

ZUBÍA Monográfico	8	9-27	Logroño	1996
-------------------	---	------	---------	------

## METEORIZACIÓN DE PIRITA EN LA SIERRA DE CAMEROS: PRODUCTOS DE ALTERACIÓN E INCIDENCIAS SOBRE EL PAISAJE

**María Pilar Mata Campo\***  
**Francisco López-Aguayo\*\***

### RESUMEN

*En este trabajo se describen las áreas de la Sierra de Cameros donde la pirita es abundante así como los factores geológicos y procesos que influyen en la alteración de estos cristales. La pirita está sistemáticamente ligada a las rocas Wealdenses que forman la sierra de Cameros constituyendo algunos yacimientos que son explotados (Mina Victoria de Navajún). Este mineral es inestable bajo las condiciones oxidantes que se dan en la superficie de la tierra, alterándose rápidamente. Su meteorización puede dar lugar a más de un centenar de minerales supergénicos generando a su vez aguas ácidas que pueden transportar metales pesados altamente tóxicos. Las fases encontradas en este trabajo son: yeso, hematites, goethita y sulfatos hidratados (jarosita, melanterita, botriógeno y copiapita). Estos minerales están distribuidos de forma amplia en los materiales wealdenses. La naturaleza alumínica de estos sedimentos queda reflejada en la naturaleza de muchas de las fases neoformadas, especialmente en la copiapita. Por último se describen los efectos contaminantes de estos productos sobre el medio ambiente: formación de aguas ácidas e impacto paisajístico así como las posibles medidas correctoras de tales impactos.*

*Palabras clave: Pirita, sulfatos, alteración supergénica, aguas ácidas, impacto ambiental.*

---

\*Dpto. Ciencias de la Tierra. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza.

\*\* Dpto. Cristalografía, Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica y Petrología y Geoquímica. Fac. Ciencias del Mar. Univ. Cádiz. 11510 Puerto Real. Cádiz.

*This paper describes the areas of Cameros Massif (Soria - La Rioja) that are specially enriched in pyrite, the geologic controls and the possible alteration paths of the pyrite crystals. Pyrite is systematically associated to Wealdien rocks and occasionally occurs in profitable ores (Victoria Mine, Navajún). Pyrite is unstable under the oxidant conditions of the crust surface, and it is easily weathered. Weathering of pyrite can produce more than one hundred supergenic minerals and also acidic water which is able to transport heavy toxic metals. In this area the main phases are: gypsum, hematite, goethite, and hydrated sulphates (jarosite, melanterite, botriogen and copiapite). These minerals have a wide geographical distribution in wealdien rocks. The Al-rich nature of the sediments is reflected in the composition of most of the hydrated sulphates, mainly in copiapite. The environmental pollutant effects resulting from weathering are also described: acidic waters and landscape impact, as well as the preventive measures to minimize them.*

*Key words: Pyrite, sulphates, supergene alteration, acidic waters, environmental impact.*

## INTRODUCCIÓN

La acción de los agentes físico-químicos sobre la corteza transforma las rocas en productos más adaptados a las nuevas condiciones de P y T, es lo que entendemos por meteorización. Esta puede ser física (desagregación), química y biológica (decomposición). La intensidad depende de factores como el clima, la topografía, la orientación, el tipo de roca y el tiempo de exposición. Dentro de la meteorización de tipo químico, la alteración de minerales inestables se produce generalmente bajo condiciones ambientales oxidantes. Los productos resultantes se denominan supergénicos. En el caso de la Sierra de Cameros merecen especial atención los derivados de la pirita, ya que la presencia de ésta es sistemática y característica. Efectivamente, su abundancia y dispersión hacen que los productos de la alteración supergénica sean frecuentes y su explotación conduce generalmente a un mayor desarrollo de dicha alteración. Estas transformaciones, oxidaciones en su mayoría, son muy características y se muestran en el paisaje como coloraciones abigarradas rojizas, anaranjadas y amarillentas resultado de la precipitación de sales y óxidos. Para el coleccionista ha sido un buen indicador de la presencia de ejemplares de pirita.

El fenómeno de la oxidación de sulfuros, lixiviación y posterior precipitación de los productos oxidados tiene una gran importancia desde el punto de vista mineralógico y medioambiental. Por una parte, en estas zonas se han descrito más de un centenar de fases de neoformación o supergénicas, generalmente hidratadas y que pertenecen al grupo de los sulfatos, óxidos y silicatos, entre los más importantes. A su vez, este proceso está relacionado con la génesis de algunos yacimientos minerales, los denominados de enriquecimiento supergénico. Este tipo de yacimientos han sido estudiados en España desde principios de siglo: Finlayson (1910) y Williams (1950), en zonas donde la alteración es especialmente importante, como los yaci-

mientos de sulfuros de Río Tinto (Huelva) y Mazarrón (Murcia), donde forman lo que es conocido como los nombres de monteras de oxidación o «Gossans».

Por otra parte, los productos resultantes de esta alteración pueden producir efectos en el medio ambiente: un impacto visual paisajístico como resultado de la precipitación de sales y óxidos en la superficie, y contaminación en las aguas, tanto superficiales como subterráneas, por la incorporación de compuestos solubles de las rocas y por los cambios de pH provocados por la oxidación de la pirita. Estas son las llamadas aguas ácidas, corrosivas y portadoras de metales como el hierro, manganeso, aluminio, magnesio, zinc, cadmio y arsénico, altamente contaminantes. En determinadas zonas el medio ambiente natural está también afectado por canteras abandonadas o activas, donde se suman los impactos provocados por las propias labores mineras, a aquellos provocados por su abandono, que alteran el paisaje, la edafología y la red local de drenaje.

Este trabajo está incluido en una línea de investigación multidisciplinar que estudia aspectos regionales de tipo mineralógico, tectónico y paleontológico y que está siendo llevada a cabo por miembros de la Universidad de Zaragoza y de la Universidad de La Rioja y que entre otros objetivos, se propone la caracterización mineralógica y petrológica de los materiales. Dentro de este contexto, y después del examen y estudio de los aspectos relacionados con esta alteración, se han seleccionado un conjunto de muestras para su estudio por microscopía óptica y difracción de rayos X (DRX). Se presentan aquí, de forma preliminar, los aspectos geológicos que condicionan la forma de aparición de la pirita, se analizan cuales son los productos y mecanismos de alteración, así como los efectos perjudiciales que este proceso de alteración puede tener para el medio ambiente, y las medidas correctoras para paliar las consecuencias.

## **1. Localización geográfica y geológica**

La Sierra de Cameros se sitúa en el cuadrante NE de la Península Ibérica, en el extremo más noroccidental de las Cadenas Ibéricas (fig. 1). Se encuentra entre las cuencas de dos grandes ríos: el Ebro al Norte, con vertiente mediterránea, y el Duero al Sur, con vertiente atlántica. Está surcada por 5 ríos con dirección predominante N-S, que vierten sus aguas al Ebro entre Logroño y Alfaro, y son, de W a E: Iregua, Leza, Jubera, Cidacos y Alhama.

