

# **TÍTULO**

# COMPOSICIÓN Y ORIGEN DEL MATERIAL PARTICULADO POR DEPOSICIÓN EN EL DISTRITO MINERO DE MINAS DE RIOTINTO

# AUTORA

Vanesa Vásquez Contreras

	Esta edición electrónica ha sido realizada en 2025
Directores	Dr. Jesús D. de la Rosa Díaz; Dra. Ana María Sánchez de la Campa Verdona
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	Máster Universitario en Tecnología Ambiental (2023/24)
©	Vanesa Vásquez Contreras
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2024





# 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



# COMPOSICIÓN Y ORIGEN DEL MATERIAL PARTICULADO POR DEPOSICIÓN EN EL DISTRITO MINERO DE MINAS DE RIOTINTO

Vanesa Vásquez Contreras

Trabajo entregado para la obtención del grado de Máster en Tecnología Ambiental

Modalidad: Investigación

Diciembre / 2024

Director/es:

Jesús D. de la Rosa Díaz Ana M Sánchez de la Campa Verdona

Universidad Internacional de Andalucía, 2025

Universidad Internacional de Andalucía, 2025

**D. Jesús de la Rosa Díaz,** DNI: y Catedrático en el departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva y,

**Dña. Ana M. Sánchez de la Cama Verdona,** DNI: y profesora Titular en el departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Huelva

### **INFORMAN**:

Que el trabajo titulado **"Composición y origen del material particulado por deposición en el Distrito Minero de Riotinto**" presentado por **D**<sup>a</sup> **Vanesa Marlene Vásquez Contreras, con NIE: ,** ha sido realizado en "Centro de Investigación en Química Sostenible – CIQSO", bajo mi dirección, y autorizo su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** (Modalidad: Investigación), para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 02 de diciembre de 2024

Fdo.: Jesús D. de la Rosa Díaz

Fdo.: Ana M. Sánchez de la Campa Verdona

### RESUMEN

Este estudio analiza las partículas sedimentables (PSD) en el Distrito Minero de Ríotinto, enfocándose en los niveles de deposición y composición química de la fracción insoluble y de metales pesados. Para ello, se seleccionaron tres estaciones de monitoreo distribuidas en la localidad de La Dehesa y en los municipios de Nerva y Minas de Riotinto durante el los años 2022 - 2023.

Los resultados de pH se mantienen estables en un rango alcalino en las tres estaciones evaluadas (7,8 Riotinto y 7,6 La Dehesa y Nerva). En cuanto a la conductividad, La Dehesa destacó por presentar los resultados más elevados (120  $\mu$ S La Dehesa; 84  $\mu$ S Riotinto y 79  $\mu$ S Nerva). Por otro lado, las tasas de deposición acumulativas variaron entre estaciones, La Dehesa destacó por presentar la tasa de deposición acumulada más alta (186 g/m<sup>2</sup>) seguida por Nerva (46 g/m<sup>2</sup>) y Riotinto (35 g/m<sup>2</sup>).

Los elementos mayoritarios con niveles más altos en PSD en las tres estaciones evaluadas fueron AI, Fe, Ca, K, Mn, S y Ti. De estos destaca la estación de Nerva con medias de 1611 mg/m<sup>2</sup> año de AI y 1536 mg/m<sup>2</sup> año de Fe. En cuanto a los elementos traza, se registraron importantes concentraciones de Cu, Zn, Ba, Pb, As y Sb en las tres estaciones evaluadas, sin embargo, La Dehesa presento las medias más altas de Cu 401 mg/m<sup>2</sup> año y Zn 204 mg/m<sup>2</sup> año.

Al realizar una comparación de las tasas de deposición acumulativas entre las estaciones del Distrito Minero con las estaciones ubicadas en el entorno de la Ría de Huelva, se demostró que los niveles de PSD de La Dehesa (186 g/m<sup>2</sup>) superan a las estaciones de La Rábida (57 g/m<sup>2</sup>), Matalascañas - CIECEM (35 g/m<sup>2</sup>), Campus (58 g/m<sup>2</sup>) y Los Rosales (53 g/m<sup>2</sup>). Además, dicha comparativa, posiciona nuevamente a La Dehesa como la estación que presenta las concentraciones más altas de elementos mayoritarios (AI, Fe, K, Mn y S) y de elementos traza (Zn, Ba, Pb, As y Sb) en relación con las estaciones de la Ría de Huelva.

En conclusión, las tasas de deposición y las concentraciones de metales en PSD en el Minas de Riotinto son altos, superando en su gran mayoría a los resultados de las estaciones de La Rábida (industrial), Matalascañas - CIECEM (rural), Campus y Los Rosales (urbana) lo que destaca la importancia de las actividades mineras como un factor determinante en la calidad del aire del Distrito Minero.

## ABSTRACT

This study analyzes sedimentable particles (SP) in the Riotinto Mining District, focusing on the levels of deposition and chemical composition of the insoluble fraction and heavy metals. For this purpose, three monitoring stations were selected, distributed in the town of La Dehesa and in the municipalities of Nerva and Minas de Riotinto during the years 2022 - 2023.

The pH results remain stable in an alkaline range in the three stations evaluated (7.8 Riotinto and 7.6 La Dehesa and Nerva). Regarding conductivity, La Dehesa stood out for presenting the highest results (120  $\mu$ S La Dehesa; 84  $\mu$ S Riotinto and 79  $\mu$ S Nerva). On the other hand, cumulative deposition rates varied between stations, La Dehesa stood out for presenting the highest cumulative deposition rate (186 g/m<sup>2</sup>) followed by Nerva (46 g/m<sup>2</sup>) and Riotinto (35 g/m<sup>2</sup>).

The majority elements with the highest levels in PSD in the three stations evaluated were AI, Fe, Ca, K, Mn, S and Ti. Of these, the Nerva station stands out with averages of 1611 mg/m<sup>2</sup> year for AI and 1536 mg/m<sup>2</sup> year for Fe. With respect to trace elements, significant concentrations of Cu, Zn, Ba, Pb, As and Sb were recorded in the three stations evaluated; however, La Dehesa had the highest average Cu 401 mg/m<sup>2</sup> year and Zn 204 mg/m<sup>2</sup> year.

A comparison of the cumulative deposition rates between the stations of the Mining District and the stations located in the surroundings of the Huelva estuary showed that the PSD levels of La Dehesa (186 g/m2) exceeded those of La Rábida (57 g/m<sup>2</sup>), Matalascañas - CIECEM (35 g/m<sup>2</sup>), Campus (58 g/m<sup>2</sup>) and Los Rosales (53 g/m<sup>2</sup>). In addition, this comparison again positions La Dehesa as the station with the highest concentrations of major elements (AI, Fe, K, Mn and S) and trace elements (Zn, Ba, Pb, As and Sb) in relation to the stations of the Huelva estuary.

In conclusion, the deposition rates and concentrations of metals in PSD in Minas de Riotinto are high, exceeding the results of the stations of La Rábida (industrial), Matalascañas - CIECEM (rural), Campus and Los Rosales (urban), which highlights the importance of mining activities as a determining factor in the air quality of the Mining District.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han contribuido en mi formación durante este proceso académico.

Extiendo mi agradecimiento a mis tutores, Jesús y Ana, por sus orientaciones durante el desarrollo del máster y este trabajo. Agradezco también a María Luisa, Cinta y Adelaida, quienes, con su amabilidad y dedicación, me brindaron las herramientas y el acompañamiento necesario para realizar los análisis en el Centro de Investigación en Química Sostenible de la Universidad de Huelva.

Quiero también reconocer a la Universidad Internacional de Andalucía (UNIA) y al Grupo La Rábida por concederme la beca que hizo posible cursar este máster. Agradezco igualmente a los profesores de la Universidad de Huelva (UHU), cuya enseñanza y conocimientos compartidos han sido una fuente importante de aprendizaje a lo largo de este camino, en especial al profesor Rafael (director del Máster) por su humanidad, comprensión y apoyo.

A mis antiguos y nuevos amigos, quienes me han acompañado en todo este proceso y me aportaron alegría y buenos momentos.

Finalmente, a mi familia, que, con su apoyo incondicional, amor y confianza han sido mi mayor fortaleza para superar los retos y seguir adelante, les debo mi más profundo agradecimiento por su compañía en esta etapa tan significativa de mi vida. Sin ustedes, nada de esto habría sido posible.

A todos ustedes, mi más sincero agradecimiento.

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

RES	UMEN	4
ABS	TRACT	5
AGR	ADECIMIENTOS	6
CAP	ITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.′	1. Calidad del aire a nivel nacional y regional	2
1.2	2. Distrito minero Riotinto	5
CAP	ITULO 2. OBJETIVOS	10
CAP	ITULO 3. MATERIALES Y METODOS	11
3.1	1. Área de estudio	11
3.2	2. Muestreo	15
3.3	3. Preparación de las muestras	15
3.4	4. Análisis de las muestras	17
	Digestión ácida	17
	Espectrometría de masas (ICP-MS)	18
	Espectrometría óptica (ICP-OES)	19
3.5	5. Meteorología y orígenes de masas de aire	20
CAP	ITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1	1 Meteorología y orígenes de masas de aire	21
4.2	2 pH y conductividad	25
4.3	3 Tasa de deposición	28
4.4	4 Composición química (elementos mayoritarios)	34
4.5	5 Composición química (elementos traza)	39
5	CONCLUSIONES	45
6	REFERENCIAS	46

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de tamaño de aerosoles en un ambiente urbano según Whitby y Sverdrup (1980) (Finlayson-Pitts y Pitts, 1999)2
Figura 2. Índice de calidad del aire por zonas de la Comunidad autónoma de Andalucía periodo 2022. De acuerdo con Informe de Medio Ambiente en Andalucía (2023)
Figura 3. Fotografías Parque Minero de Riotinto (Atalaya Minining, 2024)7
Figura 4. Ubicación planta de procesamiento y depósitos Cerro Colorado, San Dionisio y San Antonio (Atalaya Minining, 2023)
Figura 5. Esquema Metodológico seguido en este estudio11
Figura 6. Ubicación estaciones de monitoreo zona de estudio (Distrito Minero)12
Figura 7. Sensor óptico AIRVISUAL (A); Captador de alto volumen MCV® (B); Captador de partículas sedimentables MCV-PS (C). Estación de Minas de Riotinto (Ayuntamiento)13
Figura 8. Ubicación de estaciones de monitoreo provincia de Huelva (Ría de Huelva)14
Figura 9. Equipo de filtrado empleado en este estudio16
Figura 10. Sala gravimétrica perteneciente al laboratorio de la Unidad Asociada al CSIC-UHU Contaminación Atmosférica
Figura 11. Bomba de PFA (Savillex®) de 60 ml en placa calefactora durante el proceso de evaporación de las muestras aciduladas
Figura 12. Equipo ICP-MS AGILENT 7900® instalado en el laboratorio del CIQSO19
Figura 13. Equipo ICP-OES AGILENT 5110® instalado en el laboratorio del CIQSO19
Figura 14. Sectores de origen de retrotrayectorias de masas de aire. Atlántico Norte (AN), Atlántico Noroeste (ANW), Atlántico Oeste (AW), Norte de África (NAF), Mediterráneo (ME), Europa (EU) y Regional (RE)
Figura 15. Relación entre precipitación (LL) y temperatura (T) durante el periodo 2022 - 2023. Datos Meteoblue estación de Nerva22
Figura 16. Grafica de rosa de los vientos que representa intensidad y frecuencia (%) de los vientos durante el periodo 2022 - 2023. Datos Meteoblue estación de Nerva23
Figura 17. Evolución de las masas de aire de Andalucía Occidental durante el año 2022 y 2023, y entre los años 1996-2023. Masas de aire de origen atlántico (ATL), norteafricano (NAF), mediterráneo (MED), europeo (EU) y regional (REG)
Figura 18. Variación temporal de pH y conductividad (µS) de PSD del periodo de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones Riotinto (R), La Dehesa (D) y Nerva (N)27
Figura 19. Variación temporal de la tasa de deposición (g/m <sup>2</sup> ) de PSD del periodo de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones Riotinto, La Dehesa y Nerva
Figura 20. Tasas de deposición de PSD (g/m <sup>2</sup> ) estacional del periodo de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones Riotinto, La Dehesa y Nerva

Figura 25. Diagramas de variación temporal de las concentraciones de elementos mayoritarios (mg/m<sup>2</sup>) en PSD en los periodos de muestreo 2022 - 2023 en las tres estaciones estudiadas.

