

Universidad de Huelva

Departamento de Geología



Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca baja del río Guadiana

**Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:**

Joaquín María Delgado Rodríguez

Fecha de lectura: 13 de marzo de 2012

Bajo la dirección del doctor:

José Miguel Nieto Liñán

Huelva, 2012

ISBN: 978-84-15147-79-4

D.L.: H 96-2012



TESIS DOCTORAL - 2012

**ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS
EN LA CUENCA BAJA DEL RÍO GUADIANA**

Joaquín Delgado Rodríguez



Universidad
de Huelva

Departamento de Geología
Facultad de Ciencias Experimentales

ESTUDIO DE LA CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN LA CUENCA BAJA DEL RÍO GUADIANA

Memoria de Tesis presentada para optar al grado de Doctor por la *Universidad de Huelva*
(*Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales*)

Joaquín Delgado Rodríguez

Huelva, Febrero de 2012



**Universidad
de Huelva**

Director de Tesis

Dr. José Miguel Nieto Liñán

Departamento de Geología

Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva

Delantera: Retoque fotográfico efecto cera

-Arriba- Vista de la Villa de *Ayamonte* tras el Puente Internacional del río Guadiana (Fotografía *J. Delgado* 2007)

-Abajo- **“Rouge”** (Fotografía finalista de “*Geosciences Photo Competition*” EGU-2010, Viena, Austria) Lago ácido en la mina de *São Domingos, Portugal* (Fotografía *J. Delgado* 2007)

Trasera:

Vista aérea del entorno natural “*Marismas del Carreras*” y “*Sapal do Castro Marim y Vila Real de Sto. António*”

-Estuario del río Guadiana- (Cedida por *T. Boski*)

*A mis Padres,
Joaquín y Margarita
A mi amor,
Cinta*

En 1854, el Gobernador de *Washington Isaac Stevens* hizo una oferta por una gran extensión de tierras indias, prometiendo crear una "reserva" para el pueblo indígena. La respuesta del *Jefe Seattle*, aquí resumida, ha sido descrita como la declaración más bella y más profunda jamás hecha sobre el medioambiente:

¿Cómo se puede comprar o vender el firmamento, ni aún el calor de la tierra? Dicha idea nos es desconocida. Si no somos, dueños de la frescura del aire ni del fulgor de las aguas, ¿cómo podrá, ustedes comprarlos? Cada parcela de esta tierra es sagrada para mi pueblo, cada brillante mata de pino, cada grano de arena en las playas, cada gota de rocío en los bosques, cada altozano y hasta el sonido de cada insecto es sagrado a la memoria y al pasado de mi pueblo.

...Somos parte de la tierra y asimismo, ella es parte de nosotros. Las flores perfumadas son nuestras hermanas; el venado, el caballo, la gran águila; éstos son nuestros hermanos. Las escarpadas peñas, los húmedos prados, el calor del cuerpo del caballo y el hombre, todos pertenecemos a la misma familia.

El agua cristalina que corre por ríos y arroyuelos no es solamente el agua sino también representa la sangre de nuestros antepasados... Si les vendemos nuestras tierras ustedes deben recordar y enseñarles a sus hijos que los ríos son nuestros hermanos y también lo son suyos y, por lo tanto, deben tratarlos con la misma dulzura con que se trata a un hermano.

...Sabemos que el hombre blanco no comprende nuestro modo de vida...

Trata a su madre, la tierra, y a su hermano, el firmamento, como objeto que se compran, se explotan y se venden como ovejas o cuentas de colores. Su apetito devorará la tierra dejando atrás sólo un desierto.

No sé, pero nuestro modo de vida es diferente al de ustedes. La sola vista de sus ciudades apena los ojos del Piel Roja. Pero quizás sea porque el Piel Roja es un salvaje y no comprende nada. No existe un lugar tranquilo en las ciudades del hombre blanco, ni hay sitio donde escuchar como se abren las hojas de los árboles en primavera o como aletean los insectos. Pero quizás también esto debe ser porque soy un salvaje que no comprende nada...

Nosotros preferimos el suave susurro del viento sobre la superficie de un estanque, así como el olor de ese mismo viento purificado por la lluvia del mediodía o perfumado con aromas de pinos. El aire tiene un valor inestimable para el Piel Roja ya que todos los seres comparten un mismo aliento - la bestia, el árbol, el hombre, todos respiramos el mismo aire...

...Y si les vendemos nuestras tierras, ustedes deben conservarlas como cosa aparte y sagrada, como un lugar donde hasta el hombre blanco pueda saborear el viento perfumado por las flores de las praderas...

Por ello consideramos su oferta de comprar nuestras tierras. Si decidimos aceptarla, yo pondré condiciones: El hombre blanco debe tratar a los animales de esta tierra como a sus hermanos.

Soy un salvaje y no comprendo otro modo de vida. He visto a miles de búfalos pudriéndose en las praderas, muertos a tiros por el hombre blanco desde un tren en marcha. Soy un salvaje y no comprendo como una máquina humeante puede importar más que el búfalo al que nosotros matamos sólo para sobrevivir.

¿Qué sería del hombre sin los animales? Si todos fueran exterminados, el hombre también moriría de una gran soledad espiritual; porque lo que le suceda a los animales también le sucederá al hombre. Todo va enlazado.

Deben enseñarles a sus hijos que el suelo que pisan son las cenizas de nuestros abuelos. Inculquen a sus hijos que la tierra está enriquecida con las vidas de nuestros semejantes a fin de que sepan respetarla. Enseñen a sus hijos que nosotros hemos enseñado a los nuestros que la tierra es nuestra madre. Todo lo que le ocurra a la tierra les ocurrirá a los hijos de la tierra.

Esto sabemos: La tierra no pertenece al hombre; el hombre pertenece a la tierra. Esto sabemos, todo va enlazado, como la sangre que une a una familia. Todo va enlazado. Todo lo que le ocurra a la tierra, les ocurrirá a los hijos de la tierra.

Contaminen sus lechos y una noche perecerán ahogados en sus propios residuos...

...ese destino es un misterio para nosotros, pues no entendemos porqué se exterminan los búfalos, se doman los caballos salvajes, se saturan los rincones secretos de los bosques con el aliento de tantos hombres y se atiborra el paisaje de las exuberantes colinas con cables parlantes. ¿Dónde está el matorral? Destruído. ¿Dónde está el águila? Desapareció.

Así se acaba la vida y sólo nos queda el recurso de intentar sobrevivir... empieza la supervivencia

FINANCIACIÓN

La presente Tesis ha sido desarrollada gracias a la financiación de una beca predoctoral FPU correspondiente al XIII Plan Propio de Investigación concedida por la *Universidad de Huelva*. Ésta me ha permitido integrarme en el seno del Grupo de investigación “*Tharsis*” del *Dpto. de Geología (Facultad de Ciencias Experimentales)*, a los que agradezco expresamente la infraestructura y el apoyo material y humano prestado para la realización de esta memoria.

En el transcurso de esta investigación se ha disfrutado de dos ayudas para la realización de estancias breves en centros de investigación extranjeros: La primera en el año 2009 en Nápoles, Italia (*Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Napoli Federico II*) a cargo del *Prof. Dr. Benedetto De Vivo* y la segunda en 2010 en Faro, Portugal (*Facultade de Ciencias do mar e do ambiente, Universidade do Algarve*) a cargo del *Prof. Dr. Tomasz Boski*. Quiero agradecer a dichos centros y al personal de los departamentos responsables la ayuda y las facilidades prestadas durante dichas estancias.

Los proyectos de investigación que han financiada el desarrollo de este estudio y la consecución de los resultados obtenidos son:

"The use of the lead isotopes as an indicator of environmental vulnerability in the Iberian Pyrite Belt" (UTPIA) y *"Monitoring and environmental management of the Guadiana estuary wetlands" (MEGASIG)*, financiados a través del programa *INTERREG IIIA* de la *Unión Europea*;

Los proyectos *CTM2006-28148-E* y *CTM2007-66724-C02-02* del *Ministerio de Educación y Ciencias*;

El Proyecto *RISE "RED DE INVESTIGACIÓN DEL SUROESTE DE EUROPA"* del programa *POCTEP* de la *Unión Europea*, a través del subproyecto *GUADHOL*, *"Gestión ambiental y monitorización del estuario del Guadiana durante el Holoceno"*;

El Proyecto *EVEDUS* de la *Fundación Portuguesa de Ciencia*;

Y los proyectos *CTM2007-66724-C02/TECNO* y *CGL2010-21,956-C02* del *Ministerio español de Educación y Ciencia*.

Sólo una cosa convierte en imposible un sueño: el miedo a fracasar... (Paulo Coelho)

AGRADECIMIENTOS

Es en estos momentos una de las contadas ocasiones en las que me gusta mirar atrás, porque se asimila a aquellas otras en las que vuelves la vista para despedir a un amigo, un familiar...en definitiva un ser querido... Y es por ello, que ahora me siento igual. Estas ocasiones no tienen porque ser tristes, porque en la mayoría de los casos vuelves a encontrarte con esas personas a las que quieres y admiras y que forman parte de tu vida.

Antes de que la memoria me falle...puede pasar! Quiero dar las gracias a todas las personas que han formado parte de mi vida durante estos años maravillosos...a todos y cada uno de vosotros gracias por ser simplemente vosotros.

Antes de nada, quiero dar las gracias al responsable de que empezara mi andadura en el mundo de la investigación, *José Miguel Nieto Liñán*, por confiar en mí, por darme libertad para trazar mi camino...pero sin dejar que me desviara de la senda correcta, además de poner en mi mano, en nuestra mano (hago extensible este agradecimiento), todos los medios disponibles para desarrollar una ciencia limpia, correcta y de buena calidad. Gracia por tu saber hacer... tu saber decir...las cosas, en definitiva tu Saber!

No puedo olvidarme de *Tomasz Boski*, siempre presente desde que comencé mi andadura por estas “*marismas*”, a las que quiere y por las que siente el mismo respeto... dije el mismo... mucho más, que yo mismo. Gracias por permitirme realizar una estancia con vosotros, en Faro, corta pero muy provechosa. Pero sobre todo, gracias por nuestras charlas en *Castro Marim*, tus conocimientos, tu predisposición a las cosas... tu pasión por lo que te gusta... Me salen pocas palabras para agradecerte tantas cosas...Gracias por todo!

Quiero agradecer al Dr. *Benedetto De Vivo* y a la Dra. *Annamaria Lima* que me acogieran en su Departamento durante mi estancia en Nápoles, y me enseñaran que la geoquímica puede ser fascinante. Al Dr. *Stefano Albanese*, a ti *Stefano*, quiero agradecerte que desde el primer día me recibiera como un amigo... eso es más importante que el resto de las cosas, que impregnaras en mí tu afán por hacer bien las cosas... y que siempre estés ahí cuando lo necesito. Gracias también por enseñarme vuestros rincones y costumbres...ha sido una experiencia enriquecedora. No puedo olvidarme de *Rossella Leone*, a ti *Ross*...te agradezco la alegría con que nos servias el almuerzo en “*Casa de Enzo*”, la facilidad para hacerte amiga de cualquier persona, y tus ánimos y el apoyo desde la distancia. Gracias simplemente por ser mi amiga...la buena gente nunca se olvida.

Agradezco a todos los miembr@s del Grupo de Investigación *Tharsis* (A todos gracias), del *Departamento de Geología*, y como no, del *Departamento de Geodinámica y Paleontología*... por su apoyo, sus ánimos y el interés por mi trabajo. Mi agradecimiento especial al Grupo de Investigación de *Geología Costera* por su apoyo desinteresado...sus motores...sus zodiac..., por compartir su experiencia en el estudio de estos medios...*Pepe, Teniente, Nieves, Berta, Merche, Irene*,...Gracias!

Quiero dar las gracias a mi gente de toda la vida, desde que empezamos...siendo casi niños en la Universidad...a mis amigas *Oli, Gema, Mayka y Esther*... porque siempre estáis ahí, a vosotros también chicos *Moi, Paquito, Ginda*...por cuidar de mis amigas como lo hacéis, y porque eso...y tantas otras cosas, hace que os quiera como a ellas.

No puedo olvidarme de mis otros amigos, compañeros...

A *Miki y Agüi*, gracias por vuestros consejos desde el primer día, *Miki* por ponerme los pies en la Tierra, y a ti *Agüi* por dejar que volaran...todo esta compensado.

A los *Manolos, Carlos y Rafa*...por que cada una aportáis una parte importante a la persona que soy. Gracias por tu sentido común *Manu*... por tu forma de afrontar las cosas *Carlos*... por esa chispa que pones cuando todos lo necesitamos *Utrera*...gracias por ser mis amigos. Nos tomamos otra...? A *Rafa*...por las charlas científicas, tu ideas...y por el apoyo que me has dada al final de este camino.

A las niñas...*Lau, Yoli, Roci*, menos mal que estáis ahí, para ayudarme a aguantar a los del párrafo superior...jaja! Gracias por ser mis amigas.

A tantos otros que estáis por ahí...o ya no... *Juan, Elena, Raquel...Marco, Dino, Julio*... chicos del grupo...Gracias amigos.

A las niñas de costera...como ya alguien escribió una vez...“*las costeras*”: Gracias *Pipi* (par mi siempre serás de aguas someras...jaja), por ser mi fuente de inspiración y porque desde la distancia se siente tu cariño todos los días, a ti *Merche*...porque rebasas vitalidad y contagias a todos, a *Irene*...a ti hermanita, por compartir este camino y tirar siempre “*palante*” te admiro... gracias por esos dos “bichitos”...

Gracias a mi familia...

A mis hermanas (*Mayte, Irene y Marga*) por entender que en algunos momentos perdiera la paciencia... a mis cuñados (*Luis, Jezú y ahora Carlos*) por tener complicidad y buenos momentos familiares...*OS QUIERO!*

A mis suegros, *Sebastián y Mari*, por tratar siempre a este “*peluca*” como un hijo...a *Juanjo* porque con tu calma apaciguas el mundo... Gracias a los tres por dar vida y cuidar a lo más bonito de este mundo...Gracias, gracias, gracias... *OS QUIERO!*

Y como no...A mis padres, Gracias por moldearme, desde la libertad, como la persona que soy...

A ti *Papá*...porque me enseñaste a ser hombre desde que era solo un niño, por trasmitirme tus principios, tus pasiones...ya sabes cuanto te debo. Porque en estos momentos, sigues demostrando que el ser humano es simplemente...maravilloso, y porque me haces valorar todos los días la importancia de un gesto...una sonrisa...una mirada... *TE QUIERO!*

A ti *Mamá*...por donde empezar, gracias por llevarnos a todos, desde siempre, en "*volandas*"...porque eres el pilar de nuestras vidas...incluso de la de *Papá*. Porque te sacrificas a cada minuto de tu vida por que estemos bien y por darnos lo mejor...porque tienes la fuerza que nos falta a todos y nos la trasmites para que podamos seguir adelante...y gracias por todas las pequeñas cosas que hiciste, haces...y harás por mi...*TE QUIERO!*

Por último, gracias a mi vida...perdón *VIDA, Cinta*...porque tu nombre debería estar en la portada de esta memoria sobre el mío...aunque ya lo sé...no lo necesitas, y es por eso y tantas otras cosas que eres el "*bichito*" mas bonito que existe...eres mi amiga, mi compañera, mi amante, mi aliento, mi...todo, mi...Vida, porque como ya sabes *TQT*... y tú "*ME COMPLETAS*".

GRACIAS...

A todos por ayudarme a "ser" un científico...sin apenas conocimientos, pero con muchísimos

...AMIGOS

Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica. Esa fuerza es la voluntad... (Albert Einstein). Es importante tener fe. Fe en nosotros, fe en los demás, fe en la vida, fe en el universo o en lo divino. Pero aún más importante que la fe, es la acción. No esperes a que algo o alguien muevan tus montañas. Levántate, ármate de coraje y ve a moverlas tú mismo... (Ana C Blum)

SUMMARY

Introduction

The southern part of the Guadiana river flows through different materials of the *Central Domain* of the *South Portuguese Zone*, also called the *Iberian Pyrite Belt (IPB)*, one of the most important metallogenic polymetallic massive sulphide provinces in the world. Only in its mouth (**Guadiana Estuary**), the river coarse *Neogene-Quaternary* material of the *Guadalquivir Basin* SW margin, as well as, few *Mesozoic* outcrops distributed in the north of the *Ayamonte* town and in the *Portuguese* province of *Algarve*.

Associated with the exploitation of the sulphide deposits in the IPB, a very contaminant acid leachate with high concentrations of metals and metalloids such as Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As, etc. and sulphates (SO_4^{2-}) is originated. This, called acid mine drainage (**AMD**) is usually added to the river network. Some chemical and biochemical reactions take place when *pyrite* and other sulphides such as *galena*, *sphalerite*, *arsenopyrite* and *chalcopyrite*, are exposed on surface. In these conditions, they are subjected to oxidation due to oxygen and water reaction, resulting in this highly polluting lixiviate. There are several sources of AMD, including outcrops of polymetallic sulphide deposits, the products related to the exploitation of these deposits (such as waste piles, residues from the smelting process, ashes, and low-grade stockpiles), and the abandoned underground stopes and chambers. Metals and metalloids leaching from abandoned, sulphide-rich mines are a very important source of environmental pollution of water, soils, and sediments in the IPB.

The leachate seeps into the fluvial system contributing to the pollution of the surrounding environment, to the degradation of water quality in the southern part of the Guadiana river basin and, consequently, of the estuarine sediments, which act as the final continental filters prior to fluvial discharge into the *Gulf of Cádiz*. Estuaries are sedimentary environments of fluvial-marine interaction where an important biomass exchange takes place. As a result, they are environments that favour the accumulation of potentially contaminant elements (**Sanger et al. 1999; Spencer et al. 2003**). In this sense, the water and the elements discharged into the estuary by the rivers and the sea will determine, according to their physicochemical features, the environmental quality of the referred environment. Taking into account that environmental pollution varies greatly with time and location (**Van Alsenoy et al. 1993**), and that these systems undergo strong anthropogenic pressure (urban, mining, industrial...) instead their natural and human importance (**Pérez et al. 1991; Birch, 1996**), it seems necessary to evaluate how these impacts will affect to the quality of these systems.

Historically, human activities like forest clearing, mining, waste dumping and metallurgy have accelerated the supply of heavy metals to coastal areas. Interpretation of the human influence, however, requires knowledge of natural reference (*background*) concentrations, which can be obtained from the pre-anthropogenic part of the estuarine sedimentary record. Acid discharges from these mineral extractions into the river network dates back to the age of the *Iberians* and *Tartessos*, some 5000 years ago (**Nocete et al., 2005**), almost inevitably left a chemical imprint in the geological record. Where ^{14}C -datable items are abundant, these sedimentary archives may therefore provide time-resolved information for the reconstruction of historical changes in regional water quality, local sedimentation and sea-level rise.

State of the art

There have been numerous research works related to the mining pollution in the study area which have resulted in different publications (Borrego et al., 2002; Grande et al., 2005; Elbaz-Poulichet et al., 2001; Sainz et al., 2002; Olías et al., 2004; 2006; Sarmiento et al., 2004; 2008) among others, although the main areas for investigation have been the estuaries of the *Tinto* and *Odiel* rivers. Unlike the nearby *Tinto* and *Odiel* rivers, Guadiana River also receives the acidic discharge from important mines on the Portuguese (“*São Domingo*” mine) and Spanish margins (“*Las Herrerías*” mine), as well as several upstream pollutants from different sources, due to its long course.

Acid mine drainage generation and mine-related pollution in the “*São Domingos*” area, in the *Alentejo* (SW Iberian Peninsula, Portugal) is also well known (Freitas et al., 2004; Gerhardt et al., 2004; Bryan et al., 2006; Abreu et al., 2008). However, there are few studies on the pollution due to AMD in the Guadiana basin, integrating both the polluting agents coming from the Spanish and Portuguese basins (Delgado et al., 2006). Additionally, the existing studies of the polluting agents in the Guadiana Estuary (Morales, 1997; Ruiz et al., 2001) are not sufficient to evaluate their total environmental impact because, a part of the sediments composition, the chemical state in which elements are present in the sediments (easily exchangeable ions, metal carbonates, oxides, sulphides, organometallic compounds, ions in crystal lattices of minerals, etc.) needs to be known to evaluate their mobility, bio-availability, and toxicity (e.g. Usero et al., 1998; Weisz et al., 2000; Yu et al., 2001; Pérez-López et al., 2008).

On the other hand, the process of postglacial coastal sedimentation has been reviewed by several authors (e.g. Goy et al., 1996; Dabrio et al., 2000; Zazo et al., 2005; 2008). Also, various studies have examined aspects of coastal sedimentation systems in the vicinity of the Guadiana River, which crosses the final section of the IPB. For example, Morales (1993) and Morillo et al. (2004) provided geochemical data on sediments at the coast near Huelva, González et al. (2007) characterized sediments on the *Gulf of Cádiz* shelf, and Ruiz (2001) made an assessment of estuarine pollution levels. Gonzalez-Vila et al. (2003) and Polvillo et al. (2009) presented data on organic geochemical markers to infer aspects of the history of vegetation, diagenesis of organic matter and possible anthropogenic interference, as well as on climatic and environmental changes (mainly derived from changes in sea-level) during the *Holocene-Anthropocene*.

The *Tinto* and *Odiel* rivers, two of the main rivers in the FPI, flow into the ‘*Ría de Huelva*’ Estuary, where the metal pollution transported by these rivers to the *Atlantic Ocean* makes this estuary one of the most contaminated in the world (e.g., Olías et al., 2006; Cánovas et al., 2007; Nieto et al., 2007; Sarmiento, 2008). In fact, the high mining pollution can even be dated from vertical sedimentary records using metal concentration (López-González et al., 2006) and REE fractionation (Borrego et al., 2005). However, there are no detailed data concerning the postglacial input of toxic metals to the estuary. A thorough examination of historic variations in contaminant elements and the establishment of the background metal concentrations are important precursors to an assessment of anthropogenic impact on estuarine environments.

Hence, although the Guadiana river and its estuary, located approx. 50km west of the *Tinto–Odiel* estuary, have historically been considered as non-contaminated environments (e.g., Ruiz, 2001; González-Pérez et al., 2008), the preliminary data that support the starting hypothesis of this research suggest that the lower part of the GRB are affected by AMD provably related to the historic mining activities from important mines on the Portuguese (“*São Domingos*” mine) and Spanish margins (“*Las Herrerías*” and “*Tharsis*” mines), discharging metallic pollution through its estuary into the *Atlantic Ocean*.

Study area

The Guadiana River is the fourth-longest river on the *Iberian Peninsula*, with a total length of 810km. The last 200km stretch forms a natural border between *Portugal* and *Spain*. This fact causes that from the geological point of view the drainage basin of 67000km² is awfully heterogeneous. The basin is of Mediterranean type, with hot summers and mild winters, when most of the rain falls. December and January are the wettest months (average rainfall discharge up to 78.40-89.26mm/months) and July and August are the driest months (0.96-2.15mm/months) (Morales, 1993). The average rainfall ranges from 500mm in the lower part of the valley to 1000mm in the mountains. The distribution of rainfall, the high average annual temperature (15-20° C), the hours of sun per year (2800-3000), and the high potential evapotranspiration (PET) values (around 750-950mm/year) produce a strong seasonal effect (Loureiro, 1983; Rivas-Martínez et al., 1990; Morales, 1993; Capelo, 1996). The main tributaries to the Guadiana river are on the right bank, the rivers *Caia* (813km²), “*Degebe*” (1527km²), “*Cobres*” (1151km²), “*Vascão*” (462km²), “*Foupana*” (410km²), “*Oeiras*” (499km²) and “*Odeleite*” (773km²), and on the left bank, the rivers “*Ardila*” (3634km²) and “*Chanza*” (1480km²). The “*Chanza*” river, which is the main tributary of the Guadiana on its lower part, receives as main tributaries the “*Barranco de San Marcos*” stream, on the right bank, and the “*Malagón*” (its main tributaries are the “*Albahacar*” and “*Cobica*” streams) and “*Rivera del Calabozá*” streams on the left bank.

The Guadiana river flows, in its meridional sector (**Low Guadiana River Basin, GRB**), through a very gentle valley (Boski et al., 2002), between “*Sierra de Aracena*” and “*El Granado*”, on the left bank (*Huelva* province), and “*Serra do Caldeirão*” on the right bank (*Alentejo* province) until it reaches the *Atlantic Ocean*, where an estuary of high ecological importance has developed (Natural Reserve – “*Sapal do Castro Marim and Vila Real de Sto. António*” and “*Marismas del Carreras*”). In a physical sense, the Guadiana Estuary covers the zone of tidal influence extending 50km upstream of the point where the river debouches into the *Atlantic Ocean* (Ruiz et al., 1996). The main estuarine channel varies in depth between 2 and 14m and experiences a semi-diurnal mesotidal regime, with maximum spring-tide amplitude reaching 3.44m (Garel et al., 2009). In geological terms, the estuary is located almost entirely in the *Central Domain (Iberian Pyrite Belt)* of the *South-Portuguese Zone* (Simancas et al., 2004), one of the most important metal bearing areas in the world. Its Late *Quaternary* geological framework has been described in several previous works (Boski et al., 2002; Gonzalez-Vila et al., 2003; Boski et al., 2008). A schematic cross-section based on exploratory geotechnical drilling and seismic profiles, shows that the estuary’s palaeovalley was 600m wide and approximately 70m deep, 8km north from the mouth (Boski et al., 2002). Due to the deep (80m) incision of the *Carboniferous* shale and greywacke substratum, the accumulation of the sediments within the area of the present estuary started very early, ca. 13000yr calibrated BP (Boski et al., 2008). Until 7500yr cal BP, the sea level rise of ca 7mmyr⁻¹ led to the fast accumulation of mainly clayey sediments. Since then, the pace of the sea level rise slowed to ca 1mm/yr and the estuary began to accommodate in greater proportion coarser sediments, partially introduced from the continental shelf (Boski et al., 2002). In this period, the lagoonal bodies in the vicinity of the estuary have been enclosed behind the sand spits. The relative stabilization of the mean sea level led to the development of vast salt-marshes in the intertidal zones covered by halophytic plants such as *Spartina densiflora*, *Spartina Maritima*, *Atriplex* spp. and *Salicornia patula*.

In line with archaeological evidence, the extraction of minerals in the IPB started in the *Third millennium BC*, focusing on the production of copper (Davis et al., 2000; Leblanc et al., 2000; Nocete et al., 2005), and was especially intense from the middle of the 19th century (Morrall, 1990). Since then, this massive sulphide belt has been a significant source of wealth, but also pollution. Presently, mining activity has almost totally ceased, leaving over a hundred abandoned mine sites (Cánovas et al., 2007; Sarmiento et al., 2009). The exploitation

of the sulphide deposits produced huge amounts of wastes that generate highly pollutant AMD discharges and are responsible for the environmental pollution and water quality degradation of the fluvial courses of the region.

Objectives and structure of the Doctoral Thesis

Based on the previously described, this report aims not only to complete the currently knowledge about the low Basin and the estuary of the Guadiana River, but propose the use of the geochemical characteristics of water and sediments as indicators of anthropogenic pollution. This analysis from different points of view, we will establish the current quality of the Guadiana estuary and environmental evolution of the system, which can be recognized in the sedimentary record, differentiating between natural and anthropogenic factors that modified fluxes of heavy metals in the past.

In order to achieve this objective a number of partial objectives were outlined. These goals shape the 5 chapters that make up this report, and in the following lines are listed in simplified form:

- (1) There are few studies on the pollution due to AMD in the Guadiana basin, integrating both the polluting agents coming from the Spanish and Portuguese basins. That is the reason why it is necessary to compile this investigative work, to identify the sources of pollution due to AMD in the southern part of the Guadiana basin, and estimate the seasonal variations in the water quality.
- (2) Investigate the distribution of environmental pollution on the Guadiana Estuary by means of **GIS** techniques (Geographical Information System), permitting the establishment of vulnerability zones with high values of potentially contaminant elements, and the evaluation of the possible incidence that some processes associated to human activities, such as the AMD or urban effluents could produce in this environment. However, these techniques are not successful by themselves, they must be applied after a proper investigation of the environment. In this sense, an exhaustive geochemical study was developed in the area, considering as references geochemical backgrounds for metals and metalloid established for the study area.
- (3) Given the exceptionally long sedimentary record accumulated since the last glacial maximum (**LGM**) in the Guadiana River Estuary, the present study aims to bring together existing information on sedimentary evolution in the area and to propose the first regional curve for postglacial sea-level rise (**SLR**) in the *Gulf of Cádiz*, embracing the terminal Pleistocene and Holocene. From a geochemical perspective, the goal is to establish background values for contaminant elements and discriminate between natural and anthropogenic inputs of these elements into the system, and characterise the GRB evolution from a palaeo-environmental/historical perspective.
- (4) Investigate the mobility of the most toxic elements (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, S, and Zn) in the Guadiana saltmarsh sediments by applying the **BCR** (modified) sequential extraction scheme, combined with mineralogical analyses from X-ray diffraction (**XRD**) and scanning electron microscopy (**SEM**), allowing to determine the mineral reactivity occurring in the estuary. The aforementioned techniques, along with the calculation of ecotoxicity indexes, should allow us to estimate the potential ecological risk on this site of high ecological value.

- (5) To describe the overall REE fractionation process during the weathering of sulphide mineralization to form gossan and acid sulphate waters in the IPB, and to define a new parameter, so called ***Middle Rare Earth Enrichment Index*** (E_{MREE}), which allows the quantification of typical MREE-enriched signatures of acid environments. Additionally, probe the used of REE fractionation pattern and the E_{MREE} as a proxy for identifying pollution by acid drainages on natural ecosystems, and understand the mixing processes that control the behavior of REE in non-natural estuarine systems, where sea water mixes with acidic river water.

Methods

Materials

Liquid samples: Surficial waters, AMD and soil-leachates

During the hydrological year 2005/06, a total of 140 water samples were collected, 30 samples coming from estuarine and marine waters, 26 samples from AMD-contaminated stream waters, and 84 samples from uncontaminated stream fresh waters. In order to evaluate the seasonal variations in the water quality, two different sampling campaigns were carried out, one after a prolonged dry season (November 2005) and the other after the following wet season (April 2006).

Moreover, to characterise the REE fractionation in the “*São Domingos*” mining district 3 samples of AMD, 11 leachates of minesoils and a leachate of *gossan* sample, were recovered.

Solid samples: Sediments – Soil and mine wastes

A total of 100 sediment samples were collected with a manual drill on the channel margins distributed both along the main channel of the Guadiana river estuary and the marshland areas located in the municipal districts of “*Castro Marim*” and “*Vila Real de Sto. Antonio*” (Portugal), and in the municipal district of “*Ayamonte*” (Spain).

To characterize the geochemistry of the estuary’s postglacial infill, a total of 50 and 55 samples were selected from cores CM5 and CM6, respectively. The CM5 (51m deep, 6” in diameter) and CM6 (63m deep, 3” in diameter) cores, define a NW-SE cross-section approximately 9km upstream from the mouth. Borehole CM5 was positioned in an area of intertidal salt marshes close to the confluence of the “*Beliche Rivulet*” and the Guadiana main channel. Borehole CM6 was positioned within the intertidal zone of salt marshes covering the lateral sediment bank of the main channel on the Spanish side of the river.

A total of 55 samples were collected in “*São Domingos*” mining area: 2 to 7 samples each of *gossan*, disseminated orebody waste and other mining wastes, 11 samples of minesoils developed on waste materials and river banks.

*Pre-treatment and analytical procedures*Liquid samples: Surficial waters, AMD and soil-leachates

The physico-chemical parameters of all solution were measured in situ. Temperature, electrical conductivity (EC) and pH were measured with portable measuring equipment *MX300 (Mettler Toledo)*. Redox potential (Eh) and dissolved oxygen (DO) were measured with *HANNA* measuring equipment.

Water samples were filtered immediately through 0.45µm filter holders, acidified in the field to pH<2 with HNO₃ (2%) suprapur (*Merck*) and stored at 4° C in polyethylene containers until analysis. Samples collected for anion and alkalinity determinations were also filtered but not acidified.

Dissolved major cations, S, P and trace elements were determined by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES, *Jobin Yvon ULTIMA 2*). Anions determinations were carried out by Ionic Chromatography using a *Dionex DX-120*. The alkalinity was determined by the titration method (*Standard Methods 2320 for the Examination of Water and Wastewater*) with phenolphthalein and bromocresol green indicators.

AMD samples and minesoil extract solutions of “São Domingos” district were carried out by the Italian affiliate (*ERS Srl, Napoli*) of *Acme Analytical Laboratories Ltd (Vancouver, Canada)*. The total analysis of major and trace elements (including the REE) of solutions was analyzed by ICP-AES (*Jarrell Ash model Atomcomp 975*) and ICP-MS (*Perkin Elmer model Elan 6000*), respectively.

Solid samples: Sediments – Soil and mine wastes

The solid samples were ground, oven-dried (*SELECTA DIGITHEAT 2001245-150l*) at 40° C until complete dryness, homogenized and sieved (<2mm) for geochemical analysis. The dried samples were ground to 63µm using a mechanical agate mortar. Total element concentrations were analyzed by *Acme Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Canada)*, through its Italian affiliate (*ERS srl, Napoli*). Major elements and trace elements were determined by LiBO₂-Li₂B₄O₇ fusion/dilute nitric digestion followed by solution analysis meaning optical (ICP-AES) and mass (ICP-MS) spectrometry. Volatile phases were calculated by loss on ignition (LOI) at 1050° C, and total carbon and sulphur by *LECO (SC-144DR model)*.

Major minerals present in the solid samples and clay mineral contained in the sediments were identified by X-ray diffraction (XRD) on a *Bruker AXS model D8 Advance diffractometer*, and minor phases were examined on a *JEOL JSM-5410* scanning electron microscope equipped with an energy dispersive system for microanalysis (SEM-EDS). Semi-quantitative mineralogical determination was estimated with X Powder software (Martin, 2004).

The improved version of the initial BCR three-step sequential extraction procedure (Quevauviller et al., 1997) was applied for 20 representative sediments samples of the Guadiana saltmarshes. This method consists in four steps: Step 1 (water/acid soluble and exchangeable fraction/carbonate included), Step 2 (reducible fraction-associated to oxihydroxides), Step 3 (oxidisable-associated to sulphur and organic matter) and Step 4 (residual fraction).

Additionally, the minesoil samples (<2 mm fraction) were characterized as follows: pH and conductivity in a water suspension (ratio of 1:2.5 soil/water), single step extraction using the ammonium oxalate method (Schwertmann, 1964) designed to extract poorly crystalline iron oxides, including ferrihydrite, schwertmannite and lepidocrocite (Schwertmann, 1991; Bigham et al., 1994), and the total iron oxide contents (i.e. poorly crystalline and crystalline phases), and bulk composition via analysis of solutions resulting from four-acid digestion (HCl-HF HNO₃-HClO₄).

The grain-size distribution of the fine fraction was analysed with a *Malvern Mastersizer 2000*© particle-size analyser, using sediment samples suspended in distilled water, to which 0.5g of Sodium hexametaphosphate antiflocculant solution was added.

For the purpose of establishing the age models and palaeoenvironmental evolution of Guadiana Estuary, the radiocarbon ages of datable items preserved in both postglacial sedimentary profiles were determined. Additionally, a total of 75 samples were examined for their benthic foraminiferal content from the borehole CM6. Processed samples were examined under a binocular microscope in a gridded, circular counting tray. Species diversity was assessed with *Shannon diversity index (H')*. In several samples, diatoms were also identified and counted to better define marine influence in the sedimentary record.

Data analysis

The experimental results were treated with the software *StatSoft Statistica 7.0* to recognize geochemical associations, and temporal and spatial trends for physicochemical parameters and elemental concentrations in water and sediments. Statistic analyses included descriptive statistics, factorial analysis and principal component analysis. This technique has been widely used to distinguish natural and anthropogenic elemental contributions to sediments and to determine the factors that control their geochemical behaviour in the estuarine system, based on the variable levels of association (Ayyamperumal et al., 2006; Covelli et al., 2006; Wu et al., 2007; Katahira et al., 2009).

The *PHREEQC* programme (*version 2.0*; Parkhurst and Appelo, 1999) was used for calculating the activity and chemical speciation of dissolved species and the saturation index of minerals, in selected water samples of the GRB. The thermodynamic database of *PHREEQC* was enlarged with data from geochemical code *WATEQ4F* (Ball and Nordstrom, 1991).

REE speciation calculations were carried out using data from the AMD samples and soil extract solutions with the software *CHEAQS Pro 2008.1* (Verweij, 2007).

The enrichment factor (EF), was calculated from both surficial and profile sediments of the Guadiana Estuary. This coefficient, frequently used to estimate human impact on estuarine environments (Chatterjee et al., 2007; Hwang et al., 2009), allows the concentration of a certain element to be compared with the concentration expected if anthropogenic contributions of this element were removed from the medium, that is, with the background value (Mil-Homens et al., 2006).

To establish the environmental risk of the Guadiana Estuary sediments, the potential ecological risk was estimated in selected samples of the surficial sediments, by calculating some of the frequently used pollution indices (e.g., **Caëiro et al., 2005**). The indicators calculated were: The “*Potential ecological risk - RI*” defined by **Hakanson et al., (1980)**, the “*Pollution Load index - PLI*” defined by **Wilson y Jeffrey (1987)** and the “*Risk Assessment Codex - RAC*” defined by **Perin et al. (1985)**.

Finally, the positions of the sampling points were recorded by GPS (*GARMIN-eTrex-Legend*) and the information implemented in a geographic information system (GIS) using the *ArcGIS*© software. GIS methodology was also used to represent the different geochemical parameters in the estuarine area, generating spatial distribution maps by means of the kriging interpolation technique (**Webster and Oliver, 2001**).

Result and Discussion

Waters of the Guadiana River Basin

The waters of GRB are characterized by large variations of the physicochemical parameters and composition, which illustrates the great diversity of geochemical conditions in the drainage systems, differentiating three types of samples: estuarine waters, AMD-uncontaminated fresh waters and AMD-contaminated fresh waters. The last type of samples presents large variations of pH (0.6–8.7), EC (0.5–50mS·cm⁻¹) and Eh (327-966mV). Concentrations up to 727mg·L⁻¹ of Al, 36g·L⁻¹ of sulphate, 74mg·L⁻¹ of Cu, 12g·L⁻¹ of Fe, 54mg·L⁻¹ de Mn, 78mg·L⁻¹ of Zn, 2.9mg·L⁻¹ of Pb, 2.2mg·L⁻¹ of Ni, 36mg·L⁻¹ of As, etc., have been found.

The first factor (**F1**) of PCA accounts for up to 60% of the total variance and represents, according to the pH and the concentration of the toxic metals, samples associated with the sulphide oxidation and acid mine generation processes. Similarly, this factor determines the level of the contamination by AMD in the fresh waters. The second factor (**F2**) accounts for 27% of the total variance and is associated with the Eh and the salinity of the samples due to the marine salts.

Among the streams affected by AMD, two have been identified as of greater importance for the water quality in the Lower Guadiana – the “*Cobica*” stream in *Spain* that drains two of the main mines of the Spanish sector (“*El Lagunazo*” and “*Las Herrerías*”), and the “*S. Domingos*” stream that drains away the AMD from the “*S. Domingos*” mine in *Portugal* into the “*Chanza*” and Guadiana rivers.

The seasonal analysis indicates that the strong evaporation during the dry season causes the precipitation of soluble efflorescents sulphates (i.e. *melanterite* and *copiapite*) in the river courses affected by AMD, which store acidity and toxic metals (**Olías et al., 2004**). In the wet season, drainage waters dissolve this precipitated, and for this reason immediately after the first rainfalls and in the vicinity of the AMD area, concentrations of metals in the waters may be very high (**Cánovas et al., 2007**). However, as water flows and transport and dilution of the contaminant occurs, the contaminant load in the water samples collected during this season in the lower GRB decreases.

Geochemical calculations of dissolved species done with PRHEEQC, illustrate the typical conditions of AMD-affected environments in the IPB. According to **Sánchez-España et al. (2006)**, the results show a higher abundance of sulphate complexes (FeSO₄⁺, FeHSO₄²⁺, AlSO₄⁺) over trivalent metals (Fe³⁺, Al³⁺) in solution. The main seasonal difference between Fe species is the increase in sulphurous species in the wet station, and a decrease in Fe (III) in the solution. The aluminium oxyhydroxides (AlOH₄⁻, AlOH₂⁺) dominate in solution in the dry

season (ca. 100%), however, are replaced by sulphated species such as AlSO_4^+ , along with Al^{3+} in the wet season (38% and 58% respectively). In both season, approximately 100% Cu species correspond to Cu (II), and the predominant species are CuSO_4 and Cu^{2+} representing 94% of the whole.

The analysis of the saturation indexes shows that AMD waters are mainly is oversaturated in oxyhydroxide-sulphates of Fe and Al. *Jarosite* (ss) and *K-jarosite* can be present when the metal concentration in the water is high and only in extremely acidic conditions ($\text{pH} < 2.5$). *Schwertmannite* precipitates when the pH is higher than 2.8 and *ferrihidrite* with slightly higher acid pH values. Finally *basalunite*, *gibbsite* and *diaspore* precipitate when the pH is neutral or near-neutral.

Sediments of the Guadiana Estuary

A 97.5% of the surface samples collected in the estuary is classified as limes or sandy limes, whereas the four rest, of sand or slightly lime sand-sized grain, correspond to a sandy bar located in the main channel near *Vila Real*. No big differences in the grain size distribution have been observed for the different subenvironments studied.

The sediments, with low textural maturity ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 5$; **Weltje and Eynatten, 2004**), are mainly composed of SiO_2 , Al_2O_3 , presenting mean concentrations of 60.4% and 14.9% respectively. These are also followed by Fe_2O_3 (5.71%), Na_2O (2.45%) and K_2O (2.37%). The rest of the analyzed elements are mean concentrations lower than 2%. The highest concentrations are presented by trace elements such as Ba, Zr, Zn, Sr, Rb, whose mean values exceed $100\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. These high values are associated to shell fragments for the case of Sr and Rb, or to heavy minerals such as zircon for the case of Zr, very abundant in the nearby coastal sediments (**Fernández-Caliani et al. 1997**). Zn shows very fluctuating values between 4.00 and $483\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (mean of $168\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Similarly, the results obtained for Cu are also outstanding, ranging from 1.2 to $73.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (mean value of $50.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Other elements follow this decreasing order: Pb, Ni, As, Cr and Co with mean values of 32.9, 27.8, 25.5, 19.2 and $17.1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Concentrations registered for Cd are also significant, ranging from 0.5 to $1.4\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, showing a mean value of $0.2\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

The variables analysed by **ACP** represent 81% of the total of sample variability. The Factor **F1** (68%) explain the association (*Group-I*) of clay fraction with Fe and Al, including also Mn and other metals such as Co, Cr and Ni, and which therefore may be considered in principle as of natural origin, since Co, Cr and Ni are commonly part of the phyllosilicates and tend to accumulate in the finest fractions of the sediments (**Borrego et al., 2004**). The behaviour of elements such as As, Cd, Cu, Pb and Zn (*Group-II*) is represented by factor **F2**. These elements tend to form a new group, so that they may show a different origin from that already mentioned for *Group-I*. It is well known that elements such as As, Cd, Cu, Pb and Zn are associated to acid mine drainage processes of the IPB polymetallic sulphurs (e.g. **Fernández Caliani et al., 1997; Olías et al., 2006**).

The study of enrichment factors requires previous compensation or normalization of grain size on the metal variability in different textural samples (**Aloupi and Angelidis, 2001**), as well as a comparison with the geochemical background, fundamental to distinguish whether an element present in the environment appears naturally or, on the contrary, it is influenced by anthropogenic activities (**Liu et al., 2003**). Linear correlation coefficients between Al and the metals responsible for contamination, higher than $R^2=0.44$ (Al_2O_3 vs. Clay) have been obtained in all cases, reaching values up to $R^2=0.81$ for the case of Al_2O_3 vs. Ni. Also, the values of background established by **Delgado et al. (2008)** have been used.

Based on the observation of the enrichment mean values obtained for Fe, Mn, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn (main evidence of pollution in estuarine environments), the elements have been divided into 3 groups:

- (1) **Impoverished or poorly enriched element** ($FE \approx 1$): Fe, Mn, Co, Cr and Ni
- (2) **Enriched element** ($1 < FE < 2$): As, Cd, Cu and Pb
- (3) **Strongly enriched element** ($FE \geq 2$): Zn

EF maps show a fairly homogeneous distribution that could be called “diffuse” historical mining pollution, with high enrichment values respect to background probably associated to AMD. Nevertheless, some anomalies with maximum EF values for As, Cd, Cu and Zn have been detected, probably as a result of other anthropic activities in the study area mostly urban wastes (discharging without purify) and minority port activities and industrial effluents.

Palaeoenvironmental reconstruction of the Guadiana Estuary

Sedimentological, foraminiferal and diatom analyses of core material from two deep boreholes enabled the palaeoenvironmental reconstruction of the Guadiana River Estuary during postglacial sea-level rise, and allowed the elaboration of a local sea-level curve. The curve of sea-level rise (SLR) proposed in this work is a 2-segment regression line based on 28 radiocarbon dates from the 5 sediment cores: CM5 and CM6 (Boski et al., 2008; present study) and CM1, CM2 and CM3 (Boski et al., 2002). Most of the dated items were identified bivalve shells (19) and the remainders were peat/peaty sediment, wood fragments and dispersed organic matter. The first chronological evidence of the transition from fluvial to estuarine sedimentation in Guadiana River Estuary came from dating disseminated organic matter and a wood fragment. Both ages, 13241yr cal. BP and 12961yr cal. BP, precede the first cooling phase of the *Younger Dryas* stadial at ca. 12.6kyr, which may have led to a slight drop in sea-level (Rodrigues et al., 2010). Brackish conditions were detected in CM5 close to the second dated point, i.e. 12015yr cal. BP. This age is slightly earlier than the beginning of the *Holocene transgression*, which, according to Smith et al. (2011), begun at 11650yr cal. BP. The lower segment of the regression line points to sea-level rise occurring at a rate 6.8mm·yr⁻¹ until ca. 7500yr cal. BP. Correlation for that time laps ($R^2=0.946$) points to a spatially coherent trend between all boreholes. Although this figure could be even higher during the period 8500–7500yr cal. BP, the evidence is based on dated shells from the estuarine channel facies and therefore requires further confirmation. The period from the mid *Holocene* to the present witnessed a much slower, ca. 1.8mm·yr⁻¹, sea-level rise, whose record is less coherent because of the more limited accommodation space for the sediments and the more complex sedimentary dynamics imposed by the closer proximity of the shore-line. Overall, the presented curve (which could be more accurately described as a band) complements the SLR curve proposed by Dias et al. (2000) for the N part of the *Portuguese* shelf.

From the geochemical point of view, the mayor elements and Ba, Zr, Sr and Rb present concentrations and behaviour similar to the previously described for the surficial sediments. Also, there are moderately elevated concentrations of elements that are potential contaminants, mainly those associated with mining operations in the IPB. In this sense, Zn shows a wide range of values between 29 and 87mg·kg⁻¹, with a mean of 67.7mg·kg⁻¹ (Table 3). The results for Ni also stand out, with a range of 11.7–60.7mg·kg⁻¹, and a mean value of 30mg·kg⁻¹. Cu ranges from 9.7–54mg·kg⁻¹ (mean 26mg·kg⁻¹). Other elements include Pb, Co, As, and Cr with maximum (and mean) values of 41.3 (18.7), 39.4 (15.8), 36.9 (14.6) and 27.2 (20.6) mg·kg⁻¹, respectively. Cd concentrations are also significant, up to 0.6ppm (a significant value, given the high toxicity of this element), with a mean value of 0.09mg·kg⁻¹.

The three components (Factors 1, 2, 3) determined by factor analysis explain 61.3% and 78.5% of the total variance in the samples from cores CM5 and CM6, respectively, showing three geochemical elements associations. *Group-I* (Factor **F1**) principally includes major elements, metals, and some other trace elements related to clay minerals (López-González et al., 2006). The distribution of factor scores points to a dual origin for this group: a natural origin associated to the geochemical inputs from soil and bedrock erosion (Wu et al., 2007) in the basin, and an anthropogenic origin characterized by an increase in factor scores through the last 4500 years, probably due to the mining activities in the IPB. *Group-II* (Factor **F2**: Fe, Mg, Ca, Sr Na, LOI, TC, TS, As, Cd, and Cu) is of essentially natural origin, associated with the marine fauna present in the record according to Borrego et al. (2004) and with diagenetic processes that provoke the oxidation of pyrite and the precipitation of secondary carbonate minerals (Boski et al., 2008). *Group-III* (Factor **F3**) consists of strongly correlated elements in the top section (ca. 6m) of the cores (Mn, Cd, Co, Ni, Pb, Zn, and Cu), revealing that they are clearly associated with mining activities, as previously described by Wu et al. (2007).

The **M/Al** ratio (metal normalised with respect to Al) may be a useful indicator of natural or anthropogenic changes in the postglacial record, due to reflect changes in the depositional environment of the sediments. Also, has allowed the estimation of background metal concentrations from litho-stratigraphic units that were unaffected by anthropogenic activities. The data suggest that the Unit I in both cores is the legacy of a former fluvial regime that operated during past lowstands (equivalent units in the estuaries of the *Gulf of Cádiz* have been described by Dabrio et al., 2000). Units II and IV in core CM5 and CM6, respectively, correspond to the initial stage of the post-glacial estuarine sedimentary record of the *Iberian Peninsula*. This transition from marine-fluvial mixed sedimentation to purely fluvial sedimentation is recorded geochemically by significant variation in the concentration of elements such as Fe, As, Cd, Co, and Pb, which tend to decrease drastically. In contrast, Cr, Cu, Ni, and Zn tend to increase, and are associated with other elements that are clearly lithophile in nature, such as Ba and Ti. Overall, **M/Al** ratio do not vary significantly in the central sections of both profiles (12–41m in CM5 and 13–47.5m in CM6, corresponding to Units IV–V and Units VI–VII respectively), with the exception of As. The benthic foraminifera assemblage, which is associated with an abundance of bivalve shells and large quantity of halophyte pollen (Fletcher et al., 2007), indicate clearly that Unit IV from CM5 was deposited in an intertidal zone that evolved from a mudflat to a saltmarsh environment (Unit V). Unit VI of core CM6, with a geochemical behaviour similar to that described for core CM5, has also lithological characteristics that define a typical low-energy, estuarine sedimentary environment. For this reason these units were chosen to obtain natural metal concentration levels. Finally, upwards of 12m depth in both cores (i.e. since ca. 7800 cal. BP), substantial variations in elemental ratios are observed. Broadly speaking, all elements associated with the exploitation of massive sulphides tend to increase.

For this reason, in order to analyse the impact of human activities in the last 8000 years, the metal enrichment (or enrichment factor, **EF**) of the sediments was determined. The palaeoenvironmental reconstruction of the Guadiana Estuary (and, by extension, of the SW *Iberian Peninsula*) based on EF profiles distinguishes five historical stages: 1) The *Neolithic*, when the anthropogenic input of metals into the estuary was practically non-existent until the end of this period, when an increase in erosion (associated with the *Holocene* thermal climatic maximum around 7000yr cal. BP) took place (Azevêdo and Gonçalves, 2009); and four stages (*Anthropocene period*) in which anthropogenic inputs of metals prevailed over natural sources in the sedimentary record: 2) the commencement of mining in the *Iberian Pyrite Belt* in the *III Millennium* BC, around 4500 years ago (since the beginning of the *Copper Age*; Nocete et al., 2005). This period shows a generalized increase in the EF of Mn, Co, Cr, and Ni (EF values >1) in core CM5 up until the end of the *Copper Age*, whereas other EFs, such as those of Pb and Zn, reach values of 1.2 and exhibit very similar behaviour. Likewise, EF values >1 were detected in core CM6 for Co and As, whereas higher values, close to 1.5, were obtained for Pb and Mn. 3)

The I Millennium BC, (coinciding with another climate optimum after **Dansgaard et al. (1969)** and **Schönwiese et al., (1995)**), where significant increases of Co and Ni are registered, and both Cu and Zn increase moderately. These peaks in the EFs of Cu and Zn could be the first sedimentary evidence for mining by the *Tartessian civilization* in the SW *Iberian Peninsula*. 4) The height of the *Roman Empire* (2000yr cal. BP), when mining activities became particularly intensive. The general trend for the enrichment of elements is maintained, and elements such as Cu (EF=1.54), Pb (EF=1.9), Zn (EF=1.33) and Cd (EF>3) reach maximum values in the middle or final period, whereas peaks of Co (1.52) and Ni (1.47) are also evident. EFs in CM6 also have a tendency to toward an increase, and reached the highest values (Pb=1.46, Cd≈2, As=1.24, Co=1.38 and Mn=1.9) during the middle part of the period. Roman domination involved massive development in mining and metallurgy in the study area. 5) The last 1200yr cal. BP (Medieval period to the present). This period may reflect the beginning of modern mining in the Lower Basin of the Guadiana Estuary, given that the volcanic sedimentary successions of the IPB contain a large number of Manganese mineral occurrences (**Fernández-Caliani et al., 2009**). In this respect, mainly Pb (1.64), Zn (≈1.6), As (≈1.3), Cd (≈1.5), Co (1.6), and Ni (1.7) present maximum enrichment values associated with high Mn enrichment (≈ 6).

Ecological risk assessment

The **XRD** study shows that the surface sediments are composed mainly of quartz (68%), feldspar type albite, (6%) and clay minerals (26%), which appear in average proportions of 18% Illite, 5% kaolinite, < 3% esmectite and <1% vermiculite.

The **SEM** spectra indicate that the sediments are composed mainly of Si, Al, Fe, Mg, Mn, and, to a lesser extent, Ca and K. In addition, Fe oxyhydroxides (probably low crystalline or amorphous phases), fine-grained sulphide minerals (neoformed framboidal *pyrite* or small aggregated), and native sulphur, as well as, lanthanide group elements (La and Ce) associated with P (points to the precipitation of secondary minerals such as *monazite*) and secondary sulphated salts, were identified. All these reactive phases are capable of retaining heavy metals that can be subsequently liberated, causing estuarine degradation when environmental conditions, such as pH and salinity, change (**Pérez et al., 1991**). Finally, heavy accessory minerals resistant to the sedimentary cycle (*zircon* and *titanite*) were identified, according to previous studies of the Huelva littoral sediments (**Fernández-Caliani et al., 1997**), as well as other accessory minerals originating from the source area, such as *apatite*.

Considering the sediments mobile fraction (**F1+F2+F3**) of the **BCR-SE** (**Pérez-López et al., 2008**), high percentages of As, Cd, Co, Cu, Mn, Pb, S, and Zn (41, 100, 51, 57, 53, 70, 96, and 69%, respectively) were recovered. Among the considered elements, Fe, Cr, and Ni (recovery percentages below 30%) and Co (extraction percentages above 51%) have similar distributions. These elements show natural concentrations (similar to background determinate) and are associated with the finer fraction of the sediments and with Al content and do not pose overall risks for the estuary. On the other hand, the distribution of Fe is important, as the higher proportions (average concentrations above 5000mg·kg⁻¹) were extracted in the reducible fraction (**F2**), associated with Fe-Mn oxyhydroxides, and thus it plays an important role in the leaching of metals into the environment (**Chlopecka, 1996**). The rest of the studied elements (As, Cd, Cu, Pb, Zn, and S) are generally associated with sulphide mineral oxidation processes and the generation of AMD. These elements have the highest extraction percentages, reaching values near 100% in the water-soluble fraction (**F1**) for Cd as well as rather high percentages of Zn, S, and Mn. This fraction poses the main environmental risk for aquatic ecosystems (**Morillo et al., 2007**) because the metals contained are easily leached in neutral or slightly acidic waters and are thus amenable to assimilation by organisms.

Based on the results obtained from ecological risk indexes, the **RAC** (Perin et al., 1985) show that Cd (FI=88.01%) represents a very high ecological risk, and Zn (FI=36.13%) and Mn (FI=25%) a medium risk. The rest of the metals (except Pb with FI=0.19%, no risk) represent a low environmental risk in the Guadiana Estuary. In general, the highest values of **PLI** (Wilson and Jeffrey, 1987) are indicative of the highest environmental risk for the Guadiana Estuary and are particularly high in areas close to coastal populations (*Ayamonte* and *Vila Real*), near the international bridge, and in the “*Castro Marim*” tidal channel. Additionally, the **RI** provides information regarding the potential ecological risk that the sediments could pose in aquatic environments resulting from the release of metals (Håkanson et al., 1980). Due to the RI take into consideration the toxic response to the elements, based mainly on the effects of bio-production and of lipophilic substances engaged in the pattern of metals, the calculated values in the present study have identified some environmental risk ranges lower than those for the other reported indexes, although most of the vulnerable sites listed above remain consistent in the new calculations.

REE as AMD pollution indicators

Higher REE concentrations are found in disseminated orebody waste samples (average of 170mg·kg⁻¹) than in gossan samples (average of 76.7mg·kg⁻¹). LREE concentrations are higher than HREE for all samples. In general, ΣREE concentration for mine wastes, i.e. gossan coarse blocks, volcanic rocks and shales (ranging from 126 to 163mg·kg⁻¹), is equal to or greater than that for industrial wastes (ranging from 12.2 to 135mg·kg⁻¹). Note the low ΣREE concentrations for roasted pyrite (average of 12.2mg·kg⁻¹) and modern slags (average of 33.6mg·kg⁻¹). The ΣREE in minesoils varies between 47.6 and 163mg·kg⁻¹ with a median value of 97.9mg·kg⁻¹. The total iron content ranges from 0.92 to 19.5% (average of 12.3% Fe₂O₃). The average Fe content bound in iron oxide is 46±15% relative to the total Fe content, with significant amounts of Fe associated with poorly crystalline iron oxides, i.e. 19±31% with respect to total iron oxides.

The leaching experiments reveal that minesoils are capable of producing solutions with low pH values (average of 3.12), high conductivity values (average of 1.10mS·cm⁻¹) and high sulphate concentrations as the dominant anion (average of 1520mg·L⁻¹) when interacting with water. This is so because most of the sulphate efflorescent salts contained in these soils are highly water-soluble and provide an immediate source of acidic sulphate solutions upon dissolution and hydrolysis (Alpers et al., 1994). On the contrary, solution from the gossan–water interaction was found to have lower acidity (pH 4.31), conductivity (115µS·cm⁻¹) and sulphate concentrations (29.9mg·L⁻¹) than the interactions with minesoils. These Extract solutions exhibit a broad range of ΣREE concentrations from 9.79 to 544µg·L⁻¹.

AMD from “*São Domingos*” mine reflects similar hydrogeochemical characteristics to water draining the acidic sulphate soils, as expected. Mine water samples are even more acidic than solutions extracted from minesoils (average pH of 2.28), which match a higher conductivity (average of 3.38mS·cm⁻¹), sulphate concentration (average of 1890mg·L⁻¹) and ΣREE concentrations (average of 218µg·L⁻¹).

Higher ΣREE concentrations are found in the sediments of the main channel than in estuary mouth, ranging between 15 and 224mg·kg⁻¹ (average of 177mg·kg⁻¹) and between 31 and 190mg·kg⁻¹ (average of 126mg·kg⁻¹), respectively. The average REE values in the sediments of the secondary tidal channels are higher than that of the main channel.

The distribution of REE in acidic environments often shows NASC-normalized convex patterns with an evident enrichment of MREE with respect to LREE and HREE (e.g. Johannesson and Lyons, 1995; Ferreira da Silva et al., 2009). In this sense, when normalized against NASC, the disseminated orebody waste displays

generally horizontal REE patterns, with all REE around NASC values. However, gossan has lower concentrations than sulphide and concave NASC-normalized REE patterns, i.e. tend to be clearly depleted in MREE compared to LREE and HREE. Hence, gossan patterns are strongly fractionated compared to massive sulphide mineralization. If the gossan is depleted in MREE, it stands to reason that the complementary resulting product, i.e. acid drainages, should exhibit an opposite behaviour in REE elements. Indeed, AMD samples show convex NASC-normalized REE patterns with an evident MREE-enriched signature with respect to LREE and HREE.

So far, MREE enrichment has been quantified according to NASC-normalized $(La/Gd)_{NASC}$ and $(Gd/Yb)_{NASC}$ ratios. However, using a single rare earth as representative of a set could hamper the interpretation of REE patterns in the case of exclusive fractionation affecting only that rare earth. Therefore, it would be crucial to assess the significance of the curvature effect in the MREE whole segment. For this reason, we propose the index E_{MREE} to quantify this effect as the normalized maximum vertical difference between the polynomial curve fitting of the MREE region and its theoretical Y-axis position in the absence of enrichment or depletion.

The value of E_{MREE} for the disseminated orebody waste is -0.01 ± 0.12 (average of $R^2=0.44$). However, the “*São Domingos*” gossan is characterized by a value of E_{MREE} of -0.31 ± 0.12 (average of $R^2=0.90$), versus $+0.72 \pm 0.25$ (average of $R^2=0.93$) of AMD. Previous studies have demonstrated that acid mine waters present NASC-normalized patterns with MREE enriched signatures (**Johannesson and Lyons, 1995; Johannesson and Zhou, 1999**). However, we report for the first time complementary MREE-depleted signatures in gossan.

Acid sulphate soils are a highly favourable environment for mobilisation of lanthanides and represent the main reservoir of readily leachable REE for fluvial courses (**Åstrom et al., 2009**). NASC-normalized REE distributions for the total minesoils show flat to slightly MREE and HREE-depleted profiles. However, convex (Λ -type) MREE-signatures for soil extracts reach a value of E_{MREE} of $+0.62 \pm 0.22$ (average of $R^2=0.77$) and are consistent with the typical REE fractionation patterns reported for AMD. Consistent with numerous previous studies (e.g., **Johannesson and Lyons, 1995; Elbaz-Poulichet and Dupuy, 1999; Olías et al., 2005; Zhao et al., 2007; Fernández-Caliani et al., 2009**), sulphate is the main ligand in solutions extracted from soil and AMD from “*São Domingos*” and controls the REE speciation model. REE-sulphate complexes, mainly monosulphate complexes ($LnSO_4^+$), are the primary aqueous form for most of the soil extracts and AMD (60–90%), whereas free ionic species (Ln^{3+} , 10–40%) are the next most abundant dissolved REE form. Overall, the observed convex (Λ -type) signatures in acid sulphate waters are most likely a combination of sulphate speciation and the release of MREE from dissolution and/or desorption processes in soluble salts and poorly crystalline iron oxyhydroxysulphates.

On the other hand, REE concentration for the Guadiana estuary sediments is similar to that for estuarine systems affected by anthropic activities such as “*Changjiang*” and “*Huanghe*” estuaries (**Yang et al., 2002**) or “*Odiel*” and “*Tinto*” estuaries (**Borrego et al., 2004**). This fact could suggest that REE flocculation processes in the Guadiana estuary are similar to those of the estuaries affected by AMD in the SW *Iberian Peninsula*. In fact, acid stream waters from “*São Domingos*” flow into the Guadiana River and an estuary that empties into the *Atlantic Ocean*. However, based on Müller's geoaccumulation index, this estuary can be considered as a non AMD-polluted environmental system (**González-Pérez et al., 2008**). Also, some authors attribute the existent contamination to some areas of agricultural production (**Ruiz, 2001**). On the contrary, NASC-normalized REE distributions obtained in this work show clearly MREE-enriched profiles for estuary sediments of Guadiana River. Convex (Λ -type) MREE signatures reach a value of E_{MREE} of $+0.20 \pm 0.09$ and agree with the REE fractionation reported for AMD and water–minesoil interactions. Given that NASC-normalized ratios (e.g. $(La/Gd)_{NASC} \approx 1$; typical of no-contaminated environment) showed no MREE fractionation in the estuary sediments, and yet the curvature of these segments can be readily recognized in the patterns (the curve fitting of

the MREE segment has an average value of $R^2=0.79$), we recommend the use of E_{MREE} index to evaluate environments affected by AMD processes.

Additionally, the detailed study of spatial E_{MREE} distribution by *ArcGIS*© revealed two zones where decantation of fine-sized particles from flocculation by acid mixing processes occurs in the estuary. The first upstream zone is larger and represents flocculation during long drought periods, while the second downstream zone is smaller and represents flocculation during short but intense rainfall events.

Conclusions

Environmental quality of Guadiana river waters

The waters of the lowest part of the Guadiana River show AMD affection. The most important concentrations of almost all potential pollutants have been registered in the “*Chorrito*” creek, nearby “*Las Herrerías*” mine, and consequently in the “*Cobica*” River where its waters flow, as well as in the *S. Domingos* creek that drains the “*S. Domingos*” mine. Significant Zn concentrations have also been found nearby the mines of “*Grupo del Arroyo Trimpancho*”.

