



UNIVERSIDAD  
POLITÉCNICA  
DE MADRID



# Estudio de materias primas críticas en aguas ácidas y precipitados en la cuenca minera del río Tinto

Trabajo de Fin de Grado

Universidad Politécnica de Madrid

ETSI Montes, Forestal y del Medio Natural

Grado en Ingeniería en Tecnologías Ambientales

María Paula García Sarzosa

2024

# ***Estudio de materias primas críticas en aguas ácidas y precipitados en la cuenca minera del río Tinto***

**Autora:** María Paula García Sarzosa

**Titulación:** Grado en Ingeniería en Tecnologías Ambientales

**Departamento:** Departamento de Ingeniería y Gestión Forestal y Ambiental

**Directora:** Esther Santofimia Pastor

**Tutor:** Miguel Izquierdo Díaz

**Año 2024**

© UNIVERSIDAD POLITECNICA DE MADRID, 2024. Todos los derechos reservados.

## **Agradecimientos**

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, que, aunque está lejos siempre les siento cerquita de mí.

Agradezco a mis amigos que se han convertido en mi segunda familia y han hecho que sienta un hogar en este país extranjero.

Agradezco a los profesores que mostraban sus ganas de enseñar y me llenaron de ilusiones en el ámbito académico y profesional.

Agradezco a Esther, por enseñarme y guiarme con tanta ilusión esta temática.

Por último, un grande abrazo para mi yo de hace cinco años que empezó esta travesía solita y aquí sigue con ganas de más.

## HOJA DE CALIFICACIÓN

TÍTULO
AUTOR / AUTORA
TITULACIÓN

### MIEMBROS DEL TRIBUNAL

Presidente	
	Fdo.
Secretario	
	Fdo.
Vocal	
	Fdo.

Reunido el Tribunal de calificación con fecha \_\_\_\_\_ ,

acuerda otorgar la CALIFICACIÓN GLOBAL de \_\_\_\_\_.

Se propone la concesión de Matrícula de Honor.

Informe explicativo de calificación

**Título:** Estudio de materias primas críticas en aguas ácidas y precipitados en la cuenca minera del río Tinto

**Title:** Study of critical raw materials in acidic waters and precipitates in the Tinto river mining basin

**Autora:** María Paula García Sarzosa

#### RESUMEN

La cuenca del río Tinto ha sido severamente afectada por drenajes ácidos de mina (AMD), generando un ambiente extremo con pH ácido entre 0,73 y 2,46, y altas concentraciones de elementos disueltos, especialmente en las entradas de AMD, caracterizadas por su alta conductividad eléctrica entre 20,17 y 56,14 mS/cm. Este estudio hidroquímico y mineralógico revela un enriquecimiento significativo de elementos considerados materias primas críticas (CRMs), como As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, REE, Y y Zn, tanto en las aguas del río como en los precipitados de hierro identificados, tales como schwertmannita, goetita y jarosita. Esta precipitación mineral actúa como un mecanismo de atenuación natural al adherir o coprecipitar los elementos disueltos como aniones o complejos aniónicos. Las aguas del río y los precipitados están enriquecidos en MREE, seguidos por HREE, en comparación con los patrones normalizados de REE del North American Shale Composite. La caracterización de este ecosistema no solo contribuye al entendimiento de los procesos hidrogeoquímicos que controlan la movilidad de las CRMs, sino que también destaca su potencial como fuente alternativa de estos elementos, impulsando la transición hacia una economía circular en el sector minero y ayudando a su vez en la remediación ambiental de la cuenca del río Tinto.

**Palabras clave:** Aguas ácidas de mina, materias primas críticas, río Tinto, precipitación mineral

## ABSTRACT

The Tinto River basin has been severely affected by acid mine drainage (AMD), generating an extreme environment with acid pH between 0,73 and 2,46, and high concentrations of dissolved elements, especially in the AMD inflows, characterized by high electrical conductivity between 20,17 and 56,14 mS/cm. This hydrochemical and mineralogical study reveals a significant enrichment of elements considered critical raw materials (CRMs), such as As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, REE, Y and Zn, both in the river waters and in the iron precipitates identified, such as schwertmannite, goethite and jarosite. This mineral precipitation acts as a natural attenuation mechanism by sorbing the dissolved elements as anions or anionic complexes. The river waters and precipitates are enriched in MREE, followed by HREE, as compared to the North American Shale Composite standardized REE patterns. The characterization of this ecosystem not only contributes to the understanding of the hydrogeochemical processes that control the mobility of CRMs, but also highlights its potential as an alternative source of these elements, driving the transition towards the circular economy in the mining sector and in turn aiding in the environmental remediation of the Tinto River basin.

**Key words:** Acid mine water, critical raw materials, Tinto river, mineral precipitation



# Índice de contenidos

Capítulo 1. Introducción .....	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Objetivos .....	3
1.3. Descripción de la zona de estudio .....	4
1.3.1. Localización geográfica .....	4
1.3.2. Climatología .....	5
1.3.3. Marco hidrológico.....	6
1.3.4. Marco geológico.....	7
1.4. Fundamentos teóricos.....	8
1.4.1. Generación de aguas ácidas de mina .....	8
1.4.2. Generación de precipitados en las aguas ácidas de mina.....	9
1.4.3. Proceso de adsorción y coprecipitación .....	10
Capítulo 2. Metodología .....	11
2.1. Recopilación de datos.....	11
2.1.1. Descripción de las muestras.....	11
2.1.2. Datos hidroquímicos .....	13
2.1.3. Datos de los precipitados de hierro .....	15
2.2. Tratamiento de datos.....	16
2.3. Modelización geoquímica con Phreeqc Interactive.....	16
2.4. Estudio mineralógico a través de High Score .....	17
Capítulo 3. Resultados .....	18
3.1. Caracterización hidroquímica.....	18
3.2. Caracterización química de los precipitados .....	22
3.3. Estudio de las tierras raras disueltas y en los precipitados .....	24
3.4. Modelización geoquímica .....	27
3.5. Estudio mineralógico de los precipitados de hierro.....	31

Capítulo 4. Discusión.....	33
4.1. Evolución espacial de elementos disueltos en el río Tinto y la influencia de las entradas de aguas ácidas de mina.....	33
4.2. Estudio de las concentraciones de REE a lo largo del río .....	37
4.3. La precipitación mineral como mecanismo de atenuación natural en el río Tinto .....	39
4.3.1. Mineralogía de las muestras de precipitados.....	39
4.3.2. Especiación iónica .....	42
4.3.3. Análisis de las REY.....	43
4.4. La importancia de las materias primas críticas en la cuenca del río Tinto .....	44
Capítulo 5. Conclusiones.....	45
Bibliografía.....	47

## Índice de Figuras

Figura 1. Mapa de localización del río Tinto.....	4
Figura 2. Temperaturas medias mensuales (°C). .....	5
Figura 3. Precipitación media mensual (mm). .....	5
Figura 4. Mapa de la hidrología del río Tinto.....	6
Figura 5. Mapa geológico de la FPI en la cuenca hidrográfica del río Odiel y Tinto.....	7
Figura 6. Diagrama de los campos de estabilidad de las fases minerales de Fe en función del pH y el pe.....	9
Figura 7. Mapa de localización de las estaciones de muestreo .....	11
Figura 8. Fotografías de los puntos de muestreo. ....	12
Figura 9. Fotografía de los precipitados.....	13
Figura 10. Sonda multi-paramétrica YSI ProQuatro. ....	14
Figura 11. Reflectómetro de la casa Merck (RQflex10), bote de ácido ascórbico y botes con las varillas analíticas. ....	14
Figura 12. Diagrama $Fe^{2+}/Fe_{total}$ y Eh de las muestras de agua.....	19
Figura 13. Diagrama de rectángulos de los elementos traza de las muestras de precipitados. ....	23
Figura 14. Patrones normalizados NASC para las muestras de agua y valores Atlas.....	25
Figura 15. Patrones normalizados NASC de las muestras de precipitados. ....	26

Figura 16. Especiación iónica del Fe y S.....	27
Figura 17. Especiación iónica del As, Cu, Ni, Pb y Zn. ....	28
Figura 18. Especiación iónica de Ce, La, Nd.....	29
Figura 19. Índices de saturación de las fases minerales de Fe.....	29
Figura 20. Diagrama pH-pe de especies de Fe.....	30
Figura 21. Difractograma de XRD con identificación mineralógica.....	32
Figura 22. Patrones de REE normalizados de las muestras de agua en río Tinto, ríos de la FPI y media de ríos a nivel mundial. ....	37
Figura 23. Patrones de REE normalizados de muestras de AMD en río Tinto y ríos de la FPI. ....	38

## Índice de Tablas

Tabla 1. Parámetros físico químicos, concentración de Fe y nutrientes (mg/L) de las muestras de agua.....	18
Tabla 2. Elementos mayoritarios disueltos (mg/L).....	20
Tabla 3. Elementos traza disueltos (µg/L).....	21
Tabla 4. Compuestos mayoritarios de las muestras de precipitados (%). ....	22
Tabla 5. Elementos traza (µg/g) de las muestras de precipitados.....	23
Tabla 6. Concentraciones de REY disueltos (µg/L).....	24
Tabla 7. Sumatorios de REE disueltos (µg/L).....	24
Tabla 8. Concentraciones de REY (ppm) de las muestras de precipitados.....	26
Tabla 9. Sumatorios de REY (ppm) de las muestras de precipitados. ....	26
Tabla 10. Relación Fe/S molar de las muestras de precipitados. ....	31
Tabla 11. Criterios de concentración máxima y continua para la vida acuática recomendados para la calidad de agua dulce.....	34
Tabla 12. Parámetros fisicoquímicos y elementos disueltos en muestras del río Tinto.	35
Tabla 13. Parámetros fisicoquímicos y elementos disueltos en muestras de AMD.....	36
Tabla 14. Concentraciones de elementos mayoritarios y traza de precipitados afectados por AMD.....	41

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1. Antecedentes

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) es el distrito minero más importante de España y de Europa, y uno de los más importantes del mundo por su tamaño e historia (Rosario-Beltré et al., 2023). A día de hoy más de 4800 ha están ocupadas por vertederos e instalaciones mineras, la mayoría inactivas (Fortes et al., 2021). Sólo en la provincia de Huelva existen 57 escombreras abandonadas (con un volumen total de 107 hm<sup>3</sup>) y 10 balsas de lodos (que suman 42 hm<sup>3</sup>), lo que supone una de las mayores acumulaciones de residuos mineros del mundo (Rosario-Beltré et al., 2023).

Esta región alberga 1700 Mt de sulfuros masivos, siendo la pirita el mineral principal. Este mineral contiene grandes cantidades de elementos accesorios como Al, As, Co, Cu, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn entre otros, incluidos los elementos que componen las tierras raras (REE, por sus siglas en inglés) (Fortes et al., 2021; Sánchez-España et al., 2005). Algunos de estos elementos son fundamentales para el ecosistema industrial de la Unión Europea y la transición verde, incluyéndose en la lista de materias primas críticas (CRMs, por sus siglas en inglés). Las CRMs son materias primas que se caracterizan por no disponer de sustitutos viables (por sus propiedades particulares para aplicaciones específicas), tener una alta importancia económica y que en la actualidad estén en riesgo de suministro para los países europeos (European Commission, 2023).

Tras las precipitaciones, los vertederos se convierten en una fuente de drenajes ácidos de mina contaminando cuencas hidrológicas cercanas como es el caso del Tinto (Aguasanta, 2007; De La Torre et al., 2011; Fortes et al., 2021; Olías et al., 2010; Sánchez-España et al., 2005). El drenaje ácido de minas (AMD, por sus siglas en inglés) es uno de los mayores problemas medioambientales causados por la minería en yacimientos minerales ricos en sulfuros (Fortes et al., 2021). Estos lixiviados se caracterizan por tener un pH muy bajo y elevadas concentraciones de elementos disueltos (Sánchez-España et al., 2005). Tanto la presencia de elementos potencialmente tóxicos como las elevadas concentraciones, que superan los límites establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) para la protección de la vida acuática (U.S. Environmental Protection Agency, 2023), convierten a estos ecosistemas afectados por AMD en lugares altamente tóxicos. Estos drenajes impactan negativamente la calidad del agua, limitan las actividades económicas y degradan el paisaje (Demarcación Hidrográfica Tinto Odiel y Piedras, 2023).

El río Tinto, ubicado al sur de España enfrenta un grave problema de contaminación originado principalmente por el efecto de los drenajes ácidos de mina (Demarcación Hidrográfica Tinto Odiel y Piedras, 2023). Sin embargo, lejos de ser solo una fuente de contaminación, la elevada mineralización de las aguas ofrece una oportunidad como potencial para la recuperación de recursos minerales secundarios.

En los arroyos adyacentes al río, se forman precipitados, principalmente minerales de hierro, que durante su formación arrastran consigo elementos traza desde la fase líquida a la fase sólida a través de procesos de sorción (Sánchez-España et al., 2005). Esta atenuación natural de las aguas podría utilizarse para recuperar elementos de interés, como las CRMs. Asimismo, dicha recuperación puede ser muy importante en la transición hacia una economía circular en el ámbito minero y mejora de la calidad del agua del río Tinto (Rosario-Beltré et al., 2023).

A pesar de que estas prácticas de remediación ya son conocidas, las medidas correctoras actuales no han logrado mitigar sustancialmente la contaminación, lo que resalta la importancia de explorar nuevas estrategias de conservación, restauración y aprovechamiento de recursos (Rosario-Beltré et al., 2023). Para esto hace falta una base de información hidrológica y mineralógica que explique el comportamiento y destino de los contaminantes.

El siguiente documento realizará un estudio de la hidrogeoquímica del río Tinto, con especial atención a las CRMs, con el objetivo de contribuir al conocimiento científico que permita mitigar el impacto ambiental y al mismo tiempo maximizar la recuperación y valorización de recursos.

## 1.2. Objetivos

El objetivo principal del trabajo es el estudio hidroquímico y mineralógico del río Tinto, así como sus implicaciones ambientales. Se quiere obtener una caracterización química tanto del agua como de los precipitados y entender los procesos que suceden en ellos.

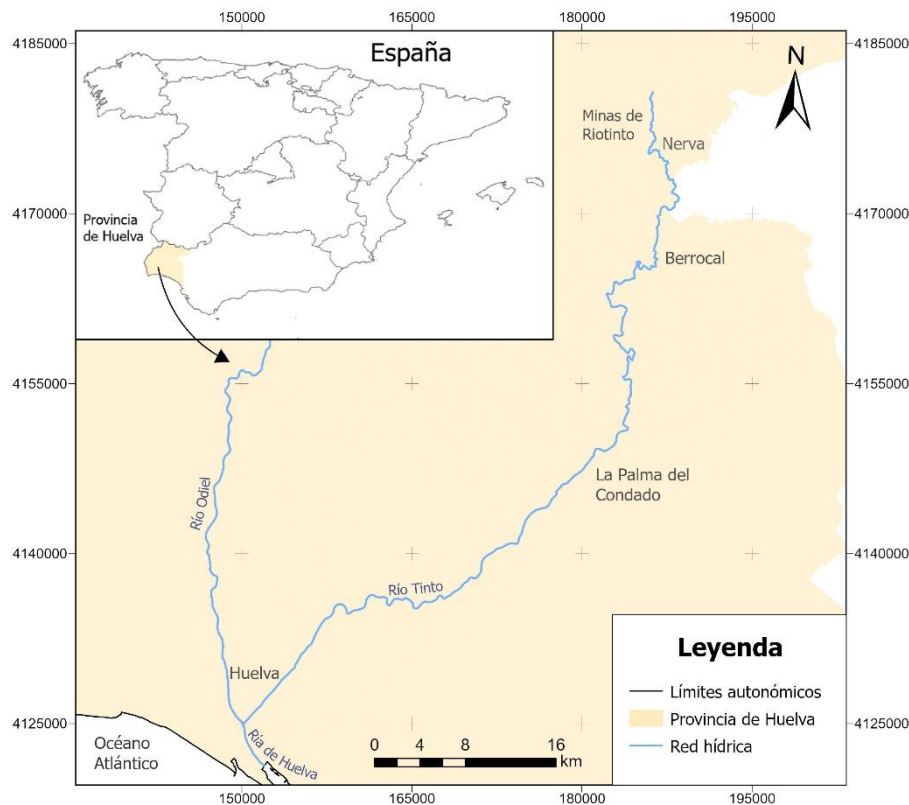
Para la consecución de este objetivo principal, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Estudio hidroquímico del río Tinto y los drenajes ácidos de mina que descargan en éste, generados desde escombreras y bocaminas.
- Caracterización mineralógica y geoquímica de los precipitados de hierro formados en estas aguas.
- Estudio de los elementos de tierras raras e itrio (REY) tanto en agua como en los precipitados.
- Modelización geoquímica con Phreeqc Interactive para conocer las especies disueltas y los índices de saturación de los minerales de hierro.
- Comparación con casos de estudio similares a nivel mundial y local para resaltar la relevancia de este estudio

## 1.3. Descripción de la zona de estudio

### 1.3.1. Localización geográfica

El río Tinto está ubicado en la provincia de Huelva, Andalucía (Figura 1). Es un complejo de río y estuario que nace cerca de los municipios mineros de Nerva y Minas de Riotinto y recorre la provincia hasta su desembocadura en la Ría de Huelva donde se abre paso al Océano Atlántico (Davis et al., 2000).