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Temperatura (T), lluvia (LL), radiación solar (RS), velocidad del viento (wd), dirección<br/>del viento (ws), humedad relativa (HR) y presión (P) durante el periodo 2022 - 2023. Datos<br/>Meteoblue estación de Nerva.Tabla 2. Número de días por mes con influencia de masas de aire en Andalucía Occidental<br/>en el año 2022 - 2023.24Tabla 3. pH y conductividad (µS) de PSD del periodo de muestreo 2022 - 2023 en las<br/>estaciones Riotinto, La Dehesa y Nerva.25Tabla 4. Comparativa de las medias de pH de PSD del periodo de muestreo 2022 - 2023 en<br/>las estaciones Riotinto, La Dehesa y Nerva entre deposición seca (DS) y deposición húmeda<br/>(DH).25Tabla 5. Tasa de deposición de PSD seca (DS), húmeda (DH) y total (g/m²; g/m² año; mg/m²<br/>día) del periodo de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones Riotinto, La Dehesa y Nerva...2824Tabla 6. Ratios de elementos mayoritarios y traza de las estaciones de Nerva, La Dehesa y<br/>Riotinto en el periodo 2022 - 2023.32

Tabla 7. Tasas de deposición del presente estudio v/s tasa de deposición de estaciones de la provincia de Huelva en el periodo 2022-2023 (datos aportados por CIQSO, Universidad de Huelva)
Tabla 8. Representación de concentraciones (mg/m² año) de elementos mayoritarios en PSDen un mapa de calor para el periodo 2022 y 202334
Tabla 9. Mapa de calor para los elementos traza identificados en PSD del periodo de muestreo 2022 y 202340

## **CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN**

La contaminación atmosférica representa una de las principales preocupaciones globales en términos ambientales y de salud pública, debido a la diversidad de los contaminantes asociados y a los efectos adversos que causa en la salud de la población (Chen y Kan, 2008). De hecho, de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), la exposición a contaminantes atmosféricos es la segunda causa principal de muerte por enfermedades no transmisibles, solo superada por el tabaquismo (WHO, 2023).

A lo largo de la historia, varios sucesos graves relacionados con la contaminación del aire han servido para alertar sobre los daños que la contaminación atmosférica puede causar en el ser humano (Muñoz et al., 2018). Diversos estudios científicos han demostrado una clara asociación entre la exposición a altas concentraciones de partículas en suspensión y un aumento significativo en la mortalidad, especialmente por causas cardiorespiratorias (Querol, et al., 2012).

Las partículas en suspensión como parte del aerosol atmosférico pueden ser de origen natural (polvo, sales marinas, cenizas volcánicas) o antropogénico (emisiones urbanas e industriales) (Kahn et al., 2009). El término aerosol atmosférico se define como "un sistema coloidal en el que la fase dispersa está compuesta por partículas sólidas o líquidas y en el que el medio de dispersión es un gas, generalmente aire" (Seinfeld y Pandis, 2006).

Los aerosoles atmosféricos se clasifican según su origen como aerosoles primarios (emitidos directamente desde una fuente) y aerosoles secundarios (formados en la atmósfera). Estos son una mezcla compleja de partículas de diversos tamaños donde se distinguen tres categorías principales: ultrafino, acumulativo y grueso (Figura 1). El tamaño de las partículas influye en su tiempo de residencia en la atmósfera y en los mecanismos de eliminación, siendo la deposición seca y húmeda los principales procesos. Las partículas más grandes (mayores a 30 µm) sedimentan rápidamente, pueden caer directamente al suelo o a ecosistemas cercanos, o bien ser transportadas a largas distancias, mientras que las más pequeñas pueden permanecer en suspensión por períodos prolongados debido a su interacción con el movimiento browniano y pueden recorrer mayores distancias antes de depositarse (Seinfeld y Pandis, 2016).



**Figura 1.** Distribución de tamaño de aerosoles en un ambiente urbano según Whitby y Sverdrup (1980) (Finlayson-Pitts y Pitts, 1999).

La complejidad física y química de la parte sólida de los aerosoles atmosféricos refleja la diversidad de sus orígenes (Moreno et al., 2006). Esta variabilidad también afecta su toxicidad, la cual no se relaciona únicamente con la masa de las partículas presentes, sino también con diversos factores, como el tamaño de las partículas (Schwartz y Meas, 2000), su forma y composición química (Richards, 1997; Adamson et al., 2000). Adicionalmente, dado que la mayoría de las fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos se encuentran en los primeros metros de la troposfera, la dinámica atmosférica en esta región juega un papel crucial en la distribución y evolución de los aerosoles. (Figueruelo y Dávila, 2019).

#### 1.1. Calidad del aire a nivel nacional y regional

Ante la problemática por las consecuencias negativas que provoca en la salud de las personas la contaminación atmosférica, la Unión Europea, ha diseñado la Directiva 2008/50/CE y la Directiva 2004/107/CE, que establecen objetivos de calidad del aire y valores límite para diversos contaminantes. Estas directivas han sido transpuestas al ordenamiento jurídico español a través de normativas como la Ley 34/2007 y el Real Decreto 102/2011 junto con sus modificaciones, establecen el marco legal general para la prevención y reducción de la contaminación atmosférica y definen los objetivos de calidad del aire para los principales contaminantes.

Adicionalmente, la Directiva (UE) 2024/2881 del Parlamento Europeo y del Consejo, publicada el 23 de octubre de 2024, introduce una actualización significativa de la legislación europea sobre calidad del aire. Esta nueva directiva refuerza los objetivos

existentes mediante la incorporación de estándares más estrictos y medidas más efectivas para reducir la contaminación atmosférica, alineándose con los objetivos del Pacto Verde Europeo y el Plan de Acción para una Contaminación Cero. Esta Directiva, establece valores límite más exigentes para contaminantes como las partículas en suspensión (PM<sub>10</sub> y PM<sub>2,5</sub>), NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, Pb, benceno y O<sub>3</sub>, basándose en las últimas recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS).

En un contexto más regional, la Comunidad Autónoma de Andalucía, ha decidido sumar al marco normativo la Ley 7/2007, de gestión integrada de la calidad ambiental y el Decreto 239/2011 que regula la calidad del medio ambiente atmosférico y se crea el Registro de Sistemas de Evaluación de la Calidad del Aire en Andalucía. En esta misma línea, también ha diseñado el Decreto 151/2006, que establece valores límite y una metodología específica para el control de las emisiones no canalizadas de partículas sedimentables. Estos marcos normativos proporcionan un enfoque integral para la gestión de la calidad del aire en la región.

La implementación y cumplimiento de las normativas vigentes se encuentra estrechamente vinculada a la obtención de datos precisos y actualizados a través de sistemas de monitoreo. España dispone de una red de vigilancia de la calidad del aire conformada por más de 600 estaciones de medición de SO<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub> PM<sub>2,5</sub>, metales, B(a)P, COV, entre otros, distribuidas por todo el territorio nacional que son gestionadas por las comunidades autónomas y entidades locales. De estas, un total de 94 estaciones se encuentran ubicadas en la comunidad autónoma de Andalucía.

En complemento a estas redes, la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) dispone de la red EMEP/VAG/CAMP compuesta por 13 estaciones, dedicadas a la monitorización de la calidad del aire de fondo regional (MTED, 2023). Los datos de calidad del aire medidos en la red EMEP/VAG/CAMP engloban:

- Analizadores automáticos que operan de manera continua para la medición de O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y NO.
- Datos diarios de análisis de precipitación: lones sulfato, nitrato, amonio, sodio, magnesio, calcio, cloro, hidrógeno y potasio
- Datos de captadores semiautomáticos con muestras diarias de aerosoles: PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, sulfatos (en PM<sub>10</sub>), nitratos (en PM<sub>10</sub>).
- Gases + Aerosoles: nitratos, amonios.

La red de estaciones de monitoreo atmosférico proporciona datos fundamentales para evaluar la calidad del aire a escala nacional, autonómico y local. Según el Informe de Medio Ambiente en Andalucía en su edición 2023, en general, la situación de la calidad de aire en la región de Andalucía ha mejorado en 2022 respecto a 2021. Los resultados de 2022 indican un cumplimiento general de los valores límite para la mayoría de los contaminantes monitoreados ( $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$ , CO,  $C_6H_6$ , Ar, Cd, Ni, Pb y Benzo(a)pireno). No obstante, en dos estaciones se detectaron episodios de superación de los valores límite para  $SO_2$  (estación de Guadarranque, zona Industrial Bahía de Algeciras) y  $O_3$  (estación Santa Clara, zona de Sevilla y área metropolitana).





A pesar de los avances registrados en la calidad del aire reflejados en el cumplimiento general de los estándares establecidos en la Ley 34/2007 y el Real Decreto 102/2011, la incorporación de la nueva Directiva (UE) 2024/2881 al marco legislativo representa un desafío. Esta directiva, al establecer estándares más estrictos basados en las recomendaciones actualizadas de la OMS, reflejaría que los niveles actuales de algunos contaminantes podrían estar por sobre los nuevos valores límite establecidos, especialmente en áreas con alta actividad industrial o durante episodios específicos.

Por otro lado, con el propósito de ampliar los antecedentes sobre deposición seca y húmeda de partículas atmosféricas a nivel nacional, se puso en marcha en 2016 el proyecto DONAIRE, esta red cuenta con 15 estaciones de monitoreo distribuidas en el norte y este de España (Península Ibérica e Islas Baleares) con puntos de muestreo representativos de entornos urbanos, industriales, agrícolas y naturales. Los resultados de esta iniciativa revelan que flujos de deposición atmosférica insolubles pueden llegar a representan el 50% de los flujos de partículas globales. Asimismo, ha constatado una variabilidad significativa entre estaciones de monitoreo, con flujos de deposición atmosférica de 10 g/m<sup>2</sup> en las áreas más limpias hasta 40 g/m<sup>2</sup> en las áreas de mayor movilización de polvo (Pey et al., 2020).

Estudios previos, como el realizado por Castillo et al. (2013b) en la zona de Huelva, informan que las emisiones industriales en particular las emitidas por el cinturón industrial de Huelva, ejercen una influencia no sólo sobre la calidad del aire sino también sobre la deposición atmosférica, los flujos de deposición de metales pesados resultan ser mucho mayores en los núcleos industriales y en sus áreas circundantes, incluso en zonas de alto valor ecológico como el Parque Nacional de Doñana. La deposición atmosférica en la zona del cinturón industrial se encuentra fuertemente influenciada por las emisiones industriales. Se ha observado una elevada deposición de metales y metaloides como el Fe, Cu, V, Ni, Pb, As, Sn, Sb y Se, principalmente asociados a la fracción particulada insoluble y Mg, Ni, Cu, Zn y P, presentes en la fracción soluble.

En esta misma línea Torres-Sánchez et al., (2019) en su estudio del impacto de las partículas de deposición atmosférica en áreas urbanas derivadas de las balsas de fosfoyeso de Huelva, informa que la deposición de partículas fugitivas de fosfoyeso produce un impacto ambiental complejo, caracterizado por procesos de acidificación, particularmente en la deposición húmeda. Este fenómeno se atribuye a las altas concentraciones de fluoruro ( $F^-$ ), sulfato ( $SO_4^{2^-}$ ) y fosfato ( $PO_4^{3^-}$ ) en la fracción soluble de las partículas. La intensidad de estos efectos disminuye con la distancia a la balsa de fosfoyeso, evidenciándose una reducción en los niveles de fluoruro de diez veces a 0,5 km, cuarenta veces a 1,5 km y noventa veces a 54 km.

#### 1.2. Distrito minero Riotinto

Si bien diversas fuentes naturales y antropogénicas contribuyen a la emisión de aerosoles, las actividades mineras destacan por su significativo aporte en la emisión de material particulado (PM) al ambiente, tanto por el gran volumen de PM generado como por la extensión geográfica de sus impactos y la toxicidad de los contaminantes asociados (Csavina et al. 2012). La magnitud y naturaleza del impacto ambiental en las zonas mineras es variable e influenciada por factores como el estado actual de la mina (activa o abandonada), el método de extracción empleado y las características geológicas y climáticas del lugar (Bell et al., 2001).

Los procesos mineros, desde la excavación hasta el manejo de relaves, generan grandes cantidades de polvo y aerosoles (Reed y Westman, 2005), incluyendo partículas gruesas (PM<sub>10</sub>) y finas (PM<sub>2,5</sub>), estas últimas a menudo enriquecidas en metales y metaloides tóxicos como el Pb y el As (Alloway y Ayres, 1997).

En el Distrito Minero de Río Tinto, en la zona geográfica de Huelva, hay una fuerte evidencia de contaminación por material particulado atmosférico, tanto en deposición (Castillo et al. 2013a) como respirable (Sánchez de la Campa et al. 2011) en su fase de abandono.