La Sierra de Cameros, la de Préjano, la de la Bellanera, y Pégado, junto a otras situadas más al Sur, están incluidas en lo que se denomina en sentido geológico Cuenca de Cameros. Ésta constituye un vasto afloramiento de materiales mesozoicos, rodeado de unidades geológicas muy diferenciadas: al norte limita con la depresión Terciaria del Ebro, al sur limita con la depresión terciaria del Duero, al E con el macizo Paleozoico del Moncayo y al W con el Macizo Paleozoico de la Demanda. Está formada por materiales de edad cretácico inferior en facies Weald en una potente serie de 8000 m de sedimentos continentales de origen fluvio-lacustre. Estos materiales han sido divididos en 5 grupos litoestratigráficos alternativamente detríticos y carbo-

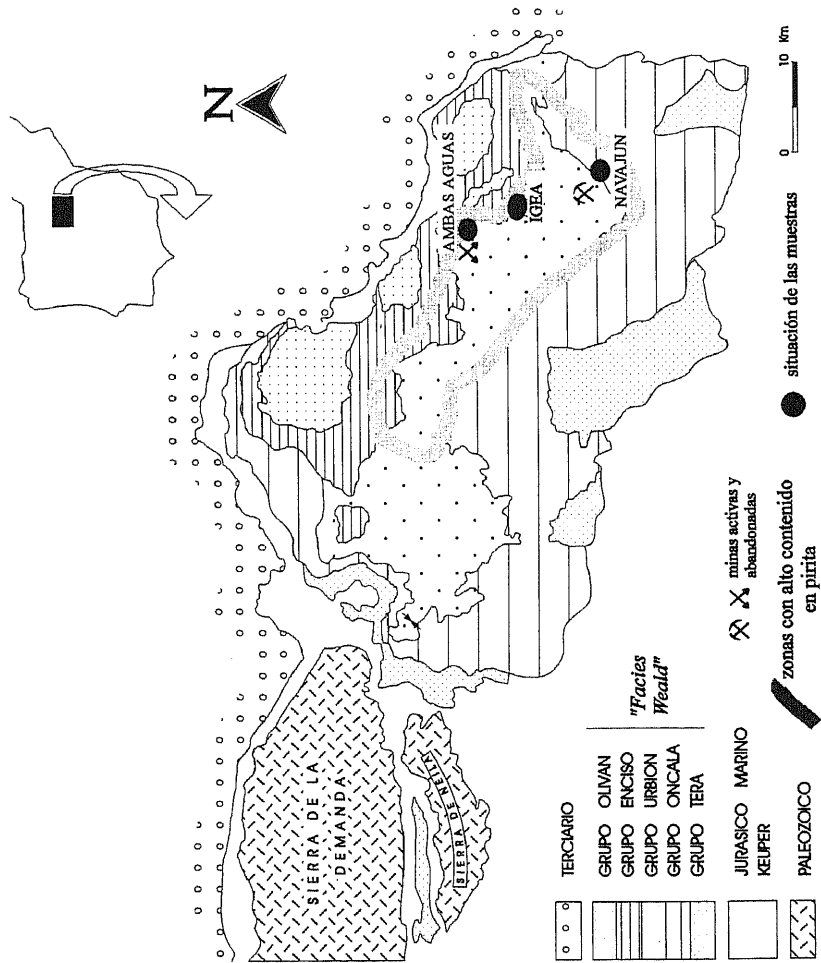


Figura 1.- Situación geológica de la zona estudiada. El área comprendida dentro del trazo grueso es la más rica en cristales de pirita y potencialmente la de mayor riesgo de alteración.

natados: Tera, Oncala, Urbión, Enciso y Oliván (Tischer, 1966) o 6 secuencias de depósito (Mas *et al.*, 1994). La estructura es la de un sinclinal disimétrico laxo (de dirección NW-SE), que en el flanco norte pone en contacto los materiales mesozoicos con los terciarios mediante un cabalgamiento de edad Eoceno-Mioceno, con gran continuidad lateral (150 Km) y desplazamiento al norte de 25 Km (Casas, 1992). La evolución sufrida por esta cuenca a finales del Cretácico le otorga rasgos peculiares que la diferencian del resto de materiales «Weald» pertenecientes a la Cordillera Ibérica y son, principalmente, asociaciones minerales metamórficas de bajo grado: cloritoide, clorita, moscovita/paragonita, pirofilita, pirita (Guiraud y Seguret, 1985, Mata *et al.*, 1990, Casquet *et al.*, 1992, Mata y López Aguayo, 1995), y una esquisitoridad de carácter regional (Gil y Pocoví, 1994, Casas y Gil, 1996).

## 1. DESCRIPCIÓN DE LAS MINERALIZACIONES DE PIRITA

La pirita de la Sierra de Cameros ha sido conocida y valorada desde la antigüedad debido al tamaño, brillo y perfección de sus cristales. Estas propiedades les confieren gran belleza y los sitúan en las vitrinas de los museos más famosos del mundo, junto a los ejemplares de Traversella (Isla de Elba, Italia), Concepción del oro (Zacatecas, México), Quimulca (Perú) y Montana (EEUU). Sus referencias aparecen en numerosos tratados de mineralogía y guías de identificación de minerales, aún así, son escasos los estudios en profundidad dedicados a este mineral y ninguno dedicado a la incidencia de sus productos de alteración sobre el medio ambiente.

La pirita, denominada en esta zona: «pirita de hierro», «dado», «pitón», «resplando», «encantalobos» o «piedra de Santa Casilda», se encuentra ligada a rocas mesozoicas, preferentemente en las facies Weald (continentales), de edad Jurásico superior - Cretácico inferior. No obstante, se observan cubos de pirita de hasta 2 cm en el Jurásico superior (Oxfordiense), de origen marino del sector de Talamantes y Litago, (Hernández Samaniego *et al.*, 1980).

Las rocas donde se encuentran incluidos la mayoría de estos cristales son pelitas masivas en estratos de gran potencia (1-4 m), de colores verdes, grises, y ocres. En menor proporción también hay areniscas y rocas carbonatadas. El medio sedimentario en el cual se depositaron estos materiales fue continental, fluvial y lacustre.

La zona de mayor acumulación de cristales de pirita corresponde a la parte suroriental de la cuenca de Cameros, dentro de los niveles litoestratigráficos wealdicos definidos como Grupo Urbión, (figuras 1 y 4). En el resto de la zona, aunque la presencia de cristales de pirita es constante, no se han observado ejemplares de gran tamaño, ni concentraciones elevadas.

El enriquecimiento en pirita en dichos niveles, ha permitido explotar este mineral en minas de pequeña envergadura en las que se extrae el mineral a roza abierta y en galerías, donde se seleccionan y concentran manualmente los cristales para su posterior venta a coleccionistas. La concesión minera más importante, «Mina Victoria», es-

tá localizada en las cercanías de Navajún, y se explotan hasta tres niveles de potencias entre 1 y 2,5 m (figura 4a). En la zona de Ambas Aguas existen también concesiones mineras, aunque hoy en día sólo quedan trincheras y calicatas abandonadas.

