

CONAMA 2020

CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

Enriquecimiento de torio y uranio en drenajes ácidos de roca generados en El Bierzo (León)





Autor Principal: Esther Santofimia (Instituto Geológico y Minero de España)

Otros autores: Francisco Javier González (Instituto Geológico y Minero de España); Enrique López-Pamo (Instituto Geológico y Minero de España); Jesús Reyes (Instituto Geológico y Minero de España), Eva Bellido (Instituto Geológico y Minero de España)

1. ENRIQUECIMIENTO DE TORIO Y URANIO EN DRENAJES ÁCIDOS DE ROCA GENERADOS EN EL BIERZO (LEÓN)

2. PALABRAS CLAVES

Drenajes ácidos de roca, Pizarras de Luarca, Th y U, schwertmannita, goethita

3. RESUMEN

Tras la construcción de la autovía A6, en el sector del puerto del Manzanal en el Bierzo (León), se originaron grandes escombreras y rellenos de obra civil constituidos principalmente por pizarras de la formación Luarca (Ordovícico Medio), que presentan un alto contenido en pirita. La pirita se presenta como pequeños cristales dispersos en las pizarras o concentrada en filones de cuarzo de orientación preferente N100/45°NE, de espesor de hasta 20 cm y longitudes decamétricas. La disolución oxidativa de la pirita generó drenajes ácidos de roca (ARD), caracterizados por ser aguas ácidas (pH 2,5-3), sulfatadas, y con altas concentraciones en metales. Además, una fuerte anomalía de Th y U fue detectada con contenidos de hasta 300 y 150 µg/l respectivamente. Los ARD generados en esta zona han contaminado cursos fluviales generando una gran mortandad de peces y otros organismos acuáticos, y afectando a la vegetación del entorno.

Los objetivos del estudio han sido i) conocer qué litologías están enriquecidas en estos elementos y los procesos por los que se movilizan, ii) estudiar la geoquímica de las aguas ácidas generadas y iii) caracterizar los precipitados de hierro que se forman en este medio.

El estudio de las litologías se ha realizado usando técnicas petrográficas, mineralógicas y geoquímicas (microscopía óptica, DRX, EPMA, SEM, FRX, ICP-AES, ICP-MS). Las pizarras ricas en materia orgánica (TOC 1,16%) han mostrado abundantes cristales de pirita (<100 µm) dispersos en la matriz o formando venas junto a cuarzo. Estas pizarras, con contenidos promedio de Th y U de 18 y 2 µg/g respectivamente, contienen microgranos detríticos diseminados de alta resistencia a la alteración, como monacita (MTO_4 , donde M = REE, Ce, La, Y, Th; T = P, As) y xenotima (YPO_4) con cantidades menores de HREE, Ca, U, Th, Si, F y otros elementos). Además, no hay que descartar que estos elementos hayan sido adsorbidos por filosilicatos de las formaciones pizarrosas.

El torio se considera inmóvil en condiciones neutras y oxidantes, pero a bajo pH y en aguas sulfatadas, el Th y U se puede disolver como un complejo iónico con sulfato. Tras realizar cálculos a través de PHREEQC sobre la especiación química de Th y U, sabemos que el Th está presente en la solución como $Th(SO_4)_2$ al 65% y $Th(SO_4)_3^-$ al 27% y el U como UO_2SO_4 en 71%, UO_2^{2+} al 20% y $UO_2(SO_4)_2^-$ al 9%.

El estudio de los precipitados se realizó utilizando un conjunto de técnicas analíticas (DRX, FRX y SEM), que revelaron que estas fases minerales eran principalmente schwertmannita ($Fe^{3+}_{16}(OH,SO_4)_{12-13}O_{16} \cdot 10-12H_2O$) y goethita ($\alpha-Fe^{3+}O(OH)$). Una característica típica de la

schwertmannita es su alta superficie específica, por lo que es capaz de eliminar elementos disueltos en el agua a través de la adsorción. Los precipitados de hierro muestreados han mostrado un enriquecimiento de los siguientes elementos traza: Th > Cr > As > Cu > Zn > Ni > V > U, siendo Th el elemento traza más abundante, con contenidos de hasta 798 µg/g.

4. INTRODUCCIÓN

En la Cuenca minera del Bierzo, la intensa actividad minera en el pasado ha generado importantes focos de emisión de contaminación hídrica, como: desagües de minas subterráneas, escorrentías y drenajes de escombreras y presas de residuos, que hacen que la red fluvial reciba importantes aportes de carga contaminante que, por su naturaleza y extensión, así como por los elevados costes económicos de remediación, hacen complicada su recuperación medioambiental [1].

Las operaciones en la minería han dado lugar a la exposición de la pirita que acompaña al carbón, generando aguas ácidas de mina (AMD) que ayudan a la movilización de metales pesados y sulfuros. Además, en esta cuenca también se generan Drenajes Ácidos de Roca (ARD). Este tipo de drenaje se puede formar tanto por procesos naturales [2] como por actividades antrópicas [3,4].

Tras la construcción de la autovía A6 en el Bierzo (León, España) se acumularon grandes pilas de estéril que estaban constituidas básicamente por pizarras negras de la formación Luarca (Ordovícico Medio). Estas litologías se caracterizan por un alto contenido de pirita. Tras la disolución oxidativa de la pirita se generaron drenajes, caracterizados como aguas ácidas sulfatadas con altas concentraciones de metales (Fig. 1A). La generación de estos ARD ha afectado al arroyo de La Silva el cual es tributario del río Tremor. Desde un punto de vista medioambiental la zona que abarca los alrededores al río Tremor es compleja, existiendo varios arroyos con una o ambas vertientes ocupadas por varios km de escombreras (arroyo San Esteban, arroyo de Rodrigatos y arroyo de La Silva); pueblos con el entorno urbano degradado por grandes escombreras; amplias superficies con grandes cielos abiertos sin restaurar o en fase de restauración que necesitan de medidas intensivas, en el tiempo, para recuperar el espacio natural degradado, incluido suelos restaurados con una alta pérdida de productividad biológica debido al deterioro de las propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos originarios [5].

Si nos centramos en cómo afectan los ARD y AMD a las aguas superficiales y a los organismos acuáticos que habitan en ellas, podemos decir que el arroyo de La Silva desde un punto de vista biológico es un río muerto, debido fundamentalmente al pH de sus aguas, el cual oscila entre 2,7, cerca de su nacimiento y 4,5 en las proximidades del río Tremor. Estos valores de pH, junto con las elevadas concentraciones de metales pesados disueltos en las aguas y la existencia de la precipitación mineral, imposibilitan la presencia de ictiofauna y son la causa de la escasa diversidad de macroinvertebrados [5].

Para reducir el efecto de la contaminación del arroyo, se construyó un sistema de tratamiento pasivo (Fig. 1C), el cual estaba constituido por un canal calizo abierto, unas balsas de decantación y un humedal final, siendo valorado como la única opción viable debido a la orografía del valle [6].

Durante el primer año de su construcción se llevó a cabo un seguimiento de la evolución hidroquímica del arroyo [6], durante el cual se observó una fuerte anomalía de Th y U tanto en el agua, como en los precipitados muestreados.