The AMD of the CRG shows a quality improvement in the wet season. The dilution of the concentrations of As, Co, Ni and Pb, due to rainfall, the increasing distance from the pollutant source, and the mixing with seawater in the estuarine area, favours the low concentration of the polluting elements in the estuary of the Guadiana River.

The acidic waters are mainly oversaturated in oxyhydroxide-sulphates of Fe and Al, *Jarosite* (ss) and *K-jarosite* can be present when the metal concentration in the water is high and only in extremely acidic conditions ($\text{pH} < 2.5$). *Schwertmannite* precipitates when the pH is higher than 2.8 and *ferrihidrite* with slightly higher acid pH values. Finally *basalunite*, *gibbsite* and *diaspore* precipitate when the pH is neutral or near-neutral.

Environmental quality of the Guadiana estuarine sediments

This study has allowed us to show the existence of “diffuse historical” contamination in the sediments of the Guadiana estuary related with AMD generated in the inner zones of the basin, and to prove that EF calculation along with a GIS based spatial analysis by *ArcGIS*® is a great tool to assess the environmental quality of estuarine systems.

The potentially toxic elements are distributed in two main associations, characterized by common behaviour and origin: **(i)** As, Cd, Cu, Pb and Zn, mostly of anthropic origin, mainly derived from AMD processes and from punctual sources of contamination, which are enriched or strongly enriched respect to the background values. **(ii)** Fe, Mn, Co, Cr and Ni, probably of natural origin, since they are associated with the clay fraction of the sediments and present poor enrichment or even impoverishment.

The zones of environmental vulnerability have been established in the Guadiana estuary, where relevant geochemical anomalies of trace elements have been found. These zones are: 1) harbour and town of *Ayamonte*, are As anomaly-related zones; 2) Outskirts of the towns of *Ayamonte* and *Vila Real*, with high Cd enrichment factors; 3) “*Castro Marim*” tidal channel represents a Ni contamination source for the main estuarine channel; and 4) Harbour of *Ayamonte*, “*Castro Marim*” tidal channel and the International Bridge, where important Zn and Pb concentrations are registered.

Palaeoenvironmental reconstruction of the Guadiana Estuary

The sedimentological and geochemical characteristics of the postglacial infill in the Guadiana Estuary have revealed valuable information from a palaeo-environmental/historical perspective. The combination of marine (radiocarbon age) and environmental (metal enrichment) proxies has offered information about the sea-level changes and the anthropogenic impact in the study area. Moreover, it has allowed us to better understand the factors which control the behaviour of the metals responsible for contamination in estuarine environments historically affected by acid mine drainage.

The palaeoenvironmental reconstruction and the local sea-level rise curve of the Guadiana River Estuary after the last glaciation suggest that the transition from fluvial to estuarine sedimentation in Guadiana River Estuary began around 13.3kyr cal. BP and was halted during the *Younger Dryas* stadial. From the beginning of the *Holocene* until the *mid-Holocene* the sea-level rose at a rate close to 7mm-yr⁻¹. From the *mid-Holocene* to the present, the rate of sea-level rise decelerated to 1.8mm-yr⁻¹. The age/depth relation for that period is less linear than the previous phase, because sedimentation was not synchronous at all the 5 sites due to reduced sediment accommodation space.

The examination of the geochemical indicators, together with the lithostratigraphic characteristics of the postglacial sedimentary record, enables us to identify units typical of tidal environments unaffected by anthropogenic activities (before 4500yr cal. BP) and thus, to establish the *background* concentrations of the chemical elements.

The palaeoenvironmental reconstruction of the Guadiana Estuary (and, by extension, of the SW Iberian Peninsula) based on EF profiles, distinguishes five historical stages: (i) the Holocene climate optimum around 7000yr cal. BP, when the supply of trace metals to the estuary was due to natural processes, and four stages (*Anthropocene* period) in which anthropogenic inputs of metals prevailed over natural sources in the sedimentary record: (ii) the commencement of mining in the Iberian Pyrite Belt in the *III Millennium BC*, around 4500 years ago (since the beginning of the *Copper Age*); (iii) the rise of *Tartessos* in the *I Millennium BC*; (iv) the height of the *Roman Empire* (2000yr cal. BP), when mining activities became particularly intensive; and (v) the last 1200yr cal. BP, during which modern mining activities in the Iberian Pyrite Belt intensified.

Potential ecological risk of Guadiana saltmarshes

Overall, the environmental risk analysis for the investigated metals shows a moderate to considerable ecological risk over almost the entire estuary, mainly associated with AMD processes in the nearby Iberian Pyrite Belt. In

addition, the analysis reveals the existence of discrete zones of extremely high risk, particularly related to high concentrations of As, Cd, Zn, Pb, and Hg, probably derived from industrial and urban dumps in the vicinity of the estuary and from heavy volumes of traffic on the international bridge.

The surficial sediments contain reactive phases capable of retaining potentially mobile metals (As, Cd, Cu, Pb, and Zn), as soluble sulphated salts, low crystalline Fe-Mn oxyhydroxides and authigenic pyrite. The association of Fe, Ca, Mn, and Pb in the mobile fraction (F1) points to the possible presence of secondary carbonate precipitates, such as *siderite* or *rhodochrosite*, also capable of retaining metallic elements.

The environmental risk established by the global mobility sequence of the potentially toxic elements is: Cd > Zn > Mn > Cu > As > Pb, while elements such as Co, Cr, Ni, and Fe are present in the sediments at natural (background) concentrations and do not pose any environmental risk. Due to the high potentially mobile percentages (F1+F2+F3) of Cd, Zn, Mn, Cu, As, and Pb, these elements could pose a potential environmental risk, especially for biota.

REE as AMD pollution indicators

Fractionation of lanthanide series or rare earth elements (REE) during sulphide weathering in “*São Domingos*” mining area and the surficial sediments of Guadiana estuary seems to be an effective proxy for environmental pollution by acid mine drainage (AMD) in Iberian Pyrite Belt (FPI).

The convexity index (E_{MREE}) is a novel parameter that has allowed us to assess the significance of the curvature effect in the MREE whole segment, thus being a more sensitive tool to recognize concave and convex MREE-signatures than other NASC-normalized ratios where a single element represents all the REE. The value of E_{MREE} is positive for convex MREE-signatures, negative for concave MREE-signatures and around zero for flat patterns. Hence, the examination of REE fractionation through this parameter can serve as a good proxy for AMD pollution in slightly and moderately affected environments.

Sulphate efflorescent salts and poorly crystalline iron oxyhydroxisulphates present in minesoils seem to be the main source of labile MREE, by dissolution and/or desorption processes, thus explaining the MREE-enriched signatures in acid solutions, by forming sulphated complexes. Even though the Guadiana estuary has been traditionally considered as a non polluted system, and certainly there exists a significant dilution and attenuation of the metal pollution in the fluvial network, the studied sediments have shown a clear enrichment in the MREE patterns. Flocculation reactions induced by neutralization processes in the estuary, that is, Fe-Al oxyhydroxides precipitation, preferentially removes MREE from solution. Consequently, NASC-normalized patterns of the sediments display a convex MREE signature typical of AMD environments. Hence, REE behaviour and mobility of the IPB mining areas transfers a characteristic geochemical signature to the AMD-contaminated rivers and estuaries of the zone.

The E_{MREE} parameter enables the characterization of the mixing processes in the Guadiana estuary, and the distinction of two seasonal zones, associated to long periods of drought and to flood episodes, where the fine particles derived from induced flocculation processes in the acid-mixing zone decant.

References

- Abreu, M.M., Tavares, M.T., Batista, M.J., 2008. Potential use of *Erica andevalensis* and *Erica australis* in phytoremediation of sulphide mine environments: São Domingos, Portugal. *Geoexploration*, 96, 210-22.
- Aloupi, M., Angelidis, M.O., 2001. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. *Environmental Pollution*, 113, 211-219.
- Alpers, C.N., Blowes, D.W., Nordstrom, D.K., Jambor, J.L., 1994. Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.), *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes*. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, Canada, pp. 247-270.
- Ayyamperumal, T., Jonathan, M.P., Srinivasalu, S., Armstrong-Altrin, J.S., Ram-Mohan, V., 2006. Assessment of acid leachable trace metals in sediment cores from River Uppanar, Cuddalore, Southeast coast of India. *Environmental Pollution* 143(1), 34-45.
- Caciro, S., Costa, M.H., Ramos, T.B., Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., Medeiros, G., Painho, M., 2005. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5(2), 151-169.
- Capelo, J.H., 1996. Esboço da paisagem vegetal da bacia Portuguesa do Rio Guadiana. *Silva Lusitana IV*, (número especial), 13-64.
- Covelli, S., Fontolan, G., Faganeli, J., Ogrinc, N., 2006. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Marine Geology* 230(1-2), 29-51.
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K., 1991. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geol Surv, Open-File Report: 91-183.
- Bigham, J.M., Carlson, L., Murad, E., 1994. Schwertmannite, a new iron oxihidróxissulfatos from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine* 58, 641-648.
- Birch, G.F., 1996. Sediment-bound Metallic Contaminants in Sydney's Estuaries and Adjacent Offshore, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42, 31-44.
- Borrego, J., Morales, J.A., De la Torre, M.L., Grande, J.A., 2002. Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology*, 41(7), 785-796.
- Borrego, J., López-González, N. and Carro, B., 2004. Geochemical signature as paleoenvironmental markers in Holocene sediments of the Tinto River estuary (Southwestern Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 61, 631-641.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2005. Geochemistry of rare earth elements in Holocene sediments of an acidic estuary: environmental markers (Tinto river estuary, Southwestern Spain). *Journal of Geochemical Exploration* 86, 119-129.
- Boski, T., Moura, D., Veiga-Pires, C., Camacho, S., Duarte, D., Scott, D.B., Fernandes, S.G., 2002. Postglacial sea-level rise and sedimentary response in the Guadiana Estuary, Portugal/Spain border. *Sedimentary Geology*, 150, 103-122.
- Boski, T., Camacho, S., Moura, D., Fletcher, W., Wilamowski, A., Veiga-Pires, C., Correia, V., Loureiro, C., Santana, P., 2008. Chronology of the sedimentary processes during the postglacial sea level rise in two estuaries of the Algarve coast, Southern Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 77(2), 230-244.
- Bryan, C.G., Hallberg, K.B., Johnson, D.B., 2006. Mobilisation of metals in mineral tailings at the abandoned Sao Domingos copper mine (Portugal) by indigenous acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 83, 184-194.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., 2007. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *The Science of the Total Environment* 373, 363-382.
- Chatterjee, M., Silva Filho, E.V., Sarkar, S.K., Sella, S.M., Bhattacharya, A., Satpathy, K.K., Prasad, M.V.R., Chakraborty, S., Bhattacharya, B.D., 2007. Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. *Environment International* 33(3), 346-356.
- Dabrio, C.J., Zazo, C., Goy, J.L., Sierro, F.J., Borja, F., Lario, J., Gonzalez, J.A., Flores, J.A., 2000. Depositional history of estuarine infill during the last postglacial transgression (Gulf of Cadiz, Southern Spain). *Marine Geology* 162(2-4), 381-404.
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Moller, J., 1969. One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland Ice Sheet. *Science* 166, 377-381.

- Davis Jr, R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology* 39(10), 1107-1116.
- Delgado, J., Melo, M.T.C.d., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Barrosinho, J., 2006. Characterization of the pollution sources in surface and estuarine waters from the lower section of the Guadiana river basin (SW Iberian Peninsula). 34 Congress of International Association of Hydrogeologists, 437-438, Beijing, China).
- Delgado, J., Nieto, J. M., Boski, T., Alabardeiro, L., 2008. Determinación de los valores de fondo regional en sedimentos Holocenos del estuario del río Guadiana (SW de España). *Geogaceta*, 44, 235-238.
- Dias J.M.A, Boski T., Rodrigues, A., Magalhães F., 2000. Coast line evolution in Portugal since the Last Glacial Maximum until Present - A synthesis. *Marine Geology* 170, 17-186.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., 1999. Behaviors of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucía, Spain). *Applied Geochemistry* 14, 1063-1072.
- Elbaz-Poulichet, F., Braungardt, C., Achterberg, E., Morley, N., Cossa, D., Beckers, J.M., Nomerange, P., Cruzado, A., Leblanc, M., 2001. Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: A synthesis of the results of TOROS project. *Continental Shelf Research*, 21(18-19), 1961-1973.
- Ferreira da Silva, E., Bobos, I., Matos, J.X., Patinha, C., Reis, A.P., Cardoso Fonseca, E., 2009. Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Applied Geochemistry* 24, 383-401.
- Fernández-Caliani, J.C., Muñoz, F.R., Galán, E., 1997. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *Science of the Total Environment* 198(2), 181-200.
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., González, I., Galán, E., 2009. Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). *Water, Air, and Soil Pollution* 200, 211-226.
- Fletcher, W.J., Boski, T., Moura, D., 2007. Palynological evidence for environmental and climatic changes in the lower Guadiana valley (Portugal) during the last 13,000 years. *The Holocene* 17, 479-492.
- Freitas, H., Prasad, M.N.V., Pratas, J., 2004. Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of Sao Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. *Environmental International*, 30, 65-72.
- Garel, E., Pinto, L., Santos, A., Ferreira, O., 2009. Tidal and river discharge forcing upon water and sediment circulation at a rock-bound estuary (Guadiana estuary, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 84, 269-281.
- Gerhardt, A., Janssens de Bisthoven, L., Soares, A.M.V.M., 2004. Macroinvertebrate response to acid mine drainage: community metrics and on-line behavioural toxicity bioassay. *Environmental Pollution*, 130, 263-274.
- González, R., Araújo, M.F., Burdloff, D., Cachão, M., Cascalho, J., Corredeira, C., Dias, J.M.A., Fradique, C., Ferreira, J., Gomes, C., Machado, A., Mendes, I., Rocha, F., 2007. Sediment and pollutant transport in the Northern Gulf of Cadiz: A multi-proxy approach. *Journal of Marine Systems* 68(1-2), 1-23.
- González-Pérez, J.A., de Andrés, J.R., Clemente, L., Martín, J.A., González-Vila, F.J., 2008. Organic carbon and environmental quality of riverine and off-shore sediments from the Gulf of Cádiz, Spain. *Environmental Chemistry Letters* 6, 41-46.
- González-Vila, F.J., Polvillo, O., Boski, T., Moura, D., de Andres, J.R., 2003. Biomarker patterns in a time-resolved Holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border). *Organic Geochemistry* 34(12), 1601-1613.
- Goy, J.L., Zazo, C., Dabrio, C.J., Lario, J., Borja, F., Sierro, F.J., Flores, J.A., 1996. Global and regional factors controlling changes of coastlines in Southern Iberia (Spain) during the Holocene. *Quaternary Science Reviews* 15, 773-780.
- Grande, J.A., Beltrán, R., Sáinz, A., Santos, J.C., de la Torre, M.L., Borrego, J., 2005. Acid mine drainage and acid rock drainage processes in the environment of Herrerías Mine (Iberian Pyrite Belt, Huelva-Spain) and impact on the Andévalo Dam. *Environmental Geology*, 47, 185-196.
- Håkanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975-1001.
- Hwang, H.M., Green, P., Young, T., 2009. Historical trends of trace metals in a sediment core from a contaminated tidal salt marsh in San Francisco Bay. *Environmental Geochemistry and Health* 31(4), 421-430.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., 1995. Rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chemical Geology* 119, 209-223.

- Johannesson, K.H., Zhou, X., 1999. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 153–165.
- Kaiser, H.F. 1958. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis, *Psychometrika* 23, 187-200.
- Katahira, K., Ishitake, M., Moriwaki, H., Yamamoto, O., Fujita, T., Yamazaki, H., Yoshikawa, S., 2009. Statistical analysis of metal concentrations in a sediment core to reveal influences of human activities on atmospheric environment for 200 years. *Water, Air, and Soil Pollution* 204(1), 215-225.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, F., 2000. 4,500-year-old mining pollution in southwestern Spain: Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95(3), 655-661.
- Liu, W.X., Li, X., D.Shen, Z., G. Wang, D., C. Wai, O., W. H. Li, Y. S., 2003. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environmental Pollution*, 121, 377-388.
- López-González, N., Borrego, J., Ruiz, F., Carro, B., Lozano-Soria, O., Abad, M., 2006. Geochemical variations in estuarine sediments: provenance and environmental changes (Southern Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 67, 313–320.
- Loureiro, J.M., 1983. *Monografía Hidrológica do Algarve*. Universidad del Algarbe, Dirección general de Recursos y Aprovechamientos Hidráulicos (pp. 17).
- Martin, J.D. X Powder. Quantitative and Qualitative Powder X-ray Diffraction Analysis, version 2004.04. Orion Network Communication: Granada. 2004. Available from: <http://www.XPowder.com>.
- Mil-Homens, M., Stevens, R.L., Abrantes, F., Cato, I., 2006. Heavy metal assessment for surface sediments from three areas of the Portuguese continental shelf. *Continental Shelf Research*, 26, 1184-1205.
- Morales, J.A., 1993. *Sedimentología del Estuario del Río Guadiana (SO España-Portugal)*. Ph. D Thesis, University of Sevilla (pp. 300). Ruiz, F., 2001. Trace Metals in Estuarine Sediments from the Southwestern Spanish Coast. *Marine Pollution Bulletin* 42(6), 481-489.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere* 55(3), 431-442.
- Morral, F.R., 1990. A mini-history of the Rio Tinto (Spain) region. *The Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin* 83, 150–154.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J., 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. *Environment International* 33, 445–455.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., Cánovas, C.R., 2004. Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain). *Science of the Total Environment*, 333, 267-281.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., 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.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) — A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS water-resources investigations report 99-4259, U.S. Geol. Surv., pp. 312, Denver.
- Pérez, M., Usero, J., Gracia, I., Cabrera, F. 1991. Trace metals in sediments from the "Ría de Huelva". *Toxicological and Environmental Chemistry*, 31-32, 31-44.
- Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A.M., Nieto, J.M., Sáez, R., Matos, J.X., 2008. Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at regional scale of the São Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt). *Applied Geochemistry*, 23(12), 3452-3463.
- Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M.L., Orio, A.A., 1985. Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea – a new approach for environmental toxicity determination. In: Lekkas, T.D. (Ed.), *Heavy Metal in the Environment*. pp 454–456.
- Polvillo, O., González-Pérez, J. A., Boski, T., González-Vila, F.J., 2009. Structural features of humic acids from a sedimentary sequence in the Guadiana estuary (Portugal-Spain border). *Organic Geochemistry* 40(1), 20-28.
- Quevauviller, P., Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H., 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 205(2-3), 223-234.

- Rodrigues, T., Grimalt, J.O., Abrantes, F., Naughton, F., Flores, J.-A. 2010. The last glacial-interglacial transition (LGIT) in the western mid-latitudes of the North Atlantic: Abrupt sea surface temperature change and sea level implications. *Quaternary Science Reviews* 29 (15-16), 1853-1862.
- Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Morales, J.A., 1996. Distribución y ecología de los foraminíferos y ostrácodos actuales del estuario mesomareal del Río Guadiana (S.O. España). *Geobios* 29 (5), 513-528.
- Ruiz, F., 2001. Trace metals in estuarine sediments from the South-western Spanish coast. *Marine Pollution Bulletin* 42, 481-489.
- Rivas-Martínez, S., Lousa, M., Díaz, T.E., Fernández-González, F., Costa, J.C., 1990. La vegetación del sur de Portugal (Sado, Alentejo y Algarve). *Itinera Geobotanica*, 3, 5-126.
- Sainz, A., Grande, J.A., De La Torre, M.L., Sánchez-Rodas, D., 2002. Characterisation of sequential leachate discharges of mining waste rock dumps in the Tinto and Odiel rivers. *Journal of Environmental Management*, 64(4), 345-353.
- Sánchez-España, J., Lopez-Pamo, E., Santofimia, E., Reyes, J., Martín, J.A., 2006. The removal of dissolved metals by hydroxysulphates precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt. *Aquatic Geochemistry*, 12, 268-298.
- Sanger, D.M., Holland, A.F., Scott, G.I., 1999. Tidal creek and salt marsh sediments in South Carolina coastal estuaries: I. Distribution of trace metals. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 37, 445-457.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Ollás, M., 2004. The contaminant load transported by the river Odiel to the Gulf of Cádiz (SW Spain). *Applied Earth Science*, 113, 117-122.
- Sarmiento, A.M., 2008. Study of the pollution by acid mine drainage of the surface waters in the Odiel basin (SW Spain). Ph.D. Thesis University of Huelva, Spain. ProQuest LLC, pp. 352.
- Schönwiese, C., 1995. *Klimaänderungen: Daten, Analysen, Prognosen*. Springer, Heidelberg. 229 pp.
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde* 105, 194-202.
- Schwertmann, U., 1991. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and Soil* 130, 1-25.
- Simancas, J.F., Pérez Estaún, A., 2004. Evolución tectónica del Macizo Ibérico. In: *Geología de España* (J.A. Vera, Ed.), chapter 2 (Macizo Ibérico; Pérez Estaún, A. and Bea, F., Eds) SGE-IGME, Madrid, 224-230.
- Smith, D.E., S. Harrison, Firth, C.R., Jordan, J.T., 2011. The early Holocene sea level rise, *Quaternary Science Reviews* 30, 1846-1860.
- Spencer, K.L., Cundy, A.B., Croudace, I.W., 2003. Heavy metal distribution and early-diagenesis in salt marsh sediments from the Medway Estuary, Kent, UK. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57, 43-54.
- Usero, J., Morillo, J., Gracia, I., 1998. Comparative Study of Three Sequential Extraction Procedures for Metals in Marine Sediments. *Environment International*, 24(4), 487-496.
- Van Alsenoy, V., Bernard, P., Van Grieken, R., 1993. Elemental concentrations and heavy metal pollution in sediments and suspended matter from the Belgian North Sea and the Scheldt estuary. *Science of the Total Environment*, 133, 153-181.
- Verweij, W., 2007. Chemical equilibria in aquatic systems—CHEAQS Pro-PC calculating program. <http://home.tiscali.nl/cheaqs/index.html>.
- Webster, R., Oliver, M.A., 2001. *Geostatistics for Environmental Scientists*. John Wiley & Sons, UK.
- Wehausen, R., Brumsack, H.J., 2000. Chemical cycles in pliocene sapropel-bearing and sapropel-barren eastern Mediterranean sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 158, 325-352.
- Weisz, M., Polyák, K., Hlavay, J., 2000. Fractionation of elements in sediment samples collected in rivers and harbors at lake Balaton and its catchment area. *Microchem. J.*, 67, 207-217.
- Weltje, G.J., Eynatten, H.v., 2004. Quantitative provenance analysis of sediments: review and outlook. *Sedimentary Geology*, 171, 1-11.
- Wilson, J.G., Jeffrey, D.W., 1987. Europe-wide indices for monitoring estuarine quality. In: Kramer, K.J.M. (Ed.), *Biological Indicators of Pollution*. Royal Irish Academy, Dublin, Ireland. pp 225-242.
- Wu, Y., Hou, X., Cheng, X., Yao, S., Xia, W., Wang, S., 2007. Combining geochemical and statistical methods to distinguish anthropogenic source of metals in lacustrine sediment: A case study in Dongjiu Lake, Taihu Lake catchment, China. *Environmental Geology* 52(8), 1467-1474.

SUMMARY

- Yang, S.Y., Jung, H.S., Choi, M.S., Li, C.X., 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 201, 407-419.
- Yu, R., Hu, G., Wang, L., 2001. Speciation and ecological risk of heavy metals in intertidal sediments of Quanzhou Bay, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 163(1), 241-252.
- Zhao, F., Cong, Z., Sun, H., Ren, D., 2007. The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine, Shanxi Province, North China. *International Journal of Coal Geology* 70, 184-192.
- Zazo, C., Dabrio, C.J., Goy, J.L., Lario, J., Cabero, A., Silva, P.G., Bardají, T., Roquero, E., 2008. The coastal archives of the last 15 ka in the Atlantic-Mediterranean Spanish linkage area: Sea level and climate changes. *Quaternary International* 181 (1), 72-87.
- Zazo, C., Mercier, N., Silva, P.G., Dabrio, C.J., Goy, J.L., Roquero, E., Soler, V., de Luque, L., 2005. Landscape evolution and geodynamic controls in the Gulf of Cadiz (Huelva coast, SW Spain) during the Late Quaternary. *Geomorphology* 68 (3-4), 269-290.

"He sido un niño pequeño que, jugando en la playa, encontraba de tarde en tarde un guijarro más fino o una concha más bonita de lo normal. El océano de la verdad se extendía, inexplorado, delante de mi"... "Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano"... (Isaac Newton)

La verdadera ciencia enseña, sobre todo, a dudar y a ser ignorante"... (Ernest Rutherford)

ÍNDICE/INDEX

CAPÍTULO 1. IMPACTO AMBIENTAL DE LAS ACTIVIDADES MINERAS EN EL SECTOR MERIDIONAL DE LA CUENCA DEL GUADIANA (SW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA)	
CHAPTER 1. ENVIRONMENTAL IMPACT OF MINING ACTIVITIES IN THE SOUTHERN SECTOR OF THE GUADIANA BASIN (SW OF THE IBERIAN PENINSULA)	1
<i>Resumen/Abstract</i>	3
1. Introducción	5
2. Descripción de la Cuenca baja del Río Guadiana	5
3. Metodología	7
4. Resultados y discusión	8
4.1. <i>Análisis estadístico y características hidroquímicas</i>	8
4.2. <i>Variaciones estacionales</i>	11
4.3. <i>Drenajes ácidos de mina</i>	13
4.3.1. <i>Distribución de los agentes contaminantes en la cuenca</i>	13
4.3.2. <i>Especies mayoritarias disueltas en las aguas contaminadas de los arroyos Cobica y S. Domingos</i>	14
4.3.3. <i>Índices de Saturación</i>	18
5. Conclusiones	21
Referencias bibliográficas	22
CAPÍTULO 2. ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN ESPACIAL DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL ESTUARIO DEL GUADIANA (SW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA) BASADO EN TÉCNICAS DE CARTOGRAFÍA SIG	
CHAPTER 2. ANALYSIS OF THE SPATIAL VARIATION OF HEAVY METALS IN THE GUADIANA ESTUARY SEDIMENTS (SW IBERIAN PENINSULA) BASED ON GIS-MAPPING TECHNIQUES	25
<i>Resumen/Abstract</i>	27
1. Introducción	29
2. Encuadre regional	30
3. Materiales y métodos	31
4. Resultados y discusión	35
4.1. <i>Distribución del tamaño de grano</i>	35
4.2. <i>Caracterización geoquímica</i>	36
4.2.1. <i>Óxidos mayoritarios</i>	36
4.2.2. <i>Elementos traza</i>	37
4.3. <i>Relación entre variables: ACP</i>	37
4.4. <i>Factores de enriquecimiento</i>	39
4.4.1. <i>Normalización de los datos geoquímicos</i>	39
4.4.2. <i>Cálculo del factor de enriquecimiento</i>	39
4.5. <i>Sitios de vulnerabilidad ambiental</i>	41

5. Conclusiones	45
Referencias bibliográficas	46

CAPÍTULO 3. REGISTRO DEL ASCENSO DEL NIVEL DEL MAR Y LAS ACTIVIDADES ANTRÓPICAS EN EL RELLENO SEDIMENTARIO DEL PLEISTOCENO-TERMINAL/HOLOCENO DEL ESTUARIO DEL GUADIANA (SW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA)	
CHAPTER 3. SEA-LEVEL RISE AND ANTHROPOGENIC ACTIVITIES RECORDED IN THE LATE PLEISTOCENE/HOLOCENE SEDIMENTARY INFILL OF THE GUADIANA ESTUARY (SW IBERIA)	49

<i>Resumen</i>	51
<i>Abstract</i>	52
1. Introducción	53
<i>1.1. Área de estudio y perspectiva histórica</i>	55
2. Materiales y métodos	57
<i>2.1. Datos de las perforaciones</i>	57
<i>2.2. Muestreo y procedimiento analítico</i>	57
<i>2.3. Escala temporal ¹⁴C y análisis micropaleontológico</i>	59
<i>2.4. Análisis estadístico</i>	61
3. Resultados y discusión	61
<i>3.1. Facies sedimentarias</i>	61
<i>3.1.1. La litología y fauna de foraminíferos: Testigos CM5 y CM6</i>	62
<i>3.1.1.1. Descripción del testigo sedimentario del sondeo CM5 ("Arroyo Beliche")</i>	62
<i>3.1.1.2. Descripción del testigo sedimentario del sondeo CM6</i>	63
<i>3.1.2. Variaciones del nivel del mar y relleno sedimentario del estuario del Guadiana durante el Pleistoceno-Terminal y el Holoceno</i>	66
<i>3.2. Características geoquímicas</i>	69
<i>3.2.1. Elementos mayores y traza</i>	69
<i>3.2.2. Relación entre variables: Análisis factorial</i>	71
<i>3.2.3. Marcadores geoquímicos e interpretaciones paleoambientales</i>	73
<i>3.2.4. Registro sedimentario de metales pesados: background y factores de enriquecimiento</i>	76
4. Conclusiones	83
Referencias bibliográficas	84

CAPÍTULO 4. ESPECIACIÓN Y RIESGO ECOLÓGICO DE ELEMENTOS TÓXICOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES ESTUARINOS AFECTADOS POR MÚLTIPLES CONTRIBUCIONES ANTROPOGÉNICAS (MARISMAS DEL GUADIANA, SW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA)	
CHAPTER 4. SPECIATION AND ECOLOGICAL RISK OF TOXIC ELEMENTS IN ESTUARINE SEDIMENTS AFFECTED BY MULTIPLE ANTHROPOGENIC CONTRIBUTIONS (GUADIANA SALTMARSHES, SW IBERIAN PENINSULA)	91

<i>Resumen/Abstract</i>	93
1. Introducción	95
2. Materiales y métodos	97
<i>2.1. Descripción de los lugares de muestreo</i>	97
<i>2.2. Procedimiento analítico</i>	98
<i>2.2.1. Esquema de la extracción secuencial</i>	98

2.2.2. <i>Análisis y control de calidad de los datos</i>	98
2.3. <i>Caracterización mineralógica</i>	100
2.4. <i>Análisis estadístico</i>	101
2.5. <i>Cuantificación de la contaminación en sedimentos</i>	101
3. Resultados y discusión	102
3.1. <i>Características de los sedimentos</i>	102
3.2. <i>Datos de microscopía electrónica</i>	103
3.3. <i>Fraccionamiento geoquímico</i>	108
3.4. <i>Relación entre variables: ACP</i>	111
3.5. <i>Evaluación del riesgo ecológico</i>	111
4. Conclusiones	114
Referencias bibliográficas	115

CAPÍTULO 5. GEOQUÍMICA DE TIERRAS RARAS DURANTE LA METEORIZACIÓN DE SULFUROS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA: UN INDICADOR DE PROCESOS DE INTERACCIÓN AGUA-ROCA Y CONTAMINACIÓN MINERA EN AMBIENTES HISTÓRICAMENTE AFECTADOS POR DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

CHAPTER 5. RARE EARTH ELEMENT GEOCHEMISTRY OF SULPHIDE WEATHERING IN THE IBERIAN PYRITE BELT: A PROXY FOR FLUID-ROCK INTERACTION PROCESSES AND MINING POLLUTION ON ENVIRONMENTS HISTORICALLY AFFECTED BY ÁCID MINE DRAINAGE	121
---	-----

<i>Resumen</i>	123
<i>Abstract</i>	124
1. Introducción	125
2. Contexto ambiental	126
3. Metodología	129
3.1. <i>Puntos de muestreo</i>	129
3.2. <i>Pretratamiento y análisis elemental de muestras</i>	129
3.3. <i>Métodos complementarios: mineralogía, especiación y fraccionamiento de REE</i>	130
3.4. <i>Metodología SIG (Sistemas de información geográfica)</i>	131
4. Resultados	131
4.1. <i>Concentración de REE en muestras de sulfuro diseminado y gossan</i>	131
4.2. <i>Concentración de REE en residuos mineros</i>	132
4.3. <i>Concentración de REE en suelos mineros</i>	132
4.4. <i>Concentraciones de REE en soluciones de extracción de suelos y DAM</i>	133
4.5. <i>Concentración de REE en sedimentos</i>	134
5. Discusión	135
5.1. <i>Fraccionamiento durante la formación de gossan y la producción de DAM</i>	135
5.2. <i>Movilidad y especiación en suelos ácidos de entornos mineros</i>	139
5.3. <i>Procesos de floculación de REE en ambientes estuarinos</i>	141
5.4. <i>Fraccionamiento de REE como indicador de la contaminación por DAM</i>	144
5.5. <i>Índice E_{MREE} como indicador de procesos de mezcla estuarinos</i>	149
6. Conclusiones	152
Referencias Bibliográficas	154

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES GENERALES	
CHAPTER 6. FINAL REMARKS	159
ANEXO 1. DATOS COMPLEMENTARIOS DEL CAPÍTULO 1	167
ANEXO 2. DATOS COMPLEMENTARIOS DEL CAPÍTULO 2	177
ANEXO 3. DATOS COMPLEMENTARIOS DEL CAPÍTULO 3	189
ANEXO 4. DATOS COMPLEMENTARIOS DEL CAPÍTULO 4	203
ANEXO 5A. INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA DEL CAPÍTULO 5	209
ANEXO 5B. DATOS COMPLEMENTARIOS DEL CAPÍTULO 5	213
ANEXO 6. PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS DOCTORAL	223

1

Capítulo Chapter



ENVIRONMENTAL IMPACT OF MINING ACTIVITIES IN THE SOUTHERN SECTOR OF THE GUADIANA BASIN (SW OF THE IBERIAN PENINSULA)

IMPACTO AMBIENTAL DE LAS ACTIVIDADES MINERAS EN EL SECTOR MERIDIONAL DE LA CUENCA DEL GUADIANA (SW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA)



Basado en:

Based on:

Delgado, J., Condesso de Melo, M.T. & Barrosinho, J., 2007. Características físico-químicas de las aguas superficiales afectadas por drenaje ácido de minas en el sector meridional de la cuenca del Guadiana (Suroeste de la Península Ibérica). **Geogaceta** 42, 55-58

Delgado, J., Sarmiento, A.M., Condesso de Melo, M.T. & Nieto, J.M., 2009. Environmental impact of mining activities in the southern sector of the Guadiana basin (South-west of the Iberian Peninsula). **Air, Water and Soil Pollution** 199, 323-34

IMPACTO AMBIENTAL DE LAS ACTIVIDADES MINERAS EN EL SECTOR MERIDIONAL DE LA CUENCA DEL GUADIANA (SW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA)

Resumen

El sector meridional de la cuenca del río Guadiana (CRG) drena la parte centro-occidental de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), una zona con innumerables yacimientos de sulfuros polimetálicos y residuos de las actividades mineras que, en condiciones oxidantes, generan un lixiviado ácido con grandes cantidades de sulfatos, metales y metaloides en solución. Estos lixiviados ácidos se filtran en el sistema fluvial, contaminando las masas de agua superficiales y aumentando el riesgo contaminación para las poblaciones locales y el hábitat ribereño. El presente estudio se llevó a cabo tanto en *España* como en *Portugal*, con los objetivos de identificar las principales fuentes de contaminación derivadas del drenaje ácido de mina (DAM) en la parte sur de la CRG y evaluar las variaciones estacionales de la calidad de estas aguas afectadas por DAM. Los parámetros físico-químicos determinados en campo (T, CE, pH, Eh y OD) de las muestras de aguas superficiales, recogidas en 79 puntos de observación, han sido discutidos y se interpretan junto con el análisis químico. Los datos muestran una fuerte variación estacional de la calidad del agua superficial con un empeoramiento durante la estación seca. También es posible observar que existe una disminución natural de los niveles de contaminación al aumentar la distancia a la fuente de contaminación (zonas mineras). Así, los lixiviados ácidos son neutralizados de forma gradual, a medida que discurren lejos de las zonas mineras, por la precipitación de minerales secundarios de Fe-(Cu-Al). Del mismo modo, hay una reducción importante de la carga contaminante en el área estuarina como consecuencia del proceso de mezcla con agua de mar. Esto contribuye a una pérdida de los metales en solución debido a la dilución y a los procesos de precipitación que se producen como consecuencia del aumento del pH.

Palabras Clave: Cuenca del Río Guadiana, Drenaje ácido de minas, Faja Pirítica Ibérica, Contaminación metálica

ENVIRONMENTAL IMPACT OF MINING ACTIVITIES IN THE SOUTHERN SECTOR OF THE GUADIANA BASIN (SW OF THE IBERIAN PENINSULA)

Abstract

The southern sector of the Guadiana river basin (GRB) drains the central-western part of the Iberian Pyrite Belt (FPI), an area with many polymetallic sulphide deposits and residues of mining activities, that under oxidising conditions generate an acidic leachate with large quantities of sulphates, metals and metalloids in solution. These acidic leachates seep into the fluvial system contaminating the surface water bodies and increasing the contamination risk for local populations and riparian habitats. The present study was carried out both in Portugal and Spain with the main aim of identifying the principal contamination sources that produce acid mine drainage (DAM) in the southern part of the GRB and to evaluate the seasonal variations of water quality affected by DAM. The physicochemical parameters determined in the field (T, EC, pH, Eh and DO) are discussed and interpreted together with the hydrochemical analysis of surface water samples collected at 79 points of observation. The data show a strong seasonal variation of surface water quality with poorer water quality standards during the dry season. It is also possible to observe that there is a natural decrease in pollution levels with increasing distance from the pollution source (mining areas). Acidic leachates are gradually neutralized as they drain away from the mining areas depositing Fe-(Cu-Al) bearing secondary minerals. There is also an important contaminant load reduction in the estuary area as a result of the mixing process with seawater. This contributes to a loss of the metals in solution due to both dilution and precipitation, as a result of pH increase.

Keywords: Guadiana River Basin, Acid mine drainage, Iberian Pyrite Belt, metal pollution

1. Introducción

El sector meridional del río Guadiana fluye a través de diferentes materiales de la *Faja Pirítica Ibérica (FPI)*, una de las zonas de extracción mineral más importantes del mundo (**Figura 1.1**), con unas reservas originales de yacimientos de sulfuros polimetálicos de alrededor de 1700mT (**Sáez et al., 1999**). Como consecuencia de la explotación de estos yacimientos se originan lixiviados ácidos altamente contaminantes con elevadas concentraciones de metales-metaloides y sulfato, conocidos como drenaje ácido de mina (**DAM**). La actividad minera en la FPI se inició en el *Tercer Milenio aC.* (**Nocete et al., 2005**), y aunque hoy en día existe un número muy pequeño de minas activas, sigue provocando la contaminación del medio ambiente, tanto por el lixiviado de grandes masas de afloramientos de sulfuros polimetálicos expuestos en superficie, como derivada de productos relacionados con la explotación de estos depósitos (escombreras, residuos del proceso de fundición, cenizas, e incluso de las cortas abandonadas y cámaras subterráneas).

Cuando la *pirita* y otros sulfuros como la *galena*, *esfalerita*, *arsenopirita*, *calcopirita*, etc., se encuentran expuestos en superficie, tienen lugar una serie de reacciones químicas y bioquímicas. En estas condiciones, se produce la oxidación debido a la interacción con el oxígeno y el agua, generándose unos lixiviados altamente contaminantes con elevada acidez y altas concentraciones de sulfatos, metales y metaloides como Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As. Las filtraciones de estos lixiviados pueden ser incorporadas en el sistema fluvial contribuyendo a la contaminación del medio circundante, a la degradación de la calidad del agua en el sector meridional de la cuenca del río Guadiana, y por ende de las zonas de marisma existentes en su desembocadura.

Numerosas investigaciones relacionadas con la contaminación minera en el SW de la *Península*

Ibérica se han traducido recientemente en diversas publicaciones (e.g. **Borrego et al, 2002; Grande et al, 2005; Elbaz-Poulichet et al, 2001; Sainz et al 2002**), sin embargo todas han centrado su investigación en el área del estuario de los ríos *Tinto* y *Odiel*. Recientemente se han completado en la cuenca del río *Odiel* una serie de investigaciones encaminadas a estimar la carga contaminante que el río aporta al estuario y su impacto estacional en la calidad del agua (**Olías et al, 2004; 2006; Sarmiento et al, 2004; 2006; 2008**). Por lo tanto, es bien conocida la problemática ambiental derivada del DAM en los ríos *Odiel* y *Tinto* (*Estuario de Huelva*).

La contaminación minera relacionada con la generación de DAM en el área de "*São Domingos*", en el Alentejo (SW de la *Península Ibérica, Portugal*) también ha sido recientemente documentada (**Freitas et al, 2004; Gerhardta et al, 2004; Bryan et al, 2006, Abreu. et al., 2008**). Sin embargo, existen pocos estudios sobre la contaminación por DAM en la cuenca del Guadiana, más aún integrando los agentes contaminantes procedentes de las cuencas españolas y portuguesas (**Delgado et al., 2006**). Esta es la razón por la que se plantea la necesidad de realizar este trabajo de investigación con objeto de identificar las fuentes de contaminación por DAM en el sector meridional de la cuenca del río Guadiana, y estimar las variaciones estacionales de la calidad de las aguas.

2. Descripción de la Cuenca baja del Río Guadiana

El río Guadiana fluye, en su sector meridional, a través de un valle muy suave (**Boski et al., 2002**), entre las sierras de "*Aracena*" y "*El Granado*", en el margen izquierdo (provincia de Huelva), y "*Serra do Caldeirão*" en el margen derecho (Alentejo, Portugal) hasta alcanzar el *Océano Atlántico*, donde forma

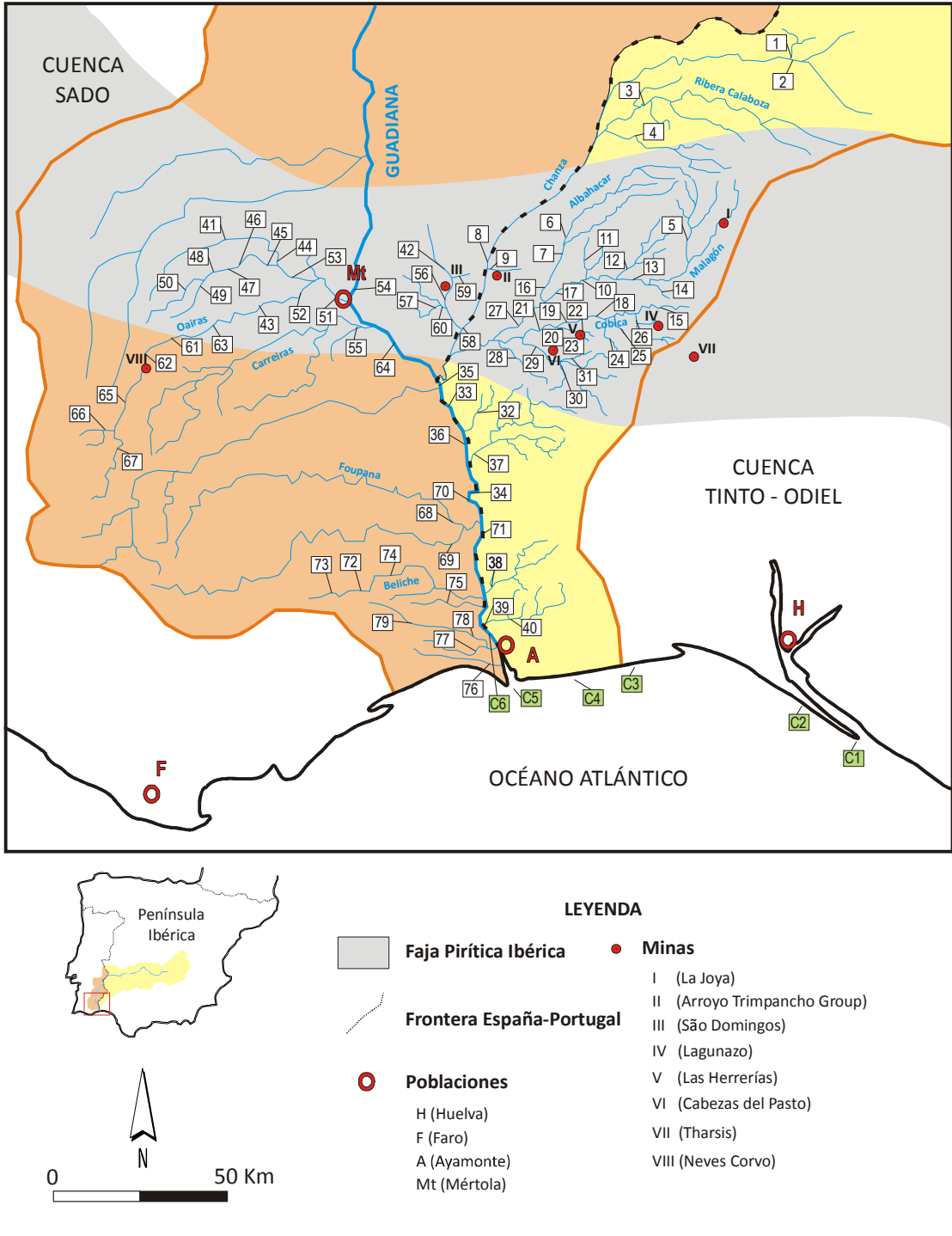


Fig. 1.1.- Mapa de localización de la cuenca baja del Guadiana, mostrando los puntos de muestreo y las principales explotaciones mineras de la Faja Pirítica Ibérica en este sector

un estuario de alta importancia ecológica (Reserva Natural - "Sapal do Castro Marim y Vilareal de Sto António" y "Marismas del Carreras").

La cuenca baja del río Guadiana se caracteriza por presentar un clima mediterráneo con veranos calurosos e inviernos suaves, durante los cuales se producen la mayoría de las precipitaciones. La temperatura media anual oscila entre 15 y 20° C y la precipitación promedio es de 500mm en la parte baja del valle y 1000mm en las zonas elevadas. Las horas de insolación al año oscilan entre 2800 y 3000, que junto con la alta evapotranspiración potencial (ETP, valores alrededor de 850mm/año) (Loureiro, 1983; Rivas-Martínez et al, 1990; Morales, 1993; Capelo, 1996), producen un marcado efecto estacional. Diciembre y enero son los meses más lluviosos y julio y agosto son los meses más secos y calurosos.

Los principales afluentes del río Guadiana en el margen portugués son los ríos *Caia* (813km²), *Degebe* (1527km²), *Cobres* (1151km²), *Vascão* (462km²), *Foupana* (410km²), *Oeiras* (499km²) y *Odeleite* (773km²), mientras que en el margen español destacan los ríos *Ardila* (3634km²) y *Chanza* (1480km²). El río *Chanza*, que es el principal afluente del Guadiana en volumen de agua, recibe como afluentes principales en su parte inferior el "Barranco de San Marcos" en el margen derecho, y el río *Malagón* (sus principales afluentes son los ríos *Albahacar* y *Cobica*) y el arroyo "Rivera Calabozá" en el margen izquierdo.

3. Metodología

Durante el año hidrológico 2005/06, 79 puntos de observación fueron seleccionados para la recolección de muestras de agua, tanto en el sector español como en el portugués de la CRG, así como otros 6 puntos en la zona costera cercana (Figura 1.1). Un total de 151 muestras de agua fueron recogidas, 30 en las zonas influencia mareal y costera, 32 en aguas de arroyos contaminados por DAM y 89 muestras en aguas naturales no contaminadas. Con el fin de evaluar las variaciones estacionales en la calidad del agua, dos campañas de muestreo diferentes se llevaron

a cabo, una después de una prolongada estación seca (noviembre de 2005) y otra después de la temporada de lluvias siguiente (abril de 2006).

Los parámetros físico-químicos más importantes fueron medidos in situ. Temperatura, conductividad eléctrica (CE) y pH se midieron con un equipo portátil de medición *Mettler Toledo MX300*. Potencial redox (Eh) y oxígeno disuelto (OD) se midieron con un equipo de medición *HANNA* provisto de electrodo de platino (Ag/AgCl) de la marca *Crison* para la determinación del Eh. Tanto el potencial redox como el pH se calibraron adecuadamente en campo con los estándares de calibración suministrados por el fabricante: *Hanna standard solutions* (pH 4,01 y pH 7,01) para el pH y *Hanna standard solutions* (240mV y 470mV) para el Eh. Los resultados obtenidos para el potencial redox han sido corregidos en base al electrodo de referencia de hidrógeno (Nordstrom y Wilde, 1998).

Las muestras de agua fueron filtradas inmediatamente en el campo en portafiltros a través de una luz de malla de 0,45µm, se acidularon al 2% con HNO₃ Suprapur (*Merck*) para alcanzar un pH<2 y posteriormente se almacenaron a 4° C en recipientes de polietileno hasta su análisis. Las muestras recogidas para la determinación de los principales aniones y de la alcalinidad se filtraron siguiendo el método anteriormente descrito, pero no fueron acidificadas para evitar procesos de precipitación.

Los cationes mayoritarios disueltos, S, P y elementos traza (Tablas A1.1, 2 y 3 del Anexo 1) se determinaron por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, modelo *Jobin Yvon ULTIMA 2*), en un espectrómetro equipado con un nebulizador concéntrico ciclónico. El método de calibración utilizado fue diseñado con el fin de medir los elementos mayores, menores y traza en las aguas afectadas por DAM (Tyler et al., 2004). Para la preparación de los estándares de calibración multielemental fue utilizada una solución estándar certificada ICP (*SCP SCIENCE*). Se midieron también un material de referencia certificado *SRM-1640 NIST* (aguas naturales) y un estándar interlaboratorios *IRMM/N3* (test de aguas residuales,

Instituto de Materiales de Referencia y Medidas - Comisión Europea).

Los estándares de calibración multielemental y los blancos se determinaron al principio y al final de cada secuencia de medida. Los límites de detección se calcularon a partir de la media y desviación estándar de diez blancos. Los límites de detección obtenidos para cationes mayoritarios fueron $<20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y para elementos traza fueron $5\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para Cu y Zn ($50\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn en aguas marinas), $3\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para Li, Mo, Se y Sr, $2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para As, y $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para Cd, Co, Cr, Ni y Pb.

La determinación de aniones se llevó a cabo mediante cromatografía iónica con un equipo *Dionex DX-120* provisto de una columna 9-HC de 4mm x 250mm y una membrana de supresión *ASRS-ULTRA* de 4mm. Los límites de detección fueron de $0,1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para cloruro y $0,5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para sulfato. La alcalinidad se determinó por el método de valoración (*Standard Methods 2320 para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales*) con los indicadores *fenolfaleína* y *verde de bromocresol*. Todos los datos analíticos pueden consultarse en el **Anexo 1** de esta memoria.

El análisis de componentes principales (ACP), ayuda a reducir la complejidad de grandes conjuntos de datos y actualmente es muy utilizado en estudios de impacto ambiental (**Perona et al., 1999**). Por ello, el ACP es una herramienta sencilla pero poderosa para entender mejor sistemas acuáticos complejos y se puede utilizar para extraer los factores asociados con la variabilidad hidroquímica espacial y evaluar los cambios temporales en la calidad del agua (**Bengraïne y Marhaba, 2003**). De esta forma, se llevó a cabo ACP para las variables y las observaciones se llevó a cabo por medio de la matriz de correlación de Spearman (**Davis, 1986**), con el fin de establecer posibles agentes contaminantes y las relaciones entre ellos, así como el efecto de la marcada estacionalidad del área de estudio en la calidad del agua.

El programa *PHREEQC* (versión 2.0; **Parkhurst y Appelo, 1999**) fue utilizado para el cálculo de la actividad iónica, la especiación química de las sustancias disueltas y el índice de saturación de minerales [$\text{IS}=\text{Log}(\text{PAI}/\text{KS})$], donde IS es el índice de saturación, PAI es el producto de la actividad iónica, y

KS es la constante de solubilidad del sólido] en las soluciones de partida. La base de datos termodinámicos de *PHREEQC* se amplió con los datos geoquímicos del código *WATEQ4F* (**Ball y Nordstrom, 1991**). Además, se utilizaron los valores propuestos en la literatura de la constante de solubilidad para minerales como la schwertmanita. Valores de IS de cero, negativos o positivos indicarán que la solución esta saturada, subsaturada o sobresaturada, respectivamente, con respecto a la fase sólida en cuestión. De este modo, la precipitación de la fase sólida es posible o esperable para un estado de sobresaturación.

Por lo tanto, este modelo teórico podrá ser comparado con numerosos trabajos existentes sobre especiación química en aguas ácidas y otros sobre caracterización mineralógica de sedimentos en cursos fluviales afectados por DAM en la FPI (véase, por ejemplo **Sánchez-España et al., 2005a, 2006b**).

4. Resultados y discusión

4.1. Análisis estadístico y características hidroquímicas

Los resultados obtenidos del estudio de las aguas ponen de manifiesto grandes variaciones de los parámetros fisicoquímicos y la composición, derivados de la gran diversidad de condiciones geoquímicas en la cuenca de drenaje (área fuente). La **Tabla 1.1** muestra los valores estadísticos de los parámetros medidos en los tres tipos de muestras recogidas: aguas estuarinas, aguas limpias no afectadas por DAM (naturales) y aguas contaminadas por DAM (la información completa se muestra en las **Tablas A.1.1, 2 y 3**, respectivamente, del **Anexo 1**). El pH, la CE y el Eh de las muestras pertenecientes a zonas costeras o aguas de las zonas que pueden verse afectados por las mareas (estuario del río Guadiana) oscilan entre 7.0-8.5, entre $0.2\text{-}57\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ y entre 173-870mV, respectivamente. Las concentraciones máximas de la mayoría de metales traza son altas, destacando por ejemplo, As (hasta $120\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Cr (hasta $410\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Fe (hasta $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Ni (hasta $428\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (**Tabla 1.1**).

Tabla 1.1.- Resultado del análisis estadístico del total de muestras analizadas

	Aguas costeras y estuarinas					Aguas naturales no afectadas por AMD					Aguas naturales Afectadas por AMD				
	n	Me	Max	Min	SD	n	Me	Max	Min	SD	n	Me	Max	Min	SD
pH	30	7.97	8.46	7.02	0.34	89	7.77	9.30	6.75	0.51	32	4.63	8.71	0.61	2.72
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	30	16797	56800	188	21166	89	434	966	101	194	32	3846	49500	104	10038
Eh (mV)	30	478	870	172	225	89	563	1011	315	131	28	739	1124	327	223
Al (mg/L)	30	6.37	90.0	<l.d	17.4	89	0.06	0.57	<l.d	0.08	32	88.7	727	0.04	184
As ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	13.0	120	<l.d	35.3	89	<l.d	7.44	<l.d	1.09	32	1298	35964	<l.d	6347
Ca (mg/L)	30	1775	9189	5.20	3405	89	24.7	154	2.70	21.0	32	69.6	205	17.0	56.8
Cd ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	1.63	42.4	<l.d	7.84	89	<l.d	1.12	<l.d	0.23	32	75.1	1247	<l.d	226
Co ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	<l.d	1.47	<l.d	0.34	89	<l.d	4.47	<l.d	0.75	32	398	3770	<l.d	904
Cr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	41.8	410	<l.d	121	89	1.20	31.5	<l.d	3.93	32	52.8	674	<l.d	147
Cu ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	43.6	200	<l.d	66.1	89	<l.d	93.9	<l.d	11.7	32	3632	46287	<l.d	9275
Fe (mg/L)	30	0.47	2.00	<l.d	0.57	89	0.17	2.70	<l.d	0.31	32	662	11726	<l.d	2436
K (mg/L)	30	140	410	0.38	169	89	4.45	37.0	0.15	5.72	32	7.07	36.4	<l.d	8.25
Li ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	67.6	200	<l.d	74.4	89	3.69	13.0	<l.d	2.71	32	161	1226	<l.d	292
Mg (mg/L)	30	477	1503	6.35	620	89	17.9	160	3.10	18.3	32	63.7	355	9.59	86.3
Mn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	<l.d	206	<l.d	38.8	89	108	1810	<l.d	253	32	3749	39131	<l.d	8382
Mo ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	4.25	12.5	<l.d	4.87	89	<l.d	7.00	<l.d	1.08	32	327	5352	<l.d	1259
Na (mg/L)	30	4706	14500	0.10	5283	89	49.7	620	11.0	74.5	32	51.2	195	9.18	32.7
Ni ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	89.9	428	<l.d	129	89	5.30	184	<l.d	22.1	32	242	2199	<l.d	511
Pb ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	50.6	1156	<l.d	214	89	2.44	19.3	<l.d	5.04	32	243	2872	<l.d	706
Se ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	133	540	<l.d	192	89	<l.d	9.90	<l.d	1.54	32	30.5	558	<l.d	97.8
Si (mg/L)	30	33.8	211	0.10	63.2	89	3.26	9.60	0.50	1.67	32	13.6	68.0	<l.d	16.7
Sr ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	2777	9189	23.3	3619	89	115	1060	15.0	141	32	190	700	62.0	142
Zn ($\mu\text{g}/\text{L}$)	30	7.63	50.0	<l.d	14.9	89	<l.d	187	<l.d	19.8	32	4364	62200	<l.d	13463
Cl ⁻ (mg/L)	30	7489	21721	0.50	8888	89	79.6	1150	7.49	141	32	43.9	238	<l.d	54.5
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	30	1554	4700	13.0	1597	89	50.7	367	14.6	51.3	32	2776	35929	31.9	7681
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	30	125	171	54.0	31.9	89	89.9	378	<l.d	63.3	28	31.7	121	<l.d	39.1

Min: Mínimo; Max: Máximo; Me: Media; SD: Desviación Estándar; <l.d: menor al límite de detección; n: Número de muestras; EC: Conductividad eléctrica

Las aguas naturales se caracterizan por presentar pH casi neutros (media 7.8) con valores de CE que no exceden de $966\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Los aniones mayoritarios muestran valores entre $14.6\text{-}367\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de SO_4^{2-} , hasta $378\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCO_3^- y de $7.49\text{-}150\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cl^- , mientras que el promedio de Al, Fe, Cu, Zn y Mn se encuentra por debajo o cerca del límite de detección (Tabla 1.1). Las características de estas aguas proporcionan un valor de referencia para establecer la calidad hidroquímica en la zona de estudio. Dos tipos de agua pueden ser diferenciadas en relación a la facies hidroquímicas a partir del diagrama de Piper (Figura 1.2), aguas mixtas sulfato-cloruradas y aguas bicarbonatadas dependiendo de su localización en la cuenca de drenaje.

El último tipo de muestras incluye las aguas de los arroyos afectados por DAM (Delgado et al., 2006; 2007). Los valores medios de los parámetros

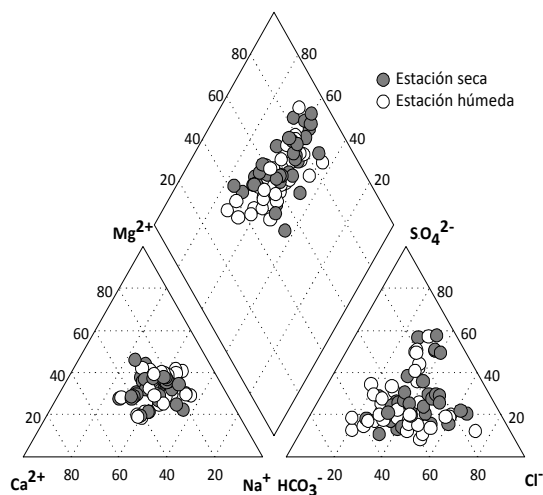


Fig. 1.2.- Diagrama de Piper para las muestras naturales de arroyos no contaminados

medidos en este grupo se muestran en la Tabla 1.1. Estas aguas se caracterizan por grandes variaciones de pH (0.6-8.7), conductividad eléctrica (0.1-50mS·cm⁻¹) y potencial redox (327-1124mV). Han sido determinadas concentraciones de hasta 727mg·L⁻¹ de Al, 36g·L⁻¹ de sulfato, 46mg·L⁻¹ de Cu, 12g·L⁻¹ de Fe, 39mg·L⁻¹ de Mn, 62mg·L⁻¹ de Zn, 2.9mg·L⁻¹ de Pb, 2.2mg·L⁻¹ de Ni, y 36mg·L⁻¹ de As. La amplia variabilidad de los valores en este tipo de muestras indica los diferentes orígenes de los arroyos, en función del tipo de material a través del cual fluyen, el tiempo de contacto con este material y otros procesos físico-químicos y bioquímicos, factores que determinarán tanto su composición metálica como su acidez.

El ACP se llevó a cabo para el estudio de 23 variables en 85 puntos de observación. La Figura 1.3A muestra los resultados obtenidos para las variables estudiadas (elementos químicos). El primer factor (F1) explica un 60% de la varianza total y probablemente se asocia con la oxidación de los sulfuros y los procesos de generación de DAM. Del mismo modo, este factor determina el nivel de contaminación por DAM en las aguas superficiales de acuerdo con el valor de pH y la concentración de metales tóxicos. El segundo factor (F2) representa el

27% de la varianza total y se asocia con el Eh y la salinidad de las muestras, explicando la mezcla de aguas naturales con las de origen marino. La Figura 1.3B muestra la distribución de las observaciones (muestras) con respecto a los factores F1 (nivel de contaminación por DAM), y F2 (influencia de las sales marinas).

Teniendo en cuenta la composición de los drenajes de mina y de los drenajes naturales en zonas mineralizadas, de acuerdo con el diagrama de *Ficklin* (Plumlee et al., 1992), la Figura 1.4 ilustra los diferentes tipos de muestras analizadas. Así, podemos clasificar las aguas en función de su pH y la suma de los metales base: Zn, Cu, Pb, Cd, Co y Ni. Las muestras afectadas por DAM se distribuyen en todos los rangos del diagrama dependiendo del nivel de contaminación por metales. La mayoría de las muestras, incluyendo tanto las aguas dulces como las estuarinas, son prácticamente neutras y presentan bajas concentraciones de metales. Las muestras del estuario que han presentado las mayores concentraciones de metales (76, 77 y 78 en la Figura 1.3B) pertenecen a la zona cercana a la desembocadura del río Guadiana (Figura 1.1).

El Eh en las muestras contaminadas por DAM muestra una alta correlación negativa con el pH

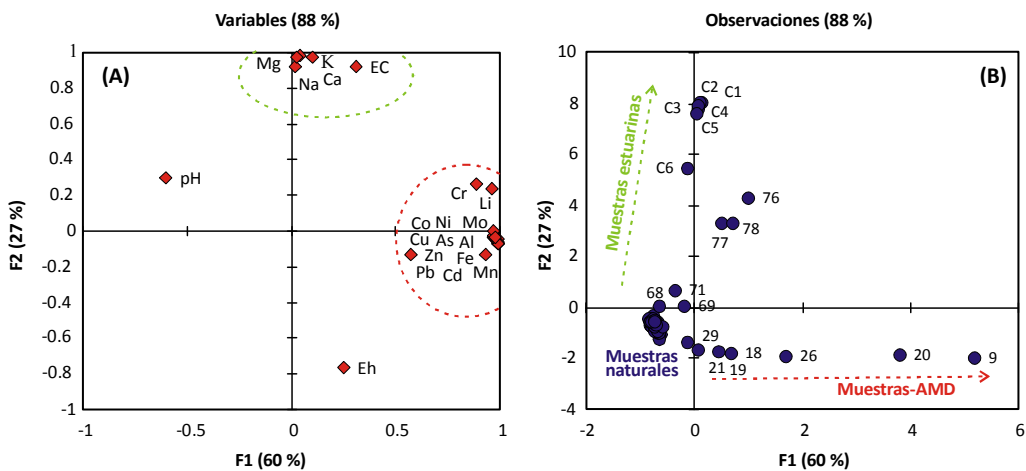


Figura 1.3A, aumentando a medida que disminuye el pH, tal como puede observarse en la Figura 1.5 ($R^2=0.80$). La mayoría de las muestras no contaminadas (aguas dulces y estuarinas) tienen un Eh de 200-800mV, así como las muestras de aguas del mar (Eh constante alrededor de 310mV), mientras que algunas muestras ubicadas en la parte media del curso principal del río Guadiana (Eh superiores a 800mV) han sido medido en los puntos 35, 33, 36, 34 y 70). Estas muestras presentan un Eh más alto, en relación con el pH observado, posiblemente debido a que se ubican en las cercanías de la zona de mezcla de los arroyos contaminados con el canal principal del Guadiana.

