

Geología y geoquímica de mina Poderosa. Evaluación de la fuente de tierras raras en los drenajes ácidos de mina

Geology and geochemistry of Poderosa mine. Assessment of the source of rare earths in acid mine drainages

Rafael León, Francisco Macías, José María Fuentes y José Miguel Nieto

Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente. Universidad de Huelva, Campus "El Carmen", 21071, Huelva, España.
Rafael.Leon@dct.uhu.es

ABSTRACT

The Iberian Pyrite Belt (IPB) is a large metallogenic sulfide province, where around 1 m³/s of acid mine drainage (AMD) are generated, increasing the acidity and adding metal(oid)s to aquatic environments, creating a great concern worldwide. In addition, AMD has recently been considered a strategic alternative as a secondary source of rare earths elements (REE), due to its high concentration and its preferential enrichment in medium REE (MREE). The origin of REE in AMD is still uncertain, although recent studies suggest that preferential leaching of MREE enriched mineral phases may trigger the REE input during water-rock interaction. To study this geochemical process in the IPB, Poderosa mine has been selected, due to its high REE content and the current historical data available from AMD. In this work, preliminary studies have been carried out, allowing the definition of different lithologies that conform the Poderosa mine area, and which could behave as a source of REE in AMDs. It has been concluded, considering further studies in the future, that the contribution of REE to the leachate must be produced by the combined interaction of AMD with various sources, as there are no samples with a REE pattern similar to AMD.

Key-words: Iberian Pyrite Belt, REE pattern.

Geogaceta, 70 (2021), 35-38
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Introducción

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es una gran provincia metalogénica de sulfuros masivos situada en el SO de la Península Ibérica, extendiéndose en una franja de unos 230 km de largo y 40 km de ancho (Sáez et al., 1996). La gran concentración de depósitos de sulfuros masivos ha llevado a la explotación de la FPI de manera continua durante los últimos 4500 años (Nocete, 2006). Sin embargo, a pesar de que existen indicios de minería de sulfuros en la FPI desde la época prerromana, la explotación intensiva de los mismos se produjo a partir de 1850 (Olías y Nieto, 2015), dejando un vasto legado de pozos, galerías, cortas inundadas, escombreras, balsas de lodos u otros residuos mineros abandonados que favorecen la exposición de sulfuros ante los agentes atmosféricos, y por tanto a la generación de drenajes ácidos de mina (por sus siglas en inglés, AMD), que se cifra en hasta 1 m³/s

durante el estiaje (Ayora et al., 2013). Estos lixiviados ácidos presentan altas concentraciones de sulfatos y metales, y suponen una gran preocupación a nivel mundial (Akcil y Koldas, 2006) por su alto impacto al medio acuoso, durante periodos de tiempo que son muy prolongados debido a la longevidad de los procesos de generación de AMD (Younger, 1997).

Adicionalmente, los AMD contienen altas concentraciones de elementos de interés por su elevado potencial económico, cuya revalorización ha sido estudiada ampliamente por diversos autores (Macías et al., 2017; Hedin et al., 2020; Zhang y Honacker, 2020). Esta revalorización podría además contribuir a alcanzar uno de los principales desafíos de la industria minera, que consiste en el reciclaje o reutilización de los residuos mineros, con el objetivo de lograr la explotación sostenible de los depósitos a nivel mundial (Lottermoser, 2011).

RESUMEN

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es una gran provincia metalogénica de sulfuros, donde se generan alrededor de 1 m³/s de drenajes ácidos de mina (AMD), aportando acidez y metales al medio acuoso, generando una gran preocupación a nivel mundial. Por otro lado, los AMD también han sido considerados recientemente una alternativa estratégica como fuente secundaria de tierras raras (REE), debido a su alta concentración y su enriquecimiento preferencial en REE medias (MREE). El origen de las REE en los AMD es aún incierto, si bien, estudios recientes indican la lixiviación preferencial de fases minerales enriquecidas en MREE durante la interacción agua-roca. Para estudiar dicha interacción en la FPI se ha seleccionado mina Poderosa, por su alto contenido en REE y la disponibilidad de una serie histórica de datos del AMD. En este trabajo, se han realizado estudios preliminares que han permitido determinar las diferentes litologías que constituyen el área de mina Poderosa, y cuál de ellas podría contribuir como fuente de REE a los AMD. De forma preliminar se ha concluido que el aporte de REE al lixiviado debe producirse por la interacción combinada del AMD con diversas fuentes, al no existir muestras con un patrón de REE semejante al AMD.

