

(Editores)
Rodrigo Álvarez García
Almudena Ordóñez Alonso

RECURSOS MINERALES Y
MEDIOAMBIENTE: UNA HERENCIA
QUE GESTIONAR Y UN FUTURO
QUE CONSTRUIR

LIBRO JUBILAR
DEL PROFESOR
JORGE LOREDO



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

2020

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

HOMENAJES

Rodrigo Álvarez García
Almudena Ordóñez Alonso
(editores)

*Recursos minerales y
medioambiente: una herencia
que gestionar y un futuro
que construir*

LIBRO JUBILAR
DEL PROFESOR
JORGE LOREDO



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

2020



Reconocimiento-No Comercial-Sin Obra Derivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.



Usted es libre de copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, bajo las condiciones siguientes:



Reconocimiento – Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el licenciador:

Álvarez García, Rodrigo; Ordoñez Alonso, Almudena (editores). (2020). *Recursos minerales y medioambiente: una herencia que gestionar y un futuro que construir. Libro jubilar del profesor Jorge Loredo*. Universidad de Oviedo.

La autoría de cualquier artículo o texto utilizado del libro deberá ser reconocida complementariamente.



No comercial – No puede utilizar esta obra para fines comerciales.



Sin obras derivadas – No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.

© 2020 Universidad de Oviedo

© Los autores

Algunos derechos reservados. Esta obra ha sido editada bajo una licencia Reconocimiento-No comercial-Sin Obra Derivada 4.0 Internacional de Creative Commons.

Se requiere autorización expresa de los titulares de los derechos para cualquier uso no expresamente previsto en dicha licencia. La ausencia de dicha autorización puede ser constitutiva de delito y está sujeta a responsabilidad.

Consulte las condiciones de la licencia en: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.es>



Esta Editorial es miembro de la UNE, lo que garantiza la difusión y comercialización de sus publicaciones a nivel nacional e internacional

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo

Edificio de Servicios - Campus de Humanidades

33011 Oviedo - Asturias

985 10 95 03 / 985 10 59 56

servipub@uniovi.es

www.publicaciones.uniovi.es

ISBN: 978-84-17445-95-9

DL AS 1451-2020



Jorge Loredo Pérez

Índice

PRÓLOGO	13
<i>Santiago García Granda, Rector de la Universidad de Oviedo</i>	

SEMBLANZA PERSONAL

Bosquejo a vuelapluma de Jorge Loredo Pérez, alumno, colega, colaborador y, sobre todo, amigo entrañable	17
<i>J. García-Iglesias.</i>	
Jorge Loredo: un compañero de viaje y un maestro de vida.....	21
<i>N. Roqueñí.</i>	
Casi un cuarto de siglo trabajando con Jorge: una experiencia de vida.	25
<i>A. Ordóñez.</i>	
Jorge Loredo: un gran hombre, un gran científico, un gran maestro y, ante todo, una gran persona.....	29
<i>M. I. Rucandío.</i>	

ARTÍCULOS CIENTÍFICO-TÉCNICOS

¿Se está gestando una nueva crisis del petróleo?.....	33
<i>I. Álvarez.</i>	
Mineralogía, textura y geoquímica de depósitos minerales y residuos mineros: una herramienta de interés en estudios de contaminación de suelos.....	45
<i>R. Álvarez, J. Álvarez-Quintana y A. Ordóñez</i>	
Drenaje ácido de minas en la Faja Pirítica Ibérica: Geoquímica, tratamiento pasivo y sus residuos en una economía circular	59
<i>C. Ayora, S. Orden, F. Macías y J. M. Nieto</i>	

Mineralogía magnética aplicada al estudio de los yacimientos; repaso sobre el magnetismo de los minerales y ejemplos de aplicación: el metasomatismo ferrífero de la dolomía encajante de las mineralizaciones Zn-Pb-Ba de La Florida e historia de los «gossans» de la Faja Pirítica Ibérica.....	71
<i>L. Barbanson y M. Essalbi</i>	
Nuevo método de cálculo de recursos y reservas minerales para cuerpos minerales de forma tabular – Aplicación al proyecto Carlés	83
<i>C. Castañón, A. Martín-Izard, I. Diego y D. Arias</i>	
Determinación de niveles de fondo y referencia de elementos traza en suelos: un enfoque metodológico avanzado	93
<i>E. Chacón, A. Callaba, P. Fernández-Canteli, F. Barrio-Parra, M. Izquierdo-Díaz y E. de Miguel</i>	
Historia de las aguas minerales y termales	105
<i>M. M. Corral, M. E. Galindo, J. Á. Díaz, C. Ontiveros y J. M. Fernández.</i>	
Mobility of Thallium and other trace elements in mine drainage waters from two carbonate-hosted Lead-Zinc ore deposits in the northeastern Italian Alps	115
<i>S. Covelli, E. Pavoni, N. Barago, F. Floreani, E. Petranich, M. Crosera, G. Adami & D. Lenaz</i>	
Comentarios heterodoxos sobre el cambio climático	129
<i>J. R. Fernández</i>	
The INCHaPA project: methodology for the study of historic quarries associated with the architectural heritage.....	141
<i>J. Fernández, E. Álvarez, J. M. Baltuille & J. Martínez</i>	
Metodologías de fraccionamiento secuencial como herramienta útil para la evaluación de la movilidad de mercurio y arsénico y su impacto en la cuenca minera de Asturias	153
<i>R. Fernández-Martínez, A. Ordóñez, R. Álvarez e I. Rucandio</i>	
Recursos geotérmicos en Asturias	167
<i>C. García de la Noceda</i>	
Análisis de la presencia de mercurio en diferentes compartimentos ambientales del estuario del río Nalón como consecuencia de la minería..	179
<i>E. García-Ordiales, N. Roqueñí, P. Cienfuegos, S. Covelli y L. Sanz-Prada</i>	
Contribución al conocimiento de la geología económica en la cuenca del río Esva.....	193
<i>S. González-Nistal, R. Álvarez y F. Ruíz</i>	