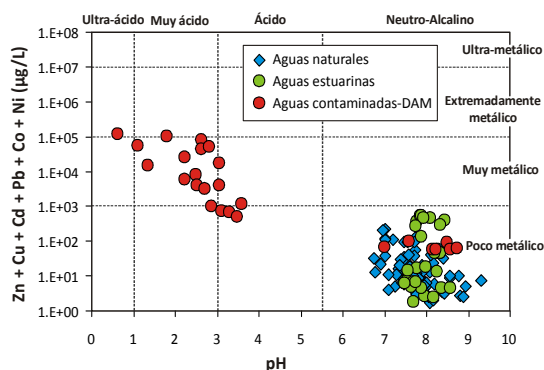


Fig. 1.4.- Diagrama de Ficklin mostrando la sumatoria de las fases metálicas disueltas (Zn, Cu, Cd, Pb, Co, y Ni) para las muestras analizadas

4.2. Variaciones estacionales

Además de las facies hidroquímicas en la Figura 1.2 se representan las muestras naturales no contaminadas en dos periodos diferentes: estación seca (noviembre de 2005) y temporada de lluvias (abril de 2006). En la mayoría de los arroyos se produce, durante la estación seca, un aumento progresivo de la concentración metálica debido a la fuerte evaporación (en general, valores superiores a 900mm). Los valores de pH, así como la concentración de bicarbonato, son ligeramente superiores en abril, mientras que la

concentración de cloruro y el sulfato se reduce. En noviembre se puede observar como disminuyen el bicarbonato y los cloruros, mientras que aumentan los sulfatos y la concentración de la mayoría de metales [Fe ($2.70\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Al ($0.57\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Zn ($187\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Cu ($93.9\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Pb ($19.3\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

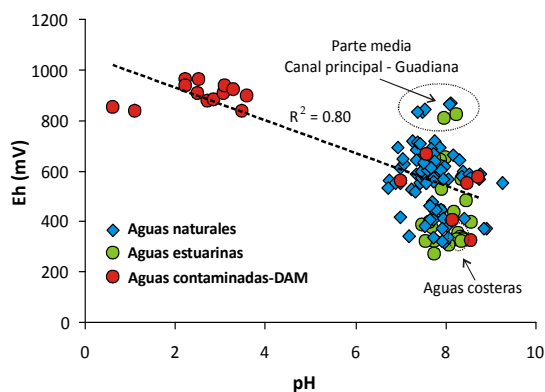


Fig. 1.5.- Relación entre el pH y el Potencial redox

La Tabla 1.2 expone los parámetros estadísticos de las muestras contaminadas por DAM recogidas en las estaciones seca y húmeda. Las muestras de agua recogidas en noviembre, después de un prolongado periodo de sequía, presentan valores de pH ligeramente inferiores (media de 4.3) que las muestras recogidas después de la temporada de lluvias (media de 4,9), lo que implica una menor capacidad de neutralización del DAM en los meses de verano. La CE y el Eh también presentan valores superiores en época seca, que indican la existencia de condiciones más oxidantes y una mayor concentración de la mayoría de los iones en solución.

La fuerte evaporación durante la estación seca favorece la precipitación de sulfatos solubles eflorescentes en las orillas de los ríos y arroyos afectados por DAM. Estos minerales solubles (e.g. *melantherita* y *copiapita*) pueden almacenar acidez y metales tóxicos (Fe, Al, Cd, Co, Cu y Zn) durante la estación seca (Olías et al., 2004). En la temporada de lluvias, las aguas de escorrentía pueden disolver las

Tabla 1.2.- Valores estadísticos de las muestras afectadas por DAM en las estaciones seca y lluviosa

	Estación Seca					Estación Húmeda				
	n	Me	Max	Min	SD	n	Me	Max	Min	SD
pH	16	4.33	8.71	0.61	2.79	16	4.93	8.56	1.08	2.70
EC (µS/cm)	16	4675	49500	225	12040	16	3017	32300	104	7863
Eh (mV)	14	804	1124	560	194	14	674	966	327	238
Al (mg/L)	16	105	727	0.04	194	16	72.4	707	0.06	179
As (µg/L)	16	2570	35964	<l.d	8934	16	25.4	200	<l.d	61.2
Ca (mg/L)	16	90.1	205	21.6	63.0	16	49.1	179	17.0	42.5
Cd (µg/L)	16	131	1247	<l.d	313	16	19.2	105	<l.d	31.0
Co (µg/L)	16	468	3770	<l.d	963	16	328	3466	<l.d	867
Cr (µg/L)	16	65.8	674	<l.d	167	16	39.8	522	<l.d	129
Cu (µg/L)	16	2083	21200	<l.d	5910	16	5181	46287	<l.d	11735
Fe (mg/L)	16	794	11726	0.06	2917	16	530	7756	<l.d	1929
K (mg/L)	16	9.26	36.4	<l.d	10.6	16	4.88	13.6	0.82	4.20
Li (µg/L)	16	209	1226	<l.d	325	16	113	1016	<l.d	256
Mg (mg/L)	16	82.9	355	16.9	102	16	44.6	262	9.59	64.5
Mn (µg/L)	16	2186	19900	<l.d	5913	16	5312	39131	<l.d	10249
Mo (µg/L)	16	345	5352	<l.d	1336	16	310	4887	<l.d	1221
Na (mg/L)	16	60.0	195	9.18	42.6	16	42.5	79.3	23.0	15.2
Ni (µg/L)	16	295	2199	2.30	551	16	188	1927	<l.d	480
Pb (µg/L)	16	211	2861	<l.d	709	16	274	2872	<l.d	724
Se (µg/L)	16	16.2	95.4	<l.d	23.3	16	44.8	558	<l.d	137
Si (mg/L)	16	15.8	52.2	0.30	17.0	16	11.3	68.0	0.01	16.6
Sr (µg/L)	16	243	700	77.8	157	16	137	488	62.0	105
Zn (µg/L)	16	6361	62200	<l.d	17825	16	2367	26000	<l.d	6955
Cl ⁻ (mg/L)	16	54.2	238	<l.d	69.7	16	33.7	88.8	0.50	32.2
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	16	3439	35929	161	8797	16	2112	26784	31.9	6603
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	14	28.9	121	<l.d	39.6	14	34.5	106	<l.d	39.8

Min: Mínimo; Max: Máximo; Me: Media; SD: Desviación estándar; <l.d: Por debajo del límite de detección; n: Número de muestra; EC: Conductividad eléctrica

sales solubles precipitadas durante el verano, lo que condiciona que en las proximidades de la zona de DAM, inmediatamente después de las primeras lluvias, las concentraciones de metales en las aguas puedan llegar a ser muy altas (Cánovas et al., 2007). Sin embargo, a mayor escala, el flujo de agua provoca el transporte y la dilución de los contaminantes, de manera que, por lo general, la carga contaminante en las muestras de agua recogidas durante esta temporada en la cuenca baja del río Guadiana disminuye.

La concentración de elementos metálicos en las aguas afectadas por DAM, tales como As, Pb, Cr, Cd, Cu, está regulada por la precipitación de fases ricas en Fe, que pueden adsorber o co-precipitar estos

elementos tóxicos a partir del flujo de agua (Hudson-Edwards et al., 1999). Esta afinidad de los metales con fases ricas en Fe es conocida como un importante mecanismo de regulación del contenido de elementos tóxicos en sistemas ambientales. La Figura 1.6A muestra la relación entre el pH y el ratio Cu/Fe, mientras que la relación con el ratio Mn/Fe se muestra en la Figura 1.6B. Así se aprecia que las relaciones son más bajas en la temporada de lluvias, debido a que el pH aumenta, favoreciendo por tanto la precipitación de minerales de Fe y por tanto los procesos de absorción. Por el contrario, la movilidad en el agua es más alta en la estación seca y aumenta la relación metal/Fe.

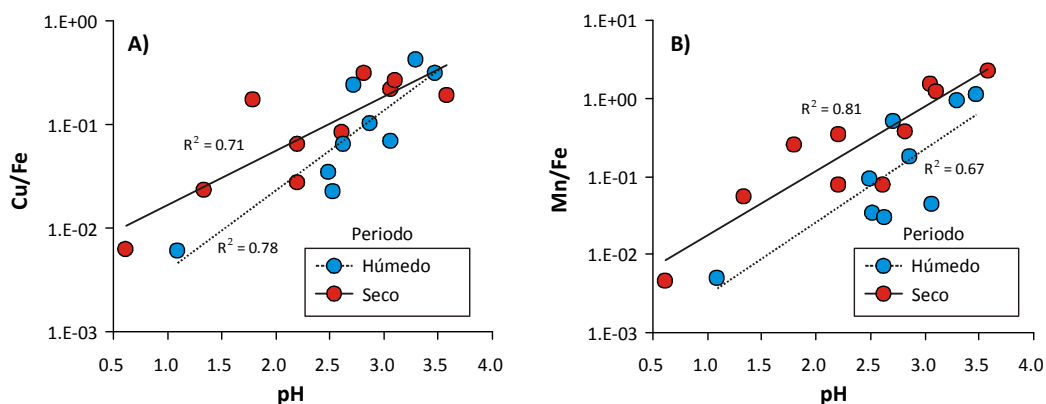


Fig. 1.6.- Diagramas de correlación entre los ratios Cu/Fe y Mn/Fe frente al pH para las muestras afectadas por DAM

4.3. Drenajes ácidos de mina

4.3.1. Distribución de los agentes contaminantes en la cuenca

Las principales áreas de generación de DAM se encuentran en zonas internas de la cuenca, cerca de áreas mineras, destacando las minas de "Nebes Corvo", "São Domingos", "Grupo Trimpancho" "Las Herrerías", "Cabezo del Pasto", "El Lagunazo" y "Tharsis" (Figura 1.1). Estas áreas son las principales fuentes de contaminación relacionadas con la lixiviación de sulfuros polimetálicos en la red de drenaje. Las muestras recogidas en estas áreas han sido descritas en el punto 4.1 como afectadas por DAM. Sin embargo, se ha comprobado para cada caso, que existe una reducción en el contenido de contaminantes a medida que incrementa la distancia con respecto al área fuente de la contaminación. Esto es debido al efecto de dilución tras la mezcla con las aguas naturales río abajo (Figura 1.7) y con las aguas del estuario, que contribuyen a un incremento gradual en el pH y, en consecuencia, a la pérdida de la movilidad de los metales en solución en el canal principal del río Guadiana (Figura 1.8).

Entre los arroyos afectados por DAM, dos han sido identificados como de mayor importancia para la calidad del agua en la CRG -la rivera del "Cobica" en España, que drena dos de las principales minas del

sector español ("El Lagunazo" y "Las Herrerías"), y el arroyo de "S. Domingos" que lixivía los drenajes ácidos de la mina de "S. Domingos" en Portugal hacia el río Chanza que finalmente desemboca en el Guadiana.

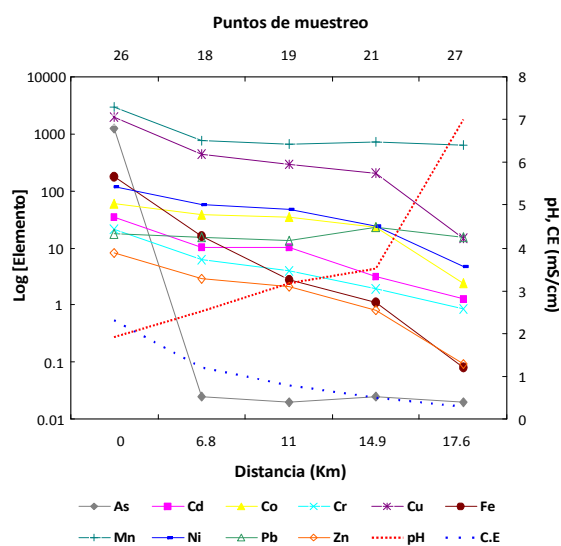


Fig. 1.7.- Ejemplo de la evolución espacial de los parámetros físico-químicos en muestras de agua de arroyos afectados por DAM en la parte meridional de la CRG. CE: Conductividad eléctrica, Concentración ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu, Fe, Mn, y Zn; $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ el resto)

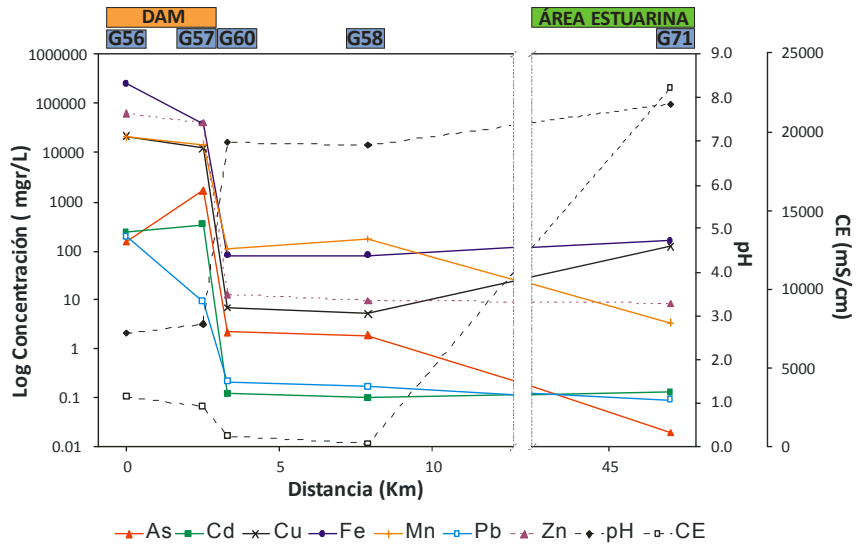


Fig. 1.8.-

Evolución espacial de los parámetros físico-químicos de las muestras de aguas afectadas o no afectadas por DAM desde el arroyo S. Domingos hasta el área estuarina

Para caracterizar la evolución del contenido en elementos potencialmente contaminantes se ha llevado a cabo un estudio más detallado de estas áreas. La ubicación detallada de los puntos de muestreo se ilustra en la Figura 1.9, las condiciones iniciales de las muestras han sido presentadas en la Tabla 1.3, y los resultados obtenidos del modelo hidroquímico desarrollado con PHREEQC se detallan en las figuras de la siguiente sección.

4.3.2. Especies mayoritarias disueltas en las aguas contaminadas de los arroyos Cobica y S. Domingos

Para caracterizar las especies disueltas que podrían precipitar, desde el punto de vista termodinámico, en los arroyos "Cobica" y "S. Domingos" (principales áreas afectadas por DAM), se ha realizado un modelo utilizando el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999). En este estudio, la actividad iónica y el índice de saturación de las asociaciones minerales típicas de estos ambientes mineros han sido determinados a partir de la composición química de las aguas. En este sentido, las principales fases sólidas típicas de ambientes ácidos han sido

ampliamente discutidas en la literatura (Carlson y Schwertmann, 1981; Bigham et al, 1990; 1994; 1996; Nordstrom y Alpers, 1999; Yu et al, 1999; Kawano y Tomita, 2001; Williams et al, 2002; Dold, de 2003; Jerz et al, 2003; Murad et al, 2003; Regensburg et al, 2004). En la FPI, las fases de Fe más abundante son *ferrihidrita* y *schwertmanita*, y en menor medida *jarosita* y *goethita* (Sánchez-España et al., 2005a). Estas fases de Fe (III) tradicionalmente han sido denominadas con términos ambiguos, tales como "precipitados ocre", "óxidos de hierro amorfos", "hidróxidos de hierro", o "oxihidróxidos pobremente cristalinos". El término "precipitados ocre" incluye además oxihidróxidos y oxihidróxisulfatos de Al, como *jurbanita*, *alunita*, *basalunita*, *gibosita*, junto con oxihidróxidos amorfos (Blowes y Ptacek, 1994; Nordstrom, 1982; Nordstrom y Alpers, 1999; Bigham y Nordstrom, 2000; Sánchez-España et al, 2005a, b; 2006a, b), los cuales pueden jugar un papel importante en el control de la evolución geoquímica de las aguas ácidas.

La Figura 1.10 ilustran los valores promedio de las principales especies de Fe, Al y Cu en la rivera del Cobica, tanto en la estación seca como en la

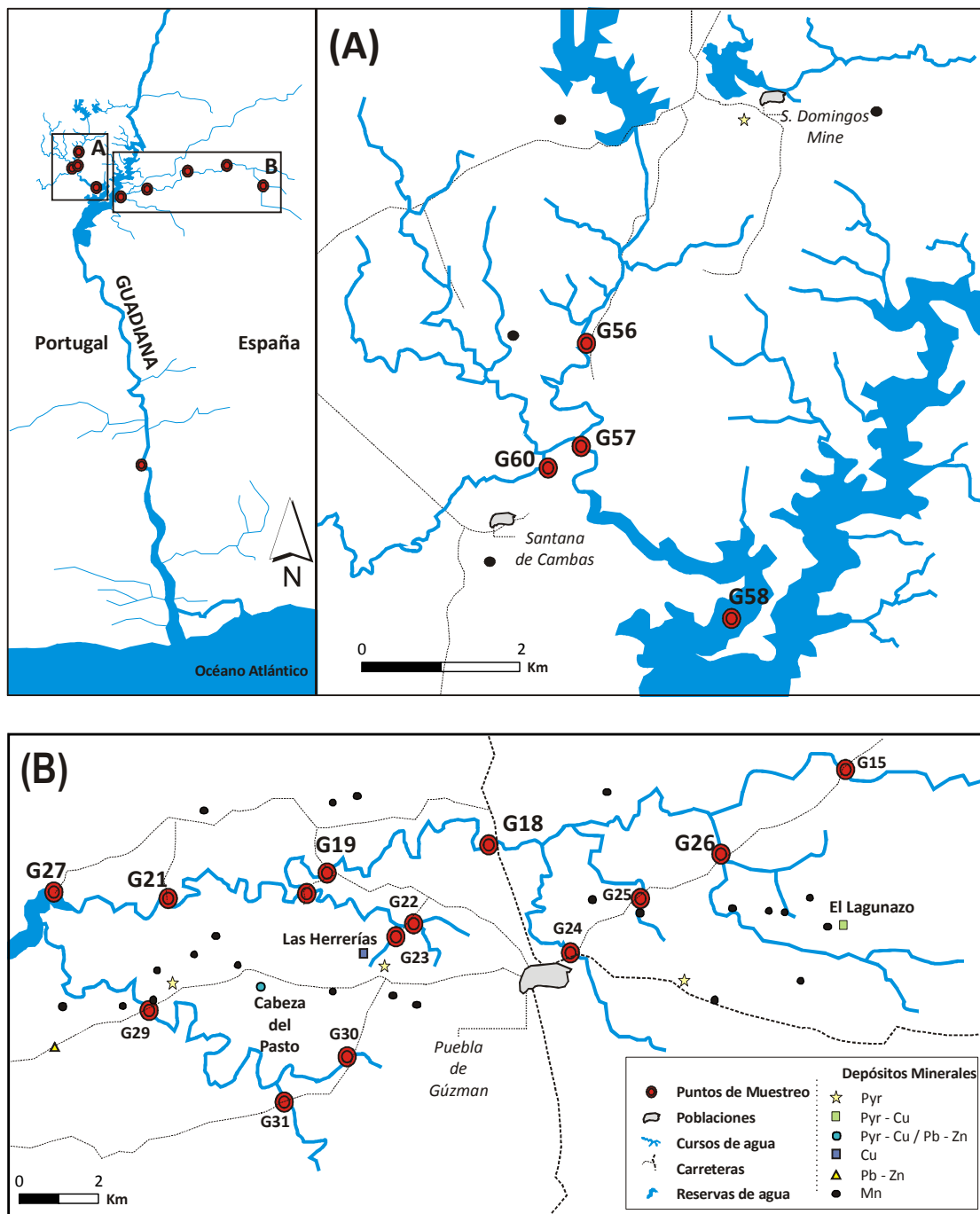


Fig. 1.9.- Mapa de detalle de las principales zonas de impacto minero en el área de estudio, **A.** Muestras recogidas en el arroyo *S. Domingos* (Portugal) y **B.** en la riera del *Cobica* (España)

Tabla 1.3.- Concentración de elementos traza y cationes mayores ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y parámetros físico-químicos de las muestras seleccionadas para la modelización mediante *PHREEQC*. **pe** ha sido calculado a partir de los valores de E_{H} . <l.d, menor límite de detección

Datos de entrada. Rivera del <i>Cobica</i>										
	G26d	G26w	G18d	G18w	G19d	G19w	G21d	G21w	G27d	G27w
pH	1.3	2.5	2.2	2.9	3.1	3.3	3.6	3.5	7.0	7.0
pe	19.0	16.3	16.3	14.9	15.4	15.6	15.2	14.1	9.4	9.5
T* (°C)	14.0	24.3	15.2	20.2	12.3	22.6	13.2	20.0	14.1	22.0
Ca	71.5	28.0	54.8	22.0	38.2	22.0	21.6	20.0	19.0	17.0
Mg	42.4	23.0	34.4	15.0	27.6	15.0	18.5	16.0	14.0	13.0
Na	9.18	34.0	31.6	33.0	31.8	33.0	25.7	23.0	23.0	21.0
K	13.9	13.6	4.51	2.31	4.10	1.94	3.77	3.05	3.40	3.40
Fe	189	170	23.6	8.70	4.03	1.40	0.96	1.30	0.11	0.05
Mn	<l.d	5.90	<l.d	1.50	<l.d	1.30	<l.d	1.41	<l.d	<l.d
Si	11.0	8.70	12.0	5.60	12.9	6.20	2.37	3.00	0.86	1.50
Cl ⁻	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	32.4	33.4
HCO ₃ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	34.7	22.3
S (6) SO ₄ ²⁻	1259	831	615	216	423	177	191	150	93	84
Al	57.2	19.0	31.7	5.30	20.4	4.50	2.28	2.53	0.04	0.03
As	2.44	0.96	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	<l.d	<l.d
Cd	0.05	0.03	0.02	0.01	0.02	0.05	0.003	0.003	<l.d	<l.d
Cu	0.004	3.82	0.002	0.88	0.001	0.58	<l.d	0.40	0.01	0.02
Li	0.18	0.04	0.11	0.02	0.10	0.02	0.02	0.01	0.01	<l.d
Ni	0.16	0.08	0.09	0.02	0.08	0.02	0.03	0.02	0.01	<l.d
Pb	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	<l.d
Zn	0.01	0.01	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	0.09	0.09

Datos de entrada. Arroyo S. <i>Domingos</i>										
	G56d	G56w	G57d	G 57w	G60d	G60w	G58d	G58w	G71d	G71w
pH	2.6	2.6	2.8	3.1	7.0	8.1	6.9	7.0	7.9	7.6
pe	16.0	16.0	16.0	16.0	9.8	6.9	9.7	7.1	9.9	3.5
T* (°C)	11.4	23.8	12.0	22.8	15.7	22.3	17.0	21.2	15.8	18.8
Ca	152	93.7	192	50.0	52.6	24.5	15.6	13.5	142	19.3
Mg	139	74.4	142	37.0	30.1	13.8	11.5	8.7	400	13.1
Na	74.5	61.4	56.1	34.6	48.3	36.6	18.7	18.0	3640	39.8
K	<l.d	0.8	0.70	1.29	2.57	1.45	2.35	2.19	204	3.69
Fe	249	248	37.5	71.3	0.08	0.02	0.08	0.06	0.16	0.14
Mn	19.9	7.27	14.30	3.15	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Si	50.0	25.1	31.0	13.0	5.9	3.00	0.90	2.70	0.90	2.50
Cl ⁻	150	48.3	55.3	49.4	54.7	56.8	28.9	29.3	4420	68.4
HCO ₃ ⁻	-	-	-	-	88.0	106.0	48.0	39.0	140	105
S (6) SO ₄ ²⁻	3640	1813	3600	741	198	32.5	48.4	48.7	4700	31.3
Al	240	220	160	73.9	0.004	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002
As	0.15	0.20	1.67	0.16	0.002	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	0.002
Cd	0.23	0.11	0.33	0.06	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	0.00004
Cu	21.2	15.9	12.0	4.94	0.007	<l.d	0.005	0.03	0.12	0.0022
Li	0.52	0.34	0.38	0.13	0.002	<l.d	0.001	0.004	0.06	0.003
Ni	0.52	0.26	0.39	0.11	0.01	<l.d	0.006	0.003	0.43	0.001
Pb	0.19	0.74	0.01	0.50	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Zn	62.2	26.0	39.3	11.8	<l.d	<l.d	<l.d	0.2	<l.d	<l.d

húmeda. Las especies de Fe muestran diferencias interesantes entre las dos estaciones. Durante la estación seca predominan las especies trivalentes de Fe (Fe^{3+} , FeSO_4^+ , FeOH^{2+} , FeHSO_4^{2+} y FeOH_2^{4+}),

mientras que las especie divalentes de Fe (Fe^{2+}) sólo representan el 15% del total (Figura 1.10). Del mismo modo, en la época de lluvias, la fase FeSO_4^+ representa el 52% del total y la concentración molar

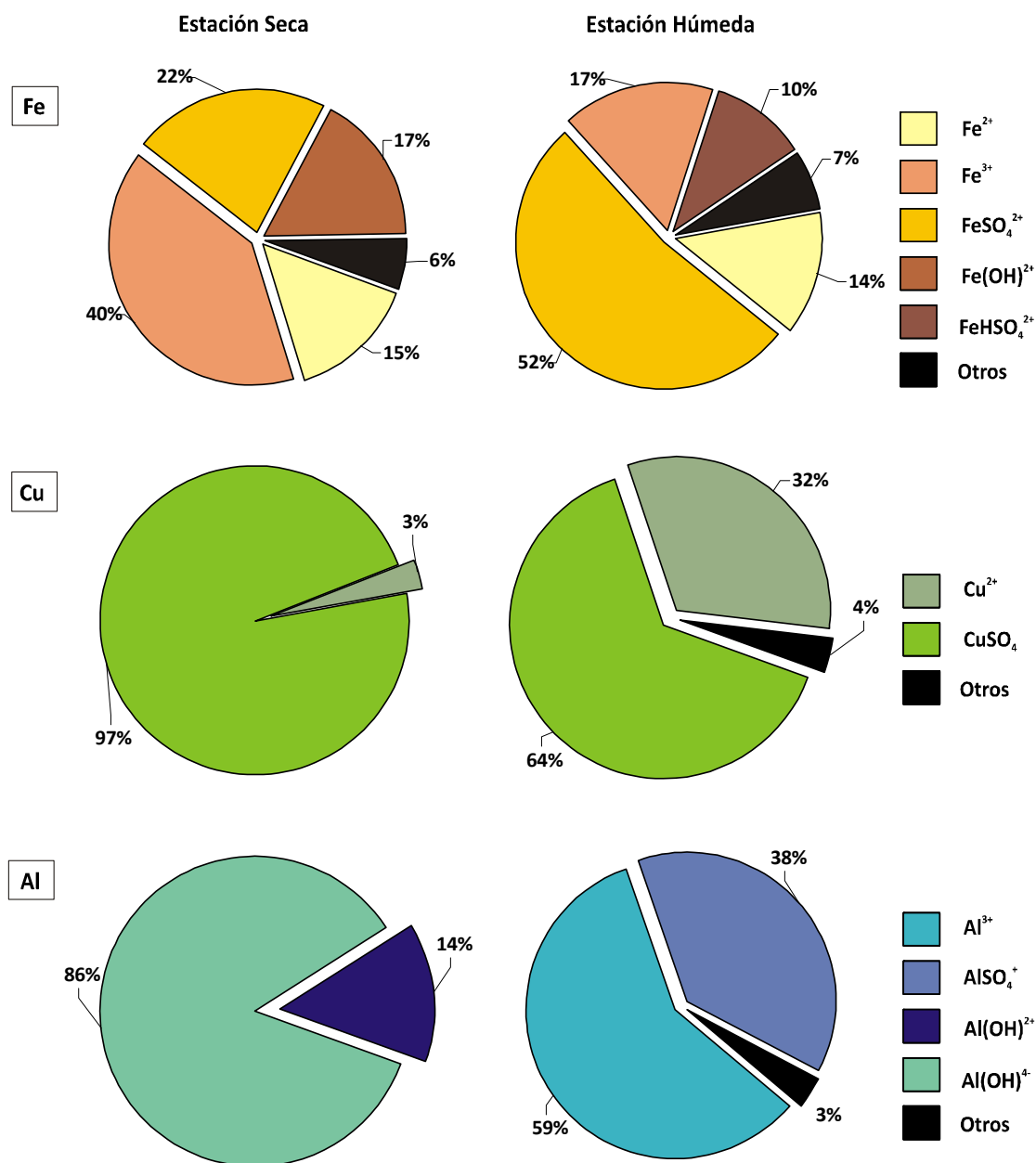


Fig. 1.10.- Porcentajes medios de las principales especies dominantes en disolución de Fe, Cu, y Al en la riera del *Cobica* durante las estaciones seca y lluviosa. (Otros representa especies minoritarias poco relevantes en la solución)

de especies de Fe (III) aumenta hasta el 80% del total. Así, la principal diferencia entre las dos estaciones es el aumento de las especies de azufre en la estación húmeda, y una disminución del Fe (III) en la solución.

Paralelamente, las especies más abundantes de Al mostraron importantes diferencias dependiendo de la temporada (Figura 1.10), con un predominio de los oxihidróxidos de aluminio (AlOH_4^- , AlOH_2^+) en la solución durante la estación seca (ca. 100%). Éstas, sin

embargo, son reemplazadas por especies sulfatadas como AlSO_4^+ , junto con Al^{3+} en la estación húmeda (representando el 38 y 58% respectivamente).

Por otra parte, en la temporada de lluvias, aproximadamente el 100% de las especies de Cu corresponden a Cu (II), predominando CuSO_4 y Cu^{2+} (94% del total) (Figura 1.10). No obstante, pueden existir otras especies minoritarias como CuCl^+ , CuOH^+ y CuOH_2 . En la estación seca, estas especies minoritarias aparecen en una proporción muy baja y por lo tanto no son relevantes, de manera que ca. 100% de las especies están constituidas por Cu^{2+} y CuSO_4 .

Los cálculos geoquímicos de las especies disueltas llevados a cabo con *PRHEEQC* (Figura 1.10), han ilustrado las condiciones típicas de los entornos afectados por DAM en la FPI. Los resultados muestran una mayor abundancia de complejos sulfatados (FeSO_4^+ , FeHSO_4^{2+} , AlSO_4^+) con respecto a los metales trivalentes (Fe^{3+} , Al^{3+}) en disolución, como ha sido demostrado previamente por **Sánchez-España et al. (2006b)** en algunos cursos de agua en la cuenca del río Odiel. Sin embargo, un análisis detallado de los datos revela que en la temporada de lluvias (con el aumento del pH) la concentración de estos complejos sulfatados aumenta respecto a los hidróxidos (FeOH_2^+ , FeOH_2^{4+} , AlOH_4^- , AlOH_2^+). Este fenómeno puede ser debido a la disolución de los sulfatos eflorescentes solubles que habían precipitado durante el verano (**Cánovas et al., 2007**).

4.3.3. Índices de Saturación

Los minerales que puede controlar la solubilidad de Al en las aguas ácidas son *jurbanita* ($\text{Al}(\text{SO}_4)\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), *alunita* ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2\text{OH}_6$), *basalunita* ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)_2\text{OH}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y *gibbsita* microcristalina (Al_2OH_3), además de fases amorfas $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$ (**Nordstrom, 1982**). *Jurbanita* es la fase más estable a valores de pH bajo (<4), mientras que *alunita*, *basalunita* e hidróxidos de aluminio adquieren progresivamente una mayor importancia a medida que aumenta el pH (**Nordstrom y Alpers, 1999**). Sin embargo, a pesar de su aparente estabilidad termodinámica, *jurbanita*

no es demasiado importante en el control de solubilidad del Al en DAM, y apenas precipita en estos ambientes (**Bigham y Nordstrom, 2000; Blowes y Ptacek, 1994**).

La relación entre pAl^{3+} y el pH en la rivera del *Cobica*, representada en la Figura 1.11A, muestra un comportamiento similar al descrito en las líneas anteriores. Por lo tanto, a $\text{pH} < 4$, parece que las muestras siguen un patrón de distribución similar a la línea de estabilidad de la *alunita*, mientras que al aumentar el pH éstas tienden a dibujar progresivamente la curva de solubilidad de la fase amorfa $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$. No obstante, cuando el pH es muy bajo (<3) no parece existir un control de la solubilidad del Al por parte de ninguna fase, ya que el Al tiende a mantenerse como especie Al^{3+} en solución. En este sentido, **Sánchez-España et al. (2005a)** propone *basalunita* (o su precursor *hidro-basalunita*) como la fase mineral de Al que precipita probablemente a pH entorno a 4.5, en el río *Odiel*, cuando los lixiviados ácidos son neutralizados como resultado de la dilución por aguas naturales. Esta afirmación está de acuerdo con **Nordstrom (1982)**, quien sugiere que *basalunita* es la fase estable en un rango de pH de 3,3 a 5,7.

Es importante mencionar que debido al fuerte aumento del pH aguas abajo, existe un lapso de valores de pH entre 4 y 7, que nos permite corroborar que el patrón de las muestras está en armonía con lo descrito por **Nordstrom y Alpers (1999)**. Sin embargo, la distribución de las muestras cuando el pH es mayor de 7 parece indicar un alineamiento de éstas con la curva de estabilidad del oxihidróxido amorfo ($\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$ en el gráfico) como ya se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con estas premisas, los minerales que presentan un índice de saturación positivo, y que por tanto pueden ser estables desde el punto de vista termodinámico, para el caso que nos ocupa, son: *alunita*, *basalunita*, $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo y *diásporo* ($\text{AlO}(\text{OH})$). El control que estos minerales puede ejercer sobre la solubilidad del Al ocurre entre los puntos 21 y 27 en la rivera del *Cobica* y entre los puntos 60 y 71 para el arroyo *S. Domingos*, como

consecuencia de la fuerte dilución provocada por las aguas naturales y el aumento del pH de condiciones ácidas a neutras (Figura 1.12A). El control de la solubilidad del Al, lo ejerce probablemente *alunita* en rangos de pH 3-4, mientras que a pH más altos éste sería ejercido por oxihidróxido de Al amorfo.

Los oxihidróxisulfatos de Fe que se forman a partir de aguas ácidas de mina, debido a su baja cristalinidad, tradicionalmente han sido denominados óxidos de hierro amorfo u oxihidróxidos férricos. Entre estos minerales destacan principalmente: *K-jarosita* ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), *ferrihidrita* ($\text{Fe}_5(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y *schwertmanita* ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$) (Cánovas et al., 2007). Durante la estación seca, la solubilidad del Fe no parece estar controlada por estos minerales, sino

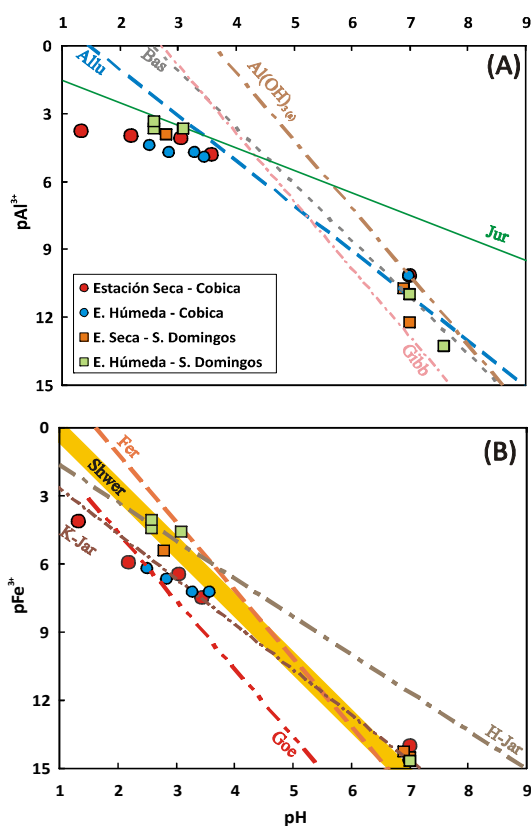


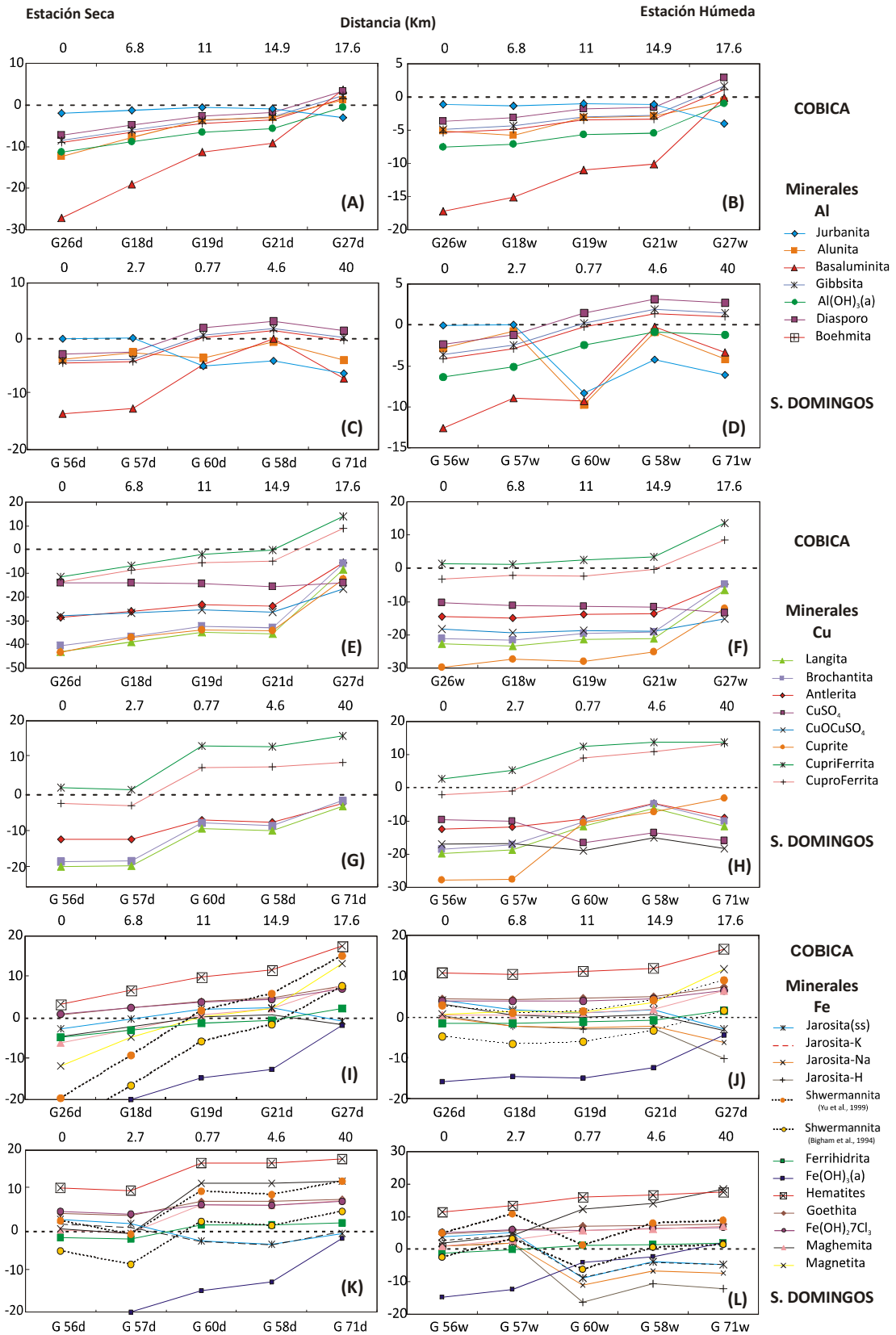
Fig. 1.11.- Diagrama de relaciones entre pAl^{3+} y pFe^{3+} frente al pH de las muestras analizadas en la rivera del Cobica y el arroyo S. Domingos, mostrando las curvas de solubilidad de los principales minerales de Al y Fe

por óxidos de Cu-Fe tales como *cupriferrita* (CuFe_2O_4) y *cuproferrita* (CuFeO_2), que parecen jugar un papel importante en el control de la concentración de Fe y Cu. Así, la precipitación de estas fases es termodinámicamente posible en todos los arroyos a partir de los puntos de muestreo 18 y 57 para los sectores español y portugués, respectivamente (Figura 1.12C-H).

De acuerdo con Murad y Rojik (2003) los índices de saturación muestran la presencia de *ferrihidrita* en el punto 27, donde el pH presenta valores alrededor de 7. Sin embargo, la solubilidad de este mineral aún está en discusión debido a su variabilidad composicional, la inestabilidad de las fases *ferrihidrita* y *schwertmanita* que se transforman rápidamente en *goethita*, la presencia de sulfatos en sus redes cristalinas y su papel como especies absorbidas (Yu et al., 1999).

Del mismo modo, *goethita* presenta índices de saturación positivos siempre, pero según Murad y Rojik (2003), esta fase sólo se observa brevemente cuando el pH se encuentra en un rango 5-7 (punto 27 de la rivera del Cobica). Sin embargo, *goethita* por lo general no aparece como un precipitado directo en ambientes ácidos debido a su cinética de precipitación, sino que se forma por transformación de los antes mencionados oxihidróxi-sulfatos de Fe (Acero et al., 2006; Bigham et al., 1996; Nordstrom y Alpers, 1999). Otros minerales que parecen controlar la solubilidad de Fe en la estación seca son *jarosita* (ss.) y *K-jarosita*. Este control sólo ocurre cuando la concentración de metales en el agua es muy alta y bajo condiciones extremadamente ácidas (puntos G26, G56 y G57 con un $\text{pH} < 2,5$) (Figura 1.12I, K). Sin embargo, el índice de saturación de *jarosita* depende de la constante de solubilidad utilizada, que varía según diferentes autores (Baron y Palmer, 1996). De

Fig. 1.12 (Página siguiente).- Evolución espacial de los índices de saturación propuestos para los minerales más relevantes de Al, Fe y Cu obtenidos de la modelización con PQ para las muestras de aguas afectadas por DAM en la rivera del Cobica y el arroyo S. Domingos



acuerdo con la Figura 1.11B, donde se ha representado pFe^{3+} frente al pH, podemos verificar que en la estación seca la solubilidad de Fe no sólo está controlada por *jarosita*, sino también por otros minerales.

El índice de saturación de *schwertmanita* depende de la constante termodinámica utilizada. Por ello se ha calculado con los valores de la constante pK definidos por **Bigham et al. (1996)** y **Yu et al. (1999)**, 18 y 10.5, respectivamente.

Partiendo de la expresión 1, en la que PAI es el producto de las actividades implicadas (Expresión 2), éste es sustituido en la Expresión 1 para obtener la Expresión 3.

$$*IS = \text{LogPAI} - \text{logK} \quad (1)$$

$$*Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4^2)_x + (24-2x)H^+ = 8Fe^{3+} + xSO_4^{2-} + (16-2x)H_2O \quad (2)$$

$$*IS = 8\text{LogFe}^{3+} + x\text{pSO}_4^{2-} - (24-2x)\text{pH} - \text{Log K} \quad (3)$$

Para el ajuste de la estequiometría de la reacción se ha utilizado el valor $X=1,84$ propuesto por **Acero et al. (2006)**. El resto de los valores necesarios en la Expresión 3 han sido obtenidos a partir del modelo hidroquímico realizados con el código *PHREEQC*. Los resultados de este cálculo muestran que sólo se obtienen índices de saturación mayores a cero para *schwertmanita* en condiciones extremadamente ácidas, unidas a altas concentraciones de Fe en solución. Los valores de IS calculados según **Yu et al. (1999)** describen una curvatura con una fuerte disminución, variando desde 20 en punto G26d, pasando por valores cercanos a 3 (G18d), hasta alcanzar valores muy negativos para el resto de los puntos. Aunque desde el punto de G18d todos los valores obtenidos son negativos igualmente puede observarse esta evolución de los valores de IS si son calculados utilizando $pK=18$ (**Bigham et al., 1996**), (e.g., Figura 1.12I).

Por otro lado, el control de la solubilidad del Cu (Figura 1.12E, H) podría ser ejercido por oxihidróxi-sulfatos como *antlerita*, *brochantita* y *langita*

en ambas estaciones (seca y húmeda). La posible precipitación de estas especies ($IS > 0$) se produce siempre en el punto de muestreo 27, debido a que las características físico-químicas del agua cambian de un estado ácido a otro neutro o ligeramente alcalino ($pH = 3.05 \rightarrow pH = 7.02$).

Finalmente, el agua se encuentra saturada en el punto de muestreo 27 en *caolinita* ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), al igual que en otros aluminosilicatos. Los valores de sobresaturación pueden encontrarse en momentos de inundaciones, cuando el pH aumenta. Además, como es habitual en otros ríos afectados por DAM, el agua está sobresaturada en *silice*, como muestran los IS positivos obtenidos para *calcedonia*, *crystalita* y SiO_2 (ss.).

5. Conclusiones

Las aguas del sector meridional de la cuenca del río Guadiana se encuentran afectadas por DAM. Las concentraciones más importantes de casi todos los elementos potencialmente contaminantes se han registrado en el arroyo "Chorrito", cerca de la mina "Las Herrerías", y por lo tanto en la rivera del "Cobica" donde este arroyo vierte sus aguas, así como en el arroyo de "S. Domingos" que drena el área minera de "S. Domingos". También se han encontrado importantes concentraciones de Zn cerca de las minas de "Grupo del Arroyo Trimpancho".

Además de esta afirmación general, pueden extraerse las siguientes conclusiones de esta investigación:

(1) El ACP ha permitido distinguir las características hidroquímicas en las aguas debido a la influencia natural o antropogénica. Así, tres tipos de agua pueden ser reconocidas en la cuenca baja del Guadiana de acuerdo con sus características físico-químicas: las aguas influenciadas por el mar (desembocadura del río Guadiana), aguas naturales no contaminadas y aguas naturales contaminadas o afectadas por DAM (influencia antrópica).

(2) El análisis de los datos estacionales muestra una mejora de la calidad del agua ácida en la estación húmeda. La dilución de las concentraciones de As, Co, Ni y Pb, debido a las lluvias, el aumento de la distancia con respecto a las fuentes contaminantes, y la mezcla con agua de mar en la zona del estuario, favorecen en la actualidad las bajas concentraciones de los elementos contaminantes en las aguas estuarinas del río Guadiana.

(3) El análisis de los índices de saturación de las aguas ácidas ha permitido determinar que se encuentran sobresaturadas principalmente en oxihidróxi-sulfatos de Fe-Al. *Jarosita* (ss.) y *K-jarosita* puede estar presentes en el agua cuando la concentración de metales y la acidez (pH<2.5) son extremadamente elevadas. *Schwertmanita* podría precipitar cuando el pH es superior a 2,8 y *ferrihidrita* con valores de pH algo mayores, pero siempre en condiciones ácidas. Finalmente, *basalunita*, *diásporo* y *gibbsita* precipitan cuando el agua alcanza valores neutros o cuasi-neutros de pH.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el ámbito del proyecto "Monitoring and environmental management of the Guadiana estuary wetlands" (UTPIA), financiado a través del programa INTERREG IIIA de la UE, y el Ministerio de Educación y Ciencias a través de los proyectos CTM2006-28148-E y CTM2007-66724-C02-02.

Anexo 1. Datos suplementarios

Datos complementarios relacionados con este capítulo puede encontrarse en las Tablas A.1.1, 2 y 3 del Anexo 1 (páginas 167-176) de esta memoria.

Referencias Bibliográficas

- Abreu, M.M., Tavares, M.T., Batista, M.J., 2008. Potential use of *Erica andevalensis* and *Erica australis* in phytoremediation of sulphide mine environments: São Domingos, Portugal. *Geoexploration*, 96, 210-22.
- Acero, P., Ayora, C., Torrente, C., Nieto, J.M. 2006. The behaviour of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 70, 4130-4139.
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K., 1991. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geol Surv, Open-File Report: 91-183.
- Baron, D., Palmer, C.D., 1996. Solubility of jarosite at 4-35 °C. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60, 185-195.
- Bengraïne, K., Marhaba, T.F., 2003. Using principal component analysis to monitoring spatial and temporal changes in water quality. *Journal of Hazardous Materials*, B100, 179-195.
- Bigam, J.M., Nordstrom, D.K., 2000. Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulfate waters. (In: C. N. Alpers, J. L. Jambor (Eds.), *Sulfate minerals. Crystallography, geochemistry, and environmental significance. Reviews in mineralogy and geochemistry*, Mineralogical Society of America 40 (pp. 351-403). Washington DC.)
- Bigam, J.M., Schwertmann, S.J., Traina, S., Winland, R.L., Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modelling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60, 2111-2121.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 1994. Acid-neutralization mechanisms. (In J.L. Jambor, & D.W. Blowes (Eds.), *Short course handbook on environmental geochemistry of sulphide mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada (pp. 271-292). Ontario.
- Borrego, J., Morales, J.A., De la Torre, M.L., Grande, J.A., 2002. Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology*, 41(7), 785-796.
- Boski, T., Moura, D., Veiga-Pires, C., Camacho, S., Duarte, D., Scott, D.B., Fernandes, S.G., 2002. Postglacial sea-level rise and sedimentary response in the Guadiana Estuary, Portugal/Spain border. *Sedimentary Geology*, 150, 103-122.

- Bryan, C.G., Hallberg, K.B., Johnson, D.B., 2006. Mobilisation of metals in mineral tailings at the abandoned Sao Domingos copper mine (Portugal) by indigenous acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 83, 184-194.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., 2007. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment*, 373, 363-382.
- Capelo, J.H., 1996. Esboço da paisagem vegetal da bacia Portuguesa do Rio Guadiana. *Silva Lusitana IV*, (número especial), 13-64.
- Carlson, L., Schwertmann, U., 1981. Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 421-429.
- Davis, J., 1986. *Statistical and data analysis in geology*. John Wiley & Sons, Singapore, pp. 646.
- Delgado, J., Melo, M.T.C.d., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Barrosinho, J., 2006. Characterization of the pollution sources in surface and estuarine waters from the lower section of the Guadiana river basin (SW Iberian Peninsula). 34 Congress of International Association of Hydrogeologists, 437-438, Beijing, China).
- Delgado, J., Condeso de Melo, M.T., Barrosinho, J., 2007. Physical-chemical characteristics of the superficial waters affected by acid mine drainage in the southern sector of the Guadiana basin (South-western of the Iberian Peninsula). *Geogaceta*, 42, 55-58.
- Dold, B., 2003. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). *Applied Geochemistry*, 18, 1531-1540.
- Elbaz-Poulichet, F., Braungardt, C., Achterberg, E., Morley, N., Cossa, D., Beckers, J.M., Nomerange, P., Cruzado, A., Leblanc, M., 2001. Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: A synthesis of the results of TOROS project. *Continental Shelf Research*, 21(18-19), 1961-1973.
- Freitas, H., Prasad, M.N.V., Pratas, J., 2004. Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of Sao Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. *Environmental International*, 30, 65-72.
- Gerhardt, A., Janssens de Bisthoven, L., Soares, A.M.V.M., 2004. Macroinvertebrate response to acid mine drainage: community metrics and on-line behavioural toxicity bioassay. *Environmental Pollution*, 130, 263-274.
- Grande, J.A., Beltrán, R., Sáinz, A., Santos, J.C., de la Torre, M.L., Borrego, J., 2005. Acid mine drainage and acid rock drainage processes in the environment of Herrerías Mine (Iberian Pyrite Belt, Huelva-Spain) and impact on the Andévalo Dam. *Environmental Geology*, 47, 185-196.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C., Macklin, M.G., 1999. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14, 1015-1030.
- Jerz, J.K., Rimstidt, J.D., 2003. Efflorescent iron sulfates minerals: Paragenesis, relative stability, and environmental impact. *American Mineralogist*, 18, 1919-1932.
- Kawano, M., Tomita, K., 2001. Geochemical modelling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *American Mineralogist*, 86, 1156-1165.
- Loureiro, J.M., 1983. *Monografía Hidrológica do Algarve*. Universidad del Algarbe, Dirección general de Recursos y Aprovechamientos Hidráulicos (pp. 17).
- Morales, J.A., 1993. *Sedimentología del Estuario del Río Guadiana (SO España-Portugal)*. Ph. D Thesis, Universty of Sevilla (pp. 300).
- Murad, E., Rojik, P., 2003. Iron-rich precipitates in a mine drainage environment: influence of pH on mineralogy. *American Mineralogist*, 88, 1915-1918.
- Nocete, F., Álex, E., Nieto, J.M., Sáez, R., Bayona, M.R., 2005. An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Sciences*, 32, 1566-1576.
- Nordstrom, D.K., 1982. The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relation in the system Al₂O₃-SO₃-H₂O at 298 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 681-692.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999. Geochemistry of acid mine waters. (In G. S. Plumlee, M. J. Logson (Eds), *The environmental geochemistry of mine waters 6A*. Rev. Econ. Geol. (pp. 133-160).
- Nordstrom, D.K., Wilde, F.D., 1998. Reduction-oxidation potential (electrode method). U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A6., section 6.5, pp 20.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., Cánovas, C.R., 2004. Seasonal water quality variations

- in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain). *Science of the Total Environment*, 333, 267-281.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., 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.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) — A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS water-resources investigations report 99-4259, U.S. Geol. Surv., pp. 312, Denver.
- Perona, E., Bonilla, I., Mateo, P., 1999. Spatial and temporal changes in water quality in a Spanish river. *Science of the Total Environments*, 241, 75-90.
- Plumlee, G.S., Smith, K.S., Ficklin, W.H., Briggs, P.H., 1992. Geological and geochemical controls on the composition of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. (Proceeding presented at the 7th International Water-Rock Interaction Conference, Park City, Utah.)
- Regenspurg, S., Brand, A. Peiffer, S., 2004. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 1185–1197.
- Rivas-Martínez, S., Lousa, M., Díaz, T.E., Fernández-González, F., Costa, J.C., 1990. La vegetación del sur de Portugal (Sado, Alentejo y Algarve). *Itinera Geobotanica*, 3, 5-126.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóva, G.R., 1999. The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34, 549-570.
- Sainz, A., Grande, J.A., De La Torre, M.L., Sánchez-Rodas, D., 2002. Characterisation of sequential leachate discharges of mining waste rock dumps in the Tinto and Odiel rivers. *Journal of Environmental Management*, 64(4), 345-353.
- Sánchez-España, J., Lopez-Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D., 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 20, 1320-1356.
- Sánchez-España, J., Lopez-Pamo, E., Santofimia, E., Reyes, J., Martín, J.A., 2005. The natural attenuation of two acidic effluents in Tharsis and La Zarza-Perrunal mines (Iberian Pyrite Belt, Huelva, Spain). *Environmental Geology*, 49, 253-266.
- Sánchez-España, J., Lopez-Pamo, E., Santofimia, E., Reyes, J., Martín, J.A., 2006. The impact of acid mine drainage on the water quality of the Odiel River (Huelva, Spain): evolución of precipitate mineralogy and aqueous geochemistry along the Concepción-Tintillo segment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 173, 121-149.
- Sánchez-España, J., Lopez-Pamo, E., Santofimia, E., Reyes, J., Martín, J.A., 2006. The removal of dissolved metals by hydroxysulphates precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt. *Aquatic Geochemistry*, 12, 268-298.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M., 2004. The contaminant load transported by the river Odiel to the Gulf of Cádiz (SW Spain). *Applied Earth Science*, 113, 117-122.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M., Cánovas, C.R., 2006. Pollution of a river basin impacted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). 7th International Conference on Acid Rock Drainage, Abstract vol.1, 1850-1862.
- Sarmiento, A.M., 2008. Study of the pollution by acid mine drainage of the surface waters in the Odiel basin (SW Spain). Ph.D. Thesis Univ. Huelva. ProQuest LLC (pp. 352).
- Tyler, G., Carrasco, R., Nieto, J.M., Pérez, R., Ruiz, M.J., Sarmiento, A.M., 2004. Optimization of major and trace element determination in acid mine drainage samples by ultrasonic nebulizer-ICP-OES (USNICP- OES). Pittcon 2004 conference, Chicago, CD-ROM, Abst. # 9000-1000.
- Williams, D.J., Bigham, J.M., Cravotta, C.A., Traina, S.J., Anderson, J.E., Lyon, J.G., 2002. Assessing mine drainage pH from the color and spectral reflectance of chemical precipitates. *Applied Geochemistry*, 17, 1273–1286.
- Yu, J.Y., Heo, B., Choi, I.K., Cho, J.P., Chang, H.W., 1999. Apparent solubilities of schwertmannite and ferrydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 63, 3407–3416.

2

Capítulo Chapter



ANALYSIS OF THE SPATIAL VARIATION OF HEAVY METALS IN THE GUADIANA ESTUARY SEDIMENTS (SW IBERIAN PENINSULA) BASED ON GIS-MAPPING TECHNIQUES

ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN ESPACIAL DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL ESTUARIO DEL GUADIANA (SW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA) BASADO EN TÉCNICAS DE CARTOGRAFÍA SIG



Basado en:

Based on:

Delgado, J., Nieto, J.M., 2007. Caracterización geoquímica de los sedimentos superficiales del Estuario del río Guadiana (SW de la Península Ibérica). **Geogaceta** 42, 51-54

Delgado, J., Nieto, J.M., Boski, T., Albardeiro, L., 2008. Determinación de los valores de fondo regional en sedimentos Holocenos del estuario del río Guadiana (SW de España). **Geogaceta** 44, 235-238

Delgado, J., Nieto, J.M., Boski, T., 2010. Analysis of the spatial variation of heavy metals in The Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 88, 71-83

**ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN ESPACIAL DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS
DEL ESTUARIO DEL GUADIANA (SW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA)
BASADO EN TÉCNICAS DE CARTOGRAFÍA SIG**

Resumen

El presente trabajo pone de manifiesto la utilidad de las técnicas de generación de mapas a partir de un SIG (Sistemas de Información Geográfica) para mostrar la distribución de los contaminantes como la etapa final de un estudio detallado en un ambiente estuarino. En el caso que nos ocupa, se ha determinado la calidad ambiental de los sedimentos del estuario del río Guadiana por medio de una completa caracterización geoquímica que consiste en el cálculo de los factores de enriquecimiento para los metales y metaloides más importantes comparándolos con el fondo geoquímico (*background*) de sedimentos no contaminados. Los resultados obtenidos se muestran en "mapas de distribución de enriquecimiento", los cuales ponen de manifiesto una distribución de los elementos analizados en dos grupos: *Grupo-I*, elementos de origen natural (Al, Fe, Mn, Co y Cr) distribuidos homogéneamente a lo largo de la cuenca, y *Grupo-II*, elementos asociados a un origen antrópico (As, Cd, Cu, Pb, Zn y Ni) caracterizados por presentar fuentes puntuales, además de concentraciones superiores al *background* en todo el estuario. Los factores de enriquecimiento para los elementos del Grupo-II son indicativos de la existencia de una notable contaminación difusa de origen minero (histórica) asociada con el drenaje ácido generado en las zonas internas de la cuenca, a la cual se superponen otras fuentes de contaminación de menor importancia originadas por las actividades humanas. Los resultados obtenidos nos hacen replantearnos la consideración de que el estuario del Guadiana no esté contaminado como tradicionalmente se pensaba.

Palabras Clave: Factor de enriquecimiento, Fuentes de contaminación, Cartografía-SIG, Faja Pirítica Ibérica, Estuario del Guadiana

**ANALYSIS OF THE SPATIAL VARIATION OF HEVY METALS
IN THE GUADIANA ESTUARY SEDIMENTS (SW IBERIAN PENINSULA)
BASED ON GIS-MAPPING TECHNIQUES**

Abstract

This work reveals the usefulness of the GIS (Geographic Information Systems) mapping techniques to show the distribution of pollutants along an estuarine environment, as the final stage of a thorough study. In the case of study, the environmental quality of the sediments in the Guadiana river estuary was determined by means of a complete geochemical characterization consisting on the calculation of enrichment factors for the most important metals and metalloids (compared with the local background of non-contaminated sediments). The obtained results were depicted in "enrichment distribution maps" which evidenced a distribution of the elements in two groups: Group-I, elements with natural origin (Al, Fe, Mn, Co, and Cr) distributed homogeneously along the basin, and Group-II, elements associated to anthropic origin (As, Cd, Cu, Pb, Ni and Zn) with clear punctual sources besides a high concentration all over the estuary. The enrichment factors for the elements of Group II are indicative of the existence of a noticeable diffuse historical mining pollution associated with the acid mine drainage generated in the internal zones of the basin, which could overlap minor pollution inputs from other human activities. The obtained results lead us to a reconsideration of the traditionally thought "unpolluted" environment when it was compared to nearby estuaries.

Keywords: Enrichment Factor, Source Contamination, GIS-Analysis Technique, Iberian Pyrite Belt, Guadiana Estuary

1. Introducción

Los estuarios son ambientes sedimentarios de interacción fluvio-marina en los que se produce un importante intercambio de biomasa. Como resultado, son entornos que favorecen la acumulación de elementos potencialmente contaminantes (Sanger et al., 1999; Spencer et al., 2003). En este sentido, el agua y los elementos transportados al estuario por los cursos fluviales y el mar, de acuerdo con sus características físico-químicas, determinarán la calidad ambiental del sistema en cuestión. Teniendo en cuenta que la contaminación ambiental varía ampliamente en función del tiempo y el lugar (Van Alsenoy et al., 1993), y que estos sistemas sufren una fuerte presión antropogénica (urbana, minera, industrial...) que prevalece sobre su valor natural, originando importantes modificaciones en las condiciones ecológicas y ambientales (Pérez et al., 1991; Birch, 1996), parece necesario evaluar cómo los impactos antrópicos afectan a la calidad de estos sistemas.

El estuario del río Guadiana se sitúa casi por completo en el dominio central de la zona Sudportuguesa (Figura 2.1), atravesando los materiales de la *Faja Pirítica Ibérica (FPI)*, una de las provincias metalogénicas más importantes del mundo, con unas reservas originales de sulfuros masivos polimetálicos superior a 1700 millones de toneladas (Sáez et al., 1999). Sólo en su desembocadura, el río atraviesa materiales del *Neógeno-Cuaternario* pertenecientes al margen SW de la *Depresión del Guadalquivir*, junto con escasos afloramientos mesozoicos distribuidos al norte de la localidad de *Ayamonte* y en el *Algarve* portugués.

Asociados a la explotación de estos depósitos de sulfuro, se originan unos lixiviados ácidos muy contaminantes, con altas concentraciones de metales y metaloides como Fe, Cu, Zn, Pb, As, Cd, Mn, etc., además de sulfato (SO_4^{2-}), denominados drenaje ácido de mina (DAM), que pueden incorporarse a la red

fluvial. Estos lixiviados son responsables de la contaminación ambiental y la degradación de la calidad del agua en la cuenca baja del río Guadiana y, en consecuencia, de las zonas marismas de su desembocadura (Delgado et al., 2009). A diferencia de los ríos cercanos *Tinto* y *Odiel*, debido a su larga trayectoria, el río Guadiana no sólo recibe las descargas ácidas de las minas más importantes del sector español (e.g., mina de “*Las Herrerías*”), sino también las originadas en el margen portugués (e.g., mina de “*São Domingo*”), además de otras fuentes de contaminación generadas aguas arriba en la cuenca.

Para comprender mejor cómo se distribuyen en el espacio las potenciales fuentes de contaminación, los receptores y las vías de exposición es importante una correcta visualización y evaluación espacial de los contaminantes (Bien et al., 2004; Poggio y Vrščaj, 2009). Esta es la razón del reciente interés de la utilización de las técnicas SIG (*Sistemas de información geográfica*) en los estudios de distribución de la contaminación en el medio ambiente (e.g., Matějíček et al., 2006; Zhou et al., 2007). Sin embargo, estas técnicas no son exitosas por sí mismas, se deben aplicar después de una investigación adecuada del medio en cuestión. En este sentido, se ha desarrollado un estudio geoquímico exhaustivo de los sedimentos superficiales, teniendo en cuenta como referencia los valores de fondo geoquímico (*background*) para metales y metaloides determinados por Delgado et al. (2008), dado que en trabajos anteriores sobre la contaminación en la zona (e.g., Ruiz, 2001), dichos valores de fondo no fueron establecidos.

Los objetivos de este trabajo son:

- (1) La caracterización de la calidad ambiental del estuario del Guadiana, en relación al contenido de metales traza en los sedimentos superficiales respecto

al fondo geoquímico específico establecido por los autores para la cuenca baja del río Guadiana.

(2) Evaluar las posibles incidencias que algunos de procesos asociados a las actividades humanas, tales como el DAM, o los efluentes urbanos, podrían producir en este entorno.

(3) Establecer como zonas de vulnerabilidad ambiental aquellas con elevados valores de elementos potencialmente contaminantes. Para cumplir estos objetivos, además se plantea la posibilidad de integrar los resultados del estudio en un SIG.

