

Origen y movilidad del talio en la Faja Pirítica Ibérica

Origin and mobility of thallium in the Iberian Pyrite Belt

Rafael León^{1*}, Carlos R. Cánovas¹, M. Dolores Basallote², Francisco Macías¹, Ricardo Millán-Becerro¹, Raúl Moreno-González³, Jonatan Romero-Matos¹, José Miguel Nieto¹

¹ Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales Salud y Medioambiente (RENSMA), Universidad de Huelva, Campus "El Carmen", 21071, Huelva, España. <https://orcid.org/0000-0003-4252-6396>, <https://orcid.org/0000-0002-2860-5154>, <https://orcid.org/0000-0003-4083-6040>, <https://orcid.org/0000-0002-0173-2372>, <https://orcid.org/0000-0002-8010-2060>, <https://orcid.org/0000-0002-0086-252X>

² Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía (ICMAN), CSIC, Campus Río San Pedro S/N, 11519, Puerto Real, Cádiz. España. <https://orcid.org/0000-0003-2011-3806>

³ Departamento de Ciencias de la Tierra, Instituto Universitario de Investigación Marina (INMAR), Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, S/N, 11510, Puerto Real, Cádiz, España. <https://orcid.org/0000-0002-5679-2110>

*Correspondencia: rafael.leon@dct.uhu.es

RESUMEN

El talio (TI) es un elemento no esencial para los seres vivos y un metal ubicuo en la corteza terrestre, con una concentración media de alrededor de 0.5 mg/kg. Este metal se obtiene comúnmente como subproducto durante el procesamiento de concentrados de pirita y sulfuros polimetálicos (Cu-Pb-Zn). El TI puede exhibir un alto potencial de citotoxicidad y genotoxicidad para los seres humanos en sus dos estados de oxidación principales (I y III). El contenido de TI de suelos y aguas superficiales está fuertemente condicionado por el sustrato geológico, y aunque las concentraciones en suelos oscilan entre 0.1 y 2 mg/kg, se pueden observar elevadas concentraciones en la corteza terrestre asociadas a sulfuros o minerales ricos en potasio. La meteorización de rocas ricas en estos minerales conduce a niveles crecientes de este metal en suelos, aguas y sedimentos. En el presente trabajo se analiza el origen, la movilidad y el destino final del TI en áreas afectadas por drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica, uno de los distritos de sulfuros masivos polimetálicos más importantes del mundo.

Palabras clave: talio, drenaje ácido de mina; sulfuros masivos; estuario Ría de Huelva; río Tinto; río Odiel.

ABSTRACT

Thallium (TI) is a non-essential element for living beings and is a ubiquitous metal in the Earth's crust, with an average concentration of approximately 0.5 mg/kg. This metal is commonly recovered as a byproduct during the processing of pyrite concentrates and polymetallic sulfides (Cu-Pb-Zn). TI may exhibit a high potential for cytotoxicity and genotoxicity to humans in its two major oxidation states (I and III). The TI content of soils and surface waters is strongly conditioned by the geological substrate. Although surface concentrations of TI in soils range between 0.1 and 2 mg/kg, elevated concentrations of TI found in the Earth's crust are associated with sulfides or potassium-rich minerals. The weathering of rocks rich in these minerals leads to increasing levels of this metal in soils, waters and sediments. The present study examines the origin, mobility and ultimate fate of TI in areas affected by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt, one of the most significant polymetallic massive sulfide districts globally.

Keywords: thallium, acid mine drainage; massive sulfides; Ría de Huelva estuary; Tinto River; Odiel River.

Recibido el 11 de febrero de 2025; Aceptado el 9 de abril de 2025; Publicado online el 2 de diciembre de 2025

Cómo citar: León, R. et al. (2025). Origen y movilidad del talio en la Faja Pirítica Ibérica. *Estudios Geológicos*, 81(1), 1126. <https://doi.org/10.3989/egool.45699.1126>

Copyright: ©2025 CSIC. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0)

Introducción

El talio (Tl) es un metal altamente tóxico y no esencial para los organismos vivos, que genera una gran preocupación, dado que está considerado como contaminante prioritario a nivel mundial en las regulaciones internacionales (e.g., Comisión Europea, 2000; USEPA, 2015), debido a su capacidad de causar efectos adversos en la salud humana y los ecosistemas. La toxicidad y movilidad del talio en los sistemas ambientales depende del estado de oxidación de este elemento. Generalmente en condiciones ambientales el Tl se presenta en forma de Tl (I) (Vink, 1993), siendo predominante en forma de catión libre Tl^+ en aguas naturales (Lin y Nriagu, 1999), sin embargo, debido a la oxidación fotoquímica o actividad bacteriana también ha sido detectado Tl (III) en aguas naturales (Nriagu, 1998). Tanto el Tl (I) monovalente como Tl (III) trivalente pueden constituir un riesgo para la salud humana y ambiental, sin embargo, la variante más común (Tl (I)) es más citotóxica (Rodríguez-Mercado et al., 2017). La toxicidad de este metal para los organismos vivos se debe a su capacidad de absorción a través de la piel y mucosas, y su movilidad y acumulación hacia los huesos, médula renal, e incluso a veces, al sistema nervioso central (Gómez-González et al., 2015). Este elemento se puede excretar mediante la orina, sin embargo, también puede atravesar la placenta o transferirse a través de la leche materna hacia la descendencia. Por todo ello, la exposición al talio, debido principalmente a la inhalación de partículas o ingestión de alimentos o agua contaminados, puede tener graves consecuencias para la salud, con posibilidad de provocar efectos citotóxicos y genotóxicos significativos. Debido a su toxicidad, el Tl ha sido usado históricamente como aditivo en venenos e insecticidas. Actualmente, sus aplicaciones han sido ampliadas a su uso en imágenes cardiovasculares, en equipos para la detección de radiación gamma, en superconductores de alta temperatura o en diversos componentes para equipos de medición, entre otros usos (USGS, 2024).

El Tl es un elemento relativamente abundante en la corteza terrestre, con una media de 0.5 mg/kg (Rudnick y Gao, 2003). Su producción global anual fue de en torno a 10000 kg en 2023 (USGS, 2024), principalmente como subproducto del proceso de tostación de menas de sulfuros de Cu, Pb, o Zn, entre otros, o de concentrados ricos en pirita (Dill, 2010; USGS, 2024). Por ello, las reservas globales de Tl son muy difíciles de estimar. En cuanto a la geoquímica de este metal, está intrínsecamente ligada a su afinidad por ciertos minerales o elementos. Así, este mineral puede tener un comportamiento litófilo, reemplazando a K^+ , Rb^+ y Sr^{2+} en micas y feldespatos (Tremel et al., 1997; Law y Turner, 2011), o calcófilo, incorporándose como impureza en los sulfuros (Lis et al., 2003; Liu et al., 2020; Wang et al., 2020; Yin et al., 2021). La presencia del Tl en la estructura cristalina de los sulfuros hace que la resistencia a la oxidación de dichos minerales disminuya, favoreciendo su disolución (Migaszewski y Gałuszka, 2021). En relación a ello, la contaminación antropogénica por Tl en suelos, aguas y sedimentos se encuentra ligada principalmente a la minería de sulfuros y carbón mediante la extracción de sulfuros ricos en Tl (Vanek et al., 2013; Romero et al., 2015) el drenaje ácido de mina (AMD) (Casiot et al., 2011), o vertidos accidentales en balsas de lodos (Martín et al., 2004). Además, los principales aportes de Tl a la atmósfera están relacionados con procesos industriales que utilizan estos sulfuros u otros minerales ricos en Tl, como la combustión de carbón en centrales eléctricas o fundición de metales (Kazantzis, 2000; Zhuang et al., 2012; Karbowska, 2016), plantas de producción de ácido sulfúrico (Oliveira et al., 2012) o cementeras (Kersten et al., 2014). A pesar de los esfuerzos por comprender las fuentes y el destino del Tl en sistemas ambientales, y de mitigar la contaminación ocasionada por este metal, especialmente en áreas mineras con presencia de sulfuros, aún existen muchas incógnitas sobre su origen, movilidad y destino. En este trabajo se abordan algunas de estas cuestiones en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una gran provincia metalogénica que podría ser considerada un laboratorio natural para entender el comportamiento del Tl en áreas fuertemente afectadas por AMD.