Los residuos mineros abandonados en la zona, históricamente, han sido una fuente constante de contaminación atmosférica, debido a la dispersión por efecto del viento de partículas como la pirita y sus derivados oxidados (oxihidróxidos de hierro y jarosita) (Fernández-Caliani et al., 2013). La actividad minera en Riotinto tiene una historia que se remonta a la época prerromana, la cual ha dejado una huella ambiental compleja (Davis et al. 2000). Durante siglos de explotación en conjunto con la ausencia de regulaciones ambientales significativas permitió que las prácticas mineras se desarrollaran sin considerar las consecuencias a largo plazo dejando en la zona grandes tajos abiertos, vertederos de residuos de roca, depósitos de escoria, escombros y embalses de relaves (Fernández-Caliani et al., 2013).

El Distrito Minero de Riotinto, abarca una zona amplia que incluye varios pueblos y aldeas que han estado históricamente ligados a la actividad minera. La localidad principal es el Municipio de Riotinto, de acuerdo con cifras de la Diputación Provincial de Huelva, cuenta con una extensión superficial de 24 km<sup>2</sup> y una población de aproximadamente 3.816 habitantes (datos de 2020).

La región se caracteriza por un clima mediterráneo semiárido, con una marcada influencia atlántica que suaviza los extremos térmicos. Los veranos son prolongados y secos, mientras que los inviernos son cortos y relativamente suaves. Según datos de la estación meteorológica de Huelva, (Ronda) entre los periodos 1984-2010, la temperatura media anual fue de 18,2°C, con máximas medias de 23,9°C y mínimas medias de 12,4°C. Las precipitaciones medias anuales alcanzan los 525 mm y una humedad relativa media es del 66%. (AEMET, 2024).

El distrito minero, emplazado en el margen suroeste de la Península Ibérica, forma parte integral del Cinturón de Pirita Ibérico. Su principal característica radica en la presencia de una extensa zona mineralizada, compuesta por sulfuros masivos volcanogénicos, que lo sitúa como el yacimiento de este tipo más grande a nivel mundial, con reservas que superan los 400 Mton. (Leistel et al., 1998; Ruiz de Almodóvar et al., 2008; Mellado et al., 2006).



Figura 3. Fotografías Parque Minero de Riotinto (Atalaya Minining, 2024).

La explotación minera en este distrito tiene una larga historia, con evidencias de actividades extractivas de oro, plata y cobre que se remontan al menos al año 1000 a.C. Sin embargo, no hubo una explotación minera significativa hasta el siglo XIX que varias empresas británicas y españolas lideraron su explotación, pero debido a la caída de los precios del cobre las operaciones cesaron en 2001.

Tras varios intentos de reactivación, en el siglo XXI Atalaya Mining puso en marcha un nuevo proyecto minero, con el objetivo de aprovechar el potencial minero aún existente en la región (Atalaya Mining, 2023). Desde el año 2015, Atalaya Mining, actual empresa operadora de la mina Riotinto, produce concentrado de Cu por medio de una mina a cielo abierto (Cerro Colorado) y una planta de procesamiento de 15 Mton. La compañía proyecta una vida útil hasta el año 2031.

En la mina se ha implementado un programa de control específico para el control y mitigación de las emisiones difusas. Además, se encuentran en evaluación proyectos de expansión para incluir los depósitos de San Dionisio y San Antonio (Atalaya Mining, 2024).



**Figura 4**. Ubicación planta de procesamiento y depósitos Cerro Colorado, San Dionisio y San Antonio (Atalaya Minining, 2023).

En la zona, las operaciones mineras a cielo abierto que incluyen actividades como perforación, carga, transporte y vertido, junto con la presencia de depósitos mineros abandonados y activos, constituyen una fuente importante de emisión de material particulado. Su resuspensión a causa de la acción de los vientos pueden exponer a las personas a contaminantes metálicos, poniendo en riesgo la salud de las poblaciones cercanas (Plumlee y Morman, 2011; Boente et al., 2022).

Investigaciones sobre PSD realizadas por Castillo et al. (2013a) y Fernández-Caliani et al. (2013) y de PM<sub>10</sub> por Sánchez de la Campa et al. (2020), indican una importante contribución minera en la composición química del material particulado en el sector. La composición mineralógica del PM, esta caracterizada por la presencia de silicatos, sulfuros y óxidos que reflejan la naturaleza geológica de la región y las operaciones mineras históricas. La identificación de elementos tóxicos como Cu, Zn, Pb, As, Sb, y Bi, asociados a los sulfuros y sus productos de oxidación, confirman la influencia directa de los residuos mineros en la contaminación atmosférica. La contaminación por PM se concentra en las áreas más cercanas a las instalaciones mineras y a los depósitos de residuos. Estos estudios también evidencian una dispersión de contaminantes a través del viento, lo que prevé un impacto más amplio en la región.

Como ya fue mencionado el tamaño del material particulado es un factor determinante en su comportamiento atmosférico. Los procesos de deposición influyen en su tiempo de residencia en la atmósfera y también en sus potenciales impactos en la salud humana. Estudios como el de Csaviana et al. (2012) exponen antecedentes que indican que las partículas con un diámetro menor a 1 µm pueden ser inhaladas y por consiguiente penetrar en el sistema respiratorio, alcanzando los alvéolos pulmonares. En el caso de las partículas gruesas, con un diámetro superior a 2,5 µm, tienden a depositarse en las vías respiratorias superiores, generando irritación y otros problemas respiratorios.

En el distrito, además, de los factores relacionados con las fuentes locales de contaminación como las actividades mineras, también se han informado episodios de altos niveles de material particulado asociados con fenómenos atmosféricos naturales. Un ejemplo de esto son los brotes de polvo africano que afectan el sur de España. Según Querol et al. (2004), el polvo mineral proveniente del desierto del Sahara tiene una alta incidencia en los niveles de material particulado en suspensión en la región. Estos episodios de incremento en los niveles de PM<sub>10</sub> y partículas suspendidas totales ocurren cuando las masas de aire cargadas de polvo sahariano son transportadas sobre la Península Ibérica, lo que agrava los problemas de calidad del aire en el sector (Rodríguez et al., 2001; Escudero et al. 2005).

Este trabajo se centra en el análisis de las PSD mediante la determinación de los niveles de deposición y determinación de la composición química de la fracción insoluble y de los principales metales pesados en muestras obtenidas durante el 30 de diciembre de 2021 hasta el 08 de enero de 2024 en tres estaciones de monitoreo del Distrito Minero de Riotinto (Nerva, Minas de Riotinto y La Dehesa). Cabe destacar, que en este periodo la actividad minera ha aumentado su capacidad de explotación hasta llegar a un tratamiento de mineral de 15 Mton, por lo cual, la probabilidad de generación de partículas fugitivas y su dispersión a zonas próximas puede ser mayor en comparación a años anteriores (hasta 9,5 Mton).

Adicionalmente y con el objetivo de evaluar la influencia de las actividades mineras en el Distrito, se llevará a cabo una comparación entre los resultados de PSD obtenidos desde las tres estaciones del Distrito Minero de Riotinto (Nerva, Minas de Riotinto y La Dehesa) y cuatro estaciones de la provincia de Huelva distribuidas en el entorno de la Ría de Huelva (Campus, La Rábida, Matalascañas - CIECEM y Los Rosales). Esta comparación permitirá comprender en qué medida las emisiones asociadas a la actividad minera contribuyen a la contaminación atmosférica en el Distrito, en contraste con la influencia de otras fuentes emisoras, como las emitidas desde en el cinturón industrial de Huelva.

# **CAPITULO 2. OBJETIVOS**

En el Distrito Minero de Riotinto, existen antecedentes donde se han identificado importantes anomalías geoquímicas en PSD y PM<sub>10</sub>. Los elevados niveles de metales pesados como el Fe, Cu, Zn y Pb, y metaloides como As, encontrados en las muestras de deposición, evidencian la influencia de las emisiones de partículas provenientes de las labores mineras y de la resuspensión de material particulado de los depósitos mineros.

Dada la intensificación de la actividad minera en los últimos años, con la consiguiente generación de partículas fugitivas, se propone un estudio donde se analizarán las partículas sedimentables (PSD) de tres estaciones de monitoreo del Distrito Minero de Riotinto enfocándose en determinar los niveles de deposición y composición química de la fracción insoluble y de metales pesados, además de identificar las principales anomalías geoquímicas derivadas de la actividad minera. Las muestras analizadas corresponden al periodo 2022 – 2023. Los resultados se compararán con cuatro estaciones ubicadas en la provincia de Huelva distribuidas en torno a la Ría de Huelva en zonas industriales, urbanas y fondo rural.

Para alcanzar tal fin, se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Realizar un estudio de niveles de PSD en las estaciones de Nerva, Minas de Riotinto y La Dehesa del Distrito Minero.
- Analizar la composición química de componentes mayoritarios y traza de PM<sub>10</sub> en las tres estaciones del Distrito Minero por medio de dos técnicas multielementales: Espectrometría de masas (ICP-MS) y Espectrometría óptica (ICP-OES).
- Evaluar las anomalías geoquímicas principales y determinación del origen de PSD.
- Comparar las tasas de deposición de PSD y la composición química de PM<sub>10</sub> registradas en las estaciones del Distrito Minero (Nerva, Minas de Riotinto y La Dehesa) con resultados de las estaciones ubicadas en el entorno de la Ría de Huelva (Campus, La Rábida, Matalascañas CIECEM y Los Rosales).

## **CAPITULO 3. MATERIALES Y METODOS**

En la Figura 5, se presenta el esquema metodológico seguido para el desarrollo del presente estudio. Cabe destacar que todos los análisis se realizaron en los laboratorios del Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva empleándose técnicas multielementales.



Figura 5. Esquema Metodológico seguido en este estudio.

#### 3.1. Área de estudio

El presente estudio se centra en el Distrito Minero de Riotinto, ubicado en la provincia de Huelva, Andalucía. Esta región cuenta con una larga tradición minera y alberga varios núcleos de población estrechamente vinculados con esta actividad económica. Entre los municipios más representativos se encuentran Nerva y Riotinto, así como la localidad de La Dehesa. Según datos del Instituto de Estadística y Cartografía de Andalucía (2022), la población total de la cuenca minera asciende a 8.838 habitantes, distribuidos principalmente entre Nerva (5.100 habitantes), Riotinto (3.738 habitantes) y La Dehesa (251 habitantes).

Con el objetivo de abarcar la mayor población posible, las estaciones de monitoreo fueron estratégicamente ubicadas formando un triángulo alrededor del proyecto Atalaya Mining (Figura 5):

- Ayuntamiento de Nerva
- Ayuntamiento de Minas de Riotinto
- Estación de La Dehesa de Riotinto.

El periodo de muestreo abarcó desde el 30 de diciembre de 2021 hasta el 8 de enero de 2024, durante el cual se analizaron un total de 165 filtros. La distribución de estas muestras fue la siguiente: 53 en Riotinto, 54 en La Dehesa y 58 en Nerva.



Figura 6. Ubicación estaciones de monitoreo zona de estudio (Distrito Minero)

Cada estación dispone de un sensor óptico AIRVISUAL (Figura 7 A) para la determinación de niveles PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, temperatura, humedad relativa y concentración de dióxido de carbono cada diez segundos. Además, las estaciones disponen de un captador de alto volumen MCV® (Figura 7 B) con cabezal de corte de PM<sub>10</sub>, y un captador de partículas sedimentables MCV-PS (Figura 7**jError! No se encuentra el origen de la referencia.** C). En este trabajo solamente se estudiaron las muestras de PSD obtenidas mediante el captador de partículas sedimentables (C).



**Figura 7**. Sensor óptico AIRVISUAL (A); Captador de alto volumen MCV® (B); Captador de partículas sedimentables MCV-PS (C). Estación de Minas de Riotinto (Ayuntamiento).

Las estaciones de la provincia de Huelva cullos datos serán contrastados con los resultados del presente estudio, corresponden a cuatro estaciones de monitoreo ubicadas en la provincia de Huelva, específicamente en el entorno de la Ría de Huelva que han estado en funcionamiento desde el año 2007. Las estaciones seleccionadas corresponden a:

- Campus (zona urbana)
- La Rábida (zona industrial)
- Matalascañas CIECEM (zona rural)
- Los Rosales (zona urbana)

Los datos de PSD que serán utilizados correspondientes al periodo comprendido entre el 30 de diciembre de 2021 y el 8 de enero de 2024, proporcionados por el Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva.



Figura 8. Ubicación de estaciones de monitoreo provincia de Huelva (Ría de Huelva)

#### 3.2. Muestreo

Para el presente estudio, el muestreo se realizó mediante la utilización de los captadores de partículas sedimentables modelo MCV-PS dispuestos en las tres estaciones del Distrito Minero.

