



TÍTULO

COMPORTAMIENTO DE ELEMENTOS TRAZA DE ORIGEN
MINERO DURANTE LA MEZCLA CON AGUA DE MAR EN EL
ESTUARIO DE LA RÍA DE HUELVA

AUTOR

José Manuel Fernández Pascual

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2021

Tutores	Dr. D. Manuel Olías Álvarez ; Dra. Dña. Dolores Basollote Sánchez
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Oficial Interuniversitario en Tecnología Ambiental (2019/20)</i>
©	José Manuel Fernández Pascual
©	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>



COMPORTAMIENTO DE ELEMENTOS TRAZA DE ORIGEN MINERO DURANTE LA MEZCLA CON AGUA DE MAR EN EL ESTUARIO DE LA RIA DE HUELVA

José Manuel Fernández Pascual

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

Modalidad: “Profesional”

Curso 2019-2020

Directores:

Dr. Manuel Olías Álvarez

Dra. María Dolores Basallote Sánchez

D. Manuel Olías Álvarez, con DNI: , Catedrático de Universidad y **Dña. María Dolores Basallote Sánchez**, con DNI: , Investigadora del Programa Juan de la Cierva, ambos del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva,

INFORMAN:

Que el trabajo titulado “**Comportamiento de elementos traza de origen minero durante la mezcla con agua de mar en el estuario de la Ría de Huelva**” presentado por **D. José Manuel Fernández Pascual**, con D.N.I.: , ha sido realizado bajo nuestra dirección, y AUTORIZAMOS 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 19 de noviembre de 2020

Fdo.:

Manuel Olías Álvarez
Director del TFM

María Dolores Basallote Sánchez
Directora del TFM

RESUMEN

La intensa actividad minera desarrollada en la Faja Pirítica Ibérica desde hace 4500 años ha traído como consecuencia la afectación por drenaje ácido de minas (DAM) de las cuencas de drenaje de los ríos Tinto y Odiel. Ambos ríos se caracterizan por poseer valores de pH ácidos y altas concentraciones disueltas de metales y metaloides, así como de sulfatos. Estos dos sistemas fluviales atraviesan la provincia de Huelva y finalmente desembocan en el estuario conocido como la Ría de Huelva. El presente trabajo trata sobre el estudio del comportamiento de elementos traza (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) de origen minero en el estuario durante la mezcla del agua fluvial con agua de mar, mediante la realización de tres campañas de muestreo en diferentes condiciones hidrológicas (marzo, mayo y noviembre) del año 2018. También se estudiaron otros parámetros fisicoquímicos de interés como son pH, conductividad eléctrica y potencial redox. Como principales resultados se concluye que los elementos con un comportamiento más conservativo son Cd, Co y Mn; Cu, Ni y Zn muestran un comportamiento ligeramente menos conservativo que los anteriores, mientras que Al, Fe y Pb son los elementos menos conservativos. Los resultados de la especiación muestran que las especies predominantes en la zona de mayor influencia fluvial tanto para el Tinto como para el Odiel son, en general, la forma libre del elemento y las especies asociadas a sulfatos. En la zona de mayor influencia de agua de mar la forma principal en la que se presentan es asociada a carbonatos, con porcentajes superiores al 50 %, excepto para el Fe y el Cd en marzo que presentan entre el 50% y el 90% de especies hidroxiladas y asociadas a cloruros, respectivamente.

ABSTRACT

The intense mining activity carried out in the Iberian Pyrite Belt for 4,500 years has resulted in the impact of acid mine drainage (AMD) in the drainage basins of the Tinto and Odiel rivers. Both rivers are characterized by having acidic pH values and high dissolved concentrations of metals and metalloids, as well as sulfates. These two river systems cross the province of Huelva and finally flow into the estuary known as the Ría de Huelva. This paper deals with the study of the behavior of trace elements (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) of mining origin in the estuary during the mixing of river water with seawater, by means of the conducting three sampling campaigns in different hydrological conditions (March, May and November) in 2018. Other physicochemical parameters of interest such as pH, electrical conductivity and redox potential were also studied. As the main results it is concluded that the elements with a more conservative behavior are Cd, Co and Mn; Cu, Ni and Zn show a slightly less conservative behavior than the previous ones, while Al, Fe and Pb are the less conservative elements. The speciation results show that the predominant species in the area of greatest fluvial influence for both Tinto and Odiel are, in general, the free form of the element and the species associated with sulfates. In the area with the greatest influence of seawater, the main form in which they occur is associated with carbonates, with percentages greater than 50%, except for Fe and Cd in March, which present between 50% and 90% of hydroxylated and chloride-associated species, respectively.

DEDICATORIA

A Any

A Diego

A mis padres

A mi tío Fernando, siempre

AGRADECIMIENTOS

Resulta muy difícil para mí resumir en tan pocas líneas todo lo que pasa por mi mente en estos momentos.

A Dios y a la vida, por permitirme haber llegado hasta aquí.

A mi esposa, parte indispensable e insustituible de este proyecto, por su paciencia conmigo, a pesar de todo.

A mi familia, la de Cuba y la de España, por sus constantes preocupaciones y por el apoyo emocional en todo momento y bajo cualquier circunstancia.

A mis tutores, Manolo y Lola, como cariñosamente les digo, por su excelente trabajo en la conducción de esta obra, por sus siempre acertados comentarios, también por su paciencia y comprensión en todo momento.

A mis amistades todas. No quiero cometer el error de mencionarlos porque temo dejar algunas fuera.

A mis compañeros del Máster, a todos, por aguantar los berrinches de este viejo refunfuñón.

Al colectivo de profesores de este maravilloso Máster, todos excelentes profesionales, con mención especial para el Dr. Juan Pedro Bolívar, en su calidad de Director.

En fin, a todas las personas que, de una forma u otra, indistintamente, hicieron posible la realización de este trabajo.

A todos, MUCHAS GRACIAS.

ÍNDICE

RESUMEN.....	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Contaminación por drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica.	1
1.1.1. Oxidación de sulfuros y generación de AMD.	2
1.2. La Ría de Huelva. Problemática medioambiental.....	5
1.3. Objetivos.....	7
2. METODOLOGÍA.....	8
2.1. Descripción de la zona de estudio y localización de los puntos de muestreo ..	8
2.2. Toma de muestras, conservación y almacenamiento	10
2.3. Parámetros estudiados y métodos de análisis empleados	11
2.4. Datos de precipitaciones	12
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	13
3.1. Evaluación espacial y temporal	14
3.1.1. Parámetros físico-químicos.....	14
3.1.2. Elementos metálicos.....	18
3.2. Análisis de la correlación de las concentraciones disueltas de hierro y aluminio con los restantes elementos traza	28
3.3. Especiación de los metales	31
4. CONCLUSIONES.....	36
5. REFERENCIAS.....	38
6. ANEXOS	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Características geológicas y localización de la FPI.....	1
Figura 2. Comparación de la velocidad de reacción en función del pH para la oxidación de la pirita por O ₂ (reacción 1.1), oxidación de Fe ²⁺ a Fe ³⁺ (reacción 1.2) y oxidación de pirita por Fe ³⁺ (reacción 1.3).	4
Figura 3. Diagrama de la producción de DAM.....	5
Figura 4. Localización de los puntos de muestreo seleccionados (a: zona de mezcla del río Tinto; b: zona de mezcla del río Odiel; c: Canal del Padre Santo).	9
Figura 5. Comportamiento de los niveles de precipitaciones. Año 2018 (a: Estación de Niebla; b: Estación de Gibraleón)	13
Figura 6. Comportamiento de los valores de pH (a: zona del río Tinto; b: zona del río Odiel; c: Canal del Padre Santo)	14
Figura 7. Comportamiento de los valores de conductividad eléctrica (a: zona del río Tinto; b: zona del río Odiel; c: Canal del Padre Santo).....	16
Figura 8. Comportamiento de los valores de potencial redox (ORP) (a: zona del río Tinto; b: zona del río Odiel; c: Canal del Padre Santo).....	18
Figura 9. Concentración total y disuelta de aluminio (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).....	19
Figura 10. Concentración total y disuelta de cadmio (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).....	20
Figura 11. Concentración total y disuelta de cobalto (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).....	21
Figura 12. Concentración total y disuelta de cobre (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).	21
Figura 13. Concentración total y disuelta de manganeso (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).....	22
Figura 14. Concentración total y disuelta de níquel (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).....	22
Figura 15. Concentración total y disuelta de zinc (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).	23
Figura 16. Concentración total y disuelta de hierro (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).	23
Figura 17. Concentración total y disuelta de plomo (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).....	24
Figura 18. Diferencia entre las concentraciones disueltas existentes en el Canal del Padre Santo y Niebla.....	25
Figura 19. Diferencia entre las concentraciones disueltas existentes en el Canal del Padre Santo y Gibraleón.	25
Figura 20. Porcentajes de concentración disuelta respecto a la total para Cd, Co y Mn en el muestreo de marzo.	26

Figura 21. Porcentajes de concentración disuelta para Cu, Ni y Zn en el muestreo de marzo.....	27
Figura 22. Porcentajes de concentración disuelta para Al, Fe y Pb en el muestreo de marzo.....	28
Figura 23. Correlación de Fe con los restantes elementos en la zona del río Tinto.	29
Figura 24. Correlación de Fe con los restantes elementos en la zona del río Odiel.	29
Figura 26. Correlación de Al con los restantes elementos en la zona del río Tinto. .	30
Figura 27. Correlación de Al con los restantes elementos en la zona del río Odiel. .	30
Figura 28. Comportamiento gráfico de la especiación de manganeso (a: marzo; b: mayo), hierro (c: marzo; d: mayo) y aluminio (e: marzo)	33
Figura 29. Comportamiento gráfico de la especiación de cadmio (a: marzo; b: mayo), cobalto (c: marzo; d: mayo) y cobre (e: marzo; f: mayo).....	34
Figura 30. Comportamiento gráfico de la especiación de níquel (a: marzo; b: mayo), zinc (c: marzo; d: mayo) y plomo (e: marzo; f: mayo).....	35

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Red de puntos de muestreo establecida con sus correspondientes coordenadas.....	10
Tabla 2. Ubicación de las estaciones meteorológicas	12
Tabla 3. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos usados en la especiación (muestreo de marzo)	45
Tabla 4. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos usados en la especiación (muestreo de mayo).....	46
Tabla 5. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos usados en la especiación (muestreo de noviembre).....	47
Tabla 6. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos determinados in situ (muestreo de marzo).....	48
Tabla 7. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos determinados in situ (muestreo de mayo)	49
Tabla 8. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos determinados in situ (muestreo de noviembre).....	50
Tabla 9. Datos experimentales de los elementos traza: concentración disuelta (muestreo de marzo)	51
Tabla 10. Datos experimentales de los elementos traza: concentración disuelta (muestreo de mayo).....	52
Tabla 11. Datos experimentales de los elementos traza: concentración disuelta (muestreo de noviembre).....	53
Tabla 12. Datos experimentales de los elementos traza: concentración total (muestreo de marzo)	54

Tabla 13. Datos experimentales de los elementos traza: concentración total (muestreo de mayo).....	55
Tabla 14. Datos experimentales de los elementos traza: concentración total (muestreo de noviembre).....	56

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo I. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos usados únicamente para el análisis de especiación.	45
Anexo II. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos determinados in situ.....	48
Anexo III. Datos experimentales de los elementos traza estudiados.....	51

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contaminación por drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica.

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) se localiza en la Zona Sur-Portuguesa, el terreno más meridional del Cinturón Varisco europeo. Ocupa un amplio sector de la provincia de Huelva; se extiende por el este hasta las proximidades de Sevilla en su zona norte y por el oeste hasta el interior de Portugal (Figura 1). La FPI está considerada como una de las mayores reservas de sulfuros polimetálicos del mundo (Leistel et al., 1998; Grande et al., 2016). Tiene unas 82 minas que han sido explotadas con cierta regularidad aparte de algo más de un centenar de pequeños prospectos realizados en sulfuros masivos o zonas de stockwork (Tornos, 2008).

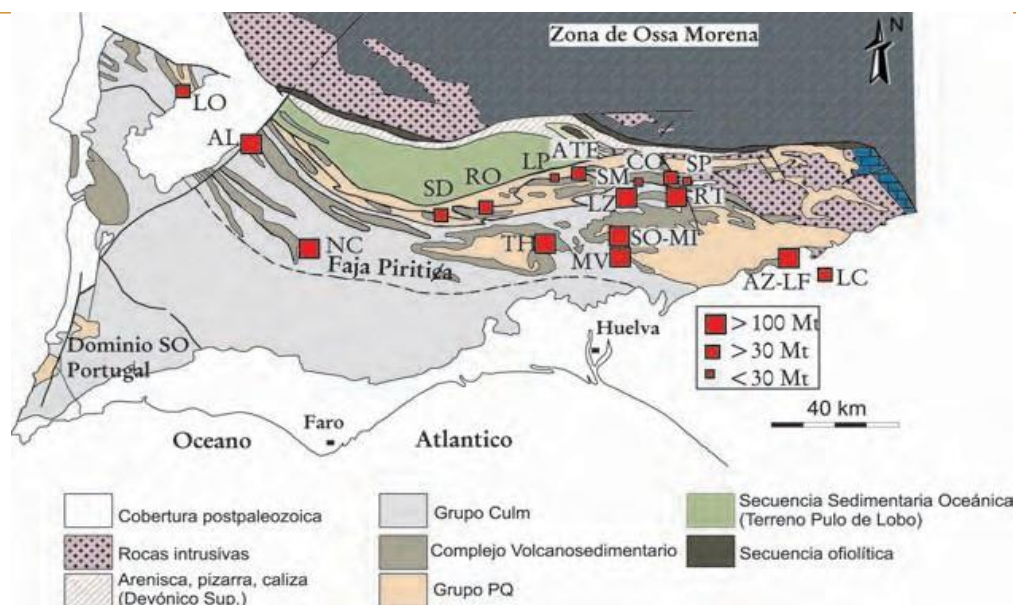


Figura 1. Características geológicas y localización de la FPI (Tornos, 2008)

La FPI muestra rasgos estratigráficos netamente distintos de los del resto del Macizo Varisco Ibérico. La estratigrafía general, aunque compleja en los detalles, se articula de acuerdo con un esquema relativamente sencillo en tres unidades que, de muro a techo, son las siguientes (Tornos, 2008):

- Grupo Pizarroso Cuarcítico (PQ)
- Complejo Vulcano Sedimentario (CVS)
- Grupo Culm

Tanto la abundancia de mineralizaciones como su situación geográfica en el extremo occidental del Mediterráneo hacen que la Faja Pirítica sea uno de los distritos mineros más antiguos del mundo, con más de 4500 años de historia. Las primeras

explotaciones sistemáticas, de la época Tartésica, fueron posteriormente reemplazadas por una gran minería industrial de la época romana donde se extrajeron más de 20 Mt y de la que quedan abundantes restos (por ejemplo, Minas de Riotinto y Tharsis) (Davis et al., 2000). Tras el abandono de las minas debido a la crisis del imperio en el siglo IV, las minas fueron explotadas solo a pequeña escala hasta finales del siglo XIX, cuando diversas compañías británicas y francesas redescubrieron la importancia económica de la zona. Es la época dorada de la minería, que fue un motor para la industria española y europea y foco de una importante industrialización (Tornos, 2008). El gradual declive del uso de la pirita como fuente de ácido sulfúrico y el agotamiento de los principales yacimientos hace que poco a poco la actividad minera disminuya hasta que en el año 2003 se paralice la última mina en España. Sin embargo, el gradual resurgir de los precios de los metales desde 2004 ha hecho que la exploración vuelva a la Faja Pirítica (Tornos, 2008). Actualmente existen en explotación media docena de minas abiertas en la región (con las minas de Aguas Teñidas, Cobre Las Cruces y Riotinto como las principales), y la previsión es que la cifra se incremente a corto y medio plazo.

La intensa actividad minera que se ha realizado a lo largo de la historia en la FPI ha provocado la existencia de alrededor de 82 minas (la mayoría de ellas abandonadas) y cerca de 2×10^8 m³ de residuos mineros diseminados en escombreras, depósitos de lodos, pozos a cielo abierto, etc. (Cánovas et al., 2010; Grande et al., 2014). Estos espacios degradados son la principal fuente de contaminación de las aguas superficiales de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, debido a los drenajes ácidos de mina que generan.

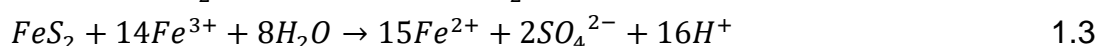
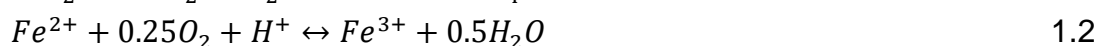
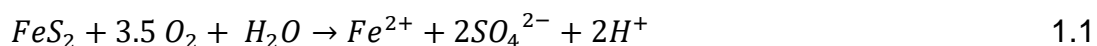
1.1.1. Oxidación de sulfuros y generación de AMD.

Se denomina Drenaje Ácido de Roca (DAR, o ARD, de las iniciales en inglés de *Acid Rock Drainage*) al proceso de oxidación de los minerales de sulfuros, que se produce de modo natural cuando los yacimientos de estos minerales quedan expuestos a la acción del oxígeno atmosférico y el agua (Olías et al., 2010).

La actividad minera intensifica la velocidad con la que ocurren estos procesos naturales de oxidación de la pirita, denominándose en este caso drenaje ácido de minas (DAM o AMD, del inglés *Acid Mine Drainage*). Las principales fuentes de drenaje ácido son los lixiviados de escombreras, las balsas de residuos o "tailings", desagües de galerías subterráneas, las cortas o minas a cielo abierto, los residuos de las plantas de tratamiento y concentración, y cualquier material que tenga restos de sulfuros susceptibles de ser oxidados (Grande et al., 2010). El DAM se caracteriza por poseer una acidez extrema (generalmente pH<4) a la que se asocian altos contenidos de hierro y sulfatos disueltos, una elevada conductividad eléctrica y grandes cantidades de metales, metaloides y otros elementos traza potencialmente

tóxicos, entre los que cabe destacar As, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Se, Zn, etc. (Fernández-Rubio et al., 1986; Jambor y Blowes, 1994; Gray, 1997; Nordstrom y Alpers, 1999; Fernández-Caliani, 2003).

La oxidación de la pirita ha sido estudiada intensamente desde varios puntos de vista (Lowson, 1982; Evangelou, 1995; Evangelou y Zhang, 1995; Nordstrom y Southam, 1997; Rimstidt y Vaughan, 2003). Las reacciones que describen el proceso de oxidación son las siguientes:



En la reacción 1.1 ocurre la oxidación del sulfuro: en presencia de oxígeno atmosférico y agua la pirita se oxida para formar hierro ferroso, sulfatos (2 moles) y acidez (2 moles de protones, H^+). Posteriormente, en condiciones oxidantes, el hierro ferroso se oxida a hierro férrico según la reacción 1.2. En condiciones abióticas este proceso es más lento a valores de pH más bajos (Figura 2), pero en presencia de microorganismos como bacterias del tipo *Acidithiobacillus ferrooxidans* y en ambientes muy ácidos, la velocidad de la reacción 1.2 puede incrementarse en un factor de 10^6 veces (Singer y Stumm, 1970; Nordstrom y Alpers, 1999).

A $pH \leq 3,5$, parte del hierro férrico formado permanece soluble y puede reaccionar con la pirita y oxidarla a través de la reacción 1.3: el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} y se genera una gran cantidad de acidez (16 protones). No obstante, a menos que exista una fuente adicional de Fe^{3+} en el sistema, la acidez neta producida en la reacción (3) es la misma que en la reacción (1), ya que en la reacción (2) se consume un mol de protones por cada mol de hierro oxidado (Olías et al., 2010).

Si las condiciones son favorables para que la producción de Fe^{3+} se mantenga a través de la reacción 1.2, el hierro férrico pasa a ser el principal oxidante de la pirita (reacción 1.3), ya que esta reacción es mucho más rápida que la reacción 1.1. De hecho, la oxidación de la pirita por hierro férrico en presencia de bacterias y en condiciones de pH en torno a 3 puede ser entre 10 y 100 veces más rápida que la oxidación por oxígeno (Olson, 1991).

Al aumentar la concentración de Fe^{3+} debido a la acción bacteriana, se produce un incremento de la oxidación indirecta de la pirita (reacción 1.3), que genera más Fe^{2+} que se oxida nuevamente a Fe^{3+} según la reacción 1.2, de modo que estas reacciones se retroalimentan en un ciclo sin fin (Olías et al., 2010)

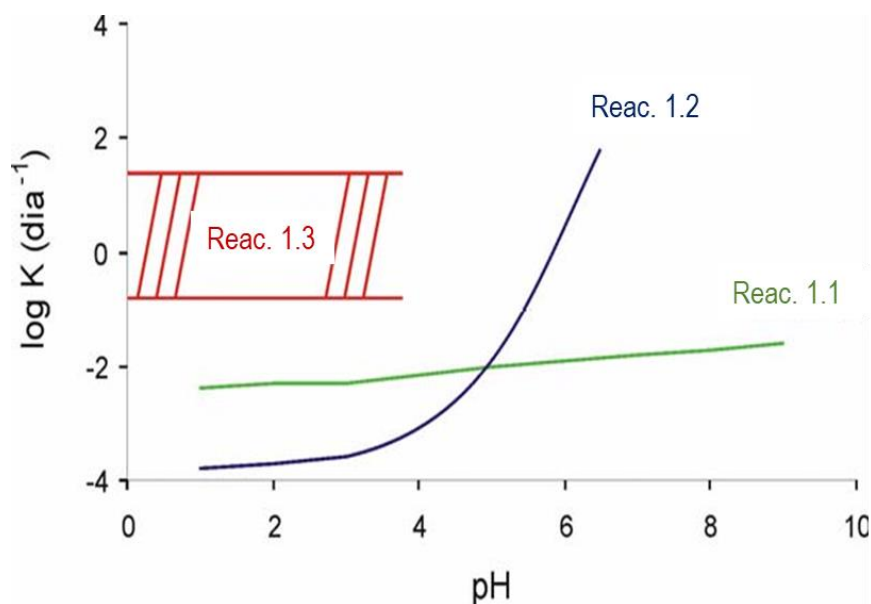


Figura 2. Comparación de la velocidad de reacción en función del pH para la oxidación de la pirita por O₂ (reacción 1.1), oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺ (reacción 1.2) y oxidación de pirita por Fe³⁺ (reacción 1.3). (Modificado de Nordstrom, 1982).

En medios con valores de pH entre 2.3 y 3.6 (Bigham et al., 1996) el Fe³⁺ se hidroliza y precipita como hidróxido férrico (reacción 1.4), con lo que el pH desciende aún más debido a la generación de protones.