Zona de estudio

La FPI, situada en el suroeste de la Península Ibérica, es una de las mayores provincias metalogénicas de sulfuros masivos polimetálicos, con una extensión de unos 200 km largo y 40 km de ancho en dirección aproximada E-O, que abarca desde Sevilla y Huelva hasta el sur de Portugal. Sus reservas, estimadas en 1700 millones de toneladas, representan el 22% de los depósitos volcanogénicos de sulfuros masivos polimetálicos.

cos de clase mundial (Sáez et al., 1999; Tornos, 2006). Geológicamente, la FPI se encuentra dividida en tres unidades litoestratigráficas principales, con unidades sedimentarias del Paleozoico Superior intercalando con rocas volcánicas y sulfuros masivos, que de muro a techo son: Grupo Pizarroso-Cuarcítico (Grupo PQ), Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS) y Grupo Culm (Tornos, 2008). El grupo PQ se trata de una secuencia detrítica monótona con potencia mínima de 2000 m, donde alternan pizarras y cuarcitas de edad Devónico superior con rasgos de plataforma epicontinental estable (Moreno et al., 1996). En cuanto al CVS, tiene potencia variable, entre 0-1300 m, y está compuesta por una alternancia de episodios volcánicos félsicos y máficos intercalados con una secuencia sedimentaria siliciclástica-volcanoclástica y depósitos de origen químico (jaspes y sulfuros masivos) con edad Devónico Superior-Carbonífero inferior (Oliveira, 1990). Esta unidad está dominada espacialmente por rocas volcánicas félsicas (60% aprox.), sobre las pizarras y rocas máficas (20% cada una) (Tornos, 2006). El grupo Culm, por su parte, es una potente serie de hasta 3000 m donde alternan pizarras, grauvacas y en menor medida conglomerados, representativos de un depósito turbidítico sin-orogénico de edad Carbonífero, relacionado con la colisión Varisca (Moreno, 1993). Finalmente, todos estos materiales fueron sometidos a un metamorfismo de bajo grado durante la orogenia Varisca (Silva et al., 1990; Alonso et al., 1999), formando un sistema de abanicos imbricados con 150 km de largo y 10-15 km de potencia, y posteriormente cubierto de manera parcial por secuencias carbonatadas y detríticas neógenas. Como se ha mencionado, el CVS alberga numerosos depósitos polimetálicos de sulfuros masivos. Esta riqueza de sulfuros ha llevado a la explotación de los recursos de la zona durante los últimos 4500 años, desde tiempos pre-romanos (Nocete, 2006), si bien, el asentamiento de las grandes compañías mineras británicas hizo que fuera más intensa desde 1850 (Oliás y Nieto, 2015). Fruto de esta explotación histórica, la FPI presenta un legado minero y medioambiental importante, con más de 100 minas abandonadas (Grande, 2016). La exposición de sulfuros a la acción del agua, oxígeno y microorganismos genera lixiviados ácidos, con gran cantidad de sulfatos y metal(oid)es, conocidos como AMD. En este sentido, la intensa actividad minera en la zona ha dejado un amplio legado de galerías, cortas, escombreras u otros residuos abandonados en la FPI, donde se produce la oxidación de sulfuros, generando hasta 1 m³/s de AMD en época de estiaje (Ayora et al., 2016).

Materiales y métodos

Este trabajo se realiza en base a 562 muestras ambientales sólidas y líquidas. Las muestras líquidas (n=358) fueron obtenidas de diferentes cuerpos de agua (AMDs, ríos y arroyos, estuarios y aguas marinas). Las muestras de AMD, ríos y arroyos fueron tomadas durante el periodo 2011-2021 en diferentes puntos de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel. Por otro lado, las muestras de agua de mar y estuario se recogieron en campañas de muestreo realizadas entre 2017 y 2019. Para la toma de muestras se utilizaron botellas de polietileno de alta densidad (HDPE) previamente descontaminadas con ácido nítrico Merck Suprapur® al 10% (v/v) (excepto para las muestras de agua de mar, para las cuales se utilizó ácido clorhídrico en las mismas condiciones) y enjuagadas con agua milli-Q. Las muestras se filtraron a través de filtros Milipore de 0.22 µm de diámetro de poro, aciduladas a pH <2 (2%) con ácido nítrico Merck Suprapur® y refrigeradas hasta su análisis. La temperatura, conductividad eléctrica (CE), pH y potencial redox (ORP) fueron determinadas *in situ* mediante un equipo portátil Crison MM40+, previamente calibrado con soluciones estándar para pH (4.01 y 7.00 a 25 °C); CE (147 µS/cm, 1413 µS/cm y 12.88 mS/cm a 25 °C); y ORP (220 mV y 470 mV a 25 °C). Las medidas de ORP obtenidas en campo, utilizando el sistema de electrodos Pt-Ag/AgCl, fueron corregidas según la temperatura y ajustadas al electrodo de hidrógeno para obtener valores de Eh (Nordstrom y Wilde, 1998).

Adicionalmente, se tomaron un total de 203 muestras sólidas (muestras de roca, residuos mineros, precipitados férricos, sedimentos estuarinos y sales evaporíticas) durante los mismos periodos que para las muestras de agua, y se secaron a temperatura ambiente, para su posterior caracterización química y mineralógica. Para analizar químicamente las muestras sólidas, se separó una alícuota y se le realizó una digestión multiácida para su total disolución. El análisis de los elementos mayoritarios (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Si y Zn) y de elementos traza (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Li, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sr, Sn, Ti, Tl, U y V) disueltos se realizó mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) en

un espectrómetro Jobin Yvon (JY ULTIMA 2) y mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en un espectrómetro iCAP TQ, respectivamente, en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. Para evaluar la precisión analítica, que estuvo por debajo del 5% en todas las muestras, se realizaron análisis por triplicado. Además, dicha precisión analítica fue confirmada mediante el uso de materiales de referencia (NIST-1640, SLEW-3, CASS-6, NASS-7). También se incluyeron blancos de muestra en cada lote analítico, quedando todos los elementos por debajo del límite de detección. Por otro lado, otra alícuota de los sólidos fue caracterizada mineralógicamente mediante difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance con radiación Cu K α , y mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) JEOL JSM-IT500HR con un equipo de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) Oxford XMax 150 acoplado.

Finalmente, se llevo a cabo una recopilación de datos de Tl de diversas fuentes. En este sentido, se obtuvieron datos de hasta 203 muestras de rocas encajantes de la FPI (ITGE, 1999; Codeço et al., 2018) y datos de 12 muestras de gossan (Hunt et al., 2016).

Resultados

Fuente del Talio en la FPI

Como se ha mencionado anteriormente, el Tl puede tener un comportamiento calcófilo o litófilo, con lo que su origen en la FPI podría estar relacionado con la alta concentración de sulfuros, o con las rocas encajantes que presenten alto contenido en fesdespatos alcalinos y micas ricas en K. La media del contenido en Tl en las rocas volcánicas de la FPI, uno de los principales tipos de roca encajante de los sulfuros, es de 0.53 mg/kg (mediana = 0.31 mg/kg; n = 203) (Tabla 1). Dentro de este grupo, se observan ligeras diferencias según el tipo de roca volcánica; las rocas félsicas son las que presentan mayores valores de Tl (mediana = 0.38 mg/kg; n = 130), con menores valores para las rocas máficas (mediana = 0.25 mg/kg; n = 44) e intermedias (mediana = 0.20 mg/kg; n = 29). Por otro lado, otra roca encajante importante en la FPI, como son las metapelitas, presentan valores muy similares a las rocas volcánicas según Luz et al. (2019) (media de 0.60 mg/kg de Tl), con ligeras diferencias entre las concentraciones que presentan las rocas del grupo PQ (media = 0.49 mg/kg; n = 43) y CVS (media = 0.65 mg/kg; n = 89). Dentro de las rocas volcánicas, que carecen normalmente de sulfuros, el Tl se encuentra enriquecido en los silicatos ricos en K⁺ (Rader et al., 2018) y su comportamiento puede estar ligado al de elementos como el K, Rb, Cs, Sr y Ba, que pueden presentar un comportamiento litófilo en las rocas ígneas (White, 2013). En este sentido, en la figura 1 se puede observar la correlación del Tl con algunos de estos elementos en las rocas volcánicas de la FPI, cómo es el caso del K, Rb, Cs o Ba. Además, también se ha apreciado una cierta correlación del Tl con U y Th (Figura 1). Finalmente, al contrario de lo esperado, en la figura 1 se muestra cómo el Tl presenta una pobre correlación negativa con el Sr, hecho que también ocurre con elementos como el Fe o Na.