En todo el mundo, la presencia de radionucleidos como el uranio (U) y el torio (Th) generalmente se asocia con rocas félsicas, depósitos de tipo veta, rocas intrusivas pegmatíticas y depósitos fosfatados, además de ambientes volcánicos y sedimentarios que contienen areniscas, rocas de origen metasomático o rocas metamórficas [7-9].

El torio se encuentra en la naturaleza solamente como catión tetravalente. El elemento generalmente se encuentra como elemento traza en fosfatos, óxidos y minerales silicatados. También puede estar presente en arcillas por sorción o como coloides en el suelo [10]. Los minerales formados por torio, como la torianita (ThO_2) y la torita (ThSiO_4), son catalogados como raros. La torianita y la uraninita, la torita y el circón son minerales isomorfos. La principal fuente de torio es la monacita ($\text{Ce,La,Y,Th} \text{PO}_4$), que normalmente contiene de un 3 a un 9% y hasta un 20% de ThO_2 . El UO_2 ígneo puede formar una solución sólida completa con ThO_2 [11]. La mayoría de los minerales que contienen Th son altamente refractarios a la intemperie y el torio se ha considerado durante mucho tiempo un elemento muy insoluble e inmóvil en las aguas naturales [12].

Con este trabajo se quiere conocer: i) que litologías de la zona contienen minerales con Th y U, ii) qué procesos se dan en esta área que favorecen la disolución de estos elementos en el agua, iii) las características físico-químicas de los ARD y iv) las características de los minerales precipitados en las aguas ácidas.

5. METODOLOGÍA

Los trabajos de campo fueron llevados a cabo en julio de 2016, en los que se reconocieron las litologías y mineralizaciones en el área de estudio y se muestrearon rocas, precipitados y aguas del arroyo de la Silva y sus tributarios. Se ha empleado la sonda multi-paramétrica HI 9828 de Hanna, para la medida de pH, potencial redox (ORP), temperatura (T), oxígeno disuelto (OD) y conductividad eléctrica (CE).

Todas las muestras de agua son filtradas a $0,45 \mu\text{m}$ con filtros de nitrocelulosa Millipore, almacenadas en botes de polietileno de alta densidad de 125 ml, y se acidifican con HNO_3 concentrado las muestras destinadas a analítica de metales. Las muestras se conservan hasta su llegada al laboratorio en oscuridad evitando temperaturas extremas.

Los resultados directos de K en %, U y Th en $\mu\text{g/g}$ en las litologías se obtuvieron con el detector de radiación portátil (RS-125 super-SPEC).

En las **muestras de aguas** las determinaciones de aniones mayoritarios SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , PO_4^{3-} y SiO_2 se han realizado por Espectrofotometría de Absorción UV-Vis con un autoanalizador de flujo continuo Alliance Integral Plus y la de elementos metálicos mayoritarios Na, K, Mg, Ca, se realizan por AAS con un equipo Varian SpectrAA 220 FS. Las determinaciones de elementos traza, dependiendo de su contenido, se realizaron por ICP-AES (Varian Vista MPX) o ICP-MS (Agilent 7500 ce): Al, Mn, Fe, Zn, Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Sb, Tl, Th, V y U. Dependiendo

de los valores de pH y conductividad eléctrica algunas determinaciones de S o SiO₂ se realizaron por ICP-AES (Varían Vista MPX).

Las **muestras sólidas (precipitados y rocas)** se secaron a temperatura ambiente y se molieron a tamaño de análisis en molino de ágata. La determinación de los elementos mayoritarios Si, Al, Fe, Ca, Ti, Mn, K, Mg, Na y P se realizó por FRX por dispersión de longitudes de onda con un equipo PANanalytical MagiX. El Na fue analizado por AAS con un equipo Varian SpectrAA 220 FS previa fusión con metaborato de litio. La pérdida por calcinación fue determinada a 950 °C. La determinación de S total y de C orgánico total (COT) se efectuó mediante combustión con oxígeno en un horno de inducción y medida con un detector de infrarrojo de estado sólido, empleando un analizador elemental Eltra CS-800. Dependiendo de la cantidad de muestra disponible o de la matriz de la muestra, diferentes elementos traza fueron determinados por FRX (PANanalytical MagiX) o por ICP-MS (Agilent 7500 ce) o ICP-AES (Varian Vista MPX). Las determinaciones por FRX se realizan sobre una pastilla de 8 g de muestra prensada con Elvacite, utilizando el programa Protrace. La preparación de las muestras de precipitados para su determinación por ICP-MS o ICP-AES es la digestión de las muestras por adiciones repetidas de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno (método EPA 3050B). Los elementos U, Th y REE se determinaron realizando una fusión con metaborato de litio y midiendo con un equipo de ICP-MS.

El análisis mineralógico por DRX se realiza en un equipo PANanalytical X'Pert Pro, con tubo de Cu, monocromador de grafito y rendija automática. Los barridos se efectúan de 10° a 80° con una duración de 300 minutos. La identificación de las especies minerales se realiza con el software X'Pert y la base de datos ICDD.

Para el análisis de especiación química de las aguas se utilizó el software PHREEQC [13] (versión 3.3.8). Se calculó el equilibrio químico entre las fases sólidas y disueltas en el arroyo de La Silva y se obtuvieron las especies dominantes y los complejos iónicos formados en el agua, así como los índices de saturación que indican la posible formación de minerales utilizando las bases de datos Wateq4f [14] y sit.dat. Los datos termodinámicos adicionales para la schwertmannita se tomaron de [15].

6. CONTEXTO GEOLÓGICO E HIDROLÓGICO

El valle del arroyo de La Silva descansa sobre pizarras negras del Ordovícico Medio [16] con alto contenido de pirita, que se conocen localmente como pizarras de Luarca (Fig. 1B). Se caracterizan por ser formaciones masivas de pizarras gris-negras de grano fino con abundante materia orgánica (Fig. 1B).



Figura 1. A) Precipitados de hierro en la cuneta de la autovía A6 en el PK 352, B) pizarras con filones de cuarzo y pirita, C) canal calizo con una balsa de decantación y D) túnel construido para conducir las aguas del arroyo La Silva, por su margen derecha se incorporan las aguas del arroyo de La Retuerta.

La pirita rellena tres sistemas de fracturas extensionales en las pizarras [17]. El arroyo de La Silva se encuentra situado al este de la comarca del Bierzo en la provincia de León (España). Tiene 7,6 km de largo y es un afluente del río Tremor. El sistema de tratamiento pasivo se construyó a lo largo de un tramo de 2 km, desde el nacimiento del arroyo hasta la localidad de La Silva. Todas las muestras se tomaron en esta zona. En la figura 2, se muestra un croquis de las estaciones de muestreo. El diseño del tratamiento pasivo y sus especificaciones son presentados en [6].

