



TÍTULO

TIERRAS RARAS EN LOS DRENAJES ÁCIDOS DE MINAS
DE LA FAJA PIRÍTICA IBERICA

AUTOR

Juan Antonio Camacho Muñoz

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2023

Tutor	Dr. D. Francisco Macías Suárez
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster en Geología y gestión ambiental de recursos minerales (2021-2022)</i>
©	Juan Antonio Camacho Muñoz
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2022



**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



TRABAJO FIN DE MASTER

**MASTER EN GEOLOGÍA Y GESTIÓN
AMBIENTAL DE RECURSOS MINERALES**

TIERRAS RARAS EN LOS DRENAJES ÁCIDOS DE MINAS DE LA FAJA PIRÍTICA IBERICA.

Alumno/a: Juan Antonio Camacho Muñoz

Tutor/a: Francisco Macías Suarez

OCTUBRE 2022



DECLARACIÓN PERSONAL DE AUTORÍA

D/Dña: Juan Antonio Camacho Muñoz con DNI: , estudiante de la Universidad Internacional de Andalucía (UNIA) y autor del Trabajo Fin de Master titulado: Tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica declara que es un trabajo original e inédito y que todo el material utilizado en la elaboración del mismo se encuentra debidamente citado en el texto y recogido en el apartado de Bibliografía

Asimismo, declara que conoce la normativa de evaluación de la Universidad de Huelva en lo concerniente al plagio y las consecuencias académicas que presentar un trabajo plagiado puede producir.

Huelva, a 24 de Octubre de 2022

Firmado:

El/la Estudiante
Juan Antonio Camacho Muñoz



TRABAJO FIN DE MASTER
MASTER EN GEOLOGÍA Y GESTIÓN
AMBIENTAL DE RECURSOS MINERALES

TIERRAS RARAS EN LOS DRENAJES ÁCIDOS DE MINA DE LA FAJA PIRÍTICA IBERICA.

Resumen

La consecuencia principal de la oxidación de los sulfuros expuestos en superficie asociados a la actividad minera da como resultado los drenajes ácidos de minas (AMD), que constituye una gran problemática a nivel mundial por su impacto sobre los recursos hídricos. Por esta razón, el tratamiento de los AMDs conlleva una gran oportunidad de encontrar nuevas fuentes de elementos de interés económico. Alguno de los elementos de mayor valor económico son las REE, que al conocer su distribución de patrones normalizados, las diferenciamos en ligeras, medias y pesadas, las cuales, debido a su diferencia de precios, al riesgo de suministro y a sus múltiples aplicaciones, las hacen unos materiales de alto potencial comercial.

En este trabajo se han utilizado muestras de aguas ácidas de diferentes fuentes de la Faja Pirítica Ibérica de las cuales, además de la distribución de las Tierras Raras, se ha puesto en valor el residuo que generan los AMDs en función de su carga metálica.

Palabras-Clave: Drenaje Ácido de Minas, Tierras Raras, residuo minero, valorización, Faja Pirítica Ibérica.

Abstract

The main consequence of the oxidation of surface exposed sulphides associated with mining activity is acid mine drainage (AMD), which is a major global problem due to its impact on water resources. For this reason, the processing of AMD offers a great opportunity to find new sources of elements of economic interest. Some of the elements of greatest economic value are the REE, which, when we know their distribution of standardised patterns, we differentiate into light, medium and heavy, which, due to their price difference, the risk of supply and their multiple applications, make them materials with high commercial potential.

In this work, acidic water samples from different sources in the Iberian Pyrite Belt have been used, from which, in addition to the distribution of rare earths, the waste generated by the AMD has been assessed according to their metallic load.

Key words: Acid Mine Drainages, Rare Earth, mining waste, assessment, Iberian Pyrite Belt.



Universidad
de Huelva

un
i Universidad
Internacional
de Andalucía
A

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	7
1.INTRODUCCION.....	8
1.1. TIERRAS RARAS.....	8
2.DESCRIPCIÓN DEL ENTORNO DE ESTUDIO	11
2.1. MARCO GEOGRÁFICO.....	11
2.2. MARCO GEOLÓGICO.....	12
2.3. LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA	14
2.4. HIDROLOGÍA.....	17
2.4.1 PROBLEMÁTICA DEL RÍO ODIEL.....	17
3.POSIBILIDAD DE REVALORIZAR EL AMD	19
4.METODOLOGIA.....	19
4.1. TRABAJO BIBLIOGRÁFICO POR COVID.....	19
5.RESULTADOS	20
5.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DE PARÁMETROS (PH, CE, EH, ACIDEZ NETA).....	20
5.2. REE HIDROGEOQUÍMICA Y POTENCIALIDAD.	21
6.CONCLUSIONES	24
7.BIBLIOGRAFÍA.....	25
ANEXOS.....	29

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Las Tierras Raras se pueden clasificar en pesadas o ligeras. Australian Strategic Materials Limited (2021)	9
Figura 2. Distribución mundial de los elementos de las tierras raras. Agencia del Servicio Geológico de Estados Unidos (2019)	10
Figura 3. Reservas y producción de REE en el mundo. Agencia del Servicio Geológico de Estados Unidos (2020)	10
Figura 4. Topografía de la provincia de Huelva	11
Figura 5. Mapa geológico de la provincia de Huelva, a partir del mapa geológico de Andalucía a escala 1:400.000	12
Figura 6. Esquema geológico simplificado de la Zona Surportuguesa basado en el mapa geológico 1:1.000.000 del IGME. Modificado de Donaire et al. (1998)	14
Figura 7. Columna estratigráfica general de la Faja Pirítica Ibérica. Tornos et al. 2008	16
Figura 8. Cuencas de los ríos Tinto y Odiel con las principales minas de sulfuros (el tamaño de los símbolos es aproximadamente proporcional a la extracción de mineral). En color gris se representa la FPI. (Olías y Nieto, 2012)	18
Figura 9. Localización de muestras	19
Figura 10. Rango de pH y concentración de metales de los AMD. Modificado por Ficklin et al., 1992	21
Figura 11. Diagrama de Stolpe. Modificado de Noack et al. 2014	22
Figura 12. Ejemplos de los tres tipos de patrones de distribución	23

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Claves, nombres y coordenadas de las muestras del estudio	20
Tabla 2. Precios de metales básicos a fecha 20/10/2022. Bolsa de Londres (LME)	24
Tabla 3. Características de las fuentes estudiadas	29
Tabla 4. Acidez Neta y Carga de acidez	30
Tabla 5. Carga metal	31

AGRADECIMIENTOS

Una vez finalizado el Trabajo Fin de Master, me gustaría agradecer a todas esas personas que han estado a mi lado a lo largo de todo este período.

En primer lugar, deseo agradecer a D. Francisco Macías Suarez, mi tutor de TFM, su gran paciencia, y la confianza y dedicación que ha tenido hacia mi persona, y por darme la oportunidad de conocer este mundo de la investigación en este campo novedoso para mí.

A mis amigos, por comprender mis agobios en ciertos momentos.

A mi familia, padre, madre y hermano, por todo.

A mi novia Andrea, por haberme apoyado en todo momento y animado a seguir adelante, en esos momentos en los que no podía más.

Por último, y no por ello menos importante, agradecer a todos los profesores del Master y del Grado de la Universidad de Huelva su dedicación en su labor de difundir la Geología como lo hacen.

1. INTRODUCCION

Un importante problema medioambiental asociado a los trabajos de minería de sulfuros y del carbón resulta de la oxidación de los minerales sulfurosos que se produce cuando estos entran en contacto con el oxígeno y la humedad atmosférica (Grande et al., 2000) y de los productos que esta oxidación genera. Existen muchos sulfuros cuyos productos de oxidación liberan elementos tales como arsénico, cobre, cobalto, cadmio, cromo, mercurio, níquel, plomo, etc.

El más común de los sulfuros metálicos que se encuentran en la naturaleza es la pirita (FeS_2). Esta se puede encontrar en rocas ígneas, depósitos sedimentarios, hidrotermales, etc. (Holmes y Crundwell, 2000). La industria minera y metalúrgica ha utilizado ampliamente este mineral debido a que se puede encontrar asociado a otros sulfuros ricos en Cu, Co, Ni, etc. (Rimstidt y Vaughan, 2003).

La oxidación de la pirita ocurre cuando el mineral está expuesto al agua o humedad atmosférica y al oxígeno u otro agente oxidante. En este proceso están involucradas reacciones químicas, microbiológicas y electroquímicas que pueden seguir mecanismos diferentes en función de la interacción del mineral con el oxígeno disuelto, con el hierro férrico así como la presencia de minerales catalizadores como por ejemplo el MnO_2 (Blowes et al., 2004).

El drenaje ácido de minas (AMD, acid mine drainage) es una de las causas más graves de contaminación hídrica, por su naturaleza, extensión y dificultad de resolución, y afecta a aquellos lugares donde existen yacimientos de sulfuros.

El agua contiene pequeñas cantidades de metales pesados de forma natural pero los ríos afectados por este tipo de contaminación se caracterizan por presentar mucha acidez, así como un alto contenido en sulfatos y metales pesados, provocando la toxicidad de estas aguas o de los sedimentos y el envenenamiento de las especies que habitan el medio. Otra particularidad de este tipo de contaminación es la dificultad para eliminar estos elementos del medio ya que no son biodegradables y por lo tanto persisten en el tiempo.

Son muchos los lugares alrededor del mundo que están afectados por AMD. En España existen algunos lugares donde la contaminación por AMD es importante, como es el caso de los cientos de explotaciones de carbón (Monterroso y Macías, 1998) o las minas de mercurio (Loredo et al., 2005) en Galicia, Asturias y País Vasco.

Pero es en Andalucía donde la contaminación de las minas de sulfuros metálicos lleva produciéndose desde hace mucho tiempo, ya que, es en esta comunidad donde se encuentra la denominada Faja Pirítica Ibérica (FPI), extendiéndose desde la provincia de Sevilla hasta el Oeste de Portugal, siendo así una de las regiones metalogénicas más importantes del mundo.

Son numerosos los cursos de aguas afectados por AMD debido a la intensa actividad minera de la FPI como, por ejemplo, las cuencas de los ríos Tinto y Odiel en Huelva, donde casi toda su red hídrica se encuentra afectada por AMD.

1.1 TIERRAS RARAS

Ubicados en la sexta fila de la tabla periódica están los 15 lantánidos, que, junto al Itrio (Y) y el escandio (Sc), son conocidos como "tierras raras" (REE) (figura 1), llamados así porque se creía que no se podían hallar comúnmente. Sin embargo, no son tan raros en el planeta Tierra, ya que

estos 17 elementos químicamente similares abundan en la corteza terrestre, el problema es que no todos estos elementos se encuentran en los mismos tipos de depósitos minerales, ya que la mayoría de ellos están dispersos en diferentes lugares y en distintas concentraciones; además, los depósitos mineros de tierras raras coinciden usualmente con metales pesados y otros elementos peligrosos que dificultan y encarecen su extracción, "como el uranio, el torio, el arsénico y el fluoruro" (Klinger M., 2017).

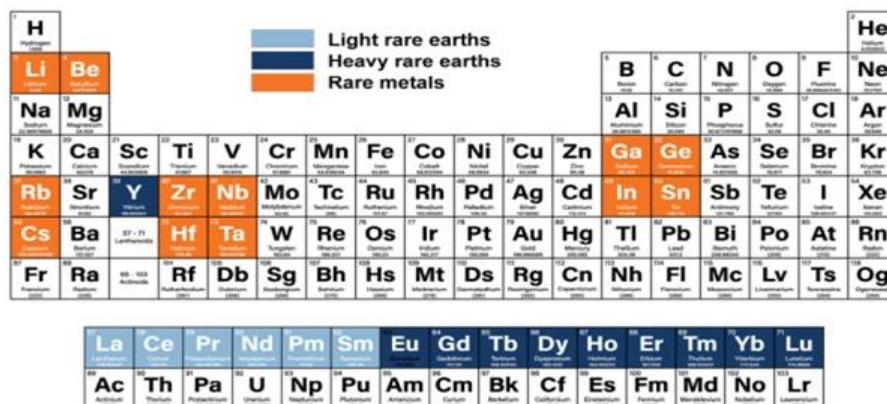


Figura 1. Los elementos de las Tierras Raras. Australian Strategic Materials Limited (2021)

Las REE se suelen dividir en tres subgrupos: Ligeras (LREE), que incluyen desde el Lantano al Samario; Medias (MREE), que incluyen desde el Europio al Disproscio; y Pesadas (HREE), que incluyen desde el Holmio al Lutecio; además el Itrio se incluye a menudo con las HREE por su afinidad con las mismas.

Los depósitos de tierras raras son abundantes en todo el mundo (figura 2). Sin embargo, la viabilidad económica de su explotación, que depende de la concentración en que se encuentren en estos depósitos, hace que los elementos de las tierras raras sean un bien escaso. Las reservas de tierras raras son depósitos explotables por su tamaño y concentración. China posee un tercio de las reservas mundiales, seguida de Brasil, Vietnam y Rusia (figura 3).

Sin embargo, la extracción y separación de tierras raras representa un reto tecnológico y logístico, que lleva asociada una fuerte contaminación medioambiental (Chomón Pérez y Ganser, 2021).

