



TÍTULO

EVOLUCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE
CONTAMINANTES EN EL RÍO TINTO A PARTIR DE LA RED
OFICIAL DE CONTROL DE CALIDAD DEL AGUA

AUTOR

Anisley Pérez Mestre

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2021

Tutores	Dr. D. Manuel Olías Álvarez ; D. Dr. Carlos Ruiz Cánovas
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Oficial Interuniversitario en Tecnología Ambiental (2019/20)</i>
©	Anisley Pérez Mestre
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2020



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

Para más información:

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

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



EVOLUCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE CONTAMINANTES EN EL RÍO TINTO A PARTIR DE LA RED OFICIAL DE CONTROL DE CALIDAD DEL AGUA

Anisley Pérez Mestre

**TRABAJO ENTREGADO PARA LA OBTENCIÓN DEL
GRADO DE MÁSTER EN TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

Modalidad: “Profesional”

15/12/2020

Curso: 2019-2020

Directores:

Dr. Manuel Olías Alvarez

Dr. Carlos Ruiz Cánovas

D. Manuel Olías Álvarez, con DN nº, Catedrático de Universidad y **D. Carlos Ruiz Cánovas**, con DNI nº, Investigador del Programa Ramón y Cajal, del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Huelva.

INFORMAN:

Que el trabajo titulado **“Evolución de las concentraciones de contaminantes en el río Tinto a partir de la Red Oficial de Control de Calidad del Agua”** presentado por **D. Anisley Pérez Mestre**, con **D.N.I.**:, ha sido realizado en bajo mi dirección, y **AUTORIZO** su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad: “profesional”), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 21 de noviembre de 2020

RESUMEN

La explotación de la cuenca minera de Huelva (España) para la obtención de diferentes metales de interés económico como el cobre o el oro, ha venido generando desde hace siglos, problemas ambientales que no solo afectan al hombre sino también a la salud de los ecosistemas. En el presente trabajo se estudia la evolución de las concentraciones de contaminantes en el Río Tinto, a partir de la información disponible de la Red Oficial de Control de Calidad de la Junta de Andalucía. El período del estudio comprende los años entre 2008 y 2020. Los parámetros químicos estudiados corresponden a compuestos inorgánicos específicamente metales y otros parámetros de interés como pH, conductividad eléctrica y potencial redox. Estas variables se controlaron en varios puntos a lo largo del río antes su confluencia en el estuario de la Ría de Huelva.

Se analizaron un total de 1341 observaciones de los distintos parámetros del río Tinto en Berrocal, 579 del río Tinto antes del río Corumbel, 444 del río Corumbel, y 1935 del río Tinto en Niebla. Como principales resultados se concluye que los mayores descensos entre Berrocal y Niebla se producen para As (la concentración mediana en Niebla es el 1 % de la registrada en Berrocal) y Fe (11%). Ello debe estar relacionado, además de por procesos de dilución, por procesos de precipitación de Fe y coprecipitación/adsorción de As. Para numerosos elementos las concentraciones en Niebla se sitúan entre el 25 y 40% de las observadas en Berrocal (Cu, Cd, Cr, Mg, Mn, Se Zn, sulfatos, etc.). Estos elementos se comportarían conservativamente y la disminución se debería únicamente a la dilución con aguas no contaminadas. Las concentraciones de Pb en Niebla son sólo ligeramente inferiores a las observadas en Berrocal debido al control de la solubilidad del Pb por parte de anglesita u otros minerales ricos en Pb en el río Tinto. Por el contrario, existe algunos elementos cuya concentración se incrementa en Niebla respecto a Berrocal como K (224 %) ligado a la incorporación en las fases jarosíticas en la parte alta de la cuenca y por los procesos de hidrólisis de feldespatos en la parte baja de la cuenca. El Análisis de Componentes Principales realizado muestra unas concentraciones anómalamente elevadas en Berrocal de NH_4 , Cl^- y NO_3^- durante los primeros años del periodo estudiado, que deben estar relacionadas con vertidos de aguas residuales deficientemente depuradas. También se observa que las concentraciones máximas de contaminantes se alcanzan habitualmente en Berrocal durante el tercer trimestre del año mientras que en Niebla, más alejada del distrito minero, se producen en el cuarto trimestre.

ABSTRACT

The mining exploitation in the Huelva province (Spain) to obtain different materials of economic interest such as copper or gold, has generated environmental problems that not only affect to human beings but also to the health of ecosystems. In the present work, the evolution of pollutant concentrations in the Tinto River is studied, based on the available information from the Official Quality Control Network of the Andalusian Government. The study period comprises from 2008 to 2020. The chemical parameters studied correspond mainly to inorganic compounds, specifically metals and other parameters of interest such as pH, electrical conductivity and redox potential. These variables were controlled at various points along the river before entering the estuary of the Ría de Huelva.

A total of 1,341 observations of the different parameters of the Tinto river at Berrocal, 579 of the Tinto river upstream the Corumbel, 444 of the Corumbel river, and 1935 of the Tinto river at Niebla were analyzed. As the main results, it is concluded that the greatest decreases between Berrocal and Niebla occur for As (the median concentration at Niebla is 1% of that registered in Berrocal) and Fe (11%). This must be related, in addition to dilution processes, to intense Fe precipitation and As coprecipitation/adsorption processes. For many elements the concentrations at Niebla are between 25 and 40% of those at Berrocal (Cu, Cd, Cr, Mg, Mn, Se Zn, sulfate, etc.). These elements would behave conservatively and the decrease would be due to dilution by uncontaminated water. Pb concentrations at Niebla are only slightly lower than at Berrocal due to the solubility control by anglesite or other Pb-rich minerals in the Tinto river. On the contrary, there are some elements which concentration increases at Niebla with respect to Berrocal such as K (224%), linked to the incorporation of K in jarositic minerals in the upper part of the basin and by hydrolysis processes of feldspars in the lower part. The Principal Component Analysis carried out shows abnormally high concentrations of NH_4 , Cl^- and NO_3 at Berrocal during the first years of the studied period, probably related to discharges of inadequately treated wastewaters. It is also observed that the maximum concentrations of pollutants are usually reached at Berrocal during the third three-month period of the year while at Niebla, further away from the mining district, are reached in the fourth.

AGRADECIMIENTOS

Sin que aquí aparezca lo de siempre, para simplemente crear un espacio donde estén ustedes, no es necesario plasmar tu nombre en este papel, no hay necesidad de hacer una inmensa lista para que todos sepan que te tengo presente y que en mi composición de proteínas y carbohidratos tienes tu lugar. Quiero que recuerdes que eres muy especial y que gracias a ti he sobrevivido tempestades. Porque a veces solo tu recuerdo me basta para fortalecerme y demostrarme que se puede ser mejor. Quisiera expresar mis más sinceros agradecimientos, a mis profesores, familiares, compañeros, amigos e instituciones que han hecho posible el desarrollo y la culminación de este proyecto que forma también parte importante de mi vida profesional.

A los que se preocuparon por mi alguna vez.

A aquellos que me enseñaron que no hay nada imposible sobre la faz de la tierra.

A ustedes que han sabido llevarme por el camino que alguna vez soñé transitar.

A todos los que rieron conmigo al menos una vez, a los que no perdonaron mis flaquezas y hacen trampas porque me demostraron que soy mejor de lo que pensaba.

A mí, ¿Por qué no?, por imponerme este reto y demostrarme que puedo ser mejor.

A todos muchas Gracias

"El hombre es un milagro químico que sueña"

A la memoria de Darío Arquímedes Pérez Calzado (mi padre).

ÍNDICE

RESUMEN	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUCCION	1
1.1. Drenaje Ácido de Minas: proceso de formación y consecuencias sobre el medio ambiente.	1
1.2. El río Tinto	4
1.3. Objetivos	7
2. METODOLOGÍA.....	8
2.1. Descarga de los datos de la red DMA de la Junta de Andalucía..	8
2.2. Tratamiento de los datos.....	9
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	12
3.1. Estadísticos por puntos de muestreo	12
3.2. Evolución a lo largo del río.....	17
3.3. Evolución temporal.....	19
3.3.1. <i>Parámetros Físico – Químicos</i>	20
3.3.2. <i>Elementos Mayoritarios (mg/L)</i>	22
3.3.3 <i>Nutrientes</i>	25
3.3.4 <i>Elementos Minoritarios (µg/L)</i>	27
3.3.5 <i>Análisis de Componentes Principales (ACP)</i>	30
4. CONCLUSIONES.....	33
5. REFERENCIAS.....	35
6. ANEXOS.....	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fotografía del río Tinto en Berrocal (Autor: Francisco Macías)	1
Figura 2. Diagrama de la producción de DAM (Sarmiento, 2007).	3
Figura 3. Mapa de localización de la Faja Pirítica Ibérica y los principales yacimientos de sulfuros (Tornos, 2008).....	5
Figura 4. Mapa geológico de la cuenca del Río Tinto y mapa detallado de la zona minera (tomado de Ruiz Cánovas et al., 2013)	6
Figura 5. Localización de los puntos de muestreo seleccionados (modificada de Olías et al., 2020).	8
Figura 6. Diferencia de porcentaje de los valores en los puntos de muestreo Niebla y Berrocal (calculado a partir de la mediana).	19
Figura 7. Evolución del pH a lo largo del periodo de estudio.	20
Figura 8. Evolución de la conductividad eléctrica (CE) a lo largo del periodo de estudio.....	21
Figura 9. Evolución de los sólidos en suspensión (SS) a lo largo del período de estudio.....	21
Figura 10. Evolución de la concentración de Ca a lo largo del periodo de estudio..	23
Figura 11. Evolución de la concentración de Cu a lo largo del periodo de estudio..	23
Figura 12. Evolución de la concentración de Fe a lo largo del periodo de estudio. .	23
Figura 13. Evolución de la concentración de Mg a lo largo del periodo de estudio. .	23
Figura 14. Evolución de la concentración de Mn a lo largo del periodo de estudio. .	24
Figura 15. Evolución de la concentración de K a lo largo del periodo de estudio. ...	24
Figura 16. Evolución de la concentración de Na a lo largo del periodo de estudio..	24
Figura 17. Evolución de la concentración de Cl ⁻ a lo largo del periodo de estudio. .	24
Figura 18. Evolución de la concentración de SO ₄ ²⁻ a lo largo del periodo de estudio.	25
Figura 19. Evolución de la concentración de Zn a lo largo del periodo de estudio. .	25
Figura 20. Evolución de la concentración de NH ₄ ⁺ a lo largo del periodo de estudio.	26
Figura 21. Evolución de la concentración de PO ₄ ³⁻ a lo largo del periodo de estudio.	26
Figura 22. Evolución de la concentración de NO ₃ ⁻ a lo largo del periodo de estudio.	26
Figura 23. Evolución de la concentración de NO ⁻² a lo largo del periodo de estudio.	27
Figura 24. Evolución de la concentración de P (total) a lo largo del periodo de estudio.....	27
Figura 25. Evolución de la concentración de As a lo largo del periodo de estudio..	28
Figura 26. Evolución de la concentración de B a lo largo del periodo de estudio. ...	28
Figura 27. Evolución de la concentración de Cd a lo largo del periodo de estudio..	28
Figura 28. Evolución de la concentración de Cr a lo largo del periodo de estudio...	29
Figura 29. Evolución de la concentración de Ni a lo largo del periodo de estudio. ...	29
Figura 30. Evolución de la concentración de Pb a lo largo del periodo de estudio. .	29
Figura 31. Evolución de la concentración de Se a lo largo del periodo de estudio. .	29
Figura 32. Evolución de la concentración de Hg a lo largo del periodo de estudio. .	30
Figura 33. Relación entre las concentraciones de sulfatos y Pb en los puntos de muestreos de Berrocal y Niebla.....	30
Figura 34. Resultados del ACP de las variables de los puntos de muestreo Niebla y Berrocal.	31

Figura 35. Resultados del ACP de las observaciones de los puntos de muestreos Niebla y Berrocal.	32
--	----

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Puntos de muestreo con sus coordenadas correspondientes.	9
Tabla 2. Parámetros seleccionados en cada punto de muestreo.	10
Tabla 3. Parámetros estadísticos de los resultados del río Tinto en Berrocal (LD: Límite de detección, CE: Conductividad eléctrica, ORP: Potencial de oxidación-reducción).	13
Tabla 4. Parámetros estadísticos de los resultados del río Tinto antes del Corumbel (LD: Límite de detección, CE: Conductividad eléctrica, ORP: Potencial de oxidación-reducción).	14
Tabla 5. Parámetros estadísticos de los resultados del río Tinto en Corumbel LD: Límite de detección, CE: Conductividad eléctrica, ORP: Potencial de oxidación-reducción).	15
Tabla 6. Parámetros estadísticos de los resultados del río Tinto en Niebla LD: Límite de detección, CE: Conductividad eléctrica, ORP: Potencial de oxidación-reducción).	16
Tabla 7. Diferencia entre las concentraciones medianas de Niebla y Berrocal	18

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Ficha Técnica del punto de muestreo TOP0003: Niebla 1.	41
Anexo 2. Ficha Técnica del punto de muestreo TOP0085: Niebla 2.	42
Anexo 3. Ficha Técnica del punto de muestreo TOP0046: Antes de Corumbel.	43
Anexo 4. Ficha Técnica del punto de muestreo TOP0049: Corumbel.	44
Anexo 5. Ficha Técnica del punto de muestreo TOP0032: Berrocal.	45

1. INTRODUCCION

1.1. Drenaje Ácido de Minas: proceso de formación y consecuencias sobre el medio ambiente.

El *Drenaje Ácido de Mina* (DAM, o AMD por sus siglas en inglés), se refiere a aguas de carácter ácido, ricas en sulfatos y metales pesados producidas por la actividad minera (Figura 1). El proceso natural ocurre cuando los sulfuros afloran en la superficie, sin intervención del hombre, dando lugar al denominado **Drenaje Ácido de Roca** (DAR, o ARD, de las iniciales en inglés de *Acid Rock Drainage*). El proceso antrópico representa un problema medioambiental dado que la actividad minera genera grandes escombreras de residuos que continúan lixiviando agua ácida aun cuando la mina haya cesado su actividad (Aduvire, 2006).

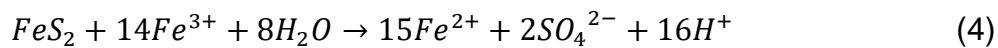
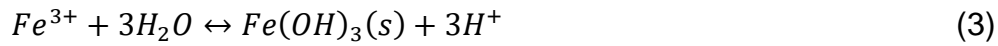
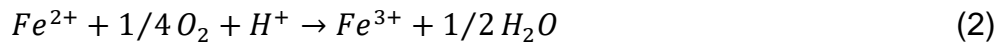
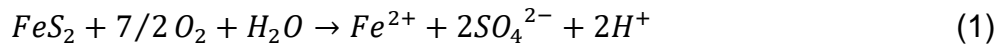


Figura 1. Fotografía del río Tinto en Berrocal (Autor: Francisco Macías)

Debido a la intensa actividad minera se generan grandes escombreras de residuos de extracción, de kilómetros de túneles y galerías por los que penetra el oxígeno atmosférico, grandes cortas a cielo abierto, las balsas de residuos de la actividad hidrometalúrgica y otras infraestructuras mineras como las plantas de fundición, cementación, etc. (Grande et al., 2010).

El DAM tiene como características principales la generación de acidez, valores de pH muy bajos y una elevada concentración de sulfatos, metales y metaloides disueltos lo cual constituye una amenaza para el equilibrio natural de determinados ecosistemas. El proceso de oxidación natural de los sulfuros como la pirita puede generarse a través de una *oxidación abiótica*, por contacto con la atmósfera y sin intervención microbiana; y por una *oxidación biótica* donde intervienen diferentes

microorganismos (Olías et al., 2010). Las principales reacciones que intervienen en la generación de DAM son las siguientes:



Como puede observarse en tres de las cuatro reacciones anteriores se liberan protones provocando una disminución del pH, con la excepción de la ecuación (2). Cuando el pH alcanza un valor inferior a 3 predomina la oxidación del hierro por acción microbiológica dado que estas condiciones favorecen su desarrollo.

En la reacción de oxidación de la pirita actuando como agente oxidante el oxígeno (1) se produce Fe^{2+} , SO_4^{2-} y H^+ . Esta reacción provoca un incremento en el total de sólidos disueltos y un aumento de la acidez, que va asociado a una disminución del pH, a menos que la acidez generada sea neutralizada. En presencia de oxígeno, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} mediante la reacción (2). Por lo general, por encima de un pH de alrededor de 3, el ion férrico precipita como una serie de oxihidróxidos (3), disminuyendo, por tanto, el Fe^{3+} en solución, mientras que el pH disminuye simultáneamente al liberar H^+ esta reacción. Por último, el Fe^{3+} que se mantiene en solución, puede seguir oxidando adicionalmente a la pirita introduciendo de nuevo al sistema Fe^{2+} , SO_4^{2-} y H^+ (4).

Cinéticamente, la oxidación de la pirita mediante oxígeno (1) en un principio es un proceso lento, que acaba con el hierro liberado precipitado como hidróxido (3) al ser relativamente alto el pH. Progresivamente, la capacidad neutralizadora del medio va disminuyendo, y al alcanzar el pH valores ácidos aumenta la actividad de Fe^{3+} en solución. En condiciones ácidas, además, se observa la intervención de determinadas bacterias quimiolitótrofas (aquellas que se “alimentan” de un substrato inorgánico), como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Lectospirillum ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans*, que actúan como catalizadores y aceleran la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (2) en varios órdenes de magnitud (10^4 a 10^6 veces, Olías et al., 2010). Es entonces cuando empieza a tener lugar la reacción (4) de oxidación de la pirita actuando como agente oxidante el Fe^{3+} , incrementando la cinética de oxidación de la pirita a pH ácido.

En base a lo anterior, los factores que favorecen la generación del agua ácida son: el pH, la concentración de oxígeno en la superficie de la pirita, la morfología de los

minerales presentes, la temperatura, la humedad y la disponibilidad de dióxido de carbono, nutrientes y elementos traza esenciales para la existencia de microorganismos (Ayala Carcedo et al., 1989).

El diagrama de la Figura 2 resume todos los pasos que tienen lugar en la producción de DAM. La pirita es oxidada por el O_2 para producir Fe^{2+} que a su vez es oxidado a Fe^{3+} catalizado por la bacteria. Este ión férrico puede precipitar como oxihidróxido o estar disponible en disolución para oxidar más pirita.