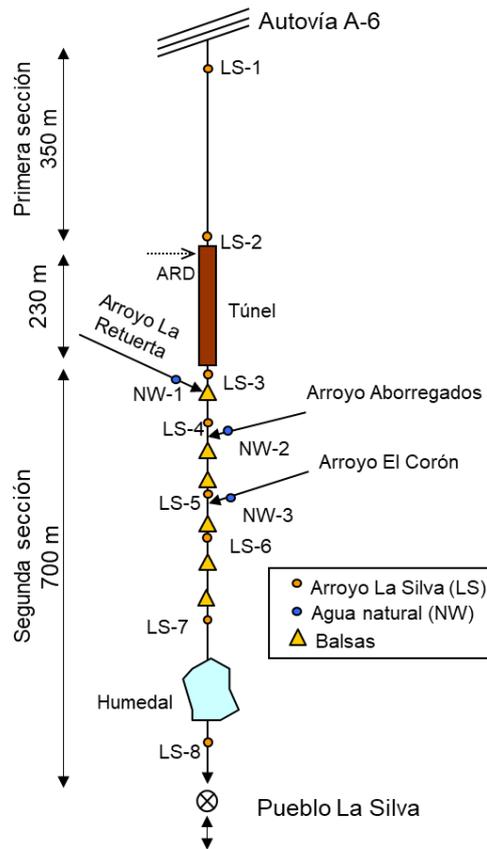


Figura 2. Puntos de muestreo de agua en el tramo en el que se construyó el tratamiento pasivo, croquis modificado de [6].

7. RESULTADOS

7.1. Características hidroquímicas del agua de La Silva

El drenaje ácido de roca de La Silva se caracteriza por presentar concentraciones elevadas de sulfato (hasta 2283 mg/l) y metales (Al, Fe, Mn, Ni, Zn, Co, Cu, Th y U). Este conjunto de elementos presenta unas concentraciones que son superiores, entre uno y cuatro órdenes de magnitud, a la de las aguas naturales del entorno (Tabla 1).

Las muestras tomadas en las estaciones T-1 y LS-3 presentaron los valores más bajos de pH (2,91-3,16), junto con los valores más altos de conductividad eléctrica (CE 3038-2375 $\mu\text{S}/\text{cm}$), lo que indica que son las aguas más mineralizadas. Son en estos dos puntos dónde se midieron los valores más elevados de Th (112-177 $\mu\text{g}/\text{l}$) y U (52-103 $\mu\text{g}/\text{l}$) disueltos, además, sólo en estas estaciones se encontraron valores de PO_4^{3-} disueltos (5,18-2,24 mg/l).

Con respecto a las otras estaciones, los valores de pH (3,81-4,68) son algo más elevados, pero aún se pueden considerar bajos. Las CE varían entre 662 y 393 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabla 1. Parámetros físico-químicos y química del agua de las diferentes estaciones muestreadas en el arroyo de La Silva y sus tributarios (ver Fig. 2).

Estación	pH	CE μS/cm	OD %	SO ₄ mg/l	Na mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Ca mg/l	COT mg/l	PO ₄ mg/l	Fe mg/l	Al mg/l	Mn mg/l	Zn mg/l	Cu μg/l	Co μg/l	Cr μg/l	Ni μg/l	Th μg/l	U μg/l
LS-2	4,68	662	50	128	70,9	0,64	8,23	33,2	1,45	<l.d.	0,15	5	0,43	0,10	0,03	0,06	0,26	0,11	0,14	0,51
T-1	2,91	3038	69	2283	54,0	0,30	108	38,7	2,07	5,1	29,92	123	2,89	1,41	1,06	1,07	28,00	2,03	112	52,2
LS-3	3,16	2375	59	1644	59,1	0,44	82,4	51,6	1,46	2,2	38,66	209	4,89	2,20	1,68	1,77	44,00	3,64	177	103
LS-4	3,81	592	71	277	12,4	0,22	13,1	20,9	1,78	<l.d.	3,07	34	0,86	0,38	0,29	0,29	6,30	0,56	14,0	13,8
LS-5	4,13	425	78	189	8,9	0,17	9,48	20,3	1,35	<l.d.	1,03	22	0,70	0,25	0,18	0,20	2,87	0,36	3,27	8,11
LS-6	4,33	385	67	174	8,1	0,15	8,58	19,3	1,43	<l.d.	0,78	19	0,63	0,22	0,16	0,18	2,37	0,33	2,14	7,02
LS-7	4,51	387	102	172	8,3	0,15	8,95	24,6	1,55	<l.d.	0,59	18	0,61	0,21	0,15	0,17	1,70	0,31	1,33	6,60
LS-8	4,48	393	74	171	8,4	0,17	8,75	27,3	2,38	<l.d.	0,39	16	0,59	0,20	0,14	0,16	1,22	0,30	0,90	6,13
NW-1	6,96	39	67	4,48	2,59	0,23	0,94	2,72	2,17	<l.d.	0,33	0,78	0,07	0,004	0,001	0,002	<l.d.	0,005	<l.d.	<l.d.
NW-2	4,25	153	80	53,0	1,79	0,06	2,68	1,76	1,48	<l.d.	0,10	7,28	0,50	0,082	0,052	0,096	1,170	0,116	0,09	1,22
NW-3	5,83	18	78	3,56	0,98	0,05	0,65	0,69	1,41	<l.d.	0,12	0,35	0,04	0,006	<d.l.	0,002	<l.d.	0,004	<l.d.	<l.d.

Las aguas naturales destacan principalmente por ser aguas con muy baja mineralización, como por ejemplo las muestras del arroyo de La Retuerta (NW-1) y el arroyo Corón (NW-3) con CE de 39 y 18 μS/cm. Por otro lado, el arroyo de Aborregados (NW-2) presenta una CE mayor, debido a que este arroyo recibe un AMD procedente de una escombrera. Esta afección se manifiesta principalmente por altos valores en sulfato (53 mg/l) y Al disuelto (7,28 mg/l) (Tabla 1).

Las estaciones T-1 y LS-3, cómo se ha comentado anteriormente, son las muestras con el pH más bajo. La hidrólisis del Fe³⁺ tiende a tamponar el sistema a esos pH (≤3,5) a través de la precipitación mineral, formándose oxihidróxidos como la goethita o, oxihidroxisulfatos como la schwertmannita, cuya reacción química es la siguiente:



Dónde $1 \leq x \leq 1,86$; estos datos han sido obtenidos tras los estudios llevados a cabo por [15,18].

Además, en el arroyo, tras la estación LS-3 (Figs. 1D y 2), se va incorporando agua de los arroyos naturales, lo que genera un incremento en el pH -fundamentalmente por el proceso de dilución ya que estas aguas presentan valores bajos de bicarbonato- generándose una fuerte hidrólisis y la consiguiente precipitación de oxihidróxidos de Fe, que hace que este elemento sea eliminado del medio.

Tras la eliminación total del Fe disuelto (estación LS-5), cualquier aporte de alcalinidad favorecerá el incremento del pH hasta un valor de 4-4,5, dónde el pH se estabiliza nuevamente por el tampón químico que genera la hidrólisis del Al. Los precipitados que suelen formarse son alunita o hidrobasaluminita [6].

7.2. Características petrográficas, mineralógicas y geoquímicas de las litologías

Las litologías predominantes en el entorno del arroyo de La Silva son pizarras grises a negras intensamente foliadas de grano fino con abundantes pátinas de oxihidróxidos de Fe superficiales

en algunos de los sectores reconocidos (Fig. 1). Las pizarras presentan filones de cuarzo de espesor centimétrico (hasta 20 cm) y desarrollo métrico con sulfuros (esencialmente pirita) dispersos y ocasionalmente concentrados en las salbandas, con hábitos subidiomorfos a idiomorfos (Fig. 3C). Estos filones presentan orientaciones preferentes subparalelas a la esquistosidad principal. La pirita también aparece finamente diseminada en las litologías pizarrosas más oscuras y con abundante materia orgánica, y también rellenando diaclasas. Ocasionalmente se ha observado pirita rellenando charnelas de pliegues y diaclasas.