Escombreras asociadas a minería de sulfuros: pasivo ambiental y potencial activo económico desde una perspectiva de minería circular	205
<i>J. A. Grande, J. M. Dávila, J. C. Fortes, M. Santisteban, A. M. Sarmiento, F. Córdoba, M. Leiva, M. L. de la Torre, A. Jiménez, J. Díaz-Curiel, B. Biosca, A. T. Luís, N. Durães, E. A. Ferreira da Silva, M. J. Rivera, J. Aroba, B. Carro, J. Borrego y J. A. Morales.</i>	
Mercurio en Almadén – datos recientes (2000-2020) sobre su presencia en el medioambiente y sus implicaciones.....	219
<i>P. L. Higuera, J. M. Esbrí, E. García-Ordiales y J. D. Peco</i>	
Evaluación medioambiental temprana de riesgos a la salud, a la seguridad y al propio medioambiente por proyectos geo-energéticos	245
<i>A. Hurtado y S. Eguilior</i>	
European dimension of the social license to operate in mining.....	257
<i>K. Komnitsas</i>	
El cambio climático, las tecnologías limpias y la minería	265
<i>J. F. Llamas</i>	
Las aguas subterráneas y los acuíferos: su carácter estratégico en escasez y periodos de sequía.....	277
<i>J. Antonio López-Geta</i>	
Comportamiento del agua de mina en instalaciones geotérmicas: Análisis de un caso particular	297
<i>C. Loredó</i>	
Una tecnología para reducir las emisiones: el almacenamiento geológico de CO ₂	309
<i>R. Martínez Orío y P. Fernández-Canteli</i>	
Perspectivas sobre reducción de emisiones de mercurio originadas en la producción de energía	321
<i>M. R. Martínez Tarazona, M. A. López Antón y R. García</i>	
Almacenamiento de energía térmica y eléctrica en minas subterráneas cerradas: situación actual y balances de energía	333
<i>J. Menéndez</i>	
Contribución del yacimiento de Carlés a la mineralogía española	345
<i>M. Mesa</i>	
La descarbonización de las industrias minerales en el Principado de Asturias	357
<i>A. Olay</i>	

Notas sobre liderazgo	367
<i>J. C. Rodríguez-Ovejero</i>	
Viabilidad económica ambiental para la recuperación o reducción del consumo de agua de plantas de procesamiento de oro	377
<i>J. Soto, J. Melendez y P. Cienfuegos</i>	
La explotación minera del karst fósil en la sierra del Aramo: del Calcolítico al siglo xx	391
<i>M. Suárez</i>	

DRENAJE ÁCIDO DE MINAS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA: GEOQUÍMICA, TRATAMIENTO PASIVO Y SUS RESIDUOS EN UNA ECONOMÍA CIRCULAR

Carlos Ayora,¹ Salud Orden,² Francisco Macías,² y José Miguel Nieto²

¹Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, CSIC, Barcelona

²Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva

RESUMEN

La Faja Pirítica Ibérica es una provincia de sulfuros masivos de importancia mundial. Miles de años de minería han dado lugar a una gran cantidad de residuos y más de cien drenajes ácidos de mina, muchos de ellos en la cuenca del río Odiel. La alcalinidad de este río neutraliza los primeros afluentes ácidos, el Fe (III) y el As precipitan como oxihidróxidos de Fe (III) (schwertmannita), y el Al, Cu, Sc, Y y tierras raras precipitan como oxihidróxidos de Al (basaluminita). El resto de metales divalentes, como Zn, Mn, Co, Ni y Cd permanecen en disolución. Aguas abajo, debido al agotamiento progresivo de su alcalinidad, el río Odiel se vuelve ácido hasta el estuario. La calidad ecológica y el uso futuro del agua para la agricultura requiere la neutralización de los principales drenajes ácidos, que dado el carácter huérfano de los mismos, solo se puede abordar de forma pasiva. Se ha ensayado un sistema de tratamiento pasivo basado en arena de caliza dispersada en una matriz inerte de virutas de madera. La disolución de la caliza eleva el pH a valores alrededor del neutro y el precipitado de schwertmannita y basaluminita. El fino tamaño de grano de la caliza permite su disolución total antes de su recubrimiento y pasivación. La alta porosidad de las virutas de madera permite mantener una alta conductividad hidráulica a pesar de los precipitados. La acumulación de residuos del tratamiento de drenajes ácidos motiva la investigación para su valorización en una perspectiva de economía circular. Así, Cu, Sc, Y y tierras raras se retienen completamente en la basaluminita.

1. INTRODUCCIÓN

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) con 1700 Mt de mena polimetálica es probablemente la provincia de sulfuros masivos más grande del mundo (Tornos,

2006). Se extiende de este a oeste desde Sevilla hasta el sur de Lisboa con una longitud de más de 200 km y un ancho de unos 40 km. La FPI está formada por materiales sedimentarios del Devónico Superior y Carbonífero Inferior, que incluyen una secuencia volcánica máfica-félsica. Asociados a este volcanismo se encuentran más de 80 depósitos de sulfuros masivos formados por pirita como mineral principal, junto con esfalerita, galena, calcopirita, arsenopirita y otros minerales que contienen cantidades menores de Cd, Sn, Ag, Au y Co. No existen carbonatos en toda la secuencia sedimentaria.

