

# TÍTULO

## MONITOREO DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA EN EL RÍO TINTO MEDIANTE IMÁGENES SENTINEL-2

### AUTOR

Alberto Leandro Aranda Quirós

	Esta edición electrónica ha sido realizada en 2023
Tutor	Dr. D. Felipe González Barrionuevo
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía
Curso	Máster en Geología y gestión ambiental de recursos minerales (2021- 2022)
©	Alberto Leandro Aranda Quirós
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2022





# $\odot$

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

# Monitoreo de Drenaje Ácido de Mina en el Río Tinto mediante imágenes Sentinel-2

# MÁSTER EN GEOLOGÍA Y GESTIÓN AMBIENTAL DE LOS RECURSOS MINERALES

Autor: Alberto Leandro Aranda Quirós Tutor: Dr. Felipe González Barrionuevo

Universidad Internacional de Andalucía, 2023

#### RESUMEN

El gran y prolongado impacto derivado de la industria minera en la Faja Pirítica Ibérica ha dejado huellas evidentes e indeseadas. Prueba de ello son las numerosas localidades donde se generan lixiviados ácidos a partir de la degradación de los materiales expuestos. El enorme impacto de estos lixiviados en la calidad del agua superficial justifica su análisis, identificación y evaluación para dar cabida a posibles políticas de remediación. La teledetección se considera una herramienta muy útil para monitorear grandes áreas durante largos períodos de tiempo. En este estudio, proponemos el análisis mediante sensores remotos desde el espacio del drenaje ácido de la mina que contamina el Río Tinto. Para hacer esto, se calcularon dos índices de drenaje ácido de minas durante un año hidrológico utilizando imágenes Sentinel-2. Los dos índices aplicados fueron el denominado AMWI y el aquí propuesto AMWI modificado. Su aplicación sugiere potencialidades para monitorear el Drenaje Ácido de Minas en ríos altamente contaminados, pero también muestra limitaciones importantes y no resueltas.

#### ABSTRACT

The great and prolonged impact derived from the mining industry in the Iberian Pyrite Belt has left evident and undesired traces. Proof of this are the numerous localities where acid leachates are generated from the degradation of exposed materials mined in the pass. The huge impact of these leachates on the surface water quality justifies their analysis, identification and evaluation in order to accommodate potential remediation policies. Remote sensing is considered a very useful tool for monitoring large areas over long time periods. In this study, we propose the space-borne remote sensing analysis of the acid mine drainage contaminating the Tinto River. To do this, two Acid Mine Draining indexes has been calculated over one hydrologic year using Sentinel-2 images. The two indexes applied were the so called AMWI and the here proposed AMWI modified. Their application suggests potentialities for monitoring Acid Mine Draining in highly contaminated rivers, but shows also important and unresolved limitations.

### TABLA DE CONTENIDOS

1.	INT	TRODUCCIÓN	1
2.	OB	BJETIVOS	3
3.	AN	VTECEDENTES	4
3.	1	DRENAJE ÁCIDO DE MINA	4
3.	2	TELEDETECCIÓN	5
3.	3	ESTUDIOS PREVIOS	6
4.	MA	ARCO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO	9
5.	MA	ATERIAL Y MÉTODOS 1	7
5.	1	FUENTES DE DATOS 1	7
5.	2	PROCESADO DE IMÁGENES 1	8
	5.2	2.1 INDICES AMWI Y AMWI MODIFICADO 1	9
5.	3	TRATAMIENTO ESTADÍSTICO 2	21
6.	RE	SULTADOS	22
6.	1	TRATATMIENTO DE IMÁGENES 2	22
	6.1	.1 SELECCIÓN DE IMÁGENES 2	22
	6.1 IM	.2 COMPARATIVA ENTRE ÍNDICES OBTENIDOS A PARTIR DE ÁGENES S2A Y S2B 2	27
6.	2	ESTUDIOS DE CORRELACIÓN	31
	6.2	2.1 AMWI	33
	6.2	AMWI MOD	35
7.	DIS	SCUSIÓN	38
8.	CO	NCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 4	41
9.	BIF	BLIOGRAFÍA4	12

#### 1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de una correcta gestión de los recursos hídricos emana de la importancia de los mismos para el ser humano. Dada la presente crisis climática a la que se enfrenta la sociedad (Bárcena *et al.*, 2020; CEDEX, 2017) y a la actualidad suscitada por la iniciativa "Los Objetivos de Desarrollo Sostenible" de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) en 2015, donde se incluye el "Objetivo 6: Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos", queda de manifiesto que es prioritario el desarrollo de metodologías que permitan el análisis y evaluación del estado de estos recursos.

Entre los mayores problemas ambientales existentes, puede destacarse la contaminación del agua por metales pesados. Estos metales se caracterizan por tener alta densidad, de al menos 4 g/cm3; su masa y peso atómico superior a 20; y especialmente, su elevada toxicidad, incluso a pequeñas concentraciones. Cobre (Cu), Hierro (Fe), Manganeso (Mn), Cadmio (Cd), Mercurio (Hg), Plomo (Pb) o Zinc (Zn) son ejemplos de elementos metálicos pertenecientes a este grupo (Nieto *et al.*, 2007; Pabón *et al.*, 2020).

La presencia de estos elementos es variable en la corteza terrestre, existiendo puntos donde pueden encontrarse mineralizaciones con concentraciones significativamente altas. Este es el caso de los sulfuros masivos volcanogénicos, cuya característica principal es la abundante presencia de sulfuros, siendo la pirita (FeS<sub>2</sub>) el de mayor abundancia.

En la península Ibérica se encuentran diversos enclaves con presencia de altas concentraciones de sulfuros masivos, distribuidos por diversos puntos de su geografía, como los presentes en la zona de Tras-os-Montes, en Galicia (Monterrubio *et al.*, 1992), o la zona de La Sierra de Cartagena-La Unión ubicada en la Región de Murcia (Arana, 2007). De entre todos ellos destaca la Faja Pirítica Ibérica (FPI), considerada una de las mayores provincias metalogénicas de sulfuros masivos a escala mundial (Sáez *et al.*, 1996; Adamines, 2013).

Dado el volumen de sulfuros metálicos presentes, la FPI ha sido objeto de actividad minera durante siglos. Esto ha dado lugar a la existencia de aguas superficiales, embalses, cortas y cursos fluviales fuertemente afectados por Aguas Ácidas de Mina (AMD) (Olías y Nieto, 2015).

Debido a estas características, el AMD presente en la FPI ha sido objeto de estudio para la caracterización de su génesis, el análisis de sus implicaciones ambientales, sus posibilidades de remediación y su relación con las actividades humanas (González *et al.*, 2007; Caraballo *et al.*, 2008; Grande *et al.*, 2010; Olías *et al.*, 2020; Carrero *et al.*, 2022). Entre ellos, existen estudios de teledetección en la zona, basados en el uso de imágenes hiperespectrales y el sensor Hyperion, para identificar, mapear y monitorizar la ubicación y evolución del AMD así como las especies minerales que lo generan (Riaza *et al.*, 2012a, 2012b). Dadas las características de resolución de las imágenes de satélite, son útiles para analizar la evolución espacial y temporal de la contaminación por AMD tanto en aguas estancadas como en cauces fluviales.

Este trabajo propone aplicar en el Río Tinto, uno de los dos cauces altamente contaminados que transcurren por la FPI, los métodos usados para el análisis de AMD en cauces fluviales.

#### 2. OBJETIVOS

El principal objetivo del presente trabajo es evaluar la capacidad que presentan las ortoimágenes recogidas por los satélites de la misión Sentinel-2 para la monitorización de AMD en cauces fluviales estrechos, mediante el uso de índices espectrales aplicados al caso del Río Tinto.

Para ello se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- Verificar el empleo conjunto de imágenes de los dos satélites de la constelación Sentinel-2, en análisis multitemporales.
- Validar la aplicabilidad del campo del visible en el monitoreo de AMD en cursos fluviales estrechos.
- Analizar la posible correlación entre índices de contaminación por AMD basados en el campo del visible y valores analíticos de AMD tomados en campo.

#### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1 DRENAJE ÁCIDO DE MINA

Los sulfuros presentan una gran estabilidad e insolubilidad cuando se encuentran bajo las condiciones reductoras presentes en el subsuelo. Pero si estos minerales son expuestos a condiciones atmosféricas su estructura empieza a desestabilizarse, debido a procesos de oxidación. Este proceso puede producirse de forma natural, cuando los sulfuros que afloran en superficie son degradados por la acción de los agentes atmosféricos y la actividad biológica, dando lugar a la aparición de sulfatos y metales disueltos en el agua y la modificación de su pH. Este proceso es denominado drenaje ácido de roca (Olías *et al.*, 2010). Si, por el contrario, la disponibilidad de los sulfuros a ser degradados es producto de la acción humana (no afloraban de forma natural) el proceso se denomina AMD, (Figura 1). Este último representa un importante problema medioambiental, dado que la actividad minera produce desajustes en el ciclo natural del proceso, que no solo tendrán importancia durante la vida útil de la explotación, sino que continuará generando lixiviados ácidos mucho después de esta etapa (USEPA, 1994; Younger, 1997; Aduvire, 2006).



Figura 1: Esquema de la generación de drenaje acido de mina. Tomado de Montes-Atenas (2022).

Nordstrom y Alpers (1998) consideran que la principal fuente de AMD procede de la oxidación de la pirita, aseverando que la puesta en contacto de los materiales sulfurosos

4

con el aire durante la actividad minera favorece el desarrollo de este proceso geoquímico. Según estos autores, los factores que más afectan a la generación ácida son el volumen, la concentración, el tamaño de grano y la distribución del mineral.

Los productos de estas reacciones pueden tener efectos perjudiciales sobre los hábitats acuáticos, modificando la calidad del agua debido a su alta toxicidad y generando corrosión y diversos efectos causados por la disolución de sus constituyentes. Presentan valores de pH muy bajos, pudiendo encontrarse situaciones con pH cercanos a 1. Incluyen una gran cantidad de sólidos disueltos, contienen cationes y aniones en disolución, destacando las elevadas proporciones, de forma general, de sulfuros, hierro, magnesio y aluminio, además de un alto contenido en elementos traza y compuestos inorgánicos (Aduvire, 2006).

#### 3.2 TELEDETECCIÓN

Para su aplicación en el ámbito de las Ciencias de la Tierra, se entiende como la técnica que a través del uso de sensores ubicados en plataformas espaciales permite la recepción de información desde el planeta. Estos sensores interactúan con el terreno mediante radiación electromagnética, la cual genera datos que pueden ser procesados e interpretados para obtener información sobre la superficie del planeta (Pérez Gutiérrez y Muñoz Nieto, 2006; IGN, 2020).