2. Encuadre regional

El Guadiana es uno de los ríos más importantes de la *Península Ibérica* con una longitud total de 810km, de los cuales los últimos 200km hacen de frontera natural entre *Portugal y España*. Este hecho provoca que desde el punto de vista geológico la cuenca de drenaje (67000km²) sea bastante heterogénea. Debido al desarrollo de una profunda incisión (80m) sobre las pizarras del Carbonífero y el sustrato de grauvacas, la acumulación de sedimentos en la zona donde se ubica el actual estuario se remonta a *ca.* 13000a *cal. BP* (calibrados desde el presente). Hasta los 7500a *cal. BP.*, el ascenso del nivel del mar (ANM) a un ritmo de aproximadamente 7mm·año⁻¹ dio como resultado una rápida acumulación de sedimentos, principalmente arcillosos (Boski et al., 2008). Desde entonces, el ritmo de ANM decreció a *ca.* 1mm·año⁻¹ y el estuario comenzó a acomodar mayor proporción de sedimentos más gruesos, parte de los cuales provenían de la plataforma continental (Boski et al., 2002). En este período, los cuerpos lagunares desarrollados en las proximidades del canal estuarino quedaron ciegos o bloqueados por barras de arena (*sand spits*). Además, la relativa estabilización del NM provocó el desarrollo de amplias marismas en las zonas intermareales, en las que predominan plantas halófitas como *Spartina Densiflora*, *Spartina Marítima*, *Atriplex spp.* y *Salicornia Patula*.

El régimen hidrológico del río Guadiana se caracteriza por una descarga muy irregular, desde casi nula durante los períodos de verano, hasta enormes caudales como el registrado en invierno de 1876 (11000m³·seg⁻¹), aproximadamente medio siglo antes de la construcción de los represamientos en el río (Rocha y Correia, 1994). Durante las descargas de verano con caudales bajos (1 x 10³m³·seg⁻¹), el estuario del Guadiana (mesomareal) presenta una buena mezcla, sin embargo, durante los periodos lluviosos, se produce una estratificación vertical cuando el valor del flujo es del orden de 1 x 10³m³·seg⁻¹. Desde el año 2002 (construcción de la presa portuguesa de “*Alqueva*”), estos flujos de agua se han reducido drásticamente. La anchura máxima del canal estuarino es de 550m y la profundidad varía entre 5m y 17m. La zona de mezcla se localiza generalmente en los primeros 10km desde la desembocadura, no obstante, las condiciones salobres pueden extenderse 40Km aguas arriba.

Desde el inicio de las actividades mineras a mediados del siglo XVII en la mina de “*São Domingos*” (Figura 1.1, ver capítulo anterior), los períodos de avenidas en invierno fueron aprovechados para vaciar los embalses ácidos de la mina, que acumulaban lodos ricos en metales altamente contaminantes. Además, durante el período operativo de la mina, residuos mineros y lodos fueron extraídos de “*São Domingos*”, y esparcidos aproximadamente 100km aguas abajo, en las proximidades del río Guadiana. Por ello, actualmente el río sigue transportando partículas ricas en sulfuros y metales lixiviados hasta la zona estuarina y, posteriormente, al *Océano Atlántico*.

El estuario, por tanto, fue expuesto a una grave contaminación por metales pesados provenientes de “*São Domingo*” durante un siglo -1857 a 1966- (Matos et al., 2002). Aún así, actualmente la contaminación sigue siendo importante (aunque con menor intensidad), debido a las filtraciones continuas de los residuos mineros incontrolados cercanos al complejo minero de “*São Domingos*” (Álvarez-Valero et al., 2008; Pérez-López et al., 2008).

3. Materiales y Métodos

Para la elaboración de este trabajo se han recogido un total de 100 muestras de sedimentos de margen o borde del canal (Figura 2.2), distribuidos tanto a lo largo del canal principal del estuario, como en las zonas marismeñas ubicadas en los términos municipales de *Castro Marim* y *Vila Real de Sto. Antonio* (Portugal) y en el término municipal de *Ayamonte* (España), que en conjunto constituyen el sistema denominado estuario del río Guadiana. Entre todos los sub-ambientes que se pueden distinguir en un sistema estuarino, el margen del canal, también llamado zona de marisma baja, se encuentra en la zona más cercana a los canales de

marea. Por esta razón, está sometido a la acción de las mareas (inundado durante la marea alta y expuesto en la bajamar) representando un estado de desarrollo inicial de las marismas (Cáceres, 1999) y por lo que puede ser indicativo del estado actual del sistema en estudio.

Las muestras de sedimentos fueron recogidas con una barrena manual de los márgenes del canal en los lugares seleccionados, almacenadas adecuadamente en bolsas de plástico herméticas con auto cierre y referenciadas espacialmente para su posterior implementación en un SIG (localización obtenida con GPS, modelo *Garmin eTrex Legend*).

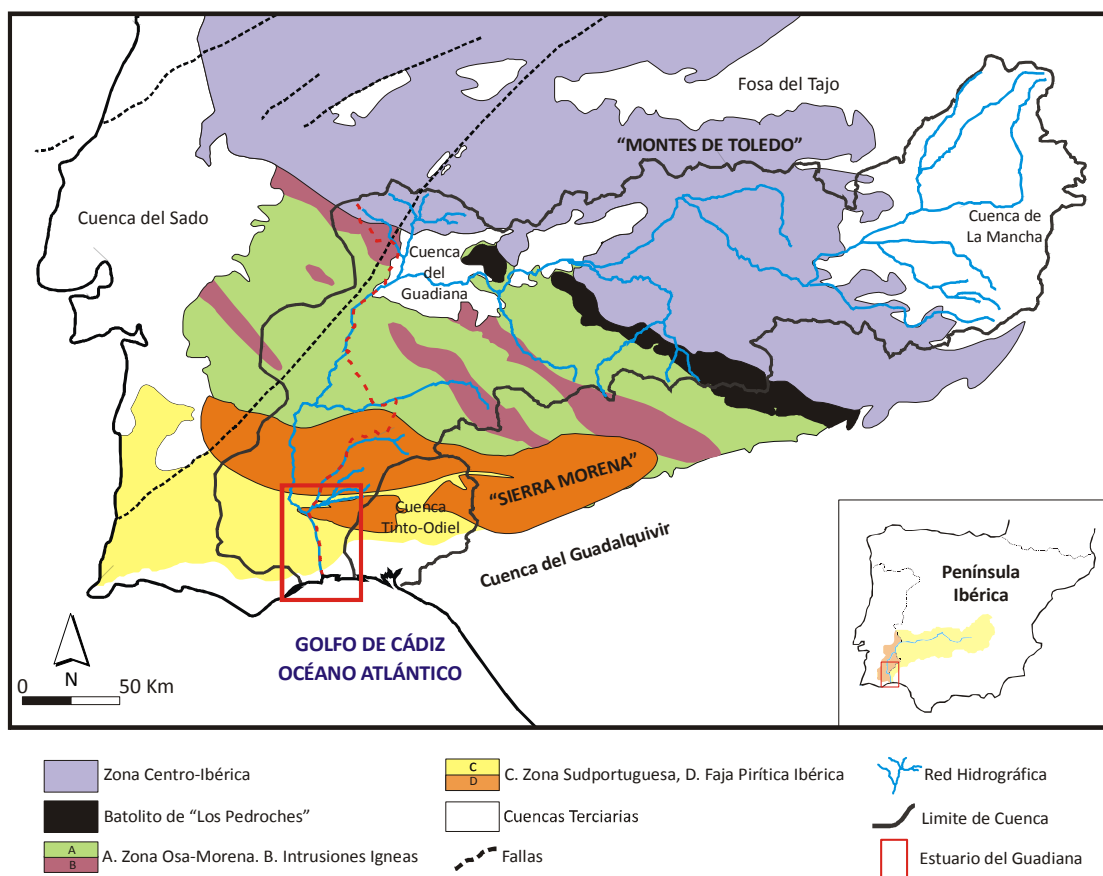


Fig. 2.1.- Encuadre geológico de la Cuenca baja del río Guadiana (CRB)

Los sedimentos húmedos se colocaron en recipientes de porcelana y fueron secados por completo en un horno modelo *DIGITHEAT SELECTA 2001245* (150l) a una temperatura no superior a 40° C para eliminar la humedad de las muestras sin causar cambios mineralógicos. Las muestras se tamizaron con una malla de 2mm y se dividieron en sub-muestras, una de ellas para llevar a cabo el estudio de tamaño de grano y otra de ellas para el análisis químico. Las muestras para el análisis químico se molieron a mano en un mortero de ágata hasta alcanzar una fracción inferior a 63 micras.

Las concentraciones de los elementos han sido analizadas por *Acme Analytical Laboratories Ltd* (*Vancouver, Canadá*), acreditado bajo la norma ISO 9002, por medio de su filial italiana (*ERS srl, Nápoles*). Se determinaron por espectrometría óptica (**ICP-AES**) y de masa (**ICP-MS**) los óxidos mayoritarios y un número de elementos traza que permiten determinar posibles impactos ambientales, entre los que son fundamentales As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn. A su vez, las extracciones de una serie de elementos metálicos y metaloides tales como Ag, As, Au, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Zn y Zr, fueron determinados por ICP-AES tras una digestión de 0.5g de muestra con agua regia (3:1 HCl-HNO₃) a 95° C durante 1 hora. Estas extracciones son utilizadas frecuentemente para determinar el contenido de pseudo-total metales en muestras ambientales, considerándolas como una medida del riesgo potencial máximo a largo plazo o cuando las condiciones ambientales se vuelven extremas (**McGrath y Cunliffe, 1985**). Otros parámetros, como carbono y azufre totales y **LOI** fueron determinados por calcinación (**LECO**).

La precisión analítica fue calculada a partir de materiales de referencia internos *Acme*, DS7 y SO-18. Estos materiales de referencia fueron calibrados en una digestión Agua regia/ICP-MS y determinados teniendo en cuenta los valores (TILL-4 y LKSD-2, para la digestión de un concentrado HCl-HNO₃) publicados por la Agencia de Materiales de Referencia Canadiense ("*Canadian Certified Reference Materials Project - CCRMP*").

Adicionalmente, para comprobar la calidad del análisis, un total de nueve réplicas fueron analizadas. A partir de ellos se calculó la diferencia relativa porcentual (**% DRP**) como se muestra en la Ecuación 1. Los resultados de DPR (*Tabla 2.1*) resultaron razonablemente buenos ya que estos se encuentran cerca del valor esperado (cero). La mayoría de los valores están por debajo de 1.5% DRP, a excepción de elementos tales como Na 3.43%, Ag 2.2%, Rb 4.7%, Sc 2.0%, Sn 2.6% e Y 3.8%. Aún así, estos valores en ningún caso son superiores al 5% DRP.

$$* \% \text{ DRP} = (S-D) / (S + D) / 2) \times 100 \quad (1)$$

Donde: S = valor determinado para una muestra, D = valor de sus duplicados.

La evaluación del rendimiento analítico a la hora de determinar concentraciones totales también se llevó a cabo mediante el análisis de los materiales de referencia certificados (*CRMs*) CTDS-1 y CTDS-2 (ambos estándares de sedimentos de corriente). Como se puede apreciar en la *Tabla 2.1* las concentraciones medidas de todos los analitos (veintinueve) son similares o se acercan mucho a los valores "relativos" certificados para dichos estándares. Valores excepcionalmente desviados (Ag y Au) corresponden a elementos difíciles de estimar con las técnicas descritas y que presentan concentraciones muy bajas, por lo que el error analítico se acentúa.

En general, los rangos de recuperación (Ecuación 2) de los elementos objeto de estudio (Fe, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) han sido de entre 78.5 y 105%, a excepción del Cd, que no presenta valor de referencia certificado. Como se muestra en la *Tabla 2.1*, se ha obtenido una buena analogía entre los resultados analíticos y los valores de referencia.

$$* \% \text{ Recuperación} = (\text{Valor obtenido} / \text{Valor certificado}) \times 100 \quad (2)$$

El estudio granulométrico de las muestras de sedimentos se llevó a cabo con un analizador de tamaño de partículas *Malvern Mastersizer 2000*®, con una cantidad aproximada de 20g.

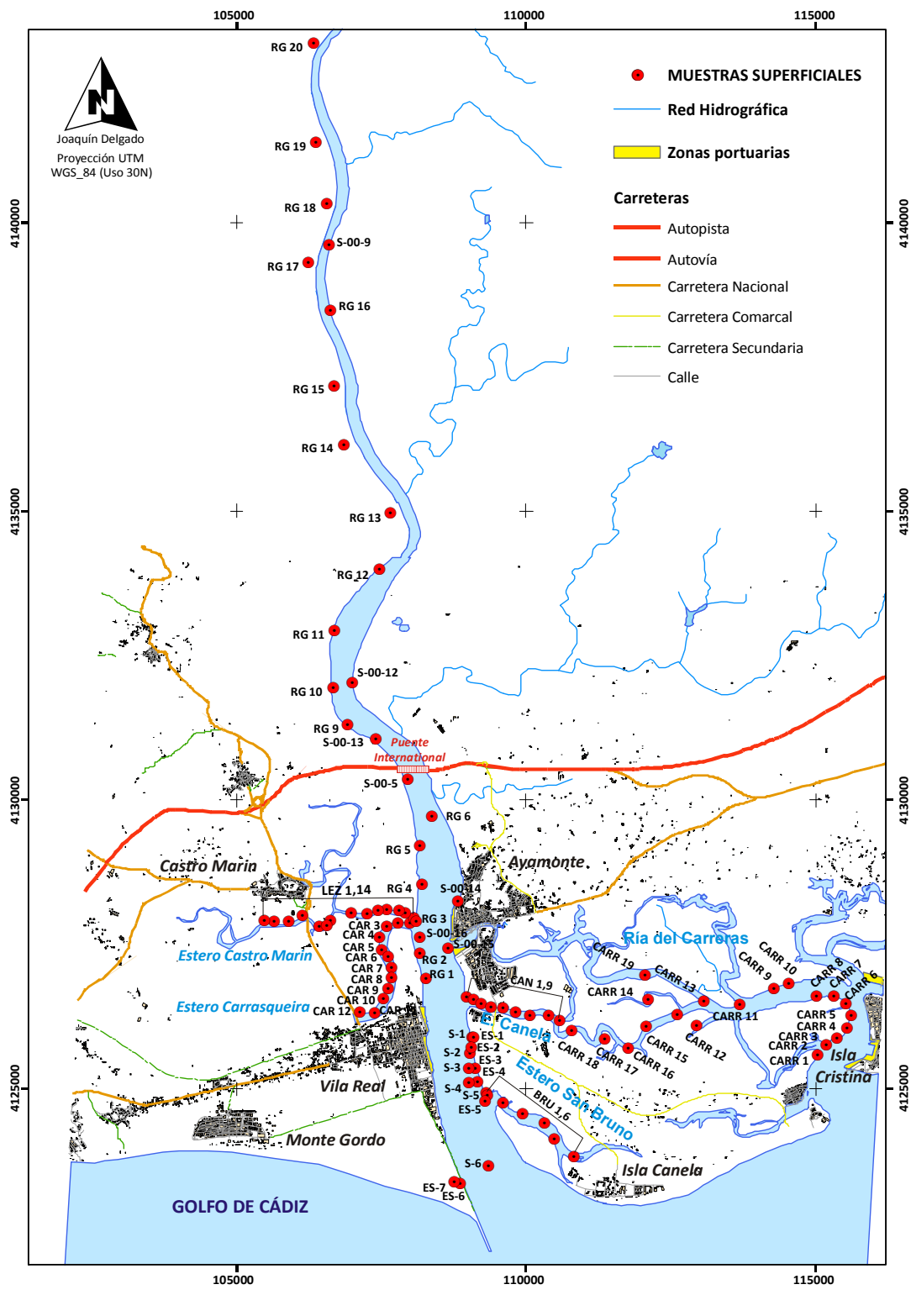


Fig. 2.2.- Mapa de localización de los puntos de muestreo y principales subsistemas presentes en el estuario del Guadiana

Tabla 2.1.- Evaluación de la calidad analítica mediante el cálculo de **DRP** y la comparación con valores certificados

	CAN STSD-1				CAN STSD-2			
	% DRP	Valor obtenido	Valor certificado	% Recuperación	Valor obtenido	Valor certificado	% Recuperación	
Al ₂ O ₃	1.49	8.67	9.00	96.3	16.0	16.1	99.4	
Fe ₂ O ₃	0.34	6.28	6.50	96.6	7.35	7.50	98.0	
MgO	0.12	2.16	2.20	98.2	3.15	3.10	102	
CaO	0.66	3.66	3.60	102	4.18	4.00	105	
Na ₂ O	3.43	1.73	1.80	96.1	1.70	1.70	100	
K ₂ O	1.31	1.24	1.20	103	2.13	2.10	101	
TiO ₂	0.45	0.64	0.80	80.0	0.73	0.80	91.3	
MnO	0.06	0.47	0.50	94.0	0.13	0.10	130	
TOT/C	0.03	13.2	12.3	108	1.69	1.60	106	
Ag	2.22	0.30	< 0,5	-	0.40	0.50	80.0	
As	0.60	19.8	23.0	86.1	33.3	42.0	79.3	
Au*	0.20	0.01	0.01	67.5	0.0015	0.003	50.00	
Ba	0.60	585	630	92.9	515	540	95	
Be	1.40	1.00	1.60	62.5	4.00	5.20	76.9	
Cd	0.10	0.90	sin dato	-	0.80	sin dato	-	
Co	0.40	16.3	17.0	95.9	20.0	19.0	105	
Cs	1.30	1.50	1.80	83.3	10.8	12.0	90.0	
Cu	0.90	34.6	36.0	96.1	41.2	47.0	87.7	
Mo	1.10	0.90	< 5	-	10.3	13.0	79.2	
Ni	0.50	19.3	24.0	80.4	49.2	53.0	92.8	
Pb	0.50	37.4	35.0	107	68.5	66.0	104	
Rb	4.70	-	3.00	-	95.7	104	92	
Sc	2.00	12.0	14.0	85.7	14.0	16.0	87.5	
Sn	2.60	3.00	4.00	75.0	5.00	5.00	100	
Sr	0.90	193	170	114	455	400	114	
V	1.20	89.0	98.0	90.8	100	101.00	99.0	
Y	3.80	36.2	42.0	86.2	35.6	37.0	96.2	
Zn	0.90	150	178	84.3	193	246	78.5	
Zr	0.00	221	218	101	183	185	99.1	

Óxidos mayoritarios en %, Elementos traza en mg·kg⁻¹ (* μg·kg⁻¹). % DRP (Diferencia Relativa Porcentual)

Es importante mencionar que las técnicas de análisis multivariante han sido ampliamente utilizadas para distinguir las contribuciones naturales y antrópicas de los elementos químicos en sistemas ambientales, basándose en los niveles de asociación encontrados entre dichos elementos. Por ello, se aplicó un análisis de componentes principales (ACP) a través de la matriz de correlación de *Pearson* (nivel de significación $\alpha=0.05$) a las variables (elementos), para poder establecer posibles relaciones entre ellas y a las observaciones (muestras), con el fin de determinar las fuentes de entrada de los elementos en el sistema a partir de sus relaciones espaciales.

El factor de enriquecimiento (FE), que compara la concentración de un determinado elemento en el medio con la que cabría esperar, excluyendo las

aportaciones de carácter antrópico, es decir, con el fondo regional o *background*, fue calculado como se describe en el apartado 4.4. Para dicho cálculo se han utilizado los valores de fondo determinados por **Delgado et al. (2008)** a partir de dos sondeos de testificación en las llanuras de inundación del estuario.

Adicionalmente, se generaron mapas de distribución de FE por medio de interpolación de datos mediante la técnica de “*kriging*” ordinario (**Webster y Oliver, 2001**), con el fin de localizar los sitios de vulnerabilidad ambiental en el estuario del río Guadiana. Para ello, se utilizó el software *ESRI ArcGIS*®, creando una red de cuadrículas de 50m de resolución (imágenes *raster*) donde cada uno los valores de celda (*pixel*) expresan el FE de los

elementos considerados basándose en la concentración de los lugares específico de muestreo. El peso (importancia) de los valores previstos se basa no sólo en la distancia entre las muestras y la posición de la predicción, sino que también tiene en cuenta toda la distribución espacial entre las medidas propuestas y los valores reales (puntos de muestreo). Se estableció un radio máximo de búsqueda de 300m para muestras cercanas (basado en la ubicación de los puntos de muestreo) y al menos un punto de interpolación, con el fin de obtener un alto peso en la distribución espacial de los puntos circundantes entre sí. Por otra parte, se utilizó una barrera de interpolación (superficie del agua) para evitar interpolaciones no-existentes fuera del área de muestreo. Por supuesto, existe cierto grado de incertidumbre como en cualquier método de interpolación, por lo que los puntos de interpolación deben ser considerados como posibles valores esperados, pero no necesariamente los verdaderos valores, que en muchas ocasiones no llegan a obtenerse (Zhang, 2006).

4. Resultados y Discusión

4.1 Distribución del tamaño de grano

Para una correcta caracterización de la calidad ambiental de los sedimentos es importante conocer el tamaño de grano, ya que los metales responsables de la contaminación tienden a acumularse principalmente en las fracciones limos y arcillas. Este fenómeno es atribuido a la elevada superficie específica que presentan las fracciones más finas y que por ende favorecen los procesos de adsorción (Forstner, 1983; Usero Garcia et al., 1997; Thuy et al. 2000).

Los sedimentos han sido clasificados en función de la subdivisión establecida por Wentworth (1922) para las fracciones finas (arena, limo y arcilla), y los porcentajes de tamaños de grano han sido proyectados en el diagrama triangular propuesto por Folk (1970).

Los datos granulométricos muestran que el 97.5% de las muestras superficiales recogidas en el estuario se clasifican como limos o limos arenosos (Figura 2.3), mientras que las restantes (RG- 1, RG- 2 y S-00-14) de tamaño de grano arena, corresponden a una barra de arena ("levee") localizada en el canal principal en las proximidades de Vila Real.

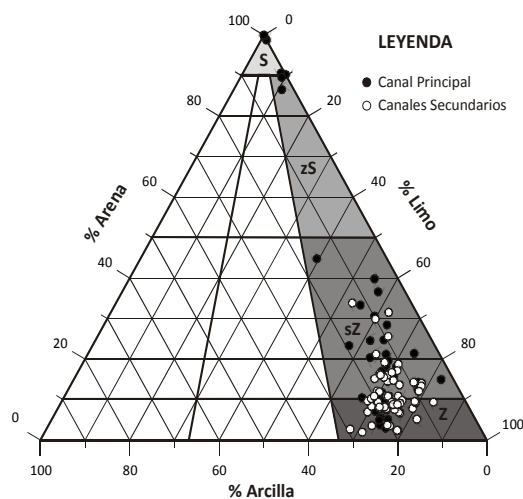


Fig. 2.3.- Representación de las muestras de sedimento superficial en el diagrama ternario propuesto por Folk (1954), para las fracciones inferiores a 2mm obtenidas del análisis granulométrico con *Malvern Mastersizer*. (S: arena, Z: Limo, sZ: limo arenoso, zS: arena limosa)

No se han encontrado diferencias significativas en cuanto al tamaño de grano para los diferentes sub-ambientes estudiados. En general, los sedimentos del canal principal del estuario mostraron tamaños de grano algo mayores que los sedimentos muestreados en los canales mareales secundarios (Figure 2.3). Los porcentajes medios de los tamaños de grano de arcilla, limo y arena obtenidos para las muestras del canal principal fueron 15.03, 61.62 y 23.35%, respectivamente, frente a 15.91, 72.46 y 11.63% para las muestras de los canales mareales secundarios, lo que demuestra que los sedimentos arcillosos son más abundantes en los canales

mareales. Como es de esperar para este tipo de ambientes, hay una disminución gradual en la tasa de acumulación de arena en las zonas interiores de los canales de marea, al mismo tiempo que aumenta de forma preferencial el contenido en limo y arcilla.

4.2 Caracterización geoquímica

4.2.1 Óxidos mayoritarios

Han sido determinadas las concentraciones totales de nueve óxidos mayoritarios (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , MnO), además de otros parámetros tales como la pérdida por calcinación (LOI), carbono total (TOT/C) y azufre total (TOT/S) para un total de 100 muestras de sedimentos superficiales (Tabla 2.2). La información completa se recoge en la Tabla A2.1, Anexo 2 de esta memoria.

Debido a su naturaleza siliciclástica, los sedimentos se componen principalmente de SiO_2 y Al_2O_3 (75%), presentando concentraciones medias de 60.4% y 14.9% respectivamente, seguidas de Fe_2O_3 (5.71%), Na_2O (2.45%) y K_2O (2.37%). El resto de los elementos analizados presentaron concentraciones medias inferiores al 2%, llegando incluso a valores de sólo 0,07% en el caso de MnO (Tabla 2.2). En general, la distribución de los óxidos mayoritarios es muy homogénea en todo el estuario. Los valores que se desvían claramente de la media pertenecen a las muestras de la barra de arena localizada en el canal principal. En los canales mareales secundarios, se presenta un patrón típico de estos ambientes, con una disminución del contenido de SiO_2 y un aumento proporcional de Al_2O_3 y Fe_2O_3 a medida que aumenta la distancia con respecto al canal principal. Esta evolución de los óxidos mayoritarios es congruente con la distribución de tamaño de grano descrita en las líneas anteriores.

Por otro lado, la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ evidencia la madurez textural de los sedimentos. Esto es debido al enriquecimiento relativo de filosilicatos ricos en Al que se produce en los sedimentos de

grano fino a expensas de las fases ricas en Fe (Weltje y Eynatten, 2004). Así, una disminución en el ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ está relacionado con una disminución en el tamaño de grano y, en consecuencia, con una disminución en la madurez textural del sedimento. En este sentido, los sedimentos del estuario del Guadiana muestran una baja madurez textural ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 5$), a excepción de las muestras ubicadas en un "levee", donde se han obtenido ratios de 44 y 98 (muestras RG-1 y RG-2, respectivamente). Estos valores evidencian una madurez textural alta, debido a que estos sedimentos han soportado un largo ciclo sedimentario (López-González et al., 2006).

Tabla 2.2.- Estadística descriptiva de los elementos mayoritarios y traza en los sedimentos del estuario del Guadiana

	n	Min	Max	Media	Mediana	SD	Bé
SiO_2	100	42.4	96.6	60.4	58.6	0.92	
Al_2O_3	100	1.06	18.4	14.9	15.8	0.33	17.4
Fe_2O_3	100	0.27	7.50	5.71	6.09	0.14	6.40
MgO	100	0.05	2.04	1.61	1.70	0.04	
CaO	100	0.15	2.69	0.97	0.89	0.04	
Na_2O	100	0.25	3.71	2.45	2.48	0.05	
K_2O	100	0.56	2.96	2.37	2.43	0.04	
TiO_2	100	0.07	1.12	0.91	0.96	0.02	0.89
P_2O_5	100	0.02	0.24	0.15	0.15	0.00	
MnO	100	0.01	0.19	0.07	0.05	0.00	0.06
LOI	100	0.90	25.2	10.4	10.7	0.39	
TOT/C	100	0.12	7.23	1.82	1.69	0.09	
TOT/S	100	0.01	1.69	0.21	0.17	0.02	
Ag	100	0.05	0.30	0.10	0.12	0.01	
As	100	1.30	81.8	25.5	26.4	1.21	15.8
Au*	100	0.02	128	4.00	5.55	1.27	
Ba	100	58.9	488	380	364	6.73	
Cd	100	0.05	1.40	0.20	0.23	0.02	0.09
Co	100	0.60	24.8	17.1	16.1	0.45	16.4
Cr	100	1.60	24.0	19.2	17.6	0.46	21.7
Cu	100	1.20	73.0	50.0	47.6	1.76	28.2
Hg	100	0.01	4.43	0.34	0.56	0.08	
Mo	100	0.10	3.80	1.00	1.28	0.09	
Ni	100	0.70	41.6	27.8	26.1	0.75	32.4
Pb	100	1.30	62.5	32.9	32.0	1.17	18.6
Rb	100	19.4	144	110	105	2.41	134
Sc	100	0.10	15.0	3.90	4.45	0.27	
Sr	100	15.4	168	131	129	1.97	123
Zn	100	4.00	483	168	162	7.10	75.4
Zr	100	23.7	416	231	224	5.87	224

Óxidos mayoritarios en %, Trazas en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (* $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$);
n (Número de muestras); SD (Desviación estándar)
Bk (Niveles de Background establecidos por Delgado et al., 2008)

4.2.2 Elementos traza

La Tabla A2.2 del Anexo 2 muestra las concentraciones de elementos como Ag, Au, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Zn y Zr. Las mayores concentraciones han sido determinadas para Ba, Zr, Zn, Sr y Rb, con valores medios superiores a $100\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tabla 2.2). Estos valores están asociados a fragmentos de conchas en el caso de Sr y Rb, o a minerales pesados como el *circón* para el caso del Zr, muy abundantes en los sedimentos costeros de los alrededores (Fernández-Caliani et al., 1997).

Las concentraciones totales de Zn presentan grandes fluctuaciones, entre 4.00 y $483\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, (media de $168\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Del mismo modo, destacan los resultados obtenidos para Cu, variando entre 1.2 y $73.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, presentando un valor medio de $50.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Siguen este orden decreciente otros elementos como Pb, Ni, As, Cr y Co, con valores medios de 32.9 , 27.8 , 25.5 , 19.2 y $17.1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente. También son significativas las concentraciones de Cd (0.5 - $1.4\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), mostrando un valor promedio de $0.2\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tabla 2.2, página anterior), que deben ser tenidas en cuenta ya que este elemento presenta una alta toxicidad.

Teniendo en cuenta la variabilidad de las concentraciones totales de los elementos traza (Tabla 2.2), pueden diferenciarse dos grandes grupos con comportamientos diferentes: (1) elementos tales como Ba, Co, Cr, Ni, Rb, Sr y Zr, que tienden a distribuirse homogéneamente, y (2) un grupo compuesto principalmente por As, Cd, Pb y Zn, que muestran una distribución muy heterogénea a lo largo del estuario.

4.3 Relación entre variables: ACP

Para completar una adecuada caracterización geoquímica de los sedimentos se ha realizado un ACP utilizando los coeficientes de correlación de Pearson. Los coeficientes obtenidos se muestran en el Tabla 2.3. Los elementos utilizados para dicho análisis fueron Si, Al, Fe y Mn entre los óxidos

mayoritarios, y As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn entre los metales y metaloides, ya que, a excepción de Si, estos elementos han sido descritos en numerosos trabajos como constituyentes principales del DAM asociado a los sulfuros polimetálicos de la *Faja Pirítica Ibérica* (e.g. Fernández-Caliani et al., 2009). Adicionalmente, el contenido en arcilla de las muestras ha sido incluido, ya que juega un papel clave en la acumulación de metales contaminantes en los sedimentos (Fernández-Caliani et al., 1997).

Los resultados muestran elevados coeficientes de correlación entre Al, Fe, Co, Cr y Ni, así como valores muy elevados entre As, Zn, Cd y Cu-Pb. Del mismo modo, se ha corroborado la existencia de elevadas correlaciones inversas entre Si-Al y Si-Fe.

Las variables analizadas, que representan el 81% del total de la variabilidad de las muestras, se han representado en la Figura 2.4. El diagrama muestra la proyección de los factores para los ejes X (Factor 1, F1) e Y (Factor 2, F2), los cuales representan el 68% y 13% de la varianza total, respectivamente.

F1 explica claramente las diferencias en la composición de los sedimentos en base a la concentración de Si, como aseguró Morales (1993). Estos pueden distinguirse porque forman parte de la fracción detrítica de los sedimentos (variando entre gravas y limos de tamaño medio). Este hecho es apoyado por los coeficientes de correlación inversa de Si con respecto a Fe (-0.95) y Al (-0.94) (Tabla 2.3), que aparecen representados en el diagrama simétricamente opuestos a él. Además, la fracción arcillosa tiende a formar un grupo con Fe, Al, Mn y otros metales como el Co, Cr y Ni (Tabla 2.3) que tienden a acumularse en las fracciones más finas del sedimento (todos ellos muestran una alta correlación entre sí). Esta asociación (Grupo-I) podría ser considerada inicialmente como de origen natural, ya que Co, Cr y Ni forman comúnmente parte de los silicatos provenientes del área fuente (Borrego et al., 2004), que debido a los procesos de alteración superficial se movilizan y son transportados al

Tabla 2.3.- Matriz de correlación de *Pearson* para los parámetros analizados en los sedimentos superficiales del estuario del Guadiana. Nivel de significación *alpha* 0.05

	Arcilla	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Arcilla	1												
SiO ₂	-0.70	1											
Al ₂ O ₃	0.78	-0.95	1										
Fe ₂ O ₃	0.77	-0.94	0.96	1									
MnO	0.27	-0.39	0.41	0.46	1								
As	0.44	-0.54	0.54	0.64	0.12	1							
Cd	0.37	-0.20	0.28	0.31	-0.02	0.55	1						
Co	0.77	-0.81	0.89	0.90	0.55	0.52	0.44	1					
Cr	0.78	-0.89	0.88	0.88	0.40	0.48	0.22	0.82	1				
Cu	0.64	-0.82	0.82	0.83	0.19	0.72	0.44	0.74	0.77	1			
Ni	0.80	-0.91	0.94	0.94	0.51	0.55	0.28	0.90	0.92	0.78	1		
Pb	0.63	-0.79	0.78	0.77	0.02	0.63	0.28	0.65	0.73	0.89	0.72	1	
Zn	0.49	-0.55	0.59	0.62	0.04	0.80	0.74	0.61	0.49	0.80	0.56	0.71	1

En negrita, valores significativos (excepto la diagonal) para un nivel significativo $\alpha=0.05$

estuario, donde tienden a acumularse en la fracción arcillosa. Esta asociación, que ha sido igualmente descrita por **Morillo et al. (2004)** en un estudio de los sedimentos de la plataforma en el litoral de *Huelva*, presenta un comportamiento diferente al resto de los metales estudiados en el caso que nos ocupa. Adicionalmente, existen numerosas formaciones de rocas básicas (Unidad "Complejo Vulcano-Sedimentario", CVS, donde destaca el denominado "Eje Volcánico Paymogo") en los materiales que forman la cuenca baja del río Guadiana. Estos materiales se consideran una fuente potencial de elementos tales como Co, Cr y Ni (**Donaire et al., 1998**).

Por otro lado, **F2** determina el comportamiento de As, Cd, Cu, Pb y Zn, los cuales forman un nuevo grupo (**Grupo-II**), de modo que estos elementos podrían mostrar un origen distinto del que ya se ha mencionado para el Grupo-I. Es bien sabido que elementos como As, Cd, Cu, Pb y Zn están asociados a los procesos de generación de DAM derivados de los sulfuros polimetálicos en la FPI (e.g. **Fernández Caliani et al., 1997; Olías et al., 2006**). En consecuencia, cabría esperar que las principales contribuciones de estos elementos al medio sean causadas por este proceso, el cual ha sido contrastado en zonas internas de la CRG (**Grande**

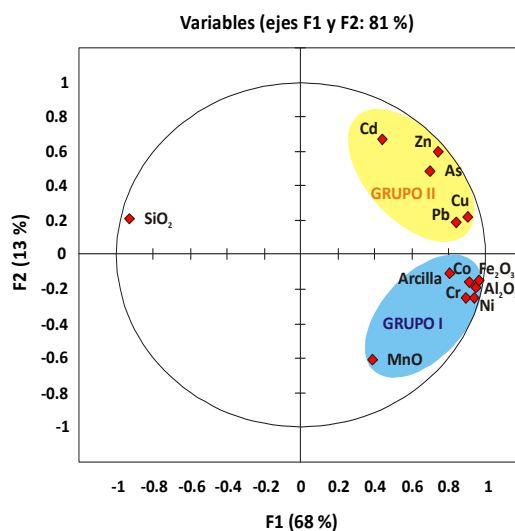


Fig. 2.3.- Asociación de las variables analizadas mediante ACP para el total de las muestras analizadas en el área de estudio. Nivel de significación α 0.05

et al., 2005; Delgado et al., 2009). Así, los valores negativos de **F2** (tercer cuadrante, **Figura 2.4**) parecen reunir al grupo de elementos de origen natural derivado de los procesos de erosión, transporte y sedimentación típica de la cuenca de drenaje, mientras que los valores agrupados de

acuerdo a la variación positiva de **F2** (primer cuadrante) representaría aquellos elementos relacionados principalmente con la actividad minera histórica.

4.4 Factores de enriquecimiento

4.4.1 Normalización de los datos geoquímicos

La variabilidad de los metales traza en los sedimentos puede ser natural o influida en cierta medida por fuentes antropogénicas. Dado que los metales procedentes de estas fuentes por lo general se acumulan en la fracción fina del sedimento, el estudio de factores de enriquecimiento metálico (FE) exige una compensación previa o normalización de los datos para eliminar los efectos del tamaño de grano provocados por las diferencias texturales entre las muestras (Aloupi y Angelidis, 2001). Numerosos elementos conservativos y/o normalizadores han sido propuestos en la bibliografía: Al (Hirst, 1962a; 1962b; Bruland et al., 1974; Bertine y Goldberg, 1977; Sharman et al., 1984; Carral et al. 1995), Li (Loring, 1991), C (Ackermann, 1980; Grousset et al., 1995) y Fe (Piper, 1971; Blomqvist et al., 1992; Herut et al., 1993). Sin embargo en el presente estudio, debido a la existencia de valores preliminares del fondo geoquímico establecidos para el estuario del Guadiana por Delgado et al. (2008), donde se demostró que la mejor compensación de la variabilidad textural de los sedimentos se obtiene mediante la normalización con Al, éste ha sido elegido como normalizador, permitiendo además la comparación de resultados. La Figura 2.5 representa las relaciones existentes entre Al y los metales responsables de la contaminación, así como entre Al, Si y la fracción arcillosa. En este sentido, se han obtenido en todos los casos coeficientes de correlación lineal mayor de $R^2=0,44$ (Al_2O_3 vs. % de arcilla), alcanzando valores de hasta $R^2=0.81$ para el caso de Al_2O_3 vs. Ni.

4.4.2 Cálculo del factor de enriquecimiento

Otra variable a tener en cuenta en el establecimiento de los FE para los estudios sobre elementos contaminantes en estuarios y/o sedimentos marinos es el fondo geoquímico (*background*). Este valor será fundamental para distinguir si un elemento presente en el medioambiente aparece de forma natural o, por el contrario, se ve influido por las actividades antropogénicas (Daskalakis y O'Connor, 1995; Liu et al. 2003). Por ende, para obtener las interpretaciones adecuadas sobre la calidad ambiental de los sedimentos del estuario, Una vez resuelto este problema, puede establecerse o cuantificarse la calidad ambiental de un estuario mediante el cálculo de los FE, utilizando la siguiente expresión (Ecuación 3).

$$* FE = ([M]/[N])_{\text{muestra}} / ([M]/[N])_{\text{background}} \quad (3)$$

Donde: $[M]_{\text{muestra}}$ = la concentración de metales de la muestra estudiada, $[M]_{\text{background}}$ = valor del metal en el fondo geoquímico, $[N]_{\text{muestra}}$ = la concentración del elemento normalizador para cada muestra, $[N]_{\text{background}}$ = el valor del elemento normalizador en el fondo geoquímico.

Analizando el significado del factor de enriquecimiento, un valor de FE=1 indica un origen predominantemente natural de un determinado elemento en el sedimento, mientras que los valores más altos indican enriquecimiento ya sea debido a causas naturales (entrada de origen biótico) o por influencia antrópica. De manera análoga, valores de FE<1 reflejarán removilización y empobrecimiento de este elemento en relación con el elemento normalizador, o la sobreestimación del contenido de los metales de referencia (Mil-Homens et al., 2006).

Basándose en la observación de los valores medios de enriquecimiento (Figura 2.6) obtenidos para Fe, Mn, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn

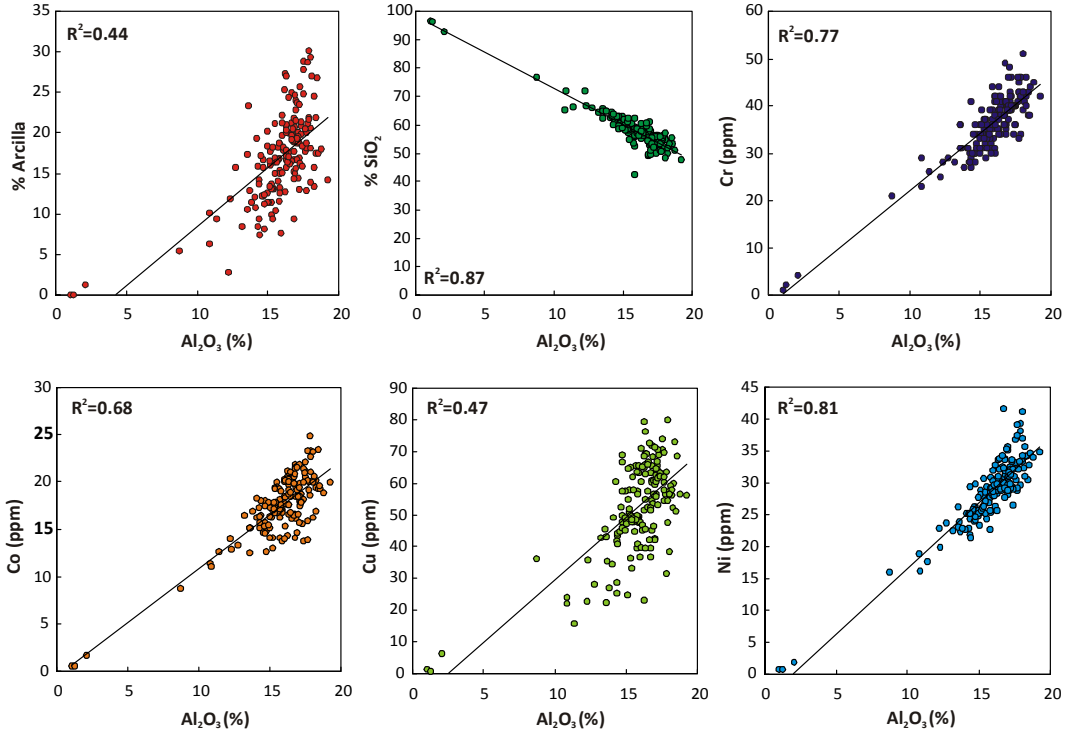


Fig. 2.5.- Ejemplos de las relaciones lineales para Al frente a, Si, % de arcilla y algunos metales en los sedimentos

(principal evidencia de la contaminación en sistemas estuarinos afectados por AMD), los elementos se han dividido en 3 grupos:

- (1) **Elementos Empobrecidos o Débilmente Enriquecidos** ($FE \approx 1$): Fe, Mn, Co, Cr y Ni
- (2) **Elementos Enriquecidos** ($1 < FE < 2$): As, Cd, Cu y Pb
- (3) **Elementos Fuertemente Enriquecidos** ($FE \geq 2$): Zn

En el primer grupo, correspondiente a los elementos empobrecidos o débilmente enriquecidos, se asocian los elementos que presentan principalmente un origen natural en el estuario del Guadiana. Este origen se deduce de las relaciones encontradas entre estos elementos, el Al y el contenido en arcilla de las muestras, como pone de manifiesto el análisis estadístico. Fe, Mn, Co, Cr y

Ni en la mayoría de las muestras presentan valores muy cercanos a 1, lo que apoya que estos elementos no parecen estar influidos por las actividades antrópicas en el área de estudio. Esta asociación ya ha sido descrita en esta zona costera, relacionada de

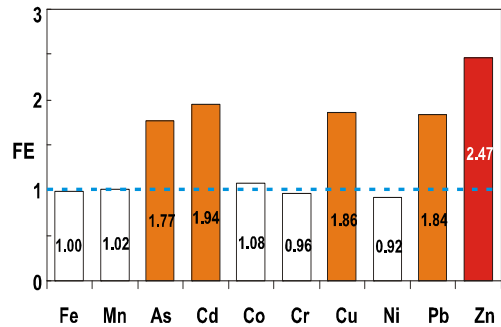


Fig. 2.6.- Factores de enriquecimiento (FE) medios para los elementos estudiados en la presente investigación

un modo preferencial con la fracción residual del sedimento y, por lo tanto, asociada con la cuenca de drenaje del área de estudio (Morillo et al., 2004).

Los dos grupos restantes lo forman, de acuerdo con numerosos trabajos sobre la contaminación por metales pesados en la FPI, elementos pesados (As, Cd, Cu, Pb y Zn) asociados a la oxidación de depósitos de sulfuro. Concretamente, han sido descritos en algunos estudios en relación con los procesos de lixiviación y de alteración superficial de sulfuros polimetálicos en la FPI (Ruiz, 2001), con dichos procesos en zonas internas de la cuenca baja del río Guadiana (Delgado et al., 2009), así como relacionados con las actividades mineras que se han desarrollado en la FPI desde hace 4500 años aproximadamente (Leblanc et al., 2000; Nocete et al., 2005). Estos factores dan lugar a una distribución de estos elementos bastante homogénea en el estuario que podríamos denominar "difusa", aunque presentando valores de enriquecimiento elevados con respecto al *background*. No obstante, se han detectado algunas anomalías metálicas con valores máximos de FE para As, Cd, Cu, Pb y Zn, probablemente consecuencia de otras actividades antrópicas en el área de estudio, como los vertidos urbanos (descargas sin tratar-purificar) actividades portuarias menores, tráfico y efluentes industriales.

Los valores medios de EF (Figura 2.6) que han permitido clasificar a los elementos en tres grupos, pueden considerarse representativos del estado actual de la contaminación metálica en el estuario del río Guadiana. A su vez, pueden ser útiles para identificar nuevas fuentes de entrada de elementos contaminantes de origen antrópico al sistema.

4.5 Sitios de vulnerabilidad ambiental

Los mapas de FE de los elementos potencialmente contaminantes en el estuario han sido elaborados utilizando un SIG, para intentar mejorar la comprensión de los problemas ocasionados por la contaminación de metales pesados en estos ecosistemas costeros. Además, se desarrolla así una herramienta extremadamente útil que permite una

mayor facilidad tanto en el seguimiento del sistema costero (Mattakalli et al., 1996; Lathrop et al., 2001; Chica-Olmo et al., 2004), como en la localización de las zonas de mayor vulnerabilidad medioambiental.

En general, As muestra valores de FE comprendidos entre 1 y 2 (Figura 2.7A), con un valor medio cercano a 2, lo que sugiere que este elemento se encuentra enriquecido a lo largo del sector de estudio. Esta distribución homogénea, que podría atribuirse a una entrada constante de este elemento proveniente del drenaje ácido de mina, contrasta con una anomalía positiva detectada en las proximidades del puerto y club náutico de Ayamonte (FE>6). Este hecho evidencia la presencia de una entrada puntual de origen antrópico, posiblemente relacionados con la actividad portuaria o de residuos urbanos (ver Figura 2.2).

Cadmio es uno de los elementos que presenta mayores enriquecimientos en todo el estuario, con valores medios de hasta 1.94. En general, los datos presentan un rango de variación entre 1 y 4, lo que sugiere un comportamiento similar al descrito para el As. Asimismo, se han detectado las posibles fuentes anómalas de acumulación del elemento en el estuario situados entre las localidades de Vila Real de Sto. Antonio y Ayamonte y en la zona interna de la canal mareal de Castro Marim (EF>7), como se muestra en la Figura 7B.

Cobalto y Cr (Figura 7C, D), son elementos que evidencian un origen natural homogénea, presentando valores medios de FE de 1.08 y 0.96, respectivamente. Ambos elementos presentan valores de FE muy cercanos a la unidad en la totalidad del estuario, con pequeñas fluctuaciones probablemente relacionadas con los procesos de floculación/precipitación en las zonas de mezcla de aguas. A pesar de que los FE obtenidos para Co son ligeramente superiores, su relación con la fracción residual de los sedimentos ha sido demostrada como había sugerido Morillo et al. (2004).

El mapa de FE de Cu (Figura 7E) muestra valores que oscilan entre 1 y 4. Así, estos valores unidos a una distribución espacial homogénea del

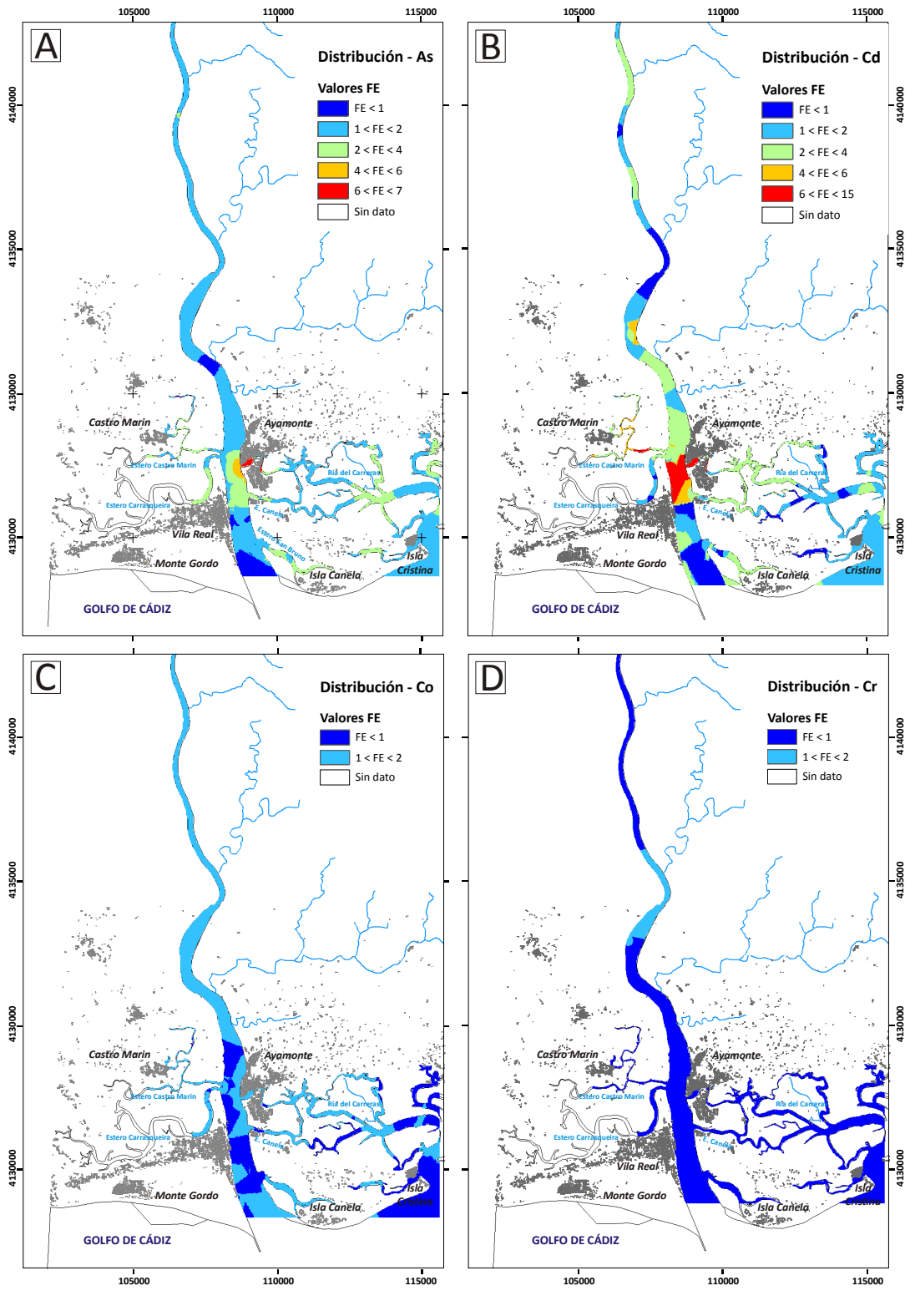


Fig. 2.7.- Cartografía de los FE para As, Cd Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn realizada mediante el método de "Kriging"

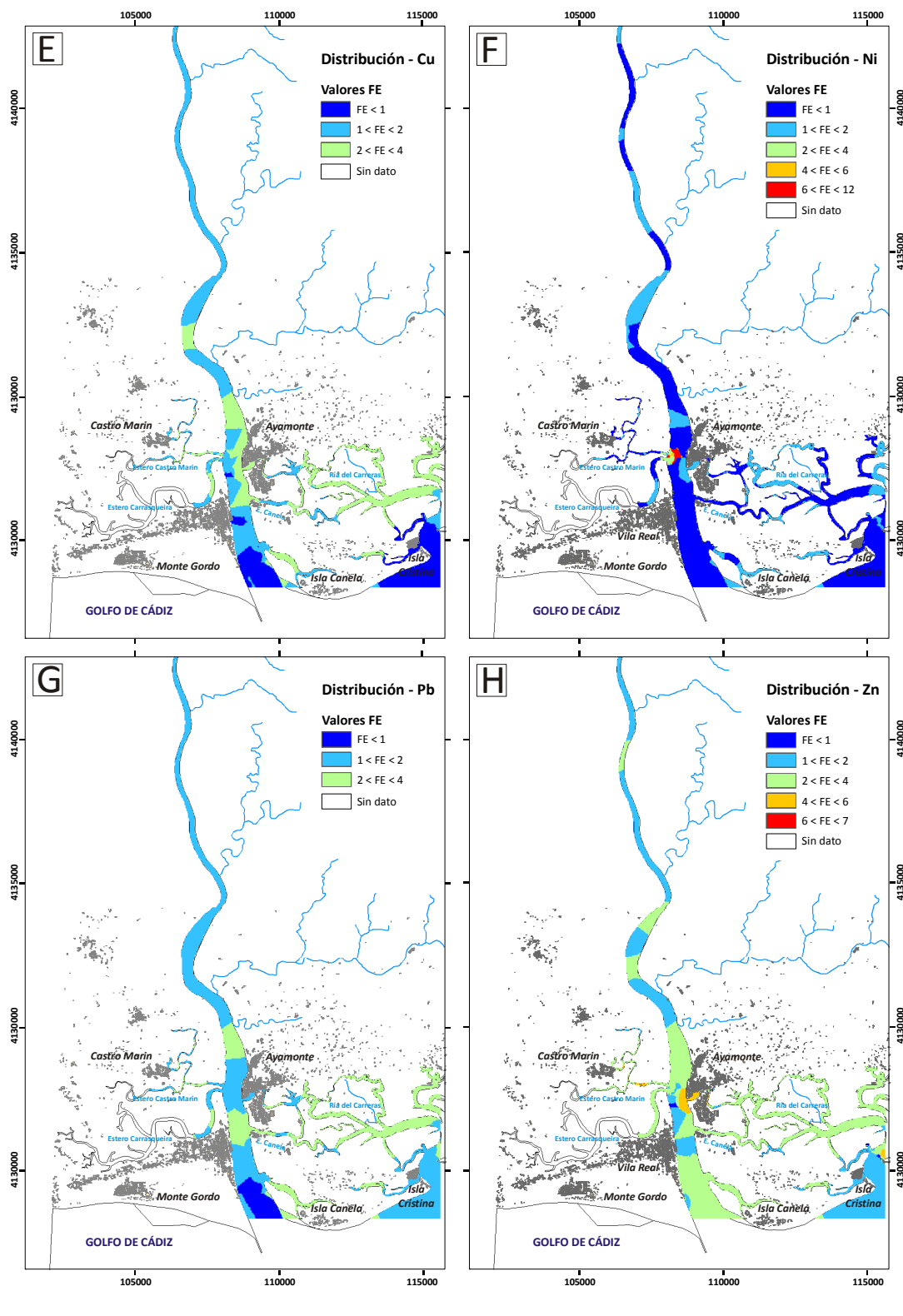


Fig. 2.7.- (Continuación)

elemento, parecen ser el resultado de una contaminación "difusa histórica" de origen minero en la mayor parte del estuario, como sucede con otros elementos tales como As y Cd.

Del análisis de la distribución de Ni en el estuario (Figura 7F) se podría deducir que la presencia de este elemento se debe a las contribuciones principalmente geogénicas. Este hecho es cierto para la mayor parte del estuario (FE muy cercano a 1), pero estudiando detalladamente los valores puntuales, se observa que existen valores de FE_{Ni} muy altos situados en la confluencia de los canales mareales de "Castro Marim" y "Carrasqueira" con el canal principal del estuario. Estos valores localmente elevados del FE para Ni podrían estar relacionados con vertidos de desechos urbanos y de las granjas acuícolas cercanas.

Plomo y Zn presentan FE de 1 a 3 para casi toda el área de estudio (Figura 7 G, H), con un valor medio de 1.8 y 2.5, respectivamente. Los valores más elevados de FE_{Pb} ($2 < FE < 4$) han sido determinados en zonas cercanas al Puente Internacional (frontera entre *España* y *Portugal*) y aguas abajo de este punto. Este fenómeno podría estar relacionado con la contaminación por Pb asociada al tráfico en el puente ("antiguas" gasolinas con plomo). Aguas abajo los valores de FE_{Pb} tienden a mantenerse en el mismo rango, para luego experimentar un descenso provocado por el efecto de dilución del agua de mar, alcanzando valores incluso inferiores a 1 en la desembocadura del río. Sin embargo, la distribución general de Pb es igualmente consistente con la descrita para el As, Cd y Cu. Adicionalmente, existen muestras ubicadas aguas arriba del Puente Internacional que presentan valores del FE superior a 1, por ejemplo: S-00-19 ($EF_{Pb}=1.47$), e incluso 11Km aguas arriba desde la muestra RG-20 ($EF_{Pb}=1.15$), RG-17 ($EF_{Pb}=1.58$), RG-11 ($EF_{Pb}=1.45$), RG-10 ($EF_{Pb}=1.79$) y S-00-12 ($EF_{Pb}=1.83$). Para obtener información detallada sobre los valores de EF, véase el **Anexo 2** (datos complementarios, **Tabla A2.3**). Por lo tanto, se establece a lo largo del estuario un rango general de variación de $1 < FE < 2$, el cual, vuelve a poner de

manifiesto una contaminación "difusa histórica" derivada probablemente de la minería.

Soportando estas consideraciones, estudios recientes sobre isótopos de Pb como trazadores de la contaminación minera en moluscos (**Company et al., 2008**), confirman que la signatura isotópica de Pb en el estuario del Guadiana está fuertemente ligada a alteraciones de sulfuros y a la contaminación por DAM generado en las minas de "São Domingos" en *Portugal* y "Las Herrerías" en *España*, y que la proporción de Pb geogénico derivado de la erosión de las rocas del Devónico-Carbonífero si existe, es muy pequeña (**Company et al., 2008**). Del mismo modo, trabajos reciente sobre el material particulado en suspensión (MPS) en la desembocadura del Guadiana (**Caetano et al., 2006**) demuestra que durante los períodos de flujo moderadamente altos del río (es decir, durante las lluvias de invierno), el MPS está compuesto por partículas ricas en hierro (3.12% en peso), entre 20 y $80 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de Pb y concentraciones aún superiores de Cu y Zn.

A grandes rasgos, Zn presenta una distribución similar al Pb, pero con valores de FE más elevados [S-00-19 ($EF_{Zn}=4.11$), RG-20 ($EF_{Zn}=1.33$), RG-17 ($EF_{Zn}=2.17$) RG-11 ($EF_{Zn}=1.43$), RG-10 ($EF_{Zn}=2.71$) y S-00-12 ($EF_{Zn}=2.64$)].

En las proximidades del puerto de *Ayamonte*, así como en la zona media del canal mareal "Castro Marim" se han determinado FE_{Cu} mucho más altos ($4 < FE < 5$) que el valor medio propuesto, llegando incluso a alcanzar valores que superan 6 veces el fondo geoquímico (**Tabla A2.3**). Estos valores probablemente están relacionados con la existencia de fuentes adicionales de origen antrópico, relacionadas con actividades portuarias (*Ayamonte*), y con la acuicultura o los efluentes urbanos (canal mareal "Castro Marim").

Finalmente, y dado que la metodología aplicada elimina posibles alteraciones geoquímicas derivadas del tamaño de grano, (FE ha sido calculado a partir de los datos básicos normalizados) los resultados obtenidos de este estudio son consistentes con los datos isotópicos disponibles hasta la actualidad.

5. Conclusiones

Este estudio ha permitido demostrar la existencia de una contaminación "difusa histórica" en los sedimentos de la desembocadura del río Guadiana relacionada con el DAM generados en las zonas interiores de la cuenca, y comprobar que el cálculo de FE junto con un análisis espacial basado en técnicas SIG (*ArcGIS*®) forman una herramienta poderosa para evaluar la calidad ambiental de los sistemas estuarinos.

Adicionalmente, pueden extraerse otras implicaciones geoquímicas y medioambientales de los resultados de esta investigación:

(1) El ACP ha permitido distinguir dos asociaciones fundamentales de elementos que se caracterizan por presentar un comportamiento y un origen común:

(i) As, Cd, Cu, Pb y Zn de origen netamente antrópico, principalmente derivados de los procesos de AMD generados en las zonas interiores de la cuenca y de fuentes de contaminación situadas en las proximidades de las localidades ribereñas, (ii) Fe, Mn, Co, Cr y Ni probablemente de origen natural (a excepción de algunas anomalías puntuales de Ni) ya que se asocian principalmente con la fracción arcillosa de los sedimentos.

(2) Los mapas de factores de enriquecimiento permiten definir tres grupos de elementos caracterizados por diferentes fuentes de entrada al sistema: (i) elementos empobrecidos o débilmente enriquecidos: Fe, Mn, Co, Cr y Ni, (ii) elementos enriquecidos: As, Cd, Cu y Pb, (iii) elementos fuertemente enriquecidos: Zn. A partir de los mapas de distribución de FE, se han establecido las zonas de mayor vulnerabilidad ambiental en el estuario del Guadiana, allí donde se han encontrado anomalías geoquímicas de los elementos traza. Estas zonas son: 1) el puerto y las zonas del canal principal cercanas a *Ayamonte*, donde se registra una anomalía de As, 2) canal principal entre *Ayamonte* y *Vila Real*, con elevados factores de enriquecimiento de Cd, 3) el

canal mareal "*Castro Marim*" podría representar una fuente de contaminación de Ni para el canal principal estuarino, y 4) puerto de *Ayamonte*, canal mareal "*Castro Marim*" y zonas próximas al Puente Internacional, donde se han registrado importantes concentraciones de Pb y Zn.

(3) Se ha demostrado que el uso del SIG mediante el análisis espacial y a su vez el método de interpolación *Kriging*, son una metodología apropiada para representar la distribución del factor de enriquecimiento (FE) de los elementos en el área de estudio. Además, los mapas de FE han proporcionado una ayuda valiosa a la hora de diferenciar entre el DAM y otras actividades humanas como fuentes de contaminación en los sedimentos del estuario del río Guadiana.

(4) Por último, estos resultados muestran el riesgo potencial ambiental por contaminación metálica del ecosistema en cuestión y ponen de manifiesto la necesidad de fomentar una atención especial en dicho medio para evitar posibles incidencias futuras.

Agradecimientos

Este trabajo a sido desarrollado dentro del proyecto INTERREG IIIA *MEGASIG: "Monitoring and environmental management of the Guadiana estuary wetlands"*. JDR agradece además la beca predoctoral concedida por la Universidad de Huelva.

Anexo 2. Datos suplementarios

Datos complementarios relacionados con este capítulo puede encontrarse en las **Tablas A1.1, 2 y 3 del Anexo 2** (páginas 177-188) de esta memoria.