La FPI es uno de los distritos mineros más antiguos del mundo, con más de 4500 años de historia. Esta actividad continua, sobre todo desde mitad del siglo XIX, ha dejado un pasivo ambiental de 90 minas, 700 ha de cortas, 300 ha de escombreras de minas, 860 ha de balsas de lodos y 280 ha de otras instalaciones (Grande, 2016). La meteorización de la pirita produce un flujo continuo de drenaje ácido de mina que contamina la mayoría de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel casi desde sus fuentes (Sánchez-España *et al.*, 2005; Sarmiento *et al.*, 2009; Nieto *et al.*, 2013). El río Odiel tiene 140 km de largo, la superficie de su cuenca de drenaje es de 2300 km² y su caudal promedio se estima en alrededor de 500 hm³ por año. El río Tinto tiene una longitud de 100 km, la superficie de su cuenca es de 720 km² y tiene un caudal promedio de 100 hm³ por año. El clima mediterráneo, que incluye meses de sequía e intensos eventos de lluvia, provoca variaciones marcadas de caudal. La precipitación media anual en la zona es de 800 mm, de los cuales el 50% se produce entre octubre y enero. Los ríos Tinto y Odiel se fusionan en el estuario de Huelva. Olías *et al.* (2006) estimaron que los dos ríos transportan enormes cantidades anuales de contaminantes disueltos: 7922 t de Fe, 5781 t de Al, 3475 t de Zn, 1721 t de Cu, 1615 t de Mn y cantidades menores de otros metales (71 t de Co, 27 t de Pb, 35 t de As). Sarmiento *et al.* (2009) estimaron que la carga transportada por ambos ríos representa el 3% del flujo global de Cu y el 15% del Zn.

El Plan Hidrológico Nacional propone la construcción de la presa de Alcolea con 320 hm³ de capacidad para usos agrícolas en el curso bajo del Odiel. Además, la Directiva Marco Europea del Agua (2000/60/CE) establece que todas las cuencas hidrográficas europeas deberían alcanzar estándares químicos y biológicos de alta calidad antes de 2016. Sin embargo, debido a sus dificultades especiales, estos estándares se han aplazado hasta 2027 para los ríos Tinto y Odiel. Por lo tanto, es necesario acometer un intenso programa de tratamiento de los drenajes ácidos de mina en los próximos años.

2. GEOQUÍMICA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA (AMD)

Una vez que se genera el AMD, el comportamiento de los solutos mayoritarios y traza depende principalmente de la evolución de los valores de pH y Eh, que a su vez dependen de la mezcla con otras aguas superficiales y de la cinética de las reacciones. Como ejemplo, se describe a continuación la evolución química del agua en un tramo del río Odiel anterior a la instalación de dos sistemas de tratamiento.

El segmento estudiado está ubicado entre las primeras descargas de AMD y la confluencia con el río Agrio (Figura 1A). La primera entrada es de la mina Concepción, con un pH de alrededor de 2,5 y una conductividad eléctrica

ca de 2,54 mS/cm. Aguas abajo, hay una entrada difusa y una descarga proveniente de la mina San Platón con un pH 2. El siguiente punto es la entrada de la mina Esperanza, con un pH de 2,7 y conductividad eléctrica 3,48 mS/cm. El siguiente punto es la confluencia del río Odiel con las emisiones de la mina Poderosa, con pH 2,4 y conductividad de 3,21 mS/cm. La última entrada al río Odiel proviene de río Agrio, algunos kilómetros aguas abajo, que está formada por varios lixiviados de residuos mineros de Riotinto. Este drenaje ácido tiene un pH de 2,8 y también una alta conductividad eléctrica de 5,8 mS/cm. Aguas abajo del Agrio, el pH del río Odiel permanece por debajo de 3,5 hasta el estuario.

Un factor responsable de la disminución de la concentración de metal disuelto es la dilución por mezcla con el río Odiel. El factor de dilución se puede calcular considerando el Mg como un elemento conservativo. Conocido este factor, la mezcla teórica se calcula como la suma de las concentraciones ponderadas de cada elemento en el agua ácida y en el río (Kimball *et al.*, 2007).

La concentración de Fe esta siempre por debajo de su comportamiento conservativo en la mezcla debido a la precipitación de schwertmannita (Fig. 1B, C). Este mineral también retiene el As mediante un eficaz mecanismo de adsorción previa oxidación del As a As(V) debido al oxígeno atmosférico y al propio Fe(III) (Carlson *et al.*, 2002; Asta *et al.*, 2010). El Al tampoco es conservativo para la mayoría del tramo de Odiel donde el pH es casi neutro y precipita la basaluminita. Sin embargo, se mantiene en solución después del Agrio donde el pH permanece con valores por debajo de 3,5 (Fig. 1D). Se observa un comportamiento similar para Sc, Y, REE y Cu, que se eliminan del agua en todos los puntos de mezcla hasta después de la entrada de Agrio (Fig. 1E). Esta observación sugiere que, en lugar de la schwertmannita, la basaluminita es la principal responsable de la remoción de Cu, Sc, Y y REE del río Odiel. El resto de metales divalentes, como Zn, Mn, Cd, Co y Ni, siempre se comportan de manera conservativa en el agua desde pH 7 a 3,5, y no se inmovilizan por la precipitación de las fases sólidas de Al y Fe (III). Aunque una parte de SO₄ se elimina del agua debido a los precipitados de oxihidrosulfato de Fe y Al, las altas concentraciones en los drenajes ácidos hacen las pérdidas apenas se noten en las mezclas y este soluto muestra un comportamiento casi conservativo (Fig. 1F).

