematite [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] (Fig. 2C), y contienen material detrítico con cantos de pizarra y cuarzo, cuyo tamaño varía en función de la ubicación en el cauce. Goethita y hematite reemplazan cantos de pizarras y cubren los cantos formando textura botroidal.

Los resultados de DRX (Fig. 3) muestran una mineralogía similar a la detectada por la espectroscopía Raman. En las muestras tomadas de la terraza actual (Fig. 3A y B), el patrón de DRX revela la presencia de jarosita, y goethita. También se detecta el débil espectro de schwertmannita, ya que debido a su baja cristalinidad, los picos no están bien definidos. Si comparamos las señales obtenidas en la misma muestra, es notorio la mayor presencia de goethita en la muestra obtenida a mayor profundidad (y por tanto, precipitada con anterioridad) en detrimento tanto de jarosita como de

schwertmannita. En las muestras tomadas de la terraza antigua (Fig. 3C), los minerales que detectados por DRX son goethita y hematite fundamentalmente, además de materiales detríticos como cuarzo y arcillas.

### DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El ambiente ácido favorece la precipitación de schwertmannita y en algunos casos de jarosita. La schwertmannita es metaestable y en cuestión de semanas o meses tiende a transformarse a minerales más estables, como jarosita y goethita (Acero et al., 2006). A largo plazo, a escala de siglos, a través de procesos de diagénesis la goethita se transforma en hematite (Pérez-López et al., 2011).

La schwertmannita es una buena trampa para el As (Acero et al., 2006; Asta et al., 2010), atenuando las concentraciones en solución. Sin embargo, la secuencia de transformación mineralógica puede influir en la capacidad de retención de As. Durante la diagénesis de los sedimentos, parece ser que la transformación a goethita y, eventualmente, a hematite, podría favorecer la liberación del As previamente retenido (Pérez-López et al., 2011). Por lo tanto, para estimar el ciclo y la posible removilización de As a largo plazo, es importante reconocer y entender la transformación mineralógica en los sedimentos de ríos afectados por AMD. Esta información nos permite diseñar tanto mejores modelos de transporte reactivo como técnicas de mitigación y remediación

relacionadas con la movilización de elementos tóxicos en el agua.

La caracterización mineralógica de las terrazas con métodos convencionales, tales como la DRX, puede resultar complicada por la baja cristalinidad o por el carácter pseudoamorfo de algunas de las fases. Por el contrario, la espectroscopía Raman se mostró un método muy útil y sensible en la detección de las fases de oxihidrosulfatos, hidróxidos y óxidos de Fe tanto en las terrazas actuales como en las antiguas. Además, el análisis puntual que ofrece la espectroscopía Raman, permite la diferenciación mineralógica de fases transportadas y precipitadas in situ, ya que las muestras homogeneizadas analizan el total de la muestra, incluyendo cantos arrastrados por la corriente del río.

### AGRADECIMIENTOS

El trabajo de la Dra. Parviainen fue financiado por la fundación KAUTE (Finlandia). Esta investigación ha sido financiada por el proyecto METODICA (CGL2010-21956-C02) del Ministerio de Ciencia e Innovación.

### REFERENCIAS

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C., Nieto, J.M. (2006): The role of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4130–4139.
- Asta, M.P., Ayora, C., Román-Ross, G., Cama, J., Acero, P., Gault, A.G., Charnock, J.M., Bardelli, F. (2010): Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): the role of iron precipitates. *Chem. Geol.* 271, 1–12.
- 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 on the Tinto-Odiel river system: Influence on arsenic mobility. *Chem. Geol.* 280, 336–343.
- Tornos, F. (2006): Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geol. Rev.* 28, 259–307.

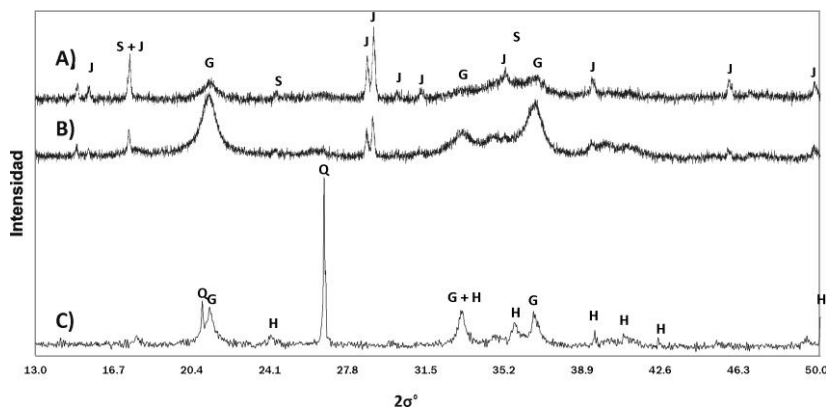


fig. 3. Difractogramas obtenidos de las muestras de terraza estudiadas. La figura A presenta 2 difractogramas obtenidos en la misma terraza actual a dos profundidades diferentes; la primera corresponde a la superficie de la muestra y la inferior a unos 5cm de profundidad. En la figura B se muestra el difractograma de la terraza antigua de Nerva. (J=Jarosita, S=Schwertmannita, G=Goethita, H=Hematite, Q=Cuarzo).