Este hidróxido es el precursor de una serie de minerales típicos de la oxidación de menas sulfuradas. El mineral más común de este grupo es la goethita (FeO(OH)). En realidad, en medios ácidos ricos en sulfatos se producen otras reacciones asociadas a la hidrólisis del hierro férrico que dan lugar, por ejemplo, a la formación de sulfatos de hierro hidratado (oxihidroxisulfatos), como la schwertmannita, jarosita, etc. (Bigham y Nordstrom, 2000).

El diagrama de la Figura 3 resume todos los pasos que tienen lugar en la producción de DAM. Una porción de pirita es oxidada por el O₂ para producir Fe(II) que a su vez es oxidado a Fe(III) catalizado por la bacteria. Este ión férrico puede precipitar como oxi-hidróxido o estar disponible en disolución para oxidar más pirita.

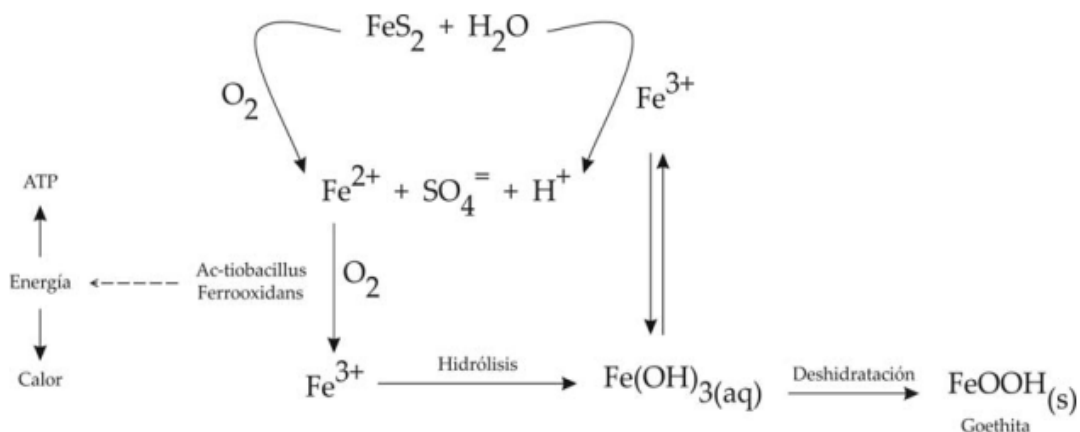


Figura 3. Diagrama de la producción de DAM (Sarmiento, 2007).

1.2. La Ría de Huelva. Problemática medioambiental

La contaminación de los recursos hídricos constituye un problema medioambiental a escala global y está estrechamente relacionado con el uso indiscriminado de los recursos naturales existentes en el planeta. Factores socioeconómicos tales como el crecimiento demográfico, la industrialización y la concentración urbana, contribuyen a lo que actualmente constituye una amenaza para el hombre contemporáneo y las futuras generaciones: el deterioro de su medio ambiente (Malacalza et al., 2013).

Uno de los mayores problemas para el medio hídrico procede de la contaminación por elementos traza. El agua contiene, de forma natural, pequeñas concentraciones de metales y metaloides, algunos de los cuales no sólo no resultan perjudiciales para el ecosistema, sino que son necesarios para el desarrollo de los organismos vivos. El problema surge cuando se produce un aumento en la concentración de estos elementos, convirtiéndose entonces en sustancias tóxicas para los organismos (Malacalza et al., 2013).

La contaminación por metales y metaloides presenta algunas particularidades que la hacen especialmente peligrosa: la toxicidad a determinadas concentraciones en el agua o los sedimentos, lo que puede implicar la muerte por envenenamiento de las especies que habitan el medio; la persistencia, ya que estos elementos no son biodegradables por lo que permanecen en el medio, y la bioacumulación en algunos organismos, pudiendo introducirse en las redes tróficas (Rosas, 2001).

Los ríos Tinto y Odiel están profundamente afectados por DAM. El río Tinto en la cabecera ya adquiere carácter ácido debido a la presencia de escombreras próximas, mientras que el río Odiel tiene buena calidad hasta que recibe los primeros lixiviados procedentes de Mina Concepción, a cierta distancia de su

nacimiento (Olías et al., 2011). Así, en el río Tinto la contaminación se restringe prácticamente al cauce principal siendo el Distrito Minero de Riotinto el único foco contaminante. Sin embargo, el río Odiel se ve afectado a lo largo de toda la red fluvial por gran número de minas, las que aportan mayores cargas contaminantes son las de Riotinto, San Telmo y Tharsis (Sarmiento et al., 2009).

El río Odiel aporta al estuario de la Ría de Huelva mayor carga contaminante metálica que el río Tinto, a excepción de para Fe y Pb, debido a su mayor caudal (Olías et al., 2006). La mayoría de los metales que llevan ambos ríos precipitan al llegar al estuario, al producirse la mezcla de aguas fluviales y el agua estuarina (Carro, 2016).

La afectación medioambiental del estuario tiene también entre sus causas la contaminación debido a varios complejos industriales, entre los que se incluyen industrias químicas básicas, refinerías de petróleo, fábricas de fertilizantes, centrales térmicas, fábricas de celulosa y balsas para el apilamiento de residuos industriales (fosfoyesos), entre otros (Grande et al., 2000; Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2002). Las balsas de fosfoyesos cubren un área de 1200 hectáreas que contiene aproximadamente 120 Mt de residuos depositados directamente sobre las marismas saladas del estuario del río Tinto, a menos de 1 km de la ciudad de Huelva, y su potencial de contaminación al estuario de Huelva es considerable (Pérez-López et al., 2014).

Como consecuencia, el estuario de los ríos Tinto y Odiel constituye uno de los sistemas más contaminados del mundo (Ruiz et al., 1998; Grande et al., 2000), con concentraciones extremadamente altas de metales traza, tanto en el agua como en los sedimentos (Nelson y Lamothe, 1993; Ruiz, 2001; Borrego et al., 2002; Sáinz et al., 2002; Sáinz et al., 2003; Sáinz et al., 2004), que son transportadas hacia el litoral adyacente (Achterberg et al., 2003; Braungardt et al., 2003; Morillo et al., 2004; Ruiz et al., 2004; Sáinz y Ruiz, 2006).

La precipitación de metales en la Ría de Huelva supone una mejora para la calidad del agua, sin embargo, estos elementos tóxicos quedan retenidos en los sedimentos produciendo su contaminación. Dependiendo de las condiciones ambientales (pH, salinidad, potencial redox, etc.) algunos de estos elementos son biodisponibles y suponen un gran problema ambiental al penetrar en la cadena trófica (Morillo et al., 2004; Nieto et al., 2007; Vicente-Martorell et al., 2008).

El comportamiento de los elementos traza está controlado por dos tipos de procesos (Ramesh et al., 1999):

- por procesos de intercambio o transferencia entre fases acuosa y sólida, es decir,

los procesos de precipitación/disolución, coprecipitación y adsorción/desorción. La adsorción es la acumulación de un ión en la superficie de un sólido y la desorción es el proceso inverso, cuando el ión se libera de la superficie del sólido y pasa a la fase acuosa, mientras que la coprecipitación es la eliminación simultánea de un ión durante la formación de precipitados metálicos como los óxidos de Fe, Al y Mn (Lee et al., 2002).

- por procesos de complejación (la conversión entre varias formas disueltas del metal)

1.3. Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo es el estudio del comportamiento de elementos traza de origen minero, específicamente aluminio (Al), cadmio (Cd), cobalto (Co), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn), durante la mezcla con agua de mar en el estuario de la Ría de Huelva.

Para alcanzar este objetivo se han establecido una serie de objetivos específicos, los cuales son:

- Analizar la evolución espacial y temporal de los principales parámetros físico-químicos estudiados.
- Evaluar la distribución de los metales estudiados entre la fase disuelta y particulada.
- Analizar la correlación de las concentraciones de hierro y aluminio con el resto de los elementos traza estudiados, ya que ambos son los más abundantes y forman las principales fases que precipitan en la Ría de Huelva.
- Determinar la especiación de los elementos metálicos bajo las diferentes condiciones que se producen en el estuario.

2. METODOLOGÍA

2.1. Descripción de la zona de estudio y localización de los puntos de muestreo

La desembocadura de los estuarios de los ríos Tinto y Odiel es conocida como Ría de Huelva y está localizada en el sector central de la Costa de Huelva, en el noroeste del Golfo de Cádiz. Dinámicamente, el estuario tiene una fuerte influencia mareal que controla los procesos de mezcla de agua en el interior del sistema (Carro et al., 2018).

Las características hidroquímicas del agua y sus variaciones espaciales permiten dividir la Ría de Huelva en tres (3) sectores diferentes, los cuales son (Carro et al., 2018):

- a) *Canal del Padre Santo*. Es el sector del estuario con menor influencia fluvial.
- b) *Zona de mezcla del Río Odiel*. En esta zona tiene lugar la mezcla de los aportes acuosos del río Odiel y el agua marina.
- c) *Zona de mezcla del Río Tinto*. Es la zona de influencia directa de los aportes del río Tinto.

Para la realización de este estudio se estableció una red de 27 puntos de muestreo, (Tabla 1), 11 de ellos en la zona de mezcla del río Tinto (Figura 4a), 9 en la zona de mezcla del río Odiel (Figura 4b), y 7 en el Canal del Padre Santo (Figura 4c); se distribuyeron a lo largo de todo el sistema estuarino desde el tramo fluvial hasta el dominio marino, abarcando todo el gradiente de pH (rango de pH 3-8) y salinidad (0-20 g/L Cloruros).



a

8



b



c

Figura 4. Localización de los puntos de muestreo seleccionados (a: zona de mezcla del río Tinto; b: zona de mezcla del río Odiel; c: Canal del Padre Santo). Fuente: Google Earth

Tabla 1. Red de puntos de muestreo establecida con sus correspondientes coordenadas.

Punto de muestreo	Coordenadas		Sector
	Latitud (N)	Longitud (O)	
Niebla	37°21'54.15"	6°40'24.90"	Zona de mezcla del río Tinto
Puente San Juan	37°18'38.00"	6°49'22.00"	
TR6	37°17'59.22"	6°50'7.79"	
TR-6-5	37°17'50.70"	6°50'37.85"	
TR5	37°18'16.00"	6°51'0.43"	
TR-5-4	37°17'56.95"	6°51'25.80"	
TR4	37°17'21.08"	6°52'1.07"	
TRX	37°15'28.72"	6°53'25.92"	
TR3	37°14'47.18"	6°53'46.82"	
TR2	37°14'54.40"	6°54'0.58"	
TR1	37°12'47.38"	6°5'53.68"	
Gibraleón	37°22'44.72"	6°58'45.49"	Zona de mezcla del río Odiel
O14	37°20'23.47"	6°59'5.49"	
O12	37°20'13.91"	6°58'58.56"	
O10	37°19'11.59"	6°58'24.43"	
O9	37°18'55.33"	6°58'27.96"	
OX	37°18'8.45"	6°58'39.85"	
O8	37°17'12.75"	6°58'13.77"	
O2	37°15'57.06"	6°57'52.99"	
O1	37°14'7.44"	6°57'23.52"	
C8	37°12'24.74"	6°56'43.58"	Canal del Padre Santo
C7	37°11'15.26"	6°56'14.84"	
C5	37°9'16.16"	6°53'40.11"	
C4	37°8'39.32"	6°52'30.29"	
C3	37°8'15.16"	6°51'11.94"	
C2	37°7'16.41"	6°49'59.21"	
C1	37°6'32.32"	6°49'30.86"	

2.2. Toma de muestras, conservación y almacenamiento

Se colectaron muestras de agua en tres campañas bajo diferentes condiciones hidrológicas: marzo, mayo y noviembre de 2018. La recogida de muestras se realizó desde embarcación, mediante el uso de una botella oceanográfica tipo Van Dorn (2 litros de capacidad) a una profundidad de entre 1 y 7 metros, en función de la columna de agua.

Todas las muestras se recogieron en frascos de polietileno de alta densidad, previamente descontaminados con ácido nítrico al 10%. Con el objetivo de estudiar el rol del material particulado en el transporte de metales, en cada punto de muestreo, se tomaron muestras de agua filtradas (0,45 µm) y sin filtrar para determinar la concentración disuelta y total (disuelta más particulada),

respectivamente. Inmediatamente después de la colecta, las muestras fueron aciduladas (1% Nitric Acid 65% Merck Suprapur®) y se refrigeraron hasta su posterior análisis.

2.3. Parámetros estudiados y métodos de análisis empleados

Los parámetros seleccionados para este estudio fueron pH, conductividad eléctrica (CE), potencial de oxidación-reducción (ORP), temperatura (T) y alcalinidad total. Del grupo de los elementos mayoritarios, cuyas concentraciones se reportan en ppm, se seleccionaron los siguientes aniones [bromuros (Br^-), cloruros (Cl^-), fluoruros (F^-), nitratos (NO_3^-) y sulfatos (SO_4^{2-})] y cationes [calcio (Ca^{2+}), potasio (K^+) y sodio (Na^+)]. Del grupo de los elementos traza fueron seleccionados el aluminio (Al), el cadmio (Cd), el cobalto (Co), el cobre (Cu), el hierro (Fe), el manganeso (Mn), el níquel (Ni), el plomo (Pb) y el zinc (Zn). Todos los datos experimentales utilizados en este trabajo fueron facilitados por el Grupo de Mineralogía y Geoquímica Ambiental de la Universidad de Huelva.

Los elementos Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn fueron analizados por iCAP TQ ICP-MS en el laboratorio HydroSciences de la Universidad de Montpellier. La precisión analítica se determinó mediante análisis de material de referencia de agua de estuario para metales traza (SLEW-3) y material de referencia certificado de agua de mar cercana a la costa para metales traza (CASS-6).

El aluminio se determinó mediante Espectroscopia de Emisión Atómica-Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) utilizando un protocolo específico para aguas de estuario y mar en los laboratorios de I + D de la Universidad de Huelva. La temperatura, el pH, la conductividad eléctrica (CE) y el potencial de reducción de oxidación (ORP) se midieron in situ utilizando medidores portátiles HANNA HI 98190 y 98192. Se realizó una calibración de tres puntos tanto para CE (147 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 12,88 mS/cm) como para pH (4,01, 7,00 y 9,21), mientras que el ORP se comprobó usando dos puntos (240 y 470 mV).

Además, la determinación de aniones (Br^- , Cl^- , F^- , NO_3^- y SO_4^{2-}) se realizó mediante cromatografía iónica (Dionex DX-120) en los laboratorios de I + D de la Universidad de Huelva, mientras que la alcalinidad total se determinó mediante CHEMetrics® Total Titrets®, con un rango de 10-100 o 100-1000 mg/L como equivalentes de CaCO_3 .

La especiación química se obtuvo mediante el uso del programa CHEAQS, versión P2020.2 (Verweij, 2020), para la evaluación del equilibrio termodinámico. El modelo CHEAQS incluye especiación inorgánica y equilibrio mineral basado en la versión

8.0 de la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST et al., 2004).

Esta evaluación se realizó para las campañas efectuadas en marzo y mayo, atendiendo a que son períodos con diferentes condiciones hidrológicas. Los datos experimentales de los siguientes parámetros físico-químicos se usaron únicamente para realizar este análisis: el grupo de los aniones (bromuros, cloruros, fluoruros, nitratos y sulfatos), los cationes mayoritarios (calcio, potasio y sodio) y la alcalinidad total (Anexo I). Fueron seleccionados los siguientes puntos de muestreo: en la zona del estuario del río Tinto, TR6, TRX (como este punto no fue muestreado en la campaña de mayo se sustituyó por TR4, que posee un comportamiento similar) y TR1, en la zona del estuario que comprende el río Odiel, O14, O9 y O1, y en el Canal del Padre Santo, C8, C7, C5 y C1. El criterio de selección se basó en la necesidad de evaluar un punto de muestreo correspondiente a la parte alta del estuario en ambos cursos fluviales, un punto intermedio y uno en el tramo final de cada uno de los tres sectores; en el caso específico de C7 se decidió su inclusión en el estudio por su ubicación cercana a la zona de confluencia de los dos ríos.

2.4. Datos de precipitaciones

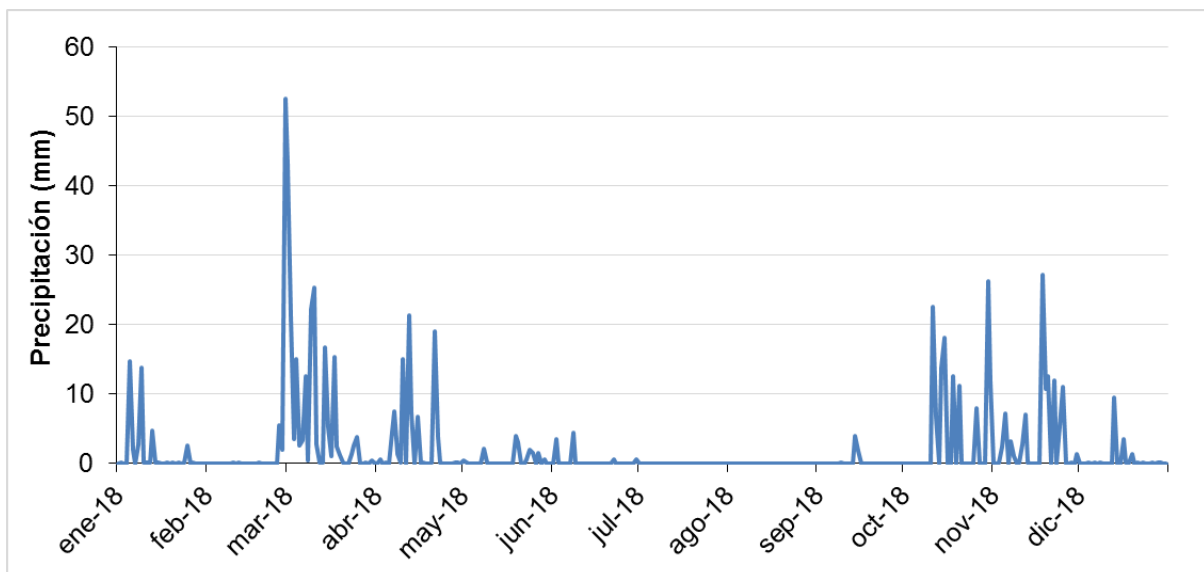
Para caracterizar las condiciones hidrológicas de cada muestreo, se descargaron los datos de precipitaciones de la web de la Red de Información Agroclimática de Andalucía (<https://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/ifapa/ria/servlet/FrontController>), específicamente de 2 estaciones meteorológicas, situadas en Niebla y Gibraleón. La ubicación de las mismas se describe en la Tabla 2.

Tabla 2. Ubicación de las estaciones meteorológicas

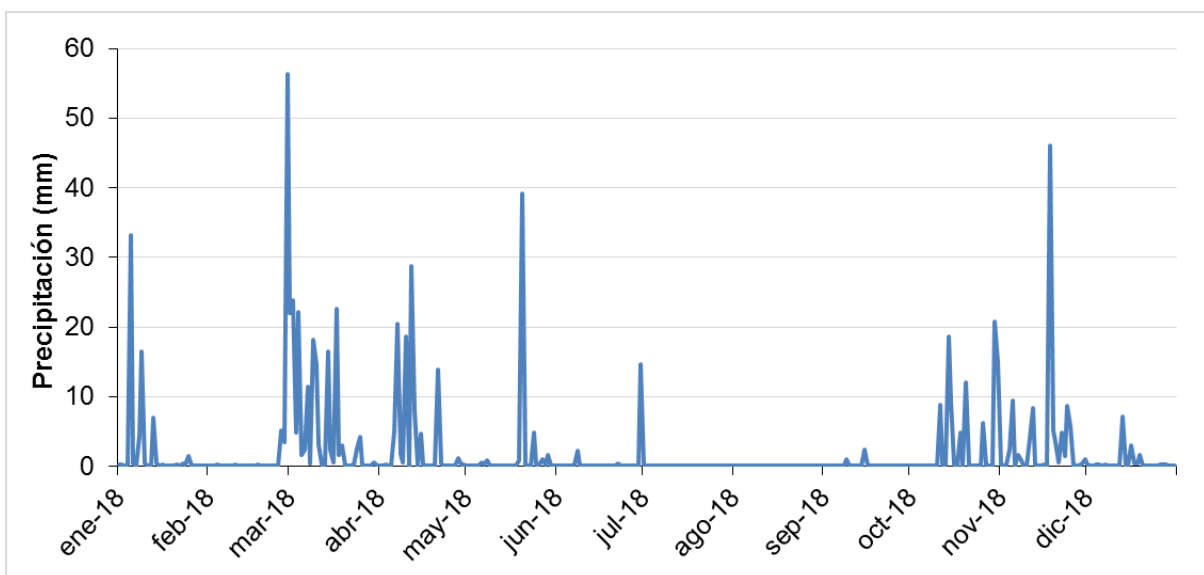
Estación	Código	Coordenadas	
		Latitud (N)	Longitud (O)
Niebla	5	37° 20' 49"	06° 44' 07"
Gibraleón	3	37° 24' 44"	07° 03' 35"

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las precipitaciones en la zona de estudio se muestran en la Figura 5. El muestreo de marzo se realizó tras un periodo de fuertes precipitaciones ocurrido durante los días previos a la toma de las muestras. El muestreo del mes de mayo se realizó en condiciones hidroclimáticas de sequía; este mes corresponde al período estival, donde el nivel de precipitaciones tiende a ser prácticamente nulo (Carro, 2016). Durante la campaña de muestreo efectuada en noviembre también ocurrieron precipitaciones, pero en menor cuantía que las que se sucedieron durante el mes de marzo.



a



b

Figura 5. Comportamiento de los niveles de precipitaciones. Año 2018 (a: Estación de Niebla; b: Estación de Gibralfaró)

3.1. Evaluación espacial y temporal

3.1.1. Parámetros físico-químicos

En el Anexo II se presentan los resultados de los parámetros físico-químicos estudiados “in situ” [pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (ORP) y temperatura (T)] así como los resultados de los estadísticos calculados (media, mediana, mínimo, máximo, percentil 25 y percentil 75).

En la Figura 6 se muestran los valores de pH obtenidos durante las tres campañas de muestreo para los tres sectores establecidos (sector del río Tinto, sector del río Odiel y Canal del Padre Santo). Analizando los resultados entre cada campaña de muestreo, se observa que el comportamiento del mes de marzo difiere de los de junio y noviembre, que exhiben un comportamiento análogo. Ello se debe a las intensas precipitaciones ocurridas durante marzo en los días previos a la toma de muestras (Figura 5a y 5b).