3. TRATAMIENTO PASIVO DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA

3.1. Agua de alta acidez en la FPI

La gran cantidad de fuentes dispersas de AMD y su longevidad durante siglos o incluso milenios es un problema mundial con la demanda de soluciones sostenibles a largo plazo. Los sistemas de tratamiento pasivo se han propuesto como una opción económica y ambientalmente sostenible para la remediación de AMD (Johnson y Hallberg, 2005). Los tratamientos pasivos están diseñados para requerir un mantenimiento poco frecuente (aunque regular) para funcionar adecuadamente durante su vida útil diseñada. Todos estos sistemas utilizan diversas formas de sustratos orgánicos o caliza. La materia orgánica facilitaría la reducción de sulfato catalizada por bacterias,

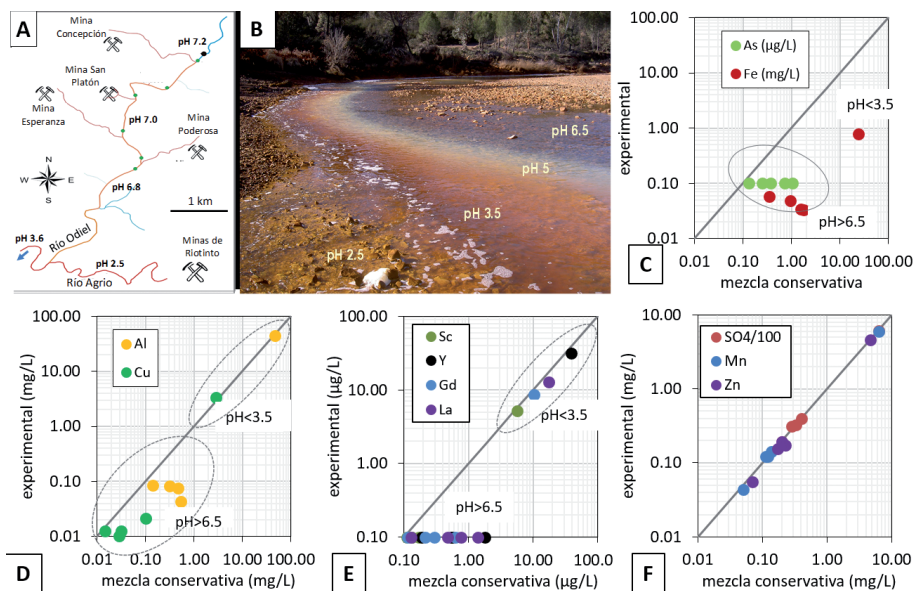


Fig. 1. A) Precipitación de schwertmannita (roja) y basaluminita (blanca) en la zona de mezcla del río Odiel (derecha) y el afluente ácido Agrio (izquierda). B) Tramo del río Odiel con el aporte de varios drenajes ácidos. C a F) Concentración de elementos mayoritarios y traza medidos en varios puntos del río Odiel con respecto a la resultante de la mezcla conservativa

que sirve para generar alcalinidad y eliminar contaminantes metálicos como sulfuros (Younger *et al.*, 2002; Neculita *et al.*, 2007). La disolución de caliza promueve la generación de alcalinidad, oxidación de Fe (II) y precipitación de oxihidróxidos de Fe (III) y Al.

La mayoría de los sistemas pasivos descritos en la literatura están diseñados para minas de carbón con una acidez neta de más de un orden de magnitud menor que los presentes en la FPI (Fig. 3). De hecho, los valores de acidez de los AMD de la cuenca de FPI están muy por encima del umbral de 2 mg/L de Fe (III) y Al recomendado para algunos de estos tratamientos (Younger *et al.*, 2002). Por ello, cuando se exponen a estas elevadas concentraciones de metales, los tratamientos convencionales tienden a perder rápidamente reactividad o permeabilidad debido a los precipitados abundantes alrededor de los granos de piedra caliza y en el volumen de poro. Como consecuencia, solo se consume una fracción muy pequeña de material reactivo antes de que tenga lugar su pasivación o su colmatación. Tampoco los sistemas de reducción de sulfato con materia orgánica se han mostrado eficientes debido a que necesitan tiempos de residencia en el sistema mayores que una semana, lo que nos llevaría a sistemas muy grandes que consumirían una superficie inexistente en los valles de zonas montañosas (Gibert *et al.*, 2011; Utgikar *et al.*, 2003)

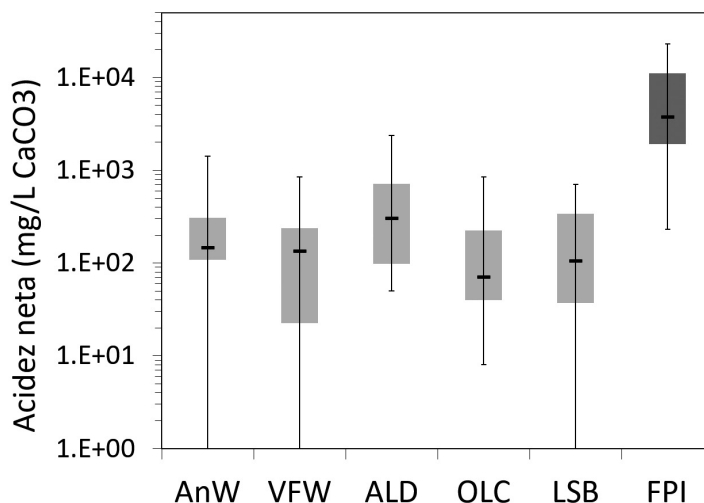


Fig. 2. Comparación entre la acidez neta (mediana, percentiles del 25% y 75%) de las aguas de mina tratadas con sistemas de tratamiento convencionales (80 muestras) y la acidez neta de las corrientes afectadas por AMD en la cuenca Odiel (245 muestras). Leyenda: AnW: humedales anaeróbicos, VFM: humedales de flujo vertical o RAPS; ALD: zanjas anóxicas de caliza, OLC: zanjas anóxicas de caliza; LSB: lechos de lixiviación de caliza (Ziemkiewicz *et al.*, 2003)