Las aguas del río Tinto son de color rojizo por el alto contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  disuelto, además de presentar un pH muy bajo y grandes cantidades de elementos disueltos, en su mayoría tóxicos. Aunque la flora y fauna son limitadas, las extremas condiciones ambientales permiten albergar microorganismos extremófilos. Río Tinto se considera un medio extremo análogo a los hábitats estudiados en Marte, por lo que ha sido sitio de interés científico para investigaciones de la NASA (Amils, 2006). En 2004, se declaró espacio protegido de tipología paisaje protegido por su belleza cromática y excepcionales condiciones ambientales (Junta de Andalucía, n.d.).

### 1.3.2. Climatología

La provincia de Huelva se caracteriza por un clima mediterráneo seco. La temperatura media anual es de 18 °C y los valores máximos se alcanzan en verano llegando hasta los 40 °C (Figura 2). Las precipitaciones medias anuales oscilan entre 500 mm y 1000 mm, variando según la ubicación dentro de la cuenca del río Tinto, ya sea en tramos bajos o altos. (Olías et al., 2010). Sin embargo, estas precipitaciones son altamente irregulares tanto a nivel intra e interanual, concentrándose la mayoría en pocos días (Olías et al., 2010). Principalmente, se registran fuertes precipitaciones entre los meses de octubre y abril, seguidos por un periodo de escasas o nulas lluvias entre mayo y septiembre (Figura 3). La sequía es un fenómeno común en la región, con un periodo de retorno de 6 años y periodos secos que no superan los 2 años (Olías et al., 2010).

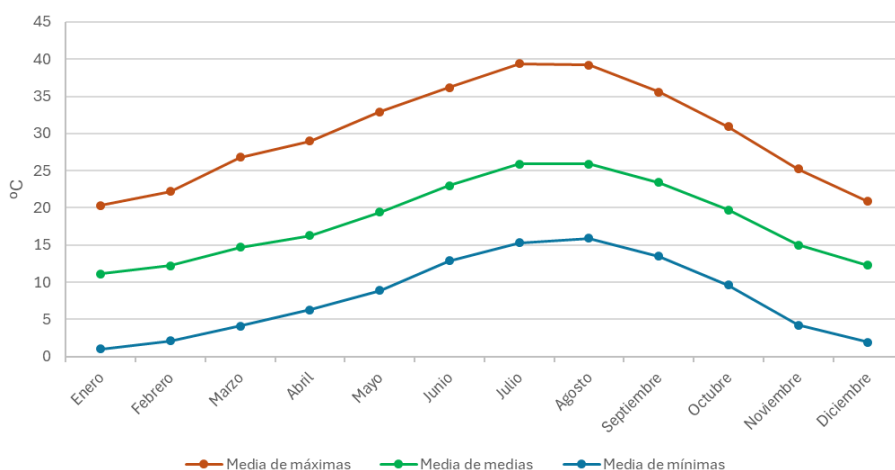


Figura 2. Temperaturas medias mensuales (°C).  
Periodo 1985-2015, observatorio Huelva Ronda Este. Adaptado de (Ecoasfalt S.A., 2016)

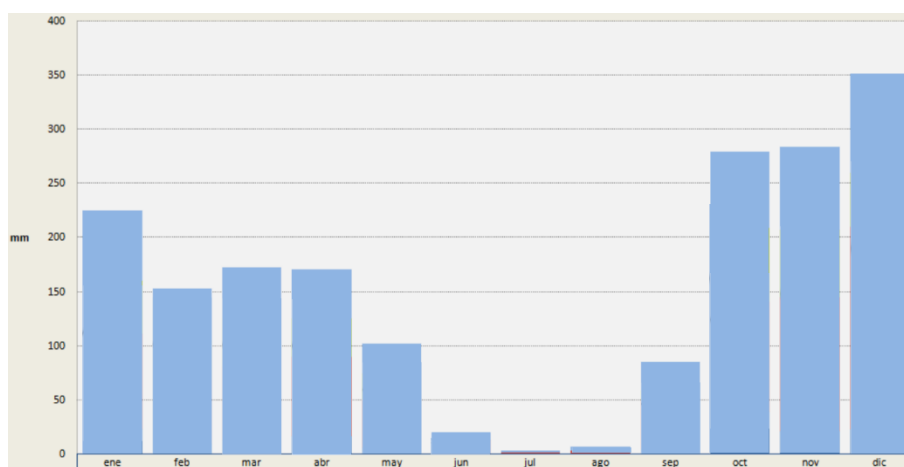


Figura 3. Precipitación media mensual (mm).  
Periodo 1985-2015, observatorio Huelva Ronda Este. Adaptado de (Ecoasfalt S.A., 2016)

### 1.3.3. Marco hidrológico

El río Tinto nace en la Sierra del Padre Caro, municipio de Nerva, recorre cerca de 100 km hasta juntarse con el río Odiel en la ría de Huelva (Figura 4). Su cuenca de drenaje abarca 1646 km<sup>2</sup> y tiene un caudal medio de 1,5 m<sup>3</sup>/s (Cánovas et al., 2008). A lo largo del río recibe aportaciones de agua desde diferentes arroyos y ríos, siendo los principales afluentes la Rivera del Jarama, río Corumbel, Rivera de Nicoba y arroyo Candón (Cánovas et al., 2008).

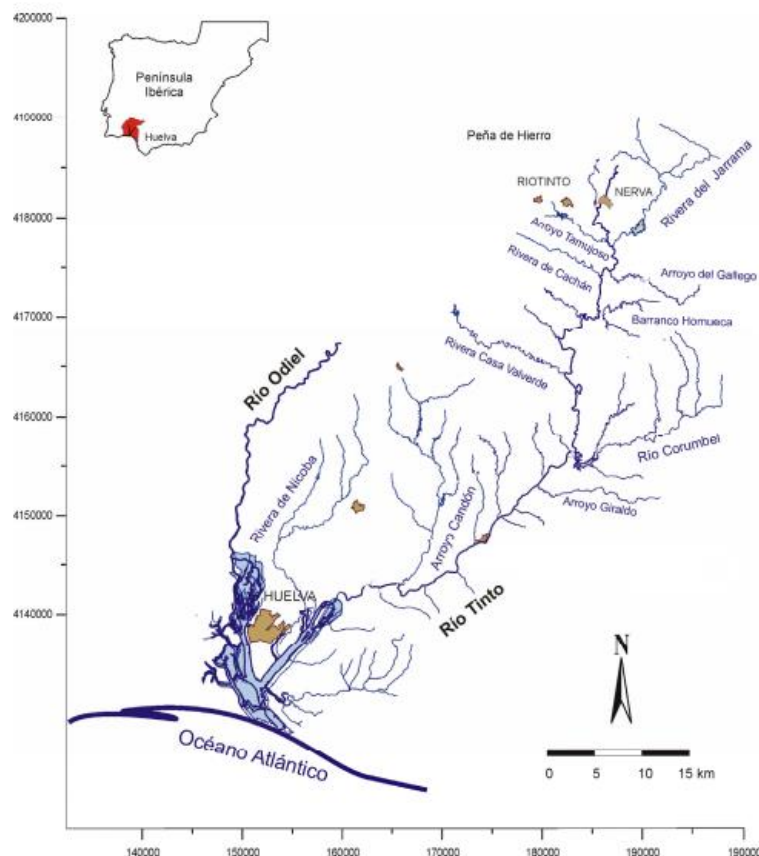


Figura 4. Mapa de la hidrología del río Tinto.  
Adaptado de (Cánovas et al., 2008)

El caudal del río Tinto es muy irregular ya que está íntimamente relacionado con el régimen de lluvias. Esta irregularidad condiciona a su vez la calidad de las aguas. En el periodo seco, la intensa evaporación concentra las sales disueltas y, además, se forman unos precipitados de sulfatos hidratados en los alrededores del cauce. En otoño, con la llegada de las primeras lluvias hay una redisolución de los precipitados que libera acidez, sulfatos y metales disueltos. En invierno, con la crecida del caudal, la concentración de contaminantes es menor que en la época de estiaje (Cánovas et al., 2008).

#### 1.3.4. Marco geológico

El río Tinto está ubicado dentro de la unidad geológica del Macizo Ibérico, en la Zona Sud-Portuguesa, en donde se localiza una formación geológica llamada la Faja Pirítica Ibérica (FPI) (Soyol-Erdene et al., 2018). La FPI se extiende en una franja de casi 50 km de ancho y 230 km de largo, contiene grandes yacimientos masivos de pirita y sulfuros polimetálicos (especialmente de Cu, Pb y Zn) de origen volcánico (Soyol-Erdene et al., 2018).

Como se observa en la Figura 5, las tres unidades geológicas principales de la FPI son:

- Grupo de filitas y cuarcitas (Grupo PQ): formado por pizarras y cuarcitas.
- Complejo volcano-sedimentario (CVS): rocas volcánicas con sulfuros masivos.
- Grupo Culm: secuencia de pizarras y areniscas

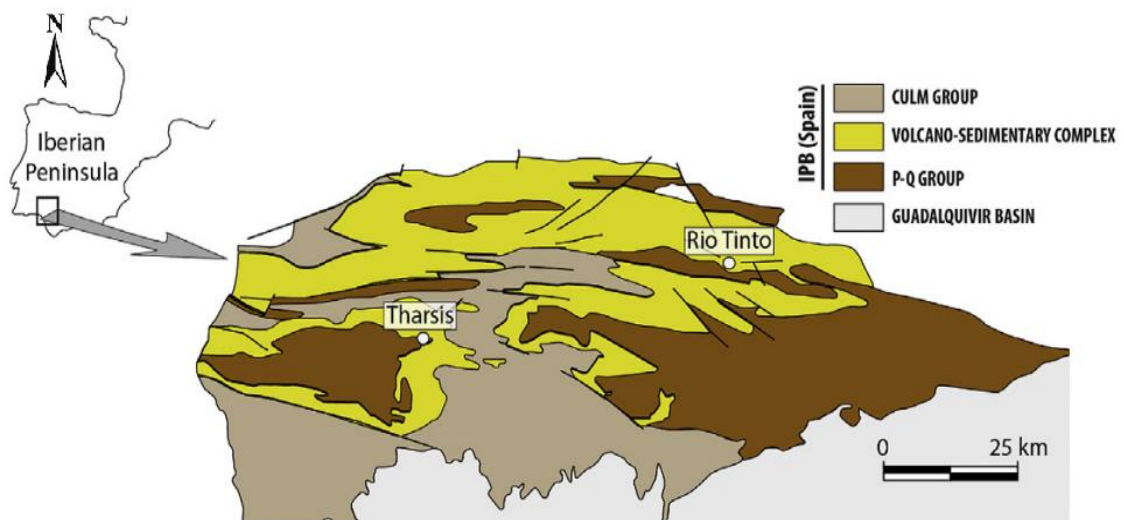


Figura 5. Mapa geológico de la FPI en la cuenca hidrográfica del río Odiel y Tinto. Grupo Culm; Grupo P-Q; Complejo volcano-sedimentario; Cuenca de Guadalquivir. Localidades mineras Tharsis y Riotinto. Adaptado de (Soyol-Erdene et al., 2018)

## 1.4. Fundamentos teóricos

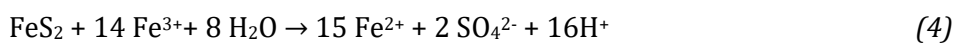
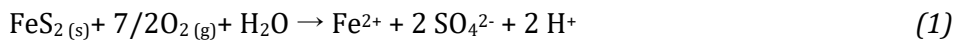
### 1.4.1. Generación de aguas ácidas de mina

Las aguas ácidas de mina son lixiviados de bajo pH y altas concentraciones de elementos disueltos. Estos se generan cuando los minerales que están en condiciones anóxicas son expuestos a condiciones óxicas como el aire y el agua, lo cual causa su disolución oxidativa.

Este proceso ocurre de manera natural y es llamado drenaje ácido de roca; sin embargo, cuando el proceso se genera por la actividad minera se le denomina drenajes ácidos de mina (AMD, por sus siglas en inglés). Durante la actividad minera, los movimientos de tierra exponen la roca mineral y reducen su granulometría, incrementando las superficies de contacto que favorecen los procesos de disolución oxidativa (Grande Gil, 2016).

Como se mencionó anteriormente, la FPI tiene una reserva de sulfuros formados principalmente por sulfuro de hierro como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ). La oxidación de la pirita puede generarse a través de dos agentes oxidantes: el oxígeno ( $\text{O}_2$ ) en un medio aerobio y el hierro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en un medio anaerobio. La cinética de esta oxidación por oxígeno es muy lenta, pudiendo aumentar su velocidad hasta cien veces por la presencia del ión férrico y por la actuación de bacterias catalizadoras (Grande Gil, 2016).

El proceso de disolución oxidativa de la pirita se describe en cuatro reacciones:



La pirita se oxida cediendo al medio  $\text{Fe}^{2+}$ , sulfato e hidrogeniones ( $\text{H}^+$ ) (Ecuación 1), lo cual aumenta la concentración de sólidos disueltos y baja el pH. El  $\text{Fe}^{2+}$  en presencia de oxígeno se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$  (Ecuación 2), siendo la única reacción que consume acidez.

Con un pH por encima de 3, el  $\text{Fe}^{3+}$  se hidroliza, precipitando como un hidróxido de Fe (Ecuación 3). A pHs más bajos el  $\text{Fe}^{3+}$  permanece disuelto pudiendo oxidar a la pirita en ausencia de oxígeno, esta reacción libera al medio más hierro ferroso, sulfato y acidez en forma de hidrogeniones (Ecuación 4) (Santofimia Pastor, 2015).

#### 1.4.2. Generación de precipitados en las aguas ácidas de mina

Los precipitados de estas aguas ácidas sulfatadas son fases sólidas de hierro (III), tal como óxidos o hidróxidos, y en ocasiones especies sulfatadas. Es común la formación de oxihidróxidos de hierro como la goetita ( $\text{FeOOH}$ ), u oxihidroxisulfatos como la schwertmannita ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ) y la jarosita ( $\text{K}^-, \text{Na}^-, \text{H}_3\text{O}^+, -[\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ ) (Sánchez-España et al., 2005).

Según el diagrama de campos de estabilidad de las fases minerales del Fe en función del pH y el potencial eléctrico (Figura 6), se observa que a un pH menor que 2 y con la presencia de  $\text{K}^+$  precipita jarosita. A pH entre 2 y 4, la schwertmannita se convierte en la fase dominante de hierro (Bigham et al., 1996). Con respecto a la goetita, ésta se encuentra en un amplio rango de pH entre 2 y 6 y es la fase mineral más estable en los precipitados de AMD.

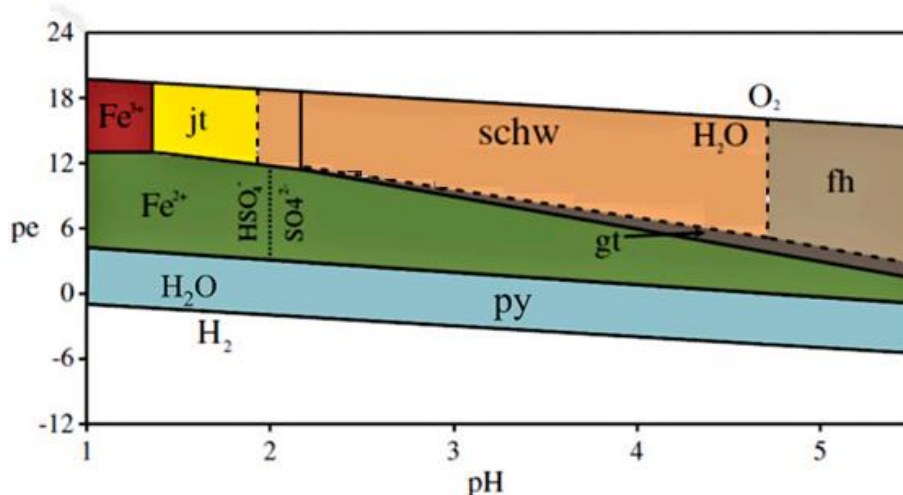


Figura 6. Diagrama de los campos de estabilidad de las fases minerales de Fe en función del pH y el pe. Abreviaturas:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  son especies acuosas;  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  son especies gaseosas; los minerales se abrevian como jt=jarosita; schw=schwertmannita; gt=goetita; fh=ferrihidrita y py=pirita. (Schoepfer & Burton, 2021)

Estos minerales, generalmente caracterizados por su baja cristalinidad y naturaleza metaestable, influyen en la movilidad y biodisponibilidad de los metales en estos sistemas. La schwertmannita es la fase mineral más común y biogeoquímicamente más importante en ambientes contaminados por AMD (Sánchez-España et al., 2012a). Esto se debe a su alta capacidad de adsorción, actuando como un filtro natural que secuestra metaloides tóxicos como el arsénico. Además, tiene una rápida precipitación que le permite actuar como amortiguador del pH (Sánchez-España et al., 2012a). Sin embargo, su naturaleza metaestable la lleva a transformarse en fases más estables como la jarosita o la goetita

(Schoepfer & Burton, 2021), implicando que haya varias fases minerales presentes en la misma muestra.

#### 1.4.3. Proceso de adsorción y coprecipitación

En el río Tinto, la dinámica de los elementos disueltos es compleja e implica procesos de transporte, dilución, precipitación y sorción. Elementos como Al, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mg, Mn, Ni y Zn tienen un comportamiento cuasi-conservativo, es decir que su concentración se ve afectada principalmente por la dilución y sucede principalmente en el tramo superior del río (Cánovas Ruiz et al., 2014). Por otro lado, la sorción implica la interacción de los elementos disueltos con los precipitados minerales, ya sea mediante la adsorción a la superficie de partículas o la absorción dentro de su estructura (coprecipitación). Por lo que estos procesos son cruciales para la atenuación de la concentración de ciertos elementos en el agua, de los cuales la mayoría son tóxicos.