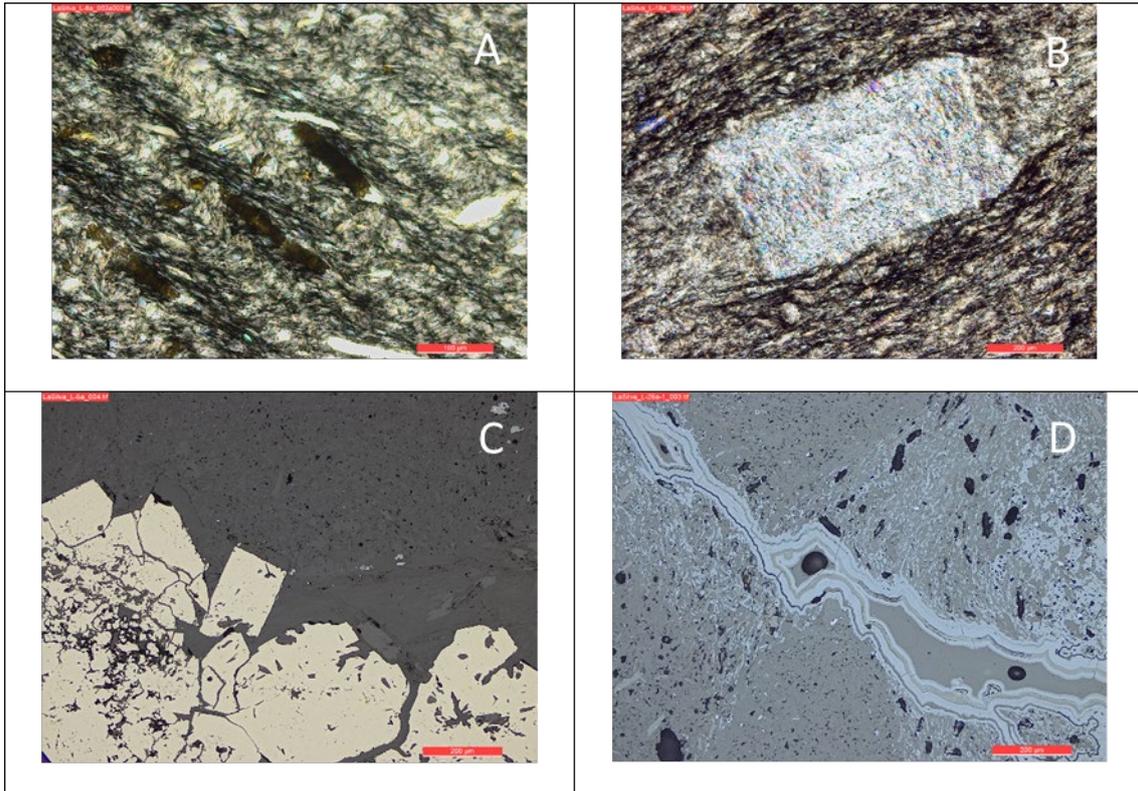


Figura 3. Fotografías de microscopio óptico de luz polarizada. A) Pizarras negras intensamente foliadas con cristales elongados de ilmeno-rutilo subparalelos a los planos de foliación, B) porfiroblasto de andalucita con desarrollo de sombras de presión, C) agregado de cristales subidiomorfos de pirita en un filón de cuarzo-pirita que encaja en las pizarras (luz reflejada) y D) relleno coloforme de oxihidróxidos de Fe en fracturas de las litologías pizarrosas (luz reflejada).

Bajo el microscopio petrográfico de luz polarizada (Fig. 3) se observa que las pizarras están fundamentalmente formadas por granos subredondeados de cuarzo, filosilicatos (clinocloro, sericita y moscovita) y feldespatos y en menor medida turmalina. Se han reconocido al microscopio óptico (Fig. 3) y en microsonda electrónica (Fig. 4) pequeños granos de otros minerales como monacita, xenotima, ilmeno-rutilo y circón que aparecen de modo disperso entre los filosilicatos (Figs. 3A y 4A-C). En ocasiones se observan cristales tabulares subidiomorfos (porfiroblastos) que corresponden a andalucita tipo quiastolita y que presentan sombras de presión a su alrededor (Fig. 3B). De modo accesorio aparece pirita diseminada entre los silicatos en forma de pequeños cristales. Ocasionalmente se observan minerales secundarios de alteración de la pirita, esencialmente formados por agregados coloformes de oxihidróxidos

de Fe (goethita) que rellenan microfracturas (Figs. 3 y 4D). La materia orgánica abunda en estas pizarras y aparece distribuida de modo subparalelo a la foliación tectónica de las rocas.