Tabla 1.— Parámetros estadísticos de las concentraciones de Tl en distintos tipos de rocas y residuos. Datos de sulfuros, residuos y una parte del gossan (47 muestras), provenientes de este estudio. Datos de roca encajante (ITGE, 1999; Codeço et al., 2018) y muestras restantes del gossan (12 muestras; Hunt et al., 2016) tomadas de bibliografía.

| | Rocas encajantes (n = 203) | Sulfuros (n = 37) | Gossan (n = 59) | Residuos (n = 54) |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| | <i>mg/kg</i> | <i>mg/kg</i> | <i>mg/kg</i> | <i>mg/kg</i> |
| Máximo | 9.23 | 129 | 18.2 | 59.4 |
| Media | 0.53 | 27.1 | 1.80 | 12.7 |
| Mediana | 0.31 | 11.8 | 0.40 | 7.04 |
| Mínimo | 0.05 | 0.10 | 0.10 | 0.58 |
| Desv. estándar | 1.06 | 34.6 | 3.11 | 13.6 |

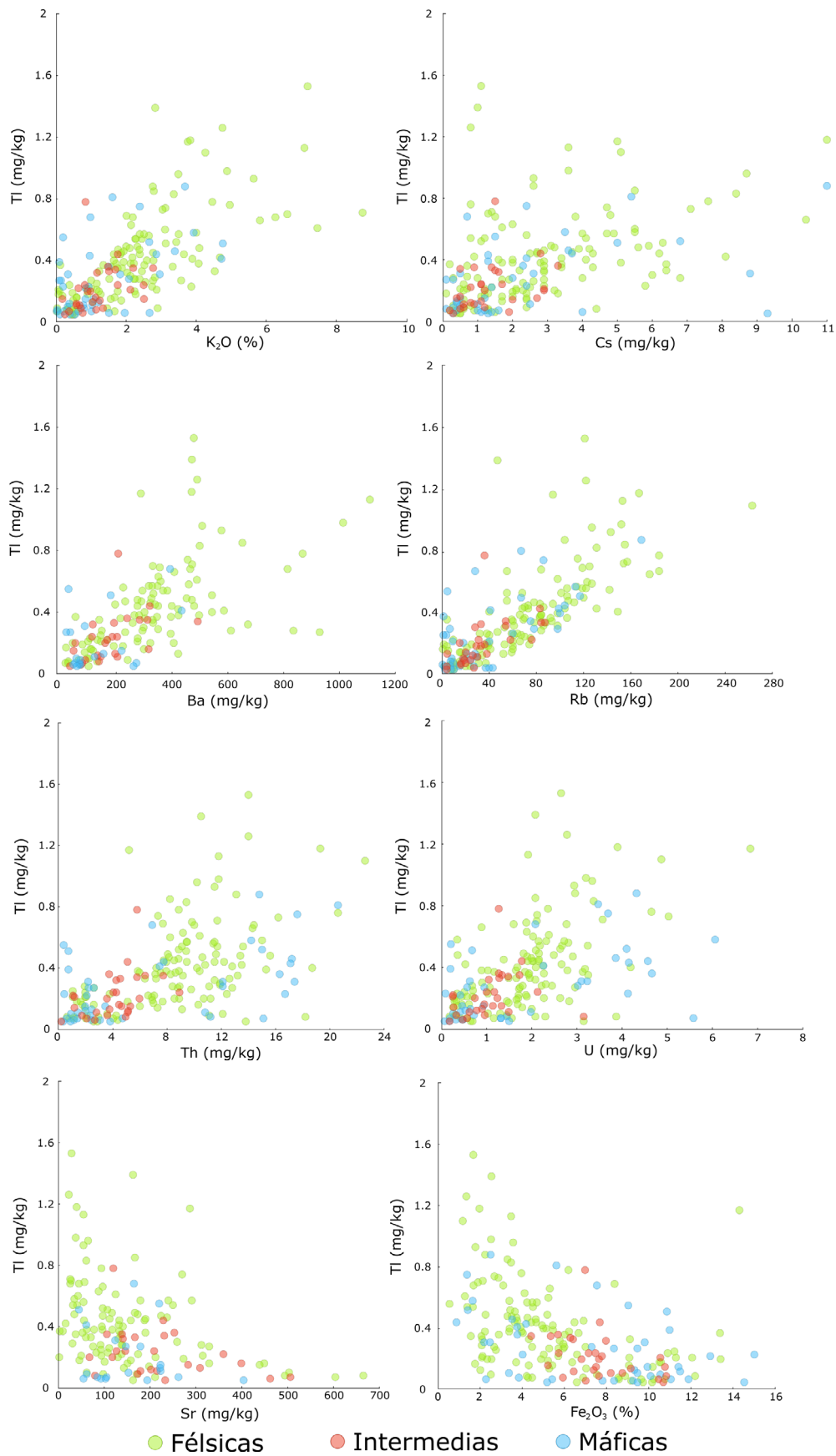


Figura 1.— Relación entre la concentración de TI y otros elementos presentes en las rocas volcánicas félicas, intermedias y máficas de la FPI (ITGE, 1999; Codeço et al., 2018).

En cuanto a los sulfuros de la FPI, éstos tienen contenidos muy superiores, con una media de 27.1 mg/kg (Tabla 1), encontrándose dentro del rango de concentración observada en otras zonas del mundo (por ejemplo, 1.9-56 mg/kg de Tl; Yang et al., 2009). Según Rader et al. (2018), el enriquecimiento de Tl en los sulfuros ha sido asociado históricamente con sulfuros con altos contenidos en Pb y As, teniendo los sulfuros de Fe un empobrecimiento en Tl. Sin embargo, no se ha observado dicha correlación entre el Tl y As, Pb o algún otro metal(oide) de los sulfuros.

Estas altas concentraciones en Tl presentes en los sulfuros en comparación con la roca encajante, los señalan como posible fuente de Tl en la FPI. De hecho, aunque los sulfuros son estables bajo condiciones reductoras, al ser expuestos en superficie al contacto con agua, oxígeno y acción microbiana se produce su oxidación, generándose un AMD cargado en metal(oid)es y un tipo de roca meteorizada enriquecida en óxidos-oxihidróxidos (de Fe, generalmente). Estas rocas meteorizadas, comúnmente conocidas como gossan, presentan un contenido en Tl muy bajo respecto al de los sulfuros (media de 1.8 mg/kg en el gossan; Tabla 1), lo que sugiere la liberación del Tl desde el sulfuro al entorno a través del AMD. El agotamiento de Tl, junto con otros elementos típicos de los sulfuros, como S, Mo, Hg, Cd o Se, ha sido descrito anteriormente por Capitán (2006). Sin embargo, existen algunos casos en los que, posiblemente, por la presencia de piritita residual debido a una oxidación ineficiente o la disolución incongruente de algunos aluminosilicatos, provoca que valores altos de Tl puedan observarse en algunos de estos gossan (máximo de 18.2 mg/kg; Tabla 1).

Por otro lado, en ocasiones los sulfuros en los entornos mineros son acumulados en escombreras, balsas de lodos, residuos de tostación de piritita, escorias, etc. Este conjunto de residuos también puede suponer una fuente importante de Tl al medio, ya que se encuentran expuestos a condiciones que facilitan su movilidad, y en concentraciones importantes (media de 12.7 mg/kg; Tabla 1), aunque algo menores a las que se encuentran en el sulfuro masivo, debido a su posible mezcla con roca encajante u otros residuos con contenidos menores en Tl.

El AMD como agente movilizador del Talio.