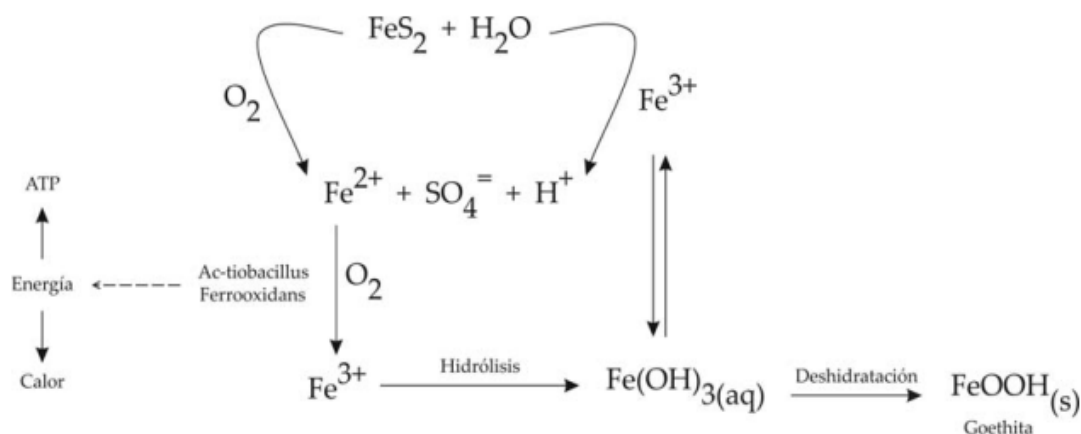


Figura 2. Diagrama de la producción de DAM (Sarmiento, 2007).

El DAM genera uno de los más graves tipos de contaminación por su naturaleza, extensión y dificultad de resolución, así como por los costes económicos de su remediación (Sarmiento, 2007). Entre sus consecuencias medioambientales se encuentran la contaminación de aguas superficiales y acuíferos, la degradación de los ecosistemas acuáticos, la destrucción o inhibición de la cubierta vegetal de los suelos, procesos de bioacumulación y biomagnificación de elementos tóxicos en flora y fauna, impacto sobre el paisaje debido a que generan sedimentos como es el caso de la schwertmannita causante de las tonalidades amarillo-rojizas características de las aguas contaminadas con DAM, daño a las infraestructuras metálicas y hormigón y la pérdida de recursos hídricos para el consumo humano, la agricultura y la ganadería; es el principal problema al que tienen que enfrentarse las explotaciones mineras, no sólo por sus efectos ecológicos, sino porque, una vez aparecido, es muy difícil de corregir, debido fundamentalmente a los altos costos de las actuales tecnologías de tratamiento y además porque puede continuar a lo largo de muchos siglos (USEPA, 1994).

La contaminación ambiental global causada por el DAM es difícil de evaluar con precisión, no obstante, en 1989 se estimó que aproximadamente unos 19.300 kilómetros de ríos y arroyos, y cerca de 72.000 hectáreas de lagos y embalses en

todo el mundo habían sido seriamente dañados por los efluentes mineros (Johnson y Hallberg, 2005).

Se ha demostrado que la leche de bovinos que pastorean e ingieren agua, pastos o forrajes contaminados por metales pesados influye sobre las concentraciones de dichos elementos en la leche y carne. De igual manera las condiciones de cultivo influyen en la concentración de metales pesados sobre las diferentes matrices (aire, agua, suelo y plantas; Reyes et al., 2016)

Puede considerarse que el DAM representa un peligro para la salud del ser humano si éste entra en contacto con la fuente contaminada por el drenaje ácido, de modo directo si la población utiliza el agua contaminada para su consumo, e indirectamente mediante el consumo de especies de origen vegetal o animal contaminadas, o bien a través de productos de consumo derivados de estos, como por ejemplo productos de origen animal (leche, carne, pescado) o vegetal (frutas, verduras); siendo la principal vía de exposición la ingestión oral o por la utilización de los cauces contaminados como zonas de baño.(Reyes et al.; 2016). Los problemas estarían relacionados fundamentalmente con las elevadas concentraciones de metales pesados, que se bioacumulan y pueden entrar fácilmente en la cadena trófica, causando alteraciones fisiológicas.

1.2. El río Tinto

El Rio Tinto (SO de España) nace en Peña de Hierro, cerca de Nerva, y tiene una longitud de 101 km, su caudal (media de 7,2 m³ /s) presenta una elevada variabilidad, debido a la ausencia de rocas permeables en su cuenca, lo que hace que tenga una respuesta rápida frente a las precipitaciones. El río Tinto posee una cuenca de 1676 km² de superficie y desemboca en el estuario de la Ría de Huelva (Olías et al.; 2006, Olías et al.; 2020).

El río Tinto discurre en gran parte de su recorrido por la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una de las regiones metalogénicas más importantes y explotadas del mundo debido a su gran concentración de sulfuros masivos. Su anchura media es de 50 km y ocupa longitudinalmente una banda arqueada de unos 250 km, que se extiende desde las provincias de Sevilla y Huelva hasta el suroeste de Portugal (Figura 3) (Tornos, 2008).

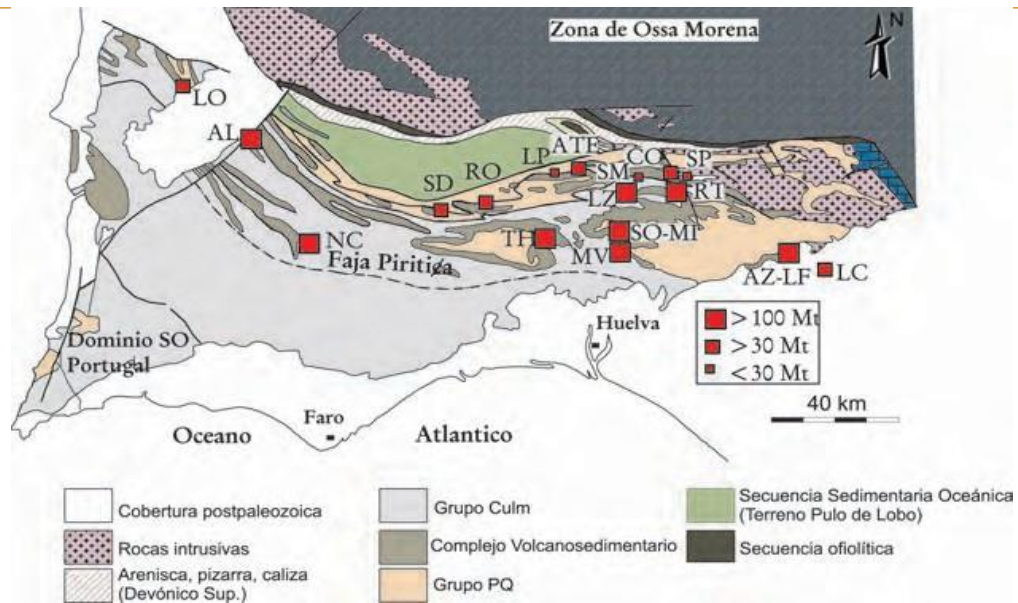


Figura 3. Mapa de localización de la Faja Piritiza Ibérica y los principales yacimientos de sulfuros (Tornos, 2008)

El yacimiento de Riotinto es considerado como uno de los mayores depósitos individuales de sulfuros polimetálicos tales como piritita (FeS_2), calcopiritita (CuFeS_2), arsenopiritita (FeAsS), esfalerita (ZnS) y galena (PbS) (Nehlig et al., 1998; Sáez et al., 1999; Tornos, 2006).

Existen unas 82 minas de sulfuros en la FPI (Pinedo, 1963; Leistel et al., 1998, Tornos, 2008) que han sido explotadas y abandonadas. Entre ellas, el distrito minero de Riotinto es el sector minero más importante, con una superficie total de alrededor de 20 km^2 (Cánovas et al. 2007). Durante el Período Romano alrededor de 25 Mt de mineral fueron extraídos en la FPI (Pinedo Vara 1963). El cese de la minería romana dio lugar a un período discontinuo de minería ineficiente, interrumpida con la creación de Riotinto Mining Company, un consorcio británico que compró la mina al gobierno español en 1873. La minería a gran escala se desarrolló en Riotinto desde 1873 hasta 2001, donde se extrajeron más de 140 Mt de mineral, lo que resultó un aumento de la contaminación por metales en el área del río Tinto (Olías y Nieto, 2012).

La actividad minera en Riotinto a lo largo de la historia, ha dejado kilómetros de galerías, multitud de pozos, enormes escombreras y otros residuos mineros en la cuenca del río Tinto, materiales que expuestos a la atmósfera sufren un proceso de oxidación liberando grandes cantidades de metales tóxicos y acidez, lo cual unido a la poca capacidad de neutralización de las rocas encajantes, provoca elevadísimos niveles de contaminación en el Río Tinto, por lo que es conocido internacionalmente.

Todas las descargas de AMD de las zonas mineras de Peña de Hierro y Riotinto se unen en la parte superior de su cuenca (Figura 4). En su nacimiento, se observan

valores de pH cercanos a 1, altas concentraciones de sulfatos (2,4 a 297 g /L) y metales (Hudson-Edwards et al. 1999; Fernández-Remolar et al. 2005; Hubbard 2007). A pesar de la atenuación de contaminantes observada a lo largo de su curso, el río Tinto transporta anualmente una enorme carga de metales con concentraciones de hasta 8500 mg/L⁻¹ de Fe, 20,000 mg/L⁻¹ de SO₄, 100 mg/L⁻¹ de Al y 30 mg/L⁻¹ de Zn al Océano Atlántico (Olías et al. 2006).

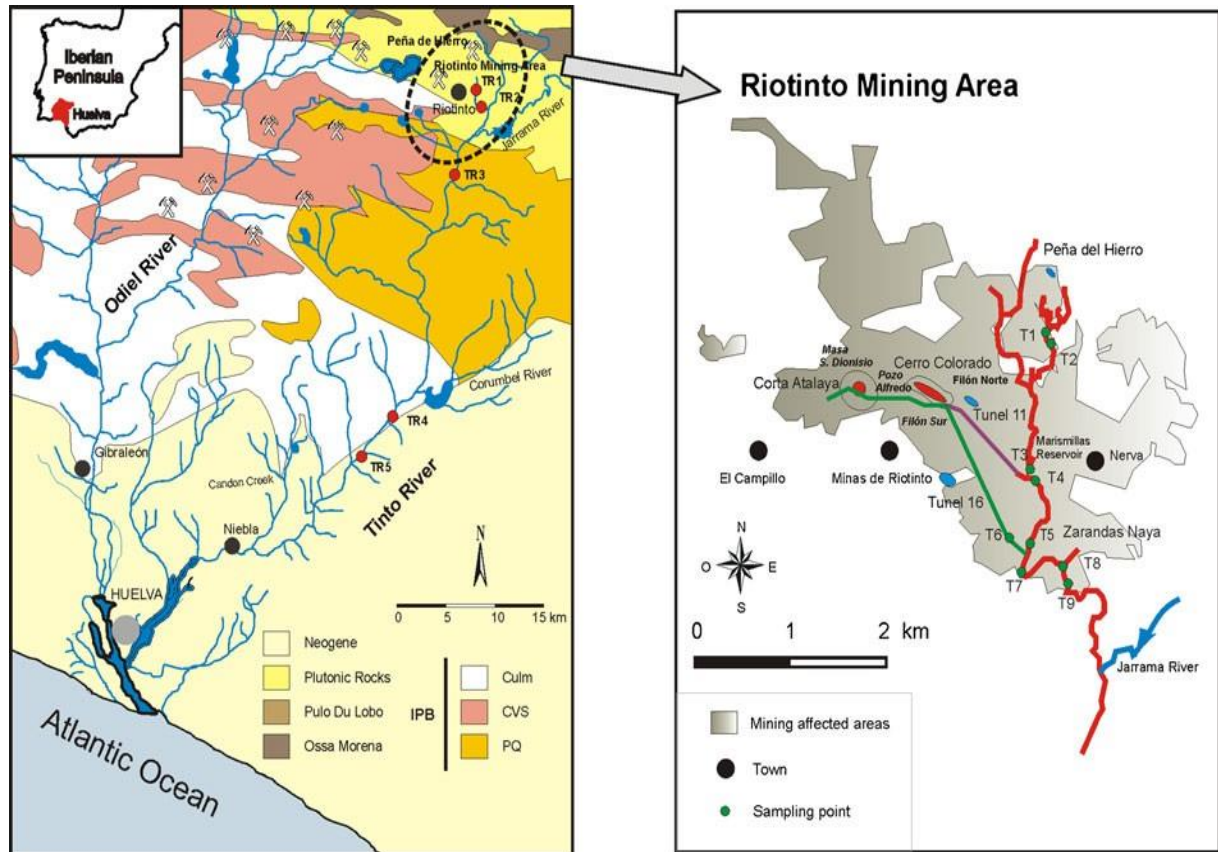


Figura 4. Mapa geológico de la cuenca del Río Tinto y mapa detallado de la zona minera (tomado de Ruiz Cánovas et al., 2013)

Aguas abajo de la zona minera se unen al río los principales afluentes no afectados por DAM, como el arroyo Jarrama y el río Corumbel en el margen izquierdo y el arroyo Candón por el margen derecho, mientras que el río pierde su carácter fluvial en los alrededores de San Juan del Puerto y se une al río Odiel en la Ría de Huelva.

El clima en la cuenca del río Tinto es del tipo mediterráneo seco, con precipitaciones alrededor de los 600 mm en la zona baja de la cuenca y alrededor de los 1000 mm en el tramo de cabecera. La distribución de las precipitaciones presenta una gran variabilidad, la mayoría de las precipitaciones son más frecuentes en el periodo de octubre a febrero (70 % de las precipitaciones), mientras que las precipitaciones son casi inexistentes de junio a septiembre (Olías et al., 2011).

Desde hace un par de décadas la contaminación del río Tinto ha sido objeto de intensa investigación, centrada fundamentalmente en el impacto de los

contaminantes transportados hasta la Ría de Huelva y su transferencia a los sedimentos estuarinos (Olías et al., 2020; Olías y Nieto, 2015; Ruiz Cánovas, 2009; Nelson y Lamothe, 1993; Palanques et al., 1995; Elbaz-Poulichet et al., 1999; Davis et al., 2000; Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2002; Braungardt et al., 2003, López-González et al., 2006).

1.3. Objetivos

Numerosos estudios realizados sobre el río Tinto se han centrado en ciertos tramos del río, cerca de las fuentes de DAM (Ferris et al., 2004; Romero et al., 2006) o justo antes de la confluencia con el océano (por ejemplo, Olías et al., 2006; Cánovas et al., 2007 y 2010; Grande et al., 2011). En este sentido, es necesario el estudio de las variaciones hidroquímicas a lo largo del curso del río durante un periodo amplio de tiempo.

El objetivo principal de este trabajo es analizar la evolución de la calidad del agua en el río Tinto, a partir de la información disponible de la Red Oficial de Control de Calidad de la Junta de Andalucía. Los objetivos específicos son:

- ✓ Analizar la concentración de contaminantes y su comportamiento en distintos puntos a lo largo del curso principal del río Tinto.
- ✓ Comparar los valores de concentraciones de contaminantes a lo largo del río.
- ✓ Analizar la evolución temporal de los principales parámetros y elementos estudiados.

2. METODOLOGÍA

2.1. Descarga de los datos de la red DMA de la Junta de Andalucía

Los datos utilizados en este estudio se han obtenido del visor de calidad del agua de la junta de Andalucía (https://laboratorioediam.cica.es/Visor_DMA/). Para estudiar la evolución temporal de las concentraciones de contaminantes a lo largo del río Tinto, se eligieron inicialmente cuatro puntos de muestreo distribuidos en el curso principal del río sin influencia marina, específicamente situados en el cauce del río de norte a sur: Berrocal, antes de la confluencia con el río Corumbel y dos puntos en Niebla. También se seleccionó un punto no afectado por drenaje ácido de minas: el río Corumbel (Figura 5). La elección de estos puntos estuvo condicionada por ser puntos oficiales de control de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.

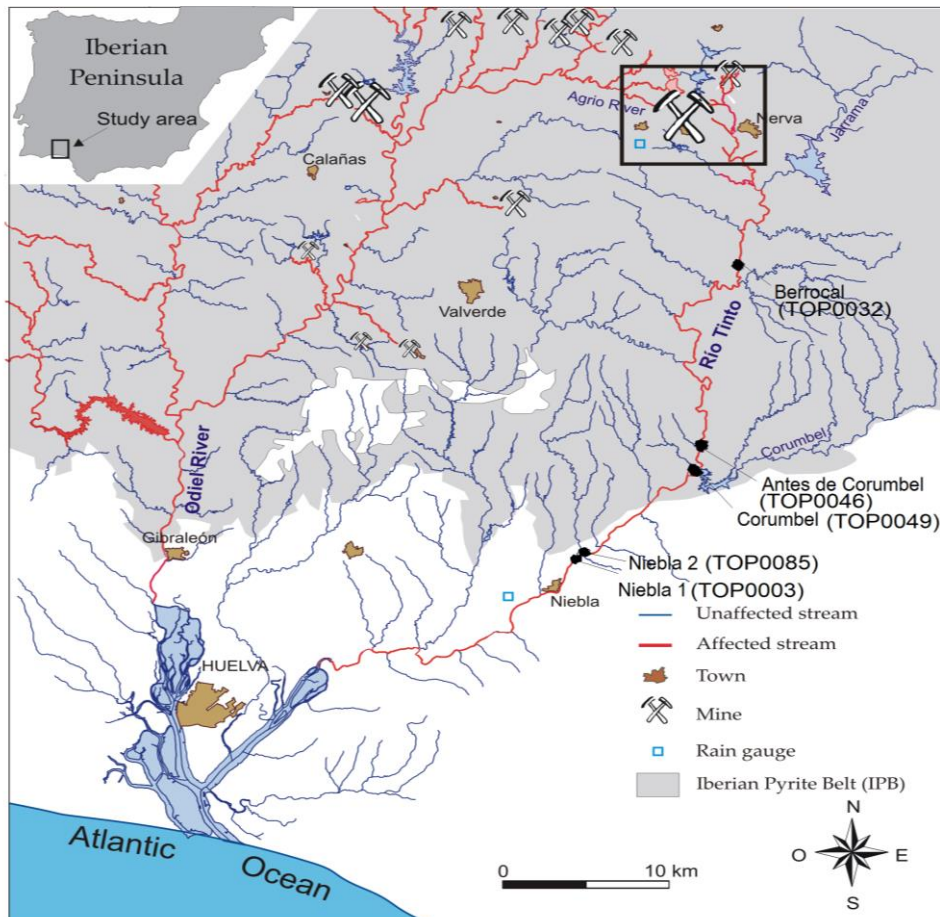


Figura 5. Localización de los puntos de muestreo seleccionados (modificada de Olías et al., 2020).

La Tabla 1 muestra los diferentes puntos de muestreo y las coordenadas para su ubicación geográfica. En el Anexo 1 se muestran las fichas técnicas de cada punto.

Tabla 1. Puntos de muestreo con sus coordenadas correspondientes.

Puntos de muestreo	Estación	Longitud	Latitud
TOP0032 Berrocal	AA00000766	- 6,550662	37,592376
TOP0046 Antes del Corumbel	AA00000795	- 6,572245	37,453627
TOP0049 Corumbel	AA00000799	- 6,570533	37,450616
TOP0003: Niebla 1	AA00000057	- 6,672698	37,366008

El período considerado para el estudio estuvo condicionado por la disponibilidad de los datos, de este modo obtuvieron datos desde el año 2008 hasta el 2020.