Global Distribution of Rare Earth Elements

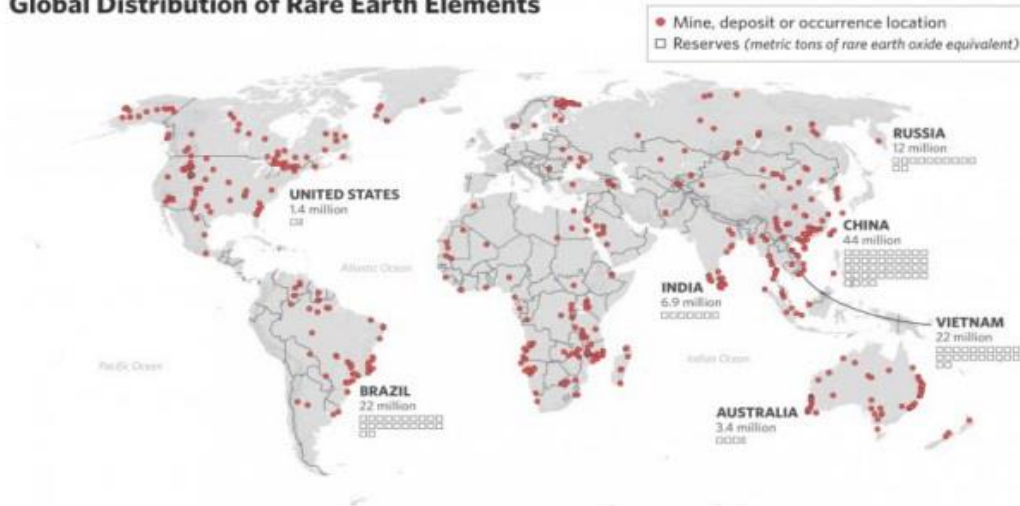


Figura 2. Distribución mundial de los elementos de las tierras raras. Agencia del Servicio Geológico de Estados Unidos (2019).

Las REE junto con el Y son unos elementos que han adquirido una gran importancia en los últimos años, ya que se ha incrementado su uso en diversidad de aplicaciones tecnológicas, tales como elementos de automóviles eléctricos y turbinas eólicas, como catalizadores en el refino del petróleo y los motores de combustión, su empleo en baterías y otros componentes de aparatos electrónicos, en tubos fluorescentes para iluminación LED, o su utilización en los campos de la tecnología nuclear (Absorción de neutrones), militar (Sonar naval, visión nocturna), aeroespacial (aleaciones de aviones), y médica (Láseres quirúrgicos).



Figura 3. Reservas y producción de REE en el mundo. Agencia del Servicio Geológico de Estados Unidos (2020).

Como se puede ver en las figuras 2 y 3 un alto porcentaje de la producción mundial de REE se concentra en China, por lo que estos materiales fueron declarados “Materias Primas Críticas” por la Unión Europea en 2011 debido al riesgo de suministro. Por este motivo, en los últimos años, se ha incentivado la búsqueda de nuevos yacimientos, nuevas fuentes (recuperación de REE de residuos industriales) y sustitutos para disminuir la cantidad de REE demandada a nivel mundial.

2. DESCRIPCIÓN DEL ENTORNO DE ESTUDIO

2.1. MARCO GEOGRÁFICO

La provincia de Huelva se encuentra situada en el extremo suroeste de España convirtiéndola en la provincia más occidental de Andalucía, limitando al norte con la provincia de Badajoz, al este con la de Sevilla y Cádiz, al sur con el océano Atlántico y al oeste con Portugal.

Topográficamente la provincia de Huelva puede dividirse en cuatro regiones bien definidas (figura 4):

- La sierra de Huelva.
- El Andévalo.
- El Condado.
- La Costa de Huelva.



Figura 4. Topografía de la provincia de Huelva.

En su relieve contrastan al Norte la sierra de Aracena y los picos de Aroche con las tierras llanas del Sur que se extiende hasta la costa.

Los ríos Guadiana y Guadalquivir enmarcan en su curso final a la provincia, el primero actuando como frontera natural con Portugal, si bien las arterias principales son el Tinto y el Odiel, que en su confluencia en la ría onubense generan marismas en su desembocadura por Huelva en el Atlántico, complementadas por la barra de arena de Punta Umbría.

El río Odiel nace en la Sierra de Aracena, concretamente en la Sierra de Marimateo, a 660 m de altitud. Discurre en dirección NE/SO hasta su confluencia con el río Oraque donde cambia su orientación a N/S. El carácter fluvial del Odiel se pierde en Gibraleón, a partir de donde se crea un complejo estuario formando las Marismas del Odiel declaradas Reserva de la Biosfera por la UNESCO.

Finalmente, el Odiel desemboca junto con el río Tinto en el sector Noroccidental del Golfo de Cádiz.

2.2. MARCO GEOLÓGICO

La provincia de Huelva tiene una gran diversidad geológica, en la que encontramos desde terrenos precámbricos y paleozoicos del Macizo Ibérico a sedimentos costeros actuales, pasando por los depósitos neógenos de la cuenca del Guadalquivir, además de poseer una gran parte de la FPI, con sus yacimientos minerales de sulfuros masivos (Moreno et al., 2012).

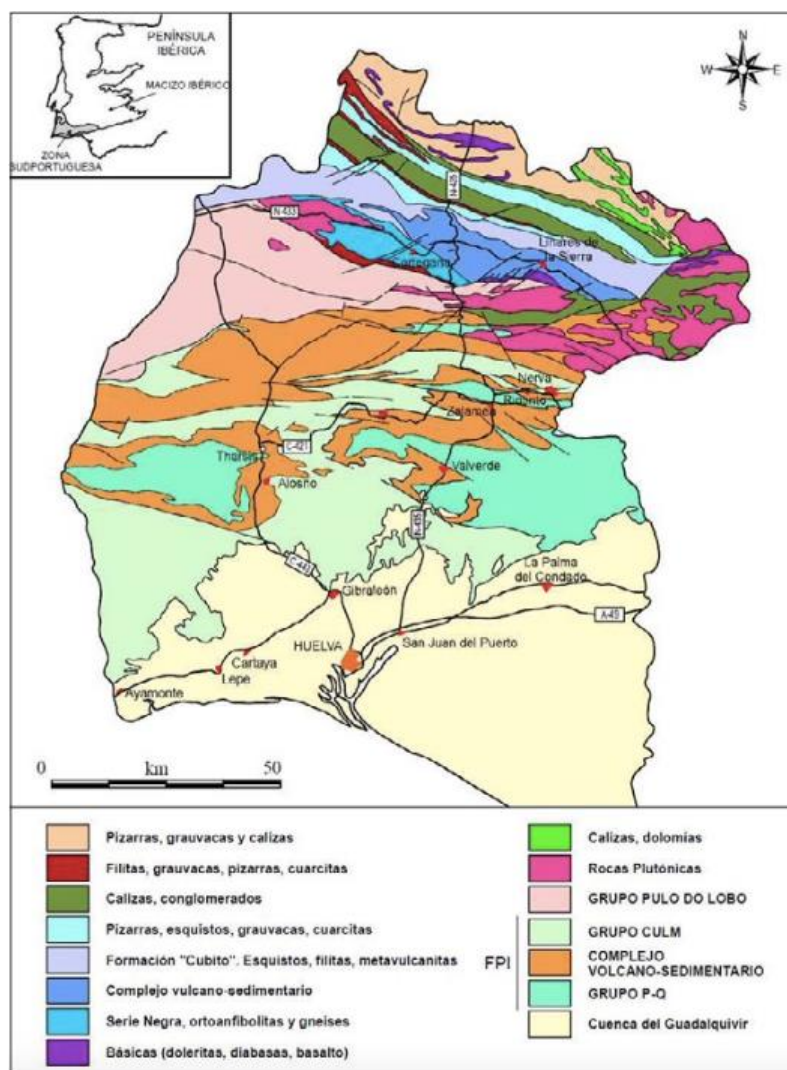


Figura 5. Mapa geológico de la provincia de Huelva, a partir del mapa geológico de Andalucía a escala 1:400.000

Según las unidades geoestructurales propuestas por Julivert et al. (1974), estos materiales que encontramos en la provincia de Huelva estarían ubicados principalmente en la Zona Sudportuguesa (ZSP), comprendiendo también más al Norte, algunos sectores de la Zona de Ossa-Morena (ZOM), encontrándose entre ambas zonas la unidad de Pulo do Lobo, que siguiendo el criterio de la mayoría de los autores (Carvalho et al., 1976; Fonseca, 1997), incluiremos dentro de la ZSP. Todos estos sectores estarían incluidos dentro del Macizo Varisco de la Meseta Ibérica.

ZONA DE OSSA-MORENA

Es una zona de gran complejidad estructural y diversidad petrológica, en la que se reconocen diferentes dominios que se encuentran separados entre sí por una densa red de fracturas y zonas de cizalla, distando al norte de la provincia de Huelva la Banda Metamórfica de Aracena (Crespo-Blanc, 2004).

En la ZOM existen pequeñas mineralizaciones de plomo y plata ligadas a calizas marmóreas y depósitos volcano-sedimentarios de cobre y zinc, algunos de los cuales están dentro de la cuenca de drenaje del río Odiel (ITGE, 1989).

ZONA SUDPORTUGUESA

Representa la parte central de la provincia de Huelva.

En la ZSP se distinguen cinco dominios diferentes (figura 6) (Donaire et al., 1998):

- Dominio Pulo do Lobo, que está limitado al Norte por una gran falla y al Sur por un importante cabalgamiento. Está integrado por un monótono conjunto de pizarras negras, filitas, grauwacas y cuarcitas, con algunos metabasaltos en su parte basal. Estas rocas presentan una intensa deformación tectónica.
- Faja Pirítica Ibérica, que queda limitada al Norte por el cabalgamiento de Pulo du Lobo. El dominio está constituido por una superposición de unidades cabalgantes alóctonas, integradas por tres conjuntos litoestratigráficamente bien diferenciados.
- Batolito de la Sierra Norte de Sevilla, está constituido por una serie de plutones compuestos por rocas magmáticas de composición muy variada, desde granitoides a rocas máficas y ultramáficas.
- Cuenca Pérmica del Viar, tiene una geometría de semi-graben relleno por una cuña de sedimentos heterogéneos como conglomerados, areniscas y lutitas con intercalaciones menores de calizas y niveles delgados de carbón, que aparecen junto con rocas volcánicas básicas (basaltos) y ácidas de naturaleza piroclástica y composición riodacítica.
- Dominio Suroeste Portugués, está formado por rocas de edad devónica y carbonífera de naturaleza sedimentaria (Moreno et al., 1996)

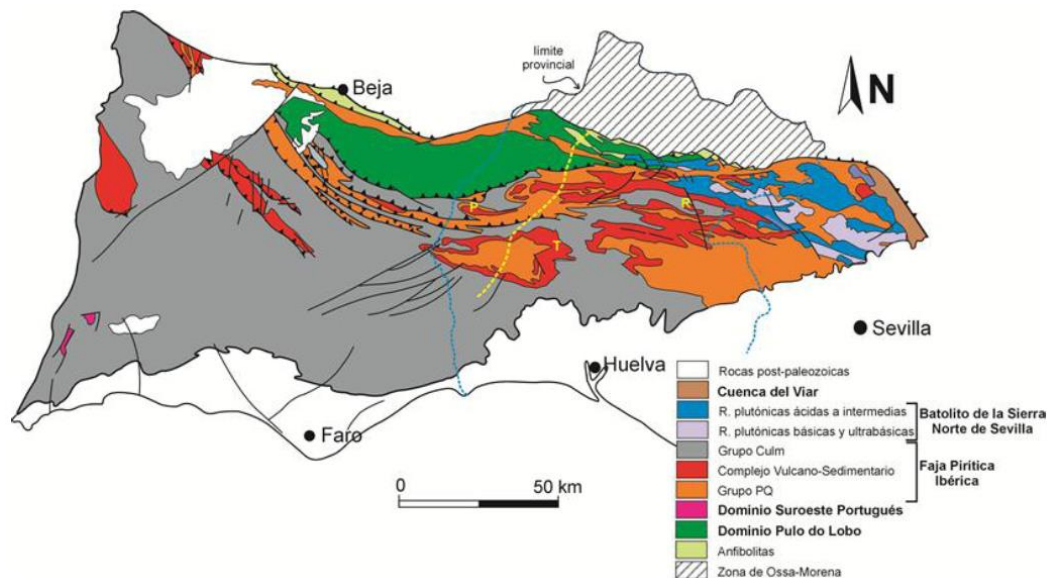


Figura 6. Esquema geológico simplificado de la Zona Surportuguesa basado en el mapa geológico 1:1.000.000 del IGME. Modificado de Donaire et al. (1998).

En la Faja Pirítica Ibérica (FPI), a su vez, se establecen tres grandes unidades estratigráficas (Schermerhorn, 1971), que de muro a techo son: Grupo de Pizarras y Cuarcitas (PQ), Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS) y Grupo Culm.