Los minerales de hierro en aguas afectadas por AMD, presentes en el río Tinto, son eficaces en la sorción de elementos traza principalmente por su alta superficie específica y su carga superficial variable. La carga superficial de los minerales de hierro varía en función del pH. En el ambiente ácido del río Tinto, estos minerales adquieren una carga superficial positiva, lo que favorece la adsorción de oxianiones y aniones metálicos (Cánovas et al., 2008; Regenspurg, 2002).

## Capítulo 2. Metodología

### 2.1. Recopilación de datos

#### 2.1.1. Descripción de las muestras

A lo largo del río Tinto se recogieron muestras de agua y precipitados para la caracterización hidrogeoquímica del cauce. Se eligieron para el estudio 4 estaciones del río Tinto desde su nacimiento (IZ), su paso por las poblaciones de Nerva (CEM), Berrocal (B) y La Palma del Condado (LPC). Además, se muestrearon 3 AMDs generados en una escombrera (IZ-IZ) y una bocamina (RI) ambas cerca del nacimiento del río, y otra a la salida de la base de una escombrera (STB) que descarga al río Tinto antes de pasar por el pueblo de Nerva (CEM) (Figura 7).

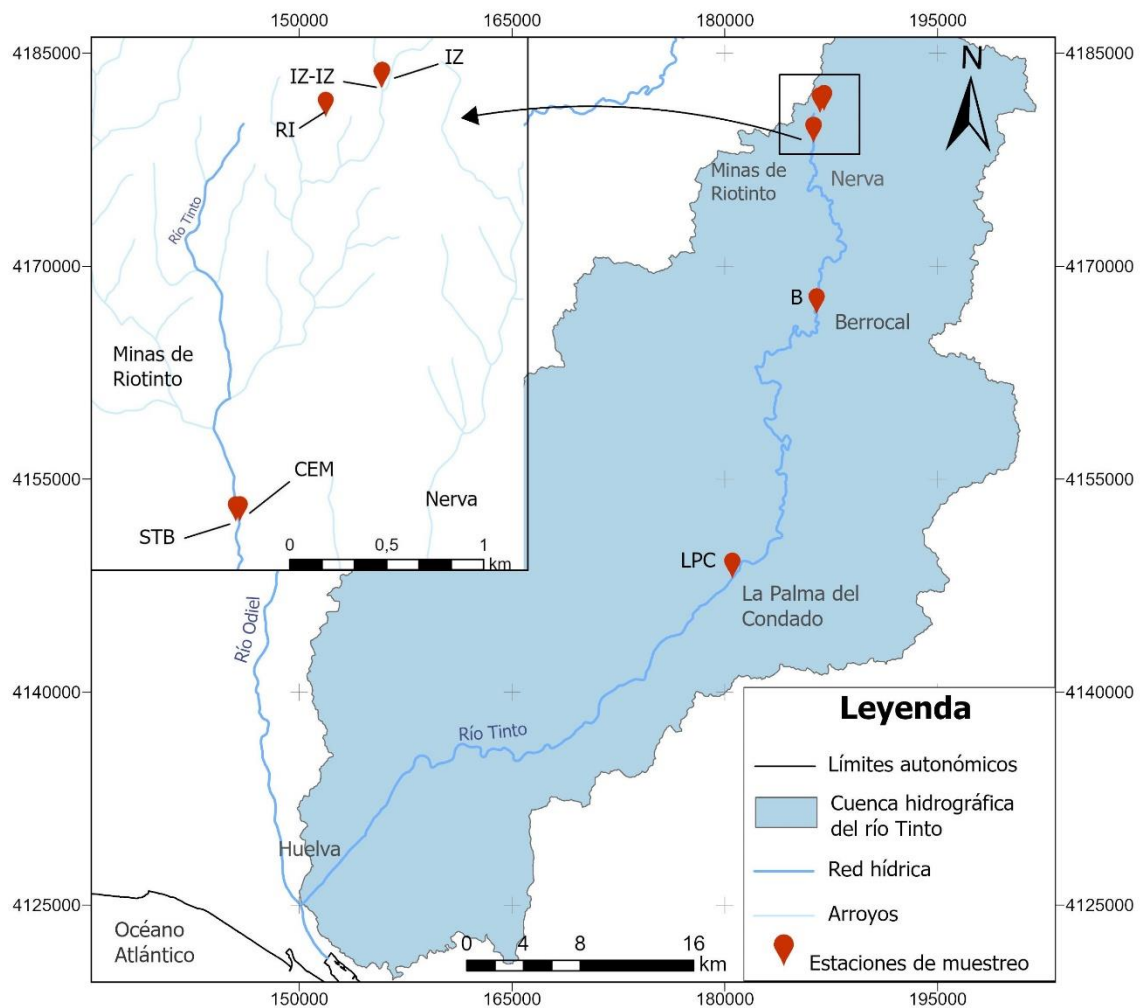


Figura 7. Mapa de localización de las estaciones de muestreo

La estación IZ se encuentra en el origen del río. El punto de muestreo IZ-IZ, es un lixiviado generado en la base de una escombrera, es un drenaje con bajo caudal, donde el agua presenta un fuerte color rojizo. Río abajo se encuentra una bocamina, punto RI, por donde discurren lixiviados de entre las rocas. Cerca al Cementerio Municipal de Nerva, en el río Tinto se encuentra la estación CEM. El punto de muestreo STB, se encuentra en la base de una escombrera, esta agua presenta un color verdoso, tanto porque el cauce está tapizado por algas como porque todo el hierro disuelto está como  $Fe^{2+}$  (Figura 8). A unos 25 km del nacimiento del río se encuentra la estación B, vecino al municipio de Berrocal, y a 50 km del nacimiento del río se encuentra la estación LPC, vecino al municipio La Palma del Condado (Aguilera et al., 2007). En estos dos últimos puntos el río es más ancho y profundo.



*Figura 8. Fotografías de los puntos de muestreo.*

*IZ: cabecera del río Tinto. IZ-IZ: AMD generado en la base de una escombrera. RI: AMD en la salida de agua por una bocamina. STB: AMD de una tubería en la base de una escombrera. CEM: río Tinto cerca del Cementerio Municipal de Nerva. B: río Tinto cerca del municipio de Berrocal. LPC: río Tinto cerca del municipio La Palma del Condado.*

Los precipitados (Figura 9) fueron muestreados en las estaciones distribuidas a lo largo del río Tinto (IZ, CEM, B y LPC) ya que en los otros puntos no se formaron precipitados. En cada punto de muestreo se recogieron entre una (P1) y dos (P2) muestras.

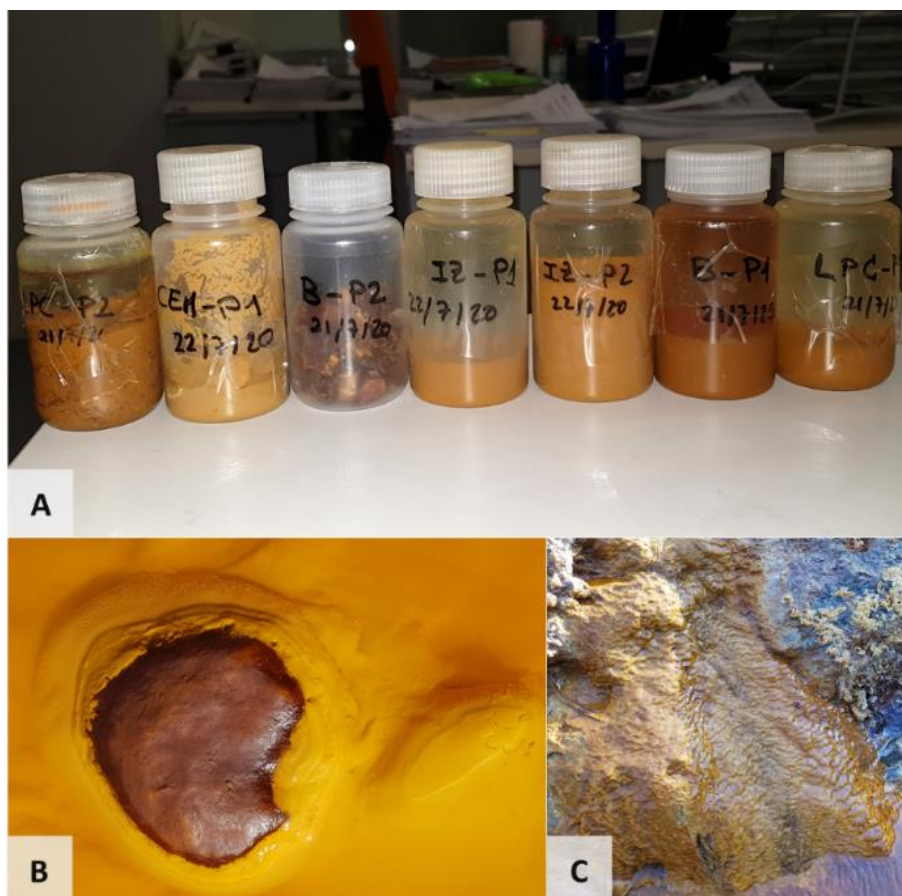


Figura 9. Fotografía de los precipitados.

A: frascos con las muestras de precipitados muestreados en el estudio. B: precipitado muestreado en la estación de río Tinto a su paso por Berrocal (B). C: precipitado de la estación del río Tinto (IZ).

### 2.1.2. Datos hidroquímicos

Los datos hidroquímicos utilizados en el presente trabajo han sido obtenidos durante una campaña de campo realizada en julio de 2020, como colaboración entre el Instituto Geológico y Minero de España (IGME-CSIC) y el Centro de Astrobiología (INTA-CSIC) dentro del proyecto del Plan Nacional de I+D+i “El control microbiano en la formación de depósitos minerales (MINLIFE- RTI2018-094867-B-I00)”. Aunque la toma de muestras se realizó antes del inicio del estudio, es interesante explicar la metodología empleada para comprender mejor los resultados obtenidos.

Se realizaron medidas de parámetros físico-químicos en 4 puntos de muestreo del río Tinto y 3 puntos de AMD formados en la base de dos escombreras y una salida de bocamina. Para el posicionamiento se utilizó un GPS Garmin modelo 76S. Para la toma de datos hidroquímicos in situ se utilizó una sonda multi-paramétrica YSI ProQuatro (Figura 10) para medir el pH, potencial redox (ORP), temperatura (T), conductividad eléctrica (CE) y oxígeno disuelto (OD).



Figura 10. Sonda multi-paramétrica YSI ProQuatro.

La determinación in situ de Fe (II) y Fe (III) se efectuó mediante un reflectómetro de la casa Merck (RQflex10) (Figura 11). Este instrumento mide la reflectometría (fotometría de reflectancia) de varillas analíticas Reflectoquant®; para el rango 0,5-20 mg/L el Fe (II) reacciona con Ferrospectral® y en el rango 20-200 mg/L con 2,2'-bipiridina. Para la determinación del Fe<sub>total</sub> se añade previamente un agente reductor (ácido ascórbico), el Fe (III) se calcula entonces por diferencia.



Figura 11. Reflectómetro de la casa Merck (RQflex10), bote de ácido ascórbico y botes con las varillas analíticas.

Para la determinación de los nutrientes, nitrógeno total (N<sub>T</sub>) y fósforo total (P<sub>T</sub>), se empleó un espectrofotómetro DR2800 de Hach-Lange con cubetas analíticas específicas,

métodos LCK 138, rango 1-16 mg/L para  $N_T$  y LCK 349, rango 0,05-1,50 mg/L para  $P_T$ , ambos métodos necesitan una digestión de 1h a 100 °C, con ácido sulfúrico y ácido nítrico como reactivos de la digestión.

En cada estación de muestreo, se tomaron tres muestras de agua en botes de polietileno de 125 mL, una bruta para la posterior obtención de nutrientes, otra para aniones mayoritarios y la última para el análisis de metales y elementos traza. Todas las muestras fueron filtradas con filtros Millipore de 0,45  $\mu$ m. Además, las muestras destinadas a metales y elementos traza fueron acidificadas con ácido nítrico concentrado. Todas las muestras fueron enfriadas a 4 °C durante su transporte.

Todos los análisis químicos se realizaron en los laboratorios del IGME, con sede en Tres Cantos. El carbono orgánico total y el carbono inorgánico (TOC y TIC) se determinaron con un Analizador de Carbono Total Shimadzu TOC-VCPH. La determinación de Na y K se realizó por Espectrofotometría de Absorción Atómica, modo emisión. La determinación de Al, As, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, P, S y Zn por ICP-AES (Plasma Inductivamente Acoplado-Espectrofotometría de Absorción Atómica), medida mediante un equipo Varian Vista-MPX. La determinación de Ag, As, Ba, Be, Cd, Ce, Cr, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Mo, Nd, Ni, Pb, Pr, Sb, Se, Sm, Sr, Tl, Tb, Th, Tm, U, V, Y e Yb se realizó por ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado por Inducción) medida con un equipo Agilent 7500ce.

### 2.1.3. Datos de los precipitados de hierro

Las muestras de precipitados se secaron a temperatura ambiente y posterior molienda antes de su análisis. La determinación de los elementos mayoritarios Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P y Ti se realizó por Fluorescencia de Rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) con un equipo PANalytical MagicX. La determinación de S 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. Previo al análisis de elementos mayoritarios mediante ICP-MS, se añade repetitivamente a las muestras ácido nítrico y peróxido de hidrógeno, siguiendo el método EPA 3050B. Los elementos minoritarios As, Be, Ni y Se se analizaron por ICP-AES con un equipo Varian Vista MPX. Finalmente, los elementos Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Sb, Th, Tl, U y V se analizaron por ICP-MS utilizando un equipo Leco Renaissance.

El análisis mineralógico se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un equipo PANalytical X'Pert Pro, equipado con un tubo de Cu, monocromador de grafito y rendija automática. Los barridos se realizaron en un rango de 10° a 80° con una duración total de 300 minutos.

## 2.2. Tratamiento de datos

Los valores obtenidos de los análisis físico-químicos de las muestras se organizaron y procesaron utilizando Microsoft Excel. Se llevó a cabo estudios detallados mediante gráficos de correlación y diagramas para explorar las relaciones entre distintas variables, incluyendo parámetros físico-químicos, concentraciones, tipología de la muestra y ubicación espacial. Cabe destacar que los valores de tierras raras se normalizaron respecto al North American Shale Composite (NASC) (Gromet et al., 1984; Taylor & McLennan, 1985).

Para comprender los procesos geoquímicos del sistema, se utilizó el software Phreeqc Interactive para construir un modelo hidrogeoquímico. Este modelo, basado en la composición del agua, permitió determinar la especiación química de los elementos de interés y calcular los índices de saturación de los posibles minerales presentes.

La identificación mineralógica de las muestras se realizó mediante el análisis de los difractogramas del estudio DRX, utilizando el software HighScore. Para complementar la caracterización mineralógica, se visitó el Centro de Microscopía de la UCM, donde se utilizó el microscopio SEM para observar la estructura mineral de las muestras y confirmar la presencia de los minerales (datos no mostrados) y además analizar la composición química mediante Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

Finalmente, se empleó ArcGIS Pro para la creación de mapas geoespaciales que permitieron dar una contextualización espacial de los datos recopilados.

## 2.3. Modelización geoquímica con Phreeqc Interactive

Para el cálculo de especies iónicas en solución e índices de saturación de determinadas fases minerales de Fe y otros metales, se ha utilizado la aplicación informática Phreeqc Interactive Versión 3.7.3-15968, una versión actualizada (octubre de 2023) del programa original Phreeqc de Parkhurst y Appelo (1999) (descargable de la página oficial del software específico para análisis de aguas del USGS).

En el programa se introdujeron los datos físico-químicos tomados en campo, los resultados de los análisis químicos obtenidos en el laboratorio y las constantes termodinámicas (productos de solubilidad  $K_{sp}$ , entalpías de formación,  $\Delta H$ ) que vienen por defecto en el programa. Para el cálculo de las especies iónicas del vanadio y tierras raras se utilizó la base de datos `ilnl.dat`, mientras que para el resto de los elementos y la determinación de fases minerales se utilizó la base de datos modificada `waterq4f.dat`. Adicionalmente, los datos termodinámicos para la schwertmannita fueron tomadas de Bigham et al., 1996 y Kawano & Tomita, 2001.

## **2.4. Estudio mineralógico a través de High Score**

Los difractogramas obtenidos mediante XRD se analizaron utilizando el software HighScore Plus versión 5.1. Este programa permite la identificación mineralógica de la muestra a través de la comparación de los picos de difracción presentes en los difractogramas con una extensa base de datos, realizando una interpretación basada en la cristalinidad de las fases presentes.

A pesar de que el programa puede identificar los minerales potencialmente presentes, se han priorizado aquellos más probables de acuerdo con la modelización geoquímica y la bibliografía estudiada. Asimismo, se verificó la concordancia entre los patrones de difracción y los perfiles característicos de los minerales buscados utilizando la base de datos abierta sobre minerales Mindat.org.

## Capítulo 3. Resultados

### 3.1. Caracterización hidroquímica

La tipología de las muestras se divide en muestras recogidas en el río Tinto (RT) y las muestras recogidas en zonas de generación de drenajes ácidos de minas (AMD). La Tabla 1. Parámetros físico químicos, concentración de Fe y nutrientes (mg/L) de las muestras de agua. Tabla 1 muestra los valores de los parámetros físico químicos y concentración de Fe y nutrientes muestreados en campo.

Tabla 1. Parámetros físico químicos, concentración de Fe y nutrientes (mg/L) de las muestras de agua.