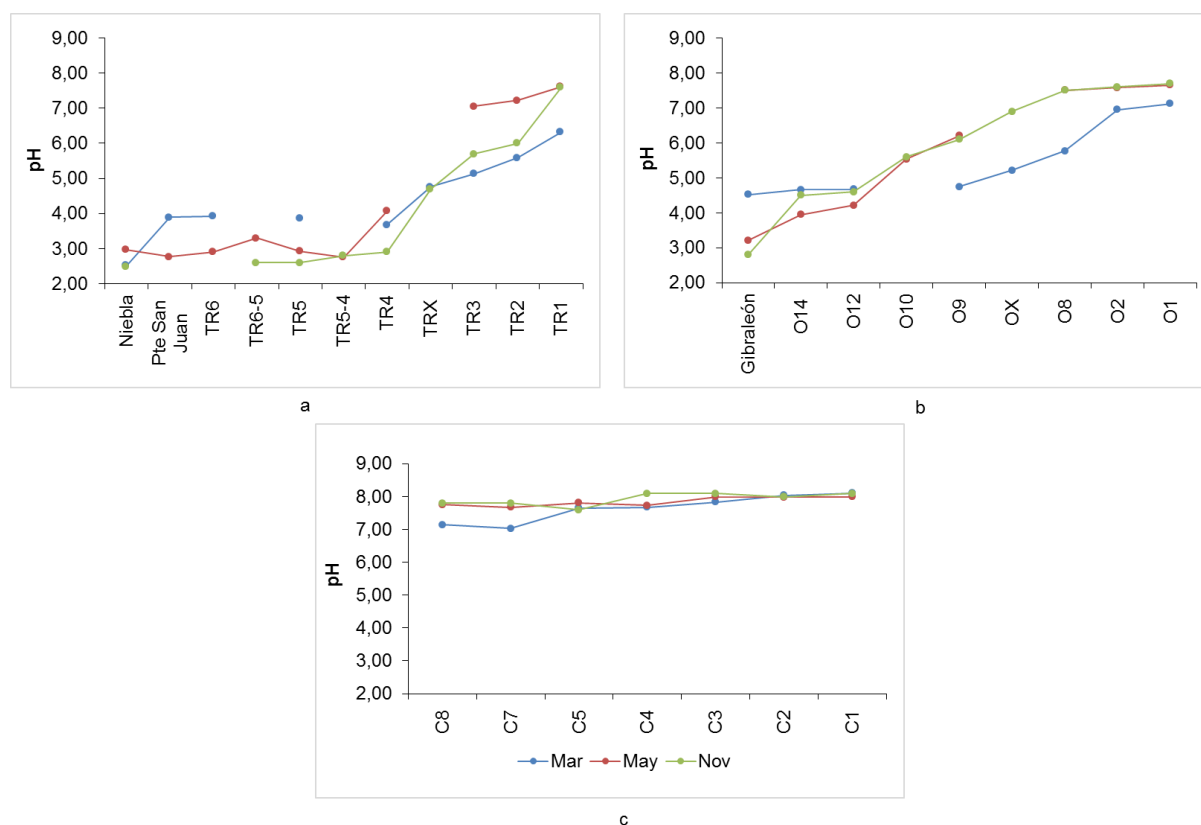


Figura 6. Comportamiento de los valores de pH (a: zona del río Tinto; b: zona del río Odiel; c: Canal del Padre Santo)

En el río Tinto (Figura 6a), en el punto de Niebla, antes de la entrada en el estuario se pueden observar valores de pH próximos a 2,50 durante los meses de marzo y noviembre; en el mes de mayo el valor fue ligeramente más elevado (igual a 2,97).

En el tramo comprendido entre el Puente de San Juan y TR4 (tramo con menor influencia mareal), el pH se mantiene sin variaciones apreciables para cada una de las campañas de muestreo (en marzo los valores oscilan entre 3,60 y 3,90, en mayo y noviembre oscilan entre 2,60 y 3,00, aproximadamente), evidenciándose el carácter ácido de las aguas debido al efecto contaminante del DAM, y luego comienza a incrementarse gradualmente desde TR4 hasta TR1 (zona de mayor influencia mareal, donde los procesos de mezcla con agua de mar son más apreciables) hasta alcanzar valores próximos a 7,60 (7,62 en mayo, y 7,60 en noviembre), excepto en marzo, donde se incrementó hasta 6,32.

En el río Odiel (Figura 6b), en el punto de muestreo ubicado en Gibraleón, antes de la entrada al estuario, se obtuvo en el mes de marzo un valor de pH igual a 4,51, muy diferente a los valores de pH obtenidos en los meses de mayo y noviembre (3,21 y 2,80 respectivamente), lo cual puede estar asociado con los niveles de precipitaciones que ocurrieron en ese mes. Desde el propio Gibraleón comienzan a incrementarse progresivamente los valores de pH hasta O1, obteniéndose valores próximos a 7,70 (7,65 en mayo y 7,70 en noviembre), con la excepción del mes de marzo, donde el incremento es más marcado desde O9, y con valores inferiores a los obtenidos durante mayo y noviembre (en O1 se obtuvo un valor de 7,12).

En el Canal del Padre Santo (Figura 6c) se observa mayor similitud en los resultados (es el tramo de menor influencia fluvial), con valores de pH que oscilan entre 7,5 y 8,1, con la excepción de C8 y C7 en el mes de marzo con valores de pH de 7,1 y 7,0, respectivamente).

En la Figura 7 se muestran los resultados de conductividad eléctrica. El análisis comparativo entre períodos de muestreo claramente refleja una disminución de los valores de este parámetro durante el mes de marzo, lo que se puede asociar también con las precipitaciones registradas en ese período (superiores a las registradas en mayo y noviembre).

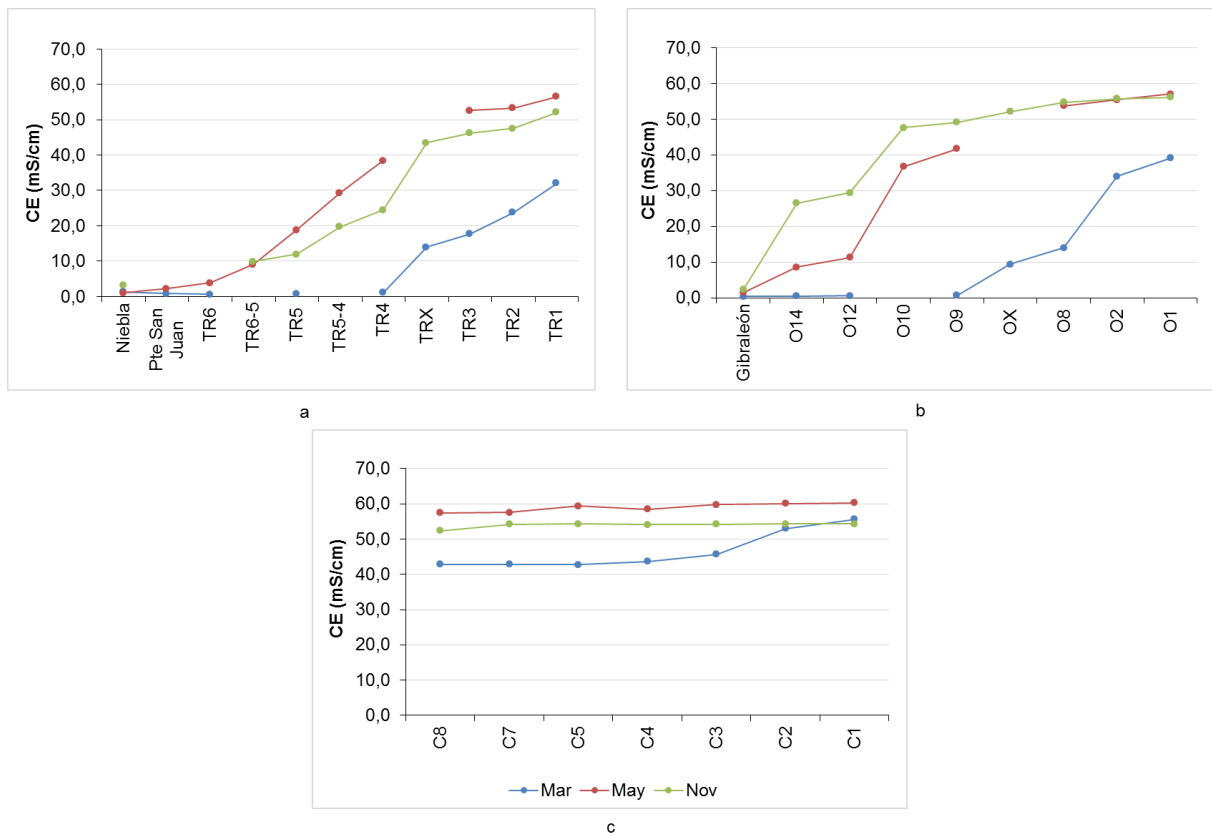


Figura 7. Comportamiento de los valores de conductividad eléctrica (a: zona del río Tinto; b: zona del río Odiel; c: Canal del Padre Santo)

En la zona del río Tinto (Figura 7a) el análisis espacial reflejó que en el tramo comprendido entre Niebla y TR6 existe poca variabilidad en los resultados obtenidos para las tres campañas de muestreo (los valores oscilaron entre 0,65 y 3,85 mS/cm). En los meses de mayo y noviembre, desde TR6 y hasta TR1, puede apreciarse el incremento gradual de los valores obtenidos, hasta valores que oscilan entre los 50 y 60 mS/cm (56,6 y 52,1 mS/cm, durante mayo y noviembre, respectivamente), provocado por los procesos de mezcla de las aguas fluviales con el agua de mar (Hierro et al., 2014). Para el mes de marzo el incremento gradual de los valores comenzó a producirse a partir de TR4, llegando a alcanzar finalmente en TR1 un valor de 32,1 mS/cm.

En la zona del río Odiel (Figura 7b) se pudo apreciar, de modo general, que los valores más altos de conductividad se obtuvieron durante el mes de noviembre. Para los meses de mayo y noviembre se observó que, desde Gibraleón (1,48 y 2,25 mS/cm, respectivamente) se produjo un incremento progresivo de los valores hasta O1 (con valores iguales a 57,0 y 56,1 mS/cm). Para el mes de marzo el incremento de los valores se produjo a partir de OX y hasta O1 (donde finalmente se alcanzó un valor de 39,1 mS/cm).

El análisis espacial en el Canal de Padre Santo (Figura 7c) reflejó menor variabilidad en los resultados obtenidos. El análisis temporal demuestra que los valores más elevados se obtuvieron en el mes de mayo, con valores que oscilan entre los 57,5 y 60,3 mS/cm. En orden decreciente les suceden los valores obtenidos en noviembre y marzo. Precisamente durante el mes de marzo se produjo un incremento en los valores de C2 y C1 (desde C8 hasta C3 oscilaron entre 42,8 y 45,7 mS/cm, para C2 y C1 fueron igual a 53,0 y 55,6 mS/cm, respectivamente).

Los valores de potencial redox (ORP) obtenidos aparecen reflejados en la Figura 8. En la zona del río Tinto (Figura 8a), específicamente en el tramo comprendido desde Niebla hasta TR4 (con una menor influencia mareal) se obtuvieron valores que oscilan entre los 354 y 549 mV, los cuales pueden considerarse elevados, y ponen de manifiesto las condiciones altamente oxidantes existentes en este tramo, muy afectado por DAM. Desde TR4 se observa un descenso gradual de los valores hasta TR1, producto del aumento progresivo de los procesos de mezcla con agua de mar, lo que favorece a su vez los procesos de precipitación de los metales.

En el sector correspondiente al río Odiel (Figura 8b) puede notarse que en Gibraleón, antes de la entrada al estuario, el valor obtenido en el mes de marzo (328 mV) difiere bastante de los obtenidos durante mayo y noviembre (500 y 534 mV, respectivamente), lo cual puede asociarse con los niveles de las precipitaciones ocurridas en ese período. Desde este propio punto de muestreo (Gibraleón) se produce un descenso progresivo de los valores hasta OX (213 mV en noviembre). Finalmente, en el tramo comprendido desde OX hasta O1 tiende a notarse poca variabilidad en los valores obtenidos (tramo con mayor influencia mareal).

En el Canal del Padre Santo (Figura 8c) el comportamiento tiende a ser más estable, o sea, hay una menor variabilidad en los resultados obtenidos, los valores máximos están en el orden de los 300 mV y corresponden a los puntos C7 (marzo) y C5 (noviembre). También puede observarse que en el mes de marzo las condiciones son mucho más oxidantes (valores más elevados) y las condiciones menos oxidantes se presentan en el mes de mayo.

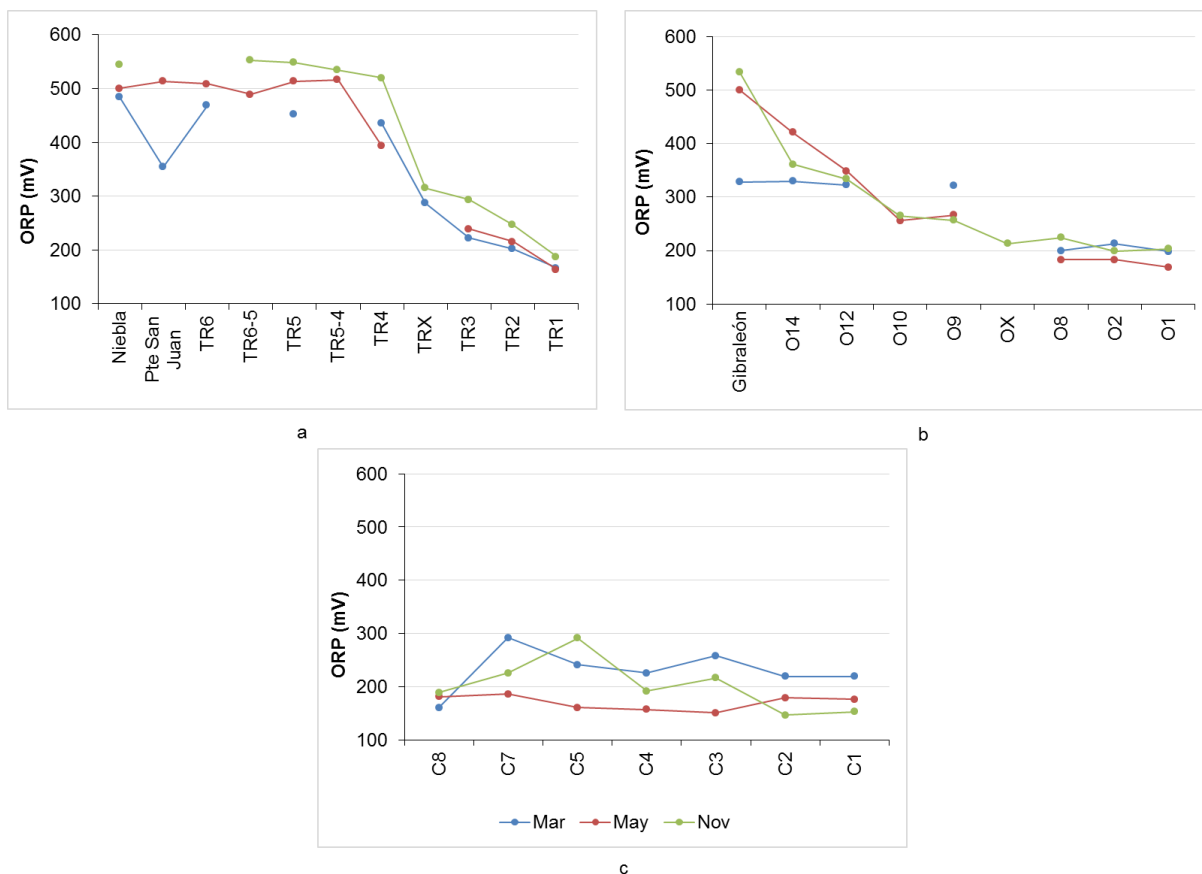


Figura 8. Comportamiento de los valores de potencial redox (ORP) (a: zona del río Tinto; b: zona del río Odiel; c: Canal del Padre Santo)

3.1.2. Elementos metálicos

El análisis de los resultados se fundamenta en el estudio del comportamiento de la relación entre la concentración disuelta y la concentración total de cada uno de los elementos (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) (Anexo III).

En la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos para el Al. La comparación entre períodos de muestreo evidencia que los valores son más elevados durante los meses de mayo y noviembre, que se corresponden con los períodos de menor volumen de precipitaciones (ver Figura 5 a, b). Se observa que en el tramo comprendido desde el Puente de San Juan hasta TR4 el Al se encuentra casi en su totalidad en forma disuelta (los valores de concentración disuelta son similares a los de concentración total). Desde TR4 hasta TR1 comienzan a disminuir gradualmente los valores de concentración disuelta; en este tramo, al aumentar el pH a valores superiores a 5, comienza a producirse la precipitación del Al, o sea, pasa a formar parte del material particulado.

En el sector del estuario del río Odiel, desde el propio punto O14 comienza a observarse una ligera disminución en los valores de concentración disuelta. Este

descenso se hace más marcado aproximadamente a partir de los puntos OX para el mes de marzo, y O10 para mayo y noviembre, hasta O1, por el mismo proceso de precipitación que se produce con el aumento de los valores de pH. En la zona del Canal del Padre Santo continúan desarrollándose los procesos de precipitación, tanto así que los valores de concentración disuelta en los meses de marzo y mayo para algunos puntos de muestreo (C8, C4, C3 y C1 en marzo; C8, C5, C3-C1 en mayo) llegan a ser inferiores al límite de detección del método analítico empleado o no detectables, o sea, que prácticamente todo el Al ha precipitado.

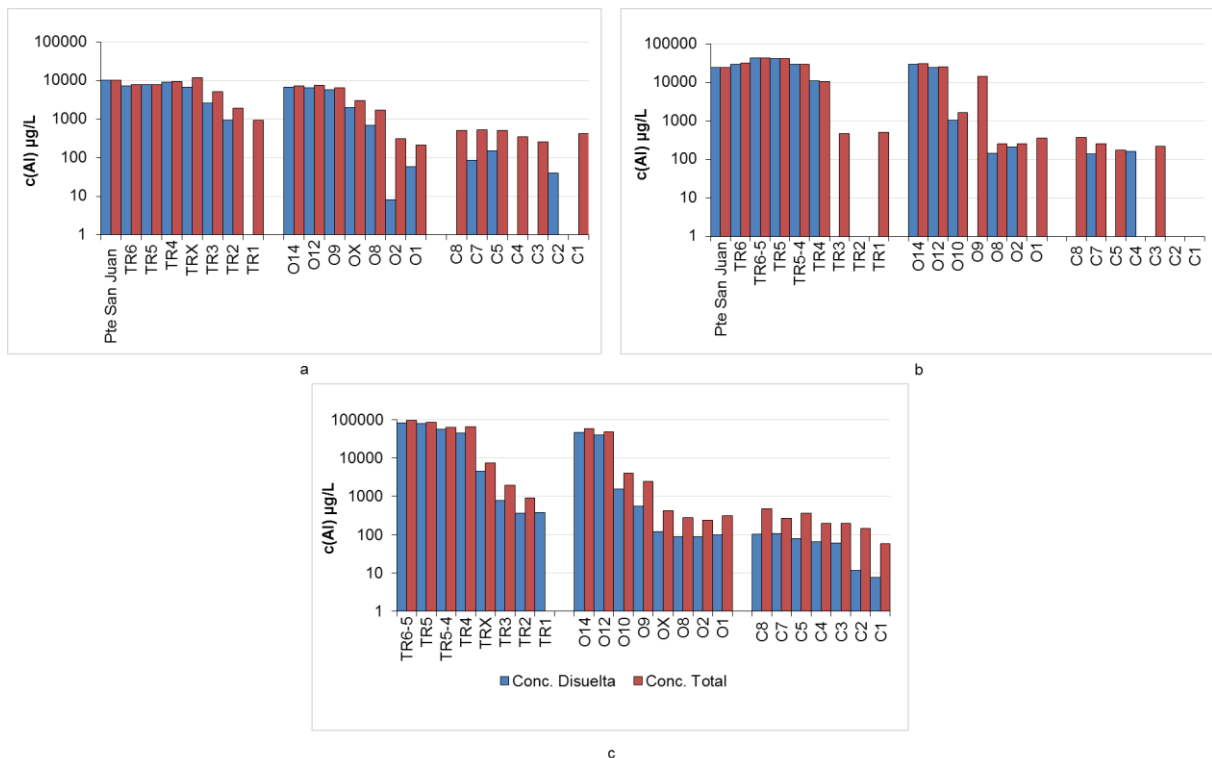


Figura 9. Concentración total y disuelta de aluminio (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).

En la Figura 10 se muestran los resultados obtenidos para el Cd. Al comparar los resultados entre sectores, puede apreciarse que en la zona del río Tinto se obtuvieron concentraciones superiores a las de la zona del río Odiel.

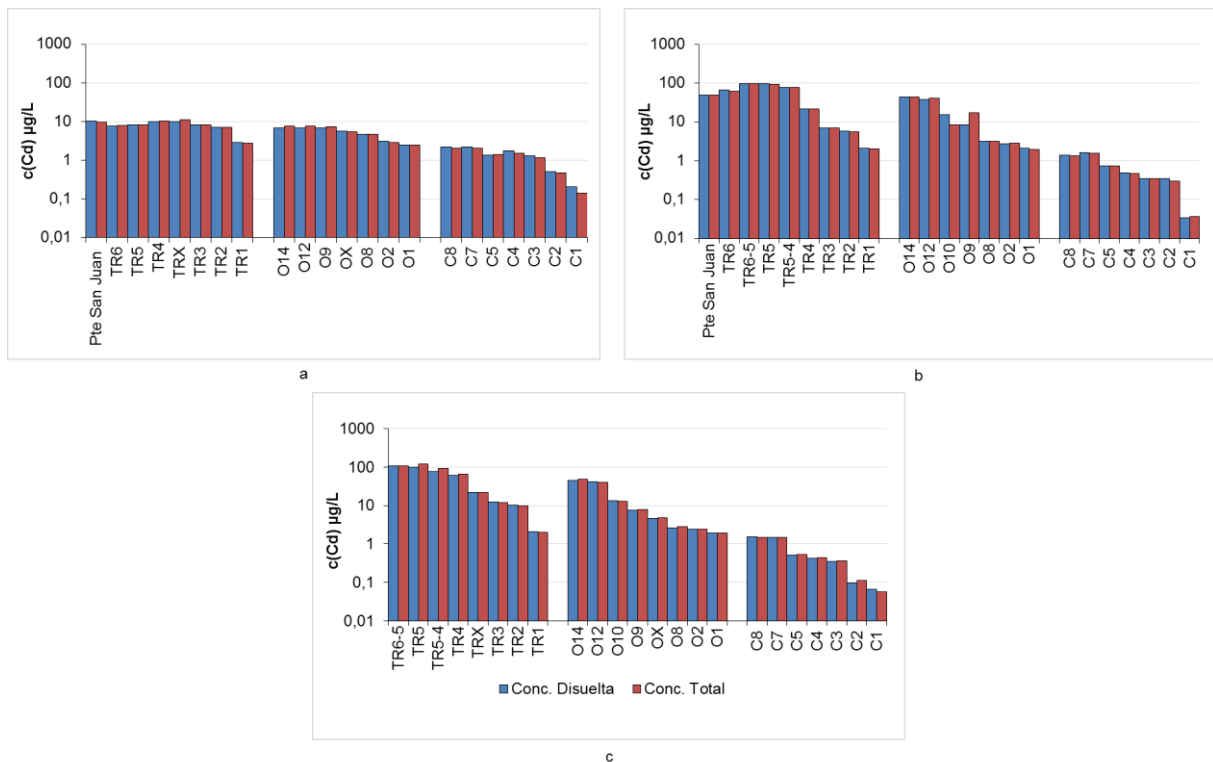


Figura 10. Concentración total y disuelta de cadmio (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).