3.2. Sustrato alcalino disperso (DAS)

Debido a las dificultades para conseguir una reducción significativa de sulfato en la FPI, la mayor parte del esfuerzo se ha concentrado en desarrollar un sustrato eficiente a base de caliza. Las propiedades dependientes del tamaño de grano del sustrato son contradictorias. El grano fino ofrece reacciones más rápidas y más eficientes para un alto rango de caudales, pero muestran baja conductividad hidráulica. Por el contrario, el grano muy grueso asegura una mayor conductividad hidráulica y poros más grandes para alojar los precipitados, pero el área superficial específica y las velocidades de reacción son bajas.

El sustrato alcalino disperso (DAS) permitió resolver la contradicción mencionada anteriormente (Rötting *et al.*, 2008; Ayora *et al.*, 2013). Consiste en un reactivo alcalino de grano fino, como arena de caliza, mezclado con un material inerte, grueso y de alta porosidad, como virutas de madera. Las superficies de la madera se recubren con la arena si ambos materiales se mezclan con agua (generalmente proporciones de peso 1: 1: 1). El pequeño tamaño de grano del material alcalino proporciona una mayor superficie reactiva que la misma cantidad de material grueso y aumenta la velocidad de disolución. Además, una fracción mayor de cada grano se disuelve antes de que los recubrimientos del precipitado impidan esta disolución (pasivación). Esto incrementa por encima del 90% la proporción de reactivo consumido.

Las partículas gruesas de la matriz inerte proporcionan poros grandes y alta permeabilidad y separan los granos reactivos individuales, de modo que los precipitados no llenan todo el espacio de los poros y retrasan la colmatación. El concepto no pretende, aunque no impide, que la viruta se pudra y promueva la sulfato-reducción bacteriana.

La eficacia de un tratamiento depende esencialmente de las relaciones entre el flujo de AMD y la velocidad de disolución del reactivo. Antes de construir un sistema de escala de campo, esta relación debe investigarse cuantitativamente a través de experimentos en columna y modelos de transporte reactivo. El flujo que se impone en experimentos en columna proviene de escalar la descarga de campo y la superficie esperada de la planta de tratamiento. Se puede obtener la velocidad de disolución adecuada del reactivo seleccionando el tamaño de grano y la relación reactivo/viruta. Así, una relación pequeña puede dar lugar a unas velocidades de disolución lentas y un tratamiento poco eficaz. Por el contrario, un exceso de reactivo puede dar lugar a una precipitación muy concentrada y colmatación. Debido a la relación no lineal entre el flujo y las reacciones químicas, se requieren modelos de transporte reactivo para obtener un criterio óptimo de diseño (superficie, profundidad, relación caliza/viruta).

3.3. Funcionamiento de un sistema DAS-caliza: el caso de Mina Esperanza II

En la FPI existen actualmente cuatro tratamientos pasivos, dos de ellos, la planta piloto de Monte Romero y el tratamiento Esperanza-I, actualmente agotados, y dos de ellos, Esperanza-II y Concepción, en funcionamiento y cuya vida está prevista para varios años. Como ejemplo, describiremos aquí en tratamiento a escala real de Esperanza-II.

La precipitación media anual en el área de captación de Mina Esperanza es de aproximadamente 600 mm, de los cuales el 50% tiene lugar entre octubre y enero. A pesar de esta estacionalidad, las galerías y los pozos laminan el flujo de salida a un promedio de $0,8 \pm 0,2$ L/s, con picos de hasta 2 L/s después de eventos de lluvias muy ocasionales. La temperatura del flujo de salida de las galerías varía de 17 °C en invierno a 21°C en verano. El sistema de tratamiento pasivo de Mina Esperanza II está compuesto por: 1) Una cascada de oxidación para promover la oxidación de Fe (II) a Fe (III); 2) Una balsa de decantación para sedimentar las partículas de schwertmannita; 3) Dos tanques sucesivos de DAS-caliza de 2 m de profundidad y 250 m² de superficie total, seguidos cada uno de una balsa de decantación (Fig. 3).

Una evolución representativa de la composición química del agua en las diferentes etapas del tratamiento durante 32 meses se representa en la Figura 4. La oxidación del Fe(II) en las cascadas y la primera laguna de decantación se evidencia por la disminución del 20% de Fe (desde 760 hasta 600 mg /L), que precipita como schwertmannita. Los valores de pH son muy bajos y apenas muestran una disminución muy pequeña debido a la hidrólisis del agua por Fe (III). Como se esperaba, el As es retenido eficazmente en la schwertmannita, disminuyendo un 60%, de 300 a 120 µg/L. Las concentraciones del resto de elementos no experimentan variaciones significativas.



