

# Universidad de Huelva

Departamento de Ciencias de la Tierra



## Comportamiento de las tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica

Memoria para optar al grado de doctor  
presentada por

**Rafael León Cortegano**

Fecha de lectura: 22 de junio de 2023

Bajo la dirección de los doctores:

José Miguel Nieto Liñán

Francisco Macías Suárez

**Huelva, 2023**





Universidad  
de Huelva



# Comportamiento de las tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica



Rafael León Cortegano

Tesis Doctoral

Huelva, 2023



# **Universidad de Huelva**

**Departamento de Ciencias de la Tierra**



## **Comportamiento de las tierras raras en los drenajes ácidos de mina de la Faja Pirítica Ibérica**

**Memoria para optar al grado de doctor internacional en Ciencias de la Tierra, dentro del programa oficial de doctorado en Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental.**

**Presentada por:**

**Rafael León Cortegano**

Bajo la dirección de:

**Dr. José Miguel Nieto Liñán**

**Dr. Francisco Macías Suárez**

**Huelva, 2023**

Esta tesis doctoral ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) a través de su programa de ayudas para contratos predoctorales para la formación de doctores (FPI; BES-2017-082351), vinculada al proyecto SCYRE “Geoquímica de Escandio, Itrio y Tierras Raras en Drenajes Ácidos de Mina. Implicaciones económicas.” (Ref.: CGL2016-78783-C2-1-R).

*Talla barroca  
Sobre cauces metálicos,  
Mano del agua;  
Cinzel que gota a gota  
Desdibuja el vacío.*

*Manan las aguas  
Como heridas abiertas,  
Latido rojo;  
Arteria en la que fluye  
La luz de otros planetas.*

*Traza acuarelas  
Sobre el lienzo del agua,  
Pincel de azufre;  
Boceto de un dorado  
Forjado en hierro y cobre.*

*Agua que preñó la historia  
De fenicios y romanos,  
De iberos y mahometanos;  
Agua luz, agua memoria,  
Agua que forjó la gloria  
De sus patrias y culturas;  
Aguas rojas, aguas duras  
En las que pugna la vida  
Por ser sangre amanecida,  
Germen de tardes maduras.*

*Reflejo  
de un reflejo.  
El verde de los pinos,  
Junto al azul del cielo,  
Tiñe las aguas rojas  
De luz de sol y bosque.*

*Con las nubes mirándose en sus aguas  
Y el fecundo paisaje que besa sus riberas,  
Indiferente a su sangre metálica,  
Podría estar latiendo  
Bajo cualquier estrella,  
pero es único.*

“Conocer el río Tinto”

In Memoriam 2. Antología en prosa  
(1961-2019)

Rafael León Rodríguez



## AGRADECIMIENTOS

Parece acercarse el final de esta larga etapa de tesis que ha caracterizado mis últimos 5 años, y aunque me gustaría ser breve, todo este camino no hubiera sido posible sin la contribución, de manera directa o indirecta, de gran cantidad de personas a las que me gustaría dedicar unas líneas.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores José Miguel Nieto y Francisco Macías por su confianza depositada en mi desde el primer momento, también por su consejo y ayuda siempre que hizo falta. Sinceramente no imagino unos directores mejores para desarrollar una tesis doctoral. José miguel ha supuesto una fuente de sabiduría para preguntas que parecían imposibles, además de un líder excepcional para el grupo de investigación “GeoEnvi”, donde el compañerismo y trabajo en equipo es esencial. Por su parte, Fran ha conseguido transmitir y contagiar su total ilusión con cada pequeño dato obtenido en análisis químicos o en microscopio, generando ideas inimaginables sobre las que trabajar.

También me gustaría agradecer a Carlos Ruíz, por tener siempre ese título o esa frase que les daba sentido a los artículos y por estar siempre disponible para cualquier duda; y a Rafael Pérez, por su forma tan cercana de resolver siempre cualquier problema. También me gustaría agradecer los comentarios y consejos de Manuel Olías y Carlos Ayora, con quienes he tenido el gusto de colaborar en alguno de mis artículos. Por otro lado, me gustaría agradecer a M<sup>a</sup> Dolores Basallote con quien he podido compartir algunos muestreos y sin la cual no sé qué sería del orden en este grupo.

Pasando a los “Jóvenes” del grupo GeoEnvi, me gustaría agradecer a mi compañero de fatigas de tesis, Ricardo Millán, sólo él sabe lo que es esperarme “fabélico” para desayunar, llenarse desde las puntas de los pies al flequillo de barro para sacar el coche que habíamos atascado (sin éxito, todo hay que decir), o el aguantar preguntas a deshora sobre temas variados del doctorado y su burocracia. A Raúl Moreno, la razón por la que el “jóvenes” anterior fuera entrecomillado, pero a pesar del número que ponga en el DNI no creo que haya nadie con un espíritu más joven que nuestro Raulito. A Jonatan Romero, el que ha venido a traer savia nueva al grupo de doctorandos con un futuro prometedor (¿cuántos minerales y fórmulas se sabe este chico?). Me gustaría extender mi agradecimiento a todas aquellas personas que pertenecen o pertenecieron a este grupito que se reúne para las cervezas de los viernes en la cafetería de la facultad. Gracias a Chema, Fran “Madrid”, Cristóbal, Maira, Gerardo, Laura, José Luis, y un largo etcétera de personas que pasaron por aquí y sin las que no hubiera sido lo mismo.

También me gustaría agradecer al personal de la Facultad de Ciencias Experimentales y de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva, especialmente a Cinta y a Cristóbal, a quienes he tenido que darles la lata algún que otro día.

Pasando al plano estrictamente personal me gustaría agradecer a aquellas personas que han compartido mis buenos y malos ratos, convirtiendo preocupaciones en despreocupaciones. Gracias a mis primos Javi, David, y mi prima Nerea, a mis amigos y amigas Carlota, Marta, Javi Gimena, Rafael Gallardo, Javi García, Alicia, Ángel, y al resto de familiares y amigos a los que, por el bien del que se lea esto, no he podido mencionar.

Agradecer especialmente a Lucía, mi compañera, quien me ha aguantado y me ha otorgado siempre el apoyo necesario para realizarlo todo con ánimo y felicidad.

También a mi hermano, Carlos, a quien, aunque a veces hayamos sido un poco el perro y el gato, quiero enormemente.

A mi madre, uno de mis pilares fundamentales, fuente de fuerza y consejo para cualquier inconveniente que nos depare la vida.

Y finalmente a mi padre, otro de mis pilares fundamentales, que probablemente estaría muy orgulloso de verme en este punto, y quien me transmitió, entre muchas otras cosas, su pensamiento crítico y su lucha contra los problemas medioambientales. Os quiero.

## **RESUMEN**

---

La exposición de sulfuros (principalmente pirita) a la acción del agua, oxígeno y microorganismos, genera un lixiviado ácido cargado en sulfatos y metal(oid)es que puede afectar seriamente las aguas superficiales y/o subterráneas con las que se mezclan. El contexto más propicio para la generación de estos lixiviados se da en áreas mineras históricas de sulfuros o carbón donde, fruto de una escasa o nula gestión de residuos, han quedado abandonadas una gran cantidad de escombreras, balsas de lodos, galerías, o cortas inundadas, entre otros, que favorecen la exposición de los sulfuros. En estos casos el proceso es conocido como Drenaje Ácido de Mina (AMD), y genera una gran preocupación a nivel mundial debido a su longevidad, manteniéndose durante cientos e incluso miles de años tras cesar la actividad antrópica. Por todo esto, el tratamiento del AMD supone una necesidad ambiental, impulsada por normativas europeas, pero, también supone una oportunidad de revalorización por las altas concentraciones de elementos de interés económico que presentan. Entre los elementos más destacados, se encuentran las tierras raras (REE), un grupo de elementos con una importancia creciente, debido a la gran cantidad de aplicaciones que presentan y al riesgo de suministro derivado de un mercado fuertemente monopolizado. En este sentido, en los últimos años se ha motivado la estrategia de la búsqueda de nuevas fuentes y sustitutos a estos elementos. Como se ha comentado, una de estas fuentes secundarias puede ser los AMD. Además de las altas concentraciones en REE que contienen, al normalizar su patrón a valores corticales, se encuentran típicamente enriquecidos en algunas de las REE más valiosas. Sin embargo, a pesar de la mencionada importancia de estos elementos, aún no está claro el origen de estos en el AMD. En este marco, el objetivo principal de esta tesis doctoral es analizar las posibles fuentes de REE que enriquecen el lixiviado.

Para alcanzar este objetivo, en primer lugar, se tomaron muestras de dichos lixiviados en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una región minera histórica situada en el suroeste de la península Ibérica y gravemente afectada por AMD. A partir de las muestras de los diferentes vertidos de AMD en la región y de determinadas series de datos temporales de vertidos particulares, se ha logrado determinar la variabilidad hidrogeoquímica y de patrones de REE en la FPI, además de establecer ciertas relaciones entre las REE y otros elementos característicos de la roca encajante. Además, se pudo estimar el potencial económico de dichos AMD en la FPI (4,2-10,3 M\$/año), que si bien, no puede competir con la magnitud de la minería convencional, supone una opción interesante debido a la

longevidad de la generación de estos lixiviados y los requerimientos ambientales para su tratamiento.

Por otro lado, una vez estudiada la variabilidad en los AMD y observada la posible relación de origen de las REE con la roca encajante, se realizaron estudios de detalle geoquímicos y mineralógicos en dos áreas mineras representativas de dicha variabilidad: mina Perrunal y mina Poderosa (ambas en la FPI). Se desarrollaron ensayos de lixiviación ácida que simulan la interacción en condiciones de generación del AMD entre dichos lixiviados y las diferentes litologías representativas. La comparación de patrones de REE y anomalías de Ce y Eu entre estos lixiviados y la roca original, parece establecer la relación del origen de las REE con la lixiviación de rocas volcánicas y pizarras del entorno de ambas minas. Por otro lado, la mineralogía ha confirmado la existencia de minerales fosfatados y carbonatados con altas concentraciones de REE en las rocas de ambas zonas de estudio, además de la existencia de evidencias de la lixiviación preferencial de alguno de estos minerales.

Finalmente, para apoyar las hipótesis obtenidas, se ha realizado un estudio combinado de isótopos de Sr y Nd, a las muestras de roca, en ensayos de lixiviación similares a los descritos anteriormente, y en una selección representativa de los AMD de la FPI. Estos datos isotópicos son muy útiles para estudiar procesos que controlan la movilidad y la fuente de REE en sistemas ácidos como el del AMD. En este sentido, dichos datos concuerdan con la hipótesis de la disolución preferencial de las REE procedentes de minerales contenidos en diferentes rocas de la FPI, como son las pizarras y las rocas volcánicas.



**ABSTRACT**

---

The exposure of sulfides (mainly pyrite) to the action of water, oxygen, and microorganisms generates an acid leachate with sulfates and metal(oid)es that can seriously affect surface and/or groundwater. The most propitious context for the generation of these leachates occurs in historical sulphides or coal mining areas where, because of poor or no waste management, a large number of tailing dumps, ponds, galleries, or pit lakes have been abandoned, among others, favoring the exposure of sulfides. In these cases, the process is known as Acid Mine Drainage (AMD), and it generates great concern worldwide due to its longevity, continuing to be active for hundreds and even thousands of years after anthropic activity ceases. For all this, the treatment of AMD is an environmental necessity, driven by European regulations, but it also represents an opportunity for valorization due to the high concentrations of elements of economic interest that they present. Among the most notable elements are rare earth elements (REE), a group of elements with growing importance, due to the large number of applications they present and the supply risk derived from a strongly monopolized market. In this sense, in recent years the strategy of searching for new sources and substitutes for these elements has been motivated. As mentioned, one of these secondary sources could be the AMD. In addition to the high concentrations of REE they contain, when their pattern is normalized to crustal values, they are typically enriched in some of the most valuable REE. However, despite the aforementioned importance of these elements, their origin in AMD is still unclear. In this framework, the main objective of this doctoral thesis is to analyze the possible sources of REE to the leachate.

To achieve this objective, firstly, samples of such leachates were taken in the Iberian Pyrite Belt (IPB), a historical mining region located in the south-west of Spain and severely affected by AMD. From the samples of the different AMD discharges in the region and from temporal datasets of specific discharges, it has been possible to study the hydrogeochemical variability and REE patterns in the IPB, in addition to establishing certain relationships between the REE and other elements, characteristic of the host rock. In addition, it was possible to estimate the economic potential of AMD in the IPB (up to 4.2-10.3 M\$/year), which, although it cannot compete with the magnitude of active mining, represents an interesting option due to the longevity of the generation of this waste and the environmental requirements for its treatment.

On the other hand, once the variability in the AMD had been studied and the possible relationship of origin of the REE with the host rock observed, chemical and mineralogical studies were carried out in two mining areas representative of said variability: the Perrunal mine and the Poderosa mine. Acid leaching tests were developed to simulate the interaction under AMD generation conditions between said leachates and the different representative lithologies. The comparison of REE patterns together with Ce and Eu anomalies between these leachates and the original rock seems to establish the relationship between the origin of the REE and the leaching of volcanic rocks and shales from the surroundings of both mines. On the other hand, mineralogical studies have confirmed the existence of phosphate and carbonate minerals with high REE concentrations in the rocks of both study areas, in addition to the existence of evidence of preferential leaching of some of these minerals.

Finally, to support this hypothesis, a combined study of Sr and Nd isotopes has been carried out on the rock samples, samples from leaching tests similar to those described above, and a representative selection of the AMD in the IPB. These isotopic data are very useful to study processes that control the mobility and source of REE in systems such as AMD. In this sense, these data agree with the hypothesis of the preferential dissolution of REE from minerals contained in different rocks of the IPB, such as shales and volcanic rocks.



**ÍNDICE:**

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1. ANTECEDENTES</b>	<b>2</b>
<b>1.2. ÁREA DE ESTUDIO: LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA</b>	<b>6</b>
<b>1.3. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>8</b>
<b>1.4. ESTRUCTURA DE LA TESIS</b>	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO 2. AGUAS DE MINA COMO FUENTE SECUNDARIA DE TIERRAS RARAS A NIVEL MUNDIAL: EL CASO DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA.</b>	<b>13</b>
<b>2.1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>15</b>
<b>2.2. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>17</b>
<b>2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>20</b>
<b>2.3.1. Parámetros fisicoquímicos, elementos mayoritarios y traza de los AMD</b>	<b>20</b>
<b>2.3.2. Hidrogeoquímica y patrones normalizados de REE</b>	<b>24</b>
<b>2.3.3. Potencial económico de los AMD en la FPI. Limitaciones técnicas y económicas</b>	<b>31</b>
<b>2.4. CONCLUSIONES</b>	<b>36</b>
<b>CAPÍTULO 3. EVIDENCIAS DEL ORIGEN DE TIERRAS RARAS EN EL DRENAJE ÁCIDO DE MINA DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA (SO DE ESPAÑA).</b>	<b>39</b>
<b>3.1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>41</b>
<b>3.2. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>43</b>
<b>3.2.1. Contexto geológico de las áreas de estudio</b>	<b>43</b>
<b>3.2.2. Muestreo de datos, experimentos y análisis</b>	<b>48</b>
<b>3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>49</b>
<b>3.3.1. Geoquímica de REE en las rocas y AMD de la FPI</b>	<b>49</b>
<b>3.3.2. Geoquímica de REE en lixiviados de rocas de las minas Perrunal y Poderosa</b>	<b>52</b>

3.3.3. Evidencias mineralógicas del origen de REE en las minas Perrunal y Poderosa	58
3.4. CONCLUSIONES	63
<b>CAPÍTULO 4. ISÓTOPOS DE Nd-Sr EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA: TRAZANDO EL ORIGEN DE LAS TIERRAS RARAS EN LOS DRENAJES ÁCIDOS DE MINA.</b>	<b>65</b>
4.1. INTRODUCCIÓN	67
4.2. MATERIALES Y MÉTODOS	69
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
4.3.1. Geoquímica, e isótopos de Sr y Nd en los AMD de la FPI	71
4.3.2. Isótopos de Sr y Nd en muestras de roca y ensayos de lixiviación en la FPI	74
4.3.3. Tendencias y evolución isotópica de los AMD con respecto a las rocas y ensayos de lixiviación en la FPI	77
4.4. CONCLUSIONES	84
<b>CHAPTER 5. CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>85</b>
<b>CAPÍTULO 5. GENERAL CONCLUSIONS</b>	<b>89</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>93</b>
<b>ANEXO</b>	<b>113</b>
AP.A. SUPLEMENTO DEL CAPÍTULO 2	114
AP.B. SUPLEMENTO DEL CAPÍTULO 3	120
AP.C. SUPLEMENTO DEL CAPÍTULO 4	125
AP.D. ARTÍCULOS PUBLICADOS	129

## **LISTA DE FIGURAS Y TABLAS:**

### **Capítulo 1:**

Figura 1.1. Mapa geológico de la Faja Pirítica Ibérica (Modificado de Almodóvar et al., 2019).

Figura 1.2. Fotografías de las galerías principales y las cortas de mina Poderosa (A y B, respectivamente) y mina Perrunal (C y D, respectivamente).

### **Capítulo 2:**

Figura 2.1. Mapa de localización, indicando los principales cursos de agua que drenan la FPI y los puntos de muestreo. Una lista con la ubicación geográfica UTM y el distrito minero asociado a cada punto de muestreo se puede ver en la Tabla AP. A.1.

Figura 2.2. Gráfico de caja y bigotes de las concentraciones disueltas de los elementos mayores (A) y traza (B) en muestras de AMD recolectadas en este estudio (n = 126).

Figura 2.3. Diagrama de Ficklin modificado, con muestras de AMD clasificadas según sus valores de pH y concentración de metales. Ejemplos de AMD de yacimientos de carbón en India (Sahoo et al., 2012) y Pensilvania (Cravotta, 2008) y de minas de sulfuro en Tennessee (Lee et al., 2002) y Polonia (Migaszewski et al., 2018). UA: ultra ácido, AA: altamente ácido, A: ácido, CN: circumneutro, UM: ultra metálico, EM: extremadamente metálico, AM: altamente metálico, LM: ligeramente metálico.

Figura 2.4. Rango (mínimo-máximo) y promedio de patrones de REE normalizados al NASC en los AMD de este estudio (n = 100).

Figura 2.5. Muestras de AMD según sus contenidos relativos de LREE, MREE y HREE (en escala logarítmica) normalizados al NASC (modificado de Stolpe et al., 2013). Los diferentes símbolos se refieren a diferentes distritos mineros de la FPI (Tabla AP. A.1). En cada campo, se muestra un esquema que indica el tipo de patrón normalizado de enriquecimiento de REE.

Figura 2.6. Análisis de componentes principales (PCA) aplicado al conjunto de datos químicos. La matriz de correlación de Spearman aplicada está disponible como suplemento electrónico (Tabla AP. A.2).

Figura 2.7. A: Variabilidad temporal del patrón de REE normalizado al NASC en determinados AMD seleccionados de la FPI. B: Conjunto de datos temporales de AMD de acuerdo con sus contenidos relativos de LREE, MREE y HREE normalizados a NASC (modificado de Stolpe et al., 2013).

Tabla 2.1. Carga de metales y valoración potencial anual estimada para los elementos de interés económico contenidos en los AMD de la FPI.

Figura AP. A.1. Ejemplos representativos de patrones de REE normalizados al NASC observados en las muestras de AMD recopiladas en este estudio.

Figura AP. A.2. Gráficos de correlación LREE/MREE, LREE/HREE y HREE/MREE en las muestras de AMD.

Tabla AP. A.1. Ubicación geográfica UTM y distrito minero asociado a cada punto de muestreo.

Tabla AP. A.3. Parámetros estadísticos de las muestras de AMD recogidas en la FPI (n = 126).

Tabla AP. A.4. Parámetros estadísticos de la química de elementos disueltos de las muestras de AMD en la FPI (n = 126).

Tabla AP. A.2. Matriz de correlación de Spearman aplicada a un conjunto de datos químicos.

### **Capítulo 3:**

Figura 3.1. Mapa geológico del área de mina Poderosa.

Figura 3.2. Mapa geológico del área de mina Perrunal.

Figura 3.3. Gráfico Stolpe representando las muestras de roca y AMD de la FPI (datos de este estudio y de la literatura. Consultar referencias de la literatura en la Tabla 3.1) según su contenido relativo promedio en LREE, MREE y HREE normalizado al NASC. Una versión como diagrama ternario está disponible como anexo (Fig. AP. B.2).

Figura 3.4. Anomalías de Ce (A) y Eu (B) en las diferentes litologías y AMD de la FPI. Los marcadores representan las muestras tomadas en este trabajo (0.25 y 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y roca total), mientras que el sombreado representa el rango de la FPI (obtenido de la literatura, cuyas referencias se pueden consultar en la tabla 3.1).

Figura 3.5. Gráfico Stolpe representando las muestras de mina Poderosa (A) y mina Perrunal (B) según su contenido relativo de LREE, MREE y HREE normalizado a NASC. Los marcadores rellenos representan las muestras de roca total, mientras que los marcadores vacíos son las muestras de la lixiviación de roca con ácido sulfúrico. Una versión como diagrama ternario está disponible como anexo (Fig. AP. B.4).

Figura 3.6. A: Monacita y xenotima en riolita de la serie volcánica félsica de mina Poderosa, B: Parisita en pizarras ricas en carbonato de mina Perrunal, C: Monacita en rocas volcánicas félsicas de mina Poderosa, D: Rango y patrones promedio de REE en xenotima (n: 17), monacita (n: 14) y parisita (n: 17) de ambas minas. Los datos químicos del análisis de minerales con microsonda están disponibles como anexo (Tabla AP2.1). Xt: (REE)PO<sub>4</sub> tipo xenotima, Par: Ca(REE)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F<sub>2</sub> tipo parisita, Mz: (REE)PO<sub>4</sub> tipo monacita, Ap: Apatito, Fe/Ti Ox: óxidos de Fe y/o Ti, Ser: sericita, Fd: feldespato, Qz: cuarzo.

Figure 3.7. A: Apatito con borde de fosfato de LREE en pizarras ricas en carbonato de mina Perrunal, B: Apatito con restos de borde de fosfato de LREE en rocas volcánicas félsicas de mina Perrunal. REE-P: (REE)PO<sub>4</sub>, Ap: Apatito, Fe/Ti Ox: óxidos de Fe y/o Ti, Ser: sericita, Fd: feldespato, Zr: zircón.

Tabla 3.1. Concentración de REE (mg/kg) en las rocas de este estudio y de la FPI (literatura). Max: máximo, Min: mínimo, N: tamaño de muestra, SD: desviación estándar.

Tabla 3.2. ΣREE (mg/kg) en lixiviados de rocas mediante H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025 M y 0,05 M.

Figura AP. B.1. Rango y patrón medio de REE para diferentes litologías de la FPI y el AMD de Poderosa, Perrunal y el total de la FPI.

Figura AP. B.2. Diagrama ternario con muestras de roca y AMD de la FPI (datos de este estudio y de la literatura. Consultar referencias de la literatura en la Tabla 3.1) según su contenido relativo promedio de LREE, MREE y HREE normalizado al NASC.

Figura AP. B.3. Anomalías de Ce y Eu en lixiviados (0,25 y 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y roca total.

Figura AP. B.4. Diagrama ternario con muestras de mina Poderosa (A) y Perrunal (B) según su contenido relativo en LREE, MREE y HREE normalizado al NASC. Los marcadores rellenos representan las muestras de roca total, mientras que los marcadores vacíos son las muestras de la lixiviación de roca con ácido sulfúrico.

Tabla AP. B.1. Datos químicos del análisis de minerales mediante microsonda (%).

#### **Capítulo 4:**

Figura 4.1. Descripción general de la metodología utilizada.

Figura 4.2. Diagrama de Stolpe modificado (Stolpe et al., 2013), con muestras de AMD según su contenido relativo promedio de LREE, MREE y HREE normalizado al NASC. El campo amarillento representa datos publicados previamente en los AMD de la FPI (León et al., 2021).

Figura 4.3. Gráfico de violín con los valores de Eu\*N y Ce\*N en los AMD publicados previamente en la FPI (A) (León et al., 2021) y los AMD de este trabajo (B).

Figura 4.4. Diagrama de caja con los valores isotópicos de Nd (A) y Sr (B) corregidos a la edad de formación en las muestras de roca, clasificadas en función de la litología.

Figura 4.5. Diagrama de caja con los valores isotópicos de Nd (A) y Sr (B) corregidos a la edad de formación de las rocas en las muestras de los ensayos de lixiviación, clasificadas en función de las litologías lixiviadas.

Figura 4.6.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  frente a  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  en muestras de rocas (A), AMD y lixiviados (B). Los campos azulados y verdosos representan el rango de rocas volcánicas y pizarras de la FPI respectivamente (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022).

Figura 4.7. Relación Th/Sc frente a  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  en muestras de roca (A), AMD y lixiviados (B). Los campos azulados y verdosos representan el rango de rocas volcánicas y pizarras de la FPI respectivamente (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022).

Figura 4.8. Gráfico de frecuencia de las edades modelo del manto empobrecido en Nd (TDM) en muestras de roca (A), lixiviados (B) y AMD (C), y datos de rocas disponibles en la literatura de la FPI (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022) (D).

Figura 4.9. Diagrama  $\epsilon\text{Nd}$  vs Edad (Ma), que muestra los valores isotópicos de Nd de: muestras de roca en comparación con rocas volcánicas y pizarras de la literatura (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022) (A), y muestras de ensayos de lixiviación y AMD (B). Además, se muestran los campos de evolución del manto empobrecido (DePaolo, 1981), la corteza Avalonica (Murphy et al., 1996) y corteza de 1,0-1,2 Ga (Samson et al., 2000).

Figura AP. C.1. Diagrama de caja con los valores isotópicos de Nd corregidos a la edad de formación en las muestras de roca disponibles en literatura de la FPI (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022), clasificadas en función de la litología

Figura AP. C.2. Diagrama de caja con los valores isotópicos de Sr corregidos a la edad de formación en las muestras de roca disponibles en literatura de la FPI (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022), clasificadas en función de la litología.

Tabla AP. C.1. Datos isotópicos de Sr y Nd en los AMD de la FPI.

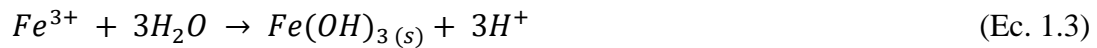
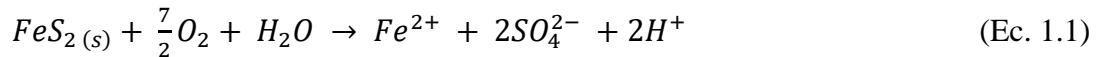
Tabla AP. C.2. Datos isotópicos de Sr-Nd para las rocas y ensayos de lixiviación en la FPI

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

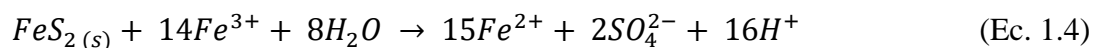
---

## 1.1. ANTECEDENTES

La exposición de sulfuros (principalmente pirita [FeS<sub>2</sub>]) a la acción del agua y oxígeno, genera, mediante una serie de reacciones químicas y biológicas, lixiviados ácidos con gran cantidad de sulfatos y metal(oid)es (Johnson y Hallberg, 2005; Nordstrom et al., 2015). Esta meteorización oxidativa comienza con la disolución de pirita en presencia de oxígeno en solución, liberando protones, sulfato, y Fe<sup>2+</sup>, además de elementos accesorios (como As, Cd, Co, Ni o Pb) al agua, que se carga, por tanto, en metales y acidez (Ec. 1.1). En presencia de oxígeno, el hierro liberado se oxida a Fe<sup>3+</sup> consumiendo parte de los protones liberados previamente (Ec. 1.2), sin embargo, su hidrólisis en hidróxido de hierro hace que el balance resulte en una liberación de acidez (Ec. 1.3). Además de la pirita, otros sulfuros como arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS), esfalerita (ZnS) o galena (PbS), entre otros, sufren reacciones similares en las que liberan acidez y/o metales al medio.



La tasa de oxidación de la pirita a partir del O<sub>2</sub> en solución, se ve incrementada entre 20 y 200 veces mediante su oxidación a partir del Fe<sup>3+</sup> libre (Ec. 1.4), especialmente relevante a valores de pH por debajo de 3.5 (Nordstrom y Alpers, 1999). Adicionalmente, a bajos valores de pH, las tasas de oxidación observadas en la naturaleza son muy superiores debido a la acción de bacterias extremófilas (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* o *Acidithiobacillus thiooxidans*), que aceleran la cinética de oxidación en un factor de 10<sup>4</sup> a 10<sup>6</sup> veces (Singer y Stumm, 1970; Evangelou y Zang, 1995).



En cuanto al contexto más propicio para la generación de estos lixiviados, principalmente son producidos en un marco de actividades mineras históricas, tanto en minas de sulfuros como de carbón, donde los escasos requerimientos ambientales han llevado a una nula o mala gestión de los residuos. En este caso el proceso es conocido

como Drenaje Ácido de Mina (por sus siglas en inglés, AMD, *Acid Mine Drainage*), y genera una gran preocupación a nivel mundial por su severa degradación de las aguas subterráneas o superficiales en las que vierten (Akcil y Koldas, 2006), además de la longevidad de este proceso, que puede prolongarse de decenas a cientos de años en minería de carbón y hasta cientos a miles de años en minería de sulfuros (Younger, 1997).

En relación con esta situación de preocupación por la calidad de las aguas, la Unión europea estableció la Directiva Marco del Agua (DMA) (Directiva 2000/60/CE), que exige a los estados miembros alcanzar el buen estado químico y ecológico de todas las masas de agua antes de la fecha límite de 2015 (con posibilidad de prórrogas en casos especiales hasta 2027 como máximo). La atenuación natural de los procesos de AMD no siempre es suficiente, al estar restringida a zonas donde se produzca una importante disolución de carbonatos, o a procesos de dilución que dependerán de las ratios de caudales, carga metálica y acidez/alcalinidad de las aguas. En este sentido, la reglamentación mencionada hace necesaria la adopción de medidas urgentes de eliminación o tratamiento de todos los vertidos contaminantes. De hecho, con sequías cada vez más frecuentes y severas debido al cambio progresivo en los patrones de precipitación a nivel mundial (Giorgi y Lionello, 2008), es necesario el aprovechamiento máximo de los recursos hídricos, que en la región de estudio son abundantes, pero la afección por AMD impide su utilización. Un ejemplo de esto lo encontramos en la paralización de la construcción de la presa de Alcolea desde 2017, debido a la elevada acidez y metales que presentan de las aguas a embalsar.

El tratamiento del AMD puede realizarse mediante tecnologías activas, que requieren un gasto continuo de reactivos químicos y energía; o mediante tecnologías pasivas, que necesitan un mantenimiento menor, y cuyas fuentes de energía están disponibles naturalmente (reacciones de disolución, gravedad, actividad microbiana o fotosíntesis) (Johnson y Hallberg., 2005). En una situación tan prolongada en el tiempo de generación de AMD que se da en áreas mineras abandonadas, es inviable el gasto económico que requiere la utilización de tratamientos activos. Para estas zonas, resultan más adecuados los sistemas de tratamiento pasivo. Sin embargo, si estos sistemas se utilizan para el tratamiento de AMD extremadamente rico en metales y acidez, puede resultar en problemas técnicos como la obstrucción por la precipitación de fases ricas en

Fe y Al, con la consecuente pérdida de eficacia (Ayora et al., 2013). Para solventar estas dificultades, en los últimos años se ha desarrollado un sistema de tratamiento pasivo conocido como Sustrato Alcalino Disperso (DAS, por sus siglas en inglés *Dispersed Alkaline Substrate*), que utiliza una mezcla entre reactivo y material inerte que otorga porosidad, y que ha demostrado su eficacia para la reducción de cargas metálicas y de acidez extremas presentes en los AMD (Caraballo et al., 2009, 2011; Macías et al., 2012a,b).

Junto con la gran cantidad de elementos contaminantes, los AMD contienen gran cantidad de elementos de interés económico que quedarían retenidos durante el tratamiento y que, a través de su revalorización, pueden convertir un problema ambiental como es el AMD, en una fuente prometedora de materias primas, especialmente interesante en países con ausencia de extracciones primarias donde pueda ayudarles a no depender de la oferta de metales base, industriales y tecnológicos de otros países (Silberglitt et al., 2013). Por otro lado, esto llevaría al reciclaje o reutilización de parte de los residuos mineros generados, pudiéndose generar una explotación más sostenible a nivel mundial, lo cual es uno de los principales desafíos de la industria minera moderna (Lottermoser, 2011).

Entre los elementos de interés en el AMD se encuentran las tierras raras (por sus siglas en inglés, REE, *Rare Earth Elements*), compuestas por el grupo de los lantánidos (La-Lu), además de dos elementos afines geoquímicamente (Sc e Y), y un elemento que no aparece de manera estable en la naturaleza (Pm) (Chakhmouradian et al. al., 2012). Estos elementos presentan una tendencia creciente en cuanto a su interés, debido a la gran cantidad de aplicaciones que pueden tener, entre las que destacan su uso en el sector tecnológico (como componentes de imanes permanentes en automóviles eléctricos y turbinas eólicas, como catalizadores en el refinado del petróleo y los motores de combustión, en baterías y otros componentes de aparatos electrónicos o en tubos fluorescentes para iluminación LED), médico (en láseres quirúrgicos), militar (aplicaciones en sonar naval o visión nocturna), o aeroespacial (para aleaciones en componentes de aviones), entre otros (Hatch, 2012; Lucas et al., 2014). El auge de estos elementos llevó a la producción de hasta 300000 t de óxidos de REE en 2022, en un mercado monopolizado por China (hasta un 70% de la producción) (USGS, 2023). Este contexto de monopolio genera una inestabilidad que ya tuvo consecuencias en 2010,

cuando los precios de estos materiales aumentaron entre 10-30 veces su valor por restricciones en la exportación desde China, lo que hizo que desde 2011 queden recogidas las REE como “Materias Primas Críticas” por la Unión Europea. Todo ello ha llevado a establecer como estrategia prioritaria la búsqueda de nuevos yacimientos, nuevas fuentes (como la recuperación de REE de residuos industriales) o sustitutos para disminuir su demanda, no sólo en la Unión Europea, si no a nivel mundial (Binnemans et al., 2013). Como se ha mencionado anteriormente, una fuente secundaria interesante pueden ser los AMD, cuyas concentraciones en REE ascienden hasta cientos o miles de  $\mu\text{g/L}$  (Ayora et al., 2016), cantidades muy superiores a las que presentan las aguas naturales (como máximo decenas de  $\mu\text{g/L}$ ) (Noack et al., 2014).

Un valor añadido a esas altas concentraciones totales es el posible enriquecimiento en los diferentes subgrupos en los que se suelen clasificar las REE, lo cual es analizado habitualmente mediante patrones normalizados de REE. Estos subgrupos, normalmente son: ligeras (LREE; La a Sm), medias (MREE, Eu a Dy), y pesadas (HREE; Ho a Lu). Esta división, que se hace de manera arbitraria según el peso atómico y puede variar según los diferentes autores, tiene importantes matices económicos, ya que el precio de los diferentes grupos puede variar desde los que presentan HREE y MREE, muy superiores a los valores de las LREE. En este sentido, los AMD en áreas de minería tanto de sulfuros como de carbón, presentan un patrón con una curvatura convexa típica (normalizado a valores corticales North American Shale Composite (NASC)), indicando un enriquecimiento en MREE respecto a LREE y HREE (Verplanck et al., 2001; Da Silva et al., 2009; Pérez-López et al., 2010; Sahoo et al., 2012; Ayora et al., 2016). Por otro lado, tanto la retención preferencial de estos elementos durante el tratamiento de los AMD (Ayora et al., 2016; Stewart et al., 2017; y Hedin et al., 2019), cómo la posibilidad de su posterior recuperación de los residuos resultantes (Macías et al., 2017a) ha sido demostrada previamente. Todo esto abre una vía muy interesante en cuanto a la revalorización de los AMD y los residuos de su tratamiento, como queda de manifiesto por los numerosos estudios recientes que estudian la viabilidad de los AMD como fuente secundaria de REE (por ejemplo, Ayora et al., 2016; Ziemkiewicz et al., 2016; Macías et al., 2017a; Stewart et al., 2017; Zhang y Honaker, 2018, 2020; Vass et al., 2019; o Hedin et al., 2020). Pese al interés que despiertan estos elementos y sus amplias posibilidades de revalorización en el AMD, tanto el origen de las REE como

del enriquecimiento en MREE que presentan los AMD es aún incierto, existiendo hipótesis muy variadas, que evidencian la necesidad de nuevos estudios en profundidad.

## **1.2. ÁREA DE ESTUDIO: LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA**

La zona de estudio se encuentra en el suroeste de la Península Ibérica, en la Faja Pirítica Ibérica (Fig. 1.1), una gran provincia metalogénica de sulfuros masivos polimetálicos, que se extiende unos 200 km largo y 40 km de ancho en dirección aproximada E-O, desde Sevilla y Huelva a la parte sur de Portugal. Con unos 1700 millones de toneladas, sus reservas estimadas representan el 22% de los depósitos volcánicos de sulfuros masivos polimetálicos a nivel mundial (Sáez et al., 1999; Tornos, 2006). Esta alta concentración de sulfuros ha llevado a la explotación de la zona durante los últimos 4500 años (Nocete, 2006), si bien, la explotación más intensa se realizó tras el asentamiento de las compañías británicas a partir de 1850 (Olías y Nieto, 2015). Resultado de esta explotación, la FPI presenta un legado de más de 100 minas abandonadas (Grande, 2016).

Geológicamente, la FPI presenta unidades sedimentarias del Paleozoico Superior, que intercalan con rocas volcánicas y los sulfuros masivos mencionados. En este sentido, se encuentra dividida en tres unidades litoestratigráficas principales, que de muro a techo son (Tornos, 2008):

-Grupo Pizarroso-Cuarcítico (Grupo PQ): Con una potencia mínima de 2000 m se trata de una secuencia detrítica monótona, alternando pizarras y cuarcitas de edad Frasnense a Famenniense superior (Devónico superior) con rasgos de depósito en plataforma epicontinental estable. El límite entre esta unidad y la de techo queda establecido por la transición entre las capas de arenisca y primeras rocas con origen volcánico, sin embargo, en algunas zonas queda definido por características representativas del desarrollo de un semi-graben originado al comienzo de la deformación compresiva (carbonatos arrecifales, areniscas fluviales o sedimentos de flujos de gravedad) (Moreno et al., 1996).

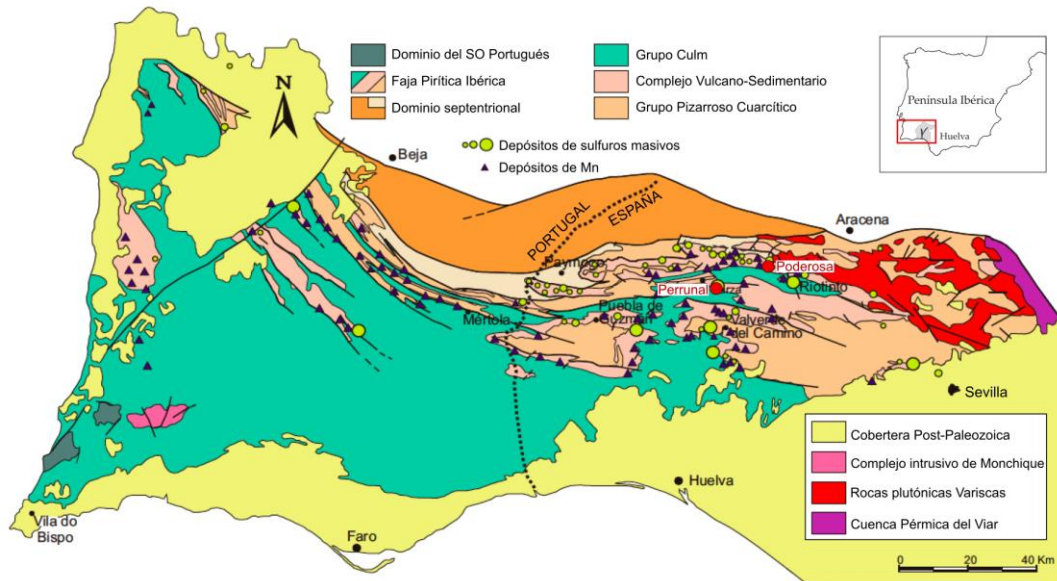
-Complejo Vulcano-Sedimentario (VSC): Secuencia compleja con potencia variable entre 0-1300 m compuesta por una alternancia de episodios volcánicos félsicos y

máficos intercalados con una secuencia sedimentaria siliciclástica-volcanoclástica y depósitos de origen químico (jaspes y sulfuros masivos, principalmente pirita con cantidades menores de calcopirita, esfalerita, galena o arsenopirita entre otros minerales) con edades comprendidas entre el Famenniense Superior a Viseense Inferior temprano (Devónico Superior-Carbonífero inferior) (Oliveira, 1990). A pesar de que históricamente se ha agrupado la secuencia global en tres ciclos volcánicos félsicos intercalados por dos máficos, a escala regional, sólo existe un nivel de pizarras moradas con jaspe cercano a la parte superior del CVS que actúa como nivel marcador, con continuidad en el sector meridional de la FPI (Oliveira, 1990). Este sector está caracterizado por la abundancia de pizarras y sedimentos siliciclásticos de ambiente con influencia continental, presentando diferencias respecto al sector septentrional, formado por una potente secuencia volcánica con algunos niveles de pizarras, y estando ambos sectores separados por un dominio con sedimentos vulcanoclásticos asociado a condiciones de depósito subaéreo. En líneas generales, el CVS está dominado espacialmente por rocas félsicas (60% aprox.), sobre las pizarras y rocas máficas (proporción similar del 20%). Las rocas félsicas, fundamentalmente dacitas y algo de riolita, forman generalmente complejos de tipo (cripto-) domo. Las rocas máficas, por su parte, aparecen normalmente como sills basálticos o pequeñas intrusiones. Además, pueden aparecer andesitas, que llegan a ser dominantes en el sector septentrional. Finalmente, el CVS presenta pequeños lentejones de calcoarenita y grandes afloramientos de pizarras, principalmente grises, con pizarras negras en sentido estricto restringido a afloramientos locales (Tornos et al., 2008).

-Grupo Culm: Alternancia de pizarras, grauvacas y en menor medida conglomerados con una potencia de hasta 3000 m. Son materiales representativos de un depósito turbidítico sin-orogénico de antepaís de edad Viseense Superior al Pennsylvaniense Medio-Superior (Carbonífero), relacionado con la colisión Varisca (Moreno, 1993).

Tras el depósito de estos materiales, fueron sometidos a un metamorfismo de bajo grado durante la orogenia Varisca, que tuvo lugar entre el Viseense Superior - Moscovianense Superior (Silva et al., 1990; Alonso et al., 1999), formando un sistema imbricado de abanicos con 150 km de largo y 10-15 km de potencia (apilamiento de unidades

tectónicas con menos de 2 km de potencia), y posteriormente cubierto parcialmente por las secuencias carbonatadas y detríticas neógenas.



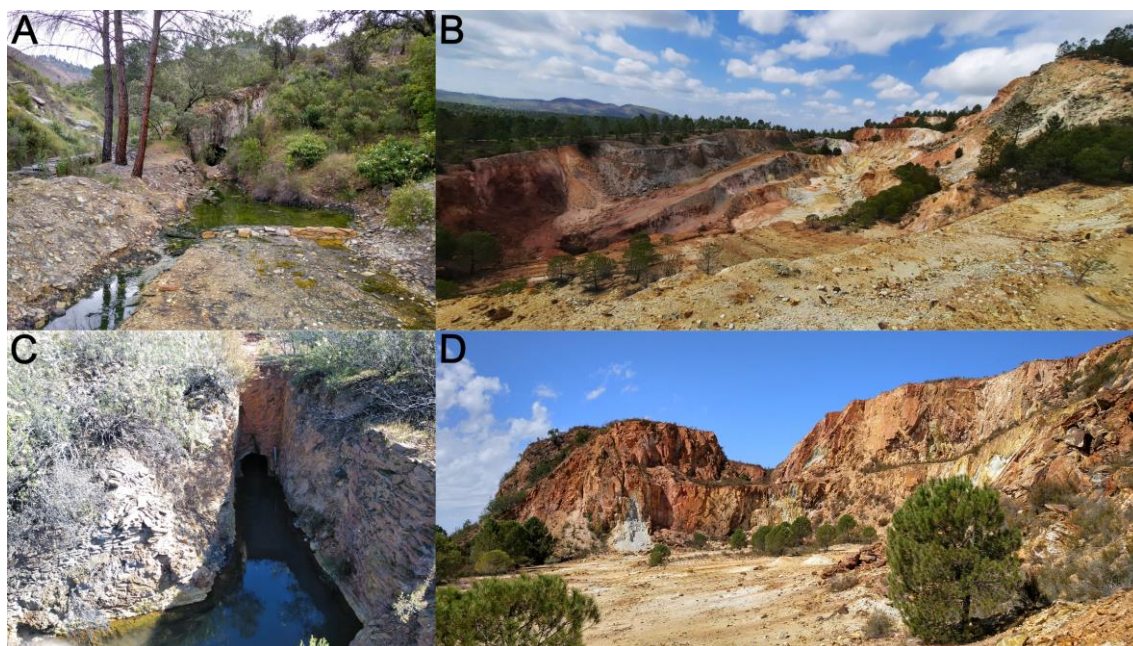
**Figura 1.1.** Mapa geológico de la Faja Pirítica Ibérica (Modificado de Almodóvar et al., 2019).

### 1.3. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Como se ha mencionado, en la FPI existe una gran cantidad de minas abandonadas fruto de las intensas explotaciones de las amplias reservas de sulfuros masivos que presentan. Estas minas presentan un amplio legado de galerías, cortas, escombreras u otros residuos abandonados, donde se genera hasta 1 m<sup>3</sup>/s de AMD en época de estiaje (Ayora et al., 2016). Además de un problema ambiental grave, y la consiguiente preocupación que genera, los AMD de la FPI suponen una gran oportunidad en cuanto a la revalorización de elementos de interés económico, especialmente elementos como las REE, cuya importancia se ha destacado anteriormente, y que según estimaciones podría llegar a cantidades cercanas a 80 t/año (Ayora et al., 2016). Por todo ello, la FPI supone un lugar ideal para aumentar el conocimiento general de la hidrogeoquímica de los AMD, y específicamente, de las concentraciones de REE, la variabilidad de su patrón normalizado, sus posibilidades de revalorización, o el origen, aún incierto, de las mismas al lixiviado. Para ello, se han seleccionado dos áreas de estudio, mina Perrunal y mina Poderosa (Figura 1.2), ambas ubicadas en el noreste de la FPI, y con diferencias geológicas sustanciales, que las hacen representativas de la variabilidad del contexto donde se genera AMD en la FPI. Además, los AMD generados en ambas zonas

presentan concentraciones y patrones de REE sustancialmente diferentes. Teniendo en cuenta estos antecedentes, varios objetivos principales han sido planteados en el marco de esta tesis doctoral:

- Caracterización hidrogeoquímica de las fuentes de AMD de la FPI, con especial atención a la variabilidad de las REE y su patrón normalizado, además de las posibles relaciones estadísticas con otros elementos contenidos en el lixiviado.
- Estimación del potencial económico y posibilidades de revalorización de los AMD de la FPI, estableciendo aquellos elementos más determinantes en estas posibilidades.
- Caracterización, a través de experimentos de lixiviación ácida, de los procesos de interacción agua-roca que se dan en las áreas de estudio seleccionadas, con el fin de establecer posibles relaciones entre los patrones de REE en las rocas y en el AMD.
- Estudio petrográfico e identificación de posibles minerales huéspedes de REE en las rocas de las zonas de estudio, y de posibles rasgos de su disolución.
- Estudios isotópicos Sr-Nd en rocas de las áreas seleccionadas, en ensayos de lixiviación ácida, y en AMD representativos de la variabilidad de la FPI, con objeto de determinar la fuente de REE en los AMD.



**Figura 1.2.** Fotografías de las galerías principales y las cortas de mina Poderosa (A y B, respectivamente) y mina Perrunal (C y D, respectivamente).

## **1.4. ESTRUCTURA DE LA TESIS**

La presente tesis doctoral está compuesta por un resumen general inicial (redactado tanto en inglés como en castellano), seguido de este capítulo introductorio (Capítulo 1), y de tres capítulos principales (Capítulos 2, 3 y 4), finalizando con un capítulo de conclusiones generales (Capítulo 5, redactado también tanto en inglés como en castellano). Adicionalmente, cada uno de los capítulos principales se encuentra dividido en un pequeño resumen, introducción, materiales y métodos, resultados y discusión, y conclusiones. A pesar de que con esta configuración de capítulos se redunda en algunos aspectos, esto presenta la ventaja de que le confiere cierta independencia a cada capítulo, dotándolo de información suficiente para ser comprendido de manera correcta por sí solo. Esta estructura mencionada se detalla a continuación:

### **Capítulo 1: Introducción**

En este capítulo se aborda el contexto de generación y la problemática ambiental a nivel mundial del AMD, además de la oportunidad que supone la revalorización de ciertos elementos contenidos en el mismo, para lograr explotaciones mineras más sostenibles. Se destacan las REE como un grupo interesante de estos elementos, destacando su importancia derivada de la cantidad de aplicaciones y de un mercado monopolizado que genera un riesgo crítico de suministro. Por otro lado, se da información sobre la geología y formación de la zona de estudio, la FPI. Finalmente se establecen los objetivos de la tesis destinados a mejorar el conocimiento de las REE en los AMD de la FPI.

### **Capítulo 2: Aguas de mina como fuente secundaria de tierras raras a nivel mundial: caso de la Faja Pirítica Ibérica.**

En el segundo capítulo se muestra la información hidrogeoquímica de los AMD en la FPI, a través de los datos de un total de 339 muestras de los principales vertidos de la región. Se evaluará adicionalmente la variabilidad de las REE en cuanto a su concentración y patrón normalizado. Por último, se estimarán las posibilidades de revalorización y el potencial económico de los AMD de la FPI y se establecerá la influencia de las REE en estos dos factores.

### **Capítulo 3: Evidencias del origen de tierras raras en el drenaje ácido de mina de la Faja Pirítica Ibérica.**

En este capítulo se aporta la cartografía geológica realizada para las zonas de estudio de mina Perrunal y Poderosa, y se describen los experimentos de lixiviación ácida a los que se someten las diferentes muestras representativas de las litologías de ambas minas. Se realiza un análisis de la química de REE y sus patrones normalizados en las muestras de roca, en los AMD generales de la FPI y particulares de ambas zonas de estudio, y las muestras procedentes de los ensayos de lixiviación. Finalmente se muestran las principales evidencias de la(s) posible(s) fuente(s) de REE al AMD, obtenidas durante el estudio mineralógico llevado a cabo en las rocas de ambas minas.

### **Capítulo 4: Isótopos de Nd-Sr en la Faja Pirítica Ibérica: Trazando el origen de las tierras raras en los drenajes ácidos de mina.**

En el último capítulo principal, se ofrecen nuevos datos isotópicos de los sistemas Rb/Sr y Sm/Nd, y su interpretación, para muestras de roca de las minas anteriormente descritas, una selección representativa de los AMD de la FPI, y lixiviados procedentes de ensayos similares al descrito en el capítulo anterior. El uso combinado de los isótopos de Sr y Nd puede servir como trazador para estudiar los procesos que controlan la movilidad de REE en sistemas de generación de AMD y, por tanto, pueden ayudar a determinar el origen de las REE en dichos lixiviados.

### **Capítulo 5: Conclusiones generales**

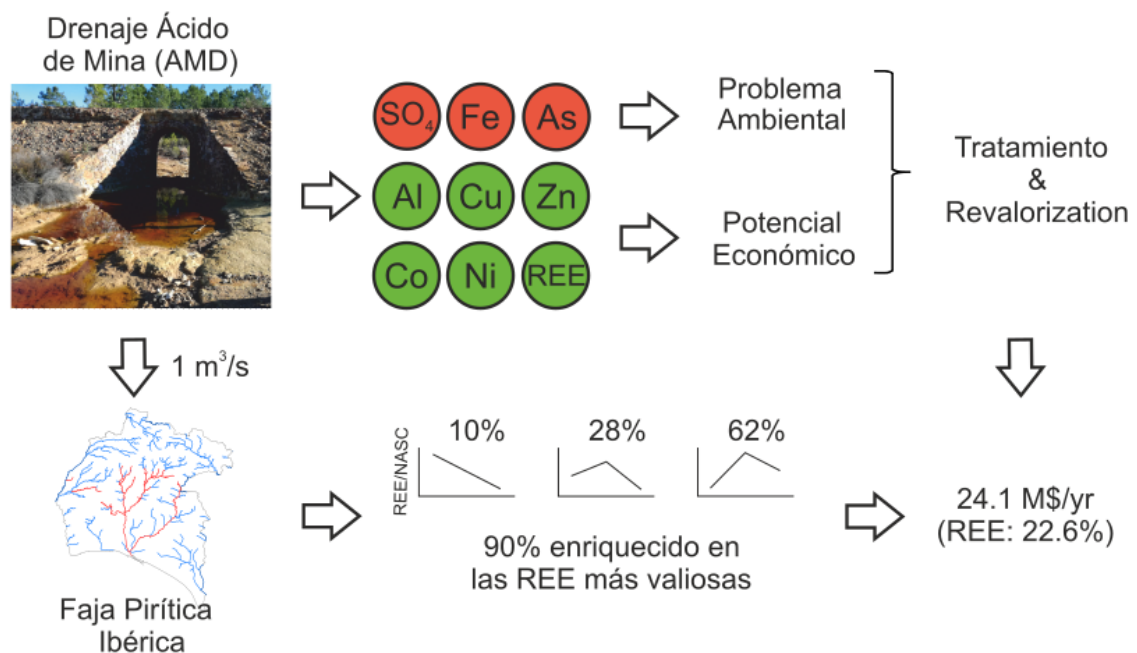
En este último capítulo se resumen los resultados más relevantes logrados durante el desarrollo de esta tesis doctoral. Siguiendo la normativa de la Universidad de Huelva, también se ofrece una versión redactada en inglés.