De modo general, se observa una tendencia a la disminución de los valores de concentración disuelta y total a medida que el punto de muestreo se acerca a zona baja del estuario para los siguientes elementos: Cd, Co, Cu, Mn, Ni y Zn (Figuras 10-15), lo cual puede deberse a que estos metales coprecipitan o son adsorbidos sobre los precipitados de Fe y Al (Achterberg et al., 2003).

Por otra parte, puede observarse que los elementos Fe y Pb (Figuras 16 y 17) muestran un comportamiento diferente en los valores de concentración disuelta y total obtenidos. Para ambos elementos, el análisis comparativo entre periodos de muestreo refleja que el comportamiento durante el mes de marzo (Figuras 16a y 17a) es diferente al comportamiento observado en los meses de mayo y noviembre (Figuras 16 y 17, b, c). Para estos elementos se observan mayores concentraciones de material particulado (dado por la diferencia existente entre la concentración total y la disuelta), fundamentalmente para los puntos de muestreo ubicados en la zona del estuario con mayor influencia marina (desde TR4 hasta TR1 para la zona del río Tinto, y desde O9 hasta O1 en la zona del estuario del río Odiel, así como todos los del Canal del Padre Santo), lo cual puede asociarse al incremento de los valores de pH, y por consiguiente, a la precipitación del Fe en forma de oxihidróxidos tales como schwertmannita (Cánovas, 2008; Olías et al., 2020) y la coprecipitación del Pb (Olías et al., 2004).

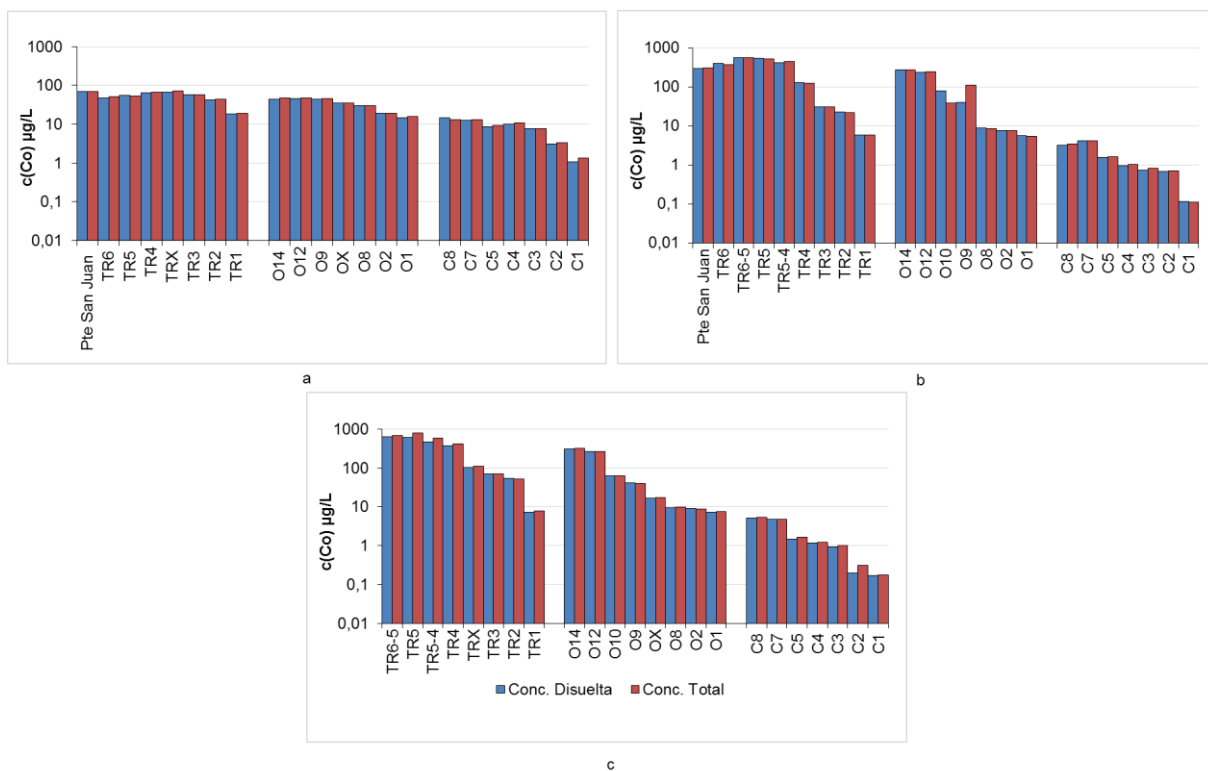


Figura 11. Concentración total y disuelta de cobalto (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).

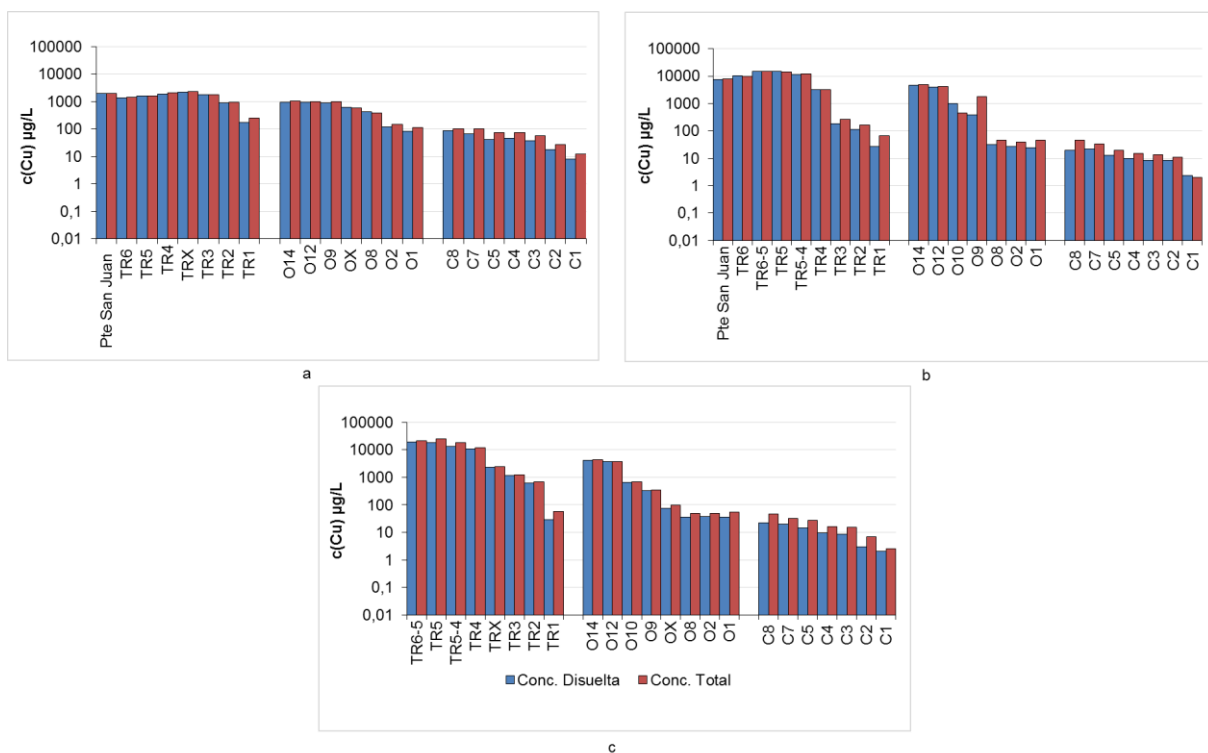


Figura 12. Concentración total y disuelta de cobre (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).

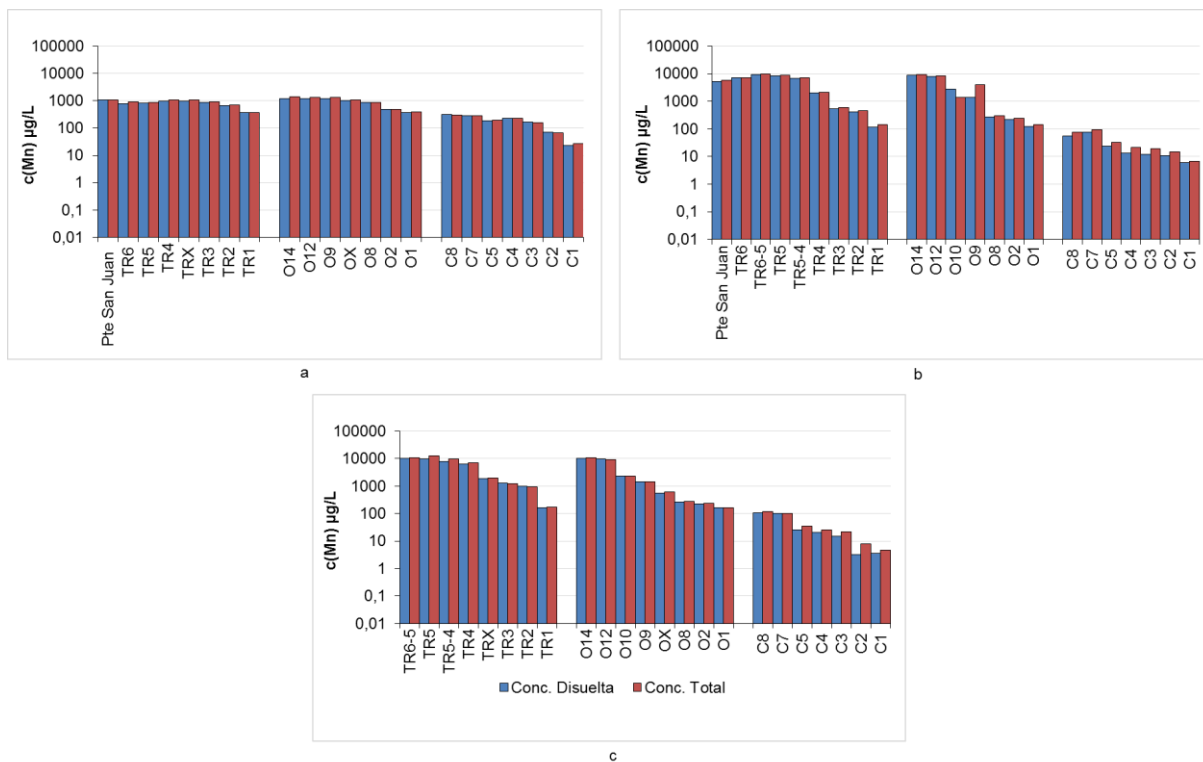


Figura 13. Concentración total y disuelta de manganeso (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).

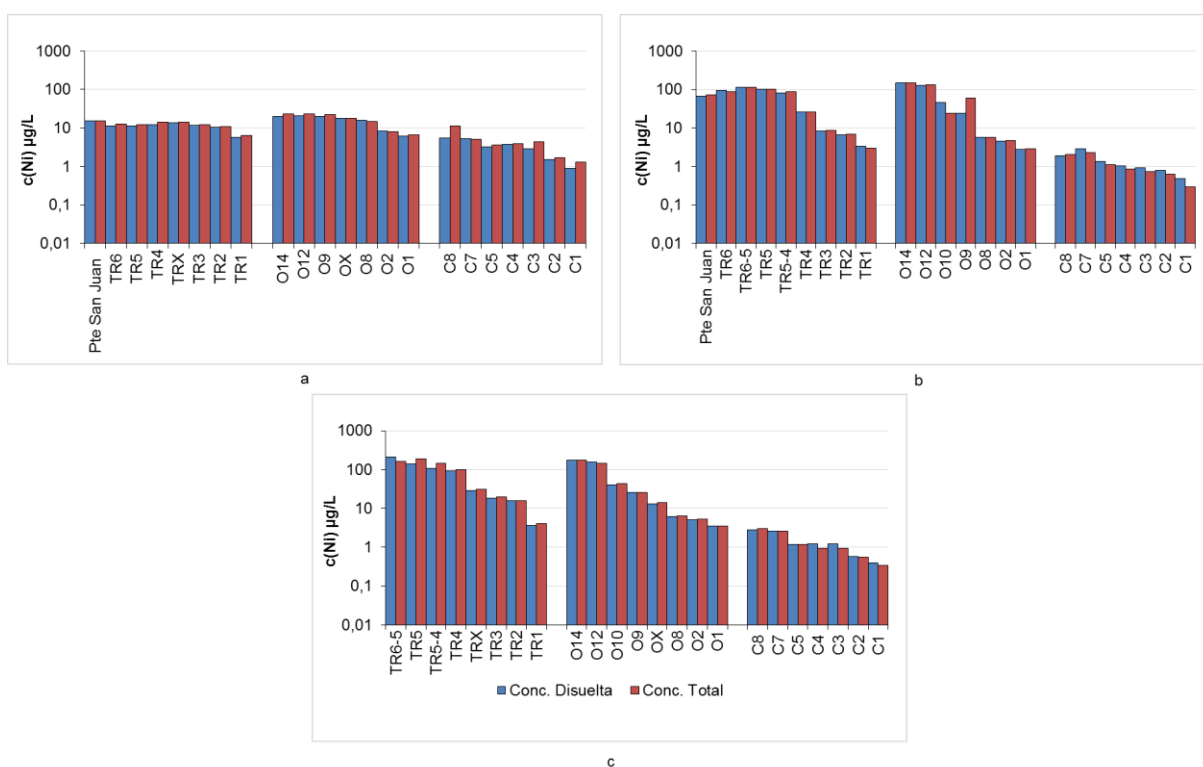


Figura 14. Concentración total y disuelta de níquel (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).

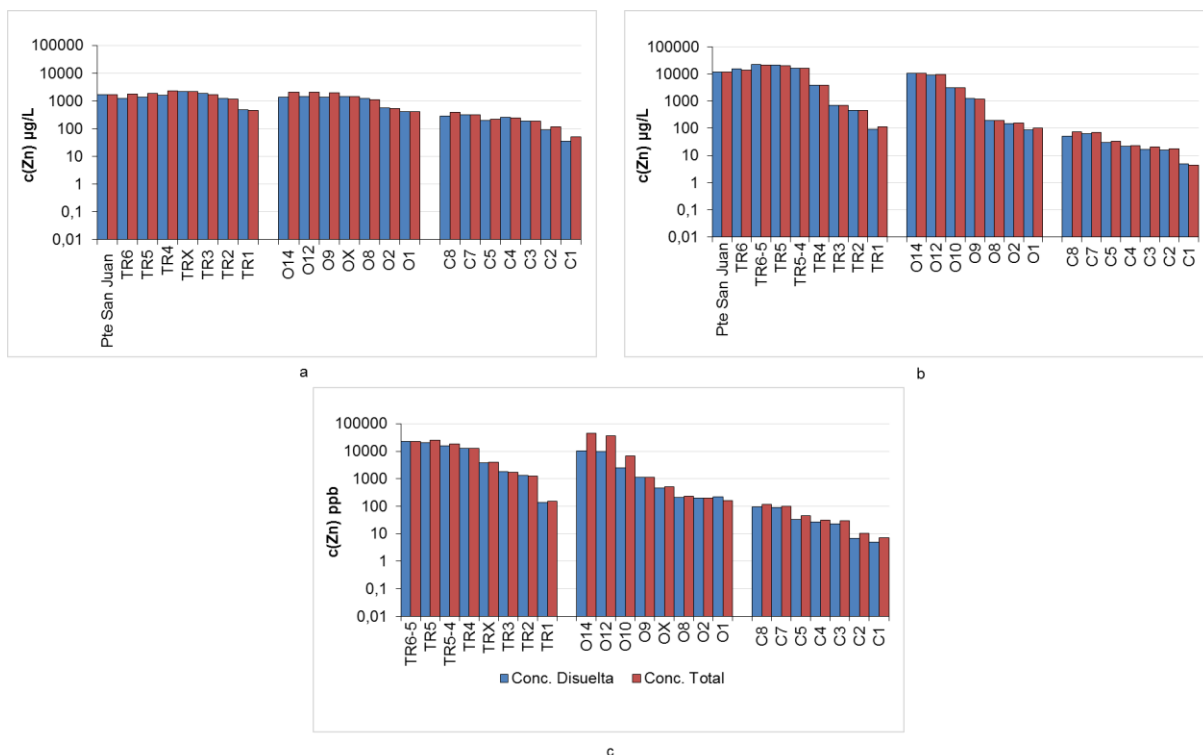


Figura 15. Concentración total y disuelta de zinc (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).

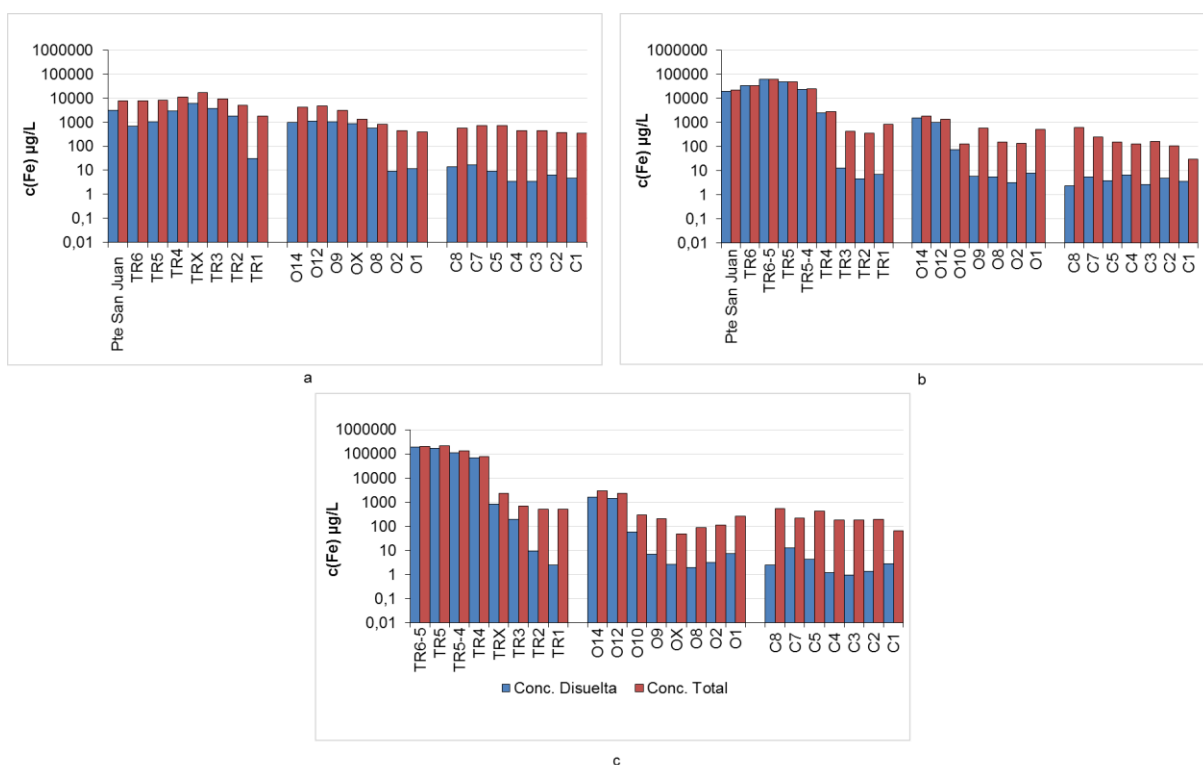


Figura 16. Concentración total y disuelta de hierro (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).

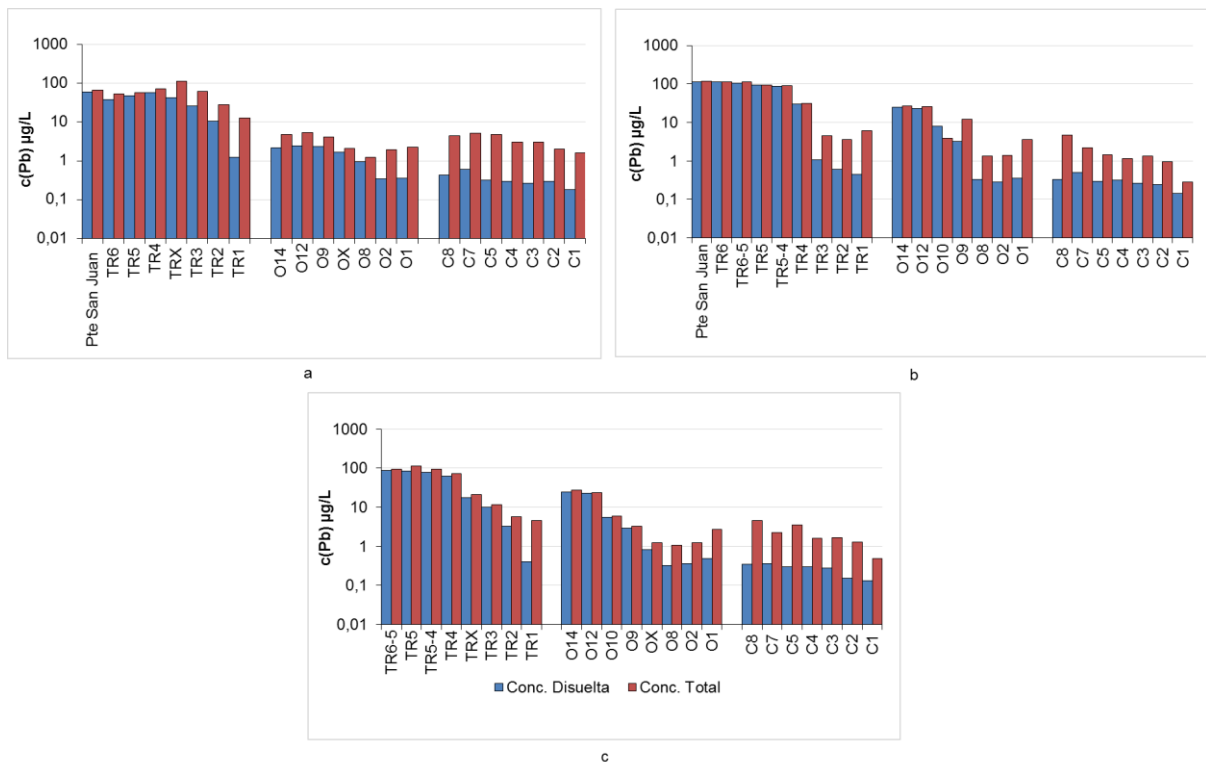


Figura 17. Concentración total y disuelta de plomo (a: marzo, b: mayo, c: noviembre).

