



¿POR QUÉ MIS RÍOS SON ROJOS? MINERALOGÍA DE UN MEDIO ÚNICO

Why are my rivers red? mineralogy a exceptional environment

Sergio Carrero (a), Pablo Cruz-Hernández (a), Rafael Pérez-López (a), Aguasanta M. Sarmiento (b), Carlos R. Cánovas (c) y José Miguel Nieto (a)

(a) Departamento de Geología, Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n 21071 Huelva, España. Dirección e-mail: sergio.carrero@dgeo.uhu.es, pablo.cruz@dgeo.uhu.es, rafael.perez@dgeo.uhu.es y jmnieto@uhu.es

(b) Departamento de Geodinámica y Paleontología, Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen' s/n 21071 Huelva, España. Dirección e-mail: aguasanta.miguel@dgeo.uhu.es

(c) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA-CSIC. C/ Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona, España. Dirección e-mail: carlos.ruiz@dgeo.uhu.es

Abstract: Acid mine drainage is the main pollution source of fluvial courses in the Huelva province, as well as in many other regions in the world. These acid leachates are produced by oxidation of metallic sulphide minerals. Acid drainages are characterized by presenting different shades of colour, which are dependent on different factors, it is noted the minerals precipitating from the aqueous solutions. So, schwertmannite is the dominant phase that precipitates directly from acid drainage with pH between 2.5 and 3.5, and makes up loose sediments with yellow-ochre colour. At pH below 2.5, jarosite precipitation is coexistent with water a darker red colour; whereas at pH higher than 4.5, whitish aluminium-rich precipitates of hidrobasaluminite often occur. Some precipitates are metastable and spontaneously re-crystallizes into more crystalline phases. For instance, schwertmannite is gradually transformed over short-time scales into goethite. In turn, goethite partially re-crystallizes to hematite due to diagenetic process at century-time scale.

Resumen: El drenaje ácido de mina es la principal fuente de contaminación tanto de la red fluvial de la provincia de Huelva como de otras muchas regiones del mundo. Estos lixiviados ácidos son producidos por la oxidación de sulfuros metálicos. Los drenajes ácidos se caracterizan por presentar una serie de tonalidades, en función de diferentes factores, entre los que destacamos las especies minerales que estén precipitando. De esta manera, la schwertmannita es la fase dominante que precipita de los drenajes ácidos con un pH entre 2.5 y 3.5, dando lugar a depósitos de tonos amarillo ocre. A pH inferior a 2.5, la jarosita es la fase estable, en un agua de tono rojo intenso, mientras que si el pH es superior a 4.5 se producen precipitados ricos en aluminio, como la hidrobasaluminita. Algunas de estas fases son metaestables y recristalizan en fases más cristalinas. Por ejemplo, la schwertmannita se transforma gradualmente a goethita en una escala corta de tiempo. A su vez la goethita se transforma parcialmente a hematite debido a procesos diagenéticos en una escala de centenares de años.

Keywords: Acid drainage, schwertmannite, jarosite, hidrobasaluminite, goethite.

Palabras clave: Drenaje ácido, schwertmannita, jarosita, hidrobasaluminita, goethita.

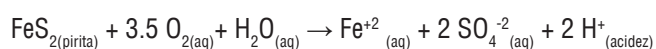
INTRODUCCIÓN

Ciertas regiones de nuestro planeta presentan una red de drenaje con unas características muy diferentes a las que solemos ver en nuestro entorno más cercano. Una de estas regiones es la Cuenca Minera de la provincia de Huelva.

En este medio tan peculiar es frecuente ver como los ríos presentan intensos colores rojizos y sus márgenes están desprovistos de la frondosa vegetación de rivera. Pero, ¿existe alguna condición natural que explique este fenómeno o se trata de una de tantas alteraciones provocadas por la mano del hombre? La respuesta a esta pregunta no es simple y requiere entender varios procesos.

Los científicos denominan a este fenómeno “drenaje ácido”. Se trata de aguas que presentan una gran acidez y un alto contenido en elementos disueltos, especialmente metales y metaloides, responsables de las características tan particulares de estos ríos.