## CAPÍTULO 2. AGUAS DE MINA COMO FUENTE SECUNDARIA DE TIERRAS RARAS A NIVEL MUNDIAL: EL CASO DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

### Capítulo basado en el artículo:

León, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Pérez-López, R., Ayora, C., Nieto, J. M., & Olías, M. (2021). Mine waters as a secondary source of rare earth elements worldwide: The case of the Iberian Pyrite Belt. *Journal of Geochemical Exploration*, 224, 106742.



## **RESUMEN**

El Drenaje Ácido de Mina (por sus siglas en inglés, AMD) genera una gran preocupación a nivel mundial por su severa afección a los recursos hídricos durante cientos e incluso miles de años tras el cese de la actividad minera, si no se implementan medidas de control. Por tanto, el tratamiento de AMD es una necesidad ambiental, pero también constituye una gran oportunidad para la revalorización de fuentes secundarias potenciales de elementos de interés económico. El conocimiento de la hidrogeoquímica de tierras raras (por sus siglas en inglés, REE) en AMD y de la distribución de patrones normalizados que presentan, ayudaría a discriminar aquellas fuentes de AMD potencialmente más rentables. Para lograr este objetivo y estimar el potencial económico total de una región gravemente afectada por AMD, como es la Faja Pirítica Ibérica (FPI), se determinaron los datos químicos y de caudal en un gran número de muestras de AMD de amplia distribución espacial y temporal. Debido a las altas cargas metálicas anuales de elementos como Al (6600 ton), Zn (1600 ton), Cu (600 ton), Co (26 ton), Ni (10 ton), LREE (10,7 ton), MREE (2,1 ton), HREE (1 ton), Y (3,7 ton) o Sc (0,7 ton), los AMD de la FPI podrían alcanzar un potencial económico de 24,1 M\$/año (representando las REE el 22,6% de este potencial). Sin embargo, las limitaciones técnicas y económicas impondrían un valor más realista de 4,2-10,3 M\$/año. La magnitud de este potencial económico no es comparable con minas convencionales, sin embargo, la longevidad de los procesos de generación de AMD y la necesidad de lograr una mejora ambiental, hacen de la revalorización de estos lixiviados una opción interesante para recuperar metales, debido a que ayudaría a reducir los costes del tratamiento, favoreciendo una mejora notablemente de la calidad de los cuerpos de agua en sitios mineros abandonados.

## 2.1. INTRODUCCIÓN

Los drenajes ácidos de mina (AMD) son lixiviados ácidos con altas concentraciones de sulfatos y metal(oid)es generados por la exposición de sulfuros de áreas mineras tanto en operación como abandonadas, al oxígeno y al agua (Nordstrom, 1982; Moses et al., 1987). Estos lixiviados altamente contaminados se han convertido en una gran preocupación a nivel mundial (Akcil y Koldas, 2006) por su severo impacto a los recursos hídricos durante períodos prolongados de tiempo, debido a la longevidad de los procesos generadores de AMD (Younger, 1997; Macías et al., 2017b). Según Johnson y Hallberg. (2005), los AMD pueden ser tratados tanto por tecnologías activas, que requiere un gasto continuo de energía y reactivos químicos para su funcionamiento; como pasivas, que requiere poco mantenimiento y utiliza fuentes de energía disponibles en la naturaleza (reacciones de disolución mineral, gravedad, actividad microbiana o fotosíntesis). Estos sistemas pasivos a menudo se enfrentan a algunos problemas técnicos, como la obstrucción por precipitados de Fe y Al durante el tratamiento de AMDs extremadamente ácidos y ricos en metales, lo que lleva a la pérdida de la eficacia del tratamiento (Ayora et al., 2013). En los últimos años, estos inconvenientes se han superado utilizando un nuevo sistema de tratamiento pasivo conocido como Sustrato Alcalino Disperso (DAS), que ha demostrado reducir eficazmente las cargas extremas de metales y acidez en AMDs altamente contaminados (Caraballo et al., 2009, 2011; Macías et al., 2012a,b).

Por otro lado, las concentraciones extremadamente altas de elementos de interés económico que se encuentran en los AMD podrían proporcionar una fuente secundaria potencial de algunas materias primas críticas. Recientemente, Ayora et al. (2016), Stewart et al. (2017) y Hedin et al. (2019) informaron sobre una retención preferencial de elementos de interés económico, es decir, elementos de tierras raras (REE) e Y, en los residuos sólidos generados por el tratamiento de AMD. Macías et al. (2017b) y Zhang y Honacker (2018, 2020) mostraron la posibilidad de recuperar estos elementos (REE e Y) y algunos otros metales base (i.e. Cu, Zn, Co, Ni o Mn) de los lodos resultantes del tratamiento de AMD, utilizando ácidos comerciales diluidos. La viabilidad técnica de la recuperación de metales de AMD puede convertir un problema ambiental en una prometedora fuente secundaria de materias primas, especialmente para aquellos países con ausencia de depósitos primarios, pero con una demanda creciente de

metales básicos, industriales y tecnológicos, permitiéndoles no depender de la oferta de otros países (Silberglitt et al., 2013). Además, esta revalorización contribuiría a enfrentar uno de los principales desafíos de la industria minera, que es el reciclaje o reutilización de los residuos mineros, ayudando a alcanzar una explotación sostenible de los yacimientos de sulfuros a nivel mundial (Lottermoser, 2011).

Entre los metales más interesantes en términos de valorización potencial se encuentran las REE, un grupo de 14 elementos que a menudo incluye dos elementos relacionados geoquímicamente, como Sc e Y, y un elemento que no tiene isótopos estables en la naturaleza (Pm) (Chakhmouradian et al. al., 2012). Estos elementos han adquirido una importancia ascendente en los últimos años, principalmente debido a su uso en diversidad de aplicaciones tecnológicas como: componentes de imanes permanentes en automóviles eléctricos y aerogeneradores, catalizadores en la refinería de petróleo y motores de combustión, en baterías y otros componentes de dispositivos electrónicos, en tubos fluorescentes para iluminación LED, o en los campos de la tecnología nuclear, militar, aeroespacial y médica (Hatch, 2012; Lucas et al., 2014). En 2018, la producción mundial de óxidos de REE (REO) superó las 190000 t, de las cuales China produjo más del 60 % (USGS, 2020).

Mientras que las aguas naturales tienen bajas concentraciones de REE, por debajo de las decenas de  $\mu\text{g/L}$  (Noack et al., 2014), en los AMD se pueden encontrar valores superiores en varios órdenes de magnitud, es decir, entre cientos y miles de  $\mu\text{g/L}$  (Ayora et al., 2016). La longevidad de los procesos de generación de AMD, que se espera dure cientos de años, convierte a los AMD en una fuente de REE modesta pero factible y casi renovable. Sin embargo, la rentabilidad de la recuperación de REE no solo depende de la cantidad total contenida en AMD y del costo de extracción y separación de un concentrado comercializable, sino también de la proporción de cada elemento de las REE que se encuentra en el AMD. En este sentido, se pueden encontrar grandes diferencias de precio entre las diferentes REE en el mercado, por ejemplo. alrededor de 4 \$/kg para el Ce que contrarresta con el valor de 3120 \$/kg para el Sc (SMM, 2020). Por lo tanto, se necesitan estudios caso por caso en todo el mundo para evaluar la viabilidad del AMD como fuente de materias primas. Debido a que el interés en estos elementos es relativamente reciente, no existen demasiados estudios a nivel mundial centrados en la valorización potencial de REE en los AMD. Aunque, en los últimos años, se han desarrollado varios estudios centrados en la recuperación de REE a partir

de lodos procedentes de AMD en yacimientos de carbón en los Apalaches (Ziemkiewicz et al., 2016; Stewart et al., 2017; Zhang y Honacker, 2018; 2020; Vass et al., 2019; Hedin et al., 2020).

En relación con este tema, este trabajo se centra en los AMD de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una gran provincia metalogénica de sulfuros polimetálicos ubicada en el SO de la Península Ibérica, donde históricamente se ha desarrollado una intensa actividad minera (Sanchez-España et al., 2005; Nieto et al., 2013). Una estimación preliminar basada en caudales promedio de 1 m<sup>3</sup>/s de AMD en condiciones de estiaje y en la concentración promedio de REE en puntos de AMD seleccionados, proporcionó una carga promedio de 80 t/año de REE en la FPI (Ayora et al., 2016). Sin embargo, estas cifras deben cuantificarse con mayor precisión en base a conjuntos de datos más grandes, incluida una identificación de las fuentes de AMD, basada no solo en el contenido total, sino individual de REE debido al desajuste económico en el mercado entre los elementos del grupo.

Por tanto, el objetivo principal de este trabajo es la caracterización hidrogeoquímica de las principales fuentes de AMD de la FPI, con especial atención a los caudales de AMD, las concentraciones de REE, su patrón de distribución normalizado y su comportamiento con respecto al resto de elementos. A partir de este conocimiento se podría realizar la discriminación de las fuentes de AMD más interesantes y la estimación del potencial económico de los elementos contenidos en los AMD de esta zona. Este valor puede compararse con los costes de recuperación de estos metales, lo que supondría un primer paso en la revalorización de estos residuos no solo en la FPI, sino que podría extenderse a otras zonas mineras donde hay altos caudales de AMD con metales de interés económico. A pesar de que el interés económico sería aún más significativo si los cálculos consideran los AMD contenidos en otras fuentes no renovables como cortas mineras inundadas sin salida y pozos, este trabajo solo se enfoca en los drenajes, ya que suponen recursos casi renovables.

## **2.2. MATERIALES Y MÉTODOS**

Después de una identificación preliminar de las diferentes fuentes de AMD a lo largo de la FPI (Sarmiento et al., 2009), se realizó un muestreo exhaustivo entre 2013 y

2017. Fueron catalogadas y muestreadas durante el período de estudio un total de 126 fuentes diferentes de AMD de 29 distritos mineros y 5 sub-distritos (Fig. 2.1, Tabla AP. A.1). Además, para estudiar las variaciones estacionales de los AMD, se utilizó una serie de datos temporales de algunas fuentes de AMD seleccionadas: mina Perrunal (06/2010-05/2017, n = 55), mina Esperanza (12/2014-02/2018, n = 48), mina Poderosa (04/2013-07/2017, n = 77) y mina San Platón (02/2015-04/2017, n = 33). En total, en este estudio se obtuvieron y utilizaron un total de 339 muestras de AMD. Inmediatamente después de su recolección, las muestras se filtraron a través de filtros Milipore de 0,1  $\mu\text{m}$ , se acidularon a  $\text{pH} < 2$  con  $\text{HNO}_3$  suprapur (2 %) y se refrigeraron hasta su análisis. Se determinaron en campo diferentes parámetros físico-químicos como pH, potencial de oxidación-reducción (ORP), conductividad eléctrica (CE) y temperatura utilizando un equipo portátil Crison MM40+, previamente calibrado con soluciones patrón de pH (4.01 y 7.00 a 25°C); CE (147  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y 12,88  $\text{mS}/\text{cm}$  a 25 °C); y ORP (220 mV y 470 mV a 25°C). Las mediciones de ORP obtenidas utilizando el sistema de electrodos Pt-Ag/AgCl se corrigieron por temperatura y se ajustaron al electrodo de hidrógeno para obtener valores de Eh (Nordstrom y Wilde, 1998). El análisis de la concentración de los principales elementos disueltos, como Al, Cu, Fe, Mg, Mn, S y Zn, se realizó mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. Por otro lado, los elementos traza, como As, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Ge, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ta, V, Zr y REE, fueron analizados por espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en el mismo laboratorio. Los límites de detección para elementos mayoritarios fueron: 0,2 mg/L para Al, Cu, Mg y Zn, 0,1 mg/L para Fe y Mn, y 0,5 mg/L para S, mientras que para los elementos traza fue de 2  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Se realizaron análisis por triplicado para evaluar la precisión analítica, que estaba por debajo del 5% en todas las muestras. En cada secuencia de análisis también se analizaron muestras blanco, encontrándose los diferentes elementos por debajo de los límites de detección en cada muestra. La precisión analítica fue confirmada por el análisis de materiales de referencia (NIST-1640).

Las mediciones de caudal en cada fuente de AMD se realizaron con un medidor de corriente (Global Water FP111) o un medidor de corriente electromagnético (OTT MF pro), mientras que los datos de caudales en fuentes de AMD seleccionadas para estudiar

las variaciones estacionales se obtuvieron instalando un canal Parshall equipado con un sensor de datos de nivel Van Essen con compensación de presión.

La acidez neta (NA) en las muestras se estimó utilizando la siguiente ecuación (Kirby y Cravotta, 2005a,b):

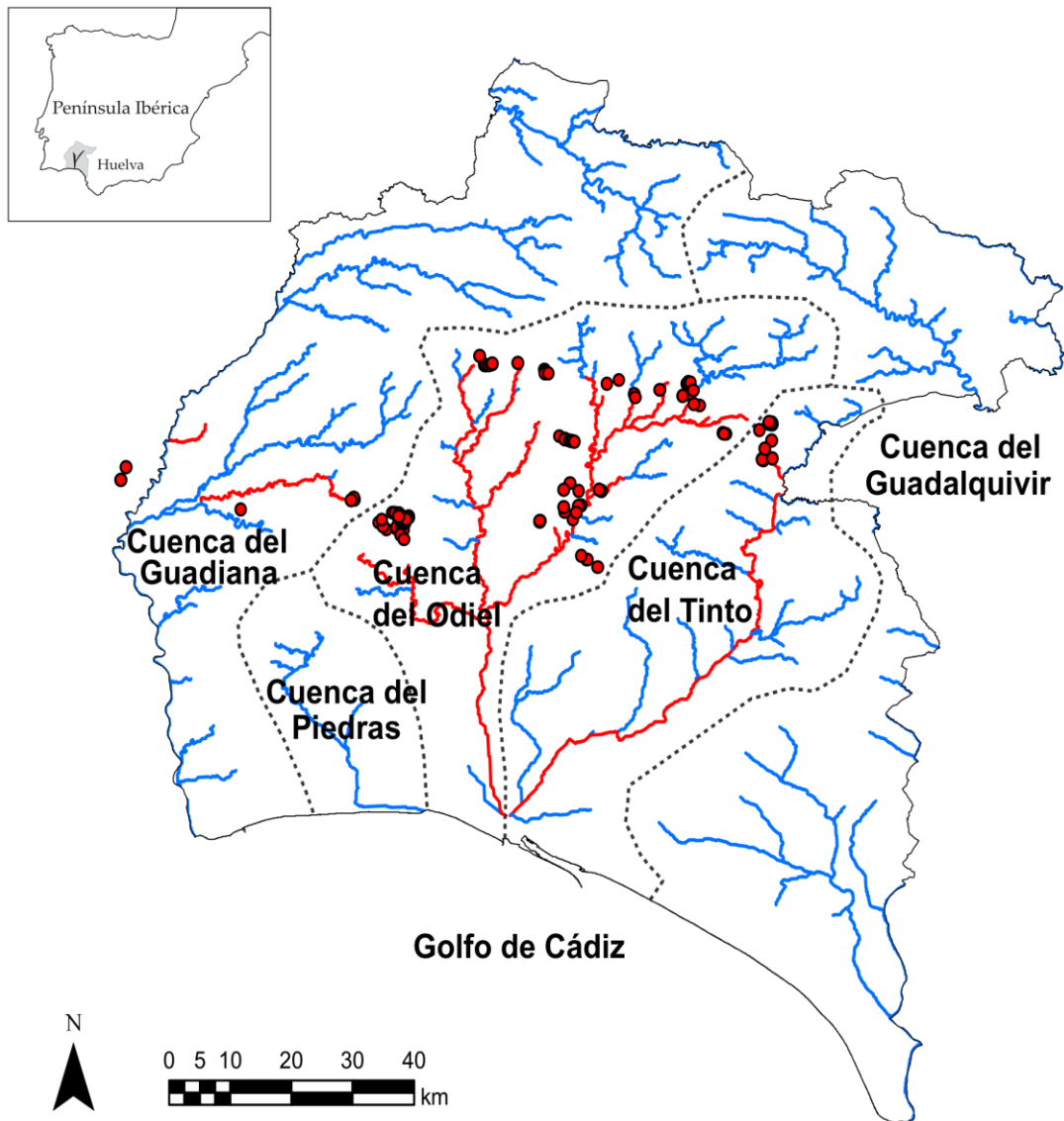
$$\text{NA (como mg/L de CaCO}_3\text{)} = 50045 (3\text{CAI} + 2\text{CFe} + 2\text{CMn} + 2\text{CZn} + 10^{-\text{pH}}) - \text{alk}$$

Siendo Cx la concentración molar de Al, Fe, Mn y Zn (mmol/L) y alk la alcalinidad bruta (mg/L como equivalente de CaCO<sub>3</sub>).

Para el tratamiento de los resultados, las REE fueron divididas en tres subgrupos: ligeras (LREE; de La a Sm), medias (MREE; de Eu a Dy) y pesadas (HREE, de Ho a Lu). Existen diferentes valores disponibles para la normalización de REE, como por ejemplo el North American Shale Composite (NASC; Taylor y McLennan, 1985), el Post-Archean Australian Shale (PAAS; Pourmand et al., 2012) o el European Shale (Bau et al., 2018). Sin embargo, para el estudio de procesos en la superficie terrestre, como la meteorización, las concentraciones de REE a menudo se normalizan utilizando los valores NASC (Gromet et al., 1984). Por ello, los patrones de REE se evaluaron utilizando las proporciones normalizadas de NASC:  $(\text{MREE/LREE})_{\text{NASC}}$  y  $(\text{HREE/MREE})_{\text{NASC}}$ , calculadas como el promedio de todas las relaciones entre elementos de los diferentes grupos (Stolpe et al., 2013).

La carga metálica en cada fuente de AMD se estimó en base a la concentración de los diferentes metales y la medición del caudal. Los caudales son muy variables en función de la estación en un clima mediterráneo como el de la zona de estudio. Por lo tanto, se estimó un coeficiente de variación de la carga metálica a partir de las series de datos temporales de los lixiviados de las minas Perrunal (n = 55), Esperanza (n = 48), Poderosa (n = 77) y San Platón (n = 33). Este coeficiente general fue ponderado a partir del número de muestras y del coeficiente de variación de la carga metálica de cada conjunto de datos, calculándose como la desviación estándar dividida por la media.

Finalmente, para analizar la relación entre los diferentes elementos y varios parámetros, especialmente con respecto a REE, se aplicó un análisis de componentes principales (PCA) al conjunto de datos químicos utilizando la matriz de correlación de Spearman (Tabla AP. A.2).



**Figura 2.1.** Mapa de localización, indicando los principales cursos de agua que drenan la FPI y los puntos de muestreo. Una lista con la ubicación geográfica UTM y el distrito minero asociado a cada punto de muestreo se puede consultar en la Tabla AP. A.1.

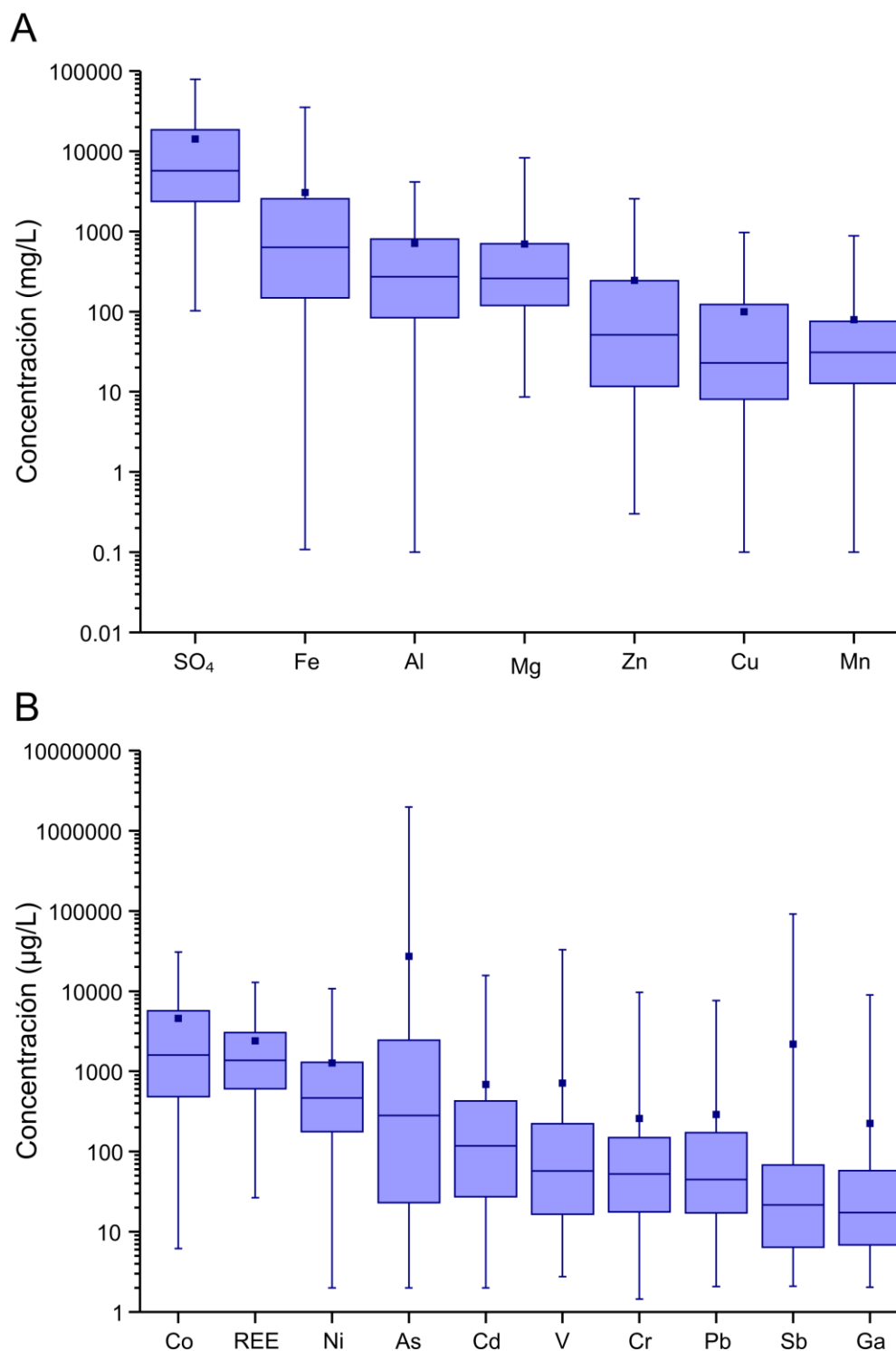
## 2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.3.1. Parámetros fisicoquímicos, elementos mayoritarios y traza de los AMD

La FPI tiene una gran diversidad geológica, albergando rocas sedimentarias detríticas y químicas; rocas volcánicas, subvolcánicas y volcanosedimentarias ácidas, intermedias o básicas; y sulfuros masivos o diseminados, conformando las principales unidades geológicas. Además, estas unidades presentan una amplia gama de grados de

alteración. Una descripción geológica detallada de la zona se puede encontrar en Saez et al. (1996, 1999) y Tornos (2006). Aunque los primeros indicios de explotación minera en la FPI se remontan a la época prerromana, la explotación intensiva de sulfuros desde 1850 fue la principal responsable del legado, actualmente abandonado, de lagunas, pozos, galerías, escombreras o balsas de lodos (Olías y Nieto, 2015), que favorecen la meteorización de sulfuros y la generación de AMD que luego es drenada principalmente por las cuencas de los ríos Tinto y Odiel (Fig. 2.1). La interacción de las descargas de AMD con las distintas unidades geológicas hace posible la existencia de una gran variedad de AMD en cuanto a su composición química. Esta variedad hidroquímica es observable en los valores de pH, que varían desde valores neutros (máximo de 6,8) hasta valores extremadamente ácidos (mínimo de 0,2), reflejándose también en valores de acidez neta (Tabla AP. A.3), que pueden ser relativamente bajos (mínimo de 18,0 mg/L como  $\text{CaCO}_3$ ) o alcanzar un máximo de hasta 79,6 g/L como  $\text{CaCO}_3$ . El resto de los parámetros físicoquímicos también muestra una alta variabilidad (Tabla AP. A.3), con valores de EC que oscilan entre 0,5 y 95,8 mS/cm, o valores de Eh que presentan un amplio rango de valores positivos (267-815 mV), reflejando condiciones oxidantes. La temperatura también mostró cierta variabilidad dependiendo de la fecha de muestreo, sin embargo, la temperatura del agua se ve ligeramente afectada por termalismo (rango intercuartílico de 16-23 °C) asociado con la reacción exotérmica de oxidación de sulfuros. Finalmente, el caudal oscila entre 0,01 y 50 l/s para las distintas fuentes de AMD. Esta alta variabilidad observada en los AMD también se puede encontrar en la concentración de elementos disueltos (Tabla AP. A.4). La Figura 2.2 muestra la concentración de algunos de los elementos mayoritarios y traza analizados en un diagrama de caja-bigotes. La longitud vertical de la caja representa el rango intercuartílico (entre los percentiles 25 y 75), mientras que la línea horizontal de su interior representa el valor de la mediana. La media está representada por un cuadrado, mientras que las líneas extremas inferior y superior muestran los valores mínimo y máximo. Como se puede observar, los componentes más abundantes son el Fe y el sulfato (con valores medios de 3,1 y 14 g/L y valores máximos de 35 y 79 g/L, respectivamente). Estos elementos son liberados por la disolución oxidativa de la piritita y otros sulfuros, que también aportan altas concentraciones de otros metales como el Cu o el Zn (con medias de 99 y 244 mg/L, y valores máximos de 0,9 y 2,6 g/L, respectivamente). Por otro lado, la interacción del AMD con las rocas encajantes

también provoca altas concentraciones de algunos elementos como Mg, Al y Mn (medias de 694, 707 y 79 mg/L, y máximas de 8.3, 4.1 y 0,9 g/L, respectivamente).

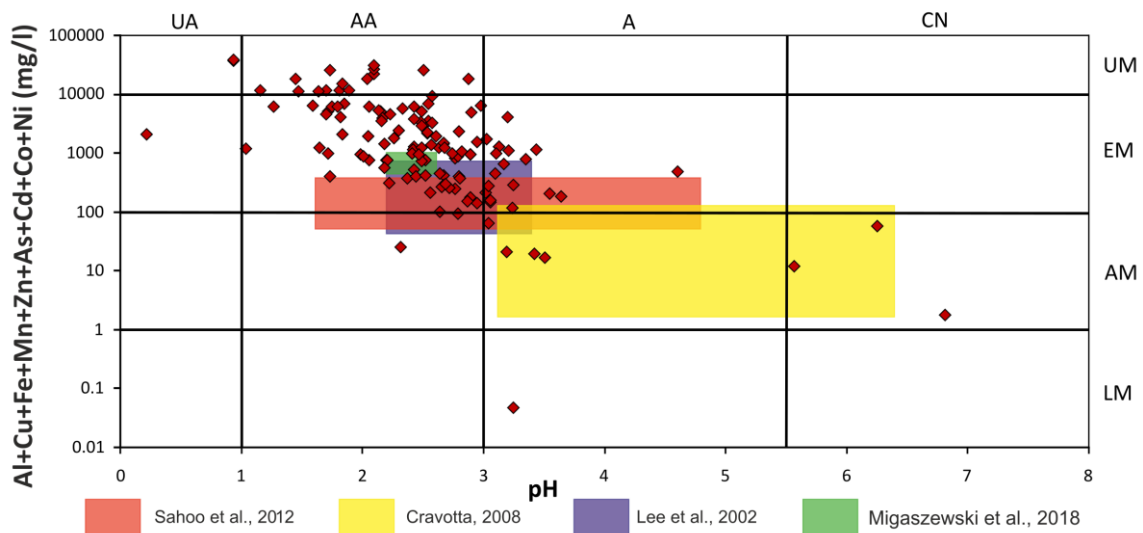


**Figura 2.2.** Gráfico de caja-bigotes de las concentraciones disueltas de los elementos mayores (A) y traza (B) en muestras de AMD recolectadas en este estudio (n = 126).

En cuanto a los elementos traza, la disolución de sulfuros también libera otros metal(oid)es que se encuentran comúnmente en estos minerales como impurezas, como pueden ser As (27 mg/L y 2,0 g/L de media y máxima, respectivamente), Sb (2,2 y 91 mg /L de media y máxima, respectivamente), Cd (0,7 y 16 mg/L de media y máxima, respectivamente) o Pb (0,3 y 7,6 mg/L de media y máxima, respectivamente). Otros elementos traza comúnmente encontrados en las rocas encajantes son V, Cr, Ga y REE con valores medios de 713, 258, 224 y 2248  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente, y valores máximos de 32.8, 9.7, 8.9 y 12.9 mg/L, respectivamente. Otros, como Co (4,5 y 30,9 mg/L de valor medio y máximo, respectivamente) o Ni (1,2 y 10,7 mg/L de valor medio y máximo, respectivamente) podrían provenir tanto de los minerales que forman las rocas encajantes, como de los sulfuros. Finalmente, otros elementos traza, como Bi, Sn, Mo, Zr, Se, Be, Nb, Ta y Ge, presentan concentraciones más bajas, encontrándose en algunos casos cerca o por debajo de los límites de detección en más del 50% de las muestras (Tabla AP. A.4).

Como se puede observar en el diagrama de Ficklin modificado (Fig. 2.3) para la clasificación del agua de mina basándose en el contenido metálico y el pH (Ficklin et al., 1992), la mayoría de las muestras (63 %; Fig. 2.3) se encuentran en el campo de aguas altamente ácidas (AA) y extremadamente metálicas (EM). Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, se puede observar cierta variabilidad en AMD tanto en el pH, que oscila entre el campo ultra ácido (UA) (cercano a 0) a circumneutro (CN) (pH en torno a 6-7); como en el contenido de metales, que varía desde aguas ultrametálicas (UM) (hasta 40 g/L) hasta aguas bajas en metales (LM) (valores mínimos en torno a 50 mg/L). Estos valores se pueden comparar con algunos ejemplos de AMD en todo el mundo, como los generados en áreas mineras de carbón en la India (Sahoo et al., 2012; n = 12) y Pensilvania (Cravotta, 2008; n = 112), o en canteras de cuarcita con piritita de Polonia (Migaszewski et al. 2018; n = 14) y minas de sulfuro en Tennessee (Lee et al., 2002; n = 3). En las áreas de minería del carbón, los residuos ricos en sulfuros también generan AMD con contenido metálico alto-extremo (AM-EM), aunque con contenidos metálicos de 1 a 2 órdenes de magnitud más bajos que los que se encuentran en la FPI (Fig. 2.3). Los valores de pH de las aguas de las minas de carbón de la India son muy similares a la mayoría de los AMD de la FPI, variando de aguas ácidas (A) a muy ácidas (HA) (pH entre 1,6 y 4,8), mientras que los AMD de Pensilvania mostraron mayores valores de pH, variando desde aguas ácidas (A) hasta circumneutras (CN) (pH

entre 3.1-6.4; Fig. 2.3). Por su parte, los AMD de otras zonas de sulfuros se asemejan más a los valores de la FPI. En Tennessee, se registran AMDs ácidos-altamente ácidos (A-AA) (pH entre 2,2 y 3,1) y con contenido de metales altos-extremos (AM-EM), ligeramente más bajos que el promedio de los AMD de la FPI. Por otro lado, los AMD de Polonia presentan valores extremos de Fe y As en aguas ultrametálicas (UM) y altamente ácidas (AA) (pH entre 1,4-2,2), siendo similares a los AMD más extremos de la FPI en términos de contenido metálico (Fig. 2.3). Además, los AMD de Polonia también presentan valores extremos de REE (8-22 mg/L); sin embargo, los niveles más altos de REE registrados mundialmente en estos lixiviados se encontraron en aguas subterráneas de la mina de uranio Osamu Utsumi en Brasil, con valores que alcanzan los 29 mg/L (Miekeley et al. 1992).



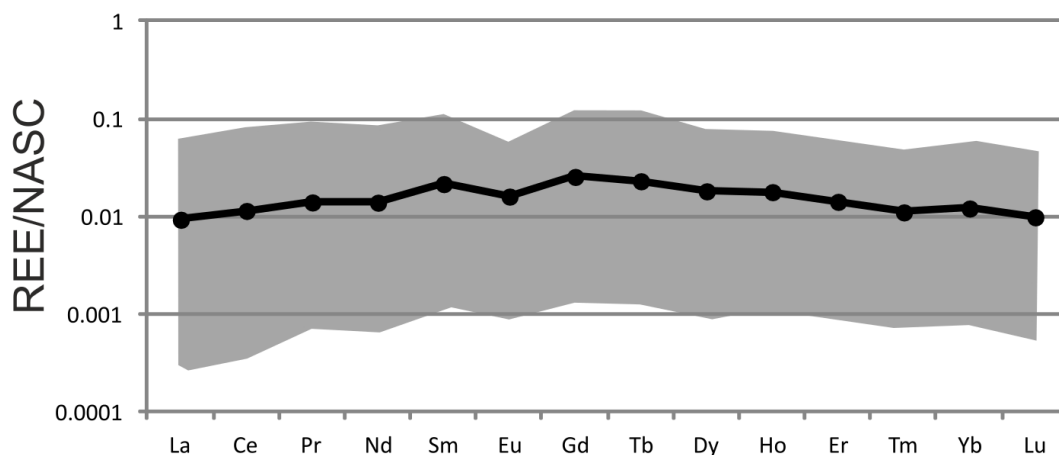
**Figura 2.3.** Diagrama de Ficklin modificado, con muestras de AMD clasificadas según sus valores de pH y concentración de metales. Ejemplos de AMD de yacimientos de carbón en India (Sahoo et al., 2012) y Pensilvania (Cravotta, 2008) y de minas de sulfuro en Tennessee (Lee et al., 2002) y Polonia (Migaszewski et al., 2018). UA: ultra ácido, AA: altamente ácido, A: ácido, CN: circumneutro, UM: ultra metálico, EM: extremadamente metálico, AM: altamente metálico, LM: ligeramente metálico.

### 2.3.2. Hidrogeoquímica y patrones normalizados de REE

Los datos bibliográficos de AMD indican que los patrones de REE normalizados al NASC tienden a exhibir una curvatura convexa que indica un enriquecimiento de MREE con respecto a HREE y LREE (Verplanck et al., 2001; Da Silva et al., 2009; Pérez-López et al., 2010; Sahoo et al., 2012; Ayora et al., 2016), estando también dicho patrón relativamente enriquecido en LREE con respecto a HREE. Este hecho no está del todo explicado, aunque podría estar controlado por el ciclo del Fe. En este sentido,

Welch et al. (2009) muestra un enriquecimiento de LREE en jarosita y su empobrecimiento en el agua intersticial en suelos ácidos sulfatados. La posterior transformación de jarosita en goethita, que presenta una capacidad de sorción preferencial de HREE (Verplanck et al., 2004), podría llevar a la liberación preferencial de LREE sobre HREE en el agua intersticial y, por lo tanto, podría explicar este patrón asimétrico de REE en los AMD.

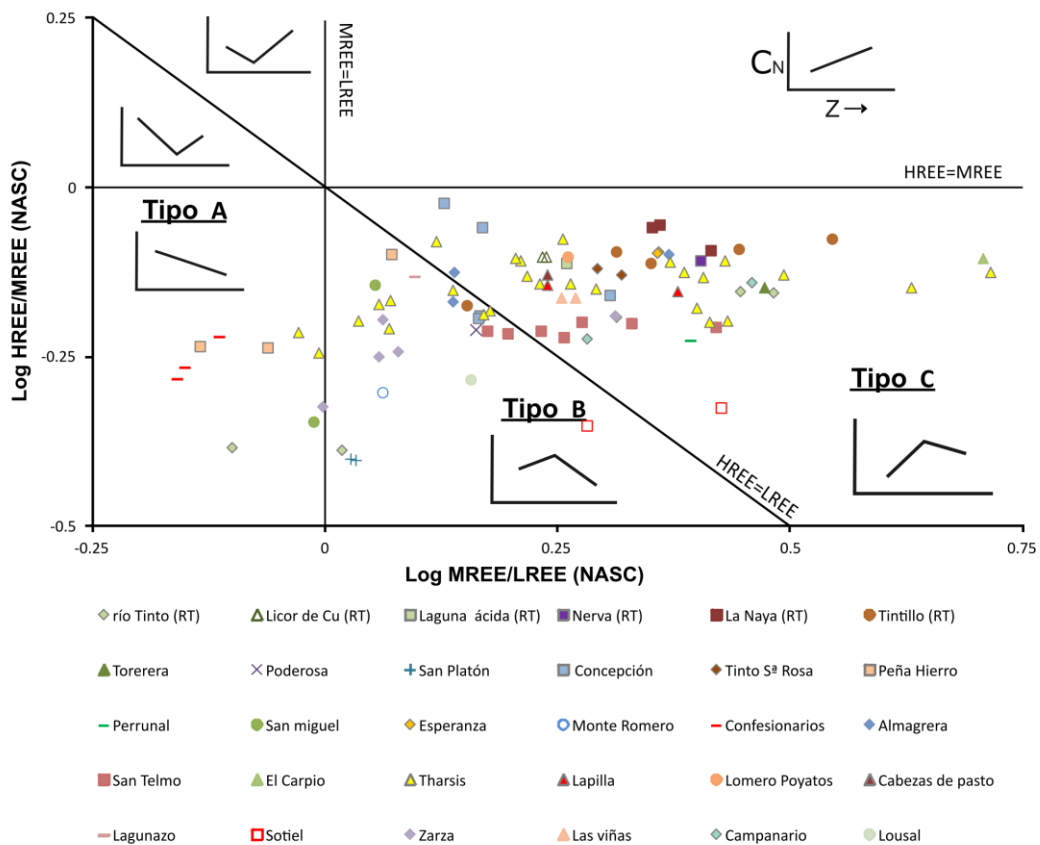
En la FPI, el patrón promedio de REE normalizado al NASC de las muestras de AMD ( $n = 100$ ; las 26 muestras restantes tienen concentraciones cercanas o por debajo del límite de detección) coincide con el patrón típico reportado previamente en AMD, presentando una ligera curvatura convexa que es indicativo de un enriquecimiento de MREE respecto a LREE y HREE, y una ligera anomalía negativa de Eu (Fig. 2.4).



**Figura 2.4.** Rango (mínimo-máximo) y promedio de patrones de REE normalizados al NASC en los AMD de este estudio ( $n = 100$ ).

Las diferentes muestras de AMD presentan una aparente homogeneidad en los patrones de REE normalizados por NASC según la Figura 2.4. Sin embargo, si utilizamos un diagrama de Stolpe, que representa las relaciones HREE/MREE frente a MREE/LREE (Fig. 2.5; Stolpe et al., 2013), se puede observar una gran variabilidad en términos de enriquecimiento relativo en LREE, MREE y HREE. Como se puede observar en la Fig. 2.5, las muestras de AMD se pueden agrupar en diferentes campos de acuerdo con sus patrones de REE normalizadas al NASC. Esta variabilidad mencionada, es menor en el ratio  $(HREE/MREE)_{NASC}$  que en los  $(MREE/LREE)_{NASC}$  y  $(HREE/LREE)_{NASC}$ , estando todos los AMD enriquecidos en MREE respecto a HREE. Así, el 10% de las muestras caen en el campo “tipo A”, caracterizado por estar enriquecido en LREE pero

empobrecido en HREE con respecto a MREE (Fig. 2.5). Un ejemplo de este tipo de aguas sería los lixiviados ácidos de las escombreras de mina Confesionarios (Fig. AP. A.1). El campo de “tipo B” incluye un 28% de muestras, presentando el patrón típico de AMD, con una curvatura convexa enriquecida en MREE pero asimétrica, con mayor enriquecimiento de LREE sobre HREE. Un ejemplo de estas muestras serían los AMD de la mina San Platón (Fig. AP. A.1). Finalmente, el 62% restante de las muestras de AMD aparecen representadas en un campo con patrón “tipo C”, similar al anterior, con enriquecimiento en MREE pero con una asimetría opuesta (es decir, enriquecido en HREE respecto a LREE). Los lixiviados de la mina Perrunal podrían ser un claro ejemplo de este tipo de muestras (Fig. AP. A.1). Estos hallazgos muestran una mayor variabilidad en los patrones REE de los AMD que los que se han reportado previamente en la literatura (Verplanck et al., 2001; Da Silva et al., 2009; Pérez-López et al., 2010; Sahoo et al., 2012; Ayora et al., 2016).



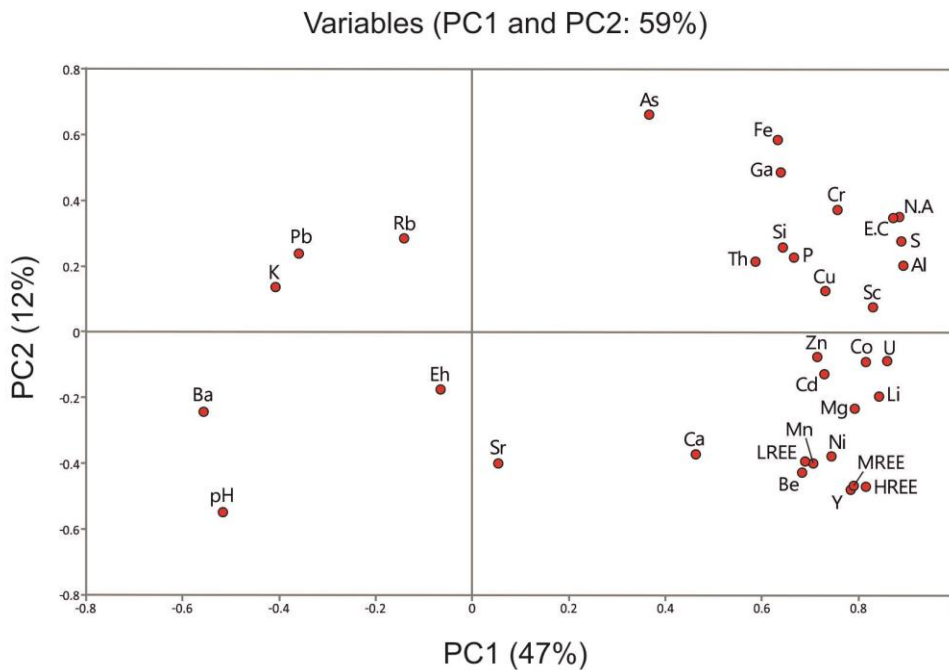
**Figura 2.5.** Muestras de AMD según sus contenidos relativos de LREE, MREE y HREE (en escala logarítmica) normalizados al NASC (modificado de Stolpe et al., 2013). Los diferentes símbolos se refieren a diferentes distritos mineros de la FPI (Tabla AP. A.1). En cada campo, se muestra un esquema que indica el tipo de patrón normalizado de enriquecimiento de REE.

Las diferentes concentraciones y patrones de REE (es decir, tipos A, B o C) en el AMD pueden influir fuertemente en la posibilidad de revalorización de estas aguas. De acuerdo con este hecho, los recursos más prometedores serían los AMD pertenecientes al campo “tipo C” (Fig. 2.5), que se encuentran enriquecidas en las REE más valiosas (HREE y MREE). Por otro lado, los lixiviados “tipo B” también podrían conducir al aprovechamiento rentable de estas aguas de mina debido a un contenido predominante de MREE, mientras que los AMD “tipo A”, enriquecidos en las REE menos valiosas (LREE respecto a MREE y HREE), tendrían menos posibilidades de revalorización.

Por otro lado, a pesar de la amplia dispersión de los patrones de REE observados en el diagrama de Stolpe (Fig. 2.5), las muestras de AMD parecen agruparse según su origen, ya que las de un mismo complejo minero se encuentran cerca unas de otras en el gráfico (Fig. 2.5). Este hecho sugiere que el factor que controla el patrón de REE normalizado puede ser la litología y mineralogía local predominante con la que interactúa el AMD en cada complejo minero. No obstante, las muestras del distrito minero de Tharsis constituyen una excepción a este patrón de agrupación debido a una dispersión muy alta entre ellas, lo que podría deberse a la disposición histórica de residuos del procesamiento del mineral de otros distritos mineros de la FPI e incluso residuos de otras instalaciones industriales (Moreno-González et al., 2020).

Para comprobar este hecho se ha analizado el comportamiento entre los distintos elementos mediante un análisis de componentes principales (ACP), aplicado a los datos químicos (Fig. 2.6), lo que podría aportar nueva información preliminar sobre las posibles fuentes de REE en los AMD de la FPI. El primer componente (PC1) explica el 47% de la varianza y parece estar relacionado con la solubilidad de los diferentes elementos en el rango de pH de los AMD, permaneciendo los elementos inmóviles en el campo negativo y los elementos móviles en condiciones ácidas en el campo positivo. Por su parte, el segundo componente (PC2) explica el 12% de la varianza, aunque su relación no es clara. Este componente podría agrupar a los elementos según su movilidad durante la precipitación de las fases sulfatadas de Fe y Al. En este sentido, los principales elementos de estos minerales (Fe, Al o S) permanecen en el campo positivo, además de elementos que coprecipitan con ellos, como As, Ga, Cr, P, Cu o Si, (Lottermoser, 2007), y EC que disminuye significativamente al precipitar estos elementos. Los metales divalentes (Zn, Cd, Mg, Ca, Be, Co, Ni) permanecen en el

campo negativo, que se encuentran en solución hasta un pH más alto. Sin embargo, esta hipótesis se contradice con la absorción y coprecipitación de REE observada en la basaluminita (Ayora et al., 2016). Otra posibilidad podría ser la relación del PC2 con la litología que libera los diferentes elementos al AMD, quedando en el campo positivo aquellos elementos que provienen mayoritariamente de la oxidación de sulfuros (S, Fe, Cu o As) junto con parámetros fuertemente influenciados por esta reacción, como la acidez neta (NA) o EC. Además, estos elementos se ubican en la parte diametralmente opuesta del pH, el cual está inversamente influenciado por esta reacción. Por otro lado, el segundo grupo incluye elementos liberados durante la disolución ácida de la roca encajante, como Li, Mn, Mg, Ni, Co o U. En este marco, las REE permanecerían en el campo negativo, lo que preliminarmente podría indicar que la fuente de estos elementos en el AMD son las rocas encajantes de los sistemas mineros (Wallrich et al., 2020). Una excepción es el Sc que permanece en el campo positivo, lo que podría explicarse por su diferente comportamiento con respecto al resto de REE a pH bajo (Lozano et al., 2020a). Esto sería consistente con los resultados obtenidos en las distribuciones de REE normalizadas al NASC (Fig. 2.5), que muestran que la geología, junto con factores geoquímicos, biológicos y ambientales, pueden controlar la distribución y los patrones de REE en los AMD, aunque se requieren estudios en profundidad para poder constatar esta afirmación.

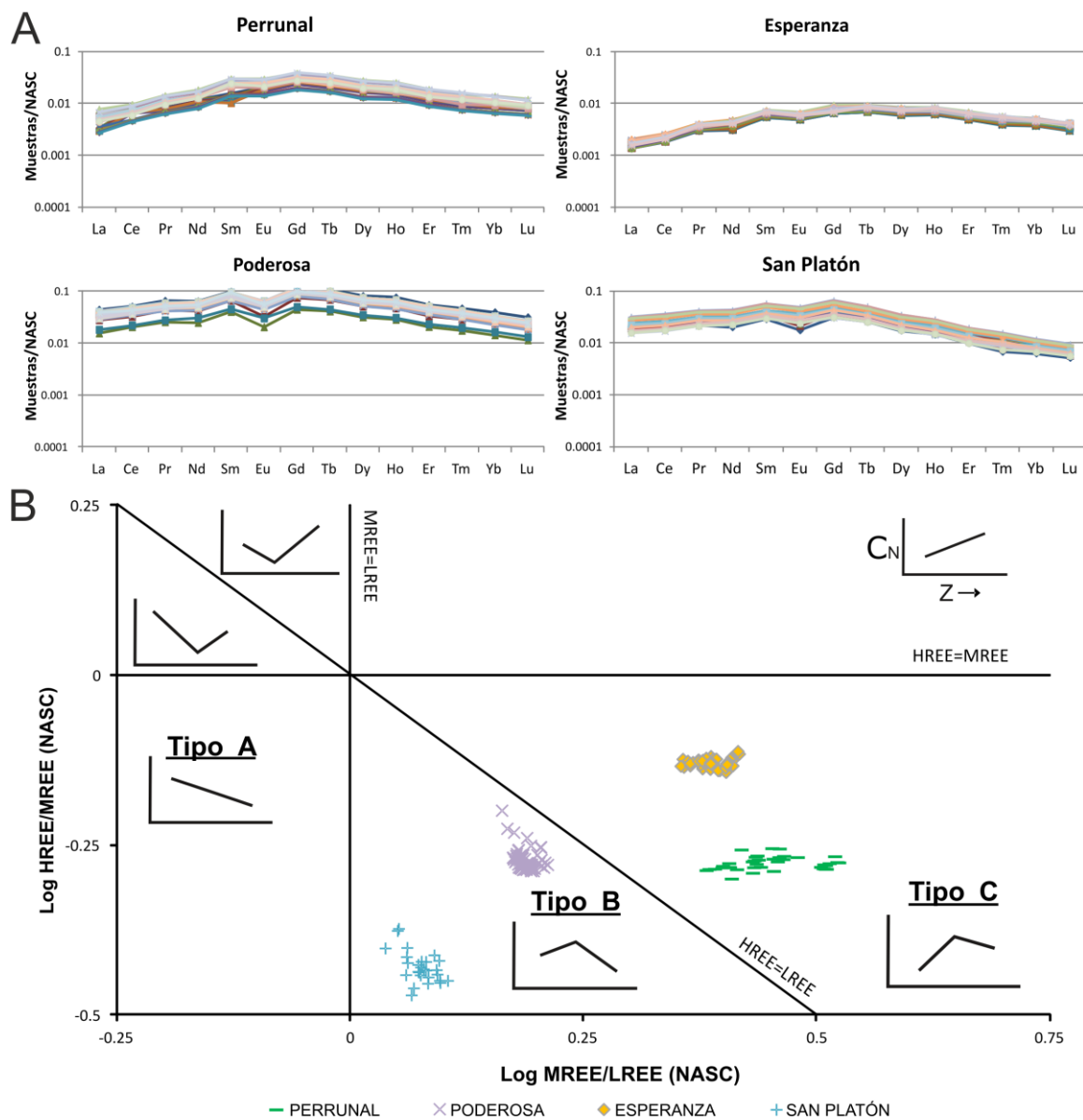


**Figura 2.6.** Análisis de componentes principales (PCA) aplicado al conjunto de datos químicos. La matriz de correlación de Spearman aplicada está disponible como suplemento electrónico (Tabla AP. A.2).

Por otro lado, la variación entre HREE, MREE y LREE en los AMD se ha analizado en gráficos de correlación LREE/MREE, LREE/HREE y HREE/MREE (Fig. AP. A.2). Se puede observar que mientras HREE y MREE tienen una buena correlación entre sí ( $R^2 = 0.935$ ;  $n = 100$ ), en un solo grupo, la relación de LREE tanto con HREE como con MREE muestra una menor correlación, con muestras distribuidas en dos grupos bien diferenciados (grupos S2a y S2b). En el grupo S2a se encuentran muestras con unas ratios altas de MREE y HREE respecto a LREE ( $R^2 = 0.9275$  y  $0.886$  respectivamente;  $n = 48$ ), mientras que el grupo S2b corresponde a aquellas muestras con cantidades menores de HREE y MREE respecto a LREE ( $R^2 = 0.889$  y  $0.766$  respectivamente;  $n = 41$ ). Finalmente, el 10% de las muestras presentan valores intermedios y, por tanto, su grupo es indefinido. Estas correlaciones podrían sugerir que puede haber al menos dos fuentes diferentes que contribuyen al contenido de REE en los AMD de la IPB. Ambas fuentes tendrían la misma distribución de HREE y MREE, pero una de ellas liberaría más LREE a los AMD. La fuente que libere más cantidad de LREE generaría el grupo de AMD S2a, mientras que la fuente con menor aporte de LREE generaría el grupo S2b.