Palabras clave: Faja Pirítica Ibérica, Patrón de REE.

Fecha de recepción: 01/01/2021
Fecha de revisión: 23/04/2021
Fecha de aceptación: 28/05/2021

A pesar de esta importancia, el origen de REE y del enriquecimiento en MREE en las aguas ácidas es aún incierta, si bien, estudios recientes indican que debe estar derivado de la lixiviación preferencial de fases minerales enriquecidas en MREE, tales como apatito u otras fases fosfatadas relacionadas, que se disuelven fácilmente durante los procesos de interacción agua-roca (Wallrich et al., 2020). En este sentido, nuestro objetivo es analizar dicha interacción en la FPI, para poder determinar finalmente el comportamiento y origen de las REE en los AMD. Para alcanzar dicho objetivo se ha realizado el estudio preliminar de la geología y geoquímica de los materiales que afloran en el entorno de mina Poderosa, cuyo sistema de galerías genera un lixiviado con concentraciones extremadamente altas de REE (Cánovas et al., 2020) bien caracterizadas mediante una serie histórica robusta de datos previamente recogidos.

En este sentido, se ha realizado un trabajo de campo intensivo apoyado en las hojas 938 3-2 y 938 3-3 de los MTN a escala 1:10000, que ha dado como resultado la obtención de una cartografía geológica a la misma escala del área de mina Poderosa, con una superficie aproximada de 3 km². Adicionalmente se seleccionaron hasta 14 puntos para la toma de muestras representativas de las diferentes litologías que se encuentran en el área de influencia de mina Poderosa para

su análisis químico, especialmente enfocado a las REE, y petrográfico.

Marco geológico e historia minera

Como se ha comentado anteriormente, los materiales que afloran en la zona de estudio pertenecen a la FPI, que está formada por unidades sedimentarias del Paleozoico Superior intercaladas por rocas volcánicas y depósitos de sulfuros masivos. Estratigráficamente se encuentra dividida en tres unidades llamadas Grupo Pizarroso Cuarácítico (Grupo PQ), el Complejo Vulcanosedimentario (CVS) y Grupo Culm (Schermerhörn, 1971), de muro a techo respectivamente.

El grupo PQ consiste en una gruesa alternancia de pizarras y cuarcitas del Devónico superior, predominando las cuarcitas a techo (Moreno y Sáez, 1990). Por su parte, el CVS es una secuencia heterogénea de potencia variable que presenta acunamientos laterales. Los materiales son de edad Devónico superior-Carbonífero inferior y están compuestos por una secuencia volcánica, donde se alternan episodios félsicos y máficos, intercalada con una secuencia sedimentaria detrítica/vulcano-detrítica. Además, existen depósitos de origen químico como son los niveles silíceos de cherts o jaspes, y los sulfuros masivos, que están formados fundamentalmente por pirita, y cantidades menores de calcopirita, esfalerita, galena o arsenopirita entre otros. Por

otro lado, el grupo Culm está compuesto por pizarras, areniscas y conglomerados de edad Carbonífera, resultado de un depósito turbidítico sinorogénico (Moreno, 1993). Finalmente, todos estos materiales fueron sometidos a metamorfismo de bajo grado durante la orogenia Varisca.

En este contexto, en el entorno de mina Poderosa aparecen materiales principalmente del CVS y en menor medida del grupo Culm. En cuanto a los sulfuros masivos, en esta mina se encuentran dos depósitos diferentes, ambos rodeados de rocas epiclásticas del CVS. La masa Norte tenía unas dimensiones de 175 m de largo y 7 m de espesor, mientras la Sur tenía 150 m de largo y 2 m de espesor. Ambas masas son predominantemente piríticas, con menores cantidades de calcopirita, calcosina y covellina (Pinedo Vara, 1963). Sobre estas se dispone una capa de gossan de 20-50 m de espesor. Por su parte, la actividad minera de la zona se remonta, al menos, a la época romana, quedando aún restos de galerías abandonadas (Cánovas et al., 2018), si bien, la minería a gran escala se desarrolló entre los años 1864 y 1924, durante los que se extrajeron 0.6 Mt de sulfuros (Gonzalo y Tarín, 1888; Pinedo Vara, 1963). Con posterioridad, únicamente se produjeron actividades menores como la obtención de Cu a partir del canaleo de los AMD o el aprovechamiento de los escombros de gossan. Finalmente, en 1990 se desarrollaron medidas ligeras de restauración.