2.3. LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

La FPI constituye uno de los dominios de la Zona Surportuguesa, la más meridional de las zonas en las que se subdivide el Macizo Hercínico (Lotze, 1945), y está constituida por una secuencia de entre 1000 y 5000 m de rocas ígneas y sedimentarias de edad Paleozoico Superior. En sus aproximadamente 250 km de largo por 50 km de ancho contiene gran cantidad de yacimientos de pirita y sulfuros polimetálicos (principalmente Cu, Pb y Zn), y está considerada como una de las principales reservas mundiales de sulfuros masivos polimetálicos (Franklin et al., 1981).

Grupo de Pizarras y Cuarcitas (PQ): de edad Frasnense a Famenniense superior. Su potencia mínima es de unos 2000 m y está formada por una alternancia de pizarras oscuras y niveles centimétricos de areniscas cuarzosas con características de haberse depositado en una plataforma epicontinental estable, ya que se hacen más abundantes y de mayor potencia hacia el techo (Sáez y Moreno, 1997).

El límite con el Complejo Volcano-sedimentario, inmediatamente inferior está definido por la presencia, en algunas áreas, de lentejones de carbonatos, niveles de arenisca fluvial, o flujos de gravedad sedimentarios, indicadores, todos ellos, de un hundimiento irregular y el desarrollo de semi-graben ligados al comienzo de la deformación compresiva (Moreno et al., 1996).

Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS) de edad Famenniense Superior a Viseense Inferior temprano (Oliveira, 1990), y constituida por una secuencia volcánica máfica-félsica intercalada con pizarra y algunos sedimentos químicos. Esta secuencia fue definida por Van der Boogard (1967) en la región de Pomarao (Portugal) y fue agrupada en tres ciclos volcánicos félsicos separados por dos máficos. Esta secuencia puede cambiar drásticamente en algunos puntos de la región debido al carácter intrusivo de algunas rocas ígneas (Boulter, 1993; Soriano & Martí, 1999), la abundancia de

cabalgamientos limitando muchas de las unidades estratigráficas (Silva et al., 1990; Quesada, 1998; Tornos et al., 1998) y la existencia de varios dominios paleogeográficos con una estratigrafía muy diversa (Quesada, 1996; Oliveira & Quesada, 1998; Soriano & Martí, 1999). A lo largo de todo el sector meridional de la FPI, aparece un nivel marcador de pizarras moradas con jaspe y rico en manganeso situado cerca de la parte superior del CVS (Routhier et al., 1980; IGME, 1982; Oliveira, 1990).

La potencia del CVS varía entre 0 y 1300 m, diferenciándose entre dominios meridionales y septentrionales. Las áreas más meridionales (según el modelo de Quesada, 1996) se caracterizarían por abundancia de pizarras y sedimentos siliciclásticos depositados en ambientes con influencia continental, mientras que las áreas septentrionales la formarían secuencias volcánicas con pocos niveles de pizarras. Ambos dominios estarían separados por un dominio rico en sedimentos volcanoclásticos, originado en condiciones subáreas de una zona elevada topográficamente.

Las rocas volcánicas félsicas son fundamentalmente dacitas con cantidades más accesorias de riolita (Thieblemont et al., 1998), mientras que las rocas máficas masivas aparecen como sills basálticos o pequeñas intrusiones. Finalmente, el CVS incluye pequeños lentejones de calcoarenita y extensos afloramientos de pizarra grises y negras, estas últimas de forma más local (figura 7) (Tornos et al., 2008).

Los yacimientos de sulfuros masivos se asocian a este complejo, convirtiéndolo en la unidad más importante desde el punto de vista metalogénico.

Los sulfuros masivos de la FPI se pueden agrupar en dos grandes conjuntos, unos relacionado con pizarras, situados principalmente en la zona más meridional, y otros relacionados con rocas volcánicas félsicas situados en la zona más septentrional (*Tornos, 2006*).

En el primer grupo, la pizarra puede tener una potencia de varios cientos de metros de espesor o encontrarse como pequeños niveles rodeando los sulfuros masivos encima de rocas volcánicas félsicas (como es el caso de las minas de Tharsis). Este grupo se caracteriza, por su elevado tonelaje de sulfuros masivos pero bajas leyes en metales base.

Estos sulfuros masivos son normalmente de grano fino, excepto en áreas en las que, debido al metamorfismo, hay un crecimiento del tamaño de grano claro. Predomina la pirita con cantidades accesorias de esfalerita, calcopirita y galena.

Otra característica de estas mineralizaciones es la presencia de abundante carbonato, ya sea como siderita bandeada alternando con sulfuros o cementando brechas, o bien como parte de la alteración hidrotermal.

Los sulfuros masivos encajados en pizarras, aunque hay zonas enriquecidas en Cu, Zn o Pb, no muestran una zonación clara en metales y la existente suele estar ligada a enriquecimiento tectónico.

Por otro lado, la mayoría de los sulfuros masivos de la FPI están encajados por rocas volcánicas félsicas con muy poca proporción de pizarra. Económicamente, este tipo de mineralización es importante por la presencia de zonas ricas en Zn-Pb y Cu adyacentes a la pirita estéril. La mayor parte de estos depósitos se alinean a lo largo de bandas de varias decenas de kilómetros de longitud, solo visible en pocos lugares ya que en la mayor parte de los depósitos existe una intensa alteración hidrotermal y deformación.

Estos sulfuros masivos consisten en lentejones apilados tectónicamente muy planos en zonas con mucha deformación (Lomero Poyatos). Mineralógicamente, están enriquecidos en esfalerita, galena, tetrahedrita y oro.

Otra característica que los distingue de los anteriores es la presencia de sulfatos como la barita o el yeso, como ocurre en San Platón o en San Telmo. Los óxidos, principalmente magnetita, también son típicos de estos depósitos.

En estos sulfuros masivos el tamaño de grano va de medio a grueso, y a veces conservan abundantes restos de la roca encajante muy alterada. Como se ha comentado antes, debido a la intensa deformación, solo algunas mineralizaciones se pueden ver un stockwork bien desarrollado y rico en Cu, tal como es el caso de Concepción (Sánchez España et al., 2000).

Casi todas estas mineralizaciones presentan una zonación metálica bien definida, con zonas bien distintas enriquecidas en Cu y/o Zn-Pb.

Grupo Culm: de edad Viseense Superior al Pennsylvaniense Medio-Superior, se encuentra cubriendo el CVS. Está formado por una secuencia alternante de pizarra, litoarenita y en algunos casos conglomerado con características de turbidita. Tiene una potencia de hasta 3000 m y se presenta como un flysch sinorogénico de antepaís relacionado con la colisión y la inversión tectónica Varisca (Moreno, 1993).

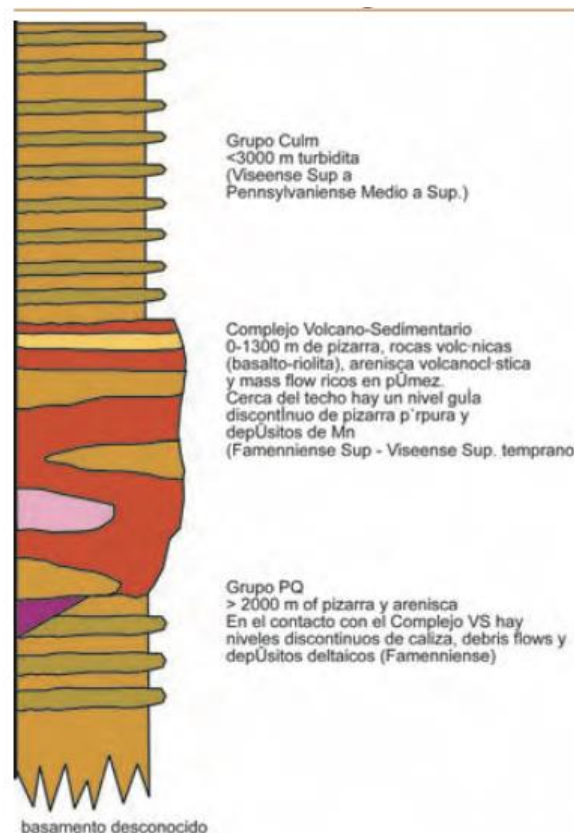


Figura 7. Columna estratigráfica general de la Faja Pirítica Ibérica. Tornos et al. 2008

La FPI está afectada por una deformación de tipo epidérmica Varisca con vergencia hacia el Sudoeste, interpretado como un sistema imbricado de abanicos formado por varias unidades tectónicas una encima de la otra. La localización de las estructuras principales parece estar

condicionada por fallas extensionales anteriores y por contrastes entre la pizarra y las rocas más competentes (Quesada, 1998). Algunas de estas estructuras se reactivaron incluso en etapas más modernas durante la Orogenia Alpina. El metamorfismo regional Varisco es de grado bajo, generalmente por debajo de la facies de los esquistos verdes.

2.4. HIDROLOGÍA

Desde un punto de vista hidrográfico, la provincia de Huelva pertenece a las cuencas del Guadalquivir (al Este) y del Guadiana (al Oeste), y dentro de los ríos de esta última, uno de los más importantes es el Odiel, por ser el más largo y el de mayor caudal.

La red hidrográfica del río Odiel está compuesta por los afluentes Santa Eulalia, Escalada, Olivargas, Oraque y Meca por su margen derecho y Arroyo Agrio y Villar por el lado izquierdo como los más importantes, desarrollando una red de drenaje de aproximadamente 1000 km (Sainz et al., 2000).

En la cuenca del Odiel se pueden diferenciar tres subcuencas principales. La del río Oraque, la del río Meca y la del Odiel. Las dos primeras proporcionan el 50,1% del aporte total, mientras que la del Odiel aporta el 49,9% restante (Borrego, 1992).

El carácter fluvial del Odiel se pierde en Gibraleón, donde se crea un estuario formando las Marismas del Odiel. Mas adelante el río Odiel se une al río Tinto, formando un estuario común conocido como la Ría de Huelva.

Dentro de la cuenca del Odiel diferenciamos grandes embalses como son: el del Olivargas, del Odiel, el embalse del Sancho y los embalses del Gossan y del Cobre, además de otros de menor entidad distribuidos por toda la cuenca.

En cuanto a la hidrogeología, esta cuenca se compone fundamentalmente de rocas ígneas y metamórficas, especialmente pizarras y cuarcitas donde no se desarrollan acuíferos de importancia.

2.4.1 PROBLEMÁTICA DEL RÍO ODIEL.

La alteración más importante de las aguas del río Odiel comenzó en la segunda mitad del siglo XIX, coincidiendo con el inicio de explotaciones de complejos piríticos ubicados en su cuenca, como por ejemplo las minas de La Zarza en 1853, La Poderosa en 1864, Castillo de Buitrón en 1865, Río Tinto en 1873 y Sotiel en 1883, entre otras minas de menos entidad. Más tarde, ya en el Siglo XX, entran en actividad San Platón, El Tinto Santa Rosa y La Esperanza. Todas estas minas vertían a la cuenca del Odiel su química de desecho sin correcciones (Pinedo Vara, 1963).

En 1886 ya estaba contaminado el arroyo Mojafre por las minas de la Zarza. Este arroyo vierte sus aguas sobre el Olivargas, uno de los principales afluentes del Odiel. Por estos años la Rivera de la Escalada también estaba afectada por los vertidos de la mina de San Miguel.

Once años después se nombra a la rivera de El Villar como Rivera Amarga, alterada por los vertidos de la mina de Castillo del Buitrón (Gómez Ruiz, 2003).

El proceso de alteración de la cuenca prosiguió a ritmo creciente, paralelo a la intensificación de las explotaciones. El beneficio de minerales por calcinación al aire libre, tan lesivo para el medioambiente, fue sustituido por sistemas de canaleo, cuyos residuos ácidos iban a parar directamente al río desde las conducciones y balsas.

En la actualidad, el río Odiel presenta buenas condiciones en su tramo alto, hasta que se ve afectado por el primer vertido minero importante. El Odiel recibe lixiviados ácidos generados en múltiples focos mineros (figura 8). Esta contaminación afecta por igual a sus tres subcuencas principales (Oraque, Meca y Odiel), de manera que de los 1149 km de cursos fluviales 427 km están contaminados (el 37%; Sarmiento et al., 2007). Las principales minas que contaminan la subcuenca del Oraque son las de San Telmo (en su parte más septentrional) y las de Tharsis (en la más meridional). Estas últimas también son las responsables de la mayor parte de la degradación de la subcuenca del Meca. Los principales vertidos que contaminan el curso principal del río Odiel proceden de los lixiviados del Distrito Minero de Riotinto, que llegan al Odiel a través del arroyo Agrio o Tintillo (Sarmiento et al., 2009). Otras minas como Sotiel, Tinto Santa Rosa, La Torerera, Cueva de la Mora, La Zarza, etc., causan la degradación de otros afluentes.

Antes de su desembocadura en la ría de Huelva, el río Odiel, a su paso por Gibralfaro, muestra un menor grado de contaminación. Las altas concentraciones de Fe, Al y Mn hacen que la acidez potencial de estos aportes sea elevada y agrava su impacto en las aguas de la ría de Huelva (Cánovas, 2008; Olías y Nieto, 2012).