Como se ha comentado, los sulfuros son las litologías que mayor contenido en Tl contienen y al oxidarse generan un lixiviado ácido rico en metales donde se libera la mayor parte del Tl que originalmente contenían los sulfuros. Además, estos lixiviados disuelven la roca encajante, que puede contener minerales con cierto contenido en Tl, y por tanto pueden suponer un aporte, aunque menor, al AMD. Debido a estos procesos, el AMD transporta una alta cantidad de Tl, con una media en la FPI de 242 µg/L (n = 109; Tabla 2), si bien, esta media está condicionada por valores extremos que se han muestreado especialmente en el distrito minero de Tharsis (con valores máximos de entre 4689 a 8313 µg/L), como queda reflejado por los altos valores de desviación estándar (1080 µg/L; Tabla 2). Estos valores extremos son algo superiores a los publicados previamente en la FPI (2318 µg/L, Sarmiento et al., 2018) o en otras zonas del mundo como la mina Carnoules en Francia (534 µg/L; Casiot et al., 2011), Iron Mountain en Estados Unidos (200–400 µg/L; Nordstrom et al., 2000) o la cuenca de Pearl River en China (194 µg/L; Liu et al., 2017), pero son similares a los de un caso extremo en Greens Creek, en Canadá (5900 µg/L; Lindsay et al., 2015). Por ello, la mediana es un valor más representativo de los valores de Tl en el AMD de la FPI, presentando un valor de 6.17 µg/L (Tabla 2). Este valor de los diferentes puntos de AMD se encuentra dentro del rango de valores de la serie histórica de AMD tomada en el río Tinto cerca de su desembocadura (valores medios de 4.77 µg/L y medianos de 3.32 µg/L; Tabla 2). Por otro lado, todos estos valores son varios ordenes de magnitud superiores a los que presentan los arroyos no contaminados (4.5 ng/L, Nielsen et al., 2005; 5-17 ng/L, Karbowska, 2016), evidenciando al AMD como un componente principal en la movilización y transporte del Tl en sistemas ambientales. En cuanto a la correlación del Tl con otros elementos en el AMD, en la figura 2 se puede observar cómo la movilidad de este elemento está controlada por la acidez, como sugiere la correlación negativa que presentan Tl y pH. El papel de los sulfuros como origen del Tl queda de manifiesto por la alta correlación positiva de este elemento con elementos característicos de los sulfuros, como Fe, S, As, Cu, Zn, Pb, o Cd (Figura 2).

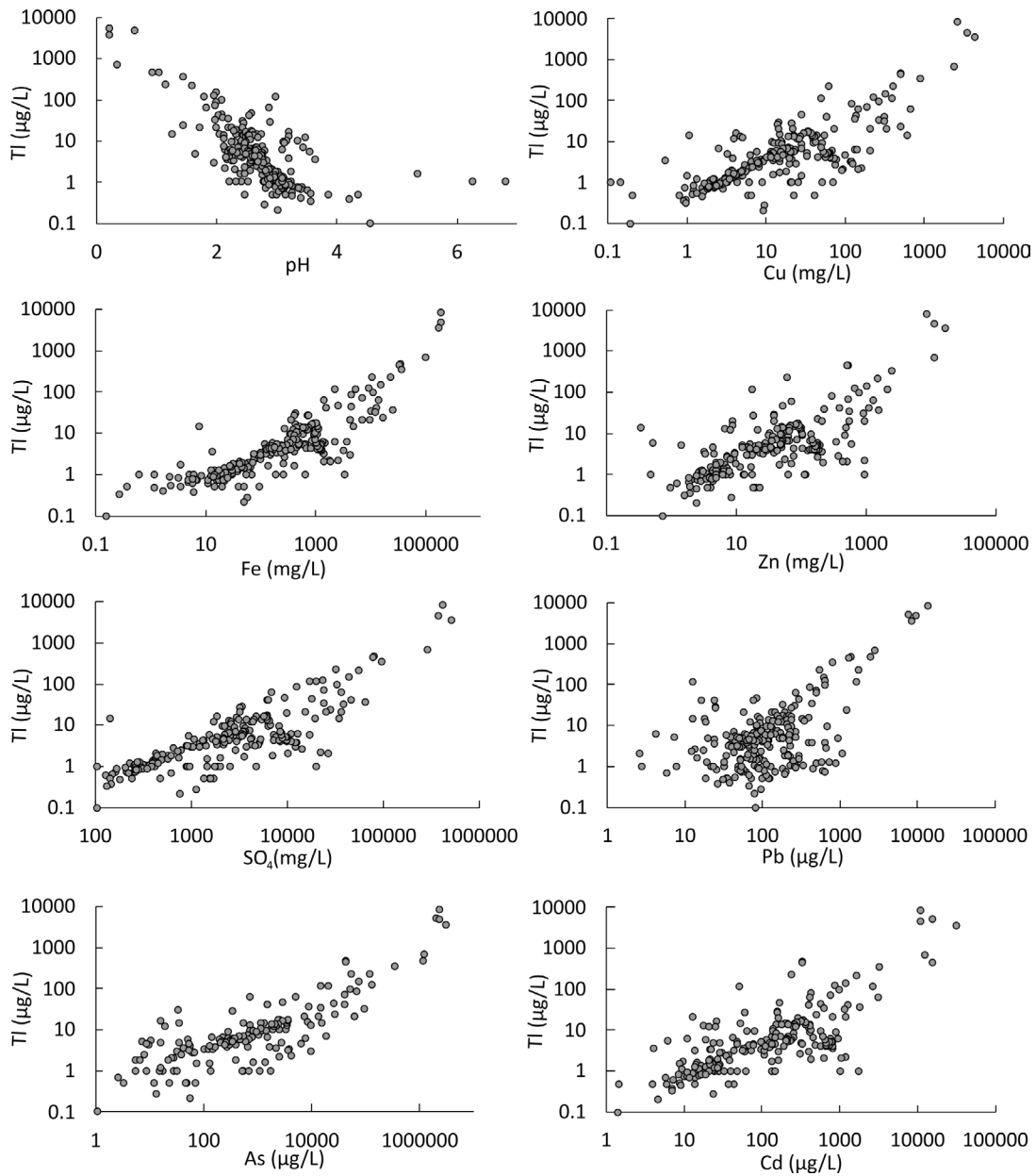


Figura 2.— Relación entre la concentración de Tl y otros elementos comúnmente presentes en los AMD generados en la FPI. Datos de este estudio.

Tabla 1.— Parámetros estadísticos de las concentraciones de Tl en los AMD y sus precipitados. Datos de este estudio.

| | AMD (FPI) (n = 109) | AMD (Tinto) (n = 137) | Minerales secundarios (n = 14) | Sales evaporíticas (n = 19) |
|----------------|------------------------------------|--------------------------------------|---|--|
| | <i>µg/L</i> | <i>µg/L</i> | <i>mg/kg</i> | <i>mg/kg</i> |
| Máximo | 8313 | 29.6 | 46.2 | 49.0 |
| Media | 242 | 4.77 | 7.84 | 5.95 |
| Mediana | 6.17 | 3.32 | 0.35 | 3.58 |
| Mínimo | 0.10 | 0.33 | 0.10 | 0.50 |
| Desv. estándar | 1080 | 5.28 | 15.2 | 9.54 |

Además de las reacciones de disolución que provoca el contacto entre el AMD y la roca encajante, se pueden producir también reacciones de precipitación mineral cuando en la solución se concentran los cationes y aniones disueltos, alcanzando un estado de saturación del agua. Estos minerales secundarios pueden retener cantidades importantes de elementos traza mediante adsorción y/o coprecipitación debido a su elevada superficie específica (Lottermoser, 2010). Por ejemplo, la jarosita, cuya precipitación ha sido ampliamente descrita en la FPI (Sánchez España et al., 2005; Cánovas et al., 2007), puede retener cantidades importantes de Tl (López-Arce et al., 2019; Garrido et al., 2020), tanto por la similitud en tamaño y carga de este con el K^+ , como por sustitución del Fe^{3+} por Tl^{3+} (Dutrizac et al., 2005). En este sentido, en precipitados férricos de la FPI, compuestos principalmente por jarosita (y en menor medida, schwertmannita) se han encontrado grandes cantidades de Tl (media de 7.84 mg/kg; Tabla 2) con máximos en aquellas muestras más enriquecidas en jarosita (hasta 46.2 mg/kg; Tabla 2). A pesar de la precipitación de estos minerales en condiciones ácidas, oxidantes y ricas en Fe^{3+} y sulfato, su situación de metaestabilidad hace que la tendencia sea la de transformarse hacia fases más estables como la goethita, donde la mayoría de los metales quedan retenidos en la fase sólida (Barrón et al., 2006; Ryu and Kim, 2022). Sin embargo, el comportamiento del Tl durante este proceso de envejecimiento es desconocido y debería ser abordado en profundidad en futuros estudios.