### **1.1. Forma de presentarse**

La forma de encontrar los cristales dentro de los estratos es, dispersos, en relación con nódulos, en grietas, fracturas y zonas de removilización.

#### *1.1.1. Dispersa*

La forma más habitual de encontrar los cristales de pirita es incluidos o flotando en una matriz o sedimento de grano fino, aislados o en agregados e intercrecimientos de varios individuos (fig. 4d), bien cristalizados y sin deformar. También es frecuente encontrar bandas o «bolsadas» de forma irregular dentro de los estratos. El tamaño adquirido por muchos de estos cristales es elevado y oscila desde milímetros hasta 25 cm de arista, aunque el tamaño medio observado no sobrepasa los 2 cm de arista. Las formas desarrolladas corresponden al cubo {100}, combinado con piritoedro {210} y más raramente octaedro {111}.

#### *1.1.2. En relación con nódulos*

La presencia de nódulos en estas rocas es habitual presentando amplia tipología. En general tienen formas subredondeadas, naturaleza margosa, y tamaños que varían desde varios milímetros hasta 25 cm. La pirita aparece en el interior de estas estructuras en cristales que no sobrepasan los 5-10 mm.

En algunos casos (fig. 2), forma el núcleo de nódulos de escala centimétrica, disponiéndose los cristales en agregados esferoidales de tamaños inferiores a 1 cm. En otros, acompaña a filosilicatos (clorita y pirifilita), cuarzo y calcita en nódulos de dimensiones milimétrica y color verde. Por último, se han encontrado cristales de pirita de hasta 1 mm en el interior de nódulos esféricos de 25 cm de diámetro, que poseen variada mineralogía y estructura. En zonas ricas en pirita (fig. 1), es frecuente encontrar niveles con cualquiera de las nodulizaciones anteriores, junto a niveles con cristales dispersos de pirita.

#### *1.1.3. En relación con fracturas y zonas de removilización*

Los estratos que contienen pirita están en muchos casos, deformados o fracturados, lo que produce un desprendimiento de los cristales, más competentes que la matriz que los contiene. Las aguas de escorrentía y los arroyos los acumulan en las cercanías de niveles piritíferos y forman pequeños depósitos de pirita superficiales más susceptibles de meteorización. En otros casos, la removilización de los cristales de pirita se ha observado dentro de los estratos como consecuencia de su deformación.

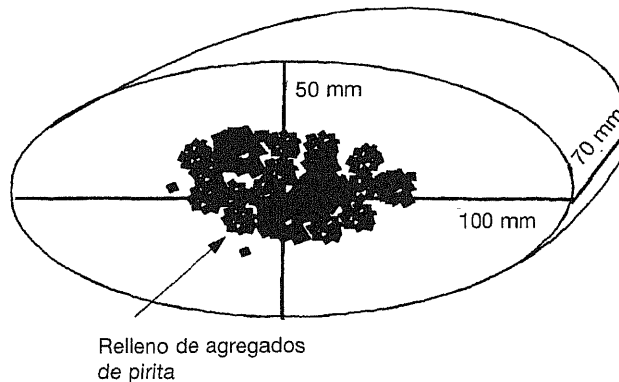


Figura 2: Esquema de un nódulo lutítico negro con pirita.

## 1.2. Grado de alteración de los cristales de pirita

El grado de alteración de los cristales de pirita es variable y depende de varios factores: en la mayoría de las ocasiones están en relación directa con el tipo de roca y estructura de los estratos, así como de rasgos inherentes a los propios cristales (tamaño del cristal, imperfecciones, etc.).

La naturaleza de las rocas influye notablemente: niveles detríticos silíceos de grano grueso (microconglomerados) y areniscas, junto con los calizos y margosos, es donde se ha observado un grado de alteración mayor. En algunos casos se encuentran cristales de pirita parcial o totalmente substituidas por los productos de alteración (goethita u óxidos e hidróxidos de hierro amorfos). Si se produce un lavado de los productos oxidados, sólo se observan los moldes o «fantasmas» de los cristales de pirita. Por el contrario, en estratos silíceos de tamaño de grano fino (pelitas) el grado de alteración es menor, conservando la superficie de los cristales las características: brillo metálico y color amarillo, que indican escaso grado de oxidación.

Los factores estructurales de los estratos (espesor, tipo de estratificación, deformación y presencia de diaclasas), marcan las vías de penetración de los fluidos responsables de la alteración y de la lixiviación de los productos neoformados. En líneas generales, las areniscas y microconglomerados junto con las calizas, tienen comportamiento frágil ante la deformación y desarrollan fisuras que favorecen la circulación o el drenaje de las aguas y por lo tanto la alteración de los cristales.

Los potentes estratos pelíticos donde se concentra la mayor parte de la pirita tienen comportamiento mecánico diferente, ligeramente dúctil, que dificulta la formación de grietas y circulación de fluidos. Sin embargo en estos estratos pelíticos se produce un fenómeno de meteorización mecánica continuo, que consiste en una

descamación superficial de la roca en placas que unido a la diferencia de competencia entre la pirita y la roca provoca el desprendimiento de los cristales y la alteración. Estas observaciones con respecto a la estructura y naturaleza de las rocas, concuerdan con las suposiciones de Palacios (1882) que, estudiando diversos ejemplares de pirita de la zona, intuye una relación entre el grado de alteración de este mineral y la permeabilidad de la roca en la que se hallan encajados.

El último de los factores que influyen en la alteración de este sulfuro, son el tamaño y la presencia de defectos cristalinos. El área superficial expuesta a los agentes externos, aumenta conforme disminuye el tamaño de cristal. Así, los cristales mayores son más resistentes a la alteración que los cristales pequeños, en los que aumenta exponencialmente la superficie relativa de alteración. Por último, la alteración de cualquier cristal viene favorecida por la presencia de defectos cristalinos (en este caso inclusiones) que crean zonas de debilidad estructural (fig. 3). Los cristales de pirita de la Rioja son, desde un punto de vista cristalino, defectuosos. Si se estudian secciones de estos cristales bajo microscopio óptico de luz transmitida y reflejada así como por microscopía electrónica, se observan un conjunto de minerales que han quedado atrapados en su interior como inclusiones sólidas, y que llegan a alcanzar varios milímetros. Estos son: clorita, cloritoide, calcita, micas, yeso, anhidrita y rutilo (fig. 3, b) (Mata y López Aguayo, 1995). Cuando parte de estas impurezas alcanzan la superficie de los cristales se intensifican los efectos de la alteración: la hidratación de la anhidrita ( $\text{SO}_4\text{Ca}$ ), provoca un aumento de tamaño y en consecuencia crea tensiones y roturas facilitando su alteración.