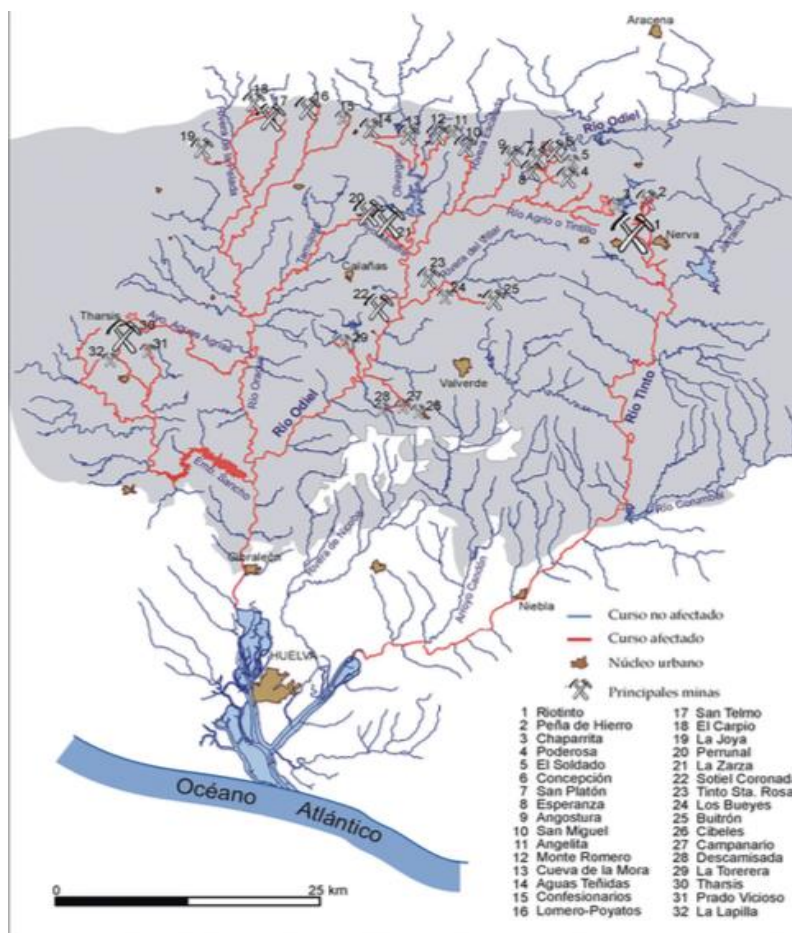


Figura 8. Cuencas de los ríos Tinto y Odiel con las principales minas de sulfuros (el tamaño de los símbolos es aproximadamente proporcional a la extracción de mineral). En color gris se representa la FPI. (Olías y Nieto, 2012)

3. POSIBILIDAD DE REVALORIZAR EL AMD

Las aguas naturales presentan concentraciones bajas (de decenas a centenas de pmol/L) en REE (Noack et al., 2014), por el contrario, en los AMD, esta cantidad se multiplica por varios ordenes de magnitud, llegando a valores entre 4000 y 80000 pmol/L, por lo que podría resultar rentable la recuperación de las REE (Tierras raras e Ytrio) procedentes de los AMD (Ayora et al., 2016).

Debido a la gran explotación de sulfuros, la FPI ha generado gran cantidad de residuos, por lo que se convierte en un escenario ideal para el estudio del patrón de distribución de REE en los lixiviados ácidos (Ayora et al., 2016).

Es importante conocer el patrón de distribución de REE de las aguas que se podrían tratar, ya que las LREE tienen un menor valor de mercado que las MREE y las HREE. En los AMD, el patrón normalizado al NASC (North American Shale Composite, Taylor y McLennan, 1985) nos indica un enriquecimiento en MREE respecto a LREE y HREE (Da Silva et al., 2009; Pérez-López et al., 2010; Sahoo et al., 2012). Por lo que la presencia mayoritaria de un tipo u otro de REE determinará la viabilidad económica del residuo.

4. METODOLOGIA

4.1 TRABAJO BIBLIOGRÁFICO POR COVID

Para la realización de este trabajo se han estudiado un total de 96 muestras procedentes de 34 vertidos diferentes, recogidas entre 2013 y 2017 por el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Huelva, en diversas fuentes de la red fluvial de la cuenca del Odiel principalmente como galerías, pozos, pies de escombreras, balsas, etc.



Figura 9. Localización de muestras.

La ubicación y las claves de los puntos de muestreo se encuentran recogidos en la figura 9 y en la tabla 1 respectivamente.

Clave	Nombre	X	Y	Clave	Nombre	X	Y	Clave	Nombre	X	Y
TSR.A	Tinto S ^a Rosa	693859	4167461	Alm 1	Almagrera	689790	4168429	Th24	Tharsis	668052	4162843
TSR.B	Tinto S ^a Rosa	693856	4167446	Alm 2	Almagrera	690927	4167346	Th25	Tharsis	668063	4162889
Túnel 16	La Naya	714786	4172429	Alm 3	Almagrera	688951	4167489	Th27	Tharsis	668886	4162947
ESC 1	La Naya	714605	4172604	ST1	San Telmo	678257	4185668	Th28	Tharsis	668884	4163078
ESC 2	La Naya	714641	4172573	ST2	San Telmo	678312	4185618	Th29	Tharsis	665421	4162554
POD 2	La Poderosa	705549	4180492	ST3	San Telmo	678452	4185605	Th30	Tharsis	668809	4162905
SPI(A)	San Platón	704986	4182029	ST4	San Telmo	678792	4185643	Th31	Tharsis	668639	4162692
Túnel 4	Tintillo	709482	4176353	ST5	San Telmo	679300	4185760	Th crist	Tharsis		
EAT 1	Tintillo	709815	4176191	ST6	San Telmo	679140	4185705	LAP 1	Lapilla	667958	4160326
EAT 2	Tintillo	709774	4176183	ST7	San Telmo	679234	4185884	LAP 2	Lapilla	668372	4159651
EAT 3	Tintillo	709764	4176169	Carp	El Carpio	677646	4186908	LP	Lomero Poyatos	682600	4186061
EAT 4	Tintillo	709559	4176209	AngL	Angelita	695754	4183745	CP1	Cabezas de pasto	647105	4163754
LC(A)	Licor de Cu	715961	4172742	Th1	Tharsis	666094	4161065	Lag 1	Lagunazo	661866	4165449
MC(A)	Concepción vertido Corta	704564	4183455	Th2	Tharsis	668125	4161754	Lag 2	Lagunazo	661710	4165701
MC 2	Concepción escombrera 1	704762	4183722	Th3	Tharsis	668231	4162077	Lag 3	Lagunazo	661698	4165696
MC 3	Concepción escombrera 2	705036	4183634	Th4	Tharsis	665037	4162087	Lag 4	Lagunazo	661371	4165355
ANG 1	Angosturas	701101	4182419	Th5	Tharsis	665613	4161607	SOT 1	Sotiel	689174	4164181
TT2	Nacimiento Tinto	715794	4177942	Th6	Tharsis	667397	4161232	SOT 2	Sotiel	689021	4164880
TT4	Nacimiento Tinto	715810	4177806	Th8	Tharsis	668051	4161383	ZRZ 1	Zarza	688952	4174949
TT5	Nacimiento Tinto	715873	4177860	Th9	Tharsis	668241	4161048	ZRZ 2	Zarza	688948	4174936
PFe1	Peña Hierro	715680	4177653	Th10	Tharsis	668498	4162097	ZRZ 3	Zarza	689539	4174721
PFe2	Peña Hierro	715295	4177818	Th11	Tharsis	668173	4162254	ZRZ 5	Zarza	689982	4174689
PFe3	Peña Hierro	715372	4178128	Th12	Tharsis	668179	4162283	ZRZ 6	Zarza	690198	4174627
LgX	Laguna Ácida	714202	4176897	Th13	Tharsis	668133	4162384	Túnel 11	Túnel en Nerva	714903	4174187
Perru	Perrunal	688244	4175346	Th15	Tharsis	667576	4162883	VIÑ 2	Las Viñas	690969	4165139
SM1	San Miguel	697773	4181775	Th16	Tharsis	667551	4163097	VIÑ 3	Las Viñas	690947	4165123
SM2	San Miguel	697920	4181273	Th17	Tharsis	666805	4163569	VIÑ 4	Las Viñas	690665	4164085
ME(A)	Esperanza	704100	4181645	Th18	Tharsis	667145	4163592	Camp 2	Campanario	692206	4157216
MR	Monte Romero	694236	4183255	Th20	Tharsis	667633	4163543	Camp 3	Campanario	692298	4157255
Conf 1	Confesionarios	686052	4185040	Th21	Tharsis	667938	4163057	CIB	Cibeles	691468	4157804
Conf 2	Confesionarios	686218	4184749	Th22	Tharsis	667945	4163052	LOU 1	Lousal	550560	4210139
Conf 3	Confesionarios	686169	4184612	Th23	Tharsis	667910	4162982	CMC	Canaleo Concepcion	705406	4182488

Tabla 1. Claves, nombres y coordenadas de las muestras del estudio.

Los análisis realizados a estas muestras consistieron en las determinaciones de los parámetros físico-químicos (pH, Eh, conductividad eléctrica y T^a), y cationes disueltos.

Uno de los parámetros calculados fue el de la Acidez neta, resultante de la resta de la acidez total menos la alcalinidad. Dicha acidez fue calculada mediante la siguiente fórmula (Kirby and Cravotta, 2005a, 2005b):

$$\text{Acidez} = 50045 \times (3\text{CAI} + 2\text{CFe} + 2\text{CMn} + 2\text{CZn} + 10^{-\text{pH}}) - \text{Alk}$$

Donde C es la concentración en moles/L para cada uno de los metales y Alk es la alcalinidad medida en mg/L de CaCO₃. El factor de multiplicación 50045 se utiliza para la conversión de moles a mg/L equivalentes en CaCO₃.

Otro parámetro fue la Carga ácida, que se calculó por la siguiente fórmula:

$$\text{Carga Ácida} = \text{Acidez Neta} * \text{Caudal (L/día)}$$

5. RESULTADOS

5.1 DESCRIPCIÓN GENERAL DE PARÁMETROS (PH, CE, EH, ACIDEZ NETA)

Son varias las características estudiadas en las diferentes muestras recogidas. En primer lugar, hablaremos del pH, que es tan variable como muestras se han estudiado. Como se puede observar en el diagrama de Ficklin (figura 10), en las muestras estudiadas nos movemos en un rango que va desde 4,65 en la muestra número 5 del Nacimiento del Tinto a 0,9 de la muestra de Licor de Cu, lo

que nos indica que son medios extraordinariamente ácidos, típicos de lugares sometidos a procesos de AMDs, con concentraciones en metales entre 45 mg/L y 85 g/L.

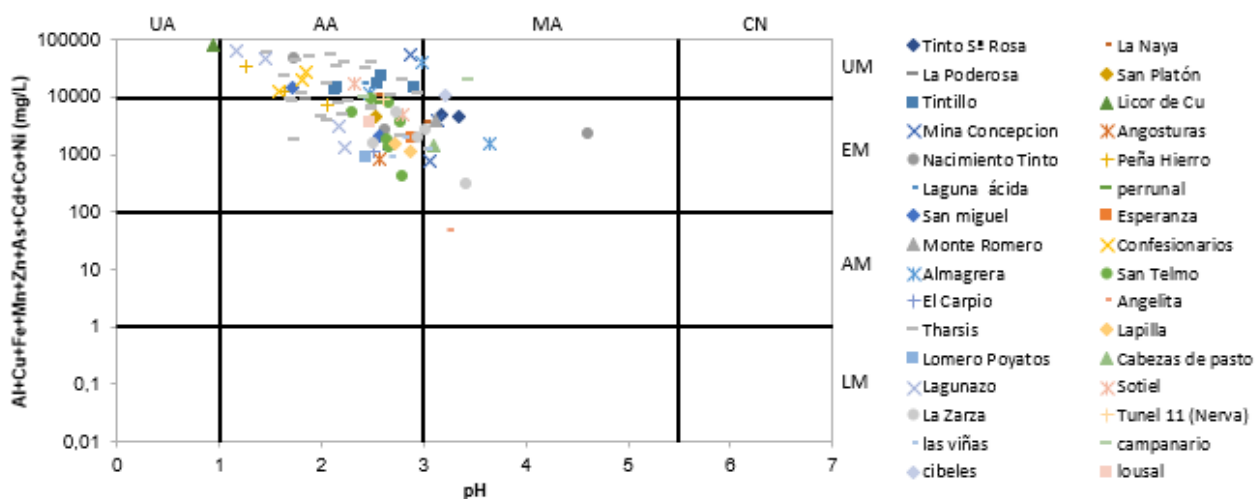


Figura 10. Rango de pH y concentración de metales de los AMD. Modificado por Ficklin et al., 1992.

UA: Ultra Ácido, AA: Altamente Ácido, MA: Moderadamente Ácido, CN: Cercano a Neutro.
 UM: Ultra Metálico, EM: Extremadamente Metálico, AM: Altamente Metálico, LM: Ligeramente Metálico.