Finalmente, parece razonable que, aunque se puede identificar un patrón de REE normalizado al NASC en cada distrito minero, las concentraciones de REE en un mismo distrito podrían fluctuar a lo largo del año en respuesta a las condiciones hidrológicas, lo que podría generar cambios en los patrones de REE. Por ello, se evaluó la evolución de los patrones de REE a lo largo del tiempo para algunos lixiviados mineros seleccionados: minas Perrunal ( $n=55$ ), Esperanza ( $n=48$ ), Poderosa ( $n=77$ ) y San Platón ( $n=33$ ). La figura 2.7A muestra que los cambios de casi un orden de magnitud en la concentración de REE no implican cambios en el patrón de REE normalizado al NASC, que permanece casi constante. Por otra parte, la representación de estos datos en el diagrama de Stolpe (Fig. 2.7B) muestra una ligera dispersión, casi nula, de las muestras, agrupándose según su ubicación dentro de la FPI. Este hecho sugiere que los cambios en la concentración de REE observados en relación con las variaciones hidrológicas no inducen cambios en los patrones de REE, por lo que las mediciones individuales pueden ser representativas de los patrones de REE en cada área minera. Este hallazgo contradice los resultados informados recientemente por Moreno-González et al. (2020), que observaron durante el invierno un ligero enriquecimiento en LREE y un aumento en las anomalías de Eu de AMD de las minas de Tharsis. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, este distrito minero heredó un vasto legado de minería y procesamiento

de minerales, lo que ha resultado en la lixiviación de una amplia variedad de residuos mineralizados o no mineralizados y rocas con diferentes patrones de REE que podrían haber causado tales variaciones.



**Figura 2.7.** A: Variabilidad temporal del patrón de REE normalizado al NASC en determinados AMD seleccionados de la FPI. B: Conjunto de datos temporales de AMD de acuerdo con sus contenidos relativos de LREE, MREE y HREE normalizados a NASC (modificado de Stolpe et al., 2013).

### 2.3.3. Potencial económico de los AMD en la FPI. Limitaciones técnicas y económicas

Como se ha indicado anteriormente, los AMD presentan altas concentraciones en elementos de gran potencial económico, por lo que su revalorización es un objetivo interesante. De acuerdo con los cálculos de carga metálica realizados en base a datos de caudal y concentración, cantidades significativas de Al (6600 ton/año), Cu (600 ton/año), Zn (1600 ton/año), Co (25 ton/año), Ni (10 ton/año), LREE (10,7 ton/año), MREE (2,1 ton/año), HREE (1 ton/año), Y (3,8 ton/año) y Sc (0,7 ton/año) entre otros, son liberados por los AMD de la FPI (Tabla 2.1). Basándonos en los precios de mercado de estos metales (ISE, 2020; LME, 2020; SMM, 2020; USGS, 2020), se puede realizar una estimación del valor potencial de los metales liberados en alrededor de 24,1 M\$ por año (Tabla 2.1).

Debido a su alta carga metálica, el elemento con mayor potencial económico sería el Al (10,5 M\$/año) (Tabla 2.1), que representa el 43,6% del potencial económico total. En este sentido, la recuperación y valorización de Al a partir de AMD ha sido previamente estudiada por otros autores (Wei et al., 2005; Le et al., 2020). Además, la rentabilidad de recuperar este metal se ve favorecida por la coprecipitación de Al junto con otros elementos de interés como Cu o REE en la basaluminita (Ayora et al., 2016; Lozano et al., 2020b). También por sus altas concentraciones en los AMD, la recuperación de metales base también podría ser potencialmente rentable: 3,8 M\$/año de Cu y 3,3 M\$/año de Zn. Por otro lado, llama la atención que, a pesar de encontrarse en concentraciones más bajas, las REE representan aproximadamente el 22,6% del valor potencial total de las materias primas contenidas en los AMD de la FPI, con un valor potencial total de 5,4 M\$/año. Este valor potencial no es homogéneo, ya que HREE y Sc representan el 10,1% (2,4 M\$/año) y el 9,0% (2,2 M\$/año), respectivamente; mientras que MREE, LREE e Y únicamente suponen el 2,1, 1,0 y 0,5%, respectivamente (0,5, 0,25 y 0,12 M\$/año). Esto resalta la importancia de las HREE y el tipo de patrón REE normalizado en las posibilidades de revalorización del AMD, y no tanto del contenido total de REE. De hecho, aquellos AMD enriquecidos en MREE y HREE (patrón "tipo C") tienen un potencial económico REE medio de 35400 \$/año, el doble que los AMD "tipo B" (18600 \$/año), y un orden de magnitud superior a los AMD de "tipo A" (3900 \$/año). Sin embargo, dentro de estas estimaciones, cabe

mencionar que algunos de estos elementos, como Sc y Tm, tienen una alta volatilidad en los precios (Vass et al., 2019) y por lo tanto el potencial económico final de dichos elementos es susceptible de variaciones que deben ser consideradas. Por otro lado, la recuperación de otros metales contenidos en el AMD, como son algunos otros metales tecnológicos, podrían ser también muy interesantes económicamente de acuerdo a su valor potencial; 0,8 M\$/año de Co, 0,14 M\$/año de Be, 0,13 M\$/año de Ni y 0,03 M\$/año de Ga. Finalmente, existen otros elementos que, a pesar de su alto valor de mercado, se encuentran en muy bajas concentraciones en los AMD de la FPI y por tanto, su recuperación parece no ser adecuada tanto desde el punto de vista técnico como económico (Bi, Cd, Cr, Ge, Mo, Pb, Sb, Sn, Ta o Zr).

Tabla 2.1. Carga de metales y valoración potencial anual estimada para los elementos de interés económico contenidos en los AMD de la FPI.

	Carga metálica (ton/yr)	Precio (k\$/ton)	Pot. Económico Medio (M\$/yr)	CV	Carga metálica (%)	Pot. Económico Máx (M\$/yr)	Pot. Económico Min (k\$/yr)	Pot. Económico Min (M\$/yr)	Pot. Económico Min (k\$/yr)
Al	6598.9	1.6	10.5	-	38	14.6	-	6.5	-
Cu	625	6	3.8	-	53	5.8	-	1.8	-
Zn	1618.3	2	3.3	-	40	4.6	-	1.9	-
Tm	0.05	50000	2.4	-	39	3.3	-	1.5	-
Sc	0.69	3120	2.2	-	44	3.1	-	1.2	-
Co	26.38	30	0.8	-	43	1.1	-	0.5	-
Dy	0.85	362	0.3	-	41	0.4	-	0.2	-
Nd	2.79	53.9	0.15	-	41	0.21	-	0.09	-
Be	0.17	863	0.14	-	41	0.2	-	0.09	-
Ni	9.83	12.9	0.13	-	46	0.19	-	0.07	-
Tb	0.15	831	0.13	-	39	0.18	-	0.08	-
Y	3.76	30.9	0.12	-	40	0.16	-	0.07	-
Pr	0.64	90	0.06	-	41	0.08	-	0.03	-
Eu	0.14	285	0.04	-	41	0.05	-	0.02	-
Ga	0.19	145	-	27.4	48	-	40.5	-	14.3
Lu	0.04	618	-	25.9	37	-	35.5	-	16.3
Gd	0.95	25.7	-	24.4	41	-	34.3	-	14.4
Ce	4.83	4	-	19.4	40	-	27.3	-	11.6
Sm	0.83	13.1	-	10.8	42	-	15.4	-	6.3
Er	0.39	22.6	-	8.9	39	-	12.4	-	5.4
Ho	0.15	58.2	-	8.7	39	-	12.1	-	5.3
Cd	3.32	2.6	-	8.5	45	-	12.4	-	4.7
Mo	0.29	26	-	7.5	43	-	10.7	-	4.3
La	1.62	4.5	-	7.2	43	-	10.3	-	4.2
Zr	0.06	100	-	6.3	43	-	8.9	-	3.6
Ge	0.01	1028	-	5.5	47	-	8	-	2.9
Yb	0.33	14.8	-	4.9	39	-	6.8	-	2.9
Cr	0.56	8	-	4.5	43	-	6.4	-	2.6
Se	0.2	18.5	-	3.7	50	-	5.5	-	1.8
Ta	0.01	152	-	2.2	43	-	3.2	-	1.3
Pb	0.71	1.7	-	1.2	60	-	1.9	-	0.5
Sb	0.19	5.7	-	1.1	45	-	1.5	-	0.6
Bi	0.05	19.8	-	1	43	-	1.4	-	0.6
Sn	0.01	16	-	0.09	43	-	0.13	-	0.05
Nb	0.001	29.4	-	0.04	43	-	0.06	-	0.02
Total	-	-	24.1 (M\$/yr)		42	34.2 (M\$/yr)		14.0 (M\$/yr)	

Pot: Potencial. CV: Coeficiente de variación. Máx: Maximo. Min: Minimo.

Los valores comentados anteriormente se basan la carga metálica de una sola muestra, por tanto, estas cantidades están sujetas a cierta variabilidad debido a cambios en las concentraciones y caudales a lo largo del año. Para considerar tales variaciones, se analizó y aplicó la variabilidad asociada con los conjuntos de datos temporales de los AMD de las minas Perrunal ( $n = 55$ ), Esperanza ( $n = 48$ ), Poderosa ( $n = 77$ ) y San Platón ( $n = 33$ ) para estimar valores de potencial económico máximos y mínimos (Tabla 2.1). Las mayores variabilidades se encontraron en elementos como Pb, Cu, Se, Ga, Ge, Ni, Cd y Sb (entre 45-60% de variación), mientras que elementos como REE, Mo, Co, Cr, Be, Zn y Al, presentaron una menor variabilidad (35-45%). Finalmente, la ausencia (o poca representatividad) en los datos de Bi, Nb, Sn, Ta y Zr dificultó el cálculo de su variabilidad en los AMD y, por tanto, se utilizó la variabilidad media (43%) del resto de elementos estudiados. El valor económico potencial resultante de la aplicación de esta variabilidad de la carga metálica se muestra en la Tabla 2.1.

Para la recuperación de estos metales desde el AMD, se ha demostrado que la mayoría de estos elementos son retenidos durante el tratamiento de AMD formando un lodo rico en metales (Macías et al., 2017a; Chen et al., 2014), aunque en algunos de los elementos con bajo potencial económico su retención no está aún probada (Nb, Ta, Sn o Zr). Sin embargo, los datos de la Tabla 2.1 muestran un valor potencial de estos elementos que podría no representar el valor real en el mercado. Esta suposición se basa en la incapacidad de recuperar todos los elementos contenidos en el AMD y la existencia de impurezas en estas materias primas secundarias. Basándonos en estas limitaciones, se podría obtener un valor más realista aplicando un porcentaje de reducción del valor económico potencial de estos metales. En este sentido Smith et al. (2013) redujeron en un 70% dicho valor basándose en casos reales de valorización de Cu, Zn y Mg en los residuos generados en las plantas de tratamiento de AMD de Berkeley Pit (Montana) y Wellington-Oro (Colorado). Tras aplicar esta reducción a nuestros datos, el valor económico potencial de las materias primas contenidas en los AMD de la FPI oscilaría entre un mínimo de 4,2 M\$/año y un máximo de 10,3 M\$/año.

Para evitar estas pérdidas de valor derivadas de la venta de lodos metálicos con muchas impurezas, se debe analizar la posibilidad de un pretratamiento para conseguir su depuración. En este sentido, para recuperar estos metales del AMD, deben ser extraídos selectivamente. Según Ayora et al. (2016), esta separación podría realizarse

principalmente en las plantas de tratamiento pasivo DAS. Estos autores reportaron una separación secuencial de metales en varios frentes de precipitación preferencial, donde REE junto con otros metales (principalmente Al y Cu) son retenidos con leyes de entre 0.3% y 1.44% de REE. Así, en los tanques DAS se realizaría una selección preliminar de metales a recuperar. Tras esto, los metales deberían extraerse del lodo generado. Según los datos aportados recientemente por Macías et al. (2017b) y Zhang y Honacker (2018, 2020), sería posible extraer fácilmente estos metales del lodo realizando una lixiviación únicamente con ácidos diluidos de uso comercial. En este sentido, el uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M con una relación sólido-líquido de 1:20 fue efectivo para la liberación de Zn, Cu, Co, Ni y Cd (>90%), y para la lixiviación de REE (80-90% excepto para Ce) (Macías et al., 2017a). Esto genera un lixiviado concentrado con una alta cantidad de diferentes metales (incluyendo impurezas). Estudios recientes sobre extracción selectiva de metales a partir de diferentes matrices acuosas indican que la recuperación de metales a partir de estos lixiviados podría ser factible. Por ejemplo, Cui y Zang (2008) revisaron diferentes enfoques basados en técnicas pirometalúrgicas, biometalúrgicas e hidrometalúrgicas para recuperar metales de desechos electrónicos, mientras que Xie et al. (2014) revisaron las técnicas disponibles para la extracción de REE de soluciones acuosas. Desde un punto de vista económico, el costo de dicha lixiviación debería compararse con la valoración potencial de los recursos contenidos en los lodos.

Existen dos ejemplos a escala real de plantas de tratamiento pasivo DAS de AMD en la FPI, donde se generan residuos ricos en metales (Martínez et al., 2019). La planta de tratamiento pasivo Mina Esperanza DAS generó alrededor de 480 m<sup>3</sup> de lodos ricos en metales en su tanque reactivo tras el tratamiento de 1 L/s de AMD durante 840 días (Orden et al., 2020). Por otro lado, el volumen total de AMD generado anualmente en la FPI se ha estimado a partir del conjunto de datos de mediciones de caudal en los diferentes AMD (n = 109). Extrapolando la generación de lodos de Mina Esperanza al AMD total de la FPI, se generarían alrededor de 110000 m<sup>3</sup> de residuos sólidos al año mediante el tratamiento de 230 L/s de AMD. Sin embargo, la recuperación de metales de algunos de estos residuos no sería rentable debido a los costes asociados con el tratamiento de AMD, la lixiviación de metales o el proceso de concentración posterior. Se ha considerado un costo unitario de 0,3 \$/m<sup>3</sup> para los gastos de construcción, mantenimiento y operación de las plantas de tratamiento de AMD, y costes unitarios de 100 \$/m<sup>3</sup> y 1,05 \$/m<sup>3</sup> para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, necesarios para la

lixiviación de metales (Cánovas et al., 2019). De acuerdo con estos costes y teniendo en cuenta únicamente aquellos residuos cuya rentabilidad potencial supere los 0,05 M\$/año (a menor rentabilidad los gastos no contabilizados serían difíciles de amortizar), se podrían revalorizar de manera rentable unas 20 fuentes de un total de 109. Estos AMD generarían 47300 m<sup>3</sup> de lodos al año, con una gran cantidad de materias primas contenidas. Comparando estos costes asociados a la generación de lodos y lixiviación ácida (4,5 M\$) con la valoración total, en torno a 24,1 M\$/año, se puede estimar claramente que la idea de revalorización es rentable. Sin embargo, deberían incluirse algunos costes como los asociados a los gastos del proceso para realizar la extracción selectiva de los metales y los gastos logísticos para poner los metales en el mercado, por lo que la rentabilidad se reduciría significativamente.

En resumen, las materias primas obtenidas de los desechos mineros pueden resultar menos rentables que la producción de metales en minas convencionales. Sin embargo, la recuperación de metales de AMD es una fuente prometedora de materias primas debido fundamentalmente a dos factores: en primer lugar, la longevidad de los procesos de generación de AMD, lo que convierte a estos lixiviados en una fuente casi renovable de metales de interés económico y, por último, la necesidad de cumplir con los requerimientos ambientales. En este sentido, el objetivo principal de las decisiones tomadas en la gestión del agua a escala de cuenca es mitigar la contaminación por AMD. Estas medidas de remediación son muy costosas y comúnmente inasequibles en sitios mineros abandonados. Así, la recuperación de metales durante el tratamiento de AMD contribuiría a compensar los costes de construcción y operación de las plantas de tratamiento, potenciando la mejora ecológica y ambiental de los arroyos afectados por estos lixiviados.

## **2.4. CONCLUSIONES**

Este estudio investiga el contenido de elementos de interés económico en los AMD de la FPI, donde existen cinco minas en actividad y más de cien áreas mineras abandonadas tras la intensa actividad minera antigua. Los AMD de la FPI presentan una alta variabilidad en términos de carga metálica y parámetros fisicoquímicos. La mayoría de los AMD (63 %) generan aguas altamente ácidas y extremadamente metálicas, que son similares a los AMD generados en otras áreas mineras de sulfuro, superan incluso en 1 o 2 órdenes de magnitud las cargas metálicas reportadas en áreas mineras de carbón en otras zonas del mundo. Este es un problema ambiental grave, ya que estas fuentes de AMD liberan una gran cantidad de contaminantes a los cuerpos de agua circundantes, especialmente  $\text{SO}_4$  o Fe (100000 y 13000 ton/año respectivamente).

En estas áreas mineras abandonadas, la mejor opción para mitigar la contaminación es el uso de métodos de tratamiento pasivo por su bajo costo y escasa necesidad de mantenimiento. La viabilidad económica de aplicar esta tecnología a escala de cuenca podría incrementarse mediante la revalorización de los residuos sólidos resultantes, que contienen altas cantidades de elementos con potencial económico, ayudando así a compensar los costos de construcción de las plantas de tratamiento. Alrededor de 6600 ton de Al, 1600 ton de Zn, 600 ton de Cu, 26 ton de Co, 10 ton de Ni y cantidades menores de LREE (10,7 ton), MREE (2,1 ton), HREE (1 ton), Y (3,8 ton) y Sc (0,7 ton) se liberan anualmente al medio ambiente desde las minas de la FPI.

El enriquecimiento en MREE y, sobre todo, HREE de los AMD es un factor crítico a ser considerado en el estudio de la revalorización potencial. Los patrones REE normalizados al NASC en la FPI muestran una ligera curvatura convexa, indicativa de un enriquecimiento de MREE con respecto a LREE y HREE y una ligera anomalía negativa de Eu. Sin embargo, se observaron diferentes patrones: el 10% de las muestras tienen un patrón enriquecido en LREE y empobrecido en HREE con respecto a MREE, mientras que el 62% tiene curvatura convexa enriquecido en MREE con mayor enriquecimiento de HREE sobre LREE. Por tanto, el 90% de las muestras se enriquecen en las REE de mayor potencial económico.

Por otro lado, el análisis estadístico multivariante parece sugerir una tendencia de los elementos basada en la solubilidad en condiciones ácidas. Sin embargo, también se

puede observar una tendencia en el segundo componente cuya relación es más difusa y que podría indicar el control de la geología sobre la liberación de los distintos elementos al AMD. De acuerdo con esta hipótesis, la fuente de REE en el AMD podría estar relacionada con la lixiviación por acidez de los minerales de la roca encajante, lo que sería consistente con la agrupación de las muestras por distritos mineros en el diagrama de Stolpe. Además, la agrupación de muestras en gráficos LREE/MREE y LREE/HREE sugiere que al menos dos fuentes con diferentes tasas de liberación de LREE podrían contribuir al contenido de REE en los AMD.

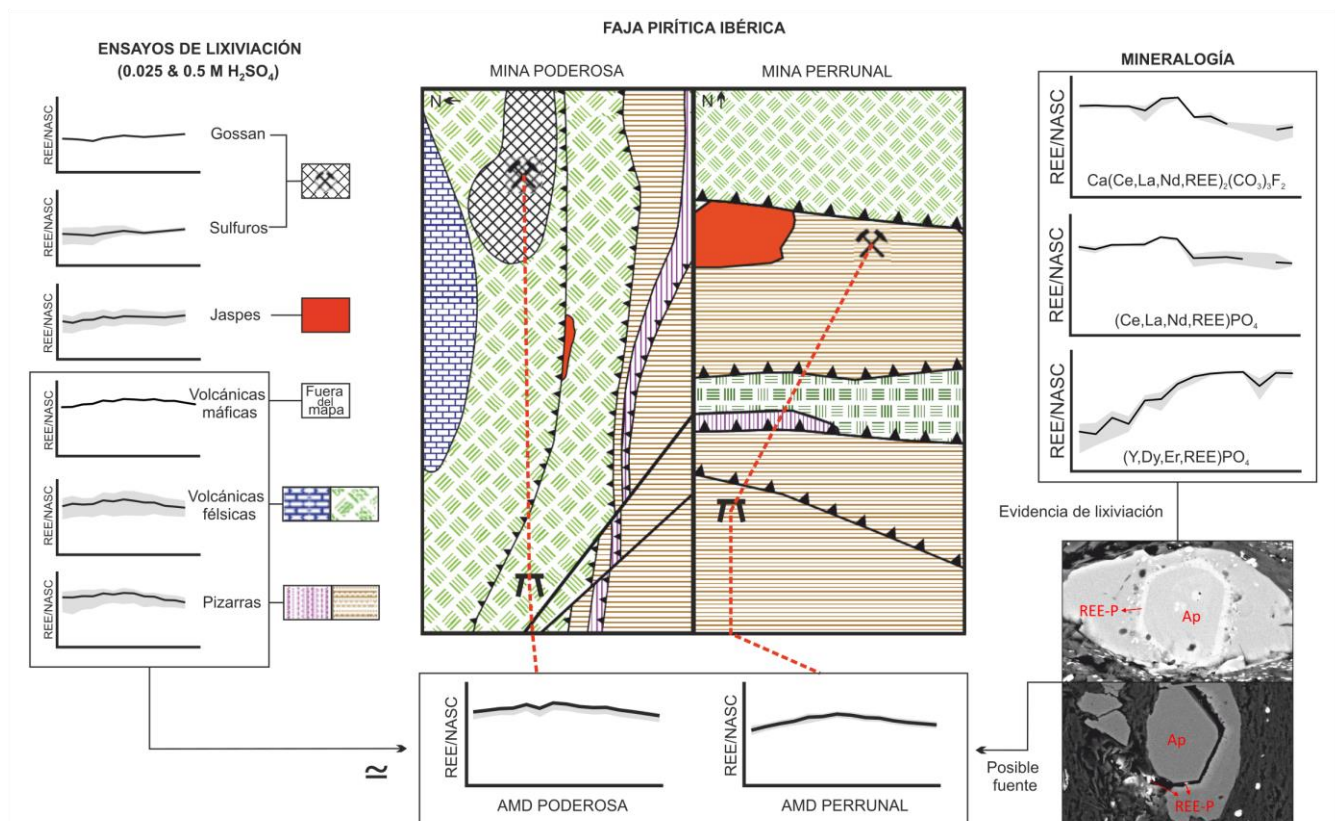
En términos de potencial económico, los elementos de interés contenidos en AMD que podrían ser retenidos en los residuos de tratamiento, tendrían una valoración total de 24,1 M\$/año, de los cuales Al y REE supondrían el 43,6 y el 22,6% del total respectivamente, aunque limitaciones técnicas y económicas impondrían un valor más realista comprendido entre 4,2-10,3 M\$/año. Para evitar estas pérdidas se ha analizado el coste de un pretratamiento centrado en la depuración de los residuos mediante digestión ácida, lo que aumentaría el margen de beneficio. Una estimación aproximada de los costes totales asociados al tratamiento de AMD y la recuperación de estos metales del lodo sería de 4,5 M\$/año. Si bien, a estos costes se deben sumar otros derivados del proceso de separación selectiva de los metales o gastos logísticos, existe un amplio margen con respecto a la valoración total de los recursos. Así, la recuperación de metales durante el tratamiento de AMD en áreas mineras abandonadas a nivel mundial podría ayudar a compensar los costos de construcción y operación de las plantas de tratamiento, ayudando también a mejorar la calidad de los cuerpos de agua receptores de dichos lixiviados.



## CAPÍTULO 3. EVIDENCIAS DEL ORIGEN DE TIERRAS RARAS EN EL DRENAJE ÁCIDO DE MINA DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA (SO DE ESPAÑA)

### Capítulo basado en el artículo:

León, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Millán-Becerro, R., Pérez-López, R., Ayora, C., & Nieto, J. M. (2023). Evidence of rare earth elements origin in acid mine drainage from the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Ore Geology Reviews*, 154, 105336.



## **RESUMEN**

El Drenaje Ácido de Mina (AMD) es un problema a nivel mundial de contaminación hídrica. Además de los metal(oid)es tóxicos y la acidez, muchos elementos de interés económico se liberan al medio ambiente, convirtiéndose el AMD en una posible fuente secundaria estratégica de estos elementos, como por ejemplo las tierras raras (REE). A pesar de la importancia de las REE, su origen en el AMD aún es incierto. Hipótesis recientes sugieren la lixiviación preferencial de minerales enriquecidos en REE como una posible fuente. Se han desarrollado ensayos de lixiviación con  $H_2SO_4$ , simulando la interacción en condiciones de formación AMD con cuerpos de sulfuros y rocas encajantes de dos áreas mineras representativas de la Faja Pirítica Ibérica: las minas Perrunal y Poderosa (SO de España). Los patrones de REE y las anomalías de Ce y Eu de los lixiviados de roca han confirmado la relación geoquímica entre AMD y ciertas rocas del área de estudio (rocas volcánicas félsicas, máficas y pizarras). Un detallado estudio químico y mineralógico ha confirmado la existencia de una diversidad de minerales con altas concentraciones de REE. Así, los minerales con mayor contenido de REE son también aquellos con una cinética de disolución rápida en condiciones ácidas: fosfatos de REE (tipo monacita y xenotima) y carbonatos (tipo parisita). Finalmente, la evidencia petrográfica de la lixiviación selectiva de estos minerales respalda claramente a estos minerales como la principal fuente de REE en el AMD.

### 3.1. INTRODUCCIÓN

La mala gestión de grandes volúmenes de residuos ricos en sulfuros generados durante la extracción de metales y carbón puede provocar la oxidación de los sulfuros al ser expuestos al oxígeno y al agua (Johnson y Hallberg, 2005; Nordstrom et al., 2015). El resultado de este proceso, conocido como drenaje ácido de mina (AMD), genera un lixiviado que comúnmente libera una gran cantidad de metal(oid)es, sulfatos y acidez a los arroyos y aguas subterráneas, lo cual es motivo de gran preocupación en todo el mundo (Akcil y Koldas, 2006), debido a la longevidad del proceso (Younger, 1997). Además de estos contaminantes, los AMD pueden tener altas concentraciones de otros elementos de interés económico como son las tierras raras (REE). Estos elementos, que incluyen los lantánidos (La-Lu) junto con otros elementos relacionados geoquímicamente como Sc e Y, tienen propiedades que los convierten en componentes esenciales para aplicaciones tecnológicas (por ejemplo, imanes permanentes, catalizadores, baterías, dispositivos electrónicos o iluminación LED), así como en los sectores nuclear, militar, aeroespacial y médico (Hatch, 2012; Lucas et al., 2014). Esta variedad de aplicaciones que poseen ha generado una demanda creciente, que en algunos casos no es suficientemente abastecida por la producción en depósitos primarios de REE. Este riesgo de suministro ha impulsado la búsqueda de fuentes secundarias de estos elementos como una estrategia prioritaria a nivel mundial (Binnemans et al., 2013). En este sentido, numerosos trabajos recientes han estudiado la viabilidad del AMD de minas de sulfuros y carbón como fuente secundaria estratégica de REE (e.g., Ayora et al., 2016; Ziemkiewicz et al., 2016; Macías et al., 2017a; Stewart et al., 2017; Zhang y Honaker, 2018, 2020; Vass et al., 2019; Hedin et al., 2020; León et al., 2021). Como se mencionó anteriormente, parte del interés de estos elementos se debe a sus altas concentraciones en el AMD, entre cientos a miles de  $\mu\text{g/L}$  (Ayora et al., 2016), varios órdenes de magnitud por encima de las concentraciones encontradas en aguas naturales, que suelen estar por debajo de las decenas de  $\mu\text{g/L}$  (Noack et al., 2014). Aunque el patrón de REE en el AMD está relativamente enriquecido en REE medias (MREE; de Eu a Dy) al ser normalizado a valores corticales, pueden presentar una alta variabilidad en términos del enriquecimiento relativo en REE ligeras (LREE; de La a Sm) y/o pesadas (HREE; de Ho a Lu), lo que puede determinar su potencial económico y por lo tanto sus posibilidades de revalorización (León et al., 2021).

Este enriquecimiento en MREE ha sido ampliamente mostrado en AMDs de áreas de minería de sulfuros y carbón (Verplanck et al., 2001; Da Silva et al., 2009; Pérez-López et al., 2010; Sahoo et al., 2012; Ayora et al., 2016). Y aunque los procesos de fraccionamiento de REE en sistemas ácidos se han estudiado ampliamente, la fuente de las REE y el enriquecimiento en MREE de los AMD aún es incierta. Según Welch et al. (2009), el patrón REE podría estar controlado por el ciclo del Fe. Durante la precipitación de la jarosita se observa un empobrecimiento en LREE en el agua intersticial, reteniéndose en la fase sólida. La posterior transformación de jarosita a goethita, con una capacidad de sorción preferencial de HREE (Verplanck et al., 2004; Olías et al., 2005) provocaría adicionalmente el empobrecimiento de HREE en el agua intersticial, resultando un patrón enriquecido en MREE. Sin embargo, otros autores sugieren diferentes hipótesis, como la movilización de MREE por complejación de sulfito u otras especies de azufre durante la oxidación de pirita (Grawunder et al., 2014), la existencia de partición de REE en la fracción coloidal (Åström y Corin, 2003), el intercambio en superficies de reacción con arcillas, óxidos de Fe/Mn u oxihidróxidos de Fe/Al (Leybourne et al., 2000; Serrano et al., 2000; Åström, 2001; Coppin et al., 2002; Gammons et al., 2005; Lozano et al., 2019a, 2019b, 2020a, 2020b; Liu et al., 2022), diferencias en el comportamiento de cada REE durante la complejación con sulfatos y en menor medida con carbonatos y fosfatos (Moller y Bau, 1993; Sholkovitz, 1995; Tang y Johannesson, 2003; Zhao et al., 2007) o la lixiviación preferencial de minerales enriquecidos en MREE (Johannesson y Zhou, 1999; Worrall y Pearson, 2001; Merten et al., 2005; Leybourne y Cousens, 2005; Sun et al., 2012). Estudios isotópicos recientes de Nd respaldaron la última hipótesis, sugiriendo la lixiviación preferencial de apatito u otras fases de fosfato enriquecidas en MREE durante la interacción agua-roca como el origen de las REE en el AMD (Wallrich et al., 2020).

De acuerdo con estas hipótesis, el objetivo principal de este trabajo se centra en estudiar el comportamiento de REE durante la interacción agua-roca en sistemas AMD, así como la identificación mineralógica de los potenciales minerales huéspedes de REE en las rocas que se encuentran comúnmente en estos ambientes. En este sentido, la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una gran provincia metalogénica de sulfuros masivos polimetálicos situada en el suroeste de la Península Ibérica, con una intensa actividad minera desarrollada desde la antigüedad, puede ser el lugar idóneo para estudiar dichos procesos. Esto se debe a que la intensidad de los procesos de oxidación de sulfuros y disolución de la roca encajante durante largos períodos ha generado un gran volumen de residuos mineros que producen alrededor de 1 m<sup>3</sup>/s de agua ácida en la FPI durante condiciones de estiaje (Ayora et al., 2016). En este sentido, se han seleccionado como

áreas de estudio las minas Perrunal y Poderosa, ambas ubicadas en el noreste de la FPI, debido a sus diferencias geológicas e hidrogeoquímicas (Cánovas et al., 2016, 2018), que podrían ser representativas de la variabilidad de los ambientes de formación de la FPI.

## **3.2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **3.2.1. Contexto geológico de las áreas de estudio**

La alta concentración de depósitos de sulfuros masivos en la FPI ha propiciado su explotación durante los últimos 4.500 años (Nocete, 2006). A pesar de esta dilatada actividad minera en la zona, el período de explotación más intensa se produjo a partir de 1850, con el asentamiento de las compañías mineras británicas (Olías y Nieto, 2015). En mina Poderosa, la actividad minera se remonta al menos a la época romana, existiendo restos de algunas galerías abandonadas (Cánovas et al., 2018). Sin embargo, la minería a gran escala se desarrolló entre 1864 y 1924, período durante el cual se extrajeron alrededor de 0,6 Mt de sulfuros (Gonzalo y Tarín, 1888; Pinedo Vara, 1963). Posteriormente, en esta mina solo se realizaron actividades menores, especialmente la obtención de Cu a partir de AMD por cementación o la recuperación de Au a partir de gossan por cianuración mediante lixiviación en pilas. Se realizaron medidas de remediación limitadas en 1990 después del cese de estas actividades mineras menores. En la mina Perrunal también hay constancia de actividad minera desde época tartésica y romana, sin embargo, la explotación intensiva se realizó principalmente desde 1900 hasta 1968. En total, se extrajeron alrededor de 7,5 Mt de sulfuros hasta 1960 a través de cinco galerías subterráneas conectadas por pozos (Pinedo Vara, 1963; Cánovas et al., 2016). Tras el cese de la actividad minera en 1968, el sistema subterráneo se inundó, dejando un túnel de ventilación como única salida del AMD generado.

Las dos áreas mineras estudiadas están ubicadas dentro de la FPI, donde afloran unidades sedimentarias del Paleozoico Superior intercaladas con rocas volcánicas y depósitos masivos de sulfuros. Estratigráficamente, la FPI se puede dividir en tres unidades denominadas, de muro hacia techo, Grupo Pizarroso-Cuarzítico (Grupo PQ), Complejo Vulcano-Sedimentario (VSC) y Grupo Culm (Almodovar et al., 2019). El grupo PQ está formado por una gruesa alternancia pizarras y cuarcitas del Devónico

Superior (Moreno y Sáez, 1990). El VSC es una secuencia heterogénea de espesor variable que presenta acuñaamiento lateral. Los materiales son de edad Devónico Superior-Carbonífero Inferior y están compuestos por una secuencia volcánica, donde se alternan episodios félsicos y máficos, intercalados con secuencias sedimentarias siliciclástica/volcanoclástica. Además, existen yacimientos de origen químico como los cherts silíceos o jaspes, y los sulfuros masivos, que están formados principalmente por pirita, y en menor cantidad por calcopirita, esfalerita, galena o arsenopirita, entre otros. Por su parte, el grupo Culm está compuesto por pizarras, grauvacas y conglomerados de edad Carbonífera, resultantes de una deposición turbidítica sinorogénica (Moreno, 1993). Finalmente, todos estos materiales sufrieron un metamorfismo de bajo grado durante la orogenia varisca.

El área de la mina Poderosa está compuesta principalmente por materiales pertenecientes al VSC, y en menor medida al Grupo Culm (Fig. 3.1). La zona de estudio consiste principalmente en una gruesa secuencia de rocas epiclásticas de composición félsica (dacítico-riolítica), donde se ubicaron las principales actividades mineras (cortas mineras y galerías principales). Al norte de esta secuencia se encuentra una gran formación de rocas coherentes de composición riolítica, que forman un relieve positivo. Hacia el sur, existe un nivel lateralmente discontinuo de pizarras moradas con radiolarios, característicos del muro del VSC, que también afloran en las inmediaciones de las cortas y galerías. El grupo Culm aflora en la parte sur de la zona de estudio, como una alternancia de pizarras grises y areniscas de grano fino. Las mineralizaciones de jaspes ricos en manganeso aparecen tanto en lentes, causando un pequeño relieve, como en cuerpos más pequeños dentro de las unidades epiclásticas del VSC. Los sulfuros aparecen principalmente como cuerpos pequeños diseminados en las rocas de la corta, y hacia la parte superior de la sección transformados en un nivel de gossan. Finalmente, se observa una mineralización secundaria de malaquita diseminada en las pizarras y rocas epiclásticas de la corta.

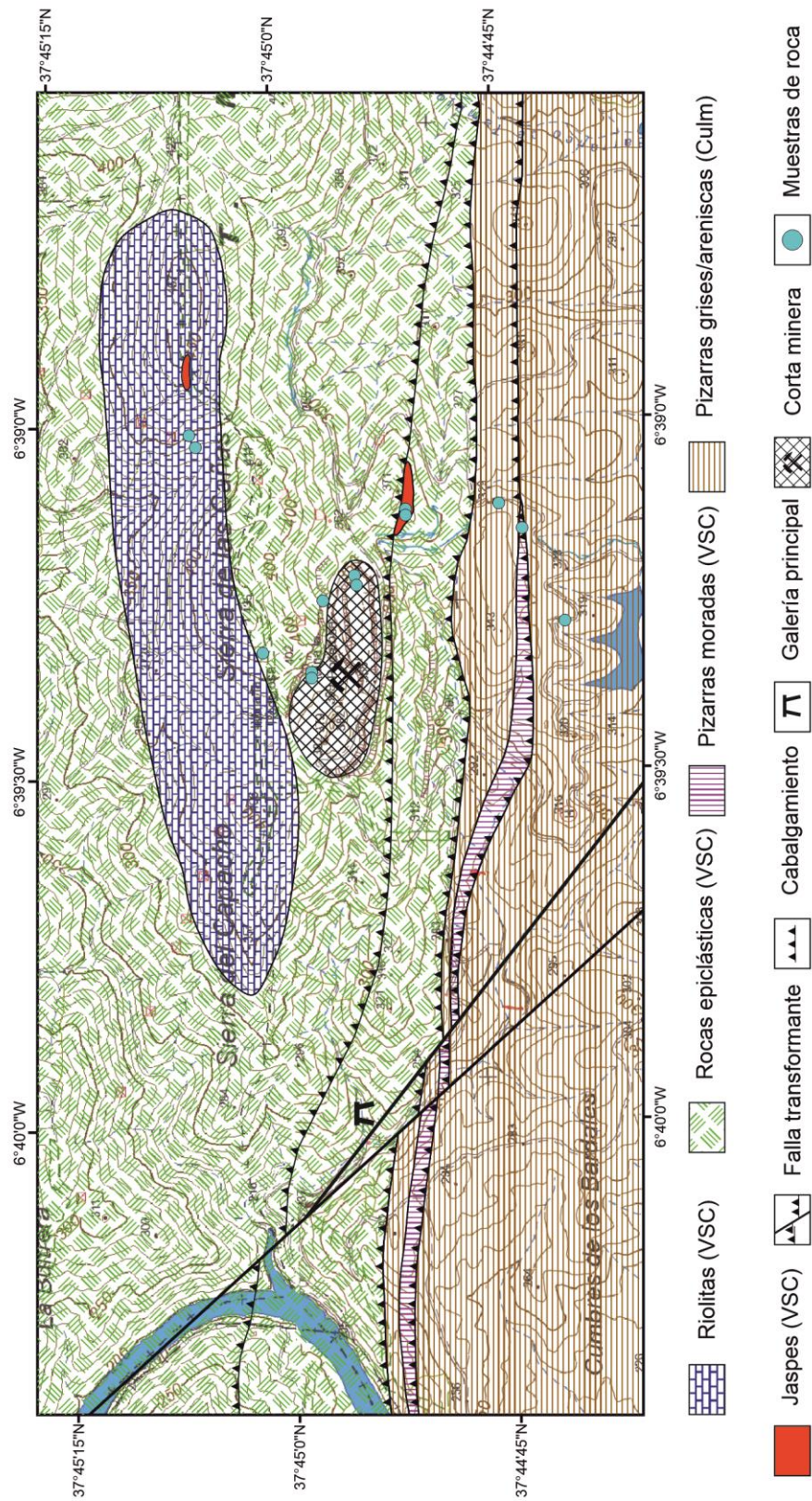


Figura 3.1. Mapa geológico del área de mina Poderosa.

En el caso de la mina Perrunal, nuevamente afloran materiales del grupo VSC y Culm en las inmediaciones de la zona de estudio (Fig. 3.2). Al norte de la corta aparece una secuencia de rocas epiclásticas félsicas del VSC. Dentro de esta potente serie, se encuentran algunas capas de areniscas volcanoclásticas con fragmentos de tamaño de grano mayor. Además, aparece una gran lente de estas areniscas entre la corta y la galería principal. Las pizarras moradas con radiolarios afloran como pequeñas lentes al sur y noreste de la corta (Fig. 3.2). Los jaspes ricos en manganeso aparecen como pequeñas inclusiones en las rocas epiclásticas y en un gran afloramiento al oeste de la corta. También se pueden encontrar pequeñas lentes de sulfuro en la corta. Las pizarras y areniscas de color gris oscuro del grupo Culm están ampliamente representadas al sur de la corta y la galería de drenaje principal. Las rocas volcánicas máficas se encuentran al sur de la mineralización de sulfuros (Pinedo Vara, 1963). Estas rocas no afloran en el área cartografiada, pero han sido observadas en la misma posición estratigráfica al este del área de estudio.

Finalmente, la tectónica de ambas áreas mineras se caracteriza por una serie de cabalgamientos con dirección aproximada E-O que cambia la posición de las pizarras del Culm y del muro del VSC, ubicándolas debajo de las unidades epiclásticas que se ubican estratigráficamente a muro de éstas. Además, se ha observado al menos una falla transformante importante en el área de mina Poderosa.



Figura 3.2. Mapa geológico del área de mina Perrunal.

### **3.2.2. Muestreo de datos, experimentos y análisis**

En primer lugar, se generaron mapas geológicos a escala 1:10.000 de las áreas mineras de Poderosa y Perrunal, y se muestrearon las litologías representativas en ambas áreas. Las muestras se examinaron mediante microscopia petrográfica y un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-IT500HR acoplado con un sistema de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva Oxford X-Max 150 (FESEM-EDS) y una microsonda de electrones (EPMA) JEOL JXA-8200 SuperProbe en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. El resto de la muestra se pulverizó para análisis químico y para realizar experimentos de lixiviación. La concentración de elementos mayoritarios y traza se determinó mediante espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y espectroscopia de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), respectivamente, en los laboratorios de SGS Canada Inc. Burnaby, tras la digestión completa de la muestra utilizando el método de fusión con peróxido de sodio. Para el control de calidad del método se utilizaron muestras blanco, estándares de referencia (OREAS681 y OREAS682) y análisis por duplicado.

Los experimentos de lixiviación consistieron en ensayos de lixiviación secuencial por lotes con reactivos ultrapuros en una relación sólido-líquido de 1:40, en agitación. Las muestras primero se hicieron reaccionar con acetato de amonio 1N por duplicado (dos muestras de 1 g para cada litología) durante 4 h, para permitir la eliminación de cationes fácilmente intercambiables, que se espera que se liberen durante el primer contacto con agua ácida en el sistema (Stewart et al., 2001; Wallrich et al., 2020). Después de enjuagar con agua ultrapura, estas muestras se lixiviaron con ácido sulfúrico 0,025 M y 0,05 M durante otras 4 h, simulando la interacción a largo plazo entre el AMD (con diferentes grados de capacidad de lixiviación) y rocas encajantes de los distritos mineros (Wallrich et al., 2020). Las soluciones obtenidas en cada paso se filtraron mediante filtros de nitrato de celulosa < 0,2 µm previo a su análisis por ICP-OES e ICP-MS en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. Además, los datos temporales de los AMD de mina Poderosa (n = 77) y mina Perrunal (n = 55), recopilados entre 2013-2017 y 2010-2017, respectivamente, junto con datos de algunas otras fuentes principales de AMD (n = 100) en la FPI (León et al., 2021) fueron considerados en este estudio.

Para analizar los posibles procesos de fraccionamiento de REE, se han normalizado las concentraciones utilizando los valores del North American Shale Composite (NASC; Gromet et al., 1984), generalmente utilizados en el estudio de los procesos de la superficie terrestre. Finalmente, las anomalías Ce ( $Ce_N^*$ ) y Eu ( $Eu_N^*$ ) se han determinado interpolando los valores normalizados de REE adyacentes, utilizando las siguientes ecuaciones (Noack et al., 2014):

$$Ce_N^* = \frac{2[Ce]_N}{[La]_N + [Pr]_N} \quad Eu_N^* = \frac{2[Eu]_N}{[Sm]_N + [Gd]_N}$$

### 3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3.1. Geoquímica de REE en las rocas y AMD de la FPI

La FPI presenta una alta variabilidad geológica que puede influir en la composición química del AMD. En este sentido, el AMD resultante de la oxidación de sulfuros puede interactuar con diferentes tipos de rocas como gossan, sulfuros, pizarras, jaspes y rocas volcánicas félsicas, intermedias o máficas, y heredar su patrón de REE por disolución y/o lixiviación de las mismas. La Tabla 3.1 muestra un resumen de los datos químicos de REE para las rocas de este trabajo, además de los disponibles en la literatura de la FPI. Como se puede observar en las muestras recogidas en este estudio, las rocas volcánicas presentan la mayor concentración de  $\Sigma$ REE, especialmente las de composición félsica, con una concentración promedio cercana a los 300 mg/kg. Mientras, las rocas intermedias y máficas tienen casi 235 y 155 mg/kg en promedio, respectivamente. También se encuentran altas concentraciones en las pizarras (o areniscas), con más de 240 mg/kg de  $\Sigma$ REE en promedio. Por otro lado, gossan, jaspes y sulfuros masivos presentan valores bajos de  $\Sigma$ REE (56, 34 y 15 mg/kg, respectivamente) en comparación con las rocas anteriores, aunque los sulfuros diseminados pueden presentar valores cercanos a las rocas que los hospedan, generalmente rocas félsicas o pizarras. Estos datos concuerdan con el comportamiento general de la FPI, donde la serie volcánica (especialmente félsica) y las pizarras son las rocas con mayores concentraciones de  $\Sigma$ REE (promedio cercano a 160 y 180 mg/kg, respectivamente) (Tabla 3.1).

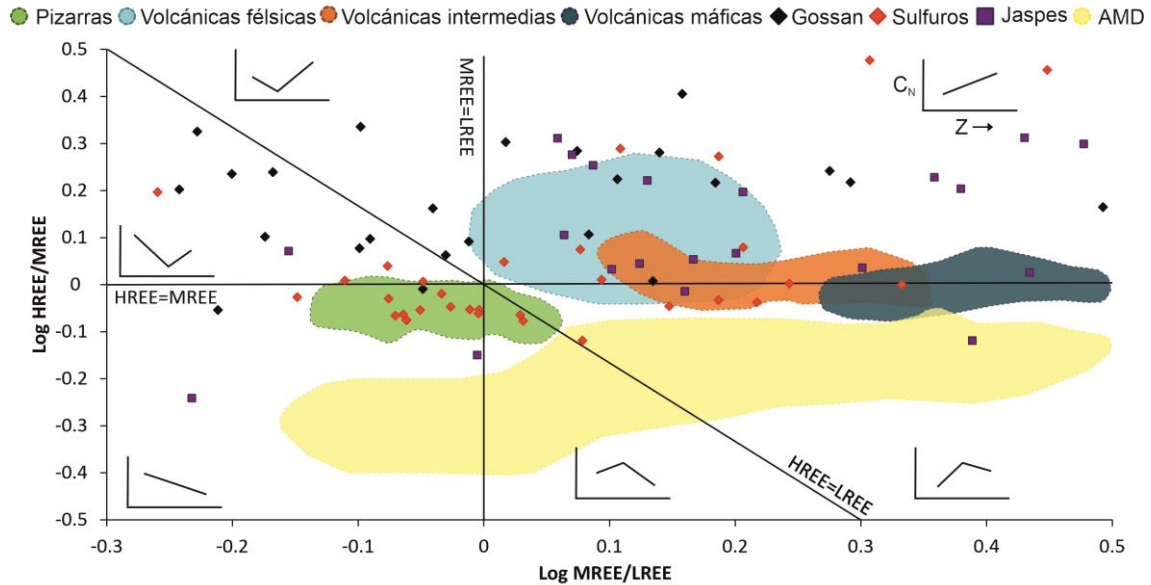
Tabla 3.1. Concentración de REE (mg/kg) en las rocas de este estudio y de la FPI (literatura). Max: máximo, Min: mínimo, N: tamaño de muestra, SD: desviación estándar.

Tipo de Roca	Este trabajo					FPI (literatura)					Referencias
	N	Min	Max	Media	N	Min	Max	Media	Mediana	SD	
Gossan	1	-	-	56.3	27	8.0	409.9	86.3	61.6	82.4	12, 15
Sulfuros	Masivos	1	-	-	15.5	1.9	73.3	32.2	31.8	26.6	8, 12
	Diseminados	2	58.6	186.7	122.6	18	12.6	265.5	168.2	66.0	14, 19
Pizarras	9	183.8	285.2	244.5	77	50.7	384.6	178.8	170.5	57.5	8, 11, 13, 14, 15, 17, 18, 19
Jaspes	3	6.5	79.1	33.9	22	4.3	133.2	32.4	11.7	34.4	2, 13
Volcánicas félsicas	11	154.8	800.6	298.6	218	62.0	375.4	162.1	146.5	58.5	1, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 13, 16, 20
Volcánicas intermedias	2	224.5	244.8	234.7	47	54.7	185.3	109.3	103.9	28.6	3, 5, 9, 10
Volcánicas máficas	1	-	-	154.9	83	32.1	212.3	87.3	81.7	32.5	1, 3, 4, 5, 7, 9, 14

Referencias: <sup>1</sup>Almodóvar et al., 1997; <sup>2</sup>Leistel et al., 1997a; <sup>3</sup>Mitjavila et al., 1997; <sup>4</sup>Grimes and Kropshot, 1998; <sup>5</sup>IGME, 1999; <sup>6</sup>Donaire et al., 2002; <sup>7</sup>Donaire et al., 2002; <sup>8</sup>Ruiz et al., 2002; <sup>9</sup>Rosa et al., 2004; <sup>10</sup>2006; <sup>11</sup>Boulter et al., 2004; <sup>12</sup>Capitán, 2006; <sup>13</sup>Barret et al., 2008; <sup>14</sup>Da Silva et al., 2009; <sup>15</sup>Pérez-López et al., 2010; <sup>16</sup>Pérez-López et al., 2011; <sup>17</sup>Jorge et al., 2013; <sup>18</sup>Luz et al., 2019; <sup>19</sup>2020; <sup>20</sup>Marques et al., 2020

Teniendo en cuenta los valores promedio normalizados al NASC de LREE, MREE y HREE en las rocas que se muestran en la Tabla 3.1, se pueden observar diferencias significativas en los patrones de REE (Fig. 3.3, Fig. AP. B.1). Las pizarras presentan un patrón casi plano, con un ligero enriquecimiento en LREE. En cuanto a las rocas volcánicas, se observa un empobrecimiento en LREE, acentuado hacia las rocas con composiciones más máficas (Fig. 3.3). Además, la serie félsica presenta una anomalía Eu negativa característica que se vuelve ligeramente positiva hacia la serie máfica (Fig. AP. B.1). El resto de rocas muestreadas en este estudio presentan patrones REE variables. Los gossans están ligeramente enriquecidos en HREE, y a menudo en LREE, sobre MREE, y muestran anomalías de Eu muy variables (es decir, positivas, negativas o sin anomalía), en su mayoría positivas. Por otro lado, los jaspes presentan un patrón generalmente ligeramente enriquecido en HREE y empobrecido en LREE respecto a MREE, con anomalías de Eu y Ce negativas. La mayoría de los sulfuros masivos muestran un patrón enriquecido con HREE con una anomalía de Eu ligeramente positiva. Sin embargo, en el caso de los sulfuros diseminados, parecen heredar el patrón de la roca huésped, mostrando un patrón plano como el de las pizarras.

Los AMD generalmente tienen un patrón REE caracterizado por un enriquecimiento en MREE y una ligera anomalía negativa de Eu (Verplanck et al., 2001; Da Silva et al., 2009; Pérez-López et al., 2010; Sahoo et al., 2012; Ayora et al., 2016). Aunque el ratio HREE/MREE en los AMD es  $< 1$ , pueden presentar una alta variabilidad en los ratios HREE/LREE y MREE/LREE (León et al., 2021). Como se puede ver en la Figura 3.3 y AP. B.1, los patrones de REE normalizados al NASC en los AMD de este estudio y de la FPI no parecen coincidir con los de las rocas de la FPI. Por lo tanto, para determinar la fuente de REE en estos lixiviados, es necesario estudiar a escala local los procesos de fraccionamiento de REE durante la interacción agua-roca.



**Figura 3.3.** Gráfico Stolpe representando las muestras de roca y AMD de la FPI (datos de este estudio y de la literatura. Consultar referencias de la literatura en la Tabla 3.1) según su contenido relativo promedio en LREE, MREE y HREE normalizado al NASC. Una versión como diagrama ternario está disponible como anexo (Fig. AP. B.2).