A través de los captadores, se obtienen las partículas que se depositan por sedimentación. La parte superior del captador consiste en un embudo con una apertura de 725,8 cm<sup>2</sup> de área que se encuentra conectado a un recipiente de recolección que consiste en una botella de polietileno de 10 litros (Figura 7 C).

Las partículas sedimentables son transferidas al recipiente de recolección mediante el lavado del embudo con 100 ml de agua MilliQ por medio de un frasco lavador, de este proceso se obtiene una solución de enjuague que corresponde a una deposición seca (DS) y de acuerdo con las condiciones climáticas las muestras contendrán además agua lluvia correspondiendo a una deposición húmeda (DH). La recolección de las muestras en las tres estaciones del Distrito se realizó cada dos semanas de forma simultánea.

La recolección, tratamiento y análisis de las muestras de las estaciones de la provincia de Huelva (Campus, La Rábida, Matalascaña - CIECEM y Los Rosales) es el mismo que ha sido empleado para las muestras de las estaciones del Distrito Minero de Riotinto.

#### 3.3. Preparación de las muestras

En una primera instancia a la solución obtenida se le realizaron mediciones de pH por medio del equipo PH25+ y conductividad mediante el equipo CRISON modelo basic 20.

Para la obtención de las partículas sólidas, la muestra obtenida de los captadores fue filtrada mediante un equipo de filtrado con una bomba de vacío y a través de filtros de fibra de cuarzo (Whatmanquartz) de diámetro 47mm (Figura 9**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) para luego proceder a su secado en una estufa a 90°C durante un mínimo de 4 horas esto último con el fin de eliminar la humedad. Los filtros blancos fueron sometidos a un choque térmico de 200°C con objeto de eliminar también los contenidos traza de componentes orgánicos.



Figura 9. Equipo de filtrado empleado en este estudio.

Los filtros con las muestras de PSD fueron acondicionados durante al menos 24h en una sala de gravimetría con control de temperatura (T  $20\pm1^{\circ}$ C) y humedad (HR 50±5%) automáticos (Figura 10). Una vez estabilizadas las muestras se mide la masa total de las partículas sedimentables, este proceso se realizó por medio del pesaje de los filtros en una balanza GRAM Serie VXI con resolución de 0.0001 g (Figura 10). Los filtros (blancos y con muestras PSD) fueron pesados hasta tres veces. Este procedimiento está basado en las pautas de pesada y control gravimétrico descritas en el Decreto 151/2006 y según la NORMA UNE-EN 12341:1999 "Determinación de la fracción PM<sub>10</sub> de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia".



**Figura 10.** Sala gravimétrica perteneciente al laboratorio de la Unidad Asociada al CSIC-UHU Contaminación Atmosférica.

Al igual que los filtros de PSD, los filtros blancos son sometidos a pesaje. Durante el proceso gravimétrico se realizó la preparación de filtros blancos que fueron precalentados a 200°C durante 4 horas y estabilizados durante 24h para su posterior pesada en la sala de gravimetría.

#### 3.4. Análisis de las muestras

Para determinar la composición química de las partículas de deposición de las muestras, se emplearon dos técnicas multielementales, espectrometría de masas (ICP-MS, elementos traza y ultratraza) y espectrometría óptica (ICP-OES, elementos mayoritarios). Previamente, se efectuó un tratamiento de ataque químico basado en el método desarrollado por Querol et al., (2002). Tanto la preparación de las muestras como el análisis mediante técnicas instrumentales se realizaron en los Servicios de Instrumentación Científica de Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva (https://uhu-ciqso.es/facilities/).

#### Digestión ácida

La digestión acida permite que los filtros, tras su análisis gravimétrico, sean totalmente disueltos en un medio ácido con el fin de lograr determinar las concentraciones de elementos mayores y traza con técnicas espectrométricas. El procedimiento consistió en una primera instancia en cortar la mitad de cada filtro, en introducirlos en una bomba de PFA (Savillex®) de 60 ml donde se les añadió 2,5 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y 5 ml de ácido fluorhídrico (HF), ambos MERCK® con una pureza SUPREPUR del 65% y 40% respectivamente. La adición de HNO<sub>3</sub> permite que se disuelva toda materia orgánica y carbonatos presentes, mientras que el HF permite la disolución de aluminosilicatos que pueden estar presentes en las muestras.

Posteriormente las bombas de PFA se introdujeron en una estufa a una temperatura de 90°C durante una noche. Una vez trascurrido el tiempo, la estufa es apagada y los Savillex se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

Luego a las bombas se les añade 2,5 ml ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) Merck® con una pureza del 60% y se depositan en una placa calefactora a 180°C hasta la evaporación total del ácido. La adición del HClO<sub>4</sub> permite digerir la materia orgánica resistente. Al final de este proceso se obtiene una "perla" a la cual se le añade 1 ml adicional de HNO<sub>3</sub> y se recupera en un matras aforado de 100 ml con el fin de obtener una muestra con una concentración del 5% de HNO<sub>3</sub> (Figura 11).



Figura 11. Bomba de PFA (Savillex®) de 60 ml en placa calefactora durante el proceso de evaporación de las muestras aciduladas.

Además de las muestras de PSD, se analizaron al mismo tiempo filtros blancos y un material standard SRM (standard reference material, NIST 1633c, ceniza volante), empleado en este tipo de muestra para verificar la precisión y exactitud de los resultados.

#### Espectrometría de masas (ICP-MS)

Esta técnica es altamente sensible y capaz de determinar de forma cuantitativa casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del Ar a concentraciones muy bajas (nanogramo/litro o parte por trillón, ppt). Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas).

El equipo donde se realizaron los análisis de ICP-MS fue AGILENT 7900®, (Figura 12), instalado en el CIQSO en el año 2015. Se trata de un equipo de última generación en ICPMS octopolar y celda de colisión con He, lo que permite minimizar cualquier tipo de interferencia atómica. Se determinaron las concentraciones de los siguientes elementos traza: <sup>7</sup>Li; <sup>9</sup>Be; <sup>11</sup>B; <sup>45</sup>Sc; <sup>51</sup>V; <sup>52</sup>Cr; <sup>59</sup>Co; <sup>60</sup>Ni; <sup>63</sup>Cu; <sup>66</sup>Zn; <sup>71</sup>Ga; <sup>72</sup>Ge; <sup>75</sup>As; <sup>82</sup>Se; <sup>85</sup>Rb; <sup>88</sup>Sr; <sup>89</sup>Y; <sup>90</sup>Zr; <sup>93</sup>Nb; <sup>95</sup>Mo; <sup>111</sup>Cd; <sup>118</sup>Sn; <sup>121</sup>Sb; <sup>133</sup>Cs; <sup>137</sup>Ba; <sup>139</sup>La; <sup>140</sup>Ce; <sup>141</sup>Pr; <sup>146</sup>Nd; <sup>147</sup>Sm; <sup>151</sup>Eu; <sup>157</sup>Gd; <sup>159</sup>Tb; <sup>163</sup>Dy; <sup>165</sup>Ho; <sup>166</sup>Er; <sup>169</sup>Tm; <sup>172</sup>Yb; <sup>175</sup>Lu; <sup>178</sup>Hf; <sup>181</sup>Ta; <sup>182</sup>W; <sup>205</sup>Tl; <sup>208</sup>Pb; <sup>209</sup>Bi; <sup>232</sup>Th; <sup>238</sup>U.

La sintonía del equipo fue realizada mediante una solución de 10 ppb de <sup>7</sup>Li, <sup>89</sup>Y y <sup>205</sup>TI. La calibración empleada fue externa con soluciones cóctel de standars multielementales CLARITAS PPT (Spex 1, 2 y 4) de 0.5 ppb, 1 ppb, 10 ppb, 50 ppb, 100 ppb y 250 ppb además de un blanco al 5% de HNO<sub>3</sub>.



Figura 12. Equipo ICP-MS AGILENT 7900® instalado en el laboratorio del CIQSO.

#### Espectrometría óptica (ICP-OES)

En lo que respecta al análisis con ICP-OES, el equipo usado fue AGILENT 5110®, (Figura 13), instalado en el CIQSO en el año 2018. Se determinaron las concentraciones de los siguientes elementos mayoritarios: Ca; S; Al; Fe; V; K; Ti; Na; Mg; Mn; Pb; Sr; Ba; Zn; Cu; Cr; Ni y P.

Se empleó una calibración externa, utilizándose para ello una solución patrón de blanco, 0.05 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm y 100 ppm. Los estándares de calibración utilizados son las soluciones mono-elementales de Agilent Technologies de 1000  $\mu$ g/ml (Ca, Cu, Fe, K, Bi, Mg, Mn, Na, Ni, P, Ti y Al) y S (100 ppm). La secuencia de análisis consistió en blanco, 0.05 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm y 100 ppm, blancos de filtros, material de referencia, muestras, blanco, monitor (std 0.5 ppm) etc. Se introdujo Y como patrón interno.



Figura 13. Equipo ICP-OES AGILENT 5110® instalado en el laboratorio del CIQSO.

La precisión y exactitud de los elementos analizados en ICP-OES e ICP-MS se encuentra en el rango de 5-10% y fueron determinadas tal como se ha comentado anteriormente mediante el análisis repetido del estándar internacional NIST 1633c (cenizas volantes) con el fin de controlar la calidad de los resultados. El límite de detección es superior a 0.1 ng/m<sup>3</sup> y 0.1  $\mu$ g/m<sup>3</sup>, para la mayor parte de los elementos traza y elementos mayoritarios analizados, respectivamente.

#### 3.5. Meteorología y orígenes de masas de aire

Se ha realizado un estudio de datos meteorológicos (temperatura, lluvia, radiación solar, dirección y velocidad del viento, humedad relativa y presión a 2 m de altura) con resolución horaria a partir del paquete History+ Meteoblue (https://www.meteoblue.com/), el cual emplea observaciones de satélite y estaciones meteorológicas simulados, permitiendo obtener una base de datos desde el año 1940.

El análisis de masas de aire se ha realizado mediante el cálculo de retrotrayectorias según el modelo hysplit (https://www.ready.noaa.gov) para un punto de coordenadas 37°N y 6°W correspondiente a Andalucía Occidental. La base de datos meteorológicos empleados ha sido GDAS (resolución 1 grado). Otras variables empleadas han sido el movimiento vertical (isentrópico), retrotrayectorias de 120 horas (5 días) y alturas de 750, 1500 y 2500 metros. Las retrotrayectorias obtenidas son diarias y con hora de llegada a 12:00h UTC.



Figura 14. Sectores de origen de retrotrayectorias de masas de aire. Atlántico Norte (AN), Atlántico Noroeste (ANW), Atlántico Oeste (AW), Norte de África (NAF), Mediterráneo (ME), Europa (EU) y Regional (RE).

# **CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En el siguiente apartado se entregan los antecedentes de la meteorología y orígenes de masas de aire del Distrito Minero y los resultados de la la determinación de los niveles de deposición y la composición química de la fracción insoluble y de metales pesados en PSD de muestras obtenidas durante el periodo de estudio que comprende los años 2022 - 2023 en las tres estaciones de la Red de calidad del aire del Distrito Minero Riotinto (Riotinto, La Dehesa y Nerva). También se incluye un análisis comparativo de los resultados de PSD obtenidos de las tres estaciones del Distrito Minero y cuatro estaciones de la provincia de Huelva (Campus, La Rábida, Matalascañas - CIECEM y Los Rosales).

#### 4.1 Meteorología y orígenes de masas de aire

En este primer apartado, se presentan los datos meteorológicos proporcionados por Meteoblue (Tabla 1) y la relación entre precipitación y temperatura (Figura 15) para la estación de Nerva durante los años 2022 – 2023.

**Tabla 1**. Temperatura (T), Iluvia (LL), radiación solar (RS), velocidad del viento (wd), dirección del viento (ws), humedad relativa (HR) y presión (P) durante el periodo 2022 - 2023. Datos Meteoblue estación de Nerva.