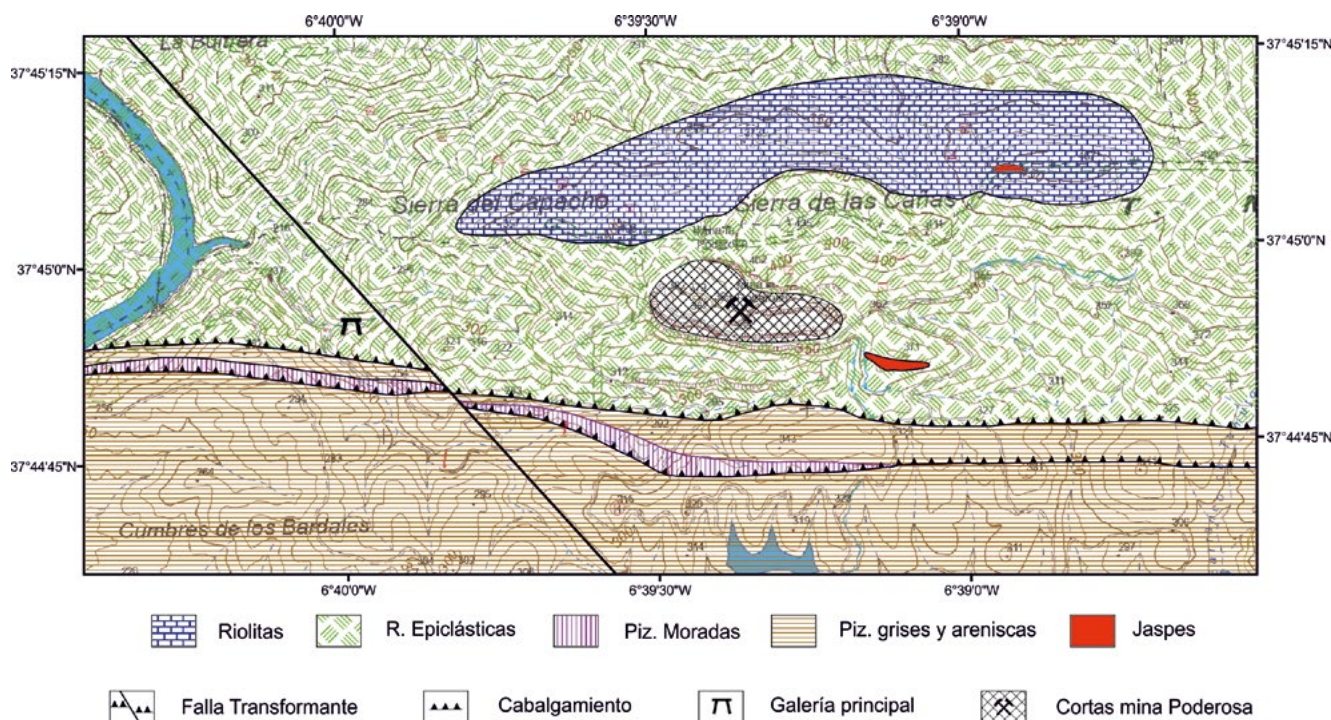


Fig. 1. Cartografía geológica de mina Poderosa. Ver figura en color en la web.

Fig. 1. Geological mapping of Poderosa mine. See color figure in the web.