### 3.3.2. Geoquímica de REE en lixiviados de rocas de las minas Perrunal y Poderosa

Como se mencionó anteriormente, las diferentes litologías de la FPI, y específicamente de las minas Poderosa y Perrunal, presentan cantidades variables de REE (Tabla 3.1). La disolución incongruente de estas rocas en condiciones ácidas puede dar lugar a la liberación de REE, como se puede observar en los resultados de las pruebas de lixiviación (Tabla 3.2). Las mayores concentraciones de REE liberadas por la lixiviación mediante  $H_2SO_4$  (0,025 M) se observan en rocas volcánicas félsicas, pizarras, rocas volcánicas intermedias y máficas, con concentraciones de REE extraídas por los lixiviados de entre 3-50, 3-34, 26 -32 y 22 mg/kg, respectivamente. Esto implica que la lixiviación movilizó hasta un 21, 18, 13 y 14 % con respecto al contenido inicial de REE en las rocas mencionadas, respectivamente. Los jaspes presentan porcentajes de liberación similares, alcanzando valores del 15 %, aunque sus lixiviados tienen un contenido de REE extraído muy bajo (promedio de 2,3 mg/kg), debido a la baja concentración de REE en la roca original. Finalmente, los sulfuros y el gossan muestran porcentajes de liberación y concentraciones de REE lixiviadas muy bajas, con ambas rocas por debajo de 3.6 % y 2.1 mg/kg, respectivamente. Por lo tanto, de acuerdo con su baja liberación en condiciones ácidas, el gossan, los sulfuros y los jaspes parecen tener

una contribución muy limitada de REE a la geoquímica del AMD. Por otro lado, la mayor concentración de ácido sulfúrico (0,05 M) utilizada en los ensayos da como resultado un aumento de la liberación de REE en un 30 y 40 % en promedio con respecto a la lixiviación 0,025 M para las rocas de Perrunal y Poderosa, respectivamente. Por otro lado, el paso previo de lixiviación con acetato de amonio liberó cantidades insignificantes de REE, por debajo del 1,5 % de la roca para la mayoría de las muestras.

Es destacable que no se observan cambios notables en los valores de anomalías de Ce y Eu para los lixiviados (0.25 y 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) con respecto a la roca para la mayoría de las muestras (Fig. AP. B.3). Esto parece indicar que, durante la interacción agua-roca, el AMD hereda las anomalías Eu y Ce, y por lo tanto estos valores podrían usarse como trazadores geoquímicos para fuentes potenciales de REE en los lixiviados. En este sentido, la anomalía Ce (Fig. 3.4A) no determina claramente las posibles fuentes de REE, ya que la variabilidad de este parámetro, tanto en las rocas de la FPI como en los AMD no es muy amplia. En este sentido, todos los tipos de rocas muestran pequeñas anomalías, tendiendo ligeramente hacia el rango de anomalías negativas. Es destacable que la mayoría de las muestras tomadas en este estudio coinciden con el rango observado en la FPI (Fig. 3.4A). Sin embargo, dado que algunas de las pizarras o areniscas de la FPI pueden presentar componentes volcanoclásticos resedimentados (Leistel et al., 1997b; Sáez et al., 1999), las pizarras de este estudio presentan valores ligeramente negativos con respecto a los datos observados en la literatura de la FPI (Fig. 3.4A), asemejándose más al rango de las rocas volcánicas félsicas. Finalmente, los AMD de las áreas de Perrunal y Poderosa también muestran anomalías Ce ligeramente negativas (Fig. 3.4A).

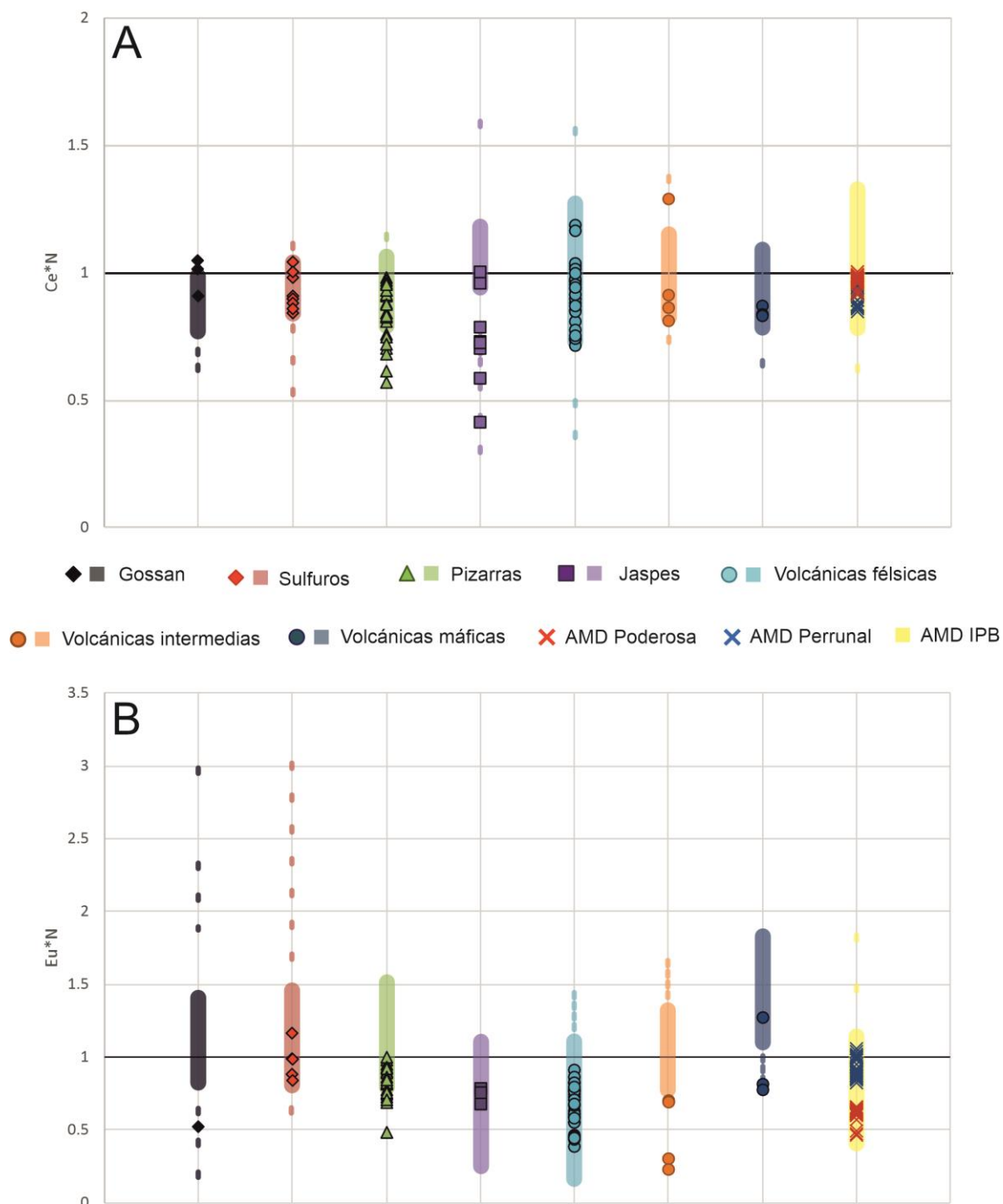
A diferencia de las anomalías de Ce, las anomalías de Eu muestran cierta variabilidad y podrían proporcionar más información sobre la fuente de REE en los AMD. En este sentido, los AMD de la FPI presentan anomalías de Eu generalmente negativas, como es el caso del AMD de Poderosa, aunque en algunos casos se aprecia la ausencia de anomalía, como ocurre en el AMD de Perrunal (Fig. 3.4A). Los jaspes y las rocas volcánicas félsicas presentan un rango similar al mencionado. En el caso de las rocas volcánicas máficas, la mayoría de las muestras de la FPI muestran anomalías positivas, las rocas intermedias presentan anomalías de Eu cercanas a 1. Por otro lado,

los sulfuros y gossans presentan un amplio rango de variabilidad, desde muy positivos ( $Eu^*N = 3$ ) hasta valores negativos, aunque la mayoría de las muestras se caracterizan por la ausencia de anomalía. Finalmente, las pizarras de la FPI se caracterizan principalmente por la ausencia de una anomalía de Eu. Sin embargo, como en el caso de la anomalía de Ce, la inclusión de material volcanosedimentario en estas pizarras hace que algunas muestras presenten valores similares a los de las rocas volcánicas. Estos resultados parecen enfocar a las rocas volcánicas félsicas e intermedias, así como a las pizarras, como posibles fuentes principales de REE en los AMD.

Tabla 3.2.  $\Sigma REE$  (mg/kg) en lixiviados de rocas mediante  $H_2SO_4$  0,025 M y 0,05 M.

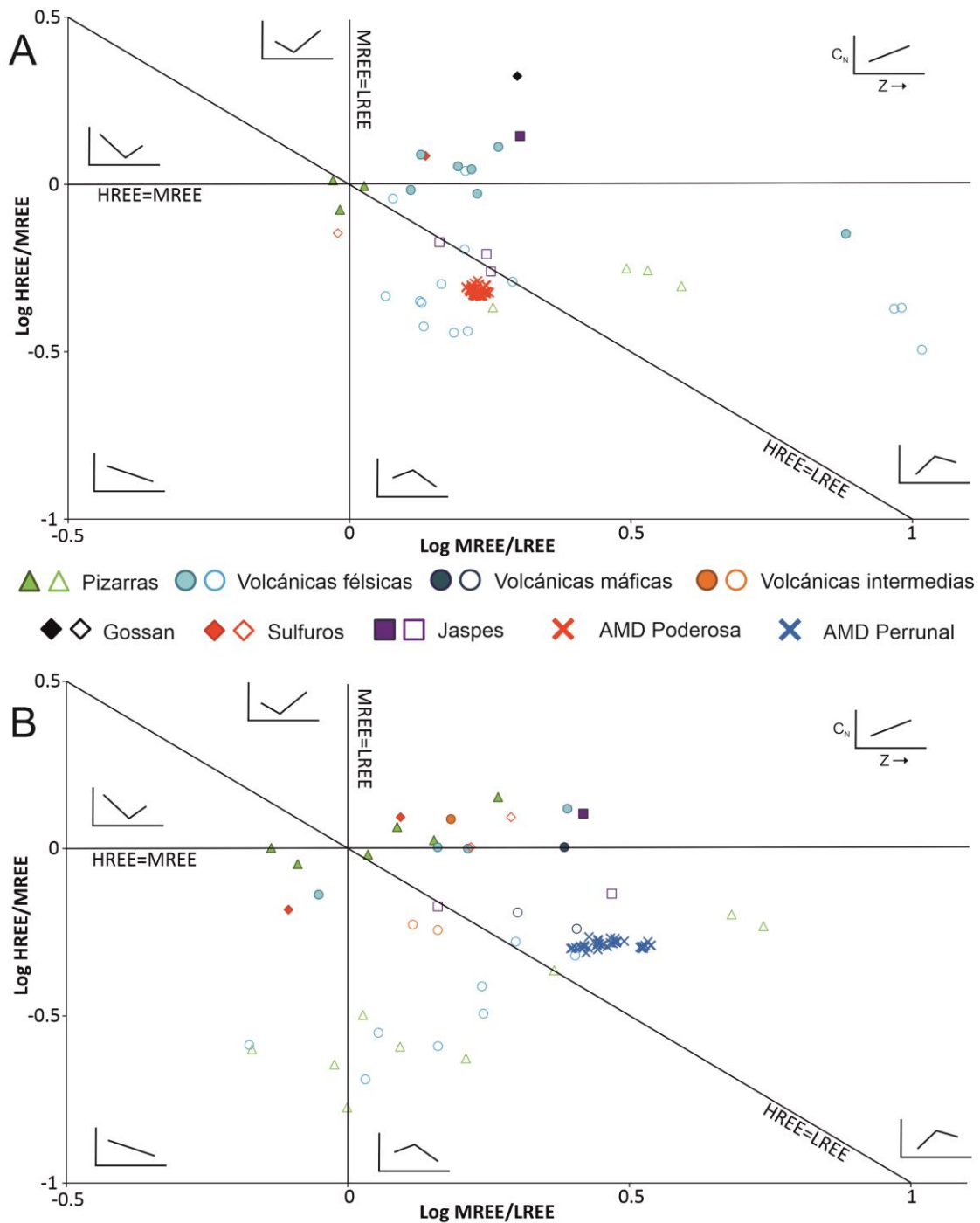
Litología	Mina Poderosa			Mina Perrunal		
	Muestra	0.025 M $H_2SO_4$	0.05 M $H_2SO_4$	Muestra	0.025 M $H_2SO_4$	0.05 M $H_2SO_4$
Gossan	PO-9	1.2	1.4			
Sulfuros	PO-8	2.1	2.3	PE-2	0.5	0.6
				PE-3	0.2	0.6
Pizarras	PO-5	2.7	3.5	PE-5A	24.5	n.a
	PO-6	11.8	13.3	PE-5B	25.2	27.1
	PO-11	4.4	n.a	PE-5C	33.9	n.a
				PE-7	33.6	38.1
				PE-8A	3.8	4.5
				PE-8B	4.5	n.a
Jaspes	PO-4A	1.0	1.4	PE-1	0.9	0.7
	PO-4B	5.2	7.0			
Volcánicas félsicas	PO-1	20.9	26.8	PE-4	6.4	10.0
	PO-2	15.1	22.9	PE-6B	6.3	6.6
	PO-3	9.4	17.5	PE-9	32.3	38.3
	PO-7	16.4	33.6	PE-11B	49.7	55.2
	PO-10A	20.2	23.4			
	PO-10D	2.8	3.0			
	PO-12	3.1	4.7			
Volcánicas intermedias				PE-10B	31.6	n.a
				PE-10C	26.1	n.a
Volcánicas máficas				PE-10A	21.8	26.9

n.a: no analizado



**Figura 3.4.** Anomalías de Ce (A) y Eu (B) en las diferentes litologías y AMD de la FPI. Los marcadores representan las muestras tomadas en este trabajo (0.25 y 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y roca total), mientras que el sombreado representa el rango de la FPI (obtenido de la literatura, cuyas referencias se pueden consultar en la tabla 3.1).

En cuanto a los patrones REE normalizados al NASC, se puede observar que las rocas de las minas Poderosa (Fig. 3.5A) y Perrunal (Fig. 3.5B) coinciden con los campos mostrados anteriormente para las rocas de la FPI (Fig. 3.3), excepto para las pizarras, que tienen patrones similares a los de las rocas félsicas, como se mencionó anteriormente. Con lo cual, los patrones de las rocas de estas zonas difieren de los patrones observados en los AMD de ambas minas, caracterizados por un enriquecimiento en MREE, y un ligero enriquecimiento en LREE con respecto a HREE en la mina Poderosa, y el enriquecimiento contrario en mina Perrunal. Por lo tanto, estos cambios en el patrón de REE pueden producirse por procesos de fraccionamiento durante la lixiviación ácida de estas rocas. De hecho, el comportamiento de REE durante su liberación de las rocas a un medio ácido genera lixiviados con patrones enriquecidos en MREE como los que aparecen en los AMD. En este sentido, la fuente de REE en el AMD de mina Poderosa parece estar relacionada con la disolución de rocas volcánicas félsicas, y en menor medida con pizarras y jaspes, que en algunos casos presentan un patrón similar al de rocas félsicas (Fig. 3.5A). Por otro lado, la fuente de REE en mina Perrunal no es tan clara, ya que tanto las rocas volcánicas (tanto félsicas como máficas), pizarras o jaspes pueden presentar patrones de REE parecidos al del AMD, pero con algunas diferencias (Fig. 3.5B). Esto podría indicar que la disolución de estos elementos y su patrón de enriquecimiento no ocurriría durante la interacción agua-roca con una sola litología, sino a partir de una lixiviación combinada de varios tipos de rocas. Estas hipótesis sobre el origen de REE en el AMD son consistentes con la geología observada en ambas áreas, como se ha mostrado anteriormente, mientras que el sistema de galerías por el que discurre el AMD de Poderosa se ubica principalmente entre rocas epiclásticas de la serie félsica (Fig. 3.1), el área de Perrunal está dominada por lutitas, pero con una importante influencia de rocas máficas, félsicas y jaspes (Fig. 3.2).



**Figura 3.5.** Gráfico Stolpe representando las muestras de mina Poderosa (A) y mina Perrunal (B) según su contenido relativo de LREE, MREE y HREE normalizado a NASC. Los marcadores rellenos representan las muestras de roca total, mientras que los marcadores vacíos son las muestras de la lixiviación de roca con ácido sulfúrico. Una versión como diagrama ternario está disponible como anexo (Fig. AP. B.4).

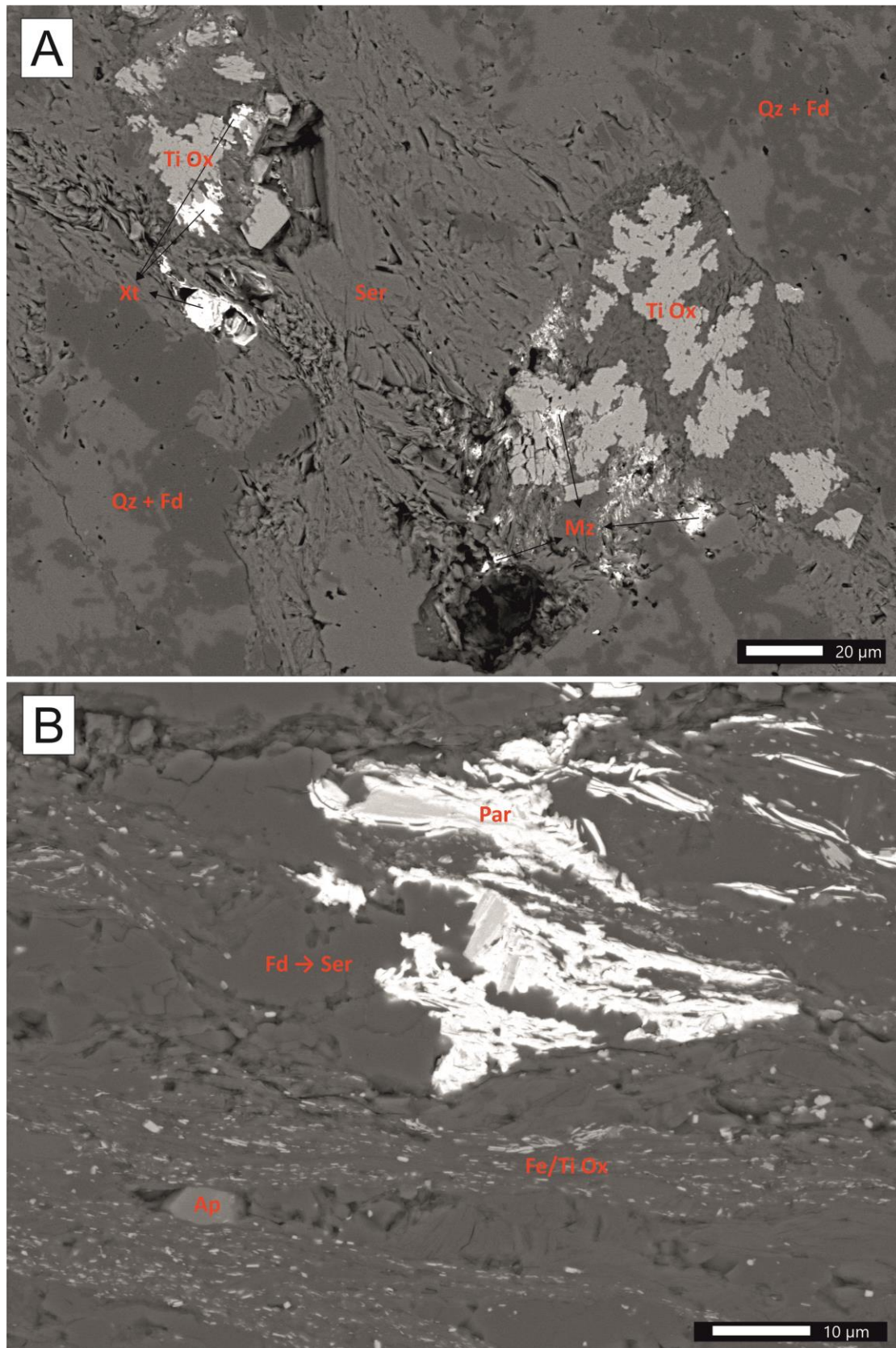
### **3.3.3. Evidencias mineralógicas del origen de REE en las minas Perrunal y Poderosa**

Como se mencionó anteriormente, los resultados de los experimentos de lixiviación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sobre las rocas encajantes y los sulfuros parecen sugerir una conexión entre algunas litologías de las rocas encajantes de las minas Poderosa y Perrunal con los patrones de REE encontrados en el AMD. Un estudio mineralógico detallado realizado por FE-SEM a las muestras de roca recolectadas en este estudio ha confirmado la existencia de una gran variedad de minerales portadores de REE en las diferentes litologías de ambas minas. Se han observado cantidades significativas de fosfatos enriquecidos con LREE ((REE) $\text{PO}_4$  enriquecidos en Ce, Nd, La; tipo monacita) (Fig. 3.6A,C), que aparecen sistemáticamente en rocas pertenecientes a la serie volcánica félsica y las pizarras. Por otro lado, fosfatos enriquecidos en HREE ((REE) $\text{PO}_4$  enriquecidos en Y, Dy y Er; tipo xenotima) (Fig. 3.6A) se han encontrado en la mayoría de las rocas volcánicas félsicas, mientras que carbonatos enriquecidos en LREE ( $\text{Ca}(\text{REE})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$  enriquecido en Ce, La, Nd, tipo parisita) (Fig. 3.6B) se han observado en pizarras ricas en carbonato de mina Perrunal. Además, también se han detectado otros minerales como el apatito o el circón, que podrían tener cantidades significativas de REE en su estructura. Sin embargo, estos minerales podrían tener un papel menor como fuente de REE debido a su cinética de disolución más lenta en condiciones ácidas (Ayers y Watson, 1991; Hoshino et al., 2012), y a la menor abundancia observada con respecto a los fosfatos y carbonatos ricos en REE mencionados anteriormente. En cuantos al contexto de aparición, la mayoría de los fosfatos y carbonatos portadores de REE se encuentran en áreas con alteración sericítica, rellenando huecos en la matriz, y muchas veces acompañados de óxidos de Fe y/o Ti. Teniendo en cuenta el patrón normalizado de las REE de estos minerales (Fig. 3.6D), la monacita y la parisita tienen características muy similares, con un enriquecimiento de MREE y un ligero empobrecimiento en HREE con respecto a LREE. Dentro de estos últimos existen dos subgrupos basados en el contenido de Ca (Tabla AP. B.1) que son fácilmente identificables por los cambios de reflectividad en las imágenes FE-SEM (Parisitas con hasta 16-18% Ca en zonas menos reflectantes, y solo 0.5-3% Ca en zonas más reflectantes) (Fig. 3.6B), sin embargo, ambos grupos exhiben el mismo patrón REE. Por otro lado, las xenotimas muestran un patrón enriquecido en HREE y MREE, con un fuerte empobrecimiento relativo en LREE. Esta

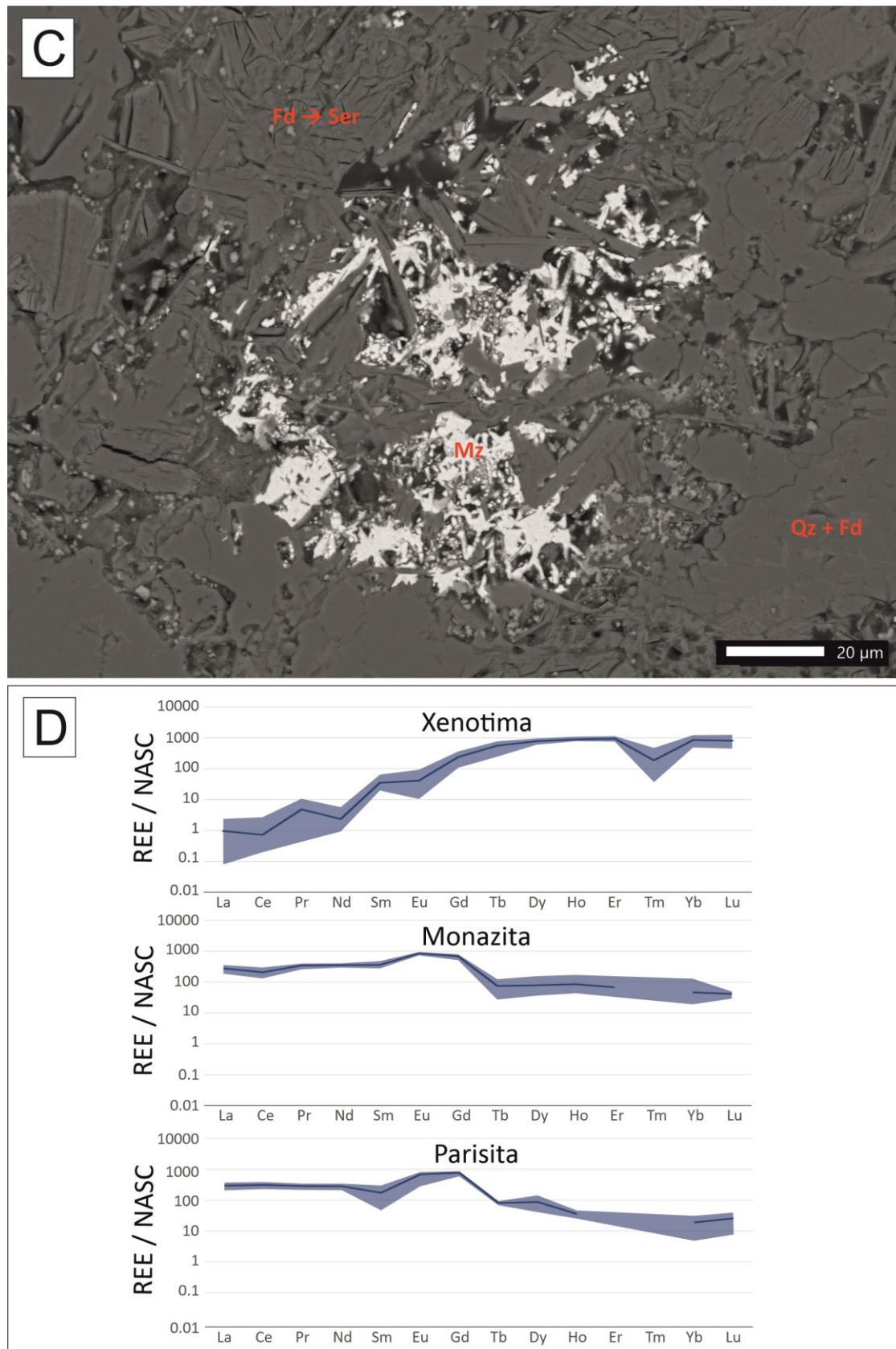
variabilidad en los patrones de REE dentro de los minerales que albergan REE es de suma importancia en la geoquímica de los AMD, ya que la lixiviación preferencial de cualquiera de estos minerales (que incluso coexisten en varias de las muestras estudiadas, ver Fig. 3.6A) podría resultar en el patrón característico de REE enriquecido con MREE de los AMD, y en el enriquecimiento relativo en HREE o LREE respectivamente.

Finalmente, se han encontrado evidencias de esta lixiviación preferencial de minerales ricos en REE. La Figura 3.7 muestra la existencia de varias fases de crecimiento en los apatitos de las pizarras ricas en carbonato de la mina Perrunal (Fig. 3.7A), estando separadas ambas fases de crecimiento por la formación de un borde de fosfato rico en LREE, probablemente monacita. Este borde de crecimiento rico en REE alrededor de apatito se ha descrito en otros contextos asociado a la removilización local de REE por fluidos hidrotermales (Anenburg et al., 2021).

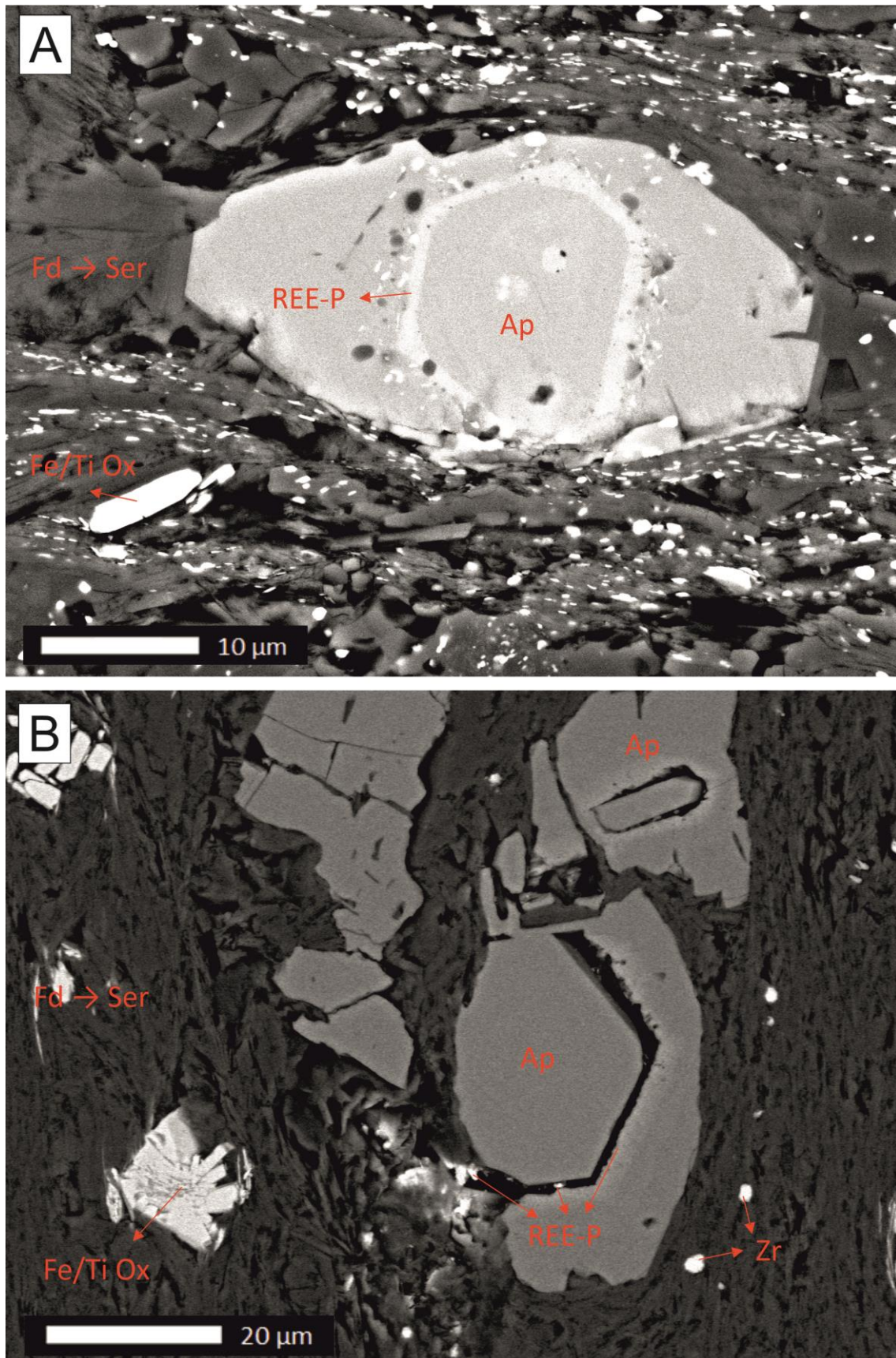
Por otro lado, en rocas de la serie félsica de la mina Perrunal (Fig. 3.7B), se observa el mismo tipo de apatito, pero el borde de monacita parece haber sido lixiviado en condiciones ácidas, dejando solo pequeños restos ( $< 1 \mu\text{m}$ ) y un ligero enriquecimiento en REE en los bordes del apatito. Esta evidencia mineralógica, que se ha observado en varias muestras, apoya de manera clara la hipótesis planteada anteriormente de que la principal fuente de REE en los AMD del área de estudio serían los fosfatos y carbonatos ricos en REE, fácilmente solubles.



**Figura 3.6.** A: Monacita y xenotima en riolita de la serie volcánica félsica de mina Poderosa, B: Parisita en pizarras ricas en carbonato de mina Perrunal. Los datos químicos del análisis de minerales con microsonda están disponibles como anexo (Tabla AP. B.1). Xt:  $(\text{REE})\text{PO}_4$  tipo xenotima, Par:  $\text{Ca}(\text{REE})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$  tipo parisita, Mz:  $(\text{REE})\text{PO}_4$  tipo monacita, Ap: Apatito, Fe/Ti Ox: óxidos de Fe y/o Ti, Ser: sericita, Fd: feldespato, Qz: cuarzo.



**Figura 3.6.** C: Monacita en rocas volcánicas félsicas de mina Poderosa, D: Rango y patrones promedio de REE en xenotima (n: 17), monacita (n: 14) y parisita (n: 17) de ambas minas. Los datos químicos del análisis de minerales con microsonda están disponibles como anexo (Tabla AP. B.1). Xt: (REE)PO<sub>4</sub> tipo xenotima, Par: Ca(REE)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F<sub>2</sub> tipo parisita, Mz: (REE)PO<sub>4</sub> tipo monacita, Ap: Apatito, Fe/Ti Ox: óxidos de Fe y/o Ti, Ser: sericita, Fd: feldespato, Qz: cuarzo..



**Figura 3.7.** Apatito con borde de fosfato de LREE en pizarras ricas en carbonato de mina Perrunal, B: Apatito con restos de borde de fosfato de LREE en rocas volcánicas félsicas de mina Perrunal. REE-P:  $(\text{REE})\text{PO}_4$ , Ap: Apatito, Fe/Ti Ox: óxidos de Fe y/o Ti, Ser: sericita, Fd: feldespato, Zr: zircón.

### 3.4. CONCLUSIONES

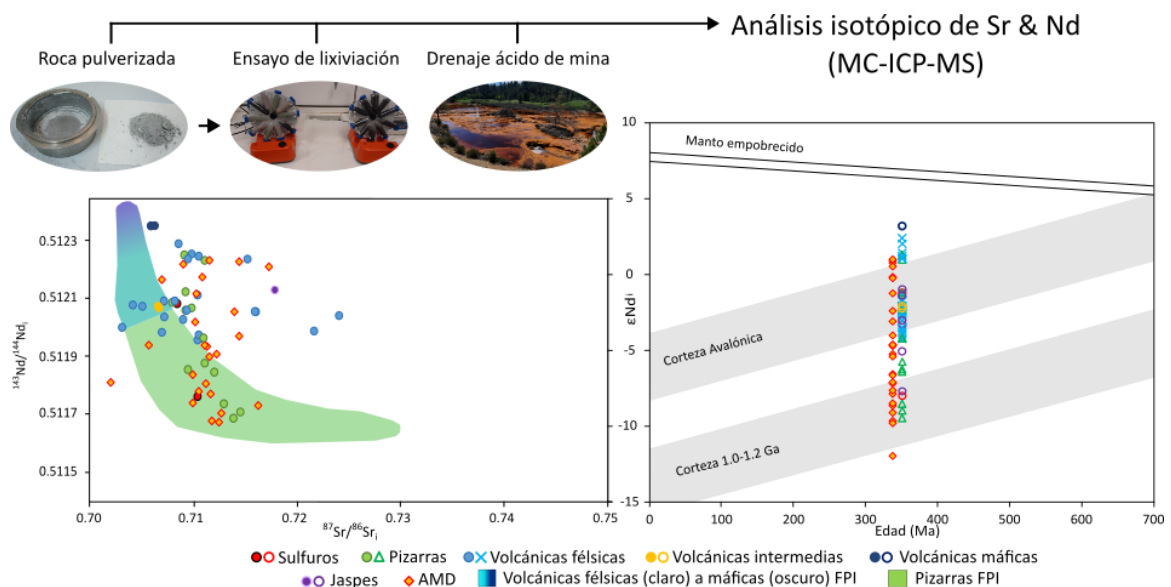
Este trabajo se ha centrado en comprender el origen de las REE en los AMD de la FPI, que, según estudios previos, representan una importante fuente secundaria de REE con altas posibilidades de revalorización desde el punto de vista económico (León et al., 2021). Desde un punto de vista técnico, numerosos estudios recientes se han centrado en los diferentes mecanismos para lograr la recuperación de REE de los AMD, destacando los métodos basados en precipitación química, extracción por solventes, intercambio iónico y adsorción (Mwewa et al., 2022). A pesar de los posibles problemas de los diferentes métodos de extracción, la viabilidad de su aplicación en la FPI podría verse favorecida tanto por las altas concentraciones de REE en dichos lixiviados (promedio de 2250  $\mu\text{g/L}$ ), como por las exigencias ambientales de mitigar la contaminación generada (León et al., 2021; Mwewa et al., 2022). En este nuevo trabajo, un estudio geológico, petrográfico, mineralógico y geoquímico de las rocas de las minas Poderosa y Perrunal (FPI, SO de España) ha permitido mejorar nuestra comprensión del comportamiento de REE en los sistemas de generación de AMD durante la interacción de las aguas ácidas con las rocas, las fuentes potenciales de REE y sus procesos de fraccionamiento. Las rocas con mayor contenido de REE en la FPI son las pizarras y las rocas volcánicas félsicas. Aunque las rocas volcánicas intermedias y máficas generalmente tienen concentraciones algo más bajas, esporádicamente también pueden tener cantidades significativas de REE, como en el caso de mina Perrunal. Por otro lado, gossan, sulfuros y jaspes podrían quedar excluidos como fuentes potenciales de REE debido a sus menores concentraciones. Los patrones que presentan estas rocas van desde patrones planos, hasta patrones ligeramente enriquecidos en HREE con respecto al NASC, diferenciándose de los patrones observados en los AMD de la FPI, con un enriquecimiento en MREE característico. Los experimentos de lixiviación ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,25 y 0,5 M) realizados para simular la interacción agua-roca en sistemas AMD han demostrado el fraccionamiento de REE durante el proceso observado en campo, con patrones enriquecidos en MREE en el lixiviado de algunas de estas litologías. Adicionalmente, se ha observado que, durante esta interacción, el lixiviado hereda las anomalías Ce y Eu de las rocas y, por tanto, estos valores pueden servir como trazador del origen de REE en los AMD. Aunque los valores de anomalía de Ce en el caso de FPI no ofrecen mucha información debido a su baja variabilidad en estas rocas, la anomalía de Eu podría ayudar a determinar las posibles fuentes de REE. En este sentido,

las anomalías de Eu y los patrones observados en los lixiviados de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> indican que las REE en el AMD de mina Poderosa se liberan principalmente de rocas volcánicas félsicas, mientras que la disolución incongruente de varias litologías puede ser la fuente de REE en el AMD de mina Perrunal. Finalmente, un estudio petrográfico detallado de las rocas encajantes recolectadas en ambas áreas de estudio documentó la existencia de minerales ricos en REE (es decir, fases minerales tipo monacita, xenotima y parisita), caracterizados por diferentes proporciones de LREE/HREE. La lixiviación preferencial de estos minerales enriquecidos en HREE o LREE, evidenciada mediante FESEM, puede ser la responsable de la asimetría en los patrones de enriquecidos en MREE típicos, observados en los AMD (enriquecidos en HREE respecto a LREE o viceversa).

## CAPÍTULO 4. ISÓTOPOS DE Nd-Sr EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA: TRAZANDO EL ORIGEN DE LAS TIERRAS RARAS EN LOS DRENAJES ÁCIDOS DE MINA

### Capítulo basado en el artículo:

León, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Millán-Becerro, R., Romero-Matos, J., & Nieto, J. M. Nd-Sr isotope signature of AMD from Iberian Pyrite Belt: tracing the source of rare earth elements in acid mine drainage. Enviado a la revista Environmental Science & Technology.



## **RESUMEN**

El riesgo crítico de suministro de tierras raras (REE) ha impulsado la estrategia de búsqueda de nuevas fuentes a nivel mundial. El drenaje ácido de mina (AMD) genera una gran preocupación a nivel mundial debido a su contaminación a los ambientes acuáticos en áreas mineras históricas donde ha habido una gestión mala o nula de residuos. Sin embargo, debido a las concentraciones relativamente altas de REE, se han convertido en una potencial fuente secundaria interesante. Aunque el potencial de valorización de REE en los AMD se ha estudiado ampliamente en los últimos años, el mecanismo de enriquecimiento y la fuente de REE al AMD sigue sin estar claro. El estudio combinado de isótopos de Sr y Nd puede ser utilizado para trazar los procesos que controlan la movilidad y la fuente de REE en sistemas acuáticos como es el AMD. En este trabajo se han aportado nuevos datos isotópicos de Sr y Nd de rocas y AMD de la Faja pirítica Ibérica (FPI). Adicionalmente, se han realizado mediciones de muestras procedentes de experimentos que simulan la lixiviación ácida de las rocas. Los resultados parecen verificar la relación del origen de REE en el AMD con las rocas de caja de las mineralizaciones de sulfuros de la FPI, pudiendo observarse dos grupos diferenciados de AMD con afinidad a las rocas sedimentarias y volcánicas respectivamente.

## 4.1. INTRODUCCIÓN

Las tierras raras (por sus siglas en inglés, REE) son un grupo de elementos (La-Lu, Sc e Y) con riesgo crítico de suministro a nivel mundial. Esto se debe a un mercado fuertemente monopolizado y su gran demanda derivada de la cantidad de aplicaciones importantes que tienen las REE (Hatch, 2012; Lucas et al., 2014). La búsqueda estratégica de fuentes secundarias de REE a nivel mundial (Binnemans et al., 2013), ha impulsado en los últimos años numerosos estudios sobre el potencial de recuperación de estos elementos en los drenajes ácidos de mina (por sus siglas en inglés, AMD) (Ayora et al., 2016; Hedin et al. al., 2020; Royer-Lavallée et al., 2020; Zhang y Honaker 2020; Arrachart et al., 2021; Larrochelle et al., 2021; León et al., 2021). Estos lixiviados ácidos, generados durante la exposición de sulfuros al agua y al oxígeno principalmente en áreas con gestión escasa o nula de los residuos mineros (Johnson y Hallberg, 2005; Nordstrom et al., 2015), contienen altas cantidades de metal(oid)es, y concentraciones de REE varios órdenes de magnitud superiores a las de las aguas naturales (Noack et al., 2014). Además, al normalizar las REE a los valores de North American Shale Composite (NASC) (Gromet et al., 1984), los AMD de las áreas mineras de carbón y sulfuros tienden a presentar un patrón de REE característico, enriquecido en REE medias (MREE, Eu a Dy) con respecto a REE ligeras (LREE; La a Sm) y REE pesadas (HREE; Ho a Lu) (Verplanck et al., 2001; Da silva et al., 2009; Pérez-López et al., 2010; Sahoo et al., 2012; Ayora et al., 2016), lo que puede determinar la viabilidad de la revalorización de metales (y especialmente de REE) en estos residuos, debido al mayor potencial de MREE con respecto al resto de REE. Tanto el mecanismo que produce este enriquecimiento, como la fuente de REE al lixiviado, son aún inciertos, existiendo diferentes hipótesis como la lixiviación preferencial de fases enriquecidas en MREE de litologías locales (Johannesson y Zhou, 1999; Worrall y Pearson, 2001; Leybourne y Cousens, 2005; Merten et al., 2005; Sun et al., 2012), movilización de MREE por complejación de especies de azufre durante la oxidación de pirita (Grawunder et al., 2014), control mineralógico de REE por precipitados secundarios (Soyol-Erdene et al., 2018), o sorción/desorción de REE sobre ciertos minerales, como los oxihidróxidos de hierro (Lozano et al., 2019a, 2019b, 2020a, 2020b; Liu et al., 2022).

Los sistemas isotópicos Rb/Sr y Sm/Nd se han utilizado ampliamente como potentes trazadores geoquímicos en diversos procesos geológicos (Schaefer, 2016; Dickin,

2018), por lo que su aplicación podría ser de gran utilidad para definir la fuente de las REE en la FPI. La desintegración radiogénica de  $^{87}\text{Rb}$  a  $^{87}\text{Sr}$  (desintegración  $\alpha$ ,  $t_{1/2}$ :  $4,92 \times 10^{10}$  años) produce variaciones en la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Las diferencias en las firmas isotópicas de Sr originadas para las distintas litologías podrían ser utilizadas para la caracterización de procesos de interacción agua-roca, así como para identificar los principales contribuyentes de los diferentes componentes (especialmente elementos alcalinotérreos) a las aguas en zonas con influencia antrópica (Chapman et al., 2013; Wallrich et al., 2020), no directamente con datos de roca total, pero sí a través de lixiviación selectiva o ensayos de separación mineral (Shand et al., 2009). Así, las aguas que interactúan preferentemente con filosilicatos y feldespato potásico (generalmente una alta relación Rb/Sr) tienden a heredar altas concentraciones de  $^{87}\text{Sr}$ , mientras que las aguas con mayor interacción con plagioclasa o calcita (relación Rb/Sr relativamente baja) tienden a presentar bajas concentraciones de  $^{87}\text{Sr}$ .

La variación en la relación  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  es generada por la desintegración radiactiva de  $^{147}\text{Sm}$  a  $^{143}\text{Nd}$  (desintegración  $\beta$ ,  $t_{1/2}$ :  $1,06 \times 10^{11}$  años). Las firmas isotópicas Nd que presentan diferentes rocas y minerales, suponen un trazador ideal del comportamiento de los REE en su conjunto durante la interacción agua-roca, debido a la similitud que presentan en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas. En este sentido, los isótopos de Nd también se pueden utilizar para determinar las posibles fuentes de REE en el medio acuático (por ejemplo, aguas de estuarios o lagos; Chevis et al., 2021). Recientemente, Wallrich et al., 2020, utilizando datos isotópicos de Sr y Nd de agua y rocas del área minera de carbón de Pittsburgh, establecen la posible relación de las REE con las rocas circundantes y sugieren la disolución preferencial de las fases de fosfato ricas en MREE como fuente de REE. Estudios recientes han demostrado la existencia de una variedad de fases minerales portadoras de REE en las rocas de la FPI, además de evidencias de su disolución/lixiviación preferencial (León et al., 2023).

En este trabajo se ofrecen nuevos datos isotópicos de Rb/Sr y Sm/Nd de muestras de rocas de las minas Poderosa y Perrunal, así como muestras de ensayos de lixiviación ácida sobre las mismas. Ambas minas son representativas de la variedad litológica de la Faja Pirítica Ibérica (SO de la Península Ibérica). Esta zona es una de las mayores provincias metalogénicas de sulfuros masivos del mundo, donde la explotación de sus recursos se remonta al menos a los últimos 4500 años (Nocete, 2006), siendo

especialmente intensa la actividad minera a partir de 1850 (Olías y Nieto, 2015). Esta zona se ha convertido en un lugar idóneo para estudiar el comportamiento de REE en los AMD, debido a los altos caudales de estos lixiviados generados por los residuos mineros pasivos originados (hasta 1 m<sup>3</sup>/s en época de estiaje), con cargas metálicas medias de 80 ton/año de REE (Ayora et al., 2016). En este sentido, los nuevos datos isotópicos de rocas y ensayos de lixiviación, en comparación con también nuevos datos isotópicos de una selección representativa de AMD de la FPI (incluyendo los AMD de Poderosa y Perrunal), podrían ayudar a esclarecer el origen del enriquecimiento de REE y MREE en las aguas de mina.

## 4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomaron muestras de rocas ( $n = 29$ ) de las diferentes litologías de las zonas mineras de Poderosa y Perrunal, como zonas representativas de la FPI (la geología detallada de ambas zonas se puede consultar en trabajos anteriores; León et al., 2023). Estas muestras, tras ser pulverizadas, se sometieron a pruebas de lixiviación ácida, simulando las condiciones de interacción del AMD con las rocas (Wallrich et al., 2020), con el fin de comprender el comportamiento y la fuente de REE (Figura 4.1). Este procedimiento consistió en pruebas de lixiviación secuencial por lotes realizadas bajo agitación con reactivos ultrapuros en una relación de masa líquido-sólido 40:1. En primer lugar, 1 g de cada muestra de roca se puso en contacto con acetato de amonio 1N durante 4 h, liberando los cationes fácilmente intercambiables, simulando el primer contacto del agua ácida con las rocas circundantes (Wallrich et al., 2020; Stewart et al., 2001). Después de lavar bajo agitación con agua ultrapura, se simuló la interacción AMD-roca a largo plazo lixiviando con ácido sulfúrico 0,05 M. Adicionalmente, se tomaron 27 muestras de AMD representativas de la FPI, incluidas las dos minas estudiadas.

Las muestras de roca pulverizada, ensayos de lixiviación y AMD se sometieron a análisis isotópicos de Sr y Nd (Figura 4.1). Adicionalmente, se analizaron los elementos traza de los AMD por espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en los Servicios de Investigación de la Universidad de Huelva, con el fin de evaluar su representatividad respecto a la geoquímica de REE en los AMD de la FPI.

Los análisis isotópicos se realizaron con un espectrómetro Thermo Scientific Neptune MC-ICP-MS en los laboratorios SGIker de la UPV/EHU. Para el análisis, las muestras de lixiviado y AMD se evaporaron y el residuo resultante se recuperó usando 7 M HNO<sub>3</sub>. Por su parte, una alícuota de las muestras de roca (0,05-0,2 g) se mezcló con un trazador isotópico mixto <sup>149</sup>Sm-<sup>150</sup>Nd y el conjunto se disolvió en HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>. Adicionalmente, las muestras de sulfuros se sometieron a un paso previo de tostado a 900°C durante 4 h para eliminar el azufre en fase gaseosa y evitar la formación masiva de sulfatos que dificulta la completa solubilización de la muestra. La purificación de Sr y Nd se realizó mediante cromatografía líquida de extracción en resina-Sr (Pin et al., 1994) y separación en resina-TRU y resina-Ln (Pin et al., 1997), respectivamente. Para el control de calidad del método se utilizaron muestras de blanco, análisis por duplicado y estándares de referencia (NBS987 y JNdi-1 para Sr y Nd respectivamente).

Las razones <sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr y <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd se calcularon utilizando las concentraciones determinadas de Rb, Sr, Sm y Nd. Para las correcciones de edad de las proporciones isotópicas de Sr y Nd medidas, se consideró 350 Ma como edad promedio de las diferentes rocas de la FPI. <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr<sub>i</sub> se calculó a partir de las proporciones medidas y la constante de descomposición de <sup>87</sup>Rb (1,42 x 10<sup>-11</sup> años<sup>-1</sup>), mientras que para el cálculo de <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd<sub>i</sub>, se utilizó la constante de descomposición de <sup>147</sup>Sm (6,54 x 10<sup>-12</sup> años<sup>-1</sup>). Para el cálculo de εNd(0,i) se utilizó la siguiente ecuación:

$$\varepsilon\text{Nd}_{(0,i)} = \left( \frac{{}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}_{\text{MUESTRA}(0,i)}}{{}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}(0,i)}} \right) * 10^4$$

donde  $\frac{{}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}(0)}}{{}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}(i)}}$  = 0,512638 (Jacobsen y Wasserburg, 1980), y  $\frac{{}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}(i)}}{{}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}(0)}}$  se estimó en 0,51219.

Debido a la existencia de valores anómalos en las relaciones <sup>147</sup>Sm/<sup>144</sup>Nd de algunas muestras (> 0,165), las edades modelo del manto empobrecido en Nd (TDM) se calcularon siguiendo un modelo de dos pasos (Liew y Hofmann, 1988).