Estación	Tipo	pH	OD (mg/L)	OD (%)	Eh (mV)	CE (mS/cm)	T (°C)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Fe <sup>3+</sup> (mg/L)	Fe total (mg/L)	N total (mg/L)	P total (mg/L)
IZ	RT	2,46	1,05	10	640	9,34	24,1	440	337	777	11,7	<0,05
IZ-IZ	AMD	1,5	6,54	78	775	28,57	25,1	53	21052	21105	46,1	1,16
RI	AMD	0,73	1,97	18	709	56,14	25,1	2020	14544	16564	39,4	109
CEM	RT	2	7,59	89	726	6,383	30,63	25	272	297	10,3	0,144
STB	AMD	1,99	0	0	596	20,17	26,76	4545	808	5353	21,9	2,82
B	RT	2,16	8,3	100	838	9,06	26,67	16,2	1504,8	1521	12,9	0,399
LPC	RT	2,37	8,49	111	778	3,42	27,92	3,4	97,6	101	9,17	0,045

Abreviaciones: RT, muestra de río Tinto; ADM, muestra de ADM; OD, oxígeno disuelto; Eh, potencial redox; CE, conductividad eléctrica.

El pH de las muestras es extremadamente ácido. En las estaciones RT se midieron valores de pH que oscilan entre 2 y 2,46, mientras que, en las muestras de AMD, el pH se encuentra en un rango de 0,73 a 2.

El potencial eléctrico (Eh) presenta valores entre 596 y 838 mV (Tabla 1), lo que indica un medio fuertemente oxidante. El oxígeno disuelto (OD) es muy alto en la mayoría de las estaciones, excepto en IZ, RI, STB, donde los niveles de OD son del 10%, 18% y 0%, respectivamente. Esta condición de bajo OD y alto Eh se explica por la presencia de microorganismos oxidantes del hierro muy eficaces, altas concentraciones de especies disueltas fuertemente oxidantes como el hierro férrico y bajos valores de pH (Aguilera, 2013).

La especie iónica disuelta del hierro está en función de la concentración de OD. En ambiente anóxico el hierro está en su fase reducida (Fe<sup>2+</sup>), mientras que en medio óxico normalmente como Fe<sup>3+</sup>. En las muestras con bajo OD (IZ, RI y STB) predomina la fase reducida y en el resto de las estaciones predomina la fase oxidada (Tabla 1).

Además, según el diagrama del ratio  $Fe^{2+}/Fe_{total}$  y el Eh, confirma que todas las aguas son férricas a excepción de IZ y STB (Figura 12).

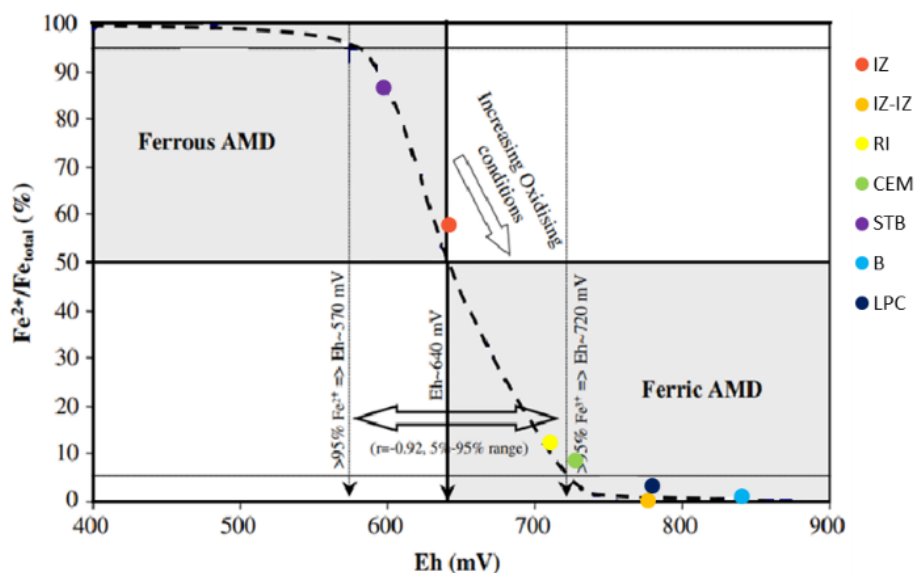


Figura 12. Diagrama  $Fe^{2+}/Fe_{total}$  y Eh de las muestras de agua. Adaptado de (Sánchez-España et al., 2005)

La conductividad eléctrica en las muestras de río varía entre 3,42 y 9,34 mS/cm. Las muestras de AMD presentan, con gran diferencia, valores más elevados entre 20,17 y 56,14 mS/cm, indicando que hay una alta concentración de sólidos disueltos.

Con respecto a la temperatura, los valores son elevados considerando que las muestras fueron tomadas a mediodía en verano.

Con respecto a las concentraciones de nutrientes en el río, el nitrógeno presentó valores en el rango de 9,17 a 11,7 mg/L, siendo más elevados en el nacimiento del río que aguas abajo y mucho más elevadas en las muestras de AMD. Las concentraciones de fósforo son muy variadas, desde 0,045 a 109 mg/L, en las muestras del agua del río (RT) los valores son menores a 1 mg/L y en las AMD llegan hasta 109 mg/L (RI), siendo un valor extremadamente alto.

Adicionalmente, se analizaron las concentraciones de los elementos mayoritarios y elementos traza disueltos.

Tabla 2. Elementos mayoritarios disueltos (mg/L).

		Elementos mayoritarios (mg/L)										
Estación	Tipo	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO <sub>4</sub>	Zn	TIC	TOC
IZ	RT	87,9	399	1214	2	1093	186	87	8986	31,2	0,76	3,14
IZ-IZ	AMD	4074	17,4	24463	3	2320	25,6	6	94386	12,3	3,36	40,4
RI	AMD	2050	43	18402	32	230	9,9	45	71090	56,9	0,9	15,47
CEM	RT	469	96	443	3	443	37,9	24	6448	81,9	2,53	2,31
STB	AMD	1272	178	7134	5	681	72,2	19	27392	274	4,33	4,66
B	RT	566	189	1849	2	548	57	70	11769	131	<0,5	5,81
LPC	RT	68,7	60,8	126	2	80,4	8,02	55	1687	15,2	1,72	1,01

Abreviaciones: RT, muestra de río Tinto; AMD, muestra de AMD; TOC: carbón orgánico total; TIC: carbón inorgánico total.

Las concentraciones promedio de los elementos mayoritarios en mg/L fueron de mayor a menor SO<sub>4</sub> > Fe > Al > Mg > Ca > Zn > Mn > Na > K. Los sulfatos (SO<sub>4</sub>) y el hierro (Fe) representan el 75% y 18%, respectivamente, del total de las sustancias disueltas. En las muestras RT el rango del sulfato varía entre 1686 a 11769 mg/L, mientras que en las muestras de AMD varían entre 27392 a 94386 mg/L. Con respecto al Fe, el rango en las muestras RT varía entre 126 a 1849 mg/L y en las muestras de AMD varía entre 7134 a 24463 mg/L.

Como se observa en la Tabla 2, las mayores concentraciones de elementos disueltos se encuentran en puntos de AMD, seguida por la estación IZ, ubicada en la cabecera del río. Aguas abajo en estaciones como LPC las concentraciones bajan considerablemente.

En el caso de los elementos traza se obtuvieron concentraciones promedio en µg/L Cu > As > Co > Mo > Sr > Ni > Se > Cd > Cr > Th > V > Pb > U > Tl > Be > Sb ≈ Ba. Los valores más elevados se encuentran en las muestras de AMD e IZ, mientras que las concentraciones más bajas están al final del río (Tabla 3). El Pb y Ba son una excepción, ya que los valores máximos se identificaron en la estación LPC. En cuanto al As, presenta un rango de valores muy amplio, variando entre 13,9 a 1966 µg/L en las muestras RT y entre 13100 a 30700 µg/L en las muestras de AMD.

Tabla 3. Elementos traza disueltos ( $\mu\text{g/L}$ ).

Estación	Tipo	Elementos traza ( $\mu\text{g/L}$ )																
		As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Th	Tl	U	V
IZ	RT	29,7	10	48,5	7,22	5030	27,2	460	15,4	1088	50,5	<1	72,5	4594	15,2	<1	4,68	1,67
IZ-IZ	AMD	17100	<2	24,5	116	25000	474	21600	837	1291	11	3,2	558	282	518	3,04	72,2	133
RI	AMD	30700	15,5	28,6	200	17500	213	87100	6331	577	162	58,2	1751	774	201	253	74	460
CEM	RT	50,60	11,2	17,2	475	2720	41,9	112000	4,07	629	5,4	<0,5	35,6	377	9,3	2,18	24,4	4,24
STB	AMD	13100	2,51	31,5	875	3630	233	437000	21,5	1019	33,9	24,6	129	202	278	29,2	206	301
B	RT	1966	<10	18,8	548	3870	126	139000	12,8	771	38,4	<2,5	47,9	335	26,6	15	36,2	17,2
LPC	RT	13,9	25	2,9	65	480	15,8	15200	<4	123	248	<1	10,3	349	3,36	6,51	4,02	0,2

Abreviaciones: RT, muestra de río Tinto; AMD, muestra de AMD.

## 3.2. Caracterización química de los precipitados

Se analizaron los elementos mayoritarios y elementos traza de las muestras de precipitados siendo todas del río Tinto. Los elementos mayoritarios forman parte de la composición química de los precipitados, mientras que los elementos traza pueden estar adheridos/absorbidos a ellos.

Las concentraciones de mayor a menor en porcentaje de estas muestras son  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{S} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} \approx \text{K}_2\text{O} \approx \text{CaO} \approx \text{Na}_2\text{O} \approx \text{MnO} \approx \text{TiO}_2 \approx \text{P}_2\text{O}_5$  (Tabla 4). El contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  varía entre un 28,4% y 64,7%, siendo la muestra LPC-P2 la que presenta mayor concentración, seguida por IZ-P2. Los altos valores de  $\text{SiO}_2$  se consideran una posible contaminación durante el proceso de muestreo, ya que solo dos muestras (alrededor del 25%, en CEM-P1 y LPC-P1) mostraron valores elevados. El contenido de azufre varía entre 3 y 12%, siendo las muestras de la estación B las que mayor contenido de azufre presentan seguidas de las de IZ. La estación CEM muestra los valores más elevados de  $\text{K}_2\text{O}$  (2,56%) en comparación con las otras estaciones de muestreo, que presentan valores inferiores al 1%.

Tabla 4. Compuestos mayoritarios de las muestras de precipitados (%).

Muestra	Elementos mayoritarios (%)											
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{S}$	PPC
IZ-P1	0,76	1,233	47,6	0,106	2,998	0,422	0,229	0,054	1,74	<0,10	8,19	41,87
IZ-P2	0,36	0,66	57,6	<0,10	1,559	0,225	0,108	0,057	0,6	<0,10	6,92	36,42
CEM-P1	8,84	<0,1	36,5	2,561	1,003	<0,05	0,431	0,073	24,0	0,168	4,17	23,93
B-P1	2,53	0,533	42,7	0,146	1,746	0,132	0,202	0,085	1,87	<0,10	9,79	47,03
B-P2	3,75	0,718	31,0	0,132	2,527	0,190	0,404	0,074	2,37	<0,10	12,23	55,30
LPC-P1	4,62	0,274	28,4	0,887	0,411	<0,05	0,418	0,117	26,6	0,273	3,14	21,43
LPC-P2	0,90	0,10	64,7	0,238	0,117	<0,05	0,108	0,072	6,23	<0,10	3,50	25,91

Con respecto a las concentraciones en elementos traza en  $\mu\text{g/g}$ , las muestras presentaron enriquecimiento en  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Ba} > \text{Co} > \text{Sb} \approx \text{V} > \text{Mo} \approx \text{Ni} \approx \text{Cr} \approx \text{Se} \approx \text{Cd} \approx \text{Tl} \approx \text{Ag} \approx \text{Th} \approx \text{Be} \approx \text{U}$  (Tabla 5). La Figura 13, muestra cómo las concentraciones de los elementos varían a lo largo del río. En la cabecera del río, la estación IZ presenta los valores más bajos en la mayoría de los elementos. A medida que avanza hacia CEM, las concentraciones aumentan significativamente, alcanzando los valores más altos en muchos elementos. Continuando hacia las estaciones B, se observa una notable presencia de As y Cu en B-P1, y elevados niveles de Cu y Zn en B-P2. Finalmente, en la desembocadura del río, las estaciones LPC muestran una reducción en la mayoría de los elementos, aunque LPC-P1 tiene altos niveles de Pb, Cr, Sb, As, Se, Tl y Th, mientras que LPC-P2 presenta los valores más bajos en Zn, Mo, Ni, Co y Cd.

Tabla 5. Elementos traza ( $\mu\text{g/g}$ ) de las muestras de precipitados.

Muestra	Elementos traza ( $\mu\text{g/g}$ )																	
	Ag	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Th	Tl	U	V	Zn
IZ-P1	0,42	29,5	58,4	1,09	<0,5	82,7	2,52	43	12,9	17,6	38,9	1,82	2,3	0,61	<0,1	0,17	3,99	501
IZ-P2	0,53	27,9	16,5	0,6	<0,5	43,9	7,21	180	22,5	10,5	18,6	1,04	1,81	0,34	<0,1	<0,1	2,69	277
CEM-P1	8,94	591	1563	0,89	1,04	8,26	12	1174	26	4,3	1114	108	6,83	4,84	7,47	1,45	34,9	383
B-P1	0,58	2004	104	0,58	9,25	72	8,56	2205	5,39	14,4	347	11,7	11,4	0,71	3	0,75	56,9	2050
B-P2	1,55	1415	205	0,7	13,7	106	7,04	3630	12,2	21	509	21,2	8,83	1,06	2,4	1,07	30,8	3397
LPC-P1	4,33	1646	724	0,64	1,05	8,18	26,1	775	5,55	7,58	1450	61,4	10,5	2,14	5,29	0,55	54,9	278
LPC-P2	1,45	1222	245	<0,1	<0,5	2,1	8,71	927	3,24	0,89	553	20,1	7,77	0,58	1,91	0,15	28,6	122

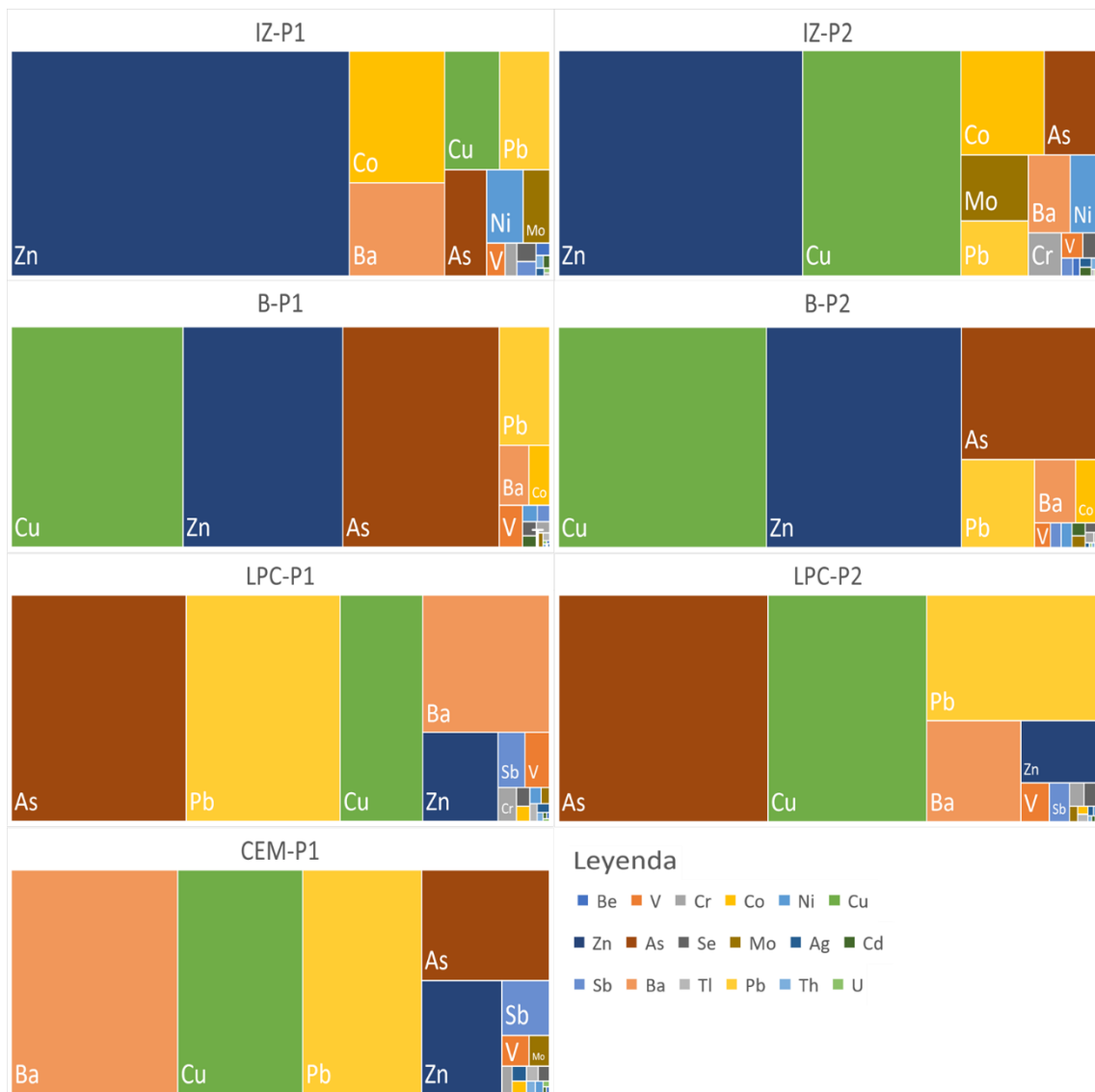


Figura 13. Diagrama de rectángulos de los elementos traza de las muestras de precipitados.

