# Mineralogía del perfil de precipitación en la balsa de tratamiento pasivo de Mina Esperanza (Huelva)

### Salud Orden, Francisco Macías, José Miguel Nieto\*

Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España) \* corresponding author: <u>imnieto@uhu.es</u>

Palabras Clave: Tratamiento pasivo del AMD, Fases de cobre. Key Words: AMD passive treatment, Cu phases.

## INTRODUCCIÓN

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es una de las provincias metalogénicas de sulfuros masivos polimetálicos más importantes del mundo. La actividad minera en la región se remonta al tercer milenio BC y ha continuado casi de forma ininterrumpida hasta la actualidad. Esta intensa actividad minera ha llevado consigo la generación de un gran volumen de pasivos mineros (escombreras, pozos, galerías, cortas, etc.) que, debido a su elevado contenido en sulfuros, al quedar expuestos en superficie producen lixiviados ácidos con un alto contenido en metales y metaloides denominados drenajes ácidos de mina (AMD). En la última década se ha desarrollado un tratamiento pasivo basado en un substrato alcalino disperso (DAS) para la eliminación de acidez y la carga metálica del AMD en la FPI (Ayora et al., 2013). Un ejemplo a escala real de este sistema de tratamiento pasivo es la planta situada en Mina Esperanza (Almonaster la Real, Huelva).

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

La planta DAS de Mina Esperanza ha estado funcionando 28 meses de forma ininterrumpida, consiguiendo una mejora significativa de la calidad del agua y tratando un total de unos 65.000 m<sup>3</sup> de AMD (a razón de unos 0,8 L/s) hasta que se empezó a observar una disminución de la alcalinidad del agua de salida de la planta. El estudio hidroquímico realizado durante el funcionamiento de la planta (Orden et al., 2021) muestra que en su interior han quedado retenidas importantes cantidades de metales de interés económico, tanto metales base (800 kg de Cu) como metales de interés tecnológico (38 kg de REE, 20 kg de Co, 1 kg de Sc, etc.). Con objeto de conocer la distribución espacial y las fases que albergan los metales en el interior de la planta, una vez interrumpido el flujo de entrada en uno de los tanques y desaguado dicho tanque, se excavó una calicata de 2 m de profundidad en el substrato reactivo hasta llegar a su base y se realizó un muestreo sistemático cada 10 cm del total del perfil (Fig. 1).



Fig 1. Detalle de la calicata realizada en el primer tanque, la toma de muestras, y la distribución de cobre a lo largo del perfil.

En el laboratorio las muestras se secaron en una estufa durante 48 h a 35 °C y, posteriormente, se molieron en un molino de anillas. El contenido total de metales en las muestras del perfil se determinó por digestión con agua regia. Se utilizaron reactores de teflón en los que se mezclaron 0,5 g de muestra con 5 mL de agua regia (12 mol/L de HCl + 15,8 mol/L de HNO<sub>3</sub> con una pureza del 37% y del 65%, respectivamente) en una proporción de 3:1. Paralelamente, se inició el estudio mineralógico del perfil mediante difracción de rayos X y microsonda electrónica

(Servicios Centrales, Universidad de Huelva) y microscopía electrónica de barrido de alta resolución por emisión de campo (CIC, Universidad de Granada). Se han estudiado tanto muestras molidas como fragmentos sin moler del substrato reactivo (viruta de madera y granos de calcita) en los que con lupa binocular se puede observar la precipitación de metales. En el presente resumen se muestran los resultados preliminares del estudio mineralógico que se está realizando de una parte del perfil, con especial atención a los niveles ricos en fases de cobre.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El estudio mineralógico realizado se ha centrado en los primeros 80 cm del perfil. Dicho perfil muestras tres zonas bien definidas desde el punto de vista mineralógico. La primera zona, desde la superficie hasta aprox. los 15 cm de profundidad, se caracteriza por la precipitación masiva de schwertmannita (Fe<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O). La segunda zona, desde los 15 a los 40 cm, se caracteriza por la precipitación de basaluminita (Al<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>10</sub>·5H<sub>2</sub>O), y en la tercera zona, desde los 40 a los 80 cm de profundidad se caracteriza por la presencia de calcita del substrato reactivo sin reaccionar y la precipitación de yeso. Los mayores contenidos en cobre coinciden con la zona de precipitación de basaluminita (Fig. 1). Parte del cobre queda retenido en esta zona por absorción en la basaluminita (Ayora et al., 2016). Sin embargo, el estudio preliminar realizado con microscopia y microsonda electrónica de fragmentos procedentes de la zona de precipitación de basaluminita muestra que una parte significativa del cobre precipita como fases de cobre en condiciones redox variables, dado que se detecta la presencia de sulfuros de Cu (calcosina), óxidos (cuprita y tenorita), y cobre nativo (Fig. 2), lo que sugiere la presencia de microdominios dentro de la muestra en los que las condiciones redox cambian bruscamente de unos puntos a otros, probablemente como consecuencia de la actividad microbiana.



Fig 2. Precipitación de cobre nativo y cuprita en fragmentos procedentes de la zona rica en basaluminita del perfil estudiado.

#### CONCLUSIONES

El estudio realizado en un perfil de la balsa de tratamiento pasivo de AMD de Mina Esperanza muestra una zonación química y mineralógica congruente con la precipitación de fases de Fe y Al con el aumento del pH en profundidad. La zona de precipitación de Al (pH>5) muestra además elevadas concentraciones de Cu. El estudio mineralógico realizado en esta zona sugiere la presencia de microdominios con condiciones redox muy distintas, desde zonas donde se observa la precipitación de calcosina y cobre nativo, a zonas en condiciones más oxidantes en las que se observa la precipitación de cobre.

#### REFERENCIAS

- Ayora, C., Caraballo, M., Macías, F., Rötting, T., Carrera, J., Nieto, J.M. (2013): Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. Environ. Sci. Pollut. Res., **20**, 7837-7853. DOI: 10.1007/s11356-013-1479-2.
- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Lozano, A., Carrero, S., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., Castillo, H. (2016): Recovery of rare earth elements and yttrium from passive-remediation systems of acid mine drainage. Environ. Sci. Technol., 50, 8255–8262. DOI: 10.1021/acs.est.6b02084.
- Orden, S., Macías, F., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Ayora, C. (2021): Eco-sustainable passive treatment for mine waters: Full-scale and long-term demonstration. J. Environ. Manage., 280, 111699. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111699.