

Comportamiento hidrogeoquímico de las tierras raras (REE) en los drenajes ácidos de minas de Tharsis (España)

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

Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva, 21071, Huelva (España)

* corresponding author: raul.moreno@dct.uhu.es

Palabras Clave: Sulfuros, Drenaje ácido de minas, Tierras raras. **Key Words:** Sulphides, Acid mine drainage, REE.

INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes riesgos para las aguas superficiales y subterráneas de las zonas con minería de sulfuros es el drenaje ácido de minas (AMD). La pirita (y otros sulfuros) contenidos en los residuos mineros se oxidan y generan un lixiviado muy ácido, con altas concentraciones de sulfatos, Fe y otros metales y metaloides. Los lixiviados de AMD pueden contener altas concentraciones de tierras raras (REE) procedentes de las rocas encajantes debido a que las condiciones ácidas aumentan su disolución. La recuperación potencial de REE de AMD ha despertado un gran interés en investigación los últimos años debido a sus altas concentraciones (Ayora et al., 2016). Las minas de Tharsis son las segundas en importancia dentro de la Faja Pirítica Ibérica (FPI). La explotación minera ha dejado 5 cortas mineras, 4 de ellas inundadas, y un enorme volumen de escombreras de residuos (Fig. 1). Los principales cursos de agua del área están profundamente contaminados debido a los numerosos lixiviados ácidos, que tienen altas concentraciones de REE (valor medio de 1,7 g/L de REE; Moreno-González et al., 2020). Los principales objetivos de este trabajo son investigar el comportamiento de REE en diferentes condiciones hidrológicas y los factores que controlan la movilidad de estos elementos.

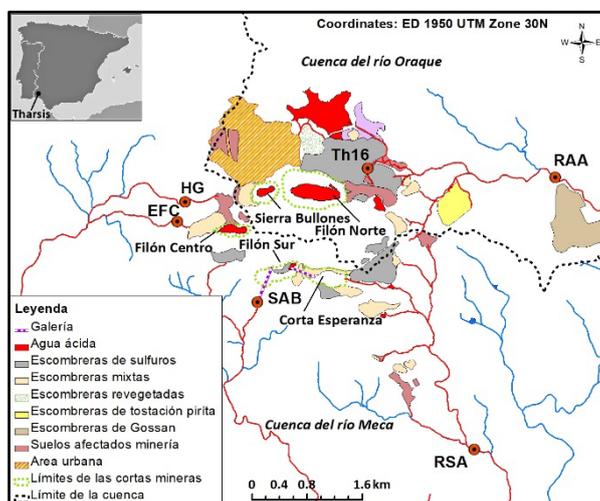


Fig 1. Mapa del área de estudio donde se muestra las cortas mineras, las escombreras, los cursos de agua y los puntos de muestreo.

METODOLOGÍA

Para investigar el comportamiento de las REE, se seleccionaron seis puntos de muestreo (Fig. 1) que pueden clasificarse en dos grupos: 1) arroyos que recogen los lixiviados ácidos de las minas de Tharsis junto con aguas de escorrentías limpias (RAA y RSA) y 2) focos donde se originan los lixiviados de AMD (EFC, HG, SAB y Th16), incluyendo galerías y escombreras. El período de muestreo comprendió dos años (diciembre de 2016 a diciembre de 2018) con una frecuencia variable dependiendo de las condiciones hidrológicas (aproximadamente mensual en períodos secos y quincenal en la época de lluvias). En los puntos de muestreo se recogieron muestras de agua, se midieron los parámetros físico-químicos (pH, conductividad eléctrica -CE-, potencial de oxidación-reducción –