El uso de la teledetección comenzó en 1972 con el lanzamiento del primer satélite de observación al espacio desde Estados Unidos, Landsat 1. Desde ese momento, y hasta hace unos pocos años, su uso estaba muy limitado, ya que poder operar con imágenes provenientes de un satélite suponía un coste elevado y su disponibilidad estaba muy restringida. En la actualidad, la reducción de costes, el desarrollo de nuevas tecnologías y la disponibilidad de imágenes ha posibilitado que existan cada vez más organismos públicos y empresas que incorporan de forma sistemática este tipo de información a sus planes de trabajo, dada su gran utilidad para una gran diversidad de aplicaciones: detección de cambios en la superficie terrestre, agricultura (rendimiento de cultivos), vulcanología, monitorización de desastres naturales... (IGN, 2020).

Además de satélites (space-borne), los sensores pueden ser ubicados en otro tipo de naves, como aviones, helicópteros y similares (air-borne), o sobre drones (drone-borne), este último con fuerte desarrollo en los últimos años. Los air-borne y drone-borne aportan flexibilidad espacial y temporal, a coste es medio/elevado. Los space-borne aportan información de amplias zonas de la superficie terrestre de forma periódica y a bajo coste.

#### 3.3 ESTUDIOS PREVIOS

La revisión de trabajos e investigaciones previas, ha revelado la existencia de una gran diversidad de publicaciones que relacionan AMD y teledetección. Estos trabajos pueden ser clasificados atendiendo al objeto de estudio y al origen de los datos utilizados. Se diferencian: los estudios que identifican las mineralizaciones para predecir sus posibles lixiviados y los que analizan la calidad del agua presente en el entorno.

Se han empleado distintos sensores hiperespectrales, por ejemplo, Antón-Pacheco *et al.*, (2001) y Buzzi *et al.*, (2014, 2016) analizan la mineralogía de la FPI desde el sector onubense o Quental *et al.*, (2011) el sector portugués. Todos ellos mediante plataformas air-borne, y sensores con 126-128 bandas distribuidas entre los 400-2500 nm, diferenciándose por su resolución espacial: 8; 5, 5 y 4,3 m/px. En Isgró *et al.*, (2022a) se utilizan sensores multiespectrales mediante adquisición drone-borne para el análisis del AMD en ríos y aguas estancadas de la FPI. Estos sensores aportan un total de 10 bandas para el rango del visible y NIR (400-1000 nm) con una resolución espacial de 8 cm/px. En Isgró *et al.*, (2022b), las reflectancias obtenidas son comparadas con las medidas por el satélite Sentinel-2, el mismo empleado en este trabajo.

Fuera de la FPI, Seifi *et al.*, (2019), estudió las mineralizaciones de Darrehzar (Irán) y sus lixiviados, utilizando imágenes de Sentinel-2 y Jackisch *et al.*, (2018) realizó el monitoreo del agua de mina del distrito Sokolov (República Checa) mediante droneborne con una resolución espectral de 350–2500 nm y 3-5 cm/px. En esta misma zona, se desarrolla Kopačková (2019), que estudia los lixiviados mediante imágenes Sentinel-2 aplicando el siguiente índice para AMD:

$$D_{S-2(AMD)} = (D_{560} - D_{664}) + (D_{703} - D_{782})$$

En Berezina *et al.*, (2018) imágenes de Sentinel-2 y Landsat 5, 7 y 8 (resolución espacial 30 m/px), son utilizadas para este mismo propósito en la cuenca minera de carbón Kizel (Rusia) utilizando el índice AMWI (descrito en metodología). Posteriormente, en Pyankov *et al.*, (2021) se propone la utilización de este índice, en sustitución del anterior para el análisis de cauces de pequeña anchura.

6

En cuanto al monitoreo de cauces, son varios los estudios hiperespectrales mediante airborne e Hyperion, (sensor hiperespectral a 30 m/px montado en el satélite EO-1 de la NASA operativo desde 2000 a 2017), desarrollados por Riaza *et al.*, (2011, 2012b, 2014, 2015). Mediante análisis multiespectral con vuelo drone-borne, Flores *et al.*, (2021) analiza el AMD en la confluencia Tintillo-Odiel con una resolución de 3,25 cm/px.

#### Selección de fuente de datos

A la vista de estos trabajos, se observa que las metodologías más utilizadas combinan el uso de sensores multiespectrales y vuelos air-borne. Estos análisis ofrecen los mejores resultados tanto en resolución espectral como espacial, siendo esta última mejorable mediante el uso de drone-borne, siendo la principal limitación de estas técnicas asociada a su inexistente resolución temporal, ya que estas imágenes se obtienen a demanda y de forma irregular. Además, el área espacial de aplicación de estos estudios es siempre limitada.

Destaca aquí el potencial que presenta el uso de imágenes de satélite, concretamente las libremente ofertadas por agencias espaciales, para monitorización de la contaminación por AMD en cauces fluviales. A pesar de la limitación que representa su resolución espectral con respecto a las imágenes hiperespectrales, especialmente evidente en la región del SWIR, estas imágenes pueden ser útiles para el estudio de AMD en cauces fluviales dada su óptima resolución espectral y espacial en el VNIR, región fundamentalmente usada en estudio de AMD (Anderson y Robbins, 1998).

En el caso de la misión Sentinel-2, se toman datos cada 5 días y que tras su procesado son puestas a libre disposición en imágenes de 100 km x 100 km. De acuerdo a las bandas utilizadas, la resolución varía entre los 10 y 60 m/px, por lo que si se pretende trabajar a la máxima resolución posible, habrá que adecuar el análisis a esto. Tal es el caso de índice AMWI de Berezina *et al.*, (2018), basado en bandas del espectro visible, que para el caso de Sentinel-2 se llevaría a cabo con bandas a una resolución de 10 metros, permitiendo su implementación es cauces estrechos.

La misión Sentinel-2 se basa en una constelación compuesta por 2 satélites idénticos, que describen la misma órbita polar, presentando entre ellos un desfase de 180°, optimizando así la cobertura. Su diseño pretende conseguir una frecuenta de revisita alta, de 5 días en el Ecuador si se tienen en cuenta los datos de ambos satélites y de 10 días si se tiene en cuenta por separado. La órbita descrita se encuentra sincronizada con el Sol, de modo que se garantiza que el ángulo de la luz solar incidente se mantenga aproximadamente constante. El lanzamiento del satélite Sentinel-2A (S2A) tuvo lugar el 23 de junio de 2015, por su parte el Sentinel-2B (S2B) fue puesto en órbita el 7 de marzo de 2017.

Cada uno de los satélites de la constelación tiene equipado un instrumento óptico multiespectral (MSI, Multispectral Instrument), esto les permite la adquisición de datos en 13 bandas espectrales diferentes, que presentan las características mostradas en la Figura 2.



**Figura 2**: Bandas del satélite Sentinel-2. Longitud de onda en el eje de abscisas y resolución espacial en eje de ordenadas. Tomado de ESA (2017).

#### 4. MARCO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO

El Río Tinto se localiza en el Suroeste de la Península Ibérica. Recoge las aguas de una cuenca de 1646 km<sup>2</sup> de superficie y posee un cauce de 100 km de longitud desde su nacimiento en la Sierra del Padre Caro, concretamente en Peña del Hierro (ubicación señalizada en la Figura 3 con el número 2), hasta su desembocadura en la Ría de Huelva (Olías *et al.*, 2006; Sarmiento, 2007; Olías *et al.*, 2020). Sus principales afluentes son la Rivera del Jarrama, el río Corumbel, la Rivera de Nicoba y el arroyo Candón, existiendo además un gran número de arroyos estacionales, que solo presentan caudal durante periodos húmedos (Olías *et al.*, 2006).

El clima de la zona se define como mediterráneo seco, registrándose unas precipitaciones medias que fluctúan desde los 500 mm en la parte baja de la cuenca y hasta casi los 800 en la zona norte, se ha de tener en cuenta la alta variabilidad que puede encontrarse en este parámetro. Queda esto de manifiesto, ya que el 70% de las precipitaciones anuales quedan recogidas en el periodo que va desde octubre a febrero. Por el contrario, el periodo junio-septiembre es excepcionalmente seco, caracterizado por la escasez de lluvias (Olías *et al.*, 2006). Presenta un caudal medio es de 7,2 m<sup>3</sup>/s, medida que presenta una gran variabilidad debido a la naturaleza estacional de las precipitaciones y la litología de su cuenca, que constituida por materiales poco permeables, principalmente rocas ígneas y metamórficas, mayoritariamente pizarras y cuarcitas, causa aumentos drásticos del caudal durante las precipitaciones.

Una gran parte de la cuenca del Río Tinto discurre sobre materiales de la FPI (zona sombreada, Figura 3), encontrándose en su cabecera la mayor explotación minera a cielo abierto de Europa (Riotinto, numerada "1" en la Figura 3), y posteriormente, y hasta su desembocadura, por la Depresión del Guadalquivir.



**Figura 3**: Cuencas de los ríos Tinto y Odiel con las principales minas de sulfuros (el tamaño de los símbolos es aproximadamente proporcional a la extracción de mineral). En color gris se representan los materiales de la Faja Pirítica Ibérica. Tomado de Olías y Nieto (2012).

Ubicada al suroeste de la península (Figura 4), la FPI engloba tres unidades principales, diferenciadas por sus características geológicas propias: el Grupo de Filitas y Cuarcitas (Grupo PQ), el Complejo Volcano-Sedimentario y el Grupo Culm (Figuras 4 y 5). La edad de las rocas aquí presentes se extiende desde el Devónico Medio al Mississippiense Medio (Schemerhorn, 1971).



**Figura 4**: Encuadre geológico de la Faja Pirítica Ibérica. Depósitos de sulfuros masivos: AL: Aljustrel; AT: Aguas Teñidas; ATE: Aguas Teñidas Este; AZ: Aznalcóllar; CM: Cueva de la Mora; CO: Concepción; HE: Herrerías; LF: Los Frailes; LC: Las Cruces; LO: Lousal; LP: Lomero-Poyatos; LZ: La Zarza; MI: Migollas; NC: Neves Corvo; RT: Río Tinto; SI: Silos; RO. Romanera; SD: Sao Domingos; SO. Sotiel; SM: San Miguel; SP: San Platón; ST: San Telmo; TH: Tharsis; VA: Valverde; VF: Vuelta Falsa. Vp: Virgen de la Peña. Tomado de Tornos (2008).

#### Grupo PQ

Se encuentra principalmente compuesto por pizarras con intercalaciones de niveles centimétricos de areniscas cuarzosas. Estas rocas poseen unas edades que varían desde el Devónico Medio al Devónico Superior (Fameniense tardío). La relación arena lutita es inferior a la unidad en gran parte de la secuencia, aunque hacia techo los niveles de arenisca experimentan un aumento de potencia y tamaño de grano, haciendo que esta relación se invierta. Se estima una potencia mínima de 2000 m para esta unidad (Sáez y Moreno *et al*, 1997).