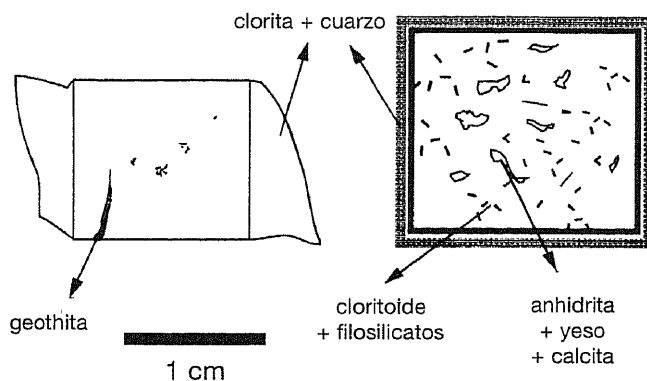


Figura 3: Esquema realizado sobre secciones de cristales de pirita donde se observan la disposición de las inclusiones. En la figura b, el tamaño de los cristales de cloritoide + micas + cloritas, está exagerado.

## 2. PRODUCTOS DE ALTERACIÓN SUPERGÉNICA DE PIRITA

La presencia de unas u otras fases minerales en los productos de alteración es consecuencia de la interacción de: los productos lixiviados de los sulfuros, los fluidos



supergénicos y los principales componentes de estas rocas: carbonatos y silicatos (filosilicatos, feldespatos y cuarzo). La complejidad mineralógica de estas zonas es muy grande y habitualmente, resulta muy difícil la identificación correcta y el establecimiento de las asociaciones y paragénesis presentes. López Aguayo y Arana (1992), y Arana *et al.* (1993) en un estudio profundo de estas alteraciones en la zona de Mazarrón, subdividieron estas fases neoformadas en insolubles y solubles en agua, las cuales vienen resumidas en las tablas 1 y 2. Dentro del último grupo, es todavía más difícil precisar la naturaleza de cada especie debido a las oscilaciones estacionales que hacen variar el grado de hidratación. La relación de fórmulas que aparece en estas tablas, está simplificada y corresponde a términos teóricos, ya que dentro de estos grupos es muy frecuente encontrar series isomorfas y compuestos de formulación muy compleja. De entre ellas, las fases minerales más importantes son:

Tabla 1: Principales especies minerales insolubles en agua, resultado de alteración supergénica de sulfuros (tomada de López Aguayo y Arana, 1992).

Especie mineral	Clase mineral	Fórmula teórica
Caolinita	Filosilicato	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Esmectitas	Filosilicato	$M_x(R-xR_x)Si_4O_{10}(OH)_{2n}H_2O$
Goethita	Hidróxido	$FeO(OH)_3$
Ferrihidrita	Hidróxido	$Al(OH)_3$
Hematites	Óxido	$Fe_3O_3$
Jarosita	Sulfato hidr.	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Alunita	Sulfato hidr.	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Natroalunita	Sulfato hidr.	$NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Yeso	Sulfato hidr.	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Tabla 2: Principales especies minerales solubles en agua resultado de alteración supergénica de sulfuros (tomada de López Aguayo y Arana, 1992).

Elemento	Especie mineral	Fórmula teórica
Fe (II)	Szomolnokita	$FeSO_4 \cdot H_2O$
	Rozenita	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
	Siderotilo	$FeSO_4 \cdot 5H_2O$
	Ferrohexahidrita	$FeSO_4 \cdot 6H_2O$
Fe (III)	Melanterita	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
	Romboclasa	$FeH(SO_4)_2 \cdot 4HO_2$
	Coquimbita	$FeH(SO_4)_3 \cdot 9HO_2$
	Quenstedtita	$FeH(SO_4)_3 \cdot 10HO_2$
	Butlerita	$FeSO_4(OH) \cdot 2H_2O$
	Parabutlerita	$FeSO_4( )H \cdot 2H_2O$
	Amarantita	$FeSO_4(OH) \cdot 3H_2O$
	Hohmannita	$FeSO_4(OH) \cdot 3h_2O$

Tabla 2: (Continuación)

Elemento	Especie mineral	Fórmula teórica
Al	Fibroferrita	$\text{FeSO}_4 (\text{OH}) 5\text{H}_2\text{O}$
	Kornelita	$\text{Fe}_4 (\text{SO}_4)_6 15\text{H}_2\text{O}$
Al	Basaluminta	$\text{Al}_2\text{SO}_4 (\text{OH})_{10} 5\text{H}_2\text{O}$
	Aluminita	$\text{Al}_2\text{SO}_4 (\text{OH}) 7\text{H}_2\text{O}$
Fe (II)-Mg	Alunógeno	$\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 18\text{H}_2\text{O}$
	Botriógeno	$\text{MgFe} (\text{SO}_4)_2 (\text{OH}) 7\text{H}_2\text{O}$
Fe (II)-Fe (III)	Copiapita	$\text{FeFe}_4 (\text{SO}_4)_6 (\text{OH})_2 20\text{H}_2\text{O}$
	Al-copiapita	$\text{Fe} (\text{Fe,Al})_4 (\text{SO}_4)_6 (\text{OH})_2 20\text{H}_2\text{O}$
Fe (II)-Fe (III)	Zn-copiapita	$(\text{Zn,Fe}) \text{Fe}_4 (\text{SO}_4)_6 (\text{OH})_2 20\text{H}_2\text{O}$
	Mg-copiapita	$(\text{Mg,Fe}) \text{Fe}_4 (\text{SO}_4)_6 (\text{OH})_2 20\text{H}_2\text{O}$
Fe (III)-Na	Cu-copiapita	$(\text{Cu,Fe}) \text{Fe}_4 (\text{SO}_4)_6 (\text{OH})_2 20\text{H}_2\text{O}$
	Ferrinatrita	$\text{Na}_3\text{Fe} (\text{SO}_4)_3 3\text{H}_2\text{O}$
Fe (III)-Na	Sideronatrita	$\text{Na}_2\text{Fe} (\text{SO}_4)_2 (\text{OH}) 3\text{H}_2\text{O}$

### 2.1. Productos de alteración de pirita en la cuenca de cameros

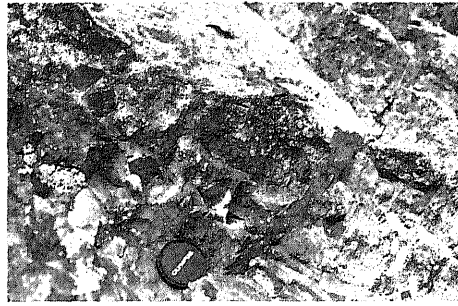
Son numerosos los puntos de la geografía riojana donde se han observado estos productos. La aparición de cada una de estas fases está condicionada por la cantidad de pirita, las condiciones de afloramiento y factores geográfico-ambientales. Las evidencias de la alteración de pirita, consisten en la tinción superficial de las rocas con pátinas de colores rojizos y ocre resultado de la precipitación de fases con hierro en estado oxidado (fig. 4 a y b).