Mes	Т	LL	RS	wd	ws	HR	Р
	°C	mm	%	km/h	٥	W/m²	hPa
ene-22	10,1	1,6	125,1	119,3	9,9	68,5	1026,0
feb-22	12,3	10,3	155,4	157,0	8,5	64,4	1024,0
mar-22	12,2	136,8	163,0	178,2	11,6	75,9	1015,7
abr-22	14,3	56	240,7	217,3	12,1	66,9	1014,6
may-22	21,3	6,1	311,6	193,2	9,4	52,9	1016,3
jun-22	23,9	2,4	319,0	244,6	10,6	48,0	1015,3
jul-22	29,3	0	338,7	209,1	9,3	35,1	1015,6
ago-22	26,6	0,9	299,0	207,9	8,7	47,3	1013,7
sept-22	22,6	19,8	227,0	252,0	9,8	57,0	1014,8
oct-22	20,8	28	162,9	163,3	8,5	62,6	1018,5
nov-22	14,7	20,4	106,9	203,8	9,9	76,1	1020,9
dic-22	12,7	182,1	80,0	178,6	10,4	86,6	1016,9
ene-23	9,3	14	113,2	175,9	10,8	74,8	1024,8
feb-23	10,5	14,4	158,2	149,8	9,9	63,8	1022,4
mar-23	14,6	10,7	210,6	231,4	9,2	62,8	1019,5
abr-23	19,6	1,6	294,7	209,0	10,4	43,0	1015,7
may-23	20,1	44,8	285,6	225,6	9,6	53,5	1015,1
jun-23	24,9	37,8	303,7	198,4	8,6	53,5	1013,6
jul-23	27,9	0,4	341,2	253,3	9,3	39,3	1015,2
ago-23	29,0	0	308,6	235,7	9,7	34,5	1014,9
sept-23	22,2	31,6	213,0	198,8	8,4	61,8	1015,7
oct-23	20,1	129,9	149,7	197,9	10,1	67,0	1015,7
nov-23	14,0	28,6	111,6	206,7	9,4	78,0	1020,0
dic-23	10,2	31,4	97,1	154,1	7,5	79,2	1024,6
2022	18,4	464,4	211,1	193,6	9,9	61,7	1017,7
2023	18,6	345,2	215,9	203,5	9,4	59,2	1018,1
Años 2022-2023	18,5	809,6	213,5	198,5	9,6	60,5	1017,9



**Figura 15.** Relación entre precipitación (LL) y temperatura (T) durante el periodo 2022 - 2023. Datos Meteoblue estación de Nerva.

Los registros muestran que en el periodo 2022 – 2023 las precipitaciones acumuladas fueron de 809 mm y con medias que van desde 18 °C de temperatura, 213 % de radiación solar, 198 Km/h de velocidad de viento, 60 W/m<sup>2</sup> de humedad relativa y 1017,9 hPa de presión.

Loa registros de precipitación muestran una gran variabilidad a lo largo del año. Los meses más lluviosos fueron marzo y diciembre de 2022, con acumulados de 136 mm y 182 mm, respectivamente y octubre de 2023 con 129 mm. En contraste, los meses más secos se registraron en julio y agosto de ambos años, con valores prácticamente nulos, especialmente en agosto de 2023 con 0 mm.

En cuanto a las temperaturas, se observa un patrón estacional típico, con temperaturas más altas durante los meses de verano y más bajas en invierno. Las temperaturas máximas se registraron en los meses de julio 2022 y agosto de 2023, alcanzando temperaturas de 29 °C. Por el contrario, las temperaturas más bajas se registraron enero y diciembre de 2023 con 9 °C y 10 °C respectivamente correspondiendo a los meses más fríos del periodo analizado.

En la siguiente figura (Figura 16) se presenta una gráfica con la rosa de los vientos donde se indica la dirección predominante e intensidad (%) de los vientos en el periodo 2022 - 2023 en el área de estudio.



**Figura 16.** Grafica de rosa de los vientos que representa intensidad y frecuencia (%) de los vientos durante el periodo 2022 - 2023. Datos Meteoblue estación de Nerva.

La figura anterior revela una marcada predominancia de los vientos provenientes de las direcciones norte (N) y norte-noroeste (NNW) alcanzando una frecuencia máxima de 10%. Estos resultados indican que la circulación atmosférica en la zona de estudio se encuentra fuertemente influenciada por vientos predominantes desde estas direcciones.

A continuación, se presentan los resultados de los orígenes de las masas de aire en Andalucía Occidental. En la Figura 17 se presenta la evolución del origen de las masas de aire en Andalucía Occidental durante los años 2022 y 2023, así como para el período 1996-2023, mientras que en la Tabla 2 se resumen la cantidad de días al mes con orígenes de las masas de aire en Andalucía Occidental en los años 2022 y 2023.



1996-2023 Andalucía Occidental

**Figura 17.** Evolución de las masas de aire de Andalucía Occidental durante el año 2022 y 2023, y entre los años 1996-2023. Masas de aire de origen atlántico (ATL), norteafricano (NAF), mediterráneo (MED), europeo (EU) y regional (REG).

**Tabla 2.** Número de días por mes con influencia de masas de aire en Andalucía Occidental en el año 2022 - 2023.



En 2022, el origen predominante de las masas de aire fue Atlántico (ATL), con un 55% de los días del año, seguido por el Norteafricano (NAF), con un 35%. Para 2023, se observa un aumento en la frecuencia de masas de aire de origen Atlántico (ATL), alcanzando el 64% de los días del año, mientras que las de origen Norteafricano (NAF) disminuyen al 12%. Finalmente, al analizar el período comprendido entre 1996 - 2023, se confirma que el origen predominante de las masas de aire en la región es ATL, con

una frecuencia promedio del 63% de los días del año y en segundo lugar se encuentran las masas de aire de origen NAF con una frecuencia promedio del 25 %.

Por otro lado, la mayor contribución de masas de aire sahariano ocurrió en el año 2022 específicamente en octubre y julio con 28 y 17 días respectivamente, mientras que en el año 2023 ocurrieron en febrero con un total de 12 días.

#### 4.2 pH y conductividad

En la Tabla 3 se presentan los resultados de pH y conductividad ( $\mu$ S) expresados en promedio, máximos y mínimos obtenidos de las estaciones del Distrito en el periodo de estudio, mientras que en la Tabla 4 se presenta una comparativa entre el pH de las muestras de PSD en deposición seca (DS) y en deposición húmeda (DH).

**Tabla 3.** pH y conductividad ( $\mu$ S) de PSD del periodo de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones Riotinto, La Dehesa y Nerva.

			2022 - 2023	
	Estación	Riotinto	La Dehesa	Nerva
Máximo	pН	10,4	10,7	10,1
	Conductividad	496	370	237
Minima	pН	6,2	6,0	6,2
WIIIIIIO	Conductividad	10	12	11
Madia	pН	7,8	7,6	7,6
media	Conductividad	84	120	79

**Tabla 4.** Comparativa de las medias de pH de PSD del periodo de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones Riotinto, La Dehesa y Nerva entre deposición seca (DS) y deposición húmeda (DH).

		2022 - 2023	
Estación	Riotinto	La Dehesa	Nerva
DS	7,9	7,5	7,5
DH	7,6	7,8	7,7

Los datos muestran que el pH en las tres estaciones se mantiene relativamente estable a lo largo del período estudiado, oscilando en un rango predominantemente alcalino. Los valores promedio de pH se sitúan en 7,8 para Riotinto y 7,6 para La Dehesa y Nerva.

La conductividad eléctrica presenta un comportamiento distinto que el pH, observándose una mayor variabilidad entre estaciones. La Dehesa destaca por presentar los valores de conductividad más elevados (120  $\mu$ S), seguido por Riotinto (84  $\mu$ S) y Nerva (79  $\mu$ S) lo que indicaría que La Dehesa es la estación que presenta mayores concentraciones de iones disueltos.

Por otro lado, al comparar el comportamiento del pH entre las muestras de deposición seca (DS) y deposición húmeda (DH), se observa que no existen diferencias

significativas entre sus promedios. Ambos tipos de muestras mantienen un rango alcalino similar, con una muy leve disminución en el pH en las muestras de DH (7,5 - 7,9 para DS y 7,6 - 7,8 para DH) esto a pesar de que las muestras de DH al contener agua lluvia contienen una mayor deposición de partículas. Sin embargo, los resultados muestran que dicho proceso no afecta de manera significativa el pH de las muestras en el Distrito minero (Tabla 1 y Tabla 3).

En las figuras a continuación, se muestra la evolución temporal del pH y conductividad de las tres estaciones analizadas.





**Figura 18.** Variación temporal de pH y conductividad ( $\mu$ S) de PSD del periodo de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones Riotinto (R), La Dehesa (D) y Nerva (N).

Existe una considerable variabilidad en los valores de pH a lo largo del periodo, caracterizada por la presencia de picos que indican cambios repentinos en la acidez o alcalinidad del medio. Por otro lado, el comportamiento entre estaciones es relativamente similar con muy pocas diferencias. En cuanto a la variabilidad estacional, se observa que en las tres estaciones evaluadas en los meses de enero, octubre y noviembre ocurren mayores variaciones acido-básico de pH. El análisis de la conductividad muestra una alta variabilidad temporal en las tres estaciones a lo largo del periodo de estudio. Se observa que los patrones generales de la conductividad son similares entre las estaciones. En cuanto a la variabilidad estacional, los valores de conductividad más altos se produjeron en los meses de mayo, junio y julio en la estación de La Dehesa y agosto en la estación de Riotinto y Nerva. Los patrones estacionales coinciden con el periodo invernal, caracterizado por una mayor frecuencia de precipitaciones cargadas de material particulado.

#### 4.3Tasa de deposición

En la Tabla 5 se muestran los resultados de las tasas de deposición seca (DS), húmeda (DH) y total en el periodo de estudio expresados en g/m<sup>2</sup> año y mg/m<sup>2</sup> día. Adicionalmente se incluye el total de días muestreados, promedio y desviación estándar (SD), mientras que la representación gráfica de las variaciones temporales de las tasas de deposición de las tres estaciones analizadas se muestra en la Figura 19. Por otro lado, en la Figura 20 se muestra de manera grafica los resultados del análisis del perfil estacionario.

		2022 - 2023	
Estación	Riotinto	La Dehesa	Nerva
Total días muestreo	735	739	739
DS total (g/m <sup>2</sup> )	13,3	63,4	18,8
DH total (g/m <sup>2</sup> )	19,4	123,2	28,0
Tasa de deposición total (g/m²)	35,4	186,6	46,8
Tasa de deposición día (mg/m² día)	48,2	252,5	63,3
Promedio tasa de deposición (g/m <sup>2</sup> año)	17,7	93,3	23,4
SD (g/m² año)	0,6	2,5	0,9

**Tabla 5**. Tasa de deposición de PSD seca (DS), húmeda (DH) y total (g/m<sup>2</sup>; g/m<sup>2</sup> año; mg/m<sup>2</sup> día) del periodo de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones Riotinto, La Dehesa y Nerva.



**Figura 19.** Variación temporal de la tasa de deposición (g/m<sup>2</sup>) de PSD del periodo de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones Riotinto, La Dehesa y Nerva.



**Figura 20.** Tasas de deposición de PSD (g/m<sup>2</sup>) estacional del periodo de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones Riotinto, La Dehesa y Nerva.

En las tres estaciones las tasas de deposición húmeda (19 g/m<sup>2</sup> Riotinto, 123 g/m<sup>2</sup> La Dehesa, 28 g/m<sup>2</sup> Nerva) fueron superiores a las tasas de deposición seca (13 g/m<sup>2</sup> Riotinto, 63 g/m<sup>2</sup> La Dehesa, 18 g/m<sup>2</sup> Nerva), lo que confirma la influencia de la lluvia en la deposición de PSD en la Zona.

De las tres estaciones, La Dehesa registró la mayor tasa de deposición en el periodo de estudio con 186 g/m<sup>2</sup>, significativamente superior a los registrados en Nerva (46 g/m<sup>2</sup>) y Riotinto (35 g/m<sup>2</sup>). Esta diferencia, superior a 100 g/m<sup>2</sup>, revela una acumulación de material particulado considerablemente mayor en la zona de La Dehesa en comparación con las otras estaciones del distrito.

En cuanto a la variabilidad de los datos, la desviación estándar (SD) es superior en La Dehesa (2,5 g/m<sup>2</sup> año) en comparación con las otras estaciones. Este resultado indica que existe una variabilidad en los datos, reflejando la presencia de concentraciones extremas a lo largo del tiempo de estudio.

Al realizar una comparativa de los resultados de las tasas de deposición de las tres estaciones analizadas en el presente estudio con los rangos de deposición (10 - 55 g/m<sup>2</sup> periodo 2016 - 2017) de las 15 estaciones de la Red DONAIRE (Pey et al. 2020), La Dehesa destaca por presentar la tasa de deposición más alta.

Por otro lado, los resultados de las tasas de deposición de la estación de Nerva en el periodo 2022 - 2023 (46 g/m<sup>2</sup>) resultaron ser superiores a las registradas en cinco estaciones del municipio de Nerva en el periodo de inactividad minera 2009 – 2011 (18 a 43 g/m<sup>2</sup>) informadas por Castillo et al. (2013a), lo que indica que la reactivación miera provoca un incremento en la cantidad de material depositado en esta área.