El origen de los Drenajes Ácidos está en la geología del entorno, ya que este fenómeno de acidificación está relacionado con la presencia de sulfuros metálicos, un grupo de minerales compuestos por S^{2-} , metales y metaloides (Fe, Cu, Zn, Pb, As, Cd, etc). Los sulfuros son minerales estables en medios anóxicos, por lo que, cuando se exponen a las condiciones oxidantes de la atmósfera, reaccionan rápidamente. La pirita es el sulfuro más común de la naturaleza y su reacción de oxidación es la siguiente:



Esta reacción libera una gran cantidad de metales y acidifica de forma considerable el medio. Las condiciones ácidas favorecen que los metales liberados sean móviles en solución (Singer y Stumm, 1970).

Estas reacciones de oxidación pueden ocurrir cuando los sulfuros llegan a la superficie terrestre por erosión, por lo que tendríamos un proceso natural al que se denomina drenaje ácido de roca. Por otra parte, es frecuente que estos sulfuros tengan metales de interés económico, por lo que son explotados, exponiéndolos de una forma antrópica. Los drenajes generados por la oxidación de

los sulfuros expuestos tras un proceso de explotación minera se conocen como drenajes ácidos de mina. De esta manera, podemos tener ríos que sean ácidos de una forma natural, de una forma antrópica, o una combinación de ambos procesos.

Un río puede ser ácido desde su origen (p. ej. río Tinto), si los primeros afluentes que lo forman surgen de este tipo de rocas, o bien pasar a condiciones ácido a lo largo de su curso (p. ej. río Odiel, Sarmiento et al. 2009), si capta en su recorrido diferentes drenajes ácidos. En la actualidad, se calcula que pueden existir en torno a cien minas abandonadas en la cuenca minera de la provincia de Huelva (Sáez et al. 1999). Los drenajes generados en estas minas confluyen en los ríos Tinto y Odiel, principalmente, los cuales pueden llegar a verter unas 36 t a⁻¹ de As, 3500 t a⁻¹ de Zn y 1700 t a⁻¹ de Cu a la ría de Huelva. Estos vertidos suponen el 60% de Zn y el 17% del Cu anual que es vertido a los mares y océanos por todos los ríos de nuestro planeta (Olías et al. 2006).

Pero este fenómeno no es un proceso propio solo de nuestro entorno, se calcula que aproximadamente 19300 km de ríos y arroyos, así como unas 72000 hectáreas de superficie de lagos y aguas embalsadas están afectadas por los drenajes ácidos en todo el mundo (Johnson y Hallberg, 2005).

Ya sabemos cómo se forman los drenajes ácidos, pero ¿por qué son rojos?

Los ríos Tinto y Odiel se muestran como ríos ácidos a lo largo de su paso por numerosos municipios de la provincia de Huelva. La falta de información acerca de este fenómeno en los programas básicos de secundaria y bachillerato hace que exista un profundo desconocimiento sobre este tema por parte de los ciudadanos de la zona. A esto hay que sumar que todos ellos asumen las peculiaridades de estos ríos como algo normal.

El objetivo de la presente publicación es ofrecer una información básica del fenómeno del drenaje ácido, su génesis y los procesos asociados a éste, orientados principalmente a los alumnos de secundaria. De esta manera, se pretende que entiendan de una forma muy didáctica qué ven en su entorno más cercano, y que comprendan que, a pesar de lo cotidiano que pueda parecer, se trata de un proceso extraordinario.

MINERALOGÍA DE LOS DRENAJES ÁCIDOS

El caso más famoso de río contaminado por este fenómeno es el río Tinto. Se trata de un río que ya en su origen presenta unas características ácidas debido a la presencia de un drenaje ácido de roca, pero que, posteriormente, recoge todos los drenajes ácidos de mina procedentes de las minas de Riotinto, incrementando aún más su grado de afección (Fig. 1). Aunque el río Tinto si es “rojo”, no todos los cauces afectados por drenajes ácidos presentan este color. Existe una amplia gama de tonalidades, cada una asociada a una serie de procesos físico-químicos y mineralógicos.