Así mismo si hablamos de las medidas de Eh, nos encontramos con valores que se mueven entre los 587 de la muestra de Laguna Ácida y los 160 nuevamente de la muestra 5 del Nacimiento del Tinto. Estos valores nos indican que en todas las muestras estamos en ambientes oxidantes.

Otro parámetro que nos confirma que todas estas aguas son ácidas es el cálculo de la Acidez Neta, ya que nos movemos entre 28,1mg/L en Mina Angelita o 92,6mg/L en la muestra 2 de La Zarza y los 37705,6 mg/L de la muestra que proviene de Canaleo de Mina Concepción. (Tabla 4 en los ANEXOS)

5.2 REE HIDROGEOQUÍMICA Y POTENCIALIDAD.

Como se ha comentado antes, todas las muestras estudiadas pertenecen a AMDs de la FPI. Del total de muestras estudiadas, 40 de ellas presentan valores en algunos elementos de REE por debajo del límite de detección, por lo que su patrón no ha podido ser representado.

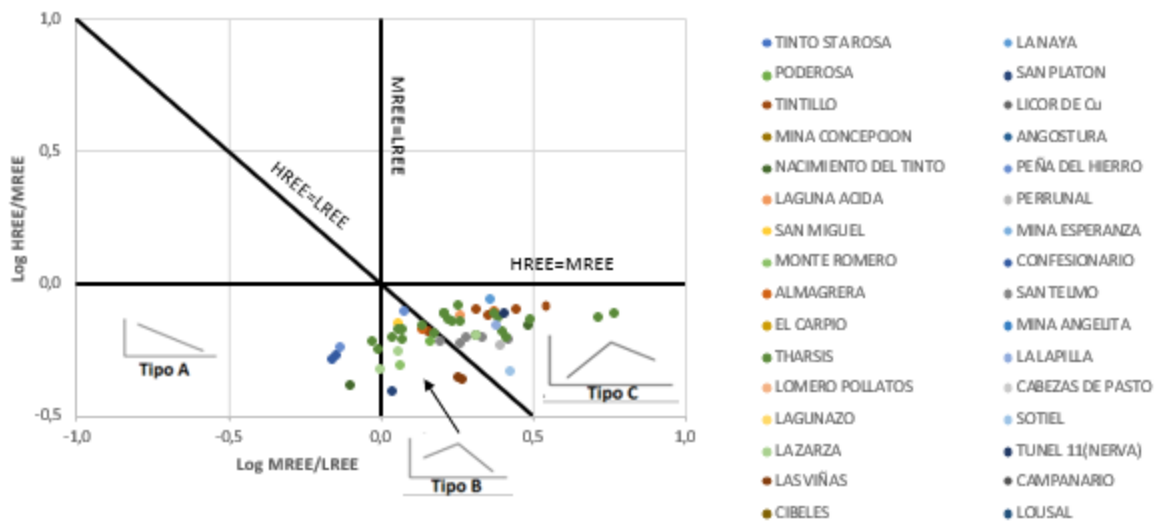


Figura 11. Diagrama de Stolpe. Modificado de Noack et al. 2014.

En la figura 11 encontramos representadas, en el diagrama de Stolpe, las muestras cuyos valores se encuentran por encima del límite de detección. Este diagrama nos muestra las proporciones normalizadas al NASC de HREE/MREE frente a MREE/LREE (Stolpe et al., 2013). El patrón de todas ellas nos presenta una ligera anomalía negativa de Eu.

Las muestras de AMDs se pueden agrupar en diferentes campos según la distribución de REE normalizadas al NASC. De este modo, el 12,7% de las muestras se clasificarían en el campo “tipo A”, que se caracteriza por estar enriquecido en LREE, pero empobrecido en HREE con respecto a MREE, como ocurre por ejemplo en la muestra de la mina Confesionarios. El campo de “tipo B” lo componen un 32,7% de las muestras, presentando el patrón típico de AMD, con una curvatura convexa enriquecida en MREE, pero asimétrica, con mayor enriquecimiento de LREE sobre HREE, como puede ocurrir en la muestra de la mina de San Platón. Y el 54,5% restante de las muestras se sitúan en el campo patrón “tipo C”, con enriquecimiento en MREE, pero con asimetría opuesta, enriquecido en HREE respecto a LREE. Las muestras de mina Perrunal o mina Esperanza serían un claro ejemplo de este tipo de muestras.

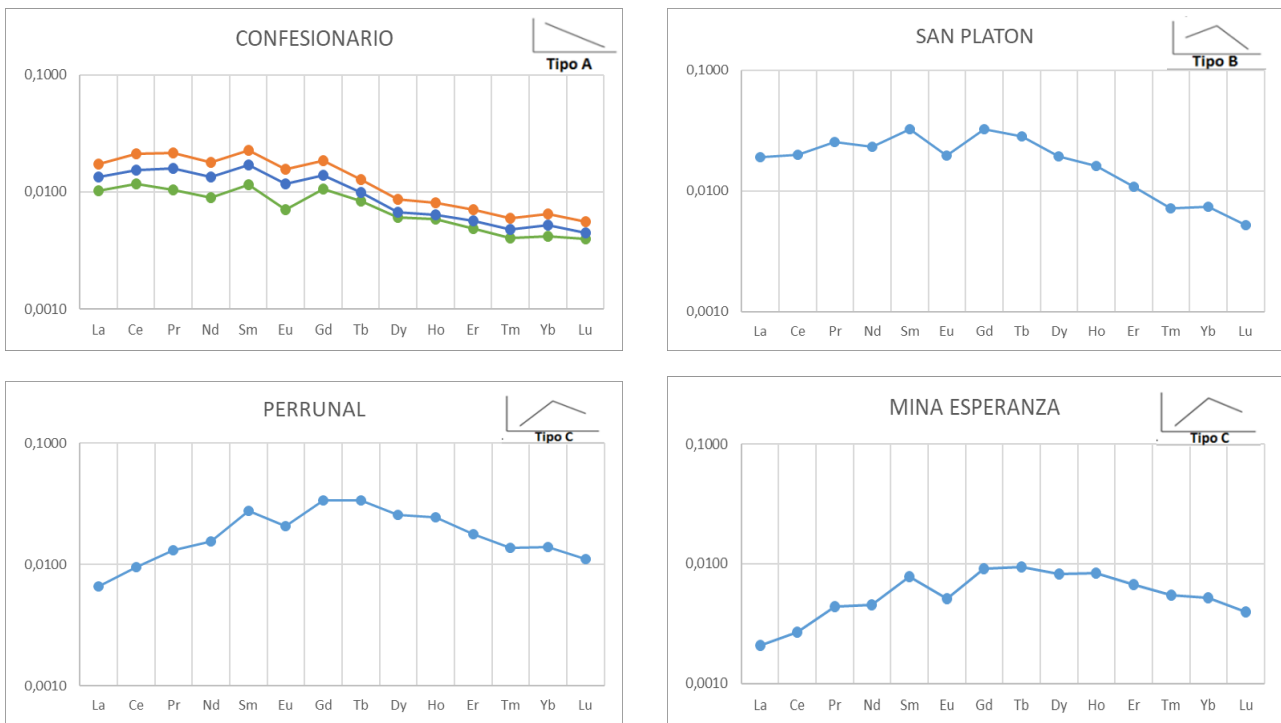


Figura 12. Ejemplos de los tres tipos de patrones de distribución.

Otro factor que podemos diferenciar en el diagrama de Stolpe (figura 11), es la dispersión de las muestras, donde podemos ver que las muestras de un mismo complejo minero se encuentran muy cerca entre sí, lo que nos lleva a pensar que su patrón se encuentra muy ligado a la litología y mineralogía de la zona. Esto ocurre en todos los complejos minero excepto en la mina de Tharsis, donde las muestras se encuentran muy dispersas unas de otras, lo que podría deberse a que en Tharsis se ubicaron residuos minerales procedentes de otros distritos mineros de la FPI (Moreno-González et al., 2020).

En la diferencia en las concentraciones de elementos de REE y en los diferentes patrones de distribución (Tipo A, B o C), radica la valoración en aspectos económicos de las aguas de donde se cogieron las muestras estudiadas. Así pues, los yacimientos que ubicamos en el patrón de “Tipo C” serían los más rentables económicamente ya que están enriquecidos en HREE y MREE, seguidos de los de “Tipo B” donde predominan las MREE, mientras que los de menor valor económico serían los de “Tipo A” con mayor cantidad en LREE.

Pero no sólo son las REE las que le dan un potencial más o menos económico a estas aguas (LREE 9.4 T/año, MREE 1.8 T/año, HREE 0.8 T/año), sino que también tienen altas concentraciones de metales con un valor de mercado interesante, como puede ser el Al (5800 T/año), Cu (560 T/año), Zn (1400 T/año) entre otros muchos, que con los precios actuales según el LME (Tabla 2) se estimaría un valor potencial aproximado de 13 M\$/año en Al, 4.3M\$/año en Cu y 4.2 M\$/año en Zn, lo que sumaría un total de alrededor de 22 M\$/año. Por otro lado, tendríamos la recuperación de metales tecnológicos como el Co (20.5 T/año) o el Ni (7.25 T/año), que tendrían una valoración de, en torno a, 1 M\$ el Co y 150.000 \$ el Ni.

Metal	Price (EUR)	Date
Aluminum	€ 2.2530 kg	Oct 20, 2022
Copper	€ 7.7442 kg	Oct 20, 2022
Iron Ore	€ 0.09656 kg	Oct 20, 2022
Lead	€ 2.0566 kg	Oct 19, 2022
Nickel	€ 22.233 kg	Oct 19, 2022
Zinc	€ 3.0178 kg	Oct 20, 2022

Tabla 2. Precios de metales básicos a fecha 20/10/2022. Bolsa de Londres (LME)

6. CONCLUSIONES

En este estudio se ha investigado la variabilidad hidro-geoquímica de los AMDs de la FPI y su contenido en REE, así como su posible interés económico. En la FPI a lo largo de la historia se llevado a cabo una intensa actividad minera, lo que produce AMDs que en la mayoría de los casos generan aguas ácidas con un alto contenido en metales. Esto constituye un problema ambiental grave, ya que estos AMDs contaminan a los cuerpos de agua cercanos.

El tratamiento de estas aguas nos daría como resultados altas cantidades de elementos con potencial económico, tales como Al, Zn, Cu, Co, Ni y cantidades menores de REE.

Dentro de las Tierras Raras, el enriquecimiento en uno u otro tipo, ya sean LREE, MREE o HREE, es un factor a tener en cuenta a la hora de considerar su valor potencial. El valor económico de estos elementos, debido al gran número de aplicaciones que poseen y al importante riesgo de suministro, hacen necesario el estudio del origen de las REE y su patrón de distribución, el cual nos indica en nuestro caso que los patrones de REE normalizados al NASC de la FPI muestran una ligera curvatura convexa indicativa de un enriquecimiento en MREE con respecto a LREE y HREE y una ligera anomalía negativa en Eu.

Por otro lado, otro importante aspecto a la hora del estudio de REE es el origen de la propias REE, el cual, mediante el diagrama de Stolpe, nos damos cuenta de que, según la agrupación de las muestras, la fuente de REE en los AMDs podría estar relacionada con la roca en su origen en los distintos distritos mineros.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Ayora C., Macías F., Torres E., Lozano A., Carrero S., Nieto J. M., Fernández-Martínez A. and Castillo- Michel H. (2016). Recovery of rare earth elements and yttrium from passive-remediation systems of acid mine drainage. *Environmental science and technology*, 50(15), 8255-8262.
- Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L. y Weisener C. G. (2004). The geochemistry of acid mine drainage. En: *Treatise on geochemistry. Environmental geochemistry*, Vol. 9, Elsevier. Ed. Lollar, B. S., 149-204.
- Borrego J. (1992). *Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, S.O. España)*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 296 pp.
- Boulter, C.A. (1993): High level peperitic sills at Rio Tinto, Spain: implications for stratigraphy and mineralization. *Transactions Institution Mining Metallurgy*, 102, b30-b38.
- Cánovas, C.R. (2008): *La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel. Evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales*. Tesis Doctoral, Univ. de Huelva, 353 p.
- Carvalho D., Correia H. A. C. y Inverno C. M. C. (1976). Contribução para o conhecimento geológico do Grupo de Ferreira-Ficalho. Suas relações con Fraixa Piritosa e Grupo do Pulo do Lobo. *Memorias e Noticias*, 82, 154-169.
- Chomón Pérez, Juan Manuel y Ganser, Andreas. *Las tierras raras y la lucha por la hegemonía mundial*. Documento de Opinión IIEE 141/2021.
- Crespo-Blanc A. (2004). La banda metamórfica de Aracena. En: J.A. Vera. *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, 890 pp.
- Da Silva E., Ferreira E., Bobos I., Matos J., Patinha C., Reis A.P., Fonseca E.C. (2009) Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in massive volcanic sulphide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Applied geochemistry*, 24: 383-401.
- Donaire, T., Sáez, R., Pascual, E. (1998): "Geología y evolución magmática del eje volcánico de Paymogo, Faja Pirítica Ibérica". *Geogaceta* 24:115-118.
- Fonseca P. (1997). Dominios meridionais da Zona de Ossa-Morena e limites com a Zona Sul Portuguesa: metamorfismo de alta pressão relacionado com a sutura varisca ibérica. En: A. A. Araujo y M. F. Pereira, Eds. *Estudos sobre a Geología da Zona de Ossa-Morena (Maciço Ibérico)*, Livro Homenagem Prof. F. Gonçalves. Univ. Évora, 133-168.
- Franklin J. M., Sangster D. F. y Lydon J. W. (1981). Volcanogenic massive sulphide deposits. *Economic Geology*, 75th Anniv., 485-627.
- Ficklin, W.H., Plumlee, G.S., Smith, K.S., y McHugh, J.B., (1992): Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. *Proceedings of the 7th International Symposium on Water Rock Interaction*, p. 381-384, Park City, Utah.
- Gómez Ruiz R. (2003). *Molinos en el Río Odiel. Un estudio de arqueología Industrial en los límites del Andévalo*. Junta de Andalucía. Conserjería de Medio Ambiente. 138 pp.
- Grande JA, Borrego J, Morales JA (2000). A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain, using factor analysis. *Environmental Geology*, 39 (10): 1095-1101.
- Holmes P. R. y Crundwell F. K. (2000). The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2), 263-274.