Otros minerales que pueden precipitar en estos ambientes son aquellos conocidos como eflorescencias, unas sales evaporíticas formadas a partir de aguas ácidas ricas en sulfatos que retienen temporalmente gran cantidad de metales hasta la llegada de las primeras lluvias tras un periodo seco, cuando se produce su rápida disolución y con ello, episodios importantes de contaminación por metales (Alpers et al., 2000; Cánovas et al., 2010). Estas sales evaporíticas pueden llegar a ser un almacén temporal importante de Tl, como indican sus altos valores (media de 5.95 mg/kg y máximos de hasta 49 mg/kg de Tl; Tabla 2), algo superiores a los encontrados en los minerales secundarios anteriormente mencionados (i.e., jarosita y schwertmannita). Por tanto, es esperable un aumento significativo del Tl en los cursos afectados por AMD de la FPI durante las primeras lluvias como consecuencia de la redisolución de estas sales sulfatadas.

Además de los precipitados que ocurren de manera natural, la movilidad del Tl también puede ser controlada de manera artificial durante el tratamiento del AMD. Para evitar el impacto del AMD en el medio es preciso su tratamiento, comúnmente abordado mediante mecanismos de tratamiento activos o pasivos, siendo estos últimos los más indicados para tratar lixiviados generados en áreas mineras abandonadas (Johnson and Hallberg, 2005). El comportamiento del Tl durante el tratamiento del AMD no está claro. Durante el tratamiento activo realizado mediante dosificación de cal sobre el AMD de una mina de estaño en Reino Unido, se retuvo en torno al 95% de gran cantidad de contaminantes (como Cd, As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb o Zn), pero el Tl sólo fue retenido en un 65% (Law and Turner, 2011). En cuanto a los tratamientos pasivos, en los últimos años ha sido desarrollado un sistema de tratamiento capaz de tratar de manera eficaz lixiviados ácidos altamente cargados en metales, mediante la mezcla de reactivo alcalino con una matriz porosa. Este sistema de tratamiento, conocido como sustrato alcalino disperso (DAS) (Macías et al., 2012; Ayora et al., 2013) fue probado a escala de laboratorio utilizando columnas reactivas de caliza y carbonato de bario, con resultados dispares para ambos reactivos (Torres et al., 2018). La columna de DAS-calizo obtuvo unas retenciones muy limitadas para el Tl, retirando menos de un 50%, mientras que las columnas de carbonato de bario lograron retirar el Tl hasta por debajo del límite de detección (i.e., $< 2\mu\text{g/L}$). Sin embargo, el tratamiento a escala real del AMD de mina Esperanza mediante DAS-calizo logró mejores resultados (Orden et al., 2021). Este tratamiento tenía una ligera diferencia respecto a las columnas de laboratorio, además de la escala, y era la incorporación de un pretratamiento consistente en una laguna natural ferroxidante (NFOL) (Macías et al., 2012), donde junto con la eliminación de un 18% de Fe y un 61% de As, se retuvo casi un 5% de Tl de media, probablemente debido a procesos de sorción sobre la schwertmannita. Además de esta pequeña retirada inicial, en los tanques con reactivo DAS-calizo se alcanzó la eliminación completa de la mayoría de metales y metaloides disueltos, incluyendo una retirada del 96.6% del Tl.

Por otro lado, la movilidad del Tl en áreas mineras no queda restringida únicamente al comportamiento del mismo en el AMD, sino que también puede ser movilizado de manera directa durante la

extracción y procesamiento del mineral. De hecho, según varios autores, durante la tostación de la pirita que se realiza en el proceso de obtención de ácido sulfúrico se podría movilizar hasta un 40% del Tl (Chen et al., 2013). Sin embargo, otros autores sugieren que la movilidad del Tl durante el procesamiento podría estar controlada por la composición mineralógica y la temperatura de tostación (López-Arce et al., 2017). Estos autores mostraron que muestras de sulfuros de Fe de la FPI, ricas en cuarzo (>50%) y poco azufre (<30%) sufrieron una transformación a hematite durante la tostación, cuya retención del Tl osciló entre 10-72 mg/kg en función de la temperatura de tostación, con los mayores valores a 900°C. Por su parte, las muestras pobres en cuarzo (<12%) y ricas en azufre (>35%), experimentaron una transformación a magnetita, con una retención de Tl menor, de 10-29 mg/kg a 400-500°C y de 1-4 mg/kg a 700-900°C. Estos autores sugieren que el Tl estaría alojado en la estructura de la pirita, y que durante su tostación se producía una transferencia hacia fases de jarosita (López-Arce et al., 2019).

Destino del Talio: contaminación de suelos, aguas y sedimentos costero-estuarinos.

Como se ha comentado, el Tl puede ser movilizado en áreas mineras por acción del AMD, pero también puede ser movilizado de manera directa durante su procesamiento o por erosión de los residuos mineros. Esta erosión puede resultar en la contaminación del suelo, en la cual queda prácticamente fijado el Tl, ya que el contenido movilizable representa únicamente una pequeña fracción (Álvarez-Ayuso et al., 2013). Esto coincide con resultados de López-Arce et al. (2019), que mostraron una concentración de Tl de un 85-99% en la fracción residual de suelos y sedimentos afectados por contaminación en distritos mineros de la FPI. Datos similares (75% del Tl en fracción no extraíble) fueron obtenidos por Martín et al. (2004), que estudiaron el vertido accidental de la mina de Aznalcóllar en 1998, donde 100 toneladas de Tl fueron vertidas y depositadas en suelos circundantes (Grimalt et al., 1999), aumentando en más de 4 veces el contenido en Tl en los centímetros superiores del suelo (Martín et al., 2004). A pesar de que la mayor parte del Tl en el suelo se encuentra mayormente de forma inmóvil, existen diversos estudios que evidencian la traslocación del Tl desde el suelo a las plantas (Madejon et al., 2007; Krasnodebska-Ostrega et al., 2012; Pavoni et al., 2017; Wang et al., 2022), lo que podría suponer un riesgo importante para los organismos vivos. En el caso de la FPI, Basallote et al. (2023) mostraron concentraciones elevadas de Tl en tallos y hojas (hasta 1.9 mg/kg) de *Typha domingensis* que crecieron espontáneamente en las plantas de tratamiento DAS anteriormente comentadas. Estos valores superan significativamente el contenido natural de Tl que suelen presentar las plantas (media de 0.05 mg/kg, Karbowska, 2016).

En cuanto al destino final del Tl movilizado por lixiviados de origen minero, Cánovas et al. (2022) estudiaron el comportamiento del Tl y su variación estacional en los estuarios de los ríos Tinto y Odiel, los principales ríos de la FPI y que son dos de los estuarios más contaminados por metales a nivel mundial. El Tl disuelto en estos estuarios osciló entre 0.02 y 5 µg/L (media de 0.5 µg/L; Tabla 3), excediendo en algunos casos los valores umbrales establecidos por la USEPA para la salud humana (0.24–0.47 µg/L; USEPA, 2014). Además, mientras que en otros estuarios a nivel mundial se produce una rápida disminución por procesos de sorción, en los estuarios de los ríos Tinto y Odiel se llegan a observar aumentos en la concentración del Tl con el aumento de la salinidad, debido a procesos de desorción. Esto sucede ya que la jarosita, el principal medio de transporte del Tl en el agua, libera el Tl contenido debido al aumento de iones libres de Cl^- y K^+ , que compiten por los lugares de adsorción de Tl^+ en dicho mineral a salinidades crecientes. Como resultado de este proceso, las concentraciones de Tl en el estuario superaron 6 veces las esperadas para el modelo de mezcla entre las aguas del río y el mar. Además, vertidos accidentales como el ocurrido por la rotura de una galería sellada en la mina de la Zarza en 2017 provocaron un aumento de 11 veces la concentración del Tl en el estuario (Oliás et al., 2019). Estas importantes concentraciones de Tl en el estuario pueden suponer su transferencia hacia el océano, de hecho, las muestras tomadas en aguas costeras del Golfo de Cádiz arrojaron valores de entre 0.01-0.02 µg/L (Tabla 3), muy por encima de la media que suelen contener las aguas marinas (10 – 15 ng/L; Karbowska, 2016), y situándose en valores cercanos a los valores más altos de Tl presentados por aguas costeras-marinas a nivel mundial (0.01-0.03 µg/L; Belzile y Chen, 2017). Por otro lado, las

altas concentraciones que presentan estas aguas podrían influenciar la composición de los sedimentos estuarinos y costeros. De hecho, tanto en sedimentos del estuario del río Odiel, tomados a varias profundidades, como sedimentos superficiales del estuario del río Tinto se observan altas concentraciones de Tl (entre 1-1.4 y 0.7-0.9 mg/kg en zonas más superficiales y profundas del Odiel, respectivamente, y una media de 2.35 mg/kg en el Tinto), teniendo valores medios de 1.4 mg/kg ($n = 32$; Tabla 3), similares a otros sedimentos estuarinos contaminados a nivel mundial (e.g., entre 1.0 y 2.6 en Estados Unidos; Armstrong et al., 2005; Iannuzzi et al., 2008) y un orden de magnitud superiores al de sedimentos estuarinos no contaminados (Belzile y Chen, 2017).

