

# Posibles fuentes de tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica (Huelva)

Rafael León (1\*), Francisco Macías (1), José Miguel Nieto (1), Carlos Ayora (2).

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva. Avda. Fuerzas Armadas s/n. 21071, Huelva (España)

(2) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), Jordi Girona 18, 08034 Barcelona.

\* correspondingauthor: rafael.leon@dct.uhu.es

**Palabras Clave:** Residuo minero, Valorización, Materias Primas Críticas. | **Key Words:** Mining sludge, Valorization, Critical Raw Materials.

## INTRODUCCIÓN

Las Tierras Raras (REE) junto con el Itrio (REY), han adquirido en los últimos años una gran importancia debido a sus aplicaciones tecnológicas, como son: su empleo en la fabricación de imanes permanentes de automóviles eléctricos y turbinas eólicas, su empleo en baterías y otros componentes de aparatos electrónicos, en tubos fluorescentes para iluminación LED, o su utilización en los campos de la tecnología nuclear (Absorción de neutrones), militar (Sonar naval, visión nocturna), aeroespacial (aleaciones de aviones), y médica (Láseres quirúrgicos). La producción mundial de Óxidos de Tierras Raras (REOs) superó las 130.000 t en 2017, produciendo China el 80%. Este monopolio tuvo sus consecuencias en 2010, cuando los precios de los REOs aumentaron entre 10 y 30 veces su valor debido a la limitación de la exportación por parte de China. Esto llevó a que en 2011 la Unión Europea declarara a estos elementos como “Materias Primas Críticas” debido a su importancia en los campos de la industria y la tecnología, pero sobre todo por su alto riesgo de suministro; incentivado la búsqueda de nuevos yacimientos, nuevas fuentes y sustitutos que disminuyan la demanda a nivel mundial. Por otra parte, la Unión Europea exige a los estados miembros la consecución del buen estado ecológico de todas las masas de agua con anterioridad a la fecha límite de 2015 (con prórrogas de 6 años en casos especiales y hasta 2027 como máximo), mediante el establecimiento de la Directiva Marco del Agua (DMA) (Directiva 2000/60/CE). Esta reglamentación hace necesaria la eliminación o tratamiento de todos los vertidos contaminantes, como pueden ser los Drenajes Ácidos de Mina (AMD). La confluencia de estos dos factores abre la vía de la obtención de REY a partir de los residuos resultantes del tratamiento pasivo de los AMD (Ayora et al., 2016), tratamiento que mejoraría la calidad ecológica de las aguas y que además proporcionaría una posible fuente rentable de estos elementos. Esta rentabilidad es debida a que mientras las aguas naturales presentan concentraciones bajas en estos elementos, de decenas a centenas de pmol/L (Noack et al., 2014); en los AMD esta concentración se multiplica

por varios órdenes de magnitud, alcanzando valores entre 4000 y 80000 pmol/L (Ayora et al., 2016).

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es una gran provincia metalogénica situada al Suroeste de la Península Ibérica, que históricamente ha sufrido una minería intensiva y casi continua. Esta fuerte explotación de los sulfuros ha producido una gran cantidad de residuos que generan alrededor de 1m<sup>3</sup>/s de AMD en épocas de estiaje, descargándose una media de 80 t/año de REY (Ayora et al., 2016). Esta zona se convierte, por tanto, en un escenario ideal para el estudio de las REE y su origen, que puede determinar la existencia mayoritaria de REE ligeras (LREE), medias (MREE) o pesadas (HREE) y por consiguiente la rentabilidad de la valorización de los residuos debido a la diferencia de precio entre éstas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Tras una identificación previa de los puntos de vertido, se han realizado muestreos de los lixiviados ácidos situados en diferentes puntos de la FPI, comenzándose éstos en Febrero del 2013 y continuando en la actualidad, recogiendo hasta la fecha un total de 130 muestras de AMD. En todos los muestreos se midieron *in situ* los parámetros físico-químicos (pH, ORP, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y T<sup>a</sup>), y se tomaron muestras para su posterior análisis mediante ICP-OES e ICP-MS en el laboratorio de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. Dichos datos han sido analizados posteriormente mediante el software estadístico Minitab, para realizar estudios de correlación entre los elementos y parámetros físico-químicos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de estos datos, se puede analizar la correlación de las REE con el resto de elementos contenidos en el AMD. Este estudio nos puede proporcionar una idea preliminar sobre el origen de las REE, en función de la mayor o menor afinidad de éstas con el resto elementos, que a su vez pueden ser asociados a diferentes litologías predominantes en la FPI.

En la Figura 1 se puede observar como las REE tienen altas-medias correlaciones entre sí y con otros elementos afines geoquímicamente, como son el Y o en menor medida el Sc. Además esta correlación es menor entre las LREE y las MREE-HREE. Por otro lado, la baja o nula correlación de estos elementos con parámetros fisicoquímicos como el pH, Eh o la conductividad eléctrica parece indicar que la acidez del medio y las condiciones redox no controlan la mayor o menor concentración de REE, y por tanto habría que pensar en factores geológicos como posible origen de éstas en el AMD y de la variabilidad observada en el patrón de distribución (León et al., 2018).