Estos materiales fueron depositados en una plataforma marina somera, afectada esporádicamente por la acción del oleaje y tormentas. La mayor presencia de niveles de cuarcita en el techo pone de manifiesto la paulatina disminución de la profundidad y la

evolución del medio desde una plataforma marina a un medio litoral arenoso (Moreno *et al.*, 1996).



**Figura 5**: Columnas litológicas representativas de los distritos mineros de Tharsis, Riotinto y del eje volcánico del sur de Paymogo (ver Fig.1 para localización, Paymogo se encuentra localizado en el depósito "Romanera"). Tomado de Olías *et al.* (2009).

#### Complejo Volcano-Sedimentario

Se encuentra conformado por un entramado complejo de materiales magmáticos y sedimentarios de edades comprendidas entre el Fameniense tardío y el Viseense mediosuperior. Se localiza, estratigráficamente, dispuesto sobre el Grupo PQ.

Las rocas magmáticas poseen un origen mayoritariamente volcánico y subvolcánico, de composiciones ácida (riolitas y dacitas) y básica (basaltos), (Figura 5). Esta actividad volcánica tuvo origen submarino, dada la presencia de lavas almohadilladas y determinados depósitos vulcanoclásticos. Existen además evidencias de actividad volcánica explosiva en un medio subaéreo (Donaire *et al.*, 1996).

Por otro lado, los materiales de origen sedimentario son, además de los sulfuros masivos, rocas detríticas de grano fino, que se presentan como lentejones carbonatados, y cherts. El estudio de los fósiles presentes en estos depósitos determina, nuevamente, el origen submarino del mismo (Moreno, 1996; Leistel *et al.*, 1998).

Los depósitos de sulfuros masivos aparecen intercalados en la serie del CVS. Estos suelen ubicarse a techo de secuencias ígneas ácidas. De forma general, presentan una zona superior masiva, de geometría tabular o lenticular y congruente con la estratificación, y otra parte inferior con mineralización diseminada o de stockwork. Abundan, además, los depósitos asociados a pizarras negras de edad cercana al límite Devónico-Carbonífero, estos habitualmente poseen niveles silíceos a techo. Las especie mineral más abundante es la pirita, dándose además la presencia de esfalerita, galena, calcopirita y tetraedrita; componentes minoritarios son arsenopirita, pirrotita, casiterita, sulfosales de Cu-Pb y de Bi-Pb, estannita, barita, magnetita, electrum, cobaltita y un número muy elevado de especies minerales menos comunes (Almodóvar *et al.*, 1998).

La variabilidad tanto de litología como de potencia de los estratos (0-1300 m) es muy acusada entre las diversas zonas del complejo, esto se considera como resultado de la compartimentación de la zona debida a la aparición de numerosas cuencas formadas a finales del Devónico (Moreno *et al.*, 1996).

El límite superior de esta unidad queda definido por la aparición de niveles discontinuos de jaspes y un nivel continuo de pizarras moradas, la singularidad de estas sirve como guía cartográfica, ya que su extensión abarca prácticamente toda la FPI (Figura 5). Los niveles de pizarras y rocas volcanoclásticas ubicadas a techo evolucionan gradualmente a la secuencia de pizarras inferior del Grupo Culm (Moreno, 1987; Moreno y Sequeiros, 1989).

La FPI es reconocida por reunir una enorme cantidad de sulfuros masivos, que de acuerdo a diversas estimaciones puede oscilar entre 1600 y más de 2000 millones de toneladas (Sáez *et al.*, 1999; Tornos, 2006; Almodóvar *et al.*, 2012). Esta riqueza de elementos metálicos ha despertado el interés por parte del ser humano desde tiempos remotos, existiendo registro de actividad minera en la zona desde el periodo Calcolítico (III milenio a.C.). Se han encontrado vestigios de esta actividad entre los que se incluyen herramientas, como martillos y cuchillos, e incluso edificaciones relacionadas con el tratamiento del mineral, como hornos y crisoles (Nocete, 2006).

#### Grupo Culm

Este grupo está constituido por materiales sedimentarios de edad Mississipienses, cuyo depósito tuvo lugar tras los eventos de magmatismo ocurridos en la FPI.

Está formado por rocas sedimentarias diferenciadas en tres unidades estratigráficas: la Serie Pizarrosa Basal, la Formación Turbidítica de Facies Culm s.s. y la denominada Unidad Arenosa de Plataforma Somera (Moreno, 1987).

La Serie Pizarrosa basal incluye materiales volcanoclásticos provenientes del techo del Complejo Volcano-Sedimentario y pizarras de formación turbidítica cuya potencia media es de 45-50 metros, pudiendo estar ausente. La aparición, escasa, de fósiles de *Goniatites* ha permitido datar su edad como Viseense superior (Oliveira y Wagner-Gentis, 1983).

La formación turbidítica de facies Culm s.s. es una secuencia turbidítica de pizarras, areniscas y escasos conglomerados, con una potencia de varios miles de metros, que representa el flysch de la Orogenia Varisca en la región (Moreno, 1987, 1988; Moreno y Sáez, 1989).

La Unidad Arenosa de Plataforma Somera se encuentra constituida por la alternancia de areniscas cuarzosas y pizarras, cuyo tamaño de grano y potencia aumentan hacia techo. Estos materiales proceden de la erosión y posterior depósito relieves volcánicos emergidos en ambientes marinos de plataforma somera y litorales (Moreno, 1987).

La Depresión del Guadalquivir, la segunda unidad geológica de orden mayor por la que discurre el Río Tinto, es una depresión alargada en dirección ENE-OSO, rellena mayoritariamente por materiales sedimentarios marinos. Se encuentra ubicada entre el Macizo Ibérico y las Cordilleras Béticas. Su origen se debe al choque entre el Paleomargen Ibérico con el Bloque cortical de Alborán, debido al empuje de este (Gutierrez, 1991). Puede ser considerada como una cuenca antefosa (Fontboté y Vera, 1983) o como cuenca antepaís (Portero y Alvaro, 1984) evolucionada de una cuenca de surco frontal (Sanz de Galdeano y Vera, 1992).

Durante el Messiniense inferior, esfuerzos compresivos neotectónicos causaron el levantamiento de las Cordilleras Béticas y del Rif, resultando en una transgresión marina y en una interrupción de la comunicación entre el océano Atlántico y el Mar Mediterráneo, causando la Crisis de la Salinidad Messiniense (Braga *et al.*, 2006;

Martin *et al.*, 2009; Reolid *et al.*, 2012). Seguida esta, de una fase extensional debida a la subsidencia del Arco de Gibraltar que restableció la comunicación entre las masas de agua (Rouchy y Caruso, 2006).

Después de la regresión del Mioceno, la rápida subida del nivel del mar comenzó la sedimentación pliocena. Durante el Plioceno inferior, la Cuenca del Guadalquivir estaba ocupada por un golfo abierto hacia el sur, donde areniscas fueron depositadas en ambientes marinos poco profundos. Posteriormente, durante el Plioceno superior y el Pleistoceno, grava y arena se depositaron en ambientes costeros (Viguier, 1974; Aguirre, 1995).

En la zona de Cádiz/ Huelva, los rellenos sedimentarios de la zona norte de la cuenca datan desde el Plioceno superior al Cuaternario, compuestos por depósitos fluviales y eólicos, resultado del levantamiento flexural del margen norte (Salvany *et al.*, 2011) y la erosión del Macizo Ibérico, que proporcionaron fragmentos de rocas ígneas y metamórficas, en su mayoría redondeados, y clastos de cuarcita. Afloramientos Plio-Pleistocenos muestran registros de una intensa actividad neo-tectónica, siendo afectada por fallas y plegamientos (Viguier, 1974; Benkhelil, 1976; Rehault *et al.*, 1985; Sanz de Galdeano y Lopez Garrido, 1991; Cloetingh *et al.*, 1992).

En los 10 km siguientes a su nacimiento, el Río Tinto atraviesa un vasto paisaje minero, recibiendo los lixiviados ácidos de multitud de escombreras, galerías, túneles, balsas y otros residuos, lugares en los que los materiales sulfurosos entran en contacto con la atmosfera y empiezan a sufrir procesos de oxidación que libera altas cantidades de metales y acidez. Todo esto, agregado a la baja capacidad de neutralización de las rocas encajantes, causa que todas estas sustancias sean vertidas a las cuencas hidrográficas donde se ubican (Olías *et al.*, 2010).

Es de esta interacción, de donde surgen las principales características físico-químicas y ecológicas del río.

A su paso por Niebla, ya en la Depresión del Guadalquivir, el valor medio de pH que presentan sus aguas es 2,6, no siendo los datos nunca superiores a 3,0 la mayor parte del año, a excepción de eventos de fuertes avenidas, momento en el que el pH máximo puede alcanzar el valor 3,7. Las condiciones del medio son altamente oxidantes, dándose un valor medio de potencial redox (Eh) de 761 mV y un elevado contenido en sólidos disueltos (conductividad eléctrica media de 2,9 mS/cm) (Cánovas, 2009).

En este punto, puede observarse la elevada concentración que presentan algunas sustancias, como es el caso de los sulfuros cuyo valor medio es 2005 mg/L. En el caso de los metales, destacan el hierro 279 mg/L, el aluminio 101 mg/L y magnesio 95 mg/L. De nuevo, estas medidas ponen de manifiesto la enorme variabilidad que presentan las condiciones físico-químicas. Analizando la Tabla 1 se observan diferencias notables entre los valores máximo y mínimo y a su vez entre estos y su rango intercuartílico.

Tras su paso por Niebla, comienza la influencia mareal en el rio por la proximidad de su desembocadura. Los metales se eliminan de la solución durante la mezcla estuarina. Los metales se eliminan de la solución en respuesta al aumento de pH y de la salinidad (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2001a; Braungardt *et al.*, 2003; Achterberg *et al.*, 2003).

**Tabla 1:** Parámetros estadísticos de los resultados del muestreo del Río Tinto en Gadea (periodo 2004-2007). n, número de observaciones por encima del límite de detección. CV, coeficiente de variación respecto a la media. Tomado de Cánovas (2009).