Se han elegido tres puntos como representativos de los modos de alteración de estas piritas pertenecientes a zonas donde este mineral es muy abundante: Igea, Navajún y Ambas Aguas. El afloramiento de la zona de Igea corresponde a una costra formada actualmente sobre los materiales cretácicos con pirita. En Navajún y Ambas Aguas se describen fases de oxidación en áreas que están, o han sido sometidas a explotación. En los tres casos se identifican algunas de las fases de las tablas 1 y 2, tanto solubles como insolubles.

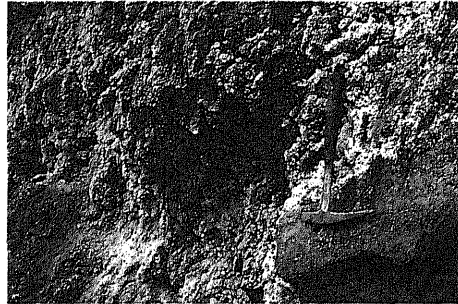
- El primer caso constituye un caso excelente de alteración y precipitación prácticamente *in situ* de fases oxidadas a partir de pirita. El afloramiento se localiza en los alrededores de la Fuente de Carnanzún (Rincón de Olivedo), en las cercanías de Igea. Se encuentra situado unas decenas de metros más abajo de dos trincheras utilizadas para prospección de niveles con pirita. Las rocas que afloran corresponden al techo del grupo Urbión (Tischer, 1966) y son areniscas y limonitas, de colores oscuros, con intercalación de niveles lutíticos carbonosos negros. El conjunto esta atravesado por diversos planos (estructuras sedimentarias, diaclasas, planos de esquistosidad) que originan un sistema de discontinuidades por donde circula el agua con facilidad. Este hecho, la orientación de la vertiente y las precipitaciones primaverales, dieron, en el momento del muestreo, una costra bien desarrollada, de proporciones considerables: (15 m x 5 m) y hasta casi 1 m de espesor, que resalta en el afloramiento por su forma y llamativos colores amarillos, blancos y anaranjados (fig. 4, c).



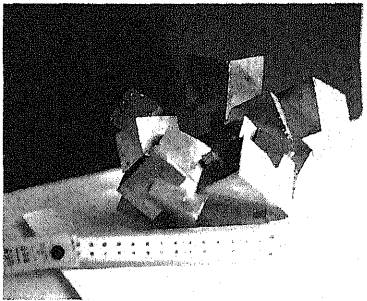
A



B



C



D

*Figura 4.*

*Foto A. Aspecto de la mina Victoria de Navajún. En todos los niveles adyacentes a los de explotación se puede observar precipitación superficial de óxidos a hidróxidos de colores rojizos.*

*Foto B. Pátinas férricas producidas en las proximidades de estratos con cristales de pirita. En este caso sólo se observan los moldes de los cristales.*

*Foto C. Aspecto que presenta la costra yesífera de alteración supergénica en las proximidades de la fuente de Carnanzún (Rincón de Olivedo).*

*Foto D. Aspecto que presenta un agregado de cristales cúbicos de pirita, procedente de la mina Victoria de Navajún.*

Se observan a simple vista varias fases oxidadas, con aspecto gelatinoso, blandas y húmedas, que forman una costra formada por superposición de capas de espesor variable de 10-40 cm. Estas costras o concreciones tienen aspecto arborescente (eflorescencias), sacaroideo o botrioidales. Con una simple lupa se aprecian cristales submicroscópicos aciculares transparentes, en forma de espadillas, que se implantan en masas de color blanco alabastrino. Es frecuente observar masas pulverulentas de colores amarillos sobre la superficie de los estratos.

Las costras arborescentes blancas fueron secadas a temperatura ambiente y posteriormente se examinaron por lupa binocular y DRX, identificándose mayoritariamente yeso y pequeñas cantidades de cuarzo, en las de color más amarillento, además del yeso se ha identificado copiapita y en mucha menor proporción, jarosita.

En este mismo afloramiento se han identificado tanto en el interior, como en superficie de niveles lutíticos negros, masas terroso-pulverulentas de fuerte color amarillo. Por difracción de rayos X se ha determinado que se trata únicamente de copiapita ( $\text{FeFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ). Esta sal se puede identificar y diferenciar de las anteriores (yeso), debido a su alta solubilidad en agua. La copiapita se ha reconocido siempre asociada a piritas y niveles lutíticos carbonosos de colores negros en diversos puntos de la geografía riojana.

- El segundo punto estudiado es una mina en activo (Mina Victoria de Navajún). Las tareas de extracción son a roza abierta mediante voladuras y en galerías de pequeñas dimensiones. Esporádicamente las galerías permanecen inundadas, lo que aumenta las posibilidades de alteración de este mineral. La piritita se encuentra dispersa en las limonitas verdes masivas. Los productos de alteración unas veces se distinguen a simple vista y en otros casos para su identificación es necesaria la utilización de métodos como la Difracción de rayos X (DRX).

Las alteraciones que se observan a simple vista consisten en pátinas, películas de colores rojos, anaranjados y amarillos (fig. 4a), concreciones irregulares, y se presentan en la superficie de los estratos, en los suelos, paredes y grietas de la mina. También aparecen multitud de cristales de yeso en amplia gama de formas.

Las pátinas y películas rojizas están formadas por óxidos e hidróxidos de Fe, y sulfatos tipo melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). La mayoría de las eflorescencias, costras, rellenos de grietas y cavidades son de yeso, fácilmente identificable *de visu* debido a su color, baja dureza y aspecto.

Independientemente de estas fases, se ha comprobado que existen un segundo tipo de alteraciones que se producen en el interior de las rocas portadoras de piritita y cuya identificación hay que realizarla mediante Difracción de Rayos X. Se han identificado en 30 muestras con piritita correspondientes a los alrededores de la mina Victoria: botriógeno ( $\text{MgFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), yeso ( $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). Siempre aparecen en pequeña cantidad (<10%) pero su presencia es sistemática.

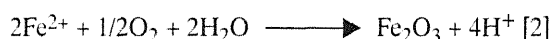
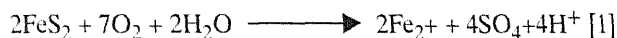
- La última zona donde se han observado formación de minerales relacionados con alteración de pirita es la zona de Ambas Aguas. Esta zona ha sido objeto de explotaciones esporádicas, quedando en la actualidad trincheras abandonadas. El lavado de estos sulfuros de nuevo provoca una constante precipitación de sulfatos y óxidos en las áreas contiguas. En este caso destaca a simple vista, la coloración rojiza de los niveles piritíferos. Estas rocas son identificables a varios kilómetros de distancia, por su contraste con los colores grises de los estratos superiores. Estas coloraciones desiguales que da el hierro en estado oxidado, caracterizan tanto la superficie como el interior de algunos niveles con pirita. Las diferencias entre las tonalidades rojo y violeta, ambas debidas a la presencia de hematites en finas partículas, están relacionada con el tamaño que adquiere las partículas de este óxido de hierro.