Fig. 3. El sistema de tratamiento pasivo de Mina Esperanza II. Obsérvese el diferente color de los precipitados de Fe (III) en los dos tanques de DAS-caliza: rojo (schwertmannita, pH 3) y naranja (ferribidrita, pH 6). Los puntos de muestreo se han notado con la letra M

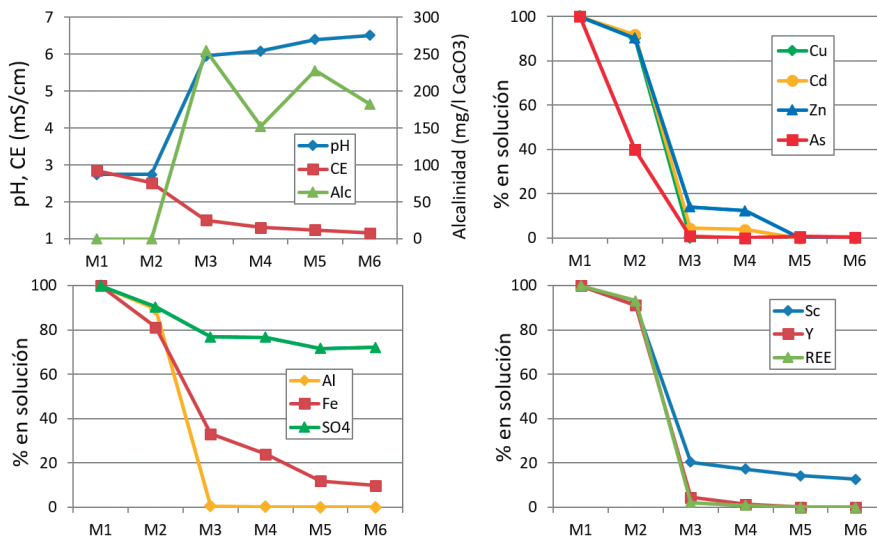


Fig. 4. Evolución de algunos parámetros químicos del agua a lo largo del tratamiento en Mina Esperanza II. Los puntos de muestreo son los descritos en la Figura 3

Los cambios más importantes en la química del agua ocurren dentro del primer tanque de DAS-caliza. El valor del pH aumenta hasta 6 y la alcalinidad alcanza 250 mg/L de CaCO_3 . La alcalinidad va disminuyendo a lo largo de los 32 meses de funcionamiento debido al agotamiento de la reactividad de la caliza. El Fe disminuye hasta el 33%, de 600 a 250 mg/L como resultado de la precipitación masiva de schwertmannita. El Fe que permanece en solución se atribuye a Fe(II). El resto de elementos en solución como Al, As, Cd, Cu, REE, Sc, Y y Zn (y Ni, Co, Cr, V, Pb, Ga, Ge no representados) se agotan o disminuyen por debajo del 20%. Aniones como As, Cr y V se adsorben o sustituyen S en schwertmannita y basaluminita (Carrero *et al.*, 2017), mientras que REE, Sc e Y se adsorben en basaluminita, mientras que el Cu se adsorbe o precipita como cuprita (Ayora *et al.*, 2016). El resto de los metales divalentes se adsorben en la superficie de la schwertmannita y basaluminita o probablemente precipitan como carbonatos complejos hidratados, como lo sugiere el aumento de la concentración de Zn en solución a medida que la alcalinidad disminuye con el tiempo (no representado). En la primera balsa de decantación se observa una disminución del Fe, debida a la oxidación de Fe, ahora más rápida debida al mayor pH. Al mismo tiempo la alcalinidad disminuye debido a la hidrólisis del agua por el nuevo Fe(III), así como a la precipitación de aragonito debido a la desgasificación de CO_2 a la salida del tanque.

El papel del segundo tanque de calcita DAS es menor. El valor del pH aumenta a 6,5 y los metales divalentes restantes se eliminan del agua por debajo del límite de detección, solo queda un 10% de Fe(II) en solución en concentraciones de alrededor de 80 mg/L. A lo largo de todo el sistema de tratamiento, el SO_4 disminuye de 3000 a 2000 mg/L debido a la precipitación de schwertmannita, basaluminita y yeso, pero el sistema DAS-caliza no puede agotar el SO_4 por debajo de la solubilidad del yeso. La conductividad eléctrica disminuye de 3 a un nivel inferior entre 1 y 2 mS / cm.

3.4. Evaluación ambiental y valorización de residuos del tratamiento

Después de 32 meses de funcionamiento, se estima una tasa anual de acumulación del primer tanque de DAS-calcita de 3 t de Al, 15 t de Fe, 380 kg de Cu, 380 kg de Zn, 10 kg de Cd, 10 kg de Co, 2 kg de As, 0,6 kg de Cd y 0,4 kg de Pb. Estos metales están alojados en la schwertmannita, basaluminita y en carbonatos complejos dispersos en una matriz inerte de virutas de madera que podrían representar el 50-80% del volumen total de sólido. Por lo tanto, es necesaria una evaluación ambiental de estos residuos ricos en metales. Con este fin, se han aplicado pruebas de lixiviación reguladas y procedimientos de extracción secuenciales a los residuos ricos en Fe y en Al. De acuerdo con la clasificación regulada, los residuos ricos en Fe deben considerarse peligrosos y los ricos en Al no peligrosos (Macías *et al.*, 2012).