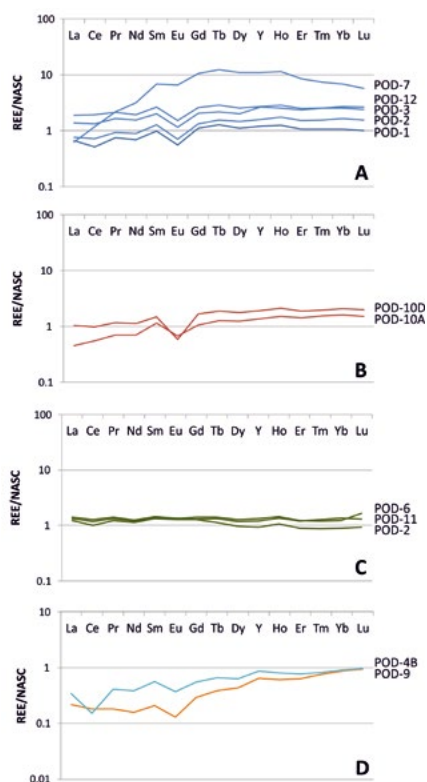


Fig. 2. Patrón de REE normalizado al NASC de las diferentes unidades de mina Poderosa: A, Rocas epicrostic ácidas. B, Riolitas. C, Pizarras moradas y grises, D, Jaspe y gossan. Ver figura en color en la web.

Fig. 2. NASC-normalized REE patterns of the different lithologies of Poderosa mine: A, Acidic epicrostic rocks. B, Rhyolites. C, Purple and gray shales, D, Jasper and gossan. See color figure in the web.

Geología de mina Poderosa

La secuencia litológica que se ha podido observar en el entorno de mina Poderosa (Fig. 1), está formada fundamentalmente por materiales del CVS. En primer lugar, se diferencia una potente secuencia de rocas epicrostic de composición ácida (dacítica-riolítica) donde se encuentran enclavadas ambas cortas y las galerías de este sistema minero. Al norte de esta unidad se sitúa otra gran formación de rocas coherentes de composición riolítica, resultado de un vulcanismo ácido inicial, que da lugar a relieves positivos. El contacto entre ambas unidades está caracterizado por la presencia de areniscas vulcanoclásticas con fragmentos de otras rocas incluidas en su matriz. Por otro lado, al sur aparece una unidad discontinua lateralmente de pizarras moradas con radiolarios, que son características del techo del CVS. Estas pizarras también aparecen como series de menor entidad en la cercanía de las cortas. Finalmente, completando las diferentes litologías que componen el CVS se encuentran los depósitos de origen químico. En

estos se incluyen las formaciones man-ganésíferas de jaspes que aparecen tanto en lentejones dando pequeños relieves como en pequeñas inclusiones entre las unidades epicrostic. Entre este tipo de depósito se incluyen los sulfuros, que afloran como diseminado en las rocas de la corta junto con el gossan que se formó en la parte superior de los mismos. En la corta también aparece una mineralización secundaria de malaquita que impregna rocas pizarrosas y epicrostic. Por su parte, el Culm aparece representado hacia el sur con una alternancia de pizarras grises y areniscas de grano fino.

En cuanto a la tectónica de la zona, al sur existen cabalgamientos que alteran la posición de las pizarras del Culm y del techo del CVS, enclavándolas por debajo de las unidades epicrostic que estratigráficamente se sitúan a muro. Además, al menos una falla transformante de entidad cartográfica ha sido observada en la zona.

Geoquímica de REE en mina Poderosa

Desde el punto de vista geoquímico, las diferentes unidades que se han podido observar presentan gran variedad en cuanto a su contenido total en REE (Tabla I).

Las rocas epicrostic son las que mayor concentración de REE presentan con una media de 285 ppm, sin tener en cuen-

Muestra	Tipo	ΣREE (ppm)
POD-1	Epicrostic	155
POD-2	Epicrostic	205
POD-3	Epicrostic	440
POD-4A	Jaspes	7
POD-4B	Jaspes	79
POD-5	P. Moradas	228
POD-6	P. Grises	267
POD-7	Epicrostic	801
POD-8	Sulfuro disem.	59
POD-9	Gossan	56
POD-10A	Riolitas	168
POD-10D	Riolitas	249
POD-11	P. Grises	275
POD-12	Epicrostic	340

Tabla I. Concentración de REE en las diferentes litologías de mina Poderosa.