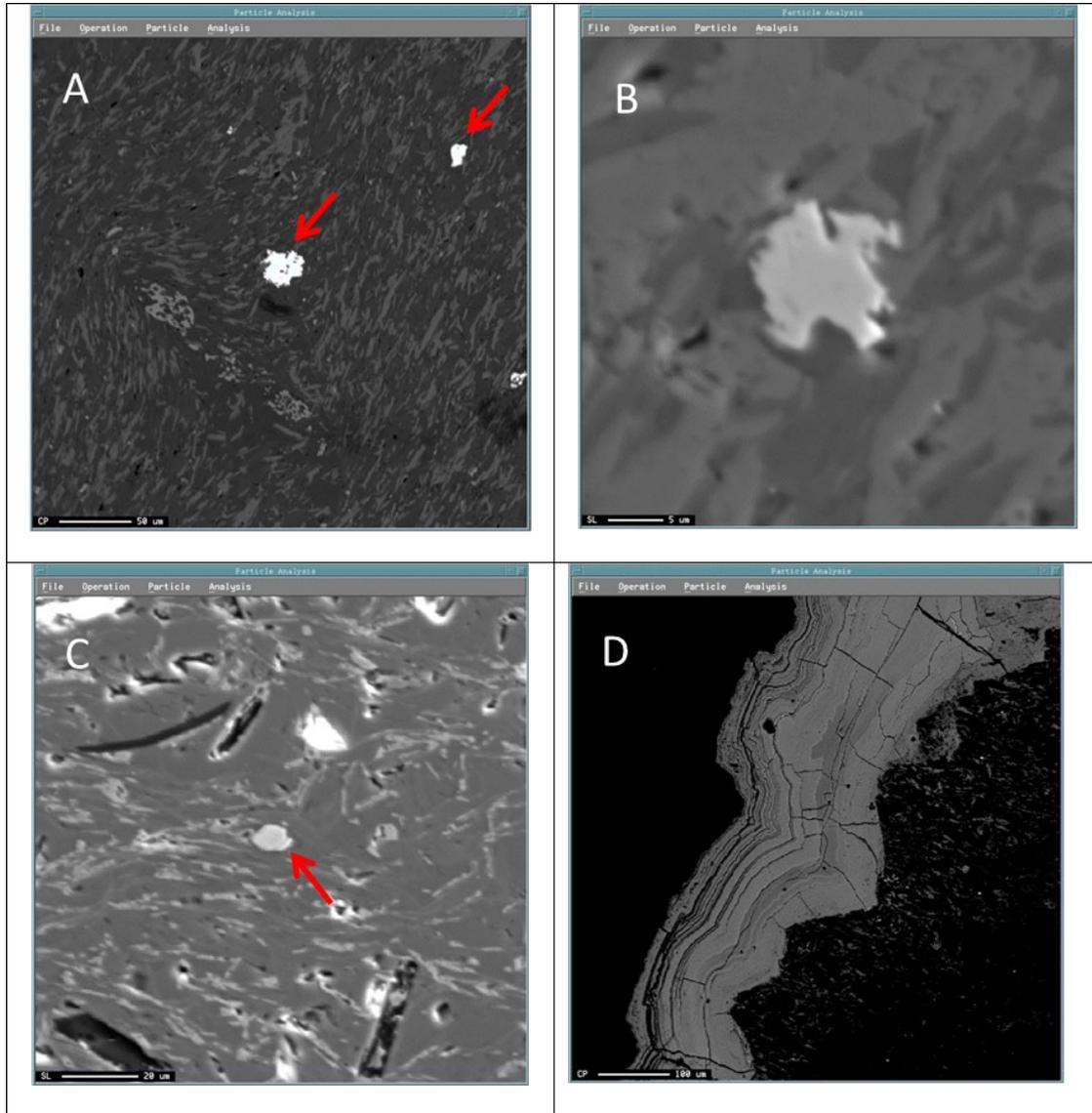


Figura 4. Fotografías de EPMA. A) Monacitas ricas en Th y U en pizarras negras foliadas, B) detalle de xenotima diseminada en las pizarras, C) cristal subidiomorfo de circón y D) relleno coloforme de oxihidróxidos de Fe rico en tierras raras en fracturas de las litologías pizarrosas.

Los resultados de los análisis de campo mediante el detector de radiación portátil han dado contenidos de Th para las pizarras ordovícicas de entre 19 y 34 $\mu\text{g/g}$ y para el U entre 2 y 7 $\mu\text{g/g}$. Estos resultados han sido corroborados en los análisis de ICP-MS para las litologías pizarrosas estudiadas siendo los contenidos medios en muestra total de U inferiores a 4 $\mu\text{g/g}$ y los contenidos de Th oscilando entre 16 y 32 $\mu\text{g/g}$. Las pizarras negras, más ricas en materia orgánica y con abundante pirita finamente diseminada tienen los contenidos mayores de Th y U y también de P y Ce. Los estudios de microsonda electrónica muestran que las litologías pizarrosas tienen

minerales ricos en Th y U como la monacita y la xenotima y contenidos puntuales medidos en estos minerales que oscilan entre 0,02-0,15% UO_2 y 0,12-1% ThO_2 .

7.3. Caracterización de los precipitados

Los precipitados de hierro fueron identificados visualmente y muestreados en aguas ácidas ($pH < 3,5$), tamponadas por el catión Fe^{3+} y con alta concentración de sulfato (estaciones T-1, LS-3 y LS-4, Fig. 5).



Figura 5. A) Precipitados de hierro en el interior del túnel (T-1), B) precipitados de aluminio y hierro en el interior del túnel, C) precipitados (LS-3) a la salida del túnel y D) en la estación LS-4, tras incorporarse el arroyo natural de La Retuerta.

Tras el análisis de los resultados obtenidos por DRX podemos decir que las fases minerales principales son schwertmannita y goethita. Además, algunas de estas muestras presentaron otros minerales (p. ej., cuarzo, illita), asociado a la contaminación durante el proceso de muestreo (Tabla 2).

Las muestras que fueron catalogadas como schwertmannita a través de DRX, presentaron un contenido de Fe (como Fe_2O_3) entre 52,6-53,7 wt. %, de S (como S) entre 3,33-4,11 wt. %, lo que da ratios molares de Fe/S en el rango de 5,2 y 6,4, coincidiendo con los datos aportados desde otras investigaciones para este mineral ($Fe/S_{molar} = 4,6-8$ por ejemplo [15,18,19,20,21]).

Tabla 2. Composición química y mineralógica de los precipitados de hierro. <l.d. (límite de detección), Gt. goethita, Sch. schwertmannita, Q cuarzo, Illit. illita, Y yeso.

Muestra	Mineral DRX	Estación	Elementos mayoritarios (wt. %)												
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	S	Fe/S _{molar}	PPC
1	Gt.+Y	T-1	0,71	2,59	57,2	1,40	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	3,80	<l.d.	2,71	8,46	34,02
2	Sch.+Q.	T-1	4,57	4,15	52,6	0,2	<l.d.	<l.d.	0,24	<l.d.	2,2	0,2	3,99	5,28	*
3	Sch.+Q.	LS-3	3,17	2,87	53,7	0,1	<l.d.	<l.d.	0,2	<l.d.	3,61	0,09	4,11	5,24	36,47
4	Sch.+Gt.	LS-3	3,06	3,29	53,3	0,1	0,11	<l.d.	0,25	<l.d.	5,12	0,07	3,33	6,42	*
5	Gt.+Illit.+Q.	LS-4	7,35	7,0	41,80	0,2	0,100	<l.d.	0,32	0,15	1,45	0,15	1,95	8,59	*
6	Sch.	LS-4	0,44	2,6	57,30	0,1	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	3,44	<l.d.	2,62	8,77	36,64

Muestra	Mineral DRX	Estación	Elementos traza (µg/g)																
			Ag	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Th	U	V	Zn
1	Gt.+Y	T-1	<l.d.	52,5	7,33	0,2	<l.d.	28,2	101	58,6	1,32	199	2,06	0,25	3,09	471	9,7	1,78	58,7
2	Sch.+Q.	T-1	<l.d.	36,3	47,7	0,4	<l.d.	10,8	137	38,8	0,57	35,8	11,4	1,22	2,86	715	5,7	11,1	23,3
3	Sch.+Q.	LS-3	<l.d.	57,4	51,9	0,3	<l.d.	9,75	105	33,6	2,35	19,4	6,66	1,14	2,57	403	6,2	14,5	33,1
4	Sch.+Gt.	LS-3	<l.d.	205	94,7	0,5	<l.d.	3,48	91,9	65,8	2,38	14,8	6,93	4,14	3,96	288	11	38,8	13,4
5	Gt.+Illit.+Q.	LS-4	0,2	36,8	69,3	0,8	<l.d.	35,6	133	168	1,01	71,4	11,3	1,47	5,38	768	22	18,7	77,5
6	Sch.	LS-4	<l.d.	58,8	4,37	0,2	<l.d.	1,63	99,6	46,1	<l.d.	3,3	2,37	1,07	2,39	470	13	1,93	3,32

Por otro lado, las muestras que presentaron valores más elevados ($Fe/S_{molar}=8,5-8,8$, Tabla 2) corresponden a muestras clasificadas como goethita por DRX (muestras 1 y 5). La metaestabilidad de la schwertmannita y su transformación a goethita es un proceso conocido [15,22,23]. Durante este proceso de transformación hay una pérdida de sulfato en la estructura mineral, lo que genera un incremento del ratio Fe/S_{molar} .