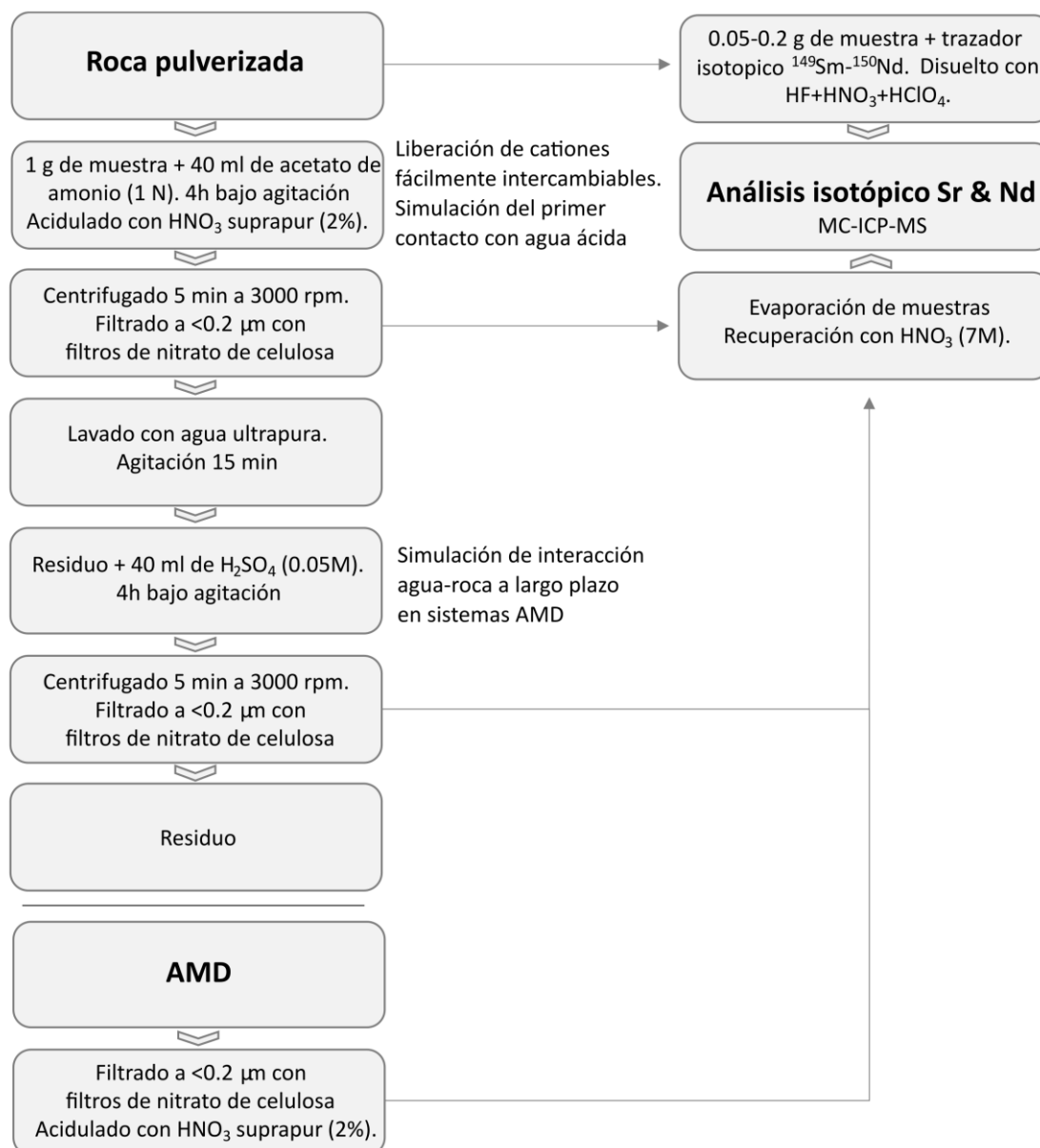


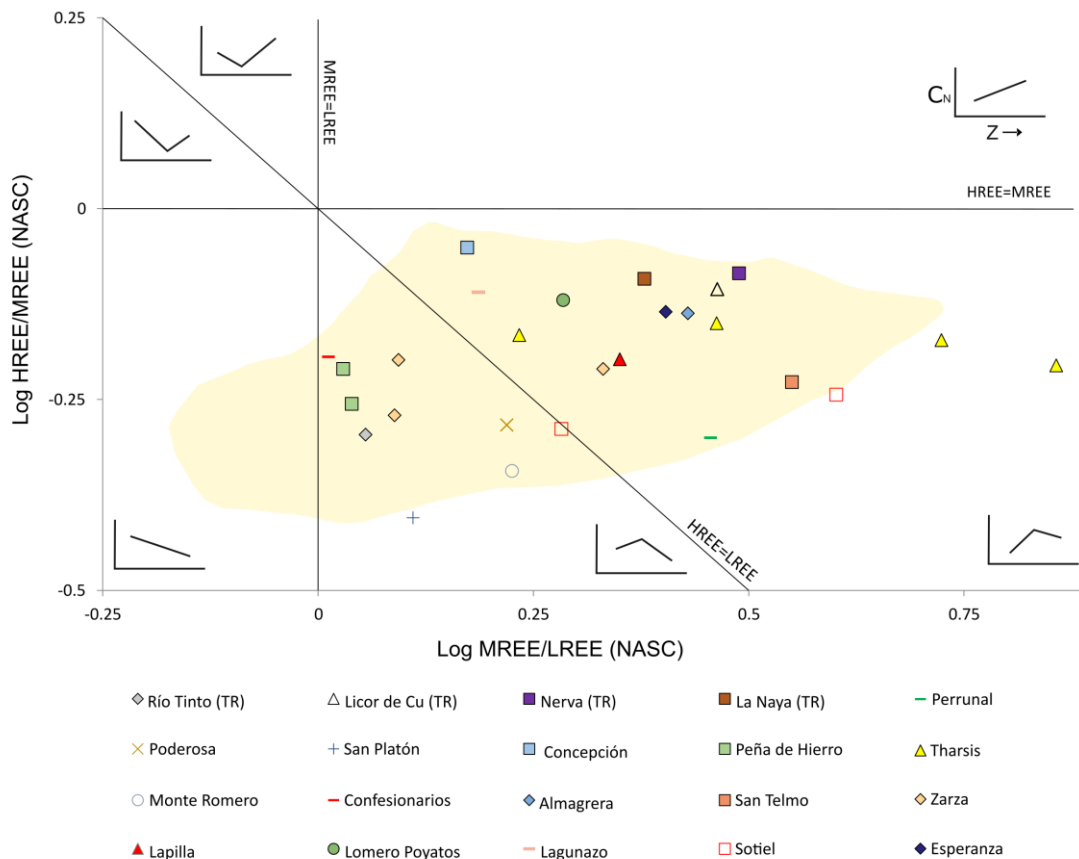
Figura 4.1. Descripción general de la metodología utilizada.

### 4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.3.1. Geoquímica, e isótopos de Sr y Nd en los AMD de la FPI

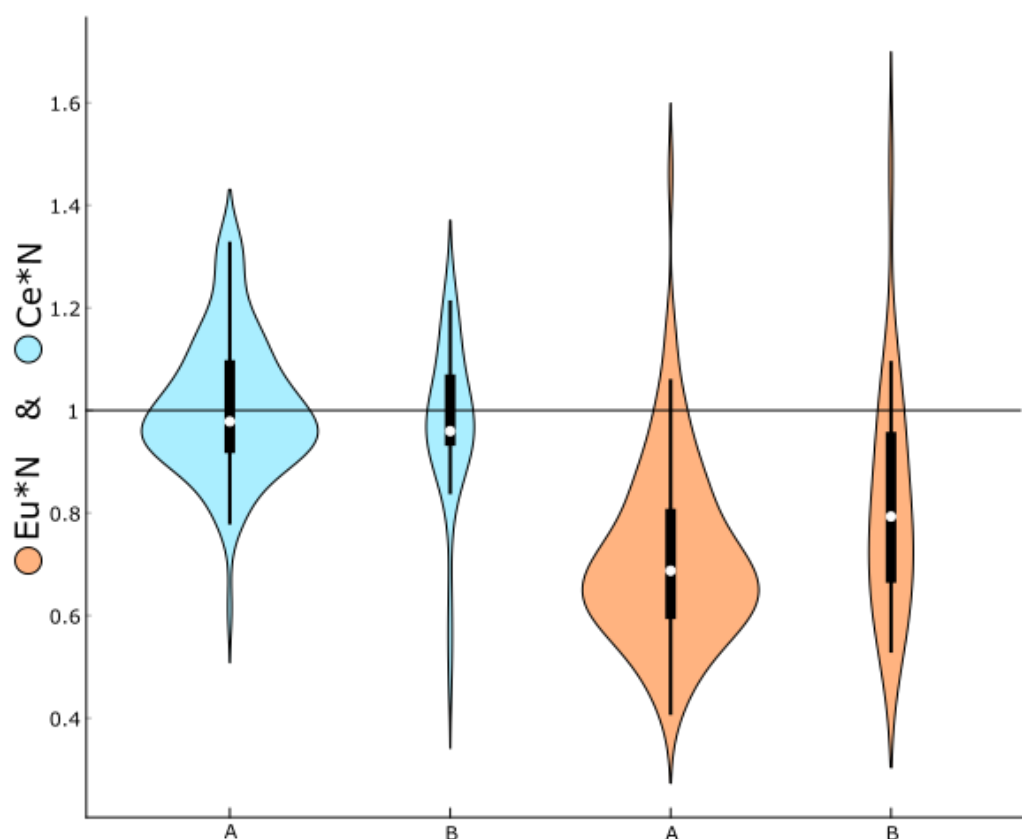
Las 27 muestras de AMD tomadas presentan un patrón de REE (normalizado al NASC) enriquecido en MREE, teniendo 17 de ellas un contenido relativo mayor en HREE que en LREE y las 10 restantes el enriquecimiento contrario. Esta relación es consistente con la variabilidad general que presenta la IPB (Figura 4.2), donde el 28%

de los AMD presenta el primer patrón, mientras que el 62% presenta el segundo patrón (León et al., 2021). El 10% restante en la FPI coincide con un patrón enriquecido relativamente en LREE y empobrecido en HREE con respecto a MREE. A pesar de que en este estudio no se ha tomado ninguna muestra que muestre este patrón, existen varias que se encuentran en el límite entre ese campo y el adyacente en la Figura 4.2.



**Figura 4.2.** Diagrama de Stolpe modificado (Stolpe et al., 2013), con muestras de AMD según su contenido relativo promedio de LREE, MREE y HREE normalizado al NASC. El campo amarillento representa datos publicados previamente en los AMD de la FPI (León et al., 2021).

La anomalía Ce de las muestras tomadas en este estudio presenta una amplia variabilidad (entre 0,4 y 1,4), presentando la mayoría de las muestras anomalías neutras o ligeramente positivas, en concordancia con la tendencia general de los AMD de la FPI (Figura 4.3). Esta tendencia también se presenta en el caso de la anomalía de Eu, donde la mayoría de las muestras tienen valores de anomalía negativos (alrededor de 0,6), con un amplio rango de posibles valores, llegando a presentar incluso anomalía positiva (entre 0,3 y 1,7) (Figura 4.3).



**Figura 4.3.** Gráfico de violín con los valores de  $Eu^*/N$  y  $Ce^*/N$  en los AMD ubicados previamente en la FPI (A) (León et al., 2021) y los AMD de este trabajo (B).

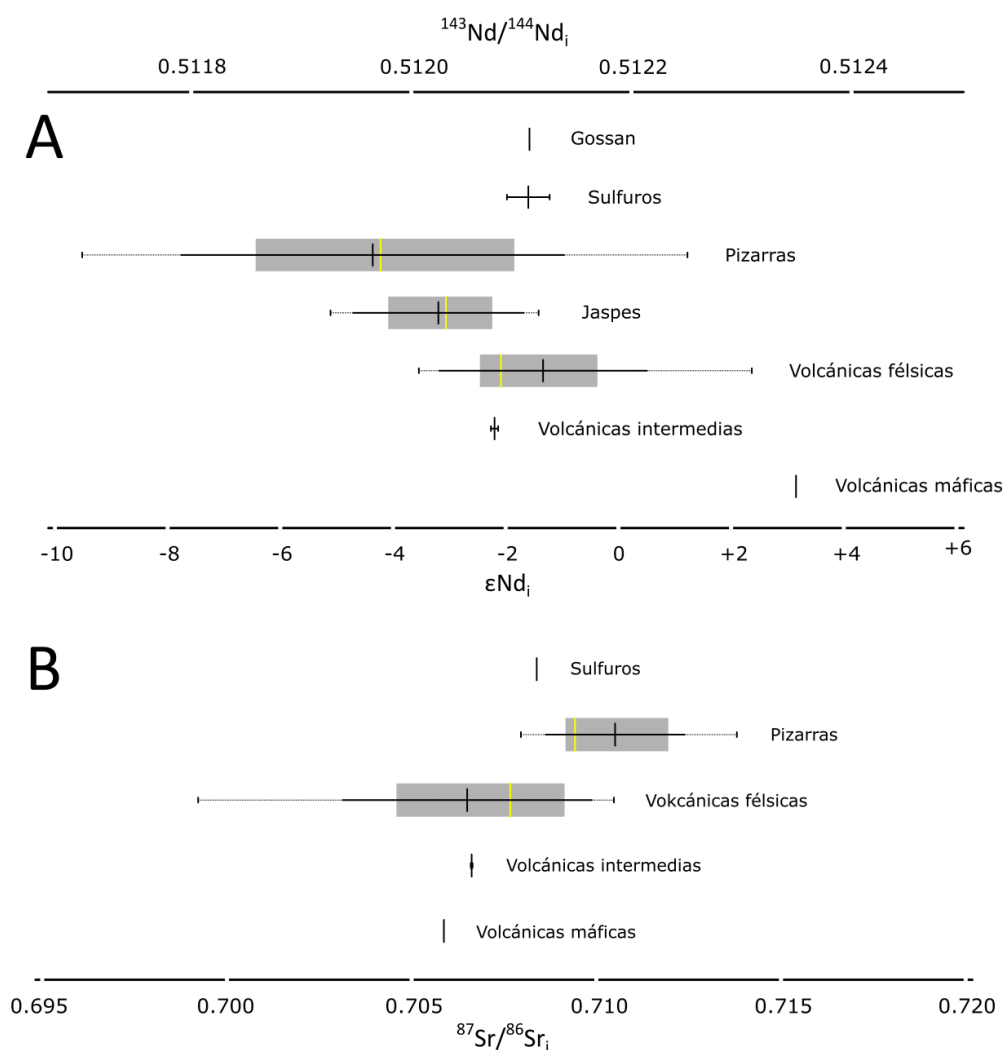
La amplia variabilidad geoquímica de los AMD en la FPI también se refleja en los datos isotópicos Rb/Sr y Sm/Nd que se recopilan en la Tabla AP. C.1. Las muestras de AMD presentan relaciones isotópicas  $^{87}Sr/^{86}Sr$  variables, entre 0,709 y 0,720 (promedio de 0,714) (Tabla AP. C.1). Estos datos concuerdan parcialmente con los datos observados en la literatura de AMD generados en áreas mineras de carbón de Pittsburgh y sus alrededores, entre 0.712 y 0.714 ( $n = 4$ ) (Wallrich et al., 2020), aunque estos presentan mucha menor variabilidad. Cuando los datos de AMD se corrigen al tiempo de formación/depósito de las rocas con las que interactúa el AMD de la FPI, se obtienen valores de  $^{87}Sr/^{86}Sr_i$  entre 0,706 y 0,717 (promedio de 0,712). Los isótopos de Nd ( $^{143}Nd/^{144}Nd$ ) en las aguas de mina de la FPI presentan valores entre 0.5120 y 0.5126, lo que corresponde a valores negativos de  $\epsilon Nd_0$  (entre -1.4 y -12.3) (Tabla AP. C.1). Corrigiendo al valor inicial de  $^{143}Nd/^{144}Nd_i$  se obtienen valores entre 0,5116 y 0,5122, resultando un  $\epsilon Nd_i$  con valores desde fuertemente negativo (-11,9) hasta ligeramente positivo (+1). Estos valores predominantemente negativos (promedio de  $\epsilon Nd_0$  y  $\epsilon Nd_i$ :

-6.2 y -5 respectivamente) son consistentes con los valores de  $\epsilon\text{Nd}_0$  y  $\epsilon\text{Nd}_i$  para el AMD de Pittsburgh (promedio de -8.6 y -8.4 respectivamente) (Wallrich et al., 2020).

#### **4.3.2. Isótopos de Sr y Nd en muestras de roca y ensayos de lixiviación en la FPI**

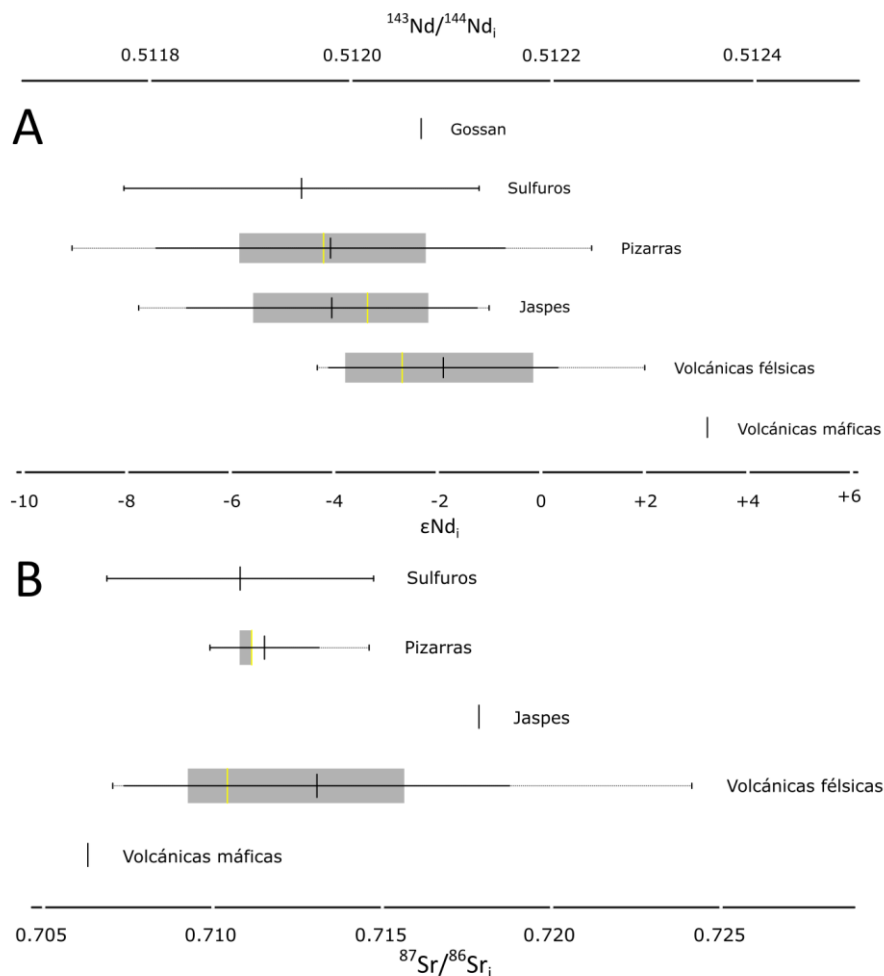
Las rocas de la FPI tomadas en este estudio presentan rangos similares a los del AMD en términos de isótopos de Nd, con relaciones  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  entre 0.5121 y 0.5127 (y  $\epsilon\text{Nd}_0$  entre +1.9 y -13.4), que cuando se corrige a la edad de formación de la roca da como resultado  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i$  entre 0,5117 y 0,5124 ( $\epsilon\text{Nd}_i$  entre +3,2 y -9,5) (Tabla AP. C.2). Sin embargo, los datos medidos de isótopos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las rocas no concuerdan con el AMD, con valores que van desde 0,706 hasta un máximo de 0,863. Estos altos valores (promedio de 0,742) con respecto al AMD, pueden deberse a la existencia de minerales con un alto contenido en Rb, lo que implica una huella en la firma isotópica de las rocas, pero que debido a una baja solubilidad/cinética de disolución de estos minerales, dicha firma no se transfiere al AMD. Los valores corregidos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$  tampoco coinciden exactamente con el rango de AMD, siendo algo inferiores (entre 0,699 a 0,713, con media de 0,708). La hipótesis de la existencia de minerales poco solubles es consistente con los datos obtenidos de los ensayos de lixiviación, los cuales no lixiviarían estos minerales y por lo tanto muestran relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  cercanas a las del AMD (promedio de 0.717), con valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$  también muy similares a los del AMD (promedio de 0.712) (Tabla AP. C.2). En cuanto a los isótopos de Nd, las muestras de lixiviados presentan rangos similares tanto al AMD como a las rocas, con relaciones  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  entre 0,5121-0,5127 ( $\epsilon\text{Nd}_0$  entre +1,9 y -9,3), mientras que los valores corregidos de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i$  tienen un rango similar al que presentan las rocas, entre 0.5117 y 0.5124 ( $\epsilon\text{Nd}_i$  entre +3.2 y -9.1). Dentro de los diferentes tipos de roca, se puede observar que los valores más bajos de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i$  los presentan las pizarras, con valores medios de  $\epsilon\text{Nd}_i$  en torno a -4, pero con un amplio rango desde casi +2 hasta -10 (Fig. 4.4). Los valores más altos los muestran las rocas volcánicas, con valores que van desde -2 y -1 para rocas intermedias y félsicas, respectivamente, que aumentan hasta +3 en las rocas máficas. Esta tendencia es similar a la que presentan los datos de rocas de la FPI disponibles en la literatura (Fig AP. C.1) con valores fuertemente negativos en las pizarras (media de -8  $\epsilon\text{Nd}_i$ ) y valores intermedios de  $\epsilon\text{Nd}_i$  en las rocas volcánicas que van desde -3 en rocas félsicas hasta +2 en rocas máficas. Por otro lado, los jaspes

presentan valores medios ligeramente negativos de  $\epsilon\text{Nd}_i$  (-3), al igual que las muestras de gossan y sulfuros diseminados ( $\epsilon\text{Nd}_i$  cercano a -2) (Fig. 4.4). En cuanto a la razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$ , la mayoría de las rocas tienen valores medios entre 0,705 y 0,710, aunque las rocas volcánicas félsicas cubren un rango de valores más bajos (valores mínimos por debajo de 0,700) mientras que las pizarras pueden alcanzar valores máximos de 0,715. Estos valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$  coinciden con los observados en la literatura de la FPI (Fig. AP. C.2), donde las pizarras tienen valores ligeramente altos (media de 0,712 y rango hasta 0,730) y las rocas volcánicas félsicas tienen valores ligeramente más bajos (rango hasta 0,69). La relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$  en sulfuros diseminados (0,708), volcánicas intermedias (0,707) y volcánicas máficas (0,706) también se asemejan al rango de la FPI (Fig. AP. C.2).



**Figura 4.4.** Diagrama de caja con los valores isotópicos de Nd (A) y Sr (B) corregidos a la edad de formación en las muestras de roca, clasificadas en función de la litología.

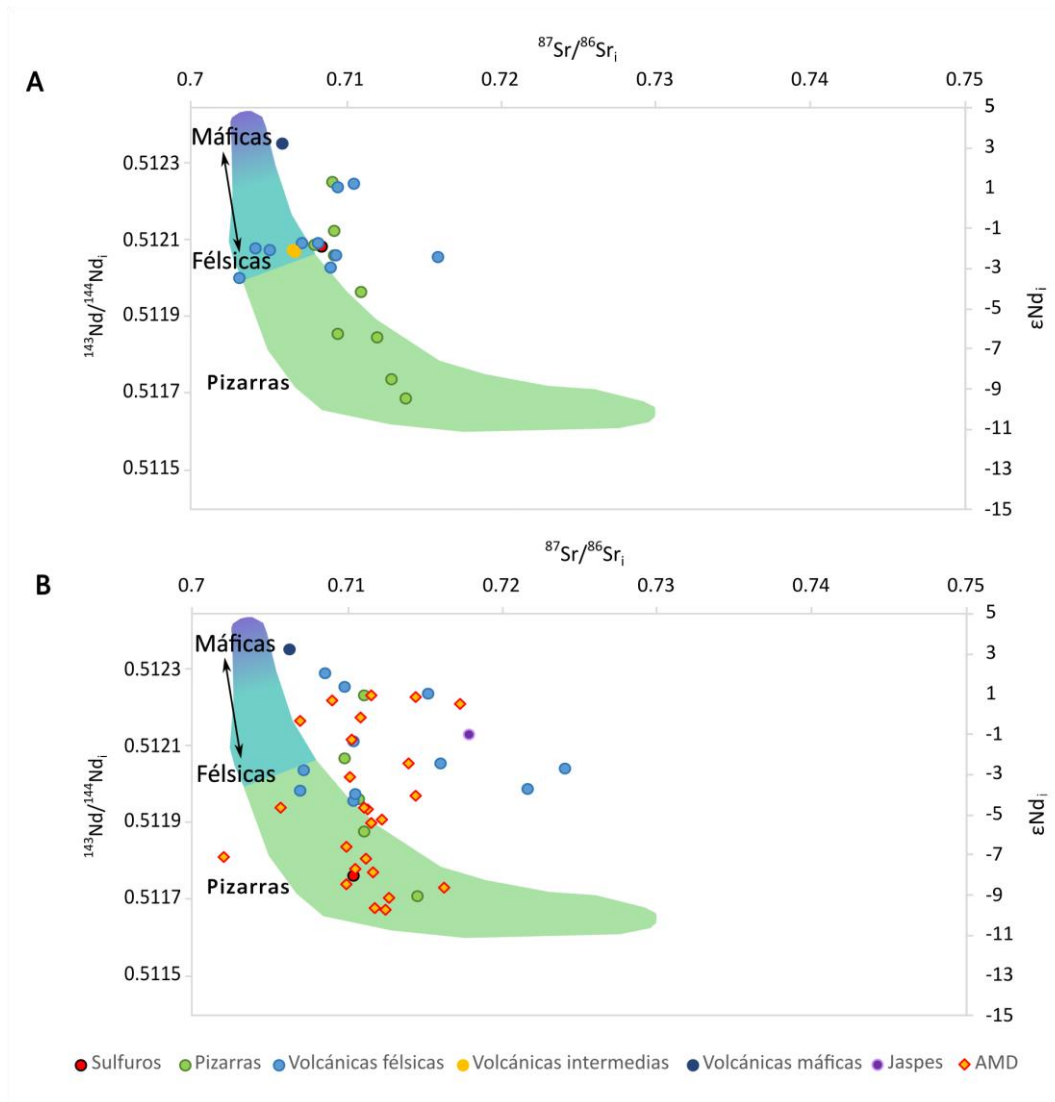
Las muestras de lixiviados de estas rocas muestran una tendencia similar. Los valores más altos de isótopos de Nd aparecen en rocas volcánicas, con valores más altos en rocas máficas ( $\epsilon Nd_i = +3.2$ ) y algo más bajos en rocas félsicas (media  $\epsilon Nd_i = -1.9$ ) (Fig. 4.5). Los valores más bajos los muestran las pizarras y jaspes, con valores medios de  $\epsilon Nd_i$  de -4 para ambos grupos. La muestra de gossan tiene un valor intermedio de  $\epsilon Nd_i$  (-2.3). Las muestras de sulfuro tienen una fuerte variación entre la muestra de sulfuro diseminado con un valor de  $\epsilon Nd_i$  similar al de las rocas (-1.2), a la muestra de sulfuro masivo con valores fuertemente negativos ( $\epsilon Nd_i = -8$ ). En el caso de la relación  $^{87}Sr/^{86}Sr_i$ , tiene cierta variación, presentando valores algo superiores a las rocas con las que interaccionan. En este sentido, las rocas volcánicas muestran valores entre 0,706 en la roca máfica y 0,724 que pueden alcanzar las rocas félsicas (Fig. 4.5). Por su parte, las pizarras y sulfuros presentan valores cercanos a 0.710, mientras que la muestra de jaspe tiene un valor de 0.717.



**Figura 4.5.** Diagrama de caja con los valores isotópicos de Nd (A) y Sr (B) corregidos a la edad de formación de las rocas en las muestras de los ensayos de lixiviación, clasificadas en función de las litologías lixiviadas.

### 4.3.3. Tendencias y evolución isotópica de los AMD con respecto a las rocas y ensayos de lixiviación en la FPI

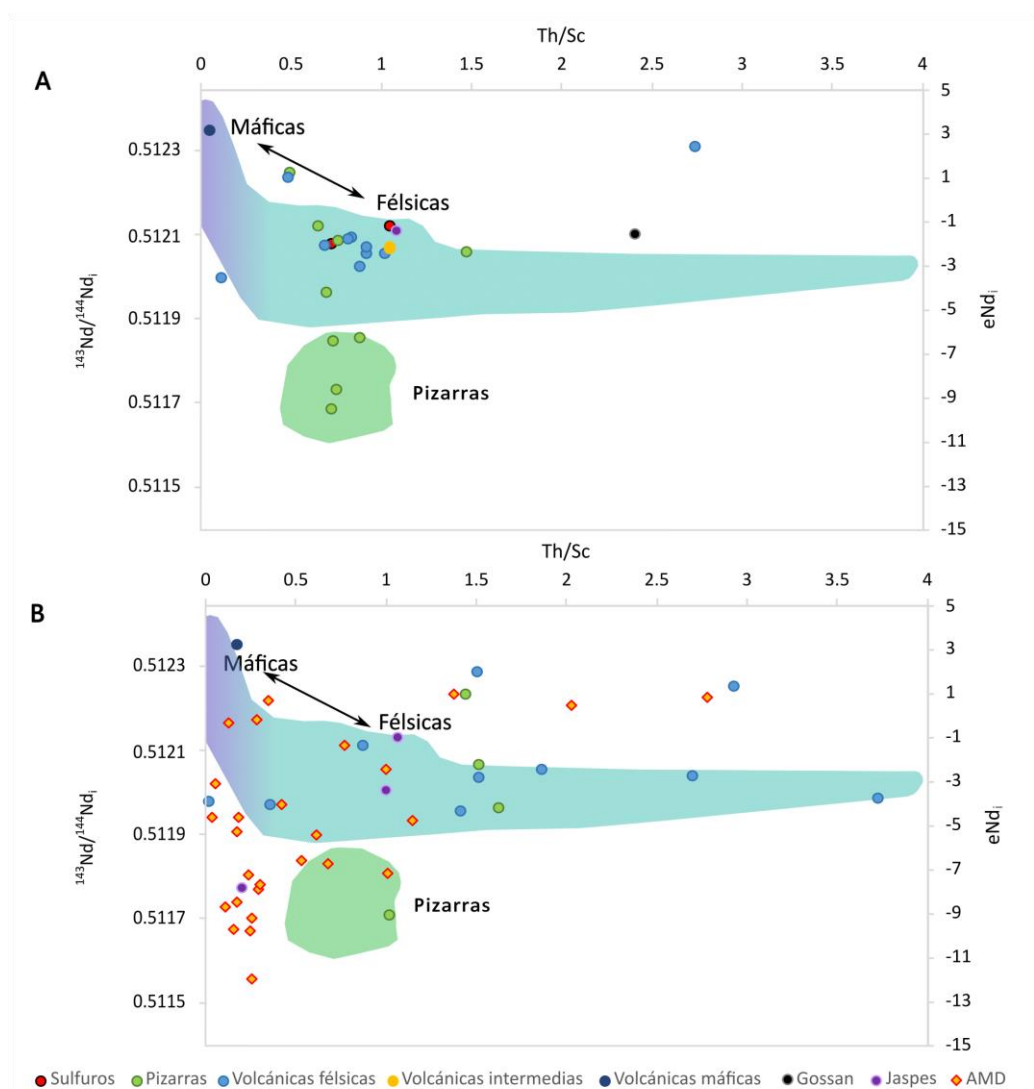
La Figura 4.6 muestra la tendencia que presentan las rocas volcánicas y pizarras de la FPI (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al. al., 2021; Luz et al., 2022). Las rocas volcánicas presentan poca variación en los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$  (entre 0,70 y 0,71), teniendo su mayor variabilidad en los valores de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i$ . En este sentido, estas muestras tienen cierta variación desde los valores de  $\epsilon\text{Nd}_i$  cercanos a +5 en las rocas máficas, hasta los valores negativos que presentan las rocas más félsicas ( $\epsilon\text{Nd}_i = -4$ ). Las pizarras, por su parte, presentan mayor variación en los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$  (entre 0.70 y 0.73), así como cierta variación en  $\epsilon\text{Nd}_i$  (entre -3 y -11). Las rocas en este estudio parecen seguir esta misma tendencia (Fig. 4.6A), con rocas volcánicas presentando valores mayoritariamente bajos en la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$ , y con valores altos de  $\epsilon\text{Nd}_i$  en rocas máficas y valores moderados en rocas félsicas e intermedias. Si bien, algunas de las muestras félsicas se desvían hacia valores ligeramente más altos de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$ . Las pizarras presentan valores bajos de  $\epsilon\text{Nd}_i$ , y algo más altos en la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$ , pero no parecen seguir completamente la tendencia hacia valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$  entre 0.72-73. En cuanto a los resultados isotópicos de las muestras de lixiviados y los AMD recogidos, parece existir una relación entre estos y las rocas. Una parte importante de las muestras coincide con la tendencia que muestran las pizarras, mientras que otra parte de los AMD presentan valores cercanos a la tendencia de las rocas volcánicas félsicas, pero con valores ligeramente elevados de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$ , como ocurre en las muestras de rocas de este estudio.



**Figura 4.6.**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$  frente a  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i$  en muestras de rocas (A), AMD y lixiviados (B). Los campos azulados y verdosos representan el rango de rocas volcánicas y pizarras de la FPI respectivamente (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022).

La relación Th/Sc frente a  $\epsilon\text{Nd}_i$  puede utilizarse para discernir el origen de los materiales que componen las rocas (Luz et al., 2019; Luz et al., 2022). Como se mencionó anteriormente, las rocas volcánicas presentan los valores más altos de  $\epsilon\text{Nd}_i$ . La Figura 4.7 muestra una tendencia de estos valores frente a la relación Th/Sc, con gran variabilidad desde rocas máficas (relación Th/Sc tendiendo a 0) hasta rocas félsicas (Th/Sc entre 0,5 y 4). Las pizarras, con valores más bajos de  $\epsilon\text{Nd}_i$ , presentan un campo definido en la relación Th/Sc entre 0,5 y 1. La Figura 4.7A muestra cómo las rocas volcánicas y pizarras de este estudio parecen concordar con la tendencia general de las rocas de la FPI. Los sulfuros diseminados parecen adaptarse al campo de las rocas que

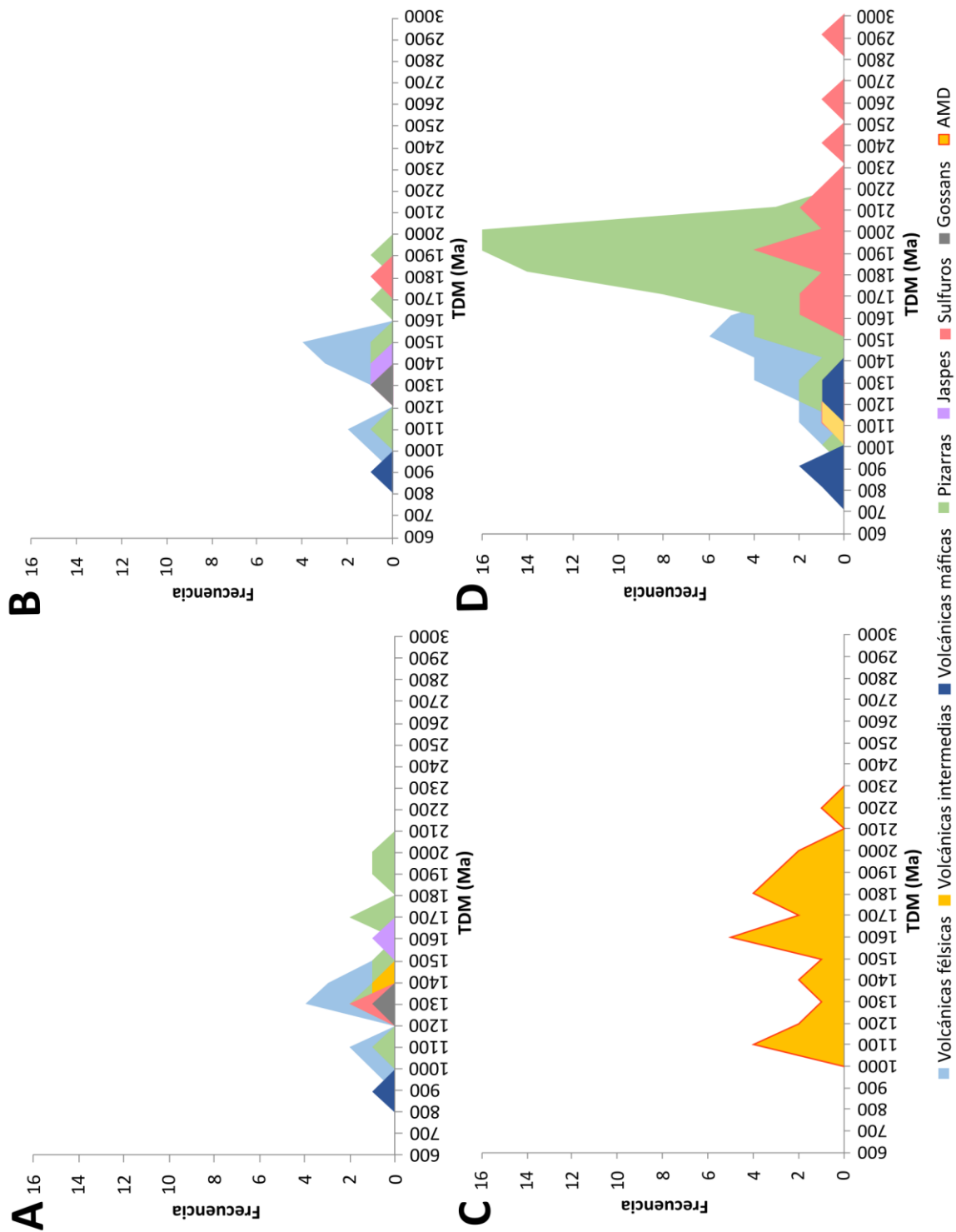
los albergan (principalmente rocas volcánicas y pizarras). Las muestras de jaspes y gossan caen en campos próximos a los de rocas volcánicas. En cuanto a los lixiviados resultantes de estas rocas (Fig. 4.7B), las rocas volcánicas siguen la tendencia de la roca que lixivian, mientras que en el caso de las pizarras este hecho no aparece tan bien representado. Por su parte, los lixiviados de los jaspes también parecen coincidir. En cuanto a los AMD, parecen presentar cierta relación con las tendencias tanto de la roca como del lixiviado (Fig. 4.7B), con valores de Th/Sc y  $\epsilon_{Nd_i}$  en rangos similares (relación Th/Sc entre 0 y 3). Sin embargo, un porcentaje significativo de las muestras presenta valores bajos de Th/Sc y  $\epsilon_{Nd_i}$ , no concordando exactamente con las tendencias de las rocas de la FPI.



**Figura 4.7.** Relación Th/Sc frente a  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i$  en muestras de roca (A), AMD y lixiviados (B). Los campos azulados y verdosos representan el rango de rocas volcánicas y pizarras de la FPI respectivamente (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022).

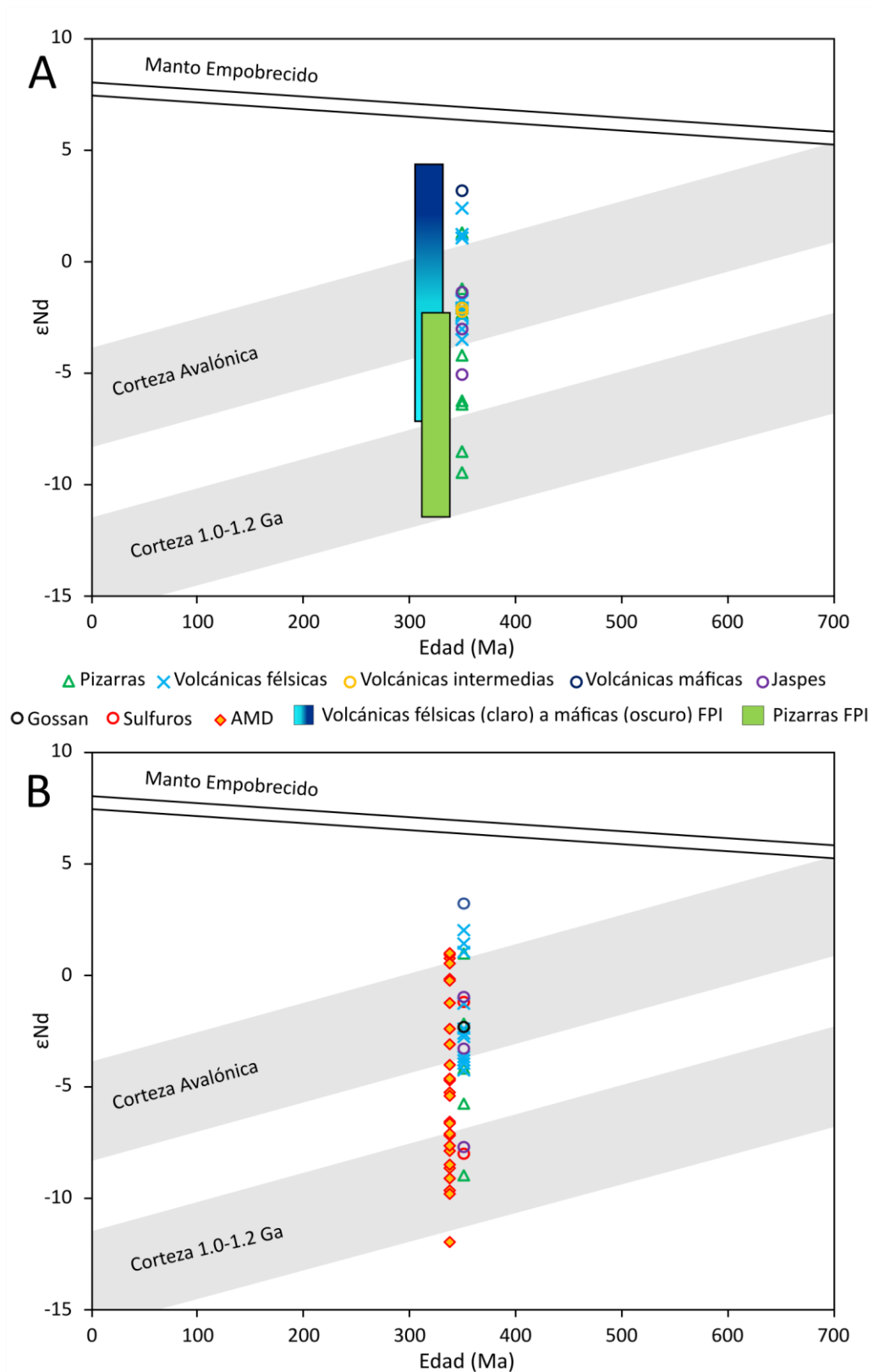
Otro ejemplo de la estrecha relación entre los AMD y lixiviados con las rocas de caja de las mineralizaciones se puede observar en las edades modelo que se han determinado (Fig. 4.8). Las rocas de este estudio tienen edades modelo entre 800 y 2100 Ma (Fig. 4.8A), la mayoría de las cuales coinciden con los datos generales de la FPI (Fig. 4.8D) (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022), donde las rocas máficas presentan las edades modelo más recientes (700-1400 Ma) y las pizarras y sulfuros, las edades modelo más antiguas (entre 1000-2200 y 1500-3000 Ma, respectivamente). Las rocas volcánicas félsicas e intermedias presentan edades modelo moderadas (entre 900-1800 y 1000-1400 Ma, respectivamente). Las rocas tomadas en este estudio para las que no existen datos en la literatura, como jaspes o gossan, también presentan edades modelo intermedias (entre 1200-1700 y 1200-1400 Ma, respectivamente). Los lixiviados de las rocas parecen seguir la tendencia de las rocas con las que interactúan, con edades modelo que oscilan entre 800 y 2000 Ma (Fig. 4.8B). En cuanto a los AMD, presentan edades de modelo que varían entre 1000 y 2300 Ma (Fig. 4.8C), con 2 grupos definidos en función de la frecuencia de datos. Un grupo con edades modelo entre 1000 y 1600 Ma, que parece asemejarse a la edad modelo de las rocas volcánicas félsicas y sus lixiviados, y un segundo grupo con edades modelo entre 1600 y 2200 Ma que son similares en edad a las pizarras y sus lixiviados. A la vista de este gráfico, las rocas básicas no parecen tener mucha influencia en los AMD, ya que tienen edades modelo más bajas, mientras que los sulfuros solo coinciden parcialmente con el segundo grupo, quedando fuera aquellos sulfuros con edades modelo más altas.

Aunque desde un punto de vista genético no tiene mucho sentido el cálculo de edades modelo para los lixivados y AMD discutido anteriormente, sí que presenta un interés práctico. Así, para el caso de los AMD, edades modelo inferiores a unos 1600 Ma nos indicarían que las REE transportadas en solución provienen fundamentalmente de un protolito volcánico, mientras que edades superiores a 1600 Ma indicarían que la procedencia de las REE sería de un protolito sedimentario.



**Figura 4.8.** Gráfico de frecuencia de las edades modelo del manto empobrecido en Nd (TDM) en muestras de roca (A), lixiviados (B) y AMD (C), y datos de rocas disponibles en la literatura de la FPI (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022) (D).

Finalmente, la figura 4.9 representa el  $\epsilon\text{Nd}$  frente a la edad (Ma) de las muestras de roca, lixiviado y AMD, comparándolos además con datos de la literatura de rocas de la zona. Además, se han representado los campos de evolución del Manto Empobrecido (DePaolo, 1981), de la corteza Avalónica de edad Neoproterozoica (Murphy et al., 1996), y de corteza de edad Mesoproterozoica (1.0-1.2 Ga) (Samson et al., 2000), basados en datos U-Pb de probabilidad relativa de circones detríticos de las zonas del sur de Portugal y Pulo do Lobo (Braid et al., 2012; Pérez-Cáceres et al., 2017), cerca de nuestra área de estudio. Como se mencionó anteriormente, los datos isotópicos de  $\epsilon\text{Nd}$  de las rocas en este estudio coinciden con los obtenidos en la literatura de la FPI. En este sentido, en la figura 4.9A se puede observar como los valores de las rocas volcánicas, especialmente las félsicas, se encuadran dentro del campo de evolución de la corteza avalónica, mientras que las pizarras tienden a los campos de evolución de una corteza de 1.0-1.2 Ga. En el caso de otras rocas tomadas en este estudio, como las volcánicas intermedias, jaspes, gossan o sulfuros, también parecen variar entre ambos campos de evolución (con mayor parecido con la corteza avalónica). Las muestras obtenidas de la lixiviación de estas rocas parecen tener una tendencia similar (Fig. 4.9B). Los lixiviados de rocas volcánicas félsicas presentan valores cercanos a la curva de evolución de la corteza avalónica y los lixiviados de pizarras están más cerca de la curva de corteza de 1.0-1.2 Ga. El lixiviado y la muestra de roca volcánica máfica, se sale del campo de corteza avalónica, acercándose al campo del manto empobrecido. Finalmente, los datos de AMD también son consistentes con las tendencias de evolución de estas dos cortezas, asemejándose a la tendencia tanto de los lixiviados como de las muestras de rocas de la FPI, especialmente rocas volcánicas félsicas y pizarras, entre otras.



**Figura 4.9.** Diagrama  $\epsilon Nd$  vs Edad (Ma), que muestra los valores isotópicos de Nd de: muestras de roca en comparación con rocas volcánicas y pizarras de la literatura (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022) (A), y muestras de ensayos de lixiviación y AMD (B). Además, se muestran los campos de evolución del manto empobrecido (DePaolo, 1981), la corteza Avalonica (Murphy et al., 1996) y corteza de 1,0-1,2 Ga (Samson et al., 2000).

#### **4.4. CONCLUSIONES**

Se ha realizado un estudio isotópico de Sr-Nd en rocas representativas de las diferentes litologías presentes en la FPI (N = 29). Además, un gran número (N = 27) de AMD representativos de la variabilidad geoquímica de REE han sido seleccionados para su estudio isotópico. Por otro lado, con el fin de trazar las fuentes de REE y analizar la influencia de diferentes litologías en la composición de REE en el AMD, se han llevado a cabo experimentos de lixiviación ácida en las rocas. No existe una base de datos extensa de Sr-Nd en aguas de mina en la literatura, por lo tanto, nuestros datos representan una expansión significativa del rango de valores isotópicos de Nd ( $\epsilon Nd_i$  entre -12 y +1) y Sr ( $^{87}Sr/^{86}Sr_i$  entre 0.706 y 0,717) disponibles sobre los AMD, en comparación con los pocos datos publicados sobre el agua ácida generada en minas de carbón. Los datos isotópicos de las rocas estudiadas coinciden con los datos disponibles en la literatura sobre rocas de la FPI. En cuanto a los ensayos de lixiviación realizados, parecen mostrar la relación de la fuente de REE entre el AMD y la lixiviación de las rocas. Esta relación también se puede observar ampliamente en las tendencias de evolución isotópica, con dos grupos diferenciados en el AMD: un primer grupo con edades modelo de Nd entre 1000 y 1600 Ma y con gran afinidad evolutiva a la corteza avalónica, con muchas similitudes con las rocas volcánicas félsicas y sus lixivados; y un segundo grupo, con edades modelo entre 1600 y 2200 Ma, que presentan una evolución más relacionada con una corteza de 1,0-1,2 Ga, y con mayores similitudes con el comportamiento de las pizarras de la FPI.

## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES GENERALES**

---

La investigación desarrollada en el contexto de esta tesis doctoral ha sido enfocada en el estudio del comportamiento y origen de las tierras raras (REE) en los drenajes ácidos de mina (AMD). Los AMD suponen un gran problema medioambiental, generando una gran preocupación por la afección de recursos hídricos debido al aporte de acidez, metal(oid)es y sulfatos durante largos periodos de tiempo. Adicionalmente, los AMD se han convertido en una posible fuente secundaria de elementos de interés económico con altas posibilidades de revalorización. Especialmente determinantes pueden ser las tierras raras (REE) un grupo con un interés ascendente en los últimos años, que se encuentran en altas concentraciones en estos lixiviados, estando enriquecidos además en aquellos elementos del grupo con mayor valor. A pesar de la importancia que tienen las REE, la fuente de estas al lixiviado sigue siendo incierta. Para intentar resolver esta falta de conocimiento, se han llevado a cabo un estudio geoquímico, mineralógico e isotópico en muestras de AMD de la Faja Pirítica Ibérica; y en rocas representativas de la misma, dentro de las áreas mineras de Perrunal y Poderosa, además de ensayos de lixiviación que simulan las condiciones de formación del AMD, llegando a las siguientes conclusiones principales:

- Los AMD de la FPI (n = 126) presentan variabilidad en cuanto a su carga metálica y parámetros fisicoquímicos, siendo un 63% aguas altamente ácidas y extremadamente metálicas, similares a las generadas en otras zonas de sulfuros en el mundo, y 1-2 órdenes de magnitud de carga metálica superiores a las generadas en zonas de minería de carbón.
- Los patrones de REE normalizados a valores corticales en AMD tienen una alta variabilidad: patrones enriquecidos en MREE, con enriquecimiento relativo en HREE respecto a LREE (62%), o similar, pero con enriquecimiento en LREE respecto a HREE (28%), o patrones enriquecidos en LREE y en MREE respecto a HREE (10%). Esto significa que el 90% de las muestras están enriquecidas en las REE con mayor potencial económico.
- El análisis estadístico multivariante parece sugerir la relación de las REE con elementos propios de la roca encajante, lo que es además consistente con la agrupación de las muestras de cada distrito minero al ser representadas en el

diagrama de Stolpe (enfrentando las relaciones LREE/MREE/HREE). Además, en los gráficos de dispersión LREE/MREE y LREE/HREE, se intuye la existencia de al menos dos fuentes con tasas de aporte de LREE distintas.

- Resultado de las altas cargas metálicas anuales de Al (6600 ton), Zn (1600 ton), Cu (600 ton), Co (26 ton), LREE (10,7 ton), Ni (10 ton), Y (3,8 ton), MREE (2,1 ton), HREE (1 ton), o Sc (0,7 ton), entre otros, los AMD de la FPI podrían alcanzar un potencial económico realista de entre 4,2-10,3 M\$/año, representando las REE (junto con Sc e Y) el 22.6% de dicha cifra.
- El mayor contenido de REE en las rocas de la FPI (mina Poderosa y Perrunal) lo presentan las pizarras y rocas volcánicas félsicas. Aunque las rocas volcánicas intermedias y máficas presentan valores más bajos, pueden presentar eventualmente cantidades significativas de REE. Gossan, sulfuros o jaspes, presentan concentraciones menores, lo que parece excluirlos de ser una fuente potencial de REE al AMD.
- Las rocas de Perrunal y Poderosa muestran patrones de REE desde planos a ligeramente enriquecidos en HREE que difieren de los que presentan característicamente los AMD. Sin embargo, durante la interacción agua-roca (ensayos de lixiviación ácida) se produce fraccionamiento de las REE, resultando en algunos casos, patrones enriquecidos en MREE similares a los del AMD. Por otro lado, las anomalías de Eu y Ce pueden servir como trazadores de la fuente de REE, ya que, durante la mencionada interacción, los lixiviados heredan los valores de las rocas con las que interaccionan. En este sentido, los patrones y valores de anomalía de Eu sugieren la afinidad de las REE en el AMD de Poderosa con rocas volcánicas félsicas, mientras que en Perrunal parecen tender a una disolución incongruente de varias litologías.
- Se ha documentado la existencia de gran cantidad de minerales enriquecidos en REE, fosfatados (tipo monacita y xenotima) y carbonatados (tipo parisita) en las rocas de mina Perrunal y Poderosa. Además, se han encontrado evidencias de la lixiviación preferencial de algunos de estos minerales, sugiriendo este

mecanismo como fuente de la concentración de REE y patrones observados en los AMD.

- El estudio isotópico de Sr-Nd ha supuesto una expansión significativa de estos valores en AMD disponibles de manera muy limitada en la literatura. A través de estos isótopos en el AMD, rocas, y ensayos de lixiviación ácida, se ha observado la relación entre las REE del AMD y la lixiviación de las rocas. Dos grupos fundamentales en el AMD han quedado definidos: uno con edades modelo entre 1000 y 1600 Ma, y con tendencia evolutiva relacionada con la de la corteza Avalónica, similares a las rocas volcánicas y sus lixiviados; y un segundo grupo, cuyas edades modelo se encuentran entre 1600 y 2200 Ma, con una evolución afín a una corteza de 1,0-1,2 Ga, y muy similares a la tendencia de las pizarras de la FPI.

Resumiendo, a partir de los resultados se han concluido la posible fuente de REE en los AMD de la FPI, a partir de sólidas evidencias mineralógicas y geoquímicas.