### 3.3. Estudio de las tierras raras disueltas y en los precipitados

Las tierras raras (REE, por sus siglas en inglés) son un grupo de elementos constituidos por: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Se suelen agrupar en tres conjuntos:

- Ligeras (LREE) que van desde La al Nd
- Medias (MREE) que van desde Sm al Dy
- Pesadas (HREE) que van desde Ho al Lu

El itrio (Y) se puede incluir dentro del grupo de las tierras raras por su similitud química, y a este conjunto se denomina REY.

*Las concentraciones de REY en µg/L están enriquecidas en el siguiente orden: Ce > Nd > Y ≈ La > Sm ≈ Gd > Pr > Dy > Er > Yb > Eu ≈ Tb ≈ Ho > Tm ≈ Lu (Tabla 6). El rango de valores de ΣREY está entre 191,3 a 17055,9 µg/L, siendo las muestras de AMD las que presentan las concentraciones más altas (*

Tabla 7)

Tabla 6. Concentraciones de REY disueltos (µg/L).

Estación	Tipo	Y	REY (µg/L)													
			LREE				MREE			HREE						
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
IZ	RT	936	197	478	60,1	319	97,6	32,5	184	25,6	142	27,4	71,7	8,18	42,2	5,93
IZ-IZ	AMD	1465	2604	6196	787	3485	845	105	741	90,8	401	58,7	141	16,5	106	13,9
RI	AMD	446	935	2246	282	1254	287	39,7	205	22	101	17,6	51,1	7,67	50,7	7,93
CEM	RT	304	70,2	233	34,8	188	61,1	15,2	74,1	11,3	64,4	12	34,8	4,79	26,4	4,02
STB	AMD	1434	959	2650	299	1357	347	60,4	381	57,2	304	54	143	17,6	109	15
B	RT	353	127	392	49,7	251	74,2	16,3	97,8	13,9	79,2	14,8	38,5	5,42	32,2	4,72
LPC	RT	39,9	17,9	51,6	6,45	30,7	9,06	2,07	11,5	1,65	9,26	1,7	4,39	0,62	3,94	0,56
<b>ATLAS MEDIA</b>			0,043	0,069	0,012	0,048	0,011	0,005	0,012	0,002	0,010	0,003	0,007	0,002	0,007	0,002
<b>NASC (ppm)</b>			31,1	66,7	7,7	27,4	5,6	1,2	4,9	0,9	4,2	1,0	2,8	0,5	3,1	0,5

Tabla 7. Sumatorios de REE disueltos (µg/L).

Estación	Tipo	ΣREY	ΣREE	ΣLREE	ΣMREE	ΣHREE
IZ	RT	2627,21	1691,21	1054,1	314,1	323,01
IZ-IZ	AMD	17055,9	15590,9	13072	1691	827,9
RI	AMD	5952,7	5506,7	4717	531,7	258
CEM	RT	1138,11	834,11	526	150,4	157,71
STB	AMD	8187,2	6753,2	5265	788,4	699,8
B	RT	1549,74	1196,74	819,7	188,3	188,74
LPC	RT	191,3	151,4	106,65	22,63	22,12

Para conocer el enriquecimiento en REE de las muestras de agua, se han normalizado con respecto a la abundancia media en la Tierra. Se utilizaron los patrones de normalización del North American Shale Composite (NASC)(Gromet et al., 1984; Taylor & McLennan, 1985). Además, se normalizaron los valores medios obtenidos en arroyos en la Península Ibérica (Locutura et al., 2012), para establecer los valores base de los arroyos naturales.

En la Figura 14, se observa que las muestras revelan un notable enriquecimiento en REE en comparación con los valores de referencia del Atlas normalizado, destacándose la estación IZ-IZ por tener la mayor diferencia. Además, se observa un mayor enriquecimiento en MREE seguido de HREE. En cuanto al enriquecimiento en MREE, las estaciones de AMD tienen las concentraciones más altas, aunque todas muestran una disminución en la concentración de Eu.

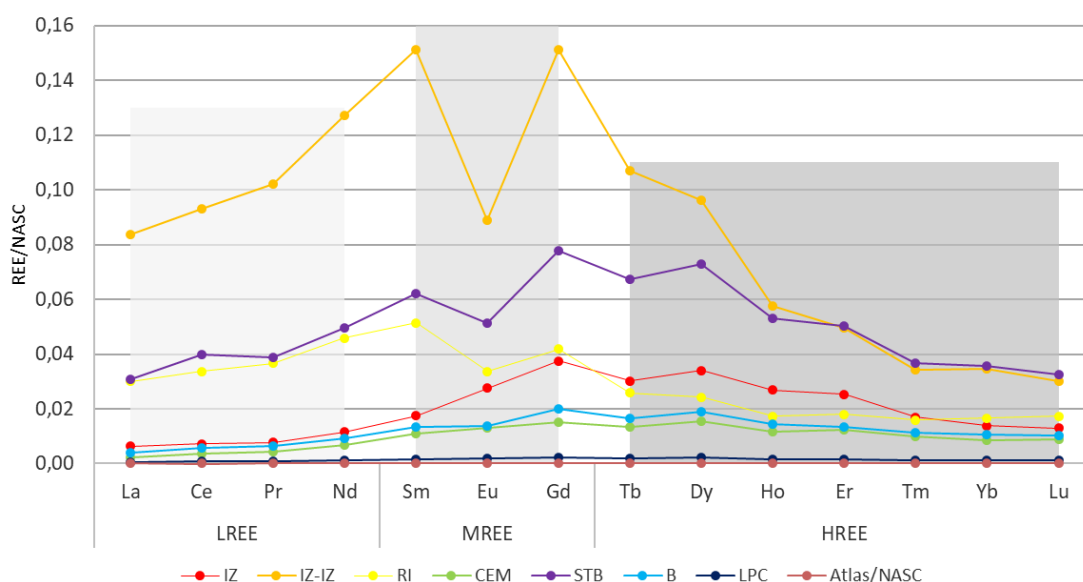


Figura 14. Patrones normalizados NASC para las muestras de agua y valores Atlas.

Los precipitados muestran un enriquecimiento en el orden de  $Ce \approx Y > Nd > La > Gd \approx Dy \approx Sm \approx Pr \approx Er \approx Yb \approx Eu \approx Ho \approx Tb \approx Tm \approx Lu$  (Tabla 8), y la suma total de REY varía ampliamente, desde 4,63 hasta 50,34 ppm (Tabla 9). Tras normalizar los datos de REE (Figura 15), se observa que todas las muestras están enriquecidas en MREE seguido de HREE. La muestra IZ-P1 tiene los valores más altos en MREE y HREE, seguida por B-P2. CEM muestra concentraciones similares en todas las REE, destacándose particularmente en LREE en comparación con las otras muestras. Por otro lado, la estación LPC muestra los valores más bajos en todos los elementos, siendo la menos enriquecida.

Tabla 8. Concentraciones de REY (ppm) de las muestras de precipitados.

Muestra	REY (ppm)														
	Y	LREE				MREE				HREE					
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
IZ-P1	16,67	4,07	9,79	1,22	6,58	1,99	0,57	3,4	0,49	2,51	0,51	1,32	0,15	0,87	0,12
IZ-P2	9	2,32	5,61	0,72	3,78	1,17	0,34	1,88	0,27	1,4	0,27	0,67	0,09	0,48	0,06
CEM-P1	6,35	9,02	16,78	2,04	8,24	1,77	0,31	1,82	0,26	1,45	0,26	0,83	0,12	0,94	0,15
B-P1	6,73	2,57	7,41	0,97	5,1	1,52	0,31	1,77	0,25	1,44	0,26	0,78	0,11	0,64	0,09
B-P2	9,56	3,7	10,3	1,36	6,55	1,69	0,43	2,49	0,35	1,94	0,4	1,06	0,15	0,97	0,12
LPC-P1	2,39	3,01	5,87	0,69	2,98	0,58	0,18	0,65	0,09	0,46	0,09	0,28	0,04	0,38	0,04
LPC-P2	0,65	0,77	1,53	0,16	0,76	0,16	0,03	0,17	0,03	0,11	0,03	0,08	0,01	0,13	0,01
<b>NASC (ppm)</b>	<b>31,1</b>	<b>66,7</b>	<b>7,7</b>	<b>27,4</b>	<b>5,59</b>	<b>1,18</b>	<b>4,9</b>	<b>0,85</b>	<b>4,17</b>	<b>1,02</b>	<b>2,84</b>	<b>0,48</b>	<b>3,06</b>	<b>0,46</b>	

Tabla 9. Sumatorios de REY (ppm) de las muestras de precipitados.

Estación	$\Sigma$ REY	$\Sigma$ REE	$\Sigma$ LREE	$\Sigma$ MREE	$\Sigma$ HREE
IZ-P1	50,26	33,59	21,66	5,96	5,97
IZ-P2	28,06	19,06	12,43	3,39	3,24
CEM-P1	50,34	43,99	36,08	3,90	4,01
B-P1	29,95	23,22	16,05	3,60	3,57
B-P2	41,07	31,51	21,91	4,61	4,99
LPC-P1	17,73	15,34	12,55	1,41	1,38
LPC-P2	4,63	3,98	3,22	0,36	0,40

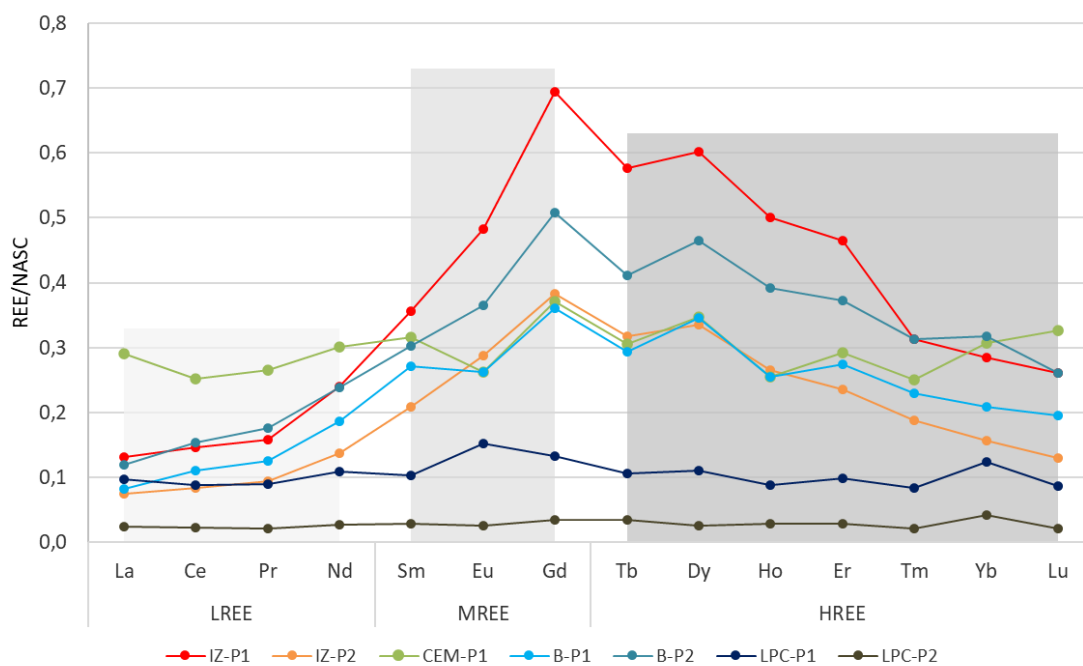


Figura 15. Patrones normalizados NASC de las muestras de precipitados.

### 3.4. Modelización geoquímica

Se obtuvo la especiación química de los elementos disueltos, expresada en proporciones molares. Se analizaron los elementos más abundantes en las muestras de agua, como As, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, S y Zn, así como los REY dominantes Ce, La y Nd.

En cuanto a la especiación de elementos mayoritarios como Fe y S, se seleccionaron solamente las muestras de RT debido a la presencia de precipitados (Figura 16). El hierro en forma de  $\text{Fe}^{2+}$  se encuentra principalmente como catión  $2+$  y como sulfato  $\text{FeSO}_4$ . En el caso del  $\text{Fe}^{3+}$ , predominan las formas  $\text{FeSO}_4^+$  seguido de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ . En cuanto al azufre, se encuentra mayoritariamente como  $\text{SO}_4^{2-}$ , seguido de varios sulfatos metálicos.

En cuanto a la especiación química de los elementos traza disueltos, predominan las especies sulfatadas de Cu, Ni, Pb y Zn, así como los cationes como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (Figura 17). Por otro lado, el As se encuentra mayoritariamente en forma de ácido, como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ .

En las muestras de AMD, hay una mayor presencia de ácido arsénico en comparación con el arseniato (Figura 17). En las muestras de RT, se evidencia un aumento en la concentración de arseniato a medida que el río avanza.

Tanto para el Cu, Ni, Pb y Zn, se observa una mayor presencia de la especie sulfatada en la cabecera del río y en las muestras de AMD (Figura 17). Aguas abajo, aumenta el porcentaje de estos elementos en forma de catión. El Pb y Zn, también se encuentran como especies sulfatadas iónicas con porcentajes más altos en las muestras de AMD.



Figura 16. Especiación iónica del Fe y S.

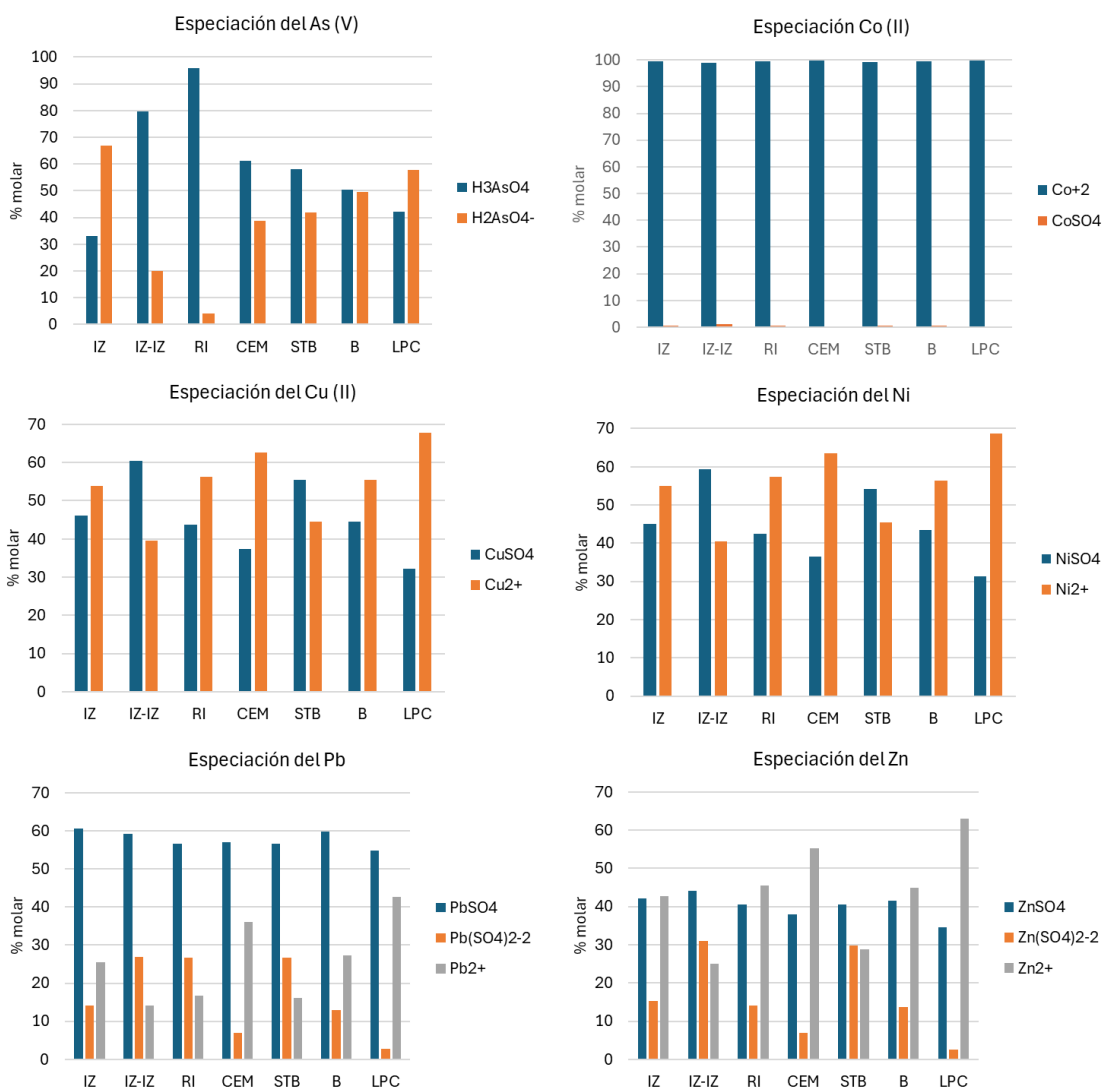


Figura 17. Especiación iónica del As, Cu, Ni, Pb y Zn.