Tabla 1.— Parámetros estadísticos de las concentraciones de Tl en aguas costeras-estuarinas y sus sedimentos. Datos de este estudio.

| | Aguas estuarinas ($n = 76$) | Aguas costeras ($n = 36$) | Sedimentos estuarinos (Tinto) ($n = 10$) | Sedimentos estuarinos (Odiel) ($n = 22$) |
|----------------|---|---------------------------------------|--|--|
| | $\mu\text{g/L}$ | $\mu\text{g/L}$ | mg/kg | mg/kg |
| Máximo | 4.97 | 0.02 | 3.43 | 2.32 |
| Media | 0.51 | 0.01 | 2.36 | 1.02 |
| Mediana | 0.17 | 0.01 | 2.39 | 1.04 |
| Mínimo | 0.02 | 0.01 | 1.03 | 0.21 |
| Desv. estándar | 0.99 | 0.00 | 0.65 | 0.52 |

Conclusiones

En este trabajo se estudia el comportamiento del Tl desde su origen a su destino final en la FPI, una zona intensamente afectada por su actividad minera histórica, y que puede suponer un ejemplo a nivel mundial sobre el comportamiento del Tl (además de otros elementos) en sistemas AMD. El origen del Tl podría estar relacionado con su comportamiento litófilo, presentando cierta correlación con elementos como K, Rb, Cs o Ba dentro de las rocas encajantes, o su comportamiento calcófilo, apareciendo como impureza en los sulfuros.

El contenido medio en Tl en las rocas volcánicas y metapelíticas de la FPI es de 0.53 y 0.6 mg/kg, respectivamente, muy lejos de las altas concentraciones que presentan los sulfuros (media de 27.1 mg/kg). Además de estas diferencias en las concentraciones de Tl, los sulfuros tienen un papel fundamental en el aporte de Tl al medio, ya que su disolución genera lixiviados ácidos conocidos como AMD, donde se liberan grandes cantidades de elementos potencialmente tóxicos (entre ellos, el Tl). Por otro lado, estos lixiviados también causan la disolución de la roca encajante (que como se ha comentado también contiene Tl), alcanzando concentraciones extremas de hasta 8 mg/L de Tl (con una mediana de 6.17 $\mu\text{g/L}$). Dicha liberación de Tl está fuertemente controlada por la acidez, como indica la correlación negativa entre Tl y pH. La fuerte correlación del Tl con elementos típicos de los sulfuros en el AMD (Fe, S, As, Cu, Zn, Pb o Cd) indica que estos minerales son la principal fuente de Tl en la FPI. Por otro lado, como resultado de la oxidación de los sulfuros, el gossan se empobrece fuertemente en Tl (mediana de 0.40 mg/kg), confirmando de nuevo la gran incidencia de estos minerales en la liberación de Tl al medio.

En cuanto al destino final del Tl, a pesar de la precipitación de minerales secundarios (que pueden retener elevadas concentraciones de Tl, 7.84 mg/kg de media) de manera espontánea en el curso del río o por el tratamiento del AMD, una parte importante de estos lixiviados acaban alcanzando zonas estuarinas-costeras, donde el Tl, que es transportado en disolución o mediante su desorción desde el material particulado, alcanza valores elevados en el estuario Ría de Huelva (i.e., de hasta 0.51 $\mu\text{g/L}$ para aguas estuarinas y 0.01 $\mu\text{g/L}$ para aguas costeras), similares a los valores más altos descritos para estos tipos de agua a nivel mundial. Estos valores extremos también quedan reflejados en las concentraciones de

Tl en los sedimentos del estuario, que con valores medios de 1.4 mg/kg, son similares a otros estuarios contaminados del mundo, y muy superiores a los de estuarios no contaminados.

Finalmente, los residuos mineros también pueden suponer una fuente importante de Tl al medio (media de 12.7 mg/kg), de forma directa debido a la generación del AMD, o indirecta por la erosión de los mismos y su transporte y depósito en suelos y cuerpos de agua. En este sentido, los suelos cercanos a áreas mineras pueden ser contaminados con Tl, y a pesar de que varios estudios indican que quedaría fijado en las fracciones poco movilizables del suelo, estudios recientes indican su posible transferencia desde el suelo a las plantas, pudiendo suponer un riesgo importante para los organismos vivos.

DECLARACIÓN DE CONFLICTO DE INTERESES

Los/as autores/as de este artículo declaran no tener conflictos de intereses financieros, profesionales o personales que pudieran haber influido de manera inapropiada en este trabajo.

FINANCIACIÓN

Jonatan Romero-Matos está financiado por el programa de Ayudas para la Formación del Profesorado Universitario (FPU) 2020 del Ministerio de Educación y Formación Profesional de España (FPU20/04441). Raúl Moreno-González agradece la financiación mediante la ayuda FJC2021-047600-I del Ministerio de Ciencia e Innovación, por la Agencia Estatal de Investigación y por la Unión Europea “nextGenerationEU”. Ricardo Millán-Becerro también agradece al Ministerio de Universidades de España y a la Unión Europea “nextGenerationEU” por la beca postdoctoral concedida bajo la referencia SOL-RPU-76. M Dolores Basallote agradece la financiación mediante Ayuda Ramón y Cajal RYC2022-035326-I financiada por MCIU/AEI/10.13039/501100011033 y por el FSE+.

AUTORÍA

Rafael León: Redacción – borrador original, Curación de datos, Análisis formal, Visualización; **Carlos R. Cánovas:** Conceptualización, Investigación, Metodología, Escritura – revisión y edición; **María Dolores Basallote:** Conceptualización, Investigación, Metodología; **Francisco Macías:** Supervisión, Investigación, Escritura – revisión y edición; **Ricardo Millán-Becerro:** Validación, Escritura – revisión y edición; **Raúl Moreno-González:** Investigación, Metodología; **Jonatan Romero-Matos:** Análisis formal, Escritura – revisión y edición; **José Miguel Nieto:** Supervisión, Adquisición de financiación, Administración de proyectos.

Referencias

- Alonso, F.M., Garcia Navarro, E. & Camacho, M.A. (1999). Deformación progresiva de la Zona Sudportuguesa: Plegamiento y cizallamiento de secuencias multicapa. *Geogaceta*, 25.
- Alpers, C. N., Jambor, J. L., & Nordstrom, D. (Eds.). (2018). *Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance (Vol. 40)*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Álvarez-Ayuso, E., Otones, V., Murciego, A., García-Sánchez, A. & Santa Regina, I. (2013). Zinc, cadmium and thallium distribution in soils and plants of an area impacted by sphalerite-bearing mine wastes. *Geoderma*, 207, 25-34. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.04.033>
- Armstrong, T. N., Iannuzzi, T. J., Thelen, J. B., Ludwig, D. F. & Firstenberg, C. E. (2005). Characterization of chemical contamination in shallow-water estuarine habitats of an industrialized river. Part II. metals. *Soil & Sediment Contamination*, 14(1), 35-52. <https://doi.org/10.1080/15320380590891808>
- Ayora, C., Caraballo, M. A., Macías, F., Rötting, T. S., Carrera, J. & Nieto, J. M. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 7837-7853. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1479-2>
- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Lozano, A., Carrero, S., Nieto, J. M., Pérez-López, R., Fernández-Martínez, A. & Castillo-Michel, H. (2016). Recovery of rare earth elements and yttrium from passive-remediation systems of acid mine drainage. *Environmental Science and Technology*, 50(15), 8255-8262. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02084>