ORP- y temperatura) con una sonda multiparamétrica Crison MM40+ y el caudal (Q) con un molinete Flow Probe Mod. 111. Las muestras de aguas fueron analizadas por ICP-OES e ICP-MS en los laboratorios de la Universidad de Huelva.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los mayores caudales se registraron en los arroyos estudiados (RAA y RSA), que mostraron una gran variabilidad (rango intercuartil de 2-13 L/s). Los focos de AMD exhibieron unos caudales más bajos (valor medio < 3,3 L/s). Los valores de pH fueron muy ácidos manteniéndose por debajo de 3 en todos los puntos de muestreo. En cuanto a CE, RAA, RSA y Th16 mostraron valores superiores (media de 19-23 mS/cm) que EFC, HG y SAB (media < 8 mS/cm). Con respecto a las concentraciones de REE, las muestras con valores más altos de CE también exhibieron concentraciones más altas de REE (medias de 3,2 mg/L para RAA, 3,4 mg/L para Th16 y 2,6 mg/L RSA, con valores máximos de hasta 7 mg/L). Por otro lado, EFC mostró valores más bajos (valor medio de 1,5 mg/L) mientras que SAB y HG fueron los puntos de muestreo con menor concentración de REE (valor medio < 0,3 mg/L). La Figura 2 muestra la relación entre la concentración de REE y los valores de Q, pH, EC en los puntos de muestreo. No existe una buena correlación entre el pH y REE en las muestras estudiadas. RAA, RSA y HG exhiben una correlación negativa relativamente elevada (-0,34 a -0,67), mientras que EFC, SAB y Th16 presentan correlaciones negativas muy bajas o ligeramente positivas (-0,11 a 0,33). En el caso de CE, existe una correlación positiva muy elevada con las concentraciones de REE en los arroyos (r de 0,94 en RAA y RSA; Fig. 2). En cambio, se observa una correlación más pobre o incluso negativa en los focos de AMD ($-0,52 < r < 0,78$). Con respecto al caudal, se tienen valores de correlación negativas muy elevados en los arroyos ($r < -0,88$; Fig. 2), mientras que los focos de AMD presentan correlaciones negativas, pero más bajas (r entre -0,39 y -0,79).

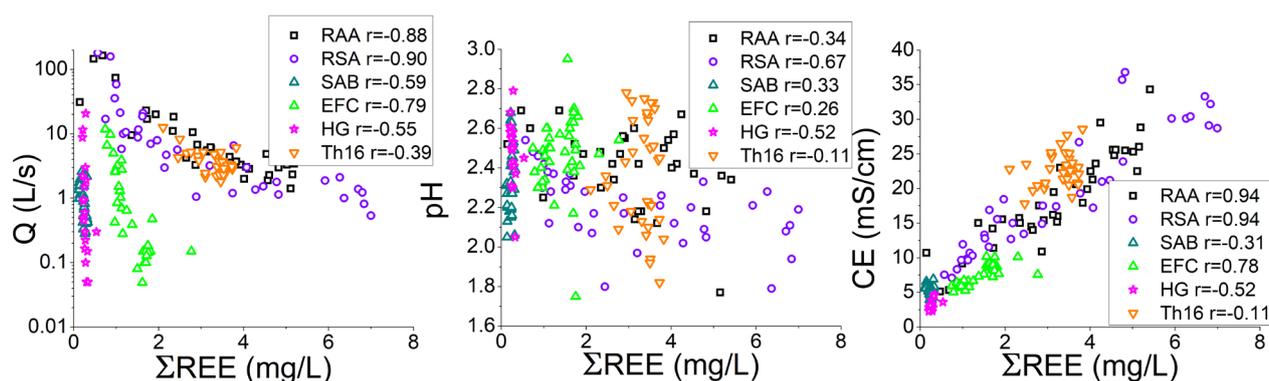


Fig 2. Relaciones entre la concentración de REE y caudal, pH y CE en los puntos de muestreo (coeficientes de correlación de Spearman).

Los lixiviados ácidos de la zona de Tharsis tienen altas concentraciones de REE alcanzando valores de 7 mg/L. En general, las REE no muestran una buena correlación con el pH, lo que puede deberse a que este parámetro está tamponado por la precipitación de Fe ($\text{pH} < 3$) y no es un buen indicador del grado de afección por AMD en la zona de estudio. Por el contrario, existe una correlación positiva muy elevada de las concentraciones de REE con la CE, sobre todo con los arroyos ($r > 0,94$). En cambio, con el caudal muestran una correlación negativa siendo elevada en los arroyos ($r < -0,88$). La diferencia entre los arroyos y los focos de generación de AMD se debe al mayor efecto de dilución producido por la escorrentía después de las lluvias en los arroyos, lo que provoca que en estos episodios descendan las concentraciones disueltas de REE y la conductividad eléctrica cuando el caudal se incrementa. Por otro lado, los focos de AMD tienen un comportamiento hidrológico más complejo, con una menor variabilidad de caudal, CE y concentración de REE. A este respecto, se observan distintos comportamientos entre los focos contaminantes que deben estar relacionado con sus diferentes tipologías (escombreras, suelos contaminados o galerías subterráneas).

REFERENCIAS

- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Lozano, A., Carrero, S., Nieto, J.M., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A., Castillo-Michel, H. (2016): Recovery of Rare Earth Element and Yttrium from Passive-Remediation System of Acid Mine Drainage. *Environ. Sci. Technol*, **50**, 8255-8262.
- Moreno-González, R., Cánovas, C.R., Olías, M., Macías, F. (2020): Seasonal variability of extremely metal rich acid mine drainages from the Tharsis mines (SW Spain). *Environ. Pollut.*, **259**, 113829.