Con respecto a la especiación del Ce, este elemento se encontró exclusivamente en forma de  $Ce^{3+}$ . En el caso del La, se presenta mayoritariamente como catión sulfatado ( $LaSO_4^+$ ), salvo en la muestra IZ-IZ donde predomina la especie  $La(SO_4)_2^-$  (Figura 18). Además, se encontró  $La^{3+}$ , que es predominante en las muestras de RT y aumenta ligeramente aguas abajo. En cuanto al Nd, se encontró principalmente en forma de complejo catiónico sulfatado ( $NdSO_4^+$ ), con una pequeña proporción como  $Nd^{3+}$ , cuya presencia también aumenta ligeramente aguas abajo.

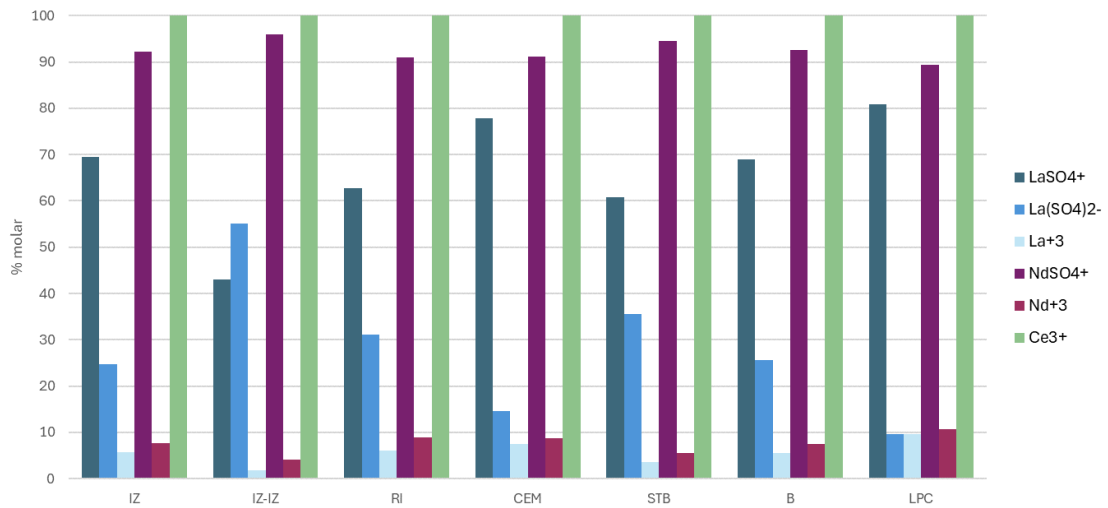


Figura 18. Especiación iónica de Ce, La, Nd.

Por otro lado, se obtuvieron los índices de saturación (IS) que dan información sobre el grado de sobresaturación, equilibrio o subsaturación de las diferentes fases minerales en la solución. La sobresaturación ( $IS > 0$ ) indica la tendencia a precipitar mientras que la subsaturación ( $IS < 0$ ) indica la tendencia a la disolución.

En la Figura 19, se muestran los IS de las muestras para los minerales de hierro: goetita, K-jarosita, y schwertmannita. Como se mencionó anteriormente, en las estaciones de IZ-IZ, RI y STB no se encontraron precipitados y efectivamente son las muestras con resultados negativos o muy bajos. Las muestras tomadas en río Tinto mostraron sobresaturación en goetita, k-jarosita y schwertmannita, excepto en la estación CEM.

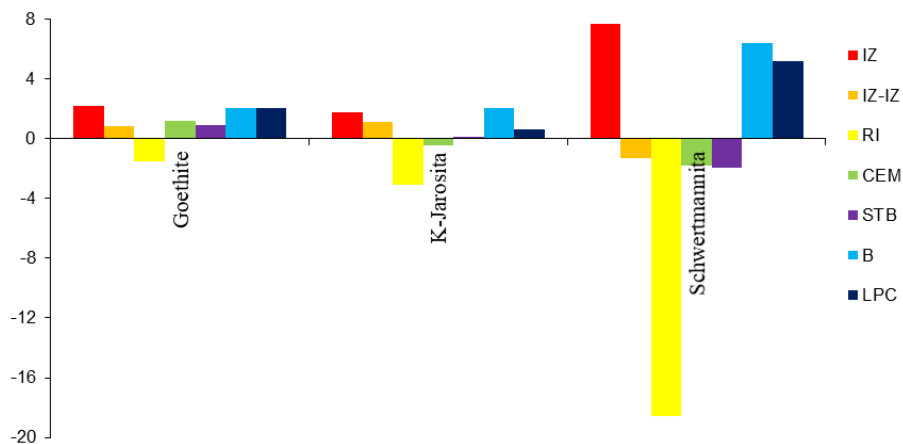


Figura 19. Índices de saturación de las fases minerales de Fe.

Además, se analizaron las muestras en un diagrama de campos de estabilidad teórica que representa las diferentes especies iónicas y sólidas del hierro en función del potencial redox (pe) y el pH del medio (Sánchez-España et al., 2005). Según la Figura 20, la mayoría de las muestras exhiben el hierro en forma de especie disuelta, mientras que solo las muestras B y LPC muestran la presencia de goetita precipitada.

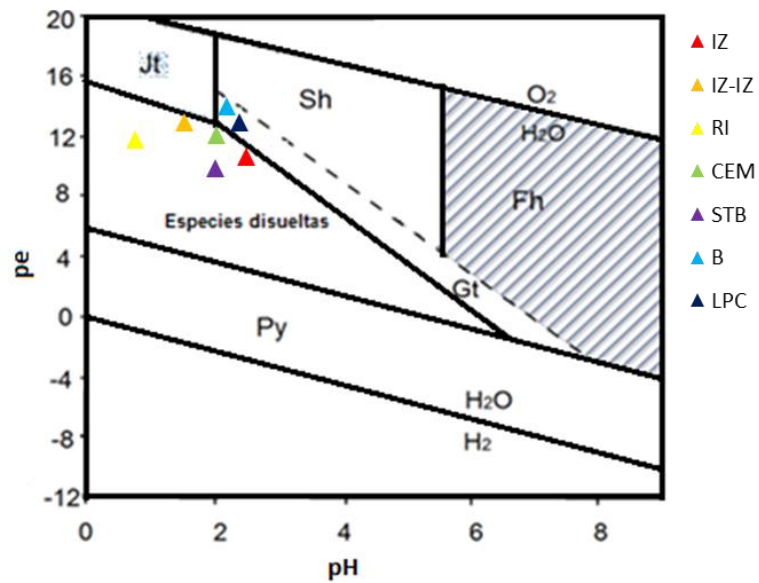


Figura 20. Diagrama pH-pe de especies de Fe. Adaptado de (Sánchez-España et al., 2005)

### 3.5. Estudio mineralógico de los precipitados de hierro

Los principales minerales de hierro identificados mediante análisis XRD y el uso del software HighScore son goetita, schwertmannita y jarosita (entendiéndose como k-jarosita). En algunas muestras también se ha identificado cuarzo, aunque se considera una contaminación cruzada. Además, se ha calculado la relación Fe/S molar, que proporciona información sobre la caracterización mineralógica (Bigham et al., 1996). Por ejemplo, los valores alrededor de 1,5 corresponden a la jarosita, los valores entre 4,6 y 8 son indicativos de schwertmannita, y los valores superiores a 9 están relacionados con la goetita.

Tabla 10. Relación Fe/S molar de las muestras de precipitados.

Muestras	Fe/S molar
IZ-P1	2,33
IZ-P2	3,34
CEM-P1	3,51
B-P1	1,75
B-P2	1,02
LPC-P1	3,63
LPC-P2	7,41

La mayoría de las muestras tienen un ratio molar bajo, menor que 4, a excepción de LPC-P2, que tiene un valor de 7.41 (Tabla 10). Estos valores sugieren una mayor presencia de jarosita en comparación con otros minerales, mientras que en IZ-P2 es más probable la presencia de schwertmannita.

La interpretación de los difractogramas de XRD permitió identificar los minerales principales en las muestras. En IZ-P2, CEM-P1, LPC-P1 y LPC-P2 se identificaron las tres fases minerales: goetita, schwertmannita y jarosita. En IZ-P1 se identificaron schwertmannita y goetita, en B-P1 goetita y jarosita, y en B-P2 schwertmannita y jarosita. Además, en CEM-P1 se identificó cuarzo, característico por su alta cristalinidad.

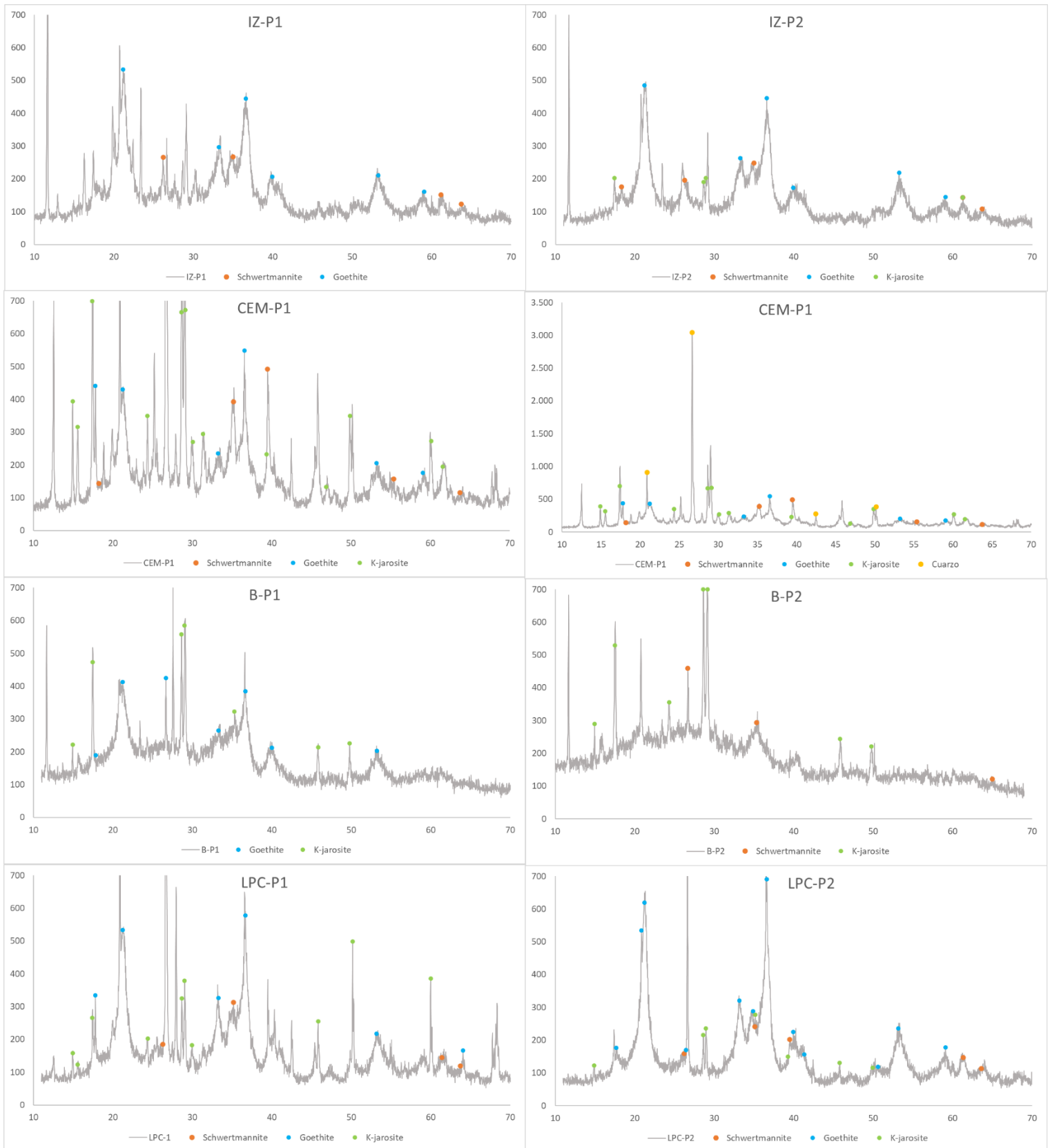


Figura 21. Difractograma de XRD con identificación mineralógica.

## Capítulo 4. Discusión

### 4.1. Evolución espacial de elementos disueltos en el río Tinto y la influencia de las entradas de aguas ácidas de mina

Para el análisis espacial de la hidroquímica del río Tinto, se utilizan las cuatro estaciones de muestreo como puntos de referencia. La estación IZ es una muestra representativa de la cabecera del río, por lo que se considera el punto de partida (0 km). La estación CEM se encuentra a una distancia de 10 km, la estación B a 25 km y la estación LPC a 50 km.

Las entradas de AMD en el río Tinto se concentran principalmente en su cabecera, ya que el río atraviesa zonas de residuos mineros. Estas aguas están altamente mineralizadas y elevan las concentraciones de elementos disueltos en el río. A medida que el río avanza, estas aportaciones disminuyen y aumentan las entradas de agua natural, lo que se refleja en una reducción de las concentraciones de elementos disueltos. En general, las concentraciones aumentan en el río hasta llegar a la estación B. Desde allí hasta LPC, un tramo de unos 25 km con menos entradas de AMD, las concentraciones disminuyen.

Con respecto al pH, se mantiene estable en valores en torno a 2, indicando la capacidad de amortiguación del  $\text{Fe}^{3+}$  para estabilizar sistemas afectados por AMD (Sánchez-España et al., 2005). La conductividad eléctrica tiende a disminuir a lo largo del río, lo que indica una reducción del contenido de elementos disueltos por dilución o precipitación. Los valores de oxígeno disuelto tienden a incrementarse río abajo debido al aumento de caudal y sobretodo a la reducción de la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  disuelto, elemento que consume OD durante su proceso de oxidación (Sánchez-España et al., 2005). Como se observa en la Tabla 12, tanto los valores como las tendencias de estos parámetros son similares a datos obtenidos en otros estudios en estaciones de muestreo similares (Aguilera et al., 2007; De La Torre et al., 2011; Olías et al., 2010; Soyol-Erdene et al., 2018).

Con respecto a los elementos mayoritarios disueltos la mayoría muestran una tendencia a disminuir a lo largo del río (Tabla 12). Todos los elementos, excepto el K, tienen un incremento en las concentraciones en la estación B (Tabla 2), lo que indica una gran entrada de aguas fuertemente mineralizadas. Los elementos traza siguen la misma tendencia de disminuir río abajo, con un incremento de las concentraciones en la estación B. Por otro lado, el Pb tiende a aumentar río abajo pasando de 50,5 a 248 mg/L (Tabla 3).

Los elementos disueltos más comúnmente encontrados en sistemas afectados por AMD, como el As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, SO<sub>4</sub> y Zn, presentan un rango de valores significativos que pueden compararse con otros estudios realizados en la misma zona. Sin embargo, nuestros datos revelan concentraciones ligeramente menores en comparación con los obtenidos en otros estudios, como se observa en la Tabla 12.

Con respecto a las muestras de agua en drenajes ácidos de mina, su composición química está dentro de los rangos de datos de AMD estudiados previamente (Aguilera et al., 2007; Migaszewski et al., 2016; Nordstrom et al., 2000; Sánchez-España et al., 2005; Soyol-Erdene et al., 2018), como se observa en la Tabla 13.

En comparación a estudios previos en la zona minera de río Tinto (Aguilera et al., 2007; Sánchez-España et al., 2005), varias de las muestras (especialmente IZ-IZ y STB) tienen concentraciones más elevadas en elementos como As, Cu, Fe y SO<sub>4</sub>.

En comparación a datos de otros AMD en zonas del mundo afectadas por zonas mineras (Migaszewski et al., 2016; Nordstrom et al., 2000) se encuentran valores extremadamente altos de hasta dos órdenes de magnitud más elevadas (As, Co, Cu, Fe, SO<sub>4</sub>, Zn) (Tabla 13).

Las elevadas concentraciones de elementos disueltos, junto con el bajo pH, confirman la alta toxicidad tanto del río Tinto como de los drenajes ácidos de mina que recibe. Esta afirmación se observa en la Tabla 11, donde se presentan los criterios de calidad de agua dulce para la vida acuática recomendados por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), utilizados como referencia internacional (U.S. Environmental Protection Agency, 2023). Los valores registrados en las muestras de este estudio superan ampliamente, en la mayoría de los casos, tanto los criterios de concentración máxima como los de concentración continua.

*Tabla 11. Criterios de concentración máxima y continua para la vida acuática recomendados para la calidad de agua dulce.*

(U.S. Environmental Protection Agency, 2023)

Elemento/ parámetro	Criterio de concentración máxima (µg/L)	Criterio de concentración continua (µg/L)
As	340	150
Cd	1,8	-
Cr (VI)	16	11
Fe	-	1000
Pb	65	2,5
Ni	470	52
Zn	120	120
pH	-	6,5 - 9

Tabla 12. Parámetros fisicoquímicos y elementos disueltos en muestras del río Tinto.