El punto de muestreo correspondiente a Niebla 2 se descartó finalmente tras la descarga de datos, debido a que sólo existían datos reportados para los años 2012, 2013 y 2014. Como puede observarse en la Figura 5, muy cercano a este punto se encuentra el punto de muestreo Niebla 1, del cual existe una amplia información. El punto de muestreo correspondiente al embalse del río Corumbel no se encuentra en el cauce principal del río Tinto, este punto representa las aguas no afectadas por la contaminación minera.

2.2. Tratamiento de los datos

Para este estudio se recogieron datos de 33 parámetros, los cuales se pueden agrupar del siguiente modo:

- ✓ Parámetros físico- químicos: pH in situ, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP) y sólidos en suspensión (SS).
- ✓ Elementos y compuestos mayoritarios: aquellos cuya concentración es habitualmente superior a 1 mg/L (Al, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, sulfatos y Zn).
- ✓ Nutrientes: amonio, fosfatos, nitratos, nitritos y P total.
- ✓ Elementos minoritarios: aquellos cuya concentración es habitualmente inferior a 1 mg/L (As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb y V).

Se confeccionó y organizó una base de datos de cada uno de los puntos de muestreo, con los parámetros considerados en el período establecido.

Posteriormente se ejecutó un análisis estadístico de los datos para cada parámetro en cada uno de los puntos de muestreo, mediante los programas Microsoft Excel 2010 y Statgraphics Plus. Los parámetros estadísticos considerados fueron: número de muestras, número de datos mayores que el límite de detección (LD), media, mediana, mínimo, máximo, límite de detección, percentil 25 y percentil 75.

Además, se analizó la evolución a lo largo del río de los diferentes parámetros, para lo cual se tuvieron en cuenta los puntos de muestreos más relevantes (Berrocal y Niebla). A efectos comparativos se representó gráficamente la diferencia de los valores para cada parámetro entre estos puntos. Se realizó también un Análisis de Componentes Principales (ACP) mediante el programa XLSTAT de Excel de los parámetros con series más completas en los puntos de muestreo de Berrocal y Niebla.

La Tabla 2 muestra un resumen de los diferentes parámetros seleccionados por cada punto de muestreo. Puede apreciarse que para algunos de ellos (aluminio, antimonio, bario, cobalto, mercurio, nitritos y vanadio), no existen datos en al menos uno de los puntos.

Tabla 2. Parámetros seleccionados en cada punto de muestreo.

	Niebla 1	Corumbel	Tinto antes Corumbel	Berrocal
**Al	x		x	x
**Ba	x			
**Co	x		x	x
**Hg	x		x	x
**NO ₂ ⁻	x	x		x
**Sb	x			
**V	x		x	x
As	x	x	x	x
B	x	x	x	x
Ca	x	x	x	x
Cd	x	x	x	x
CE	x	x	x	x
Cl ⁻	x	x	x	x
Cr	x	x	x	x
Cu	x	x	x	x
Fe	x	x	x	x
K	x	x	x	x
Mg	x	x	x	x
Mn	x	x	x	x
Na	x	x	x	x
NH ₄ ⁺	x	x	x	x

Ni	x	x	x	x
NO ₃ ⁻	x	x	x	x
ORP	x	x	x	x
P (total)	x	x	x	x
Pb	x	x	x	x
pH in situ	x	x	x	x
PO ₄ ³⁻	x	x	x	x
Se	x	x	x	x
SO ₄ ²⁻	x	x	x	x
SS	x	x	x	x
Zn	x	x	x	x

Nota: ** Elementos que no aparecen reportados en al menos uno de los puntos.

Algunos elementos como Pb, Ni y Cd a partir del año 2015 cambian su denominación y aparecen reportados como disueltos, total, y biodisponible. Para el estudio se han considerados únicamente los datos referidos a la concentración disuelta.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estadísticos por puntos de muestreo

Un resumen estadístico de los resultados obtenidos para cada punto de muestreo se expone en las Tablas 3-6. Se han analizado un total de 1341 datos de los distintos parámetros del río Tinto en Berrocal, 579 del río Tinto antes del Corumbel, 444 del río Corumbel, y 1935 del río Tinto en Niebla. Algunos elementos presentan valores mínimos por debajo del límite de detección, por ejemplo As, B, Cd, Co, Cu, K, Ni y Se, así como el anión NO_3 .

El río Tinto en Berrocal (Tabla 3) presenta un valor medio de pH de 2,5, con valores inferiores a 3 durante todo el periodo estudiado (máximo de 2,99) y un valor mínimo de 1,5. En este punto, el río presenta un elevado contenido de sólidos disueltos, conductividad eléctrica media de 5,19 mS/cm y condiciones altamente oxidantes con un valor medio de potencial redox de 518 mV. En este punto se registran elevadas concentraciones de sulfatos, cloruros y metales disueltos con valores medios de 5496 mg/L de sulfatos, 177 mg/L de cloruros, 984 mg/L de Fe, 513 mg/L de Al, etc. Entre los elementos minoritarios se registran valores medios de 2001 $\mu\text{g/L}$ de As, 352 $\mu\text{g/L}$ de Cd, 1359 $\mu\text{g/L}$ de Co, 389 $\mu\text{g/L}$ de Ni, 904 $\mu\text{g/L}$ de P total, 159 $\mu\text{g/L}$ de Pb, 232 $\mu\text{g/L}$ de V, etc. Hay que señalar que de algunos elementos se tienen muy pocos datos (por ejemplo, Al y V) mientras que otros se encuentran frecuentemente por debajo del límite de detección (por ejemplo Hg).

El grado de contaminación en el río Tinto antes del Corumbel es menos intenso (Tabla 4). El valor medio del pH es de 2,7 y la mayor parte del período de estudio oscila entre 2,5-2,7 (rango intercuartil). Así mismo presenta una menor concentración de sólidos disueltos que en Berrocal (conductividad eléctrica media de 3,5 mS/cm). Al igual que en Berrocal, los valores de ORP indican condiciones muy oxidantes (media de 535 mV). La concentración de sulfatos, nitratos y la mayoría de los elementos analizados es inferior a la registrada en el río en Berrocal, con valores medios de 2673 mg/L de sulfatos, 271 mg/L de Fe, 223 mg/L de Al, 110 mg/L de cloruros, etc. Entre los elementos minoritarios se registran valores medios de 563 $\mu\text{g/L}$ de As, 560 $\mu\text{g/L}$ de Co, 211 $\mu\text{g/L}$ de Ni, 188 $\mu\text{g/L}$ de P total, 137 $\mu\text{g/L}$ de Cd, 24,5 $\mu\text{g/L}$ de V, etc.

Tabla 3. Parámetros estadísticos de los resultados del río Tinto en Berrocal (LD: Límite de detección, CE: Conductividad eléctrica, ORP: Potencial de oxidación-reducción).

	Unidad	Nº muestras	Nº datos >LD	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Perc 25	Perc 75	LD
Al	mg/L	7	7	513	495	137	834	315	746	
As	µg/L	50	50	2001	1230	113	17129	708	2124	
B	µg/L	32	24	141	38,2	12,3	1449	28,0	49,0	<50
Ca	mg/L	44	44	80,0	67,5	15,6	317	41,0	99,0	
Cd	µg/L	79	78	352	244	14,3	1225	147	446	<1
CE	mS/cm	54	54	5,19	4,62	1,19	9,87	3,70	6,60	
Cl ⁻	mg/L	43	43	178	55,2	7,00	1352	29,7	108	
Co	µg/L	16	16	1359	789	14,0	4580	269	1846	
Cr	µg/L	54	51	54,3	46,0	0,16	144	27,8	75,5	<3
Cu	mg/L	54	53	69,6	57,2	7,45	202	34,1	88,6	>100
Fe	mg/L	48	45	984	829	20,6	2423	531	1192	<500
Hg	µg/L	78	43	0,08	0,02	0,01	0,80	0,02	0,06	<0,01
K	mg/L	42	35	2,03	1,74	0,31	4,90	1,26	2,50	<5
Mg	mg/L	46	46	261	223	38,7	765	118	336	
Mn	mg/L	48	48	33,7	27,1	1,60	100	14,1	49,0	
Na	mg/L	43	43	41,4	26,8	5,90	242	19,0	41,7	
NH ₄ ⁺	mg/L	49	40	0,99	0,24	0,06	5,50	0,10	1,16	<0,05
Ni	mg/L	85	85	389	297	20,1	1480	173	516	
NO ₂ ⁻	µg/L	27	20	310	81,5	20,0	917	39,7	606	<20
NO ₃ ⁻	mg/L	51	49	56,1	13,8	1,84	368	6,20	25,0	<1
ORP	mV	11	11	517	479	441	602	469	583	
P total	µg/L	43	35	904	430	70,0	11200	299	631	<50
Pb	µg/L	41	41	159	88,1	9,08	685	59,0	203	
pH in situ		54	54	2,54	2,50	1,51	2,99	2,30	2,73	
PO ₄ ³⁻	mg/L	29	12	2,55	1,64	0,13	8,30	0,80	2,70	<0,05
Se	µg/L	53	48	24,1	19,0	3,00	129	10,5	26,6	<3
SO ₄ ²⁻	mg/L	51	51	5496	4126	148	15673	2541	7796	
SS	mg/L	43	42	29,1	18,0	2,70	195	8,65	34,7	<2,502
V	µg/L	16	14	232	56,0	6,14	935	17,2	311	<10
Zn	mg/L	50	50	92,1	72,5	6,30	309	41,0	136	

Tabla 4. Parámetros estadísticos de los resultados del río Tinto antes del Corumbel (LD: Límite de detección, CE: Conductividad eléctrica, ORP: Potencial de oxidación-reducción).

	Unidad	Nº muestras	Nº datos >LD	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Perc 25	Perc 75	LD
Al	mg/L	7	7	223	198	112	384	148	286	
As	µg/L	25	24	563	130	1,04	7055	47,5	194	<6
B	µg/L	14	9	103	35,9	17,4	624	25,9	63,9	<50
Ca	mg/L	14	14	44,1	41,7	11,1	84,4	26,0	65,8	
Cd	µg/L	25	24	137	120	10,9	436	81,6	157	<1
CE	mS/cm	24	24	3,49	3,24	1,03	5,90	2,69	4,13	
Cl-	mg/L	14	14	110	67,5	15,5	392	42,5	107	
Co	µg/L	12	11	560	507	29,0	1090	254	840	<9,9
Cr	µg/L	25	23	26,2	21,8	5,50	78,4	13,8	27,5	<1
Cu	mg/L	25	25	27,1	27,0	2,50	68,0	17,3	33,8	
Fe	mg/L	21	20	271	264	19,8	973	98,3	357	<500
Hg	µg/L	23	10	0,04	0,02	0,01	0,25	0,01	0,03	<0,01
K	mg/L	14	9	2,34	1,70	1,06	5,76	1,63	2,37	<5,0
Mg	mg/L	14	14	84,2	88,0	12,5	153	54,9	108	
Mn	mg/L	21	21	13,7	12,0	0,70	39,5	6,80	17,8	
Na	mg/L	14	14	24,1	23,0	8,10	46,1	14,3	31,4	
NH ₄ ⁺	mg/L	17	7	0,33	0,10	0,06	1,32	0,10	0,20	<0,05
Ni	mg/L	24	22	211	180	17,6	530	146	246	<10
NO ₂ ⁻	µg/L	22	10	74,4	44,5	23,0	189	33,0	119	<20
NO ₃ ⁻	mg/L	24	22	39,5	4,00	1,44	246	2,87	49,7	<1
ORP	mV	7	7	535	565	410	604	493	591	
P total	µg/L	23	15	188	147	54,0	599	109	216	<50
Pb	µg/L	24	24	183	92,3	47,0	1467	64,3	188	
pH in situ		25	25	2,65	2,60	1,80	3,52	2,45	2,73	
PO ₄ ³⁻	mg/L	20	10	1,83	0,20	0,06	15,7	0,17	0,49	<0,05
Se	µg/L	25	19	9,20	7,40	0,50	37,3	4,95	11,5	<1
SO ₄ ²⁻	mg/L	25	25	2673	2460	174	6767	1691	3251	
SS	mg/L	14	13	13,4	10,5	2,80	44	7,60	15,7	<2,502
V	µg/L	12	7	24,5	22,0	13,0	40,5	17,0	31,0	<2
Zn	mg/L	25	25	32,4	29,7	2,52	101	20,2	38,0	

La variación de los parámetros analizados en cada uno de los puntos de muestreo indica una disminución de las concentraciones desde la zona de cabecera hacia la desembocadura, siendo especialmente elevadas para elementos como Fe, Al, As, Co, Pb y V. A su vez, los mismos elementos presentan una notable diferencia entre los valores de las medias y las medianas, mostrando que su distribución no es estadísticamente normal.

El punto de muestreo en Corumbel (Tabla 5) no se encuentra en el cauce principal del río Tinto, representa las aguas que no están contaminadas por AMD. El valor medio del pH es de 7,1 y la mayor parte del periodo estudiado oscila entre 7,1-7,8 (rango intercuartil), cercano a la neutralidad. Estas aguas presentan valores muy bajos de sólidos disueltos (valor medio de conductividad eléctrica de 0,4 mS/cm) y los valores de ORP (media de 231 mV) son notablemente más bajos que en los puntos situados en el curso del río Tinto. Las concentraciones de sulfatos, nitratos y la mayoría de los elementos analizados representan valores muy inferiores en

comparación con los demás puntos de muestreos estudiados, con valores medios de 59 mg/L de sulfatos, 51,2 mg/L de cloruros, 0,16 mg/L de Fe, 0,001 mg/L de Ni etc.

Entre los elementos minoritarios se registran valores medios de 113 µg/L de As, 0,07 µg/L de Cd, 0,058 µg/L de Pb, etc. Cuando estas aguas confluyen en el río Tinto se produce un proceso de dilución, disminuyendo las concentraciones de contaminantes en Niebla. Hay que destacar que los valores de concentración de As son muy elevados en el punto de muestreo Corumbel, para ser un agua a priori no afectada por DAM. El punto de muestreo del río Corumbel se encuentra muy próximo a la confluencia con el Tinto, lo que parece indicar que debe encontrarse en alguna medida afectada por las aguas del río Tinto.

Tabla 5. Parámetros estadísticos de los resultados del río Tinto en Corumbel LD: Límite de detección, CE: Conductividad eléctrica, ORP: Potencial de oxidación-reducción).

	Unidad	Nº muestras	Nº datos >LD	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Perc 25	Perc 75	LD
As	µg/L	12	12	113	88,5	6,60	287	31,5	175,2	
B	µg/L	12	12	61,0	52,5	24,4	116	32,1	88,0	
Ca	mg/L	24	24	32,4	31,2	13,5	50,3	25,0	39,0	
Cd	µg/L	17	8	0,07	0,07	0,04	0,12	0,06	0,07	<0,025
CE	mS/cm	21	21	0,40	0,32	0,22	1,10	0,26	0,56	
Cl ⁻	mg/L	22	22	51,2	38,3	20,8	191	27,0	65,0	
Cr	µg/L	17	0							<1
Cu	mg/L	12	12	0,002	0,002	0,0009	0,005	0,002	0,003	
Fe	mg/L	12	12	0,16	0,10	0,02	0,83	0,05	0,18	
K	mg/L	22	19	2,00	1,80	1,50	3,80	1,70	2,00	<5
Mg	mg/L	22	22	19,7	8,05	3,40	206	7,30	13,02	
Mn	mg/L	12	12	0,13	0,05	0,004	0,36	0,03	0,22	
NH ₄ ⁺	mg/L	21	9	0,16	0,09	0,06	0,60	0,06	0,11	<0,05
Na	mg/L	22	22	33,3	30,3	14,5	69,0	18,0	45,0	
Ni	mg/L	17	16	0,001	0,001	0,0005	0,002	0,0008	0,0016	<0,0005
NO ₂	µg/L	10	3	0,12	0,05	0,02	0,30	0,04	0,17	<0,02
NO ₃	mg/L	22	12	2,02	1,24	0,27	6,09	0,56	2,84	<1
ORP	mV	10	10	231	145	77,0	599	101	369	
P total	µg/L	15	11	91,0	67,0	50,0	150	57,0	124	<50
Pb	µg/L	12	6	0,58	0,32	0,28	1,38	0,30	0,77	<0,25
pH in situ		21	21	7,10	7,50	3,40	8,70	7,10	7,80	
PO ₄ ³⁻	mg/L	22	10	0,22	0,14	0,06	0,73	0,08	0,29	<0,050
Se	µg/L	12	1	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	<0,25
SO ₄ ²⁻	mg/L	21	20	59,0	14,0	7,60	476	11,2	78,0	<3
SS	mg/L	22	18	35,0	9,15	2,70	179	4,50	44,3	<2,5
Zn	mg/L	12	6	0,02	0,01	0,007	0,03	0,013	0,02	<0,005

Comparando los resultados de los parámetros en Niebla (Tabla 6), respecto a los del río Tinto en Berrocal y antes de la confluencia con el río Corumbel, no se observa variación significativa entre los valores de pH reportados (media de 2,8), mientras que los valores medios de conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (ORP) son muy inferiores (media de 2,7 mS/cm y 486 mV respectivamente). En este punto se aprecia un cambio en las características hidroquímicas del río, donde se observan

valores medios de sulfatos (1682 mg/L), nitratos (25,8 mg/L), Fe (149 mg/L), cloruros (100 mg/L), etc, inferiores a los observados aguas arriba. Entre los elementos minoritarios se registran valores medios de 127 µg/L de As, 100 µg/L de Cd, 483 µg/L de Co, 22 µg/L de V, etc., que son igualmente inferiores a los reportados en Berrocal y antes del Corumbel.

Tabla 6. Parámetros estadísticos de los resultados del río Tinto en Niebla LD: Límite de detección, CE: Conductividad eléctrica, ORP: Potencial de oxidación-reducción).

