

Tratamiento pasivo de Drenaje Ácido de Mina en la Faja Pirítica Ibérica: potencial revalorización del residuo

Salud Orden (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

* corresponding author: salud.orden.dct@uhu.es

Palabras Clave: Tratamiento pasivo, Residuo metálico, Revalorización. | **Key Words:** Passive treatment, Mining sludge, Revalorization.

INTRODUCCIÓN

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) situada al suroeste de la Península Ibérica es considerada una de las provincias metalogénicas más importantes del mundo, explotada durante siglos de manera intensiva por su alta riqueza en sulfuros. El abandono histórico de numerosas explotaciones ha generado un gran número de focos de lixiviados ácidos. Con objeto de cumplir con la Directiva Marco del agua (WFD, 2000/60/CE), en el año 2014 se implementó la primera planta de tratamiento pasivo DAS-calizo a escala real, situada en Mina Esperanza (Almonáster la Real, Huelva), la cual ha estado tratando un lixiviado ácido durante un periodo ininterrumpido de funcionamiento de 2 años y 4 meses mejorando la calidad química y ecológica del agua y reteniendo en su interior una gran cantidad de metales, muchos de ellos con un importante valor económico (Orden et al., 2018).

En los últimos años, el desarrollo tecnológico reciente ha supuesto un aumento global de la demanda de algunas materias primas tales como: tierras raras, (REE)), Ga, Ge, Pt, etc.. La escasez de estos metales ha hecho que sean considerado por la Unión Europea como materias primas críticas (CRM). Debido a la gran importancia estratégica se está realizando un esfuerzo mundial de búsqueda de estas materias primas y así garantizar su suministro. Dado el alto contenido en metales, muchos de ellos con alto interés económico existentes en las aguas ácidas de la FPI junto con la existencia de una tecnología pasiva capaz de retirarlos y concentrarlos como es el sistema de tratamiento pasivo DAS (Ayora et al., 2013), puede abrirse una nueva vía que cumpla con dos funciones: la de recuperar el actual estado degradado de la cuenca del río Odiel y la de sustentar de manera autosuficiente la financiación de esta vía de remediación.

MATERIALES Y METODOS

En el interior de la planta de tratamiento de Mina Esperanza quedan retenidos un alto contenido en metales base tales como 6.1 tn de Al, 0.8 tn de Cu, 0.8 tn de Zn, así como CRMs (Orden et al., 2018). Con objeto de estudiar el modo en el que precipitan dichos metales para una futura revalorización; se ha realizado una zanja en el interior del primer tanque. En esta zanja se tomaron 19 muestras del residuo metálico a lo largo de un perfil cada 10 cm. Las muestras se almacenaron en bolsas ziploc hasta ser llevadas al laboratorio, donde primero fueron secadas en la estufa durante 48 h a 35 °C, y posteriormente molidas en un molino de anillas. El contenido total de metales de las muestras del perfil fue determinado mediante una digestión con agua regia. Para ello, se utilizaron reactores de Teflon en los que se mezclaron 0.5 gr de muestra junto con 5 mL de agua regia (12 mol/L HCl + 15.8 mol/L HNO₃ al 37% y 65% de pureza, respectivamente) en una relación 3:1. El análisis de la concentración metálica se llevó a cabo mediante ICP-OES y MS en los Servicios Centrales de la Universidad de Huelva. Dichos datos han sido tratados mediante el software estadístico minitab, para realizar un análisis de componentes principales entre los distintos elementos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Del análisis estadístico de componentes principales (figura 1) se pueden deducir varios grupos de elementos en función de la afinidad con el primer y segundo componente (PC 1 y PC2, respectivamente): un primer grupo con Al, Cu, Cd y metales tecnológicos (Ga, Li, Sc, etc.); el grupo 2 muy cercano al primero con las tierras raras medias y pesadas (MREE y HREE, respectivamente) y Se. Esto sugiere que la basaluminita (principal precipitado de Al) retiene junto con el Cu a otros metales tecnológicos. Por otro lado, el grupo 3 más

afin al PC1 reúne a las tierras raras ligeras (LREE) e itrio. El grupo 4 y 5 Ca, Mg y Sr; y Co, Ni y Zn, respectivamente. Estos grupos 4 y 5 representarían la afinidad con la calcita original del tratamiento y la formación de carbonatos hidratados de metales de transición, respectivamente. Al grupo 6 pertenecen el Fe y metales que co-precipitan con la schwertmanita o jarosita tales como As, V y Mo (Na y K). Por último, el grupo 7 reúne al S, Pb y P.

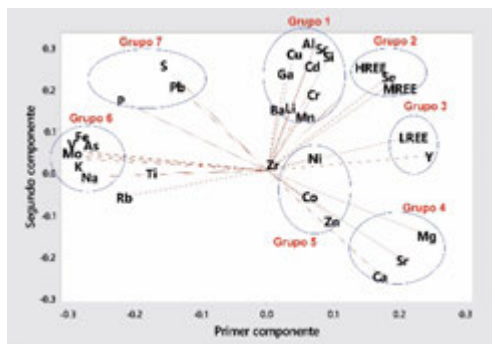


Fig 1. Análisis de componentes principales (ACP) de la química total.