Table I. REE concentration in the different lithologies of Poderosa mine.

ta la muestra POD-7, una muestra de rocas epicrostic ácidas representativas de una zona de la corta con mineralización de gran cantidad de minerales secunda-

rios de cobre (principalmente malaquita) y que presenta una cantidad extremadamente alta de REE. Menores concentraciones presentan las pizarras grises del CULM (media de 270 ppm), las pizarras moradas (228 ppm) o las riolitas (media de 209 ppm). Mientras, otras unidades observadas en la zona presentan concentraciones muy bajas de REE, lo que podría descartarlas, a priori, como posible fuente de aporte de REE a los AMD que se forman en este sistema minero. Es el caso de las formaciones de jaspes (entre 7 y 80 ppm), las rocas con diseminado de sulfuros (59 ppm) o el gossan (56 ppm).

Si atendemos al contenido relativo de las diferentes REE también se observa variabilidad. Para analizar este contenido relativo, se ha normalizado el patrón de REE según el NASC (North American Shale Composite; Taylor y McLennan, 1985). En este sentido, se observa que tanto las rocas epicrostic (Fig. 2A) como las riolitas (Fig. 2B) presentan un patrón similar, ligeramente enriquecidos en HREE, y en menor medida MREE, con una fuerte anomalía negativa de Eu. Una excepción es la muestra POD-7 (Fig. 2A) antes mencionada, que presenta un gran enriquecimiento relativo en MREE, con menor contenido en HREE y relativamente empobrecido en LREE. Además, la anomalía de Eu en esta unidad es mucho más ligera. Por otro lado, las pizarras tanto grises como moradas (Fig. 2C) presentan un patrón casi plano, con contenidos relativos muy similares en HREE, MREE y LREE y sin anomalía de Eu. Finalmente, el resto de muestras, al presentar bajas concentraciones no presentan un patrón claro. Si bien, tanto el Jaspe como el gossan (Fig. 2D) presentan un patrón de enriquecimiento relativo en HREE, con fuertes anomalías negativas en Ce y Eu respectivamente.

A pesar de esta diversidad de patrones de REE, ninguno se corresponde exactamente con el patrón de REE pre-

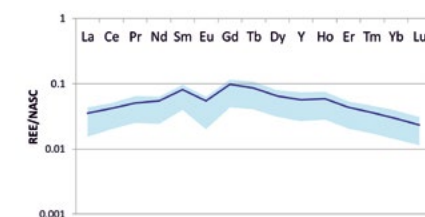


Fig. 3. Rango y promedio del patrón de REE normalizado al NASC del AMD de Poderosa. Ver figura en color en la web.

Fig. 3. Range and average of NASC-normalized REE patterns of Poderosa AMD. See color figure in the web.

sente en el AMD de mina Poderosa (Fig. 3), con lo que el aporte de REE al mismo no parece provenir de una única fuente, sino de la interacción de los lixiviados ácidos con varias de las litologías que componen esta área minera.

Conclusiones

El sistema de galerías de Mina Poderosa, por donde discurre el AMD afecta a una gran diversidad de unidades geológicas. Predomina la presencia de rocas epiclásticas ácidas y riolitas, pero también están presentes otras unidades importantes de pizarras tanto moradas, como grises que alternan con areniscas finas. Por otro lado, con menor representación cartográfica aparecen unidades de jaspes, sulfuros masivos y diseminados, y gossan. Esta baja presencia, junto con los bajos valores de REE que ofrecen, nos permite descartar estas últimas unidades como posible fuente del aporte de REE al AMD de Poderosa. Finalmente, la no existencia de patrones de REE en las rocas epiclásticas, riolitas o pizarras, similares al patrón que presenta el lixiviado del sistema minero, parece indicar que el aporte de REE al AMD debe estar causado por la interacción del mismo con una combinación de las diferentes litologías que afloran en el entorno de mina Poderosa. Para corroborar esta hipótesis, más estudios en profundidad son necesarios, como los enfocados a ensayos de lixiviación y el análisis de isótopos de Nd (Wallrich et al., 2020).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España a través del proyecto de investigación SCYRE (CGL2016-78783-C2-1-R). También nos gustaría agradecer a Aitor Cambeses (Editor adjunto), y a los revisores Carlos Ayora y Sergio Carrero por las sugerencias que mejoraron significativamente la calidad del manuscrito original.