- Barrón, V., Torrent, J. & Greenwood, J. P. (2006). Transformation of jarosite to hematite in simulated Martian brines. *Earth and Planetary Science Letters*, 251(3-4), 380-385. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.09.022>
- Basallote, M.D., Zarco, V., Macías, F., Cánovas, C.R., Hidalgo, P.J (2023). Metal bioaccumulation in spontaneously grown aquatic macrophytes in Fe-rich substrates of a passive treatment plant for acid mine drainage. *Journal of Environmental Management* 345, 118495. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118495>.
- Belzile, N. & Chen, Y. W. (2017). Thallium in the environment: a critical review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles. *Applied Geochemistry*, 84, 218-243. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.06.013>
- 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. *Science of the Total Environment*, 373(1), 363-382. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.11.022>
- Cánovas, C. R., Olías, M., Nieto, J. M. & Galván, L. (2010). Wash-out processes of evaporitic sulfate salts in the Tinto river: hydrogeochemical evolution and environmental impact. *Applied Geochemistry*, 25(2), 288-301. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.11.014>
- Cánovas, C. R., Basallote, M. D., Macías, F., Freyrier, R., Parviainen, A. & Pérez-López, R. (2022). Thallium distribution in an estuary affected by acid mine drainage (AMD): The Ría de Huelva estuary (SW Spain). *Environmental Pollution*, 306, 119448. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119448>
- Capitán, M.A., (2006). *Mineralogía y geoquímica de la alteración superficial de sulfuros masivos en la Faja Piritica Ibérica* [Doctoral dissertation, Universidad de Huelva]. <http://rabida.uhu.es/dspace/handle/10272/7627>
- Casiot, C., Egal, M., Bruneel, O., Verma, N., Parmentier, M. & Elbaz-Poulichet, F. (2011). Predominance of aqueous Tl (I) species in the river system downstream from the abandoned Carnoulès mine (Southern France). *Environmental Science & Technology*, 45(6), 2056-2064. <https://doi.org/10.1021/es102064r>
- Chen, Y., Wang, C., Liu, J., Wang, J., Qi, J. & Wu, Y. (2013). Environmental exposure and flux of thallium by industrial activities utilizing thallium-bearing pyrite. *Science China Earth Sciences*, 56, 1502-1509. <https://doi.org/10.1007/s11430-013-4621-6>
- Codeço, M. S., Mateus, A., Figueiras, J., Rodrigues, P. & Gonçalves, L. (2018). Development of the Ervidel-Roxo and Figueirinha-Albernoa volcanic sequences in the Iberian pyrite Belt, Portugal: Metallogenic and geodynamic implications. *Ore Geology Reviews*, 98, 80-108. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.05.009>
- Comisión Europea, (2000). Directive 2000/60/EC of the European Parliament and the Council of 23.10.2000. A framework for community action in the field of water policy. *EU Official Journal*, 327, 1-73. <http://data.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj>
- Dill, H. G. (2010). The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. *Earth-Science Reviews*, 100(1-4), 1-420. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.10.011>
- Dutrizac, J. E., Chen, T. T. & Beauchemin, S. (2005). The behaviour of thallium (III) during jarosite precipitation. *Hydrometallurgy*, 79(3-4), 138-153. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.003>
- Garrido, F., García-Guinea, J., Lopez-Arce, P., Voegelin, A., Göttlicher, J., Mangold, S., & Almen-dros, G. (2020). Thallium and co-genetic trace elements in hydrothermal Fe-Mn deposits of Central Spain. *Science of the Total Environment*, 717, 137162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137162>
- Gómez-González, M. A., García-Guinea, J., Laborda, F. & Garrido, F. (2015). Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province (Spain). *Science of the Total Environment*, 536, 268-278. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.033>
- Grande, J. A. (Ed.) (2016). *Drenaje Ácido de Mina en la Faja Piritica Ibérica: Técnicas de estudio e inventario de explotaciones (Vol. 15)*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva.
- Grimalt, J. O., Ferrer, M. & Macpherson, E. (1999). The mine tailing accident in Aznalcollar. *Science of the Total Environment*, 242(1-3), 3-11. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00372-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00372-1)

- Hunt, J., Lottermoser, B. G., Parbhakar-Fox, A., Van Veen, E. & Goemann, K. (2016). Precious metals in gossanous waste rocks from the Iberian Pyrite Belt. *Minerals Engineering*, 87, 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.12.002>
- Iannuzzi, T. J., Armstrong, T. N., Long, E. R., Iannuzzi, J. & Ludwig, D. F. (2008). Sediment quality triad assessment of an industrialized estuary of the northeastern USA. *Environmental Monitoring and Assessment*, 139(1), 257-275. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9832-x>
- ITGE (1999). *Investigación geológica y cartografía básica en la Faja Pirítica y áreas aledañas a escala 1:50000*. Consultado en junio de 2022.
- Johnson, D. B. & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338(1-2), 3-14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- Karbowska, B. (2016). Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188, 1-19. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5647-y>
- Karbowska, B., Zembrzuski, W., Jakubowska, M., Wojtkowiak, T., Pasieczna, A. & Lukaszewski, Z. (2014). Translocation and mobility of thallium from zinc-lead ores. *Journal of Geochemical Exploration*, 143, 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.026>
- Kazantzis, G. (2000). Thallium in the environment and health effects. *Environmental Geochemistry and Health*, 22, 275-280. <https://doi.org/10.1023/A:1006791514080>
- Kersten, M., Xiao, T., Kreissig, K., Brett, A., Coles, B. J. & Rehkämper, M. (2014). Tracing anthropogenic thallium in soil using stable isotope compositions. *Environmental Science & Technology*, 48(16), 9030-9036. <https://doi.org/10.1021/es501968d>
- Krasnodębska-Ostręga, B., Sadowska, M. & Ostrowska, S. (2012). Thallium speciation in plant tissues—Tl (III) found in *Sinapis alba* L. grown in soil polluted with tailing sediment containing thallium minerals. *Talanta*, 93, 326-329. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.02.042>
- Law, S. & Turner, A. (2011). Thallium in the hydrosphere of south west England. *Environmental Pollution*, 159(12), 3484-3489. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.08.029>
- Lin, T. S., & Nriagu, J. (1999). Thallium speciation in the Great Lakes. *Environmental Science & Technology*, 33(19), 3394-3397. <https://doi.org/10.1021/es981096o>
- Lindsay, M. B., Moncur, M. C., Bain, J. G., Jambor, J. L., Ptacek, C. J. & Blowes, D. W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry*, 57, 157-177. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.009>
- Lis, J., Pasieczna, A., Karbowska, B., Zembrzuski, W. & Lukaszewski, Z. (2003). Thallium in soils and stream sediments of a Zn–Pb mining and smelting area. *Environmental Science & Technology*, 37(20), 4569-4572. <https://doi.org/10.1021/es0346936>
- Liu, J., Wang, J., Chen, Y., Lippold, H., Xiao, T., Li, H., Shen, C., Xie, L., Xie, X. & Yang, H. (2017). Geochemical transfer and preliminary health risk assessment of thallium in a riverine system in the Pearl River Basin, South China. *Journal of Geochemical Exploration*, 176, 64-75. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.01.011>
- Liu, J., Li, N., Zhang, W., Wei, X., Tsang, D. C., Sun, Y., Luo, X., Bao, Z., Zheng, W., Wang, J., Xu, G., Hou, L., Chen, Y. & Feng, Y. (2019). Thallium contamination in farmlands and common vegetables in a pyrite mining city and potential health risks. *Environmental Pollution*, 248, 906-915. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.092>
- Lopez-Arce, P., Garcia-Guinea, J. & Garrido, F. (2017). Chemistry and phase evolution during roasting of toxic thallium-bearing pyrite. *Chemosphere*, 181, 447-460. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.109>
- López-Arce, P., Garrido, F., García-Guinea, J., Voegelin, A., Göttlicher, J. & Nieto, J. M. (2019). Historical roasting of thallium-and arsenic-bearing pyrite: Current Tl pollution in the Riotinto mine area. *Science of the Total Environment*, 648, 1263-1274. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.260>
- Lottermoser, B.G., 2010. *Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts (2nd edition)*. Springer.