Uno de los factores que más influyen en las características visuales que presenta el agua es la fase mineral que está en equilibrio. Los Drenajes Ácidos de Mina generan unos precipitados minerales de características particulares, muy diferentes de los que podemos ver en cualquier otro medio fluvial. Estos se tratan de oxi-hidroxisulfatos de Fe y Al principalmente. Las fases minerales más comunes son la schwertmannita, jarosita, precipitados de aluminio y las sales evaporíticas (Bloom et al. 2007). Cada uno de estos precipitados se asocia a una composición química y unos valores de pH determinados. En función de los procesos que puedan alterar esta química, tales como mezcla de aguas o actividad bacteriana, tendremos un precipitado u otro (Cruz-Hernandez et al., este mismo volumen).



Fig. 1. Imagen del Río Tinto a su paso por el pueblo de Berrocal (Huelva).

Schwertmannita

La schwertmannita es la fase de hierro que precipita en los drenajes ácidos con una mayor frecuencia. Su

fórmula química es $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$ y se trata de una fase pobremente cristalina que no crece más de unas pocas micras. Si lo vemos al microscopio electrónico, descubrimos que los granos de este mineral presentan una forma muy curiosa, que consiste en una esfera rodeada de finas agujas (Bigham et al. 1990).

La precipitación de La schwertmannita se produce cuando existe en solución Fe^{+3} y una alta concentración de aniones sulfato. Las condiciones de pH necesarias son ácidas, con valores que oscilan entre 2.5 y 3.5. Cuando los precipitados de schwertmannita se encuentran en suspensión, la turbidez del agua hace que presente una tonalidad ocre amarillento. Una vez estos granos decantan al lecho de los arroyos, se genera un manto de schwertmannita de un color similar al descrito para las aguas con esta fase en suspensión (Fig. 2).

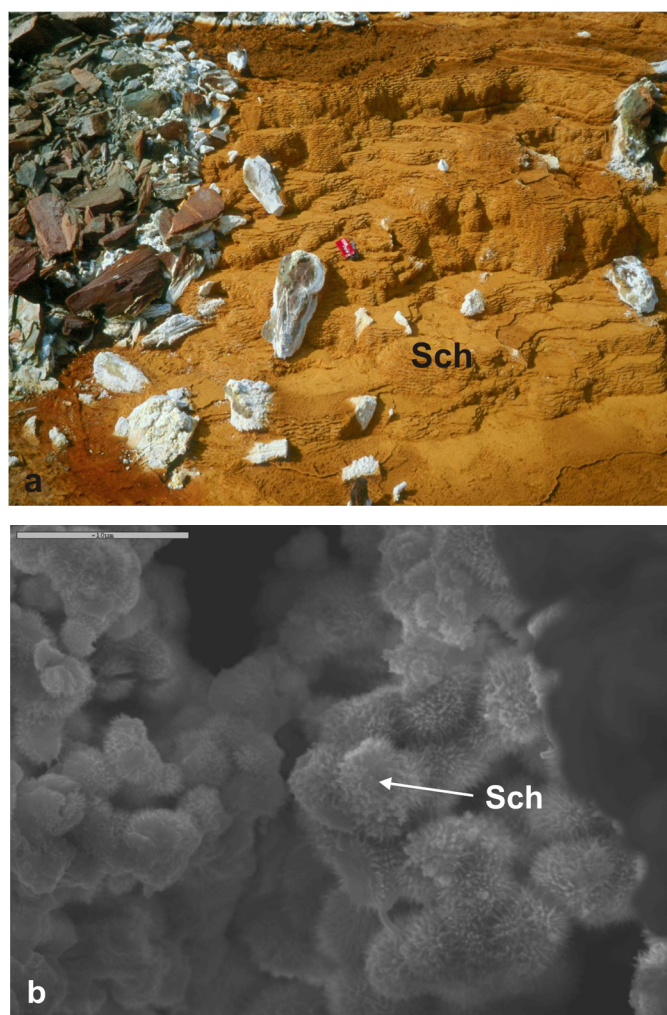


Fig. 2. : a) Ejemplo de schwertmannita precipitada en el lecho de un arroyo afectado por drenaje ácido de mina. b) Detalle al microscopio electrónico de un agregado de granos de schwertmannita con la característica forma de esfera rodeada de finas agujas. Sch: schwertmannita.