Referencias Bibliográficas

- Ackermann, F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters*, 1, 518-527.
- Aloupi, M., Angelidis, M.O., 2001. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. *Environmental Pollution*, 113, 211-219.
- Alvarez-Valero, A.M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M.A., Nieto, J.M., Sáez, R., Delgado, J., Caraballo M., 2008. Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*, 55, 1797-1809.
- Bertine, K.K., Goldberg, E.D., 1977. History of heavy metal pollution in southern California coastal zone - reprise. *Environmental Science and Technology*, 1, 297-299.
- Bien, J.D., ter Meer, J., Rulkens, W.H., Rijnaarts, H.H.M., 2004. A GIS-based approach for the long-term prediction of human health risks at contaminated sites. *Environmental Modeling Assessment*, 9, 221-226.
- Birch, G.F., 1996. Sediment-bound Metallic Contaminants in Sydney's Estuaries and Adjacent Offshore, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42, 31-44.
- Blomqvist, S., Larsson, U., Borg, H., 1992. Heavy metal decrease in the sediments of a Baltic bay following tertiary sewage treatment. *Marine Pollution Bulletin*, 24, 258-266.
- Borrego, J., López-González, N. and Carro, B., 2004. Geochemical signature as paleoenvironmental markers in Holocene sediments of the Tinto River estuary (Southwestern Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 61, 631-641.
- Boski, T., Moura, D., Veiga-Pires, C., Camacho, S., Duarte, D., Scott, D. B., Fernandes, S. G., 2002. Postglacial sea-level rise and sedimentary response in the Guadiana Estuary, Portugal/Spain border. *Sedimentary Geology*, 150, 103-122.
- Boski, T., Camacho, S., Moura, D., Fletcher, W., Wilamowski, A., Veiga-Pires, C., Correia, V., Loureiro, C., Santana, P., 2008. Chronology of the sedimentary processes during the postglacial sea level rise in two estuaries of the Algarve coast, Southern Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 77, 230-244.
- Bruland, K.W., Bertine, K., Koide, M., Goldberg, E.D., 1974. History of metal pollution in Southern California Coastal zone. *Environmental Science and Technology*, 8, 425-432.
- Cáceres, L.M., 1999. Geomorfología del sector occidental de la Depresión del Guadalquivir (Huelva). Public. Serv. Huelva University, 255 pp.
- Caetano, M., Vale, C., Falcão, M., 2006. Particulate metal distribution in Guadiana estuary punctuated by flood episodes. *Estuaries Coast and Shelf Science*, 70, 109-16.
- Carral, E., Villares, R., Puente, X., Carballeira, A., 1995. Influence of watershed lithology on heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (north-west Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 30, 604-608.
- Chica-Olmo, M., Rodriguez, F., Abarca, F., Rigol-Sanchez, J. P., DeMiguel, E., Gomez, J. A., Fernandez-Palacios, A., 2004. Integrated remote sensing and GIS techniques for biogeochemical characterization of the Tinto-Odiel estuary system, SW Spain. *Environmental Geology*, 45, 834-842.
- Company, R., Serafim, A., Lopes, B., Cravo A., Shepherd T. J., Pearson G., Bebianno M. J., 2008. Using biochemical and isotope geochemistry to understand the environmental and public health implications of lead pollution in the lower Guadiana River, Iberia: A freshwater bivalve study. *Science of the Total Environment* 405, 109-119.
- Daskalakis, K.D., O'Connor, T.P., 1995. Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science and Technology*, 29, 470-477.
- Delgado, J., Nieto, J. M., Boski, T., Alabardeiro, L., 2008. Determinación de los valores de fondo regional en sedimentos Holocenos del estuario del río Guadiana (SW de España). *Geogaceta*, 44, 235-238.
- Delgado, J., Sarmiento, A. M., Condesso de Melo, M.T., Nieto, J. M., 2009. Environmental impact of mining activities in the southern sector of the Guadiana basin (South-west of the Iberian Peninsula). *Air, Water and Soil Pollution*, 199, 323-341.
- Donaire, T., Sáez, R., Pascual, E., 1998. Geología y evolución magmática del eje volcánico de Paymogo, Faja Pirítica Ibérica. *Geogaceta*, 24, 115-118.

- Fernández-Caliani, J.C., Munoz, F.R., Galan, E., 1997. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *Science of The Total Environment*, 198, 181-200.
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., González, I., Galan, E., 2009. Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pirite Belt (Southwest Spain). *Water Air and Soil Pollution*, 200, 211-226.
- Folk, R., 1954. The distinction between grain size and composition in sedimentary rock nomenclature. *Journal of Geology*, 62, 344-359.
- Forstner, U., 1983. Assessment of metal pollution in rivers and estuaries. *Applied environmental geochemistry*, 395-423.
- Grande, J.A., Beltrán, R., Sáinz, A., Santos, J. C., de la Torre, M. L., Borrego, J., 2005. Acid mine drainage and acid rock drainage processes in the environment of Herrerías Mine (Iberian Pyrite Belt, Huelva-Spain) and impact on the Andévalo Dam. *Environmental Geology*, 47, 185-196.
- Grousset, F.E., Quétel, C. R., Thomas, B., Donard, O. F., Lambert, C. E., Guillard, F., Monaco, A., 1995. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: Northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 48, 291-310.
- Herut, B., Hornung, H., Krom, M.D., Kress, N. and Cohen, Y., 1993. Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal region of Israel. *Marine Pollution Bulletin*, 26(12): 675-682.
- Hirst, D.M., 1962a. The geochemistry of modern sediments from the gulf of Paria – I. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 26, 309-344.
- Hirst, D.M., 1962b. The geochemistry of modern sediments from the gulf of Paria – II. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 26, 1147-1187.
- Lathrop, R.G., Styles, R.M., Seitzinger, S.P., Bogner, J.A., 2001. Use of GIS mapping and modeling approaches to examine the spatial distribution of seagrasses in Barnegat Bay, New Jersey. *Estuaries*, 24, 904-916.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, F., 2000. 4,500-year-old mining pollution in southwestern Spain: Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*, 95, 655-661.
- Liu, W.X., Li, X., D.Shen, Z., G. Wang, D., C. Wai, O., W. H. Li, Y. S., 2003. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environmental Pollution*, 121, 377-388.
- López-González, N., Borrego, J., Ruiz, F., Carro, B., Lozano-Soria, O. & Abad, M., 2006. Geochemical variations in estuarine sediments: Provenance and environmental changes (Southern Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 67, 313-320.
- Loring, D.H., 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal of Marine Science*, 48, 101-115.
- McGrath, S.P., Cunliffe, C.H., 1985. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Ni, Pb, Cr, Co, Mn from soils and sewage sludges. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 36, 794-798.
- Matějčíček, L., Engst, P., Jaňour, Z., 2006. A GIS-based approach to spatio-temporal analysis of environmental pollution in urban areas: A case study of Prague's environment extended by LIDAR data. *Ecological Modelling*, 199, 261-277.
- Matos, J.X., Oliveira, V., Alves, H., Carvalho, R. 2002. Património geológico-mineiro e histórico da Mina de S. Domingos, Faixa Piritosa Ibérica. *Actas do Congresso Internacional Sobre Património Geológico e Mineiro, IGM/SEDPGYM*, pp. 517-535.
- Mattakalli, N.M., Devereux, B.J., Richards, K.S., 1996. Prediction of river discharge and surface water quality using an integrated geographical information system approach. *International Journal of Remote Sensing* 17, 683-701.
- Mil-Homens, M., Stevens, R.L., Abrantes, F., Cato, I., 2006. Heavy metal assessment for surface sediments from three areas of the Portuguese continental shelf. *Continental Shelf Research*, 26, 1184-1205.
- Morales, J.A., 1993. *Sedimentología del Estuario del Río Guadiana (SO España-Portugal)*. Doctoral thesis, Sevilla University, 300 pp.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere*, 55, 431-442.
- Nocete, F., Álex, E., Nieto, J.M., Sáez, R., Bayona, M.R., 2005. An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science*, 32, 1566-1576.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., 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.
- Pérez, M., Usero, J., Gracia, I., Cabrera, F. 1991. Trace metals in sediments from the "Ría de Huelva". *Toxicological and Environmental Chemistry*, 31-32, 31-44.
- Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A.M., Nieto, J.M., Sáez, R., Matos, J.X. 2008. Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at regional scale of the São Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt). *Applied Geochemistry*, 23, 3452-3463.
- Piper, D.Z., 1971. The distribution of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in Framverren, a Norwegian anoxic Fjord. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 531-559.
- Poggio, L., Vrščaj, B., 2009. A GIS-based human health risk assessment for urban green space planning—An example from Grugliasco (Italy). *Science of Total Environment*, doi:10.1016/j.scitotenv.2009.08.026.
- Ridgway, J., Shimmiel, G., 2002. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Sciences*, 55, 903-928.
- Rocha, J.S., Correia, F.N., 1994. Defence from floods and floodplain management in middle size catchments. In: Gardiner, J., Starosolszky, O., Yevjevich, V. (Eds.), *Defence from Floods and Floodplain Management*. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, 299. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 395-417.
- Ruiz, F., 2001. Trace Metals in Estuarine Sediments from the Southwestern Spanish Coast. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 481-489.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G.R., 1999. The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34, 549-570.
- Sanger, D.M., Holland, A.F., Scott, G.I., 1999. Tidal creek and salt marsh sediments in South Carolina coastal estuaries: I. Distribution of trace metals. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 37, 445-457.
- Sharman, P., Borole, D.V., Zigde, M.D., 1984. 210 Pb based trace element fluxes in the nearshore and estuarine sediments of Bombay, India. *Marine Chemistry*, 47, 227-241.
- Spencer, K.L., Cundy, A.B., Croudace, I.W., 2003. Heavy metal distribution and early-diagenesis in salt marsh sediments from the Medway Estuary, Kent, UK. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57, 43-54.
- Thuy, H.T.T., Tobschall, H.J., An, P.V., 2000. Trace element distributions in aquatic sediments of Danang - Hoian area, Vietnam. *Environmental Geology*, 39, 733-740.
- Usero Garcia, J., Morillo, A., Gracia Manarillo, I., 1997. Metal contamination in aquatic sediments. *Contaminacion por metales en sedimentos acuaticos. I. Metales en los ecosistemas acuaticos*, 17, 44-50.
- Van Alsenoy, V., Bernard, P., Van Grieken, R., 1993. Elemental concentrations and heavy metal pollution in sediments and suspended matter from the Belgian North Sea and the Scheldt estuary. *Science of the Total Environment*, 133, 153-181.
- Webster, R., Oliver, M.A., 2001. *Geostatistics for environmental scientists*. John Wiley & Sons, UK.
- Weltje, G.J., Eynatten, H.v., 2004. Quantitative provenance analysis of sediments: review and outlook. *Sedimentary Geology*, 171, 1-11.
- Wentworth, C. K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, 30, 306-309.
- Zhang, C., 2006. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. *Environmental Pollution*, 142, 501-511.
- Zhou, F., Huaicheng, G., Zejia, H., 2007. Spatial distribution of heavy metals in Hong Kong's marine sediments and their human impacts: A GIS-based chemometric approach. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1372-1384.

3

Capítulo
Chapter



SEA-LEVEL RISE AND ANTHROPOGENIC ACTIVITIES RECORDED
IN THE LATE PLEISTOCENE/HOLOCENE SEDIMENTARY INFILL
OF THE GUADIANA ESTUARY (SW IBERIA)

REGISTRO DEL ASCENSO DEL NIVEL DEL MAR Y LAS ACTIVIDADES ANTRÓPICAS
EN EL RELLENO SEDIMENTARIO DEL PLEISTOCENO-TERMINAL/HOLOCENO
DEL ESTUARIO DEL GUADIANA (SW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA)



Basado en:

Based on:

Delgado, J., Nieto, J.M., Boski, T., Albardeiro, L., 2008. Determinación de los valores de fondo regional en sedimentos Holocenos del estuario del río Guadiana (SW de España). *Geogaceta* 44, 235-238

Delgado, J., Boski, T., Nieto, J.M., Pereira, L., Moura, D., Gomes, A., Sousa, C., García-Tenorio, R. Sea-Level rise and anthropogenic activities recorded in the late Pleistocene/Holocene sedimentary infill of the Guadiana Estuary (SW Iberia). *Quaternary Science Reviews* DOI: 10.1016/j.quascirev.2011.12.002 (In press)

**REGISTRO DEL ASCENSO DEL NIVEL DEL MAR Y LAS ACTIVIDADES ANTRÓPICAS
EN EL RELLENO SEDIMENTARIO DEL PLEISTOCENO-TERMINAL/HOLOCENO
DEL ESTUARIO DEL GUADIANA (SW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA)**

Resumen

El presente estudio analiza datos sobre el ascenso del nivel del mar registrado en los sedimentos del estuario del río Guadiana (SW de *España* y SE de *Portugal*) durante los últimos 13000 años calculados desde el presente (13ka *cal. BP*). Para ello, se han combinado nuevos datos de un sondeo de 63m de profundidad, que comprende toda la secuencia sedimentaria postglacial, con la información existente sobre cinco testigos estudiados previamente. Mediante la combinación de indicadores sedimentológicos, geoquímicos y paleontológicos, se propone un modelo de reconstrucción de la evolución paleo-ambiental del sector terminal del valle del Guadiana durante los últimos 13ka, así como, una curva de nivel del mar para el margen SW atlántico de la *Península Ibérica*. La reconstrucción paleo-ecológica basada en los foraminíferos y el desarrollo de un modelo cronológico mediante dataciones con ^{14}C ha revelado un rápido ascenso del nivel del mar desde ca. 13ka, que se interrumpió durante el *Younger Dryas* y posteriormente se reanudó hace 11.5ka. La transgresión marina deceleró en el *Holoceno medio* (ca. 7.5ka) y desde entonces ha continuado su ascenso a una velocidad de $1.2\text{mm}\cdot\text{año}^{-1}$.

Adicionalmente, se analizaron desde el punto de vista geoquímico los sedimentos de dos testigos para evaluar en el registro *Holoceno-Antropoceno* las concentraciones y las posibles fuentes de metales traza asociados al drenaje ácido de minas de la *Faja Pirítica Ibérica*. El análisis de las relaciones metal/aluminio en el registro sedimentario ha permitido calcular las concentraciones de fondo metálico (*background*) a partir de las unidades litoestratigráficas con edades superiores a unos 5ka (es decir, aquellas no afectadas por las actividades antrópicas). Las actividades humanas son esencialmente evidentes a partir de 4.5ka (inicio de la *Edad del Cobre*), momento en que las fuentes antropogénicas de flujos de metálicos predominan sobre las fuentes naturales (especialmente Pb, Co, Ni y Mn, y, en menor medida, Zn, Cu, y Ni). Los factores de enriquecimiento metálico más elevados ($\text{FE}_{\text{Pb}} \approx 2$, $\text{FE}_{\text{Cd}} > 10$, $\text{FE}_{\text{Cr}} \approx 2$, $\text{FE}_{\text{Cu}} \approx 3$, $\text{FE}_{\text{Zn}} = 1.4$) sugieren que la minería se hizo especialmente intensas entre el final de la *Edad del Bronce* y la *Época Romana* (3-1.5ka). Este estudio pone de manifiesto la utilidad de los registros sedimentarios post-glaciales para la reconstrucción de los cambios históricos en la calidad de las aguas y de los sedimentos regionales, discriminando a su vez las fuentes antropogénicas de elementos químicos contaminantes.

Palabras Clave: *Pleistoceno-Terminal*, *Holoceno*, ascenso del nivel del mar, registro geoquímico, Estuario del Guadiana, Faja Pirítica Ibérica

SEA-LEVEL RISE AND ANTHROPOGENIC ACTIVITIES RECORDED
IN THE LATE PLEISTOCENE/HOLOCENE SEDIMENTARY INFILL
OF THE GUADIANA ESTUARY (SW IBERIA)

Abstract

This study reviews data on sea-level rise during the last 13000yr cal. BP (13kyr) as recorded in the estuarine sediments of the Guadiana River (SE Portugal, SW Spain). We combined new data from a 63m-long borehole, drilled through the entire postglacial sedimentary sequence, with information on five previously studied cores. By integrating sedimentological, geochemical and palaeontological proxies, we were able to make a palaeoenvironmental reconstruction of the Guadiana terminal palaeovalley during the last 13kyr and propose a curve of sea-level rise for the SW Iberian Atlantic margin. Our foraminifera-based palaeoecological reconstruction, anchored to a ^{14}C age model, reveals rapid sea-level rise from 13kyr, interrupted during the Younger Dryas and resuming ca 11.5kyr. The pace of marine transgression slackened ca. 7.5kyr and since then has progressed upwards at a rate of $1.2\text{mm}\cdot\text{yr}^{-1}$.

Holocene-Anthropocene sediments from two boreholes were also analysed to assess the timing, levels and sources of trace metals produced by acid mine drainage from the Iberian Pyrite Belt. Study of metal/aluminium ratios through the profiles allowed background metal concentrations to be estimated from lithostratigraphic units older than ca. 5kyr (i.e. unaffected by anthropogenic activities). Human activities are especially evident from 4.5kyr (the beginning of the Copper Age), with anthropogenic sources of metal fluxes prevailing over natural sources (especially Pb, Co, Ni, and Mn, and, to a lesser extent, Zn, Cu, and Ni). Mining activities became particularly intensive between the late Bronze Age and the Roman period (3-1.5kyr), when the highest metal enrichment factors were recorded: $\text{EFPb} \approx 2$, $\text{EFCd} > 10$, $\text{EFCr} \approx 2$, $\text{EFCu} \approx 3$, $\text{EFZn} = 1.4$. This study reveals the utility of postglacial sedimentary records for reconstructing historical changes in regional water-sediment quality and separating natural and anthropogenic sources of geochemical contaminants.

Keywords: Late Pleistocene, Holocene, sea-level rise, geochemical record, Guadiana Estuary, Iberian Pyrite Belt.

1. Introducción

El rápido aumento del nivel del mar que se produjo tras el último máximo glacial (UMG), ha generado decenas de metros de sedimentos verticalmente depositados en los paleovalles fluviales. En particular, el sector final de los valles de ríos con incisiones profundas ofrece excelentes condiciones para la acumulación ininterrumpida y la conservación de registros sedimentarios continuos, en los cuales puede apreciarse la evolución de las condiciones fluviales a estuarino/marinas. Los registros sedimentarios estuarinos suelen contener abundantes elementos datables mediante ^{14}C , por lo que podrían ser una alternativa a las clásicas reconstrucciones del nivel del mar basadas en los registros coralinos como, por ejemplo, los de *Barbados* (Fairbanks, 1989) y *Tabiti* (Bard, 1996; Bard et al., 2010). El proceso de sedimentación costera postglacial en el sector español del *Golfo de Cádiz* ha sido estudiado por varios autores (e.g., Goy et al., 1996; Dabrio et al., 2000; Zazo et al., 2005; 2008). El aumento del nivel del mar postglacial indujo además cambios en los patrones de asentamiento humano (Turney y Brown, 2007), y la adaptación a la transgresión marina (Rolet et al., 2011) ha quedado reflejada en patrones de dispersión y estructuras sociales diferentes (Fa, 2008). Los recursos marinos han supuesto una importante contribución a la dieta humana, especialmente en los últimos 10000 años, momento en el que los recursos terrestres comenzaron a agotarse debido a la sobrepoblación (Cohen, 1977). De hecho, estudios recientes sobre la composición isotópica de huesos ha demostrado la importancia de los recursos marinos en la dieta alimenticia durante el *Mesolítico* (e.g., Fischer et al., 2007; Mannino y Thomas, 2001).

Los humanos probablemente han pasado gran parte del tiempo cerca de la costa debido a las

limitaciones en el transporte y la conservación de los alimentos (Fischer et al., 2007). Datos recientes apuntan a que la principal fuente de alimentación de las poblaciones del *Mesolítico* (8500-5630a cal. BC) en la costa suroeste de Portugal fue una dieta compuesta principalmente por especies marinas que se encuentran en sustratos rocosos intermareales (Dean et al., 2011). Acumulaciones de restos de conchas, algunas de ellas datadas entre 8-7ka cal. BP, reflejan la importancia vital de las fuentes marinas para las comunidades prehistóricas (Bailey y Flemming, 2008), pudiendo ser utilizadas además como indicador de la evolución de la costa (e.g., Pavlopoulos et al., 2010).

Debido a los elevados gradientes geoquímicos y a la dinámica de mezcla de aguas continentales y marinas, los estuarios tienen una gran capacidad para acumular elementos contaminantes derivados de la actividad antrópica, provenientes tanto del área fuente (cuenca de drenaje) como introducidos en el propio sistema estuarino (Weistein, 1996; Sanger et al., 1999; Spencer et al., 2003). Los niveles de contaminación son de particular interés en los ambientes estuarinos debido a que estas áreas son a menudo lugares de intensa actividad humana y animal, jugando un papel fundamental en el mantenimiento de la diversidad ecológica, ya que proporcionan refugio y alimento a numerosas especies (Rae, 1997; Price et al., 2005). Durante milenios, actividades humanas como la tala de bosques, la minería, el vertido de residuos y la metalurgia han acelerado el aporte de metales pesados hacia las zonas costeras. La interpretación de la influencia humana en estos ambientes requiere el conocimiento de las concentraciones naturales de referencia (*background*), que pueden obtenerse a partir del registro sedimentario estuarino preantropogénico.

Los metales traza en la columna de agua tienden generalmente a ser adsorbidos en las partículas finas en suspensión, químicamente activas, que posteriormente son incorporadas a la columna sedimentaria. La sedimentación de estas partículas incorpora al registro sedimentario la historia de las fuentes de contaminación, tanto a nivel local como regional (Hwang et al., 2009). Cuando en los registros sedimentarios existen abundantes elementos datables mediante ^{14}C , éstos pueden proporcionar información temporal para la reconstrucción de los cambios históricos en la calidad del agua, la sedimentación local y del nivel del mar (Hartmann et al., 2005; Cantwell et al., 2007; Baker et al., 2010). En los estuarios afectados por drenaje ácido de mina (DAM), se alteran los procesos naturales de coagulación/precipitación sal-inducida, mediante los cuales los elementos químicos del material particulado suspendido se incorporan a los sedimentos (Stecko y Bendell-Young, 2000). Estos ambientes se caracterizan por elevadas concentraciones de sulfato, metales y metaloides, cuyo comportamiento está controlado por los cambios en las condiciones de pH y de salinidad. Como resultado, estas modificaciones en el comportamiento pueden reflejarse en las características geoquímicas de los sedimentos (Borrego et al., 2004). Los depósitos de sulfuros masivos y la intensa minería asociada de la *Faja Pirítica Ibérica* (FPI, SW de la *Península Ibérica*) han sido ampliamente estudiados. La extracción de minerales de estos depósitos se remonta a la época de los *Íberos* y *Tartessos*, hace unos 5000 años (Davis et al., 2000; Leblanc et al., 2000; Nocete et al., 2005). Las descargas ácidas de estas extracciones minerales a la red fluvial, han dejado inevitablemente una huella química en el registro geológico. Por lo tanto, la geoquímica sedimentaria proporciona una herramienta poderosa para identificar cambios ambientales, ya sean inducidos por causas naturales o antropogénicas. Investigaciones anteriores han demostrado que el estudio de los sedimentos en profundidad puede

ayudar a establecer los efectos de los procesos naturales y antropogénicos en ambientes sedimentarios (van Geen et al., 1997; Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2004; Price et al., 2005; López-González et al., 2006; Chatterjee et al., 2007; Viguri et al., 2007; Hwang et al., 2009).

Existen numerosos estudios que han examinado aspectos de la sedimentación en los sistemas costeros de las proximidades del río Guadiana, el cual atraviesa el último tramo de la FPI (Figura 3.1). Por ejemplo, Morales (1993) y Morillo et al. (2004) proporcionaron datos geoquímicos de sedimentos en la costa de *Huelva*, González et al. (2007) estudiaron los sedimentos en la plataforma del *Golfo de Cádiz*, y Ruiz (2001) realizó una evaluación de los niveles de contaminación del estuario. González-Vila et al. (2003) y Polvillo et al. (2009) presentaron datos sobre marcadores orgánicos geoquímicos para inferir aspectos de la historia de la vegetación, diagénesis de materia orgánica y la posible interferencia antropogénica, así como sobre los cambios climáticos y ambientales (principalmente derivados de los cambios en el nivel del mar) durante el *Holoceno-Antropoceno*.

Históricamente, las aguas de la cuenca baja del río Guadiana han recibido aportes ácidos derivados de la actividad minera (Delgado et al., 2009), por lo que los sedimentos superficiales del estuario contienen importantes niveles de contaminación asociados a esta fuente (Delgado et al., 2010; 2011). Sin embargo, no existen datos detallados sobre el aporte postglacial de metales tóxicos al estuario. Un examen exhaustivo de las variaciones históricas de los elementos contaminantes y el establecimiento de las concentraciones de *background* deberían ser el primer paso para la correcta evaluación del impacto antropogénico en estos ambientes (Mil-Homens et al., 2006). Dichos estudios también pueden proporcionar información valiosa sobre el comportamiento particular de los metales en ambientes estuarinos históricamente afectados por DAM.

Dado que existe un registro sedimentario excepcionalmente largo en el estuario del río

Guadiana, acumulado desde el UMG, el presente estudio tiene como objetivo reunir la información existente sobre la evolución sedimentaria en la zona y proponer la primera curva regional del ascenso postglacial del nivel del mar (ANM) en el Golfo de Cádiz, incluyendo el *Pleistoceno-terminal* y el *Holoceno*. Desde el punto de vista geoquímico,

nuestro objetivo es establecer los valores de fondo de los elementos contaminantes y discriminar entre los aportes naturales y antrópicos de estos elementos en el sistema. Esta información complementará la reconstrucción de los cambios ambientales en la cuenca del Bajo Guadiana propuesta por Fletcher et al. (2007) en base a datos de polen.

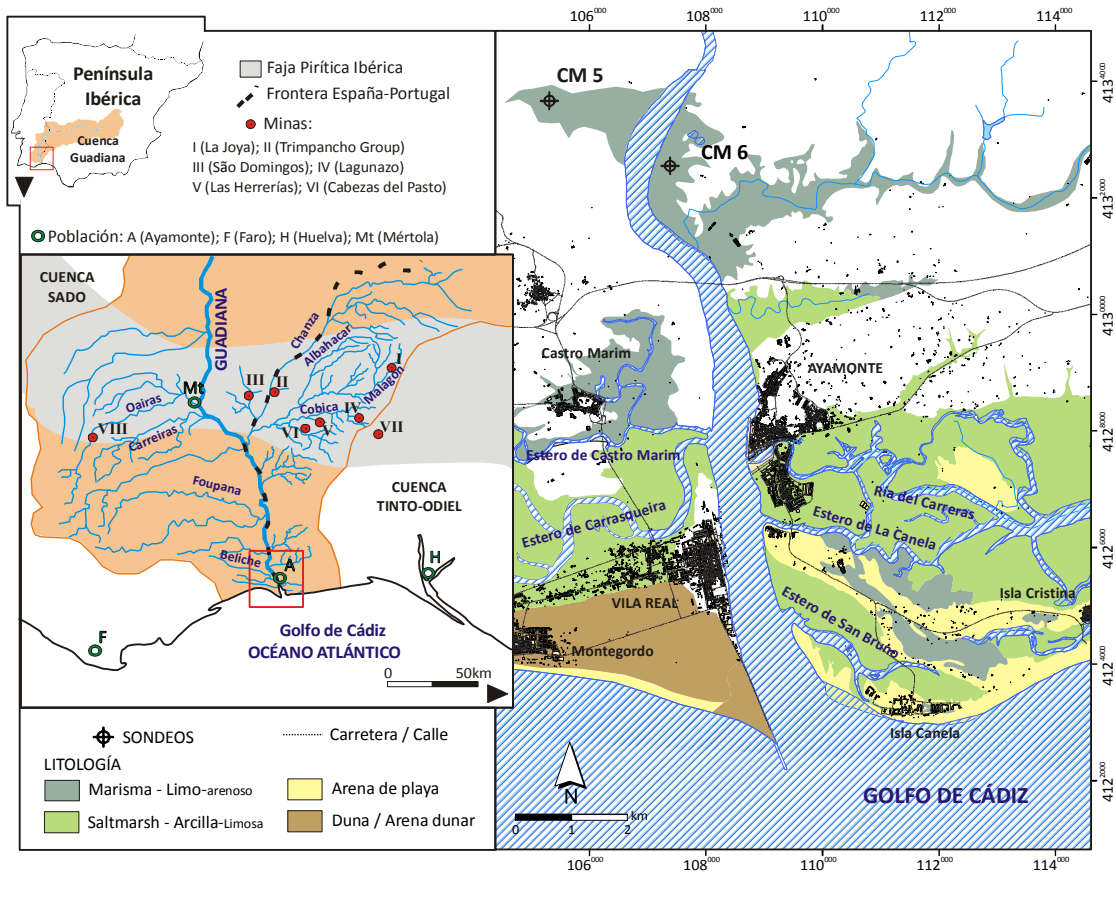


Fig. 3.1.- Mapa del área de estudio, mostrando el contexto geológico y la ubicación de las principales operaciones mineras, así como la localización de los sondeos CM5 y CM6 en el estuario del río Guadiana

1.1. Área de estudio y perspectiva histórica

El río Guadiana es el cuarto río más largo de la *Península Ibérica*, con una longitud de 810km. El último tramo de 200km forma una frontera natural entre *Portugal* y *España*. En términos geológicos, el

estuario se encuentra casi en su totalidad en el *Dominio Central* (FPI) de la *Zona Surportuguesa* (Simancas et al., 2004). Su contexto geológico durante el *Cuaternario tardío* ha sido descrito anteriormente en varios trabajos (e.g., Boski et al.,

2002; Gonzalez-Vila et al., 2003; Boski et al., 2008; Delgado et al., 2009).

Desde el punto de vista geográfico, el estuario del Guadiana abarca una zona de 50km de influencia mareal que se extiende aguas arriba de la desembocadura del río en el *Océano Atlántico* (Ruiz et al., 1996) (Figura 3.1). La profundidad del canal principal estuarino varía entre 2 y 14m, y experimenta un régimen mesomareal semi-diurno, con una amplitud máxima de marea de 3.44m registrada en primavera (Garel et al., 2009).

Una sección esquemática transversal, basada en perforaciones geotécnicas de exploración y perfiles sísmicos, muestra que el paleo-valle del estuario sobre el cual comenzó la sedimentación postglacial era de aproximadamente 600m de ancho y 70m de profundidad unos 8km al norte de la desembocadura (Boski et al., 2002). En contraste con las características del relleno sedimentario de los estuarios de la región (sedimentos blandos no consolidados del *Plio-Pleistoceno* acumulados en extensos y suaves valles resultado de formaciones superficiales: Borrego et al., 1999), el Guadiana presenta depósitos postglaciales y holocenos muy profundos (70-80m), permitiendo un análisis temporal de alta resolución del registro sedimentario (Boski et al., 2002). Para el desarrollo de este estudio han sido utilizados los materiales recuperados mediante dos perforaciones profundas, sondeos CM5 y CM6, que definen una sección transversal de dirección NW-SE 9km aguas arriba de la desembocadura (Figura 3.1).

La FPI, a través de la cual discurre el río Guadiana, es una de las provincias metalogénicas más importantes del mundo, con unas reservas originales de sulfuros de alrededor de 1700 millones de toneladas (Sáez et al., 1999). De acuerdo con las evidencias arqueológicas, la extracción de minerales en la FPI comenzó en el *Tercer Milenio aC*, centrándose principalmente en la producción de cobre (Davis et al., 2000; Leblanc et al., 2000; Nocete et al., 2005). Durante el *Primer Milenio aC*, la plata fue el metal máspreciado. Posteriormente, durante la época romana (2000-

1800 BP), la extracción de plata y oro se desarrolló a mayor escala. Las culturas que sucedieron al *Imperio Romano*, como los *Visigodos* y los *Árabes* (1600-500a BP), esencialmente abandonaron las operaciones mineras (Davis et al., 2000). No fue hasta la primera mitad del siglo XVIII cuando la minería volvió a reanudarse, impulsada por el *Reino Unido* debido a la creciente demanda de cobre y, más tarde, para la obtención de ácido sulfúrico. Estas minas desarrollaron su actividad a gran escala, operando a cielo abierto (van Geen et al., 1997). Los mayores volúmenes de piritita se extrajeron a finales del siglo XIX y en el siglo XX, y fue entrando en declive hasta que finalmente la actividad cesó en la década de los 90.

En el área de estudio destacan por su superficie o por su nivel de producción la mina de “*São Domingos*” en Portugal y las Minas de “*Tharsis*” y “*Las Herrerías*” en España (Figura 1). La evolución de la explotación de “*Tharsis*” fue muy similar a la descrita anteriormente para la FPI. El área minera de “*São Domingos*” ha sido explotado desde el *Calcolítico*, sin embargo, se produjo un notable aumento de las labores mineras a partir de la época romana (Álvarez-Valero et al., 2008). En tiempos mas recientes, la extracción de minerales en “*São Domingos*” fue especialmente intensa entre 1857 y 1966 (Matos et al., 2002), exponiendo el río Guadiana y su desembocadura a una grave contaminación metálica. Por otra parte, la producción de la mina de “*Las Herrerías*” alcanzó su punto máximo en 1880, con la llegada de la empresa británica “*The Bedel Metal and Chemical Co. Ltd.*”, que centró sus esfuerzos en la extracción de piritita en lugar de manganeso. Después de sucesivos cambios en la propiedad que se prolongaron casi un siglo, la actividad minera cesó en 1988. En el auge de la producción, los minerales de alto valor económico de las principales minas de la zona (“*Las Herrerías*”, “*El Lagunazo*”, “*Cabezo del Pasto*” y “*Sardón*”) se transportaban por ferrocarril hasta el denominado “*Puerto de la Laja*” (aguas arriba del área de estudio), para ser exportados por vía marítima.

2. Materiales y métodos

2.1. Datos de las perforaciones

Para el desarrollo de esta investigación se han estudiado las características sedimentológicas y geoquímicas de dos sondeos de testificación profunda: **CM5** (51m de profundidad, 6" de diámetro) y **CM6** (63m de profundidad, 3" de diámetro) (Figura 1). El sondeo CM5 se situó en una zona intermareal de las marismas cerca de la confluencia del "Arroyo Beliche" (Portugal) y el canal principal del Guadiana, mientras que, el sondeo CM6 se ubicó en la parte española del río, sobre una zona intermareal que cubre un banco de sedimentos laterales del canal principal.

La boca de los sondeos descritos en este trabajo, así como la de tres sondeos adicionales (Boski et al., 2002; cuya localización en las marismas del Guadiana se muestra en la Figura 3.2) utilizados en la reconstrucción de la curva local del nivel del mar, están situadas entre 2 y 5cm por debajo de la línea de marea alta viva. Teniendo en cuenta que la máxima amplitud de la marea viva en el estuario es de 3.4m, se asignó una elevación vertical de 1.7m sobre el nivel del mar (NM) a las 5 perforaciones. En general, la recuperación del núcleo de los testigos fue cercana al 90% para sedimentos de tamaño limo-arcilla y al 70% para arena-gravas. Sólo un segmento de 1.3m, probablemente compuesto por materiales de tamaño de grano arena - limo arenoso, se perdió por completo durante la extracción del sondeo CM6.

Antes de la extracción de las muestras para dataciones y análisis químicos, los sondeos fueron fotografiados y se describieron macroscópicamente teniendo en cuenta la litología, la presencia de estructuras sedimentarias y el contenido en microfósiles.

2.2. Muestreo y procedimiento analítico

En Base al modelo crono-estratigráfico establecido previamente para el sondeo CM5 por Boski et al.

(2008), la frecuencia de muestreo geoquímico para ambos sondeos se definió de la siguiente manera: (1) se tomaron muestras cada 20cm en la parte superior (últimos 6m) para caracterizar las variaciones en el contenido metálico influenciadas por la actividad antrópica reciente, (2) se tomaron muestras cada 50cm entre los metros 6 y 12 para caracterizar los posibles cambios ambientales y otras actividades humanas registrados en la cuenca de drenaje del Guadiana, (3) por debajo de 12m de profundidad las muestras fueron tomadas cada 2m para completar la caracterización geoquímica del relleno estuarino y para establecer el *background* de los elementos.

Las sub-muestras para datación, análisis granulométrico y análisis geoquímico se obtuvieron a partir de las secciones circulares de 1cm de grosor obtenidas a las profundidades indicadas. Los sedimentos húmedos se colocaron rápidamente en recipientes de porcelana para su secado en un horno *DIGITHEAT SELECTA 2001245* (150l) a una temperatura nunca superior a 40° C, evitando así que la eliminación de la humedad provocara cambios mineralógicos en las muestras. Las muestras se tamizaron a través de una malla de 2mm. La granulometría de esta fracción fina se determinó con un analizador de tamaño de partículas "*Malvern Mastersizer 2000*©", utilizando una alícuota de los sedimentos suspendida en agua destilada, a la que se le añadió 0.5g de solución anti-floculante (hexametáfosfato de sodio).

Para caracterizar la geoquímica del relleno postglacial del estuario se seleccionaron un total de 50 y 55 muestras de los sondeos CM5 y CM6, respectivamente. Las muestras secas y tamizadas se molieron con un mortero mecánico de ágata por debajo de 63 micras. Las concentraciones totales de los elementos fueron analizados por "*Acme Analítica Laboratories Ltd.*" (Vancouver, Canadá), acreditado bajo la norma *ISO 9002*, a través de su filial italiana ("*ERS srl*", Nápoles). Los elementos mayoritarios y una serie de elementos traza indicativos de posible



Fig. 3.2.- Imagen aérea mostrando el contexto geográfico y la ubicación de todos los sondeos en las marismas del Guadiana

impacto ambiental (es decir, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, y Zn) se determinaron mediante espectroscopía óptica (ICP-AES) y de masas (ICP-MS). Otros parámetros como carbono total (TC) y azufre total (TS) se determinaron utilizando un analizador elemental LECO y la suma de las sustancias volátiles se cuantificó mediante pérdida por calcinación (LOI) a 1050° C.

La precisión analítica fue calculada por los laboratorios Acme basándose en los materiales de referencia certificada DS7 y SO-18. Estos se calibraron para una digestión con agua-regia y determinación por ICP-MS teniendo en cuenta los valores (TILL-4 y LKSD-2, para la digestión de un concentrado HCl-HNO₃) publicados por la Agencia de Materiales de Referencia Canadiense (“CANMET Mining and Mineral Sciences Laboratories Ottawa”, ON, Canada). Además, se analizaron cuatro réplicas para comprobar la calidad del análisis, a partir de las cuales se determinó la

diferencia relativa porcentual, % DRP (Ecuación 1). Los resultados de DRP (Tabla 3.1) obtenidos son razonablemente buenos y cercanos al valor esperado (cero). La mayoría de los valores están por debajo del 0.5%, a excepción de Cr que presenta un valor de 2.14%. En ningún caso existen valores superiores al 5% DRP.

$$* \text{DRP (\%)} = (S-D)/(S + D)/2 \times 100 \quad (1)$$

Donde: S = valor determinado de las muestras, D = valor de los duplicados/replicas.

Los resultados del análisis de la concentración total han sido evaluados mediante la comparación con los materiales de referencia certificados CTDS-1 y CTDS-2 para sedimentos. Las concentraciones medidas de los 29 elementos se superponen, o están muy cerca de los valores de referencia certificados para los estándares (Tabla 3.1). Los rangos de recuperación se calcularon a partir de la Ecuación

Tabla 3.1.- Evaluación de la exactitud de la determinación de concentraciones elementales, mediante el cálculo de la diferencia relativa porcentual (DRP) y la comparación con los valores de los materiales de referencia certificados para sedimentos de corriente CTDS-1 y CTDS 2

	% DRP	CAN STSD-1			CAN STSD-2		
		Valor obtenido	Valor certificado	% Recuperación	Valor obtenido	Valor certificado	% Recuperación
Al ₂ O ₃	0.30	8.67	9.00	96.3	16.0	16.1	99.4
Fe ₂ O ₃	0.33	6.28	6.50	96.6	7.35	7.50	98.0
MgO	0.04	2.16	2.20	98.2	3.15	3.10	102
CaO	0.01	3.66	3.60	102	4.18	4.00	105
Na ₂ O	0.32	1.73	1.80	96.1	1.70	1.70	100
K ₂ O	0.13	1.24	1.20	103	2.13	2.10	101
TiO ₂	0.01	0.64	0.80	80.0	0.73	0.80	91.3
MnO	0.00	0.47	0.50	94.0	0.13	0.10	130
TC	0.05	13.2	12.3	108	1.69	1.60	106
As	0.28	19.8	23.0	86.1	33.3	42.0	79.3
Ba	0.45	585	630	92.9	515	540	95.4
Cd	0.05	0.90	sin dato	-	0.80	sin dato	-
Co	0.24	16.3	17.0	95.9	20.0	19.0	105
Cr	2.14	54.4	sin dato	-	102	sin dato	-
Cs	0.40	1.50	1.80	83.3	10.8	12.0	90.0
Cu	0.10	34.6	36.0	96.1	41.2	47.0	87.7
Ni	0.41	19.3	24.0	80.4	49.2	53.0	92.8
Pb	0.16	37.4	35.0	107	68.5	66.0	104
Rb	0.25	-	3.00	-	95.7	104	92.0
Sc	0.46	12.0	14.0	85.7	14.0	16.0	87.5
Sr	0.32	193	170	114	455	400	114
V	0.15	89.0	98.0	90.8	100	101	99.0
Y	0.20	36.2	42.0	86.2	35.6	37.0	96.2
Zn	0.04	150	178	84.3	193	246	78.5
Zr	0.25	221	218	101	183	185	99.1

Elementos mayoritarios en %, elementos traza en ppm. % DRP (Diferencia relativa porcentual)

2, demostrando que existe una concordancia entre nuestros resultados y los valores de referencia (Tabla 3.1).

$$\text{* Recuperación (\%)} = \frac{\text{Valor obtenido}}{\text{valor certificado}} \times 100 \quad (2)$$

A excepción de Cd y Cr, que no tienen valores de referencia certificados, los porcentajes de recuperación del resto de elementos bajo estudio (Fe, Al, As, Co, Cu, Ni, Pb, y Zn) se encuentran entre el 78.5 y el 105%.

2.3. Escala temporal ¹⁴C y análisis micropaleontológico

Con el fin de establecer un modelo de edad para los perfiles sedimentarios postglaciales se determinaron mediante ¹⁴C las edades de aquellos elementos conservados en los sedimentos susceptibles de ser datados (Tabla 3.2). El orden de preferencia entre estos elementos establecido para la datación fue: materia orgánica autóctona, fragmentos de madera, conchas completas de bivalvos y por último materia orgánica dispersa. Una vez separadas de los sondeos las muestras de materia orgánica fueron liofilizadas

Tabla 3.2.- Información resumida sobre la determinación de las edades de ^{14}C mostrando la edad convencional, $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$, así como el rango de error 2σ y el punto medio expresados en años cal. BP. Las edades de radiocarbono fueron calibradas con el programa CALIB v. 6.0 (Stuiver y Reimer, 2009; Reimer et al., 2009)

Sondeo nº muestra	^{14}C Lab código	Prof cm	edad BP conv. ^{14}C	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ PDB	Rango 2σ	Punto-medio edad cal. BP	Material	Método
CM1								
CM1.7	KIA-13241	787	3360±31	0.64	2984 - 3385	3185	<i>Cerastoderma glaucum</i>	AMS
CM1.1	GX-25447	824	5020±310	1.1	4509 - 6051	5280	<i>Cerastoderma glaucum</i>	b radiom.
CM1.2	GX-25448	1712	6210±220	-25.9	6626 - 7513	7070	peat	b radiom.
CM1.3	KIA-8376	1860	6205±40	2.08	6438 - 6836	6637	<i>Cerastoderma edule</i>	AMS
CM1.4	SAC-1534	2127	7590±100	0.02	7805 - 8312	8059	<i>Cerastoderma angulata</i>	b radiom.
CM1.5	GX-25449	2850	8430±380	1.5	8137 - 10009	9073	<i>Cerastoderma glaucum</i>	b radiom.
CM1.6	KIA-9691	3606	9500±70	na	10165 - 10545	10355	<i>Cerastoderma sp.</i>	AMS
CM2								
CM2.1	Beta-128887	200	3040±100	-27.3	2955 - 3449	3202	peat	b radiom.
CM2.2	Beta-128886	715	5980±160	0.4	5987 - 6782	6385	<i>Acanthocardia tuberculata</i>	b radiom.
CM3								
CM3.1	GX-25421	459	3300±160	25.9	2731 - 3538	3135	<i>Cerastoderma angulata</i>	b radiom.
CM3.2	GX-25452	960	6710±120	1.6	6897 - 7480	7189	<i>Cerastoderma angulata</i>	b radiom.
CM3.3	GX-25453	1452	7080±200	0.7	7159 - 7962	7561	<i>Cerastoderma angulata</i>	b radiom.
CM3.4	GX-25454	2690	9470±250	-22.9	10155 - 11412	10784	wood	b radiom.
CM5								
CM5.0	WK16012	333	3375±39	0.2	2994 - 3413	3204	<i>Scrobicularia plana</i>	AMS
CM5.1	KIA 15211	579	4295±35	na	4153 - 4625	4389	<i>Venerupis</i>	AMS
CM5.6	WK16013	890	6764±45	25.4	7115 - 7443	7279	<i>Cerastoderma glaucum</i>	AMS
CM5.2	KIA 15213	1085	4095±30	na	4027 - 4257	4142	<i>Cerastoderma edule</i>	AMS
CM5.3	KIA15212	1345	7585±35	na	7866 - 8202	8034	<i>Venerupis</i>	AMS
CM5.4	KIA15210	1775	7725±45	na	7999 - 8349	8174	<i>Cerastoderma.sp</i>	AMS
CM5.7	WK 16014	2095	8256±55	25.3	9083 - 9423	9253	wood	AMS
CM5.8	WK 16015	4270	10273±66	25.5	11802 - 12227	12015	wood	AMS
CM5.5	Beta-137110	4767	10990±40	-25.7	12681 - 12989	12835	wood	AMS
CM6								
CM6.1	CNA974	200	830 ± 30	- 28.1	686 - 789	738	organic matter	AMS
CM6.2	CNA975	310	1000 ± 45	- 31	792 - 981	887	organic matter	AMS
CM6.3	CNA976	450	1215 ± 35	30.6	1059 - 1189	1124	organic matter	AMS
CM6.4	KIA30369	1403	6060±50	-25.96	6777 - 7027	6902	peat	AMS
CM6.5	KIA30368	2120	7150±50	-8.36	7455 - 7789	7622	<i>Venus nux</i>	AMS
CM6.6	Beta-282088	5245	11110±40	-28.9	12792 - 13131	12961	wood	AMS
CM6.7	CNA979	5500	11370±50	-46.01	13125 - 13357	13241	organic matter	AMS

para evitar la introducción de "carbono joven" procedente de las bacterias y los hongos que pueden colonizar las partículas del sedimento (Wohlfarth et al., 1998). La materia orgánica dispersa en el sedimento se sometió a un proceso de eliminación de carbonatos y ácidos húmicos y fúlvicos y,

posteriormente se sometió a un proceso de grafitización para la determinación de edades de radiocarbono mediante AMS (espectrometría de masas con acelerador). Las edades obtenidas de todas las muestras fueron calibradas con el programa CALIB v. 6.0 (Stuiver y Reimer., 2009; Reimer et

al., 2009). Adicionalmente, a las muestras de conchas marinas se les aplicó una corrección de 328 años, teniendo en cuenta el efecto de reservorio del mar disponible en la base de datos *CALIB*, con el fin de evitar el efecto denominado “edades aparentes”. Todas las edades de radiocarbono han sido expresadas como el punto medio del intervalo de confianza 2σ (Tabla 3.2) en años calibrados desde el presente (*cal. BP*, expresión en inglés).

Las agrupaciones de foraminíferos del sondeo CM5 han sido descritas en estudios anteriores (Fletcher et al., 2007; Boski et al., 2008). El contenido de foraminíferos bentónicos de un total de 75 muestras fue examinado en el nuevo testigo CM6. Después de decantar los restos de tejido orgánico, las muestras fueron tamizadas a través de mallas de 500 μ m y 63 μ m. Posteriormente, las muestras con un alto contenido de arena se secaron y el sedimento fue rociado con tetracloruro de carbono para separar los foraminíferos por flotación. Las muestras con gran número de foraminíferos se dividieron con un separador de plancton modificado (Scott y Hermelin, 1993) en ocho partes iguales, con el fin de reducir el número total de contajes a 300-400 individuos estadísticamente representativos. Sin embargo, en muestras con pocos foraminíferos identificables, 100 individuos fueron considerados suficiente (Fatela y Taborda, 2002). Las muestras procesadas se examinaron con un microscopio binocular en una bandeja de contaje circular-reticulada. La diversidad de especies se evaluó mediante el *Índice de Diversidad de Shannon (H')*.

En varias muestras también se identificaron y contaron diatomeas, para definir mejor la influencia mareal en el registro sedimentario. Para ello, aproximadamente 1g de sedimento se trató con H₂O₂ y HCl para eliminar la materia orgánica y los carbonatos. Posteriormente, a partir de una solución de *Naphrax*, las diatomeas se pipetearon en portas de vidrio para su identificación y contaje (Round et al., 1990), observándose de 150 a 300 conchas de diatomeas por muestra.

2.4. Análisis estadístico

Para intentar determinar las fuentes de metales en los testigos ha sido aplicado un análisis factorial (AF). Esta técnica, basándose en los niveles de asociación de las variables (metales), ha sido ampliamente utilizada para distinguir las contribuciones de elementos de carácter natural o antropogénico en sedimentos y para determinar los factores que controlan su comportamiento geoquímico en sistemas estuarinos (Ayyamperumal et al., 2006; Covelli et al., 2006; Wu et al., 2007; Katahira et al., 2009). El valor de los factores de la matriz obtenida puede ser mejorado mediante el método de rotación *varimax*, que maximiza la varianza de dichos factores (Kaiser et al., 1958). Esta rotación ortogonal minimiza el número de variables que tienen saturaciones altas en cada factor, por lo que simplifica la matriz de datos y facilita su interpretación.

Los resultados del AF se presentan en términos de: (a) “factores de carga- *factor loadings*”, que muestran las correlaciones que existen entre las variables originales (Jolliffe, 2002), y (b) “valores de los factores- *factor scores*”, que representan la distribución de los componentes principales en el espacio (en este caso, la profundidad).

El análisis estadístico de los datos se realizó utilizando el software *STATISTICA 7.0 (StatSoft, EEUU)*.

3. Resultados y discusión

3.1. Facies sedimentarias

La clasificación de facies sedimentarias en los testigos se basó en el estudio tanto de las características texturales como del contenido de foraminíferos, complementados con el recuento de diatomeas en aquellas muestras que presentaron evidencias de posibles procesos de disolución de los foraminíferos. Debido a las características especiales del área de estudio, donde puede apreciarse una

evolución espacio-temporal hacia un ambiente estuarino, se calculó el “Índice de la Influencia Marina en Foraminíferos” (FIMI) a fin de establecer las condiciones de depósito. El FIMI (Boski et al., 2008) varía entre 1, en ambientes fluviales sin foraminíferos, y 5, en ambientes de estuario abierto en el que los foraminíferos son totalmente calcáreos dominando las especies de plataforma y planctónicas. Los valores intermedios quedan definidos en función de las proporciones entre las especies aglutinadas y calcáreas.

3.1.1. La litología y fauna de foraminíferos: Testigos CM5 y CM6

Los perfiles litológicos de ambos testigos y los gráficos que representan los valores FIMI y los porcentajes de variación de las asociaciones de foraminíferos en el perfil sedimentario CM6 se muestran en la Figura 3.3. La descripción detallada de las asociaciones foraminíferas del testigo del sondeo CM5 han sido descritas por Boski et al. (2008). Ambas secuencias sedimentarias se acumularon sobre una capa basal de grava gruesa-muy gruesa (Unidad-I), depositada por el río Guadiana durante un estadio de nivel del mar bajo “lowstand”. Dicha unidad se encuentra directamente depositada sobre el sustrato Carbonífero (pizarras y grauvacas) a una profundidad de 50.8 y 72.5m en los sondeos CM5 y CM6, respectivamente. Capas similares de gravas basales han sido descritas en otros estuarios del Golfo de Cádiz (Borrego et al., 1999).

3.1.1.1. Descripción del testigo sedimentario del sondeo CM5 (“Arroyo Beliche”)

Unidad-II (48.6-40.8m de profundidad). Transición de facies fluviales a facies de marismas.

FIMI 1 a 2. Las intercalaciones de capas de limo y arena micácea fina en los tres primeros metros de esta unidad son indicativas de la transición de condiciones de sedimentación fluvial a mareal. Los primeros foraminíferos indicativos de una leve

influencia marina se han detectado a una profundidad de 44.9m (*Trochammina* aglutinada, típico de marisma alta). Las características de los sedimentos indican que la transgresión marina puede iniciarse entre los puntos de datación a 47.67 (madera, Tabla 3.2) y 42.7m, donde se obtuvieron edades de radiocarbono de 12835 y 12015a cal. BP, respectivamente.

Unidad-III (40.8-24.5m). Facies de llanura mareal.

FIMI 2. Esta unidad se compone de limos de color gris oscuro en los que se distinguen esporádicas láminas centimétricas con alto contenido en restos de plantas maceradas. En cuanto a la fauna de foraminíferos, existe una baja diversidad, estando dominada toda la secuencia por los revestimientos internos y conchas aglutinadas de *Trochammina* sp.

Unidad-IV (24.5-4.2m). Facies de llanura mareal de estuario abierto.

FIMI 3-4. Esta unidad limosa contiene agrupaciones de foraminíferos muy diversas, lo cual es indicativo de que éste es el tramo de mayor influencia marina en todo el testigo. El co-dominio de *Ammonia beccarii* y *Haynesina germanica*, asociados con *Elphidium* spp. y *Brizalina* spp. (exótica, típica de plataforma), refleja un ambiente estuarino abierto a la libre circulación de aguas de la plataforma.

Unidad-V (4.2-0m). Facies de marismas de estuario confinado.

FIMI 2. Los foraminíferos de este segmento superior del sondeo están dominados por una asociación de *Trochammina macrescens* y *Trochammina inflata*. Los 2m superiores muestran un prominente moteado, probablemente debido a la exposición a condiciones oxidantes. Esta unidad marca la etapa final de relleno del estuario del Guadiana.

3.1.1.2. Descripción del testigo sedimentario del sondeo CM6

Unidad-I (72.2-63.4m de profundidad). Unidad fluvial de gravas.

Sólo los primeros 30cm de la *Unidad-I*, compuestos por gravas gruesas fluviales, pudieron ser recuperados por el equipo de perforación mecánica. Sin embargo, mediante la inserción de una barra de acero en la grava, fue posible establecer el límite inferior de este horizonte fluvial (contacto con el sustrato *Carbonífero* de pizarras y grauvacas) a una profundidad de 72.2m.

Unidad-II (63.4 - 62.5m). Facies de llanura mareal de estuario abierto.

FIMI 5. Unidad limosa de color gris oscuro que contiene abundante fauna bentónica de foraminíferos calcáreos casi en su totalidad, con predominio de *Asterigerinata mamilla* asociada con especies estuarinas como *Ammonia beccarii* y *Haynesina germanica* (<10% del total). Las especies planctónicas representan alrededor del 10% del conjunto e indican un libre intercambio de agua con el ambiente marino. No se recuperaron elementos datables por ^{14}C en este horizonte. Sin embargo, la asociación foraminífera presenta el mayor carácter marino de todo el perfil de la perforación, que parecen indicar un nivel del mar comparable o incluso superior al máximo NM “*highstand*” *Holoceno*. En principio, esta unidad podría ser interpretada como la evidencia de una transgresión marina anterior al “*highstand*” MIS 5e en el registro sedimentario.

Unidad-III (62.5 - 57.5m). Facies fluviales.

FIMI 1. Este horizonte también se compone de sedimentos limosos, pero por lo general de color más claro que la secuencia estuarina subyacente. Existe una total ausencia de foraminíferos en esta sección del sondeo. Aparecen laminaciones intercaladas de limos de color gris oscuro con arenas micáceas de color más claro, resultado

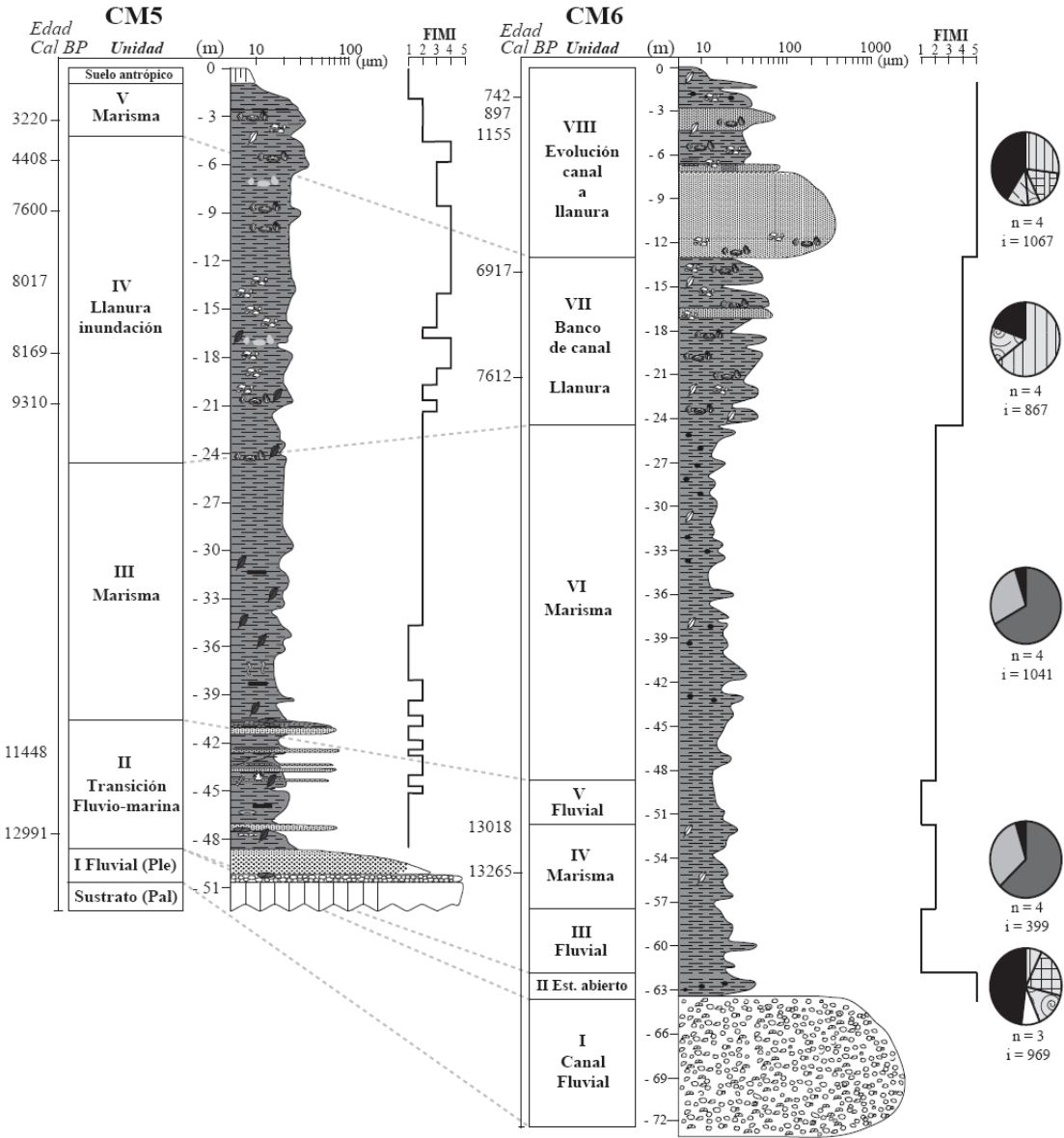
probablemente de la sedimentación en una llanura de inundación adyacente al canal principal del río.

Unidad-IV (57.5-51,8m). Facies de marisma.

FIMI 2. En esta unidad, compuesta por limos finos oscuros, la influencia marina queda firmemente establecida por la presencia de especies aglutinadas de foraminíferos (*Trochammina macrescens*) y por los revestimientos internos de especies calcáreas como *Ammonia beccarii* y *Haynesina germanica*, todas ellas típicas de ambiente mareal. Las diatomeas son muy abundantes en 5 de las 6 muestras estudiadas de la unidad, con un predominio de especies típicas de aguas salobres de ecosistemas litorales (*Nitzschia navicularis*, *Scolioneis tumida* y *Diploneis didyma*). La baja preservación de los foraminíferos y de las conchas de diatomeas (especialmente en la muestra a 53.0m) es, sin duda, debido al carácter ácido (pH=3) de los sedimentos que contienen sulfuros volátiles diseminados. En esta sección han sido obtenidos dos puntos de referencia geocronológicos. A una profundidad de 55.0m la materia orgánica dispersa en el sedimentos proporcionó una edad de 13241a *cal. BP*, mientras que a 52.45m un fragmento de madera de 3cm de espesor que ocupaba la sección completa del testigo reveló una edad de 12961a *cal. BP*.

Unidad-V (51.8-48.8m). Facies fluviales - Facies de marisma alta.

FIMI 1-2. El sedimento dominante en la *Unidad-V* presenta tamaño de grano limoso, láminas de color amarillento-claro y una ausencia total de foraminíferos que atestiguan períodos de exposición subaérea. Sólo se observaron algunas conchas mal conservadas de *Nitzschia navicularis*. El primer metro aproximadamente no fue recuperado en el testigo, pero probablemente estaba compuesto por arena limosa. Las características de la unidad señalan una vez más hacia facies de transición entre un ambiente fluvial y otro de llanura de inundación estuarina, establecido posteriormente durante un período de leve retirada o estabilización del NM. Teniendo en cuenta las edades de ^{14}C obtenidas en la



Leyenda

- Resto vegetal / carbonizado
- Fragmentos de concha
- Moldes internos de conchas
- Bioclastos
- Bioturbación
- Laminación
- Clastos de fango

- Estructuras "Flaser"
- Estructuras en llama
- Diques sedimentarios
- Turba
- Nódulos carbón-vegetal
- Nódulos arcillosos

Litología

- Arcilla
- Limo
- Arena arcillosa / Arcilla arenosa
- Arena limosa / Limo arenoso
- Arena (fina/media/gruesa)
- Grava

Especies Foraminíferas

- Elphidium advenum*
- Hyantesina germanica*
- Trochammina macrescens*
- Planctónicos
- Asteriginata mamilla*
- Ammonia beccarii*
- Revestimientos
- Otras: conchas de especies estuarinas, de marisma y bentónicas

Fig. 3.3 (Página anterior).- Secuencias litoestratigráficas de los sondeos **CM5** y **CM6**. Se muestran las unidades sedimentarias y su significado paleoambiental en base a las características texturales y al indicador de la influencia marina para foraminíferos (**FIMI**). Los gráficos circulares ilustran la distribución de las agrupaciones foraminíferas en el sondeo **CM6**. Por cada unidad sedimentaria se tomaron las 4 especies más representativas para calcular la abundancia media, obteniendo resultados muy similares a los descritos para el testigo **CM5** (ver **Boski et al., 2008**)

unidad subyacente (IV), este intervalo bien podría corresponder al *Younger Dryas (YD)*, como ya propusieron **Fletcher et al. (2007)** para la sección más baja del sondeo **CM5**.

Unidad-VI (48.8-24.5). Facies de marisma.

FIMI 2. Esta unidad está compuesta por limos grises homogéneos (tamaño medio 24 micras) que contienen ocasionales clastos de fango “*mudclasts*” producidos por bioturbación. La asociación de foraminíferos de las 34 muestras analizadas está dominada por la especie aglutinada *Trochammina macrescens* y por las especies calcáreas de ambiente mareal *Ammonia beccarii* y *Haynesina germanica*, de las cuales a menudo sólo se conservan los revestimientos interiores. Las muestras situadas a 41.5, 40.3, 33.3, 28.7m de profundidad carecen de fauna foraminífera, ausencia que se atribuye a procesos de disolución, dado que dichas muestras se sitúan entre intervalos donde los foraminíferos son abundantes.

Unidad-VII (24.5 – 13.5m). Facies de llanura mareal.

FIMI 4. Los sedimentos en este intervalo son ligeramente más gruesos que en la unidad subyacente (41 micras), y se componen de limos arenosos oscuros con abundantes fragmentos de bivalvos. El límite superior de la unidad es erosivo y marca una transición hacia un ambiente de canal de alta energía. La asociación faunística esta dominada por *Ammonia beccarii* y *Haynesina germanica* y en menor medida *Elphidium advenum* y otras especies calcáreas. De techo a muro, H' aumenta desde 1 hasta 2,2 indicando una mayor frecuencia de inundación mareal que en la unidad anterior. En muchas secciones no se encontraron foraminíferos,

debido muy probablemente a la disolución post-deposicional. La observación preliminar de estas secciones, centrada en las muestras situadas a 23.8 y 22.9m, reveló la presencia de diatomeas estuarino-costeras (*Nitzschia navicularis*, *Fragilaria brevistriata*, *Gomphonema parvulum* y *Ephitemia adnata*). Una muestra de materia orgánica dispersa a 19.0m, y una concha de *Cerastoderma* sp. a 14.03m, revelaron edades de radiocarbono de 8235 y 6902a *cal. BP*, respectivamente. Estas cifras obtenidas en el registro sedimentario **CM6** se encuadran en el período final del rápido ascenso del nivel del mar durante el *Holoceno*.

Unidad-VIII (13.1-0m). Evolución de facies de canal a llanura mareal y facies de marisma.