- Macías, F., Caraballo, M. A., Nieto, J. M., Rötting, T. S. & Ayora, C. (2012). Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal Of Environmental Management*, 104, 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.027>
- Madejón, P., Murillo, J. M., Marañón, T. & Lepp, N. W. (2007). Factors affecting accumulation of thallium and other trace elements in two wild Brassicaceae spontaneously growing on soils contaminated by tailings dam waste. *Chemosphere*, 67(1), 20-28. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.008>
- Martin, F., Garcia, I., Dorronsoro, C., Simón, M., Aguilar, J., Ortiz, I., Fernández, E. & Fernández, J. (2004). Thallium behavior in soils polluted by pyrite tailings (Aznalcollar, Spain). *Soil & Sediment Contamination*, 13(1), 25-36. <https://doi.org/10.1080/10588330490269769>
- Migaszewski, Z. M. & Gałuszka, A. (2021). Abundance and fate of thallium and its stable isotopes in the environment. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 20, 5-30. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09564-8>
- Moreno, C. (1993). Postvolcanic Paleozoic of the Iberian pyrite belt; an example of basin morphologic control on sediment distribution in a turbidite basin. *Journal of Sedimentary Research*, 63(6), 1118-1128. <https://doi.org/10.1306/D4267CBC-2B26-11D7-8648000102C1865D>
- Moreno, C., Sierra, S. & Sáez, R. (1996). Evidence for catastrophism at the Famennian-Dinantian boundary in the Iberian Pyrite Belt. *Geological Society Special Publications*, 107(1), 153-162. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.107.01.12>
- Nielsen, S. G., Rehkämper, M., Porcelli, D., Andersson, P., Halliday, A. N., Swarzenski, P. W., Latkoczy, C. & Günther, D. (2005). Thallium isotope composition of the upper continental crust and rivers—an investigation of the continental sources of dissolved marine thallium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(8), 2007-2019. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.025>
- Nocete, F., Alex, E., Nieto, J. M., Sáez, R. & Bayona, M. R. (2005). An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science*, 32(10), 1566-1576. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2005.04.012>
- Nordstrom, D. K., & Wilde, F. D. (2005). Chapter A6. Section 6.5. Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method). In *U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations*, 9. <https://doi.org/10.3133/twri09A6.5>
- 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 & Technology*, 34(2), 254-258. <https://doi.org/10.1021/es990646v>
- Nriagu, J.O., (1998). *Thallium in the Environment*. John Wiley & Sons Inc.
- Oliás, M. & Nieto, J. M. (2015). Background conditions and mining pollution throughout history in the Río Tinto (SW Spain). *Environments*, 2(3), 295-316. <https://doi.org/10.3390/environments2030295>
- Oliás, M., Cánovas, C. R., Basallote, M. D., Macías, F., Pérez-López, R., González, R. M., Millán-Becerro, R. & Nieto, J. M. (2019). Causes and impacts of a mine water spill from an acidic pit lake (Iberian Pyrite Belt). *Environmental Pollution*, 250, 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.011>
- Oliveira, J. T. (1990). Stratigraphy and Synsedimentary Tectonism. In R. David Dallmeyer & E. Martinez Garcia (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (pp. 334–347). https://doi.org/10.1007/978-3-642-83980-1_23
- Oliveira, M. L., Ward, C. R., Izquierdo, M., Sampaio, C. H., de Brum, I. A., Kautzmann, R. M., Sabetot, S., Querol, X. & Silva, L. F. (2012). Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. *Science of the Total Environment*, 430, 34-47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.046>
- Orden, S., Macías, F., Cánovas, C. R., Nieto, J. M., Pérez-López, R. & Ayora, C. (2021). Eco-sustainable passive treatment for mine waters: Full-scale and long-term demonstration. *Journal of Environmental Management*, 280, 111699. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111699>

- Pavoni, E., Petranich, E., Adami, G., Baracchini, E., Crosera, M., Emili, A., Lenaz, D., Higuera, P. & Covelli, S. (2017). Bioaccumulation of thallium and other trace metals in *Biscutella laevigata* nearby a decommissioned zinc-lead mine (Northeastern Italian Alps). *Journal of Environmental Management*, 186, 214-224. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.022>
- Rader, S. T., Mazdab, F. K. & Barton, M. D. (2018). Mineralogical thallium geochemistry and isotope variations from igneous, metamorphic, and metasomatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 243, 42-65. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.09.019>
- Rodríguez-Mercado, J. J., Mosqueda-Tapia, G., & Altamirano-Lozano, M. A. (2017). Genotoxicity assessment of human peripheral Lymphocytes induced by thallium (I) and thallium (III). *Toxicological & Environmental Chemistry*, 99(5-6), 987-998. <https://doi.org/10.1080/02772248.2017.1307377>
- Romero, A., González, I., Martín, J. M., Vázquez, M. A. & Ortiz, P. (2015). Risk assessment of particle dispersion and trace element contamination from mine-waste dumps. *Environmental Geochemistry and Health*, 37, 273-286. <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9645-0>
- Rudnick, R.L. & Gao, S. (2003). The Composition of the Continental Crust. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry, Vol. 3. The Crust* (pp. 1-64). Elsevier-Pergamon. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/03016-4>
- Ryu, J. G. & Kim, Y. (2022). Mineral transformation and dissolution of jarosite coprecipitated with hazardous oxyanions and their mobility changes. *Journal of Hazardous Materials*, 427, 128283. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128283>
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. & Almodóvar, G. R. (1999). The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34, 549-570. <https://doi.org/10.1007/s001260050220>
- Sánchez España, J., López Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J. & Baretino, D. (2005). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications *Applied Geochemistry*, 20(7), 1320-1356. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.01.011>
- Sarmiento, A. M., Grande, J. A., Luís, A. T., Dávila, J. M., Fortes, J. C., Santisteban, M., Curiel, J., de la Torre, M.L. & da Silva, E. F. (2018). Negative pH values in an open-air radical environment affected by acid mine drainage. Characterization and proposal of a hydrogeochemical model. *Science of the Total Environment*, 644, 1244-1253. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.381>
- Silva, J. B., Oliveira, J. T. & Ribeiro, A. (1990). Structural outline. In R. David Dallmeyer & E. Martinez Garcia (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (pp. 348-362). https://doi.org/10.1007/978-3-642-83980-1_24
- Tornos, F. (2006). Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, 28(3), 259-307. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2004.12.005>
- Tornos, F. (2008). La geología y metalogía de la Faja Pirítica Ibérica. *Macla*, 10, 13-23.
- Torres, E., Lozano, A., Macías, F., Gomez-Arias, A., Castillo, J. & Ayora, C. (2018). Passive elimination of sulfate and metals from acid mine drainage using combined limestone and barium carbonate systems. *Journal of Cleaner Production*, 182, 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.224>
- Tremel, A., Masson, P., Sterckeman, T., Baize, D. & Mench, M. (1997). Thallium in French agrosystems—I. Thallium contents in arable soils. *Environmental Pollution*, 95(3), 293-302. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(96\)00145-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00145-5)
- USEPA, (2014). *National Recommended Water Quality Criteria - Human Health Criteria*. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-human-health-criteria-table>.
- USEPA, (2015). *Toxic and Priority Pollutants under the Clean Water Act*. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>.
- USGS, (2024). *Mineral commodity summaries 2022*. U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/mcs2024>
- Vaněk, A., Chrástný, V., Komárek, M., Penížek, V., Teper, L., Cabala, J. & Drábek, O. (2013). Geo-

- chemical position of thallium in soils from a smelter-impacted area. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 176-182. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.09.002>
- Vink, B. W. (1993). The behaviour of thallium in the (sub) surface environment in terms of Eh and pH. *Chemical Geology*, 109(1-4), 119-123. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90065-Q](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90065-Q)
- Wang, J., She, J., Zhou, Y., Tsang, D. C., Beiyuan, J., Xiao, T., Dong, X., Chen, Y., Liu, J., Yin, M. & Wang, L. (2020). Microbial insights into the biogeochemical features of thallium occurrence: a case study from polluted river sediments. *Science of the Total Environment*, 739, 139957. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139957>
- Wang, J., Liu, S., Wei, X., Beiyuan, J., Wang, L., Liu, J., Sun, H., Zhang, G. & Xiao, T. (2022). Uptake, organ distribution and health risk assessment of potentially toxic elements in crops in abandoned indigenous smelting region. *Chemosphere*, 292, 133321. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133321>
- White, W.M., (2013). *Geochemistry*. Wiley-Blackwell, Hoboken, NJ (USA).
- Yang, C., Chen, Y., Li, C., Chang, X. & Wu, Y. (2009). Trace element transformations and partitioning during the roasting of pyrite ores in the sulfuric acid industry. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 835-845. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.067>
- Yin, M., Zhou, Y., Tsang, D. C., Beiyuan, J., Song, L., She, J., Wang, J., Zhu, L., Fang, F., Wang, L., Liu, J., Liu, Y., Song, G., Chen, D. & Xiao, T. (2021). Emergent thallium exposure from uranium mill tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124402. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124402>
- Zhuang, X., Su, S., Xiao, M., Li, J., Alastuey, A. & Querol, X. (2012). Mineralogy and geochemistry of the Late Permian coals in the Huayingshan coal-bearing area, Sichuan Province, China. *International Journal of Coal Geology*, 94, 271-282. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.01.002>