En la Figura 18 se muestra la diferencia en porcentaje entre las concentraciones disueltas existentes en el Canal del Padre Santo y las existentes en Niebla, para cada elemento en los tres períodos de muestreo. En Niebla (punto sin influencia marina) las concentraciones disueltas de Fe, Al, Cu y Zn, son muy elevadas (ver Anexo III). Sin embargo, puede apreciarse cómo en el Canal del Padre Santo las diferencias para todos los elementos no superan el 10%, o sea, las concentraciones disueltas en esta zona son muy bajas, lo cual puede asociarse con los procesos de precipitación/coprecipitación y adsorción que ocurren como consecuencia de la mezcla de las aguas fluviales con el agua de mar. Al establecer la comparación entre períodos de muestreos se aprecia que en los meses de marzo y mayo hay mayor variabilidad de los resultados entre cada uno de los elementos. En el mes de marzo los elementos cuya concentración disuelta tiende a disminuir menos son Ni, Mn, y en menor medida Cd, Co y Zn, mostrando un comportamiento más conservativo, o sea, con mayor tendencia a permanecer en la fase disuelta. Los elementos cuya concentración disuelta desciende más son Al, Cu, Fe y Pb, o sea, con concentraciones disueltas en el Canal del Padre Santo que representan menos del 1% de la concentración disuelta que existía inicialmente en Niebla. Para el mes de mayo los elementos cuyas concentraciones disueltas descienden menos en el Canal del Padre Santo respecto a la existente inicialmente en Niebla son Ni y Cd (representan el 7 y 6%, respectivamente). En el mes de noviembre se observa un comportamiento más parejo entre elementos, y resulta ser el mes con los valores más bajos de concentración disuelta en el Canal del Padre Santo respecto a Niebla.

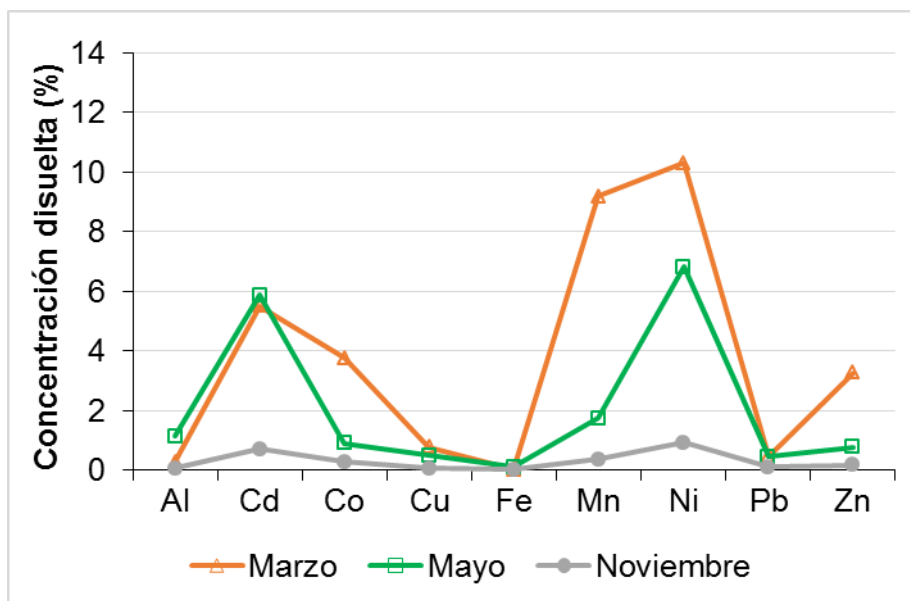


Figura 18. Diferencia entre las concentraciones disueltas existentes en el Canal del Padre Santo y Niebla.

En la Figura 19 se muestra la diferencia en porcentaje entre las concentraciones disueltas existentes en el Canal del Padre Santo y las existentes en Gibraleón, para cada elemento en los tres períodos de muestreo. Se observa que el comportamiento en el mes de marzo para la mayoría de los elementos (excepto Al y Fe) es más conservativo, o sea, tienden a permanecer en la fase disuelta. Ello se debe probablemente a que los aportes de elementos traza en periodos de avenidas son mucho mayores (aunque las concentraciones en Niebla y Gibraleón disminuyen). En mayo y noviembre, los aportes de contaminantes de ambos ríos son muy inferiores, por lo que las concentraciones disueltas en el Canal del Padre Santo son menores.

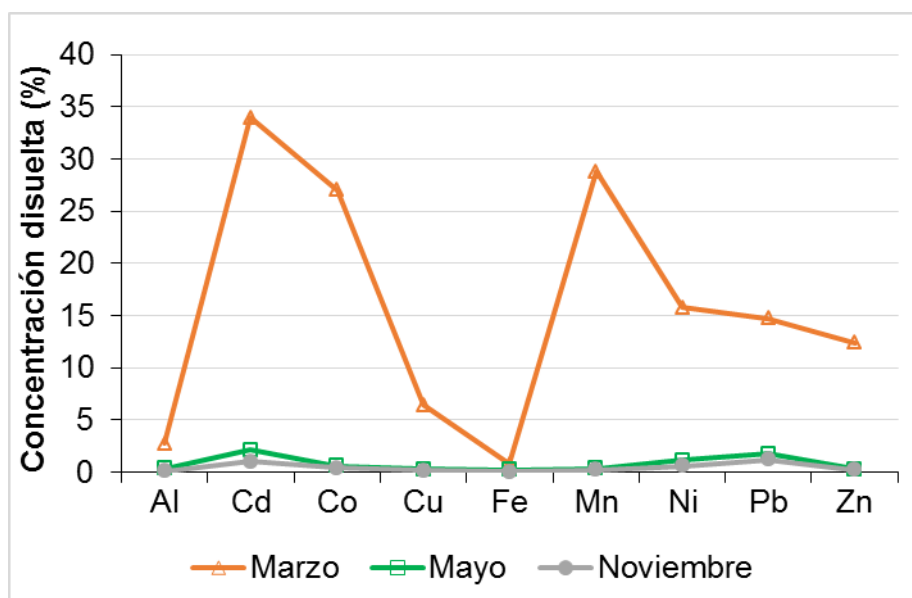


Figura 19. Diferencia entre las concentraciones disueltas existentes en el Canal del Padre Santo y Gibraleón.

En la Figura 20 se expone el porcentaje de concentración disuelta respecto a la concentración total para Cd, Co y Mn en las tres zonas de muestreo. Para los tres elementos se obtuvieron resultados similares, sin diferencias considerables entre cada sector de muestreo y con valores de porcentaje superiores al 80%. Esto indica que la mayor parte de la concentración total obtenida corresponde a la concentración disuelta, evidenciándose un comportamiento muy conservativo en las aguas del estuario.

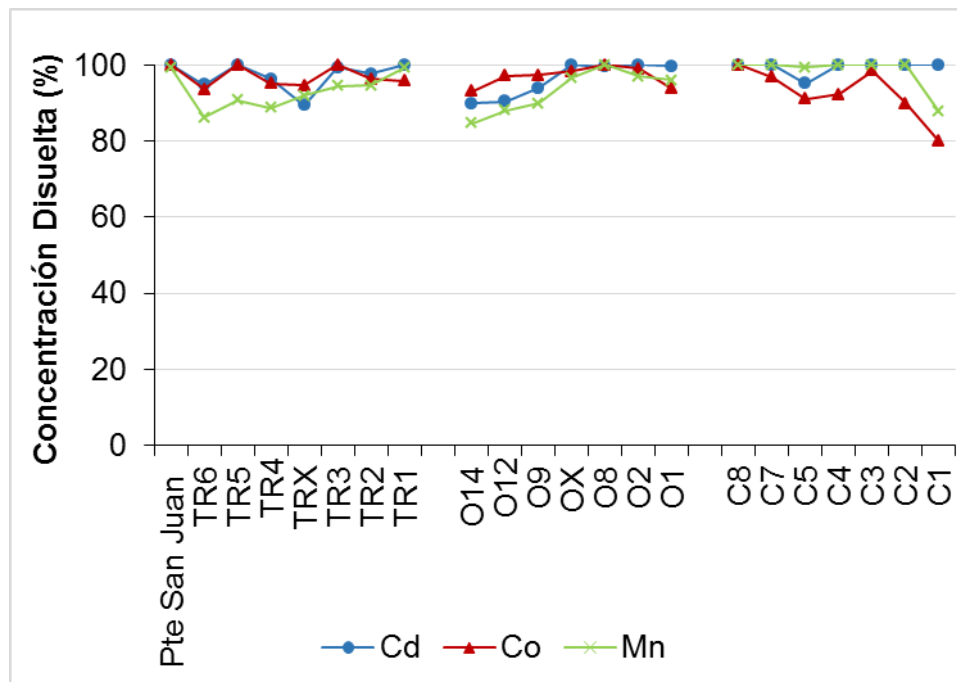


Figura 20. Porcentajes de concentración disuelta respecto a la total para Cd, Co y Mn en el muestreo de marzo.

En cuanto al Cu, Ni y Zn (Figura 21), puede apreciarse que el Cu presenta mayores porcentajes disueltos en las zonas altas del estuario correspondiente al río Tinto y al río Odiel, con porcentajes que superan el 90%. Para los puntos ubicados en la zona baja del estuario (TR2 y TR1 en la zona del Tinto, y O2 y O1 en la zona del Odiel), con mayor influencia de agua de mar, se aprecia la tendencia a la disminución de la concentración disuelta, o el incremento de la concentración particulada. Esta disminución se debe, por una parte, al efecto de dilución que origina la mezcla del agua fluvial con el agua de origen marino, y por otra a los procesos de transferencia del metal entre la fase disuelta y la fase particulada (Carro et al., 2007). Para el Ni se observa un comportamiento ligeramente diferente, con valores disueltos por encima del 90% en las zonas del río Tinto y Odiel que disminuyen por debajo del 70% en algunos puntos del Canal del Padre Santo. Las concentraciones de Ni, son mucho menores que las de Cu y Zn (ver Anexo III). El comportamiento del Zn también presenta algunas diferencias respecto al observado para Cu y Ni. En los sectores del estuario correspondientes a ambos ríos se observa un comportamiento parecido

al de Ni, aunque los porcentajes de concentración disuelta en los tramos TR6-TR4 y O14-O9 tienden a ser inferiores. En el Canal del Padre Santo se observa una tendencia más conservativa desde C7 hasta C3, para luego sufrir una disminución en C2 y C1. Estos tres elementos (Cu, Ni y Zn), de modo general, presentan menores porcentajes disueltos que Cd, Co y Mn.

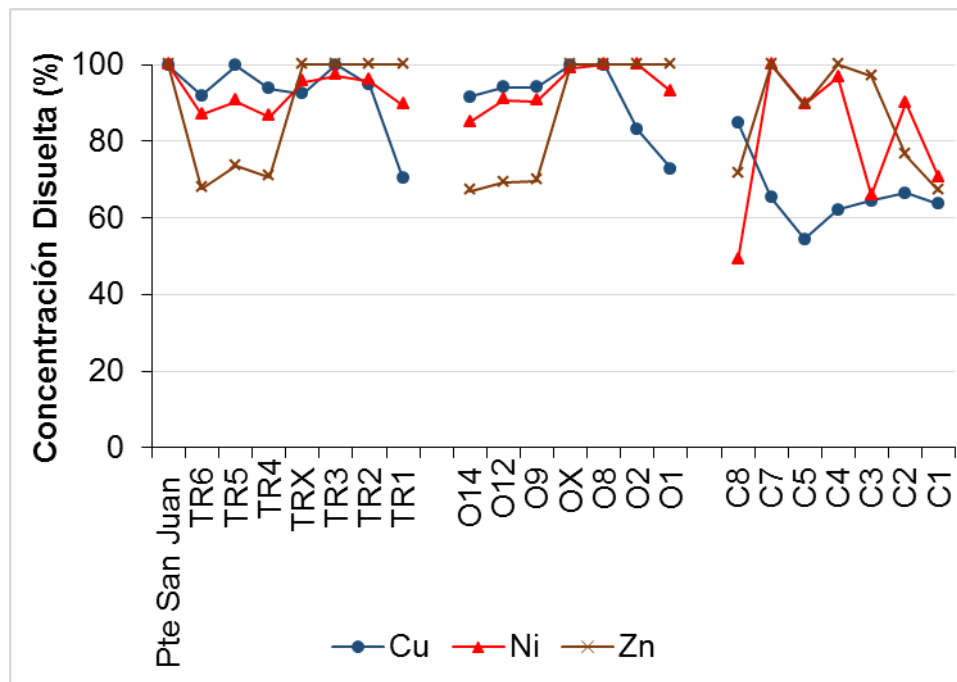


Figura 21. Porcentajes de concentración disuelta para Cu, Ni y Zn en el muestreo de marzo.

En la Figura 22 se muestran los porcentajes de concentración disuelta respecto a la total para Al, Fe y Pb. Estos tres elementos son los que presentan la menor proporción de concentración disuelta, lo que indica su carácter menos conservativo. Para el Al se puede apreciar como en la zona alta del estuario, tanto en el Tinto como en el Odiel, tiende a permanecer en forma disuelta. Luego, a partir de TR4 y O9 para ambos sectores, respectivamente, comienza a disminuir bruscamente la concentración disuelta. Esto se debe a la fuerte dependencia de la concentración de Al con el pH, que cuando alcanza valores superiores a 5 provoca la precipitación de este elemento en forma de oxihidróxidos (Sánchez, 2007). En el Canal del Padre Santo se observa que prácticamente todo el Al ha precipitado, dado que las concentraciones disueltas en la mayoría de los puntos de muestreo son inferiores al límite de detección o no detectables. En cuanto al Fe, se observa que, en los puntos ubicados en la zona alta del estuario ya debe estar precipitando en forma de oxihidróxidos (Nordstrom y Alpers, 1999). Las concentraciones disueltas en el Canal del Padre Santo son muy bajas y la mayor parte del Fe está en forma particulada. El Pb exhibe un comportamiento parecido al Fe, especialmente en el estuario del Odiel, lo que parece indicar la coprecipitación de este elemento junto con los oxihidróxidos de Fe (Gadde y Laitinen, 1974).

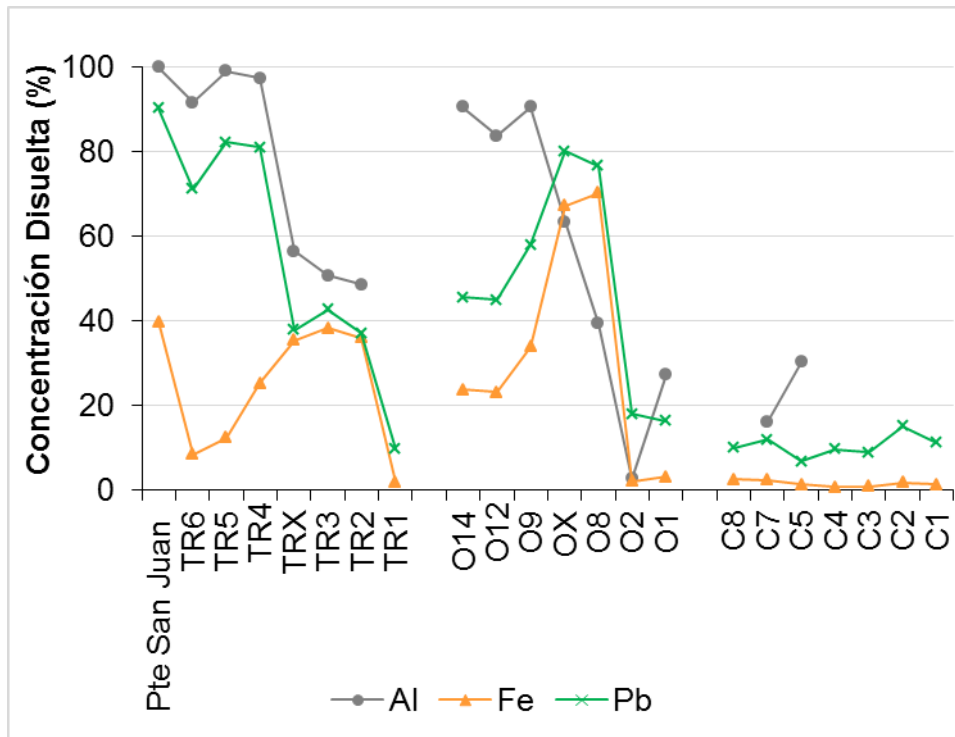


Figura 22. Porcentajes de concentración disuelta para Al, Fe y Pb en el muestreo de marzo.

3.2. Análisis de la correlación de las concentraciones disueltas de hierro y aluminio con los restantes elementos traza

En las Figuras 23, 24, 25, 26 y 27 se muestran algunos ejemplos de las relaciones entre las concentraciones disueltas de Fe y Al con los restantes elementos estudiados (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, y Zn) para cada una de las zonas de muestreo. Para obtener los valores del coeficiente de determinación (R^2) se seleccionó una tendencia potencial debido a que los elementos muestran una gran variabilidad, de forma que no presentan una distribución normal.

Las Figuras 23, 24 y 25 muestran la correlación del hierro con los restantes elementos traza en cada una de las zonas en estudio. El análisis comparativo por sectores permite afirmar que se obtienen altos niveles de correlación de Fe con el resto de los elementos en las zonas del estuario correspondientes al río Tinto y al río Odiel (Figuras 23 y 24, respectivamente). Para la zona del estuario correspondiente al río Tinto (Figura 23), se observa que casi todos los elementos tienen un R^2 superior a 0.90, mientras que en el río Odiel los valores son algo menores. El Canal del Padre Santo (Figura 25), exhibe un comportamiento muy diferente al de las otras dos zonas, caracterizado por los bajos niveles de correlación, con valores de R^2 inferiores a 0,50 en la mayoría de los resultados (con la excepción de Mn y Pb en el mes de marzo). Ello es debido a que en esta zona casi todo el hierro (y Al) ha

precipitado mientras que el resto de los elementos permanecen en solución en mayor medida.

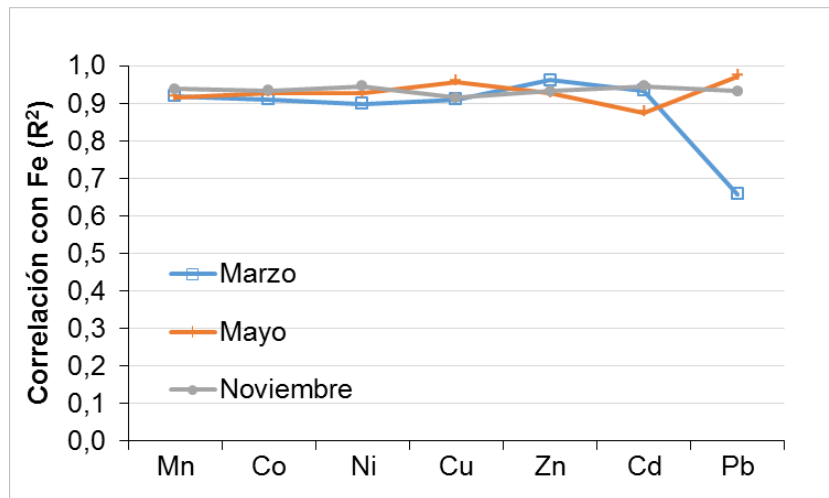


Figura 23. Correlación de Fe con los restantes elementos en la zona del río Tinto.

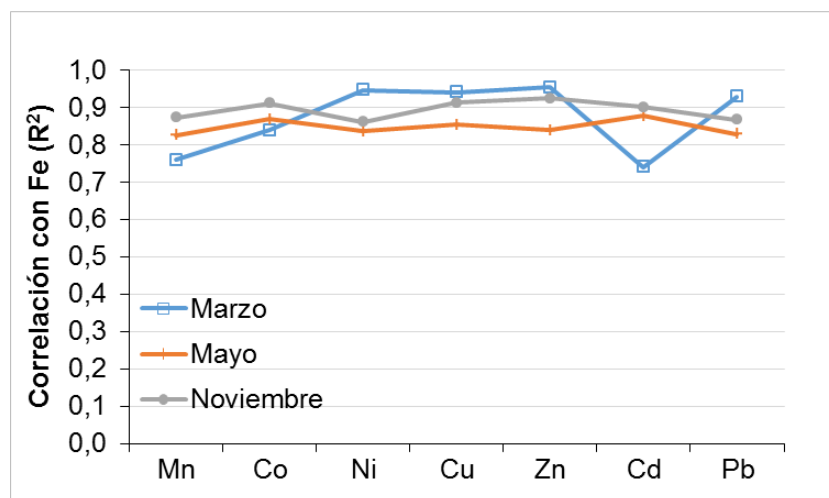


Figura 24. Correlación de Fe con los restantes elementos en la zona del río Odiel.

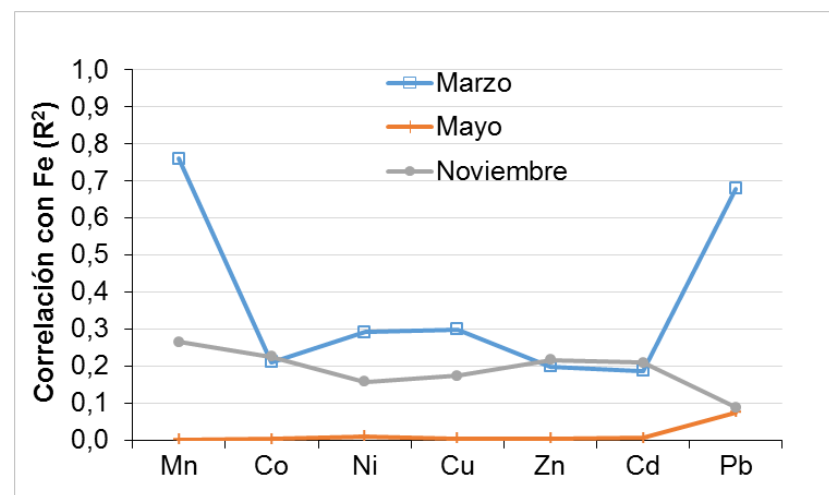


Figura 25. Correlación de Fe con los restantes elementos en la zona del Canal del Padre Santo.

En las Figuras 26 y 27 se muestran los resultados de la correlación de Al con los restantes elementos traza. Debido a que las concentraciones disueltas de Al en el Canal del Padre Santo en la mayoría de los puntos de muestreo para los tres períodos son inferiores al límite de detección (ver Anexo III), no se realizó este análisis en ese sector. El análisis comparativo de las correlaciones para cada sector de muestreo exhibe claramente que existen mejores niveles de correlación de Al con los restantes elementos en el sector del estuario correspondiente al río Odiel (Figura 18), probablemente porque las concentraciones de Al en el Odiel son superiores a las de Fe (Anexo III).