Dentro del grupo de los sulfatos, el yeso es el dominante. Aparece en cualquier punto de la superficie, en taludes y barrancos, como resultado de la alteración de los niveles cercanos que contienen pirita. Se han encontrado cristales en forma de punta de flecha de hasta 10 cm, yeso en costras, pulverulento y fibroso y también se ha determinado en el seno de las rocas con y sin pirita.

De las observaciones realizadas en varios puntos, se establecen como minerales neoformados más importantes fases insolubles: yeso y óxidos-hidróxidos de hierro. En menor cantidad les acompañan caolinita y jarosita, y como sales solubles se pueden encontrar sulfatos hidratados simples y dobles de hierro y Fe, Mg y Al: melanterita, alunógeno, botriógeno y copiapita.

### 3. PRINCIPALES PROCESOS DE ALTERACIÓN DE PIRITA

Los procesos comienzan con la oxidación de los sulfuros preexistentes, en este caso pirita, las reacciones se pueden expresar del siguiente modo:



El oxígeno presente, tanto en la atmósfera como en el agua de escorrentía, es el principal agente oxidante, y el CO<sub>2</sub> disuelto es el acelerador de estos procesos. Los principales productos resultantes de esta oxidación, como muestran las reacciones, son el ácido sulfúrico y los óxidos de hierro.

Los procesos que siguen a la oxidación inicial dependerán de las condiciones: Eh, pH y T del medio. El ácido sulfúrico junto con el CO<sub>2</sub> disuelto acidifican considerablemente el medio; además, en el comienzo de la oxidación, el Fe<sup>3+</sup> es capaz de tomar el papel del oxígeno y originar más Fe<sup>2+</sup> disuelto y por consiguiente más acidez, de esta forma los productos finales van a depender, en gran medida, de los procesos de oxidación-reducción, como se refleja en la figura 5:

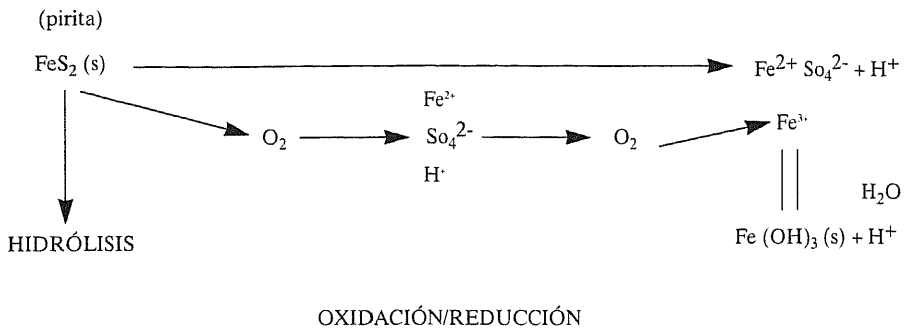
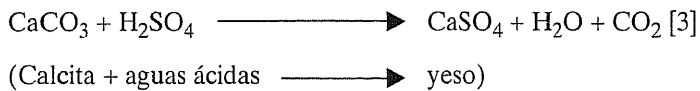


Figura 5: Diagrama de oxidación de pirita (tomado de López Aguayo y Arana, 1992).

El aumento de la acidez favorece la solubilidad de algunos metales que pasan al agua de escorrentía: Al, Mg, Fe y Zn, entre otros. Además a consecuencia de estas reacciones y de las soluciones ácidas resultantes, aumenta el número de las fases minerales no estables en las rocas. Entre las más importantes, presentes en estas rocas, están los carbonatos y los silicatos.

A partir de estas reacciones iniciales se puede llegar a la alteración parcial o total de algunas fases. Los sistemas se complican pues entran en juego un número mayor de fases. Una de las principales reacciones que pueden ocurrir en las rocas, es la resultante de la interacción de las aguas ácidas, cargadas en sulfatos, con los carbonatos, para dar lugar a la formación de sulfatos hidratados de Ca (yeso), tal como sigue:



Esta reacción es responsable de la precipitación constante de yeso por la interacción de las aguas ácidas con los materiales con calcita. En la reacción se neutraliza naturalmente la disolución, aunque la naturaleza de las aguas superficiales sigue siendo ligeramente ácida.

Otro de los productos sólidos más importantes encontrados lo forman los óxidos e hidróxidos de hierro. El comportamiento del Fe condiciona el resultado final. El  $\text{Fe}^{3+}$  solamente es soluble en medios muy ácidos, con  $\text{pH} < 4$  precipita. Un medio muy ácido puede llegar a transportar el  $\text{Fe}^{3+}$  sin que se produzca la precipitación inmediata de los óxidos, que lo hacen cuando las condiciones se hacen más alcalinas. En algunos casos las aguas ácidas, a simple vista limpias, producen posteriormente, una precipitación masiva de óxidos e hidróxidos cuando se unen a aguas más básicas, alejadas de los focos de alteración o de los niveles con pirita.

En ocasiones, una oxidación rápida sin lixiviado puede llegar a pseudomorfiar los sulfatos primarios por hematites y goethita originando las antiguamente denominadas «piritas limonitizadas», que son texturas relictas de la morfología anterior, pero con composición acoplada a las nuevas condiciones.

Si las aguas son lo suficientemente ricas en oxígeno pueden transformar la pirita directamente a sulfato férrico, sin pasar por sulfatos ferrosos, siendo los diversos estados (férrico y ferroso), dependientes del clima, sobre todo en condiciones áridas.

Por último, la formación de nuevo de pirita en medios superficiales, es muy difícil, necesitando medios muy reductores.

Las fases predominantes en las muestras estudiadas nos muestran unas vías de alteración y precipitación sencillas y típicas de medios áridos, como minerales insolubles se produce la precipitación continua de yeso y hematites, así como de cantidades menores de caolinita, goethita y jarosita. La formación de yeso se puede expresar sencillamente mediante la reacción [3]. La Jarosita identificada por DRX como indicios, es frecuente en este tipo de condiciones, en zonas de oxidación de sedimentos ricos en pirita con climas desérticos o semidesérticos, de donde puede desaparecer dependiendo de las condiciones atmosféricas. La caolinita se interpreta como resultado de la desestabilización de minerales de tipo mica sometidos a la acción de aguas meteóricas ácidas.

Dentro de las fases solubles el botriógeno está citado como producto de alteración de pirita en zonas áridas, en sedimentos de tipo aluminico, labores mineras y «gossans» de pirita. También es frecuente encontrar melanterita en eflorescencias o en paredes de minas de pirita, o en grietas, oxidándose rápidamente a minerales del grupo de la copiapita.

Dentro de las sales encontradas como producto de alteración de pirita es quizás la copiapita la que se identifica en esta zona mejor, ya que se presenta como alteración pulverulenta en niveles carbonosos. Zodrow y McLandlish (1978), Zodrow *et al* (1979) y Zodrow (1980) identifican y caracterizan varias especies del grupo de la copiapita, que aparecen ligadas a productos de alteración de rocas ricas en Al y en sedimentos bituminosos. Observan que, de todos los sulfatos hidratados de esa zona, los de este grupo son los más resistentes a los cambios estacionales. Un proceso similar se puede sugerir en este trabajo para relacionar la presencia de copiapita con la interacción de niveles negros carbonosos de tipo aluminico con las aguas meteóricas.