		п	Media	Mediana	Desv. Est.	CV	Minimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
T*	°C	108	18	18	5,9	33%	7,3	32	13	22
CE	mS/cm	110	2,9	2,8	1,4	49%	0,57	8,1	1,8	3,6
pН		110	2,6	2,7	0,25	10%	2,2	3,7	2,5	2,7
Eh	mν	109	761	770	53	7%	565	891	736	792
O2 dis	%	15	90	86	17	19%	60	135	81	95
Turbidez	UNF	21	517	36	2133	413%	3,3	9825	18	68
AI	mg/L	104	101	88	76	75%	12	483	54	127
Ca	mg/L	104	51	46	30	60%	16	197	29	63
Cu	mg/L	104	26	23	20	76%	1,6	139	13	33
Fe	mg/L	104	279	204	239	86%	2,1	1280	102	380
к	mg/L	73	2,0	1,7	1,1	56%	0,17	6,8	1,2	2,4
Mg	mg/L	104	95	91	70	73%	14	451	47	120
Mn	mg/L	103	10	9,2	8,3	81%	1,1	57	5,4	13
Na	mg/L	104	31	28	18	58%	6,9	105	18	39
Sulfatos	mg/L	104	2005	1652	1508	75%	231	9474	971	2796
Si	mg/L	101	15	13	10	66%	2,2	69	8,7	17
Zn	mg/L	104	26	24	21	81%	2,7	144	12	34

### 5. MATERIAL Y MÉTODOS

#### 5.1 FUENTES DE DATOS

#### **Ortoimágenes**

La descarga de productos multiespectrales se llevó a cabo indistintamente desde los siguientes repositorios:

#### - https://scihub.copernicus.eu/dhus/#/home

Se trata de la base de datos propia del programa Copernicus y gestionada por la Agencia Espacial Europea (ESA), que únicamente tiene disponibles para su descarga datos tomados por familias de satélites de sus propias misiones, siendo estas las Sentinel-1, Sentinel-2 y Sentinel-3.

#### - https://earthexplorer.usgs.gov/

Gestionada por el Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS por sus siglas en inglés) oferta una mayor diversidad de productos relacionados con la teledetección, incluyendo datos tomados por otras familias de satélites como Landsat o EO-1.

De entre la flota de satélites Sentinel, esta opción solo disponía de datos tomados por la misión Sentinel-2 aunque durante el desarrollo de este proyecto, se dejaron de ofertar estas imágenes.

#### <u>Caudal</u>

Estos datos y metodología han sido aportados por los autores de Cánovas et al., 2021.

Las medidas de caudal fueron obtenidas a partir de mediciones recogidas cada 15 minutos por el caudalímetro de Gadea, identificado como "Punto de muestreo Gadea" en la Figura 3, que pertenece a la red de aforo de caudales de la Agencia Andaluza del Agua.

#### <u>Metales</u>

Al igual que en el caso del caudal, tanto los datos de metales disueltos como la metodología descrita han sido aportados por los autores de Cánovas *et al.*, 2021.

Para la adquisición de los datos relativos a elementos metálicos, se realizó un muestreo de alta resolución a lo largo de año hidrológico 2017/2018 en la estación de

Gadea, Figura 3, ubicada aproximadamente 20 km aguas arriba del estuario. La toma de muestra tuvo lugar a intervalos variables de entre 2 y 24 horas. Bajo esta condición, se recolectaron 590 muestras, de las que se analizaron las que presentaban variaciones en la conductividad eléctrica superiores al 20%, tras lo cual, y después de eliminar los duplicados, 90 muestras fueren seleccionadas para el análisis. Al igual que ocurre con otros parámetros, este muestreo evidenció una gran variación temporal, llegando a ser registradas 65 medidas en marzo y tan solo 2 durante el periodo estival (antes de la selección).

El muestreo se desarrolló mediante el uso de un automuestreador Teledyne ISCO, equipado con un contenedor de 24 botellas. Este, era lavado con ácido diluido (10% v/v HNO<sub>3</sub>) antes de cada ciclo de muestreo para evitar la contaminación cruzada. Las muestras eran filtradas a través de filtros de teflón Millipore de 0.45  $\mu$ m y acidificadas con HNO<sub>3</sub> Merck ultrapuro a pH < 1, tras ente proceso, se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis.

Las muestras fueron analizadas mediante espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado por inducción (ICP-AES; Perkin-Elmer® Optima 3200 RL) para la medida de los elementos principales, siendo los límites de detección para hierro y aluminio de 200 µg/L.

#### 5.2 PROCESADO DE IMÁGENES

El tratamiento de las imágenes se centró fundamentalmente en la selección de los productos más convenientes para a partir de ellos proceder a la creación de los índices que serán descritos más adelante.

En primer lugar, se realizó un filtrado temporal de acuerdo al periodo cubierto por los datos aportados por los autores de Cánovas *et al.*, (2021). Cada ortoimagen muestra una representación espacial de aproximadamente 100 km x 100 km.

Una vez se ha determinado que imágenes serán objeto de estudio, son clasificadas de acuerdo al nivel de procesamiento en que se encuentran:

#### - Imágenes 1C

Antes de continuar con su análisis deben ser procesadas hasta el nivel 2A. La diferencia fundamental entre estos dos niveles de procesado radica en que el valor de reflectancia ofrecido. Para los productos de nivel 1C, se trata del valor de esta medido en la parte alta de la atmósfera (Top Of Atmosphere, TOA, por sus siglas), mientras la que la reflectancia en las ortoimagenes procesadas a nivel 2A se encuentra corregida para mostrar los valores observables en la parte baja de la atmósfera (Bottom Of Atmosphere, BOA, por sus siglas), es decir son imágenes corregidas atmosféricamente (Martinez *et al.*, 2003; Martinez y Arbiol, 2022). Dado que se pretende realizar un análisis multitemporal, se deduce la necesidad de contar con imágenes que hayan estado sujetas a este tipo de procesado.

- Imágenes 2A

Estas imágenes fueron descargadas al nivel de procesado requerido por el análisis multitemporal propuesto, por lo que pueden continuar directamente con el análisis.

#### 5.2.1 INDICES AMWI Y AMWI MODIFICADO

Para la monitorización del AMD en el Río Tinto, se aplicaron dos índices, siendo el segundo una modificación del primero.

- Índice AMWI (Acid Mine Water Index)

Este índice, propuesto por Berezina et al., 2018, definido por la siguiente fórmula:

$$AMWI = \frac{\lambda_{665} - \lambda_{490}}{\lambda_{665} + \lambda_{490}}$$

- Índice AMWI modificado (AMWI mod)

La modificación propuesta en este TFM reemplaza la banda del azul por la verde en el índice AMWI. La justificación de esta modificación radica en el uso de una banda de mayor longitud de onda que la azul, pues esta región del espectro es la que se ve más afectada por la corrección atmosférica que necesariamente ha de realizarse en un análisis multitemporal como el que aquí se propone. En base a la modificación propuesta, el AMWI mod queda de la siguiente forma:

ANWI modificado = 
$$\frac{\lambda_{665} - \lambda_{560}}{\lambda_{665} + \lambda_{560}}$$

Para la elaboración de índices se usó el software SNAP. Se trata de un programa gratuito desarrollado por la ESA, cuya principal característica es incluir herramientas y recursos para el procesado y análisis de las imágenes provenientes de la familia de satélites Sentinel. (Figura 6).

Para el presente trabajo se utilizó la versión 8.0, disponible para su descarga desde la web de la ESA, <u>http://step.esa.int/main/download/snap-download/</u>.

Las herramientas fundamentales para este proyecto son la creación de los índices mediante la función "matemática de bandas", a través de la cual se puede realizar diversas relaciones entre las 13 bandas contenidas en las imágenes y la transformación de productos entre niveles. Para esto último se contó específicamente con el plugin Sen2Cor, disponible desde dos fuentes: la primera incluida dentro de SNAP, limitada a dos versiones, una de ellas la versión v2.8 utilizada en este proyecto, siguiendo la metodología descrita en Casella *et al.*, (2019), y otra que puede ser descargada e instalada por separado. Esta última, posee un mayor número de versiones, incluyendo algunas posteriores, y cuya versión actual es la v2.10. Todas estas se encuentran disponibles para su libre descarga desde la web de la ESA, <u>http://step.esa.int/main/snap-supported-plugins/sen2cor/</u>.



**Figura 6**: Interfaz del software SNAP con la visualización de los índices descritos y una imagen de falso color de la ortoimagen del 16 de julio de 2018.

#### 5.3 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

Para evaluar la bondad del análisis multitemporal, se evaluaron los parámetros homogeneidad de varianzas, normalidad y finalmente la correlación entra las series de datos seleccionadas.

El test de Barlett evalúa la varianza que existe entre los valores, las series de datos y a su vez, la homogeneidad que existe entre esa varianza y las de los otros grupos. La evaluación de la normaleidad de los datos se llevó a cabo mediante la aplicación del test de Shapiro-Wilk. Las distintas correlaciones fueron determinadas con el test de Correlación de Spearman. El resultado obtenido evalúa el grado de relación que existe entre los pares de datos de dos series, para ello toma valores comprendidos entre 1 y -1, siendo estos interpretables de acuerdo a lo recogido en la Tabla 2.

RANGO	RELACIÓN
-0.91 a -1.00	Correlación negativa perfecta
-0.76 a -0.90	Correlación negativa muy fuerte
-0.51 a -0.75	Correlación negativa considerable
-0.11 a -0.50	Correlación negativa media
-0.01 a -0.10	Correlación negativa débil
0.00	No existe correlación
+0.01 a +0.10	Correlación positiva débil
+0.11 a +0.50	Correlación positiva media
+0.51 a +0.75	Correlación positiva considerable
+0.76 a +0.90	Correlación positiva muy fuerte
+0.91 a +1.00	Correlación positiva perfecta

Tabla 2: Grado de relación según el coeficiente de correlación. Tomado de Barrera (2014).

El desarrollo del análisis estadístico descrito se realizó mediante el uso del lenguaje de programación R. Para ello, se dispuso del software gratuito R-Commander en su versión recopilada dentro del paquete R-UCA de la Universidad de Cádiz.

Esta herramienta se encuentra disponible para ser descargado gratuitamente desde el sitio web <u>http://knuth.uca.es/R/doku.php?id=instalacion\_de\_r\_y\_rcmdr:r-uca</u>. Donde su versión más reciente es la R-UCA-4.1.1 (26-Sep-21).

#### 6. RESULTADOS

#### 6.1 TRATATMIENTO DE IMÁGENES

#### 6.1.1 SELECCIÓN DE IMÁGENES

El análisis de los datos recogidos en las bases de datos, comenzó por el filtrado de los datos disponibles para la fecha requerida y el punto de muestreo seleccionado, en este caso para el año hidrológico 2017-218 (septiembre-agosto) en la zona aguas arriba del Puente de Gadea (Figura 3). Se adquirieron un total de 72 imágenes Sentinel-2 entre el 4 de septiembre de 2017 y el 30 de agosto de 2018 (Tabla 3).