FIMI 1-5. El tamaño de grano de la unidad disminuye desde gravas y arenas gruesas (con fragmentos de conchas) en la parte inferior hasta sedimentos limosos en superficie, indicando la transición una sedimentación de canal hacia un ambiente menos energético de llanura mareal y marismas. En conjunto, la unidad se formó durante la acumulación de una barra de meandro del canal principal estuarino, evolucionando desde un ambiente de mayor energía y profundidad hacia uno somero de deposición intermareal. El emplazamiento del meandro se produjo muy probablemente bajo la influencia del “*Arroyo Pedroza*”, un arroyo efímero, ahora extinto, que una vez drenó un pequeño tributario que desembocaba en el canal principal del estuario cerca de la localización del sondeo. Los foraminíferos, bien conservados en 4 de las 5 muestras analizadas, están dominados por las especies *Ammonia beccarii* y *Haynesina germanica*, acompañadas por *Elphidium advenum*, *Elphidium excavatum*, *Cibicides lobatulus* y

Haynesina depressula. En los tres primeros metros de la sección no se han encontrado foraminíferos, sin embargo las diatomeas, destacando las especies *Nitzschia navicularis*, *Pinnularia borealis*, *Fragilaria brevistriata* y *Navicula cf. Laevissima*, se presentan de forma abundante.

3.1.2. Variaciones del nivel del mar y relleno sedimentario del estuario del Guadiana durante el Pleistoceno-Terminal y el Holoceno

La curva del ascenso del nivel del mar propuesta en este trabajo se basa en 28 edades de radiocarbono de 5 testigos de sedimentos: CM5 y CM6 (Boski et al., 2008; presente estudio) y CM1, CM2 y CM3 (Boski et al., 2002). La mayoría de los elementos datados fueron conchas de bivalvos (19) y el resto fueron turba o sedimentos turbosos, fragmentos de madera y materia orgánica dispersa. Cuando la determinación de antiguos ascensos del nivel del mar con respecto al NM actual se realiza a partir de dataciones de elementos orgánicos o carbonatados recuperados de testigos sedimentarios, existen algunas fuentes de incertidumbre. Excluyendo los movimientos tectónicos recientes (sin evidencias de ellos a lo largo de la margen S continental de Portugal), las cuatro principales fuentes de error y sus respectivos márgenes de incertidumbre se pueden estimar de la siguiente manera: **i)** la elevación de la boca de sondeo con respecto al NM actual: $\pm 20\text{cm}$ (ver sección 2.1), **ii)** profundidad a la cual se recuperó el elemento datado: $\pm 20\text{cm}$ (debido a la recuperación incompleta del testigo), **iii)** la posición de los elementos recuperados de las unidades de llanura y marisma con respecto al NM pasado: $\pm 1,4\text{m}$ (igual al rango actual medio de amplitud marea), y **iv)** posición de los elementos recuperados de las facies de canal con respecto al NM pasado: -5m (igual a la profundidad media del canal mareal principal en la zona de los sondeos). La compactación de los sedimentos no se tuvo en cuenta porque la turba, por lo general el material más propenso a la compactación, prácticamente no aparece en los testigos estudiados, a excepción de

algunas capas de espesor centimétrico. De acuerdo con estudios previos (Boski et al., 2008), la densidad de los sedimentos y por tanto su volumen no cambia significativamente bajo los primeros 20cm de la columna sedimentaria.

La relación lineal edad/profundidad del relleno del paleovalle del Guadiana desde el UMG, para el sondeo CM5, fue establecida por Boski et al. (2008) y se ha completado en este trabajo para el sondeo CM6 (Figura 3.4). La tasa de sedimentación está representada por dicha relación, que parece identificar dos fases diferentes. La primera fase corresponde a un período de rápido ascenso del NM (13000-7200a cal. BP), con una tasa de acumulación de sedimentos de ca. $7.3\text{mm}\cdot\text{año}^{-1}$ para el sondeo CM5 y de $6.6\text{mm}\cdot\text{año}^{-1}$ para el sondeo CM6. En la siguiente fase, desde hace 7200a cal. BP, la tasa de acumulación de sedimentos descendió hasta ca. $1.2\text{mm}\cdot\text{año}^{-1}$ y $2.4\text{mm}\cdot\text{año}^{-1}$ para los sondeos CM5 y CM6, respectivamente. Esta discrepancia en las tasas de acumulación se debe a diferencias en la dinámica sedimentaria y en el espacio de acomodación en las dos zonas de ubicación de las perforaciones. Mientras que la acreción del sondeo CM5 se produjo de forma continua en una zona intermareal protegida, la parte superior del perfil CM6 correspondía inicialmente a facies de canal más profundo, que evolucionaron progresivamente hacia facies de llanura intermareal y de marisma.

Como se ha mencionado anteriormente, la primera unidad estuarina rica en foraminíferos (hacia el muro del sondeo CM6) no proporcionó ningún elemento datable, por lo que fue atribuida al último período interglacial, posiblemente al estadio "highstand" MIS 5e. Las primeras evidencias cronológicas de la influencia marina en el estuario del Guadiana proceden de la datación de materia orgánica diseminada y de un fragmento de madera. Ambas edades, 13241 y 12961a cal. BP, preceden a la primera fase de descenso de las temperaturas del estadio *Younger Dryas* (ca. 12.6ka), que pudo producir un ligero descenso del nivel del mar (Rodríguez et al., 2010). En el margen continental

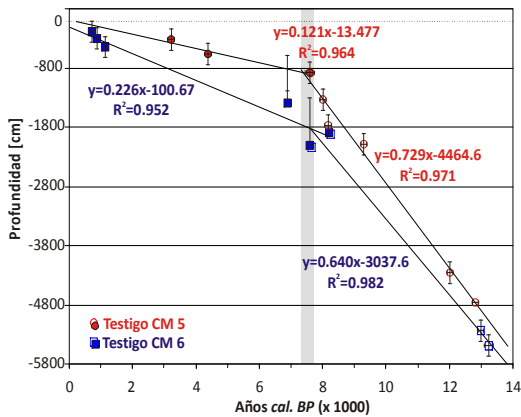


Fig. 3.4.- Modelo cronológico del relleno sedimentario en el estuario del Guadiana (SW de la *Península Ibérica*) donde puede apreciarse la relación detallada profundidad en los sondeos CM5 y CM6

del noroeste español, en la "*Ría de Vigo*", la regresión YD se ha deducido de una discontinuidad sísmica erosiva a 45m de profundidad por debajo del NM actual (**García-García et al., 2005**). Parece que esta breve regresión, no produjo ninguna erosión observable en los registros recuperados del Guadiana, pero sí fue suficiente para impedir el desarrollo de la fauna de foraminíferos salobres durante el depósito de la *Unidad-V*, la cual ha sido clasificada como facies fluvial. En la posición del CM5, cerca de la confluencia del "*Arroyo Beliche*" y el río Guadiana, el paleovalle en ese momento era demasiado somero para permitir la acumulación de sedimentos estuarinos. En consecuencia, los restos vegetales de dicho sondeo, datados con una edad de 12835a *cal. BP*, pertenecen a una fase de sedimentación fluvial caracterizada según **Fletcher et al. (2007)** por un clima más frío y seco que la fase posterior acontecida en la cuenca baja del Guadiana. Las condiciones salobres fueron detectadas en el CM5 cerca del segundo punto de datación, es decir, 12015a *cal. BP*. Esta edad es ligeramente anterior al comienzo de la *Transgresión Holocena*, que, según **Smith et al. (2011)**, comenzó hace 11650a *cal. BP*.

La curva del ascenso del nivel del mar (ANM) presentada en la **Figura 3.5** es una regresión lineal de 2 segmentos basada en 28 puntos de referencia. Los 5 puntos de las facies de canal han sido corregidos añadiéndoles el valor promedio de la profundidad del canal, 5m. El segmento inferior de la línea de regresión (**Figura 3.5**) indica un ANM con un ratio de 6.8mm·año⁻¹ hasta hace aproximadamente 7500a *cal. BP*. El coeficiente de correlación de este segmento ($R^2=0.946$) refleja una tendencia espacial coherente entre los diferentes sondeos, con la excepción del sondeo CM3, en cuyo registro sedimentario las facies de canal son extremadamente dominantes. El fragmento de madera recogido a una profundidad de 26.9m ofrece claramente un valor de datación anómalo, excesivamente viejo, probablemente mucho más antiguo que la superficie activa de los sedimentos en los cuales aparece, por lo que no se consideró en el cálculo de la línea de regresión. El estudio de la posición de puntos indicativos del NM dados entre 8500 y 7500a *cal. BP* (**Figura 3.5**) indica que el NM pudo haber ascendido a un ritmo incluso más rápido que la cifra anteriormente propuesta. De hecho, este período se corresponde con el último pulso de agua de deshielo del colapso del casquete polar *Laurentino* (**Clarke et al., 2004; Turney y Brown, 2007; Hijma y Cohen, 2010**). **Van der Schriek et al. (2007)** documentaron una extensa intrusión de agua salada en el bajo "*Valle del Tajo*" (*Portugal*) durante ese período. Sin embargo, el hecho de que el error en la estimación de la profundidad sea relativamente amplio en 5 de los 10 puntos de datación correspondientes a facies de canal requiere cierta cautela en la interpretación. El período comprendido entre el *Holoceno medio* y el presente fue testigo de un ANM mucho más lento (ca. 1.8mm·año⁻¹), cuyo registro es menos coherente debido a que los espacios de acomodación sedimentaria eran más limitados y la dinámica sedimentaria más compleja fruto de la proximidad de la línea de costa. El depósito de sedimentos terrígenos y de plataforma fue menos continuo y posiblemente interrumpido por eventos erosivos, es

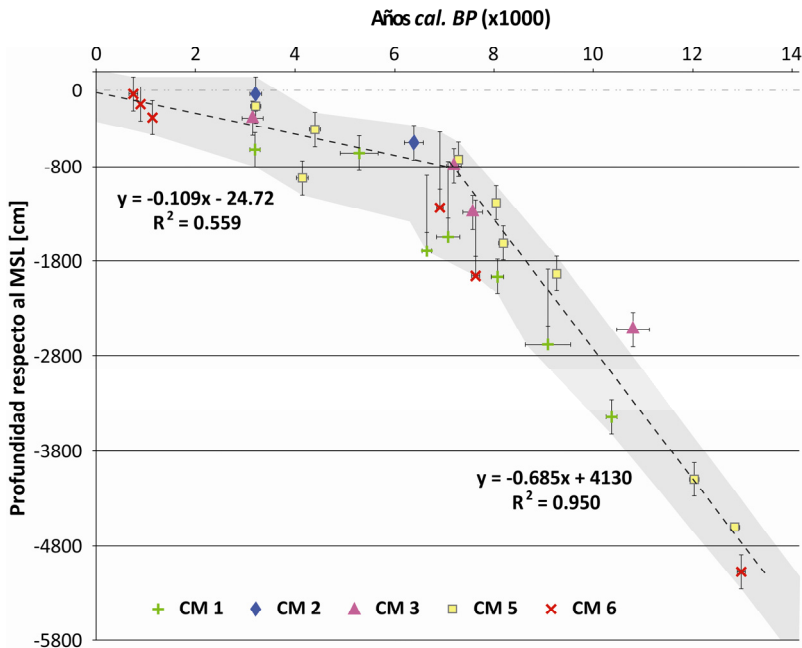


Fig. 3.5.- Líneas de regresión del ascenso del NM establecidas a partir de la relación profundidad-edad en 5 sondeo de testificación: **CM6** este estudio, **CM5** este estudio y **Boski et al. (2008)**, **CM1**, **CM2** y **CM3** (**Boski et al., 2002**). La franja gris indica el margen de error de la posición del NM, teniendo en cuenta las incertidumbres de la datación con ^{14}C y las de la determinación del antiguo NM con respecto al nivel del mar medio (MSL)

decir, cuando el aporte de sedimentos se vio superado por la acomodación (**Stanley y Warne, 1994; Tjallingii et al., 2010**). La tendencia de acreción menos lineal para la última parte del *Holoceno* puede relacionarse con el hecho de que la mayoría de los elementos datados de ese período fueron conchas de bivalvos, que no se muestrearon necesariamente en su posición de vida original.

En general, la curva propuesta (que puede ser descrita con más precisión como un rango) complementa la curva del ANM propuesto por **Dias et al. (2000)** de la parte N de la plataforma portuguesa, la cual se basa en reconstrucciones batimétricas, geomorfológicas y edades relativas, pero con muy pocos datos cronológicos. **Vis et al. (2008)** propuso una curva de ANM para el “*Valle del Tajo*” que coincide con la propuesta en este estudio en el período comprendido entre 8890a *cal.*

BP y la actualidad. Por debajo de esa fecha, la coincidencia no es satisfactoria ya que dicha curva se basa sólo en dos puntos de referencia, cuya posición intermareal se deduce únicamente a partir de la presencia de pirita. En un contexto global, el registro sedimentario del ANM en el Valle del Guadiana tiene gran similitud con el estuario del “*Yangtsé*”, donde **Liu et al. (2010)** dataron la última transgresión postglacial hace 12ka. Sin embargo, la situación del NM que proponen para dicha fecha, ~53-62m por debajo del NM actual, está unos 15m por debajo de nuestra proyección. La curva del Guadiana parece estar de acuerdo con los registros de corales procedentes de Barbados (**Peltier y Fairbanks, 2006**) y Tahití (**Bard et al., 2010**) hasta ca. 11ka *cal. BP*. Entre 11-13ka la línea de regresión en el centro de nuestro rango de error se encuentra sólo 10-12m por encima de los puntos de

referencia datados mediante **U-Th** en *Barbados*, aunque esta diferencia tiende a aumentar con la profundidad. Teniendo en cuenta que no hay evidencia de movimientos tectónicos recientes en la cuenca baja del Guadiana, la diferencia observada entre la tendencia de la curva eustática global del nivel del mar basada en el deshielo de los casquetes polares (**Lambeck y Chappell, 2001**) y nuestra línea puede ser atribuida a la sobreestimación de las edades de algunos puntos de referencia. Este podría ser el caso de los fragmentos de madera y de la materia orgánica dispersa, en los que la sobreestimación puede ser del orden de cientos de años.

3.2. Características geoquímicas

Un resumen de los datos de los elementos analizados en los testigos sedimentarios, incluyendo la granulometría, se muestran en la **Tabla 3.3**. La información completa puede consultarse en las **Tablas A3.1 y A3.2 del Anexo 3**, que muestran las concentraciones de elementos mayoritarios y traza, respectivamente.

3.2.1. Elementos mayores y traza

Debido a su naturaleza siliciclástica, los sedimentos se componen principalmente de SiO_2 y Al_2O_3 , con valores medios de 57.5% y un 16%, respectivamente, seguidos de Fe_2O_3 (5.96%), y Na_2O y K_2O (ambos $\approx 2\%$). El resto de los elementos analizados están presentes en concentraciones promedio por debajo del 2%, alcanzando el valor mínimo de 0.06% el MnO (**Tabla 3.3**).

La concentración media de SiO_2 sugiere una madurez textural moderada de los sedimentos, evidenciada además por una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inferior a 5. Esto es debido al enriquecimiento relativo de filosilicatos ricos en Al que se producen en sedimentos de grano fino a expensas de las fases ricas en Si (**Weltje y von Eynatten, 2004**). Por tanto, una disminución en la proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ está relacionada con una disminución

en el tamaño del grano y, en consecuencia, a una disminución de la madurez textural.

Fe_2O_3 , MnO , K_2O y P_2O_5 en el sondeo CM5 y Fe_2O_3 , MgO , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 en el sondeo CM6 muestran correlaciones moderadamente elevadas con Al_2O_3 (**Tabla 3.3**), lo que sugiere que una gran parte de los elementos mayoritarios están asociados con el grupo de minerales de la arcilla. La falta de una buena correlación entre MnO y Al_2O_3 en el testigo CM6 es una característica importante en la interpretación de la geoquímica de los sedimentos y será ampliamente discutida más adelante.

Las mayores concentraciones de elementos traza se han obtenido para Ba, Zr, Sr y Rb que presentan valores medios que superan los $100\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Estos elevados valores, en el caso de Sr y Rb, están probablemente asociados con fragmentos de conchas, o en el caso del Zr con minerales pesados como el *circón*, muy abundante en los sedimentos de las áreas costeras cercanas (**Fernández-Caliani et al., 1997**). Además, se han encontrado concentraciones moderadamente elevadas de elementos potencialmente contaminantes, principalmente aquellos relacionados con minería en la FPI. Zinc muestra un amplio rango de variación ($29\text{-}87\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y un valor medio de $67.7\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (**Tabla 3.3**). Los resultados obtenidos para Ni también son destacables, presenta una variación de $11.7\text{-}60.7\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y un valor medio de $30\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Cobre, por su parte, oscila entre $9.7\text{-}54\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (media de $26\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Otros elementos entre los que destacan Pb, Co, As y Cr mostraron valores máximos (y medias) de 41.3 (18.7), 39.4 (15.8), 36.9 (14.6) y 27.2 (20.6) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente. Las concentraciones de Cd, valor máximo de hasta $0.6\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (media $0.09\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), también son a tener en cuenta, debido a la alta toxicidad de este elemento.

Cromo, Ni, Pb, Zn presentan correlaciones positivas moderadas ($r > 0.44$) con Al_2O_3 en el sondeo CM5. También se han encontrado correlaciones similares ($r > 0.41$) en el testigo CM6 para As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn. Basándonos en estas correlaciones, podemos afirmar que la

Tabla 3.3.- Estadística descriptiva de los óxidos mayoritarios y los elementos traza analizados en los testigos sedimentarios **CM5** y **CM6**. Elementos mayores expresados en % y elementos traza en mg·kg⁻¹. Granulometría en % de tamaño de grano. **LOI**: Pérdida por calcinación; **TC** y **TS**: carbono y azufre total. **PCC** representa los coeficientes de correlación de *Pearson* obtenidos entre las variables designadas (nivel de significación alpha 0.05)

	CM- 5 CORE _{N=50}							CM- 6 CORE _{N=55}						
	Media	Mediana	Min	Max	SD	PCC SiO ₂	PCC Al ₂ O ₃	Media	Mediana	Min	Max	SD	PCC SiO ₂	PCC Al ₂ O ₃
Arcilla	19.0	18.4	3.73	38.9	5.51	-0.36	0.71	17.4	15.3	4.72	32.6	8.82	-0.38	0.92
Limo	74.6	76.2	15.3	80.5	8.91	-0.39	-0.16	68.5	70.3	34.4	81.2	9.53	-0.27	0.57
Arena	6.37	4.94	0.06	80.9	10.7	0.52	-0.23	14.1	12.7	0.01	58.4	15.3	0.39	-0.88
SiO ₂	57.0	56.7	51.2	67.9	2.87	1.00	-0.44	58.3	58.2	34.5	75.7	6.53	1.00	-0.48
Al ₂ O ₃	16.9	16.7	14.7	20.1	1.36	-0.44	1.00	15.0	14.9	7.1	19.9	3.25	-0.48	1.00
Fe ₂ O ₃	6.34	6.19	4.45	11.1	0.99	-0.66	0.49	5.59	5.45	2.57	8.2	1.42	-0.46	0.89
MnO	0.06	0.05	0.03	0.43	0.06	-0.21	0.51	0.06	0.06	0.03	0.17	0.02	-0.08	0.15
MgO	1.80	1.82	1.35	2.06	0.13	-0.63	-0.05	1.74	1.79	0.67	2.15	0.27	-0.81	0.52
CaO	0.71	0.65	0.07	1.66	0.35	-0.21	-0.43	1.24	1.04	0.25	4.47	0.85	0.54	-0.84
Na ₂ O	2.05	2.16	1.39	2.64	0.37	0.07	-0.70	2.67	2.07	1.44	6.55	1.12	-0.36	-0.56
K ₂ O	2.87	2.82	2.50	3.50	0.24	-0.39	0.97	2.58	2.54	1.37	3.42	0.54	-0.40	0.98
TiO ₂	0.89	0.90	0.79	1.00	0.05	0.41	0.02	0.86	0.88	0.32	1.07	0.14	-0.37	0.65
P ₂ O ₅	0.13	0.12	0.06	0.33	0.04	-0.32	0.51	0.12	0.10	0.05	0.28	0.05	-0.31	0.79
LOI	11.3	11.0	4.90	15.5	1.93	-0.71	-0.23	11.8	10.9	4.60	38.6	4.99	-0.77	-0.16
TC	1.42	1.44	0.14	2.23	0.43	-0.41	-0.49	2.22	1.57	0.62	13.8	2.03	-0.56	-0.38
TS	0.77	0.78	0.03	1.62	0.48	-0.28	-0.60	0.74	0.73	0.08	2.03	0.55	-0.14	-0.55
As	14.8	15.3	1.00	24.7	4.15	-0.48	0.25	14.4	13.5	4.60	36.9	5.03	-0.47	0.55
Cd	0.09	0.10	< d.l.	0.30	0.05	0.04	-0.35	0.09	0.10	<d.l.	0.60	0.09	-0.58	-0.14
Co	16.3	15.7	11.5	28.7	3.17	-0.18	0.26	15.3	15.1	6.50	39.4	4.43	-0.33	0.60
Cr	21.8	22.4	17.6	25.6	2.10	-0.18	0.69	19.4	19.2	6.40	27.2	4.49	-0.64	0.92
Cu	26.9	25.7	16.5	42.1	4.78	-0.01	0.62	25.0	27.1	9.70	54.1	7.84	-0.82	0.67
Ni	32.7	31.5	24.9	60.7	5.80	-0.03	0.47	28.2	30.1	11.7	39.4	6.75	-0.59	0.92
Pb	18.3	17.9	13.9	35.6	3.76	-0.20	0.51	19.3	18.7	11.2	41.3	5.19	-0.52	0.41
Zn	71.7	70.0	55.0	88.0	7.55	-0.06	0.44	63.8	65.0	29.0	87.0	16.2	-0.43	0.95
Hg	0.53	0.52	0.02	3.19	0.56	0.10	-0.34	0.36	0.14	0.02	5.26	0.78	-0.22	0.08
Ba	407	397	351	477	35.5	-0.19	0.81	397	373	244	537	86.8	-0.31	0.95
Be	2.69	3.00	2.00	4.00	0.57	0.09	0.10	2.22	2.00	1.00	3.00	0.71	-0.41	0.74
Cs	7.64	7.80	5.10	9.50	0.90	-0.65	0.82	6.00	5.95	2.00	9.90	2.13	-0.44	0.98
Sc	16.3	16.0	14.0	20.0	1.31	-0.36	0.89	14.3	14.0	5.00	20.0	3.35	-0.63	0.96
Sr	116	115	93.0	144	9.64	-0.17	-0.23	136	129	101.7	216	25.7	0.52	-0.82
Th	13.5	13.4	10.9	16.9	1.17	-0.04	0.43	11.0	11.4	3.40	14.6	2.68	-0.50	0.90
U	3.86	3.70	2.90	8.20	0.99	-0.20	0.54	3.02	3.10	1.20	4.40	0.77	-0.59	0.83
V	120	120	100	151	11.8	-0.34	0.89	112	110	36.0	156	26.4	-0.67	0.94
Rb	127	125	108	165	12.9	-0.37	0.95	110	107	49.6	154	30.1	-0.43	0.99
Zr	218	206	165	315	38.1	0.58	-0.72	220	213	96.5	368	48.8	0.23	-0.09
Y	32.2	31.8	25.6	41.9	3.12	0.28	-0.14	30.2	30.7	11.4	41.6	6.20	-0.64	0.78

TC: Carbono total; TS: Azufre total; SD: Desviación estándar; PCC: Coeficientes de correlación de Pearson

variabilidad de estos metales parece estar estrechamente relacionada con la fracción de tamaño arcilla presente en las muestras, y por tanto con los minerales arcillosos.

3.2.2. Relación entre variables: Análisis factorial

Los tres componentes principales determinados por el análisis factorial explican el 61.3% y 78.5% de la varianza total en las muestras de los sondeos CM5 y CM6, respectivamente. La figura 6 muestra las cargas factoriales (*factor loading*) derivadas de la aplicación del método de rotación *varimax*, y la importancia de dichos factores (*factor scores*) en función de la profundidad. Así, el análisis estadístico proporciona información importante para comprender las relaciones entre los procesos sedimentarios y geoquímicos en el relleno estuarino.

Los factores I, II, III explican el 33.2, 14.9 y 13.2% y el 54.5, 15.3 y 8.7% de la varianza total de las muestras en los perfiles CM5 y CM6, respectivamente. El **Factor-I** se caracteriza por altas cargas positivas (>0.5) para el % de arcilla, Al, Fe, K, P, Mn, Cr, Cu, Sc, Ba, Rb, V y U, así como cargas moderadas (<0.5) para Ni, Pb y Zn en el sondeo CM5. Del mismo modo, en el CM6, dicho factor muestra altas cargas para el % de arcilla, Al, Fe, K, P, Mn, Mg, As, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Sc, Ba, Rb, V y U, y una carga factorial moderada para Pb. Se han obtenido además cargas factoriales negativas en el Factor-I para Si y % de arena, Na, Ca, Sr, CT y ST en ambos sondeos, y para Cd y Hg en el sondeo CM5 exclusivamente. El **Factor-II** muestra una alta carga factorial positiva (>0.5) para Mg, Ca, Na, LOI, CT, ST, Sr y As, además de una carga moderada para Fe en el testigo CM5, mientras que en el caso del CM6 presenta altas cargas para Mg, Na, LOI, TC, TS y Cd. Como en el caso anterior, el **Factor-II** también presenta cargas negativas para el Si y el % de arena. Por último, el **Factor-III** muestra altas cargas positivas entre Mn-Ti, Cd, Co, Ni, y Pb, en menor medida para Cu y Zn en el perfil CM5, e igualmente altas para Mn-Mg, Ti, Co y Pb en el CM6.

Con el fin de explicar la variación de estos factores con la profundidad, sus valores han sido representados en la **Figura 3.6**.

El perfil del **Factor-I** presenta una gran similitud con las variaciones del contenido en arcilla (ver Figura 3), es decir, un drástico aumento de ambos parámetros a una profundidad de 15m y una disminución por encima de 7m de profundidad en el testigo CM6. Esta similitud, junto con las asociaciones entre elementos descritas anteriormente, indica que el **Factor-I** representa principalmente las entradas geoquímicas procedentes de la erosión de los suelos y de la roca madre de la cuenca (**Wu et al., 2007**). Dicha relación también indica la afinidad conocida de los elementos metálicos con el grupo de minerales arcillosos (**López-González et al., 2006**), que, tras el papel fundamental de los oxihidróxidos de Fe y Mn, son también responsables de la retirada de estos elementos del material en suspensión y la posterior deposición en el estuario.

De acuerdo con **Borrego et al. (2004)** la distribución del **Factor-II** muestra una clara asociación con componentes de origen biogénico, tales como LOI, TC, Ca y Sr, además de minerales carbonatados (Ca, Mg, Na y Fe), que pueden incorporar elementos metálicos tales como As, Cd y Cu. Estos minerales carbonatados, como la *siderita* que ha sido observada en el testigo CM5 (**Boski et al., 2008**), podrían formarse a partir de la oxidación de la pirita diagenética debido a que la alta permeabilidad de la *Unidad-III* favorece la circulación del agua subterránea. Este factor muestra la asociación de minerales identificados por **Boski et al. (2008)**, lo que confirma que este proceso debió ocurrir durante la diagénesis. Esto también explicaría la presencia de TS en el Factor-II, el cual juega un importante papel en la química del CaCO₃, ya que dicha oxidación provoca condiciones ácidas locales que facilitan la liberación de metales traza que pueden ser absorbidos por las fases carbonatadas (**Ayyamperumal et al., 2006**) y que, por tanto, tienen un origen claramente asociado con el drenaje ácido de roca (**DAR**) y/o

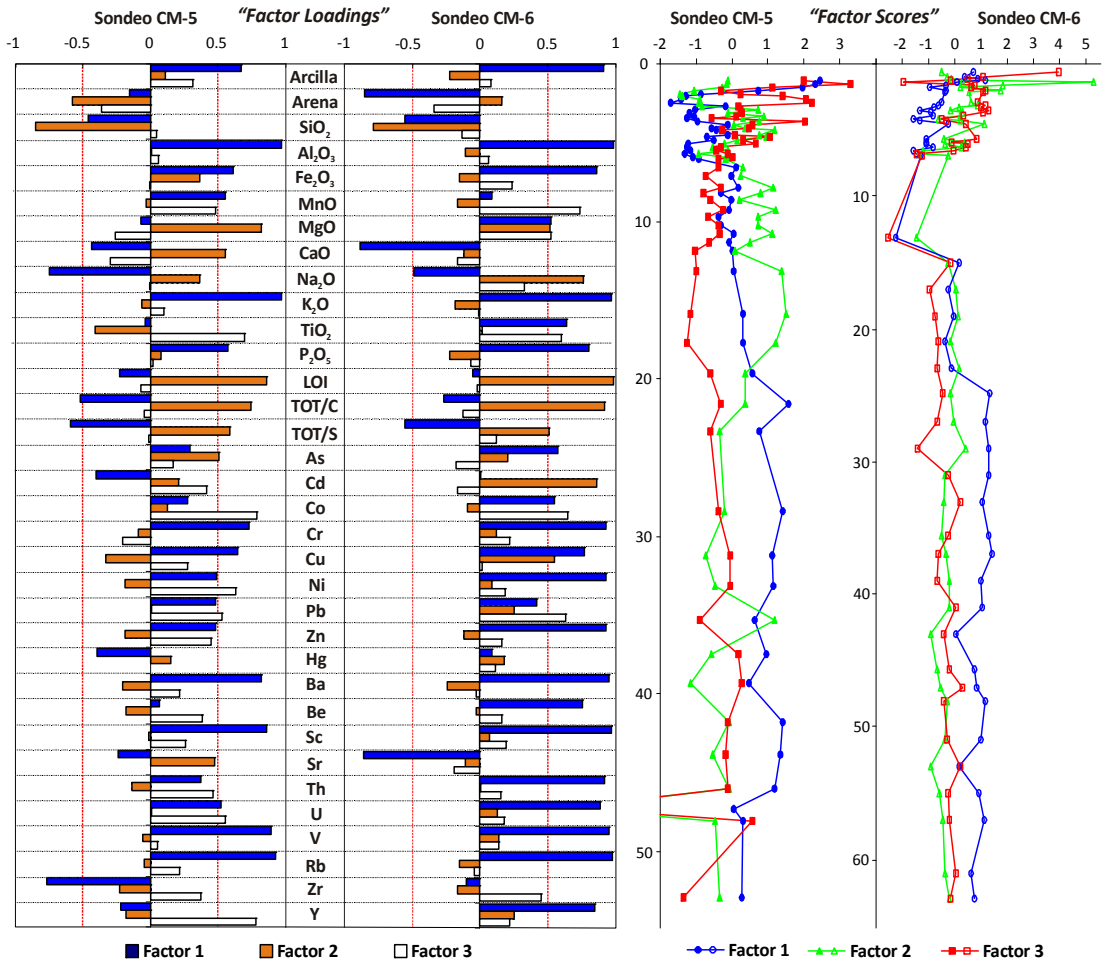


Fig. 3.6.- Resultados del análisis factorial (rotación *varimax*). El diagrama de la izquierda muestra una variación de la carga factorial de los elementos estudiados en los sondeos CM5 y CM6, en la derecha variación de los factores principales (F1, F2 y F3) con la profundidad para cada sondeo

con la oxidación postdeposicional de sulfuros en condiciones ácidas. Los máximos valores del **Factor-II** en profundidad ca. 35m (CM5) coinciden con un aumento en la concentración de Sr. Además, el incremento del valor a más de 20m de profundidad en ambos sondeos podría estar relacionado con el contenido bioclástico, ya que los restos de macrofauna aparecen por primera vez a una profundidad de 24.5m.

Finalmente, la distribución vertical del **Factor-III** muestra una importante asociación de Mn con elementos metálicos tales como Cd, Co, Ni, Pb, y

Zn, y en menor medida Cu (perfil CM5), y con Co y Pb (CM6), hecho que ha sido previamente descrito por otros autores como **Wu et al. (2007)**. Estas asociaciones son muy notables en la parte superior de ambos sondeos (Figura 3.6), lo cual es indicativo del importante papel que desempeña el Mn en la retirada de los metales en el agua durante los últimos 4500a (≈ 6.5 m de profundidad). Como resultado, el **Factor-III** representa a los elementos fuertemente asociados con la actividad humana (minería de Mn) en los tiempos más recientes.

3.2.3. Marcadores geoquímicos e interpretaciones paleoambientales

Para comparar de manera correcta la concentración de un elemento entre diferentes muestras, es necesario compensar los efectos del tamaño de grano mediante la aplicación de una corrección (**Aloupi y Angelidis, 2001**). De lo contrario, en las mismas condiciones de aporte, las muestras de tamaño de grano fino presentarían concentraciones de metales relativamente altas en comparación con aquellas muestras que tuvieran un contenido más elevado de arena. Aunque dicho efecto puede compensarse mediante el establecimiento de una relación entre las concentraciones de metales y la distribución de tamaño de grano de cada muestra, es importante recordar que el tamaño de partícula no es el único factor de control de dichas concentraciones. Por ello, numerosos autores prefieren normalizar la concentración de los metales a otro elemento o componente natural asociado predominantemente con la fracción arcillosa (**Lee y Cundy, 2001**). Entre los componentes que se han propuesto como referencia para la normalización destacan: **Al** (**Bertine y Goldberg, 1977; Carral et al., 1995; Covelli et al., 2006**), **Li** (**Loring, 1991**), **Cs** (**Ackermann, 1980; Grousset et al., 1995**), **Fe** (**Piper, 1971; Blomqvist et al., 1992; Herut et al., 1993; Cobelo-García y Prego, 2003**), y otros como **Sc**, **tamaño de grano**, y **carbono orgánico**. Fe y Al se utilizan a menudo en sedimentos marinos y estuarinos como elementos normalizadores (**Cundy y Croudace, 1996**), dado que son los principales constituyentes de los aluminosilicatos de grano fino a los cuales están frecuentemente asociados los metales (**Loring y Rantala, 1992; Daskalakis y O'Connor, 1995**).

Se han calculado las regresiones lineales con intervalos de confianza del 95% entre Al, Fe, Cs y Sc y los metales, confirmando que los valores obtenidos de R^2 (coeficiente de correlación lineal) cuando se normaliza con Al son superiores al resto (**Figura 3.7**). Algunos ejemplos de estas correlaciones elevadas con Al como las de Fe (0.89),

Co (0.60), Cr (0.92), Cu (0.66), Ni (0.92) y Zn (0.94) se ilustran en la **Figura 3.7**. Por esta razón, y teniendo en cuenta las premisas anteriores se decidió utilizar Al como elemento normalizador (**Aloupi y Angelidis, 2001**). Además, investigaciones previas en el área de estudio (**Delgado et al., 2010**) han demostrado que el aluminio y los metales pesados están fuertemente asociados con la fracción arcilla de los sedimentos superficiales del estuario, al igual que en las aguas superficiales de la cuenca de drenaje (**Delgado et al., 2009**). Se han determinado correlaciones moderadas entre Al y As (0.55), mientras que los valores más bajos de R^2 se obtuvieron para Pb (0.41) y Cd (0.22).

La **relación-ratio M/Al** (metal normalizado con respecto a Al) puede ser utilizada como un indicador de los cambios naturales o antropogénicos en el registro sedimentario postglacial. Las variaciones temporales en las concentraciones de elementos preferentemente asociados con la oxidación de los depósitos masivos de sulfuro (e.g., Fe, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) basadas en este ratio se muestran en la **Figura 8**. Así, variaciones significativas de M/Al de diversos elementos metálicos, evidentemente reflejan cambios en el ambiente de depósito de los sedimentos. Los datos sugieren que la *Unidad-I* en ambos testigos es el legado de un antiguo régimen fluvial que tuvo lugar durante un “lowstands” pasado (unidades equivalentes en otros estuarios del *Golfo de Cádiz* han sido descritas por **Dabrio et al., 2000**). Las unidades *II* y *IV* de los sondeos de testificación CM5 y CM6, respectivamente, parecen corresponder a la etapa inicial del relleno sedimentario estuarino de la *Península Ibérica* tras el UMG. Una litología dominada por capas intercaladas regulares de limos compactos en la *Unidad-II* (CM5) y *III* (CM6), sugiere que estas unidades pudieron depositarse en la etapa inicial de un ambiente intermareal. El cambio en las condiciones de sedimentación es menos evidente en el testigo CM6, aunque las unidades *II* a *V* tienen características sedimentológicas similares a otros depósitos descritos para la transición marino-fluvial.

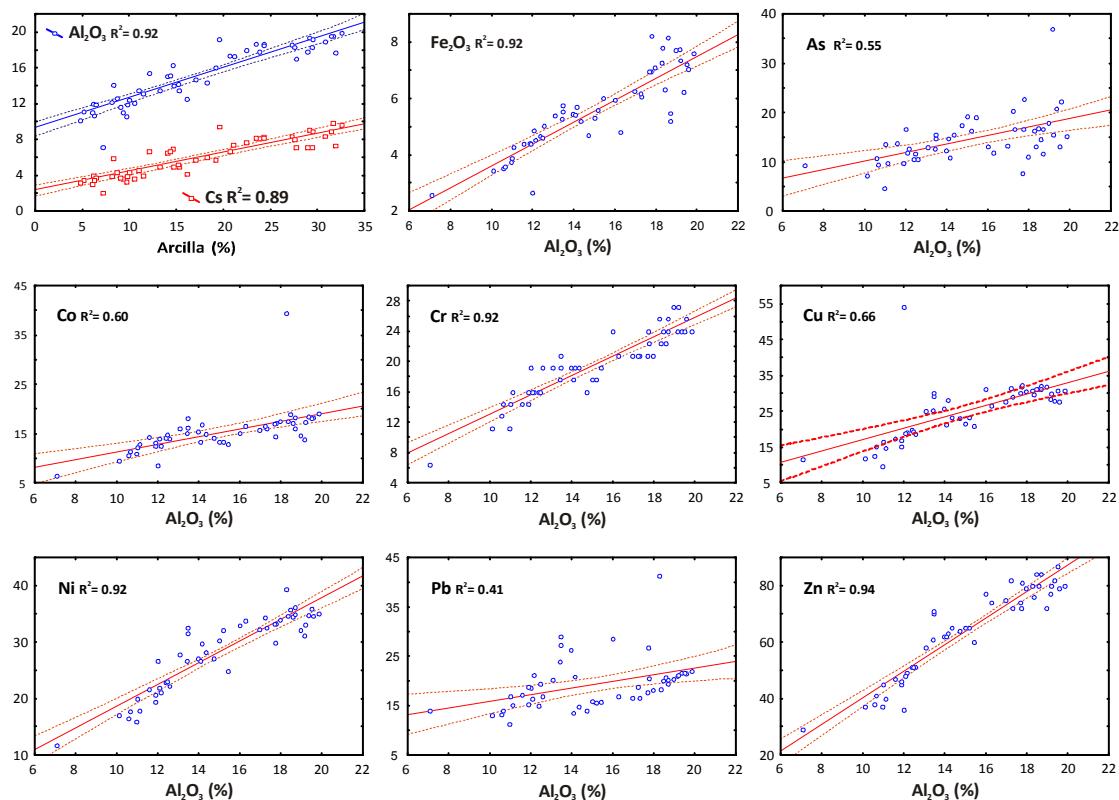


Fig. 3.7.- Variación de Al y Sc con respecto al porcentaje de arcilla (primer gráfico) y relación entre el Al y varios metales (el resto de los gráficos) en los registros sedimentarios **CM5** y **CM6**. Se muestran las líneas de regresión y los intervalos de confianza al 95%. Los elementos principales se expresa en % y los elementos traza en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Desde el punto de vista geoquímico, la transición de una sedimentación netamente fluvial a una sedimentación mixta marino-fluvial ha quedado registrada mediante significativas variaciones en la concentración de Fe, As, Cd, Co y Pb, que tienden a disminuir drásticamente, al igual que algunos elementos de naturaleza bioclásticas como Sr e Y. Por el contrario, el ratio M/Al toma valores máximos y tienden a aumentar para Cr, Cu, Ni y Zn (**Figura 3.8**), asociados a su vez a otros elementos como Ba y Ti, de clara naturaleza litófila.

La mayoría de los elementos analizados no varían significativamente en función del ratio M/Al en la zona central de ambos perfiles (12-41m en el CM5- Unidades *IV* y *V*- y 13-47.5m en el CM6 - Unidades *VI* y *VII*-), a excepción de As, que oscila

de forma significativa a lo largo de todo el registro. Las agrupaciones de foraminíferos bentónicos asociadas con una gran cantidad de conchas de bivalvos y de polen de plantas halófitas (**Fletcher et al., 2007**), indican claramente que la *Unidad-IV* del CM5 se depositó en una zona intermareal que evolucionó desde una llanura mareal a un ambiente de marisma (*Unidad-V*). El aumento en el contenido faunístico en función de la profundidad se correlaciona bien con la variación en la relación Sr/Al, que aumenta drásticamente a partir de una profundidad de 20m (Sr/Al=6) hacia la superficie (9). Del mismo modo, Sr presenta un pico significativo coincidiendo con la única variación notable de Fe en todo el sondeo CM5. Esta covariación de elementos, asociados en el **Factor-II**

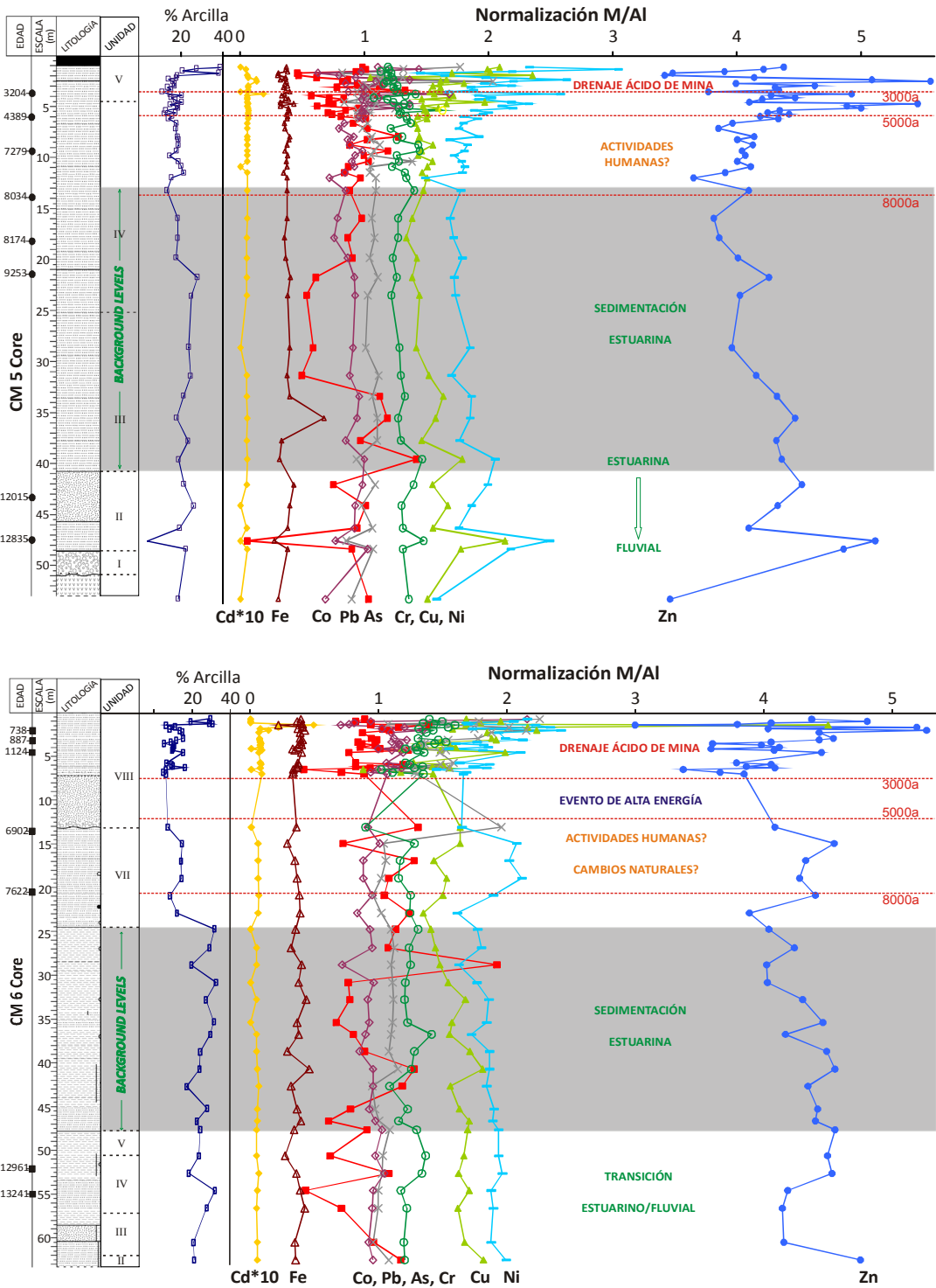


Fig. 3.8.- Variación con la profundidad de las concentraciones normalizadas a Al_2O_3 de Fe, Mn, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn a lo largo de los sondeos CM5 y CM6. También se muestran el registro sedimentario simplificado así como los posibles procesos naturales y antrópicos acontecidos en el medio para las unidades estudiadas

(véase la sección 3.2.2), podría ser, como ya se ha mencionado, el resultado de la oxidación postdeposicional de los sulfuros, que crea condiciones de pH ácidas, favoreciendo la liberación de metales (Fe, As y Cu) y la corrosión de elementos carbonatados (Ca, Sr y TC). Ambos fenómenos han sido documentados por **Boski et al. (2008)** en el sondeo CM5. La *Unidad-VI* del testigo CM6, presenta un comportamiento geoquímico similar al descrito para las unidades anteriores del CM5, es decir, sus características litológicas definen un ambiente típico de baja energía (ambiente de sedimentación estuarina). En la parte superior de la *Unidad-VII* (desde 24.5m en el sondeo CM6) se hace evidente un nuevo aumento en la proporción Sr/Al, coincidiendo con la máxima abundancia de fragmentos de conchas y el tamaño de grano sustancialmente más grueso de los sedimentos acumulados en una "point bar" (ver Figura 3.3).

Finalmente, desde los 12m de profundidad hasta la superficie en ambos núcleos (desde ca. 7800a *cal. BP*), se observan variaciones sustanciales en los ratios M/Al de la mayoría de elementos. En términos generales, todos los elementos relacionados con la explotación de sulfuros masivos tienden a aumentar hasta después de la época romana (ca. 1800a *cal. BP*). Teniendo en cuenta que estudios previos sobre marcadores bioquímicos revelaron sólo una tenue asociación de éstos con las fluctuaciones del NM en el registro sedimentario del Guadiana (**González-Vila et al., 2003**), es probable que la variación de los flujos metálicos se asocie con actividades antropogénicas, tales como la tala de árboles, la agricultura y, principalmente, la actividad minera en la FPI. En este contexto, el tamaño de grano grueso de los sedimentos y los abundantes fragmentos de conchas de bivalvos en la base de la *Unidad-VII* y horizontes intercalados de arenas medias y gruesas en la *Unidad-VIII* (CM6), sugieren que estas unidades fueron depositadas en condiciones cada vez más energéticas durante el período *Neolítico*. El aumento de la tasa de descarga sedimentaria en la zona costera S de Portugal también ha sido observado por **Chester y James**

(1991) y **Allen (2003)**, quienes sugieren que una disminución de la zona intermareal estuarina a nivel local se produjo durante una etapa aluvial "alluviation" en el *Holoceno terminal*. Dichos autores atribuyen este proceso a las causas antropogénicas anteriormente mencionadas, las cuales están ampliamente documentadas y apoyan la idea de que esta unidad podría ser el resultado de la ocupación neolítica en el SW de la *Península Ibérica*. Análisis palinológicos en yacimientos arqueológicos neolíticos ponen de manifiesto que desde el *Neolítico medio* hace ca. 6000a, la intervención humana en los bosques de Extremadura (al norte de la FPI) produjo la evolución del paisaje hacia uno tipo sabana, similar al que actualmente se denomina "dehesa". Siguiendo las afirmaciones de **Stevenson y Harrison (1992)** y **López-Sáez et al. (2005)** este tipo de paisaje pudo haberse extendido hacia el sur de *Huelva (España)*, y hacia las provincias del *Algarve* y del *Alentejo (Portugal)*. Apoyando esta teoría, estudios recientes en el sondeo CM5 (**González-Vila et al., 2003**) indican que una significativa disminución en la presencia de biomarcadores lipídicos, puede ser interpretada como consecuencia de la pérdida de masa forestal durante el período *Neolítico*. Adicionalmente, el inicio de la actividad minera en la FPI durante el *III Milenio aC* (**Nocete et al., 2005**) también resulta en un incremento en la relación M/Al en el registro estratigráfico de los últimos 5000 años (metros superiores de ambos sondeos), hecho que será ampliamente discutido en la siguiente sección.

3.2.4. Registro sedimentario de metales pesados: background y factores de enriquecimiento

Las variaciones en la relación M/Al y las características litológicas a lo largo del registro sedimentario continuo postglacial de 13ka en el estuario del Guadiana (testigos CM5 y CM6) han permitido estimar las concentraciones metálicas de fondo (*background*) a partir de las unidades litoestratigráficas no afectadas por actividades antropogénicas. Estos valores son necesarios para

evaluar si un elemento presente en el medio tiene un origen natural o se deriva principalmente de las actividades antropogénicas (Liu et al., 2003). En base a las interpretaciones paleoambientales y litológicas, se consideró que las unidades IV-III (12-41m, CM5) y la Unidad-VI (24.5-47.5m, sondeo CM6) son claramente el resultado de una sedimentación muy homogénea típicamente estuarina, y además, no afectada por las actividades humanas. Por tanto, estas unidades son las idóneas para obtener los niveles naturales de concentración metálica, permitiendo obtener los valores de *background* (Tabla 3.4) a partir de las concentraciones medias de los elementos analizados en dichas unidades.

Tabla 3.4.- Estadística descriptiva de las concentraciones de los elementos químicos de las unidades sedimentarias seleccionados para el cálculo de los niveles de fondo metálico natural (*Bkd.* background) para el estuario del río Guadiana. Los elementos mayoritarios se presentan en % y los elementos traza en mg.kg⁻¹

	Testigo CM 5			Testigo CM 6			<i>Bkd</i>
	Min	Max	Media	Min	Max	Media	
Al ₂ O ₃	16.3	19.0	17.8	14.7	19.9	18.6	18.2
Fe ₂ O ₃	5.54	11.1	7.05	4.70	8.22	6.97	7.01
MnO	0.04	0.17	0.07	0.04	0.11	0.06	0.06
TiO ₂	0.79	0.96	0.86	0.82	0.95	0.88	0.87
As	9.20	24.7	15.5	13.1	36.9	19.5	17.5
Cd	0.01	0.10	0.09	0.01	0.10	0.07	0.08
Co	12.0	18.1	15.7	13.8	19.1	16.9	16.3
Cr	20.8	25.6	23.4	16.0	27.2	23.4	23.4
Cs	7.40	9.50	8.33	5.70	9.90	8.63	8.48
Cu	23.6	31.2	26.6	23.0	32.3	29.4	28.0
Ni	24.9	36.6	31.9	27.1	35.9	33.4	32.6
Pb	16.3	21.1	19.0	14.0	22.0	20.4	19.7
Zn	61.0	83.0	73.4	64.0	87.0	79.4	76.4
Ba	373	473	422	409	518	481	452
Rb	123	145	133	111	154	144	139
Sr	102	133	114	102	120	112	113
V	113	136	124	96	147	136	130
Zr	167	217	190	174	325	211	201
Y	27.8	34.4	30.7	33.2	36.9	34.9	32.8
Bkd: Background							

Con el fin de analizar el impacto de las actividades humanas en los últimos 8000 años, el enriquecimiento metálico o factor de enriquecimiento (FE) de los sedimentos se determinó utilizando la Ecuación 3:

$$*FE = ([M]/[N])_{muestra} / ([M]/[N])_{background} \quad (3)$$

Donde: [M]_{muestra}=concentración de metales de la muestra estudiada, [M]_{background}=fondo local o regional, [N]_{muestra}=concentración del elemento normalizador para cada muestra, y [N]_{background}=concentración del elemento normalizador en el fondo geoquímico. (Ver Tabla A3.3, Anexo 3).

El coeficiente FE, frecuentemente utilizado para estimar el impacto antropogénico en ambientes estuarinos (Chatterjee et al., 2007; Hwang et al., 2009), permite comparar la concentración de un determinado elemento con la concentración esperada, si las contribuciones antropogénicas de este elemento son retiradas del sistema, es decir, con el *background*. Así, existen entradas antropogénicas de metales cuando la concentración normalizada de una muestra es más elevada que el nivel de fondo geoquímico, es decir, cuando FE>1 (Hwang et al., 2009).

Analizando la variación del FE en función de los períodos cronológicos (Figura 9), se puede apreciar como el aporte antropogénico de metales en el estuario durante el *Neolítico* (A en la Figura 9) fue prácticamente inexistente hasta el final de este período, momento en el que según Azevêdo y Gonçalves (2009) tuvo lugar un aumento de la erosión, probablemente asociado con el máximo climático del *Holoceno* (ca. 7000a cal. BP). No obstante, el aumento de los FE (Figura 10) registrado en los elementos asociados a las rocas básicas (comunes en el área de estudio), aunque prácticamente despreciable, podría estar relacionado con las actividades humanas derivadas de esta etapa de clima favorable. De hecho, de acuerdo con las interpretaciones sobre datos de polen de Chapman (2008), el óptimo climático pudo favorecer la proliferación de asentamientos en la provincia de

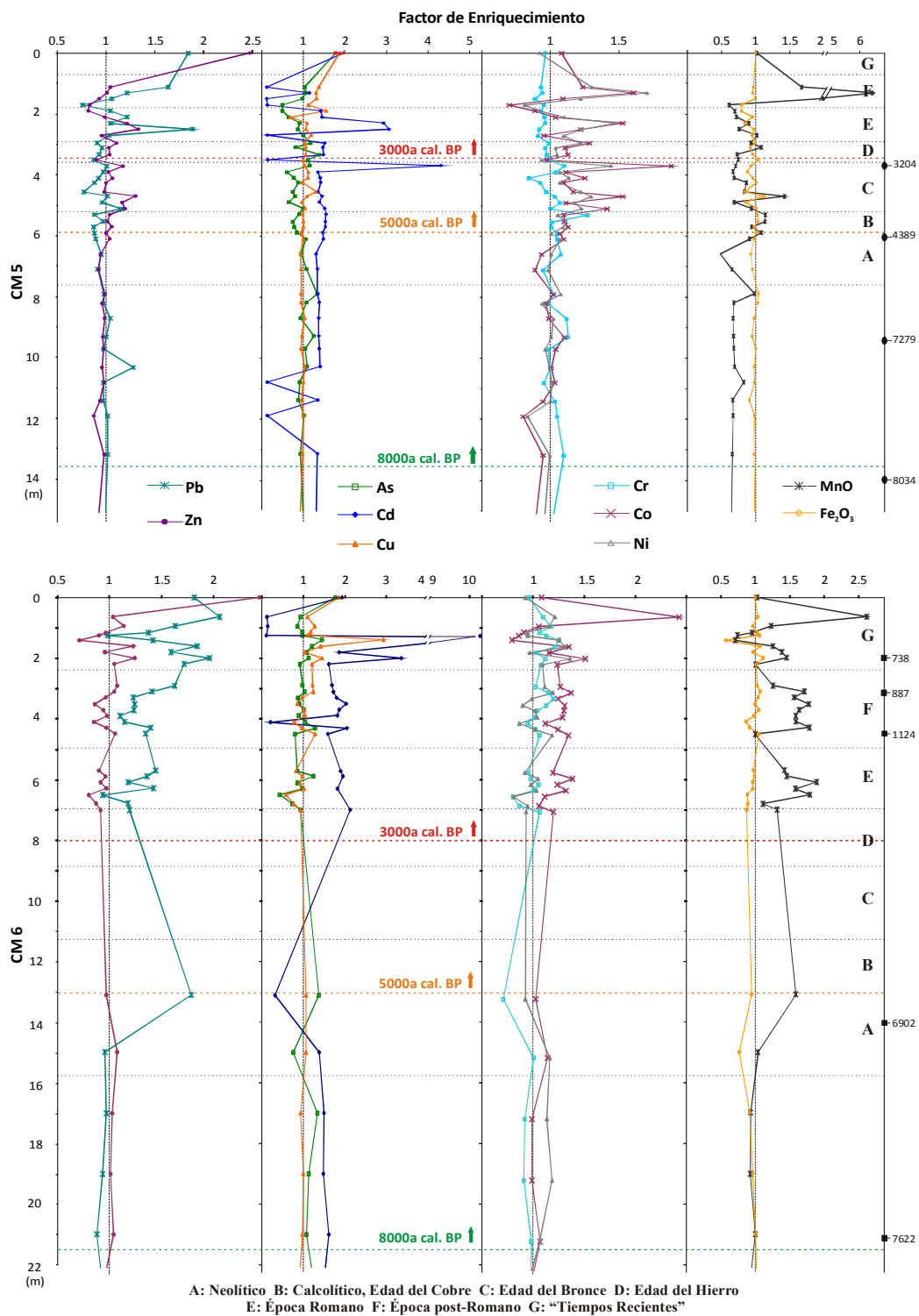


Fig. 3.9.- Perfiles verticales de enriquecimiento metálico (FE) de Fe, Mn, y metales traza en los registros CM5 y CM6 del estuario del Guadiana, mostrando el comportamiento de los elementos en los diferentes períodos históricos

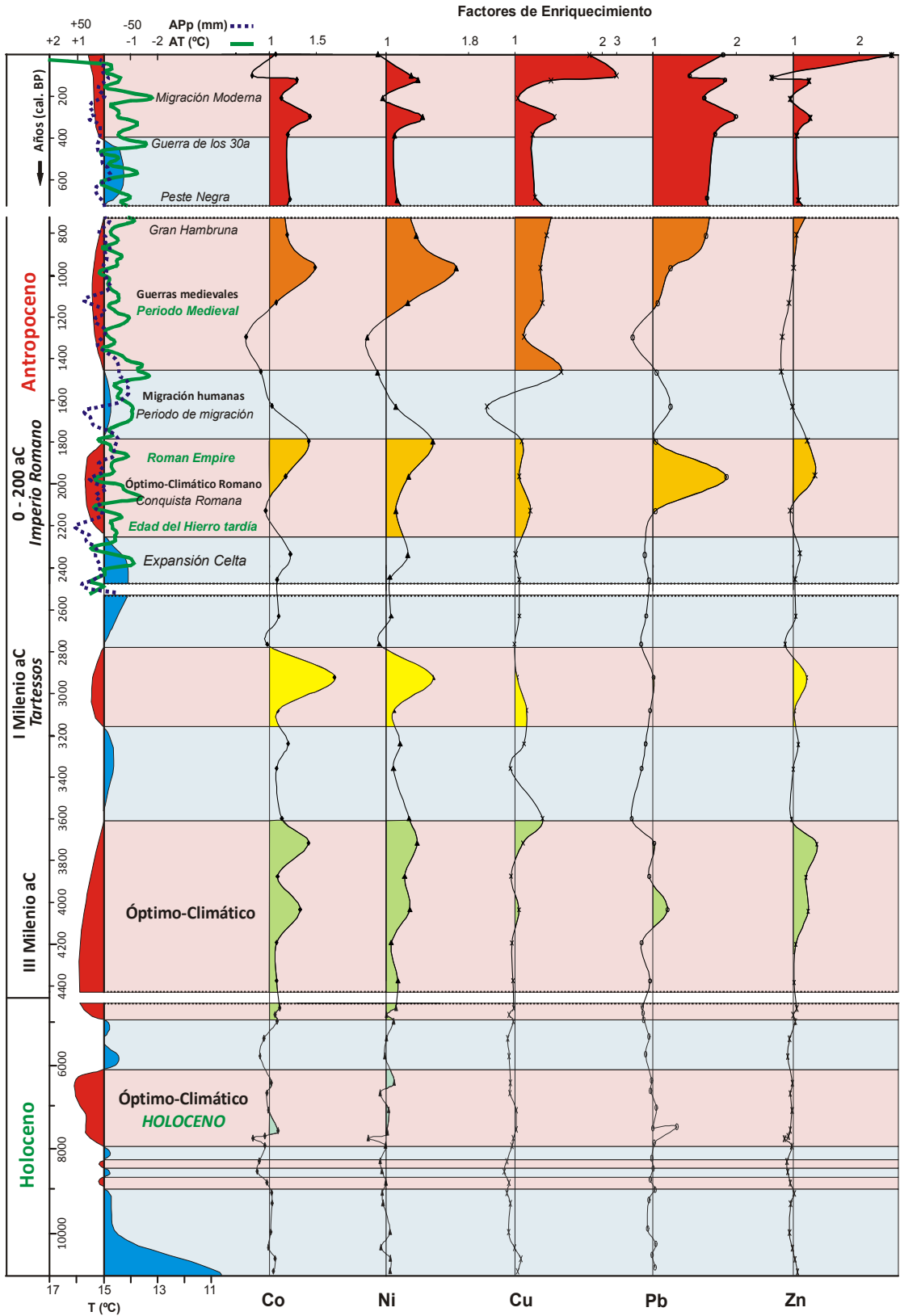
Huelva con la construcción de las primeras fortificaciones y de cultivos de vid. Este desarrollo podría haber conducido a una deforestación selectiva, incrementando la erosión de la roca madre de la cuenca baja del estuario del Guadiana. Los primeros indicios de contaminación a escala local o regional de algunos metales en el *Holoceno terminal* (e.g., Cu, Pb y Hg) han sido ampliamente vinculados a la primera fase de la agricultura y la metalurgia en *Europa* durante el *Neolítico* (ca. 5800a *cal. BP*) y a la posterior *Edad del Bronce* (ca. 4500a *cal. BP*) (Shotyk et al., 1998; Kalis et al., 2003; Turney y Brown, 2007; Thevenon et al., 2011).

Como se ha mencionado, la extracción de minerales en la FPI comenzó en el *Tercer Milenio aC* (e.g., Nocete et al., 2005), y más concretamente durante la denominada *Edad del Cobre* (B en la Figura 3.9). Estos inicios de la minería a pequeña escala han dejado constancia en el registro sedimentario. Como se muestra en la Figura 3.10, una consecuencia directa de estas primeras extracciones pudo ser el aumento de la concentración de metales sulfurosos (Cu, Pb y Zn). Además, dicho incremento en el contenido de metales pesados, se reflejó en un aumento en los FE de elementos litogénicos (Co, Cr y Ni), probablemente relacionado con el desarrollo de los primeros asentamientos en áreas mineras y las actividades humanas asociadas, tales como la agricultura y la deforestación. Los yacimientos arqueológicos de los asentamientos de “João Marques” en Portugal (Gonçalves, 1987) y de “Cabezo Juré” en España (Nocete y Linares, 1999) datan de este periodo y aportan pruebas evidentes de la metalurgia durante la *Edad del Cobre*. La Figura 3.9 muestra un aumento generalizado de los FE para Mn, Co, Cr y Ni (valores de FE>1) en el sondeo CM5 hasta el final de la *Edad del Cobre*, mientras que elementos como Pb y Zn presentan un comportamiento muy similar, alcanzando valores de FE=1.2. Del mismo modo, se han registrado valores de FE>1 en el sondeo CM6 para Co y As, mientras que los valores más altos, cercanos a EF=1.5, se

obtuvieron para Pb y Mn. Estudios recientes sobre isótopos de Pb (Nocete et al., 2008) proporcionan evidencia de la explotación del yacimiento de *Tharsis* (véase la Figura 3.2 contexto regional) ya en esta época, la cual requirió incluso minería en profundidad. Se cree que estas extracciones pudieron provocar un impacto ambiental a gran escala, debido al aumento de la erosión asociada a la deforestación, y la contaminación de las zonas mineras, que derivaron en un impacto metálico en los ríos y estuarios de *Andalucía* occidental. Aunque se ha encontrado pocas evidencia de la contaminación en los depósitos sedimentarios fluvio-estuarinos del SW de *Andalucía* durante la *Edad del Cobre*, es cierto que el registro sedimentario del Guadiana muestra un incipiente aumento de elementos como Co, Cr y Ni durante este período.