Localización de las estaciones de muestreo	Autor	pH	CE	OD	Fe	SO <sub>4</sub>	Zn	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni
			mS/cm		mg/L			µg/L					
IZ		2,46	9,34	1,05	1214	8986	31,2	29,7	7,22	5030	27,2	460	1088
CEM		2	6,38	7,59	443	6448	81,9	50,6	475	2720	41,9	112000	629
B		2,16	9,06	8,3	1849	11769	131	1966	548	3870	126	139000	771
LPC		2,37	3,42	8,49	126	1687	15,2	13,9	65	480	15,8	15200	123
<i>Media</i>		<i>2,25</i>	<i>7,05</i>	<i>6,36</i>	<i>908</i>	<i>7223</i>	<i>64,8</i>	<i>515</i>	<i>273,8</i>	<i>3025</i>	<i>52,7</i>	<i>66665</i>	<i>653</i>
CEM	(Aguilera et al., 2007)	2,5	11,4	2,8	1611	15654	149	5700	4100	6100	300	278300	7900
B		2,5	10,2	1,2	2290	13950	317,2	5400	4900	4120	4900	100700	1400
LPC		2,5	3,7	5,9	238	2431	50,1	200	700	800	100	19100	350
Datos medios de la cuenca del río Tinto	(Aguasanta, 2007)	2,44	9,38	10,50	5009	23178	69,6	1974	544	5974	128	49100	1057
Nerva	(Soyol-Erdene et al., 2018)	2,5	9,05	n.a.	n.a.	9820	n.a.				n.a.		
Nerva		2,7	15	n.a.	2095	17928	317		n.a.			379000	n.a.
Zarandas	(Olías et al., 2010)	2,5	9	n.a.	1723	8688	131				n.a.		
Berrocal		2,5	7,6	n.a.	1265	8187	119		n.a.			127000	n.a.
Gadea		2,60	3,1	n.a.	115	873	7,2		n.a.			7700	n.a.
Cabecera del río Tinto	(De La Torre et al., 2011)	2,5	0,01	n.a.	2353	8257	494,55	640	2000	n.a.		329830	n.a.
Niebla		2,53	2,24	n.a.	316	371	20,26	42	94	n.a.		23840	n.a.

Abreviaciones: n.a.: no analizado

Tabla 13. Parámetros fisicoquímicos y elementos disueltos en muestras de AMD.

Localización de las estaciones de muestreo	Autor	pH	CE	OD	Fe	SO <sub>4</sub>	Zn	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni
			mS/cm		mg/L			µg/L					
IZ-IZ		1,5	28,57	6,54	24463	94386	12,3	17100	116	25000	474	21600	1291
RI		0,73	56,14	1,97	18402	71090	56,9	30700	200	17500	213	87100	577
STB		1,99	20,17	0	7134	27392	274	13100	875	3630	233	437000	1019
<i>Media</i>		<i>1,41</i>	<i>34,96</i>	<i>2,84</i>	<i>16666</i>	<i>64290</i>	<i>114</i>	<i>20300</i>	<i>397</i>	<i>15377</i>	<i>307</i>	<i>181900</i>	<i>962</i>
IZ-IZ		1,8	25,7	3,4	16970	75665	14,4	15700	12800	30700	8600	12400	2300
RI	(Aguilera et al., 2007)	1,2	38,9	2,4	22231	86915	94,1	47800	33700	61900	13100	100200	3800
STB		2,3	4,3	1,5	546	12919	31,6	300	600	1400	200	5170	200
Lixiviado de escombrera Corta Atalaya	(Sánchez-España et al., 2005)	2,8	15,33	0,8	1744	24200	557	405	8238	47839	783	180000	0
Pozo minero Corta Atalaya		2,4	9,76	5	1967	13700	224	866	163	426	10	109000	0
Lago de mina Podwiśniówka, Polonia	(Migaszewski et al., 2016)	2,4	n.a.	n.a.	860	3978	n.a.	15416	n.a.	2413	1377	14314	2303
Richdmond Mine, Iron Mountain, EEUU	(Nordstrom et al., 2000)	1,51			2670	14000	58	3000	400	n.a.	n.a.	293000	n.a.

Abreviaciones: n.a.: no analizado

## 4.2. Estudio de las concentraciones de REE a lo largo del río

La concentración total de REE disueltas ( $\Sigma$ REE) varía a lo largo del río, comenzando en la cabecera con 1691  $\mu\text{g/L}$  y disminuyendo río abajo hasta 151  $\mu\text{g/L}$ ; con una media de 968  $\mu\text{g/L}$ . Estos valores son extremadamente altos con un factor de hasta  $10^3$  veces mayor que la media fluvial mundial (Soyol-Erdene et al., 2018).

La  $\Sigma$ REE en el río Tinto es ligeramente menor a estudios anteriores en el propio río (1528  $\mu\text{g/L}$ ) y ríos de la zona como el Tintillo (5806  $\mu\text{g/L}$ ), Trimpancho (7032  $\mu\text{g/L}$ ) y Olivargas (3805  $\mu\text{g/L}$ ) (Soyol-Erdene et al., 2018).

El patrón de REE normalizadas de las muestras del río Tinto y de otros ríos afectados por AMD en la FPI, indican un enriquecimiento de MREE seguido de HREE (Figura 22) (Moreno González et al., 2020; Santofimia et al., 2022; Soyol-Erdene et al., 2018).

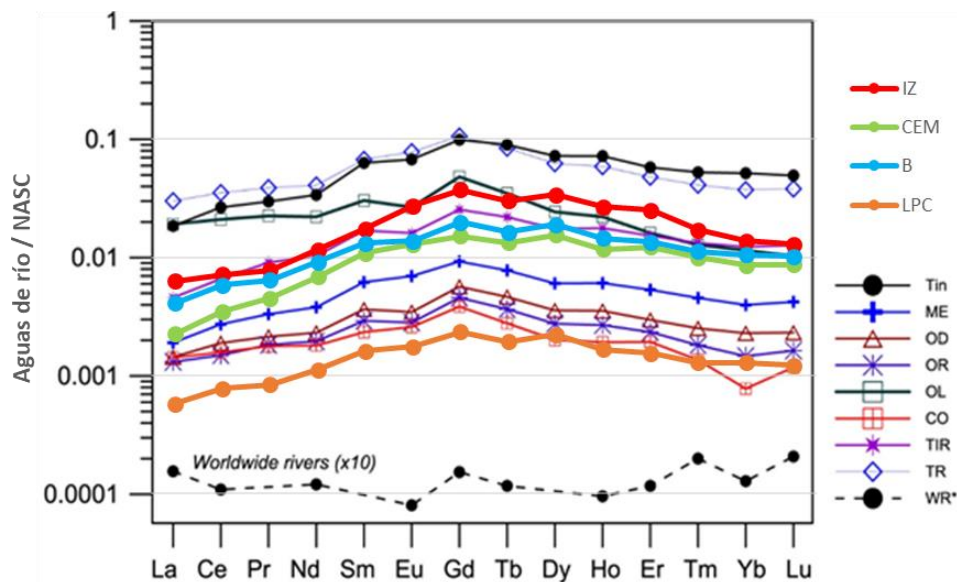


Figura 22. Patrones de REE normalizados de las muestras de agua en río Tinto, ríos de la FPI y media de ríos a nivel mundial.

Tin, río Tintillo; ME, río Meca, OD, río Odiel; OR, río Oraque; OL, Olivargas; CO, río Cobica; TIR, río Tinto; TR, río Trimpancho; WR\*, media fluvial mundial. Adaptado de (Soyol-Erdene et al., 2018)

Por otro lado, los drenajes ácidos de mina de este estudio exhiben una concentración media de  $\Sigma$ REE de 9283  $\mu\text{g/L}$ , situándose dentro del rango de valores observados en muestras de AMD (Soyol-Erdene et al., 2018). No obstante, este valor es considerablemente más alto que los registrados en estudios previos, como los 638  $\mu\text{g/L}$  en Riotinto, 5167  $\mu\text{g/L}$  en Tharsis y 2414  $\mu\text{g/L}$  en Lagunazo (Soyol-Erdene et al., 2018).

Al comparar los patrones NASC de las AMD, se observa que las muestras de este estudio son superiores en un orden de magnitud en relación con estudios previos realizados en la zona (Figura 23). Este enriquecimiento de REE se descarga en las aguas del río Tinto.

A diferencia de las muestras de otros estudios, las muestras de este estudio están enriquecidas en MREE seguido de LREE. Además, muestran una disminución del Eu siendo una tendencia normal en AMD (León et al., 2023).

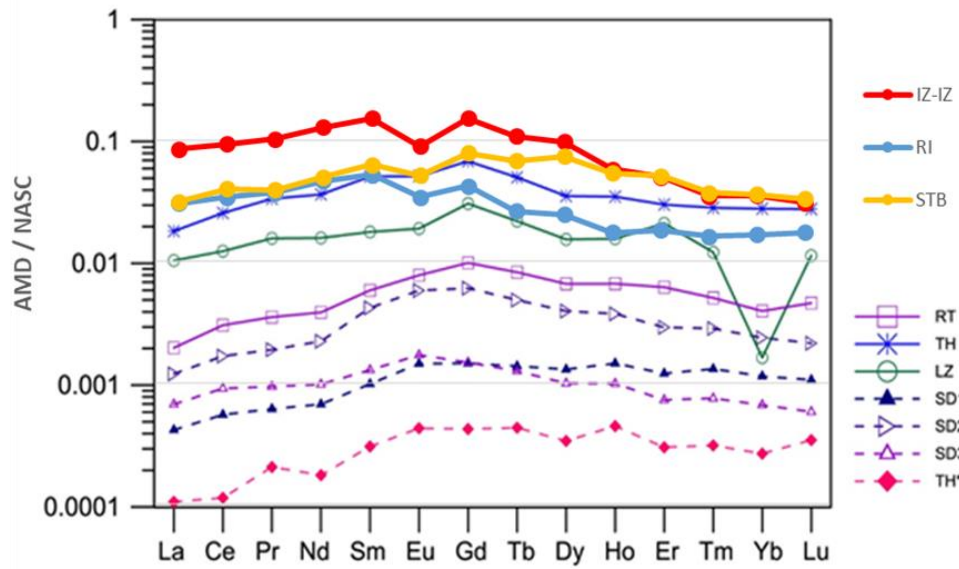


Figura 23. Patrones de REE normalizados de muestras de AMD en río Tinto y ríos de la FPI. RT, Riotinto; TH y TH\*, Tharsis; LZ, Lagunazo; SD1,2,3, São Domingos. Adaptado de (Soyol-Erdene et al., 2018)

## 4.3. La precipitación mineral como mecanismo de atenuación natural en el río Tinto

### 4.3.1. Mineralogía de las muestras de precipitados

Como se mostró anteriormente en los resultados, los IS, los ratios Fe/S y el estudio de los difractogramas de XRD revelaron que las muestras del río Tinto pueden precipitar simultáneamente las tres fases minerales de Fe. Esta información se puede corroborar con la observación de las muestras en microscopio electrónico de barrido, SEM (datos no mostrados).

Tras analizar el difractograma de la muestra IZ-P1 se identificó picos que corresponden a goetita y schwertmannita, y esta última fue confirmada mediante su observación en el SEM. En IZ-P2 se identificaron las tres fases minerales, siendo la goetita la fase mineral predominante.

Aunque en CEM-P1 solo se detectó índices de saturación de goetita, el difractograma reveló la presencia de las tres fases minerales, siendo predominante la jarosita. En el análisis de la muestra en SEM, se observaron cristales con forma pseudocúbico tabular de jarosita y unos cristales tubulares que al analizar con el EDS dieron valores altos en Al, K, Si y Ti, lo que explicaría el alto contenido de estos elementos en la muestra (Tabla 4).

En B-P1 se identificó jarosita y goetita. En B-P2 se identificó jarosita y schwertmannita, y se cree que el mineral dominante de esta muestra es jarosita debido al bajo ratio Fe/S de 1,02.

En la muestra LPC-P1 se identificaron las tres fases minerales siendo la jarosita la fase mineral dominante. Según el difractograma, la muestra presenta minerales con mayor grado de cristalinidad, debido probablemente a la contaminación de esta muestra. En esta muestra se ha observado altos contenidos de elementos como Al, P, Si y Ti. Además, en el SEM se observaron morfologías relacionadas con la jarosita y schwertmannita. Por otro lado, en LPC-P2 se identificaron las tres fases minerales, con la goetita como la fase predominante. Esta muestra presentó el ratio Fe/S más alto.

En resumen, en la mayoría de los precipitados coexisten las tres fases minerales de hierro, siendo la jarosita el mineral predominante, seguido de la schwertmannita. Esta predominancia de la jarosita se puede atribuir al bajo pH de las muestras, que ronda alrededor de 2 (Sánchez-España et al., 2023).

Complementario al estudio mineralógico, el análisis químico de las muestras de precipitados muestra que los elementos mayoritarios tienen valores similares a estudios previos (Sánchez-España et al., 2005, 2012, 2023; Santofimia et al., 2015, 2022), excepto el Fe, Mn y S, que están notablemente más enriquecidos (Tabla 14). En cuanto a los elementos traza, los valores de estos elementos son similares (Tabla 14), excepto por el As, Cu, Pb y Zn, que están más enriquecidos.

Tabla 14. Concentraciones de elementos mayoritarios y traza de precipitados afectados por AMD.

Localización	Mineralogía	Autor	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	S	As	Cd	Cr	Cu	Pb	V	Zn
			%											ppm						
IZ-P1	goe + sch		0,76	1,23	48	0,11	3	0,422	0,23	0,05	1,74	<0,10	8,19	29,5	<0,5	2,5	43	38,9	3,99	501
IZ-P2	goe > sch + jar		0,36	0,66	58	<0,10	1,6	0,225	0,11	0,06	0,6	<0,10	6,92	27,9	<0,5	7,21	180	18,6	2,69	277
CEM-P1	jar > sch + goe		8,84	<0,1	37	2,56	1	<0,05	0,43	0,07	24	0,168	4,17	591	1,04	12	1174	1114	34,9	383
B-P1	jar > goe		2,53	0,53	43	0,15	1,7	0,132	0,2	0,09	1,87	<0,10	9,79	2004	9,25	8,6	2205	347	56,9	2050
B-P2	jar > sch		3,75	0,72	31	0,13	2,5	0,19	0,4	0,07	2,37	<0,10	12,23	1415	13,7	7	3630	509	30,8	3397
LPC-P1	jar > sch + goe		4,62	0,27	28	0,89	0,4	<0,05	0,42	0,12	26,6	0,273	3,14	1646	1,05	26,1	775	1450	54,9	278
LPC-P2	goe > sch - jar		0,9	0,1	65	0,24	0,1	<0,05	0,11	0,07	6,23	<0,10	3,5	1222	<0,5	8,7	927	553	28,6	122
<i>Media</i>			<i>3,1</i>	<i>0,6</i>	<i>44,1</i>	<i>0,7</i>	<i>1,5</i>	<i>0,2</i>	<i>0,3</i>	<i>0,1</i>	<i>9,1</i>	<i>0,2</i>	<i>6,8</i>	<i>991</i>	<i>6</i>	<i>10</i>	<i>1276</i>	<i>576</i>	<i>30</i>	<i>1001</i>
Lago minero San Telmo	sch + jar	(Sánchez-España et al., 2012b)	5,66	0,08	49,84	0,97	0,15	<l.d.	0,01	0,03	9,19	0,14	4,46	972	n.a.	16	600	637	56	230
Sedimentos FPI <sup>1</sup>		(Sánchez-España et al., 2023)						n.a.						943	n.a.	17	1150	321	n.a.	911
MDM FPI <sup>2</sup>								n.a.						1664	5	18	813	222	n.a.	751
Lago minero Nuestra Señora del Carmen	sch + goe	(Santofimia et al., 2015)	0,29	0,14	68,58	<l.d.	<l.d.	<l.d.	n.a.	<l.d.	0,62	0,02	4,6	42	n.a.	37,4	200	<l.d.	11,3	33
La Silva	sch + goe	(Santofimia et al., 2022)	3,29	0,07	53,3	0,25	<l.d.	<l.d.	0,07	5,12	3,06	0,11	3,33	205	<l.d.	91,9	65,8	6,93	38,8	13,4

Abreviaciones: <l.d. por debajo del límite de detección; n.a.: no analizado; sch: schwertmannita; jar: jarosita; goe: goetita; <sup>1</sup>Promedio de sedimentos naturales afectados por AMD en la FPI; <sup>2</sup>Promedio de minerales de hierro en drenajes de mina (MDM) en la FPI.

### 4.3.2. Especiación iónica

Con la información de las formas químicas (complejos iónicos, iones libres, etc.) o especies iónicas presentes en el agua del río Tinto se puede determinar la afinidad de ciertos elementos a ser adsorbidos en la precipitación mineral durante la hidrólisis del hierro, lo que favorece la atenuación natural de las aguas. Esto incluye el anión mayoritario sulfato, catión mayoritario Fe y elementos traza como As, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, V y Zn, los cuales son conocidos por adherirse a los precipitados de hierro (Cánovas et al., 2007; Hudson-Edwards et al., 1999; Regenspurg, 2002; Sahoo et al., 2012; Sánchez-España et al., 2023; Santofimia et al., 2015).

En las muestras de río Tinto las especies iónicas disueltas más comunes están presentes como ion metálico libre ( $Me^{n+}$ ) e ion metal sulfato ( $Me-SO_4$ ). La alta concentración de  $SO_4^{2-}$  disuelto a pH bajo favorece la formación del complejo iónico metal sulfato (Durães et al., 2017).

Como se observó en los resultados de la modelización geoquímica, en las muestras analizadas el azufre está mayoritariamente como  $SO_4^{2-}$  y el hierro como  $Fe^{2+}$  y  $FeSO_4^+$  (Figura 16). Para el Co, Cu, Ni, Pb y Zn las especies dominantes se encuentran como  $Me^{2+}$  y  $MeSO_4^0$ , dominando el ion libre a excepción del Pb. También se identificaron complejos iónicos sulfatados como  $Pb(SO_4)_2^{2-}$ ,  $Zn(SO_4)_2^{2-}$  y otros compuestos como  $H_2AsO_4^-$ ,  $HCrO_4^-$  y  $MoO_4^{2-}$  (Figura 17).