Entre las diversas opciones para darle una segunda vida a los residuos de tratamiento destaca el posible uso como fuente de mineral de escandio, itrio y tierras raras (ScYREE). Estos elementos son materias primas de oferta limitada, pero demanda creciente para las tecnologías modernas. Las concentraciones de ScYREE en AMD pueden ser varios órdenes de magnitud más altas que en el resto de aguas naturales (Fig. 5A). Además, las aguas ácidas

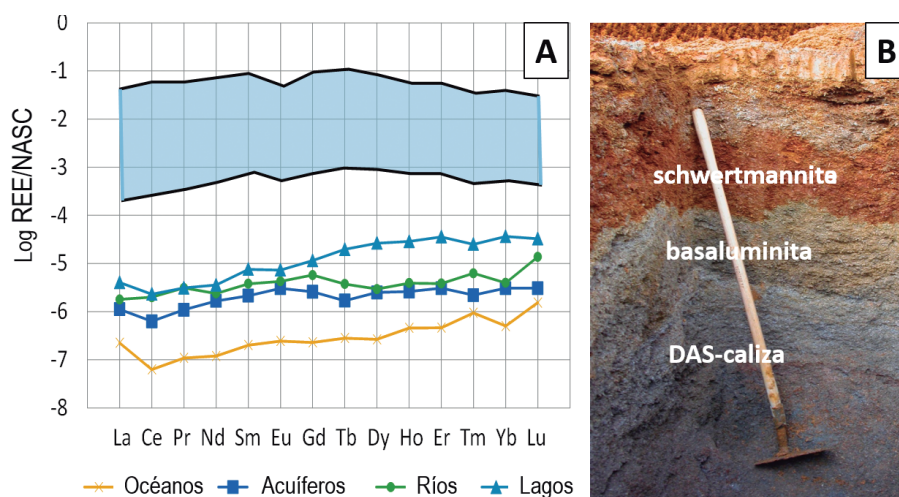


Fig. 5. A) Distribución de lantánidos de las aguas ácidas de la FPI (zona sombreada) y de promedios de aguas naturales (datos de Noak *et al.*, 2014) respecto al patrón norteamericano de arcillas (NASC); B) Zonación mineral en el residuo del tratamiento de DAS-caliza agotado de Esperanza-I

presentan un patrón de distribución de lantánidos convexo, enriquecido en los elementos intermedios y pesados, de mayor valor económico. Un inventario de las concentraciones de ScYREE en 21 muestras de AMD del FPI revela un amplio rango de variación de 0,3 a 10,6 mg/L, con un promedio ponderado por el caudal de 1,02 mg/L (Ayora *et al.*, 2016). Como se observa en la Figura 4, estos elementos quedan retenidos junto con el Al, por lo que se puede separar mecánicamente la zona de basaluminita del residuo, enriquecida en ScYREE (Fig. 5B).

A partir de las concentraciones de Al y ScYREE en las aguas de mina se puede estimar la ley de óxido de ScYREE que podría extraerse anualmente. Así, los valores estimados de 0,17 y 1,65% de ScYREE₂O₃ son comparables a 0,30 y 1,44%, medidos en el tratamiento de Esperanza-I y la planta piloto de Monte Romero, respectivamente. A partir de los caudales y concentraciones de Al y ScYREE en 21 muestras de AMD, una extrapolación aproximada de las reservas anuales de toda la FPI representaría de 70 a 100 t de ScYREE₂O₃ con una ley de 0,23% de ScYREE₂O₃ (Ayora *et al.*, 2016). Aunque las leyes medias pueden ser comparables a otros yacimientos y prospecciones, este inventario anual es tan solo el 0,05% de la producción anual mundial (USGS, 2019). Sin embargo, se espera que el drenaje ácido dure cientos de años y, por lo tanto, las reservas totales son prácticamente ilimitadas.

4. CONCLUSIONES

La Faja Pirítica Ibérica es una de las principales provincias de sulfuros masivos del mundo, que ha sido explotada durante siglos. Está constituida por sedimentos siliciclásticos y volcánicos, sin carbonatos, y más de cien dre-

najes de alta acidez se descargan en los ríos de la región sin ninguna neutralización natural.

El Fe (III) y Al disueltos son los principales responsables de la acidez de las aguas. La concentración de Fe (III) en los drenajes ácidos está controlada por la oxidación de Fe (II) y la formación de fases sólidas de Fe (III), especialmente schwertmannita. El arsénico es oxidado eficientemente a As (V) por el Fe (III) y se adsorbe en la schwertmannita. El Al y el resto de solutos se comportan de manera conservativa a un pH por debajo de 3,5. Este es el patrón del río Tinto, que comienza en una explotación minera abandonada, y es ácido desde el origen hasta el estuario. El río Odiel, sin embargo, transporta más agua y es inicialmente alcalino. La alcalinidad del río Odiel neutraliza los afluentes ácidos, y el Al y el Fe (III) precipitan como basaluminita y schwertmannita. El As, Sc, Y, REE y Cu en el río se agotan por debajo de los niveles de detección. Por el contrario, el resto de los metales divalentes (Zn, Mn, Co, Ni y Cd) se comportan de manera conservativa durante el proceso de mezcla de las aguas. Río abajo, después del agotamiento progresivo de su alcalinidad por los afluentes mineros, el río Odiel se vuelve ácido hasta el estuario. El uso ecológico y social del agua del río exige el tratamiento de los drenajes ácidos.