Al realizar un análisis del perfil estacionario (Figura 20), se observa que las tasas de las tres estaciones varían dependiendo de cada estación. La estación La Dehesa

registro mayores tasas de deposición durante los meses de agosto y octubre, mientras que Riotinto mostró sus mayores tasas en marzo y abril y Nerva en junio.

Como se ha informado, los datos preliminares sugieren una relación entre la ocurrencia de precipitaciones y las tasas de deposición. La ocurrencia de lluvias en marzo, abril, diciembre y octubre coincide con los picos de deposición en Riotinto (marzo y abril) y La Dehesa (octubre).

Por otro lado, si bien la estación La Dehesa destaca por presentar los mayores niveles de deposición de las tres estaciones evaluadas, los valores registrados no superaron el límite de emisión de 300 mg/m<sup>2</sup> día establecido para las emisiones no canalizadas de partículas (Decreto 151/2006). Sin embargo, es importante destacar que los valores obtenidos en La Dehesa se encuentran a tan solo 47,5 mg/m<sup>2</sup> por debajo de este límite, lo que indica una situación cercana a la superación (Tabla 5).

#### Contribución de masas de aire de origen norteafricano a los niveles de PSD

Un factor importante a considerar son las intrusiones de polvo de origen sahariano que podrían contribuir en las tasas de deposición registradas en las estaciones del Distrito. Las masas de aire norteafricanas son más frecuentes en los meses de verano, con especial incidencia en los meses de febrero y marzo especialmente en la zona de estudio (Rodríguez y López-Darias, 2024). En la Figura 21 se presentan la distribución estacional de las masas de aire de origen atlántico y norteafricano.



**Figura 21.** Variación temporal de masas de aire de origen atlántico (ATL) y norteafricano (NAF) estacional del periodo de muestreo 2022 – 2023.

De acuerdo con la figura anterior y el análisis realizado en el apartado 4.1, las masas de aire de origen norteafricano ocurrieron con mayor frecuencia durante el año 2022, en los meses de marzo, mayo, julio y octubre.

Lo anterior es respaldado por los datos de AEMET (2022). En marzo del 2022, entre los días 14 y 16, se produjo un evento de gran intensidad en la península ibérica,

considerado como extraordinario (Figura 22). Las otras intrusiones informadas, pero de menor intensidad fueron en los días 2 - 29 de octubre, 15 – 20 de mayo y 10 – 23 de julio de 2022 (UHU AEROSOL, 2022). Los episodios de intrusión de polvo sahariano registrados en marzo, mayo, junio y octubre coinciden en parte con los tasas de deposición más altas registradas en Riotinto (marzo y abril) y Nerva (junio).



**Figura 22.** Intrusión sahariana del día 16 de marzo de 2022, de acuerdo con análisis de AOD de 550 nm del modelo C-IFS a las 00 UTC (AEMET, 2022).

#### Contribución de las operaciones mineras en los niveles de PSD

La Dehesa muestra altas concentraciones durante todo el año en comparación con Nerva y Riotinto, interpretándose inicialmente por su proximidad a las instalaciones mineras. Estudios previos han demostrado que las proximidades a los residuos mineros pueden contribuir en la deposición de material particulado. La segregación de partículas especialmente durante eventos de viento, puede dar lugar a la resuspensión de partículas y a su dispersión a lo largo del distrito (Castillo et al., 2013a), contribuyendo a los picos de deposición observados. Concretamente se ha observado en días puntuales con alta velocidad del viento, ya que, a pesar del riego, de las pisas, las partículas existentes en los bancales, terraplenes y depósitos de estériles, puede resuspenderse y transportarse en función de la dirección del viento a las estaciones estudiadas.



**Figura 23.** Fotografías de operaciones mineras que liberan polvo a la atmosfera (fotografías adaptadas desde Boente et al., 2022).

Si bien los eventos de intrusión de polvo sahariano coinciden en parte con los episodios críticos de deposición, no todos los picos pueden atribuirse únicamente a este fenómeno natural. Como se ha mencionado a lo largo del informe las emisiones locales producidas por las actividades mineras pueden jugar un papel importante en las tasas de deposición de PSD. Los ratios de elementos mayoritarios y traza (Pb/Al, As/Al, Cu/Al, Zn/Al, Fe/Al, Mn/Al y Ca/Al) en las estaciones de Nerva, La Dehesa y Riotinto muestran una mayor influencia de las actividades mineras locales en comparación con la influencia del polvo sahariano (Tabla 6).

		2022 -2023	
Estaciones	NERVA	LA DEHESA	RIOTINTO
Pb/Al	0,009	0,010	0,008
As/Al	0,003	0,005	0,002
Cu/Al	0,037	0,072	0,030
Zn/Al	0,034	0,037	0,029
Fe/Al	0,953	1,724	0,784
Mn/Al	0,013	0,019	0,011
Ca/Al	0.096	0.036	0 135

**Tabla 6**. Ratios de elementos mayoritarios y traza de las estaciones de Nerva, La Dehesa y Riotinto en el periodo 2022 -2023.

De acuerdo con la tabla anterior, los ratios de Fe/Al son los más altos en todas las estaciones, especialmente en La Dehesa (1,724 g/m<sup>2</sup>) y Nerva (0,953 g/m<sup>2</sup>), lo que evidencia una influencia significativa de actividades mineras locales, dado que el hierro es un componente abundante en los suelos y minerales explotados en la región.

Los ratios de Cu/Al en La Dehesa (0,072 g/m<sup>2</sup>) y Nerva (0,037 g/m<sup>2</sup>), también apuntan a emisiones asociadas a la minería de cobre, aunque sus valores son menores en comparación con Ca/Al, de 0,135 g/m<sup>2</sup> en Riotinto y 0,096 g/m<sup>2</sup> en Nerva. La relación Ca/Al suele estar asociada al polvo sahariano, sin embargo, al realizar un análisis en conjunto con los ratios Fe/Al se muestra que la influencia predominante sigue siendo asociada a las actividades mineras típicas del distrito. La composición química de componentes mayoritarios y traza de PM<sub>10</sub> en las tres estaciones del Distrito Minero se informan en mayor profundidad en los apartados 4.4 y 4.5.

# Comparativa de tasas de deposición distrito minero v/s tasas de deposición provincia de Huelva

En la Tabla 7 y Figura 24 se presenta una comparación entre los resultados del presente estudio con las tasas de deposición de las estaciones de la provincia de Huelva (Campus el Carmen, Los Rosales, CIECEM y La Rábida) durante el mismo periodo de estudio (30/12/2021 – 23/12/2022 y 23/12/2022 – 04/01/2024) aportados por el Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva.

**Tabla 7.** Tasas de deposición del presente estudio v/s tasa de deposición de estaciones de la provincia de Huelva en el periodo 2022-2023 (datos aportados por CIQSO, Universidad de Huelva).

		2022 - 2023							
	Di	istrito minero	)	Provincia de Huelva					
Estación	Riotinto	La Dehesa	Nerva	Campus	Los Rosales	CIECEM	La Rábida		
Tasa de deposición total (g/m²)	35,4	186,6	46,8	58,0	53,2	35,0	57,2		
Promedio tasa de deposición (g/m <sup>2</sup> año)	17,7	<mark>93,3</mark>	23,4	29,0	26,6	17,5	28,6		
SD (g/m² año)	0,6	2,5	0,9	1,1	0,9	0,6	1,1		



**Figura 24.** Variación temporal de la tasa de deposición (g/m<sup>2</sup>) de PSD del periodo de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones del distrito minero y de Huelva (datos aportados por CIQSO, Universidad de Huelva).

Los resultados obtenidos indican que la estación La Dehesa, situada en pleno distrito minero, presenta una tasa media superior a las estaciones de la provincia de Huelva (186 g/m<sup>2</sup> año), mientras que las estaciones de Riotinto y CIECEM presentan características similares en términos de media (17,7 g/m<sup>2</sup> año y 17,5 g/m<sup>2</sup> año respectivamente). Lo mismo sucede con la tasa de deposición media de Nerva (23,4 g/m<sup>2</sup> año) la cual muestra cierta similitud con las tasas de deposición de las estaciones de Los Rosales y La Rábida (26,6 y 28,6 g/m<sup>2</sup> año respectivamente).

Resulta llamativo que la estación de La Dehesa, ubicada en una zona con una importante actividad minera, presente niveles de deposición superiores a las estaciones situadas en la provincia de Huelva especialmente a las situadas en el área industrial, tales como la fundición de cobre, producción de ácido fosfórico, refinación de crudo, producción de celulosa y un intenso tráfico portuario. Estos resultados ponen en evidencia que las fuentes de emisión de partículas ubicadas en o cercanas a La Dehesa provocan mayores cantidades de material particulado en comparación con las fuentes emisoras de las zonas industriales de Huelva.

#### 4.4Composición química (elementos mayoritarios)

La determinación de la concentración de los elementos mayoritarios en PSD de las estaciones analizadas fue determinada por medio de la técnica analítica ICP-OES de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 0. En la Tabla 8 se representan las concentraciones en mg/m<sup>2</sup> año de los elementos mayoritarios mediante una escala de color.

Ectopión	NERVA				LA DEHESA				RIOTINTO			
LStacion	2022	2023	2022-2	2023	2022	2023	2022-2	023	2022	2023	2022-2	023
mg/m² año	Suma	Suma	Media	SD	Suma	Suma	Media	SD	Suma	Suma	Media	SD
AI	2.220	1.003	1.611	68	1.756	202	980	155	1.888	368	1.096	50
Ca	238	70	154	8	898	174	534	9	685	138	496	9
Fe	2.046	1.026	1.536	67	1.933	567	1.418	277	867	248	545	28
к	484	201	342	16	470	63	268	24	498	103	289	14
Mg	532	223	377	17	400	57	221	56	432	90	259	11
Mn	28	13	21	1	15	3	10	3	17	4	10	0
Na	119	64	91	3	95	65	79	4	96	73	86	2
Р	40	27	33	1	207	60	138	2	44	13	31	1
s	355	264	309	14	1.241	442	1.058	109	35	72	49	5
ті	347	341	344	14	528	161	384	15	280	75	187	9

Tabla 8.	Representación	de concentraciones	(mg/m² año)	de elementos	mayoritarios e	en PSD	en un
mapa de	calor para el peri	odo 2022 y 2023.					

Las concentraciones medias más altas de los elementos mayoritarios analizados corresponden a Al (1611 mg/m<sup>2</sup> año) y Fe (1536 mg/m<sup>2</sup> año) en la estación de Nerva, Fe (1418 mg/m<sup>2</sup> año) y S (1058 mg/m<sup>2</sup> año) en La Dehesa y Al (1096 mg/m<sup>2</sup> año) en la estación de Riotinto. Además, otros elementos que presentaron concentraciones notables fueron Ca en La Dehesa (534 mg/m<sup>2</sup> año) y en Riotinto (496 mg/m<sup>2</sup> año), K en Nerva (342 mg/m<sup>2</sup> año) y Ti en La Dehesa (384 mg/m<sup>2</sup> año). De las tres estaciones las medias más elevadas se registraron en la estación de Nerva con elevadas concentraciones en Al (1611 mg/m<sup>2</sup> año) y Fe (1536 mg/m<sup>2</sup> año).

La presencia de los elementos como el Al, Fe, Ca y K, son típicos del distrito minero de Riotinto y se derivan de la resuspensión local de polvo (Vázquez-Arias et al., 2022), junto con Mn que se presenta dada las operaciones mineras desarrolladas en el distrito (Boente et al., 2022), adicionalmente el Fe y el S son componentes típicos de los principales sulfuros presentes en los desechos mineros (Romero et al., 2006), mientras que el Ti es un elemento típico de los suelos arcillosos relacionados con minerales portadores de hierro, como la pirita (Mclaughlin, 1954).

En general, los resultados revelan una tendencia decreciente en las concentraciones en la mayoría de los elementos mayoritarios en el periodo 2023 respecto al 2022. En cuanto a la desviación estándar (SD), La Dehesa presenta los valores de SD más altos, especialmente en Al (155 mg/m<sup>2</sup> año), Fe (277 mg/m<sup>2</sup> año) y S (109 mg/m<sup>2</sup> año) lo que sugiere una gran variabilidad consecuencia de la presencia de concentraciones extremas a lo largo del periodo de estudio.

Estos resultados mantienen a La Dehesa como la estación que presenta las concentraciones más altas de todos los elementos, especialmente para Al, Fe, K, Mn y S. En lo que respecta a los elementos restantes, Ti y Ca, estos poseen un comportamiento relativamente parecido en las tres estaciones evaluadas. Por otro lado, los siete elementos que presentaron las concentraciones más altas tienen comportamientos muy similares en Riotinto y Nerva lo que estaría relacionado a que son las estaciones más alejadas de la mina.