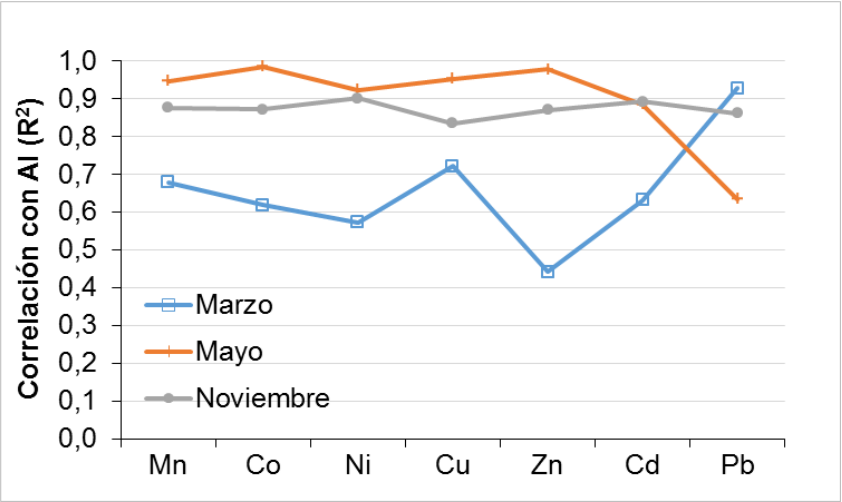


Figura 26. Correlación de Al con los restantes elementos en la zona del río Tinto.

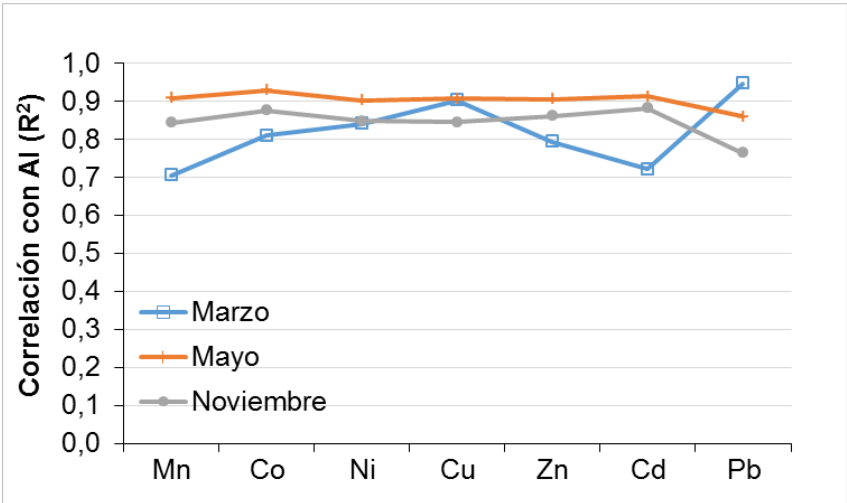


Figura 27. Correlación de Al con los restantes elementos en la zona del río Odiel.

3.3. Especiación de los metales

La especiación de los elementos objeto de este estudio a lo largo del estuario de la Ría de Huelva, para los muestreos de marzo y mayo, está representada en las Figuras 28, 29 y 30.

Las especies predominantes en la zona de mayor influencia fluvial tanto para el Tinto como para el Odiel (TR6, TRX, TR4, O14 y O9) son la forma libre del elemento (Me-free) y las especies asociadas a sulfatos (Me-SO₄), representando entre un 60 y un 100 % de las especies presentes, excepto para el Cd y el Pb en los puntos TRX y TR4 que presentan entre el 50 y el 100 % de especies asociadas a cloruros. Mientras que en la zona de mayor influencia de agua de mar (TR1, O1, y todos los puntos del Canal del Padre Santo, C8-C1) la forma principal en la que se presentan es asociada a carbonatos (Me-CO₃) con porcentajes superiores al 50 %, excepto para el Fe y el Cd en marzo que presentan entre el 50 % y el 90 % de especies hidroxiladas (Me-OH) y asociadas a cloruros, respectivamente.

Las zonas comprendidas entre TRX y TR1 y entre O9 y O1 (con valores de pH en el rango 4,7 - 7,6 y conductividad entre 40 y 50 mS/cm, aproximadamente) es donde se observan cambios en la especiación, los cuales están influenciados por el aumento del porcentaje de agua de mar y la variación del pH.

El análisis comparativo entre los dos períodos de muestreo pone de manifiesto que existen diferencias en la especiación de Fe y Cu. En el caso específico de Fe, en el mes de marzo (Figura 28c) para los puntos ubicados en el Canal del Padre Santo predominan las especies hidroxiladas sobre las especies asociadas a carbonatos, y en el mes de mayo se invierte este comportamiento (Figura 28d). Para el Cu se aprecia que, en el mes de marzo, también en el Canal del Padre Santo, existe predominio de las especies asociadas a carbonatos (desde C7 hasta C1 con porcentajes superiores al 90 %, Figura 29e), y en el mes de mayo tiende a predominar el elemento en estado sólido (Figura 29f).

Un análisis comparativo entre los resultados de la especiación para cada elemento permite afirmar que Mn, Co, Ni y Zn exhiben resultados similares (Figuras 28 a y b, 29 c y d, y 30 a, b, c y d, respectivamente). Para estos elementos, en los puntos con mayor influencia fluvial tanto para el Tinto como para el Odiel (TR6, TRX, TR4, O14 y O9), las especies predominantes son la forma libre del elemento y las asociadas a sulfatos. En la zona con mayor influencia de agua de mar (TR1, O1 y todos los puntos del Canal del Padre Santo, C8-C1) tienden a predominar las especies asociadas a carbonatos. En el caso específico de Zn, se observa una ligera diferencia relacionada con el incremento del porcentaje de especies asociadas a

cloruros en TR4 y TR9 durante el mes de mayo (Figura 30d). Cánovas et al. (2020) obtuvo resultados similares para Mn, Co, y Ni.

Los resultados de la especiación de Al se muestran en la Figura 28e. Es importante destacar que no se pudo realizar la comparación con el mes de mayo, porque en este período las concentraciones para la mayoría de los puntos seleccionados resultaron inferiores al límite de detección o no fueron detectables. Igualmente sucede con los puntos que no aparecen descritos en la Figura (TR1, C8, y C1). Analizando los resultados para los puntos ubicados en la zona del estuario correspondiente al río Tinto puede observarse que, en ambos puntos, TR6 y TRX, predominan las especies asociadas a sulfatos (86 y 83 % respectivamente) sobre las restantes especies presentes. Similar comportamiento se observa en los puntos ubicados en la zona del estuario correspondiente al río Odiel, O14 y O9, aunque los porcentajes tienden a ser algo menores (80 y 73 % respectivamente). En estos dos puntos también se aprecia un incremento gradual de los porcentajes de las especies asociadas a fluoruros (7 y 15 % respectivamente). Tanto en O1 como en los puntos del Canal del Padre Santo (C7 y C5) se distingue el claro predominio de las especies hidroxiladas (con valores superiores al 70 %) frente a las especies asociadas a carbonatos.

Los resultados de la especiación del cadmio se presentan en la Figura 29 a y b. Puede apreciarse que para este elemento existe mayor predominio de las especies asociadas a cloruros en la medida que los puntos de muestreo van teniendo mayor influencia del agua de mar (TRX, TR4 y O1). Este comportamiento es similar al obtenido por Cánovas et al., (2020). En los puntos ubicados en el Canal del Padre Santo esta tendencia cambia, apreciándose desde C8 hasta C1 el incremento gradual de las especies asociadas a carbonatos.

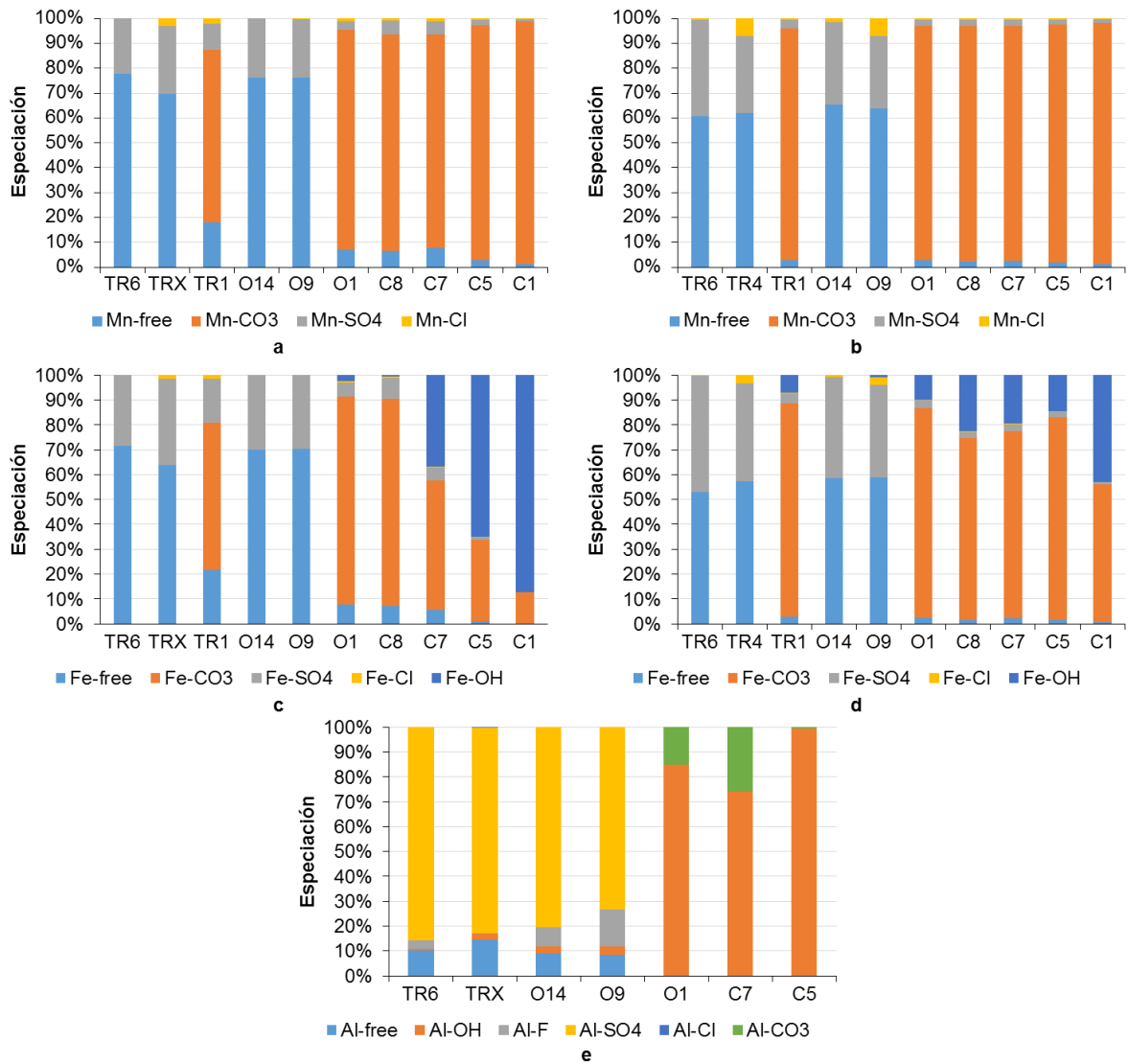


Figura 28. Comportamiento gráfico de la especiación de manganeso (a: marzo; b: mayo), hierro (c: marzo; d: mayo) y aluminio (e: marzo)

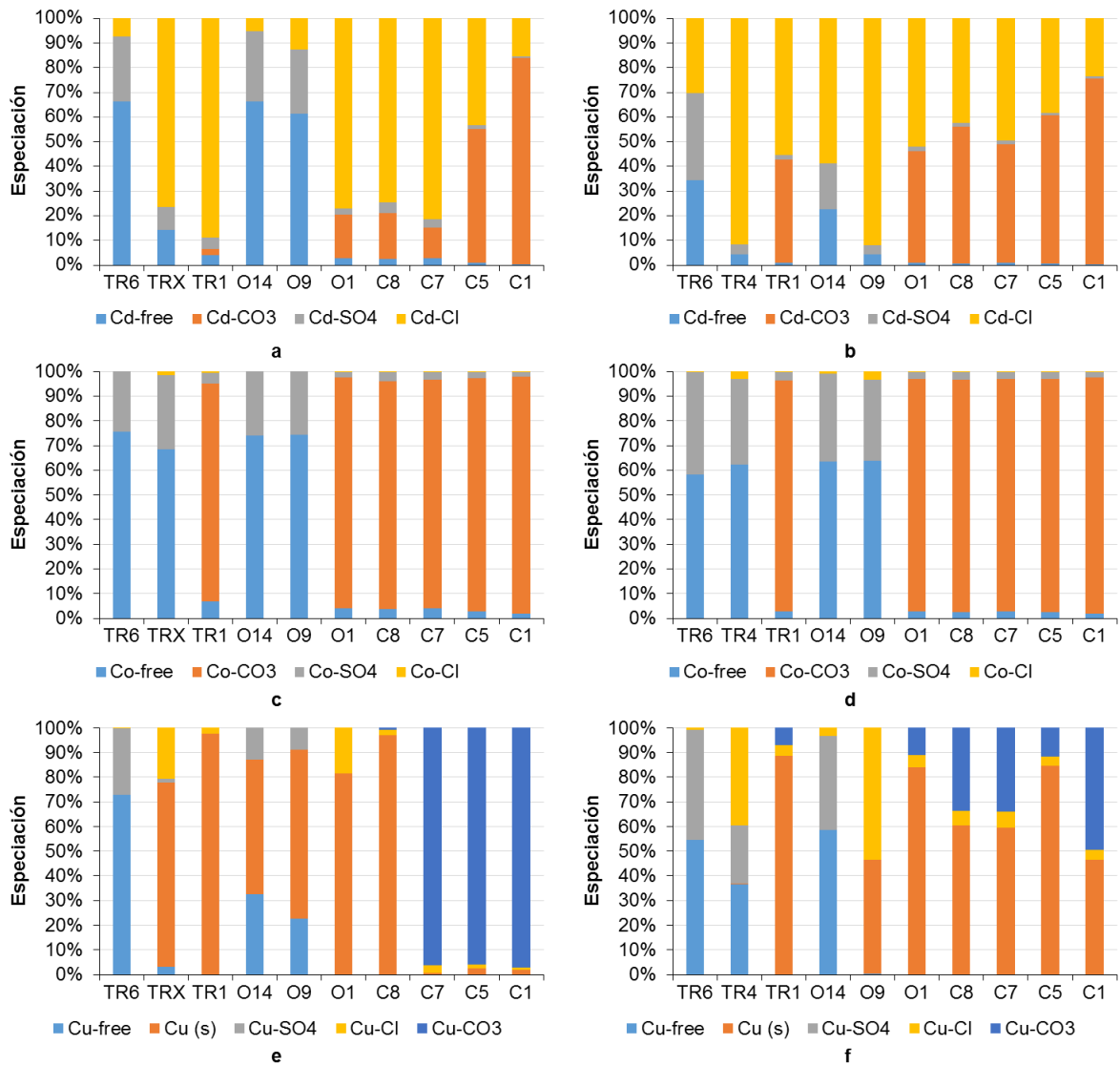


Figura 29. Comportamiento gráfico de la especiación de cadmio (a: marzo; b: mayo), cobalto (c: marzo; d: mayo) y cobre (e: marzo; f: mayo).

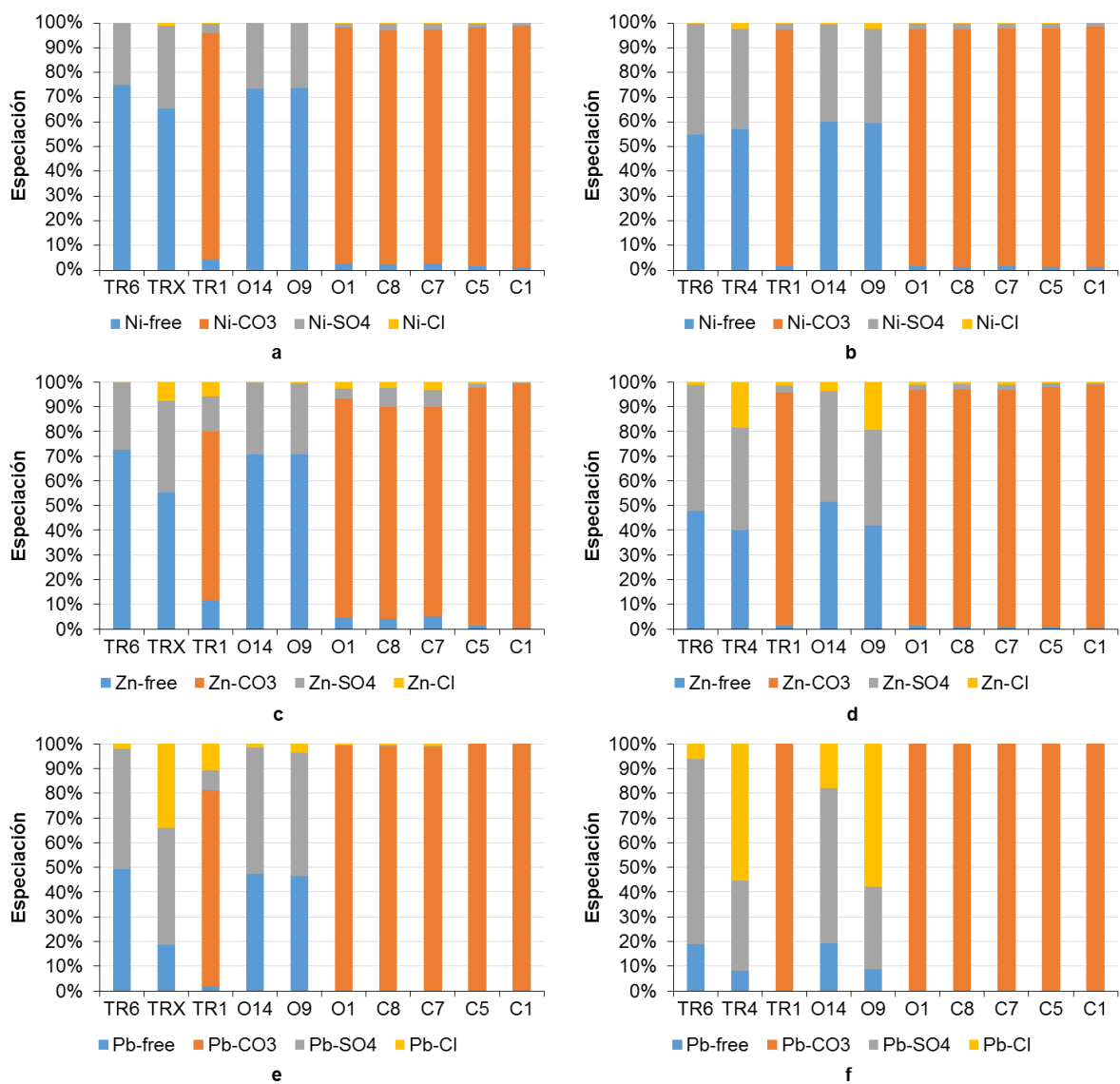


Figura 30. Comportamiento gráfico de la especiación de níquel (a: marzo; b: mayo), zinc (c: marzo; d: mayo) y plomo (e: marzo; f: mayo).

4. CONCLUSIONES

A partir de la evaluación de los resultados obtenidos se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1. En la zona del estuario del río Tinto el pH muestra poca variabilidad entre el Puente San Juan y el punto de muestreo TR4, con valores entre 2,5 y 3,0 (excepto en el muestreo de marzo). Desde los puntos TR4 hasta TR1 el pH se incrementa gradualmente hasta alcanzar valores próximos a 7,60. En la zona del río Odiel, el pH se incrementa progresivamente desde Gibraleón (con valor medio de 3,5) hasta O1, con valores próximos a 7,7. En el Canal del Padre Santo los valores de pH son más estables (entre 7,5 y 8,1).
2. La conductividad eléctrica en Niebla y Gibraleón presenta valores inferiores a 1,5 mS/cm, incrementándose progresivamente hasta valores entre los 50 y 60 mS/cm en TR1 y O1, respectivamente. En el Canal del Padre Santo se mantienen estables estos valores.
3. El comportamiento del pH y la conductividad eléctrica en el mes de marzo, con intensas precipitaciones previas, fue diferente al de mayo y noviembre. En el muestreo de marzo los valores de pH en el río Tinto fueron superiores en el tramo comprendido desde Puente San Juan hasta TR4 (entre 3,6 y 4,0), y en el Odiel en Gibraleón (4,5). En los tramos desde TRX hasta TR1 en el río Tinto, desde O9 hasta O1 en el río Odiel, y para C8 y C7 en el Canal del Padre Santo, los valores de pH fueron inferiores a los obtenidos en mayo y noviembre. La conductividad eléctrica en el muestreo de marzo presentó valores inferiores en las tres zonas estudiadas (excepto C1 en el Canal del Padre Santo). Todo ello se debe a una mayor influencia fluvial en marzo por el incremento de caudal con las precipitaciones.
4. Las concentraciones disueltas de elementos traza son mayores en Niebla que en Gibraleón (a excepción del mes de mayo, donde sólo fueron superiores Fe y Pb). A lo largo de la ría del Tinto y del Odiel estas concentraciones disminuyen debido a la dilución por la mezcla con el agua de mar, junto con procesos de precipitación/coprecipitación y adsorción. De esta forma, en el Canal del Padre Santo las concentraciones disueltas son bajas en comparación con las concentraciones existentes inicialmente en Niebla y Gibraleón.
5. Los elementos con mayores porcentajes en la fase disuelta (> 90 % en la mayoría de los puntos de muestreo), y por tanto más conservativos, son Cd, Co y Mn. Cu, Ni y Zn muestran porcentajes disueltos ligeramente menores que los anteriores mientras que Al, Fe y Pb son los que tienen mayores porcentajes en la fase particulada debido a que sufren mayores procesos de precipitación/coprecipitación/adsorción en el estuario.
6. Las correlaciones de las concentraciones disueltas de Fe y Al con el resto de los elementos trazas estudiados son, en general, muy elevadas en las zonas del

estuario de ambos ríos. No obstante, se comprueba como el Fe tiene mayores valores de correlación en el Tinto y el Al en el Odiel. Ello se debe a que en el Tinto en Niebla las concentraciones de Fe son muy superiores a las de Al, mientras que en el Odiel en Gibraleón ocurre lo contrario.