Jarosita

Se trata de otra de las fases de hierro que pueden precipitar a partir de un drenaje ácido. Su nombre procede del barranco del Jaroso, en Almería, donde fue descubierto. En realidad, bajo el nombre de jarosita se encuentra un grupo de minerales con una composición química común $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde "M" puede ser Na^+ , K^+ , Pb^{2+} , H_3O^+ , entre otros, siendo este catión el que define qué tipo de jarosita tenemos (Hendricks, 1937).

La jarosita puede precipitar de forma directa desde el agua cuando ésta presenta un pH inferior a 2.5. De forma simultánea, por debajo de éste valor, disminuye la sobresaturación de las diferentes fases de hierro. Esta menor sobresaturación supone una mayor concentración de Fe_{+3} en solución, dándole al agua ese tono rojo tan característico que presenta el río Tinto. En estas condiciones, se produce unos depósitos de color ocre, oscurecidos por la tonalidad del agua, formados por la precipitación de schwertmannita y jarosita (Fig. 3).

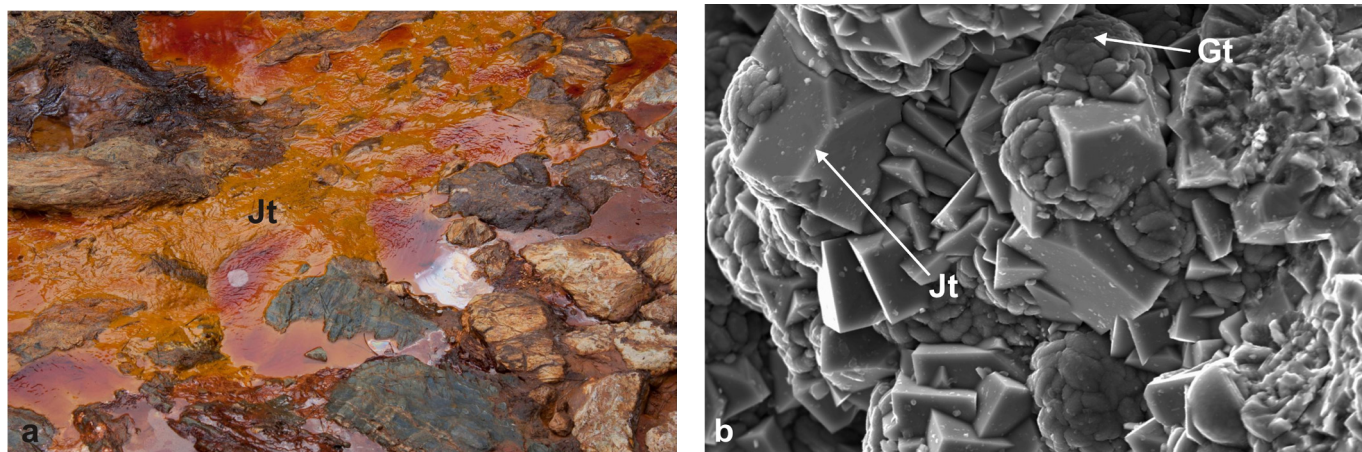


Fig. 3 : a) Detalle de un arroyo donde precipita jarosita. El tono rojo del agua nos indica que el agua presenta unas condiciones de pH compatibles con la precipitación de Jarosita. b) Detalle de un cristal de jarosita al microscopio electrónico. Jt: jarosita, Gt: goethita.