Fecha	Criterio	Satelite	Fecha	Criterio	Satelite	Fecha	Criterio	Satelite
04/09/2017		2B	02/01/2018		2B	02/05/2018		2B
09/09/2017			07/01/2018	Nubosidad		07/05/2018	Nubosidad	
14/09/2017		2B	12/01/2018		2A	12/05/2018	Nubosidad	
19/09/2017		2A	17/01/2018		2A	17/05/2018		2A
24/09/2017		2B	22/01/2018		2B	22/05/2018	Nubosidad	
29/09/2017	Nubosidad		27/01/2018		2A	27/05/2018	Nubosidad	
04/10/2017		2B	01/02/2018	Nubosidad		01/06/2018	Nubosidad	
09/10/2017		2A	06/02/2018		2A	06/06/2018	Nubosidad	
14/10/2017	Nubosidad		11/02/2018		2B	11/06/2018	Nubosidad	
19/10/2017	Nubosidad		16/02/2018	Nubosidad		16/06/2018		2A
24/10/2017		2B	21/02/2018		2B	21/06/2018	Nubosidad	
29/10/2017		2A	26/02/2018	Nubosidad		26/06/2018		2A
03/11/2017	Nubosidad		03/03/2018	Nubosidad		01/07/2018	Nubosidad	
08/11/2017		2A	08/03/2018	Nubosidad		06/07/2018		2A
13/11/2017		2B	13/03/2018	Nubosidad		11/07/2018		2B
18/11/2017		2A	18/03/2018	Nubosidad		16/07/2018		2A
23/11/2017	Nubosidad		23/03/2018	Nubosidad		21/07/2018		2B
28/11/2017	Nubosidad		28/03/2018		2A	26/07/2018		2A
08/12/2017		2A	02/04/2018	Nubosidad		31/07/2018		2B
13/12/2017		2B	07/04/2018	Nubosidad		05/08/2018		2A
18/12/2017		2A	12/04/2018	Nubosidad		10/08/2018		2B
23/12/2017		2B	17/04/2018		2A	15/08/2018		2A
28/12/2017	Nubosidad		22/04/2018	Nubosidad		20/08/2018		2B
			27/04/2018		2A	25/08/2018		2A
						30/08/2018		2B

 Tabla 3: Imágenes tomadas por la constelación de satélites Sentinel-2 para el periodo 2017-2018, coloreados según el mes al que pertenecen.

Del total de imágenes adquiridas, 42 se consideraron válidas para la elaboración de los índices espectrales, correspondiendo 22 de ellas al satélite S2A y 20 al S2B.

Se aprecia la existencia de gran heterogeneidad en la periodicidad de las imágenes disponibles. Entre los meses de septiembre y marzo, existen entre 3 y 4 registros

mensuales válidos (5 en enero), tendencia que cae hasta un único registro en marzo, seguido de 2 mensuales de mayo a junio y finalmente, un incremento desde julio, momento a partir del que, salvo el primero (1/07/2018), todos los registros son válidos.

La disparidad en la correcta toma de datos está fuertemente relacionada con la pluviosidad del momento en que se produce su adquisición. Si se comparan los datos recogidos en la Tabla 3 con los valores de precipitaciones recogidos en Cánovas *et al.*, (2021) en la Figura 7, puede observarse que las primeras precipitaciones tienen lugar a principios y mediados de noviembre, manteniéndose con una presencia irregular hasta finales de enero, momento en que su magnitud disminuye pero su presencia aumenta. Su mayor afección tiene lugar a partir de marzo, momento muy apreciable en la Figura 7, donde ya su importancia condiciona enormemente la capacidad de adquirir imágenes desprovistas de nubes. La tendencia se mantiene hasta principios de julio, momento en el que las precipitaciones, solo tienen apariciones anecdóticas.



Figura 7: Precipitaciones recogidas para el periodo 2017/2018. Tomado de Cánovas et al., (2021).

Una vez seleccionadas las fechas en las que se podía contar con datos válidos, se procedió a la selección de los productos disponibles. Como primera opción, se propuso la utilización de los productos que son ofertados por la ESA a nivel de corrección 2A. Tras la revisión de las fuentes de datos disponibles, se constató que este nivel de

procesamiento solo es ofrecido por ella a partir marzo de 2018. La ESA aporta imágenes 1C, sin corrección atmosférica, hasta abril de 2017, con un nivel de corrección atmosférica piloto denominado 2Ap, desde abril de 2017 hasta marzo de 2018, y corregidas atmosféricamente con un procesado más sólido, 2A, desde marzo de 2018 en adelante.

Dado que para usar productos ofertados por la ESA era necesario el uso de imágenes de nivel 2Ap y 2A, se decidió evaluar las características que presentaba este producto piloto. Para ello se compararon los índices obtenidos usando estos productos con los obtenidos usando productos 2A procesados a partir de productos 1C con Sen2Cor. El análisis utilizó un conjunto de imágenes que abarcaba todo el periodo para observar las tendencias generales.

Los datos obtenidos y su representación gráfica, para 2Ap y 2A, se encuentran recogidos en la Tabla 4 y la Figura 8, y para 2A procesadas con Sen2Cor en la Tabla 5 y la Figura 9.



**Figura 8:** Representación gráfica de los valores de AMWI y AMWI mod obtenidos a partir de los productos nivel 2Ap y 2A ofertados por la ESA.

**Tabla 4**: Valores de AMWI y AMWI mod obtenidos a partir de los productos nivel 2Ap y 2A ofertados por la ESA.

	AMWI	AMWI mod
		ANIWINIIIOu
19/09/2017	0,43646	-0,13333
09/10/2017	0,33333	0,0597
08/11/2017	0	0
18/11/2017	-0,92308	0
23/12/2017	0,74101	0,77941
02/01/2018	0,52133	0,38362
21/02/2018	0,58683	0,26794
28/03/2018	0,68043	0,29156
17/04/2018	0,60456	0,1275
02/05/2018	0,55351	0,01275
17/05/2018	0,59076	0,06696
16/06/2018	0,4269	0,2449
06/07/2018	0,52889	0,21127
10/08/2018	0,21472	0,14451
30/08/2018	0,10963	-0,0089



**Figura 9:** Representación gráfica de los valores de AMWI y AMWI mod obtenidos a partir de los productos nivel 1C procesados con Sen2Cor.

	AMWI	AMWI mod
19/09/2017	0,42541	-0,18868
09/10/2017	0,10204	-0,01639
08/11/2017	0,65591	0,14925
18/11/2017	0,26154	0,03797
23/12/2017	0,25228	0,27554
02/01/2018	0,37582	0,24741
21/02/2018	0,55043	0,26291
28/03/2018	0,63828	0,27915
17/04/2018	0,59194	0,12543
02/05/2018	0,41701	-0,00727
17/05/2018	0,55609	0,06353
16/06/2018	0,36786	0,21587
06/07/2018	0,41045	0,17391
10/08/2018	0,13846	0,11
30/08/2018	0,06667	-0,02326

**Tabla 5**: Valores de AMWI y AMWI mod obtenidos a partir de los productos nivel 1C procesados con

 Sen2Cor.

Tras el procesado de los productos 1C, se observó que, de forma general, existían valores muy similares en ambos análisis, pero había otros cuyas diferencias eran especialmente acusadas, fechas pertenecientes al periodo otoño-principios de invierno.

Se han graficado por separado los valores de AMWI y AMWI mod, comparando los valores obtenidos a partir del procesado desde productos nivel 1C y obtenidos desde las imágenes 2Ap y 2A, donde estas diferencias quedan definitivamente evidenciadas, Figuras 10 y 11.

Dado que el periodo anterior a marzo de 2018 generaba resultados muy dispares dependiendo de los productos utilizados, se determinó que para la elaboración de los índices se usarían únicamente imágenes de nivel 1C, que posteriormente fueron procesadas con Sen2Cor. Asegurando así que todas las imágenes 2A fueron resultado de un procesado idéntico.

Tal y como indican Martínez *et al.* (2003), existen multitud de parámetros implicados en la corrección atmosférica cuya variación puede implicar cambios en los resultados obtenidos. En este sentido, las diferencias entre los distintos productos generados con Sen2Cor son objeto de debate en el foro dedicado a SNAP de la propia ESA, <u>https://forum.step.esa.int/</u>, donde el modelo digital de elevaciones es considerado como uno de los responsables de estas variaciones.



**Figura 10:** Representación gráfica de los valores de AMWI obtenidos a partir de los productos nivel 1C procesados con Sen2Cor y AMWI obtenidos a partir de los productos nivel 2Ap y 2A ofertados por la ESA



**Figura 11:** Representación gráfica de los valores de AMWI obtenidos a partir de los productos nivel 1C procesados con Sen2Cor y AMWI mod obtenidos a partir de los productos nivel 2Ap y 2A ofertados por la ESA.

### 6.1.2 COMPARATIVA ENTRE ÍNDICES OBTENIDOS A PARTIR DE IMÁGENES S2A Y S2B

Para realizar la comparación entre los datos adquiridos por cada uno de los satélites, se elaboraron los índices por separado, utilizando el conjunto de imágenes completo.

Los datos obtenidos con los satélites S2A y S2B se han representado gráficamente (Figuras 12 y 13 respectivamente). AMWI, comienza con un descenso, que durante el periodo de otoño cambia a una serie de dientes de sierra irregulares, para S2A se transforma en un descenso escalonado que se mantiene hasta el final, y para S2B se mantiene hasta marzo, aunque posteriormente desciende de forma constante.

Por otro lado, el valor de AMWI mod comienza con un incremento que se estabiliza a principio de año para empezar un ligero descenso hasta el final. Su comportamiento es similar al de AMWI, aunque con valores menos dispersos.

Finalmente, se evaluó estadísticamente si la varianza de ambos grupos coincidía, para ello se realizó el test de Barlett, siendo superado en ambos casos para el nivel de confianza del 0,05, por lo que se admite que ambos grupos de datos pueden ser usados conjuntamente.



**Figura 12:** Representación gráfica de los valores de AMWI y AMWI mod obtenidos a partir del satélite Sentinel-2A.



**Figura 13:** Representación gráfica de los valores de AMWI y AMWI mod obtenidos a partir del satélite Sentinel-2B.

#### Índices completos

Una vez seleccionadas las imágenes a usar en el análisis multitemporal, en el que se incluyen indistintamente imágenes S2A y S2B, se procedió al cálculo de los índices AMWI y AMWI mod. La representación gráfica de ambos índices, así como los datos medidos para cada una de las fechas, están recogidos en las Figuras 14 y 15, y Tabla 6 respectivamente.