	Unidad	Nº muestras	Nº datos >LD	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	Perc 25	Perc 75	LD
Al	mg/L	7	7	149	102	83,9	379	100	142	
As	µg/L	53	49	127	12,4	0,30	2675	6,80	71,0	<6
B	µg/L	33	25	124	69,0	23,0	673	38,0	105	<50
Ba	µg/L	16	16	40,2	20,6	10,5	248	15,6	33,1	
Ca	mg/L	39	39	69,1	63,2	14,4	209	34,3	88,2	
Cd	µg/L	108	106	100	81,5	0,10	623	41,0	117	<1
CE	mS/cm	119	119	2,70	2,70	0,30	8,30	1,60	3,40	
Cl ⁻	mg/L	39	39	100	65,7	6,50	540	35,4	110	
Co	µg/L	14	13	483	436	0,70	1090	271	702	<9,9
Cr	µg/L	52	47	18,5	13,5	1,40	103	8,70	21,3	<1
Cu	mg/L	84	83	16,8	16,0	0,02	79,1	10,1	20,3	<3
Fe	mg/L	48	48	149	92,9	0,40	804	56,7	176	
Hg	µg/L	108	13	0,03	0,02	0,01	0,08	0,01	0,03	<0,01
K	mg/L	38	34	4,10	3,84	1,19	8,50	2,53	5,48	<5,0
Mg	mg/L	41	41	82,0	69,0	13,1	455	46,0	99,0	
Mn	mg/L	48	48	9,70	8,40	0,008	47,6	5,08	11,3	
Na	mg/L	38	38	40,6	34,2	10,3	88,0	25,1	55,7	
NH ₄ ⁺	mg/L	75	56	0,58	0,30	0,05	5,20	0,17	0,56	<0,050
Ni	µg/L	78	77	133	115	1,00	618	58,8	153	<10
NO ₂ ⁻	µg/L	28	13	70,5	46,0	23,0	189	31,0	90,0	<20
NO ₃ ⁻	mg/L	113	110	25,8	7,98	1,19	246	4,30	31,8	<1
ORP	mV	44	44	486	548	6,50	604	488	563	
P total	µg/L	105	49	503	160	51,0	4235	104	310	<0,50
Pb	µg/L	76	74	133	74,0	8,70	1670	50,0	117	<5
pH in situ		114	114	2,80	2,64	2,09	6,16	2,50	2,89	
PO ₄ ³⁻	mg/L	62	33	2,84	0,39	0,10	12,0	0,23	4,50	<0,05
Sb	µg/L	16	1	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	<0,1
Se	µg/L	53	42	6,01	5,02	0,37	37,2	2,63	6,40	<1
SO ₄ ²⁻	mg/L	54	54	1682	1486	120	8323	902	1888	
SS	mg/L	103	81	10,3	7,20	2,50	80,0	4,30	11,3	<2,5
V	µg/L	14	5	22,0	19,0	13,0	37,0	16,0	25,0	<10
Zn	mg/L	115	115	24,0	18,2	0,02	156	12,7	28,5	

El análisis de los parámetros estadísticos en los puntos del curso principal del río Tinto (Berrocal, antes de Corumbel y Niebla) arrojó que los mayores valores de concentración corresponden a sulfatos (mediana de 4126 mg/L en Berrocal, 2460 mg/L antes de Corumbel y 1486 mg/L en Niebla). En cuanto a metales, el de mayor concentración es el Fe, que alcanza su valor más elevado en Berrocal (mediana de 829 mg/L), siendo inferiores para el resto de los elementos mayoritarios estudiados

como Al, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, Zn etc. El Al es el segundo elemento mayoritario más abundante (mediana de 494,5 mg/L) aunque, como se ha comentado, el número de muestras disponibles es mucho menor. Entre los elementos minoritarios, el As es el que alcanza una mayor concentración en Berrocal (mediana de 1230 µg/L) seguido de Co (mediana 789 mg/L), mientras que el elemento minoritario de mayor concentración en Niebla es Co (mediana 483 µg/L).

3.2. Evolución a lo largo del río.

Para analizar con mayor claridad las variaciones a lo largo del río, se ha dividido la mediana de cada elemento en Niebla por su valor en Berrocal y el resultado se ha multiplicado por cien. Un valor mayor al 100 % corresponden con concentraciones más elevadas en Niebla con respecto a Berrocal (y por tanto un enriquecimiento del elemento en el tramo), mientras que un valor inferior al 100 % indica valores de concentraciones mayores en Berrocal con respecto a Niebla. En el río Tinto, aguas abajo del área minera se observa una disminución de concentración en la mayoría de elementos disueltos, principalmente por dilución con aguas limpias de afluentes (Olías et al., 2020). No se han utilizado los valores de las concentraciones de los puntos de muestreos del río Tinto aguas arriba del Corumbel porque el número de datos en este punto es mucho menor que en Niebla y Berrocal.

Tabla 7. Diferencia entre las concentraciones medianas de Niebla y Berrocal

	Unidad	Mediana Niebla	Mediana Berrocal	Diferencia (%)
Al	mg/L	102	494	21
As	µg/L	12,4	1229	1
B	µg/L	69,0	38,2	181
Ca	mg/L	63,2	67,0	94
Cd	µg/L	81,0	243	33
CE	mS/cm	2,70	4,60	59
Cl ⁻	mg/L	65,7	55,2	119
Co	µg/L	436	789	55
Cr	µg/L	13,5	46,0	29
Cu	mg/L	16,0	57,0	28
Fe	mg/L	92,0	829	11
Hg	µg/L	0,02	0,02	100
K	mg/L	3,80	1,70	224
Mg	mg/L	69,0	223	31
Mn	mg/L	8,40	27,0	31
Na	mg/L	34,2	26,8	128
NH ₄ ⁺	mg/L	0,30	0,20	150
Ni	µg/L	115	297	39
NO ₂ ⁻	µg/L	46,0	81,5	56
NO ₃ ⁻	mg/L	7,90	13,8	57
ORP	mV	547	478	114
P (total)	µg/L	160	430	37
Pb	µg/L	74,0	88,1	84
pH in situ		2,60	2,50	104
PO ₄ ³⁻	mg/L	0,30	1,60	19
Se	µg/L	5,00	19,0	26
SO ₄ ²⁻	mg/L	1486	4125	36
SS	mg/L	7,20	17,9	40
V	µg/L	19,0	56,0	34
Zn	mg/L	18,2	72,5	25

En la Figura 6 se observa que mientras el pH no sufre gran fluctuación, con un ligero aumento (104 %), los valores de CE experimentan un progresivo descenso (59 %) en Niebla con respecto a Berrocal. Los mayores descensos entre Berrocal y Niebla se producen para As (la concentración en Niebla es sólo el 1 % de la registrada en Berrocal) y Fe (11 %). En este sentido, el As es fuertemente adsorbido/coprecipitado con oxihidroxisulfatos de Fe (Casiot et al., 2003; Fukushi et al., 2003), que es un importante proceso de atenuación natural de las aguas de mina (Olías et al., 2020).

Las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Se, sulfatos, V y Zn en Niebla se sitúan entre el 25 y 40% de los valores en Berrocal. Estos elementos tienen un comportamiento conservativo en aguas ácidas (Olías et al., 2020), por lo que la disminución debe ser causada por los procesos de dilución. La disminución de Al y

Co, otros elementos típicamente conservativos con valores de pH inferiores a 4, es del 21 y 55 %, respectivamente, sin embargo, de estos elementos existen muy pocos datos por lo que estos valores deben tener una incertidumbre elevada. Por otro lado, la concentración de Pb en Niebla es el 84% de la de Berrocal. Este comportamiento puede estar relacionado con el control de solubilidad que ejercen la barita y la anglesita u otros minerales de Pb (Cánovas et al., 2007), que se comenta en apartado 3.3. Un elemento que sorprendentemente presenta valores similares en Berrocal y Niebla es el mercurio. No existe información previa sobre este elemento en el río Tinto, por lo que sería necesario realizar una investigación más detallada para explicar este comportamiento.

Por el contrario, los elementos cuya concentración se incrementa más aguas abajo son K (224 %), B (181 %), Na (128 %) y cloruros (119 %), cuyo aumento se debe probablemente a la formación de minerales jarosíticos y a procesos de hidrólisis de feldspatos en la cuenca, dando lugar a un aumento en las concentraciones de estos elementos aguas debajo de la zona minera.

En cuanto a nutrientes (nitratos, fosfatos, amonio, P total y nitritos), se observa una disminución de las concentraciones en Niebla respecto Berrocal, presentando un descenso de NO_3 y NO_2 muy similares (57 y 56 % respectivamente), mientras que P total (37 %) y fosfatos descienden más bruscamente (19 %).

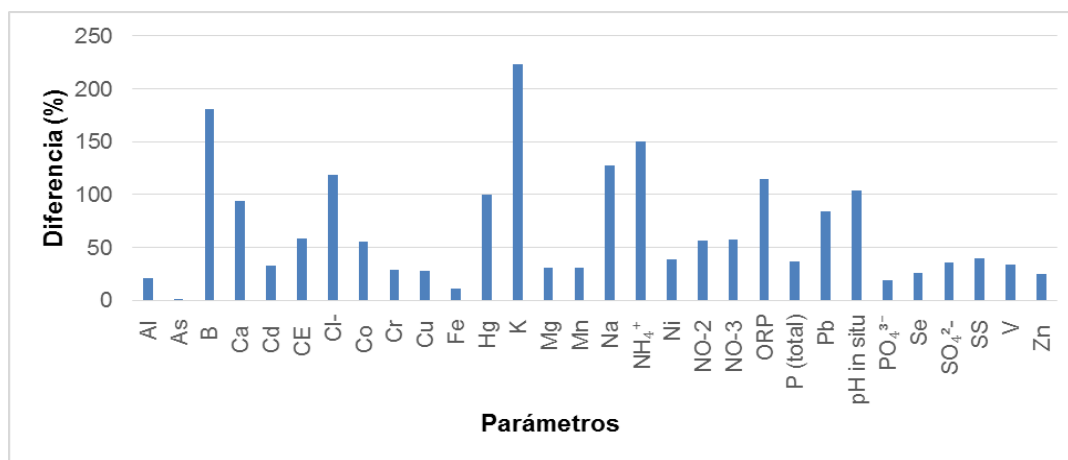


Figura 6. Diferencia de porcentaje de los valores en los puntos de muestreo Niebla y Berrocal (calculado a partir de la mediana).

3.3. Evolución temporal.

Se han representado gráficamente las concentraciones de cada uno de los parámetros estudiados respecto al tiempo, para proceder a realizar el análisis de evolución temporal. Para una mayor simplicidad, se han utilizado los valores medios calculados por trimestres, excluyendo aquellos elementos en los que había pocos datos disponibles en el período de estudio (2008-2020). De este modo fueron descartados: Sb, Co y V (con valores reportados solamente para el período 2008-

2013), Al (con valores reportados solo para el año 2015), Ba (con valores reportados en Niebla solamente durante los años 2008, 2016, 2017, 2018, 2019 y 2020) y ORP (con valores reportados solamente para el período 2008-2011).

Para una mejor visualización de la información las concentraciones se expresaron en escala logarítmica para aquellos parámetros en los que se observaron variaciones muy elevadas (As, Pb, Cl, B, Fe, Hg y P total), facilitando así el estudio de las concentraciones más bajas.

3.3.1. Parámetros Físico – Químicos

En las figuras 7 a 9 se muestra la evolución temporal de los parámetros físico-químicos para los puntos de muestreo del curso principal del río Tinto. Analizando los valores de pH (Figura 7), cabe destacar que en Berrocal se observan los valores más bajos (tercer trimestre de 2011 se observa 1,5 el valor más bajo de la serie histórica), debido a que está más próximo al complejo minero situado en la cabecera del río (el distrito de Riotinto y Peña de Hierro). En los primeros 10 km desde su nacimiento, el río Tinto atraviesa un vasto paisaje minero, recibiendo los aportes de multitud de escombreras, galerías, túneles, balsas y otros residuos mineros (Cánovas et al., 2016).

El análisis comparativo entre los puntos de muestreo refleja, de modo general, que Niebla presenta en el primer trimestre, coincidiendo con el período lluvioso, de los años 2010, 2011 y 2014, varios valores de pH en el rango de 4 a 4,5 mientras que en Berrocal y antes del río Corumbel esto no se produce. La comparación interanual permite afirmar que en el período 2010-2014 existe una mayor variabilidad entre trimestres, lo cual puede estar asociado con una mayor precipitación. En algunos trimestres no existen datos reportados.

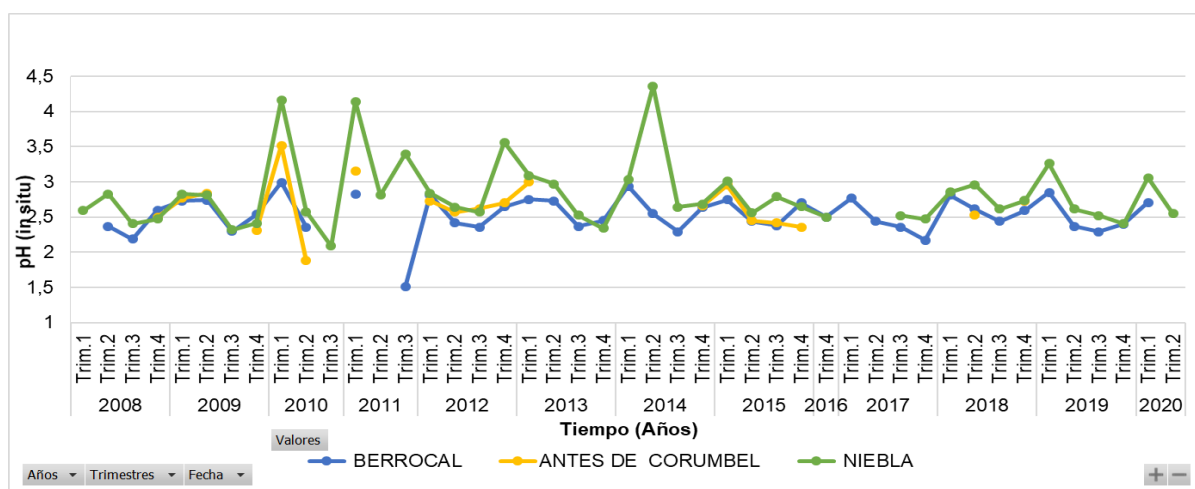


Figura 7. Evolución del pH a lo largo del periodo de estudio.

El análisis de la conductividad eléctrica (Figura 8), muestra que los valores más elevados para este parámetro se observan durante el período seco, y en el cuarto trimestre (valores máximos en Berrocal en los años 2008, 2009, 2012 y 2017). La concentración de contaminantes en el agua aumenta en el verano como consecuencia de una menor dilución y mayor evaporación, mientras que en el cuarto trimestre se suele producir un pico de contaminación por el lavado de sales evaporíticas (Olías et al., 2010). Los valores más bajo son más frecuentes en el primer trimestre (sobre todo en Niebla), coincidiendo con el período lluvioso. En el invierno la calidad del agua es algo mejor debido a la dilución por el mayor caudal circulante (Olías et al., 2010). Se puede apreciar que este comportamiento tiende a ser cíclico y se repite cada año de la serie histórica estudiada.

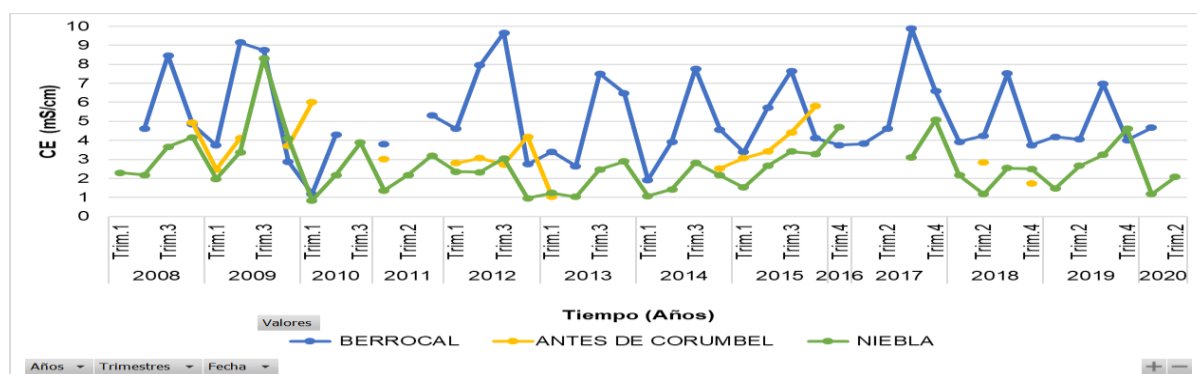


Figura 8. Evolución de la conductividad eléctrica (CE) a lo largo del periodo de estudio

El comportamiento de los sólidos en suspensión (Figura 9), evidencia que los valores en su mayoría no sobrepasan los 60 mg/L. Los valores más elevados de la serie histórica se observan en Berrocal en el primer trimestre de los años 2008 y 2014, esto puede ser debido a la intensa precipitación del Fe en períodos muy lluviosos (Cánovas et al., 2006, Olías et al., 2020). Este proceso debe afectar especialmente al punto de Berrocal porque es dónde las concentraciones de hierro son más elevadas (Figura 12).

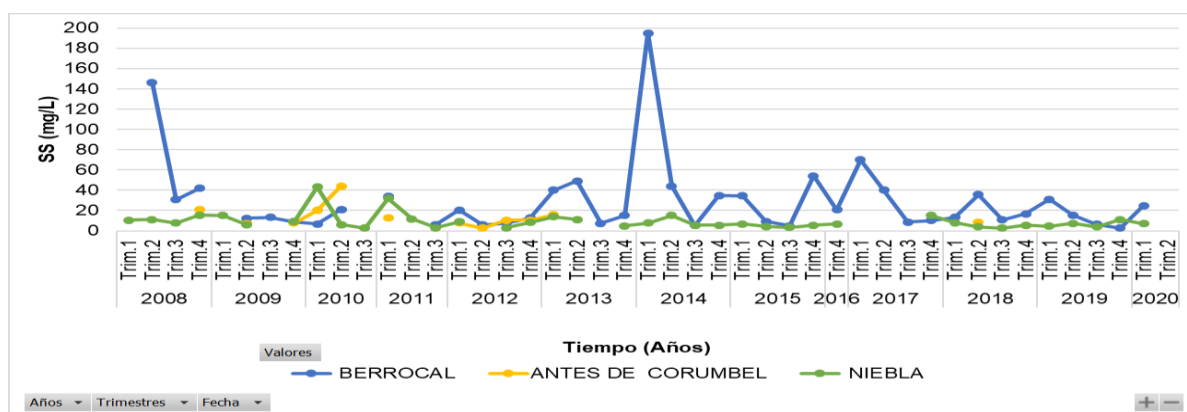


Figura 9. Evolución de los sólidos en suspensión (SS) a lo largo del período de estudio.

3.3.2. Elementos Mayoritarios (mg/L)

En las figuras 10 a 22 se muestra la evolución temporal de los elementos mayoritarios estudiados. Como se ha mostrado en el apartado 3.1, la mayor parte de los elementos mayoritarios (Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, sulfatos y Zn) alcanzan los valores de concentraciones más elevados en Berrocal, a excepción del K, el cual registra los valores más elevados en Niebla. La concentración de K podría estar afectada por su incorporación en las fases jarosíticas en la parte alta de la cuenca y por procesos de hidrólisis de feldespatos en la parte baja de la cuenca (Cánovas, 2008). Cuando los lixiviados ácidos se mezclan con aguas no afectadas por DAM, con pH cercanos a la neutralidad, el Fe sufre un proceso de hidrólisis y precipitan oxihidroxisulfatos férricos u oxihidroxisulfatos (Nordstrom y Alpers, 1999) a lo largo del río, principalmente schwertmannita, donde los pH son algo más elevados, y jarosita, en las zonas con menores pH y mayores concentraciones de sulfatos (Olías et al., 2020).