La variación temporal de los elementos mayoritarios en PSD que presentaron las mayores concentraciones (Al, Fe, Ca, K, Mn, S y Ti) a lo largo del periodo de estudio se presenta en la Figura 25.





**Figura 25.** Diagramas de variación temporal de las concentraciones de elementos mayoritarios (mg/m<sup>2</sup>) en PSD en los periodos de muestreo 2022 - 2023 en las tres estaciones estudiadas.

En general los elementos mayoritarios no exhibieron un patrón estacional claro excepto Ca y K que mostraron concentraciones más altas en primavera y verano, si bien estos elementos son típicos del distrito puesto que derivan de la resuspensión local de polvo (Vázquez-Arias et al., 2022) también son característicos de las intrusiones de polvo sahariano (Rodríguez et al., 2001) lo que sugiere su presencia estacional debido a ciertas intrusiones saharianas que pudieron presentarse en la zona.

# Comparativa de tasas de deposición distrito minero v/s tasas de deposición provincia de Huelva

En la Figura 26 se presenta una comparación entre los resultados del presente estudio con las concentraciones de elementos mayoritarios en PSD de las estaciones de la

provincia de Huelva (Campus el Carmen, Los Rosales, CIECEM y La Rábida) durante el mismo periodo de estudio (30/12/2021 – 23/12/2022 y 23/12/2022 – 04/01/2024) aportados por el Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva.





**Figura 26.** Comparativa de la variación temporal de las concentraciones de elementos mayoritarios (mg/m<sup>2</sup>) en PSD en los periodos de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones del distrito minero y Huelva (datos aportados por CIQSO, Universidad de Huelva).

Los resultados revelan un comportamiento similar entre las estaciones de Nerva y Riotinto y las estaciones evaluadas en Huelva, mientras que La Dehesa vuelve a posicionarse como la zona donde se presentan las concentraciones más elevadas Estas diferencias son notables al observar las concentraciones para AI, Fe, K, Mn y S. Sin embargo, esta superioridad no se ve reflejada en Ca y Ti.

El caso particular de Ca, se ha asociado este elemento a la composición típica del fosfoyeso, residuo industrial acumulado cerca de la estación Campus, lo que podría explicar sus altas concentraciones en dicha estación. Ti por su parte también es asociado a los residuos de fosfoyeso (Castillo et al., 2013b) y a suelos arcillosos relacionados con minerales portadores de hierro, como la pirita (Mclaughlin, 1954), no obstante, a diferencia del Ca, la distribución del Ti en las distintas estaciones no presenta un patrón claro, lo que dificulta atribuir su presencia a una única fuente.

#### 4.5Composición química (elementos traza)

La determinación de la concentración de los elementos traza en PSD de las estaciones analizadas, fue determinada por medio de la técnica analítica ICP-MS de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 0. En la Tabla 9 se representan las concentraciones en mg/m<sup>2</sup> de los elementos traza mediante una escala de color.

	NERVA				LA DEHESA				BIOTINTO			
Estación	2022 2023 2022-2023			2022 2023 2022-2023			2022 2023 2022-2023					
mg/m² año	Suma	Suma	Media	SD	Suma	Suma	Media	SD	Suma	Suma	Media	SD
Li	1,7	0,5	1,1	<0,1	6,4	4,9	5,6	0,2	0,9	0,3	0,6	<0,1
Be	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
в	24,1	8,3	16,2	1,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,2	<0,1	1,1	0,2
Sc	0,5	0,2	0,3	<0,1	1,1	0,9	1,0	<0,1	0,3	0,1	0,2	<0,1
v	3,1	1,1	2,1	0,1	5,2	4,7	4,9	0,2	2,1	0,8	1,5	<0,1
Cr	2,8	0,9	1,8	0,1	3,9	3,5	3,7	0,1	1,8	0,9	1,4	<0,1
Co	2,8	1,1	1,9	<0,1	7,7	6,5	7,1	0,2	1,4	0,6	1,0	<0,1
Ni	1,5	0,4	1,0	<0,1	2,0	3,0	2,5	<0,1	0,9	0,3	0,6	<0,1
Cu	82,6	38,1	60,4	4,0	508,0	294,3	401,1	12,2	29,8	33,8	31,8	1,7
Zn	75,3	33,7	54,5	2,3	234,5	174,9	204,7	5,8	38,6	23,1	30,8	1,2
Ga	0,9	0,3	0,6	<0,1	2,7	2,1	2,4	<0,1	0,5	0,2	0,4	<0,1
Ge	0,2	<0,1	0,1	<0,1	0,6	0,4	0,5	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
As	5,4	3,3	4,4	0,2	27,7	23,0	25,3	0,8	2,2	1,5	1,8	<0,1
Se	0,2	<0,1	0,1	<0,1	0,6	0,5	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
RЬ	2,9	1,1	2,0	<0,1	4,8	3,6	4,2	<0,1	1,8	0,6	1,2	<0,1
Sr	3,2	0,9	2,0	0,1	4,9	3,2	4,1	0,1	3,0	1,9	2,4	0,2
Y	1,0	0,4	0,7	<0,1	3,0	2,4	2,7	<0,1	0,6	0,3	0,4	<0,1
Zr	6,9	3,8	5,3	0,2	12,5	9,6	11,0	0,3	4,3	2,9	3,6	0,1
NЬ	0,7	0,4	0,5	<0,1	1,0	0,7	0,9	<0,1	0,5	0,3	0,4	<0,1
Mo	0,8	0,2	0,5	<0,1	0,7	0,5	0,6	<0,1	0,2	<0,1	0,1	<0,1
Cd	0,2	<0,1	0,1	<0,1	0,6	0,5	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Sn	0,8	0,4	0,6	<0,1	3,2	3,1	3,1	<0,1	0,3	0,3	0,3	<0,1
Sb	2,5	1,3	1,9	0,1	16,4	14,5	15,4	0,5	0,7	0,6	0,6	<0,1
Cs	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	0,2	0,3	<0,1	<0,1	≪0,1	<0,1	<0,1
Ba	28,3	15,3	21,8	0,7	92,3	97,9	95,1	2,6	20,8	10,6	15,7	1,0
La	1,4	0,5	1,0	<0,1	4,0	2,9	3,5	0,1	0,8	0,3	0,6	<0,1
Ce	3,0	1,1	2,0	<0,1	8,6	6,3	7,5	0,2	1,7	0,6	1,2	<0,1
Pr	0,3	0,1	0,2	<0,1	1,0	0,7	0,9	<0,1	0,2	<0,1	0,1	<0,1
Nd	1,3	0,5	0,9	<0,1	3,7	2,7	3,2	<0,1	0,7	0,3	0,5	<0,1
Sm	0,2	<0,1	0,2	<0,1	0,8	0,6	0,7	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Eu	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Gd	0,3	<0,1	0,2	<0,1	0,8	0,6	0,7	<0,1	0,1	<0,1	0,1	<0,1
ть	<0,1	<0,1	⊲0,1	⊲0,1	<0,1	⊲0,1	<0,1	<0,1	≪0,1	⊲0,1	⊲0,1	⊲0,1
Бу	0,2	<0,1	0,1	<0,1	0,6	0,4	0,5	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ho	<0,1	<0,1	⊲0,1	⊲0,1	<0,1	⊲0,1	<0,1	⊲0,1	<0,1	⊲0,1	⊲0,1	<0,1
Er	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	0,3	0,3	<0,1	<0,1	≪0,1	<0,1	<0,1
Im	<0,1	<0,1	⊲0,1	⊲0,1	<0,1	⊲0,1	<0,1	<0,1	<0,1	⊲0,1	⊲0,1	⊲0,1
YP	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	0,2	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Lu	<0,1	<0,1	<0,1	⊲0,1	<0,1	≪0,1	<0,1	⊲0,1	<0,1	≪0,1	⊲0,1	<0,1
	0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,3	0,2	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
la	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	0,4	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
W T	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	0,5	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,2	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
РЬ	16,6	11,5	14,1	0,5	60,2	54,2	57,2	1,3	9,7	7,6	8,7	0,2
BI	0,4	0,2	0,3	<0,1	1,8	1,7	1,7	<0,1	0,1	0,2	0,2	<0,1
lin	0,4	0,2	0,3	<0,1	1,2	0,8	1,0	<0,1	0,2	<0,1	0,2	<0,1
10	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	0,3	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

**Tabla 9.** Mapa de calor para los elementos traza identificados en PSD del periodo de muestreo 2022 y 2023.

Las concentraciones medias más altas de los elementos traza analizados corresponden a Cu (60,4 mg/m<sup>2</sup> año), Zn (54,5 mg/m<sup>2</sup> año), Ba (21,8 mg/m<sup>2</sup> año) y B (16,2 mg/m<sup>2</sup> año) en la estación de Nerva, Cu (401,1 mg/m<sup>2</sup> año), Zn (204,7 mg/m<sup>2</sup> año), Ba (95,1 mg/m<sup>2</sup> año), Pb (57,2 mg/m<sup>2</sup> año) y As (25,3 mg/m<sup>2</sup> año) en La Dehesa y Cu (31,8 mg/m<sup>2</sup> año), Zn (30,8 mg/m<sup>2</sup> año) y Ba (15,7 mg/m<sup>2</sup> año) en Riotinto. Cabe destacar que los elementos de tierras raras, específicamente el terbio (Tb), holmio (Ho), tulio (Tm) y lutecio (Lu), indicados en color rojo, no fueron detectados en ninguna de las muestras de PSD analizadas.

Las medias del 2022 – 2023 indican niveles elevados de Cu y Zn en el área de estudio como un patrón general. Las concentraciones de estos metales son espacialmente altas en la estación La Dehesa (Cu 401,1 mg/m<sup>2</sup> año y Zn 204,7 mg/m<sup>2</sup> año).

Los elementos potencialmente tóxicos identificados como el Zn, Pb, Cu, Sb y As son comúnmente asociados a minerales sulfurados que están presentes en los desechos mineros (Romero et al., 2006) al igual que el Ba que se encuentra comúnmente presente en las operaciones mineras desarrolladas en el distrito (Boente et al., 2022).

Una comparación general entre el periodo 2022 y 2023 refleja que durante el periodo 2023 hay una tendencia general de reducción de mayoría de las concentraciones. Destacando la Estación Nerva en donde se presentó una disminución en las concentraciones en todos los elementos trazas analizados. La desviación estándar (SD) resulto ser relativamente baja para la mayoría de los elementos traza, lo que sugiere una variabilidad moderada con extremos cercanos a la media.

A continuación, en la Figura 27, se presenta la variación temporal de los elementos traza en PSD que presentaron las mayores concentraciones (Cu, Zn, Ba, Pb, As y Sb) a lo largo del periodo de estudio.





**Figura 27**. Diagramas de variación temporal de las concentraciones de elementos traza (mg/m<sup>2</sup>) en PSD en los periodos de muestreo 2022 - 2023 en las tres estaciones estudiadas

Los resultados obtenidos confirman la tendencia observada, destacando a la estación de La Dehesa como la que presenta las concentraciones más elevadas de elementos como Cu, Ba, Pb, As y Sb. Si bien La Dehesa también presenta los niveles más altos de Zn, es importante destacar que tanto Riotinto como Nerva muestran concentraciones relativamente elevadas de este elemento.

Por otro lado, los seis elementos que presentaron las concentraciones más altas tienen comportamientos muy similares en Riotinto y Nerva lo que estaría relacionado a que son las estaciones más alejadas de la mina. Adicionalmente, la formación de capas impermeables por la acción de óxidos de hierro, en los relaves mineros de la zona, podría explicar en parte las bajas concentraciones de metales encontradas en las estaciones de Nerva y Riotinto. Estas capas, al ser impermeables, limitan la liberación de partículas al aire, reduciendo así la exposición a metales tóxicos (Graupner et al., 2007).

Los elementos traza graficados no presentan un patrón estacional claro, se aprecian picos y valles de manera aparentemente aleatoria a lo largo del periodo de estudio.

# Comparativa de tasas de deposición distrito minero v/s tasas de deposición provincia de Huelva

En la Figura 28 se presenta una comparación entre los resultados del presente estudio con las concentraciones de elementos traza en PSD de las estaciones de la provincia de Huelva (Campus el Carmen, Los Rosales, CIECEM y La Rábida) durante el mismo periodo de estudio (30/12/2021 – 23/12/2022 y 23/12/2022 – 04/01/2024) aportados por el Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO) de la Universidad de Huelva.



43

Universidad Internacional de Andalucía, 2025



**Figura 28**. Comparativa de la variación temporal de las concentraciones de elementos traza (mg/m<sup>2</sup>) en PSD en los periodos de muestreo 2022 - 2023 en las estaciones del distrito minero y Huelva (datos aportados por CIQSO, Universidad de Huelva).