Esta afinidad entre algunos metales también puede verse reflejada a lo largo del perfil del residuo (figura 2), pudiéndose diferenciar varios grupos de elementos que se comportan de manera similar y quedan retenidos en los mismos horizontes: Fe-As, Al-Cu-REE y Ni-Co-Zn. En los primeros 10 cm se puede distinguir un primer horizonte (Fe-As) en el que queda retenido el 78% del Fe y As total (grupo 6 del ACP), el segundo que se observa a los 90 cm supone el 2 y el 8%, respectivamente. En cuanto al Al-Cu-REE (grupo 1 del ACP) pueden diferenciarse tres horizontes: el primero entre 0-40 cm, dentro de éste la mayor retención metálica se encuentra a los 20 cm con 61741 ppm de Al, 8366 ppm de Cu y 263 ppm de REE. En este primer horizonte tiene lugar la mayor retención metálica: entre un 50-55% de Al y Cu, respectivamente; y en torno a un 20% del total de REE. Un segundo horizonte a los 90-100 cm, en el que queda aproximadamente el 30% de Al y Cu total y un 9% de REE. El tercer horizonte se encuentra a los 140-150 cm de profundidad y significa el 13, 8 y 12% de Al, Cu y REE, respectivamente. Corroborando los grupos diferenciados en el ACP, en el perfil se observa un comportamiento similar entre las LREE e Y, y entre MREE y HREE (grupo 3 y 2 del ACP, respectivamente). El primer horizonte de REE (más enriquecido en MREE y LREE que en HREE e Y) se encuentra en los primeros 30 cm, el segundo entre los 90-120 cm, el tercero (y segundo más importante en cuanto a concentración retenida) entre los 130-150 cm. Y un cuarto y último, que ocupa el final del perfil entre los 160-190 cm; siendo el que presenta una menor concentración y en el que se puede observar de manera notoria el comportamiento similar que guardan entre sí las MREE y HREE por un lado y LREE e Y por otro. Por último, se explica el comportamiento entre Zn-Co-Ni (grupo 5 del ACP) a lo largo del perfil; de menor a mayor profundidad se distingue: el primer horizonte y más importante en cuanto a % de Ni, Zn y Co retenido a

los 90 cm, éste supone el 17, 10 y 15 %, respectivamente. A los 110 cm se distingue un horizonte enriquecido en Co y Ni, seguido de otro a los 140 cm enriquecido en aproximadamente un 6% de Zn, 7% de Co y 7% de Ni. En los últimos 10 cm del perfil se localiza otro horizonte enriquecido en estos tres metales, aunque se observa una mayor concentración en Zn que en Ni y Co. La manera similar en la que se distribuyen estos tres metales a lo largo del perfil, y su agrupación en el ACP sugiere que el mecanismo que provoca su retención debe ser el mismo.

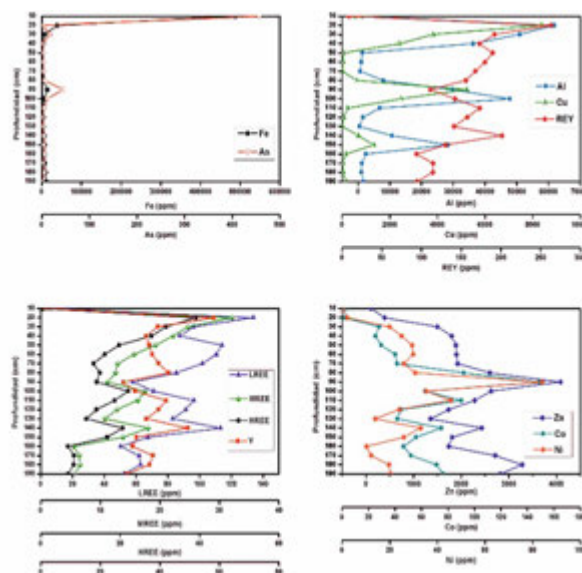


Fig 2. Comportamiento metálico a lo largo del perfil. Cada muestra fue tomada cada 10 cm desde la superficie (N= 19).

CONCLUSIONES

El estudio estadístico y geoquímico del residuo metálico que queda retenido en el interior del primer tanque de la planta de tratamiento de Mina Esperanza, indica que las REE (lantánidos, Y y Sc) se acumulan en el residuo rico en Al (basaluminita) (concretamente un promedio de 9 kg/año), mientras que el residuo rico en Fe es exento. La precipitación de los niveles de Fe y de Al tiene relación con el pH de neutralización alcanzado (3.5 a 4 para el Fe y 6-7 para el Al). La existencia de diversos horizontes tiene probablemente relación con la circulación rápida del AMD por canales preferentes verticales y su circulación lenta en niveles horizontales inter-estrato formados por las diferentes fases de relleno del reactivo de caliza.

REFERENCIAS

- Ayora, C., Caraballo, M. A., Macías, F., Rötting, T. S., Carrera, J., & Nieto, J. M. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), 7837-7853.
- Orden S., Macías F., Nieto J. M., Ayora C. (2018): Tratamiento sostenible de drenaje ácido de mina: Tecnología DAS-calizo en Mina Esperanza (Faja Píritica Ibérica). *Macla* 23, En prensa.