Se aprecia una elevación frecuente de los valores de concentraciones en el tercer trimestre (meses de verano) de cada año estudiado, siendo más notable en los años 2008 y 2009 para Ca, Cu, Mg, Mn, Na, Cl⁻ y Zn, especialmente en Berrocal. En Niebla los máximos valores se aprecian habitualmente en el cuarto trimestre. Como se ha comentado anteriormente, estos cambios se deben al efecto del lavado de las sales evaporíticas, que se aprecia más tarde en Niebla al estar más alejada de la zona minera. Una vez que estas sales están completamente lavadas, la concentración tiende a disminuir debido a la dilución causada por los caudales más altos del río (Cánovas et al., 2006).

Las concentraciones de Mg (Figura 13) y Mn (Figura 14) muestran un comportamiento bastante parecido, mientras que el valor más elevado para Na (Figura 16) se alcanza en el año 2012. Los cloruros (Figura 17) muestran concentraciones notablemente más elevadas hasta 2012, manteniéndose después los valores aproximadamente estables.

En cuanto a los sulfatos (Figura 18) destacan sus elevados valores en el período histórico estudiado. El sulfato posee un comportamiento conservativo, aunque en realidad se incorporan sulfatos en las fases minerales de Fe y Al que precipitan durante el verano. Sin embargo, la cantidad de sulfatos eliminada mediante estas reacciones es insignificante en relación a los elevados valores de concentraciones reportados de este anión (Cánovas, 2008).

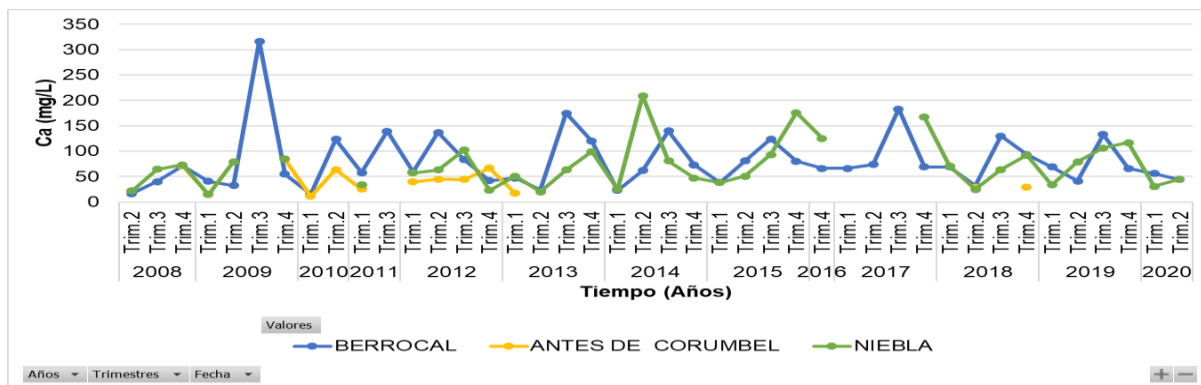


Figura 10. Evolución de la concentración de Ca a lo largo del periodo de estudio.

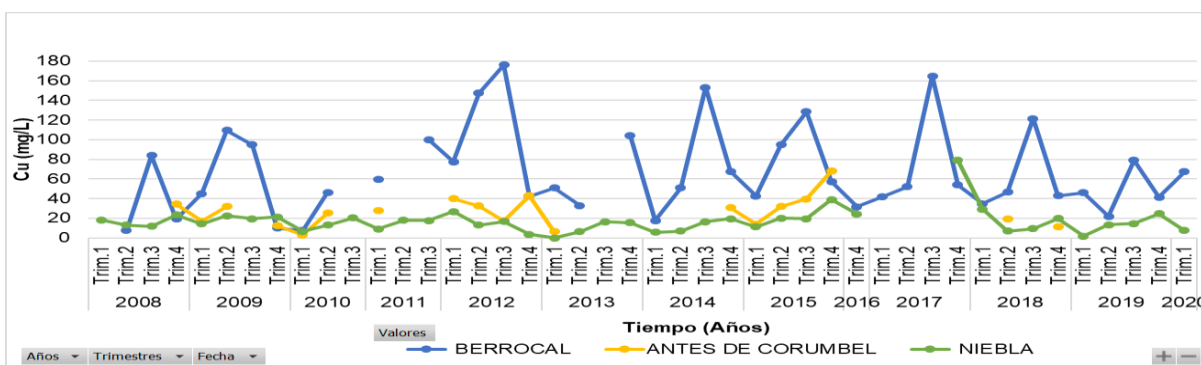


Figura 11. Evolución de la concentración de Cu a lo largo del periodo de estudio.

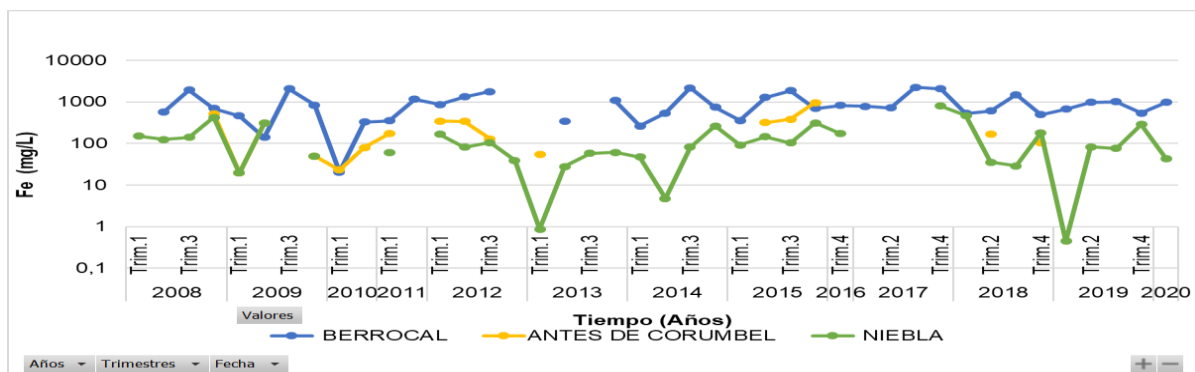


Figura 12. Evolución de la concentración de Fe a lo largo del periodo de estudio.

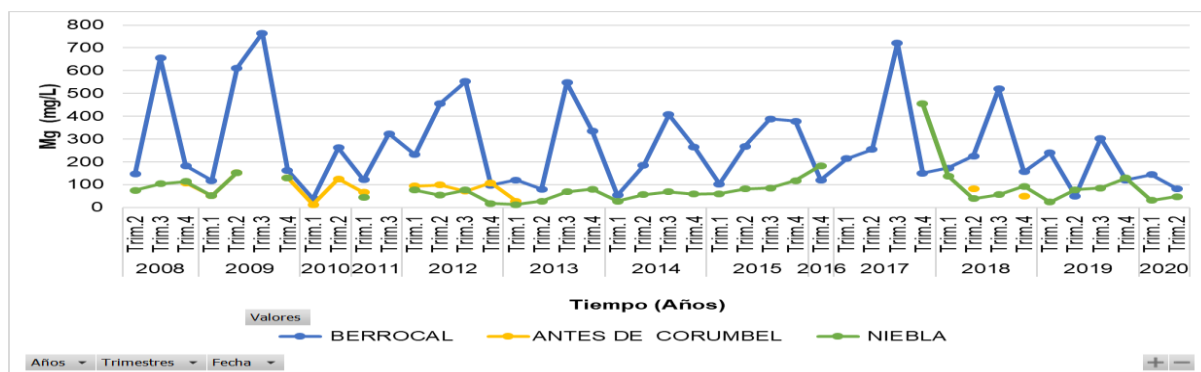


Figura 13. Evolución de la concentración de Mg a lo largo del periodo de estudio.

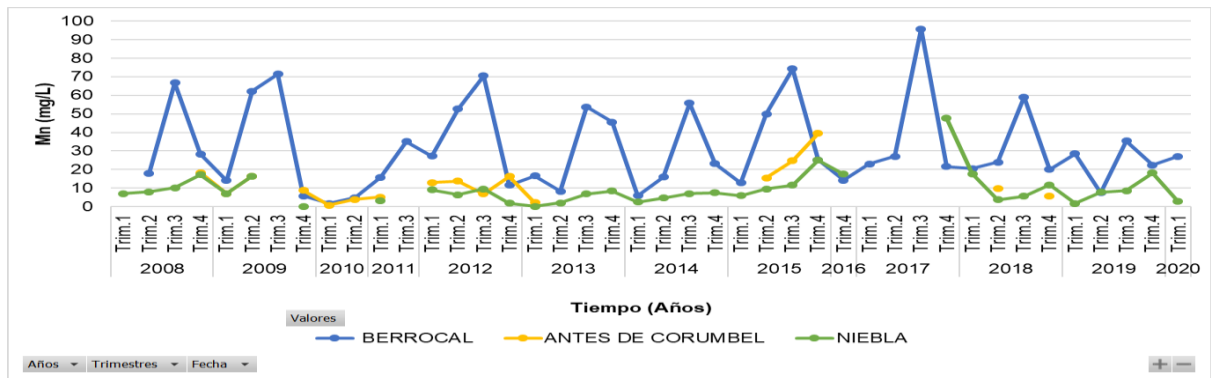


Figura 14. Evolución de la concentración de Mn a lo largo del periodo de estudio.

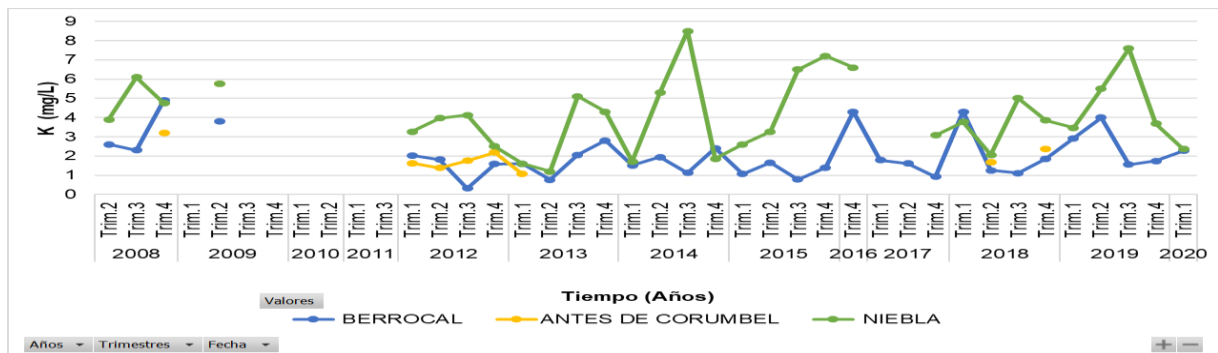


Figura 15. Evolución de la concentración de K a lo largo del periodo de estudio.

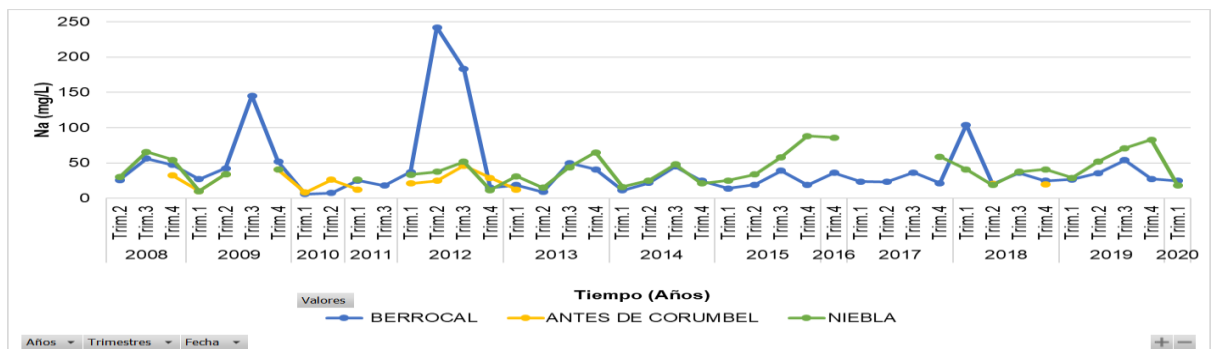


Figura 16. Evolución de la concentración de Na a lo largo del periodo de estudio.

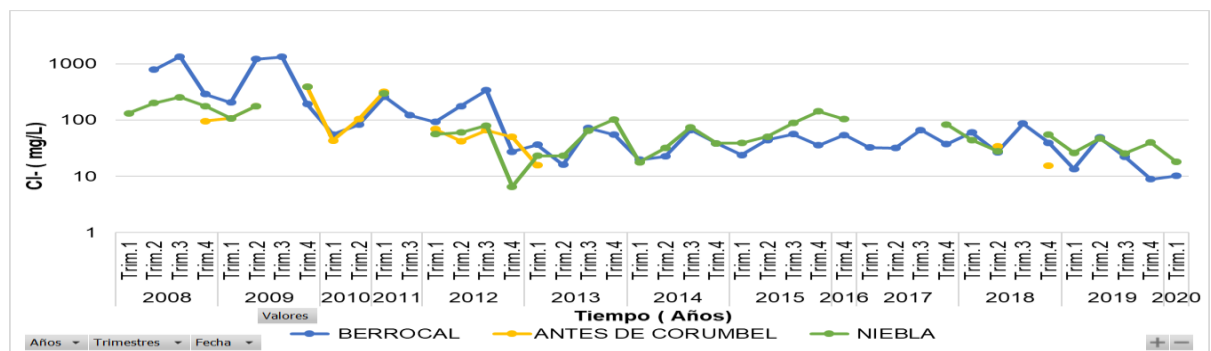


Figura 17. Evolución de la concentración de Cl- a lo largo del periodo de estudio.

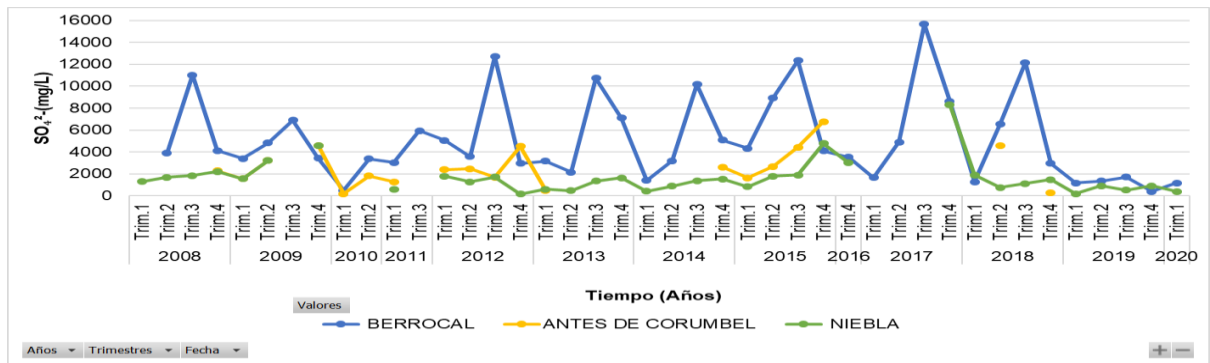


Figura 18. Evolución de la concentración de SO_4^{2-} a lo largo del periodo de estudio.

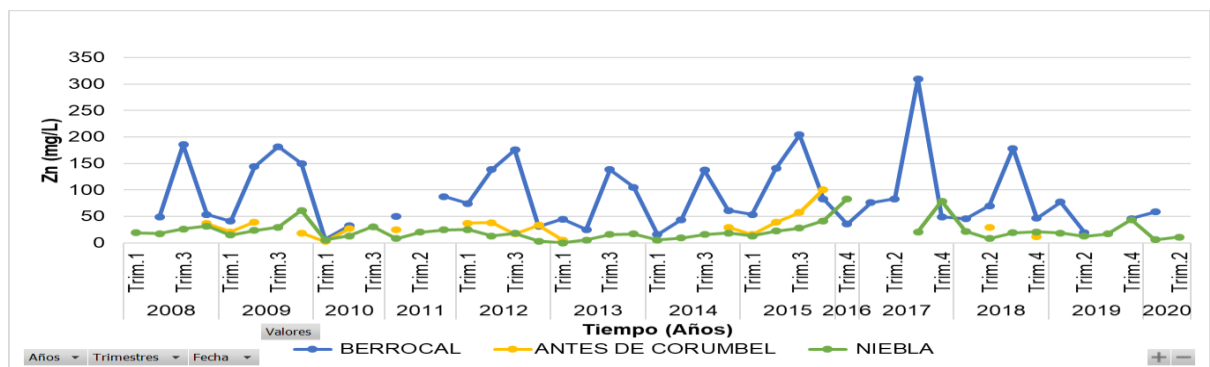


Figura 19. Evolución de la concentración de Zn a lo largo del periodo de estudio.

3.3.3 Nutrientes

En las figuras 20 a 24 se muestra la evolución temporal de los nutrientes estudiados teniendo en cuenta que estos no están específicamente asociados al DAM. Es de apreciar el incremento de las concentraciones de NH_4 , NO_3 , y NO_2 en los años 2008 y 2009, lo cual podría estar asociado a un mayor vertido de aguas residuales e industriales, mientras que el P total muestra valores de concentración más elevados en el cuarto trimestre del año 2017.

El amonio (Figura 20) tiende a alcanzar los valores más elevados en el período 2008-2013, especialmente en el tercer trimestre, mostrando un comportamiento cíclico. En el período 2014-2018 se observa una menor variabilidad en los datos, aunque en el año 2019 esta tendencia cambia especialmente en Niebla. Regularmente este parámetro se encuentra asociado a vertidos de origen domésticos.

Los fosfatos (Figura 21) alcanzan los valores más elevados y una mayor variabilidad en el período comprendido entre el primer trimestre del año 2012 y el primer trimestre del año 2015. El máximo valor observado corresponde a Niebla en este

mismo período, en el resto de los años estudiados se observa menor variabilidad en los valores.

Por otra parte, los nitratos y nitritos (Figuras 22 y 23) muestran gran variabilidad en las concentraciones en la serie, aunque de igual forma muestran una tendencia ascendente en el tercer y cuarto trimestre. Existe una mayor variabilidad en los valores correspondientes a Berrocal, mientras que en Niebla y antes de Corumbel estos valores son más bajos y se mantienen más estables.

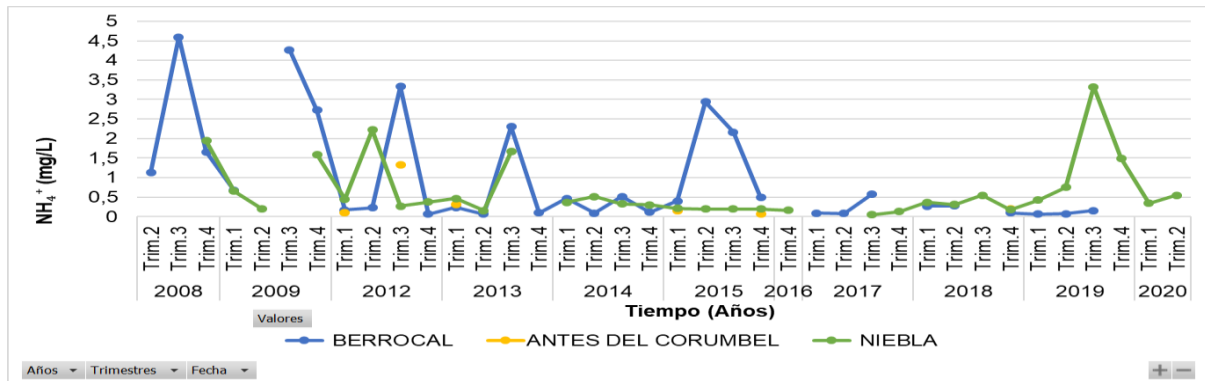


Figura 20. Evolución de la concentración de NH₄⁺ a lo largo del periodo de estudio.

