Evaluación de la carga de tierras raras (REE) en los lixiviados ácidos de las minas de Tharsis (Huelva)

Raúl Moreno González (1*), Carlos Ruiz Cánovas (1) y Manuel Olías (1).

(1) Departamento de Ciencias De la Tierra. Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)
* corresponding author: raul.moreno@dct.uhu.es

Palabras Clave: Minería, Sulfuros, Drenaje ácido de minas, Tierras Raras. | **Key Words:** Mining, Sulphides, Acid mine drainage, Rare earth elements.

INTRODUCCIÓN

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es uno de los depósitos de sulfuros masivos polimetálicos más grandes del mundo. La explotación minera en la zona ha sido muy intensa, especialmente desde la mitad del siglo XIX a finales del siglo XX, dejando como resultado una gran cantidad de residuos mineros ricos en sulfuros. El contacto de los sulfuros con la atmósfera genera un lixiviado ácido conocido como drenaje acido de minas (AMD, por su acrónimo en inglés) que contiene altas concentraciones de metales como Fe, Zn, Cu, etc. (Cánovas et al. 2017) y muchos otros elementos, entre ellos tierras raras (Rare Earth Elements, REE). Las REE han alcanzado gran relevancia en los últimos años debido a su alta demanda para el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas (Ayora et al., 2016).

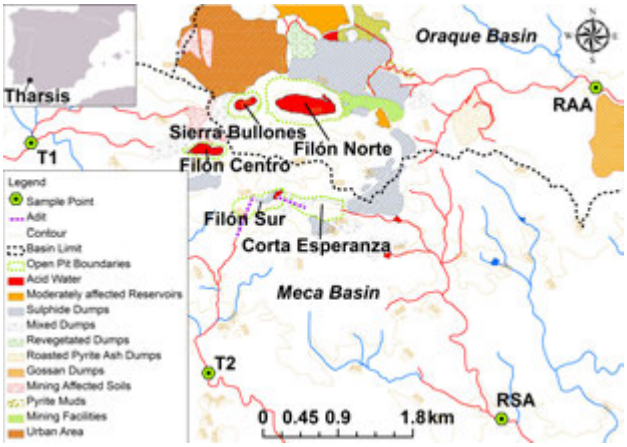

Fig 1. *Mapa de la zona de Tharsis donde se muestra la localización de las cortas mineras, las grandes escombreras y los puntos de muestreos.*

Las minas de Tharsis, cuya actividad finalizó totalmente en el año 2001, constituyen la segunda explotación más importante de la FPI (Moreno-González et al., 2018). Esta actividad minera ha dejado un enorme superficie cubierta de grandes escombreras (244 ha) y 5 cortas mineras, 4 de ellas inundadas (Fig. 1). En esta zona se generan numerosos lixiviados ácidos que desembocan en la Rivera de Aguas Agrias y la Rivera de San Agustín, afluentes de los ríos Oraque y Meca, respectivamente. El volumen y composición de estos lixiviados está fuertemente controlado por las precipitaciones, cercanas a los 600 mm anuales, pero con gran variación intra e interanual. Estudios previos (Cánovas et al., 2017) han estimado la carga de metales desde las minas de Tharsis, sin embargo, no se han considerado las REE. Por tanto, este trabajo tiene como objetivo la evaluación del aporte de REE que se generan en las minas de Tharsis en distintas condiciones hidrológicas.

METODOLOGÍA

Se han seleccionado 4 puntos de muestreos que recogen todos los lixiviados de las minas de Tharsis y se han muestreado en tres periodos hidrológicos distintos: seco (septiembre de 2017), intermedio (abril de 2017) y húmedo (marzo 2018). En estos puntos se han medido in situ diferentes parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad eléctrica –CE-, potencial de oxidación-reducción –ORP- y temperatura) con una sonda multiparamétrica Crison MM40+. El caudal (Q) se ha medido mediante un molinete Flow Probe Mod. 111. Las muestras se han analizado mediante ICP-OES e ICP-MS en los laboratorios del IDAEA-CSIC. La carga de REE transportada por los lixiviados se ha estimado multiplicando concentración y caudal.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 muestra los parámetros fisicoquímicos y el sumatorio de la concentración de REE para cada uno de los periodos de muestreo y cuencas vertientes (ríos Oraque y Meca). Los lixiviados ácidos desde las minas de Tharsis a la cuenca del Meca en los periodos húmedo e intermedio (140 L/s y 17 L/s, respectivamente) suponen aproximadamente el doble que los recibidos por la cuenca del Oraque (74 L/s y 7 L/s,), mientras que en el periodo seco sólo se producen vertidos de escasa entidad a la cuenca del Oraque (1 L/s). Los valores de pH se mantuvieron por debajo de 3 en los 3 muestreos, mostrando poca variación.