- IGME (1982): Síntesis Geológica de la Faja Pirítica del SO de España. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 106.
- ITGE (1989). Mapa Metalogenético de España. Cartografía de Madrid. Escala 1:200000. Hoja n 75 (Sevilla). Instituto Tecnológico Geominero de España.
- Julivert M., Fontboté J. M., Ribeiro A. y Conde L. (1974). Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria. IGME. 113 pp.
- Kirby, C.S. y Cravotta, C.A., (2005a): Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations. *Applied Geochemistry*, 20 (10): 1920-1940.
- Kirby, C.S. y Cravotta, C.A., (2005b): Net alkalinity and net acidity 2: Practical considerations. *Applied Geochemistry*. 20 (10): 1941-1964.
- Klinger, M. (2017). Rare earth frontiers: From terrestrial subsoils to lunar landscapes. Cornell University Press.
- Loredo J., Álvarez R. y Ordoñez A. (2005). Release of toxic metals and metalloids from Los Ruedos mercury mine (Asturias, Spain). *Science of the Total Environment*, 340, 247-260.
- Lotze, F. (1945): "Zur Gliederung der Varisciden der Iberischen Meseta". *Geotekt. Forsch.*, 4, 78-92.
- Monterroso C. y Macías F. (1998). Drainage waters affected by pyrite oxidation in coal mine in Galicia (NW Spain): Composition and mineral stability. *The Science of the Total Environment*, 216, 121-132.
- Moreno C. (1993). Postvolcanic Paleozoic of the Iberian Pyrite Belt: an example of basin morphologic control on sediment distribution in a turbiditic basin. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63, 1118-1128.
- Moreno, C., Sáez R., Almodóvar G. R. y otros (2012). Geología de la provincia de Huelva. Simposio sobre enseñanza de la geología.
- Moreno, C., Pereira, Z., Olivera, J. T., Sierra, S. (1996): "Sedimentación litoral en el límite Devónico/Carbonífero del Suroeste Portugués (Zona Surportuguesa)". *Geogaceta* 20, 23-26.
- Moreno-González, R., Cánovas, C.R., Olías, M., Macías, F. (2020). Seasonal variability of extremely metal rich acid mine drainages from the Tharsis mines (SW Spain). *Environ. Pollut.* 259, 113829. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113829>.
- Noack C.W, Dzombak D.A. and Karamalidis A.K. (2014) Rare Earth Element Distributions and Trends in Natural Waters with a Focus on Groundwater. *Environmental Science and Technology*, 48, 4317-4326.
- Olías, M. y Nieto, J.M. (2012): El impacto de la minería en los ríos Tinto y Odiel a lo largo de la Historia. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 25 (3-4): 177-192.
- Oliveira, J.T. (1990): South Portuguese Zone: Introduction. Stratigraphy and synsedimentary tectonism, in: *PreMesozoic Geology of Iberia*. Dallmeyer R.D., Martínez García E. (eds) Springer Verlag, Heidelberg, pp 333-347.
- Olivera, J.T., Quesada, C. (1998): A comparison of stratigraphy, structure and paleogeography of the South Portuguese Zone and Southwest England, *European Variscides Geoscience in south-west England (The Scott Simpson Lecture, Annual Conference of the Ussher Society 1998)*. pp 141-159.
- Pérez-López, R., Delgado, J., Nieto, J.M. y Márquez-García, B. (2010). Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): A proxy for fluid-rock interaction and ancient mining pollution. *Chemical Geology*, 276: 29-40.

- Pinedo Vara I. (1963). *Piratas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento*. Summa. Madrid, Spain. 1003 pp.
- Quesada, C. (1996): Estructura del sector español de la Faja Pirítica: implicaciones para la exploración de yacimientos. *Boletín Geológico Minero*, 107, 3-4, 65-78.
- Quesada, C. (1998): A reappraisal of the structure of the Spanish segment of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, 33, 31-44.
- Rimstidt J. D. y Vaughan D. J. (2003). Pyrite oxidation: A state of the art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(5), 873-880.
- Routhier, P., Aye, F., Boyer, C., Lecolle, M., Moliere, P., Picot, P., Roger, G. (1980): Le ceinture sud-iberique a amas sulfures dans sa partie espagnole mediane. BRGM, Orleans, 265.
- Sáez R. y Moreno C. (1997). Geology of the Puebla de Guzmán Anticlinorium. En: F. Barriga y D. Carvalho, Eds. *Geology and VMS Deposits of the Iberian Pyrite Belt*. Soc. Econ. Geol., Guidebook Series, Littleton (Colorado), 27, 131-136.
- Sahoo, P.K., Tripathy, S., Equeeniddin, S.M. y Panigrahi, M.K. (2012): Geochemical characteristics of coal mine discharge vis-à-vis behaviour of rare earth elements at Jaintia Hills coalfield, northeastern India. *Journal of Geochemical Exploration*, 112: 235-246.
- Sainz A., Grande J. A., De la Torre M. L. y Lopez N. (2000). Influencia de la fracción granulométrica de corte en los contenidos de metales pesados de los sedimentos del curso principal del río Odiel. *Hidropres*, 26, 44-49.
- Sánchez España, F.J., Velasco, F., Boyce, A., Fallick, A.E. (2000a): High $\delta^{18}\text{O}$ and low δD ratios of stringer systems of the northern- most IPP VHMS deposits: ¿Evidence for a magmatic input to the hydrothermal ore-forming fluids? *Cuadernos Laboratorio Xeoloxico Laxe*, 25, 131-134.
- Sarmiento A. M., Oliveira V., Gómez-Ariza J.L., Nieto J. M. y Sánchez-Rodas D. (2007). Diel cycles of arsenic speciation due to photooxidation in acid mine drainages from the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Chemosphere*, 66, 677-683.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M. y Cánovas, C.R. (2009): Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). *Applied Geochemistry*, 24: 697-714.
- Schermerhorn L. J. G. (1971). An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero*, 82, 139-368.
- Silva, J.B., Oliveira, J.T., Ribeiro, A. (1990): Structural outline of the South Portuguese Zone, in: *PreMesozoic Geology of Iberia*. Dallmeyer R.D., Martinez García, E. (ed) Springer Verlag, Heidelberg, pp 348-362.
- Soriano, C., Marti, J. (1999): Facies analysis of volcano-sedimentary successions hosting massive sulfide deposits in the Iberian Pyrite Belt, Spain. *Economic Geology*, 94, 867-882.
- Stolpe, B., Guo, L., Shiller, A.M., 2013. Binding and transport of rare earth elements by organic and iron-rich nanocolloids in Alaskan rivers, as revealed by field-flow fractionation and ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta* 106, 446–462. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.033>.
- Taylor, S. R. y McLennan, S. M. (1985): *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, 307 p.
- Thieblemont, D., Pascual, E., Stein, G. (1998): Magmatism in the Iberian Pyrite Belt: petrological constraints on a metallogenic model. *Mineralium Deposita*, 33, 98-110.

Tornos, F. (2006): Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, 28, 259-307.

Tornos, F., Gonzalez Clavijo, E., Spiro, B.F. (1998): The Filón Norte orebody (Tharsis, Iberian Pyrite Belt): a proximal low-temperature shale-hosted massive sulphide in a thin-skinned tectonic belt. *Mineralium Deposita*, 33, 150-169.

Tornos, F., Heinrich, C.A. (2008): Shale basins, sulfur-deficient ore brines, and the formation of exhalative base metal deposits. *Chemical Geology*, 247, 195-207.

Van der Boogard, M. (1967): Geology of the Pomarao region, southern Portugal. *Geological Survey of the Netherlands, Delft*, pp 113.

ANEXOS

Sample	Name	pH	Eh	Eh*	pe	CE (mS/cm)	Tª	Flow *		Sample	Name	pH	Eh	Eh*	pe	CE (mS/cm)	Tª	Flow *
TSR.A	Tinto Sª Rosa	3,35	313	518,34	8,76	3,23	18,10	3-5		Th4	Tharsis	2,49	447	651,93	11,02	7,19	18,50	
TSR.B	Tinto Sª Rosa	3,17	298	502,42	8,49	3,02	19,00	0,10		Th5	Tharsis	2,21	508	714,15	12,07	5,95	17,30	0,3
Túnel 16	La Naya	2,55	422	627,13	10,60	10,86	18,30	5-10		Th6	Tharsis	2,18	399	604,54	10,22	6,78	17,90	0,3
ESC 1	La Naya	3,20	330	534,73	9,04	11,35	18,70	0,30		Th8	Tharsis	1,89	425	625,54	10,57	20,20	22,80	3,5
ESC 2	La Naya	3,03	343	546,81	9,24	6,87	19,60	1-2		Th9	Tharsis	1,72	577	772,04	13,05	6,96	28,20	0,1
POD 2	La Poderosa	1,84	418	617,73	10,44	10,41	23,60	3		Th10	Tharsis	2,49	418	623,64	10,54	3,73	17,80	
SPI(A)	San Platón	2,54	360	560,24	9,47	7,02	23,10	2		Th11	Tharsis	2,05	446	647,77	10,95	9,66	21,60	
Túnel 4	Tintillo	2,15	457	663,15	11,21	12,18	17,30	1		Th12	Tharsis	2,43	364	566,28	9,57	14,35	21,10	
EAT 1	Tintillo	2,55	408	611,60	10,34	21,90	19,80	30		Th13	Tharsis	2,79	478	677,01	11,44	5,79	24,30	
EAT 2	Tintillo	2,58	372	572,34	9,67	26,10	23,00	2		Th15	Tharsis	1,82	400	594,93	10,05	10,88	28,30	
EAT 3	Tintillo	2,90	348	548,14	9,26	18,00	23,20	20		Th16	Tharsis	2,43	340	535,85	9,06	19,54	27,40	
EAT 4	Tintillo	2,14	509	711,48	12,02	14,35	20,90	2		Th17	Tharsis	1,75	427	627,95	10,61	27,80	22,40	
LC(A)	Ucor de Cu	0,94	378	575,08	9,72	66,10	26,20	3		Th18	Tharsis	2,06	517	717,44	12,12	7,51	22,90	
MC(A)	Concepción vertid	3,13	344	552,30	9,33	4,78	15,20	5		Th20	Tharsis	2,01	453	656,60	11,10	6,90	19,80	
MC 2	Concepción escom	3,06	541	746,24	12,61	1,86	18,20	0,7		Th21	Tharsis	2,10	277	475,10	8,03	28,50	25,20	
MC 3	Concepción escom	2,67	494	696,89	11,78	3,18	20,50	1		Th22	Tharsis	1,64	354	554,14	9,36	17,89	23,20	
ANG 1	Angosturas	2,56	548	756,91	12,79	2,25	14,60	2		Th23	Tharsis	1,70	330	531,77	8,99	10,69	21,60	
TT2	Nacimiento Tinto	2,63	425	631,15	10,67	3,21	17,30	0,1-0,5		Th24	Tharsis	1,73	587	789,28	13,34	3,34	21,10	
TT4	Nacimiento Tinto	1,73	523	731,30	12,36	24,60	15,20	0,1-0,5		Th25	Tharsis	1,47	380	578,81	9,78	18,52	24,50	
TT5	Nacimiento Tinto	4,61	160	365,13	6,17	3,26	18,30	0,1-0,5		Th27	Tharsis	2,23	449	651,89	11,02	10,87	20,50	0,1
PFe1	Peña Hierro	1,27	490	691,05	11,68	30,20	22,30	2-3		Th28	Tharsis	2,16	532	732,95	12,39	10,83	22,40	
PFe2	Peña Hierro	1,65	551	754,71	12,75	14,11	19,70	0,5-1		Th29	Tharsis	2,77	450	650,95	11,00	2,02	22,40	
PFe3	Peña Hierro	2,06	397	603,97	10,21	6,81	16,50	1-2		Th30	Tharsis	2,68	526	725,93	12,27	5,09	23,40	
LgX	Laguna ácida	2,42	587	789,48	13,34	20,10	20,90	no		Th31	Tharsis	2,95	455	654,52	11,06	4,92	23,80	
Perru	perrunal	2,58	315	518,71	8,77	8,03	19,70			LAP 1	Lapilla	2,72	519	723,22	12,22	2,82	19,20	0,1
SM1	San miguel	2,57	357	560,40	9,47	5,78	20,00	0,5-1		LAP 2	Lapilla	2,87	520	724,22	12,24	2,40	19,20	
SM2	San miguel	1,72	392	594,69	10,05	17,66	20,70	0,1-0,5		LP	Lomero Poyatos	2,43	431			5,80	18,00	2
ME(A)	Esperanza	2,89	364	562,91	9,51	4,26	24,40			CP1	Cabezas de pe	3,10	284			2,50	19,90	
MR	Monte Romero	3,11	314	513,93	8,69	4,35	23,40			Lag 1	Lagunazo	1,45	509			17,39	16,70	
Conf 1	Confesionarios	1,59	505	698,81	11,81	13,17	29,40	0,1-0,5		Lag 2	Lagunazo	2,18	481			3,24	20,20	
Conf 2	Confesionarios	1,81	432	643,15	10,87	21,90	12,40	0,1		Lag 3	Lagunazo	2,22	537			2,41	21,40	
Conf 3	Confesionarios	1,84	405	612,79	10,36	26,70	15,70	0,1		Lag 4	Lagunazo	1,16	422			40,00	19,70	
Alm 1	Almagrera	2,98	284	484,85	8,19	16,69	22,50	0,5		SOT 1	Sotiel	2,33	405			12,40	12,40	0,1
Alm 2	Almagrera	3,64	358	557,63	9,42	5,66	23,70	0,1-0,2		SOT 2	Sotiel	2,80	388			6,45	11,00	0,01
Alm 3	Almagrera	2,48	387	579,28	9,79	8,02	30,90	1		ZRZ 1	Zarza	2,95	475			2,25	14,70	3
ST1	San Telmo	2,67	482	695,60	11,76	13,20	10,00	0,1		ZRZ 2	Zarza	3,42	466			0,80	16,50	0,5
ST2	San Telmo	2,49	421	624,91	10,56	16,28	19,50	0,3		ZRZ 3	Zarza	3,02	415			2,46	16,70	0,1
ST3	San Telmo	2,30	408	611,09	10,33	11,48	20,30	0,5		ZRZ 5	Zarza	2,52	533			2,78	14,60	0,2
ST4	San Telmo	2,64	549	760,25	12,85	5,69	12,30	5		ZRZ 6	Zarza	2,74	502			3,44	13,70	6
ST5	San Telmo	2,77	384	590,46	9,98	7,83	17,00	0,3		Túnel 11	tunel en Nerv	2,61	446			7,23	16,50	10
ST6	San Telmo	2,67	452	662,34	11,19	3,12	13,20	10		VIÑ 2	las viñas	2,81	481			2,40	17,00	0,5
ST7	San Telmo	2,79	417	624,79	10,56	1,50	15,70	1		VIÑ 3	las viñas	3,04	474			2,00	16,50	1
Carp	El Carpio	2,52	362	572,54	9,68	3,67	13,00	0,2		VIÑ 4	las viñas	2,69	477			2,26	16,90	0,2
AngL	Angelita	3,25	360	568,70	9,61	1,00	14,80	1		Camp 2	campanario	2,41	341			3,83	21,10	0,50
Th1	Tharsis	2,26	397	605,40	10,23	7,04	15,10			Camp 3	campanario	3,44	245			2,22	20,60	0,25
Th2	Tharsis	2,49	450	658,19	11,12	20,90	15,30			CIB	cibeles	3,21	300			2,08	22,10	0,35
Th3	Tharsis	3,06	383	592,01	10,00	1,63	14,50	0,5		LOU 1	lousal	2,47	527			4,05	21,00	
										CMC	canaleo Conc	2,88	281			18,63	19,90	0,1