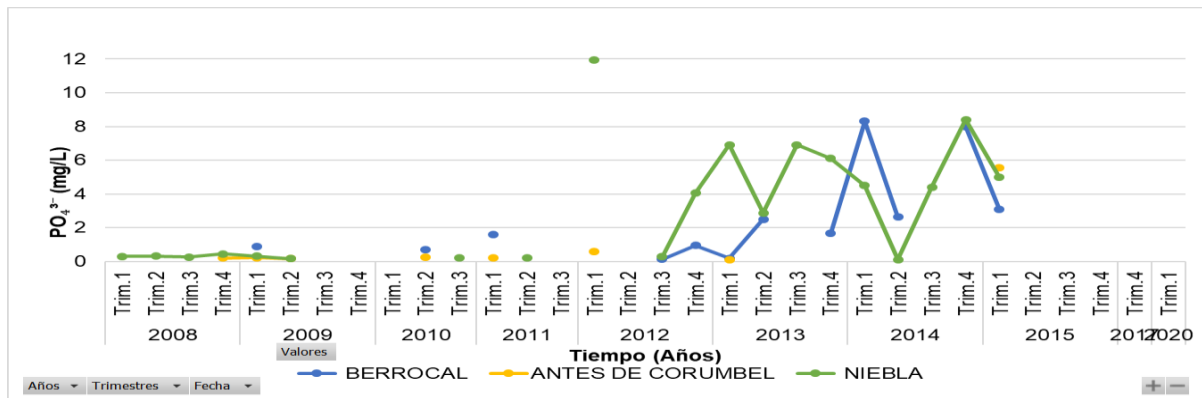


Figura 21. Evolución de la concentración de PO₄³⁻ a lo largo del periodo de estudio.

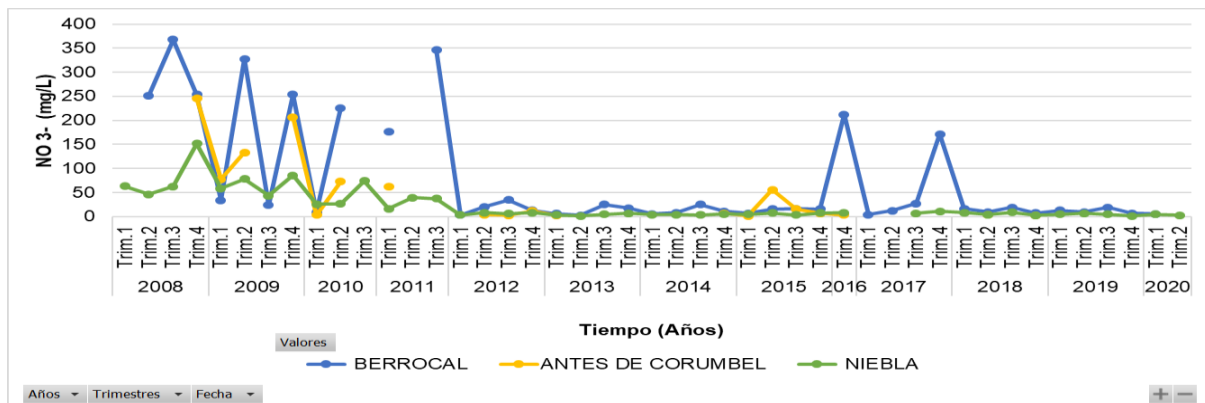


Figura 22. Evolución de la concentración de NO₃⁻ a lo largo del periodo de estudio.

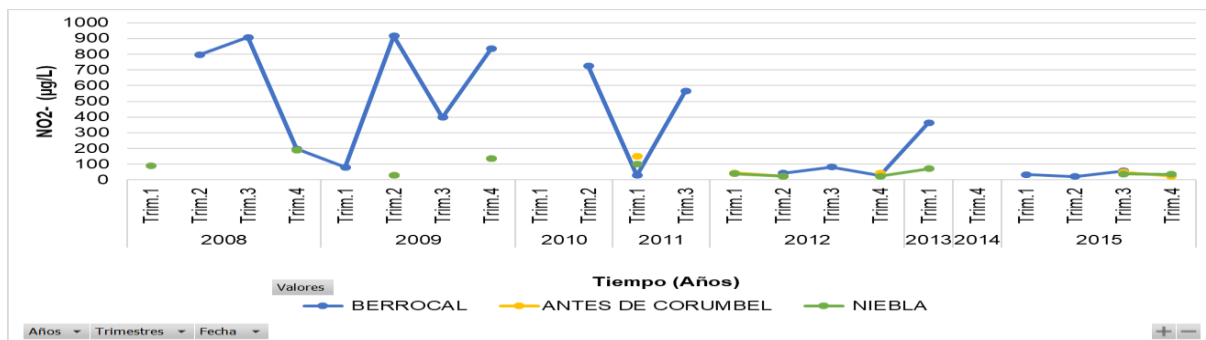


Figura 23. Evolución de la concentración de NO² a lo largo del periodo de estudio.

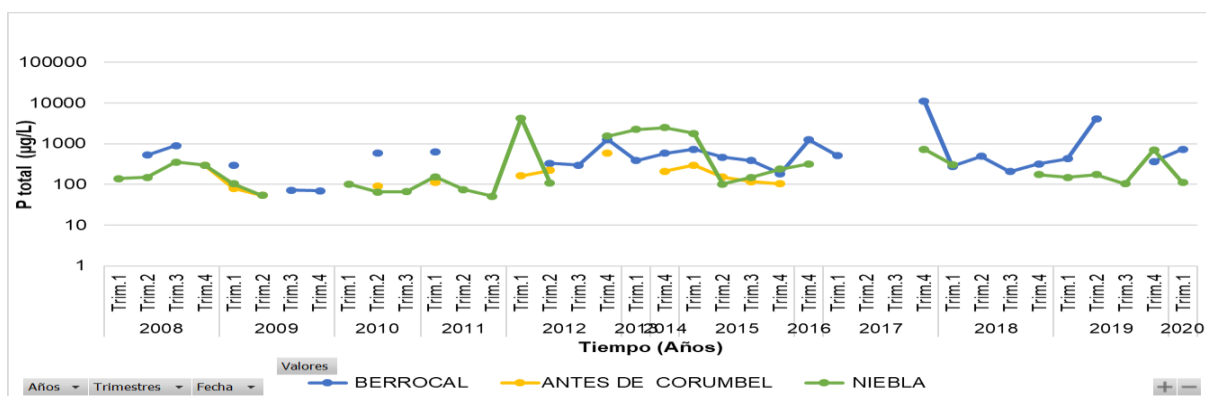


Figura 24. Evolución de la concentración de P (total) a lo largo del periodo de estudio.

3.3.4 Elementos Minoritarios (µg/L)

En las figuras 25 a 32, se representa la variación de las concentraciones de los elementos minoritarios (As, B, Cd, Cr, Ni, Pb, Se y Hg). Se puede observar que las concentraciones más elevadas se observan en el tercer y cuarto trimestre. También se aprecia una tendencia ascendente en las concentraciones de As en 2008, aunque el valor de concentración más elevado se observa en el cuarto trimestre de 2017. Aparentemente, la evolución del Cr es muy parecida a la del As, lo cual pudiera estar relacionado con que cromato y arsenato suelen sustituir al sulfato en la estructura de la schwertmannita (Regenspurg y Peiffer, 2005), fase mineral abundante en el río Tinto (Hudson Edwards et al., 1999; Fernández Remolar et al., 2005).

Por otra parte, en cuanto a B, Ni, Pb y Hg se observa que sus concentraciones más elevadas corresponden a los años 2008-2009, mientras que las mayores concentraciones de B (Figura 26), Cd y Se (Figuras 27 y 31) se observan en los años 2014 y 2017, respectivamente. Además se puede apreciar una gran variabilidad en las concentraciones de As, Cr, Cd, Hg y Ni.

Comparando las concentraciones de Pb entre los puntos de muestreos, se observa que los valores son muy parecidos en Niebla y Berrocal, debido probablemente al control de la solubilidad del Pb por parte de anglesita u otros minerales ricos en Pb en

el río Tinto (Cánovas et al., 2006). Ello se debe a que la solubilidad del Pb en aguas ácidas está fuertemente condicionada por la concentración de sulfato. Por ello, cuando las concentraciones de sulfatos son muy elevadas, la concentración de Pb es baja y, por el contrario, las mayores concentraciones de Pb se tienen para valores bajos de sulfatos (Figura 33).

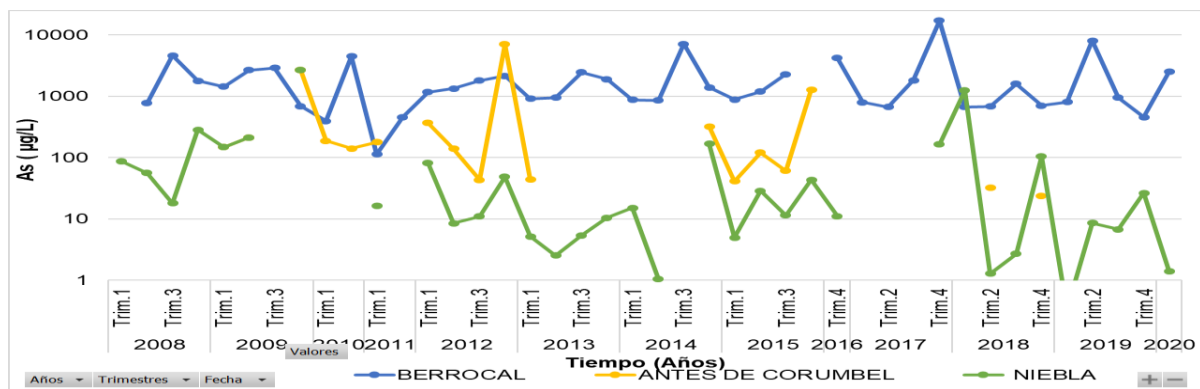


Figura 25. Evolución de la concentración de As a lo largo del periodo de estudio.

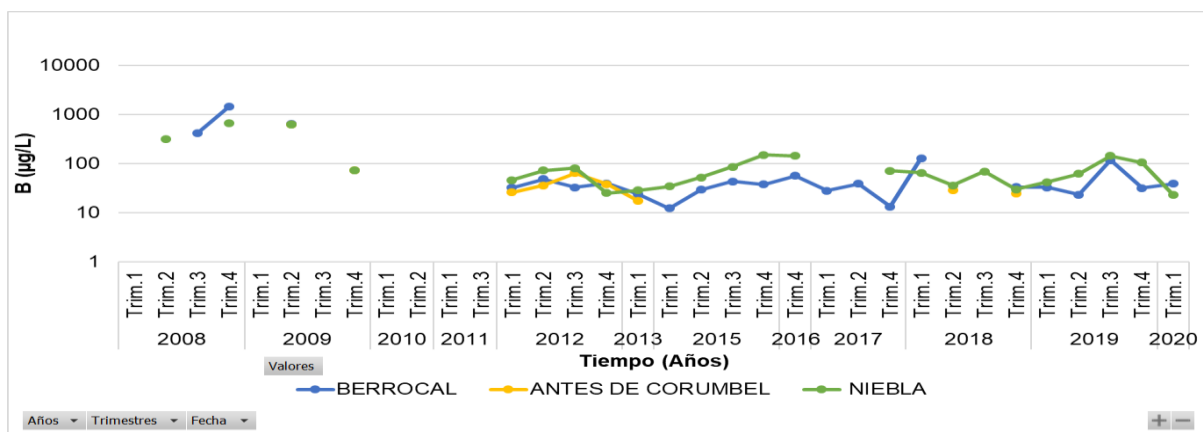


Figura 26. Evolución de la concentración de B a lo largo del periodo de estudio.

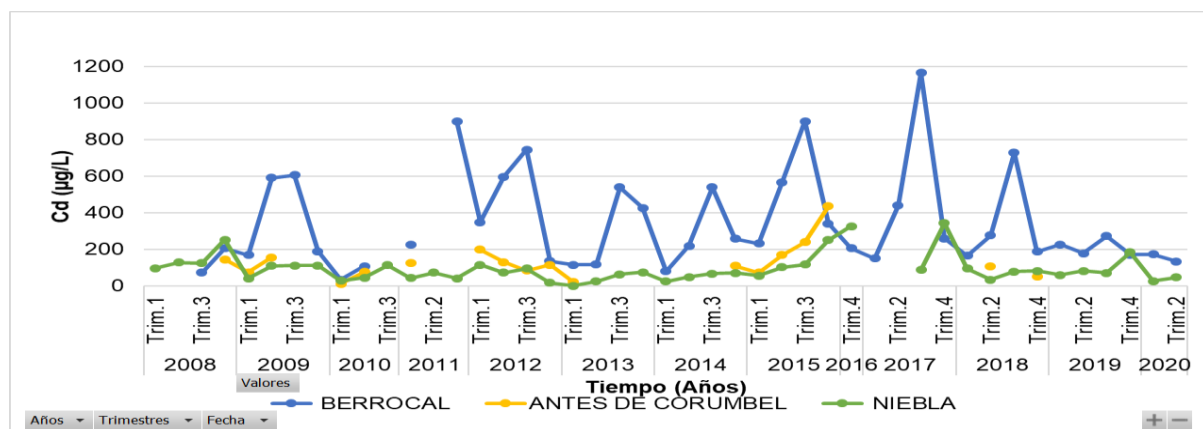


Figura 27. Evolución de la concentración de Cd a lo largo del periodo de estudio.

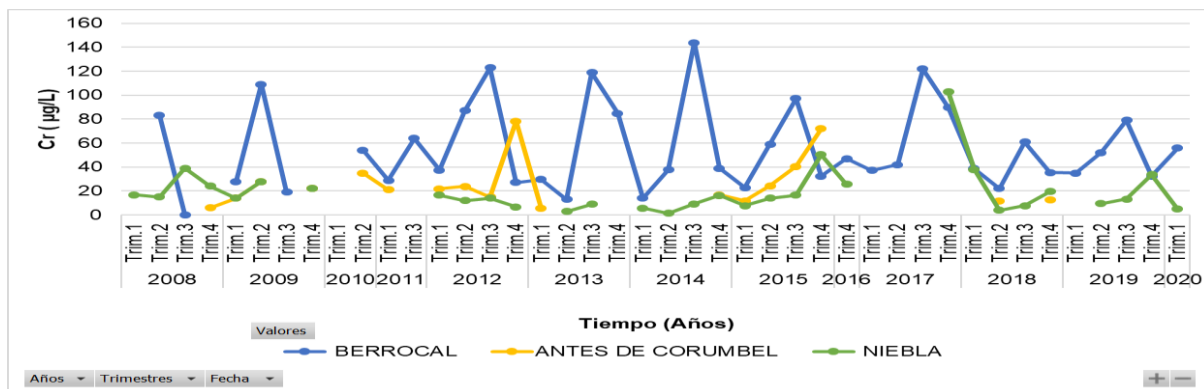


Figura 28. Evolución de la concentración de Cr a lo largo del periodo de estudio.

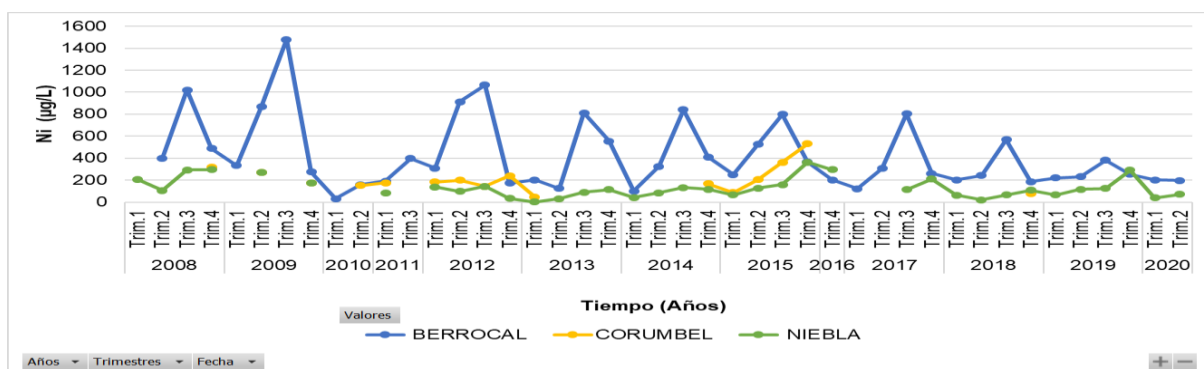


Figura 29. Evolución de la concentración de Ni a lo largo del periodo de estudio.

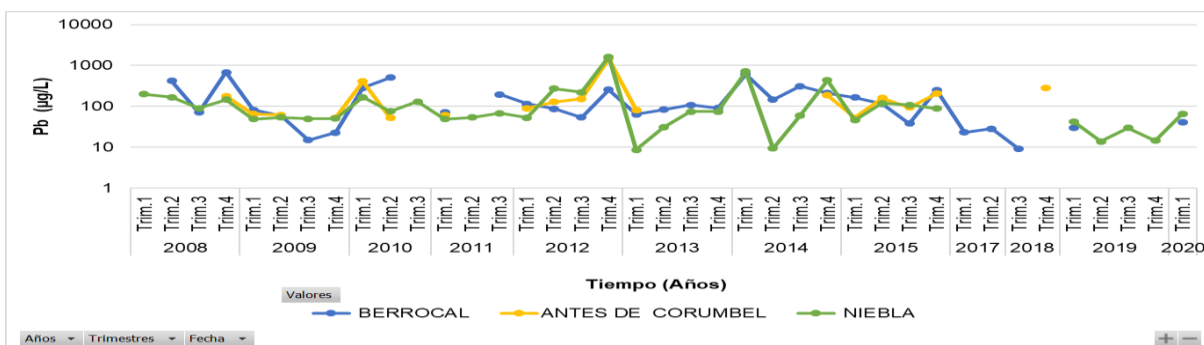


Figura 30. Evolución de la concentración de Pb a lo largo del periodo de estudio.