7. Los resultados de la especiación muestran que las especies predominantes en la zona de mayor influencia fluvial tanto para el Tinto como para el Odiel son la forma libre del elemento y las especies asociadas a sulfatos, representando entre un 60 y un 100 % de las especies presentes, excepto para el Cd y el Pb en los puntos TRX y TR4 que presentan entre el 50 y el 100 % de especies asociadas a cloruros.
8. En la zona de mayor influencia de agua de mar la forma principal en la que se presentan es asociada a carbonatos, con porcentajes superiores al 50 %, excepto para el Fe y el Cd en marzo que presentan entre el 50 % y el 90 % de especies hidroxiladas y asociadas a cloruros, respectivamente.
9. Existen diferencias en la especiación de Fe y Cu entre los dos períodos de muestreo estudiados. Para el Fe, en marzo, en los puntos ubicados en el Canal del Padre Santo predominan las especies hidroxiladas sobre las especies asociadas a carbonatos, y en mayo se invierte este comportamiento. Para el Cu, en el mismo sector, en marzo predominan las especies carbonatadas, y en mayo, la forma libre del elemento.

5. REFERENCIAS

Achterberg, E. P., Herzl, V. M. C., Braungardt, C. B. y Millward, G. E. (2003). Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution*. 121, 283–292. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00216-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00216-6).

Bigham J. M., Schwertmann, U. y Phab, G. (1996). Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 11, 845-849.

Bigham J. M. y Nordstrom D. K. (2000). Iron and hydroxysulfates from acid sulfate waters. En: Alpers, C. N., Jambor, J. L. y Nordstrom, D. K. (Eds.) *Sulfate minerals: crystallography, geochemistry and environmental significance. Reviews in mineralogy and geochemistry. Mineralogical Society of America* 40, 351-403 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. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00079-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00079-9)

Cánovas, C. R. (2008). La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel: evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales. Tesis Doctoral. 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., Basallote, M. D., Borrego, P., Millán-Becerro, R. y Pérez-López, R. (2020). Metal partitioning and speciation in a mining-impacted estuary by traditional and passive sampling methods, *Science of The Total Environment* 722, 137905, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137905>.

Carro, B., Borrego, J. y López-González, N. (2007). Comportamiento del Fe y otros metales en el agua de un sistema fluvio-marino afectado por procesos de mezcla ácida (Ría de Huelva, España). *Geogaceta* 43, 71-74.

Carro, B. (2016). Efecto del drenaje ácido de minas sobre el agua y el sedimento del estuario de los ríos Tinto y Odiel. Memoria de Tesis para optar al grado de Doctora en Geología. Departamento de Geología. Universidad de Huelva. 240 p.

Carro, B., Borrego, J. y Morales, J. A. (2018). Estuaries of the Huelva Coast: Odiel and Tinto estuaries (SW Spain). En: Morales, J. (Ed.), *The Spanish Coastal Systems*. Springer, Cham. Springer Nature Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93169-2_23

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, 1107–1116.

Elbaz-Poulichet, F., Braungardt, C., Achterberg, E., Morley, N., Cossa, D., Beckers, J. M., Nomérange, P., Cruzado, A. y Leblanc, M. (2001). Metal biogeochemistry in the Tinto–Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS Project. *Continental Shelf Research* 21 (18–19), 1961-1973

Evangelou, V. P. (1995). Pyrite oxidation and its control: solution chemistry, Surface chemistry, acid mine drainage (AMD), molecular oxidation mechanisms, microbial role, kinetics, control, ameliorates and limitations. Editorial CRC Press. 293 p.

Evangelou, V. P. y 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.

Fernández-Caliani, J. C. (2003). Drenaje ácido de minas. Aspectos geoquímicos y mineralógicos. En: Galán, E., (Ed.). *Mineralogía Aplicada*. Síntesis, S.A., Madrid, 251-265 p.

Fernández-Rubio, R., Fernández Lorca, S. y Arlegui, J. E. (1986). Abandono de minas. Impacto hidrológico. ITGE, Madrid, 267 p.

Gadde, R. R. y Laitinen, H. A. (1974). Studies of Heavy Metal Adsorption by Hydrous Iron and Manganese Oxides. *Analytical Chemistry* 46, 13, 2022-2026. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60349a004>

Grande, J. A., Borrego, J. y Morales, J. A. (2000). A study of heavy metal pollution in the Tinto–Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology* 39, 1095– 1101

Grande, J. A., Gómez, T., de la Torre, M. L., 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., Valente, T., de la Torre, M. L., Santisteban, M., Cerón, J. C. y Pérez-Ostalé, E. (2014). Characterization of acid mine drainage sources in the Iberian Pyrite Belt: base methodology for quantifying affected areas and for environmental management. *Environmental Earth Sciences* 71 (6), 2729-2738.

Grande, J. A., Pérez, E., de la Torre, M. L., Fernandes, T. M., Borrego, J., Pérez Macías, J. A., Santisteban, M., Garrido, R., Romero, E. y Salmerón, I. (2016). Drenaje ácido de mina en la Faja Pirítica Ibérica: técnicas de estudio e inventario de explotaciones. Servicio de Publicaciones. Universidad de Huelva. 348 p.

Gray, N. F. (1997). Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology* 30, 62-71.

Hierro, A., Olías, M., Ketterer, M. E., Vaca, F., Borrego, J., Cánovas, C. R., Bolívar, J. P. (2014). Geochemical behavior of metals and metalloids in an estuary affected by acid mine drainage (AMD). *Environmental Science and Pollution Research* 21, 2611-2627. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2189-5>

Jambor, J. L. y Blowes, D. W. (1994). Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Short Course Handbook, Vol. 22. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, Ontario, 438 p.

Leblanc, M., Morales, J. A., Borrego, J. y Elbaz-Poulichet, E. (2000). 4,500-years-old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95, 655–662.

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, 569–581.

Leistel, J. M., Marcoux, E., Thieblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar G. R., Pascual, E. y Sáez, R. (1998). The volcanic hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. Review and preface to the special issue. *Mineral Deposita* 33, 2-30.

Lowson, R. T. (1982). Aqueous Oxidation of Pyrite by Molecular Oxygen. *Chemical Reviews* 82 (5), 461-497.

Malacalza, L., Momo, F. R., Coviella, C. E., Giorgi, A. D. y Feijoo, C. (2013). *Ecología y ambiente*. Primera edición electrónica, 2013. AUGM-Comité de Medio Ambiente. Serie Monográfica Sociedad y Ambiente: Reflexiones para una nueva América Latina. ISBN 978-29821-0-2. Monografía No. 2

Morillo, J., Usero, J., y Gracia, I. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere* 55, 431–442.

Nelson, C. H. y Lamothe, P. J. (1993). Heavy metal anomalies in the Tinto and Odiel River and estuary system, Spain. *Estuaries* 16, 496–511.

Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Olías, M., Cánovas, C. R., Ribe, I., Kalman, J. y Delvalls, T. A. (2007). Acid mine drainage pollution in the into and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, AW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva estuary. *Environmental International* 3, 445-455.

NIST, 2004. En: Martell, A.E., Smith, R.M. (Eds.), NIST Standard Reference Database 46 Version 8.0, Gaithersburg, USA

Nordstrom, D. K. (1982). Chapter 3: Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Iron Minerals. En: Kittrick, J. A., Fanning, D. S. y Hossner, L. R. (Eds.). *Acid Sulfate Weathering* 10, 37-51.

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

Nordstrom, D. K. y Southam, G. (1997). Geomicrobiology of sulphide mineral oxidation. En: Banfield, J.F. y Nealson, K.H. (Eds.): *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*. *Reviews in Mineralogy* 35, 361-390 p.

Olías, M., Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Cerón, J. C. y Cánovas, C. R. (2004) Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain). *Science of The Total Environment* 333, (1–3), 267-281, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.012>.

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 (10), 1733-1749, ISSN 0883-2927, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.05.009>

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 the inappropriate management of water resources in Spain. *Water resources Management* 25 (1), 201-215.

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.

Olson, G. J. (1991). Rate of bioleaching by *Thiobacillus ferrooxidans*: results of an interlaboratory comparison. *Applied Environmental Microbiology* 57, 642-644.

Pérez-López, R., Sarmiento, A. M., Carrero, S., Cruz, P., Macías, F., Nieto, J. M. y Bolívar, J. P. (2014). Estimación del aporte de contaminantes de la balsa de fosfoyesos al Estuario de Huelva. Comunicaciones del Workshop de Mineralogía Aplicada Homenaje al Prof. Emilio Galán, Sevilla 16-17 Enero 2014. En: *Macla* 19. ISSN 1885-7264

Ramesh, R., Ramanathan, A. L., James, R. A., Subramanian, V., Jacobsen, S. B. y Holland, H. D. (1999). Rare earth elements and heavy metal distribution in estuarine sediments of east coast of India. *Hydrobiologia* 397, 89–99.

Rimstidt, J.D. y Vaughan, D.J. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (5), 873-880.

Rosas, H. (2001). Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Tesis doctoral, UPC, Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals. ISBN 8469956558. 330 p. Disponible en: <http://hdl.handle.net/2117/94296>

Ruiz, F., González-Regalado, M. L., Borrego, J., Morales, J. A., Pendón, J. G. y Muñoz, J. M. (1998). Stratigraphic sequence, elemental concentrations and heavy metal pollution in Holocene sediments from the Tinto-Odiel estuary, south-western Spain. *Environmental Geology* 34, 270–278.

Ruiz, F. (2001). Trace metals in estuarine sediments of southwestern Spain. *Marine Pollution Bulletin* 42, 481–489.

Ruiz, F., González-Regalado, M. L., Borrego, J., Abad, M. y Pendón, J. G. (2004). Ostracoda and foraminifera as shortterm tracers of environmental changes in very polluted areas: the Odiel Estuary (SW Spain). *Environmental Pollution* 129, 49–61

Sáinz, A., Grande, J. A., de la Torre, M. L. y Sánchez-Rodas, D. (2002). Characterization of sequential leachate discharges of mining waste rock dumps in the Tinto and Odiel rivers. *Journal of Environmental Management* 64, 345–353.

Sáinz, A., Grande, J. A. y de la Torre, M. L. (2003). Odiel River, acid mine drainage and current characterization by means of univariate analysis. *Environment International* 29, 51-59.

Sáinz, A., Grande, J. A. y de la Torre, M. L. (2004). Characterization of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International* 30, 557–566.

Sáinz, A. y Ruiz, F. (2006). Influence of the very polluted inputs of the Tinto–Odiel system on the adjacent littoral sediments of southwestern Spain: A statistical approach. *Chemosphere* 62, 1612–1622.

Sánchez, J. (2007). Chapter 7 - The Behavior of Iron and Aluminum in Acid Mine Drainage: Speciation, Mineralogy, and Environmental Significance. En: Letcher, T. M. (Ed.), *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, Elsevier, 137-150, ISBN 9780444527073, <https://doi.org/10.1016/B978-044452707-3/50009-4>

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.

Sarmiento, A. M., Nieto, J. M., Olías, M. y Cánovas, C. (2009). Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river basin (SW Spain). *Applied Geochemistry*, 24, 697-714.

Singer, P. C. y Stumm, W. (1970). Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science* 167 (3921), 1121-1123. DOI: 10.1126/science.167.3921.1121

Tornos, F. (2008). La Geología y Metalogenia de la Faja Pirítica Ibérica. *Macla: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 10, 13-23. ISSN 1885-7264

Verweij, W., 2020. Manual for CHEAQS Next, a Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems.

Vicente-Martorell, J. J., Galindo-Riaño, M. D., García-Vargas, M. y Granado-Castro, Ma. D. (2008). Heavy metal speciation of estuarine sediments affected by acid mine drainage in the Tinto and Odiel estuary, Spain, Relationship to bioconcentration of fish tissues. *Fresenius Environmental bulletin*, 17 (10B), 1744-1754.

6. ANEXOS

Anexo I. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos usados únicamente para el análisis de especiación.

Tabla 3. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos usados en la especiación (muestreo de marzo)

Sector	Punto de muestreo	Fecha	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca	K	Na
Zona de mezcla del río Tinto	Niebla	22.03.18	NR	NR	NR	NR	NR	20,0	1,09	12,8
	Puente San Juan	19.03.18	0,53	39,1	0,23	2,40	278	28,0	2,80	48,0
		TR6	22.03.18	0,59	62,1	0,18	2,62	228	24,0	2,30
	TR5	22.03.18	0,67	82,1	0,26	2,73	193	24,0	3,00	35,0
	TR4	22.03.18	1,42	182	0,30	2,82	461	25,0	4,30	81,0
	TRX	21.03.18	19,7	4683	< 1,1	< 6,0	1623	106	90,0	2182
	TR3	21.03.18	23,5	6063	1,18	< 5,0	1796	123	119	2655
	TR2	21.03.18	33,9	8968	< 1,6	< 8,0	1775	161	174	3902
	TR1	21.03.18	54,6	14469	< 2,4	< 12	3023	243	288	6609
Zona de mezcla del río Odiel	Gibraleón	19.03.18	0,93	12,3	0,43	2,18	257	12,0	0,93	14,2
	O14	22.03.18	< 0,5	42,2	0,38	2,18	269	16	< 1,6	20,0
	O12	22.03.18	0,52	70,0	0,45	2,21	270	17	2,2	31,0
	O9	22.03.18	0,66	116	0,66	2,21	276	17	1,8	42,0
	OX	21.03.18	10,6	3058	< 0,5	< 3,0	496	67	60	1369
	O8	21.03.18	15,2	4566	< 0,5	< 3,0	770	98	101	2182
	O2	21.03.18	44,2	12506	< 3,0	< 14	1465	208	247	5562
	O1	21.03.18	50,8	15299	< 2,5	< 13	1848	237	286	6105
Canal del Padre Santo	C8	21.03.18	58,7	15397	< 3,0	< 14	3804	263	294	6804
	C7	21.03.18	60,5	16153	< 3,0	< 15	2772	264	303	7423
	C5	21.03.18	64,8	18222	< 3,0	< 15	2549	298	344	7746
	C4	21.03.18	61,6	17322	< 3,0	< 15	2266	278	339	7668
	C3	21.03.18	65,4	18839	< 3,0	< 15	2395	286	357	8027
	C2	21.03.18	71,8	12228	< 3,0	< 15	2709	324	407	8857
	C1	21.03.18	74,4	22354	< 3,0	< 15	2795	343	423	9297
Número de datos			22	23	9	8	23	24	23	24
Media			32,5	8293	0,45	2,42	1492	145	167	3612
Mediana			28,7	6063	0,38	2,31	1623	115	119	2419
Mínimo			0,52	12,30	0,18	2,18	193	12,0	0,93	12,8
Máximo			74,4	22354	1,18	2,82	3804	343	423	9297
Percentil 25			1,05	99,1	0,26	2,20	277	24,0	2,90	40,3
Percentil 75			60,1	15348	0,45	2,64	2472	263	299	6959

Leyenda:

NR: No Reportado.

Los valores que aparecen con el signo < se corresponden con el límite de detección del método analítico empleado en la determinación del elemento.

Anexo I. Continuación...

Tabla 4. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos usados en la especiación (muestreo de mayo)

Sector	Punto de muestreo	Fecha	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca	K	Na
Zona de mezcla del río Tinto	Niebla	29.05.18	3,24	36,1	0,79	6,69	679	30,7	2,92	24,7
	Puente San Juan	NR	4,85	277	0,98	9,39	1036	50,0	7,30	120
	TR6	29.05.18	10,0	715	1,76	8,21	1519	66,0	15,0	266
	TR6-5	29.05.18	14,4	2279	2,16	7,24	2143	91,0	42,0	1136
	TR5	29.05.18	34,1	5800	3,86	8,61	2752	134	116	2868
	TR5-4	29.05.18	47,8	9044	5,89	10,92	3025	180	181	4325
	TR4	29.05.18	70,3	14929	8,64	< 20	2934	246	275	6516
	TR3	30.05.18	88,4	19165	6,51	< 20	3086	303	395	9032
	TR2	30.05.18	93,8	20188	7,15	< 20	3271	309	405	9026
	TR1	30.05.18	109	21815	7,41	< 20	4179	337	390	9810
Zona de mezcla del río Odiel	Gibraleón	29.05.18	5,06	28,7	2,56	3,19	1324	43,2	2,41	21,3
	O14	30.05.18	< 40	2266	5,45	< 20	1557	78,0	44,0	1110
	O12	30.05.18	< 40	3606	7,11	< 20	1520	93,0	61,0	1572
	O10	30.05.18	60,1	13046	5,49	< 12	2442	236	243	6237
	O9	30.05.18	68,1	14905	5,61	< 12	2730	266	267	6988
	O8	30.05.18	89,1	20181	7,20	< 20	3078	315	409	10181
	O2	30.05.18	91,7	20649	6,57	< 20	3161	306	420	10213
	O1	30.05.18	97,6	21554	7,35	< 20	3291	324	435	10592
Canal del Padre Santo	C8	30.05.18	110	21882	9,12	< 20	4214	322	441	10444
	C7	30.05.18	101	21695	8,06	< 20	3417	322	420	10649
	C5	30.05.18	100	22226	5,56	< 20	3366	319	451	10834
	C4	30.05.18	97,8	22495	5,62	< 20	3374	331	455	10791
	C3	30.05.18	93,0	21464	6,61	< 20	3163	329	460	10971
	C2	30.05.18	96,7	22442	7,03	< 20	3327	327	458	11035
	C1	30.05.18	96,7	22750	6,91	< 20	3378	333	460	10979
Número de datos			23	25	25	7	25	25	25	25
Media			68,8	13818	5,66	7,75	2719	228	274	6630
Mediana			89,1	19165	6,51	8,21	3078	303	390	9026
Mínimo			3,24	28,7	0,79	3,19	679	30,7	2,41	21,3
Máximo			110	22750	9,12	10,9	4214	337	460	11035
Percentil 25			40,9	3606	5,45	6,97	2143	93,0	61,0	1572
Percentil 75			97,1	21695	7,15	9,00	3327	322	435	10592

Leyenda:

NR: No Reportado.

Los valores que aparecen con el signo < se corresponden con el límite de detección del método analítico empleado en la determinación del elemento.

Anexo I. Continuación...

Tabla 5. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos usados en la especiación (muestreo de noviembre)

Sector	Punto de muestreo	Fecha	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca	K	Na
Zona de mezcla del río Tinto	Niebla	07.11.18	NR	NR	NR	NR	NR	57,7	2,82	34,3
	TR6-5	08.11.18	97,5	22619	6,83	< 20	3316	107	67,0	1204
	TR5	08.11.18	98,2	22665	7,55	< 20	3323	122	83,0	1702
	TR5-4	08.11.18	101	22784	7,59	< 20	3339	164	159	3302
	TR4	08.11.18	99,3	23332	6,10	< 20	3417	188	207	4266
	TRX	08.11.18	110	22714	9,65	< 22	3578	292	395	8075
	TR3	08.11.18	< 40	2266	5,45	< 20	1557	314	405	8341
	TR2	08.11.18	< 40	3606	7,11	< 20	1520	318	429	9002
	TR1	08.11.18	104	22656	6,24	< 20	3426	330	430	9720
Zona de mezcla del río Odiel	Gibraleón	06.11.18	NR	NR	NR	NR	NR	76,3	2,69	28,5
	O14	06.11.18	57,4	10025	10,7	< 21	3125	190	197	4225
	O12	06.11.18	56,7	11389	12,2	< 20	2973	208	232	4727
	O10	06.11.18	81,1	20306	7,10	< 20	3099	289	385	8183
	O9	06.11.18	75,6	21028	8,82	< 21	3091	301	398	8264
	OX	06.11.18	82,0	20725	8,45	< 20	3186	313	422	9027
	O8	06.11.18	87,3	21898	8,60	< 20	3273	326	467	9761
	O2	06.11.18	94,2	22100	8,32	< 20	3289	325	459	9454
	O1	06.11.18	82,0	22265	9,72	< 21	3272	340	459	9676
Canal del Padre Santo	C8	08.11.18	97,5	22468	8,10	< 22	3267	332	484	9016
	C7	09.11.18	97,5	22653	6,17	< 20	3317	317	472	8895
	C5	09.11.18	101	22665	6,31	< 22	3310	337	493	9358
	C4	09.11.18	103	22477	10,1	< 20	3509	326	477	9129
	C3	09.11.18	88,1	22501	8,99	< 20	3297	338	488	9183
	C2	09.11.18	87,0	22590	8,84	< 20	3331	339	486	9292
	C1	09.11.18	81,4	22661	8,61	< 20	3274	321	506	9228
	Número de datos		21	23	23	0	23	25	25	25
	Media		89,5	19582	8,16	0,0	3134	263	344	6924
	Mediana		94,2	22477	8,32	0,0	3289	314	422	8895
	Mínimo		56,7	2266	5,45	0,0	1520	57,7	2,69	28,5
	Máximo		110	23332	12,2	0,0	3578	340	506	9761
	Percentil 25		82,0	20877	6,97	0,0	3156	190	207	4266
	Percentil 75		99,3	22659	8,92	0,0	3327	326	472	9228

Leyenda:

NR: No Reportado.

Los valores que aparecen con el signo < se corresponden con el límite de detección del método analítico empleado en la determinación del elemento.

Anexo II. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos determinados in situ

Tabla 6. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos determinados in situ (muestreo de marzo)

Sector	Punto de muestreo	Fecha	pH	EC (mS/cm)	ORP (mV)	T (°C)
Zona de mezcla del río Tinto	Niebla	22.03.18	2,52	1,31	484	13,2
	Puente San Juan	19.03.18	3,89	0,83	354	19,0
	TR6	22.03.18	3,93	0,65	469	13,2
	TR5	22.03.18	3,87	0,67	453	13,3
	TR4	22.03.18	3,68	1,09	435	13,3
	TRX	21.03.18	4,76	14,0	287	12,6
	TR3	21.03.18	5,13	17,7	222	13,0
	TR2	21.03.18	5,59	23,8	202	12,8
	TR1	21.03.18	6,32	32,1	167	12,5
Zona de mezcla del río Odiel	Gibraleón	19.03.18	4,52	0,37	328	16,0
	O14	22.03.18	4,66	0,49	330	14,6
	O12	22.03.18	4,67	0,59	323	14,8
	O9	22.03.18	4,75	0,65	322	14,3
	OX	21.03.18	5,21	9,40	NR	15,1
	O8	21.03.18	5,77	14,00	200	15,3
	O2	21.03.18	6,95	34,00	213	15,1
	O1	21.03.18	7,12	39,1	198	15,9
Canal del Padre Santo	C8	21.03.18	7,15	42,8	161	13,7
	C7	21.03.18	7,03	42,8	292	14,9
	C5	21.03.18	7,66	42,7	241	14,4
	C4	21.03.18	7,68	43,7	226	13,8
	C3	21.03.18	7,83	45,7	258	14,0
	C2	21.03.18	8,05	53,0	219	14,0
	C1	21.03.18	8,11	55,6	219	14,4
Número de datos			24	24	23	24
Media			5,70	21,5	287	14,3
Mediana			5,40	15,9	258	14,2
Mínimo			2,52	0,37	161	12,5
Máximo			8,11	55,6	484	19,0
Percentil 25			4,63	0,79	216	13,3
Percentil 75			7,13	42,7	329	15,0

Leyenda:

NR: No Reportado.