	Q (L/s)			pH			CE (mS/cm)			Eh (mV)			∑REE (mg/L)		
	H	I	S	H	I	S	H	I	S	H	I	S	H	I	S
Cuenca Oraque	74	6.8	1.4	2.3	2.6	2.4	9.2	15	33	637	628	623	1.0	2.9	5.1
Cuenca Meca	140	17	0.0	2.8	2.4		5.1	7.0		686	740		0.4	1.0	
Tharsis Total	214	23	1.4	2.5	2.5	2.4	7.1	11.2	33	662	684	623	0.7	1.9	5.1

Tabla 1. *Parámetros fisicoquímicos y concentración del sumatorio de REE en las dos cuencas donde desaguan los lixiviados de Tharsis en cada periodo de muestreo. Q: Caudal. CE: Conductividad eléctrica. H: Periodo húmedo; I: Periodo intermedio; S: Periodo seco. El caudal de la cuenca del Meca corresponde a la suma 3 puntos de muestreos. Los valores de pH, CE, ORP y ∑REE mostrados corresponden a la media de los puntos muestreados (excepto par la cuenca del Oraque donde sólo hay un punto de control).*

Por otra parte, la CE muestra gran variabilidad entre los diferentes periodos de muestreo, siendo más elevados en el periodo seco (33 mS/cm) y menores en el periodo húmedo (7 mS/cm) debido al efecto de dilución por la escorrentía. Los vertidos hacia la cuenca del Oraque presentan una mayor CE (9.0-33 mS/cm) en los tres periodos de muestreo que los de la cuenca del Meca (5-7 mS/cm). La concentración en los lixiviados es mayor en el periodo seco (5,1 mg/L frente a 1.9 mg/L en el periodo intermedio y 0.7 mg/L en el periodo húmedo) debido a la fuerte evaporación. Los vertidos hacia la cuenca de Oraque presentan concentraciones de REE entre 2 y 3 veces superiores a las del Meca.

	La/Gd		Gd/Yb		La/Yb	
	RAA	RSA	RAA	RSA	RAA	RSA
H	0.42	0.31	1.53	1.32	0.64	0.41
I	0.20	0.18	1.73	1.61	0.35	0.30
S	0.18		1.61		0.29	

Tabla 2. *Relaciones entre elementos de REE donde se comparan REE ligeros (La), medios (Gd) y pesados (Yb) en los tres periodos de muestreo y para los puntos RAA y RSA.*

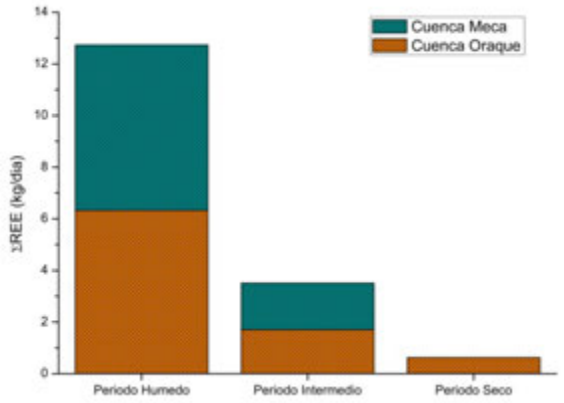

Fig 2. *Carga de REE que transportan los lixiviados de Tharsis hacia las cuencas de los ríos Oraque y Meca en los tres periodos de estudio.*

Las relaciones entre las diferentes REE se muestran en la tabla 2 en cada periodo de muestreo para los puntos RAA y RSA (principales vertidos de Tharsis, Fig 1). Los lixiviados muestran un enriquecimiento de REE medias (MREE) frente a pesadas (HREE) y ligeras (LREE). Por otro lado, el punto RAA muestra un mayor enriquecimiento de LREE y MREE que RSA. La figura 2 muestra la carga de REE que transportan los lixiviados de las minas de Tharsis hacia las diferentes cuencas. A pesar de la mayor concentración de REE en los lixiviados vertidos al Oraque, ambas cuencas reciben aproximadamente la misma carga de REE en el periodo húmedo (6.4 kg/día) e intermedio (1.8 kg/día), debido al mayor volumen de vertidos hacia el Meca. En cambio, en el periodo seco tan solo la cuenca del Oraque recibe vertidos (0.6 kg/día), ya que los lixiviados del Meca se secan. La mayor carga de REE generada desde las minas de Tharsis se produce en el periodo húmedo (13 kg/día), más del triple que la observada en el periodo intermedio (3.5 kg/día), y muy superior a la del periodo seco (0.6 kg/día). Las REE de estos vertidos pueden ser retenidos prácticamente en su totalidad en los tratamientos pasivos de aguas ácidas (Ayora et al., 2016).

CONCLUSIONES

Las aguas ácidas generadas en las minas de Tharsis tienen altas concentraciones de elementos traza y, en especial, de REE (entre 0.4 y 5.1 mg/L). El mayor aporte de REE se produce en el periodo húmedo (13 kg/día) disminuyendo progresivamente en el periodo intermedio (3.5 kg/día) y seco (0.6 kg/día). A pesar de que a la cuenca del Meca llega mayor caudal de aguas ácidas, los aportes de REE son similares en las dos cuencas debido a las mayores concentraciones en los vertidos hacia el Oraque. La recuperación de las REE de las aguas ácidas de Tharsis podría contribuir a compensar el coste de las medidas de tratamiento de aguas ácidas.

REFERENCIAS

Ayora, C., Macías, F., Torres, Lozano, A., Carrero, S., E., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., Catillo-Michel, H. (2016). Recovery of Rare Earth Element and Yttrium from Passive-Remediation System of Acid Mine Drainage. Env. Sci. & Tech., **50**, 8255-8262.

Cánovas, C.R., Olías, M., Macías, F., Pérez-López, R., Nieto, J.M., (2017). Metal-fluxes characterization at a catchment scale: Study of mixing processes and end member analysis in the Meca River watershed (SW Spain). J. of Hydr., **550**, 590–602.

Moreno-González, R., Olías, M., Macías, F., Cánovas, C.R., Fernández, R. (2018): Hydrological characterization and prediction of flood levels of acidic pit lakes in the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt. J. of Hydr., **566**, 807-817.