En resumen, todo el conjunto corresponde a la zona de precipitación supergénica de fases hidratadas que resultan de la oxidación de sulfuros con un breve transporte. Los mismos factores citados con anterioridad vuelven a controlar la naturaleza y la extensión de los productos lixiviados y de las nuevas fases resultantes.

La presencia y ausencia de otras fases hidratadas típicas en afloramientos de pirita como son melanterita, alunógeno, halotrichita, está condicionada por factores atmosféricos y topográficos.

#### **4. IMPACTO AMBIENTAL: INCIDENCIAS SOBRE EL PAISAJE Y LA RED DE DRENAJE**

La incidencia más importante de la alteración supergénica de sulfuros es la producida por el aumento de acidez de las aguas de las inmediaciones de las zonas al-

teradas, junto con otra, consecuencia de ésta, como es el impacto visual producido por la precipitación de sus sales.

La fuente más importante de acidez de las aguas naturales son los drenajes de las minas, los vertidos industriales y la lluvia ácida. Los drenajes ácidos de las minas son un fenómeno asociado a los yacimientos con azufre, principalmente a la pirita. Como ya se ha explicado anteriormente la oxidación de la pirita acidifica el medio. Parte de esta reacción puede ser neutralizada con la precipitación de sales como el yeso, pero aún se produce un cambio en la composición del agua circundante. Además la presencia del  $H_2SO_4$  puede tener otros efectos, ya que es capaz de disolver metales tóxicos que se incorporan a las aguas.

Los principales efectos del agua ácida sobre el medio ambiente son:

- Destrucción de la vida acuática: a pH menores de 4 se destruyen todos los invertebrados y microorganismos, sobreviviendo solamente una pequeña cantidad de algas y bacterias.
- Corrosión: el agua con pH menores de 6 puede causar excesiva corrosión en cañerías, estructuras metálicas y hormigón.
- Daños a las cosechas: si el pH desciende por debajo de 4.5 pueden presentarse problemas, ya que empieza a aumentar la solubilidad de metales como el Al y el Fe, tóxicos para las plantas.
- Contaminación para el consumo humano de las aguas ácidas debido a concentración de metales como el hierro, magnesio, arsénico, selenio, cinc y níquel al elevarse su solubilidad.

Estos drenajes ácidos de las minas o de niveles con pirita, a simple vista limpios e incoloros, constituyen un peligro latente incluso para puntos geográficamente alejados de niveles con pirita. Un río, o arroyo, puede estar contaminado, pero tener una apariencia de curso de agua limpia al tener disueltas las sales. Sólo cuando entra en contacto con un curso de agua más alcalina, se neutraliza parcialmente y el hierro comienza a depositarse en forma de hidróxido férrico, dejando el característico revestimiento amarillo y rojizo de lechos y laderas que constituye un impacto paisajístico.

El objetivo de este trabajo no es la evaluación del efecto contaminante de las aguas ácidas debidas a la oxidación de la pirita, sobre este tema existen trabajos generales (ITGE, 1989, y Ordóñez *et al.*, 1981) y aplicados (Arana *et al.*, 1993). El objetivo es advertir de los productos y mecanismos de reacción que se producen en el medio ambiente, como consecuencia de la exposición de este mineral a la atmósfera y los posibles efectos nocivos que pueden tener sobre la red hidrográfica. Aún así se sugiere un control sobre estos productos y las aguas que están en contacto con estos materiales (niveles con pirita), así como advertir del riesgo que suponen la exposición incontrolada de grandes áreas con pirita a la atmósfera sin control sobre los productos de oxidación, como sucede en el caso de las canteras o calicatas abandonadas como el ejemplo de la fuente de Carnanzún. El caso de las explotaciones en



activo suponen un mayor riesgo de contaminación al sumarse la acumulación en escombreras y barrancos, de cristales sueltos de pirita, restos de la producción. Además, en este último caso son los cristales de pequeño tamaño (<10 mm) los que se desechan, por lo que aumenta proporcionalmente el área específica de ataque con respecto a cristales de mayor tamaño.

A modo de introducción se sugieren medidas básicas para la disminución del efecto contaminante de las aguas ácidas, y que vienen ampliamente explicadas en ITGE (1989). Estas medidas están orientadas a explotaciones activas, aunque se pueden aplicar a otras áreas donde la acumulación de pirita es elevada. Estas medidas consisten en el desarrollo de barreras o aislamiento físico de la pirita, medidas químicas y medidas biológicas.

Los métodos de barrera consisten en la prevención de la oxidación de la pirita reduciendo la exposición del mismo a los agentes oxidantes (agua y oxígeno atmosférico). Para ello se impermeabilizan superficialmente las escombreras y se alejan de la red hidrológica. También se puede evitar el contacto prolongado de la pirita con el oxígeno inundando las galerías y colocando entre la atmósfera y el nivel pirítico consumidores de oxígeno como «compost» o lodos fecales.

Los métodos químicos neutralizan el agua con compuestos como el NaOH, la caliza ( $\text{CaCO}_3$ ), la cal ( $\text{CaO}$ ) o el carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), bien antes o después de entrar en contacto con la pirita. Como se ha explicado anteriormente, esta neutralización se produce naturalmente al entrar en contacto con materiales carbonatados en determinadas áreas, aunque no es suficiente para eliminar completamente la acidez. Por otra parte, la mayoría de estos materiales son de naturaleza siliciclástica con escaso contenido en ( $\text{CaCO}_3$ ), lo que reduce las posibilidades de la neutralización natural con formación de yeso.

Por último, los métodos biológicos se basan principalmente en el control de las bacterias que aceleran los procesos de oxidación del Fe; mediante la adición de ciertas sustancias químicas inhibitorias de esta acción bacteriana (la más utilizada es el Sodio Lauril Sulfato) (IGME, 1988). Controlando la actividad de estos organismos, ha llegado a obtenerse una disminución de la oxidación en más de un 50%.

## 5. CONCLUSIONES

Las asociaciones mineralógicas encontradas como producto de alteración de piritas en este tipo de sedimentos, son las típicas de áreas con climas áridos citadas tradicionalmente en la bibliografía, y son mayoritariamente yeso, óxidos de Fe (hematites) oxi-hidróxidos sin clasificar (limonita), goethita, caolinita, copiapita, jarosita y botriógeno y melanterita, ya citados en áreas similares.

Las alteraciones supergénicas observadas en la geografía riojana, no proporcionan en ningún momento áreas de enriquecimiento mineral de origen supergénico, como ocurre en otras zonas españolas, zona de Río Tinto, y Mazarrón, pero si probables focos aislados de contaminación o producción de aguas ácidas.