Tabla 3. Parámetros físico-químicos de los vertidos estudiados.

Sample	Name	Al	Cu	Fe	Mn	Zn	Al	Cu	Fe	Mn	Zn	Acidez Neta (mg/L)	Acidez Neta (g/L)	Carga de acidez (g/día)	Carga de Acidez (T/día)
		mg/L					mol/L								
TSR.A	Tinto Sº Rosa	77,0	16,1	595,8	30,6	59,7	0,0029	0,0003	0,0107	0,0006	0,0009	1691,3	1,7	584524,8	0,6
TSR.B	Tinto Sº Rosa	73,3	11,9	466,8	25,5	46,6	0,0027	0,0002	0,0084	0,0005	0,0007	1414,9	1,4	12224,8	0,0
Túnel 16	La Naya	502,0	143,4	2296,0	110,0	335,8	0,0186	0,0023	0,0411	0,0020	0,0051	7989,6	8,0	5177240,3	5,2
ESC 1	La Naya	472,9	8,8	3283,6	51,8	126,2	0,0175	0,0001	0,0588	0,0009	0,0019	8849,6	8,8	229381,2	0,2
ESC 2	La Naya	224,2	10,4	1355,5	37,2	39,2	0,0083	0,0002	0,0243	0,0007	0,0006	3867,5	3,9	501232,9	0,5
POD 2	La Poderosa	356,2	148,3	1444,5	4,7	68,9	0,0132	0,0023	0,0259	0,0001	0,0011	5641,5	5,6	1462287,8	1,5
SPI(A)	San Plátón	287,8	58,0	1562,5	8,9	219,1	0,0107	0,0009	0,0280	0,0002	0,0034	4988,9	5,0	862090,0	0,9
Túnel 4	Tintillo	824,4	209,8	3733,0	96,9	180,1	0,0306	0,0033	0,0668	0,0018	0,0028	12414,3	12,4	1072596,4	1,1
EAT 1	Tintillo	2855,2	194,2	2672,4	347,5	614,8	0,1058	0,0031	0,0478	0,0063	0,0094	22698,8	22,7	58835312,9	58,8
EAT 2	Tintillo	3331,4	196,8	4194,1	500,1	793,5	0,1235	0,0004	0,0751	0,0091	0,0121	28622,3	28,6	4945925,1	4,9
EAT 3	Tintillo	2035,5	147,9	1905,6	289,9	426,8	0,0754	0,0023	0,0341	0,0053	0,0065	16219,5	16,2	28027346,5	28,0
EAT 4	Tintillo	1782,5	94,4	2589,8	184,9	510,3	0,0661	0,0015	0,0464	0,0034	0,0078	16189,7	16,2	2797581,0	2,8
LC(A)	Licor de Cu	1603,9	502,0	34187,7	56,5	504,0	0,0594	0,0079	0,6121	0,0010	0,0077	77604,8	77,6	20115174,2	20,1
MC(A)	Concepción vertido Corta	178,1	28,3	949,3	28,0	61,6	0,0066	0,0004	0,0170	0,0005	0,0009	2919,4	2,9	1261193,0	1,3
MC 2	Concepción escombrera 1	113,1	4,3	22,3	1,6	1,8	0,0042	0,0001	0,0004	0,0000	0,0000	725,5	0,7	43878,2	0,0
MC 3	Concepción escombrera 2	162,8	8,8	219,8	5,4	7,4	0,0060	0,0001	0,0039	0,0001	0,0001	1441,8	1,4	124570,7	0,1
ANG 1	Angosturas	100,3	24,0	76,5	2,8	7,1	0,0037	0,0004	0,0014	0,0001	0,0001	886,9	0,9	153263,6	0,2
TT 2	Nacimiento Tinto	139,0	0,4	896,8	131,6	21,8	0,0052	0,0000	0,0161	0,0024	0,0003	2771,8	2,8	71844,9	0,1
TT 4	Nacimiento Tinto	4112,2	169,6	19367,3	23,5	165,5	0,1524	0,0027	0,3468	0,0004	0,0025	59086,9	59,1	1531531,3	1,5
TT 5	Nacimiento Tinto	4,6	0,0	390,3	76,9	5,0	0,0002	0,0000	0,0070	0,0014	0,0001	874,0	0,9	22654,2	0,0
PF 1	Peña Hierro	778,7	43,9	4982,3	25,7	61,8	0,0289	0,0007	0,0892	0,0005	0,0009	16160,4	16,2	3490636,5	3,5
PF 2	Peña Hierro	150,4	12,1	973,8	11,6	49,9	0,0056	0,0002	0,0174	0,0002	0,0008	3819,2	3,8	247482,9	0,2
PF 3	Peña Hierro	4121,4	617,7	530,1	153,2	488,7	0,1528	0,0097	0,0095	0,0028	0,0075	26320,2	26,3	3411094,0	3,4
LgX	Laguna ácida	303,8	70,3	657,7	21,3	61,3	0,0113	0,0011	0,0118	0,0004	0,0009	3303,0	3,3	0,0	0,0
Perru	pernual	438,8	28,1	2558,7	66,9	50,5	0,0163	0,0004	0,0458	0,0012	0,0008	7402,3	7,4	0,0	0,0
SM 1	San miguel	244,2	8,4	1038,2	22,9	14,4	0,0091	0,0001	0,0186	0,0004	0,0002	3431,2	3,4	22341,5	0,2
SM 2	San miguel	651,8	21,7	4362,0	20,2	8,8	0,0242	0,0003	0,0781	0,0004	0,0001	12482,2	12,5	32338,7	0,3
ME(A)	Esperanza	146,8	21,5	730,4	4,5	18,1	0,0054	0,0003	0,0131	0,0001	0,0003	2259,9	2,3	0,0	0,0
MR	Monte Romero	134,9	12,9	338,0	16,2	463,8	0,0050	0,0002	0,0061	0,0003	0,0071	2155,2	2,2	0,0	0,0
Conf 1	Confesionarios	1079,2	1,9	5062,0	7,6	2,3	0,0400	0,0000	0,0906	0,0001	0,0000	16383,8	16,4	424667,3	0,4
Conf 2	Confesionarios	2076,0	6,8	9284,0	19,5	9,9	0,0769	0,0001	0,1662	0,0004	0,0002	29026,9	29,0	250792,6	0,3
Conf 3	Confesionarios	2790,0	10,0	12030,0	25,2	11,6	0,1034	0,0002	0,2154	0,0005	0,0002	37887,3	37,9	327346,5	0,3
Alm 1	Almagra	627,6	398,2	2230,6	881,2	2074,5	0,0233	0,0063	0,0399	0,0160	0,0317	12951,4	13,0	559500,9	0,6
Alm 2	Almagra	15,3	0,5	13,7	112,9	38,0	0,0006	0,0000	0,0002	0,0021	0,0006	385,8	0,4	5000,5	0,0
Alm 3	Almagra	357,0	163,0	1813,0	48,0	942,0	0,0132	0,0026	0,0325	0,0009	0,0144	7187,9	7,2	621035,8	0,6
ST 1	San Telmo	774,2	76,0	276,0	152,4	173,8	0,0287	0,0012	0,0049	0,0028	0,0027	5573,3	5,6	48153,1	0,0
ST 2	San Telmo	1000,2	87,4	1293,4	177,0	263,6	0,0371	0,0014	0,0232	0,0032	0,0040	8909,4	8,9	230931,3	0,2
ST 3	San Telmo	493,6	92,3	1456,2	70,2	210,6	0,0183	0,0015	0,0261	0,0013	0,0032	6203,0	6,2	267968,6	0,3
ST 4	San Telmo	151,5	20,0	148,5	39,1	75,2	0,0056	0,0003	0,0027	0,0007	0,0011	1441,7	1,4	622832,3	0,6
ST 5	San Telmo	288,8	16,4	241,8	81,8	178,1	0,0107	0,0003	0,0043	0,0015	0,0027	2572,9	2,6	66690,7	0,1
ST 6	San Telmo	95,1	8,1	84,5	34,5	55,2	0,0035	0,0001	0,0015	0,0006	0,0008	947,7	0,9	818779,8	0,8
ST 7	San Telmo	27,6	4,3	31,0	10,0	17,2	0,0010	0,0001	0,0006	0,0002	0,0003	341,9	0,3	29541,1	0,0
Carp	El Carpio	88,9	3,2	633,8	7,8	19,8	0,0033	0,0001	0,0113	0,0001	0,0003	1831,3	1,8	31644,0	0,0
AngL	Angelita						0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	28,1	0,0	2431,5	0,0
Th1	Tharsis	222,3	118,7	1381,3	4,9	4,4	0,0082	0,0019	0,0247	0,0001	0,0001	4190,5	4,2	0,0	0,0
Th2	Tharsis	2898,2	129,1	933,9	477,6	498,5	0,1074	0,0020	0,0167	0,0087	0,0076	19799,8	19,8	0,0	0,0
Th3	Tharsis	69,1	3,0	70,1	5,1	3,3	0,0026	0,0000	0,0013	0,0001	0,0001	573,2	0,6	24760,6	0,0
Th4	Tharsis	584,0	81,2	405,7	88,4	51,2	0,0216	0,0013	0,0073	0,0016	0,0008	4506,1	4,5	0,0	0,0
Th5	Tharsis	521,9	26,2	103,2	61,2	32,7	0,0193	0,0004	0,0018	0,0011	0,0005	3600,4	3,6	93321,1	0,1
Th6	Tharsis	566,4	122,6	669,2	29,5	11,7	0,0210	0,0019	0,0120	0,0005	0,0002	4946,4	4,9	128209,7	0,1
Th8	Tharsis	3211,7	342,3	6151,3	359,2	1083,7	0,1190	0,0054	0,1101	0,0065	0,0166	32393,4	32,4	979575,7	9,8
Th9	Tharsis	504,3	123,8	244,9	63,4	23,6	0,0187	0,0019	0,0044	0,0012	0,0004	4545,1	4,5	39269,6	0,0
Th10	Tharsis	268,3	19,1	339,2	38,1	48,6	0,0099	0,0003	0,0061	0,0007	0,0007	2436,4	2,4	0,0	0,0
Th11	Tharsis	1145,2	64,8	349,7	82,2	197,4	0,0424	0,0010	0,0063	0,0015	0,0030	7999,5	8,0	0,0	0,0
Th12	Tharsis	2759,2	79,6	490,4	138,9	199,0	0,1023	0,0013	0,0088	0,0025	0,0030	17101,9	17,1	0,0	0,0
Th13	Tharsis	654,7	44,9	17,1	94,1	38,0	0,0243	0,0007	0,0003	0,0017	0,0006	4055,5	4,1	0,0	0,0
Th15	Tharsis	594,1	122,3	3011,1	43,0	241,8	0,0220	0,0019	0,0539	0,0008	0,0037	10100,8	10,1	0,0	0,0
Th16	Tharsis	1473,3	98,2	3620,8	278,4	447,1	0,0546	0,0015	0,0648	0,0051	0,0068	16219,7	16,2	0,0	0,0
Th17	Tharsis	2344,0	158,6	2461,8	441,4	588,4	0,0869	0,0025	0,0441	0,0080	0,0090	20300,3	20,3	0,0	0,0
Th18	Tharsis	313,4	14,5	315,1	50,8	50,6	0,0116	0,0002	0,0056	0,0009	0,0008	2937,8	2,9	0,0	0,0
Th20	Tharsis	363,6	15,4	391,5	36,7	57,4	0,0135	0,0002	0,0070	0,0007	0,0000	3393,0	3,4	0,0	0,0
Th21	Tharsis	1461,5	133,6	25120,0	352,0	1535,3	0,0542	0,0021	0,4498	0,0064	0,0235	56750,9	56,8	0,0	0,0
Th22	Tharsis	1247,8	275,4	8901,5	64,3	506,1	0,0462	0,0043	0,1594	0,0012	0,0077	25368,4	25,4	0,0	0,0
Th23	Tharsis	483,8	98,6	3609,9	28,7	218,1	0,0179	0,0016	0,0646	0,0005	0,0033	10701,8	10,7	0,0	0,0
Th24	Tharsis	149,5	9,4	200,7	14,1	19,4	0,0055	0,0001	0,0036	0,0003	0,0003	2193,7	2,2	0,0	0,0
Th25	Tharsis	1049,1	303,2	8279,4	80,0	1369,1	0,0389	0,0048	0,1482	0,0015	0,0209	25091,0	25,1	0,0	0,0
Th27	Tharsis	753,8	611,3	282,9	253,7	2550,8	0,0279	0,0096	0,0051	0,0046	0,0390	10326,9	10,3	89224,4	0,1
Th28	Tharsis														