Fecha	AMWI	AMWI mod	Fecha	AMWI	AMWI mod
04/09/2017	0,4878	-0,13475	11/02/2018	0,33333	0,14286
14/09/2017	0,14663	0,04406	21/02/2018	0,55043	0,26291
19/09/2017	0,42541	-0,18868	28/03/2018	0,63828	0,27915
24/09/2017	0,00817	-0,06329	17/04/2018	0,59194	0,12543
04/10/2017	0,14007	-0,02235	27/04/2018	0,51257	-0,00997
09/10/2017	0,10204	-0,01639	02/05/2018	0,41701	-0,00727
24/10/2017	0,12121	0,10448	17/05/2018	0,55609	0,06353
29/10/2017	0,98214	0,18717	16/06/2018	0,36786	0,21587
08/11/2017	0,65591	0,14925	26/06/2018	0,24107	0,08382
13/11/2017	0,16438	0,18881	06/07/2018	0,41045	0,17391
18/11/2017	0,26154	0,03797	11/07/2018	0,18367	0,07159
08/12/2017	0,95604	0,25352	16/07/2018	0,22957	0,01608
13/12/2017	0,85	0,65672	21/07/2018	0,21678	0,03571
18/12/2017	0,83721	0,36207	26/07/2018	0,21212	-0,0303
23/12/2017	0,25228	0,27554	31/07/2018	0,06286	-0,14679
02/01/2018	0,37582	0,24741	05/08/2018	0,19134	0,06825
12/01/2018	0,25266	0,14585	10/08/2018	0,13846	0,11
17/01/2018	0,82875	0,34382	15/08/2018	0,12931	-0,03321
22/01/2018	0,20866	0,14552	20/08/2018	-0,036	-0,09738
27/01/2018	0,77857	0,32095	25/08/2018	0,03302	-0,0641
06/02/2018	0,58127	0,26711	30/08/2018	0,06667	-0,02326

Tabla 6: Valores de AMWI y AMWI mod calculados para el año hidrológico 2017/12018.



**Figura 14**: Representación gráfica del índice AMWI para el año hidrológico 2017/12018. Los valores azules corresponden a medidas tomadas por el satélite Sentinel-2A y los naranjas a medidas tomadas por SentineL-2B.



**Figura 15**: Representación gráfica del índice AMWI mod para el año hidrológico 2017/12018. Los valores azules corresponden a medidas tomadas por el satélite Sentinel-2A y los naranjas a medidas tomadas por SentineL-2B.

#### 6.2 ESTUDIOS DE CORRELACIÓN

Los índices AMWI y AMWI mod se intentaron correlacionar con los valores de caudal y contenido en metales proporcionados en el estudio de Cánovas *et al.*, (2021). Se han seleccionado el hierro y el aluminio, ya que sus especies mineralógicas son las que se encuentran mayoritariamente presentes en las aguas ácidas (Barral Silva, 1989; Aduvire, 2006).

A la vista de las representaciones gráficas de los metales estudiados (Figuras 16 y 17), se aprecia que ambos presentan unas variaciones temporales muy similares. En ambos casos, la concentración presenta una situación estable hasta la llegada de las primeras lluvias (ver datos de precipitaciones en Figura 7), momento en el que se produce un incremento tanto de la concentración de metales como del caudal del río. Desde este momento, el caudal comienza a aumentar paulatinamente, presentando picos especialmente acusados en las fechas que coinciden con episodios de lluvia, mientras la concentración de metales sufre pequeños incrementos en esos mismos periodos. Esta tendencia descrita cambia en marzo, momento en el que el caudal aumenta hasta sus máximos anuales y se produce una acusada disminución en la concentración de metales.

Este comportamiento puede ser explicado de acuerdo a la formación de especies minerales solubles en los márgenes del río durante periodos secos. En estos momentos, se produce la precipitación de estos minerales, que son acumulados hasta que el agua vuelve a alcanzar las zonas de depósito, lo cual ocurre al llegar de las lluvias otoñales, y el aumento de caudal asociado a las mismas. (Jamieson *et al.*, 2005; Cánovas *et al.*, 2009). Esto relaciona el gran incremento de la concentración de metales con las primeras lluvias del año hidrólogico con la disolución de precipitados, que va disminuyendo a medida que el reservorio se agota.



**Figura 16:** Evolución de la concentración de hierro frente al caudal en el Río Tinto durante el año hidrológico 2017/2018.



**Figura 17:** Evolución de la concentración de aluminio frente al caudal en el Río Tinto durante el año hidrológico 2017/2018.

#### 6.2.1 AMWI

La correlación entre el índice AMWI y el caudal del Río Tinto medido en Gadea durante el año hidrológico 2017/2018 se observa en la Figura 18. De forma general, el índice se asemeja a la tendencia que muestra el caudal, pero en el periodo anterior a marzo, antes de las mayores medidas de caudal, el índice tiende a acentuar excesivamente tanto las crecidas como las disminuciones en el caudal.

En cuanto al periodo posterior a marzo, la curva descrita por el índice AMWI se presenta excesivamente suavizada, solo reflejando la tendencia a la baja del caudal. Esto puede ser en parte debido a las propias lluvias que causan las variaciones en el caudal, ya que en marzo las condiciones atmosféricas solo permitieron la obtención de un registro valido el 28 de marzo, y en los tres meses posteriores solo existen 6 registros, resultando en que durante 4 meses solo se han representado 7 puntos. Aun así, las tendencias son muy similares.

La correlación con los metales, Figuras 19 y 20, manifiesta un perfil excesivamente aserrado de AMWI respecto al comportamiento de estos, que puede coincidir en ciertos momentos con variaciones puntuales, pero que no está relacionado con la magnitud de dichas variaciones. A finales del periodo, AMWI y metales, comienzan a presentar tendencias opuestas, asimilándose la tendencia del índice a la del caudal.



**Figura 18:** Representación gráfica del índice AMWI frente al caudal en el Río Tinto durante el año hidrológico 2017/2018.



**Figura 19:** Representación gráfica del índice AMWI frente a la concentración de hierro disuelto en el Río Tinto durante el año hidrológico 2017/2018.



**Figura 20:** Representación gráfica del índice AMWI frente a la concentración de aluminio disuelto en el Río Tinto durante el año hidrológico 2017/2018.

El análisis gráfico se completó con un análisis estadístico para corroborar las observaciones. De nuevo, dada la presencia de series de datos que no cumplían con la premisa de normalidad, se recurrió al test de Spearman, obteniéndose los siguientes resultados:

#### - Caudal

El resultado fue de 0,5, lo que de acuerdo a la Tabla 2 indica la presencia de una correlación positiva media.

#### - Hierro

El test proporciono un valor de 0,2, pero la valoración de significancia del test no se cumplió, así que se considera un resultado no significativo.

- Aluminio

Evaluado con 0,2, al igual que en el caso del hierro, el p-valor asociado al test de correlación no supero el valor de significancia propuesto, así que la medida se considera no significativa.

#### 6.2.2 AMWI MOD

Al igual que en el caso de AMWI, la curva de AMWI mod presenta una tendencia respecto al caudal que puede ser dividida atendiendo al periodo de máximo caudal en marzo, ver la Figura 7 para datos de precipitaciones. En la Figura 21 se observa como al existir una menor variabilidad entre los valores del índice, se favorece su adaptación a los valores de caudal, salvo excepciones como el pico el 13 de diciembre.

Desde marzo el índice mantiene una tendencia similar a la del caudal, salvo que no representa los incrementos de este durante el citado mes.

Para el caso de los metales, analizados de nuevo conjuntamente dada la similitud de sus perfiles (Figuras 22 y 23), se pueden observar dos tendencias, hasta el mes de enero, apenas muestra relación entre ambas curvas. A partir de este punto, en líneas generales, ambas gráficas presentan una tendencia similar, con un ligero descenso hasta febrero, seguido de un periodo con pequeñas variaciones y finalmente un nuevo incremento desde mediados de mayo. En el caso índice, al igual que AMWI, termina el periodo mostrando una tendencia que se asemeja a la del caudal.



**Figura 21:** Representación gráfica del índice AMWI mod frente al caudal en el Río Tinto durante el año hidrológico 2017/2018.



**Figura 22:** Representación gráfica del índice AMWI mod frente a la concentración de hierro disuelto en el Río Tinto durante el año hidrológico 2017/2018.



**Figura 23:** Representación gráfica del índice AMWI mod frente a la concentración de aluminio disuelto en el Río Tinto durante el año hidrológico 2017/2018.

Como en casos anteriores, el estudio de la correlación se finalizó con el análisis estadístico de los datos, que nuevamente no presentaban normalidad y fueron evaluados mediante la correlación de Spearman:

- Caudal

El test ofreció un valor de 0,36, lo que a la vista a la Tabla 2 refleja la existencia de una correlación positiva media.

- Hierro

Presentaba un valor de correlación de 0,4, pero significancia insuficiente, no permitió la consideración de esta relación como significativa.

- Aluminio

También obtuvo un resultado de 0,4, y al igual que en el caso del hierro, su significancia fue insuficiente para validar el resultado.

#### 7. DISCUSIÓN

A la vista de los resultados, parece que la relación existente entre los índices propuestos y los metales estudiados en muy limitada. Esto contrasta significativamente con los resultados obtenidos por Pyankov *et al.*, (2021) donde se estudia el uso del índice AMWI en la cuenca de carbón Kizel (Rusia). Durante su análisis, Pyankov encontró relación entre dicho índice y la mayoría de puntos de muestreo.

Sería conveniente tener en cuenta las diferencias entre el Río Tinto y los ríos presentes en este lugar, ya que para los niveles de hierro disueltos, en Kizel, se alcanzan valores máximos de hasta 25 mg/L. Además, los valores indicados en dicho estudio corresponden únicamente a periodos veraniegos, fuera de la época de lluvias. Valores muy alejados de los medidos en el Río Tinto y con una escala temporal que limita enormemente las capacidades para monitorear que se pretenden con esta metodología.

En este mismo trabajo, se comenta la limitación que puede presentar el uso de la teledetección para corrientes de agua que presentan factores distorsionantes, como puede ser el escaso ancho de la misma, el carácter somero del cauce o la elevada turbidez (Berezina *et al.*, 2018). Para tratar de evaluar, en parte, estos factores, se comparó el índice obtenido en Gadea con otros dos, uno obtenido aguas arriba en el entorno de Berrocal (6°32'56" W, 37°35'15" N) y otro aguas abajo cerca de Niebla (6°40'19" W, 37°22'02" N). Estos tres índices aparecen representados en la Figura 24. Esta figura muestra que los dientes de sierra se mantienen. Esto implica que los píxeles usados en el análisis han medido en todo momento la respuesta espectral del agua, no viéndose afectados por respuestas espectrales compuestas por borde de canal + agua. Por tanto, la resolución de 10 m/px que poseen las bandas del visible de Sentinel-2 sería suficiente para monitorizar el Río Tinto. Por el contrario, el gráfico no aporta información sobre la naturaleza de los dientes de sierra ni por qué ocurren en periodos con altas concentraciones de metales.