La muestra 6 presentó el valor más elevado en el ratio Fe/S_{molar} , típico de la composición de la goethita, a pesar de que a través de la DRX se clasificó como schwertmannita (Tabla 2).

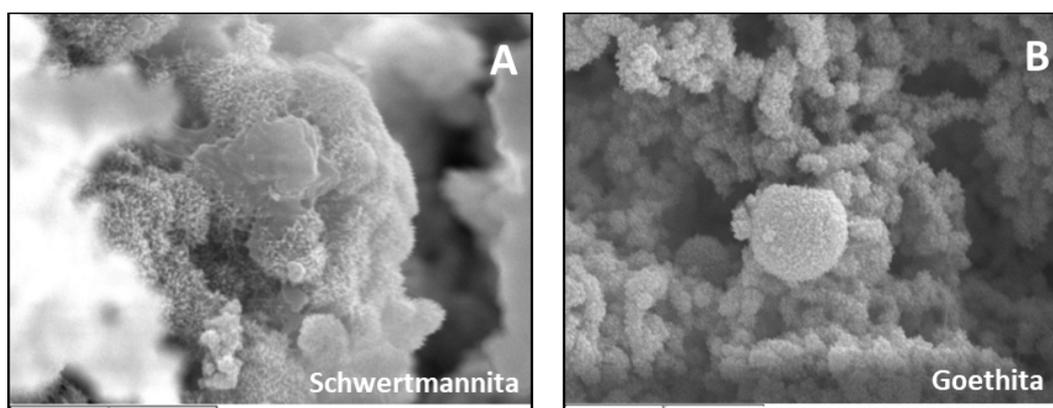


Figura 6. Imagen de SEM, A) schwertmannita, dónde la formación de agregados de nanocristales en forma de erizo da como resultado una gran superficie específica y alta capacidad de adsorción y B) goethita, que forman agregados esféricos.

Las muestras, desde su llegada al laboratorio y su posterior distribución, para ser analizadas por varias técnicas analíticas, puede conllevar tiempo, y con ello una posible evolución/transformación. Tras estudiar estas muestras por SEM, se pudo concluir que en esta

muestra coexisten ambas fases minerales (Fig. 6), además, fue confirmado por el EDS. También fueron encontradas concentraciones relativamente altas de Th y U.

8. DISCUSIÓN

El comportamiento de los contaminantes en las aguas ácidas de roca o de mina está controlado por varios factores, como la mineralogía primaria de la fuente, las condiciones de meteorización y el régimen hidrológico. Además de estos factores, la precipitación de fases minerales, tales como goethita y schwertmannita, juega un papel determinante en el control de los contaminantes.

Aunque el Th y el U son elementos encontrados en los minerales de esta área, llama la atención las altas concentraciones de Th medidas en las aguas ácidas, y en menor medida de U, y más aún, las altas concentraciones obtenidas en Th en los precipitados estudiados.

8.1. Minerales enriquecidos en torio y uranio en las litologías

Las litologías pizarrosas tienen entre sus minerales accesorios granos subredondeados de minerales muy resistentes a la abrasión y que son portadores de Th y U. Estos minerales son esencialmente monacita y xenotima. Los minerales del grupo de la monacita $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$ pueden tener cantidades significativas de Th y en menor medida U [24], y aparecen frecuentemente como granos detríticos dispersos o concentrados en forma de placeres en los sedimentos arcillo-limosos marinos poco profundos que formaron las pizarras ordovícicas de Luarca [16]. Por otro lado, la xenotima YPO_4 que frecuentemente está ligada a la monacita como mineral accesorio primario en granitos, sienita y pegmatitas puede contener Th y U [24], y también aparece concentrada en los mismos ambientes sedimentarios descritos para la monacita. Los estudios de microscopía realizados en la zona han mostrado la predominancia de la monacita sobre la xenotima y contenidos de ThO_2 del 1% y de UO_2 de hasta 0,15%. Además de estos minerales fosfatados los estudios realizados han mostrado que las pizarras contienen granos subredondeados de circón $ZrSiO_4$, mineral muy resistente a la abrasión, que aparece como accesorio en las mismas litologías primarias y se acumula en ambientes sedimentarios junto a los otros dos [24]. El circón puede haber sido una fuente aditiva de Th y U, si bien, en el caso de estudio, parece haber contribuido de modo mucho más minoritario a juzgar por los bajos contenidos en ambos elementos que se han detectado en los análisis de circones en la microsonda electrónica.

8.2. Mecanismos de transporte del Th y U a las aguas ácidas

Los valores de Th y U medidos en el arroyo de la Silva se pueden considerar elevados si se comparan con los datos aportados para otros arroyos de la Península Ibérica [25] en los que la mayoría de los valores de Th están en el rango 0,001-0,100 $\mu g/l$ y el U entre 0,001-10 $\mu g/l$ (Fig. 7).

La Faja Pirítica Ibérica (FPI), conocida por presentar el mayor contenido de sulfuros masivos de la tierra (ej. [26]), presenta dos ríos con aguas ácidas sulfatadas y altas concentraciones de metales pesados (Tinto y Tintillo). Si nos fijamos en la figura 7, podemos observar que los valores de Th y U de La Silva son similares a los del río Tinto y algo menor a los medidos en el río Tintillo, poniendo en evidencia el fuerte control que ejerce la geología de la zona en la química de formación de los AMD y ARD.

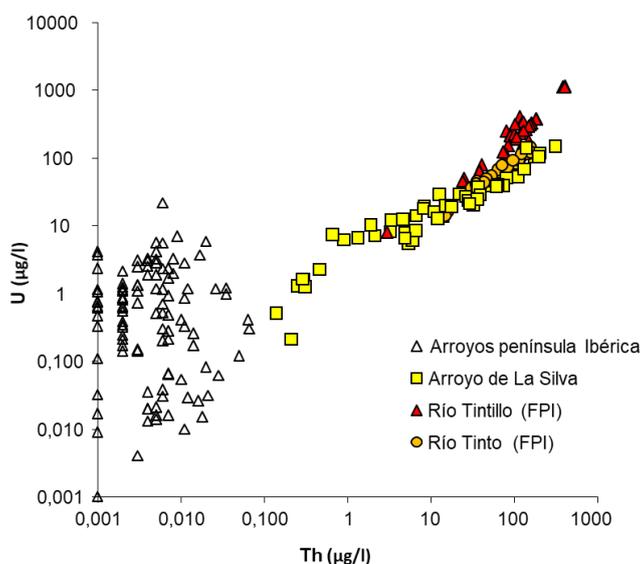


Figura 7. Concentración de Th y U disuelto en arroyos de la Península Ibérica [25], arroyo de La Silva ([datos tabla 1 y [6]), ríos Tintillo y Tinto (FPI, datos no publicados).

Aunque la mayoría de los minerales que alojan Th son altamente refractarios a la alteración y son considerados insolubles e inamovibles en aguas naturales con pH neutros, el Th y el U es soluble en condiciones específicas ($\text{pH} < 3$) y en presencia de algún agente complejante como materia orgánica, fosfatos o sulfatos [12], los cuales están presentes en nuestras aguas (Tabla 1).