Al contrastar las concentraciones de elementos trazas en PSD se observa que si bien la estación de La Dehesa mantiene las concentraciones más elevadas para Zn, Ba, As y Sb esta superioridad no es muy amplia en relación a las estaciones de Huelva (Campus el Carmen, Los Rosales, CIECEM y La Rábida). En cuando al Cu, es la estación de La Rábida quien registra los valores más altos, superando a La Dehesa.

Este patrón es consistente con la proximidad de las estaciones de Campus el Carmen, Los Rosales, CIECEM y La Rábida al núcleo industrial de Huelva, una región caracterizada por una elevada densidad de actividad industrial y una notable influencia de las emisiones provenientes de dicho sector (Castillo et al., 2013a).

Además, las elevadas concentraciones de Cu en la estación La Rabida se asocian estrechamente a la presencia de una de las mayores fundiciones de Cu del mundo, situada en el polígono industrial. Esta instalación emite cantidades significativas de Cu a la atmósfera, junto con otros elementos como As, Zn y Pb, lo que contribuye a las altas concentraciones observadas en la zona (Sánchez de la Campa et al., 2011).

## **5 CONCLUSIONES**

Los resultados de este estudio de niveles de PSD en las estaciones de Nerva, Minas de Riotinto y La Dehesa reflejan que la estación La Dehesa registró las tasas de deposición más elevadas a lo largo del periodo de estudio superando incluso a las tasas de deposición las áreas industriales de Huelva, lo cual resulta llamativo dado que en dicha zona industrial se concentran diversas actividades con potencial contaminante. Los episodios críticos de tasas de deposición y las altas concentraciones de metales pesados potencialmente peligrosos para la salud están en mayor medida ligadas a las actividades mineras. Los resultados revelaron la presencia de altas concentraciones de elementos mayoritarios tales como AI, Fe, Ca, K, Mn, S y Ti, estos elementos se asocian típicamente al distrito minero debido a operaciones mineras, desechos mineros y suelos arcillosos. Los elementos trazas que se identificaron en altas concentraciones correspondieron al Cu, Zn, Ba, Pb, As y Sb los cuales suelen ser relacionados con minerales sulfurados presentes en los desechos mineros y operaciones mineras del distrito.

Los resultados resaltan la importancia de potenciar las medidas de control y mitigación para reducir los impactos ambientales asociados a la actividad minera en la región.

### 6 **REFERENCIAS**

- Adamson, I.Y.R, Prieditis, H., Hedgecock, C., Vincent, R. (2000). Zinc is the toxic factor in the lung response to an atmospheric particulate sample. Toxicology and Applied Pharmacology 166, 111-119 pp.
- AEMET. (2024). Valores climatológicos normales. Huelva, Ronda Este. España. https://www.aemet.es/es/serviciosclimaticos/datosclimatologicos/valoresclimat

ologicos?I=4642Eyk=undefined

- AEMET (2022). Informe acerca de la intrusión de polvo de origen sahariano sobre el territorio peninsular español entre los días 14 y 16 de marzo de 2022. https://www.aemet.es/documentos/es/conocermas/recursos\_en\_linea/publicac iones\_y\_estudios/estudios/Polvo\_Atmosferico/informe-intrusionPolvo-web-AEMET.pdf
- Alloway BJ, Ayres DC. (1997). Chemical principles of environmental pollution. New York: Blackie Academic y Professional. 101, 161 pp.
- Atalaya Mining (2023). Preliminary Economic Assessment Proyecto Riotinto | Riotinto District Huelva Province, Spain. 166 pp.
- Atalaya Mining (2024). Informe de sostenibilidad 2023. España. 180 pp.
- Bell, F.G., Bullock, S.E.T., H " albich, T.F.J., Lindsay, P. (2001). Environmental impacts associated with an abandoned mine in the Witbank Coalfield, South Africa. Int. J. Coal Geol. 45, 195–216 pp.
- Boente, C., Mill´an-Martínez, M., Sánchez de la Campa, A.M., S´anchez-Rodas, D., de la Rosa, J.D. (2022). Physicochemical assessment of atmospheric particulate matter emissions during open-pit mining operations in a massive sulphide ore exploitation. Atmos. Pollut. Res. 13, 101391 https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101391.
- Castillo, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., González-Castanedo, Y., Fernández Caliani, J.C., González, I., Romero, A. (2013a). Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). Sci. Total Environ. 449, 363–372 pp.
- Castillo, S., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R. (2013b). Heavy metal deposition fluxes affecting an Atlantic coastal area in the southwest of Spain. Atmos. Environ. 77, 509–517pp.

- Chen, B., Kan, H. (2008). Air pollution and population health: a global challenge. *Environ Health Prev Med* 13, 94–101 pp
- Csavina J, Field J, Taylor MP, Gao S, Landázuri A, Betterton EA, et al. (2012) A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. Sci Total Environ, 433, 58–73 pp.
- Davis Jr., R., Welty, A., Borrego, J. et al. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. Environmental Geology 39, 1107–1116 (2000). https://doi.org/10.1007/s002549900096.
- Decreto 151/2006, de 25 de julio, por el que se establecen los valores límite y la metodología a aplicar en el control de las emisiones no canalizadas de partículas por las actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía, n. 147 de agosto de 2006.
- Decreto 239/2011, de 12 de julio, por el que se regula la calidad del medio ambiente atmosférico y se crea el Registro de Sistemas de Evaluación de la Calidad del Aire en Andalucía. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía, n. 152 de 04 de agosto de 2011.
- Directiva (UE) 2024/2881 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2024, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, Diario Oficial de la Unión Europea, n. 2881, de 20 de noviembre de 2024.
- Directiva (UE) 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. Diario Oficial de la Unión Europea, n. 23, de 26 de enero de 2005.
- Directiva (UE) 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Diario Oficial de la Unión Europea, n. 152, de 11 de junio de 2008.
- Escudero, M., Castillo, S., Querol, X., Ávila, A., Alarcón, M., Viana, M.M., Alastuey, A., Cuevas, E., Rodríguez, S. (2005). Wet and dry African dust episodes over Eastern Spain. Journal of Geophysical Research 110 (D18S08), 10.1029 pp.
- Fernández-Caliani, J.C., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Castillo, S. (2013). Mineralogy of atmospheric dust impacting the Rio Tinto mining area (Spain) during episodes of high metal deposition. Mineral. Mag. 77, 2793–2810 pp.

- Figueruelo, J. E., Marino Dávila, M. (2019). Química física del ambiente y de los procesos medioambientales. España: Reverte, 64 pp.
- Finlayson-Pitts BJ., Pitts JN. (1999). Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. Academic Press, 969 pp.
- Graupner, T., Kassahum, A., Rammlmair, D., Meima, J.A., Kock, D., Furche, M., Fiege, A., Schippers, A., Melcher, F., (2007). Formation of sequences of cemented layers and hardpans within sulfide-bearing mine tailings (mine distric Freiberg, Germany). Appl. Geochem. 22, 2486–2508 pp.
- Junta de Andalucía. (2023). Informe de Medio Ambiente en Andalucía año 2022. Edición 2023. ISSN 2174-9116, 304 pp.
- Kahn, Ralph y Yu, Hongbin y Schwartz, S. y Chin, Mian y Feingold, Graham y Remer, Lorraine y Rind, D. y Halthore, Rangasayi y DeCola, Phil. (2009). Atmospheric Aerosol Properties and Climate Impacts. 115 pp
- Leistel JM, Marcoux E, Thieblemont D, Quesada C, Sanchez A, Almodovar GR, et al. (1998). The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. Miner Deposita; 33, 2-30pp.
- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. Boletín oficial del estado, n. 275, de 16 de noviembre de 2007
- Ley 7/2007, de 9 de julio de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía, n. 143 de 20 de julio de 2007.
- Mclaughlin, R.J.W. (1954). Iron and titanium oxides in soil clays and silts. Geochem. Cosmochim. Acta 5, 85–96. https://doi.org/10.1016/0016-7037(54)90043-5.
- Mellado D., González Clavijo E., Tornos F., (2006). Conde C. Geología y estructura de la Mina de Río Tinto (Faja Pirítica Ibérica, España). Geogaceta. 40, 231-234
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W. (2006) Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. Atmospheric Environment 40, 6791-6803 pp.
- MTED (2023). Vigilancia de la contaminación de fondo en España. Red EMEP/VAG/CAMP. Año 2022. NIPO 665-22-025-0, 31 pp.

- Muñoz Camacho, E., Contreras López, A., y Molero Meneses, M. (2018). Ingeniería del medio ambiente [eBook]. Madrid, España: UNED. https://books.google.com.pe/books?id=1mF6DwAAQBAJylpg=PA1yhl=esypg= PT3#v=onepageyqyf=false.
- Pey, J., Larrasoana, J.C., Pérez, N., Cerro, J.C., Castillo, S., Tobar, M.L., de Vergara, A., Vázquez, I., Reyes, J., Mata, M.P., Mochales, T., Orellana, J.M., Causape, J. (2020). Phenomenology and geographical gradients of atmospheric deposition in southwestern Europe: results from a multi-site monitoring network. Sci. Total Environ. 744, 140745 pp
- Plumlee, G.S. and Morman, S.A. (2011) Mine wastes and human health. Elements,7, 399-404 pp.
- Querol X, Alastuey A, de la Rosa JD, Sánchez de la Campa A, Plana F, Ruiz CR (2002). Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain Atmospheric Environment 36, 3113-3125.
- Querol, X., et al. (2004), Levels of PM in rural, urban and industrial sites in Spain, Sci. Total Environ., 334–335, 359–376 pp.
- Querol X, et al (23 autores) (2012). Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire. NIPO: 723-12-099-5, 349 pp.
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Boletín oficial del estado, n. 25, de 29 de enero de 2011.
- Reed WR, Westman EC. (2005). A model for predicting the dispersion of dust from a haul truck. Int J Surf Mining Reclam Environ. 19, 66–74 pp.
- Richards, RJ. (1997). Small Particles, Big Problems. Biologist 44, 249-251 pp.
- Rodríguez, S. and López-Darias, J. (2024) Extreme Saharan dust events expand northward over the Atlantic and Europe, prompting record-breaking PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> episodes, Atmos. Chem. Phys., 24, 12031–12053, https://doi.org/10.5194/acp-24-12031-2024, 2024.
- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O. (2001). Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. Atmos. Environ. 35, 2433–2447. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00496-9.
- Romero, A., González, I. and Galán E. (2006). Estimation of potential pollution of waste miningdumps at Peña de Hierro (Pyrite Belt, SW Spain) as abase for future mitigation actions. AppliedGeochemistry, 21, 1093-1108 pp.

- Ruiz de Almodóvar Sel, G., Pérez López, R. (2008). "Recursos minerales". En: Olías Álvarez, M., et al.: "Geología de Huelva: lugares de interés geológico". 2<sup>a</sup> ed. Huelva: Universidad de Huelva. 37-43 pp.
- Sánchez de la Campa AM, de la Rosa JD, Fernández Caliani JC, Gonzalez-Castanedo Y. (2011) Impact of abandoned mine wastes on atmospheric respirable particulate matter in the historic mining district of Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt). Environmental Research 111: 1018-102 pp.
- Sánchez de la Campa AM, Sánchez-Rodas D, Márquez G, Romero E, de la Rosa J. (2020). 2009-2017 Trends of PM10 in the Legendary Riotinto Mining District of SW Spain. Atmospheric Research; 238: 104-878 pp.
- Schwartz, J., Meas, LM. (2000). Fine particles are more strongly associated tan coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren. Epidemiology 11, 6- 10 pp.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (2006). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. 2a ed. John Wiley and Sons, 1203 pp.
- Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis, (2016). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. 3nd ed. John Wiley and Sons, 1152 pp.
- Torres-Sánchez, R., Sánchez-Rodas, D., Sánchez de la Campa, A.M., Kandler, K., Schneiders, K., de la Rosa, J.D., (2019). Geochemistry and source contribution of fugitive phosphogypsum particles in Huelva, (SW Spain). Atmos. Res. 230, 104650. Pp.
- Vázquez-Arias, A., Martín Peinado, F., Parviainen, A. (2022). Effect of Parent Material and Atmospheric Deposition on the Potential Pollution of Urban Soils Close to Mining Areas. Journal of Geochemical Exploration, 244; 107131 pp.
- Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., García Dos Santos, S., Herce, M.D., Fernández Patier, R., (2009). Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping. Environmental Science and Technology 43, 7472 -7477 pp.
- Whitby Kenneth T., Sverdrup George M. (1980). California aerosols: their physical and chemical characteristics. Advances in Environmental Science and Technology, 9, 477 517 pp.
- WHO (2023). Overview of methods to assess population exposure to ambient air pollution. Geneva. 54 pp.