El efecto de dientes de sierra mostrado por los valores del índice AMWI no parece estar causado por la corrección atmosférica, al no ser constantes en todo el periodo de tiempo analizado, pues aparecen únicamente en puntos donde las concentraciones de metales son más elevadas y sufren variaciones acusadas. A partir de marzo prácticamente desaparece este efecto, momento en que las concentraciones de metales son más bajas y estables. Esto no explica por qué AMWI mantiene valores tan elevados en este periodo, salvo que se plantee que el índice no solo está reflejando las concentraciones de metales, sino que también refleja el caudal. Esto podría explicar el comportamiento durante juniojulio, (Figuras 18, 19 y 20), en los que mientras suben las concentraciones de metales y baja el caudal, AMWI mantiene la tendencia de este último.



Figura 24: Índice AMWI para Gadea, Berrocal y Niebla.

Para contrastar la interpretación de los gráficos, se realizó un test de Barlett a las tres series de datos, a fin de comprobar la existencia de coherencia entre los valores de los distintos puntos. Este test fue superado al nivel de significancia propuesto.

Otra limitación descubierta, es debida a la variabilidad que presentan los valores de los parámetros estudiados para muy cortos periodos de tiempo. Como ya se comentó en la metodología, la cantidad de metales disueltos podía ser medida más de una vez por día de acuerdo a la forma en la que se produjo el muestreo. En estos casos, se ha podido comprobar la existencia de marcadas variaciones entre muestras tomadas el mismo día. Por ejemplo, se tienen medidos los valores 101 y 47 mg/L de hierro para el 4 de marzo, medidos a las 2 y 12 horas respectivamente. A la vista de estas variaciones, solo las imágenes tomadas en un lapso temporal pequeño respecto a la medida de campo pueden pretender una correlación mayor. Téngase en cuenta, que la mayoría de las medidas utilizadas en este trabajo no encajan de forma temporal precisa con la toma de la ortoimagen con la que se pretende correlacionar. Lo mismo ocurre en el caso del caudal. Sería, pues, interesante la realización de un muestreo sincronizado con el paso de los satélites Sentilel-2, que es conocido, a fin de poder evaluar la capacidad real de los índices propuestos para monitorear la realidad.

#### 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Los productos de nivel 2Ap ofertados por la ESA presentan discrepancias respecto a los obtenidos mediante Sen2Cor, para el cálculo de los AMWI y AMWI mod, limitando parcialmente la realización de estudios multitemporales como el que aquí se plantea.
- Queda demostrado estadísticamente que los conjuntos de imágenes pertenecientes a cada uno de los satélites pueden ser utilizados como un único conjunto, en análisis multitemporales.
- Los índices AMWI y AMWI mod poseen una correlación positiva media con el caudal, siendo el ofrecido por AMWI un mejor resultado.
- Los índices AMWI y AMWI mod no presentan una correlación significativa con el hierro y el aluminio en disolución.
- La gran variación que pueden presentar los parámetros en lapsos temporales muy cortos, dentro de un mismo día, limita la correlación entre los datos medidos y los obtenidos por teledetección.
- La capacidad para de monitorizar todo el cauce del río cada 5 días que ofrece Sentinel-2 justifica el interés por continuar esta investigación. En este sentido, sería conveniente tratar de entender cuál es el significado de la errática respuesta de AMWI frente a valores de metales altos. Para tal fin se necesitaría un muestreo sincronizado con el tiempo de revisita de Sentinel-2, o la comparación de los índices propuestos con los obtenidos en aguas embalsadas en cortas mineras.

#### 9. BIBLIOGRAFÍA

- Achterberg, E.P., Herzl, V.M.C., Braungardt, C.B. y Millward, G.E. (2003). Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. Environ. Pollut. 121, 283–292.
- Adamines, N.G. (2013). Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt): a world-class mineral field reopens, Trans. Inst. Min. Metall. B 122/1, 2-15.
- Aduvire, O. (2006). Drenaje ácido de mina generación y tratamiento. Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 140 pp.
- Aguirre, J. (1995). Implicaciones paleoambientales y paleogeográficas de dos discontinuidades paleogeográficas en dos depósitos pliocénicos de Cádiz (SW de España). Rev Soc Geol España 8(3):161–174.
- Anderson, J.E. y Robbins, E.I. (1998). Spectral reflectance and detection of ironoxide precipitates associated with acidic mine drainage. Photogrammmetrhic Engineering Remote Sensing 64:1201–1208.
- Almodóvar, G.R., Sáez, R., Pons, J.M., Maestre, A., Toscano, M. y Pascual, E. (1998). Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. Mineral. Deposita, 33, 111-136.
- Almodóvar, G.R., Sáez, R., Toscano, M., Moreno, C., Donaire, T., Nieto, J.M., González, F., Yesares, M.D. y Pascual, E. (2012). Hidrotermalismo de hace más de 350 millones de años: La Faja Pirítica Ibérica. Rev. EnseñanzaCienc. Tierra, 20, 210–213.
- Antón-Pacheco, C., Rowan, L.C., Mars, J.C. y Gumiel J.C. (2001). Characterization of mine waste materials and hydrothermally altered rocks in the rio Tinto minnig districy (southwest Spain) using hymap data. Revista de Teledetección. 16: 65-68.
- Arana, R. (2007). El patrimonio geológico de la región de Murcia. Academia de Ciencias de la Región de Murcia, I.S.B.N.: 84-611-3490-7.
- Bárcena, A. *et al.* (2020). La emergencia del cambio climático en América Latina y el Caribe: ¿seguimos esperando la catástrofe o pasamos a la acción?, Libros de la CEPAL, N° 160 (LC/PUB.2019/23-P), Santiago, Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL).

- Barral Silva, M.T. (1989). Precipitados de hierro en medios sulfato-ácidos que resultan de la alteración de anfibolitas ricas en sulfuros. Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe Coruña. Vol. 14, 29-42.
- Barrera, M. (2014). Uso de la correlación de Spearman en un estudio de intervención en fisioterapia. Movimiento Científico Mov.cient.Vol.8 (1): 98-104. ISSN: 2011-7191.
- Benkhelil, J. (1976). Étude Néotectonique de la Terminaison occidentale du Cordilléres Bétiques. Thése 3 eme cycle, Université de Nice, 180 pp.
- Berezina, O.A., Shikhov, A.N., Abdullin, R.K. (2018). The use of multitemporal satellite images for environmental assessment in coal mining areas (by example of closed Kizel coal basin). Curr. Prob. Remote Sens. Earth Space 15(2):144–158.
- Braga, J.C., Martin, J.M., Riding, R., Aguirre, J., Sanchez-Almazo, I.M., Jaume Dinares-Turell, J. (2006). Testing models for the Messinian salinity crisis: the Messinian record in Almeria, SE Spain. Sed Geol 188–189(2006):131–154.
- Braungardt, C.B., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulichet, F. y Morley, N.H. (2003). Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. Appl. Geochem. 18, 1757–1771.
- Buzzi, J., Riaza A., García-Meléndez E., Weide S. y Bachmann, M. (2014). Mapping Changes in a Recovering Mine Site with Hyperspectral Airborne HyMap Imagery (Sotiel, SW Spain). Minerals, 4, 313-329.
- Buzzi, J., Riaza, A., García-Meléndez, E., Carrèrec., V. y Holzwarth, S. (2016). Monitoring of river contamination derived from acid mine drainage. Using airborne imaging spectroscopy (hymap data, South-West Spain). River Res. Applic. 32: 125–136.
- Cánovas, C.R. (2009). La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel: evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales. PhD Tesis doctoral, Universidad de Huelva.
- Cánovas, C.R., Basallote, M.D., Macías, F., Olías, M., Pérez-López, R., Ayora, C. y Nieto, J.M. (2021). Geochemical behaviour and transport of technology critical metals (TCMs) by the Tinto River (SW Spain) to the Atlantic Ocean, Science of The Total Environment, Volume 764, 143796, ISSN 0048-9697.
- Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Nieto, J.M., y Ayora, C. (2008). First Results of a Full Scaled Passive Treatment System for High Metal Concentration AMD at the Iberian Pyrite Belt, SW Spain.

- Carrero, S., Fernández-Martínez, A., Pérez-López, R., Cama, J., Dejoie, C., y Nieto, J.M. (2022). Effects of aluminum incorporation on the schwertmannite structure and surface properties. Environmental science. Processes & impacts.
- Casella, A., Barrionuevo, N., Pezzola, A., y Winschel, C. (2019). Preprocesamiento de imágenes satelitales del sensor Sentinel 2A y 2B con el software SNAP 6.0.
- CEDEX. (2017). Evaluación del impacto del cambio climático en los recursos hídricos y sequías en España, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas.
- Cloetingh, S., Van der Beek, P.A., Van Rees, D., Biermann, C. y Stephenson, R.A. (1992). Flexural interaction and the dynamics of Neogene extensional basin formation in the Alboran-Betic region. Geo Mar Lett 12:66–75.
- Donaire, T., Pascual, E., Valenzuela, A., González Roldán, M.J. y Toscano, M. (2006). Sucesión de secuencias volcánicas félsicas en el Complejo Vulcanosedimentario de la Faja Pirítica Ibérica: discriminación entre modelos volcánicos y subvolcánicos. Geogaceta 40, 119-122.
- Elbaz-Poulichet, F., Braungardt, C., Achterberg, E., Morley, N., Cossa, D., Beckers, J.M., Nome'range, P., Cruzado, A. y Leblanc, M. (2001). Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project. Cont. Shelf. Res. 21, 1961– 1973.
- ESA. (2017). Sentinel-2MSI Technical Guide. Agencia Espacial Europea.
- Flores, H., Lorenz, S., Jackisch, R., Tusa, L., Contreras, I.C., Zimmermann, R. y Gloaguen, R. (2021). UAS-Based Hyperspectral Environmental Monitoring of Acid Mine Drainage Affected Waters. Minerals. 11, 182.
- Fontboté, J.M. y Vera, J.A. (1983). La Cordillera Bética: Introducción Geología de España T. 11. En Comba, J.A. (ed.): Libro jubilar J.M. Ríos, IGME, 205-217.
- González, L., Álvarez, M.O., Nieto, J.M., García, J.C. y Sarmiento, A.M. (2007).
   Determinación de la carga contaminante disuelta transportada por el río Meca (Huelva, España).
- Gutierrez-Mas, J.M. *et al.* (1991). Introducción a la geología de la provincia de Cádiz, 315 pp.
- IGN. (2020). Teledetección. Instituto Geográfico Nacional.