Los tratamientos pasivos convencionales en minas de carbón muestran un bajo rendimiento en las aguas ácidas de la Faja Pirítica Ibérica debido a la pasivación del reactivo y colmatación de los poros que aparecen después de unos meses de operación. Durante los últimos quince años se ha ensayado con éxito a escala real un nuevo tipo de tratamiento (DAS-caliza). Se basa en caliza de grano fino dispersada en una matriz porosa de virutas de madera. El sistema de tratamiento final consiste en una cascada de oxidación para promover la oxidación de Fe (II) a Fe (III), una laguna de decantación para sedimentar las partículas de schwertmannita, dos tanques sucesivos de DAS-caliza, seguidos de dos balsas de decantación. El tratamiento funcionó en Mina Esperanza-I durante 20 meses, cuando se agotó el reactivo, y ha estado operando en las minas Esperanza-II y Concepción durante 3 y 2 años, respectivamente. La acidez principal se elimina después del primer tanque y el agua tratada se pule en el segundo tanque.

Los residuos del tratamiento pueden considerarse residuos peligrosos y, por lo tanto, su acumulación plantea nuevos desafíos de gestión. La mezcla de arroyos ácidos y alcalinos y el tratamiento pasivo de aguas ácidas muestran que el escandio, itrio y tierras raras se retienen en el residuo de basaluminita. Las concentraciones y caudales medidos hasta ahora en la Faja Pirítica Ibérica sugieren que los residuos de tratamiento de aguas ácidas pueden representar una modesta fuente de estos elementos. En este sentido, el Faja Pirítica Ibérica podría funcionar como una pila de lixiviación a escala regional en el que la lluvia y el oxígeno actúan como fuerzas impulsoras naturales sin inversión de energía. Además de obtener los beneficios ambientales del tratamiento, se espera que la generación de aguas ácidas dure cientos de años y, por lo tanto, las reservas totales son prácticamente ilimitadas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado mediante los proyectos del Plan Nacional de I+D+I CGL2013-48460-C2-R y CGL2016-78783-C2-R, y los proyectos europeos LIFE-08- ENV/1225 E/117, ERAMIN PCIN-2015-256 y EIT/RAW MATERIALS/SGA2019/1.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Asta, M. P., Ayora C., Acero, P., Cama, J., 2010. Field rates for natural attenuation of arsenic in Tinto Santa Rosa acid mine drainage (SW Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 177: 1102-1111.
- 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: 7837-7853.
- 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 Elements and Yttrium from Passive-Remediation Systems of Acid Mine Drainage. *Environmental Science & Technology*, 50: 8255-8262.
- Carlson, L., Bigham J. M., Schwertmann U., Kyek A., Wagner F., 2002. Scavenging of As from Acid Mine Drainage by Schwertmannite and Ferrihydrite: A comparison with synthetic Analogues. *Environmental Science & Technology*, 36: 1712-1719.
- Carrero, S., Fernández-Martínez A., Pérez-López, R., Poulain, A., Salas-Colera, E., Nieto, J. M., 2017. Arsenate and Selenate Scavenging by Basaluminite: Insights into the Reactivity of Aluminum Phases in Acid Mine Drainage, *Environmental Science & Technology*, 51: 28–37.
- Gibert, O., Rötting T. S., Cortina, J. L., De Pablo, J., Ayora, C., Carrera, J., Bolzicco, J., 2011. In-situ remediation of acid mine drainage using a permeable reactive barrier in Aznalcóllar (SW Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 191: 287–295
- Grande, J.A., 2016. *Drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica: técnicas de estudio e inventario de explotaciones*. Servicio de Publicaciones, Universidad de Huelva, 348 p.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338: 3-14.
- Macías, F., Caraballo, M. A., Nieto, J. M., 2012. Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. *Journal of Hazardous Materials*, 229-230: 107-114.
- Neculita, C. M., Zagury, G. J., Bussièrre, B., 2007. Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: critical review and research needs. *Journal of Environmental Quality*, 36: 1-16.
- Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Cánovas, C. R., Olias, M., Ayora, C., 2013. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. *Environmental Science and Pollution Research*, 20: 7509-7519.
- Noack, C. W., Dzombak, D. A., Karamalidis, A.K., 2014. Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. *Environmental Science & Technology*, 48: 4317-4326.
- Oliás, M., Cánovas, C., Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., 2006. Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry*, 21: 1733-1749.
- Rötting, T. S., Thomas, R.C., Ayora, C., Carrera, J., 2008. Passive treatment of acid mine drainage with high metal concentrations using dispersed alkaline substrate. *Journal of Environmental Quality*, 37: 1741–1751

- Kimball, B. A., Runkel, R. L., Walton-Day, K., 2007. *Principal Locations of Metal Loading from Flood-Plain Tailings, Lower Silver Creek, Utah, April 2004*. U. S. Geological Survey, Scientific Investigations Report 2007-5248, 40 p.
- Sánchez-España, J., López Pamo, E., Santofimia, E., Reyes, J., Baretino, D., 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 20: 1320-1356.
- Sarmiento, A. M., Nieto, J. M., Olías, M., Cánovas, C.R., 2009. Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). *Applied Geochemistry*, 24: 697-714.
- Tornos, F., 2006. Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, 28: 259-307.
- USGS, 2019. *Mineral commodity summaries 2019*, U. S. Geological Survey. Disponible on-line: <https://doi.org/10.3133/70202434/>
- Utgikar, V. P., Tabak, H. H., Haines, J. R., Govind, R., 2003. Quantification of toxic and inhibitory impact of copper and zinc on mixed cultures of sulfate-reducing bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, 82: 306-312.
- Younger, P. L., Banwart, S. A., Hedlin, R.S., 2002. *Mine water: hydrology, pollution, remediation*. Kluwer, Dordrecht, 442 p.
- Ziemkiewicz, P. F., Skousen J. G., Simmons, J., 2003. Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems. *Mine Water and Environment*, 22: 118-129.