Durante la media *Edad del Bronce* (3800-3200a *cal. BP*), los trabajadores del metal ibéricos se iniciaron en la fundición de la plata. Los restos más importantes en extensión de esta época (escoria de fundición) se han encontrado alrededor del área minera de “Riotinto” (Pérez-Macías, 1996). De hecho, en el *I Milenio aC*, coincidiendo con un óptimo climático (Según Dansgaard et al., 1969 y Schönwiese et al., 1995), el registro sedimentario muestra un aumento significativo de Co y Ni, acompañado de un aumento moderado de Cu y Zn

Fig. 3.10 (Página siguiente).- Relación histórica entre la geoquímica (FE) y los posibles cambios inducidos por la agentes naturales y/o antropogénico en el relleno del estuario del Guadiana entre el Holoceno (más de 4500 a *cal. BP*) y el Antropoceno (4500 años *cal. BP* hasta el presente, *sensu* Zalasiewicz et al., 2010). La reconstrucción paleo-histórica está basada en los sondeos CM5 (11000-800a *cal. BP*) y CM6 (800a *cal. BP*-actualidad). La figura muestra los óptimos climáticos después de Dansgaard et al. (1969) y Schönwiese et al. (1995), así como las anomalías de temperatura y de precipitación (AT y APp, respectivamente) y los cambios sociales sugeridos por Büntgen et al. (2011)



(Figura 10). Por tanto, estos primeros picos en los FE de Cu y Zn podrían ser la primera evidencia geoquímica de la minería desarrollada por la *Civilización Tartésica* en el SW de la *Península Ibérica*. La *Edad del Bronce* tardía (3200-2900a *cal. BP*) vivió el florecer de la minería y la metalurgia en la región, promovido por importantes redes comerciales, en busca de la plata, que poco a poco fueron cayendo bajo el control de los mercaderes *Fenicios* (Blanco et al., 1981). Análisis isotópicos de Pb sugieren que un gran número de yacimientos minerales locales y regionales fueron explotados en búsqueda de Cu después de la metalurgia tartésica (Hunt, 2003). Los sedimentos del Guadiana durante este período exhiben incrementos en los FE de Cu (Figura 9), junto con otros elementos comúnmente asociados con la explotación de sulfuros (Zn, Cd, Fe y Mn), y elementos como Co y Ni, frecuentemente asociados a la deforestación y la mayor erosión de las rocas encajantes.

Durante la *Edad del Bronce* (C en la Figura 9), el Pb muestra una pequeña disminución en los valores de FE, aproximándose a 1, en el testigo CM5. Cadmio mantiene la tendencia descrita anteriormente, mientras que elementos como el Zn, Cu, Co, Ni, Fe y Mn presentan los picos más elevados de FE (Zn=Cu \approx 1.3, Co \approx 1.52, Ni=Fe \approx 1.3 y Mn \approx 1.4), coincidiendo con la mitad del período (ca. 4000a *cal. BP*). Un aumento sustancial en el enriquecimiento de Zn (FE \approx 1.2), Cr (FE \approx 1,1), Ni (FE \approx 1,4), Co (FE \approx 1,9) y Cd (FE \approx 4.3) se registra a 3.7m (en torno a 3170a *cal. BP*), mientras que el Fe y Mn presentan valores cercanos a 1. A pesar de que la falta de muestras es evidente en la *Edad de Bronce* para el sondeo CM6, en general, las variaciones de los FE muestran una tendencia similar a la descrita para el período anterior. La falta de datos se debe a la presencia de sedimentos mal recuperados, con alto contenido de arena que se depositaron durante un evento de alta energía entre los 7 y 13m de profundidad.

En el siglo VI *aC* (2600a *cal. BP*), la actividad minera en "Riotinto" parece sufrir una disminución, coincidiendo con el dominio de la *Civilización*

Cartaginesa, que se convirtió en la principal potencia en el Mediterráneo Occidental (Pinedo Vara, 1963). Esto podría explicar los descensos generalizados que han registrado los FE (Figura 10). En detalle, pueden apreciarse pequeñas disminuciones en los FE de Pb y Zn, llegando a alcanzar valores cercanos a 1 en el registro sedimentario CM5 (*Edad del Hierro: D* en la Figura 9). Los valores más elevados en este sondeo se han obtenido para Cd (EF=1.5), Co (EF=1.3) y Ni (EF=1.2). El perfil CM6, que ha presentado valores elevados similares para Cd (EF=2.1), Co (FE \approx 1.2) y Mn (EF > 1.3), a partir de este momento muestra un aumento generalizado de los FE, que alcanzará su máxima expresión en la siguiente época histórica.

En la *Época Romana* (E en la Figura 9), se observa una tendencia al alza del enriquecimiento metálico, y elementos como Cu (EF=1.54), Pb (FE=1.9), Zn (EF=1.33) y Cd (FE > 3) alcanzan valores máximos en el testigo CM5 coincidiendo con el periodo intermedio-final, donde también son evidentes los picos registrados para Co (1.52) y Ni (1.47). Como ya se ha comentado, los FE en el CM6 también presentan una tendencia hacia el aumento, alcanzando los valores más elevados a mitad del periodo (Pb=1.46, Cd \approx 2, As=1.24, Co=1.38 y Mn=1.9). La dominación romana trajo implícito el desarrollo masivo de la minería y la metalurgia en el área de estudio, como pone de manifiesto el registro de los FE de Cu, Pb y Zn (Figura 10). De hecho, la industria establecida por los romanos en el área de las actuales provincias españolas de Sevilla y Huelva y del Alentejo portugués, estaba destinado a convertirse en una de las mayores operaciones mineras en la historia de la humanidad (Pinedo Vara, 1963).

Rescapitulando, durante la *Edad del Bronce* y periodos posteriores (hasta aprox. 1800a *cal. BP*), la plata y el oro se convirtieron en una importante fuente de riqueza para los *Fenicios* y posteriormente los *Romanos* (van Geen et al., 1997). Esto podría explicar el aumento en el enriquecimiento de metales frecuentemente asociados con el oro y por

tanto con los depósitos de sulfuros masivos, tales como Pb, Zn, Cd, Mn y Cu. Paralelamente, el enriquecimiento de Co, Cr y Ni, elementos asociados a las rocas encajantes de la cuenca CRG y en general de la FPI (Donaire et al., 1998), podría estar relacionado con la deforestación derivada de las primeras operaciones mineras a cielo abierto. De hecho, las mineralizaciones de Co-Ni aparecen formando venas, lo que favorece la filtración de estos metales durante la meteorización de los sulfuros masivos (Almodóvar et al., 1998), ya sea por causas naturales o influenciados por las operaciones mineras. Por otra parte, y soportando las ideas anteriores, las anomalías de precipitación y de temperatura (Figura 10), en determinados momentos históricos como la *Edad de Hierro* tardía o el “*período de migraciones Post-Romano*” sugeridos por Büntgen et al. (2011), no muestran ninguna relación clara con los FE de Co, Cr y Ni, indicando que sus variaciones se debieron preferentemente a la influencia antropogénica. Al final de la *Época Romana* y durante el periodo *Post-Romano* (entorno al siglo II dC, 1800a cal. BP), las concentraciones de todos los elementos tienden a disminuir, alcanzando incluso valores cercanos al *background*. Según Berglund (2003), los flujos de metales pesados sufren una disminución continua tras la caída del *Imperio Romano* (ca. 400a dC), y siguen siendo bajas durante el posterior “*período frío de migraciones*” (Figura 10), ampliamente documentado como un período de abandono de las tierras y por tanto de reforestación en el NW de Europa. Además, según Davis et al. (2000), las culturas que sucedieron a la *Época Romana* (1600-500a cal. BP), esencialmente abandonaron las operaciones mineras en el SW de Iberia.

Los resultados indican que a partir de ca. 1200a cal. BP, coincidiendo con la *Época Medieval*, se produce un aumento gradual del flujo de algunos elementos en la cuenca. Este aumento de los FE está claramente relacionado con el óptimo climático y la expansión metalúrgica medieval, lo que nos lleva a pensar que probablemente estén relacionados con la estabilización de las sociedades medievales y la

producción intensiva de armamento (Figura 10). En este sentido, el estudio detallado del testigo CM5 (Figura 9) sugiere que principalmente Pb (1.64), Zn (≈ 1.6), As (≈ 1.3), Cd (≈ 1.5), Co (1.6) y Ni (1.7) presentan sus máximo valores de enriquecimiento asociados con un elevadísimo enriquecimiento de Mn (≈ 6). Este hecho podría ser el reflejo del inicio de la minería moderna en la CRG, ya que, las sucesiones volcano-sedimentarias de la FPI contienen un gran número de indicios mineros ricos en manganeso (Fernández-Caliani et al., 2009). Algunos autores (e.g., Salkield, 1987) sugieren que estos yacimientos eran ya explotados desde la *Época pre-Romana*, a pequeña escala. La disminución de los FE en el registro sedimentario CM6 al inicio del período *post-Romano* es menos evidente, apreciándose un aumento de los FE de Pb (≈ 1.7) y Mn (≈ 1.75), y en menor medida de Co (≈ 1.4) y Ni (≈ 1.3).

En los tiempos más recientes, que abarcan desde la *Edad Media* tardía hasta la *Actualidad* (*Tiempos Recientes*, Figura 9), se registró una disminución breve y repentina en el depósito de metales traza antrópicos entre 800 y 500a cal. BP (Thevenon et al., 2011). Durante este período, representado en la Figura 10, se vivieron la época de “*Great Famine-Gran Hambruna*” (ca. 1300a dC) y una de las peores pandemias de la historia humana, “*Black Death-Peste Negra*”, que fue especialmente intensa en Europa entre 1346 y 1353a dC (Hays, 2005). Una pequeña disminución adicional de los FE ca. 200a cal. BP, probablemente relacionado con el período de “*migraciones modernas*” descrito por Büntgen et al., (2011), precede a un aumento significativo en los dos sondeos de los valores de FE_{Pb} (1.84), FE_{Zn} (2.47), FE_{As} (1.77), FE_{Cd} (1.94) y FE_{Cu} (1.86), reflejando el desarrollo de la minería durante de los dos últimos siglos. Por el contrario, de acuerdo con los resultados obtenido por Delgado et al. (2010) para los sedimentos superficiales del estuario, otros elementos como Co ($FE=1.08$), Cr ($FE=0.96$), Ni ($FE=0.92$) y Mn evolucionan volviendo a mostrar valores naturales cercanos al *background* en la parte superior de los testigos.

4. Conclusiones

En general, el análisis de las características sedimentológicas y geoquímicas del relleno sedimentario postglacial en el estuario del Guadiana ha revelado información valiosa desde una perspectiva paleo-ambiental e histórica. La combinación de “proxies” marinos (edades de radiocarbono) y ambientales (enriquecimiento metálico) han informado sobre los cambios del nivel del mar y el impacto antrópico en el área de estudio.

En adición, el estudio ha permitido comprender mejor los factores que controlan el comportamiento de los metales responsables de la contaminación en ambientes estuarinos históricamente afectados por drenaje ácido de mina.

Adicionalmente pueden extraerse las siguientes conclusiones de este estudio:

(1) El análisis sedimentológico, de foraminíferos y diatomeas de los materiales dos sondeos profundos del registro sedimentario del estuario del río Guadiana, ha permitido realizar la reconstrucción paleoambiental durante el ascenso postglacial del nivel del mar. Los datos se complementaron con los resultados de estudios anteriores de otros tres sondeos localizados también en el estuario, permitiendo a su vez la elaboración de la curva local del nivel del mar. La transición entre una sedimentación fluviales y otra estuarina en la desembocadura del río Guadiana comenzó alrededor de 13.3ka *cal. BP*, interrumpiéndose durante el estadio *Younger Dryas*. Desde el comienzo del *Holoceno* hasta el *Holoceno medio* el nivel del mar se elevó con una tasa cercana a 7mm·año⁻¹. Esta cifra pudo ser aún mayor durante el período comprendido entre los 8500 y 7500a *cal. BP*, pero esta afirmación requiere una confirmación posterior debido a que las evidencias se basan en las dataciones de las conchas recogidas en los sedimentos de facies de canales. Desde el *Holoceno* hasta la *Actualidad*, la velocidad de ANM disminuyó hasta un valor de 1.8mm·año⁻¹. La relación

edad/profundidad de las dataciones de este período es menos lineal que en la fase anterior, debido a que por el reducido espacio de alojamiento, la sedimentación no fue sincrónica en los cinco lugares de estudio.

(2) El AF pone de manifiesto tres asociaciones entre los elementos geoquímicos. El **Grupo-I** engloba principalmente a elementos mayoritarios, metales, y algunos otros elementos traza, todos ellos relación con los minerales de la arcilla. La distribución vertical de los componentes principales de dicho factor indica un origen doble de este grupo: (i) un origen natural como constituyente de los filosilicatos y (ii) un origen antropogénico caracterizado por el aumento en los “*factor scores*” en los últimos 4500 años, probablemente debido a las actividades mineras en la FPI. El **Grupo-II** (Fe, Mg, Ca, Sr Na, LOI, TC, TS, As, Cd y Cu) evidencia un origen esencialmente natural, asociados con la fauna marina presente en el registro y con los procesos diagenéticos que provocan la oxidación de la *pirita* y la precipitación de carbonatos secundarios. Finalmente, el **Grupo-III** que se compone de elementos fuertemente correlacionados en la parte superior de los perfiles sedimentarios (Mn, Cd, Co, Ni, Pb, Zn, y Cu), revelando que se encuentran claramente asociados con las actividades mineras.

(3) La relación **M/Al**, junto con las características litoestratigráficas del registro sedimentario postglacial, han permitido identificar aquella unidades características de ambientes mareales no afectadas por actividades antropogénicas, y por tanto, establecer el *background* de las concentraciones de elementos químicos. Se han registrado enriquecimientos significativos de Mn, Pb, Zn, Cd, Co, Ni y Cu durante los últimos 4500 años. De ellos, Cu, Pb y Zn se derivan claramente de las actividades antropogénicas, es decir, de la explotación de los yacimientos de sulfuros masivos en la zona, mientras que Co y Ni probablemente se

enriquecieron de manera indirecta como consecuencia de la deforestación, vinculada de modo general a los asentamientos prehistóricos y, en particular, a las operaciones de extracción de mineral. Los niveles de otros elementos como Fe y As, en base a sus valores de FE, se han mantenido prácticamente sin cambios en todo el registro sedimentario.

(4) La reconstrucción paleoambiental basada en los perfiles de FE de la cuenca baja del río Guadiana (y, por extensión, del SW de la *Península Ibérica*) distingue cinco etapas históricas: (i) el óptimo climático durante el *Holoceno* en torno a 7000a *cal. BP*, cuando el aporte de metales traza al estuario se derivaba de procesos naturales, y cuatro etapas, durante el periodo *Antropoceno*, en las cuales las entradas antropogénicas de metales han prevalecido sobre las fuentes naturales en el registro sedimentario: (ii) el inicio de la minería en la FPI hace unos 4500 años durante el *III Milenio aC* (desde el comienzo de la *Edad del Cobre*), (iii) la llegada de los Tartessos en el *I Milenio aC*, (iv) el esplendor del *Imperio Romano* (2000a *cal. BP*), cuando la actividad minera se hizo particularmente intensa, y (v) los *Tiempos Recientes*, últimos 1200a *cal. BP*, durante los cuales se establecieron e intensificaron las actividades mineras moderna en la FPI.

Agradecimientos

Este estudio ha sido llevado a cabo en el marco del Proyecto *RISE* del programa *POCTEP* de la *Unión Europea* y del Proyecto *EVEDUS* de la *Fundación Portuguesa de Ciencia*. J. Delgado agradece a la *Universidad de Huelva* la beca concedida por para realizar el doctorado y a C. Barba-Brioso, por su ayuda en la investigación. Damos también las gracias a Simon Connor para la mejora lingüística del manuscrito y a Sarita Encarnação por su ayuda en la identificación de los foraminíferos. Apreciamos mucho el trabajo de los revisores, que nos han

ayudado a mejorar sustancialmente el manuscrito final presentado en *Quaternary Science Reviews*.

Anexo 3. Datos suplementarios

Datos complementarios relacionados con este capítulo puede encontrarse en las **Tablas A3.1, 2 y 3** del **Anexo 3** (páginas 189-202) de esta memoria.

Referencias Bibliográficas

- Ackermann, F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters* 1(11), 518-527.
- Allen, H.D., 2003. A transient coastal wetland: from estuarine to supratidal conditions in less than 2000 years-Boca do Rio, Algarve, Portugal. *Land Degradation and Development* 14, 265-283.
- Almodóvar, G.R., Sáez, R., Pons, U.M., Maestre, A., Toscano, M., Pascual, E., 1998. Geology and genesis of the Aznalcollar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Mineral. Deposita* 33, 111-136.
- Aloupi, M., Angelidis, M.O., 2001. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. *Environmental Pollution* 113(2), 211-219.
- Álvarez-Valero, A.M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M.A., Nieto, J.M., Sáez, R., Delgado, J., Caraballo, M., 2008. Potential environmental impact at Sao Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): Evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology* 55(8), 1797-1809.
- Ayyamperumal, T., Jonathan, M.P., Srinivasalu, S., Armstrong-Altrin, J.S., Ram-Mohan, V., 2006. Assessment of acid leachable trace metals in sediment cores from River Uppanar, Cuddalore, Southeast coast of India. *Environmental Pollution* 143(1), 34-45.
- Azevedo, T.M., Gonçalves, A., 2009. Geochemistry of core sediments from the Middle Tagus alluvial plain (Portugal) since the last glacial: using background determination methods to outline environmental changes. *Environmental Earth Sciences* 59, 191-204.

- Bailey, G.N., Flemming, N., 2008. Archaeology of the continental shelf: Marine resources, submerged landscapes and underwater archaeology. *Quaternary Science Reviews* 27, 2153-2165.
- Baker, D., Peterson, C., Hemphill-Haley, E., Twichell, D., 2010. Latest Pleistocene and Holocene (2-16ka) sedimentation in the Columbia River Estuary, Oregon, USA. *Marine Geology* 273 (1-4), 44-61.
- Bard E., Hamelin B., Delanghe-Sabatier D., 2010. Deglacial melt water pulse 1B and Younger Dryas sea-levels revisited with new onshore boreholes at Tahiti. *Science* 327, 1235-1237.
- Bard, E., Hamelin, B., Arnold, M., Montaggioni, L., Cabloch, G., Faure, G., Rougerie, F., 1996. Deglacial sea-level record from Tahiti corals and the timing of global meltwater discharge. *Nature* 382 (6588), 241-244.
- Berglund, B.E., 2003. Human impact and climate changes - synchronous events and a causal link?. *Quaternary International* 105, 7-12.
- Bertine, K.K., Goldberg, E.D., 1977. History of heavy metal pollution in southern California coastal zone - reprise. *Environmental Science and Technology* 11(3), 297-299.
- Blanco, A., Rothemberg, B., 1981. Exploración Arqueometalúrgica de Huelva. Ed. Labor, S.A. Barcelona, Spain.
- Blomqvist S., Larsson U., and Borg H. (1992) Heavy metal decrease in the sediments of a Baltic bay following tertiary sewage treatment. *Marine Pollution Bulletin* 24(5), 258-266.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., 2004. Geochemical signature as palaeoenvironmental markers in Holocene sediments of the Tinto River estuary (Southwestern Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 61(4), 631-641.
- Borrego, J., Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Pendón, J.G., Morales, J.A., 1999. The Holocene transgression into the estuarine central basin of the Odiel River mouth (Cadiz Gulf, SW, Spain): lithology and faunal assemblages. *Quaternary Science Reviews* 18(6), 769-788.
- Boski, T., Camacho, S., Moura, D., Fletcher, W., Wilamowski, A., Veiga-Pires, C., Correia, V., Loureiro, C., Santana, P., 2008. Chronology of the sedimentary processes during the postglacial sea level rise in two estuaries of the Algarve coast, Southern Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 77(2), 230-244.
- Boski, T., Moura, D., Veiga-Pires, C., Camacho, S., Duarte, D., Scott, D.B., Fernandes, S.G., 2002. Postglacial sea-level rise and sedimentary response in the Guadiana Estuary, Portugal/Spain border. *Sedimentary Geology* 150(1-2), 103-122.
- Büntgen, U., Tegel, W., Nicolussi, K., McCormick, M., Frank, D., Trouet, V., Kaplan, J.O., Herzig, F., Heussner, K.-U., Wanner, H., Luterbacher, J.r., Esper, J., 2011. 2500 years of European climate variability and human susceptibility. *Science* 331, 578-582.
- Cantwell, M.G., King, J.W., Burgess, R.M., Appleby, P.G., 2007. Reconstruction of contaminant trends in a salt wedge estuary with sediment cores dated using a multiple proxy approach. *Marine Environmental Research* 64(2), 225-246.
- Carral, E., Villares, R., Puente, X., Carballeira, A., 1995. Influence of watershed lithology on heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (north-west Spain). *Marine Pollution Bulletin* 30(9), 604-608.
- Chapman, R., 2008. Producing inequalities: regional sequences in later prehistoric southern Spain. *World Prehist* 21, 195-260.
- Chatterjee, M., Silva Filho, E.V., Sarkar, S.K., Sella, S.M., Bhattacharya, A., Satpathy, K.K., Prasad, M.V.R., Chakraborty, S., Bhattacharya, B.D., 2007. Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. *Environment International* 33(3), 346-356.
- Chester, D.K., James, P.A., 1991. Holocene alluviation in the Algarve, southern Portugal: the case for an anthropogenic cause. *Journal of Archaeological Science* 18, 73-87.
- Clarke, G.K.C., Leverington, D.W., Teller, J.T., Dyke, A.S., 2004. Palaeohydraulics of the last outburst flood from glacial Lake Agassiz and the 8200 BP cold event. *Quaternary Science Reviews* 23, 389-407.
- Cobelo-García, A., Prego, R., 2003. Heavy metal sedimentary record in a Galician Ria (NW Spain): background values and recent contamination. *Marine Pollution Bulletin* 46(10), 1253-1262.
- Cohen, M.N., 1977. *The food Crisis in Prehistory: Overpopulation and origins of agriculture*. Yale University Press, New Haven, 342 p.
- Covelli, S., Fontolan, G., Faganeli, J., Ogrinc, N., 2006. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Marine Geology* 230(1-2), 29-51.

- Cundy, A.B., Croudace, I.W., 1996. Sedimentary and geochemical variations in a salt marsh/mud flat environment from the mesotidal Hamble estuary, southern England. *Marine Chemistry* 51(2), 115-132.
- Dabrio, C.J., Zazo, C., Goy, J.L., Sierro, F.J., Borja, F., Lario, J., Gonzalez, J.A., Flores, J.A., 2000. Depositional history of estuarine infill during the last postglacial transgression (Gulf of Cadiz, Southern Spain). *Marine Geology* 162(2-4), 381-404.
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Moller, J., 1969. One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland Ice Sheet. *Science* 166, 377-381.
- Daskalakis, K.D., O'Connor, T.P., 1995. Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science and Technology* 29(2), 470-477.
- Davis Jr, R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology* 39(10), 1107-1116.
- Dean, R.M., Valente, M.J., Carvalho, A.F., 2011. The Mesolithic / Neolithic transition on the Costa Vicentina, Portugal. *Quaternary International*, doi:10.1016/j.quaint.2011.10.024.
- Delgado, J., Barba-Brioso, C., Nieto, J.M., Boski, T., 2011. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments. *Science of the Total Environment* 409, 3666-3679.
- Delgado, J., Nieto, J.M., Boski, T., 2010. Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 88, 71-83.
- Delgado, J., Sarmiento, A., Condesso de Melo, M., Nieto, J., 2009. Environmental Impact of Mining Activities in the Southern Sector of the Guadiana Basin (SW of the Iberian Peninsula). *Water, Air, and Soil Pollution* 199(1), 323-341.
- Dias J.M.A., Boski T., Rodrigues, A., Magalhães F., 2000. Coast line evolution in Portugal since the Last Glacial Maximum until Present - A synthesis. *Marine Geology* 170, 17-186.
- Donaire, T., Sáez, R., Pascual, E., 1998. Geología y evolución magmática del eje volcánico de Paymogo, Faja Piritica Ibérica. *Geogaceta* 24, 115-118.
- Fa, D.A., 2008. Effects of tidal amplitude on intertidal resource availability and dispersal pressure in prehistoric human coastal populations: the Mediterranean-Atlantic transition. *Quaternary Science Reviews* 27, 2194-2209.
- Fairbanks, R.G., 1989. A 17,000-year glacio-eustatic sea level record: Influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation. *Nature* 342, 637-642.
- Fatela, F., Taborda, R., 2002. Confidence limits of species proportions in microfossil assemblage. *Marine Micropaleontology* 45, 169-174.
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., González, I., Galán, E., 2009. Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). *Water, Air, and Soil Pollution* 200, 211-226.
- Fernández-Caliani, J.C., Muñoz, F.R., Galán, E., 1997. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *Science of the Total Environment* 198(2), 181-200.
- Fischer, A., Olsen, J., Richards, M., Heinemeier, J., Sveinbjornsdottir, A.E., Bennike, P., 2007. Coast-inland mobility and diet in the Danish Mesolithic and Neolithic: evidence from stable isotope values of humans and dogs. *Journal of Archaeological Science* 34 (12), 2125-2150.
- Fletcher, W.J., Boski, T., Moura, D., 2007. Palynological evidence for environmental and climatic changes in the lower Guadiana valley (Portugal) during the last 13,000 years. *The Holocene* 17, 479-492.
- García-García, A., García-Gil, S., Vilas, F., 2005. Quaternary evolution of the Ria de Vigo, Spain. *Marine Geology* 220, 153-179.
- Garel, E., Pinto, L., Santos, A., Ferreira, O., 2009. Tidal and river discharge forcing upon water and sediment circulation at a rock-bound estuary (Guadiana estuary, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 84, 269-281.
- Gomçalves, V., 1987. Megalitismo e Metalurgia no Alto Algarve Oriental. Uma aproximação integrada. Lisboa, Portugal.
- González-Vila, F.J., Polvillo, O., Boski, T., Moura, D., de Andres, J.R., 2003. Biomarker patterns in a time-resolved Holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border). *Organic Geochemistry* 34(12), 1601-1613.

- González, R., Araújo, M.F., Burdloff, D., Cachão, M., Cascalho, J., Corredeira, C., Dias, J.M.A., Fradique, C., Ferreira, J., Gomes, C., Machado, A., Mendes, I., Rocha, F., 2007. Sediment and pollutant transport in the Northern Gulf of Cadiz: A multi-proxy approach. *Journal of Marine Systems* 68(1-2), 1-23.
- Goy, J.L., Zazo, C., Dabrio, C.J., Lario, J., Borja, F., Sierro, F.J., Flores, J.A., 1996. Global and regional factors controlling changes of coastlines in Southern Iberia (Spain) during the Holocene. *Quaternary Science Reviews* 15, 773-780.
- Grousset, F.E., Quetel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F., Lambert, C.E., Guillard, F., Monaco, A., 1995. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: Northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 48(3-4), 291-310.
- Gulliksen, S., Birks, H.H., Possnert, G., Mangerud, J., 1998. A calendar age estimate of the Younger Dryas Holocene boundary at Krakenes, western Norway. *The Holocene* 8, 249-259.
- Hartmann, P.C., Quinn, J.G., Cairns, R.W., King, J.W., 2005. Depositional history of organic contaminants in Narragansett Bay, Rhode Island, USA. *Marine Pollution Bulletin* 50(4), 388-395.
- Hays, J.N., 2005. Epidemics and pandemics: their impacts on human history. 513 p. ISBN 1851096582.
- Herut, B., Hornung, H., Krom, M.D., Kress, N., Cohen, Y., 1993. Trace metals in shallow sediments from the Mediterranean coastal region of Israel. *Marine Pollution Bulletin* 26(12), 675-682.
- Hijma, M.P., Cohen, K.M., 2010. Timing and magnitude of the sea-level jump precluding the 8200 yr event. *Geology* 38 (3), 275-278.
- Hunt, M.A., 2003. Prehistoric mining and metallurgy in south west Iberian Peninsula. *British Archaeological Reports International Series* 1188, Oxford.
- Hwang, H.M., Green, P., Young, T., 2009. Historical trends of trace metals in a sediment core from a contaminated tidal salt marsh in San Francisco Bay. *Environmental Geochemistry and Health* 31(4), 421-430.
- Jolliffe, T., 2002. *Principal Component Analysis*. Series: Springer Series in Statistics 2nd ed., XXIX, 487 p.
- Kaiser, H.F. 1958. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis, *Psychometrika* 23, 187-200.
- Kalis, A.J., Merkt, J., Wunderlich, J., 2003. Environmental changes during the Holocene climatic optimum in central Europe-human impact and natural causes. *Quaternary Science Reviews* 22 (1), 33-79.
- Katahira, K., Ishitake, M., Moriwaki, H., Yamamoto, O., Fujita, T., Yamazaki, H., Yoshikawa, S., 2009. Statistical analysis of metal concentrations in a sediment core to reveal influences of human activities on atmospheric environment for 200 years. *Water, Air, and Soil Pollution* 204(1), 215-225.
- Lambeck, K., Chappell, J., 2001. Sea level change through the Last Glacial Cycle. *Science* 292(5517), 679-686.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, F., 2000. 4,500-year-old mining pollution in southwestern Spain: Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95(3), 655-661.
- Lee, S.V. Cundy, A.B., 2001. Heavy metal contamination and mixing processes in sediments from the Humber Estuary, Eastern England. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 53(5), 619-636.
- Liu, J., Saito, Y., Kong, X., Wang, H., Xiang, L., Wen, C., Nakashima, R., 2010. Sedimentary record of environmental evolution off the Yangtze River estuary, East China Sea, during the last ~13,000 years, with special reference to the influence of the Yellow River on the Yangtze River delta during the last 600 years. *Quaternary Science Reviews* 29 (17-18), 2424-2438.
- Liu, W.X., Li, X.D., Shen, Z.G., Wang, D.C., Wai, O.W.H., Li, Y.S., 2003. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environmental Pollution* 121(3), 377-388.
- López-González, N., Borrego, J., Ruiz, F., Carro, B., Lozano-Soria, O., Abad, M., 2006. Geochemical variations in estuarine sediments: Provenance and environmental changes (Southern Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 67(1-2), 313-320.
- López-Sáenz, J.A., López-García, P., López-Merino, L., Cerrillo-Cuenca, E., González-Cordero, A., Prada, A., 2005. Prehistoric landscapes in North Extremadura between the VIth and the IVth millennia cal. BC. *Journal of Iberian Archaeology* 7, 23-35.
- Loring, D.H., 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal of Marine Science* 48(1), 101-115.
- Loring, D.H., Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews* 32(4), 235-283.

- Mannino, M.A., Thomas, K.D., 2001. Extensive Mesolithic exploitation of coastal resources? Evidence from a shell deposit on the Isle of Portland (Southern England) for the impact of human foraging on populations of intertidal rocky shore molluscs. *Journal of Archaeological Science* 28 (10), 1101-1114.
- Matos, J., Pereira, Z., Oliveira, V., Oliveira, J.T., 2002. The geological setting of the São Domingos pyrite orebody, Iberian Pyrite Belt. VII Congreso Nacional de Geología, 1-4.
- Mil-Homens, M., Stevens, R.L., Abrantes, F., Cato, I., 2006. Heavy metal assessment for surface sediments from three areas of the Portuguese continental shelf. *Continental Shelf Research* 26(10), 1184-1205.
- Morales, J.A., 1993. Sedimentología del Estuario del Río Guadiana (SO España-Portugal). Doctoral Tesis, University of Sevilla, 300 pp.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere* 55(3), 431-442.
- Nocete, F., Álex, E., Nieto, J.M., Sáez, R., Bayona, M.R., 2005. An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to third millennium BC mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science* 32(10), 1566-1576.
- Nocete, F., Linares, J.A., 1999. "Las primeras sociedades mineras en Huelva. Alosno". En *Historia de la provincia de Huelva*, cap. 4, 50-64. Diario Huelva Información, Huelva, Spain.
- Nocete, F., Queipo, G., Sáez, R., Nieto, J.M., Inácio, N., Bayona, M.R., 2008. The smelting quarter of Valencina del la Concepción (Seville, Spain): The specialised copper industry in a political centre of the Guadalquivir valley during the third millennium BC (2750-2500 BC). *Journal of Archaeological Science* 35, 717-732.
- Pavlopoulos, K., Triantaphyllou, M., Karkanis, P., Kouli, K., Syrides, G., Vouvalidis, K., Palyvos, N., Tsurou, T., 2010. Paleoenvironmental evolution and prehistoric human environment, in the embayment of Palamari (Skyros Island, Greece) during Middle-Late Holocene. *Quaternary International* 216, 41-53.
- Peltier, W. R., Fairbanks, R. G., 2006. Global glacial ice volume and Last Glacial Maximum duration from an extended Barbados sea level record. *Quaternary Science Reviews* 25, 3322-3337.
- Pérez-Macías, J.A., 1996. Metalurgia extractiva prerromana en Huelva. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva. Huelva, Spain.
- Pinedo Vara, I., 1963. Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento. Ed. Summa. Madrid, Spain. 1003 pp.
- Piper, D.Z., 1971. The distribution of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in Framverren, a Norwegian anoxic Fjord. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35, 531-559.
- Polvillo, O., González-Pérez, J. A., Boski, T., González-Vila, F.J., 2009. Structural features of humic acids from a sedimentary sequence in the Guadiana estuary (Portugal-Spain border). *Organic Geochemistry* 40(1), 20-28.
- Price, G.D., Winkle, K., Gehrels, W.R. 2005. A geochemical record of the mining history of the Erme Estuary, south Devon, UK. *Marine Pollution Bulletin* 50(12), 1706-1712.
- Rae, J.E., 1997. Trace metals in deposited intertidal sediments. In: Jickells, T.D., Rae, J.E. (Eds.), *Biogeochemistry of Intertidal Sediments*. Cambridge University Press, Cambridge, 16-41.
- Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Bronk-Ramsey, C., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S.W., Reimer, R.W., Richards, D.A., Southon, J.R., Talamo, S., Turney, C.S.M., van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2009. IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP. *Radiocarbon* 51(4): 1111-50.
- Rodrigues, T., Grimalt, J.O., Abrantes, F., Naughton, F., Flores, J.-A. 2010. The last glacial-interglacial transition (LGIT) in the western mid-latitudes of the North Atlantic: Abrupt sea surface temperature change and sea level implications. *Quaternary Science Reviews* 29 (15-16), 1853-1862.
- Rolett, B.V., Zheng, Z., Yue, Y. (2011) Holocene sea-level change and the emergence of Neolithic seafaring in the Fuzhou Basin (Fujian, China). *Quaternary Science Reviews* 30 (7-8), 788-797.
- Round, F.E., Crawford, R.M., Mann, D.G., 1990. *The Diatoms, Biology and Morphology of the Genera*. Cambridge University Press, Cambridge. 747 pp.

- Ruiz, F., 2001. Trace Metals in Estuarine Sediments from the Southwestern Spanish Coast. *Marine Pollution Bulletin* 42(6), 481-489.
- Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Morales, J.A., 1996. Distribución y ecología de los foraminíferos y ostrácodos actuales del estuario mesomareal del Río Guadiana (S.O. España). *Geobios* 29 (5), 513-528.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G.R. 1999. The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita* 34(5-6), 549-570.
- Salkield, L.U., 1987. A technical history of the Rio Tinto Mines. Some Notes on exploitation from Pre-Phoenician times to the 1950s. Institution of Mining and Metallurgy, London.
- Sanger, D.M., Holland, A.F., Scott, G.I. 1999. Tidal creek and salt marsh sediments in South Carolina coastal estuaries: I. Distribution of trace metals. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 37(4), 445-457.
- Schönwiese, C., 1995. *Klimaänderungen: Daten, Analysen, Prognosen*. Springer, Heidelberg. 229 pp.
- Scott, D.B., Hermelin, J.O.R., 1993. A device for precision splitting of micropaleontological samples in liquid suspension. *Journal of Paleontology* 67, 151-154.
- Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P.G., Cheburkin, A.K., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J.D., Reese, S., van der Knaap, W.O., 1998. History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP recorded in a peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Science* 281, 1635-1640.
- Simancas, J.F., Pérez Estaún, A., 2004. Evolución tectónica del Macizo Ibérico. In: *Geología de España* (J.A. Vera, Ed.), chapter 2 (Macizo Ibérico; Pérez Estaún, A. and Bea, F., Eds) SGE-IGME, Madrid, 224-230.
- Smith, D.E., S. Harrison, Firth, C.R., Jordan, J.T., 2011. The early Holocene sea level rise, *Quaternary Science Reviews* 30, 1846-1860.
- Spencer, K.L., Cundy, A.B., Croudace, I.W., 2003. Heavy metal distribution and early-diagenesis in salt marsh sediments from the Medway Estuary, Kent, UK. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57(1-2), 43-54.
- Stanley, D.J., Warne, A.G., 1994. Worldwide initiation of holocene marine deltas by deceleration of sea-level rise. *Science* 265, 228-231.
- Stecko, J.R.P., Bendell-Young, L.I., 2000. Contrasting the geochemistry of suspended particulate matter and deposited sediments within an estuary. *Applied Geochemistry* 15(6), 753-775.
- Stevenson, A.C., Harrison, R.J., 1992. Ancient forests in Spain: a model for land-use and dry forest management in south-west Spain from 4000 BC to 1900 AD. *Proceedings of the Prehistoric Society* 58, 227-247.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Reimer, R.W., 2009. CALIB 6.0. Internet Program and Documentation.
- Thevenon, F., Guédron, S., Chiaradia, M., Loizeau, J., Poté, J., 2011. (Pre-) historic changes in natural and anthropogenic heavy metals deposition inferred from two contrasting Swiss Alpine lakes. *Quaternary Science Reviews* 30, 224-233.
- Tjallingii, R., Statterger, K., Wetzel, A., Van Phach, P., 2010. Infilling and flooding of the Mekong River incised valley during deglacial sea-level rise. *Quaternary Science Reviews* 29, 1432-1444.
- Turney, C.S.M., Brown, H., 2007. Catastrophic early Holocene sea level rise, human migration and the Neolithic transition in Europe. *Quaternary Science Reviews* 26, 2036-2041.
- Van der Schriek, T., Passmore, D.G., Rolao, J., Stevenson, A.C., 2007. Estuarine-fluvial floodplain formation in the Holocene Lower Tagus valley (Central Portugal) and implications for Quaternary fluvial system evolution. *Quaternary Science Reviews* 26, 2937-2957.
- van Geen, A., Adkins, J.F., Boyle, E.A., Nelson, C.H., Palanques, A., 1997. A 120-yr record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology* 25(4), 291-294.
- Viguri, J.R., Irabien, M.J., Yusta, I., Soto, J., Gomez, J., Rodriguez, P., Martinez-Madrid, M., Irabien, J.A., Coz, A., 2007. Physico-chemical and toxicological characterization of the historic estuarine sediments: a multidisciplinary approach. *Environment International* 33(4), 436-444.
- Vis, G.J., Kasse, C., Vandenberghe, J., 2008. Late Pleistocene and Holocene palaeogeography of the Lower Tagus Valley (Portugal): effects of relative sea level, valley morphology and sediment supply. *Quaternary Science Reviews* 27, 1682-1709.
- Weistein, J.E., 1996. Anthropogenic impacts on salt marshes. In: Vernberg FJ, Vernberg WB, Siewicki T (eds) *Sustainable development in the southeastern coastal zone*. University of South Carolina Press, Columbia, SC, pp. 135-170.

- Weltje, G.J. von Eynatten, H., 2004. Quantitative provenance analysis of sediments: review and outlook. *Sedimentary Geology* 171(1-4), 1-11.
- Wohlfarth, B., Possnert, G., Skog, G., Holmquist, B., 1998. Pitfalls in the AMS radiocarbon-dating of terrestrial macrofossils. *Journal of Quaternary Science* 13, 137-45.
- Wu, Y., Hou, X., Cheng, X., Yao, S., Xia, W., Wang, S., 2007. Combining geochemical and statistical methods to distinguish anthropogenic source of metals in lacustrine sediment: A case study in Dongjiu Lake, Taihu Lake catchment, China. *Environmental Geology* 52(8), 1467-1474.
- Zalasiewicz, J., Williams, M., Steffen, W., Crutzen, P., 2010. The New World of the Anthropocene. *Environmental Science and Technology* 44(7), 2228-2231.
- Zazo, C., Dabrio, C.J., Goy, J.L., Lario, J., Cabero, A., Silva, P.G., Bardají, T., Roquero, E., 2008. The coastal archives of the last 15 ka in the Atlantic-Mediterranean Spanish linkage area: Sea level and climate changes. *Quaternary International* 181 (1), 72-87.
- Zazo, C., Mercier, N., Silva, P.G., Dabrio, C.J., Goy, J.L., Roquero, E., Soler, V., de Luque, L., 2005. Landscape evolution and geodynamic controls in the Gulf of Cadiz (Huelva coast, SW Spain) during the Late Quaternary. *Geomorphology* 68 (3-4), 269-290.

4

Capítulo
Chapter

SPECIATION AND ECOLOGICAL RISK OF TOXIC ELEMENTS IN ESTUARINE SEDIMENTS AFFECTED BY MULTIPLE ANTHROPOGENIC CONTRIBUTIONS (GUADIANA SALTMARSHES, SW IBERIAN PENINSULA)

ESPECIACIÓN Y RIESGO ECOLÓGICO DE ELEMENTOS TÓXICOS EN SEDIMENTOS ESTUARINOS AFECTADOS POR MÚLTIPLES CONTRIBUCIONES ANTRÓPICAS (MARISMAS DEL GUADIANA, SW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA)



Basado en:

Based on:

Delgado, J., Barba-Brioso, C., & Boski, T., 2010. Fraccionamiento metálico en sedimentos mareales de un estuario históricamente afectado por drenaje ácido de minas en el Río Guadiana. *Geogaceta* **48**, 107-110

Delgado, J., Barba-Brioso, C., Nieto, J.M., & Boski, T., 2011. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments. *Science of the Total Environment* **409**, 3666-3679

**ESPECIACIÓN Y RIESGO ECOLÓGICO DE ELEMENTOS TÓXICOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES
ESTUARINOS AFECTADOS POR MÚLTIPLES CONTRIBUCIONES ANTROPOGÉNICAS
(MARISMAS DEL GUADIANA, SW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA)**

Resumen

Investigaciones recientes han demostrado que los sedimentos del estuario del Guadiana contienen metales que exceden los valores de *background* (fondo geoquímico) propuestos. Por lo tanto, este trabajo tiene como objetivo comprobar los posibles riesgos ambientales relacionados con la disponibilidad de estos metales en este entorno de tan alto valor ecológico. Análisis mineralógicos detallados muestran que los sedimentos se componen principalmente de *cuarzo*, *albita* y minerales del grupo de las arcillas (*illita*, *esmectita*, *caolinita* y *vermiculita*), junto con diversos compuestos reactivos de pequeño tamaño (sales solubles sulfatadas, oxihidróxidos de Fe-Mn, materia orgánica y *pirita*) capaces de retener metales, los cuales posteriormente podrían ser liberados causando la degradación del medio ambiente. Los datos de la extracción secuencial BCR ponen de manifiesto que As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn presentan importantes fracciones móviles con respecto a su contenido total (41, 100, 57, 53, 70 y 69%, respectivamente) en alguna de las fases reactivas descritas (F1+F2+F3). Los índices de riesgo ambiental calculados demuestran que existe un riesgo ecológico de moderado a considerable para casi todo el estuario, relacionado principalmente con el drenaje ácido de mina generado en la Faja Pirítica Ibérica. Adicionalmente, dichos índices ponen de manifiesto la existencia de varias zonas que presentan un riesgo ecológico extremo, probablemente relacionadas con vertidos industriales y urbanos en los alrededores del estuario y con el denso tráfico en el Puente Internacional que comunica España y Portugal.

Palabras Clave: Estuario del Guadiana, Contaminación de Sedimentos, Especiación Metálica, Extracción Secuencial, Índices de Riesgo Ecológico

**SPECIATION AND ECOLOGICAL RISK OF TOXIC ELEMENTS IN ESTUARINE SEDIMENTS
AFFECTED BY MULTIPLE ANTHROPOGENIC CONTRIBUTIONS
(GUADIANA SALTMARSHES, SW IBERIAN PENINSULA)**

Abstract

Recent studies have demonstrated that the Guadiana Estuary contains metal concentrations in excess of background values. Therefore, this work aims to document the potential environmental hazards associated with the availability of these metals in this environment of high ecological value. Mineralogical analysis shows that the sediments are composed mainly of quartz, albite, and clay minerals (illite, smectite, kaolinite, and vermiculite) along with several small, reactive compounds (including soluble sulphated salts, Fe-Mn oxyhydroxides, organic matter, and pyrite) capable of retaining metals, which can be subsequently released, causing environmental degradation. BCR sequential extraction shows that As, Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn present mobile fractions with respect to the total metal content (41, 100, 57, 53, 70, and 69%, respectively) in any of the described reactive phases (F1+F2+F3). Calculated environmental risk indices demonstrate moderate to considerable ecological risk for almost the entire estuary, associated mainly with acid mine drainage from the nearby Iberian Pyrite Belt. In addition, the indices highlight several zones of extremely high risk, which are related to industrial and urban dumps in the vicinity of the estuary and to heavy traffic on the International Bridge.

Keywords: *Enrichment Factor, Source Contamination, GIS-Analysis Technique, Iberian Pyrite Belt, Guadiana Estuary*

1. Introducción

El río Guadiana drena la parte occidental de la *Faja Pirítica Ibérica (FPI)*, una de las provincias metalogénicas de sulfuros más importantes del mundo (Figura 4.1), donde la minería se remonta al *Tercer Milenio aC.* (Nocete et al., 2005). En estas zonas mineras se producen lixiviados ácidos que contienen altas concentraciones de metales, metaloides y sulfatos, conocidos colectivamente como drenaje ácido de mina (DAM). Las extracciones de minerales en la FPI fueron particularmente intensas a mediados del siglo XIX (Morral, 1990), y desde entonces la actividad se ha reducido, quedando sólo algunas minas activas en la actualidad. Sin embargo, el impacto ambiental producido por el DAM todavía continúa. Existen numerosas fuentes de DAM, entre las que destacan los afloramientos de depósitos de sulfuros, los productos relacionados con la explotación de estos yacimientos (como las escombreras, residuos del proceso de fundición, cenizas, y las reservas de baja ley), así como las galerías y cámaras subterráneas abandonadas. Por tanto, los metales-metaloides lixiviados en áreas mineras abandonadas ricas en sulfuros, son una fuente muy importante de contaminación ambiental de agua, suelos y sedimentos en la FPI (Romero et al., 2006; Pérez-López et al., 2008). Estos lixiviados son responsables de la contaminación y la degradación de la calidad del agua de la parte baja de la cuenca del río Guadiana (CRG) y, en consecuencia, de los sedimentos del estuario (ver capítulo anterior) que actúan como último filtro continental antes de su descarga fluvial en el *Golfo de Cádiz*.

Las consecuencias de esta intensa actividad minera en las zonas internas de la CRG han sido documentadas en varios estudios recientes (e.g., Álvarez-Valero et al., 2008; Pérez-López et al., 2008; Delgado et al., 2009a). Sin embargo, los

esfuerzos para evaluar las consecuencias de estas actividades en el área estuarina han sido más limitados. La zona estuarina es reconocida por tener alto valor ambiental, ya que alberga dos figuras de protección ecológica: el Paraje Natural "*Marismas de Isla Cristina*" en el sector español y la Reserva Natural "*Sapal de Castro Marim y Vila Real de Sto. Antonio*" en el sector portugués. Por ello, los estudios existentes sobre los agentes contaminantes en el estuario del Guadiana (Morales, 1997; Ruiz et al., 2001; Delgado et al., 2009b; 2010) no son suficientes para evaluar el impacto ambiental de manera global. De hecho, para poder realizar una evaluación correcta del impacto ambiental se necesita conocer el estado químico que presentan las sustancias en la que están presentes los elementos contaminantes (iones fácilmente intercambiables, carbonatos metálicos, óxidos, sulfuros, compuestos organo-metálicos, formando las redes cristalinas de los minerales, etc.), de manera que podemos evaluar su movilidad, biodisponibilidad y toxicidad (e.g., Usero et al., 1998; Weisz et al., 2000; Yu et al., 2001; Pérez-López et al., 2008).

Cuando cambian las condiciones ambientales (pH, potencial redox, materia orgánica, etc.), algunos de los metales que se encuentran "atrapados" en el sedimento pueden movilizarse y son devueltos nuevamente al agua, donde pueden provocar efectos adversos a los organismos vivos (e.g., Li et al., 2001; Morillo et al., 2002; Peng et al., 2009). Una propiedad muy importante de los iones metálicos es que son biodisponibles y no biodegradables en el medio ambiente, de ahí que su asimilación por los organismos bentónicos dependa de su concentración total, y en gran medida de su movilidad, y forma química (Morillo et al., 2007). Por ello, para estudiar la movilidad de los metales y el nivel de biodisponibilidad potencial que estos

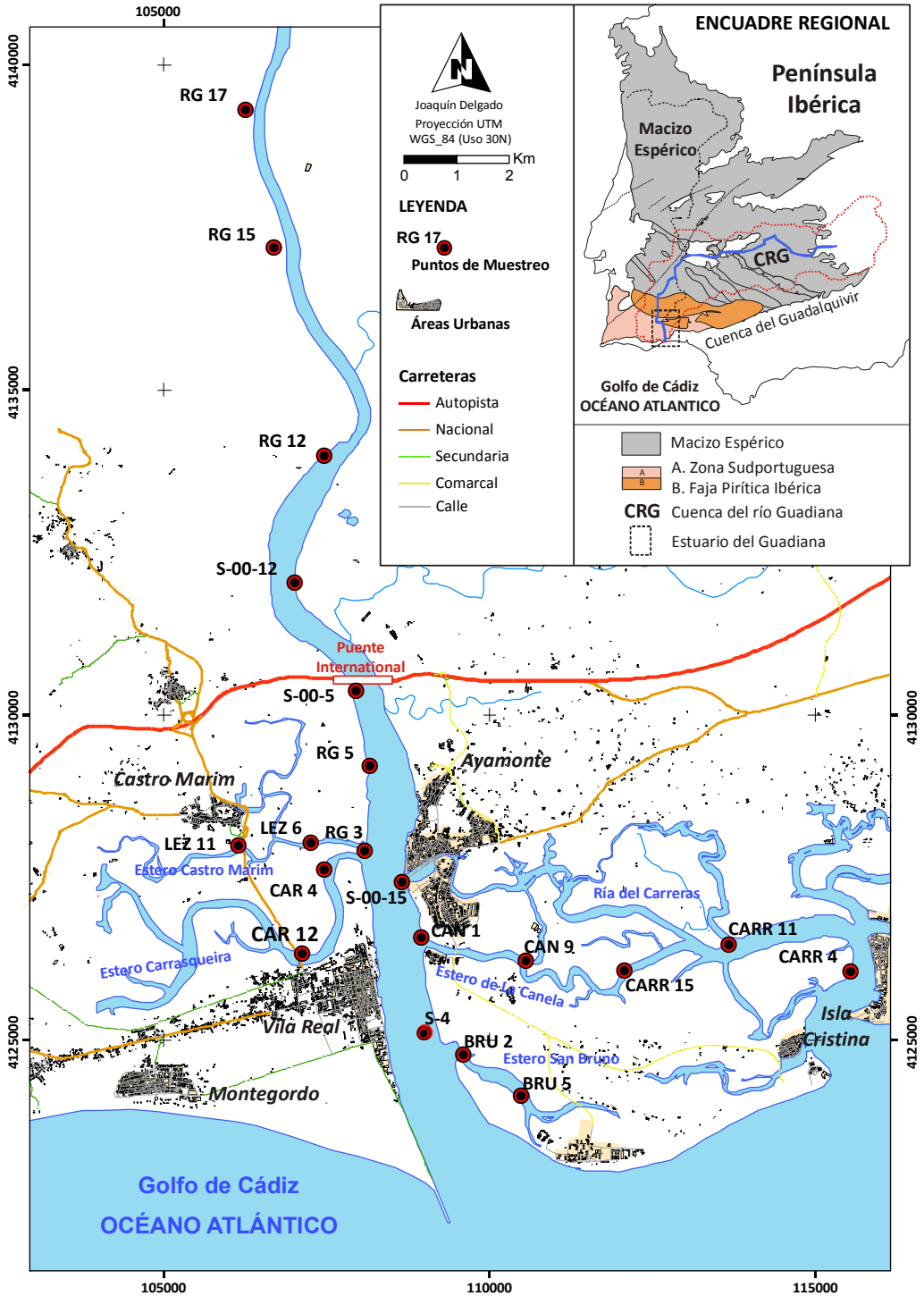


Fig. 4.1.- Mapa sintético de la zona de estudio (marismas del Guadiana, SW de la Península Ibérica), mostrando los diferentes subsistemas presentes en el área y la localización de los lugares de muestreo

presentan en los sedimentos (Sundaray et al., 2011), se han desarrollado entre la comunidad científica varias metodologías analíticas basadas en los procedimientos de extracción secuencial (ES). Esta movilidad y biodisponibilidad potencial se basan en la suma de las fracciones soluble, intercambiable y asociada a los carbonatos (e.g., Kabala y Singh, 2001; Fuentes et al., 2004; Karbassi et al., 2005; Vanek et al., 2005).

Las ES proporcionan información cuantitativa sobre la distribución de diversos elementos entre las fracciones geoquímicas que pueden definirse en suelos, sedimentos y residuos. En la actualidad se utilizan numerosos métodos de extracción secuencial (e.g., Tessier et al., 1979; Gibson y Farmer, 1986; Dold, 2003), diferenciándose según el tipo de reactivo utilizado, las condiciones experimentales aplicadas, y el número de pasos a seguir. Uno de los métodos más comunes es el esquema de **extracción secuencial BCR**, que consiste en un procedimiento de tres etapas bastante simple, testeado por ensayos interlaboratorios (Cappuyns et al., 2007). La extracción secuencial original fue propuesta por la “*European Community Bureau of References*” (BCR) para estandarizar y unificar los diversos procedimientos existentes mediante la obtención de tres fracciones (soluble-extraíble en condiciones débilmente ácidas, reducible y oxidable) (Ure et al., 1993) y para permitir la comparabilidad en el uso de estos procedimientos (Quevauviller, 1997). El esquema ha sido mejorado en estudios posteriores como los de Rauret et al. (1999), Sahuquillo et al. (1999) y Arain et al. (2008). Las ES permiten una evaluación directa de las contribuciones antropogénicas y en consecuencia del nivel de contaminación de un determinado lugar, a diferencia de los métodos de digestión total que generalmente sólo proporcionan información sobre el contenido total o pseudo-total de los elementos traza en los sedimentos (Pérez-Santana et al., 2007).

Los objetivos del presente estudio son: (1) investigar la movilidad de los elementos más tóxicos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, S y Zn) en los sedimentos de las marismas del Guadiana (medio afectado por múltiples contaminantes antropogénicos) mediante la aplicación de un esquema de extracción secuencial BCR (modificada), (2) combinar los datos de extracción secuencial con análisis mineralógicos de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM), que permitan confirmar la reactividad de las fases minerales en los sedimentos del estuario. (3) Estas técnicas anteriormente mencionadas, junto con el cálculo de índices de contaminación, nos permitirán estimar el riesgo ambiental potencial de este enclave de tan alto valor ecológico, y establecer estrategias de vigilancia para futuros planes de actuación.

Adicionalmente, en base a los resultados obtenidos en este trabajo, se está desarrollando un estudio detallado de dos sondeos de testificación profunda del relleno postglacial-*Holoceno* del estuario utilizando la misma metodología y un análisis de tierras raras (REE). Se espera que los testigos revelen la evolución ecológica del estuario del Guadiana durante los últimos 13.000 años aproximadamente, ayudando a mejorar los conocimientos sobre el fraccionamiento metálico en ambientes históricamente afectados por DAM.

2. Materiales y métodos

2.1. Descripción de los lugares de muestreo

Las características fisiográficas y geológicas de la zona de estudio han sido ampliamente descritas en estudios recientes (Boski et al., 2002; Boski et al., 2008; Delgado et al., 2009a; 2010).

Para el desarrollo de este trabajo fueron seleccionados 20 puntos de observación representativos del sector estuarino del río Guadiana. Los puntos de muestreo se localizan en los últimos 30km antes de la línea de costa (estuario

bajo), coincidiendo con el dominio mareal (Figura 4.1). Los sedimentos superficiales recogidos corresponden a los márgenes/bordes de los canales mareales del estuario (Figura 4.1), incluyendo el canal principal del río Guadiana, los canales de flujo de "Carrasqueira" y "Castro Marim" (en la cuenca portuguesa), y los canales de flujo de "La Canela", "San Bruno", y "Ría del Carreras" (en el lado español).

Como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, los márgenes/bordes de los canales mareales activos se sitúan entre la marea baja viva media y la de marea alta muerta media (Borrego et al., 1995). Por esta razón, se someten a la acción de las mareas (se inundan durante las mareas altas) y representan el estado ambiental actual del sistema sedimentario de interés (Delgado et al., 2010). Más detalles sobre la toma de muestras y el pre-tratamiento de las mismas se describen en Delgado et al. (2010) y pueden consultarse en el Capítulo anterior.

2.2. Procedimiento analítico

2.2.1. Esquema de la extracción secuencial

Para la consecución de este estudio se ha aplicado el esquema mejorado (4 pasos) propuesto por Quevauviller et al. (1997) de la ES-BCR. El procedimiento se resume a continuación y todos los detalles pueden ser consultados en Rauret et al. (1999) y Sahuquillo et al. (1999).

Paso 1. (*Fracción soluble e intercambiable en agualácido, incluyendo los carbonatos*): se añade ácido acético glacial (20ml de una solución 0.11M) a 0.5g de muestra exactamente pesados en envases de polietileno (50ml) aptos para centrífuga, y se agita durante 16 horas a temperatura ambiente (TA). Las soluciones extractantes fueron separadas por centrifugación provocando la decantación de los residuos en los tubos de polietileno durante 20 minutos a 3000rpm, y se almacenaron a 4° C para su análisis. Los residuos se lavaron con 10 ml de agua desionizada, agitando durante 15 minutos y se centrifugaron para eliminar dicha agua.

Paso 2. (*Fracción reducible*): se añadió a los residuos del paso anterior 20ml de una solución de cloruro de hidroxilamina 0,1M (ajustada a un pH de 2 mediante la adición de HNO₃). La extracción se realizó como se describe en el Paso 1.

Paso 3. (*Fracción oxidable*): 10 ml de una solución 8.8M de H₂O₂ (pH 2-3) se añadió gota a gota a los residuos del paso 2. Los tubos se cubrieron y el residuo fue digerido durante 1 hora a temperatura ambiente y otra hora en un baño de agua a 85° C. El volumen inicial se redujo a alrededor de 3.2ml por evaporación y se volvió a repetir la digestión. Finalmente, 25ml de acetato amónico 1M (ajustado a pH 2 mediante la adición de HNO₃) se añadió a los residuos aún húmedos. Posteriormente se separó dicho extractante y se lavaron los residuos como se describe en el Paso 1.

Paso 4. (*Fracción residual*): El residuo del paso 3 fue tratado por el procedimiento convencional utilizado para la determinación del contenido pseudototal de elementos, mediante una digestión con agua-regia en reactores de teflón (10ml de una solución de HCl 12M y HNO₃ 15,8M mezclados en una proporción de 3:1). Los reactores se mantuvieron durante 20 horas en una campana extractora (a TA) y luego se colocaron en una placa térmica durante 1 hora a 100° C.

2.2.2. Análisis y control de calidad de los datos

Han sido analizados un total de 36 elementos (Ba, Al, K, Mg, Mn, Si, Ag, As, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Fe, Cu, Li, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, S, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, U, V, W, Y, y Zn) a partir de 0.1g de muestra después de la fusión con metaborato/tetraborato de litio y la posterior digestión-dilución de la perla obtenida con ácido nítrico. Las concentraciones totales de estos elementos fueron medidas por *Acme Analytical Laboratories Ltd.* (Vancouver, Canadá), acreditado bajo la norma ISO 9002, a través de su filial italiana (*ERS Srl*, Napoli), por espectrometría de emisión atómica (ICP-AES) y por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

Carbono y azufre totales y pérdida por calcinación han sido determinados mediante **LECO**, y han sido descritos en trabajos previos (**Delgado et al., 2010-Capítulo 2**).

En adelante, la discusión de los resultados se basa principalmente en aquellos elementos con mayor capacidad contaminante, tales como S, Fe, Mn, Hg, As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb y Zn. En lo sucesivo, el término "*metal*" puede incluir tanto a metales (Cd, por ejemplo) como a metaloides (As). Aunque el procedimiento de extracción secuencial se utiliza normalmente para evaluar la movilidad de metales, S se ha incluido también en la discusión porque es el elemento más abundante en los DAM, y Ca por el importante papel del carbonato cálcico (CaCO₃) en la incorporación de metales traza que pueden ser liberados en condiciones ácidas (**Ayyamperumal et al., 2006**).

La precisión analítica ha sido calculada con respecto a los materiales de referencia internos de *Acme* DS7 y SO-18. Estos se calibraron para una digestión con agua-regia y determinación por ICP-MS teniendo en cuenta los valores (TILL-4 y LKSD-2, para la digestión de un concentrado HCl-HNO₃) publicados por la Agencia de Materiales de Referencia Canadiense ("*Canadian Certified Reference Materials Project - CCRMP*"). Además, se analizaron cuatro réplicas para comprobar la calidad del análisis a partir de las cuales se determinó la diferencia relativa porcentual, % **DRP** (Ecuación 1). Se han obtenido resultados de **DRP** (Tabla 4.1) razonablemente buenos, es decir, próximos al valor esperado (cero). La mayoría de los valores se encuentran por debajo de 0.5%, a excepción de Cr que presentó un valor de 2.14%. No obstante, todos los valores de **DRP** fueron inferiores al 5%. Los resultados del análisis de la concentración total han sido evaluados mediante la comparación con los materiales de referencia certificados para sedimentos CTDS-1, CTDS-2. Las concentraciones medidas de todos los elementos estudiados (Tabla 4.1) coinciden o están muy próximas a los valores del estándar de referencia. En general, los rangos de recuperación (Ecuación 2) de los principales

elementos de estudio (Fe, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) varían entre 78.5 y 105%, excepto para Cd y Cr que no presentan valores de referencia certificados.

Adicionalmente, se ha realizado un control interno de los resultados mediante la comparación de la suma de los cuatro pasos de la ES (*solubles en agualácido + reduce + oxidable + residual*), con respecto al análisis de la concentración total de elementos realizado en "*Acme Analytical Laboratorios*" (Tabla 4.3). Este cálculo suele ser utilizado para validar los resultados de un análisis y realizar comparaciones entre laboratorios (**Pérez-López et al., 2008**). El porcentaje de recuperación de la ES se calculó mediante la **Ecuación 3**. Los cálculos revelan buenos porcentajes de recuperación para As, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn (a excepción de Cd, debido a su baja concentración), lo que indica la fiabilidad de los datos. El valor promedio de recuperación para los elementos estudiados ha sido de 90±17% (Tabla 4.2). Los resultados analíticos de la ES se recogen en el **Anexo 4**.

$$* \text{ DPR (\%)} = (S-D)/(S + D)/2 \times 100 \quad (1)$$

Donde: S = valor determinado de las muestras, D = valor de los duplicados/replicas.

$$* \text{ Recuperación (\%)} = (\text{Valor obtenido/valor certificado}) \times 100 \quad (2)$$

$$* \text{ Recuperación (\%)} = (F1+F2+F3+R/\text{concentración total}) \times 100 \quad (3)$$

Donde: La concentración total se refiere a los valores obtenidos por los laboratorios *Acme*.

Por último, los resultados de las concentraciones de metales extraíbles en cada paso de la ES se compararon con los valores certificados del estándar de referencia (BCR-701), demostrando que el valor obtenido no fue significativamente diferente al certificado (Tabla 4.2). Todas las consideraciones anteriores garantizan la calidad de los datos analíticos de la ES y del contenido total de metales en las muestras.