- Isgró, M.A., Basallote, M.D. y Barbero, L. (2022a) Unmanned Aerial System-Based Multispectral Water Quality Monitoring in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). Mine Water Environ 41, 30–41.
- Isgró, M.A., Basallote, M.D., Caballero, I. y Barbero, L. (2022b). Comparison of UAS and Sentinel-2 Multispectral Imagery for Water Quality Monitoring: A Case Study for Acid Mine Drainage Affected Areas (SW Spain). Remote Sens. 14, 4053.
- Jackisch, R., Lorenz, S., Zimmermann, R., Möckel, R. y Gloaguen, R. (2018).
   Drone-Borne Hyperspectral Monitoring of Acid Mine Drainage: An Example from the Sokolov Lignite District. Remote Sens., 10, 385.
- Jamieson, H.E., Robinson, C., Alpers, C.N., McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K. y Peterson, R.C. (2005). Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. Chem. Geol. 215, 387–405.
- Kopačková, V. (2019). Mapping Acid Mine Drainage (AMD) and Acid Sulfate Soils Using Sentinel-2 Data, IGARSS 2019 - 2019 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium. 5682-5685.
- Leistel, J.J., Marcoux, E. y Deschamps, Y. (1998). Chert in the Iberian Pyrite Belt. Mineralium Deposita 33, 59 – 81.
- Martin, J.M., Braga, J.C., Aguirre, J. y Puga-Bernabeu, A. (2009). History and evolution of the North-Betic Strait (Prebetic Zone, Betic Cordillera): a narrow, early Tortonian, tidal-dominated, Atlantic–Mediterranean marine passage. Sed. Geol. 216:80–90.
- Martínez, L., Palà, V. y Arbiol, R. (2003). Corrección atmosférica en espectro solar para series multitemporales. aplicación a imágenes LANDSAT 7 ETM+. Unitat de Teledetecció, Institut Cartogràfic de Catalunya.
- Martinez, L. y Arbiol, V. (2022). Sistema de Corrección Atmosférica en Espectro Solar por Métodos Físico-Estadísticos.
- Monterrubio, S., Lunar, R. y Oyarzun, R. (1992). Mineralizaciones de cromo, platinoides y oro en los complejos polimetamórficos de Galicia, ISBN: 84-7492-613-0.
- Montes-Atenas, G. (2022). Fundamentals and Practical Aspects of Acid Mine Drainage Treatment: An Overview from Mine Closure Perspective. In M. Ince, & O. K. Ince (Eds.), Wastewater Treatment. IntechOpen.

- Moreno, C. (1987). Las facies Culm del anticlinorio de la Puebla de Guzmán (Huelva, España). Tesis Doctoral, Univ. Granada.
- Moreno, C. (1988). Dispositivos turbidíticos sincrónicos en el Carbonífero inferior de la Faja Pirítica Ibérica (Zona Surportuguesa). Estudios Geol. 44: 233-242.
- Moreno, C. y Sáez, R. (1989). Petrología y procedencia de las areniscas del Culm de la parte occidental de la Faja Pirítica Ibérica (Zona Sur-Portuguesa). Bol. Geol. Min. 100: 134-147.
- Moreno, C. y Sequeiros, L. (1989). The Basal Shaly Fm of Iberian Pyrite Belt (South Portuguese Zone): Early Carboniferous bituminous deposits. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology 73: 233-241.
- Moreno, C., Sierra, S. y Sáez, R. (1996). Evidence for catastrophism at the Famennian-Dinantian boundary in the Iberian Pyrite Belt. In: Strogen P, Sommerville ID, Jones GL (Eds). Recent advances In Lower Carboniferous Geology. Geological Society Special publication 107: 153-162.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J. y Delvalls, T.A. (2007). Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva estuary. Environmental International, 33(4): 445-455.
- Nocete, F. (2006). The first specialised copper industry in the Iberian Peninsula: Cabezo Juré (2900-2200 BC). Antiquity, 80:646-654.
- Nordstrom, K. y Alpers, C. (1999). Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain superfund site, California. Proc. Natural Academy Science. USA. Vol. 96, 3455-3462.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., y Sarmiento, A.M. (2006). Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). Applied Geochemistry, 21, 1733–1749.
- Olías, M. Donaire, T., Fernández-Rodríguez, C., Mayoral. E., Morales, J.A., Alonso, F.M. y Almodóvar, G.R. (coords.) (2009). Geología de Huelva. Lugares de interés geológico. Universidad de Huelva, Huelva, 258 pp.
- Olías, M., y Nieto, J.M. (2015). Background Conditions and Mining Pollution throughout History in the Río Tinto (SW Spain). Environments 2, 295-316.

- Olías, M., Cánovas, C.R., Macías, F., Basallote, M.D., y Nieto, J.M. (2020). The Evolution of Pollutant Concentrations in a River Severely Affected by Acid Mine Drainage: Río Tinto (SW Spain). Minerals, 10, 598.
- Oliveira, J.T., Wagner-Gentis, C.H.T. (1983). The Mértola and Mira formational boundary between Dogueno and Almada de Ouro, marine Carboniferous of the South Portugal. Anais Facultade Ciências Porto, 64, 1-39.
- Pabón, S.E., Benítez, R., Sarria, R.A., y Gallo, J.A. (2020). Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión. Entre Ciencia e Ingeniería, 14(27), 9-18.
- Pérez Gutiérrez, C. y Muñoz Nieto, A.L. (2006). Teledetección: Nociones y Aplicaciones. Universidad de Salamanca. ISBN-10: 84-611-1613-5 ISBN-13: 978-84-611-1613-3.
- Pérez Macías, J.A. (1996). Metalurgia extractiva prerromana en Huelva. Servicio de publicaciones de la Universidad de Huelva, 235 p.
- Portero, J.M. y Alvaro, M. (1984). La Depresión del Guadalquivir, Cuenca de ante-país durante el Neógeno: génesis, evolución y relleno final. I Congr. Español Geol 3, 241-252.
- Pyankov, S.V., Maximovich, N.G., Khayrulina, E.A. *et al.* (2021). Monitoring Acid Mine Drainage's Effects on Surface Water in the Kizel Coal Basin with Sentinel-2 Satellite Images. Mine Water Environ 40, 606–621.
- Quental, L., Sousa, A.J., Marsh, S., Brito, G. y Abreu M.M. (2011). Imaging spectroscopy answers to acid mine drainage detection at S. Domingos, Iberian Pyrite Belt, Portugal. Comunicações Geológicas 98, 61-71 ISSN: 0873-948X; e-ISSN: 1647-581X.
- Rehault, J.P., Boillot, G. y Mauffret, A. (1985) The western Mediterranean basin. In: Stanley DJ, Wezel FZ (eds) Geological evolution of the Mediterranean Basin. Springer, Berlin, 101–129.
- Riaza A., Buzzi J., García-Meléndez, E., Carrère V., Müller, A. (2011). Monitoring the extent of contamination from acid mine drainage in the Iberian pyrite belt (SW Spain) using hyperspectral imagery. Remote Sens 3(10):2166– 2186.
- Riaza, A., Buzzi, J., García-Meléndez, E., Carrère, V., Sarmiento, A. y Müller, A. (2012a). River acid mine drainage: sediment and water mapping through

hyperspectral Hymap data. International Journal of Remote Sensing, 33, 6163 - 6185.

- Riaza, A., Buzzi, J., García-Meléndez, E. *et al.* (2012b). Pyrite mine waste and water mapping using Hymap and Hyperion hyperspectral data. Environ Earth Sci 66, 1957–1971.
- Riaza, A., Buzzi, J., García-Meléndez, E., Carrère, V., Sarmiento, A. y Müller, A. (2015). Monitoring acidic water in a polluted river with hyper-spectral remote sensing (HyMap). Hydrol Sci J 60(6):1064–1077.
- Reolid, M., Garcia-Garcia, F., Tomasovych, A. y Soria, J.M. (2012). Thick brachiopod shell concentrations from prodelta and siliciclastic ramp in a Tortonian Atlantic-Mediterranean strait (Miocene, Guadix Basin, southern Spain).
- Rouchy, J.M. y Caruso, A. (2006). The Messinian salinity crisis in the Mediterranean basin: a reassessment of the data and an integrated scenario. Sed Geol 188-189:35–67.
- Sáez, R., Almodovar, G.R. y Pascual, E. (1996). Geological constraints on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. Ore Geology Reviews, 11, 429-451.
- Sáez, R. y Moreno, C. (1997). Geology of the Puebla de Guzmán Anticlinorium. En: Barriga, F. y Carvalho, D. (Eds) Geology and VMS Deposits of the Iberian Pyrite Belt. Society of Economic Geologists, Guidebook Series, Littleton (Colorado) 27: 131-136.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. y Almodóvar, G.R. (1999). The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. Mineralium Deposita, 34: 549-570.
- Salvany, J.M., Larrasoana, J.C., Mediavilla, C. y Rebollo, A. (2011). Chronology and tectonic sedimentary evolution of the Upper Pliocene to Quaternary deposits of the lower Guadalquivir foreland basin, SW Spain. Sed. Geol. 24:27–39.
- Sanz de Galdeano, C. y López Garrido, A.C. (1991). Tectonic evolution of the Malaga basin (Betic Cordillera). Regional implications. Geodinamica Acta 5:209–250.
- Sanz de Galdeano, C. y Vera, J.A. (1992). Stratigraphic record and palaeogeographical context of the Neogene basins in the Betic Cordillera, Spain. Basin Research, 4,21-36.

- Sarmiento, A.M. (2007). Estudio de la contaminación por drenajes ácidos de mina de las aguas superficiales en la cuenca del río Odiel (SO España). PhD Tesis doctoral, Universidad de Huelva.
- Schemerhorn, L.J.G. (1971). An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. Bol. Geol. Min. Madrid, vol.82-84, 239-268.
- Seifi, A., Hosseinjanizadeh, M., Ranjbar, H. *et al.* (2019). Identification of Acid Mine Drainage Potential Using Sentinel 2A Imagery and Field Data. Mine Water Environ. 38, 707–717.
- Tornos, F. (2006). Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. Ore Geology Reviews, 28, 259-307.
- Tornos, F. (2008). La Geología y Metalogenia de la Faja Pirítica Ibérica. Revista Macla de la Sociedad Española de Mineralogía 10, 13-23.
- USEPA. (1994). Acid Mine Drainage Prediction. U.S. Environmental Protection Agency. EPA530-R-94-036.
- Viguier, C. (1974) Le Néogéne de l'Andalousie Nord-occidentale (Espagne).
   Histoire géologique du bassin du bas Guadalquivir. Thése Bordeaux, 449 pp.
- Younger, P.L. (1997). The longevity of minewater pollution: a basis for decisionmaking. The Science of the Total Environment, 194/195, 457-466.