Precipitados de Aluminio

Los drenajes ácidos de mina pueden también dar lugar al depósito de fases de aluminio. Una de las principales fases generada en estos ambientes contaminados es la hidrobasaluminita, un fase de aluminio con baja cristalinidad cuya composición química define la siguiente fórmula: $Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 10H_2O$ (Nordstrom, 1986).

En este caso es necesario que el agua contenga aluminio y sulfato en disolución, al mismo tiempo que el pH sea

superior a 4. Es interesante comentar que el origen del aluminio en disolución no se encuentra en la oxidación de los sulfuros metálicos, si no en la disolución de los silicatos del entorno por parte de los drenajes ácidos. En este caso los primeros precipitados de hidrobasaluminita que se producen pueden mantenerse en suspensión, dándole al agua un tono blanquecino. Del mismo modo, la decantación de estos precipitados genera un depósito en el lecho del río de tono blanco y aspecto lechoso (Fig. 4).

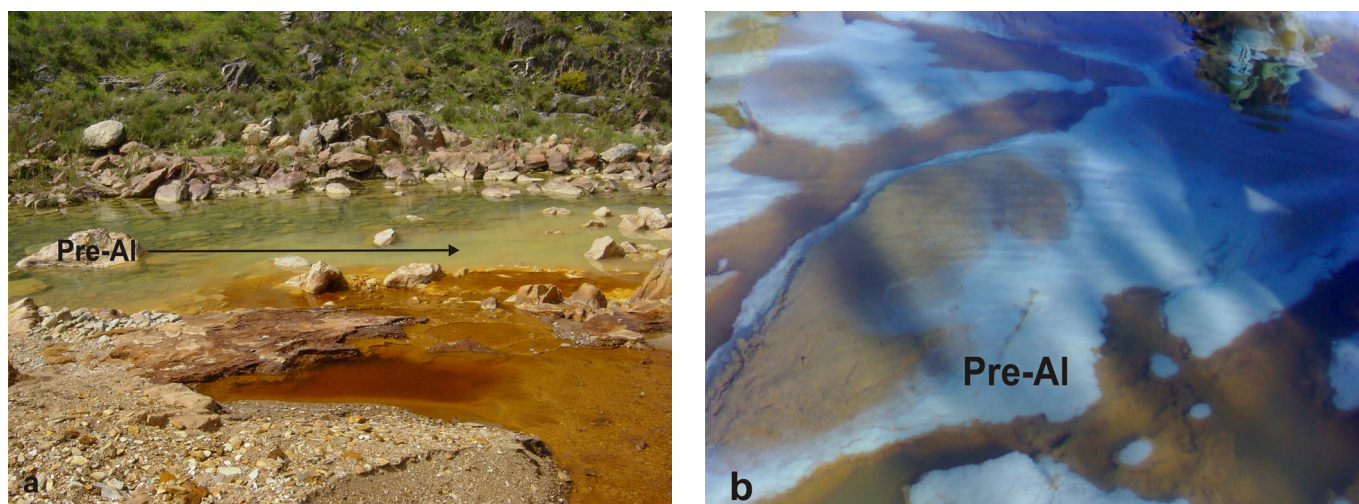


Fig. 4. : a) Imagen de la precipitación de Al durante la mezcla de un vertido minero y un río, que le aportan un tono blanquecino. B) Ejemplo de precipitados de aluminio en el lecho de un drenaje ácido.

Sales evaporíticas

Al margen de las fases ya comentadas, podemos encontrar un grupo distinto de precipitados, de carácter estacional: las sales evaporíticas. Se trata de un grupo de sales solubles que se forman en periodos estivales por la disminución del caudal en los drenajes y el aumento de la evaporación (Fig. 5).

Estas sales se componen fundamentalmente de sulfatos metálicos. Con frecuencia solo son visibles en estos periodos secos dado que en periodos de lluvia son fácilmente disueltas por la escorrentía superficial



Fig. 5. a) Sales evaporíticas precipitadas en el margen de un cauce ácido. Se puede diferenciar una gama de tonos desde el blanco al ocre, este puede ser indicativo del grado de humedad de las sales. b) Imagen de detalle de una sal precipitada en el margen de un drenaje ácido. En este caso presenta un tono azulado verdoso provocado por la presencia de Cu en su estructura.