En estudios previos se han observado resultados similares en cuanto a la especiación iónica y afirman que esta configuración favorece la adherencia de metales traza a los precipitados de hierro como schwertmannita, jarosita y goetita (Cánovas et al., 2007; Hudson-Edwards et al., 1999; Regenspurg, 2002; Sahoo et al., 2012; Sánchez-España et al., 2023; Santofimia et al., 2015). Como se explicó en los fundamentos teóricos, la alta superficie específica cargada positivamente de estos minerales a pH bajos, los convierte en sorbentes eficientes de metales como aniones o complejos aniónicos. Esto explica el enriquecimiento de As, Cu, Pb y Zn en los precipitados.

Algunos elementos adsorbidos en los precipitados de hierro, como el carbono orgánico disuelto o los fosfatos, pueden actuar como puentes para que otros cationes (Co, Cu, Ni) se retengan en estos precipitados mediante co-adsorción (Sheals et al., 2003). Esto se evidencia en la muestra B, donde los niveles de P en mg/L y el porcentaje de  $P_2O_5$  son los más altos, coincidiendo con elevadas concentraciones de Co, Cu y Ni en los precipitados.

### 4.3.3. Análisis de las REY

Las muestras de precipitados tienen una concentración de  $\Sigma$ REY en un rango de 4,63 a 50,26 ppm, lo cual está ligeramente por debajo de lo reportado en otros estudios (Santofimia et al., 2022; Soyol-Erdene et al., 2018). Además, están enriquecidos principalmente en Ce, Gd, La, Nd e Y; siendo estos elementos los que predominan también en las muestras de agua. Una vez normalizadas, se observa un enriquecimiento en MREE, seguido de HREE, esta tendencia ha sido observada en otros estudios (Santofimia et al., 2022; Soyol-Erdene et al., 2018).

En la especiación iónica de REE en aguas afectadas por AMD predominan complejos sulfatados como  $\text{REESO}_4^+$  y  $\text{REE}(\text{SO})_4^{2-}$  y especies metálicas libres como  $\text{REE}^{3+}$  (Santofimia et al., 2022; Zhao et al., 2007). La formación de estos complejos estables sulfatados en aguas ácidas permite que las concentraciones de REE sean mucho mayores que en otras aguas naturales y que se adhieran a oxihidroxisulfatos de Fe, a pesar de tener mayor afinidad con los precipitados de Al (Ruiz Cánovas et al., 2021; Santofimia et al., 2022).

En este estudio, las especies iónicas disueltas de REY han sido encontradas en la configuración anterior, lo que facilitan su adherencia a los precipitados de hierro. Sin embargo, las concentraciones de REY en los precipitados no son particularmente altas.

## 4.4. La importancia de las materias primas críticas en la cuenca del río Tinto

Las materias primas críticas (CRMs) son recursos naturales de vital importancia para la economía de un país o región, pero se enfrentan a un alto riesgo de interrupción del suministro. La importancia de las CRMs en la Unión Europea en el contexto actual está ligada a la transición hacia una economía más sostenible y digitalizada. El impulso de la energía verde y las tecnologías digitales ha aumentado la demanda de materias primas específicas esenciales para estas tecnologías. En un informe desarrollado en 2023 (European Commission, 2023), la UE no sólo destaca el listado que forman CRMs sino que también reconoce materias primas estratégicas en el contexto económico y político actual, como el cobalto y el níquel.

En cuanto a la cuenca del río Tinto, se trata de una zona minera que históricamente ha sido fuente de diversas materias primas hasta nuestros días. La compleja geología y la presencia de drenajes ácidos de minas han aumentado la concentración de diversos metales y minerales, entre ellos potencialmente CRMs, lo que la convierte en una zona de interés tanto para la investigación como para la recuperación de recursos

En este estudio, se encontró un enriquecimiento en las muestras de agua y en los precipitados de elementos que forman parte de los CRMs, como As, Co, Mn, Pb, REY y Zn y materias primas estratégicas que también fueron incluidas en la lista del 2023, Cu y Ni. Durante la precipitación de las fases minerales de Fe, se observó la adherencia de estos elementos, pasando de la fase acuosa a la fase sólida, lo que indica una atenuación natural de las aguas. Este estudio hidrogeoquímico proporciona una base para la posible recuperación de estos elementos de interés actual, a la vez que contribuye a la mejora de la cuenca hidrográfica mediante la eliminación de estos elementos contaminantes del medio ambiente.

De esta forma, la cuenca ofrece oportunidades para desarrollar nuevas tecnologías de extracción y remediación que influyan positivamente en el abastecimiento y sostenibilidad de los CRMs (Bonnail et al., 2023; Fortes et al., 2021).

## Capítulo 5. Conclusiones

Este estudio ha analizado en detalle la evolución hidroquímica y mineralógica a lo largo del río Tinto, demostrando la influencia significativa de los drenajes ácidos de mina en su composición física y química. Las entradas de AMD generan un ambiente extremo, caracterizado por un pH extremadamente ácido (cercano a 2) y altas concentraciones de elementos disueltos, creando un ecosistema altamente tóxico. Estas condiciones fisicoquímicas, a su vez, propician la formación de precipitados minerales ricos en hierro, principalmente jarosita, aunque también se detectó goetita y schwertmannita.

Las muestras de AMD son extremadamente ácidas y mineralizadas (CE entre 20,17 y 56,14 mS/cm). Al comparar la composición química de nuestras muestras con otros estudios a nivel mundial y local, se puede afirmar que los valores son extremadamente altos, especialmente en elementos como el As (entre 13100 y 30700  $\mu\text{g/L}$ ). También se observó un enriquecimiento significativo de REE, destacando la alta concentración de MREE seguida de LREE. Este patrón no es común según los patrones NASC, lo que resalta la singularidad de este estudio.

En las muestras del río Tinto, se observó que las concentraciones de elementos disueltos varían espacialmente, disminuyendo río abajo. Aunque las concentraciones son altas en comparación con aguas naturales, son menores que en otros estudios de ríos afectados por AMD en la región. Elementos como As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni,  $\text{SO}_4$  y Zn son abundantes en estos ecosistemas. Respecto a las REE, las muestras del río están altamente enriquecidas ( $\Sigma\text{REE}$  entre 151.4 y 1,691.21  $\mu\text{g/L}$ ), destacándose elementos como Ce, Gd, La, Nd e Y, siguiendo la tendencia de enriquecimiento en MREE seguido de HREE el patrón NASC.

El análisis de los precipitados reveló un notable enriquecimiento de As, Cu, Fe, Mn, Pb, S y Zn en comparación con estudios previos de la zona. Las REE también mostraron un enriquecimiento en Ce, Gd, La, Nd e Y, siguiendo la misma tendencia del patrón NASC que las muestras de agua.

La especiación iónica mostró un predominio de iones metálicos libres e iones metal-sulfato en las muestras del río Tinto. Esto facilita la formación de complejos iónicos que favorecen la adsorción de metales traza en los precipitados de hierro, aumentando la eficacia de estos precipitados como sorbentes de metales como As, Cu, Pb y Zn. El carbono orgánico disuelto y los fosfatos actúan como mediadores para la co-adsorción de cationes como Co, Cu y Ni. En el caso de las REE, la predominancia de complejos sulfatados y especies

metálicas libres facilita su adsorción en oxihidroxisulfatos de Fe, a pesar de una mayor afinidad inicial por precipitados de Al.

En conclusión, este estudio ha revelado un significativo enriquecimiento de materias primas críticas como As, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, REY y Zn tanto en el agua como en los precipitados de hierro del río Tinto. La formación de los precipitados de hierro ayuda al proceso de atenuación natural de las aguas. La caracterización de este río abre una vía de estudio en la búsqueda de la recuperación de elementos de alto interés económico desde residuos mineros, ayudando a su vez a la remediación ambiental de la cuenca del río Tinto

## Bibliografía

- Aguasanta, M. S. (2007). *Estudio de la contaminación por drenajes ácidos de mina de las aguas superficiales en la cuenca del río Odiel (SO España)*. <https://rabida.uhu.es/dspace/handle/10272/7629>
- Aguilera, A. (2013). Eukaryotic Organisms in Extreme Acidic Environments, the Río Tinto Case. *Life*, 3, 363–374. <https://doi.org/10.3390/life3030363>
- Aguilera, A., Zettler, E., Gómez, F., Amaral-Zettler, L., Rodríguez, N., & Amils, R. (2007). Distribution and seasonal variability in the benthic eukaryotic community of Río Tinto (SW, Spain), an acidic, high metal extreme environment. *Systematic and Applied Microbiology*, 30(7), 531–546. <https://doi.org/10.1016/J.SYAPM.2007.05.003>
- Amils, R. (2006). *Life on Mars? - Lessons from Spain: Rio Tinto as a Terrestrial Analogue for a Putative Martian Habit*. <https://doi.org/10.2514/6.IAC-06-P.E.6.01>
- Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R. L., & Wolf, M. (1996). *Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters*. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00091-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00091-9)
- Bonnail, E., Vera, S., Blasco, J., Conradi, M., & DelValls, T. Á. (2023). Metal Pollution and Mining in the Iberian Pyrite Belt: New Remediation Technologies to Improve the Ecosystem Services of the River Basins. *Water* 2023, Vol. 15, Page 1302, 15(7), 1302. <https://doi.org/10.3390/W15071302>
- Cánovas, C. R., Olías Álvarez, M., Miguel, J., & Liñán, N. (2008). *La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel: evaluación temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales*. <http://hdl.handle.net/10272/604>
- Cánovas, C. R., Olías, M., Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., & Cerón, J. C. (2007). *Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.11.022>
- Cánovas Ruiz, C., Olías, M., Nieto, J. M., & Cánovas, C. R. (2014). *Metal(loid) attenuation processes in an extremely acidic river: the Rio Tinto (SW Spain)*. 2. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11270-013-1795-7>
- Davis, R. A., Welty, A. T., Borrego, J., Morales, J. A., Pendon, J. G., & Ryan, J. G. (2000). Rio Tinto estuary (Spain): 5000 Years of pollution. *Environmental Geology*. <https://doi.org/10.1007/S002549900096/METRICS>

- De La Torre, M. L., Grande, J. A., Graiño, J., Gómez, T., & Cerón, J. C. (2011). Characterization of AMD pollution in the River Tinto (SW Spain). Geochemical comparison between generating source and receiving environment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 216(1–4), 3–19. <https://doi.org/10.1007/S11270-010-0510-1/FIGURES/5>
- Demarcación Hidrográfica Tinto Odiel y Piedras. (2023). *Esquema provisional de temas importantes. Demarcación Hidrográfica del Tinto, Odiel y Piedras.* [https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal/documents/20151/429158/Anexo\\_1\\_Fichas\\_EpTI\\_TOP.pdf/a308f36e-5b3a-d0bd-3955-e535238e25db?t=1579608329000](https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal/documents/20151/429158/Anexo_1_Fichas_EpTI_TOP.pdf/a308f36e-5b3a-d0bd-3955-e535238e25db?t=1579608329000)
- Durães, N., Bobos, I., & da Silva, E. F. (2017). Speciation and precipitation of heavy metals in high-metal and high-acid mine waters from the Iberian Pyrite Belt (Portugal). *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), 4562–4576. <https://doi.org/10.1007/S11356-016-8161-4/FIGURES/11>
- Ecoasfalt S.A. (2016). *Construcción de glorietas en enlace tipo diamante. A-49 P.K. 117,1. Provincia de Huelva. ANEJO Nº 5. CLIMATOLOGÍA E HIDROLOGÍA.*
- European Commission. (2023). Study on the critical raw materials for the EU 2023 : final report. In *European Commission*. <https://doi.org/10.2873/725585>
- Fortes, J. C., Sarmiento, A. M., Luis, A. T., Santisteban, M., Davila, J. M., Córdoba, F., & Grande, J. A. (2021). *Wasted Critical Raw Materials: a Polluted Environmental Scenario as Potential Source of Economic Interest Elements in the Spanish Part of the Iberian Pyrite Belt.* <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05018-1>
- Grande Gil, J. A. (2016). *Drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica : técnicas de estudio e inventario de explotaciones* (J. A. Grande Gil, Ed.). Servicio de Publicaciones, Universidad de Huelva.
- Gromet, L. P., Haskin, L. A., Korotev, R. L., & Dymek, R. F. (1984). The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12), 2469–2482. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90298-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90298-9)
- Hudson-Edwards, K. A., Schell, C., & Macklin, M. G. (1999). *Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain.* [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00008-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00008-6)

- Junta de Andalucía. (n.d.). *Río Tinto - Web oficial de turismo de Andalucía*. Junta de Andalucía. Retrieved March 20, 2024, from <https://www.andalucia.org/es/espacios-naturales-rio-tinto>
- Kawano, M., & Tomita, K. (2001). Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *American Mineralogist*, 86(10), 1156–1165. <https://doi.org/10.2138/AM-2001-1005/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- León, R., Macías, F., R. Cánovas, C., Millán-Becerro, R., Pérez-López, R., Ayora, C., & Nieto, J. M. (2023). Evidence of rare earth elements origin in acid mine drainage from the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Ore Geology Reviews*, 154. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105336>
- Locutura, J., Bel-lan Ballester, A., García-Cortes, A., & Martín-Romero, S. (2012). *Atlas Geoquímico de España 2012* (Instituto Geológico y Minero de España, Ed.).
- Migaszewski, Z. M., Gałuszka, A., & Dołęgowska, S. (2016). Rare earth and trace element signatures for assessing an impact of rock mining and processing on the environment: Wiśniówka case study, south-central Poland. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24), 24943–24959. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7713-y>
- Moreno González, R., Ruiz, C., Anovas, C., Olías, M., & Macías, F. (2020). *Rare earth elements in a historical mining district (south-west Spain): Hydrogeochemical behaviour and seasonal variability*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126742>
- Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2000). Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science and Technology*, 34(2), 254–258. <https://doi.org/10.1021/ES990646V>
- Olías, M., José, Á., Nieto, M., Aguasanta, L., Sarmiento, M., & Cánovas, C. R. (2010). *La contaminación minera de los ríos Tinto y Odiel*. <http://hdl.handle.net/10272/10038>
- Regenspurg, S. (2002). *Characterisation of Schwertmannite-Geochemical Interactions with Arsenate and Chromate and Significance in Sediments of Lignite Opencast Lakes* [University of Bayreuth]. <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bvb:703-opus-223>
- Rosario-Beltré, A. J., Sánchez-España, J., Rodríguez-Gómez, V., Fernández-Naranjo, F. J., Bellido-Martín, E., Adánez-Sanjuán, P., & César Arranz-González, J. (2023). Critical Raw Materials recovery potential from Spanish mine wastes: A national-scale preliminary

- assessment. *Journal of Cleaner Production*.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137163>
- Sahoo, P. K., Tripathy, S., Panigrahi, M. K., & Equeenuddin, S. M. (2012). *Mineralogy of Fe-Precipitates and Their Role in Metal Retention from an Acid Mine Drainage Site in India*.  
<https://doi.org/10.1007/s10230-012-0203-7>
- Sánchez-España, J., Ilin, A. M., Yusta, I., van der Graaf, C. M., & Sánchez-Andrea, I. (2023). Fe(III) Biomineralization in the Surface Microlayer of Acid Mine Waters Catalyzed by Neustonic Fe(II)-Oxidizing Microorganisms. *Minerals* 2023, Vol. 13, Page 508, 13(4), 508. <https://doi.org/10.3390/MIN13040508>
- Sánchez-España, J., Pamo, E. L., 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*.  
<https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2005.01.011>
- Sánchez-España, J., Yusta, I., & López, G. A. (2012a). Schwertmannite to jarosite conversion in the water column of an acidic mine pit lake. *Mineralogical Magazine*, 76(7), 2659–2682. <https://doi.org/10.1180/MINMAG.2012.076.7.03>
- Sánchez-España, J., Yusta, I., & López, G. A. (2012b). Schwertmannite to jarosite conversion in the water column of an acidic mine pit lake. *Mineralogical Magazine*, 76(7), 2659–2682. <https://doi.org/10.1180/MINMAG.2012.076.7.03>
- Santofimia, E., González, F. J., Rincón-Tomás, B., López-Pamo, E., Marino, E., Reyes, J., & Bellido, E. (2022). *The mobility of thorium, uranium and rare earth elements from Mid Ordovician black shales to acid waters and its removal by goethite and schwertmannite*.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135907>
- Santofimia, E., López-Pamo, E., & Montero, E. (2015). Selective precipitation of schwertmannite in a stratified acidic pit lake of Iberian Pyrite Belt. *Mineralogical Magazine*, 79(2), 497–513. <https://doi.org/10.1180/MINMAG.2015.079.2.23>
- Santofimia Pastor, E. (2015). *Evolución hidroquímica del lago minero de Aznalcóllar, Sevilla*.  
<https://doi.org/https://hdl.handle.net/20.500.14352/39900>
- Schoepfer, V. A., & Burton, E. D. (2021). *Schwertmannite: A review of its occurrence, formation, structure, stability and interactions with oxyanions*.  
<https://doi.org/10.1016/J.EARSCIREV.2021.103811>

- 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. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00207-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00207-8)
- Soyol-Erdene, T. O., Valente, T., Grande, J. A., & De La Torre, M. L. (2018). *Mineralogical controls on mobility of rare earth elements in acid mine drainage environments*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.095>
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). The Continental Crust: its Composition and Evolution. *Geological Magazine*, 122(6), 673–674. <https://doi.org/10.1017/S0016756800032167>
- U.S. Environmental Protection Agency. (2023, February). *National Recommended Water Quality Criteria Tables*.