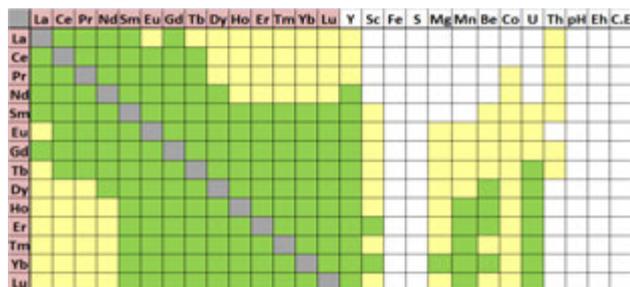


Fig 1. Matriz de correlación de REE con otros elementos y parámetros fisicoquímicos. Correlación: Verde: >0.75, Amarillo: 0.5-0.75, Blanco: <0.5.

En cuanto a la correlación con elementos que nos puedan proporcionar información sobre el posible origen de las REE en el AMD, se pueden descartar a priori los sulfuros como posible fuente de REE, debido a la baja correlación de éstas con el Fe y S (entre otros elementos propios de los sulfuros). Sin embargo, existen otros elementos con los que las REE sí tienen una media-alta correlación, siendo más fuerte hacia las HREE y más débil hacia las LREE. Algunos de estos elementos pueden ser asociados a rocas presentes en la FPI y por tanto nos indican varias posibles fuentes: Rocas pelíticas (Mg/Mn), rocas volcánicas ácidas (U/Th) o zonas con eventos tardíos de mineralización hidrotermal (Co/Be).

Un ejemplo de estos elementos con alta correlación es el U, en la figura 2 se representa en una gráfica de dispersión la concentración de este elemento frente al sumatorio de LREE, MREE y HREE. Se puede corroborar como la correlación aumenta desde las LREE ( $R^2$ : 0.228), hacia las MREE ( $R^2$ : 0.589) y HREE ( $R^2$ : 0.688). Además, también se puede observar otro detalle importante, y es que la baja correlación con las LREE se debe a que las muestras están divididas en dos grupos que tratados independientemente tienen una buena correlación ( $R^2$ : 0.577 con  $N=50$  y  $R^2$ : 0.715 con  $N=42$ ). Este patrón de aumento de correlación hacia los elementos más pesados y la existencia más o menos marcada de dos grupos en la dispersión con las LREE se repite en una parte importante del resto de elementos (Mn, Mg, Th, Be) y puede deberse a la existencia de al menos dos fuentes distintas para las REE de los AMD, una fuente que aporta gran cantidad del resto de elementos respecto a las REE y otra fuente que genera un AMD relativamente enriquecido en REE.

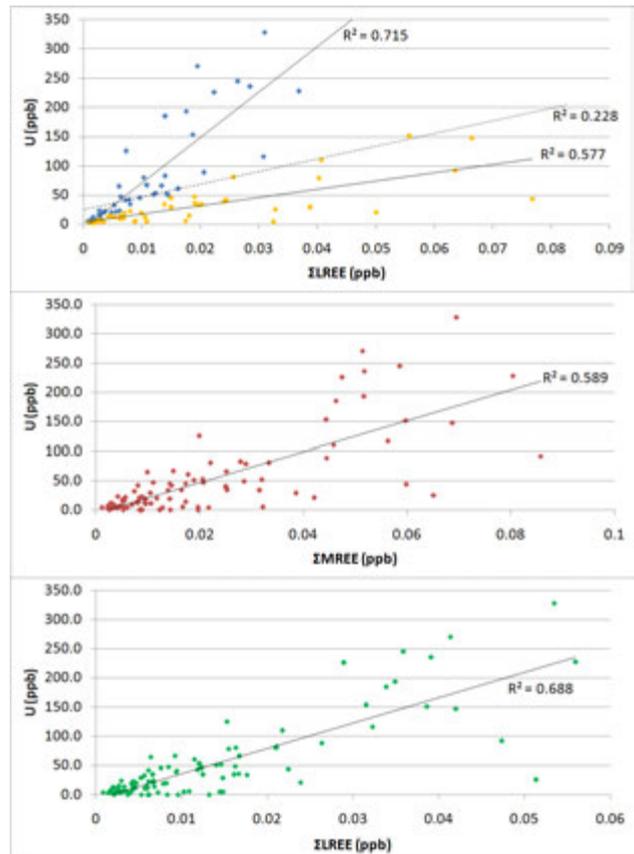


Fig 2. Gráfico de dispersión entre el U y la media de LREE, MREE y HREE.

## CONCLUSIONES

La variabilidad en la cantidad de REE contenidas en el AMD se debe fundamentalmente a factores geológicos. Así, su origen hay que buscarlo en algunas de las litologías predominantes en la FPI (Pelitas, rocas volcánicas ácidas o mineralizaciones tardías). Por otro lado, la división en dos grupos diferenciados nos indicaría que en la FPI existen al menos dos fuentes distintas de aporte. Por tanto, estudios próximos deberán ir enfocados a discernir en detalle para diferentes zonas cuál o cuáles de las rocas presentes constituyen el origen de las REE en los lixiviados ácidos.

## REFERENCIAS

- Ayora C., Macías F., Torres E., Lozano A., Carrero S., Nieto J. M., Fernández-Martínez A. and Castillo-Michel H. (2016): Recovery of rare earth elements and yttrium from passive-remediation systems of acid mine drainage. *Environmental science and technology*, 50(15), 8255-8262.
- Noack C.W, Dzombak D.A. and Karamalidis A.K. (2014): Rare Earth Element Distributions and Trends in Natural Waters with a Focus on Groundwater. *Environmental Science and Technology*, 48, 4317-4326.
- León R., Macías F., Nieto J. M., Ayora C. (2018): Variabilidad del patrón de distribución de tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pírrica Ibérica (Huelva). *Macla* 23, En prensa.