CAMBIOS DE FASE EN LOS DRENAJES ÁCIDOS

Los drenajes ácidos son aguas sobresaturadas en los diferentes cationes y aniones que se mantienen en solución, por lo que hay una tendencia a precipitar de una manera rápida. Los procesos de precipitación suelen formar fases minerales poco cristalinas, como ocurre con la schwertmannita y la hidrobasaluminita, que en las condiciones ambientales son metaestables, y se transforman en otras fases más cristalinas.

De las dos fases metaestables mencionadas anteriormente, aquella que presenta una transformación más evidente y estudiada es la schwertmannita, siendo al mismo tiempo mucho más abundante en campo. Esta fase se acumula en el lecho de los drenajes ácidos en donde permanece sin cambios durante un periodo de tiempo que va de semana a meses. Pasado este periodo, dada la inestabilidad de su estructura en las condiciones ambientales,

comienza a transformarse en goethita, un oxihidróxido de hierro mucho más cristalino y estable (Fig. 6). Esta transformación mineral es relativamente rápida, ya que puede llegar a finalizar en un periodo inferior a un año (Acero et al. 2006).

Al igual que ocurre con cualquier otro medio fluvial, los arroyos afectados por drenaje ácido dejan una serie de terrazas fluviales, las cuales se componen por cantos de diferentes tamaños arrastrados por la corriente y cementados por los oxihidróxidos precipitados de las aguas. Este cemento se compone mayoritariamente de schwertmannita, lo que le da a la terraza el color característico de este mineral. Como ya hemos explicado, la schwertmannita se transforma a goethita después de un periodo de tiempo no excesivamente largo, lo que supone un cambio en la apariencia de las terrazas, pasando del amarillo ocre de la schwertmannita al marrón rojizo de la goethita.

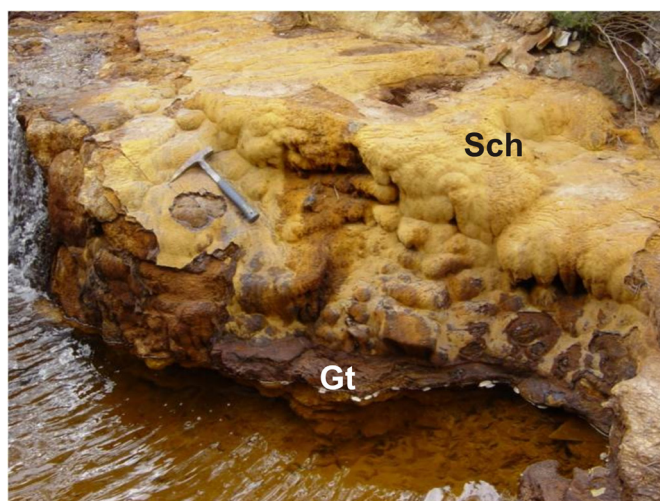


Fig. 6. Imagen de una terraza en un drenaje ácido en la que se aprecia un capa superficial de schwertmannita con tonos claros, pasando progresivamente a tonos más oscuros en profundidad, coincidiendo con el grado de transformación de ésta a goethita. Sch: schwertmannita, Gt: goethita.

Las terrazas cementadas en goethita, después de un largo periodo de tiempo (entre varios miles a millones de años), sufren procesos de diagénesis que hacen inestable a este mineral, transformándose, como ocurriera con la schwertmannita, a una fase aun más cristalina, el hematite (Fernández-Remolar, 2005) (Fig. 7).

La transformación de la goethita en hematite es mucho menos evidente en campo y requiere de un periodo de tiempo mucho mayor, por lo que con frecuencia pasa desapercibida.