El ion Th^{4+} tiene una marcada tendencia a formar complejos iónicos con aniones presentes en disolución, como por ejemplo Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y OH^- [12, 27] En el caso de nuestras aguas, el anión mayoritario es el sulfato, por lo que el Th puede formar complejos iónicos sulfatados. Tras realizar cálculos de la especiación química de este elemento por PHREEQC, conocemos que en la solución en la estación T-1, el Th está presente como, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ en un 62%, como $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^-$ en un 27% y como $\text{Th}(\text{SO}_4)^{2+}$ en un 8%. En el caso de U, este está presente como UO_2SO_4 , UO_2^{2+} y $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, en porcentajes de un 71%, 20% y 9% respectivamente.

8.3. La eliminación del Th y U del medio acuoso a través de la precipitación mineral

Aunque el Fe y S son los elementos mayoritarios de los precipitados otros constituyentes están presentes en su composición química (Si, Al, K, Ca o Na). Especialmente altos son los valores de P analizados, alcanzando valores de hasta 5,12 wt. % (Tabla 2).

Los precipitados de Fe han mostrado un enriquecimiento en elementos traza (Th>Cr>As>Cu>Ba>Zn>Ni>V>U, Tabla 2). El torio es el elemento más abundante, seguido por el Cr, As y Cu. A excepción del torio y uranio, los otros elementos detectados son habituales en muestras analizadas de schwertmannita de la FPI [20,21].

Los precipitados de Fe presentan una gran superficie específica con carga positiva en aguas ácidas, lo que permite a la schwertmannita ser un sustrato muy eficiente a la hora de eliminar del agua oxianiones tales como CrO_4^{3-} , AsO_4^{3-} y VO_4^{3-} [28].

Otros elementos que son adsorbidos por los precipitados de Fe (p. ej. carbón orgánico disuelto) pueden servir como puente o enlace para adsorber otros cationes (Cu, Zn, Ni) a bajos pH, este mecanismo es conocido como co-adsorción [29].

Con respecto al Th, la afinidad de adsorción de este elemento en estos precipitados es conocida [30,31]. A bajos pH, el torio en aguas sulfatadas, según la bibliografía puede estar disuelto como un complejo sulfatado, normalmente como $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ y/o $\text{Th}(\text{SO}_4)^{2+}$ [12,27], pero tras realizar los cálculos con PHREEQC para las estaciones de agua T-1 y LS-3, sabemos que además también puede presentarse como un complejo aniónico sulfatado ($\text{Th}(\text{SO}_4)_3^-$) con un porcentaje entre el 27 y 16%, lo que favorece su adsorción en la schwertmannita. Además, según varios estudios el Th también ha mostrado una tendencia a ser eliminado del medio ácido (pH 3-4) vía co-precipitación (p. ej. $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, [27]).

En los precipitados, el Th alcanza valores de hasta 768 $\mu\text{g/g}$ (Tabla 2), por lo que hace pensar que la hidrólisis y precipitación mineral del hierro es el principal mecanismo de eliminación de este elemento del medio acuoso. Tras revisar las concentraciones de Th en precipitados de hierro aportados por la bibliografía [32,20,33,34,21] podemos concluir que los valores de Th son bajos o muy bajos, a pesar de que en las aguas en las que se produjo la precipitación mineral mostraron altas concentraciones de Th disuelto [32], lo que hace pensar que en las aguas del arroyo de La Silva puede haber algún compuesto que facilite la adsorción de este elemento en los precipitados formados.

Además, los precipitados de hierro también presentaron altos contenidos en REE como Ce (hasta 39 $\mu\text{g/g}$), Y (hasta 27,3 $\mu\text{g/g}$), Nd (hasta 25,4 $\mu\text{g/g}$) y La (hasta 7,10 $\mu\text{g/g}$) (datos no publicados) que podría indicar que parte del Th procede de la monacita.

Las altas concentraciones de Th también han sido obtenidas en sedimentos del arroyo de La Silva, con concentraciones de 262 $\mu\text{g/g}$, los cuales son especialmente altos si se comparan con otras muestras de sedimento de esta área [25] o incluso con los datos de Th medidos en sedimentos (44,6-385 $\mu\text{g/g}$) muestreados en una mina de radio en la que las concentraciones de Th en agua eran muy elevadas [35].

9. CONCLUSIONES

En este estudio se han determinado las concentraciones de Th y U en minerales de la zona, en el agua del arroyo de La Silva, en los precipitados e incluso en los sedimentos de corriente. Las concentraciones de Th han sido mucho más elevadas que las de U en todas las muestras.

Las litologías pizarrosas ordovícicas de la zona de estudio contienen minerales detríticos fosfatados (esencialmente monacita y xenotima) ricos en Th y U que se distribuyen finamente

diseminados en las rocas. A su vez, estas pizarras son ricas en materia orgánica y pirita que, en presencia de agua (de infiltración o escorrentía), han dado origen a procesos oxidativos de la pirita y formación de aguas ácidas que provocan corrosión y disolución de monacita y xenotima liberando al medio U, Th y otros elementos traza como REE.

Durante la meteorización de los minerales en nuestra área se han dado varios procesos: i) procesos de acidificación del agua a través de la disolución oxidativa de la pirita, ii) procesos de alteración de los minerales que contienen Th y U y iii) tamponamiento a $\text{pH} \leq 3$ por el Fe^{3+} disuelto. En el caso del arroyo de La Silva, la acidez y el sulfato aportado a las aguas es clave para la meteorización química de otros minerales. Además, la meteorización ha enriquecido el agua en otros elementos como fosfatos (monacita) y materia orgánica (procedente de las pizarras) que ayudan a la movilidad del Th y U.

Los valores de Th y U medidos en el arroyo de La Silva se pueden considerar muy elevados si se comparan con los datos aportados para otros arroyos de la Península Ibérica, y similares si son comparados con los obtenidos en los ríos Tinto y Tintillo, los cuales se caracterizan por su alta concentración en metales pesados.

Los precipitados de hierro se han caracterizado como schwertmannita y/o goethita. El Th ha sido el elemento traza más abundante, seguido del Cr, As, Cu, Ba, Zn, Ni, V y U. Las concentraciones de Th en estos precipitados son realmente altas si se comparan con los valores aportados por la bibliografía. Las concentraciones de Th disuelto en agua desaparecen tras la precipitación del Fe, por lo que se puede afirmar que es la forma de eliminar del medio acuoso este elemento.

Desde un punto de vista medioambiental, el arroyo de La Silva presenta una fuerte afección en sus aguas (debido a la entrada de ARD) si se compara con otros ríos y arroyos estudiados en la cuenca minera del Bierzo [36], normalmente afectados por AMD. Estos ARD se formaron tras la disolución oxidativa de la pirita y otros sulfuros, minerales presentes en las pizarras negras que fueron excavadas tras la construcción de la autovía A-6. Con un estudio geológico previo a la ejecución de esta obra y la caracterización de las litologías de esta zona, se podía haber previsto la generación de estos drenajes.

Tras la construcción del tratamiento pasivo en 2011 (canales calizos), se observó una mejora en la hidroquímica del arroyo debido al incremento del pH (de 3 a 4,5) lo que favoreció la eliminación del medio de prácticamente todo el Fe, y un alto porcentaje de Al, Th, Co, Ni, Zn y U, debido fundamentalmente a la precipitación del Fe y en menor medida del aluminio [36]. Con este trabajo apuntamos hacia la importancia de la eliminación del Th y U a través de este mecanismo, por lo que conociendo los puntos de entrada de aguas más contaminados, sería interesante combinar un tratamiento pasivo, con el aporte extra de alcalinidad en estos puntos, buscando el incremento de pH, y con ello, la precipitación mineral.