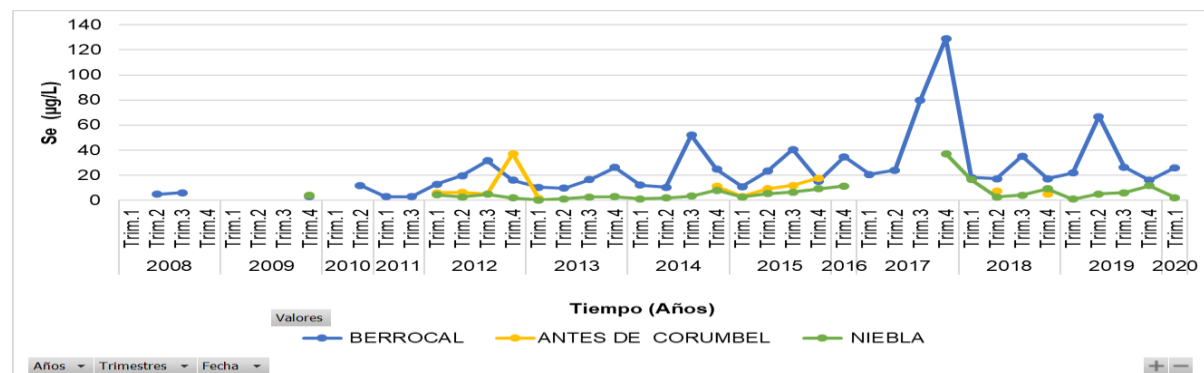


Figura 31. Evolución de la concentración de Se a lo largo del periodo de estudio.

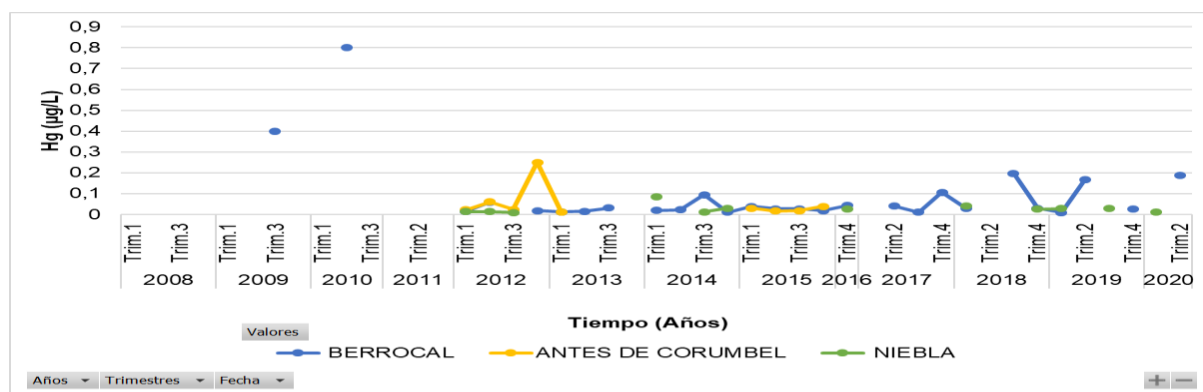


Figura 32. Evolución de la concentración de Hg a lo largo del periodo de estudio.

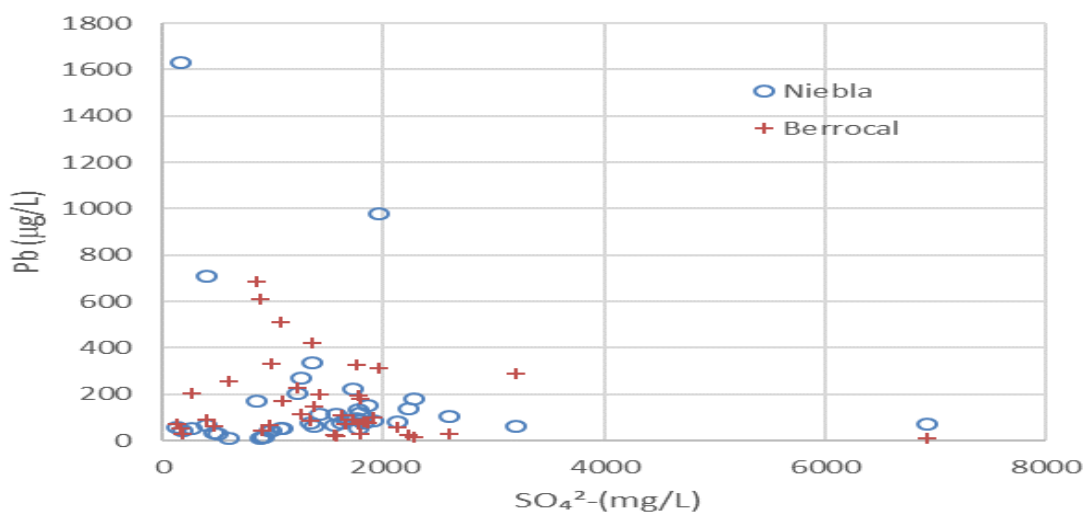


Figura 33. Relación entre las concentraciones de sulfatos y Pb en los puntos de muestreos de Berrocal y Niebla.

3.3.5 Análisis de Componentes Principales (ACP)

En las figuras 34 y 35 se observan los resultados obtenidos del ACP realizado. En este análisis se han incluido solo los elementos que contaban con más del 80 % de los datos trimestrales, el resto se ha eliminado debido a que generarían una gran incertidumbre en el análisis. Además, se han eliminado algunos trimestres en los que había muy pocos parámetros determinados. El análisis se ha realizado para los mismos elementos y trimestres de los puntos de muestreos Niebla y Berrocal.

En Berrocal la primera componente (factor F1) explica el 51,8 % de la varianza mientras que en Niebla el 58,3 % y estaría relacionada con la concentración de los elementos de mayor influencia (SO_4 , Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Se y Zn), indicando el nivel de contaminación (Figura 34). En la parte negativa de esta componente se sitúa el pH y SS en Berrocal mientras que en Niebla tan sólo el pH. El diferente comportamiento de los SS entre ambos puntos, como se ha comentado anteriormente, puede estar ligado a una intensa precipitación de Fe en el punto de Berrocal durante las crecidas, cuando los valores de pH son más elevados. Las

muestras que se sitúan en la parte positiva en esta componente son las que tienen un nivel de contaminación más elevado, mientras que las que tienen valores más negativos y se sitúan a la izquierda del gráfico son las menos afectadas. Se comprueba que, en Berrocal las muestras más contaminadas son las del tercer trimestre, mientras que en Niebla son predominantemente son aquellas del cuarto trimestre. Ello debe estar relacionado, como se ha comentado anteriormente, a la mayor cercanía de Berrocal a la zona minera.

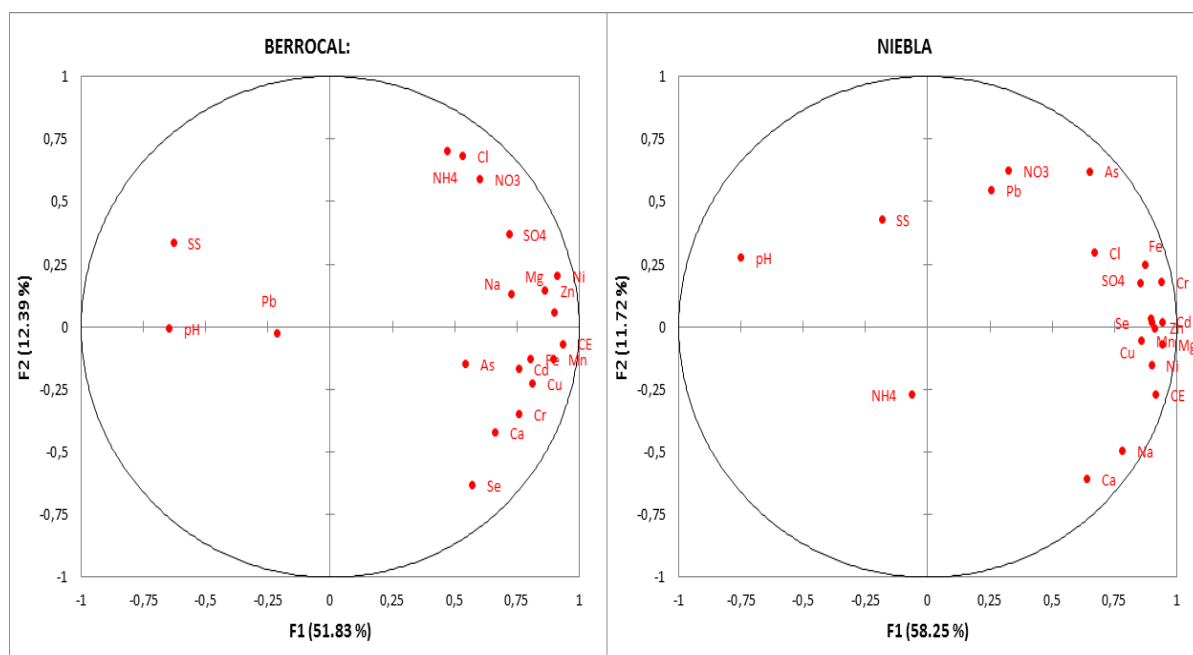


Figura 34. Resultados del ACP de las variables de los puntos de muestreo Niebla y Berrocal.

La segunda componente explica un 12,4 % de la varianza en Berrocal y 11,7 % en Niebla. En Berrocal estaría controlada por las concentraciones de NH_4 , NO_3 y Cl, en la parte positiva, y Se y otros elementos en la parte negativa. En Niebla, las variables con mayor peso en la segunda componente son As, Pb y NO_3 , en la parte positiva, y Ca y Na en la negativa.

En el gráfico de observaciones de Berrocal (Figura 35) se comprueba que la primera variable está fuertemente influenciada por las muestras de los años 2008 y 2009, en especial la muestra del tercer trimestre de 2008. Estas muestras tenían elevadas concentraciones de cloruros, nitratos y amonio. Por tanto, esta componente está reflejando las anómalas concentraciones de estos elementos que se observaron durante los primeros años de control, con valores máximos en 2008 y 2009. Esto debe estar ligado a vertidos de aguas residuales deficientemente depuradas durante este periodo.

En Niebla, la segunda componente tiene una explicación menos clara. Está relacionada con altas concentraciones de arsénico, plomo y nitratos de algunas muestras, especialmente en 4Trim de 2009, 4Trim de 2012 y 1Trim de 2011. En la

parte negativa se sitúan muestran con elevadas concentraciones de Na y Ca del 3º y 4º trimestre de 2019.

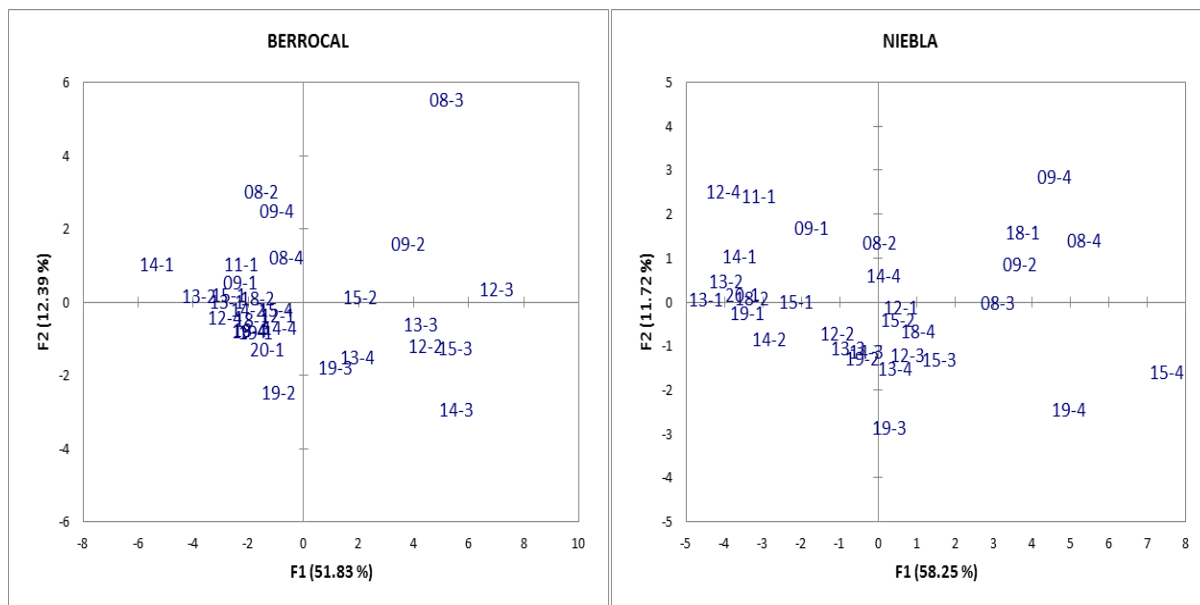


Figura 35. Resultados del ACP de las observaciones de los puntos de muestreos Niebla y Berrocal.

4. CONCLUSIONES

A partir los resultados obtenidos se pueden establecer las siguientes conclusiones generales:

1. El río Tinto en Berrocal presenta un elevado grado de contaminación, con valores de pH medio de 2,5 en el período estudiado, una elevada concentración de sulfatos y metales disueltos (5496 mg/L de sulfatos, 984 mg/L de Fe, 513 mg/L de Al, etc).
2. En Niebla se aprecia un cambio en las características hidroquímicas del río, con valores medios inferiores (1682 mg/L de sulfatos, 149 mg/L de Fe) y un ligero incremento en el pH (media 2,8) respecto a aguas arriba.
3. Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Se, sulfatos, V y Zn tienen concentraciones medianas en Niebla entre el 25 y 40% de los valores en Berrocal. Este descenso debe estar causado fundamentalmente por procesos de dilución por la incorporación de aguas no contaminadas entre ambos puntos.
4. La concentración mediana de Fe en Niebla es el 11% de la existente en Berrocal debido a su precipitación (además de los procesos de dilución), como evidencia el tamponamiento de los valores de pH.
5. El elemento que más desciende a lo largo del río es el As, en Niebla se registra únicamente el 1 % de los valores de Berrocal. Ello se debe a la fuerte tendencia de este metaloide a precipitar con el Fe.
6. El Pb experimenta en Niebla poca disminución en su concentración (84 %), debido a que su solubilidad está fuertemente condicionada por la concentración de sulfato y por el control de la solubilidad de la anglesita.
7. El K es el elemento que más incrementa su concentración (224 %) por su incorporación en las fases jarosíticas en la parte alta de la cuenca y por procesos de hidrólisis de feldespatos en la parte baja de la cuenca.
8. Las concentraciones de los elementos muestran habitualmente un máximo anual en Berrocal en el tercer trimestre mientras que en Niebla se registra en el cuarto, al estar más alejado este punto de la zona minera. Ello está

relacionado con la fuerte evaporación durante el verano y el lavado de las sales evaporíticas con las primeras lluvias del otoño.

9. En Berrocal se detecta durante los primeros años del periodo estudiado altos valores de NH_4 , Cl^- y NO_3 que deben estar relacionados con vertidos de aguas residuales deficientemente depuradas.

5. REFERENCIAS

Acero, P., Ayora, C., Torrento, C. y Nieto, J. M. (2006). The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4130-4139.

Aduvire, O. (2006). *Drenaje Ácido de Mina. Generación y Tratamiento*. Madrid, España: Instituto Geológico y Minero de España. 51 p.

Alpers, C. N., Nordstrom, D. K. y Thompson J. M. (1994). Seasonal variations of Zn/Cu ratios in acid mine water from Iron Mountain, California. En: Alpers CN, Blowes DW (Eds.). *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. New York: American Chemical Society. 323–344 p.

Ayala-Carcedo, F., Vadillo-Fernandez, L., y otros. (1989). Control y Prevención de la Contaminación del Agua. Manual de Restauración de Terrenos y Evaluación de Impactos Ambientales en Minería. Madrid, España: Instituto Tecnológico Geominero de España. Cap. 2. 103-104 p.

Borrego, J., Morales, J. A., de la Torre, M. L. y Grande, J. A. (2002). Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology*, 41, 785-796.

Braungardt, C. B., Achterberg, E. P., Elbaz-Poulichet, F. y Morley, N. H. (2003). Metal geochemistry in a mine polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry*, 18, 1757-1771.

Buckby, T., Black, S., Coleman, M.L., y Hodson, M.E. (2003). Fe-sulphate rich evaporative mineral precipitates from the río Tinto, southwest Spain. *Mineralogical Magazine*, 67 (2), 263-278.

Cánovas, C. R., Olias, M., Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., y Cerón, J. C. (2007). Hydrogeochemical characteristics of the Odiel and Tinto rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment*, 373, 363–382.

Cánovas, C., Hubbard, C., Olías, M., Nieto, J., Negro, S. y Coleman, M.L. (2008) Hydrochemical variations and pollutant load in the Tinto River (Spain) during flood events. *Journal of Hydrology*, 350, 25–40.

Cánovas, C.R. (2008). La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel: evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales. Memoria para optar al grado de doctor. Departamento de Geología. Universidad de Huelva 425 p.

Cánovas, C. R., Olías, M., Nieto, J. M., y Galván, L. (2010). Wash-out processes of evaporitic sulfate salts in the Tinto river: hydrogeochemical evolution and environmental impact. *Applied Geochemistry*, 25(2), 288–301.

Cánovas, C. R., Olías, M., y Nieto, J.M. (2014). Metal (loid) Attenuation Processes in an Extremely Acidic River: The Rio Tinto (SW Spain). *Water Air Soil Pollution* 225, 1795.

Carbone, C., Dinelli, E., Marescotti, P., Gasparotto, G., y Lucchetti, G. (2003). The Role of AMD Secondary Minerals in Controlling Environmental Pollution: Indications from Bulk Leach Testing. *Journal of Geochemical Exploration*, 132, 188–200.

Casiot, C., Morin, G., Juillot, F., Bruneel, O., Personné, J.C., Leblanc, M., Duquesne, K., Bonnefoy, V., y Elbaz-Poulichet, F. (2003). Inmovilización bacteriana y oxidación de arsénico en drenaje ácido de minas (arroyo Carnoulès, Francia). *Agua Resources*, 37, 2929–2936.

Cravotta, C., (1994). Secondary iron-sulfate minerals as sources of sulfate and acidity. En: Alpers, C. N. and Blowes, D. W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. American Chemical Society.

Mellado, D., González, E., Tornos, F., y Conde, C. (2006). Geología y estructura de la Mina de Río Tinto (Faja Pirítica Ibérica, España). *Geogaceta*, 40, 231-234.

Davis, R. A., Welty, A. T., Borrego, J., Morales, J. A., Pendon, J. G., y Ryan, J. G. (2000). Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology*, 39 (10), 1107- 1116.

Elbaz-Poulichet, F., Morley, N. H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E. P., y Braungardt, C. B. (1999). Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river estuarine system, the Ria of Huelva (South-West Spain). *The Science of the Total Environment*, 227, 73-83.

Fernández-Remolar, D. C., Morris, R. V., Gruener, J. E., Amils, R., y Knoll, A. H. (2005). The Río Tinto Basin, Spain: mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 240, 149–167.

Ferris, F. G., Hallbeck, L., Kennedy, C. B., y Pedersen, K. (2004). Geochemistry of acidic Rio Tinto headwaters and role of bacteria in solid phase metal partitioning. *Chemical Geology*, 212, 291–300.

Fukushi, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H. y Ikeda, H. (2003). Una atenuación natural del arsénico en el drenaje de un vertedero de una mina abandonada. *Applied Geochemistry*. 18, 1267–1278.