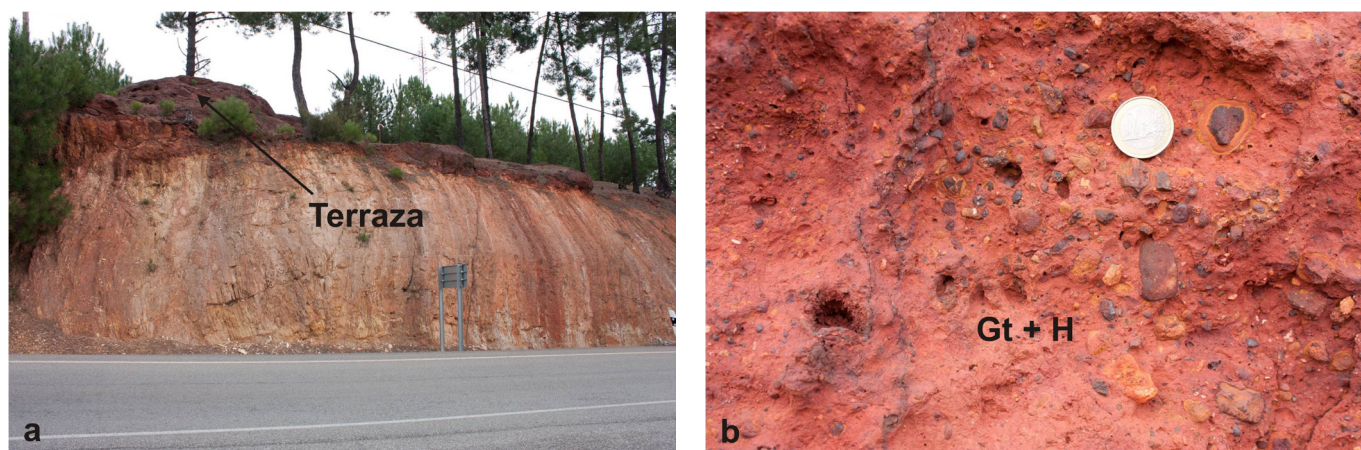


Fig. 7. a) Terraza fósil del sistema fluvial Tinto-Odiel, situada en el Alto de la Mesa (Minas de Riotinto). b) Detalle de la terraza en la que se pueden ver cantos rodados cementados por una matriz de tono rojo intenso. La mineralogía de esta matriz es de goethita y hematite formada a partir de la transformación diagenética del primero. Gt: goethita, H: hematite.

REFERENCIAS

- Acerro, P., Ayora, C., Torrentó, C., Nieto, J.M. (2006). The behavior of elements during schertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70, 4130-4139.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., Murad, E. (1990). A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid-mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 54.10, 2743-2758.
- Bloom, J.E., Yuretich, R.F., Gál, N.E. (2007). Environmental consequences of acid mine-drainage from Davis pyrite mine, Rowe, Massachusetts. Northeast. *Geological Environment Science*. 29.2, 108–121.
- Cruz-Hernández, P., Carrero, S.R., Sarmiento, A.M., Perez-Lopez, R., Cánovas, C.R., Nieto, J.M. (2012). ¿Por qué mis ríos son rojos? Hidroquímica de un ecosistema único. Este mismo volumen.
- Fernández-Remolar, D., Moris, R., Gruener, J., Amils, R., Knoll, A. (2005). The Río Tinto Basin, Spain: mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*. 240, 149–167.
- Hendricks S.B. (1937). The crystal structure of alunite and the jarosites. *American Mineralogy*. 22, 773–784.
- Johnson, D.B., Halberd, K.B. (2005). Acid mine drainage remediation options: A review. *Science of the Total Environment*. 338, 3-14.
- Nordstrom, D.K., Ball, J.W. (1986). The Geochemical Behavior of Aluminum in Acidified Surface Waters. *Science*. 232, 54-56.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M. (2006). Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry*. 21, 1733–1749.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G.R. (1999). The Iberian type of volcanosedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*. 34, 549–570.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías M, Cánovas, C.R. (2009). Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). *Applied Geochemistry*, 24, 697-714
- Singer, P.C. y Stumm, W. (1970). Acid mine drainage: The rate-determining step. *Science*. 167, 1121-1123.