## **CHAPTER 5. GENERAL CONCLUSIONS**

---

The research developed in the context of this doctoral thesis has been focused on the study of the behavior and origin of rare earths (REE) in acid mine drainage (AMD). The AMD represent a great environmental problem, generating great concern for the pollution of water resources due to the contribution of acidity, metal(oid)s and sulfates for long periods of time. Additionally, AMD have become a factible secondary source of elements of economic interest with high possibilities of valorization. Rare earth elements (REE), a group with increasing interest in recent years, can be especially determinant in these possibilities, due to high concentrations in these leachates, and for being also enriched in those REE with the highest value. Despite the importance of REE, their source to the leachate remains uncertain. To try to resolve this lack of knowledge, a geochemical, mineralogical, and isotopic study has been carried out on AMD samples from the Iberian Pyrite Belt; and in representative country rocks, within the mining areas of Perrunal and Poderosa, in addition to leaching tests that simulate the formation conditions of the AMD, reaching the following main conclusions:

- AMD of the FPI (n = 126) present high variability in terms of their metal load and physicochemical parameters, with 63% of them being highly acidic and extremely metallic waters, similar to those generated in other sulfide areas in the world, and 1- 2 orders of magnitude of metallic load higher than those generated in coal mining areas.
- REE patterns normalized to crustal values in AMD have a high variability: patterns enriched in MREE, with relative enrichment in HREE with respect to LREE (62%), or similar but with enrichment in LREE with respect to HREE (28%), or patterns enriched in LREE and in MREE with respect to HREE (10%). This means that 90% of the samples are enriched in REE with greater economic potential.
- The multivariate statistical analysis seems to suggest the relationship of the REE with elements of the host rock, which is also consistent with the grouping of the samples from each mining district when represented in the Stolpe diagram (comparing the LREE/MREE relationships /HREE). In addition, in the LREE/MREE and LREE/HREE scatter graphs, the existence of at least two sources with different LREE contribution rates is perceived.

- Result of the high annual metal loads of Al (6600 tons), Zn (1600 tons), Cu (600 tons), Co (26 tons), LREE (10.7 tons), Ni (10 tons), Y ( 3.8 ton), MREE (2.1 ton), HREE (1 ton), or Sc (0.7 ton), among others, in AMD of the IPB could achieve a realistic economic potential between 4.2-10.3 M\$/year, REE (together with Sc and Y) representing 22.6% of this potential.
- The highest REE content in the rocks of the IPB (Poderosa and Perrunal mine) is presented by shales and felsic volcanic rocks. Although intermediate and mafic volcanic rocks present lower values, they may eventually present significant amounts of REE. Gossan, sulfides or jaspers present lower concentrations, which seems to exclude them from being a potential source of REE to AMD.
- The Perrunal and Poderosa rocks show REE patterns from flat to slightly HREE-enriched, differing from those characteristically present in AMD. However, during the water-rock interaction (acid leaching tests) REE fractionation occurs, resulting in some cases, MREE-enriched patterns similar to those of AMD. On the other hand, the Eu and Ce anomalies can serve as tracers of the REE source, since, during the aforementioned interaction, the leachates inherit the values of the rocks with which they interact. In this sense, the Eu anomaly values and REE patterns suggest the affinity of the REE in the Poderosa AMD with felsic volcanic rocks, while in Perrunal they seem to tend to an incongruent dissolution of various lithologies.
- The existence of a large amount of REE-enriched, phosphates (monazite and xenotime type) and carbonates (parisite type), minerals has been documented in the rocks of the Perrunal and Poderosa mines. In addition, evidence of preferential leaching of some of these minerals has been found, suggesting this mechanism as a source of REE concentration and patterns observed in AMD.
- The isotopic study of Sr-Nd represents a significant expansion of the isotopic dataset of AMD, available in a very limited way in the literature. Through these isotopes values in AMD, rocks, and acid leaching tests, the relationship between the REE of AMD and rock leaching has been observed. Two fundamental

groups in the AMD have been defined: one group with model ages between 1000 and 1600 Ma, and with a trend related to that of the Avalonian crust, similar to volcanic rocks and their leachates; and a second group, whose model ages are between 1600 and 2200 Ma, with an evolution similar to a crust of 1.0-1.2 Ga, and very similar to the trend of the IPB shales.

Summarizing, based on the results, the possible source of REE in the AMD of the IPB has been concluded, based on solid mineralogical and geochemical evidence.

## **REFERENCIAS**

---

- Akcil, A., y Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13), 1139-1145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- Almodóvar, G. R., Sáez, R., Pons, J. M., Maestre, A., Toscano, M., y Pascual, E. (1997). Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Mineralium Deposita*, 33(1), 111-136. <https://doi.org/10.1007/s001260050136>
- Almodóvar, G. R., Yesares, L., Sáez, R., Toscano, M., González, F., y Pons, J. M. (2019). Massive sulfide ores in the Iberian Pyrite Belt: Mineralogical and textural evolution. *Minerals*, 9(11), 653. <https://doi.org/10.3390/min9110653>
- Alonso, F.M., Garcia Navarro, E., Camacho, M.A. (1999): Deformación progresiva de la Zona Sudportuguesa: Plegamiento y cizallamiento de secuencias multicapa. *Geogaceta*, 25.
- Anenburg, M., Broom-Fendley, S., y Chen, W. (2021). Formation of rare earth deposits in carbonatites. *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology*, 17(5), 327-332. <https://doi.org/10.2138/gselements.17.5.327>
- Arrachart, G., Couturier, J., Dourdain, S., Levard, C., y Pellet-Rostaing, S. (2021). Recovery of rare earth elements (REEs) using ionic solvents. *Processes*, 9(7), 1202. <https://doi.org/10.3390/pr9071202>
- Åström, M. (2001). Abundance and fractionation patterns of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chemical Geology*, 175(3-4), 249-258. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00294-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00294-1)
- Åström, M., y Corin, N. (2003). Distribution of rare earth elements in anionic, cationic and particulate fractions in boreal humus-rich streams affected by acid sulphate soils. *Water Research*, 37(2), 273-280. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00274-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00274-9)
- Ayers, J. C., y Watson, E. B. (1991). Solubility of apatite, monazite, zircon, and rutile in supercritical aqueous fluids with implications for subduction zone geochemistry.

- Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences, 335(1638), 365-375. <https://doi.org/10.1098/rsta.1991.0052>
- Ayora, C., Caraballo, M. A., Macias, F., Rötting, T. S., Carrera, J., y 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., ... y Castillo-Michel, H. (2016). Recovery of rare earth elements and yttrium from passive-remediation systems of acid mine drainage. *Environmental science and technology*, 50(15), 8255-8262. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02084>
- Barrett, T. J., Dawson, G. L., y MacLean, W. H. (2008). Volcanic stratigraphy, alteration, and sea-floor setting of the Paleozoic Feitais massive sulfide deposit, Aljustrel, Portugal. *Economic Geology*, 103(1), 215-239. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.103.1.215>
- Bau, M., Schmidt, K., Pack, A., Bendel, V., & Kraemer, D. (2018). The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe. *Applied Geochemistry*, 90, 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.008>
- Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., y Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>
- Boulter, C. A., Hopkinson, L. J., Ineson, M. G., y Brockwell, J. S. (2004). Provenance and geochemistry of sedimentary components in the Volcano-Sedimentary Complex, Iberian Pyrite Belt: discrimination between the sill-sediment-complex and volcanic-pile models. *Journal of the Geological Society*, 161(1), 103-115. <https://doi.org/10.1144/0016-764902-159>
- Braid, J. A., Murphy, J. B., Quesada, C., Bickerton, L., y Mortensen, J. K. (2012). Probing the composition of unexposed basement, South Portuguese Zone, southern Iberia: implications for the connections between the Appalachian and Variscan

- orogens. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 49(4), 591-613.  
<https://doi.org/10.1139/e11-071>
- Cánovas, C. R., Chapron, S., Arrachart, G., y Pellet-Rostaing, S. (2019). Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *Journal of Cleaner Production*, 219, 225-235. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.104>
- Cánovas, C. R., Macías, F., y Pérez-López, R. (2016). Metal and acidity fluxes controlled by precipitation/dissolution cycles of sulfate salts in an anthropogenic mine aquifer. *Journal of contaminant hydrology*, 188, 29-43.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.02.005>
- Cánovas, C. R., Macías, F., y Olías, M. (2018). Hydrogeochemical behavior of an anthropogenic mine aquifer: Implications for potential remediation measures. *Science of The Total Environment*, 636, 85-93.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.270>
- Capitán, M. Á. (2006). Mineralogía y geoquímica de la alteración superficial de sulfuros masivos en la Faja Pirítica Ibérica (Doctoral dissertation, Universidad de Huelva).
- Carballo, M. A., Rötting, T. S., Macías, F., Nieto, J. M., y Ayora, C. (2009). Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. *Applied Geochemistry*, 24(12), 2301-2311.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.007>
- Carballo, M. A., Macías, F., Rötting, T. S., Nieto, J. M., y Ayora, C. (2011). Long term remediation of highly polluted acid mine drainage: A sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin. *Environmental Pollution*, 159(12), 3613-3619. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.08.003>
- Carvalho, J.R.S., 2016, Zinc metallogenesis, and indium and selenium distribution at the Neves Corvo Deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal: Ph.D. thesis, Lisbon, Portugal, University of Lisbon, 817 p.

- Chakhmouradian, Anton y Wall, F. (2012). Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). Elements. 8. 333-340. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.333>.
- Chapman, E. C., Capo, R. C., Stewart, B. W., Hedin, R. S., Weaver, T. J., y Edenborn, H. M. (2013). Strontium isotope quantification of siderite, brine and acid mine drainage contributions to abandoned gas well discharges in the Appalachian Plateau. Applied geochemistry, 31, 109-118. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.011>
- Chen, T., Yan, B., Lei, C., y Xiao, X. (2014). Pollution control and metal resource recovery for acid mine drainage. Hydrometallurgy, 147, 112-119. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.024>
- Chevis, D.A., Mohajerin, T.J., Yang, N., Cable, J.E., Rasbury, E.T., Hemming, S.R., Burdige, D.J., Martin, J.B., White, C.D., y Johannesson, K.H., (2021). Neodymium isotope geochemistry of a subterranean estuary. Frontiers in Water, 3, 778344 <https://doi.org/10.3389/frwa.2021.778344>
- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., and Loubet, M. (2002). Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. Chemical Geology, 182(1), 57-68. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00283-2)
- Cravotta III, C. A. (2008). Dissolved metals and associated constituents in abandoned coal-mine discharges, Pennsylvania, USA. Part 1: Constituent quantities and correlations. Applied Geochemistry, 23(2), 166-202. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.10.011>
- Cui, J., y Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. Journal of hazardous materials, 158(2-3), 228-256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>
- Da Silva, E. F., Bobos, I., Matos, J. X., Patinha, C., Reis, A. P., y Fonseca, E. C. (2009). Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). Applied Geochemistry, 24(3), 383-401. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.001>

- DePaolo, D. J. (1981). Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and crust–mantle evolution in the Proterozoic. *Nature*, 291(5812), 193-196. <https://doi.org/10.1038/291193a0>
- Dickin, A. P. (2018). *Radiogenic isotope geology*. Cambridge university press. <https://doi.org/10.1017/9781316163009>
- Donaire, T., Pascual, E., Saez, R., Pin, C., Hamilton, M. A., y Toscano, M. (2020). Geochemical and Nd isotopic signature of felsic volcanic rocks as a proxy of volcanic-hosted massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt (SW, Spain): The Paymogo Volcano-Sedimentary Alignment. *Ore Geology Reviews*, 120, 103408. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103408>
- Donaire, T., Sáez, R., y Pascual, E. (2002). Rhyolitic globular peperites from the Aznalcóllar mining district (Iberian Pyrite Belt, Spain): physical and chemical controls. *Journal of volcanology and geothermal research*, 114(1-2), 119-128. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(01\)00287-6](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(01)00287-6)
- Evangelou, V. P., & Zhang, Y. L. (1995). A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(2), 141-199. <https://doi.org/10.1080/10643389509388477>
- Ficklin WH, Plumlee GS, Smith KS y McHugh JB (1992). Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. *Proceedings of the 7th International Symposium on Water Rock Interaction*, pp. 381-384.
- Gammons, C. H., Wood, S. A., y Nimick, D. A. (2005). Diel behavior of rare earth elements in a mountain stream with acidic to neutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(15), 3747-3758. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.03.019>
- Giorgi, F., & Lionello, P. (2008). Climate change projections for the Mediterranean region. *Global and planetary change*, 63(2-3), 90-104. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2007.09.005>
- Gonzalo y Tarín, J., 1888. Descripción física, geológica y minera de la provincia de Huelva. *Memorias de la Comisión del Mapa Geológico de España*. Tomo II (Madrid. 660 pp.).

- Grande, J. A. (2016). Drenaje Ácido de Mina en la Faja Pirítica Ibérica: Técnicas de estudio e inventario de explotaciones (Vol. 15). Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva.
- Grawunder, A., Merten, D., y Büchel, G. (2014). Origin of middle rare earth element enrichment in acid mine drainage-impacted areas. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(11), 6812-6823. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2107-x>
- Grimes, D. J., y Kropschot, S. J. (Eds.). (1998). *Geochemical studies of rare earth elements in the Portuguese Pyrite Belt, and geologic and geochemical controls on gold distribution* (No. 1596). US Government Printing Office.
- Gromet, L. P., Haskin, L. A., Korotev, R. L., y Dymek, R. F. (1984). The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12), 2469-2482. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90298-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90298-9)
- Hatch, G. P. (2012). Dynamics in the global market for rare earths. *Elements*, 8(5), 341-346. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.341>
- Hedin, B. C., Hedin, R. S., Capo, R. C., y Stewart, B. W. (2020). Critical metal recovery potential of Appalachian acid mine drainage treatment solids. *International Journal of Coal Geology*, 231, 103610. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103610>
- Hoshino, M., Watanabe, Y., Sanematsu, K., Kon, Y., y Shimizu, M. (2012). Characteristics of zircon suitable for REE extraction. *International Journal of Mineral Processing*, 102, 130-135. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.11.006>
- IGME (1999). *Investigación geológica y cartografía básica en la Faja Pirítica y áreas aledañas*. Instituto Tecnológico Geominero de España.
- ISE, (2020). *Institut für seltene Erden und strategische Metalle*. <https://institut-seltene-erden.de/> (accessed June 2020).
- Jacobsen, S. B., y Wasserburg, G. J. (1980). Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 50(1), 139-155. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90125-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90125-9)

- Johannesson, K. H., y Zhou, X. (1999). Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1), 153-165. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00291-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00291-9)
- Johnson, D. B., y 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>
- Jorge, R. C. G. S., Fernandes, P., Rodrigues, B., Pereira, Z., and Oliveira, J. T. (2013). Geochemistry and provenance of the Carboniferous Baixo Alentejo Flysch Group, South Portuguese Zone. *Sedimentary Geology*, 284, 133-148. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2012.12.005>
- Kirby C.S., y Cravotta C.A. (2005a). Net alkalinity and net acidity 1: theoretical considerations. *Applied Geochemistry* 20, 1920-1940. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.07.002>
- Kirby C.S., y Cravotta C.A. (2005b). Net alkalinity and net acidity 2: practical considerations. *Applied Geochemistry* 20, 1941-1964. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.07.003>
- Larochelle, T., Noble, A., Ziemkiewicz, P., Hoffman, D., y Constant, J. (2021). A Fundamental Economic Assessment of Recovering Rare Earth Elements and Critical Minerals from Acid Mine Drainage Using a Network Sourcing Strategy. *Minerals*, 11(11), 1298. <https://doi.org/10.3390/min11111298>
- Lee, G., Bigham, J. M., y Faure, G. (2002). Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied geochemistry*, 17(5), 569-581. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00125-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00125-1)
- Leistel, J. M., Marcoux, E., y Deschamps, Y. (1997a). Chert in the Iberian pyrite belt. *Mineralium Deposita*, 33(1), 59-81. <https://doi.org/10.1007/s001260050133>
- Leistel, J. M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G. R., ... y Saez, R. J. M. D. (1997b). The volcanic-hosted massive sulphide deposits of

- the Iberian Pyrite Belt Review and preface to the Thematic Issue. *Mineralium deposita*, 33(1), 2-30. <https://doi.org/10.1007/s001260050130>
- León, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Pérez-López, R., Ayora, C., Nieto, J. M., y Olías, M. (2021). Mine waters as a secondary source of rare earth elements worldwide: The case of the Iberian Pyrite Belt. *Journal of Geochemical Exploration*, 224, 106742. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106742>
- León, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Millán-Becerro, R., Pérez-López, R., Ayora, C., y Nieto, J. M. (2023). Evidence of rare earth elements origin in acid mine drainage from the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Ore Geology Reviews*. 105336. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105336>
- Leybourne, M. I., Goodfellow, W. D., Boyle, D. R., y Hall, G. M. (2000). Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn–Pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemistry*, 15(6), 695-723. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00096-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00096-7)
- Leybourne, M. I., y Cousens, B. L. (2005). Rare earth elements (REE) and Nd and Sr isotopes in groundwater and suspended sediments from the Bathurst Mining Camp, New Brunswick: water-rock reactions and elemental fractionation. In *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems* (pp. 253-293). Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/1-4020-3234-X\\_10](https://doi.org/10.1007/1-4020-3234-X_10)
- Liew, T. C., y Hofmann, A. W. (1988). Precambrian crustal components, plutonic associations, plate environment of the Hercynian Fold Belt of central Europe: indications from a Nd and Sr isotopic study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98(2), 129-138. <https://doi.org/10.1007/BF00402106>
- Liu, H., Guo, H., Pourret, O., Liu, M., Wang, Z., Zhang, W., Gao B., Sun Z., y Laine, P. (2022). Geochemical signatures of rare earth elements and yttrium exploited by acid solution mining around an ion-adsorption type deposit: Role of source control and potential for recovery. *Science of the Total Environment*, 804, 150241. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150241>
- LME, (2020). London Metal Exchange Official Prices for Metal Global Market. <https://www.lme.com/> (accessed June 2020).

- Lottermoser, B. G. (2007). *Mine wastes: characterization, treatment, environmental impacts*. Berlin.
- Lottermoser, B. G. (2011). Recycling, reuse and rehabilitation of mine wastes. *Elements*, 7, 405-410. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.6.405>
- Lozano, A., Ayora, C., y Fernández-Martínez, A. (2019a). Sorption of rare earth elements onto basaluminite: the role of sulfate and pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 258, 50-62.. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.05.016>
- Lozano, A., Fernández-Martínez, A., Ayora, C., Di Tommaso, D., Poulain, A., Rovezzi, M., y Marini, C. (2019b). Solid and aqueous speciation of yttrium in passive remediation systems of acid mine drainage. *Environmental Science and Technology*, 53(19), 11153-11161. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01795>
- Lozano, A., Ayora, C., Macias, F., Leon, R., Gimeno, M.J., y Auque, L. (2020a) Geochemical behavior of rare earth elements in acid drainages: Modeling achievements and limitations. *Journal of Geochemical Exploration*, 216. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106577>
- Lozano, A., Ayora, C., y Fernández-Martínez, A. (2020b). Sorption of rare earth elements on schwertmannite and their mobility in acid mine drainage treatments. *Applied Geochemistry*, 113. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104499>
- Lucas, J., Lucas, P., Le Mercier, T., Rollat, A., y Davenport, W. G. (2014). Rare earths: science, technology, production and use. Elsevier. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.109>
- Luz, F., Mateus, A., Ferreira, E., Tassinari, C. G., y Figueiras, J. (2022). Pb-Nd-Sr Isotope Geochemistry of Metapelites from the Iberian Pyrite Belt and Its Relevance to Provenance Analysis and Mineral Exploration Surveys. *Economic Geology*, 117(2), 423-454. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4869>
- Luz, F., Mateus, A., Figueiras, J., Tassinari, C. C., Ferreira, E., y Gonçalves, L. (2019). Recognizing metasedimentary sequences potentially hosting concealed massive sulfide accumulations in the Iberian Pyrite Belt using geochemical fingerprints. *Ore Geology Reviews*, 107, 973-998. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.03.020>

- Luz, F., Mateus, A., Rosa, C., y Figueiras, J. (2020). Geochemistry of Famennian to Visean Metapelites from the Iberian Pyrite Belt: Implications for Provenance, Paleo-Redox Conditions and Vectoring to Massive Sulfide Deposits. *Natural Resources Research*, 29, 3613-3652. <https://doi.org/10.1007/s11053-020-09686-4>
- Macías, F., Caraballo, M. A., Nieto, J. M., Rötting, T. S., y Ayora, C. (2012a). 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>
- Macías, F., Caraballo, M. A., Rötting, T. S., Pérez-López, R., Nieto, J. M., y Ayora, C. (2012b). From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Science of the total environment*, 433, 323-330. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.084>
- Macías, F., Pérez-López, R., Caraballo, M. A., Cánovas, C. R., y Nieto, J. M. (2017a). Management strategies and valorization for waste sludge from active treatment of extremely metal-polluted acid mine drainage: a contribution for sustainable mining. *Journal of Cleaner Production*, 141, 1057-1066. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.181>
- Macías, F., Pérez-López, R., Caraballo, M. A., Sarmiento, A. M., Cánovas, C. R., Nieto, J. M., ... y Ayora, C. (2017b). A geochemical approach to the restoration plans for the Odiel River basin (SW Spain), a watershed deeply polluted by acid mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 4506-4516. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8169-9>
- Marques, A. F. A., Relvas, J. M., Scott, S. D., Rosa, C., y Guillong, M. (2020). Melt inclusions in quartz from felsic volcanic rocks of the Iberian Pyrite Belt: Clues for magmatic ore metal transfer towards VMS-forming systems. *Ore Geology Reviews*, 126, 103743. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103743>
- Martínez, N. M., Basallote, M. D., Meyer, A., Cánovas, C. R., Macías, F., y Schneider, P. (2019). Life cycle assessment of a passive remediation system for acid mine

- drainage: towards more sustainable mining activity. *Journal of Cleaner Production*, 211, 1100-1111. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.224>
- Merten, D., Geletneky, J., Bergmann, H., Haferburg, G., Kothe, E., y Büchel, G. (2005). Rare earth element patterns: a tool for understanding processes in remediation of acid mine drainage. *Geochemistry*, 65, 97-114. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2005.06.002>
- Miekeley, N., de Jesus, H. C., da Silveira, C. P., Linsalata, P., & Morse, R. (1992). Rare-earth elements in groundwaters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 45(1-3), 365-387. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(92\)90131-Q](https://doi.org/10.1016/0375-6742(92)90131-Q)
- Migaszewski, Z. M., Gałuszka, A., y Dołęgowska, S. (2018). Arsenic in the Wiśniówka acid mine drainage area (south-central Poland) – Mineralogy, hydrogeochemistry, remediation. *Chemical Geology*, 493, 491–503. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.027>.
- Mitjavila, J., Marti, J., y Soriano, C. (1997). Magmatic evolution and tectonic setting of the Iberian Pyrite Belt volcanism. *Journal of Petrology*, 38(6), 727-755. <https://doi.org/10.1093/petroj/38.6.727>
- Möller, P., y Bau, M. (1993). Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(3-4), 671-676. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90110-U](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90110-U)
- 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., y Sáez, R. (1996). Evidence for catastrophism at the Famennian-Dinantian boundary in the Iberian Pyrite Belt. Geological Society, London, Special Publications, 107(1), 153-162. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.107.01.12>
- Moreno-González, R., Cánovas, C. R., Olías, M., y Macías, F. (2020). Seasonal variability of extremely metal rich acid mine drainages from the Tharsis mines (SW

- Spain). *Environmental Pollution*, 259, 113829. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113829>
- Moses C.O., Nordstrom D.K., Herman J.S., y Mills A.L. (1987). Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1561-1571. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90337-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90337-1)
- Murphy, J. B., Keppie, J. D., Cude, M. P., Dostal, J., y Waldron, J. W. (1996). Geochemical and isotopic characteristics of Early Silurian clastic sequences in Antigonish Highlands, Nova Scotia, Canada: constraints on the accretion of Avalonia in the Appalachian–Caledonide Orogen. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 33(3), 379-388. <https://doi.org/10.1139/e96-028>
- Mwewa, B., Tadie, M., Ndlovu, S., Simate, G. S., y Matinde, E. (2022). Recovery of Rare Earth Elements from Acid Mine Drainage: A Review of the Extraction Methods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 107704. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107704>
- Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Canovas, C. R., Olias, M., y Ayora, C. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 1. Hydrochemical characteristics and pollutant load of the Tinto and Odiel rivers. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), 7509-7519. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1479-2>
- Noack, C. W., Dzombak, D. A., y Karamalidis, A. K. (2014). Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. *Environmental Science and Technology*, 48(8), 4317-4326. <https://doi.org/10.1021/es4053895>
- Nocete, F. (2006). The first specialised copper industry in the Iberian peninsula: Cabezo Juré (2900-2200 BC). *Antiquity*, 80(309), 646-657. <https://doi.org/10.1017/S0003598X00094102>
- Nordstrom D.K. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Kittrick JA, Fanning DS and Hossner LR (Eds.): *Acid Sulfate Weathering*. Soil Science Society of America Special Publication 10, pp. 37-56.

- Nordstrom, D. K., & Alpers, C. N. (1999). Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3455-3462. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.345>
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., y Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Applied Geochemistry*, 57, 3-16. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008>
- Nordstrom, D. K., & Wilde, F. D. (1998). Reduction–oxidation potential (electrode method). *National Field Manual for the Collection of Water Quality Data*, book 9, chapter 6.5. US Geological Survey techniques of water-resources investigations, US Geological Survey, Reston, VA (20 pp.).
- Olias, M., Ceron, J. C., Fernández, I., y De la Rosa, J. (2005). Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW Spain). *Environmental Pollution*, 135(1), 53-64. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.10.014>
- Olías, M., y Nieto, J. M. (2015). Background conditions and mining pollution throughout history in the Río Tinto (SW Spain). *Environments*, 2(3), 295-316. <https://doi.org/10.3390/environments2030295>
- Oliveira, J. T. (1990). Stratigraphy and synsedimentary tectonism. Pre-mesozoic geology of Iberia, 334-347. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-83980-1\\_23](https://doi.org/10.1007/978-3-642-83980-1_23)
- Pascual, E., Donaire, T., Toscano, M., Macías, G., Pin, C., y Hamilton, M. A. (2021). Geochemical and Volcanological Criteria in Assessing the Links between Volcanism and VMS Deposits: A Case on the Iberian Pyrite Belt, Spain. *Minerals*, 11(8), 826. <https://doi.org/10.3390/min11080826>
- Pérez-Cáceres, I., Poyatos, D. M., Simancas, J. F., y Azor, A. (2017). Testing the Avalonian affinity of the South Portuguese Zone and the Neoproterozoic evolution of SW Iberia through detrital zircon populations. *Gondwana Research*, 42, 177-192. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2016.10.010>

- 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(1-2), 29-40. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.05.018>
- Pin, C., Briot, D., Bassin, C., y Poitrasson, F. (1994). Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 298(2), 209-217. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00274-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00274-6)
- Pin, C., y Zalduegui, J. S. (1997). Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta*, 339(1-2), 79-89. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00499-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00499-0)
- Pinedo Vara, I. (1963). Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento. *Summa*. Madrid, 1-1003.
- Pourmand, A., Dauphas, N., & Ireland, T. J. (2012). A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology*, 291, 38-54. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.08.011>
- Rosa, D. R., Inverno, C. M., Oliveira, V. M., y Rosa, C. J. (2004). Geochemistry of volcanic rocks, Albernoa area, Iberian pyrite belt, Portugal. *International Geology Review*, 46(4), 366-383. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.46.4.366>
- Rosa, D. R., Inverno, C. M., Oliveira, V. M., y Rosa, C. J. (2006). Geochemistry and geothermometry of volcanic rocks from Serra Branca, Iberian pyrite belt, Portugal. *Gondwana Research*, 10(3-4), 328-339. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2006.03.008>
- Royer-Lavallée, A., Neculita, C. M., y Coudert, L. (2020). Removal and potential recovery of rare earth elements from mine water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 89, 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.06.010>

- Ruiz, C., Arribas, A., y Arribas Jr, A. (2002). Mineralogy and geochemistry of the Masa Valverde blind massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt (Spain). *Ore Geology Reviews*, 19(1-2), 1-22. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(01\)00037-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(01)00037-3)
- Sáez, R., Almodóvar, G. R., y Pascual, E. (1996). Geological constraints on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, 11(6), 429-451. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(96\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(96)00012-1)
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., y Almodóvar, G. R. (1999). The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34(5-6), 549-570. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(96\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(96)00012-1)
- Sahoo, P. K., Tripathy, S., Equeenuddin, S. M., y Panigrahi, M. K. (2012). Geochemical characteristics of coal mine discharge vis-à-vis behavior of rare earth elements at Jaintia Hills coalfield, northeastern India. *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 235-243. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.001>
- Samson, S. D., Barr, S. M., y White, C. E. (2000). Nd isotopic characteristics of terranes within the Avalon Zone, southern New Brunswick. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 37(7), 1039-1052. <https://doi.org/10.1139/e00-015>
- Sánchez-España J., López Pamo E., Santofimia E., Aduvire O., Reyes J., y 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., 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(4), 697-714. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.025>
- Schaefer, B. F. (2016). Radiogenic isotope geochemistry: A guide for industry professionals. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139600477>

- Serrano, M. J. G., Sanz, L. F. A., y Nordstrom, D. K. (2000). REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. *Chemical Geology*, 165(3-4), 167-180. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00166-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00166-7)
- Shand, P., Darbyshire, D. F., Love, A. J., y Edmunds, W. M. (2009). Sr isotopes in natural waters: Applications to source characterisation and water–rock interaction in contrasting landscapes. *Applied Geochemistry*, 24(4), 574-586. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.011>
- Sholkovitz, E. R. (1995). The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1(1), 1-34. <https://doi.org/10.1007/BF01025229>
- Singer, P. C., & Stumm, W. (1970). Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science*, 167(3921), 1121-1123. <https://doi.org/10.1126/science.167.3921.112>
- Silberglitt, R., Bartis, J.T., Chow, B.G., An, D.L., y Brady, K., 2013. *Critical Materials: Present Danger to U.S. Manufacturing*. RAND Corporation, Santa Monica, CA. [www.rand.org/pubs/research\\_reports/RR133](http://www.rand.org/pubs/research_reports/RR133).
- Silva, J. B., Oliveira, J. T., y Ribeiro, A. (1990). Structural outline. Pre-mesozoic geology of Iberia, 348-362. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-83980-1\\_24](https://doi.org/10.1007/978-3-642-83980-1_24)
- SMM, (2019). Shanghai Metals Market. <https://www.metal.com/> (accessed June 2020).
- Smith K.S., Figueroa L.A., y Plumlee G.S. (2013). Can treatment and disposal costs be reduced through metal recovery? International Mine Water Association Conference IMWA2013 -Reliable Mine Water Technology (Golden, Colorado) 729-734.
- Soyol-Erdene, T. O., Valente, T., Grande, J. A., y de la Torre, M. L. (2018). Mineralogical controls on mobility of rare earth elements in acid mine drainage environments. *Chemosphere*, 205, 317-327. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.095>
- Stewart, B. W., Capo, R. C., y Chadwick, O. A. (2001). Effects of rainfall on weathering rate, base cation provenance, and Sr isotope composition of Hawaiian soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(7), 1087-1099. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00614-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00614-1)

- Stewart, B. W., Capo, R. C., Hedin, B. C., y Hedin, R. S. (2017). Rare earth element resources in coal mine drainage and treatment precipitates in the Appalachian Basin, USA. *International Journal of Coal Geology*, 169, 28-39. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.11.002>
- Stolpe, B., Guo, L., y 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106, 446-462. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.033>
- Sun, H., Zhao, F., Zhang, M., y Li, J. (2012). Behavior of rare earth elements in acid coal mine drainage in Shanxi Province, China. *Environmental Earth Sciences*, 67(1), 205-213. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1497-7>
- Tang, J., y Johannesson, K. H. (2003). Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(13), 2321-2339. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01413-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01413-8)
- Taylor, S.R. y McLennan, S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 1-312.
- Tornos F. (2006). Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews* 28, 259-307. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2004.12.005>
- Tornos, F. (2008). La geología y metalogenia de la Faja Pirítica Ibérica. *Revista de la sociedad española de mineralogía*, macla 10, 13-23.
- Tornos, F., Solomon, M., Conde, C., y Spiro, B. F. (2008). Formation of the Tharsis massive sulfide deposit, Iberian Pyrite Belt: geological, lithogeochemical, and stable isotope evidence for deposition in a brine pool. *Economic Geology*, 103(1), 185-214. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.103.1.185>
- USGS, 2020. Mineral Commodity Summaries 2020. U.S. Geological Survey, 2020, Mineral Commodity Summaries 2020. U.S. Geological Survey. 204p. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>

- USGS, 2023. Mineral Commodity Summaries 2023. U.S. Geological Survey, 2023, Mineral Commodity Summaries 2023. U.S. Geological Survey. 214p. <https://doi.org/10.3133/mcs2023>
- Valenzuela, A., Donaire, T., Pin, C., Toscano, M., Hamilton, M. A., y Pascual, E. (2011). Geochemistry and U–Pb dating of felsic volcanic rocks in the Riotinto–Nerva unit, Iberian Pyrite Belt, Spain: crustal thinning, progressive crustal melting and massive sulphide genesis. *Journal of the Geological Society*, 168(3), 717-732. <https://doi.org/10.1144/0016-76492010-081>
- Vass, C. R., Noble, A., y Ziemkiewicz, P. F. (2019). The occurrence and concentration of rare earth elements in acid mine drainage and treatment by-products: Part 1—Initial survey of the Northern Appalachian Coal Basin. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 36(5), 903-916. <https://doi.org/10.1007/s42461-019-0097-z>
- Verplanck, P. L., Antweiler, R. C., Nordstrom, D. K., y Taylor, H. E. (2001). Standard reference water samples for rare earth element determinations. *Applied Geochemistry*, 16(2), 231-244. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00030-5)
- Verplanck, P. L., Nordstrom, D. K., Taylor, H. E., y Kimball, B. A. (2004). Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry*, 19(8), 1339-1354. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.016>
- Wallrich, I. L., Stewart, B. W., Capo, R. C., Hedin, B. C., y Phan, T. T. (2020). Neodymium isotopes track sources of rare earth elements in acidic mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 269, 465-483. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.10.044>
- Welch S.A., Christy A.G., Isaacson L., y Kirste D. (2009). Mineralogical control of rare earth elements in acid sulfate soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 44-64. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.017>
- Worrall, F., y Pearson, D. G. (2001). The development of acidic groundwaters in coal-bearing strata: Part I. Rare earth element fingerprinting. *Applied Geochemistry*, 16(13), 1465-1480. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00018-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00018-X)

- Xie, F., Zhang, T. A., Dreisinger, D., y Doyle, F. (2014). A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 56, 10-28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
- Younger, P. L. (1997). The longevity of minewater pollution: a basis for decision-making. *Science of the total environment*, 194, 457-466. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(96\)05383-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(96)05383-1)
- Zhang, W., y Honaker, R. Q. (2018). Rare earth elements recovery using staged precipitation from a leachate generated from coarse coal refuse. *International Journal of Coal Geology*, 195, 189-199. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.06.008>
- Zhang, W., y Honaker, R. (2020). Process development for the recovery of rare earth elements and critical metals from an acid mine leachate. *Minerals Engineering*, 153, 106382. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106382>
- Zhao, F., Cong, Z., Sun, H., y Ren, D. (2007). The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine, Shanxi Province, North China. *International Journal of Coal Geology*, 70(1-3), 184-192. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.01.009>
- Ziemkiewicz, P., He, T., Noble, A., y Liu, X. (2016). Recovery of rare earth elements (REEs) from coal mine drainage. US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory.

## **ANEXO**

---

## AP. A. SUPLEMENTO DEL CAPÍTULO 2

**Figura AP. A.1.** Ejemplos representativos de patrones de REE normalizados al NASC observados en las muestras de AMD recopiladas en este estudio.

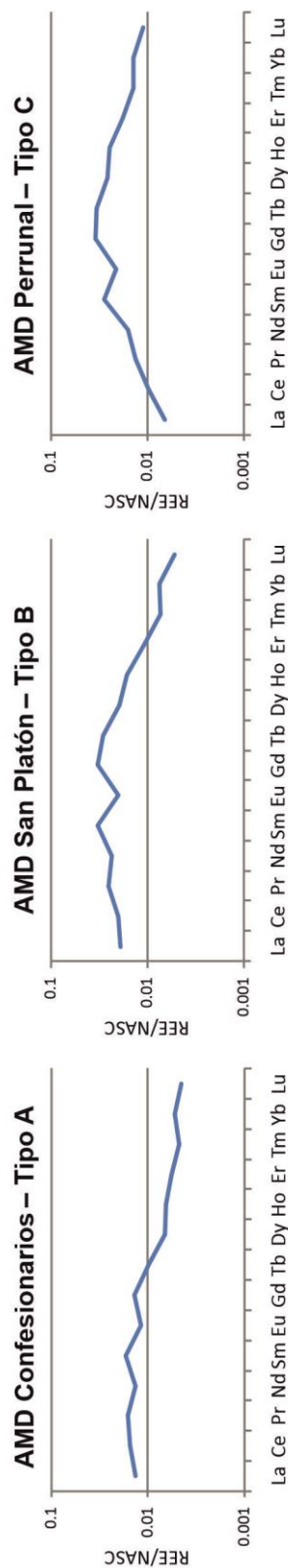


Figure AP. A.2. Gráficos de correlación LREE/MREE, LREE/HREE y HREE/MREE en las muestras de AMD.

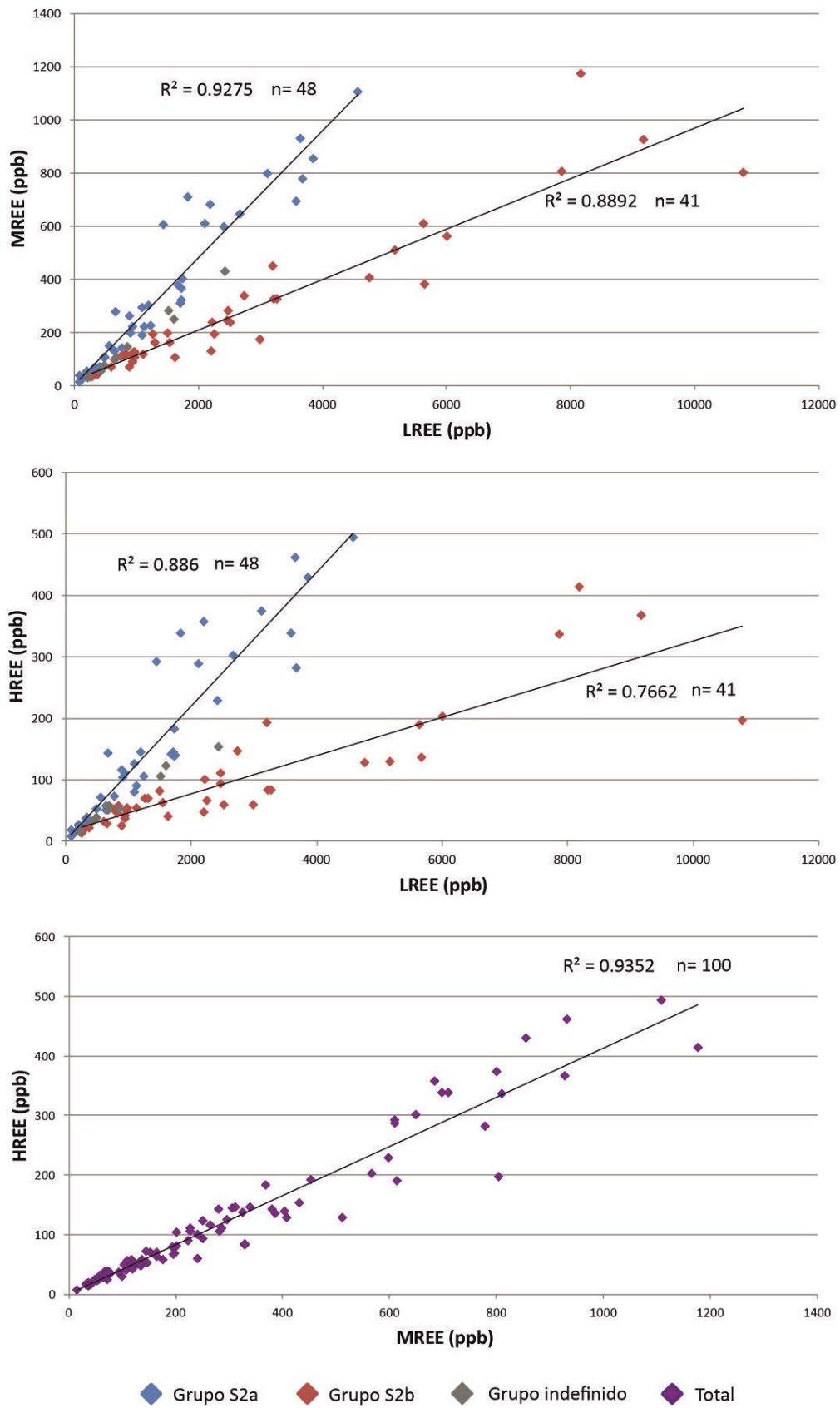


Tabla AP. A.1. Ubicación geográfica UTM y distrito minero asociado a cada punto de muestreo.

ID	Muestra	UTM X	UTM Y	Fecha	Distrito	ID	Muestra	UTM X	UTM Y	Fecha	Distrito
1	TSRA	693859	4167461	06/02/2013	Tinto Sª Rosa	66	Th1	666094	4161065	25/02/2014	Tharsis
2	TSRB	693856	4167446	06/02/2013	Tinto Sª Rosa	67	Th2	668125	4161754	25/02/2014	Tharsis
3	TSRC	693553	4167604	06/02/2013	Tinto Sª Rosa	68	Th3	668231	4162077	25/02/2014	Tharsis
4	TSRD	693586	4167558	06/02/2013	Tinto Sª Rosa	69	Th4	665037	4162087	25/02/2014	Tharsis
5	Túnel16	714786	4172429	06/02/2013	La Naya (RT*)	70	Th5	665613	4161607	04/06/2014	Tharsis
6	ESC1	714605	4172604	06/02/2013	La Naya (RT*)	71	Th6	667397	4161232	04/06/2014	Tharsis
7	ESC2	714641	4172573	06/02/2013	La Naya (RT*)	72	Th7	667383	4161464	04/06/2014	Tharsis
8	TORR	685966	4162627	27/02/2013	Torerera	73	Th7a	667383	4161464	04/06/2014	Tharsis
9	TOR1	686009	4162813	02/06/2016	Torerera	74	Th8	668051	4161383	04/06/2014	Tharsis
10	TOR2	685971	4162792	02/06/2016	Torerera	75	Th8a	668051	4161383	04/06/2014	Tharsis
11	SD1	632055	4169715	14/03/2013	Sao Domingos	76	Th8b	668051	4161383	04/06/2014	Tharsis
12	SD2(A)	631389	4167855	14/03/2013	Sao Domingos	77	Th9	668241	4161048	04/06/2014	Tharsis
13	SD2(B)	631389	4167855	14/03/2013	Sao Domingos	78	Th10	668498	4162097	11/06/2014	Tharsis
14	POD1	706316	4180310	18/04/2013	Poderosa	79	Th11	668173	4162254	11/06/2014	Tharsis
15	POD2	705549	4180492	18/04/2013	Poderosa	80	Th12	668179	4162283	11/06/2014	Tharsis
16	SPI(A)	704986	4182029	18/04/2013	San Platón mine	81	Th13	668133	4162384	11/06/2014	Tharsis
17	SPI(B)	704986	4182029	18/04/2013	San Platón mine	82	Th14	667654	4162866	11/06/2014	Tharsis
18	Túnel4	709482	4176353	24/04/2013	Tintillo (RT*)	83	Th15	667576	4162883	11/06/2014	Tharsis
19	EAT1	709815	4176191	24/04/2013	Tintillo (RT*)	84	Th16	667551	4163097	11/06/2014	Tharsis
20	EAT2	709774	4176183	24/04/2013	Tintillo (RT*)	85	Th17	666805	4163569	18/06/2014	Tharsis
21	EAT3	709764	4176169	24/04/2013	Tintillo (RT*)	86	Th18	667145	4163592	18/06/2014	Tharsis
22	EAT4	709559	4176209	24/04/2013	Tintillo (RT*)	87	Th19	667652	4163540	18/06/2014	Tharsis
23	LC(A)	715961	4172742	24/04/2013	Licor de Cu (RT*)	88	Th20	667633	4163543	18/06/2014	Tharsis
24	LC(B)	715961	4172742	24/04/2013	Licor de Cu (RT*)	89	Th21	667938	4163057	18/06/2014	Tharsis
25	MC(A)	704564	4183455	15/05/2013	Concepción	90	Th22	667945	4163052	18/06/2014	Tharsis
26	MC(B)	704564	4183455	15/05/2013	Concepción	91	Th23	667910	4162982	18/06/2014	Tharsis
27	MC2	704762	4183722	14/05/2014	Concepción	92	Th24	668052	4162843	18/06/2014	Tharsis
28	MC3	705036	4183634	14/05/2014	Concepción	93	Th25	668063	4162889	18/06/2014	Tharsis
29	CMC	705406	4182488	10/02/2017	Concepción	94	Th26	668245	4163061	19/06/2014	Tharsis
30	ANG1	701101	4182419	15/05/2013	Angosturas	95	Th27	668886	4162947	08/08/2014	Tharsis
31	ANG2	701110	4182414	16/05/2013	Angosturas	96	Th28	668884	4163078	08/08/2014	Tharsis
33	TT1	715782	4178065	28/05/2013	río Tinto	97	Th29	665421	4162554	28/10/2014	Tharsis
34	TT2	715794	4177942	28/05/2013	río Tinto	98	Th30	668809	4162905	28/10/2014	Tharsis
35	TT3	715836	4177800	28/05/2013	río Tinto	99	Th31	668639	4162692	28/10/2014	Tharsis
36	TT4	715810	4177806	28/05/2013	río Tinto	100	Thcrist	667605	4163099	08/02/2017	Tharsis
37	TT4(2)	715810	4177806	28/01/2016	río Tinto	101	Thcrist2	667605	4163099	08/02/2017	Tharsis
38	TT5	715873	4177860	28/05/2013	río Tinto	102	LAP1	667958	4160326	28/10/2014	Lapilla
39	PFe1	715680	4177653	28/05/2013	Peña de Hierro	103	LAP2	668372	4159651	28/10/2014	Lapilla
40	PFe2	715295	4177818	28/05/2013	Peña de Hierro	104	LP	682600	4186061	18/03/2014	Lomero Poyatos
41	PFe3	715372	4178128	28/05/2013	Peña de Hierro	105	CP1	647105	4163754	05/03/2015	Cabezas de pasto
42	LgX	714202	4176897	28/05/2013	Laguna Ácida (RT*)	106	Lag1	661866	4165449	05/03/2015	Lagunazo
43	Perru	688244	4175346	28/05/2013	Perrunal	107	Lag2	661710	4165701	05/03/2015	Lagunazo
45	SM1	697773	4181775	26/06/2013	San Miguel	108	Lag3	661698	4165696	05/03/2015	Lagunazo
46	SM2	697920	4181273	26/06/2013	San Miguel	109	Lag4	661371	4165355	05/03/2015	Lagunazo
47	ME(A)	704100	4181645	26/06/2013	Esperanza	110	SOT1	689174	4164181	02/12/2015	Sotiel
48	ME(B)	704100	4181645	26/06/2013	Esperanza	111	SOT2	689021	4164880	02/12/2015	Sotiel
49	MR	694236	4183255	10/07/2013	Monte Romero	112	ZRZ1	688952	4174949	02/12/2015	Zarza
50	Conf1	686052	4185040	10/07/2013	Confesionarios	113	ZRZ2	688948	4174936	02/12/2015	Zarza
51	Conf2	686218	4184749	28/11/2013	Confesionarios	114	ZRZ3	689539	4174721	02/12/2015	Zarza
52	Conf3	686169	4184612	28/11/2013	Confesionarios	115	ZRZ4	689799	4174667	02/12/2015	Zarza
53	Conf4	686608	4184567	28/11/2013	Confesionarios	116	ZRZ5	689982	4174689	02/12/2015	Zarza
54	Alm1	689790	4168429	06/09/2013	Almagrera	117	ZRZ6	690198	4174627	02/12/2015	Zarza
55	Alm2	690927	4167346	17/09/2013	Almagrera	118	NEV	715762	4175413	28/01/2016	Nerva (RT*)
56	Alm3	688951	4167489	02/06/2016	Almagrera	119	Túnel11	714903	4174187	28/01/2016	Nerva (RT*)
57	ST1	678257	4185668	04/12/2013	San Telmo	120	VIÑ1	691359	4165234	28/01/2016	Las viñas
58	ST2	678312	4185618	04/12/2013	San Telmo	121	VIÑ2	690969	4165139	28/01/2016	Las viñas
59	ST3	678452	4185605	04/12/2013	San Telmo	122	VIÑ3	690947	4165123	28/01/2016	Las viñas
60	ST4	678792	4185643	04/12/2013	San Telmo	123	VIÑ4	690665	4164085	29/01/2016	Las viñas
61	ST5	679300	4185760	14/01/2014	San Telmo	124	Camp1	693626	4156165	02/06/2016	Campanario
62	ST6	679140	4185705	14/01/2014	San Telmo	125	Camp2	692206	4157216	02/06/2016	Campanario
63	ST7	679234	4185884	14/01/2014	San Telmo	126	Camp3	692298	4157255	02/06/2016	Campanario
64	Carp	677646	4186908	10/12/2013	El Carpio	127	CIB	691468	4157804	02/06/2016	Cibeles
65	AngL	695753	4183745	18/02/2014	Angelita	128	LOU1**	550560	4210139	07/06/2016	Lousal

\*dentro del distrito minero de Riotinto

\*\*Fuera del mapa mostrado en la figura 2.1

Tabla AP. A.2. Matriz de correlación de Spearman aplicada a un conjunto de datos químicos.