Grande, J., Gómez, T., De la Torre, M., Valente, T., Barranco, C., Domínguez, V., y Graiño, J. (2010). Drenaje ácido de mina y metales disueltos: del impacto ambiental al patrimonio minero. Aplicación al caso de mina herrerías en la Faja Pirítica Ibérica. En: Patrimonio geológico y minero. Una apuesta por el desarrollo sostenible. 87-98 p.

Grande, J. A., Aroba, J., Andújar, J. M., Gómez, T., De la Torre, M. L., y Borrego, J. (2011). Tinto versus Odiel: two AMD polluted rivers and an unresolved issue. An artificial intelligence approach. *Water Resources Management*, 25(15), 3575–3594.

Gutiérrez, R. (2013). Selección de plantas y enmiendas para la recuperación de suelos de mina contaminados con arsénico y metales pesados. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. 323 p.

Hammarstrom, J. M., Seal, R. R., Meier, A. L., y Kornfeld, J. M. (2005). Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215, 407-431.

Hubbard, C. G. (2007). Acid mine drainage generation and transport processes in the Tinto River, SW Spain. University of Reading (UK), 358 p.

Hudson-Edwards, K. A., Schell, C., y Macklin, M. G. (1999). Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14, 1015–1030.

Johnson, B., y Hallberg, K. (2005). “Acid mine drainage remediation options: a review”. *Science of The Total Environment*, 338, 1-2, 3-14.

Leblanc, M., Morales, J. A., Borrego, J., y Elbaz-Poulichet, E. (2000). 4500-Year-Old mining pollution in southwestern Spain: longterm implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95, 655–662.

López-Archilla, A. I., y Amils, R. (1999). A comparative ecological study of two acidic rivers in Southwestern Spain. *Microbial Ecology*, 38(2), 146–156.

López-Archilla, A. I., Marín, I., y Amils, R. (2001). Composición de la comunidad microbiana y ecología de un medio acuático ácido: El río Tinto, España. *Microbial Ecology* 41, 20–35.

López-González, N., Borrego, J., Ruiz, F., Carro, B., Lozano-Soria, O., y Abad, M. (2006). Geochemical variations in estuarine sediments: Provenance and environmental changes (Southern Spain). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 67, 313-320.

Lottermoser, B. G. (2005). Evaporative mineral precipitates from a historical smelting slag dump, Rio Tinto, Spain. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen* 181, 183-190.

Nehlig, P., Cassard, D., y Marcoux, E. (1998). Geometry and genesis of feeder zones of massive sulphide deposits: constraints from the Rio Tinto ore deposit (Spain). *Mineralium Deposita*, 33, 137–149.

Nelson, C. H., y Lamothe, P. J. (1993). Heavy Metal Anomalies in the Tinto and Odiel River and Estuary System, Spain. *Estuaries*, 16(3A), 496-511.

Nordstrom, D. K., y Ball, J. W. (1986). The geochemical behaviour of aluminium in acidified surface waters. *Science*, 232, 54-56.

Nordstrom, D. K., y Alpers, C. N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. En: Plumlee, G.S., Logsdon, M. (Eds.), *Society & Economic Geologists* 6A, 133–160 p.

Olías, M., Cánovas, C. R., Nieto, J. M., y Sarmiento, A. M. (2006). Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry*, 21, 1733–1749.

Olías, M., Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., y Cánovas, C. R. (2010). La contaminación minera de los ríos Tinto y Odiel. Apéndice al Plan Hidrológico del Distrito Tinto-Odiel-Piedras, Agencia Andaluza del Agua, Sevilla, 166 p.

Olías, M., Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Cánovas, C. R., y Galván, L. (2011). Water quality in the future Alcolea Reservoir (Odiel River, SW Spain): a clear example of inappropriate management of water resources in Spain. *Water Resources Management*, 25, 201–215.

Olías, M., y Nieto, J. M. (2012). El impacto de la minería en los ríos Tinto y Odiel a lo largo de la historia. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 25(3–4), 177–192.

Olías, M., y Nieto, J. M. (2015). Background Conditions and Mining Pollution throughout History in the Río Tinto (SW Spain). *Environments* 2, 295-316.

Olías, M., Cánovas, C.R., Macías, F., Basallote, M.D., y Nieto, J.M. (2020). The Evolution of Pollutant Concentrations in a River Severely Affected by Acid Mine Drainage: Río Tinto (SW Spain). *Minerals*, 10, 598.

Palanques, A., Diaz, J. I., y Farran, M. (1995). Contamination of heavy metals in the suspended and surface sediment of the Gulf of Cadiz (Spain): The role of sources, currents, pathways and sinks. *Oceanologica Acta*, 18(4), 469-477.

Pérez-López, R., Asta, M. P., Román-Ross, G., Nieto, J. M., Ayora, C., y Tucoulou, R. (2011). Synchrotron-based Xray study of iron oxide transformations in terraces from the Tinto-Odiel river system: influence on arsenic mobility. *Chemical Geology*, 280, 336–343.

Pinedo-Vara, I. (1963). *Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento*. Ed. Summa, Madrid.

Regenspurg, S., y Pfeiffer, S. (2005) Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry*, 20, 1226–1239.

Reyes, Y., Vergara, I., Torres, O., Díaz, M., y González, E. E. (2016). Contaminación por metales pesados: Implicaciones en Salud, Ambiente y Seguridad Alimentaria. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo* 16(2), 66-77.

Romero, A., González, I., y Galán, E. (2006). The role of efflorescent sulfate salts in the storage of trace elements in stream waters polluted by Acid Mine Drainage: the case of Peña del Hierro, southwestern Spain. *Canadian Mineralogist*, 44, 1431–1446.

Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., y Almodóvar, G. R. (1999). The Iberian type of volcano–sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34, 549–570.

Sánchez, J., López E., Santofimia, P. E., Reyes, A. J., y Martín J. A. (2006). The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters Iberian Pyrite Belt. *Aquatic Geochemistry* 12, 269–298.

Sarmiento, A. M. (2007). *Estudio de la contaminación por drenajes ácidos de minas de las aguas superficiales en la cuenca del río Odiel (SO España)*. Tesis Doctoral. Universidad de Huelva. 395 p.

Schermerhorn, L. J. G. (1971). An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero*, 82, 239-268.

Tornos, F. (2006). Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, 28(3), 259–307.

Tornos, F. (2008). La Geología y Metalogenia de la Faja Pirítica Ibérica. *Revista Macla de la Sociedad Española de Mineralogía* 10, 13-23.

USEPA. (1994). *Acid Mine Drainage Prediction*. U.S. Environmental Protection Agency. EPA530-R-94-036.

Valente, T., y Gomes, C. (2007). The role of two acidophilic algae as ecological indicators of acid mine drainage sites. *Journal of Iberian Geology* 33(2), 283-294.

Valente, T. M., y Gomes, C. L. (2009). Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage. *Science of Total Environment* 407(3), 1135-1152.

Zevallos, F. (2016). Estabilización del drenaje ácido de mina (DAM) de la Empresa Paraíso Perdido Apata. Tesis para optar por el grado académico de Magister Scientiae en Gestión Ambiental y Desarrollo Sostenible. Unidad de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Forestales y del Ambiente, Escuela de Posgrado, Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo, Perú. 112 p.

6. ANEXOS



Agencia de Medio Ambiente y Agua
CONSEJERÍA DE MEDIO AMBIENTE Y ORDENACIÓN DEL TERRITORIO



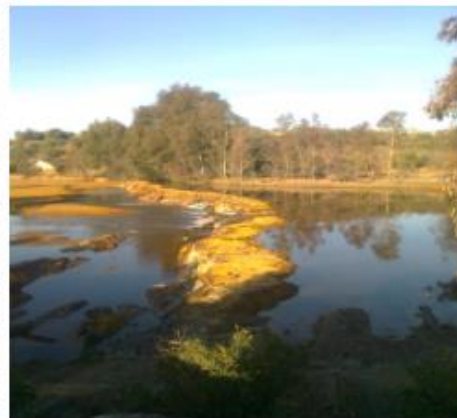
PROGRAMAS DE CONTROL DE AGUAS

PUNTO DE MUESTREO: TOP0003	ESTACIÓN: AA00000057	DISTRITO: TINTO, ODIEL Y PIEDRAS
CODIGO MASA DE AGUA: ES064MSPF004400130	MASA DE AGUA: RIO TINTO	CATEGORIA: CONTINENTAL SUPERFICIALES
NOMBRE: AA00000057 - 440013 RIO TINTO		TIPO DE RED: Aguas Superficiales FQ (Fisicoquímicos)
LONGITUD (ETRS89): -6,672696		ZONA PROTEGIDA: NO
LATITUD (ETRS89): 37,366000		PROGRAMA DE CONTROL: COSP
LOCALIDAD: NIEBLA		MUESTRAS ANUALES: 4
PROVINCIA: HUELVA		GRUPO PARAMETROS:
ESTACIÓN DE TOMA DE MUESTRAS: RIO		<input checked="" type="checkbox"/> ANIONES
DESCRIPCION PROGRAMA CONTROL:		<input checked="" type="checkbox"/> BACTERIOLOGICO
COSP: Programa de control operativo de aguas superficiales		<input checked="" type="checkbox"/> CATIONES
		<input checked="" type="checkbox"/> IN SITU
		<input checked="" type="checkbox"/> METALES
		<input checked="" type="checkbox"/> NUTRIENTES
		<input checked="" type="checkbox"/> OTROS COMPUESTOS
		<input checked="" type="checkbox"/> PARAMETROS GENERALES
		<input type="checkbox"/> FLAGELICIDAS
		<input type="checkbox"/> PAHS
		<input type="checkbox"/> COVS
		<input type="checkbox"/> PCBS

VISTA AÉREA DEL PUNTO DE MUESTREO



ASPECTO DEL PUNTO DE MUESTREO



Anexo 1. Ficha Técnica del punto de muestreo TOP0003: Niebla 1.



PROGRAMAS DE CONTROL DE AGUAS

PUNTO DE MUESTREO: TOP0085	ESTACIÓN: GN00000057	DISTRITO: TINTO, ODIEL Y PIEDRAS
CODIGO MASA DE AGUA: ES064MSPF004400130	MASA DE AGUA: E.A.PUENTE ROMANO DE NIEBLA	CATEGORIA: CONTINENTAL SUPERFICIALES
NOMBRE: GN00000057 - 44013 E.A. PUENTE ROMANO DE NIEBLA		TIPO DE RED: Aguas Superficiales FQ (Físicoquímicos)
LONGITUD (ETRS89): -6,67368		ZONA PROTEGIDA: NO
LATITUD (ETRS89): 37,3655		PROGRAMA DE CONTROL: RID
LOCALIDAD: NIEBLA		MUESTRAS ANUALES: 12
PROVINCIA: HUELVA		GRUPO PARAMETROS:
ESTACIÓN DE TOMA DE MUESTRAS: RIO	<input type="checkbox"/> ANIONES	<input checked="" type="checkbox"/> METALES
DESCRIPCION PROGRAMA CONTROL:	<input type="checkbox"/> BACTERIOLOGICO	<input checked="" type="checkbox"/> NUTRIENTES
RID: Programa de controlde vigilancia, control de emisiones al mar y transfronterizas	<input type="checkbox"/> CATIONES	<input type="checkbox"/> OTROS COMPUESTOS
	<input checked="" type="checkbox"/> IN SITU	<input checked="" type="checkbox"/> PARAMETROS GENERALE
		<input checked="" type="checkbox"/> PLAGUICIDAS
		<input type="checkbox"/> PAHS
		<input type="checkbox"/> COVS
		<input checked="" type="checkbox"/> PCBS

VISTA AÉREA DEL PUNTO DE MUESTREO



ASPECTO DEL PUNTO DE MUESTREO



Anexo 2. Ficha Técnica del punto de muestreo TOP0085: Niebla 2.



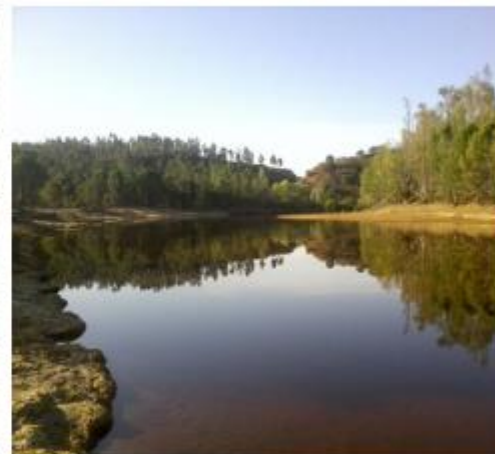
PROGRAMAS DE CONTROL DE AGUAS

PUNTO DE MUESTREO: TOP0046	ESTACIÓN: AA00000795	DISTRITO: TINTO, ODIEL Y PIEDRAS
CODIGO MASA DE AGUA: ES064MSPF004400130	MASA DE AGUA: RIO TINTO	CATEGORIA: CONTINENTAL SUPERFICIALES
NOMBRE: AA00000795 - 440013 RIO TINTO		TIPO DE RED: Aguas Superficiales FQ (Físicoquímicos)
LONGITUD (ETRS89): -6,572245		ZONA PROTEGIDA: NO
LATITUD (ETRS89): 37,453627		PROGRAMA DE CONTROL: CVSP
LOCALIDAD: NIEBLA		MUESTRAS ANUALES: 4
PROVINCIA: HUELVA		GRUPO PARAMETROS:
ESTACIÓN DE TOMA DE MUESTRAS: RIO		<input checked="" type="checkbox"/> ANIONES
DESCRIPCION PROGRAMA CONTROL:		<input checked="" type="checkbox"/> BACTERIOLOGICO
CVSP: Programa de control de vigilancia de aguas superficiales.		<input checked="" type="checkbox"/> CATIONES
		<input checked="" type="checkbox"/> IN SITU
		<input checked="" type="checkbox"/> METALES
		<input checked="" type="checkbox"/> NUTRIENTES
		<input checked="" type="checkbox"/> OTROS COMPUESTOS
		<input checked="" type="checkbox"/> PARAMETROS GENERALES
		<input checked="" type="checkbox"/> FLAGUCIDAS
		<input checked="" type="checkbox"/> PAHS
		<input checked="" type="checkbox"/> COVS
		<input type="checkbox"/> PCBS

VISTA AÉREA DEL PUNTO DE MUESTREO



ASPECTO DEL PUNTO DE MUESTREO



Anexo 3. Ficha Técnica del punto de muestreo TOP0046: Antes de Corumbel.



PROGRAMAS DE CONTROL DE AGUAS

PUNTO DE MUESTREO: TOP0049	ESTACIÓN: AA00000799	DISTRITO: TINTO, ODIEL Y PIEDRAS		
CODIGO MASA DE AGUA: ES064MSPF000119500	MASA DE AGUA: RIO CORUMBEL II	CATEGORIA: CONTINENTAL SUPERFICIALES		
NOMBRE: AA00000799 - 11956 RIO CORUMBEL II		TIPO DE RED: Aguas Superficiales FQ (Fisicoquímicos)		
LONGITUD (ETRS89): -6,570533		ZONA PROTEGIDA: NO		
LATITUD (ETRS89): 37,450616		PROGRAMA DE CONTROL: CVSP		
LOCALIDAD: LA PALMA DEL CONDADO		MUESTRAS ANUALES: 4		
PROVINCIA: HUELVA		GRUPO PARAMETROS:		
ESTACIÓN DE TOMA DE MUESTRAS: RIO		<input checked="" type="checkbox"/> ANIONES	<input checked="" type="checkbox"/> METALES	<input checked="" type="checkbox"/> PLAGUICIDAS
DESCRIPCION PROGRAMA CONTROL:		<input checked="" type="checkbox"/> BACTERIOLOGICO	<input checked="" type="checkbox"/> NUTRIENTES	<input checked="" type="checkbox"/> PAHS
CVSP: Programa de control de vigilancia de aguas superficiales.		<input checked="" type="checkbox"/> CATIONES	<input checked="" type="checkbox"/> OTROS COMPUESTOS	<input checked="" type="checkbox"/> COVS
		<input checked="" type="checkbox"/> IN SITU	<input checked="" type="checkbox"/> PARAMETROS GENERALE	<input type="checkbox"/> PCBs

VISTA AÉREA DEL PUNTO DE MUESTREO



ASPECTO DEL PUNTO DE MUESTREO



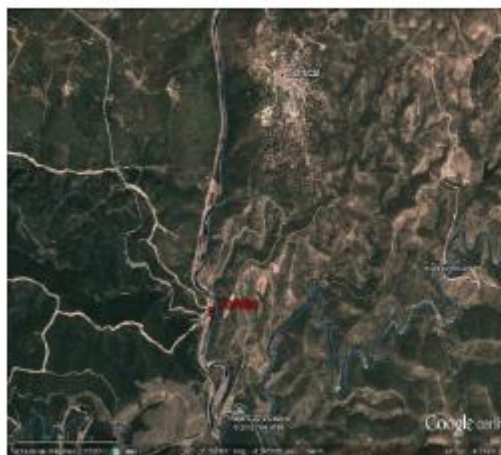
Anexo 4. Ficha Técnica del punto de muestreo TOP0049: Corumbel.



PROGRAMAS DE CONTROL DE AGUAS

PUNTO DE MUESTREO: TOP0032	ESTACIÓN: AA00000766	DISTRITO: TINTO, ODIEL Y PIEDRAS		
CODIGO MASA DE AGUA: ES064MSPF004400130	MASA DE AGUA: RIO TINTO	CATEGORIA: CONTINENTAL SUPERFICIALES		
NOMBRE: AA00000766 - 440013 RIO TINTO		TIPO DE RED: Aguas Superficiales FQ (Físicoquímicos)		
LONGITUD (ETRS89): -6,550662		ZONA PROTEGIDA: NO		
LATITUD (ETRS89): 37,992376		PROGRAMA DE CONTROL: COSP		
LOCALIDAD: ZALAMEA LA REAL		MUESTRAS ANUALES: 4		
PROVINCIA: HUELVA		GRUPO PARAMETROS:		
ESTACIÓN DE TOMA DE MUESTRAS: RIO		<input checked="" type="checkbox"/> ANIONES	<input checked="" type="checkbox"/> METALES	<input type="checkbox"/> PLAGUICIDAS
DESCRIPCION PROGRAMA CONTROL:		<input type="checkbox"/> BACTERIOLOGICO	<input checked="" type="checkbox"/> NUTRIENTES	<input type="checkbox"/> PAHS
COSP: Programa de control operativo de aguas superficiales		<input checked="" type="checkbox"/> CATIONES	<input type="checkbox"/> OTROS COMPUESTOS	<input type="checkbox"/> COVS
		<input checked="" type="checkbox"/> IN SITU	<input checked="" type="checkbox"/> PARAMETROS GENERALE	<input type="checkbox"/> PCBS

VISTA AÉREA DEL PUNTO DE MUESTREO



ASPECTO DEL PUNTO DE MUESTREO



Anexo 5. Ficha Técnica del punto de muestreo TOP0032: Berrocal.