Sample	Name	Al	Fe	Cu	Zn	Carga de Al (g/día)	Carga de Al (Kg/día)	Carga de Fe (g/día)	Carga de Fe (Kg/día)	Carga de Cu (g/día)	Carga de Cu (Kg/día)	Carga de Zn (g/día)	Carga de Zn (Kg/día)	Al (T/año)	Cu (T/año)	Zn (T/año)
TSR.A	Tinto SF Rosa	0,077	0,596	0,016	0,060	26627,2	26,6	205914,6	205,9	5562,7	5,6	20618,5	20,6	9,72	2,03	7,53
TSR.B	Tinto SF Rosa	0,073	0,467	0,012	0,047	633,3	0,6	4033,2	4,0	103,0	0,1	402,4	0,4	0,23	0,04	0,15
Túnel 16	La Naya	0,502	2,296	0,143	0,336	325298,2	325,3	1487794,1	1487,8	92913,1	92,9	217605,0	217,6	118,73	33,91	79,43
ESC 1	La Naya	0,473	3,284	0,009	0,126	12258,2	12,3	85112,1	85,1	229,4	0,2	3271,7	3,3	4,47	0,08	1,19
ESC 2	La Naya	0,224	1,355	0,010	0,039	29050,6	29,1	175672,3	175,7	1344,8	1,3	5084,3	5,1	10,60	0,49	1,86
POD 2	La Poderosa	0,356	1,445	0,148	0,069	92315,0	92,3	374415,4	374,4	38431,9	38,4	17846,4	17,8	33,69	14,03	6,51
SPI(A)	San Platon	0,288	1,562	0,058	0,219	49733,2	49,7	269994,2	270,0	10025,7	10,0	37852,8	37,9	18,15	3,66	13,82
Túnel 4	Tintillo	0,824	3,733	0,210	0,180	71226,8	71,2	322529,1	322,5	18129,0	18,1	15558,0	15,6	26,00	6,62	5,68
EAT 1	Tintillo	2,855	2,672	0,194	0,615	7400627,4	7400,6	6926824,7	6926,8	503442,3	503,4	1593615,6	1593,6	2701,23	183,76	581,67
EAT 2	Tintillo	3,331	4,194	0,197	0,793	575670,3	575,7	724740,8	724,7	34012,0	34,0	137110,7	137,1	210,12	12,41	50,05
EAT 3	Tintillo	2,035	1,906	0,148	0,427	3517325,7	3517,3	3292928,7	3292,9	255494,3	255,5	737530,9	737,5	1283,82	93,26	269,20
EAT 4	Tintillo	1,782	2,590	0,094	0,510	308013,3	308,0	447519,6	447,5	16317,9	16,3	88176,5	88,2	112,42	5,96	32,18
LC(A)	Licor de Cu	1,604	34,188	0,502	0,504	415728,9	415,7	886144,4	886,4	130118,8	130,1	130629,0	130,6	151,74	47,49	47,68
MC(A)	Concepción vertida Carta	0,178	0,949	0,028	0,062	76953,9	77,0	410087,3	410,1	12222,2	12,2	26604,2	26,6	28,09	4,46	9,71
MC 2	Concepción escombros 1	0,113	0,022	0,004	0,002	6842,7	6,8	1346,2	1,3	263,0	0,3	108,1	0,1	2,50	0,10	0,04
MC 3	Concepción escombros 2	0,163	0,220	0,009	0,007	14064,2	14,1	18993,3	19,0	757,0	0,8	638,8	0,6	5,13	0,28	0,23
ANG 1	Angosturas	0,100	0,077	0,024	0,007	17339,3	17,3	13225,5	13,2	4141,5	4,1	1219,0	1,2	6,33	1,51	0,44
TT2	Nacimiento Tinto	0,139	0,897	0,000	0,022	3602,4	3,6	23246,0	23,2	11,0	0,0	565,7	0,6	1,31	0,00	0,21
TT4	Nacimiento Tinto	4,112	19,367	0,170	0,166	106588,0	106,6	502000,2	502,0	4395,7	4,4	4290,1	4,3	38,90	1,60	1,57
TT5	Nacimiento Tinto	0,005	0,390	0,000	0,005	119,0	0,1	10117,8	10,1	0,3	0,0	128,5	0,1	0,04	0,00	0,05
PFe1	Peña Hierro	0,779	4,982	0,044	0,062	168200,6	168,2	1076178,0	1076,2	9489,0	9,5	13354,9	13,4	61,39	3,46	4,87
PFe2	Peña Hierro	0,150	0,974	0,012	0,050	9747,8	9,7	63104,4	63,1	722,2	0,8	3233,4	3,2	3,56	0,29	1,18
PFe3	Peña Hierro	4,121	0,530	0,618	0,489	534127,1	534,1	68698,4	68,7	80057,6	80,1	63335,7	63,3	194,96	29,22	23,12
LgX	Laguna acida	0,304	0,658	0,070	0,061	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Perru	personal	0,439	2,559	0,028	0,050	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
SM1	San miguel	0,244	1,038	0,008	0,014	15824,2	15,8	67275,4	67,3	546,4	0,5	933,6	0,9	5,78	0,20	0,34
SM2	San miguel	0,652	4,362	0,022	0,009	16894,7	16,9	113063,0	113,1	561,4	0,6	227,6	0,2	6,17	0,20	0,08
ME(A)	Esperanza	0,147	0,730	0,022	0,018	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
MR	Monte Romero	0,135	0,338	0,013	0,464	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Conf 1	Confesionarios	1,079	5,062	0,002	0,002	27972,9	28,0	131207,0	131,2	48,1	0,0	60,5	0,1	10,21	0,02	0,02
Conf 2	Confesionarios	2,076	9,284	0,007	0,010	17936,6	17,9	80213,8	80,2	59,1	0,1	85,3	0,1	6,55	0,02	0,03
Conf 3	Confesionarios	2,790	12,030	0,010	0,012	24105,6	24,1	103939,2	103,9	86,2	0,1	100,0	0,1	8,80	0,03	0,04
Alm 1	Almagra	0,628	2,231	0,398	2,075	27113,6	27,1	96362,5	96,4	17203,6	17,2	89619,5	89,6	9,90	6,28	32,71
Alm 2	Almagra	0,015	0,014	0,001	0,038	198,7	0,2	177,2	0,2	6,9	0,0	49,2	0,5	0,07	0,00	0,18
Alm 3	Almagra	0,357	1,813	0,163	0,942	30844,8	30,8	156643,2	156,6	14083,2	14,1	81388,8	81,4	11,26	5,14	29,71
ST1	San Telmo	0,774	0,276	0,076	0,174	6689,1	6,7	2384,6	2,4	566,8	0,7	1501,8	1,5	2,44	0,24	0,55
ST2	San Telmo	1,000	1,293	0,087	0,264	25925,2	25,9	33524,9	33,5	2289,9	2,3	6832,5	6,8	9,46	0,83	2,49
ST3	San Telmo	0,494	1,456	0,092	0,211	21323,5	21,3	62907,8	62,9	3989,1	4,0	9097,9	9,1	7,78	1,46	3,32
ST4	San Telmo	0,152	0,148	0,020	0,075	65456,6	65,5	64143,4	64,1	8627,9	8,6	32469,1	32,5	23,89	3,15	11,85
ST5	San Telmo	0,289	0,242	0,016	0,178	7485,7	7,5	6267,5	6,3	423,2	0,4	4616,9	4,6	2,73	0,15	1,69
ST6	San Telmo	0,095	0,085	0,008	0,055	82131,8	82,1	73008,0	73,0	7031,2	7,0	47710,1	47,7	29,98	2,57	17,41
ST7	San Telmo	0,028	0,031	0,004	0,017	2386,4	2,4	2678,4	2,7	375,0	0,4	1490,2	1,5	0,87	0,14	0,54
Carp	El Carpio	0,089	0,634	0,003	0,020	1536,2	1,5	10952,1	11,0	55,7	0,1	342,1	0,3	0,56	0,02	0,12
AngL	Angelita	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th1	Tharsis	0,222	1,381	0,119	0,004	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th2	Tharsis	2,898	0,934	0,129	0,498	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th3	Tharsis	0,069	0,070	0,003	0,003	2987,0	3,0	3030,4	3,0	127,7	0,1	143,8	0,1	1,09	0,05	0,05
Th4	Tharsis	0,584	0,406	0,081	0,051	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th5	Tharsis	0,522	0,103	0,026	0,033	13526,4	13,5	2675,7	2,7	687,0	0,7	848,1	0,8	4,94	0,25	0,31
Th6	Tharsis	0,566	0,669	0,123	0,012	14680,6	14,7	17344,4	17,3	3170,2	3,2	303,7	0,3	5,36	1,16	0,11
Th8	Tharsis	3,212	6,151	0,342	1,084	971218,1	971,2	1860153,1	1860,2	103508,5	103,5	327710,9	327,7	354,49	37,78	119,61
Th9	Tharsis	0,504	0,245	0,124	0,024	4356,7	4,4	2115,8	2,1	1069,2	1,1	204,3	0,2	1,59	0,39	0,07
Th10	Tharsis	0,268	0,339	0,019	0,049	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th11	Tharsis	1,145	0,350	0,065	0,197	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th12	Tharsis	2,759	0,490	0,080	0,199	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th13	Tharsis	0,655	0,017	0,045	0,038	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th15	Tharsis	0,594	3,011	0,122	0,242	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th16	Tharsis	1,473	3,621	0,098	0,447	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th17	Tharsis	2,344	2,462	0,159	0,588	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th18	Tharsis	0,313	0,315	0,015	0,051	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th20	Tharsis	0,364	0,392	0,015	0,057	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th21	Tharsis	1,462	25,120	0,134	1,535	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th22	Tharsis	1,248	8,902	0,275	0,506	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th23	Tharsis	0,484	3,610	0,099	0,218	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th24	Tharsis	0,150	0,201	0,009	0,019	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th25	Tharsis	1,049	8,279	0,303	1,369	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
Th27	Tharsis	0,754	0,283	0,611												