Variables	pH	Eh	EC	NA	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc	Al	Ca	Cu	Fe
pH		<b>-0.26</b>	<b>-0.65</b>	<b>-0.62</b>	<b>-0.17</b>	<b>-0.21</b>	<b>-0.21</b>	<b>-0.21</b>	<b>-0.20</b>	<b>-0.17</b>	<b>-0.16</b>	<b>-0.13</b>	<b>-0.11</b>	<b>-0.10</b>	<b>-0.14</b>	<b>-0.14</b>	<b>-0.19</b>	<b>-0.18</b>	<b>-0.12</b>	<b>-0.44</b>	<b>-0.59</b>	0.08	<b>-0.39</b>	<b>-0.51</b>
Eh	<b>-0.26</b>		<b>-0.12</b>	<b>-0.18</b>	0.16	0.13	0.09	0.07	0.05	0.02	0.02	0.01	<b>-0.01</b>	0.00	0.00	0.02	0.01	0.05	<b>-0.02</b>	0.04	0.01	<b>-0.32</b>	<b>-0.08</b>	<b>-0.41</b>
EC	<b>-0.65</b>	<b>-0.12</b>		<b>0.91</b>	<b>0.39</b>	<b>0.48</b>	<b>0.50</b>	<b>0.51</b>	<b>0.56</b>	<b>0.53</b>	<b>0.52</b>	<b>0.50</b>	<b>0.51</b>	<b>0.49</b>	<b>0.53</b>	<b>0.53</b>	<b>0.58</b>	<b>0.57</b>	<b>0.52</b>	<b>0.79</b>	<b>0.85</b>	<b>0.28</b>	<b>0.61</b>	<b>0.77</b>
NA	<b>-0.62</b>	<b>-0.18</b>	<b>0.91</b>		<b>0.38</b>	<b>0.47</b>	<b>0.48</b>	<b>0.51</b>	<b>0.55</b>	<b>0.54</b>	<b>0.53</b>	<b>0.50</b>	<b>0.50</b>	<b>0.49</b>	<b>0.52</b>	<b>0.52</b>	<b>0.57</b>	<b>0.56</b>	<b>0.52</b>	<b>0.73</b>	<b>0.94</b>	<b>0.28</b>	<b>0.66</b>	<b>0.83</b>
La	<b>-0.17</b>	0.16	<b>0.39</b>	<b>0.38</b>		<b>0.98</b>	<b>0.97</b>	<b>0.95</b>	<b>0.90</b>	<b>0.85</b>	<b>0.87</b>	<b>0.85</b>	<b>0.81</b>	<b>0.80</b>	<b>0.78</b>	<b>0.77</b>	<b>0.76</b>	<b>0.75</b>	<b>0.78</b>	<b>0.50</b>	<b>0.45</b>	<b>0.23</b>	<b>0.27</b>	0.15
Ce	<b>-0.21</b>	0.13	<b>0.48</b>	<b>0.47</b>	<b>0.98</b>		<b>0.99</b>	<b>0.97</b>	<b>0.94</b>	<b>0.89</b>	<b>0.91</b>	<b>0.89</b>	<b>0.86</b>	<b>0.84</b>	<b>0.83</b>	<b>0.82</b>	<b>0.82</b>	<b>0.81</b>	<b>0.83</b>	<b>0.58</b>	<b>0.53</b>	<b>0.26</b>	<b>0.37</b>	<b>0.21</b>
Pr	<b>-0.21</b>	0.09	<b>0.50</b>	<b>0.48</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>		<b>0.99</b>	<b>0.97</b>	<b>0.92</b>	<b>0.94</b>	<b>0.92</b>	<b>0.90</b>	<b>0.89</b>	<b>0.88</b>	<b>0.87</b>	<b>0.86</b>	<b>0.86</b>	<b>0.88</b>	<b>0.59</b>	<b>0.54</b>	<b>0.30</b>	<b>0.39</b>	<b>0.23</b>
Nd	<b>-0.21</b>	0.07	<b>0.51</b>	<b>0.51</b>	<b>0.95</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>		<b>0.99</b>	<b>0.95</b>	<b>0.96</b>	<b>0.94</b>	<b>0.93</b>	<b>0.91</b>	<b>0.91</b>	<b>0.90</b>	<b>0.90</b>	<b>0.89</b>	<b>0.91</b>	<b>0.60</b>	<b>0.56</b>	<b>0.34</b>	<b>0.43</b>	<b>0.25</b>
Sm	<b>-0.20</b>	0.05	<b>0.56</b>	<b>0.55</b>	<b>0.90</b>	<b>0.94</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>		<b>0.97</b>	<b>0.99</b>	<b>0.97</b>	<b>0.96</b>	<b>0.95</b>	<b>0.95</b>	<b>0.94</b>	<b>0.94</b>	<b>0.93</b>	<b>0.95</b>	<b>0.65</b>	<b>0.60</b>	<b>0.38</b>	<b>0.47</b>	<b>0.28</b>
Eu	<b>-0.17</b>	0.02	<b>0.53</b>	<b>0.54</b>	<b>0.85</b>	<b>0.89</b>	<b>0.92</b>	<b>0.95</b>	<b>0.97</b>		<b>0.97</b>	<b>0.97</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.95</b>	<b>0.95</b>	<b>0.94</b>	<b>0.95</b>	<b>0.63</b>	<b>0.59</b>	<b>0.48</b>	<b>0.47</b>	<b>0.29</b>
Gd	<b>-0.16</b>	0.02	<b>0.52</b>	<b>0.53</b>	<b>0.87</b>	<b>0.91</b>	<b>0.94</b>	<b>0.96</b>	<b>0.99</b>	<b>0.97</b>		<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.94</b>	<b>0.97</b>	<b>0.61</b>	<b>0.58</b>	<b>0.43</b>	<b>0.47</b>
Tb	<b>-0.13</b>	0.01	<b>0.50</b>	<b>0.50</b>	<b>0.85</b>	<b>0.89</b>	<b>0.92</b>	<b>0.94</b>	<b>0.97</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>		<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.97</b>	<b>0.96</b>	<b>0.95</b>	<b>0.98</b>	<b>0.59</b>	<b>0.55</b>	<b>0.45</b>	<b>0.46</b>	<b>0.25</b>
Dy	<b>-0.11</b>	<b>-0.01</b>	<b>0.51</b>	<b>0.50</b>	<b>0.81</b>	<b>0.86</b>	<b>0.90</b>	<b>0.93</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>		<b>1.00</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.97</b>	<b>0.96</b>	<b>0.99</b>	<b>0.60</b>	<b>0.56</b>	<b>0.47</b>	<b>0.48</b>	<b>0.26</b>
Ho	<b>-0.10</b>	0.00	<b>0.49</b>	<b>0.49</b>	<b>0.80</b>	<b>0.84</b>	<b>0.89</b>	<b>0.91</b>	<b>0.95</b>	<b>0.96</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>1.00</b>		<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>	<b>0.59</b>	<b>0.55</b>	<b>0.47</b>	<b>0.47</b>	<b>0.25</b>
Er	<b>-0.14</b>	0.00	<b>0.53</b>	<b>0.52</b>	<b>0.78</b>	<b>0.83</b>	<b>0.88</b>	<b>0.91</b>	<b>0.95</b>	<b>0.96</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>		<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.62</b>	<b>0.58</b>	<b>0.48</b>	<b>0.51</b>	<b>0.27</b>
Tm	<b>-0.14</b>	0.02	<b>0.53</b>	<b>0.52</b>	<b>0.77</b>	<b>0.82</b>	<b>0.87</b>	<b>0.90</b>	<b>0.94</b>	<b>0.95</b>	<b>0.96</b>	<b>0.97</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>		<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.62</b>	<b>0.59</b>	<b>0.47</b>	<b>0.50</b>	<b>0.25</b>
Yb	<b>-0.19</b>	0.01	<b>0.58</b>	<b>0.57</b>	<b>0.76</b>	<b>0.82</b>	<b>0.86</b>	<b>0.90</b>	<b>0.94</b>	<b>0.95</b>	<b>0.96</b>	<b>0.96</b>	<b>0.97</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>		<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.66</b>	<b>0.63</b>	<b>0.48</b>	<b>0.54</b>	<b>0.31</b>
Lu	<b>-0.18</b>	0.05	<b>0.57</b>	<b>0.56</b>	<b>0.75</b>	<b>0.81</b>	<b>0.86</b>	<b>0.89</b>	<b>0.93</b>	<b>0.94</b>	<b>0.94</b>	<b>0.95</b>	<b>0.96</b>	<b>0.97</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>		<b>0.97</b>	<b>0.65</b>	<b>0.63</b>	<b>0.46</b>	<b>0.54</b>	<b>0.27</b>
Y	<b>-0.12</b>	<b>-0.02</b>	<b>0.52</b>	<b>0.52</b>	<b>0.78</b>	<b>0.83</b>	<b>0.88</b>	<b>0.91</b>	<b>0.95</b>	<b>0.95</b>	<b>0.97</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>	<b>0.98</b>	<b>0.98</b>	<b>0.97</b>		<b>0.60</b>	<b>0.58</b>	<b>0.46</b>	<b>0.50</b>	<b>0.27</b>
Sc	<b>-0.44</b>	0.04	<b>0.79</b>	<b>0.73</b>	<b>0.50</b>	<b>0.58</b>	<b>0.59</b>	<b>0.60</b>	<b>0.65</b>	<b>0.63</b>	<b>0.61</b>	<b>0.59</b>	<b>0.60</b>	<b>0.59</b>	<b>0.62</b>	<b>0.62</b>	<b>0.66</b>	<b>0.65</b>	<b>0.60</b>		<b>0.78</b>	<b>0.27</b>	<b>0.58</b>	<b>0.52</b>
Al	<b>-0.59</b>	0.01	<b>0.85</b>	<b>0.94</b>	<b>0.45</b>	<b>0.53</b>	<b>0.54</b>	<b>0.56</b>	<b>0.60</b>	<b>0.59</b>	<b>0.58</b>	<b>0.55</b>	<b>0.56</b>	<b>0.55</b>	<b>0.58</b>	<b>0.59</b>	<b>0.63</b>	<b>0.63</b>	<b>0.58</b>	<b>0.78</b>		<b>0.22</b>	<b>0.69</b>	<b>0.66</b>
Ca	0.08	<b>-0.32</b>	<b>0.28</b>	<b>0.28</b>	<b>0.23</b>	<b>0.26</b>	<b>0.30</b>	<b>0.34</b>	<b>0.38</b>	<b>0.48</b>	<b>0.43</b>	<b>0.45</b>	<b>0.47</b>	<b>0.47</b>	<b>0.48</b>	<b>0.47</b>	<b>0.48</b>	<b>0.46</b>	<b>0.46</b>	<b>0.27</b>	<b>0.22</b>		<b>0.22</b>	<b>0.21</b>
Cu	<b>-0.39</b>	<b>-0.08</b>	<b>0.61</b>	<b>0.66</b>	<b>0.27</b>	<b>0.37</b>	<b>0.39</b>	<b>0.43</b>	<b>0.47</b>	<b>0.47</b>	<b>0.47</b>	<b>0.46</b>	<b>0.48</b>	<b>0.47</b>	<b>0.51</b>	<b>0.50</b>	<b>0.54</b>	<b>0.54</b>	<b>0.50</b>	<b>0.58</b>	<b>0.69</b>	<b>0.22</b>		<b>0.39</b>
Fe	<b>-0.51</b>	<b>-0.41</b>	<b>0.77</b>	<b>0.83</b>	<b>0.15</b>	<b>0.21</b>	<b>0.23</b>	<b>0.25</b>	<b>0.28</b>	<b>0.29</b>	<b>0.27</b>	<b>0.25</b>	<b>0.26</b>	<b>0.25</b>	<b>0.27</b>	<b>0.25</b>	<b>0.31</b>	<b>0.27</b>	<b>0.25</b>	<b>0.52</b>	<b>0.66</b>	<b>0.21</b>	<b>0.39</b>	
K	<b>0.23</b>	<b>-0.26</b>	<b>-0.24</b>	<b>-0.32</b>	<b>-0.39</b>	<b>-0.41</b>	<b>-0.38</b>	<b>-0.37</b>	<b>-0.38</b>	<b>-0.34</b>	<b>-0.37</b>	<b>-0.36</b>	<b>-0.33</b>	<b>-0.32</b>	<b>-0.34</b>	<b>-0.33</b>	<b>-0.34</b>	<b>-0.35</b>	<b>-0.34</b>	<b>-0.37</b>	<b>-0.47</b>	<b>0.04</b>	<b>-0.21</b>	<b>-0.13</b>
Mg	<b>-0.25</b>	<b>-0.07</b>	<b>0.66</b>	<b>0.73</b>	<b>0.47</b>	<b>0.54</b>	<b>0.57</b>	<b>0.59</b>	<b>0.65</b>	<b>0.67</b>	<b>0.67</b>	<b>0.66</b>	<b>0.67</b>	<b>0.67</b>	<b>0.69</b>	<b>0.68</b>	<b>0.71</b>	<b>0.71</b>	<b>0.68</b>	<b>0.59</b>	<b>0.76</b>	<b>0.58</b>	<b>0.43</b>	<b>0.43</b>
Mn	<b>-0.11</b>	<b>-0.12</b>	<b>0.47</b>	<b>0.53</b>	<b>0.35</b>	<b>0.43</b>	<b>0.46</b>	<b>0.51</b>	<b>0.56</b>	<b>0.62</b>	<b>0.60</b>	<b>0.59</b>	<b>0.62</b>	<b>0.62</b>	<b>0.65</b>	<b>0.64</b>	<b>0.67</b>	<b>0.68</b>	<b>0.62</b>	<b>0.46</b>	<b>0.55</b>	<b>0.68</b>	<b>0.54</b>	<b>0.22</b>
P	<b>-0.36</b>	<b>-0.14</b>	<b>0.64</b>	<b>0.65</b>	<b>0.20</b>	<b>0.27</b>	<b>0.30</b>	<b>0.35</b>	<b>0.40</b>	<b>0.39</b>	<b>0.42</b>	<b>0.41</b>	<b>0.43</b>	<b>0.43</b>	<b>0.44</b>	<b>0.43</b>	<b>0.47</b>	<b>0.45</b>	<b>0.44</b>	<b>0.50</b>	<b>0.61</b>	<b>0.30</b>	<b>0.61</b>	<b>0.53</b>
S	<b>-0.60</b>	<b>-0.16</b>	<b>0.91</b>	<b>0.98</b>	<b>0.40</b>	<b>0.48</b>	<b>0.50</b>	<b>0.52</b>	<b>0.56</b>	<b>0.57</b>	<b>0.55</b>	<b>0.53</b>	<b>0.53</b>	<b>0.52</b>	<b>0.55</b>	<b>0.55</b>	<b>0.60</b>	<b>0.59</b>	<b>0.54</b>	<b>0.72</b>	<b>0.93</b>	<b>0.37</b>	<b>0.62</b>	<b>0.79</b>
Si	<b>-0.54</b>	<b>-0.14</b>	<b>0.58</b>	<b>0.65</b>	<b>0.34</b>	<b>0.37</b>	<b>0.38</b>	<b>0.39</b>	<b>0.42</b>	<b>0.38</b>	<b>0.40</b>	<b>0.38</b>	<b>0.38</b>	<b>0.36</b>	<b>0.38</b>	<b>0.35</b>	<b>0.39</b>	<b>0.36</b>	<b>0.38</b>	<b>0.52</b>	<b>0.66</b>	<b>0.21</b>	<b>0.49</b>	<b>0.52</b>
Zn	<b>-0.19</b>	<b>-0.21</b>	<b>0.54</b>	<b>0.58</b>	<b>0.28</b>	<b>0.38</b>	<b>0.41</b>	<b>0.45</b>	<b>0.49</b>	<b>0.52</b>	<b>0.50</b>	<b>0.53</b>	<b>0.51</b>	<b>0.53</b>	<b>0.51</b>	<b>0.56</b>	<b>0.53</b>	<b>0.52</b>	<b>0.47</b>	<b>0.53</b>	<b>0.52</b>	<b>0.53</b>	<b>0.77</b>	<b>0.36</b>
As	<b>-0.45</b>	<b>-0.26</b>	<b>0.52</b>	<b>0.47</b>	<b>-0.01</b>	<b>0.03</b>	<b>0.03</b>	<b>0.05</b>	<b>0.06</b>	<b>0.06</b>	<b>0.04</b>	<b>0.03</b>	<b>0.04</b>	<b>0.03</b>	<b>0.05</b>	<b>0.02</b>	<b>0.08</b>	<b>0.03</b>	<b>0.04</b>	<b>0.29</b>	<b>0.29</b>	<b>0.09</b>	<b>0.31</b>	<b>0.69</b>
Be	<b>-0.05</b>	<b>-0.08</b>	<b>0.42</b>	<b>0.42</b>	<b>0.55</b>	<b>0.60</b>	<b>0.65</b>	<b>0.68</b>	<b>0.73</b>	<b>0.76</b>	<b>0.76</b>	<b>0.76</b>	<b>0.79</b>	<b>0.78</b>	<b>0.80</b>	<b>0.76</b>	<b>0.78</b>	<b>0.75</b>	<b>0.77</b>	<b>0.52</b>	<b>0.44</b>	<b>0.54</b>	<b>0.44</b>	<b>0.25</b>
Cd	<b>-0.21</b>	<b>-0.13</b>	<b>0.56</b>	<b>0.53</b>	<b>0.32</b>	<b>0.43</b>	<b>0.46</b>	<b>0.51</b>	<b>0.56</b>	<b>0.57</b>	<b>0.57</b>	<b>0.56</b>	<b>0.60</b>	<b>0.59</b>	<b>0.61</b>	<b>0.60</b>	<b>0.65</b>	<b>0.63</b>	<b>0.60</b>	<b>0.57</b>	<b>0.52</b>	<b>0.42</b>	<b>0.78</b>	<b>0.29</b>
Co	<b>-0.41</b>	0.07	<b>0.72</b>	<b>0.70</b>	<b>0.46</b>	<b>0.56</b>	<b>0.58</b>	<b>0.61</b>	<b>0.65</b>	<b>0.66</b>	<b>0.63</b>	<b>0.60</b>	<b>0.62</b>	<b>0.61</b>	<b>0.65</b>	<b>0.67</b>	<b>0.72</b>	<b>0.73</b>	<b>0.65</b>	<b>0.72</b>	<b>0.77</b>	<b>0.21</b>	<b>0.61</b>	<b>0.42</b>
Cr	<b>-0.71</b>	0.04	<b>0.77</b>	<b>0.74</b>	<b>0.19</b>	<b>0.26</b>	<b>0.28</b>	<b>0.31</b>	<b>0.34</b>	<b>0.38</b>	<b>0.32</b>	<b></b>												

Tabla AP. A.2. (continuación).

Variables	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Si	Zn	As	Be	Cd	Co	Cr	Ga	Li	Ni	Pb	Rb	Sr	Th	U	LREE	MREE	HREE
pH	<b>-0.51</b>	<b>0.23</b>	<b>-0.25</b>	-0.11	<b>-0.36</b>	<b>-0.60</b>	<b>-0.54</b>	-0.19	<b>-0.45</b>	<b>-0.05</b>	<b>-0.21</b>	<b>-0.41</b>	<b>-0.71</b>	<b>-0.59</b>	<b>-0.44</b>	<b>-0.26</b>	0.14	0.17	0.19	<b>-0.39</b>	<b>-0.31</b>	<b>-0.20</b>	-0.15	-0.16
Eh	<b>-0.41</b>	<b>-0.26</b>	-0.07	-0.12	-0.14	-0.16	-0.14	<b>-0.21</b>	<b>-0.26</b>	-0.08	-0.13	0.07	0.04	-0.07	0.13	0.05	-0.07	<b>-0.38</b>	0.07	<b>0.21</b>	-0.07	0.11	0.01	0.01
EC	<b>0.77</b>	<b>-0.24</b>	<b>0.66</b>	<b>0.47</b>	<b>0.64</b>	<b>0.91</b>	<b>0.58</b>	<b>0.54</b>	<b>0.52</b>	<b>0.42</b>	<b>0.56</b>	<b>0.72</b>	<b>0.77</b>	<b>0.72</b>	<b>0.68</b>	<b>0.51</b>	<b>-0.23</b>	0.00	-0.03	<b>0.58</b>	<b>0.70</b>	<b>0.48</b>	<b>0.52</b>	<b>0.55</b>
NA	<b>0.83</b>	<b>-0.32</b>	<b>0.73</b>	<b>0.53</b>	<b>0.65</b>	<b>0.98</b>	<b>0.65</b>	<b>0.58</b>	<b>0.47</b>	<b>0.42</b>	<b>0.53</b>	<b>0.70</b>	<b>0.74</b>	<b>0.70</b>	<b>0.65</b>	<b>0.50</b>	<b>-0.21</b>	-0.02	-0.05	<b>0.56</b>	<b>0.66</b>	<b>0.47</b>	<b>0.52</b>	<b>0.54</b>
La	0.15	<b>-0.39</b>	<b>0.47</b>	<b>0.35</b>	0.20	<b>0.40</b>	<b>0.34</b>	<b>0.28</b>	-0.01	<b>0.55</b>	<b>0.32</b>	<b>0.46</b>	0.19	<b>0.41</b>	<b>0.51</b>	<b>0.40</b>	<b>-0.31</b>	-0.17	<b>0.28</b>	<b>0.48</b>	<b>0.54</b>	<b>0.98</b>	<b>0.85</b>	<b>0.78</b>
Ce	<b>0.21</b>	<b>-0.41</b>	<b>0.54</b>	<b>0.43</b>	<b>0.27</b>	<b>0.48</b>	<b>0.37</b>	<b>0.38</b>	0.03	<b>0.60</b>	<b>0.43</b>	<b>0.56</b>	<b>0.26</b>	<b>0.43</b>	<b>0.59</b>	<b>0.48</b>	<b>-0.33</b>	-0.19	<b>0.21</b>	<b>0.51</b>	<b>0.63</b>	<b>1.00</b>	<b>0.89</b>	<b>0.84</b>
Pr	<b>0.23</b>	<b>-0.38</b>	<b>0.57</b>	<b>0.46</b>	<b>0.30</b>	<b>0.50</b>	<b>0.38</b>	<b>0.41</b>	0.03	<b>0.65</b>	<b>0.46</b>	<b>0.58</b>	<b>0.28</b>	<b>0.43</b>	<b>0.63</b>	<b>0.52</b>	<b>-0.35</b>	-0.16	<b>0.20</b>	<b>0.48</b>	<b>0.67</b>	<b>1.00</b>	<b>0.93</b>	<b>0.88</b>
Nd	<b>0.25</b>	<b>-0.37</b>	<b>0.59</b>	<b>0.51</b>	<b>0.35</b>	<b>0.52</b>	<b>0.39</b>	<b>0.45</b>	0.05	<b>0.68</b>	<b>0.51</b>	<b>0.61</b>	<b>0.31</b>	<b>0.43</b>	<b>0.67</b>	<b>0.57</b>	<b>-0.36</b>	-0.15	0.20	<b>0.46</b>	<b>0.70</b>	<b>0.99</b>	<b>0.95</b>	<b>0.91</b>
Sm	<b>0.28</b>	<b>-0.38</b>	<b>0.65</b>	<b>0.56</b>	<b>0.40</b>	<b>0.56</b>	<b>0.42</b>	<b>0.49</b>	0.06	<b>0.73</b>	<b>0.56</b>	<b>0.65</b>	<b>0.34</b>	<b>0.44</b>	<b>0.71</b>	<b>0.61</b>	<b>-0.37</b>	-0.15	0.18	<b>0.48</b>	<b>0.76</b>	<b>0.96</b>	<b>0.98</b>	<b>0.95</b>
Eu	<b>0.29</b>	<b>-0.34</b>	<b>0.67</b>	<b>0.62</b>	<b>0.39</b>	<b>0.57</b>	<b>0.38</b>	<b>0.52</b>	0.06	<b>0.76</b>	<b>0.57</b>	<b>0.66</b>	<b>0.38</b>	<b>0.41</b>	<b>0.74</b>	<b>0.69</b>	<b>-0.37</b>	-0.16	<b>0.28</b>	<b>0.46</b>	<b>0.73</b>	<b>0.91</b>	<b>0.98</b>	<b>0.96</b>
Gd	<b>0.27</b>	<b>-0.37</b>	<b>0.67</b>	<b>0.60</b>	<b>0.42</b>	<b>0.55</b>	<b>0.40</b>	<b>0.52</b>	0.04	<b>0.76</b>	<b>0.57</b>	<b>0.63</b>	<b>0.32</b>	<b>0.39</b>	<b>0.71</b>	<b>0.64</b>	<b>-0.36</b>	-0.17	<b>0.22</b>	<b>0.44</b>	<b>0.74</b>	<b>0.93</b>	<b>1.00</b>	<b>0.97</b>
Tb	<b>0.25</b>	<b>-0.36</b>	<b>0.66</b>	<b>0.59</b>	<b>0.41</b>	<b>0.53</b>	<b>0.38</b>	<b>0.50</b>	0.03	<b>0.76</b>	<b>0.56</b>	<b>0.60</b>	<b>0.30</b>	<b>0.37</b>	<b>0.70</b>	<b>0.64</b>	<b>-0.35</b>	-0.16	<b>0.24</b>	<b>0.44</b>	<b>0.72</b>	<b>0.91</b>	<b>1.00</b>	<b>0.98</b>
Dy	<b>0.26</b>	<b>-0.33</b>	<b>0.67</b>	<b>0.62</b>	<b>0.43</b>	<b>0.53</b>	<b>0.38</b>	<b>0.53</b>	0.04	<b>0.79</b>	<b>0.60</b>	<b>0.62</b>	<b>0.32</b>	<b>0.37</b>	<b>0.71</b>	<b>0.67</b>	<b>-0.34</b>	-0.15	<b>0.24</b>	<b>0.41</b>	<b>0.73</b>	<b>0.89</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>
Ho	<b>0.25</b>	<b>-0.32</b>	<b>0.67</b>	<b>0.62</b>	<b>0.43</b>	<b>0.52</b>	<b>0.36</b>	<b>0.51</b>	0.03	<b>0.78</b>	<b>0.59</b>	<b>0.61</b>	<b>0.31</b>	<b>0.35</b>	<b>0.70</b>	<b>0.68</b>	<b>-0.34</b>	-0.16	<b>0.25</b>	<b>0.40</b>	<b>0.72</b>	<b>0.87</b>	<b>0.99</b>	<b>0.99</b>
Er	<b>0.27</b>	<b>-0.34</b>	<b>0.69</b>	<b>0.65</b>	<b>0.44</b>	<b>0.55</b>	<b>0.38</b>	<b>0.53</b>	0.05	<b>0.80</b>	<b>0.61</b>	<b>0.65</b>	<b>0.36</b>	<b>0.37</b>	<b>0.74</b>	<b>0.71</b>	<b>-0.34</b>	-0.16	<b>0.23</b>	<b>0.41</b>	<b>0.75</b>	<b>0.86</b>	<b>0.98</b>	<b>1.00</b>
Tm	<b>0.25</b>	<b>-0.33</b>	<b>0.68</b>	<b>0.64</b>	<b>0.43</b>	<b>0.55</b>	<b>0.35</b>	<b>0.51</b>	0.02	<b>0.76</b>	<b>0.60</b>	<b>0.67</b>	<b>0.36</b>	<b>0.35</b>	<b>0.75</b>	<b>0.72</b>	<b>-0.34</b>	-0.17	<b>0.26</b>	<b>0.40</b>	<b>0.74</b>	<b>0.85</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>
Yb	<b>0.31</b>	<b>-0.34</b>	<b>0.71</b>	<b>0.67</b>	<b>0.47</b>	<b>0.60</b>	<b>0.39</b>	<b>0.56</b>	0.08	<b>0.78</b>	<b>0.65</b>	<b>0.72</b>	<b>0.42</b>	<b>0.39</b>	<b>0.78</b>	<b>0.74</b>	<b>-0.35</b>	-0.18	<b>0.23</b>	<b>0.43</b>	<b>0.78</b>	<b>0.85</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>
Lu	<b>0.27</b>	<b>-0.35</b>	<b>0.71</b>	<b>0.68</b>	<b>0.45</b>	<b>0.59</b>	<b>0.36</b>	<b>0.53</b>	0.03	<b>0.75</b>	<b>0.63</b>	<b>0.73</b>	<b>0.41</b>	<b>0.36</b>	<b>0.79</b>	<b>0.76</b>	<b>-0.35</b>	-0.20	<b>0.24</b>	<b>0.41</b>	<b>0.75</b>	<b>0.84</b>	<b>0.95</b>	<b>0.99</b>
Y	<b>0.27</b>	<b>-0.34</b>	<b>0.68</b>	<b>0.62</b>	<b>0.44</b>	<b>0.54</b>	<b>0.38</b>	<b>0.52</b>	0.04	<b>0.77</b>	<b>0.60</b>	<b>0.65</b>	<b>0.33</b>	<b>0.36</b>	<b>0.70</b>	<b>0.68</b>	<b>-0.34</b>	-0.17	<b>0.22</b>	<b>0.39</b>	<b>0.73</b>	<b>0.86</b>	<b>0.98</b>	<b>0.99</b>
Sc	<b>0.52</b>	<b>-0.37</b>	<b>0.59</b>	<b>0.46</b>	<b>0.50</b>	<b>0.72</b>	<b>0.52</b>	<b>0.47</b>	<b>0.29</b>	<b>0.52</b>	<b>0.57</b>	<b>0.72</b>	<b>0.70</b>	<b>0.59</b>	<b>0.68</b>	<b>0.53</b>	<b>-0.33</b>	-0.09	0.06	<b>0.63</b>	<b>0.78</b>	<b>0.58</b>	<b>0.61</b>	<b>0.64</b>
Al	<b>0.66</b>	<b>-0.47</b>	<b>0.76</b>	<b>0.55</b>	<b>0.61</b>	<b>0.93</b>	<b>0.66</b>	<b>0.53</b>	<b>0.29</b>	<b>0.44</b>	<b>0.52</b>	<b>0.77</b>	<b>0.74</b>	<b>0.60</b>	<b>0.73</b>	<b>0.57</b>	<b>-0.30</b>	-0.19	-0.08	<b>0.55</b>	<b>0.67</b>	<b>0.53</b>	<b>0.58</b>	<b>0.60</b>
Ca	<b>0.21</b>	0.04	<b>0.58</b>	<b>0.68</b>	<b>0.30</b>	<b>0.37</b>	<b>0.21</b>	<b>0.53</b>	0.09	<b>0.54</b>	<b>0.42</b>	<b>0.21</b>	<b>0.26</b>	0.11	<b>0.42</b>	<b>0.51</b>	-0.14	0.07	<b>0.48</b>	0.07	<b>0.41</b>	<b>0.28</b>	<b>0.46</b>	<b>0.48</b>
Cu	<b>0.39</b>	<b>-0.21</b>	<b>0.43</b>	<b>0.54</b>	<b>0.61</b>	<b>0.62</b>	<b>0.49</b>	<b>0.77</b>	<b>0.31</b>	<b>0.44</b>	<b>0.78</b>	<b>0.61</b>	<b>0.57</b>	<b>0.41</b>	<b>0.49</b>	<b>0.56</b>	-0.04	0.06	<b>-0.21</b>	<b>0.38</b>	<b>0.67</b>	<b>0.37</b>	<b>0.48</b>	<b>0.51</b>
Fe		-0.13	<b>0.43</b>	<b>0.22</b>	<b>0.53</b>	<b>0.79</b>	<b>0.52</b>	<b>0.36</b>	<b>0.69</b>	<b>0.25</b>	<b>0.29</b>	<b>0.42</b>	<b>0.63</b>	<b>0.75</b>	<b>0.38</b>	0.19	-0.09	0.16	-0.04	<b>0.49</b>	<b>0.46</b>	<b>0.21</b>	<b>0.27</b>	<b>0.28</b>
K	-0.13		<b>-0.33</b>	<b>-0.22</b>	-0.09	<b>-0.30</b>	<b>-0.49</b>	-0.11	0.14	<b>-0.29</b>	-0.10	<b>-0.39</b>	<b>-0.31</b>	<b>-0.23</b>	<b>-0.39</b>	<b>-0.26</b>	<b>0.41</b>	<b>0.57</b>	0.03	<b>-0.39</b>	<b>-0.29</b>	<b>-0.39</b>	<b>-0.36</b>	<b>-0.34</b>
Mg	<b>0.43</b>	<b>-0.33</b>		<b>0.79</b>	<b>0.49</b>	<b>0.80</b>	<b>0.42</b>	<b>0.54</b>	<b>0.06</b>	<b>0.57</b>	<b>0.46</b>	<b>0.66</b>	<b>0.46</b>	<b>0.33</b>	<b>0.71</b>	<b>0.65</b>	<b>-0.32</b>	-0.19	<b>0.24</b>	<b>0.36</b>	<b>0.59</b>	<b>0.55</b>	<b>0.67</b>	<b>0.69</b>
Mn	<b>0.22</b>	<b>-0.22</b>	<b>0.79</b>		<b>0.46</b>	<b>0.60</b>	<b>0.28</b>	<b>0.67</b>	0.00	<b>0.63</b>	<b>0.61</b>	<b>0.62</b>	<b>0.37</b>	<b>0.13</b>	<b>0.68</b>	<b>0.81</b>	<b>-0.23</b>	-0.14	0.18	0.17	<b>0.56</b>	<b>0.44</b>	<b>0.61</b>	<b>0.66</b>
P	<b>0.53</b>	-0.09	<b>0.49</b>	<b>0.46</b>		<b>0.64</b>	<b>0.40</b>	<b>0.59</b>	<b>0.49</b>	<b>0.37</b>	<b>0.56</b>	<b>0.42</b>	<b>0.51</b>	<b>0.48</b>	<b>0.48</b>	<b>0.41</b>	-0.09	0.16	-0.05	<b>0.38</b>	<b>0.55</b>	<b>0.28</b>	<b>0.43</b>	<b>0.45</b>
S	<b>0.79</b>	<b>-0.30</b>	<b>0.80</b>	<b>0.60</b>	<b>0.64</b>		<b>0.61</b>	<b>0.57</b>	<b>0.42</b>	<b>0.45</b>	<b>0.50</b>	<b>0.71</b>	<b>0.72</b>	<b>0.67</b>	<b>0.67</b>	<b>0.54</b>	<b>-0.22</b>	-0.04	0.02	<b>0.54</b>	<b>0.65</b>	<b>0.48</b>	<b>0.55</b>	<b>0.57</b>
Si	<b>0.52</b>	<b>-0.49</b>	<b>0.42</b>	<b>0.28</b>	<b>0.40</b>	<b>0.61</b>		<b>0.38</b>	<b>0.29</b>	<b>0.32</b>	<b>0.33</b>	<b>0.42</b>	<b>0.63</b>	<b>0.51</b>	<b>0.48</b>	<b>0.36</b>	<b>-0.29</b>	-0.15	-0.09	<b>0.33</b>	<b>0.46</b>	<b>0.38</b>	<b>0.40</b>	<b>0.38</b>
Zn	<b>0.36</b>	-0.11	<b>0.54</b>	<b>0.67</b>	<b>0.59</b>	<b>0.57</b>	<b>0.38</b>		<b>0.30</b>	<b>0.58</b>	<b>0.91</b>	<b>0.51</b>	<b>0.48</b>	<b>0.32</b>	<b>0.48</b>	<b>0.58</b>	-0.10	0.07	-0.06	<b>0.30</b>	<b>0.73</b>	<b>0.39</b>	<b>0.52</b>	<b>0.54</b>
As	<b>0.69</b>	0.14	0.06	0.00	<b>0.49</b>	<b>0.42</b>	<b>0.29</b>	<b>0.30</b>		<b>0.10</b>	<b>0.27</b>	<b>0.16</b>	<b>0.47</b>	<b>0.66</b>	0.19	0.02	0.15	<b>0.30</b>	-0.10	<b>0.41</b>	<b>0.31</b>	<b>0.03</b>	<b>0.05</b>	<b>0.05</b>
Be	<b>0.25</b>	<b>-0.29</b>	<b>0.57</b>	<b>0.63</b>	<b>0.37</b>	<b>0.45</b>	<b>0.32</b>	<b>0.58</b>	0.10		<b>0.61</b>	<b>0.49</b>	<b>0.33</b>	<b>0.38</b>	<b>0.58</b>	<b>0.58</b>	<b>-0.24</b>	0.00	<b>0.27</b>	<b>0.39</b>	<b>0.75</b>	<b>0.63</b>	<b>0.78</b>	<b>0.79</b>
Cd	<b>0.29</b>	-0.10	<b>0.46</b>	<b>0.61</b>	<b>0.56</b>	<b>0.50</b>	<b>0.33</b>	<b>0.91</b>	<b>0.27</b>	<b>0.61</b>		<b>0.58</b>	<b>0.48</b>	<b>0.32</b>	<b>0.55</b>	<b>0.63</b>	-0.14	0.02	-0.11	<b>0.30</b>	<b>0.80</b>	<b>0.44</b>	<b>0.58</b>	<b>0.62</b>
Co	<b>0.42</b>	<b>-0.39</b>	<b>0.66</b>	<b>0.62</b>	<b>0.42</b>	<b>0.71</b>	<b>0.42</b>	<b>0.51</b>	0.16	<b>0.49</b>	<b>0.58</b>		<b>0.65</b>	<b>0.39</b>	<b>0.78</b>	<b>0.73</b>	<b>-0.37</b>	<b>-0.30</b>	-0.03	<b>0.36</b>	<b>0.65</b>	<b>0.56</b>	<b>0.62</b>	<b>0.68</b>
Cr	<b>0.63</b>	<b>-0.31</b>	<b>0.46</b>	<b>0.37</b>	<b>0.51</b>	<b>0.72</b>	<b>0.63</b>	<b>0.48</b>	<b>0.47</b>	<b>0.33</b>	<b>0.48</b>	<b>0.65</b>		<b>0.61</b>	<b>0.67</b>	<b>0.55</b>	<b>-0.30</b>	<b>-0.21</b>	-0.11	<b>0.48</b>	<b>0.58</b>	<b>0.26</b>	<b>0.33</b>	<b>0.39</b>
Ga	<b>0.75</b>	<b>-0.23</b>	<b>0.33</b>	<b>0.13</b>	<b>0.48</b>																			

Tabla AP. A.3. Parámetros estadísticos de las muestras de AMD recogidas en la FPI (n = 126).

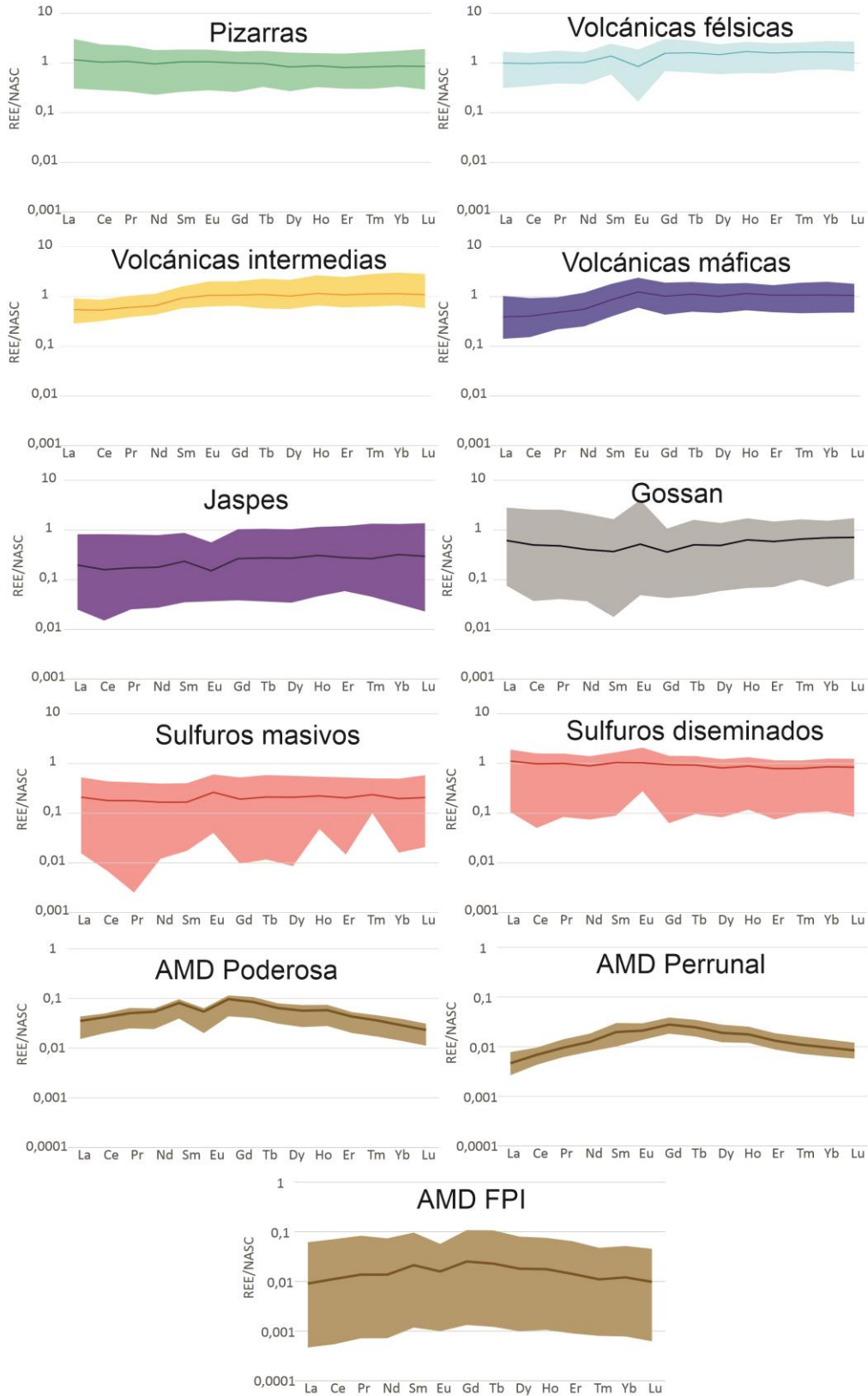
		N	Min	Max	Media	Mediana	SD	P25	P75
Q	l/s	126	0.01	50	2.1	0.5	6	0.2	1.5
pH		126	0.2	6.8	2.5	2.5	0.8	2.1	2.9
Eh	mV	125	267	815	625	627	89	569	684
EC	mS/cm	125	0.5	95.8	10.3	6	12.5	2.8	14.1
T <sup>a</sup>	°C	125	9.3	30.9	19.3	19.4	4.2	16.5	22.3
Acidez neta	mg/l CaCO <sub>3</sub>	126	18	79577	11453	4136	16406	1410	13179

Tabla AP. A.4. Parámetros estadísticos de la química de elementos disueltos de las muestras de AMD en la FPI (n = 126).

		N	Min	Max	Media	Mediana	SD	P25	P75
Al	mg/l	126	0.1	4121.4	707.4	271.0	990.3	84.3	790.0
Cu		126	0.0	972.7	99.0	22.8	171.3	8.0	120.5
Fe		126	0.1	35345.8	3051.1	633.8	6256.4	154.7	2524.7
Mg		126	8.6	8271.0	693.6	259.3	1142.8	120.7	701.4
Mn		126	0.1	881.2	79.0	31.0	126.9	12.9	75.7
SO <sub>4</sub>		126	102.8	78970.8	14131.4	5727.3	18688.2	2383.4	18352.5
Zn		126	0.3	2550.8	244.5	51.6	430.5	11.8	237.4
La	µg/l	126	<d.l	1975.0	239.8	107.4	334.9	36.9	300.1
Ce		126	8.8	5181.0	668.8	373.4	895.0	107.6	833.0
Pr		120	<d.l	658.4	93.0	48.4	122.1	16.7	121.0
Nd		126	5.6	2434.0	375.4	206.6	470.2	62.0	520.7
Sm		125	2.1	550.7	105.1	55.2	121.7	18.0	137.5
Eu		100	<d.l	70.7	19.9	12.6	17.9	6.2	28.7
Gd		126	2.2	563.2	112.0	58.2	126.8	21.0	148.0
Tb		101	<d.l	90.8	19.4	11.3	19.4	5.2	26.5
Dy		122	<d.l	462.6	93.1	48.8	107.0	20.6	120.1
Ho		101	<d.l	78.6	18.4	11.1	18.5	5.4	23.3
Er		115	<d.l	219.0	44.2	22.8	49.8	10.8	57.7
Tm		100	<d.l	23.8	5.5	3.3	5.4	2.0	6.8
Yb		112	<d.l	161.0	33.9	19.5	37.7	8.8	42.9
Lu		100	<d.l	21.8	4.7	2.7	4.7	1.9	5.8
Y		126	3.3	2234.0	400.0	207.4	484.7	73.9	521.3
As		126	2.0	1981733.0	27325.3	282.6	199147.2	23.2	2446.5
Be		99	<d.l	211.0	26.6	13.0	35.0	6.4	33.1
Bi		18	<d.l	6576.0	488.7	22.4	1540.8	9.7	146.7
Cd		126	2.0	15684.0	684.8	125.8	2055.4	27.4	424.6
Co		126	6.2	30850.0	4592.6	1607.0	6740.4	498.1	5680.0
Cr		111	1.5	9656.0	258.1	52.5	987.0	17.9	148.2
Ga		91	<d.l	8955.0	223.7	17.3	1075.9	7.1	55.8
Ge		31	<d.l	25.9	4.6	2.9	4.4	2.5	4.6
Mo		27	<d.l	2927.0	219.4	49.8	571.1	4.7	158.6
Nb		4	<d.l	14.9	8.0	7.6	6.7	2.4	13.2
Ni		126	2.0	10750.0	1268.3	481.7	2047.2	178.6	1286.3
Pb		99	<d.l	7643.0	288.9	44.8	860.0	17.7	169.4
Sb		54	<d.l	91185.0	2175.3	23.6	12696.2	6.7	65.2
Sc		107	<d.l	450.7	67.4	31.1	95.1	14.0	64.4
Se		94	<d.l	876.0	62.9	15.9	131.5	8.1	68.7
Sn		13	<d.l	2085.0	285.3	20.2	668.0	5.2	32.8
Ta		16	<d.l	11.1	4.8	3.6	2.9	2.3	7.1
V		82	<d.l	32782.0	713.4	57.4	3738.9	16.6	220.4
Zr		35	<d.l	1510.0	94.2	11.5	279.8	3.4	29.9

## AP. B. SUPLEMENTO DEL CAPÍTULO 3

**Figura AP. B.1.** Rango y patrón medio de REE para diferentes litologías de la FPI y el AMD de Poderosa, Perrunal y el total de la FPI.



**Figura AP. B.2.** Diagrama ternario con muestras de roca y AMD de la FPI (datos de este estudio y de la literatura. Consultar referencias de la literatura en la Tabla 3.1) según su contenido relativo promedio de LREE, MREE y HREE normalizado al NASC.

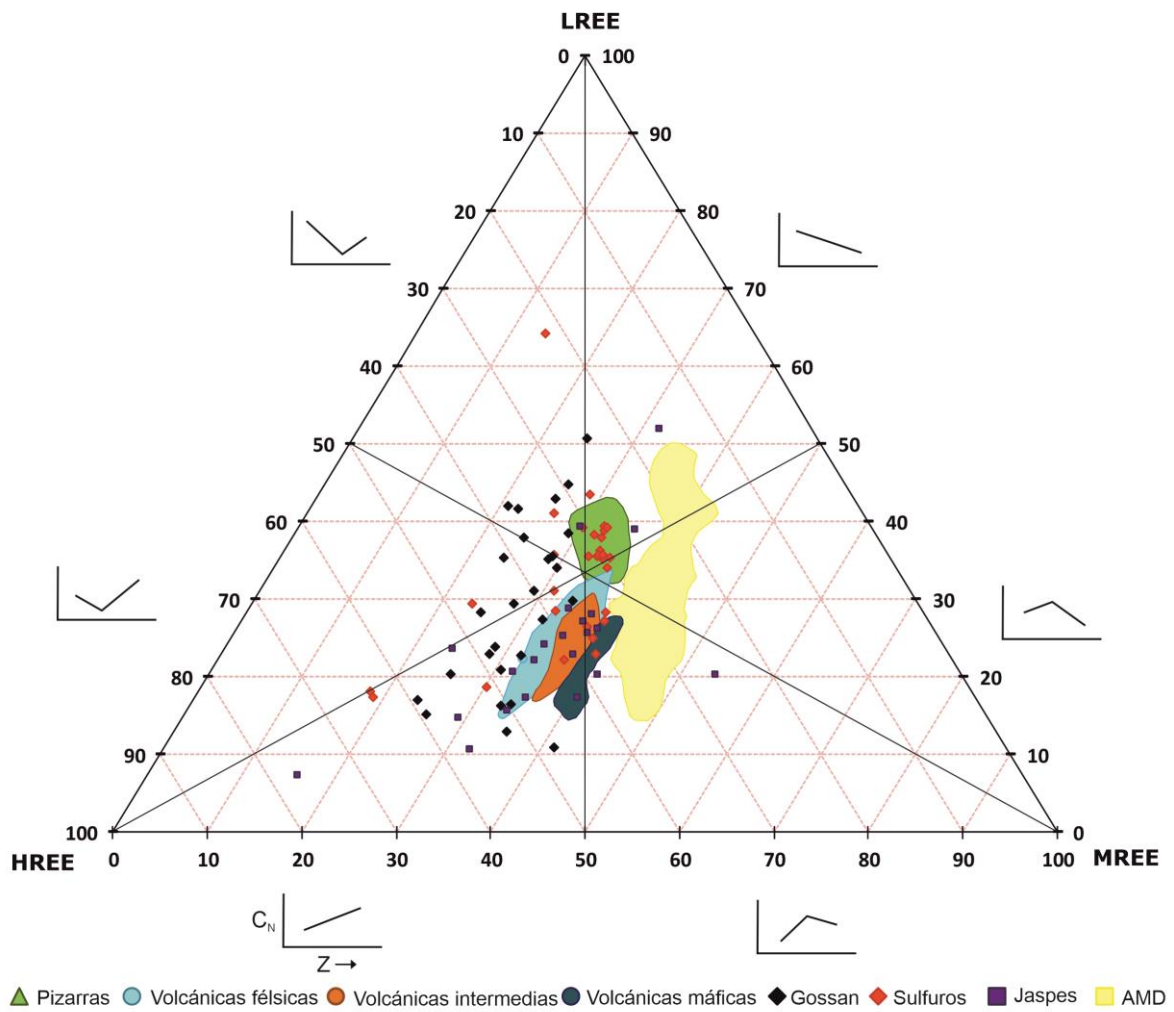
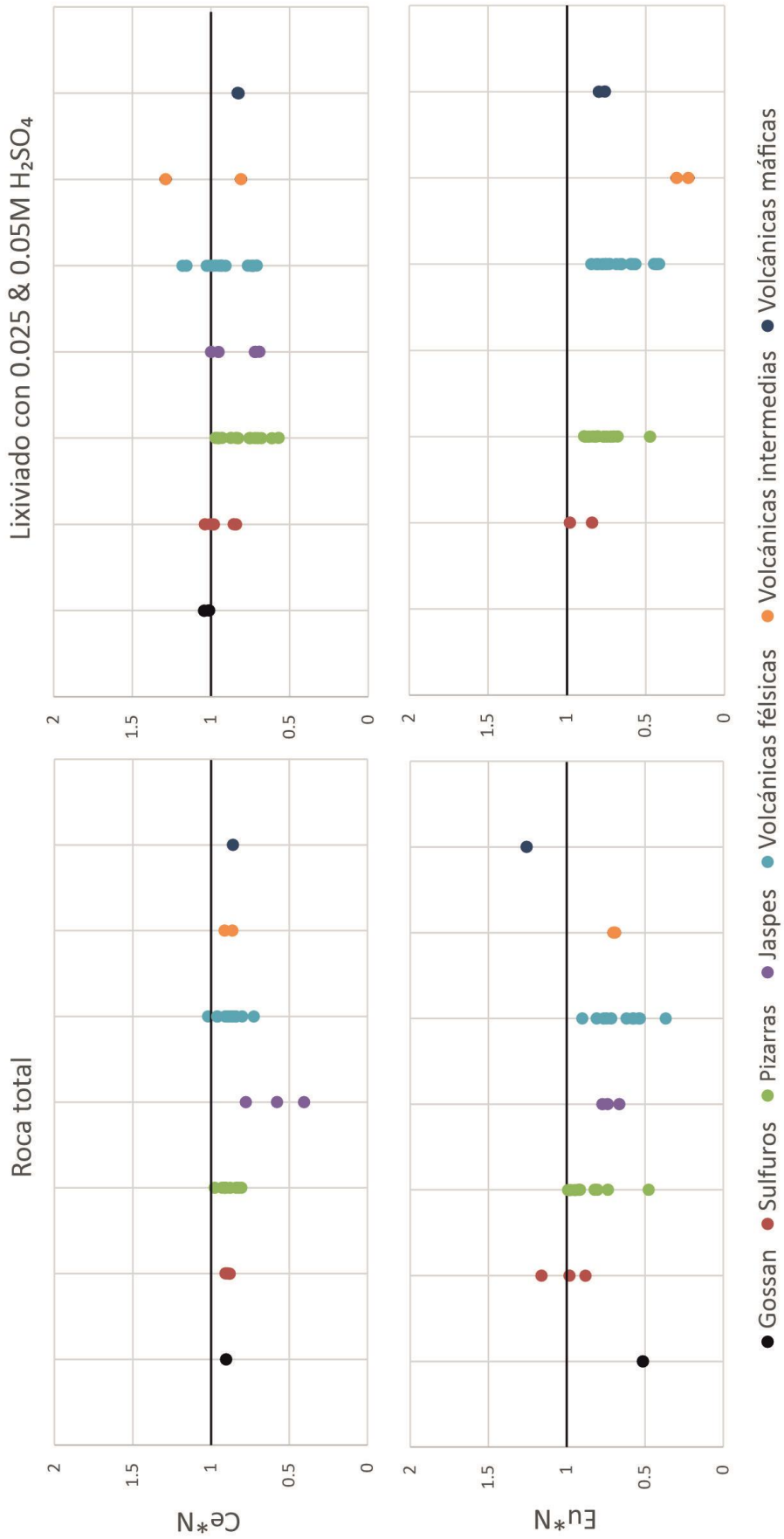


Figura AP .B.3. Anomalías de Ce y Eu en lixiviados (0,25 y 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y roca total.



**Figura AP. B.4.** Diagrama ternario con muestras de mina Poderosa (A) y Perrunal (B) según su contenido relativo en LREE, MREE y HREE normalizado al NASC. Los marcadores rellenos representan las muestras de roca total, mientras que los marcadores vacíos son las muestras de la lixiviación de roca con ácido sulfúrico.