10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vadillo L, Aduvire O, Alberruche ME, Arranz JC; Lacal M, Martínez B, Moreno C, de la Losa Román A., Moreno Merino L, Núñez Monasterio I (2009) Evaluación del impacto y restauración ambiental de la cuenca minera de El Bierzo. Instituto Geológico y Minero de España (Informes técnicos), p. 1571.

- [2] Santofimia E, López-Pamo E, Palomino EJ, González-Toril E, Aguilera A (2017) Acid rock drainage in Nevado Pastoruri glacier area (Huascarán National Park, Perú): hydrochemical and mineralogical characterization and associated environmental implications. *Environ Sci Pollut Res*, 24, 25243–25259.
- [3] Daniels WL, Orndorff ZW (2003) Acid rock drainage from highway and construction activities in Virginia, USA. *Proceedings 6th ICARD*, Cairns, North Queensland, Australia, 12-18 July 2003, p. 479-487.
- [4] Hammarstrom JM, Sibrell PL, Belkin HE (2003) Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA. *Appl Geochem* 18, 1705-1721.
- [5] Vadillo L, Alberruche E, Moreno C, Aduvire O, Arranz JC, Lacal M, Martínez B, de la Losa A (2010) Evaluación del impacto ambiental de la Cuenca minera del Bierzo. XII Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales, Oviedo, 7 a 11 de Octubre de 2007.
- [6] Santofimia E, López-Pamo E (2016) Performance of an open limestone channel for treating a stream affected by acid rock drainage (León, Spain). *Environ Sci Pollut Res*, 23, 14502–14517.
- [7] Dahlkamp FJ (2010) *Uranium Deposits of the World: USA and Latin America*, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg.
- [8] Dahlkamp FJ (2016) *Uranium Deposits of the World: Europe*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg.
- [9] Morales-Arredondo JI, Hernández MAA, Hernández-Mendiola E, Estrada-Hernández RE, Bermea OM (2018) Hydrogeochemical behavior of uranium and thorium in rock and groundwater samples from southeastern of El Bajío Guanajuatense, Guanajuato, Mexico. *Environ Earth Sci*, 77, 567.
- [10] Bondiettei A (1974) Adsorption of U(+4) and Th(+4) by soil colloids. *Agrom. Abstr.*
- [11] Rogers JJW, Adams JAS (1969) *Handbook of Geochemistry* (ed. K. H. Wedepohl). 11/4. 90-D-3, Springer-Verlag.
- [12] Langmuir D, Herman JS (1980) The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 1753-1766
- [13] Parkhurst DL, Appelo CAJ (1999) *User's guide to Phreeqc (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. US Geol. Surv Water-Resour Investig Rep 99-4259, Denver-Colorado.
- [14] Ball JW, Nordstrom DK, (1991) *User's manual for WATEQ4F with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation, Report 91-183.

- [15] Bigham JM, Schwertmann U, Traina SJ, Winland RL, Wolf M (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim Cosmochim Acta* 60, 2111-2121.
- [16] IGME (1973) Mapa geológico de España. Hoja 159. Bembribe.
- [17] Fernández-García L, Moro-Gómez C, Gómez-Prieto JA, Álvarez del Campo C (1984) Revisión y síntesis Geológico-Minera de la Cuenca carbonífera de "El Bierzo" (León). IGME. 98 pp.
- [18] Yu JY, Heo B, Choi IK, Cho JP, Chang HW (1999) Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream water polluted by mine drainage. *Geochim Cosmochim Acta* 63, 3407-3416.
- [19] Kawano M, Tomita K (2001) Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *Am Mineral* 86, 1156-1165.
- [20] Acero P, Ayora C, Torrentó, C, Nieto JM (2006) The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim Cosmochim Acta* 70, 4130-4139.
- [21] Santofimia E, López-Pamo E, Montero E (2015) Selective precipitation of schwertmannite in a stratified acidic pit lake of Iberian Pyrite Belt. *Mineral Mag* 79(2):497-513.
- [22] Jönsson J, Persson P, Sjöberg S, Lövgren L (2005) Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties. *Appl Geochem* 20, 179-191.
- [23] Knorr KH, Blodau C (2007) Controls on schwertmannite transformation rates and products. *Appl Geochem* 22, 2006-2015.
- [24] John W. Anthony, Richard A. Bideaux, Kenneth W. Bladh, and Monte C. Nichols, Eds., *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. <http://www.handbookofmineralogy.org/>.
- [25] Locutura J, Bel-Lan A, García Cortés A, Martínez S (2012) *Geochemical Atlas of Spain (Atlas geoquímico de España)*. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid, 592 pp.
- [26] Leistel JM, Marcoux E, Thieblemont D, Quesada C, Sánchez A, Almodovar GR, Pascual E, Saez R (1998) The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. Review and preface to the special issue: *Mineralium Deposita*, v. 33, p. 2-30.
- [27] Mernagh TP, Mieziotis Y (2008) A review of the geochemical processes controlling the distribution of thorium in the earth's crust and Australia's thorium resources. *Geoscience Australia Record* 2008/05, 48p.
- [28] Carlson L, Bigham JM, 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 and Technology* 36(8):1712-1719.

- [29] Sheals J, Granström M, Sjöberg S, Persson P (2003) Coadsorption of Cu(II) and glyphosate at the water-goethite (alpha-FeOOH) interface: molecular structures from FTIR and EXAFS measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* 262, 38-47.
- [30] Verplanck PL, Nordstrom DK, Taylor HE (1999) Overview of rare earth element investigations in acid waters of U.S. Geological Survey abandoned mine lands watersheds. U.S. Geol. Surv. Wat. Resour. Invest. Rep., 99-4018A, pp. 83-92.
- [31] Rojo I, Seco F, Rovira M, Giménez J, Cervantes G, Martí V, de Pablo J (2009) Thorium sorption onto magnetite and ferrihydrite in acidic conditions. *Journal of Nuclear Materials* 385, 474-478.
- [32] Sánchez España FJ, López Pamo E, Santofimia E, Aduvire O, 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* 20-7, 1320-1356.
- [33] Caraballo MA, Rötting TS, Nieto JM, Ayora C (2009) Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe- and Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation system. *American Mineralogist*, 94, 1029-1038.
- [34] French RA, Caraballo MA, Kim B, Rimstidt JD, Murayama M, Hochella MF Jr (2012) The enigmatic iron oxyhydroxysulfate nanomineral schwertmannite: Morphology, structure and composition. *American Mineralogist*, 97, 1469-1482.
- [35] Antunes IMHR, Neiva AMR, Albuquerque MTD, Carvalho PCS, Santos ACT, Cunha PP (2018) Potential toxic elements in stream sediments, soils and waters in an abandoned radium mine (central Portugal). *Environ Geochem Health* 40:521-54.
- [36] Alberruche E, Rodríguez V, Vadillo L (2014) Impacto ambiental de la minería del carbón en ecosistemas acuáticos. *Publicaciones del IGME*, p. 503.