Referencias

Akcil, A., y Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13), 1139-1145.
 Ayora C., Caraballo M.A., Macías F., Rötting T.S., Carrera J., Nieto J.M. (2013) Acid mine drainage in the Iberian Pyri-

te 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., y Castillo-Michel H. (2016). Recovery of Rare Earth Elements and Yttrium from Passive-Remediation Systems of Acid Mine Drainage. *Environmental Science and Technology*, 50, 8255-8262.
 Cánovas, C. R., Macías, F., y Olías, M. (2018). Hydrogeochemical behavior of an anthropogenic mine aquifer: Implications for potential remediation measures. *Science of The Total Environment*, 636, 85-93.
 Cánovas, C. R., Macías, F., Olías, M., Bassalote, M. D., Pérez-López, R., Ayora, C., y Nieto, J. M. (2020). Release of technology critical metals during sulfide oxidation processes: the case of the Poderosa sulfide mine (south-west Spain). *Environmental Chemistry*, 17(2), 93-104.
 Da Silva E., Ferreira E., Bobos I., Matos J.X., Patinha C., Reis A.P., y Fonseca E.C. (2009). Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in massive volcanic sulphide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Applied geochemistry*, 24, 383-401.
 Gonzalo y Tarín, J. 1888. Descripción física, geológica y minera de la provincia de Huelva. En *Memorias de la Comisión del Mapa Geológico de España*. Tomo II (Madrid. 660 pp.).
 Hedin, B. C., Hedin, R. S., Capo, R. C., y Stewart, B. W. (2020). Critical metal recovery potential of Appalachian acid mine drainage treatment solids. *International Journal of Coal Geology*, 231, 103610.
 Lottermoser, B. G. (2011). Recycling, reuse and rehabilitation of mine wastes. *Elements*, 7, 405-410.
 Macías, F., Pérez-López, R., Caraballo, M.A., Cánovas, C.R., Nieto, J.M. (2017). Management strategies and valorization for waste sludge from active treatment of extremely metal-polluted acid mine drainage: a contribution for sustainable mining. *Journal of Cleaner Production*, 141, 1057-1066.
 Moreno, C. (1993). Postvolcanic Paleozoic of the Iberian Pyrite Belt: an example of basin morphologic control on sediment distribution in a turbidite basin. *Journal of Sedimentary Petrology* 63, 1118-1128.

Moreno, C., y Saéz, R. (1990). Sedimentación marina somera en el devónico del Anticlinorio de Puebla de Guzmán, Faja Píritica Ibérica. *Geogaceta* 8, 62-64.
 Noack, C.W., Dzombak D.A., y 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.
 Nocete, F. (2006). The first specialised copper industry in the Iberian Peninsula: Cabezo Jure (2900-2200 BC). *Antiquity* 80, 646-654.
 Olías, M., y Nieto, J. M. (2015). Background conditions and mining pollution throughout history in the Río Tinto (SW Spain). *Environments*, 2(3), 295-316.
 Pérez-López R., Delgado J., Nieto J.M., y Márquez-García B. (2010). Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): A proxy for fluid-rock interaction and ancient mining pollution. *Chemical Geology*, 276, 29- 40.
 Pinedo Vara, I. (1963). *Piritas de Huelva. Su Historia, Minería y Aprovechamiento*. Ed. Summa, Madrid. 1003 pp.
 Sáez, R., Almodóvar, G. R., y Pascual, E. (1996). Geological constraints on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, 11(6), 429-451.
 Schermerhorn, L.J.G. (1971). An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero* 82, 239-268.
 Taylor, S.R. y McLennan, S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 1-312.
 USGS, 2020. *Mineral Commodity Summaries 2020*. U.S. Geological Survey, 2020, 204p.
 Verplanck, P.L., Antweiler, R.C., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E. (2001). Standard reference water samples for rare earth element determinations. *Applied Geochemistry* 16 (2), 231-244.
 Wallrich, I. L., Stewart, B. W., Capo, R. C., Hedin, B. C., y Phan, T. T. (2020). Neodymium isotopes track sources of rare earth elements in acidic mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 269, 465-483.
 Younger, P.L. (1997). The longevity of mine-water pollution: a basis for decision making. *Science of the total environment*, 194-195, 457-466.
 Zhang, W., y Honaker, R. (2020). Process development for the recovery of rare earth elements and critical metals from an acid mine leachate. *Minerals Engineering*, 153, 106382.