Anexo II. Continuación...

Tabla 7. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos determinados in situ (muestreo de mayo)

Sector	Punto de muestreo	Fecha	pH	EC (mS/cm)	ORP (mV)	T (°C)
Zona de mezcla del río Tinto	Niebla	29.05.18	2,97	1,03	500	22,7
	Puente San Juan	NR	2,77	2,21	513	22,5
	TR6	29.05.18	2,90	3,85	508	22,0
	TR6-5	29.05.18	3,30	9,11	489	21,7
	TR5	29.05.18	2,92	18,8	514	21,7
	TR5-4	29.05.18	2,76	29,3	516	21,6
	TR4	29.05.18	4,07	38,4	394	21,8
	TR3	30.05.18	7,05	52,6	239	21,4
	TR2	30.05.18	7,22	53,3	216	21,5
	TR1	30.05.18	7,62	56,6	164	21,2
Zona de mezcla del río Odiel	Gibraleón	29.05.18	3,21	1,48	500	22,2
	O14	30.05.18	3,95	8,56	421	22,0
	O12	30.05.18	4,21	11,3	349	21,9
	O10	30.05.18	5,53	36,7	256	21,0
	O9	30.05.18	6,20	41,7	266	20,9
	O8	30.05.18	7,51	53,7	183	21,5
	O2	30.05.18	7,58	55,4	183	21,5
	O1	30.05.18	7,65	57,0	169	21,1
Canal del Padre Santo	C8	30.05.18	7,76	57,5	181	21,1
	C7	30.05.18	7,68	57,6	186	21,3
	C5	30.05.18	7,81	59,4	160	20,2
	C4	30.05.18	7,73	58,5	157	19,7
	C3	30.05.18	7,99	59,8	151	19,4
	C2	30.05.18	7,98	60,1	179	19,5
	C1	30.05.18	7,99	60,3	176	20,2
Número de datos			25	25	25	25
Media			5,77	37,8	303	21,3
Mediana			7,05	52,6	239	21,5
Mínimo			2,76	1,03	151	19,4
Máximo			7,99	60,3	516	22,7
Percentil 25			3,30	11,3	179	21,0
Percentil 75			7,68	57,5	489	21,8

Leyenda:

NR: No Reportado.

Anexo II. Continuación...

Tabla 8. Datos experimentales de los parámetros físico-químicos determinados in situ (muestreo de noviembre)

Sector	Punto de muestreo	Fecha	pH	EC (mS/cm)	ORP (mV)	T (°C)
Zona de mezcla del río Tinto	Niebla	07.11.18	2,48	3,17	545	17,0
	TR6-5	08.11.18	2,60	9,90	552	16,5
	TR5	08.11.18	2,60	11,9	549	16,9
	TR5-4	08.11.18	2,80	19,7	535	15,9
	TR4	08.11.18	2,90	24,5	520	15,8
	TRX	08.11.18	4,70	43,5	315	16,2
	TR3	08.11.18	5,70	46,2	293	16,7
	TR2	08.11.18	6,00	47,6	247	16,4
	TR1	08.11.18	7,60	52,1	187	17,0
Zona de mezcla del río Odiel	Gibraleón	06.11.18	2,80	2,25	534	17,0
	O14	06.11.18	4,50	26,5	361	15,7
	O12	06.11.18	4,60	29,4	334	15,6
	O10	06.11.18	5,60	47,6	265	15,9
	O9	06.11.18	6,10	49,1	257	16,4
	OX	06.11.18	6,90	52,1	213	16,7
	O8	06.11.18	7,50	54,7	224	17,2
	O2	06.11.18	7,60	55,7	199	17,0
	O1	06.11.18	7,70	56,1	203	17,6
Canal del Padre Santo	C8	08.11.18	7,80	52,4	189	16,9
	C7	09.11.18	7,80	54,2	226	17,1
	C5	09.11.18	7,60	54,3	291	16,6
	C4	09.11.18	8,10	54,1	192	16,6
	C3	09.11.18	8,10	54,2	216	16,7
	C2	09.11.18	8,00	54,3	147	16,3
	C1	09.11.18	8,10	54,3	153	16,3
	Número de datos			25	25	25
Media			5,85	40,4	310	16,6
Mediana			6,10	49,1	257	16,6
Mínimo			2,48	2,25	147	15,6
Máximo			8,10	56,1	552	17,6
Percentil 25			4,50	26,5	203	16,3
Percentil 75			7,70	54,2	361	17,0

Anexo III. Datos experimentales de los elementos traza estudiados

Tabla 9. Datos experimentales de los elementos traza: concentración disuelta (muestreo de marzo)

Sector	Punto de muestreo	Fecha	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Zona de mezcla del río Tinto	Niebla	22.03.18	33572	25,0	218	5792	64992	1963	31,8	77,8	5925
	Puente San Juan	19.03.18	10300	10,5	68,6	1931	3085	1071	15,4	59,5	1668
	TR6	22.03.18	7192	7,68	48,3	1339	679	775	11,1	38,1	1204
	TR5	22.03.18	7779	8,38	55,4	1578	1051	803	11,1	46,9	1357
	TR4	22.03.18	9302	10,1	64,2	1918	2860	946	12,3	57,7	1614
	TRX	21.03.18	6787	10,2	67,8	2199	6223	979	13,7	42,9	2211
	TR3	21.03.18	2593	8,38	57,8	1756	3638	850	11,9	26,3	1841
	TR2	21.03.18	934	7,11	42,0	878	1797	672	10,3	10,4	1235
	TR1	21.03.18	n.d.	2,93	18,6	178	30,4	363	5,65	1,22	469
Zona de mezcla del río Odiel	Gibraleón	19.03.18	3394	4,04	30,4	677	1080	627	20,8	2,34	1555
	O14	22.03.18	6681	6,85	44,5	942	1005	1159	19,9	2,19	1356
	O12	22.03.18	6425	6,91	45,9	958	1107	1186	20,9	2,38	1395
	O9	22.03.18	5791	6,93	44,7	916	1060	1188	20,2	2,34	1379
	OX	21.03.18	1971	5,66	34,9	610	886	1007	17,6	1,70	1430
	O8	21.03.18	684	4,74	30,5	422	578	882	15,6	0,96	1227
	O2	21.03.18	8,20	3,19	19,1	121	9,26	475	8,31	0,35	561
	O1	21.03.18	59,0	2,46	14,6	84	11,8	364	6,14	0,36	407
Canal del Padre Santo	C8	21.03.18	n.d.	2,20	14,5	87,6	14,3	311	5,49	0,44	282
	C7	21.03.18	86	2,22	12,7	68,4	17,2	280	5,20	0,61	317
	C5	21.03.18	154	1,37	8,57	40,6	9,32	187	3,26	0,32	196
	C4	21.03.18	n.d.	1,80	10,1	46,7	3,45	231	3,73	0,29	251
	C3	21.03.18	n.d.	1,32	7,57	36,5	3,40	162	2,90	0,26	181
	C2	21.03.18	41	0,51	3,06	17,9	6,25	68,7	1,51	0,30	90,3
	C1	21.03.18	n.d.	0,21	1,07	7,93	4,55	23,2	0,90	0,18	34,5
Número de datos			19	24	24	24	24	24	24	24	24
Media			5461	5,86	40,2	942	3756	691	11,5	15,7	1174
Mediana			3394	5,20	32,7	643	782	723	11,1	1,94	1231
Mínimo			8,20	0,21	1,07	7,93	3,40	23,2	0,90	0,18	34,5
Máximo			33572	25,0	218	5792	64992	1963	31,8	77,8	5925
Percentil 25			419	2,21	14,1	80,4	11,17	303	5,41	0,36	308
Percentil 75			6990	7,85	50,1	1399	1280	986	16,1	29,3	1462

Leyenda:

n.d.: concentración no detectable

Anexo III. Continuación...

Tabla 10. Datos experimentales de los elementos traza: concentración disuelta (muestreo de mayo)

Sector	Punto de muestreo	Fecha	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Zona de mezcla del río Tinto	Niebla	29.05.18	13246	12,1	184	2493	4148	1648	19,6	69,2	3869
	Puente San Juan	NR	25102	49,0	298	7626	19313	5194	67,4	112	11517
	TR6	29.05.18	30275	66,6	401	10143	34031	7219	94,6	114	15263
	TR6-5	29.05.18	44207	97,0	576	15204	62999	9419	114	105	22068
	TR5	29.05.18	42572	96,3	554	14712	49276	8520	103	92,1	21000
	TR5-4	29.05.18	30002	77,1	426	11487	23487	6676	81,7	86,5	15992
	TR4	29.05.18	10980	22,2	128	3151	2459	2041	26,2	30,5	3925
	TR3	30.05.18	< 79	7,14	31,3	186	12,9	534	8,27	1,07	684
	TR2	30.05.18	n.d.	5,85	22,9	111	4,58	407	6,59	0,60	443
	TR1	30.05.18	< 91	2,11	5,81	27,2	7,24	115	3,33	0,44	90,1
Zona de mezcla del río Odiel	Gibraleón	29.05.18	48408	33,3	273	4649	1787	7932	117	16,9	11240
	O14	30.05.18	30153	43,9	281	4721	1586	8853	148	24,9	10703
	O12	30.05.18	24996	37,9	240	3943	1015	7814	127	22,9	9158
	O10	30.05.18	1057	15,6	78,8	994	73,4	2719	46,5	8,03	3016
	O9	30.05.18	n.d.	8,38	40,7	382	5,88	1392	23,9	3,18	1249
	O8	30.05.18	143	3,26	8,86	31,5	5,42	273	5,74	0,33	194
	O2	30.05.18	214	2,78	7,79	27,2	3,30	217	4,48	0,29	147
	O1	30.05.18	n.d.	2,09	5,63	23,9	7,76	121	2,80	0,36	87,0
Canal del Padre Santo	C8	30.05.18	< 47	1,40	3,28	19,6	2,37	55,7	1,87	0,33	52,0
	C7	30.05.18	138	1,62	4,14	21,9	5,68	77,8	2,92	0,50	63,8
	C5	30.05.18	n.d.	0,74	1,60	12,7	3,90	23,7	1,32	0,30	29,6
	C4	30.05.18	163	0,49	0,96	9,78	6,55	13,5	1,05	0,31	21,4
	C3	30.05.18	n.d.	0,35	0,74	8,16	2,67	12,1	0,93	0,26	17,0
	C2	30.05.18	n.d.	0,35	0,69	8,18	4,76	10,8	0,78	0,24	15,9
	C1	30.05.18	n.d.	0,03	0,12	2,35	3,61	5,90	0,48	0,14	4,81
Número de datos			15	25	25	25	25	25	25	25	25
Media			20110	23,5	143	3200	8010	2852	40,4	27,6	5234
Mediana			24996	7,14	31,3	186	7,76	534	8,27	1,07	684
Mínimo			138	0,03	0,12	2,35	2,37	5,90	0,48	0,14	4,81
Máximo			48408	97,0	576	15204	62999	9419	148	114	22068
Percentil 25			636	1,62	4,14	21,9	4,76	77,8	2,80	0,33	63,8
Percentil 75			30214	37,9	273	4649	2459	6676	81,7	30,5	10703

Leyenda:

NR: No Reportado.

n.d.: concentración no detectable

Los valores que aparecen con el signo < se corresponden con el límite de detección del método analítico empleado en la determinación del elemento.

Anexo III. Continuación...

Tabla 11. Datos experimentales de los elementos traza: concentración disuelta (muestreo de noviembre)

Sector	Punto de muestreo	Fecha	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Zona de mezcla del río Tinto	Niebla	07.11.18	11952 5	93,1	732	2292 1	29390 2	1123 3	159	262	2595 2
	TR6-5	08.11.18	81936	106	632	1920 9	19010 5	1020 2	211	88,8	2208 7
	TR5	08.11.18	78077	100	598	1762 2	17287 8	9666	140	85,8	2069 3
	TR5-4	08.11.18	55054	78,0	457	1328 4	10906 2	7655	108	77,2	1576 0
	TR4	08.11.18	44172	61,7	370	1048 5	67671	6306	93,9	63,1	1266 1
	TRX	08.11.18	4516	21,6	103	2289	813	1904	29,4	17,5	3877
	TR3	08.11.18	784	12,5	68,8	1169	191	1267	18,7	10,0	1799
	TR2	08.11.18	365	10,4	53,4	628	9,21	984	15,7	3,31	1305
	TR1	08.11.18	380	2,13	7,29	29,2	2,38	160	3,59	0,40	138
Zona de mezcla del río Odiel	Gibraleón	07.11.18	96110	62,4	510	7968	11529	1669 1	245	21,8	2059 4
	O14	06.11.18	45534	46,0	302	4081	1626	1030 7	174	24,6	1048 1
	O12	06.11.18	39877	41,7	267	3657	1432	9400	155	22,7	9536
	O10	06.11.18	1509	13,7	62,9	650	57,9	2256	40,0	5,61	2446
	O9	06.11.18	551	7,60	41,0	330	6,77	1405	26,3	2,94	1098
	OX	06.11.18	119	4,60	16,4	75,7	2,58	556	13,2	0,81	449
	O8	06.11.18	87	2,65	9,27	34,9	1,87	257	6,08	0,32	209
	O2	06.11.18	89	2,46	8,90	37,3	3,06	227	5,22	0,37	196
O1	06.11.18	99	1,97	7,27	35,7	7,48	161	3,55	0,49	225	
Canal del Padre Santo	C8	08.11.18	101	1,55	5,04	21,8	2,41	106	2,79	0,35	93,7
	C7	09.11.18	106	1,49	4,68	20,2	12,5	98,1	2,64	0,35	88,9
	C5	09.11.18	79,4	0,52	1,46	14,7	4,33	26,0	1,17	0,30	32,7
	C4	09.11.18	65,7	0,42	1,17	9,58	1,15	20,1	1,24	0,30	27,1
	C3	09.11.18	61,2	0,36	0,92	8,62	0,94	15,2	1,24	0,28	23,1
	C2	09.11.18	11,8	0,10	0,20	3,03	1,36	3,22	0,57	0,15	6,94
	C1	09.11.18	7,76	0,07	0,17	1,99	2,69	3,52	0,40	0,13	5,09
Número de datos			25	25	25	25	25	25	25	25	25
Media			22769	26,9	170	4183	33973	3636	58	28	5991
Mediana			380	7,60	41,0	330	9,21	984	15,7	2,94	1098
Mínimo			7,76	0,07	0,17	1,99	0,94	3,22	0,40	0,13	5,09
Máximo			11952 5	106	732	2292 1	29390 2	1669 1	245	262	2595 2
Percentil 25			89,4	1,55	5,04	21,8	2,58	106	2,79	0,35	93,7
Percentil 75			44172	46,0	302	4081	1626	7655	108	22,7	1048 1

Anexo III. Continuación...

Tabla 12. Datos experimentales de los elementos traza: concentración total (muestreo de marzo)

Sector	Punto de muestreo	Fecha	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Zona de mezcla del río Tinto	Niebla	22.03.18	NR	49,2	353	11425	180982	3980	59,7	72,5	11616
	Puente San Juan	19.03.18	10281	9,53	68,4	1936	7764	1078	15,4	65,9	1656
	TR6	22.03.18	7841	8,11	51,6	1456	7993	899	12,7	53,5	1777
	TR5	22.03.18	7850	8,30	53,9	1580	8503	885	12,3	57,0	1844
	TR4	22.03.18	9547	10,5	67,5	2045	11301	1067	14,2	71,1	2286
	TRX	21.03.18	12002	11,4	71,7	2378	17571	1065	14,4	113	2170
	TR3	21.03.18	5113	8,44	57,8	1746	9510	900	12,3	61,6	1699
	TR2	21.03.18	1920	7,28	43,6	927	4994	710	10,8	28,2	1144
	TR1	21.03.18	949	2,77	19,4	253	1760	365	6,32	12,8	439
Zona de mezcla del río Odíel	O14	22.03.18	7376	7,62	47,8	1029	4240	1369	23,5	4,80	2021
	O12	22.03.18	7666	7,64	47,3	1018	4801	1346	23,1	5,29	2015
	O9	22.03.18	6394	7,38	45,9	973	3130	1321	22,4	4,03	1982
	OX	21.03.18	3105	5,48	35,5	593	1316	1043	17,8	2,12	1396
	O8	21.03.18	1737	4,77	30,2	392	822	875	14,9	1,25	1088
	O2	21.03.18	314	2,95	19,3	146	447	489	8,09	1,94	514
	O1	21.03.18	216	2,47	15,6	116	385	379	6,60	2,23	396
Canal del Padre Santo	C8	21.03.18	507	2,05	13,3	103	585	290	11,2	4,39	395
	C7	21.03.18	533	2,06	13,1	105	724	278	5,13	5,15	314
	C5	21.03.18	508	1,44	9,41	74,5	727	188	3,64	4,81	219
	C4	21.03.18	344	1,52	10,9	75,2	453	228	3,86	3,06	247
	C3	21.03.18	258	1,19	7,68	56,7	440	159	4,40	2,98	187
	C2	21.03.18	NR	0,47	3,40	27,0	370	66,8	1,68	1,99	118
	C1	21.03.18	418	0,14	1,33	12,5	342	26,5	1,28	1,63	51,5

Leyenda:

NR: No Reportado.

Anexo III. Continuación...

Tabla 13. Datos experimentales de los elementos traza: concentración total (muestreo de mayo)

Sector	Punto de muestreo	Fecha	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Zona de mezcla del río Tinto	Niebla	29.05.18	13792	12,2	202	2699	4148	1648	20,8	68,4	3870
	Puente San Juan	NR	25186	49,7	312	8035	21763	5754	73,0	117	11497
	TR6	29.05.18	31879	62,7	371	9545	33074	7027	88,1	113	13815
	TR6-5	29.05.18	43171	96,3	565	15052	64345	9600	115	111	21095
	TR5	29.05.18	42805	93,5	534	14501	49978	8656	102	92,1	19821
	TR5-4	29.05.18	29447	77,8	448	12246	25832	7237	89,1	91,3	16295
	TR4	29.05.18	10721	21,8	127	3171	2829	2155	26,2	30,9	3741
	TR3	30.05.18	465	7,08	31,1	264	435	610	8,72	4,52	683
	TR2	30.05.18	n.d.	5,62	22,5	166	353	455	6,79	3,60	450
	TR1	30.05.18	518	2,02	5,98	66,2	857	144	2,99	6,15	114
Zona de mezcla del río Odíel	Gibraleón	29.05.18	48422	32,8	356	4782	1643	7870	117	16,8	11195
	O14	30.05.18	31128	44,0	282	4820	1889	9186	152	26,8	10611
	O12	30.05.18	25840	41,0	249	4253	1411	8202	135	25,9	9430
	O10	30.05.18	1642	8,43	39,7	439	127	1408	23,9	3,92	3113
	O9	30.05.18	14455	17,6	114	1788	605	3910	61,1	12,3	1212
	O8	30.05.18	253	3,19	8,68	46,6	155	295	5,67	1,35	198
	O2	30.05.18	260	2,86	7,78	39,6	134	241	4,72	1,40	154
O1	30.05.18	366	1,95	5,51	46,2	508	142	2,91	3,54	101	
Canal del Padre Santo	C8	30.05.18	379	1,35	3,55	46,3	627	78,0	2,08	4,71	74,0
	C7	30.05.18	258	1,59	4,18	32,9	256	92,7	2,27	2,16	70,7
	C5	30.05.18	177	0,74	1,66	19,1	154	32,6	1,13	1,45	33,4
	C4	30.05.18	<114	0,47	1,03	14,7	129	21,0	0,86	1,17	23,0
	C3	30.05.18	221	0,34	0,83	13,2	167	19,3	0,74	1,35	20,1
	C2	30.05.18	n.d.	0,31	0,71	10,8	106	15,0	0,63	0,96	17,9
	C1	30.05.18	n.d.	0,04	0,11	2,05	29,8	6,54	0,29	0,28	4,35

Leyenda:

NR: No Reportado.

n.d.: concentración no detectable

Los valores que aparecen con el signo < se corresponden con el límite de detección del método analítico empleado en la determinación del elemento.

Anexo III. Continuación...

Tabla 14. Datos experimentales de los elementos traza: concentración total (muestreo de noviembre)

Sector	Punto de Muestreo	Fecha	Al	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Zona de mezcla del río Tinto	Niebla	07.11.18	119585	93,4	808	23579	301239	11444	156	262	26205
	TR6-5	08.11.18	94041	108	686	21119	203261	10775	161	95,4	22540
	TR5	08.11.18	85259	123	783	24134	221517	12331	187	112	25310
	TR5-4	08.11.18	62376	92,3	587	17726	136975	9508	143	95,8	18518
	TR4	08.11.18	64188	66,9	411	11523	78701	6847	98,9	73,6	12977
	TRX	08.11.18	7320	21,9	112	2472	2248	1995	31,7	21,3	3885
	TR3	08.11.18	1936	12,0	69,4	1234	681	1226	19,5	11,5	1734
	TR2	08.11.18	908	9,84	52,3	674	498	925	15,7	5,69	1227
	TR1	08.11.18	n.d.	2,03	7,72	58,3	522	168	4,16	4,60	152
Zona de mezcla del río Odiel	Gibraleón	07.11.18	97233	63,6	546	7930	11632	16788	246	21,5	20571
	O14	06.11.18	57047	48,8	322	4423	3023	10953	177	27,1	44228
	O12	06.11.18	47612	40,7	267	3700	2296	9129	147	23,3	36997
	O10	06.11.18	3980	13,1	62,9	682	290	2254	43,0	5,90	6817
	O9	06.11.18	2390	7,93	39,2	338	203	1397	26,2	3,27	1138
	OX	06.11.18	428	4,83	17,4	95,3	48,3	606	14,0	1,22	517
	O8	06.11.18	272	2,84	9,77	49,5	87,0	276	6,37	1,06	234
	O2	06.11.18	239	2,40	8,77	48,6	109	229	5,24	1,23	203
	O1	06.11.18	305	1,92	7,41	54,9	260	165	3,56	2,67	160
Canal del Padre Santo	C8	08.11.18	476	1,51	5,27	47,2	526	116	2,98	4,53	120
	C7	09.11.18	270	1,48	4,76	32,2	222	102	2,63	2,26	101
	C5	09.11.18	365	0,53	1,66	27,1	420	35,4	1,19	3,58	45,6
	C4	09.11.18	193	0,43	1,22	15,7	177	25,2	0,96	1,64	32,1
	C3	09.11.18	194	0,36	1,01	15,0	184	21,3	0,94	1,68	29,1
	C2	09.11.18	147	0,11	0,32	6,74	190	7,81	0,56	1,30	10,2
	C1	09.11.18	58,7	0,06	0,17	2,51	66,6	4,53	0,34	0,49	7,32

Leyenda:

n.d.: concentración no detectable