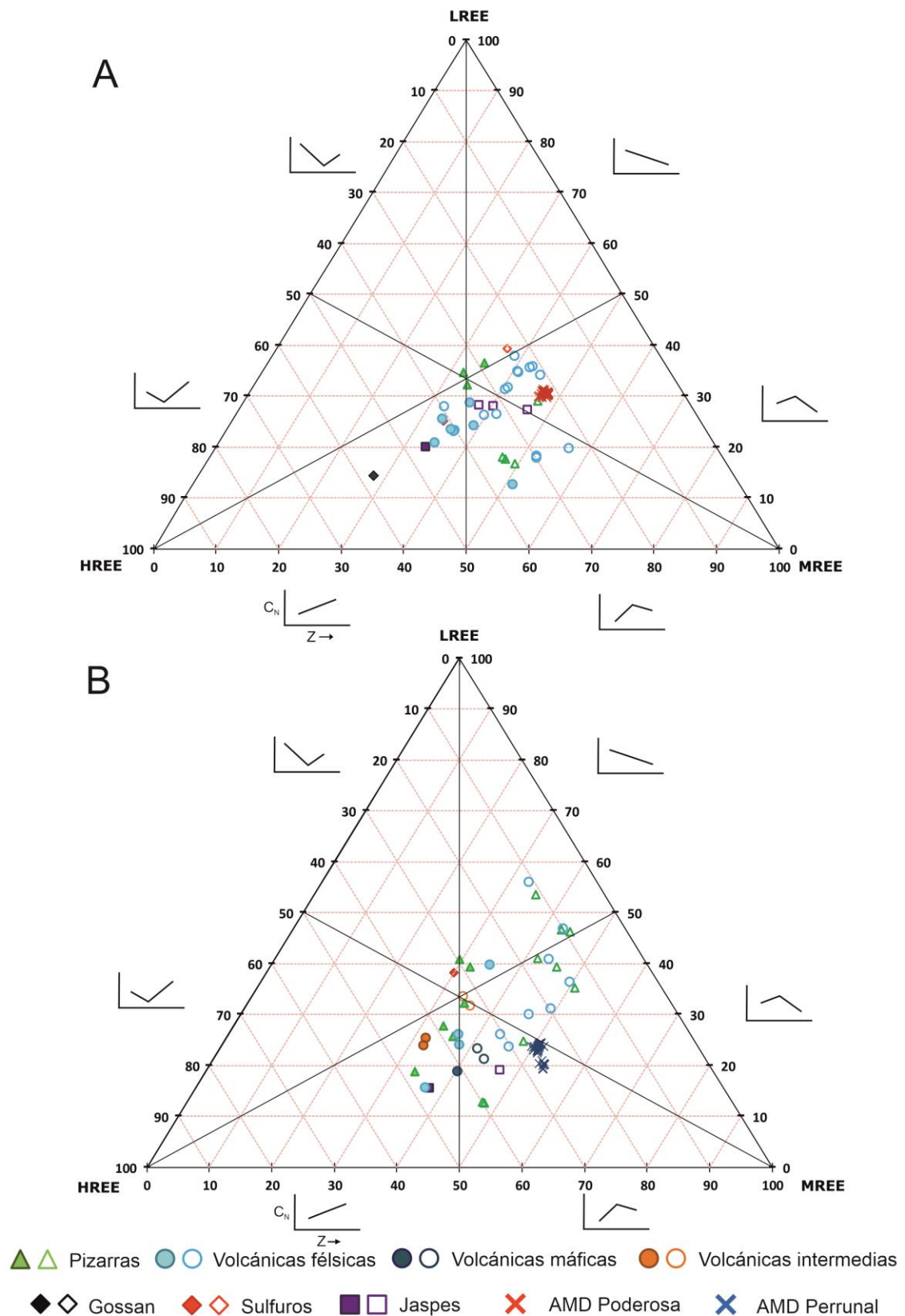
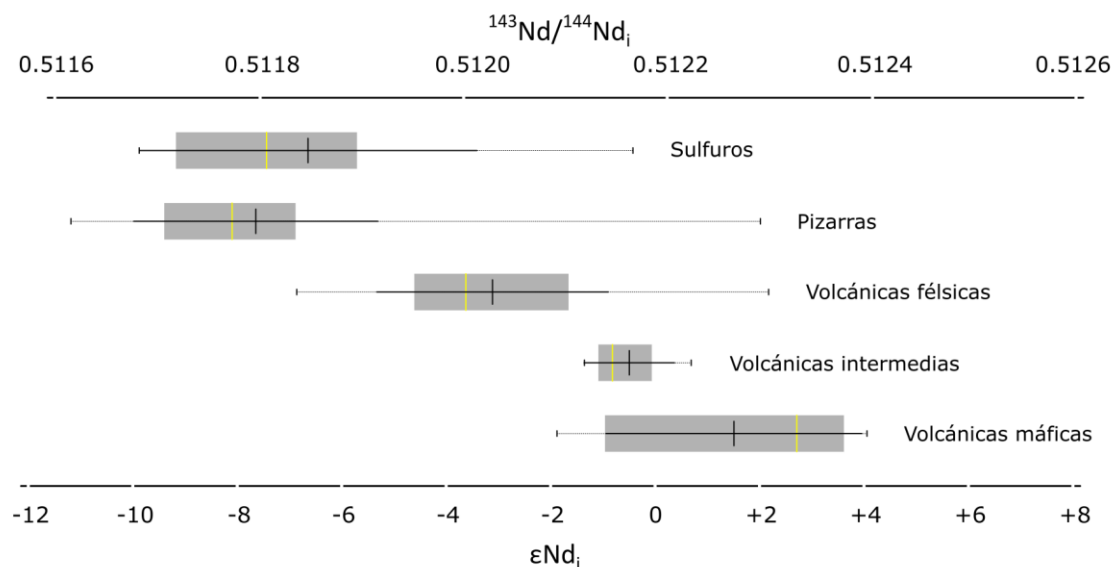


Tabla AP. B.1. Datos químicos del análisis de minerales mediante microsonda (%).

ID	Mineral	La2O3	Ce2O3	Pr2O3	Nd2O3	Sm2O3	Eu2O3	Gd2O3	Tb2O3	Dy2O3	Ho2O3	Er2O3	Tm2O3	Yb2O3	Lu2O3	Y2O3	P2O5	CaO	F	Total
1	Xenotima	-	0.037	0.084	0.122	0.426	0.089	2.117	0.766	6.397	1.211	3.307	-	1.736	0.254	45.683	32.770	0.268	0.137	95.346
2	Xenotima	-	0.080	0.099	0.067	0.264	0.050	1.680	0.671	6.227	1.234	4.117	0.042	2.930	0.438	42.392	31.069	0.098	0.060	91.493
3	Xenotima	-	-	0.092	0.086	0.272	0.057	1.298	0.498	5.188	1.209	3.868	0.109	3.136	0.502	41.120	30.117	0.215	0.242	87.945
4	Xenotima	0.021	-	0.084	0.051	0.130	0.048	1.418	0.646	5.739	1.131	3.965	0.129	2.814	0.469	40.272	30.073	0.107	0.231	87.232
5	Xenotima	-	0.059	0.004	0.037	0.235	0.042	2.023	0.613	5.361	1.104	3.437	0.027	2.531	0.392	39.724	29.300	0.150	0.239	85.177
6	Xenotima	-	0.052	0.094	0.143	0.274	0.085	1.419	0.596	5.544	1.300	4.124	0.173	3.289	0.506	39.165	27.190	0.047	0.029	84.032
7	Xenotima	0.036	0.068	0.009	0.182	0.197	0.020	1.088	0.497	4.826	1.066	4.253	0.091	3.973	0.545	38.419	27.607	0.460	0.680	83.754
8	Xenotima	-	0.039	0.010	0.049	0.206	0.034	1.770	0.621	5.194	1.044	3.474	0.062	2.967	0.475	38.873	28.340	0.166	0.183	83.430
9	Xenotima	-	-	-	0.090	0.269	0.081	1.554	0.572	5.709	1.021	4.087	0.092	3.083	0.450	38.228	27.644	0.119	0.027	83.015
10	Xenotima	-	0.029	0.036	0.036	0.214	0.084	1.119	0.520	5.145	1.038	4.181	0.269	4.250	0.631	37.385	27.300	0.177	0.507	82.708
11	Xenotima	0.089	0.230	0.092	0.220	0.351	0.134	1.572	0.563	5.186	0.974	3.427	0.022	2.661	0.302	36.813	27.712	0.172	0.321	80.706
12	Xenotima	0.059	0.051	0.005	0.093	0.144	0.048	0.855	0.390	4.482	0.983	4.422	0.160	4.315	0.688	35.889	26.420	0.567	0.791	80.029
13	Xenotima	-	0.064	0.042	0.071	0.143	0.037	1.010	0.461	4.489	1.015	3.600	0.188	3.010	0.341	36.441	26.443	0.143	0.248	77.646
14	Xenotima	-	0.017	0.008	0.044	0.209	0.064	2.180	0.746	5.631	1.018	3.048	-	2.022	0.349	36.307	24.788	0.171	0.289	76.796
15	Xenotima	0.009	0.020	0.037	0.077	0.206	0.086	1.346	0.515	4.003	0.931	3.098	-	2.423	0.249	34.563	25.591	0.113	0.227	73.526
16	Xenotima	0.003	-	0.014	0.069	0.214	0.036	1.349	0.536	4.163	0.938	2.948	-	2.028	0.245	30.959	22.328	0.095	0.126	66.001
17	Xenotima	-	0.061	0.004	0.113	0.215	0.015	0.644	0.245	-	0.896	3.506	0.021	3.881	0.647	30.454	23.014	0.296	0.450	64.273
18	Monazita	7.997	25.423	3.375	13.646	2.354	1.232	4.453	-	0.470	0.086	-	-	-	-	2.031	32.025	4.232	1.232	98.101
19	Monazita	11.616	18.083	3.688	15.473	2.774	1.337	4.710	0.089	1.012	-	-	-	0.174	0.025	4.897	29.735	1.809	0.884	95.936
20	Monazita	10.958	19.722	3.631	15.432	2.468	1.250	4.494	0.112	1.035	0.052	-	-	0.129	-	4.179	28.893	1.668	1.098	94.589
21	Monazita	10.965	16.361	3.477	15.030	2.834	1.343	4.652	0.102	0.445	0.203	-	-	0.129	-	5.501	30.209	1.976	0.896	93.803
22	Monazita	10.503	16.448	3.533	15.483	3.164	1.343	4.694	0.123	0.499	-	-	-	0.111	-	5.363	30.029	1.712	0.338	93.274
23	Monazita	9.927	15.630	3.182	13.873	2.663	1.174	4.475	0.073	-	0.144	-	-	0.197	0.027	6.616	29.603	2.144	0.590	90.242
24	Monazita	7.440	24.004	3.070	12.704	2.121	1.148	4.298	-	0.250	0.055	-	-	-	-	1.390	28.181	3.909	2.542	90.042
25	Monazita	7.302	23.425	2.932	12.596	2.171	1.124	4.199	-	0.351	-	-	-	0.085	-	1.610	27.459	3.595	0.557	87.364
26	Monazita	13.422	15.464	3.299	12.885	2.033	1.314	3.817	0.040	0.261	-	-	-	0.067	-	2.172	28.049	3.475	0.647	87.134
27	Monazita	7.021	20.018	2.401	11.307	2.184	1.078	4.123	-	0.952	0.119	0.264	-	0.455	-	5.654	27.378	3.367	0.485	86.625
28	Monazita	13.234	15.524	3.215	12.664	1.833	1.071	3.684	-	0.241	-	-	-	-	-	2.198	27.972	3.609	0.625	86.288
29	Monazita	12.019	12.906	3.240	12.820	2.198	1.142	3.580	0.054	-	-	-	-	-	0.016	1.935	25.240	3.280	0.742	79.371
30	Monazita	12.534	11.274	3.434	14.169	2.652	1.275	3.661	0.051	0.265	0.053	-	-	-	-	2.010	24.111	2.900	0.589	79.001
31	Monazita	10.918	14.944	2.435	12.029	1.916	1.167	3.088	0.027	-	-	-	-	0.086	-	2.339	22.034	2.721	0.539	74.016
32	Parisita	13.304	30.814	2.954	12.272	1.097	1.155	4.928	-	-	-	-	-	0.017	-	0.846	0.740	3.030	8.508	76.150
33	Parisita	13.956	32.972	3.129	12.322	0.478	1.041	4.644	-	-	-	-	-	-	-	0.494	0.060	0.826	9.337	75.378
34	Parisita	12.825	31.715	2.873	11.848	0.575	1.141	4.648	-	-	-	-	-	-	-	0.627	0.005	0.611	8.271	71.763
35	Parisita	13.169	30.711	3.052	13.099	1.475	1.163	5.164	-	-	-	-	-	0.109	-	0.682	-	0.934	-	69.595
36	Parisita	12.938	30.001	2.849	10.899	0.520	1.036	4.412	-	-	0.055	-	-	-	-	0.431	-	0.838	8.368	68.826
37	Parisita	13.414	31.432	3.146	12.035	0.864	1.090	4.805	-	-	0.030	-	-	-	-	0.646	-	0.471	-	67.933
38	Parisita	13.552	28.403	2.535	10.095	0.309	0.401	4.089	-	-	-	-	-	-	-	0.446	0.154	2.616	8.426	67.684
39	Parisita	11.683	25.268	2.688	11.338	1.223	1.029	4.280	-	-	-	-	-	-	-	0.766	-	2.472	7.935	65.454
40	Parisita	12.023	27.246	2.635	10.419	0.630	0.892	4.118	-	-	-	-	-	-	-	0.388	0.094	1.316	7.903	64.344
41	Parisita	8.913	24.260	2.690	11.567	1.959	1.123	5.032	-	0.272	-	-	-	0.062	0.014	0.723	0.025	16.996	7.272	77.846
42	Parisita	8.801	23.477	2.479	10.385	1.739	1.015	4.958	-	0.893	-	-	-	0.105	-	2.354	0.074	17.382	6.696	77.540
43	Parisita	8.797	21.722	2.221	9.602	1.755	0.971	5.065	-	0.951	-	-	-	0.039	-	2.694	-	18.960	6.940	76.827
44	Parisita	11.478	27.885	2.684	10.820	1.391	1.103	5.008	0.092	0.351	-	-	-	-	-	2.022	-	2.667	-	75.289
45	Parisita	8.040	21.198	2.322	9.563	1.602	0.963	4.839	-	0.813	-	-	-	-	-	2.067	-	18.161	6.195	73.847
46	Parisita	8.058	21.771	2.296	9.491	1.541	0.924	4.708	0.068	0.379	-	-	-	-	-	2.514	-	16.556	6.755	72.217
47	Parisita	7.786	21.379	2.315	9.469	1.357	0.799	4.298	-	0.415	-	-	-	-	-	2.455	-	17.722	6.331	71.660
48	Parisita	8.493	19.457	1.978	8.097	0.878	0.661	3.536	-	-	-	-	-	-	-	1.209	-	16.961	6.242	64.884

## AP. C. SUPLEMENTO DEL CAPÍTULO 4

**Figura AP. C.1.** Diagrama de caja con los valores isotópicos de Nd corregidos a la edad de formación en las muestras de roca disponibles en literatura de la FPI (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022), clasificadas en función de la litología.



**Figura AP. C.2.** Diagrama de caja con los valores isotópicos de Sr corregidos a la edad de formación en las muestras de roca disponibles en literatura de la FPI (Mitjavila et al., 1997; Valenzuela et al., 2011; Braid et al., 2012; Carvalho, 2016; Donaire et al., 2020; Pascual et al., 2021; Luz et al., 2022), clasificadas en función de la litología.

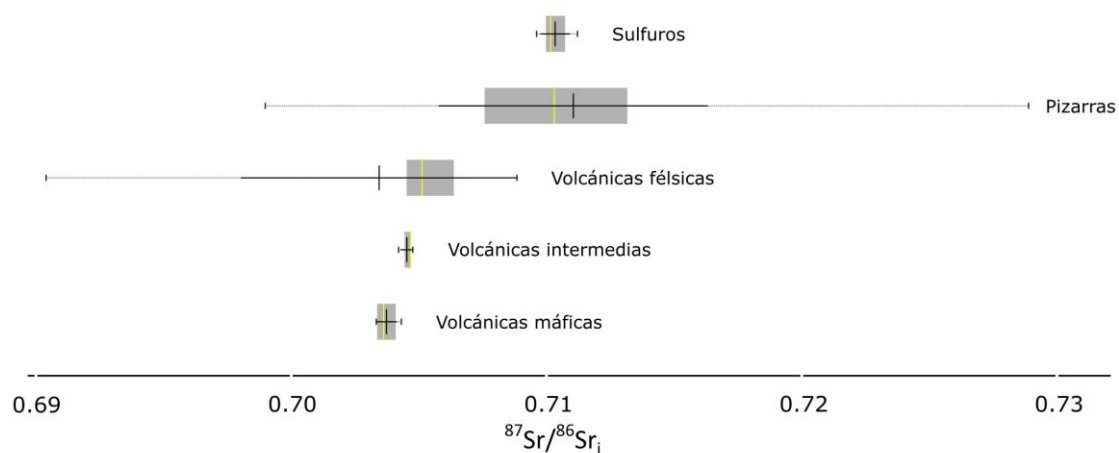


Tabla AP. C.1. Datos isotópicos de Sr y Nd en los AMD de la FPI.

Muestra	Área minera	Rb (ppb)	Sr (ppb)	<sup>87</sup> Rb/ <sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr <sub>f</sub>	Sm (ppb)	Nd (ppb)	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	εNd <sub>0</sub>	2σ εNd <sub>0</sub>	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd <sub>i</sub>	εNd <sub>i</sub>	2σ εNd <sub>i</sub>	T <sub>DM</sub> (Ma)
POD 2	Poderosa	85.3	195.1	1.268	0.720287	0.713968	530.7	1972.2	0.1626	0.512436	-3.94	± 0.09	0.512063	-2.43	± 0.09	1319.2
SPI	San Platón	32.3	217.5	0.430	0.711173	0.709030	280.1	1183.1	0.1431	0.512552	-1.68	± 0.08	0.512224	0.72	± 0.08	1058.4
SOT 1	Sotiel	3.0	261.1	0.034	0.716493	0.716325	200.1	493.1	0.2452	0.512305	-6.49	± 0.11	0.511743	-8.67	± 0.11	1836.2
MC 3	Concepción	3.0	272.4	0.032	0.710178	0.710017	71.1	293.6	0.1464	0.512187	-8.80	± 0.11	0.511851	-6.56	± 0.11	1661.5
MR	Monte Romero	8.8	284.2	0.090	0.711311	0.710864	215.1	894.0	0.1454	0.512511	-2.48	± 0.11	0.512177	-0.20	± 0.11	1134.5
Conf 1	Confesionarios	2.2	304.2	0.021	0.710494	0.710389	46.5	212.0	0.1324	0.512425	-4.16	± 0.10	0.512121	-1.30	± 0.10	1225.5
ST1	San Telmo	6.5	355.6	0.053	0.714728	0.714463	198.3	545.1	0.2199	0.512485	-2.99	± 0.11	0.511981	-4.03	± 0.11	1452.3
LP	Lomero Poyatos	14.5	1470.0	0.029	0.710379	0.710236	21.4	85.3	0.1519	0.512377	-5.09	± 0.12	0.512029	-3.10	± 0.12	1375.1
Perru	Perrunal	45.1	105.7	1.236	0.711896	0.705737	102.7	340.8	0.1822	0.512367	-5.28	± 0.10	0.511950	-4.64	± 0.10	1502.3
Alm 1	Almagra	37.5	449.8	0.242	0.711154	0.709949	260.0	939.8	0.1672	0.512137	-9.77	± 0.10	0.511754	-8.46	± 0.10	1818.7
ZRZ 1	Zarza	5.2	591.0	0.026	0.711817	0.711689	61.3	302.1	0.1226	0.512064	-11.19	± 0.10	0.511783	-7.89	± 0.10	1771.7
ZRZ 5	Zarza	2.2	643.7	0.010	0.711392	0.711341	74.4	324.9	0.1383	0.512260	-7.37	± 0.10	0.511943	-4.77	± 0.10	1513.1
ZRZ 6	Zarza	13.1	337.1	0.113	0.711768	0.711206	143.9	549.8	0.1582	0.512182	-8.90	± 0.09	0.511819	-7.19	± 0.09	1713.4
SOT 2	Sotiel	14.8	694.5	0.062	0.710931	0.710622	45.0	171.5	0.1587	0.512157	-9.38	± 0.10	0.511794	-7.69	± 0.10	1754.6
Th1	Tharsis	24.5	54.2	1.313	0.719277	0.712735	16.4	57.5	0.1727	0.512115	-10.21	± 0.09	0.511719	-9.15	± 0.09	1875.3
Th2	Tharsis	5.9	178.2	0.096	0.712293	0.711815	245.1	586.2	0.2527	0.512271	-7.15	± 0.10	0.511693	-9.66	± 0.10	1917.8
Th10	Tharsis	9.2	72.5	0.367	0.714378	0.712548	42.8	183.9	0.1408	0.512010	-12.26	± 0.09	0.511687	-9.77	± 0.09	1926.7
Th crist	Tharsis	2264.3	247.8	26.50	0.718585	*	420.3	986.5	0.2575	0.512167	-9.20	± 0.10	0.511577	-11.93	± 0.10	2104.7
LAP 1	Lapilla	1.0	92.2	0.032	0.712412	0.712251	38.8	141.0	0.1665	0.512299	-6.62	± 0.08	0.511917	-5.28	± 0.08	1555.3
Lag 4	Lagunazo	224.2	188.8	3.445	0.719240	*	34.0	144.3	0.1423	0.512148	-9.56	± 0.08	0.511822	-7.14	± 0.08	1709.2
LC	Licor de Cu (RT)	1080.7	277.5	11.29	0.717317	*	126.6	453.8	0.1686	0.512231	-7.93	± 0.10	0.511845	-6.69	± 0.10	1671.9
TT4	río Tinto(RT)	10.9	42.7	0.740	0.718149	0.714465	104.9	433.7	0.1461	0.512567	-1.39	± 0.10	0.512232	0.87	± 0.10	1046.2
PFe1	Peña de Hierro	6.9	223.2	0.090	0.717817	0.717368	364.8	1547.6	0.1425	0.512539	-1.93	± 0.10	0.512213	0.49	± 0.10	1076.9
PFe3	Peña de Hierro	36.9	161.2	0.663	0.714873	0.711568	58.8	251.1	0.1414	0.512561	-1.49	± 0.12	0.512237	0.97	± 0.12	1037.3
Túnel 11	Nerva (RT)	8.0	387.8	0.060	0.711909	0.711612	150.5	494.2	0.1841	0.512332	-5.97	± 0.10	0.511910	-5.42	± 0.10	1567.1
ME	Esperanza	26.3	157.5	0.485	0.709395	0.706979	54.8	196.1	0.1690	0.512560	-1.52	± 0.13	0.512173	-0.29	± 0.13	1141.8
Túnel 16	La Naya (RT)	15.3	961.6	0.046	0.711339	0.711109	271.6	942.2	0.1742	0.512349	-5.63	± 0.09	0.511950	-4.63	± 0.09	1501.8
Máx		2264.3	1470.0	26.496	0.720287	0.717368	530.7	1972.2	0.2575	0.512567	-1.39	± 0.13	0.512237	0.97	± 0.13	2104.7
Media		147.7	341.8	1.806	0.713740	0.711595	154.8	545.4	0.1679	0.512318	-6.24	± 0.10	0.511934	-4.96	± 0.10	1528.5
Min		1.0	42.7	0.010	0.709395	0.705737	16.4	57.5	0.1226	0.512010	-12.26	± 0.08	0.511577	-11.93	± 0.08	1037.3

\*Dato erróneo debido a un ratio Rb/Sr o Sm/Nd atípico.

Tabla AP. C.2. Datos isotópicos de Sr-Nd para las rocas y ensayos de lixiviación en la FPI.

Muestra	litología	Rb	Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}_i$	Sm	Nd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon\text{Nd}_0$	$2\sigma \epsilon\text{Nd}_0$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_i$	$\epsilon\text{Nd}_i$	$2\sigma \epsilon\text{Nd}_i$	$T_{DM}$ (Ma)
<b>Rocas</b>																
POD-1	Volcánica félsica	70.1	29	7.01	0.739045	0.704118	8.3	34.0	0.1480	0.512420	-4.25	$\pm 0.17$	0.512081	-2.08	$\pm 0.17$	1290.8
POD-2	Volcánica félsica	136	35	11.27	0.765455	0.709311	6.4	26.2	0.1488	0.512404	-4.57	$\pm 0.15$	0.512063	-2.44	$\pm 0.15$	1320.2
POD-3	Volcánica félsica	131	12	31.66	0.862791	0.705057	13.4	57.5	0.1408	0.512401	-4.63	$\pm 0.13$	0.512078	-2.14	$\pm 0.13$	1295.3
POD-7	Volcánica félsica	119	26	13.27	0.769272	0.703141	34.1	90.7	0.2276	0.512528	-2.15	$\pm 0.12$	0.512006	-3.54	$\pm 0.12$	1411.5
POD-10A	Volcánica félsica	184	26	20.52	0.811220	0.708966	6.2	22.3	0.1677	0.512416	-4.33	$\pm 0.11$	0.512032	-3.04	$\pm 0.11$	1370.0
POD-10D	Volcánica félsica	103	30	9.96	0.760087	0.710479	7.2	32.8	0.1326	0.512552	-1.68	$\pm 0.13$	0.512248	1.19	$\pm 0.13$	1019.4
POD-12	Volcánica félsica	125	16	22.66	0.812102	0.699220	10.4	48.3	0.1308	0.512609	-0.57	$\pm 0.15$	0.512309	2.37	$\pm 0.15$	921.4
PERRU-4	Volcánica félsica	95.9	77	3.61	0.725150	0.707155	8.5	42.2	0.1225	0.512378	-5.06	$\pm 0.13$	0.512098	-1.75	$\pm 0.13$	1263.2
PERRU-6B	Volcánica félsica	1.5	<l.d.	*	0.715953	*	5.9	26.2	0.1360	0.512372	-5.18	$\pm 0.13$	0.512061	-2.48	$\pm 0.13$	1323.4
PERRU-9	Volcánica félsica	69.7	128	1.58	0.717279	0.709411	4.8	18.2	0.1591	0.512604	-0.67	$\pm 0.09$	0.512239	1.01	$\pm 0.09$	1034.5
PERRU-11B	Volcánica félsica	29.6	177	0.48	0.710601	0.708185	6.9	30.4	0.1363	0.512407	-4.50	$\pm 0.13$	0.512095	-1.80	$\pm 0.13$	1267.4
PERRU-10B	Volcánica intermedia	42.3	136	0.90	0.711143	0.706649	6.7	29.6	0.1380	0.512388	-4.88	$\pm 0.12$	0.512072	-2.26	$\pm 0.12$	1305.6
PERRU-10C	Volcánica intermedia	49.6	223	0.65	0.709817	0.706603	6.7	29.7	0.1370	0.512392	-4.80	$\pm 0.13$	0.512078	-2.13	$\pm 0.13$	1295.0
PERRU-10A	Volcánica máfica	1.2	96	0.04	0.706055	0.705874	4.7	17.0	0.1677	0.512733	1.86	$\pm 0.13$	0.512349	3.15	$\pm 0.13$	856.2
POD-4A	Jaspe	1.3	<l.d.	*	0.717109	*	0.1	0.2	0.1578	0.512392	-4.79	$\pm 0.18$	0.512031	-3.06	$\pm 0.18$	1371.8
POD-4B	Jaspe	25	<l.d.	*	0.763829	*	2.8	11.6	0.1463	0.512450	-3.66	$\pm 0.13$	0.512115	-1.42	$\pm 0.13$	1235.4
PERRU-1	Jaspe	0.8	<l.d.	*	0.712514	*	0.5	2.2	0.1360	0.512238	-7.81	$\pm 0.14$	0.511926	-5.11	$\pm 0.14$	1541.3
POD-5	Pizarra	104	75	4.02	0.729457	0.709421	6.1	30.8	0.1207	0.512143	-9.66	$\pm 0.14$	0.511866	-6.27	$\pm 0.14$	1637.7
POD-6	Pizarra	127	90	4.09	0.732338	0.711949	7.1	35.2	0.1210	0.512135	-9.81	$\pm 0.16$	0.511858	-6.44	$\pm 0.16$	1651.2
POD-11	Pizarra	109	82	3.85	0.730204	0.710998	7.4	38.2	0.1174	0.512240	-7.76	$\pm 0.13$	0.511971	-4.22	$\pm 0.13$	1467.8
PERRU-5A	Pizarra	38.1	112	0.99	0.714163	0.709248	6.8	29.8	0.1375	0.512382	-5.00	$\pm 0.12$	0.512066	-2.36	$\pm 0.12$	1314.0
PERRU-5B	Pizarra	47.6	97	1.42	0.716222	0.709132	5.7	23.8	0.1449	0.512582	-1.09	$\pm 0.14$	0.512250	1.23	$\pm 0.14$	1016.2
PERRU-5C	Pizarra	65	92	2.05	0.719375	0.709166	5.3	23.2	0.1395	0.512445	-3.77	$\pm 0.14$	0.512125	-1.22	$\pm 0.14$	1219.5
PERRU-7	Pizarra	138	42	9.53	0.755436	0.707961	8.6	40.5	0.1282	0.512387	-4.90	$\pm 0.12$	0.512093	-1.85	$\pm 0.12$	1271.2
PERRU-8A	Pizarra	137	84	4.73	0.736454	0.712888	7.4	40.9	0.1094	0.511998	-12.48	$\pm 0.12$	0.511748	-8.59	$\pm 0.12$	1829.0
PERRU-8B	Pizarra	164	92	5.17	0.739563	0.713807	6.0	33.0	0.1097	0.511952	-13.39	$\pm 0.15$	0.511700	-9.52	$\pm 0.15$	1905.6
POD-9	Gossan	14.6	<l.d.	*	0.729980	*	1.0	4.7	0.1314	0.512408	-4.49	$\pm 0.16$	0.512107	-1.58	$\pm 0.16$	1248.9
POD-8	Sulfuro diseminado	28.6	<l.d.	*	0.753523	*	1.7	7.6	0.1379	0.512441	-3.84	$\pm 0.11$	0.512125	-1.22	$\pm 0.11$	1219.2
PERRU-2	Sulfuro diseminado	94.1	35	7.80	0.747235	0.708388	4.8	22.8	0.1269	0.512377	-5.09	$\pm 0.13$	0.512086	-1.98	$\pm 0.13$	1282.0
Máx		184.0	223.0	31.66	0.862791	0.713807	34.1	90.7	0.2276	0.512733	1.86	$\pm 0.18$	0.512349	3.15	$\pm 0.18$	1905.6
Media		77.7	78.8	7.27	0.741840	0.708136	7.0	29.3	0.1399	0.512385	-4.93	$\pm 0.13$	0.512065	-2.40	$\pm 0.13$	1316.7
Min		0.8	12.0	0.04	0.706055	0.699220	0.1	0.2	0.1094	0.511952	-13.39	$\pm 0.09$	0.511700	-9.52	$\pm 0.09$	856.2

\*Dato erróneo debido a un ratio Rb/Sr o Sm/Nd atípico, o por valores por debajo del límite de detección (&lt;l.d.).

Tabla AP. C.2. (continuación)

Muestra	litología	Rb	Sr	<sup>87</sup> Rb/ <sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	<sup>86</sup> Sr/ <sup>87</sup> Sr	Sm	Nd	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	εNd <sub>0</sub>	2σ εNd <sub>0</sub>	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd <sub>i</sub>	εNd <sub>i</sub>	2σ εNd <sub>i</sub>	T <sub>DM</sub>
<i>Lixiviado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>																
POD-1	Volcánica félsica	12.3	11.8	3.04	0.731175	0.716031	26.3	97.4	0.1631	0.512436	-3.94	± 0.10	0.512062	-2.44	± 0.10	1320.7
POD-2	Volcánica félsica	16.8	14.4	3.39	0.741025	0.724138	23.1	85.0	0.1639	0.512426	-4.14	± 0.11	0.512050	-2.68	± 0.11	1340.2
POD-3	Volcánica félsica	0.8	3.6	0.65	0.710435	0.707205	12.1	46.3	0.1582	0.512407	-4.51	± 0.09	0.512044	-2.79	± 0.09	1349.7
POD-7	Volcánica félsica	1.2	4.6	0.79	0.710948	0.707036	75.5	188.1	0.2428	0.512547	-1.78	± 0.10	0.511991	-3.84	± 0.10	1436.7
POD-10A	Volcánica félsica	16.3	6.6	7.13	0.757185	0.721637	34.8	116.5	0.1804	0.512411	-4.44	± 0.09	0.511997	-3.72	± 0.09	1426.0
POD-10D	Volcánica félsica	9.0	6.0	4.31	0.736767	0.715269	2.6	10.8	0.1483	0.512580	-1.13	± 0.09	0.512240	1.03	± 0.09	1032.3
POD-12	Volcánica félsica	1.2	3.2	1.12	0.714282	0.708680	4.3	17.2	0.1521	0.512639	0.02	± 0.11	0.512290	2.01	± 0.11	951.4
PERRU-4	Volcánica félsica	1.4	2.5	1.70	0.718884	0.710439	12.0	41.3	0.1755	0.512368	-5.26	± 0.10	0.511966	-4.32	± 0.10	1476.0
PERRU-6B	Volcánica félsica	<l.d.	2.8	*	0.710568	*	8.1	29.0	0.1676	0.512366	-5.30	± 0.12	0.511982	-4.01	± 0.12	1450.3
PERRU-9	Volcánica félsica	1.1	15.3	0.20	0.710836	0.709837	47.3	179.7	0.1590	0.512622	-0.31	± 0.10	0.512258	1.37	± 0.10	1003.9
PERRU-11B	Volcánica félsica	0.9	17.0	0.15	0.711131	0.710408	35.6	165.6	0.1300	0.512418	-4.30	± 0.10	0.512120	-1.33	± 0.10	1228.0
PERRU-10A	Volcánica félsica	0.8	51.1	0.05	0.706534	0.706306	28.7	105.1	0.1651	0.512731	1.81	± 0.10	0.512352	3.22	± 0.10	850.8
POD-4A	Jaspe	<l.d.	6.0	*	0.710531	*	1.5	4.9	0.1828	0.512435	-3.96	± 0.10	0.512016	-3.35	± 0.10	1395.5
POD-4B	Jaspe	3.1	6.1	1.47	0.725196	0.717853	11.3	44.4	0.1536	0.512488	-2.92	± 0.11	0.512136	-1.00	± 0.11	1200.9
PERRU-1	Jaspe	<l.d.	4.8	*	0.710308	*	1.0	3.1	0.1894	0.512223	-8.09	± 0.11	0.511790	-7.77	± 0.11	1761.3
POD-5	Pizarra	0.8	5.3	0.46	0.713452	0.711154	4.6	18.5	0.1502	0.512233	-7.90	± 0.11	0.511889	-5.83	± 0.11	1600.6
POD-6	Pizarra	0.8	32.0	0.07	0.711143	0.710784	15.4	43.5	0.2136	0.512462	-3.43	± 0.10	0.511973	-4.20	± 0.10	1465.9
PERRU-5B	Pizarra	1.4	19.7	0.21	0.712200	0.711144	34.9	129.6	0.1629	0.512611	-0.52	± 0.09	0.512238	0.98	± 0.09	1036.5
PERRU-7	Pizarra	1.6	6.8	0.66	0.713206	0.709911	42.0	200.1	0.1268	0.512364	-5.34	± 0.08	0.512074	-2.22	± 0.08	1302.4
PERRU-8A	Pizarra	0.6	7.3	0.25	0.715874	0.714612	4.2	13.1	0.1914	0.512162	-9.28	± 0.11	0.511724	-9.06	± 0.11	1867.7
POD-9	Gossan	<l.d.	2.4	*	0.712959	*	1.0	4.0	0.1557	0.512426	-4.14	± 0.07	0.512069	-2.31	± 0.07	1309.8
POD-8	Sulfuro diseminado	1.5	2.3	1.90	0.716312	0.706863	2.5	10.7	0.1396	0.512446	-3.74	± 0.13	0.512126	-1.19	± 0.13	1216.9
PERRU-2	Sulfuro diseminado	2.7	3.3	2.31	0.726255	0.714741	<l.d.	1.8	*	0.512392	-4.81	± 0.10	*	*	*	*
VMS1	Sulfuro masivo	<l.d.	2.2	*	0.709661	*	<l.d.	0.7	*	0.512387	-4.89	± 0.19	*	*	*	*
VMS2	Sulfuro masivo	<l.d.	4.9	*	0.710463	*	0.5	1.2	0.2639	0.512380	-5.04	± 0.10	0.511775	-8.05	± 0.10	1784.9
VMS3	Sulfuro masivo	<l.d.	10.9	*	0.709298	*	<l.d.	1.8	*	0.512167	-9.19	± 0.28	*	*	*	*
VMS4	Sulfuro masivo	<l.d.	1.4	*	0.710043	*	<l.d.	<l.d.	*	0.512661	0.45	± 0.55	*	*	*	*
VMS POD	Sulfuro masivo	<l.d.	26.1	*	0.708569	*	<l.d.	<l.d.	*	0.512701	1.23	± 0.24	*	*	*	*
PERRU-3	Sulfuro masivo	<l.d.	1.2	*	0.711307	*	<l.d.	2.1	*	0.512408	-4.48	± 0.10	*	*	*	*
Máx		16.8	51.1	7.13	0.757185	0.724138	75.5	200.1	0.2639	0.512731	1.81	± 0.55	0.512352	3.22	± 0.13	1867.7
Media		3.9	9.7	1.57	0.716777	0.712318	18.7	57.8	0.1711	0.512445	-3.77	± 0.13	0.512051	-2.67	± 0.10	1339.5
Min		0.6	1.2	0.05	0.706534	0.706306	0.5	0.7	0.1268	0.512162	-9.28	± 0.07	0.511724	-9.06	± 0.07	850.8

\*Dato erróneo debido a un ratio Rb/Sr o Sm/Nd atípico, o por valores por debajo del límite de detección (<l.d.).

## AP. D. ARTÍCULOS PUBLICADOS

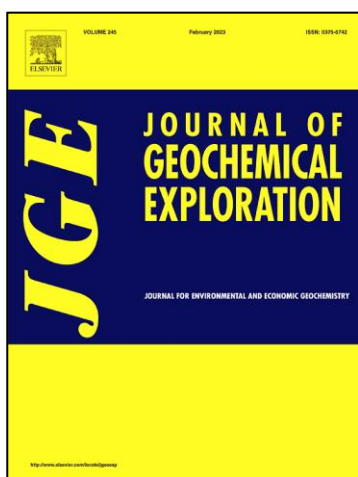
# Mine waters as a secondary source of rare earth elements worldwide: The case of the Iberian Pyrite Belt.

Rafael León<sup>a</sup>, Francisco Macías<sup>a</sup>, Carlos R. Cánovas<sup>a</sup>, Rafael Pérez-López<sup>a</sup>, Carlos Ayora<sup>b</sup>, José Miguel Nieto<sup>a</sup>, Manuel Olías<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente, Universidad de Huelva, Campus “El Carmen”, E-21071 Huelva, España

<sup>b</sup> Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, CSIC, Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, España

**Publicado en:** Journal of Geochemical Exploration



Editorial: ELSEVIER, RADARWEG 29, 1043 NX  
AMSTERDAM, NETHERLANDS

Editor/a Jefe: Professor Stefano Albanese, PhD

ISSN: 0375-6742

e-ISSN: 1879-1689

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106742>

### Métricas de la revista:

CiteScore: 7.5

Factor de impacto (2021): 4.166

Factor de impacto 5 años: 4.579

Categoría JCR®	Posición en categoría	Cuartil en categoría
GEOCHEMISTRY & GEOPHYSICS	25 de 87	Q2



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Geochemical Exploration

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/gexplo](http://www.elsevier.com/locate/gexplo)

## Mine waters as a secondary source of rare earth elements worldwide: The case of the Iberian Pyrite Belt

Rafael León<sup>a,\*</sup>, Francisco Macías<sup>a</sup>, Carlos R. Cánovas<sup>a</sup>, Rafael Pérez-López<sup>a</sup>, Carlos Ayora<sup>b</sup>, José Miguel Nieto<sup>a</sup>, Manuel Olías<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Earth Sciences and Research Center on Natural Resources, Health and the Environment, University of Huelva, Campus "El Carmen", E-21071 Huelva, Spain

<sup>b</sup> Institute of Environmental Assessment and Water Research, CSIC, Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Acid Mine Drainage  
Valorization  
Treatment waste  
Metal load  
Critical Raw Materials

### ABSTRACT

Acid Mine Drainage (AMD) generates a great concern worldwide due to its severe impact to water resources during hundreds and even thousands of years after the cessation of mining activity if control measures are not implemented. AMD treatment is an environmental necessity, but also constitute a tremendous opportunity for the valorization of potential secondary sources of elements of economic interest. The knowledge of the hydro-geochemistry of REE in AMDs and their distribution using normalized patterns would help discrimination of the most potentially marketable AMD sources. To achieve this goal and to estimate the total economic potential of a severely AMD-affected region, chemistry and flow data were determined in spatially and temporally-distributed samples of numerous AMD sources collected throughout the Iberian Pyrite Belt (IPB). Due to high annual metal loads of elements such as Al (6600 ton), Zn (1600 ton), Cu (600 ton), Co (26 ton), Ni (10 ton), LREE (10.7 ton/yr), MREE (2.1 ton/yr), HREE (1 ton/yr), Y (3.7 ton) or Sc (0.7 ton), AMDs of the IPB would have an economic potential of 24.1 M\$/yr (being REE 22.6% of this potential). Although the technical and economic limitations would impose a more realistic value of 4.2–10.3 M\$/yr. The magnitude of this economic potential cannot be compared with active mines, however the longevity of the AMD generation processes and the need to achieve an environmental improvement make valorization of these leachates an interesting option to recover metals, which would help to treatment plants costs, improving notably the quality of water bodies in abandoned mining sites.

### 1. Introduction

Acid mine drainages (AMD) are acid leachates with high concentrations of sulfate and metal(loid)s, generated by exposure of sulfides from operating and closed mining sites to oxygen and water (Nordstrom, 1982; Moses et al., 1987). These highly contaminated leachates have become a great concern worldwide (Akcil and Koldas, 2006) for their severe impact to water resources for prolonged periods of time, due to the longevity of AMD generating processes (Younger, 1997; Macías et al., 2017a). According to Johnson and Hallberg (2005), AMDs can be either treated by active technology, which requires a continuous expense of energy and chemical reagents for its operation; or by passive, which only requires little maintenance and uses energy sources available in nature (dissolution reactions, gravity, microbial activity or photosynthesis). These passive systems face often some technical problems such as Fe and Al armouring and clogging during the treatment of

extremely acid and metal-rich AMDs, leading to the loss of treatment effectiveness (Ayora et al., 2013). In recent years, these drawbacks have been overcome using a new passive treatment system known as Dispersed Alkaline Substrate (DAS), which has demonstrated to reduce effectively extreme metal and acidity loads in highly-polluted AMD (Caraballo et al., 2009, 2011b; Macías et al., 2012a, 2012b).

However, the extremely high concentrations of elements of economic interest found in AMDs could provide a potential secondary source of some critical raw materials. Recently, Ayora et al. (2016), Stewart et al. (2017) and Hedin et al. (2019) reported a preferential retention of elements of economic interest, i.e. rare earth elements (REE) and Y, in the solid wastes generated from AMD treatment. Macías et al. (2017b) and Zhang and Honaker (2018, 2020) took a step forward reporting the suitability of recovering these elements (REE and Y) and some other base metals (i.e. Cu, Zn, Co, Ni or Mn) from AMD treatment sludge using dilute commercial acids. The technical feasibility of metal

\* Corresponding author.

E-mail address: [rafael.leon@dct.uhu.es](mailto:rafael.leon@dct.uhu.es) (R. León).

<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106742>

Received 25 September 2020; Received in revised form 23 December 2020; Accepted 26 December 2020

Available online 11 February 2021

0375-6742/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

# Evidence of rare earth elements origin in acid mine drainage from the Iberian Pyrite Belt (SW Spain)

Rafael León<sup>a</sup>, Francisco Macías<sup>a</sup>, Carlos R. Cánovas<sup>a</sup>, Ricardo Millán-Becerro<sup>a</sup>, Rafael Pérez-López<sup>a</sup>, Carlos Ayora<sup>b</sup>, José Miguel Nieto<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente, Universidad de Huelva, Campus “El Carmen”, E-21071 Huelva, España

<sup>b</sup> Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, CSIC, Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, España

**Publicado en:** Ore Geology Reviews



Editorial: ELSEVIER, RADARWEG 29, 1043 NX AMSTERDAM, NETHERLANDS

Editor/a Jefe: Huayong Chen

ISSN: 0169-1368

e-ISSN: 1872-7360

DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105336>

## Métricas de la revista:

CiteScore: 5.6

Factor de impacto (2021): 3.714

Factor de impacto 5 años: 4.579

Categoría JCR®	Posición en categoría	Cuartil en categoría
GEOLOGY	5 de 49	Q1
MINERALOGY	9 de 30	Q2



Contents lists available at ScienceDirect

Ore Geology Reviews

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/orgeorev](http://www.elsevier.com/locate/orgeorev)

## Evidence of rare earth elements origin in acid mine drainage from the Iberian Pyrite Belt (SW Spain)

Rafael León<sup>a,\*</sup>, Francisco Macías<sup>a</sup>, Carlos R. Cánovas<sup>a</sup>, Ricardo Millán-Becerro<sup>a</sup>,  
Rafael Pérez-López<sup>a</sup>, Carlos Ayora<sup>b</sup>, José Miguel Nieto<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Earth Sciences and Research Center on Natural Resources, Health and the Environment, University of Huelva, Campus "El Carmen", E-21071 Huelva, Spain

<sup>b</sup> Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Poderosa mine  
Perrunal mine  
Acid leachates  
Monazite  
Xenotime  
Parisite

### ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) is a worldwide pollution problem of watersheds. In addition to toxic metal(oid)s and acidity, many elements of economic interest are released into the environment, which make AMD a potential strategic secondary source of these elements such as rare earth elements (REE). Despite the importance of these metals, their origin in AMD is still uncertain. Recent hypotheses suggest preferential leaching of REE-enriched minerals as a possible source. Leaching tests with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> have been developed to simulate the interaction under AMD formation conditions with sulfide bodies and host rocks from two representative mining areas in the Iberian Pyrite Belt: the Perrunal and Poderosa mines (SW of Spain). The REE patterns and Ce and Eu anomalies of the rock leachates have confirmed the geochemical relationship between the AMD and certain country rocks (felsic and mafic volcanics, and shales). A detailed chemical and mineralogical study has confirmed the existence of a diversity of minerals with high concentrations of REE. Thus, the minerals with the highest REE contents are also those with the fast dissolution kinetics under acid conditions: REE phosphates (monazite and xenotime type) and carbonates (parisite type). Finally, petrographic evidence of the selective leaching of these minerals clearly supports these minerals as the main source of REE in the AMD.

### 1. Introduction

The mismanagement of large volumes of sulfide-rich wastes generated during the metal and coal mining may result in the oxidation of sulfides when exposed to oxygen and water (Johnson and Hallberg, 2005; Nordstrom et al., 2015). This result, known as Acid Mine Drainage (AMD), generates a leachate that commonly releases a large amount of metal(oid)s, sulfates, and acidity to streams and groundwater, which is of great concern worldwide (Akcil and Koldas, 2006) due to its longevity (Younger, 1997). In addition to these pollutants, AMD may have high concentrations of other elements of economic interest such as the rare earth elements (REE). These elements, which include Lanthanides (La-Lu) together with other geochemically related elements such as Sc and Y, have properties that make them essential components for applications in technology (e.g., permanent magnets, catalysts, batteries, electronic devices or LED lighting), as well as in the nuclear, military, aerospace, and medical sectors (Hatch, 2012; Lucas et al., 2014). This large number of applications has generated a growing demand, which in some cases is

not sufficiently supplied by primary deposits. This primary supply risk has promoted the search for secondary sources of these elements as a priority strategy worldwide (Binnemans et al., 2013). In this sense, numerous recent works have studied the viability of AMD from metal and coal mines as a strategic secondary source of REE (e.g., Ayora et al., 2016; Ziemkiewicz et al., 2016; Macías et al., 2017; Stewart et al., 2017; Zhang and Honaker, 2018, 2020; Vass et al., 2019; Hedin et al., 2020; León et al., 2021). As mentioned above, part of the interest of these elements is due to their high concentrations in AMD, between hundreds to thousands of µg/L (Ayora et al., 2016), several orders of magnitude above the concentrations found in natural waters, which are usually below tens of µg/L (Noack et al., 2014). Although AMD is relatively enriched in middle REE (MREE; from Eu to Dy) when normalized to crustal values, it has a high variability in the enrichment of light REE (LREE; from La to Sm) and heavy REE (HREE; from Ho to Lu), which can determine both its economic potential and its possibilities of valorization (León et al., 2021).

The MREE enrichment has been widely shown in AMD from sulfide

\* Corresponding author.  
E-mail address: [Rafael.leon@duh.uhu.es](mailto:Rafael.leon@duh.uhu.es) (R. León).

<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105336>

Received 28 June 2022; Received in revised form 21 November 2022; Accepted 2 February 2023

Available online 7 February 2023

0169-1368/© 2023 The Author(s). Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

# Nd-Sr isotopes in the Iberian Pyrite Belt: tracing the source of rare earth elements in acid mine drainage

Rafael León, Francisco Macías, Carlos R. Cánovas, Ricardo Millán-Becerro, Jonatan Romero-Matos, José Miguel Nieto

Departamento de Ciencias de la Tierra y Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente, Universidad de Huelva, Campus “El Carmen”, E-21071 Huelva, España

**Enviado a:** Environmental Science & Technology



Editorial: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1155  
16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036

Editor/a Jefe: Julie B. Zimmerman

ISSN: 0013-936X

e-ISSN: 1520-5851

## Métricas de la revista:

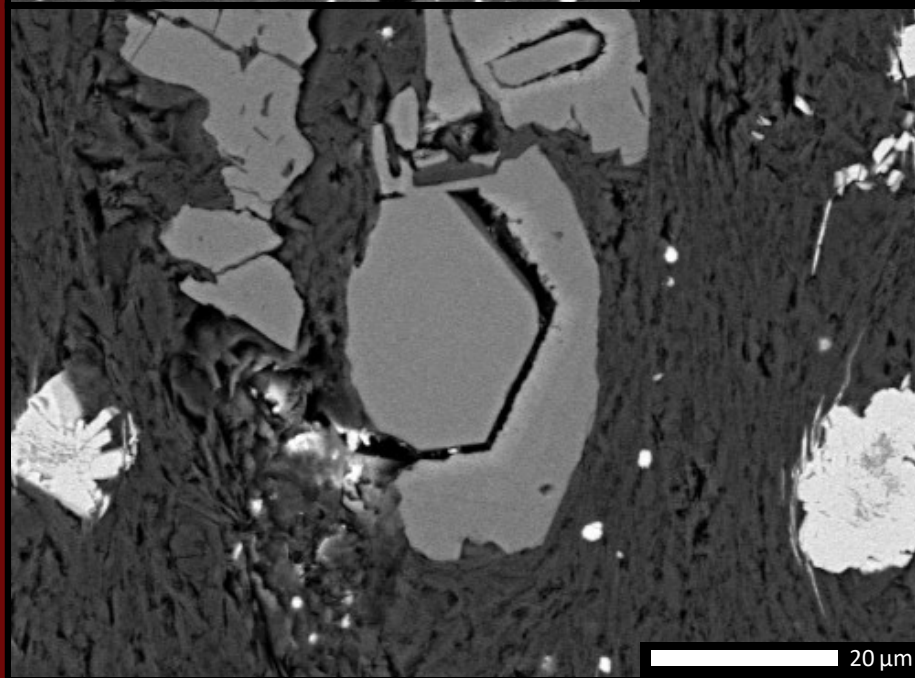
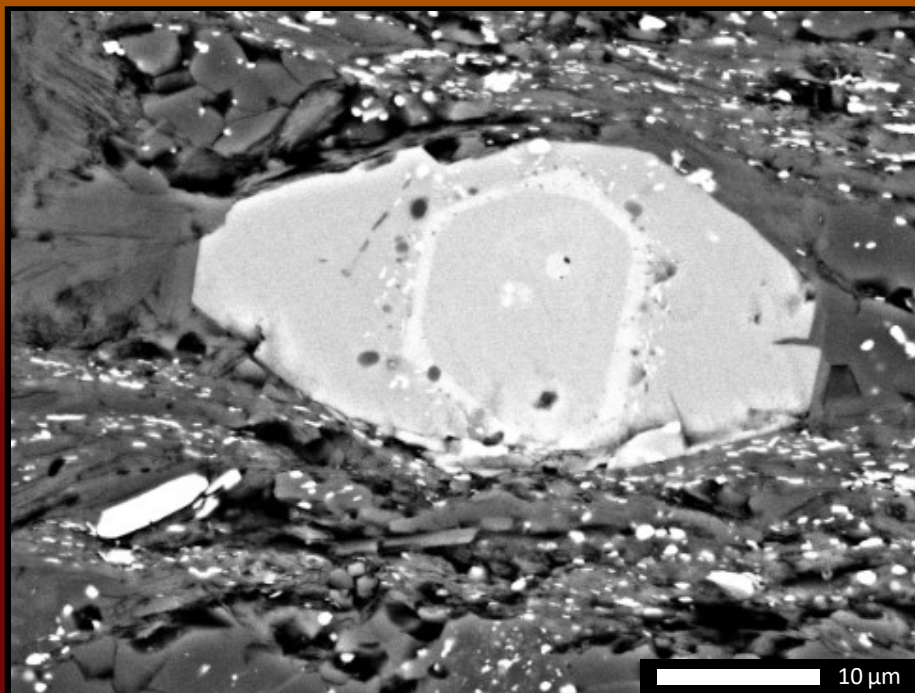
CiteScore: 14.8

Factor de impacto (2021): 11.357

Factor de impacto 5 años: 12.154

Categoría JCR®	Posición en categoría	Cuartil en categoría
ENGINEERING, ENVIRONMENTAL	8 de 54	Q1
ENVIRONMENTAL SCIENCES	32 de 325	Q1





Universidad  
de Huelva