La extensión de las zonas de precipitación de los productos supergénicos, dentro de la geología de la Sierra de Cameros, es casi siempre de reducidas dimensiones, no más de decenas de metros, pero aparece de forma constante y extensa en numerosos puntos de la serie jurásico-cretácica. Las zonas más importantes están ligadas a las labores mineras o a la superficie de los niveles piritíferos.

Existe una alteración diferencial de la pirita dependiendo de la roca que la contenga. La naturaleza eminentemente detrítica (siliciclástica), con gran proporción de aluminosilicatos unido a una predominancia de la cementación de tipo silíceo, hace prever una resistencia mayor de estos materiales ante los ataques químicos. Por contra, los materiales con cementos carbonatados, son más fácilmente atacables por las aguas ácidas, y se produce una profundización de las zonas alteradas.

Por último, es interesante conocer las posibles asociaciones de minerales secundarios de alteración superficial de pirita, presente en gran parte del suelo de la Rioja, para predecir los efectos que puedan producir explotaciones o modificaciones del terreno que contenga pirita.

Con respecto a la contaminación de la red de aguas, en la mayoría de los casos y donde la superficie de exposición de los niveles con pirita no es muy grande, se produce la neutralización natural de las aguas ácidas, con formación de yeso en las inmediaciones, y una serie de sulfatos de composición variada, algunos de ellos a nivel de indicios. En los casos de grandes áreas explotadas, se puede llegar a una acidificación de las aguas debido a la acumulación en escombreras de gran cantidad de pirita, para ello se sugieren medidas correctoras de la acidez. El impacto paisajístico producido por la precipitación de los productos oxidados puede considerarse minimizado por el hecho de que se produzca en zonas des pobladas.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Arana, R., Pérez-Sirvent, C. y Ortiz González, R., 1993. *Explotaciones mineras e impacto ambiental en el sector de Mazarrón (Murcia). Problemática Geoambiental y Desarrollo, (II)*. 811-834. V. Reun. Nac. Geol. Amb. y Ordenación del territorio. Murcia. Ed. Ortiz, R.
- Casas-Sainz, A.M., 1992. *El frente norte de la sierra de Cameros: estructuras cabalgantes y campo de esfuerzos*. Pub. Ins. Est. Riojanos, monog. (4), Zubía, 220 pp.
- Casas-Sainz, A.M. y Gil-Imaz, A., 1996. Extensional subsidence, burial metamorphism and subsequent inversion of the Eastern Cameros Basin (Spain). *Geol. Soc. Amer. Bull.* (en prensa).
- Casquet, C., Galindo, C., González-Casado, J.M., Alonso, A., Mas, J.R., Rodas, M., García, E. y Barrenechea, J.F., 1992. «El metamorfismo en la cuenca de Cameros. Geocronología e implicaciones tectónicas». *Geogaceta* (11), 22-25.
- Fynlayson, A.M., 1910. Secondary enrichment in the copper deposits of Huelva, Spain. *Trans. Inst. Min. Metall.*, (20), 61-72.
- Gil-Imaz, A. y Pocióvi, A., 1994. La esquistosidad alpina del extremo NW de la Cadena Ibérica Oriental (Sierra del Moncayo). Distribución génesis y significado tectónico. *Rev. Soc. Geol. Esp.* (7), pp. 91-112.

- Guiraud, M. y Seguret, M., 1985. Releasing solitary overstep model for the late Jurassic-Early Cretaceous (Wealdien) Soria strike-slip Basin (North Spain). En: Biddle, K. T. y Christie-Blick, N. Eds. Strike-slip deformation, basin formation and sedimentario. *SEPM Spec. Publ.* (37), 159-175.
- Hernández, A., Aragónes, A., Del Olmo, Aguilar, T., y Ramírez del Pozo, J. (1980). *Mapa geológico de España. E: 1.50.000, hoja n° 352. Tabuena.* I.G.M.E., Madrid, 37 p.
- López-Aguayo, F. y Arana, R., 1987. Alteración supergénica de sulfuros en algunos yacimientos del SE de España. Nota preliminar. *Est. Geol.*, (43), 117-125.
- López-Aguayo, F. y Arana, R., 1992. Las etapas finales de la alteración supergénica de sulfuros. En: Recursos minerales de España. *Textos Universitarios.* CSIC (15), 1277-1305.
- Mas, J.R., Alonso, A. y Guimerá, J., 1993. Evolución tectonosedimentaria de una cuenca extensional intraplaca: la cuenca finijurásica-eocretácica de Los Cameros (La Rioja-Soria) *Rev. Soc. Geol. Esp.* (6), 129-144.
- Mata Campo, M.P. y López-Aguayo, F., 1995. Aspectos texturales e isotópicos de piritas en metapelitas del sector oriental de la cuenca de Cameros (Soria-La Rioja). XV Reun. de la S. Esp. Mineralogía. *Bol. Soc. Esp. Min.* 18-2, pp. 23-24.
- Mata Campo, M.P., Pérez-Lorente, F., Soriano, J. y López-Aguayo, F., 1990. Caracterización de cloritoides de la Sierra de los Cameros (Soria-La Rioja): primeros datos analíticos. *Bol. Soc. Esp. Min.*, (13), 35-41.
- Mata Campo, M.P., Prieto, A.C., Rull, F., Alía, J.M. y López Aguayo, F., 1991. Cloritas dioctáedricas asociadas a piritas en metapelitas de la Sierra de Cameros (Soria-La Rioja). *Est. Geol.*, (47), 129-135.
- Ordóñez, S., Calvo, J.P. y Lunar, R., 1981. Impactos derivados de la explotación de recursos: Minería de menas metálicas y rocas industriales. En: *Geología y Medio Ambiente.* CE-OTMA. Seria Monografías (11), 341-354.
- Palacios, P., 1882. Cristales de pirita de hierro en las capas jurásicas de la provincia de Soria. *Bol Com. Mapa Geol. Esp.* (9), 223-226.
- Tischer, G., 1966. El delta Wealdico de las montañas Ibéricas occidentales y sus enlaces tectónicos. *Not. y Com. Inst. Geol. y Min. Esp.* (81), 53-78.
- Williams, D. 1950. Gossanized breccia ores, jarosites and jasper at Río Tinto mines, Spain. *Bull. Inst. Min. Metall.*, (59), 1-12.
- Zodrow, E.L. y McCandlish, K., 1978. Hydrated sulfates in the Sidney Coalfield of Cape Breton, Nova Scotia. *Can. Mineral.*, (16), 17-22.
- Zodrow, E.L., Wilshire, J. y McCandlish, K., 1979. Hydrated sulfates in the Sidney Coalfield of Cape Breton, Nova Scotia. II. Pyrite and its alteration products. *Can. Mineral.*, (17), 63-70.
- Zodrow, E.L., 1980. Hydrated sulphates from Sidney Coal-Field, Cape Breton Island, Nova Scotia. *Amer. Mineral.*, (65), 961-967.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está parcialmente financiado con una beca del Instituto de Estudios Riojanos.