Tabla. 4.1.-

Evolución de la calidad analítica de los datos totales, mediante el cálculo del % DRP (Diferencia relativa porcentual) y la comparación con dos materiales de referencia para sedimentos (CAN STSD-1; STSD-2)

	CAN STSD-1			CAN STSD-2			% DRP
	Valor Obtenido	Valor Certificado	% Recuperación	Valor Obtenido	Valor Certificado	% Recuperación	
Al ₂ O ₃	8.67	9.00	96.3	16.0	16.1	99.4	1.49
Fe ₂ O ₃	6.28	6.50	96.6	7.35	7.50	98.0	0.34
CaO	3.66	3.60	102	4.18	4.00	105	0.66
MnO	0.47	0.50	94.0	0.13	0.10	130	0.06
TiO ₂	0.64	0.80	80.0	0.73	0.80	91.3	0.45
As	19.8	23.0	86.1	33.3	42.0	79.3	0.60
Cd	0.90	sin dato	-	0.80	sin dato	-	0.10
Co	16.3	17.0	95.9	20.0	19.0	105	0.40
Cr	54.4	sin dato	-	102	sin dato	-	2.14
Cu	34.6	36.0	96.1	41.2	47.0	87.7	0.90
Ni	19.3	24.0	80.4	49.2	53.0	92.8	0.50
Pb	37.4	35.0	107	68.5	66.0	104	0.50
Zn	150	178	84.3	193	246	78.5	0.90

Elementos mayoritarios (óxidos) en %; trazas en mg·kg⁻¹; % DPR (Diferencia relativa porcentual)

2.3. Caracterización mineralógica

El estudio mineralógico de los sedimentos se ha realizado mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un equipo Bruker AXS Avance modelo D8. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: rendija fija a 12mm, radiación monocromática

K α de Cu, con una corriente eléctrica de 20mA y 40kV. Los *agregados de polvo desorientado* fueron escaneados en un rango de exploración de 3 a 65° 2 θ con un tiempo de posición de 0,5s por paso.

Tabla 4.2.- Control de calidad de los datos de la ES mediante: (1) valores medidos, certificados/indicativos para las cantidades extraídas del material de referencia BCR-701; y (2) resultados comparativos (% de Recuperación) calculados mediante la Ecuación 3

ETAPA / ELEMENTO	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Fe	Mn	Pb	S	
F1	Valor obtenido	-	7.05 ± 0.09	-	2.10 ± 0.15	48.0 ± 1.5	14.1 ± 0.1	-	-	2.55 ± 0.01	-
	Valor certificado	-	7.34 ± 0.35	-	2.26 ± 0.16	49.3 ± 1.7	15.4 ± 0.9	-	-	3.18 ± 0.21	-
F2	Valor obtenido	-	3.21 ± 0.02	-	47.0 ± 0.9	138 ± 3	27.5 ± 1.1	-	-	121 ± 3	-
	Valor certificado	-	3.77 ± 0.28	-	45.7 ± 2.0	124 ± 3	26.6 ± 1.3	-	-	126 ± 3	-
F3	Valor obtenido	-	0.09 ± 0.07	-	129 ± 13	46.9 ± 4.9	13.8 ± 3.7	-	-	9.5 ± 1.8	-
	Valor certificado	-	0.27 ± 0.06	-	143 ± 7	55.2 ± 4.0	15.3 ± 0.9	-	-	9.3 ± 2.0	-
R	Valor obtenido	-	0.05 ± 0.01	-	52.3 ± 7.7	32.6 ± 3.8	31.3 ± 0.8	-	-	12.0 ± 0.7	-
	Valor indicativo	-	0.125 ± 0.07	-	62.5 ± 7.4	38.5 ± 11.2	41.4 ± 4.0	-	-	11.0 ± 5.2	-
% Recuperación (Ec. 3)	104	47	83	90	91	89	95	89	88	116	

Valores certificados: Material de referencia BCR-701

Para la identificación de minerales de la arcilla, se han obtenido por decantación *agregados orientados* de la fracción menor a 2 micras, los cuales posteriormente se saturaron con etilenglicol (EG) a 60° C durante 48 h. Por último se sometieron dichos agregados a un tratamiento térmico (TT) a 550° C durante 2 h. Los preparados de agregados orientados fueron escaneados de 3 a 20° 2θ a 0,5s por paso. La determinación mineralógica semicuantitativa se llevó a cabo con el software *XPowder* (Martin, 2004).

Con el fin de completar la caracterización mineralógica, las muestras seleccionadas fueron examinadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo *JEOL JSM-5410* en los Servicios Centrales de Investigación (SCI) de la Universidad de Huelva. Dicho equipo que opera con una tensión de aceleración de 20kV, utiliza un espectrómetro de dispersión de energía de rayos-X (*Energy Dispersive Spectrometer-EDS*) permitiendo microanálisis puntuales y la obtención de imágenes de alta resolución y de electrones retro-dispersados (BEI), que pueden ser muy útiles para identificar fases amorfas o pobremente cristalizadas y minerales pesados accesorios.

Finalmente, ha sido realizado un estudio mineralógico secuencial mediante SEM de cada residuo de la ES para entender mejor la reactividad de las fases metálicas en las diferentes fracciones geoquímicas de los sedimentos.

2.4. Análisis estadístico

Para evaluar los niveles de asociación de las variables (metales extraídos) en las diferentes etapas de la ES, se realizó un análisis estadístico multivariante de componentes principales (PCA) utilizando la matriz de correlación de *Pearson* (nivel de significación *alpha* 0.05) mediante la estandarización de los coeficientes. Esta técnica es comúnmente utilizada para distinguir los factores que controlan el comportamiento geoquímico de los metales en los sistemas estuarinos (e.g., Wu et al. 2007). Los valores obtenidos (Factores) en la matriz de

correlación pueden ser mejorados mediante el método de rotación *varimax*, que maximiza la varianza de estos factores (Kaiser et al., 1958). Este hecho es debido a que es una rotación ortogonal que minimiza el número de variables que ejercen elevada influencia sobre cada factor, por lo que la matriz de datos transformados queda simplificada mejorando su interpretación.

2.5. Cuantificación de la contaminación en sedimentos

En la literatura pueden encontrarse un número significativo de indicadores creados con el fin de establecer la calidad ambiental de suelos y/o sedimentos y el riesgo que estos podrían representar para los ecosistemas acuáticos (e.g., Caeiro et al., 2005). En este sentido, para establecer la calidad ambiental de los sedimentos del Estuario del Guadiana, se ha estimado el "*Riesgo Ecológico Potencial*" mediante el cálculo de algunos de los índices de contaminación utilizados con mayor frecuencia.

El "*Potencial Ecological Risk (RI) - Riesgo Ecológico Potencial*" definido por Håkanson et al. (1980) ha sido frecuentemente utilizado como una herramienta de diagnóstico y control de la contaminación en sistemas acuáticos, como se detalla a continuación (Ecuación 4):

$$* RI = \sum E_r^i \quad (4)$$

Donde:

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i; \quad C_f^i = C_{\text{heavy metal}} / C_{\text{background}} = C_d$$

E_r^i : Respuesta tóxica para una determinada sustancia o riesgo potencial individual.

C_f^i : (Factor de contaminación – Grado de contaminación, C_d) Ratio entre la concentración de cada metal en el sedimento y el valor de referencia (Baseline) o el fondo regional (En este caso, el *Background* determinado por Delgado et al., 2008).

T_r^i : Factor de respuesta tóxica; representa la sensibilidad del medio a los elementos tóxicos (Lui et al., 2009; Chen et al., 2010). Este factor ha sido relacionado con el índice de bioproducción

(IBP) mediante las expresiones: $Hg = 40 \cdot 5/IBP$; $Cd = 30 \cdot 5^{1/2}/IBP^{1/2}$; $As = 10 \cdot 5^{1/2} / IBP^{1/2}$; $Pb = Cu = 5 \cdot 5^{1/2} / IBP^{1/2}$; $Cr = 2 \cdot 5^{1/2} / IBP^{1/2}$; $Zn = 1 \cdot 5^{1/2} / IBP^{1/2}$. De este modo, considerando el valor de IBP = 5 como valor de referencia o normalizado para este tipo de ambientes (condiciones eutróficas moderadas) según **Håkanson et al. (1980)**, se deduce que los valores para T_r^i son: $Hg (40) > Cd (30) > As (10) > Ni = Cu = Pb (5) > Cr (2) > Zn (1)$.

De acuerdo con la literatura, el rango de variación de C_d puede ser utilizado para cuantificar el riesgo ambiental:

$C_d < n$ (n° de contaminantes, seis en este estudio):

Bajo grado de contaminación

$n < C_d < 2n$: **Moderado**

$2n < C_d < 3n$. **Considerable**

$C_d > 3n$: **Muy elevado**

Basado en seis elementos contaminantes, el rango de variación de **RI** se establece como:

$RI < 150$ **Riesgo ecológico bajo para el área**

$150 \leq RI < 300$ **Riesgo ecológico moderado**

$300 \leq RI < 600$ **Riesgo ecológico considerable**

$RI \geq 600$ **Riesgo ecológico extremo**

El Índice de Carga Contaminante "*Pollution Load index*" (PLI) definido por **Wilson y Jeffrey (1987)** se ha obtenido de la siguiente expresión (Ecuación 5):

$$*PLI = (CF1 \times CF2 \times CF3 \times \dots \times CFn) 1/n \quad (5)$$

Este índice experimental proporciona una herramienta sencilla para evaluar el nivel de contaminación por metales pesados (**Bhuiyan et al., 2010**) y permite realizar comparaciones entre diferentes sistemas estuarinos.

Por otro lado, la distribución de los metales-metaloides en las distintas fases del esquema de ES-BCR modificado permite identificar su disponibilidad, lo que a su vez, permite evaluar el riesgo ambiental que estos contaminantes pueden

acarrear cuando están presentes en el medio acuático (**Chen et al., 2010**). En este contexto, los sedimentos han sido clasificados de acuerdo al "*Risk Assessment Codex (RAC) - Código de Evaluación de Riesgo*"; previamente utilizado en estudios e investigaciones sobre la contaminación por metales pesados en sedimentos (e.g., **Perin et al., 1985**). El RAC se determina teniendo en cuenta el porcentaje de cada metal que se encuentre asociado a la fracción **F1** (soluble-intercambiables-carbonatos) de un suelo/sedimentos. Así, no existe riesgo ambiental cuando el porcentaje es inferior al 1% en la fracción F1, bajo riesgo cuando varía entre 1-10%, riesgo medio en un rango de 11-30%; riesgo elevado (31-50%), y existe un riesgo muy elevado cuando un determinado metal se presenta en la F1 en porcentajes superiores al 50%.

3. Resultados y Discusión

3.1. Características de los sedimentos

La **Tabla 4.3** muestra las concentraciones totales obtenidas para los óxidos mayoritarios (%), así como de los principales metales y metaloides ($mg \cdot kg^{-1}$) que pueden ser peligrosos para el medio ambiente. Los porcentajes medios determinados de forma semicuantitativa mediante el software "*XPowder*" de las fases minerales presentes en los sedimentos se ilustran en la **Figura 4.2**. El estudio de DRX, basado en 20 puntos de muestreo, revela que los sedimentos superficiales del estuario del Guadiana se componen principalmente de *cuarzo*, feldespato tipo *albita*, y minerales del grupo de las arcillas, en proporciones medias de 68, 6 y 26%, respectivamente (**Figura 4.2A**). Los minerales del grupo de las arcillas presentes en los sedimentos se determinaron por medio de tratamientos específicos. Las muestras preparadas de *agregados orientados* han permitido identificar *Illita* en todos los casos, con valores medios de 18% respecto al total de arcillas presentes. Posteriormente, los *agregados orientados* se someten a un proceso de solvatación con EG

Tabla 4.3.- Concentraciones totales de elementos mayoritarios (en forma de óxidos, %) y de los principales metales y metaloides (en mg·kg⁻¹) de los sedimentos superficiales del estuario del Guadiana

Muestra	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	TOT/S	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
BRU 2	15.39	6.13	0.07	0.94	0.07	21.8	0.20	17.4	37	48.5	0.33	26.8	30.5	136
BRU 5	16.46	5.95	0.04	0.63	0.42	29.4	0.40	21.0	40	69.3	0.40	32.1	42.5	234
CAN 1	16.26	6.12	0.05	0.84	0.23	44.6	0.50	20.5	35	64.8	0.57	28.9	47.9	271
CAN 9	16.35	6.31	0.06	0.99	0.53	26.1	0.40	20.9	38	65.8	0.47	30.5	43.4	205
CAR 4	15.78	5.86	0.05	0.81	0.09	21.2	0.20	14.1	32	39.4	0.31	22.7	25.6	123
CAR 12	15.88	6.33	0.11	0.62	0.23	39.6	0.20	16.8	39	49.5	0.24	30.9	39.0	182
CARR 4	13.59	5.04	0.04	0.92	1.22	27.4	0.40	15.1	31	43.3	0.45	23.0	32.3	173
CARR 11	15.29	6.07	0.06	0.84	0.08	30.8	0.10	17.1	37	64.9	0.42	26.0	41.4	181
CARR 15	16.59	6.12	0.04	0.69	0.33	28.8	0.20	16.1	41	66.6	0.53	28.9	46.8	215
LEZ 6	16.82	6.77	0.05	0.85	0.50	55.6	1.40	21.8	36	71.9	0.53	30.8	45.6	483
LEZ 11	16.02	6.20	0.06	0.91	0.18	25.2	0.30	18.5	31	48.0	0.34	28.0	34.0	173
RG 3	14.74	5.24	0.04	0.74	0.38	25.8	0.20	12.6	32	57.6	0.34	24.1	30.2	102
RG 5	16.11	5.52	0.05	0.88	0.13	25.5	0.30	15.3	42	65.3	0.39	29.7	36.4	207
RG 12	16.76	6.45	0.14	1.00	0.06	23.8	0.10	20.8	49	51.5	0.19	41.6	30.0	147
RG 15	17.89	7.18	0.19	0.86	0.05	19.1	0.30	22.6	46	47.5	0.16	38.1	23.9	119
RG 17	18.08	7.06	0.15	0.61	0.03	25.7	0.10	19.9	43	56.6	0.21	34.3	32.1	169
S-00-5	14.08	5.32	0.05	1.41	0.19	16.1	0.20	16.2	31	34.5	4.43	22.7	26.6	108
S-00-12	14.14	5.23	0.06	1.15	0.28	23.4	0.40	18.2	31	49.2	3.76	25.1	29.2	161
S-00-15	14.71	6.97	0.09	1.02	0.13	81.8	0.70	17.5	36	68.9	2.97	29.8	28.1	311
S-4	12.82	4.61	0.06	1.75	0.20	19.4	0.20	13.7	14	32.5	0.27	20.8	22.9	147

Elementos mayoritarios (óxidos) y Azufre total (TOT/S) en %; Elementos traza en mg·kg⁻¹

para distinguir entre filosilicatos de tipo *esmeclita* y *vermiculita* (Figura 4.2B, superior). Los resultados muestran que *esmeclita* y *caolinita* dominan sobre *vermiculita* en las muestras de sedimentos superficiales. Así, el porcentaje medio de vermiculitas es de <1%, mientras que esmeclitas-caolinitas presentan valores más elevados (media de <3 y 5%, respectivamente). Por otra parte, los agregados orientados fueron sometidos a un tratamiento térmico a 550° C, temperatura que provoca la destrucción de la *caolinita*, permitiendo distinguirla respecto de los minerales del grupo de la *clorita*. Como se muestra en la Figura 4.2B (inferior), se produce el colapso del pico existente a 7Å, lo que implica que la fase mineral presente es la *caolinita*. Adicionalmente, el colapso del pico situado en 14Å es consistente con los resultados del tratamiento con EG, volviendo a poner de manifiesto la presencia de *vermiculita* en las muestras.

3.2. Datos de microscopía electrónica

Para facilitar la caracterización mineralógica de los sedimentos, el SEM ha sido utilizado centrando los esfuerzos principalmente en identificar las fases metálicas difícilmente distinguibles por DRX. Los espectros de SEM (Figuras 4.3, 4.4) indican que los sedimentos se componen generalmente de Si, Al, Fe, Mg, Mn, y, en menor medida, Ca y K. Además, han sido identificados oxihidróxidos de Fe [probablemente fases amorfas o de baja cristalinidad (Figura 4.3)], minerales sulfurosos de pequeño tamaño y azufre nativo (Figura 4.3C). La *pirita* (FeS₂) aparece en dos hábitos de neoformación: (1) pequeños agregados de cristales ocupando huecos o en otras superficies minerales (Figura 4.3B, superior) y (2) *pirita* de tipo “*framboidal*” (Figura 4.3B, inferior), sugiriendo ambos la precipitación secundaria in-situ (Sarmiento et al., 2009). Como se aprecia en la figura, han podido distinguirse en

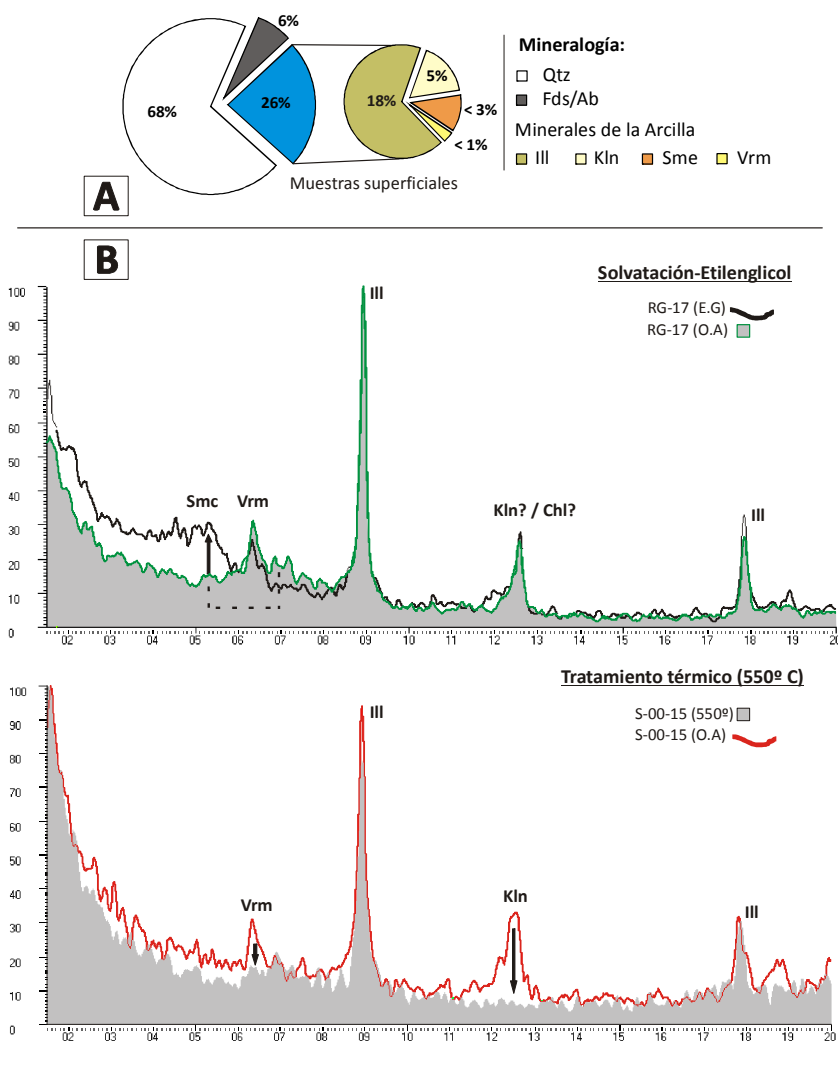


Fig. 4.2.- A. Porcentajes medios semicuantitativos de minerales mayoritarios y arcillas en los sedimentos obtenidos mediante “Xpowder”, y B. Ejemplos representativos de solvatación con etilenglicol y tratamiento térmico (muestras RG-17 y S-00-15) para la diferenciación de las fases minerales arcillosas. Abreviaciones de los nombres de minerales recomendadas por SCMR (Siivola y Schmid, 2007), Qtz, Cuarzo; Ab, Albita; Ill, Illita; Sme, Esmeclita; Kln, Caolinita; Chl, Clorita; Vrm, Vermiculita

los sedimentos *framboides* perfectamente esféricos, los cuales, de acuerdo con Butler y Rickard (2000) son característicos de un crecimiento lento del mineral. En general, los *framboides* muestran un tamaño inferior a 10 micras, lo que sugiere además la formación de éstos en un ambiente anóxico (Hawkins y Rimmer, 2002).

Varios estudios han tratado de explicar la formación de *pirita framboidal* (Ohfuji y Richard, 2005), y mientras que algunos autores afirman que esta morfología es el resultado de la piritización (DOP) de bacterias (Love, 1957), otros afirman que es un proceso de DOP pero sobre la superficie de partículas orgánicas o coloidales (Kribek, 1975). Estudios más recientes sugieren que otro mineral,

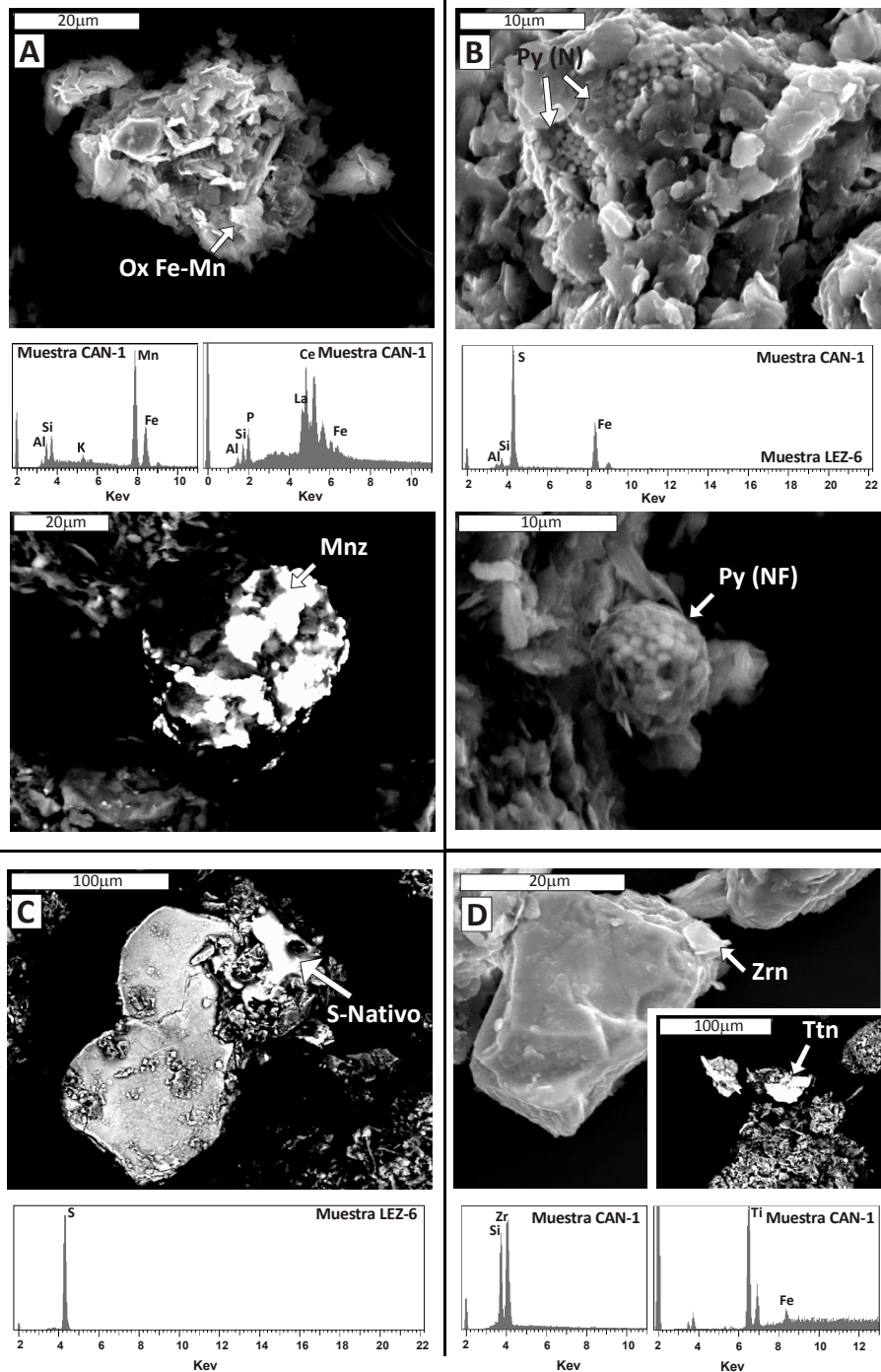


Fig. 4.3.- Caracterización mineralógica de los sedimentos superficiales mediante SEM. **A.** Superior: Ejemplo de presencia de oxihidróxidos (Ox) de Fe-Mn (muestra CAN-1), Inferior: Fósforo y lantánidos asociados; Mnz, *monacita* (muestra CAN-1). **B.** Ejemplos de presencia de minerales sulfurosos en los sedimentos (muestras CAN-1 y LEZ-6); Py (N) *pirita* neoformada y Py (NF) *pirita framboidal* neoformada. **C.** Sulfuro nativo (muestra LEZ-6). **D.** Ejemplos de minerales accesorios: Zrn, *circón* y Ttn, *titanita*

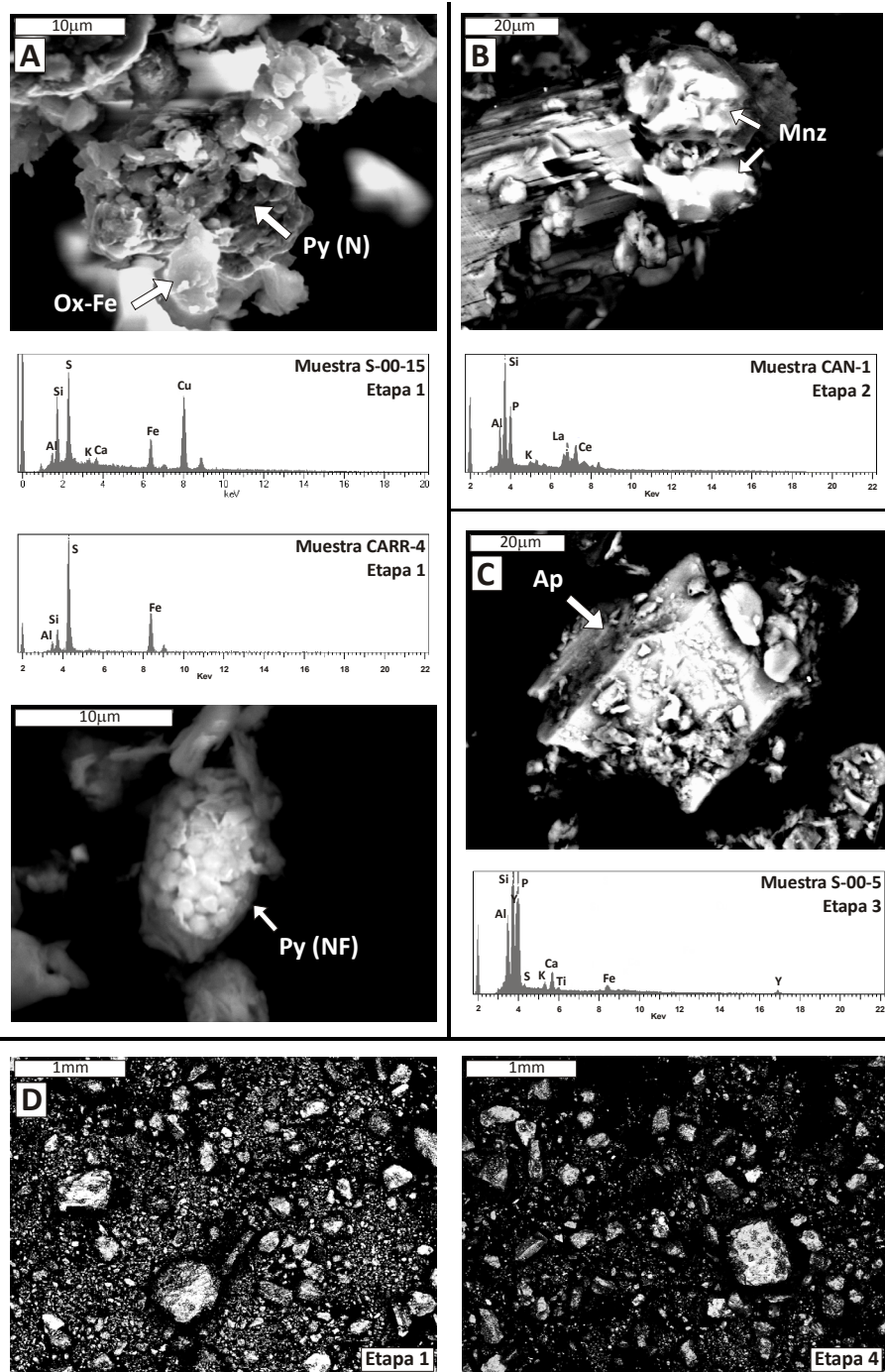


Fig. 4.4.- Mineralogía secuencial mediante SEM de las diferentes etapas de la ES. **A (Tras la etapa 1).** Ejemplo de presencia de minerales sulfurados Py (N), *pirita* neoformada (Muestra CARR-4) y Py (NF), *pirita framboidal* neoformada, asociada a oxihidróxidos (Ox) de Fe (muestra S-00-15). **B (Tras la etapa 2).** Asociación Fósforo y lantánidos; Mnz, *monacita* (muestra CAN-1). **C. (Tras el paso 3).** Ejemplo de mineral accesorio (Ap, *apatito*), junto a los constituyentes mayoritarios del sedimento (muestra S-00-5). **D.** Desaparición de las fases minerales entre las etapas 1 y 4 de la ES

greigita - Fe_3S_4 , puede ser el precursor de la *pirita* por medio de oxidación inorgánica (Butler y Rickard, 2000). En resumen, aunque el modo exacto de formación de la *pirita framboidal* en los sedimentos sigue siendo discutible, es obvio que implica procesos de reducción de sulfuro.

En otra línea, la asociación *pirita* - oxihidróxido de Fe también podría apuntar a su formación a expensas de los oxihidróxidos de Fe amorfos o probamente cristalizados tan abundantes en los sedimentos. Sin embargo, la reactividad de los oxihidróxidos de Fe depende de sus parámetros cristal-químicos, así como de otros factores como la selectividad de los organismos involucrados en el proceso de reducción (Haese, 2001). A modo de ejemplo, de acuerdo con Lovley y Phillips (1986), las bacterias metalo-reductoras, *Geobacter metallireducens*, son capaces de reducir las fases de Fe amorfas y mal cristalizadas, pero no las fases cristalinas.

Estudios recientes (Otero y Macías, 2002a; b), argumentan la presencia de oxihidróxidos de Fe en ambientes anóxicos en base a dos modelos: (1) En sedimentos colonizados por plantas vasculares (principalmente *Spartina maritima*) y con altas concentraciones de *pirita*, parte del Fe se moviliza hacia la superficie (generando grandes cantidades de Fe reactivo) que puede oxidarse y precipitar, (2) el Fe^{2+} generado por los oxihidróxidos de Fe amorfos es adsorbido en las superficies cristalinas de los oxihidróxidos de Fe, lo que favorece la preservación de su estructura.

La microscopía electrónica ha permitido revelar la existencia de elementos del grupo de los lantánidos (La y Ce), asociados con P así como al resto de componentes mayoritarios (Figura 4.3A inferior). Estos señalan a una posible precipitación de minerales secundarios tales como la *monacita*, cuya presencia podría estar controlada por las entradas de P relacionado con el uso extendido de fertilizantes fosfatados en las zonas interiores de la cuenca. En este caso, el fraccionamiento de las REE (tierras raras) puede ser atribuido a la presencia de P agrícola en las aguas, aunque estudios recientes sobre

el enriquecimiento de MREE (tierras raras medias) en los lixiviados procedentes de los sulfuros de "S. Domingos" también ponen de manifiesto dicho fraccionamiento (Pérez-López et al., 2010).

La presencia de Cu asociado a S (Figura 4.4A) parece señalar la existencia de sales sulfatadas secundarias capaces de retener metales pesados que podrían ser liberados cuando varíen las condiciones ambientales, tales como el pH y la salinidad, causando la degradación del estuario (Pérez et al., 1991).

El estudio mineralógico secuencial (Figura 4.4) ha permitido determinar la reactividad de las fases metálicas presentes. De este modo, ha quedado patente la resistencia de los oxihidróxidos de Fe-Mn y la *pirita* a soluciones neutras o de ácido acético (0,11 mol/l) correspondientes a la F1 de la ES (ver la Figura 4.4A). Las imágenes de SEM han confirmado que los oxihidróxidos de Fe-Mn se disolvieron en el paso 2, mientras que la *pirita* lo hizo en el paso 3, asociada con la fracción oxidable. La *monacita*, descrita anteriormente, no se disolvió después del paso 2 (Figura 4.4B). De acuerdo con la literatura, el ratio de disolución de la monacita es relativamente bajo ya que está controlado por la ruptura de fuertes enlaces O-REE (Oelkers et al., 2002).

Es importante resaltar la asociación entre el Ca y elementos como S y Fe (Figura 4.4, superior), la cual anteriormente había sido descrito por Boski et al. (2008) en los sedimentos holocenos del estuario del Guadiana. Esta asociación podría explicar los procesos de oxidación de la *pirita* en condiciones localmente ácidas, bajo las cuales los fragmentos de conchas presentes liberan Ca y CO_3^{2-} y favorecen la precipitación de carbonatos secundarios como la *siderita* (FeCO_3), que suelen incorporar metales como As, Cd, o Cu.

Por último, en concordancia con estudios previos de los sedimentos litorales de Huelva (Fernández-Caliani et al., 1997), han sido identificados minerales pesados accesorios resistentes al ciclo sedimentario (*circón* y *titanita*), así como otros minerales accesorios (*apatito*) procedentes del

área fuente, los cuales aún preservan su hábito prismático (Figura 4.4C).

La Figura 4.4D representa la disolución progresiva de las fases metálicas a lo largo del esquema de ES (F1 a F4). La mayoría de los elementos metálicos (imágenes brillantes con electrones retrodispersados) presentes en la F1, desaparecen debido a la progresiva disolución de las sales solubles, oxihidróxidos de Fe-Mn, sulfuros autigénicos, y, por último, los minerales silicatados y óxidos residuales muy resistentes a los pasos del tratamiento.

3.3. Fraccionamiento geoquímico

La Figura 4.5 muestra los porcentajes de As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S y Zn, las concentraciones de los lixiviados de cada paso de la ES, con respecto al total extractable, de los sedimentos del estuario del Guadiana, permitiendo valorar la reactividad de las fases minerales capaces de incorporar metales y metaloides.

Considerando la fracción móvil de los sedimentos como la suma de los tres primeros pasos de la extracción (F1+F2+F3), de acuerdo con Pérez-López et al. (2008), han sido recuperados elevados porcentajes de As, Cd, Co, Cu, Mn, Pb, S y Zn (41, 100, 51, 57, 53, 70, 96 y 69%, respectivamente).

Entre los elementos considerados, Fe, Cr y Ni tienen una distribución similar, con porcentajes de recuperación por debajo del 30%. Estos elementos muestran concentraciones cuasi-naturales y están asociados con la fracción más fina de los sedimentos y el contenido de Al (Delgado et al., 2010). Sin embargo, la distribución de Fe es importante (Figura 4.5), ya que las proporciones más elevadas (concentraciones medias superiores a 5000mg·kg⁻¹) se extrajeron de la fracción reducible (F2), y por lo tanto, asociadas a oxihidróxidos de Fe-Mn que podrían desempeñar un papel importante en la lixiviación de los metales en el medio ambiente. Estos metales asociados a oxihidróxidos son aún lábiles, pudiendo ser liberados en la descomposición

de los óxidos cuando se producen condiciones subóxicas durante los ciclos de pleamar y, en consecuencia, podrían suponer un riesgo significativo para la calidad del suelo y la biota (Chlopecka, 1996).

Cromo (36mg·kg⁻¹) y Ni (29mg·kg⁻¹) presentan concentraciones totales bajas (Tabla 4.3), similares a las de Co (media de 18mg·kg⁻¹), y aunque se han obtenido porcentajes de extracción superiores al 51% (facción móvil), sus concentraciones se encuentran cerca del *background* determinado por Delgado et al. (2009b; 2011), por lo que globalmente no plantean un riesgo para el estuario. Sin embargo, estudios recientes (Delgado et al., 2010) han demostrado que el Ni alcanza valores 12 veces superiores al *background* en áreas puntuales, pudiendo representar un riesgo ambiental (por ejemplo, en el canal mareal de "Castro Marim"). La extracción preferencial de Cr en la fracción oxidable (F3) relacionada con los sulfuros o con la materia orgánica obtenida en este estudio, es similar a la anteriormente descrita en ambientes estuarinos por Pazos-Capeans et al. (2005). Además, los valores similares obtenidos en las etapas de F2 y F3 para Co, Cr y Ni, indican que los óxidos de Fe (Sakan et al., 2009) y sulfuros/materia orgánica, respectivamente, son las fases minerales más importantes a las cuales se asocian estos elementos.

El resto de los elementos estudiados (As, Cd, Cu, Pb, Zn y S), generalmente se encuentran asociados con los procesos de oxidación de minerales sulfurosos y la generación de DAM. Estos elementos han presentado los porcentajes más elevados de extracción en la fracción móvil, de los cuales, una parte significativa de Zn, S, y Mn y entorno al 100% de Cd, se obtuvo asociada a la fracción lábil (F1) del sedimento. Esta fracción representa el principal riesgo ambiental para los ecosistemas acuáticos (Morillo et al., 2007) porque los metales que contiene pueden ser fácilmente lixiviados en aguas neutras o ligeramente ácidas, y por tanto, son susceptibles de ser asimilados por los organismos. Por esta razón, numerosos autores han propuesto F1 como la principal fracción que puede

estar biodisponible (e.g., **Kabata-Pendias, 1993; Álvarez-Valero et al., 2009**) en el medio ambiente, y por lo tanto, puede ser utilizada para evaluar o estimar el riesgo ecológico potencial. Los metales débilmente adsorbidos, generalmente son retenidos en la superficie de los sedimentos por fuerzas electrostáticas relativamente débiles (en minerales de la arcilla, materia orgánica y óxidos hidratados), pudiendo ser liberados por procesos de intercambio iónico, precipitando o co-precipitando con los carbonatos presentes en muchos suelos (**Marín et al., 1997; Filgueiras et al., 2004**).

Dada la peligrosidad ambiental del Cd, es importante destacar los índices de recuperación obtenidos, ya que se ha extraído en la fracción F1 un valor medio de 88% (es decir, $0.15\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), registrándose concentraciones particularmente elevadas en las muestras CAN-1 ($0.5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), S-00-15 ($0.7\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y LEZ-6 ($1.4\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Los altos porcentajes obtenidos de Cd podrían estar relacionados con la oxidación selectiva de la *pirita* y la formación de carbonatos secundarios (*siderita*), capaces de retener metales pesados. Esta interpretación es apoyada por la alta afinidad entre Cd y Ca en condiciones alcalinas y oxidantes, lo que sugiere que las altas concentraciones de ambos elementos detectadas en la F1 han sido liberadas por la disolución de los carbonatos. Aparte de este origen, claramente relacionado con el DAM, el Cd también puede ser liberado a partir de otras fuentes de contaminación antrópica, como la combustión de gasolina, los fertilizantes fosfatados, el tráfico rodado, los lodos de depuración y los colectores de residuos urbanos (**Hutton, 1983**), todas ellas relacionadas con la presión demográfica a la que está sometido el estuario del río Guadiana.

El porcentaje medio de recuperación de Mn en la F1 ha sido de 25% (alrededor de $124\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), sin embargo, ha alcanzado valores máximos (45%) en las muestras de RG-17, CARR-11, y CAR-11. Al igual que en el caso de estudio, otras investigaciones en ambientes sedimentarios han descrito valores elevados de Mn asociadas a la F1 (**Sakan et al., 2009; Chen et al., 2010**). En estos ambientes,

Mn^{2+} se adsorbe con mayor facilidad a la superficie de los granos finos que otros iones, pudiendo precipitar en condiciones de pH elevadas, entre 8.5 y 10 (**Lui et al., 2005**), coincidiendo con el rango previamente descrito en la desembocadura del río por **Delgado et al. (2009a)**, o podría interactuar con CO_3^{2-} para formar *rodocrosita* (MnCO_3).

Han sido extraídos valores medios de 36% de Zn ($66\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en base a la concentración total) y 42% de S en la F1 de la ES. Estos elementos están probablemente relacionados con compuestos sulfurosos solubles en agua o ácido, típicos de ambientes enriquecidos en metales (e.g., **Cánovas et al., 2007; Barba-Brioso et al., 2009**), y con la formación de compuestos órgano-metálicos asociados con la fracción F3, anteriormente descritos en la FPI (**Morillo et al., 2008**).

Plomo y Cu, acompañados de proporciones significativas de Zn, se encuentran asociados principalmente a la fracción reducible (F2) del sedimento, presentando valores medios de 65, 35 y 26%, respectivamente. Así, pueden extraerse del sedimento concentraciones medias de estos elementos de 22, 20 y $50\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente, similares a los resultados obtenidos en otros estudios previos sobre sedimentos afectados por actividades antrópicas (e.g., **Morillo et al., 2008; Wang et al., 2009**). Dicha afinidad de los metales peligrosos con la fracción reducible es congruente con muchos estudios que demuestran que los oxihidróxidos de Fe-Mn son importante receptores de estos metales en los suelos, desempeñando un papel fundamental en el control de su movilidad en los sistemas ambientales (**Burt et al., 2003; Kaasalainen y Yli-Halla, 2003; Álvarez et al., 2006; Davidson et al., 2006**). El As también se encuentra asociado con la F2, probablemente relacionado con oxihidróxidos de Fe-Mn, ya que el ión arseniato comúnmente es absorbido en la superficie de los hidróxidos de Fe (III), (**Dold y Fontboté, 2001**). Sin embargo, este elemento muestra mayores porcentajes de extracción en la fracción oxidable (F3), (12% de la concentración total, es decir $7\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), principalmente asociado con S (valores medios de

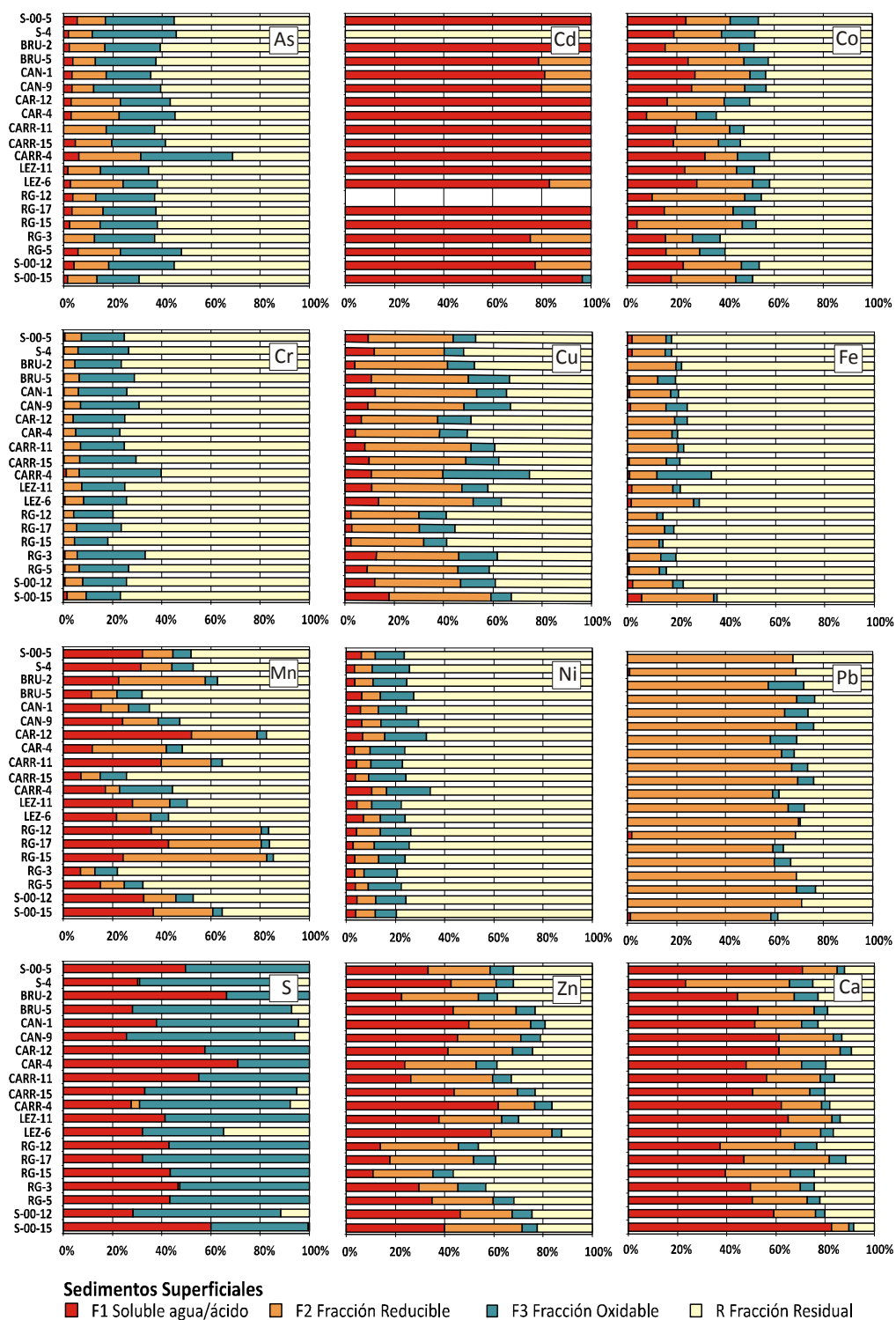


Fig. 4.5.- Porcentajes de extracción asociados a las diferentes fracciones geoquímicas de la ES obtenidos para As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, y Zn en los sedimentos del estuario del Guadiana

52%, 29mg·kg⁻¹). Estas concentraciones están probablemente relacionadas con la formación de sulfuros autigénicos de Fe-Cu y de materia orgánica, que desempeñan un papel importante en el control de la movilidad de As (Bhuiyan et al., 2010).

Los elementos relacionados con los procesos de generación de DAM en las zonas internas de la CRG (Delgado et al., 2009), contra la creencia tradicional, han mostrado asociaciones y comportamientos similares en los sedimentos del estuario (Delgado et al., 2010), confirmados en el presente estudio. Adicionalmente, investigaciones isotópicas recientes (Company et al., 2008) confirman su relación con los sulfuros masivos polimetálicos. Sin embargo, existen otras fuentes de contaminación discretas, tales como la actividad portuaria, que probablemente aporten Zn y Pb (pintura y combustible), o el tráfico en el Puente Internacional, que contribuye a aumentar los niveles de elementos relacionados con el tráfico como Pb, As y Cd (Delgado et al., 2010).

3.4. Relación entre variables: ACP

El análisis de componentes principales de la asociación existente entre los metales y las diferentes fases reactivas, ha demostrado que las variables analizadas representan el 62, 66, 66, y 73% de la variabilidad total de las muestras en los pasos F1, F2, F3 y F4, respectivamente (Figura 4.6). De hecho, basado en los factores de carga obtenidos, el ACP muestra dos grupos de elementos con un elevado nivel de asociación (coeficiente de correlación > 0,5) en el paso 1 de la ES (**F1, fracción soluble en agua/ácido y carbonatos**). El **Grupo-I** se caracteriza por agrupar metales como As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni y Zn asociados a S, lo que sugiere la estrecha relación de estos elementos en la formación de sales sulfatadas, que precipitan probablemente durante los períodos de exposición (Figura 4.6). El **Grupo-II** lo constituyen Fe, Ca, Mn y Pb, lo que confirma la presencia de carbonatos de precipitación secundaria, tales como la *siderita* (de Fe) o *rodocrosita* (de Mn), capaces de

retener elementos metálicos. El análisis de la etapa 2 de la ES (**F2, fracción reducible**) también revela la distribución de los elementos en dos grupos: el **Grupo-I**, compuesto por As, Cd, Cr, Cu, Zn y Pb asociados con Fe, que confirma el importante papel de oxihidróxidos de Fe en la retención de los elementos metálicos en **F2**, y el **Grupo-II**, donde se agrupan elementos no relacionados con la formación de oxihidróxidos de Fe, como Co, Ni, Ca y Mn. La presencia de Mn en este grupo determina la importancia del Fe en el control de la solubilidad de los metales asociados a esta fase, y la formación preferencial de los oxihidróxidos de Fe sobre los de Mn. El ACP de **F3 (fracción oxidable)** parece mostrar la relación entre los elementos traza y los sulfuros/materia orgánica. La Figura 4.6 representa un grupo muy concentrado de elementos (S, Fe, Cu y Zn) que confirman esta asociación. Por último, el análisis de **F4 (fracción residual)**, no evidencia ninguna relación clara entre los elementos. Sin embargo, una evaluación visual detallada de la distribución de elementos en la Figura 4.6 permite distinguir un grupo (Mn, Fe, Cu, Co, Cr, Ni y Zn) que se caracterizan por presentar elevada afinidad con los minerales del grupo de los silicatos.

3.5. Evaluación del riesgo ecológico

Es importante señalar que aunque el **RAC** (*Risk Assessment Codex*) no tiene en cuenta la concentración total del metal (Keller y Hammer 2004), puede ser útil a la hora de evaluar el riesgo ambiental cuando se utilizan extracciones secuenciales como un método de caracterización (Jain, 2004; Singh et al., 2005; Liu et al., 2009; Rodríguez et al., 2009). Teniendo en cuenta esta premisa, los resultados basados en el **RAC** muestran que Cd (extracción **F1** = 88.01%) representa un riesgo ecológico muy alto, Zn (**F1** = 36.13%) y Mn (**F1** = 25%) un riesgo medio, mientras que el resto de metales (a excepción de Pb **F1** = 0.19%, que no presenta riesgo) representan un riesgo ambiental bajo en el estuario del Guadiana (Figura 4.5 y Tabla 4.4).

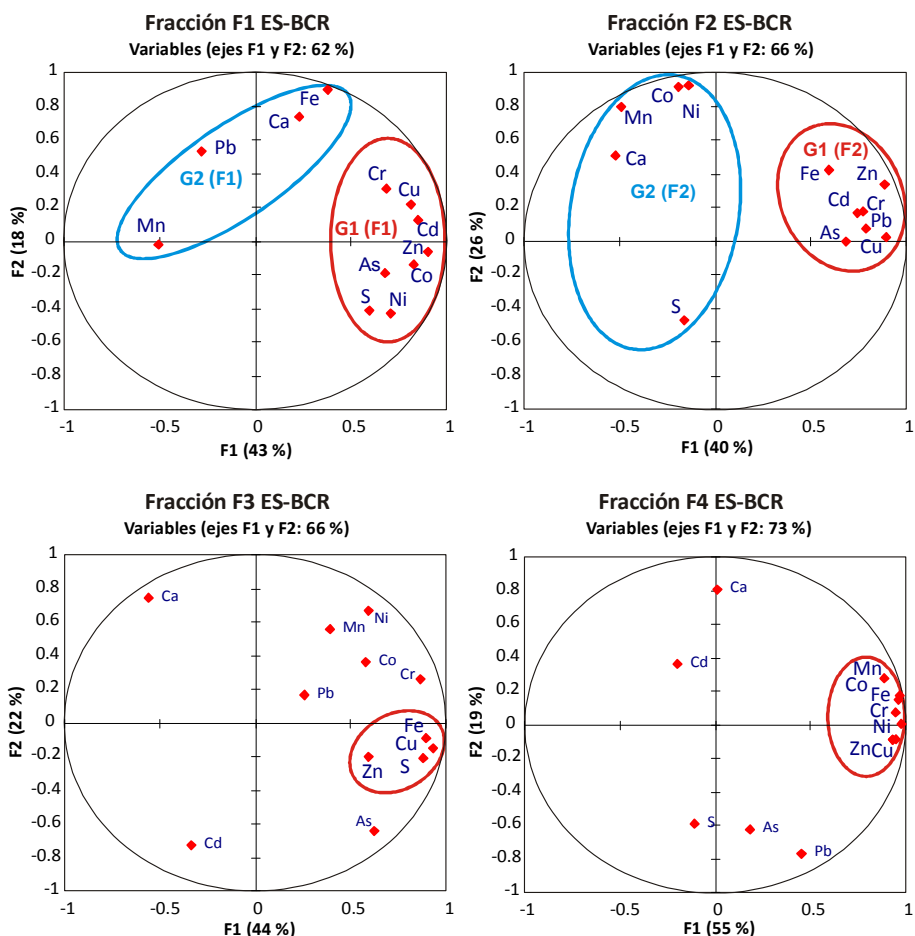


Fig. 4.6.- Representación del análisis de componentes principales (ACP) de las diferentes etapas de la ES. **F1**, fracción soluble en agua/ácido + carbonatos; **F2**, fracción reducible; **F3**, fracción oxidable; **F4**, fracción residual. Nivel de significación alpha 0.05

En la literatura, otros parámetros han sido utilizados frecuentemente para estimar el riesgo asociado con los metales y metaloides en los ambientes acuáticos, entre ellos destacan el índice de carga contaminante “Pollution Load index” (PLI) (Wilson y Jeffrey, 1987; Caeiro et al., 2005; Bhuiyan et al., 2010) y el grado de contaminación “Contamination Degree” (C_d) (Håkanson et al., 1980; Chen et al., 2010), los cuales se basan en la suma de los factores de contaminación “contamination factors” (C_f) o también denominados frecuentemente factores de enriquecimiento metálico (FE).

En general, los valores más elevados de PLI (Tabla 4.4. Ver cálculos en la sección Metodología) son indicativos de las zonas de mayor riesgo ambiental en la desembocadura del Guadiana, siendo particularmente altos en las zonas cercanas a las poblaciones costeras (muestras S-00-15; CAN-1; CAN-9; CARR- 4), cerca del puente internacional (S-00-5), y en el canal mareal de “Castro Marim” (LEZ-6; RG-3), es decir, los sitios propuestos por Delgado et al. (2010) como ecológicamente vulnerables. Del mismo modo, los valores elevados de C_d en la mayoría del estuario corresponden a las

Tabla 4.4.- Índices de riesgo y estimación del grado de riesgo ecológico potencial de contaminación por As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn en los sedimentos del Guadiana

Muestra	40.00		10.00		30.00		2.00		5.00		5.00		5.00		1.00		C _d ^c Riesgo	RI ^d Riesgo	
	C _i ^a Hg	E _i ^a C _i ^a As	E _i ^a C _i ^a As	E _i ^a C _i ^a As	E _i ^a C _i ^a Cd	E _i ^a C _i ^a Cd	E _i ^a C _i ^a Co	E _i ^a C _i ^a Co	E _i ^a C _i ^a Cr	E _i ^a C _i ^a Cr	E _i ^a C _i ^a Cu	E _i ^a C _i ^a Cu	E _i ^a C _i ^a Ni	E _i ^a C _i ^a Ni	E _i ^a C _i ^a Pb	E _i ^a C _i ^a Pb			E _i ^a C _i ^a Zn
CAR 4	2.10	84.04	1.49	14.94	1.97	59.15	0.89	-	0.90	1.81	1.47	7.33	0.85	4.24	1.44	7.20	1.81	1.81	1.81
CAR 12	1.62	64.66	2.77	27.73	1.96	58.78	1.05	-	0.98	1.96	1.83	9.15	0.91	4.56	2.18	10.9	2.65	2.65	2.65
LEZ 6	3.37	134.8	3.68	36.75	12.95	388.5	1.29	-	0.92	1.85	2.51	12.5	1.05	5.27	2.41	12.0	6.65	6.65	6.65
LEZ 11	2.27	90.80	1.75	17.49	2.91	87.40	1.15	-	0.97	1.94	1.76	8.80	0.96	4.78	1.88	9.42	2.50	2.50	2.50
CAN 1	3.75	150.0	3.05	30.50	4.78	143.5	1.25	-	0.96	1.91	2.34	11.7	0.90	4.48	2.62	13.1	3.86	3.86	3.86
CAN 9	3.07	123.0	1.77	17.75	3.81	114.2	1.27	-	1.03	2.06	2.36	11.8	1.00	5.02	2.36	11.8	2.90	2.90	2.90
BRU 2	2.29	91.73	1.57	15.75	2.02	60.65	1.12	-	1.01	2.02	1.85	9.25	1.00	5.00	1.76	8.80	2.05	2.05	2.05
BRU 5	2.60	104.0	1.99	19.86	3.78	113.4	1.27	-	0.87	1.73	2.47	12.4	1.02	5.08	2.29	11.5	3.29	3.29	3.29
S-00-5	33.65	1346	1.10	10.97	2.21	66.30	1.14	-	1.01	2.02	1.44	7.19	0.82	4.09	1.68	8.39	1.78	1.78	1.78
S-00-12	28.44	1138	1.47	14.69	4.40	132.0	1.28	-	1.01	2.02	2.04	10.2	0.75	3.77	1.83	9.17	2.64	2.64	2.64
S-00-15	21.59	863.8	6.58	65.76	7.40	222.1	1.18	-	0.88	1.76	2.75	13.7	1.04	5.22	1.70	8.48	4.90	4.90	4.90
CARR 4	3.54	141.7	2.24	22.42	4.58	137.4	1.10	-	0.86	1.72	1.87	9.35	0.85	4.25	2.11	10.6	2.95	2.95	2.95
CARR 11	2.94	117.5	2.24	22.40	1.02	30.52	1.11	-	1.02	2.03	2.49	12.5	0.83	4.16	2.40	12.0	2.74	2.74	2.74
CARR 15	3.42	136.7	1.93	19.30	1.88	56.27	0.96	-	0.94	1.87	2.36	11.8	0.91	4.55	2.50	12.5	3.00	3.00	3.00
RG 3	2.47	98.68	1.95	19.46	2.11	63.33	0.85	-	0.88	1.76	2.29	11.5	12.24	61.2	1.82	9.10	1.60	1.60	1.60
RG 5	2.59	103.6	1.76	17.60	2.90	86.91	0.94	-	1.05	2.09	2.38	11.9	1.09	5.43	2.01	10.0	2.98	2.98	2.98
RG 12	1.21	48.50	1.58	15.79	0.93	27.85	1.23	-	0.93	1.85	1.80	9.02	1.32	6.58	1.59	7.95	2.03	2.03	2.03
RG 15	0.96	38.26	1.19	11.87	2.61	78.27	1.26	-	1.01	2.03	1.56	7.79	1.28	6.40	1.19	5.93	1.54	1.54	1.54
RG 17	1.24	49.69	1.58	15.80	0.86	25.81	1.09	-	0.93	1.86	1.84	9.19	1.10	5.52	1.58	7.88	2.17	2.17	2.17
S-4	2.25	90.10	1.50	15.02	2.43	72.81	1.06	-	0.91	1.82	1.49	7.44	0.69	3.43	1.59	7.93	2.66	2.66	2.66
RAC ^a		1.63		88.01						8.96		4.80		0.19		36.13			
Riesgo		BAJO		MUY ALTO						BAJO		BAJO		BAJO		ALTO			

(% Intercambiable--> Fracción I ES-BCR)

^a Risk assessment code F1 < 1%, sin riesgo; F1 = 1-10%, riesgo bajo; F1 = 11-30% riesgo medio; F1 = 31-50% riesgo alto; F1 > 50% riesgo muy alto (Perin, 1985)

^b Pollution load index (Wilson y Jeffrey, 1987)

^c Contamination degree (Hakanson, 1980)

^d Potential ecological risk (Hakanson, 1980)

C_i^a Factor de contaminación

E_i^a Factor de riesgo ecológico potencial

T_i^a Factor de respuesta tóxica

áreas más vulnerables identificadas mediante el cálculo del PLI. De acuerdo con los criterios establecidos por **Håkanson et al. (1980)**, el rango de peligrosidad-riesgo varía entre moderado y muy elevado en todos los casos.

No obstante, a pesar de la buena calidad de estos índices para aproximar los riesgos ambientales, estos no tienen en cuenta la respuesta del medio a los elementos tóxicos (T_r), principalmente aquellos efectos relacionados con la bio-producción y sobre las sustancias lipofílicas que están involucrados en los procesos de absorción y bioacumulación de metales (**Håkanson et al., 1980**). Por esta razón, el riesgo ecológico potencial "*Potencial Ecological Risk*" (RI), representado en la **Tabla 4.4** para el caso de estudio, debe tenerse en cuenta para ayudar al desarrollo sostenible de ambientes costeros (**Chen et al., 2010**). El RI proporciona información sobre el riesgo potencial ecológico que los sedimentos podrían plantear en los ambientes acuáticos como resultado de la liberación de metales (**Håkanson et al., 1980**). De hecho, el RI ha sido utilizado con frecuencia como una herramienta de diagnóstico para fines de control de la contaminación del agua, pero, dado que considera que la fuente de contaminación en el agua es el sedimento, también está ampliamente extendido para la evaluación del riesgo ecológico de los metales pesados en sistemas sedimentarios. Debido a que el RI tiene en cuenta el grado de peligrosidad de cada elemento en el medio, y aunque la mayoría de los sitios vulnerables antes mencionados siguen siendo coherentes en los nuevos cálculos, los valores de RI obtenidos se clasifican en rangos inferiores a los de los otros índices. Así, las muestras S-00-5, S-00-12 y S-00-15 siguen presentando un riesgo ecológico muy elevado (extremo), CAN-1 y CARR-4 mantienen el riesgo en considerable, mientras que el riesgo ecológico de la muestra LEZ-6 disminuye de muy alto a considerable según C_d , y otras, como las muestras CAN-9 y RG-3 descienden un nivel su riesgo ambiental. Además, mediante esta clasificación, las muestras RG-12 y RG-17 descienden de rango para presentar un riesgo ambiental mínimo.

Las investigaciones basadas en extracciones secuenciales, ampliamente descritas y utilizadas en la literatura permiten, por general, la estimación del riesgo potencial de un residuo-suelo-sedimentos en base a una comparación relativa (e.g., RAC). Sin embargo, estos índices son una aproximación a los riesgos ambientales relacionados con los metales y los efectos que puede provocar en entornos de alto valor ecológico. Estos efectos en la actualidad pueden ser poco significativos, pero podrían ser más evidente con el impacto humano sobre el medio ambiente, como la reciente propuesta de dragar el canal principal del Guadiana para aumentar la oferta turística de la zona costera emergente. Aún así, los resultados obtenidos utilizando los índices de riesgo potencial más relevantes, sugieren que debe realizarse un estudio toxicológico para una mejor caracterización de la biodisponibilidad total de contaminantes en el área de estudio.

4. Conclusiones

La presente investigación pretende determinar el riesgo ecológico potencial que los elementos tóxicos pueden representar para los sedimentos superficiales del estuario del río del Guadiana en la frontera entre España y Portugal.

(1) Los datos mineralógicos muestran que los principales componentes de los sedimentos son *cuarzo*, *albita*, *illita*, *caolinita-esmectita*, y *vermiculita*. A pesar de que la DRX no permitió identificar fases reactivas capaces de contener metales potencialmente móviles, el análisis SEM ha revelado la presencia de sales solubles sulfatadas, oxihidróxidos de Fe-Mn de baja cristalinidad, y *pirita* autigénica, todas ellas fases capaces de fijar elementos como As, Cd, Cu, Pb y Zn.

(2) La asociación obtenida en el PCA de Fe, Ca, Mn y Pb en la F1 (fracción móvil), apunta a la posible presencia de carbonatos de precipitación secundaria, tales como la *siderita* y *rodocrosita*,

capaces igualmente de retener elementos metálicos. El análisis también reveló las relaciones esperables entre los metales y oxihidróxidos de Fe en la F2 (fracción reducible) y entre los elementos traza y sulfuros/materia orgánica en la F3 (fracción oxidable).

(3) En base a los porcentajes obtenidos en la F1 de la extracción BCR, los elementos han sido ordenados en función de su riesgo potencial: Cd > Zn > Mn > Cu > As > Pb. Elementos tales como Co, Cr, Ni, Fe están presentes en los sedimentos en concentraciones cuasi-naturales y a priori no suponen un riesgo ambiental, aunque el comportamiento de los oxihidróxidos de Fe puede desempeñar un papel importante en la liberación-retención de metales.

Debido a los elevados porcentajes de extracción en la fracción móvil (F1+F2+F3) de Cd, Zn, Mn, Cu, As y Pb, estos elementos podrían suponer un riesgo ambiental, especialmente para la biota. El Cd es el elemento de mayor preocupación debido a que es altamente tóxico, mientras que Zn y Mn presentan las mayores concentraciones en la fracción lábil (F1) y por tanto son los elementos más disponibles de los sedimentos.

(4) Globalmente, el análisis de riesgo ambiental de los metales investigados muestra un riesgo ecológico de moderado a considerable en casi todo el estuario, derivado principalmente de los procesos de drenaje ácido de la minería que se producen en zonas cercanas de la Faja Pirítica Ibérica.

Además, el análisis revela la existencia de zonas puntuales de riesgo extremadamente alto, relacionadas con las altas concentraciones de As, Cd, Zn, Pb y Hg, probablemente derivados de vertidos industriales y urbanos en las orillas del estuario y del intenso tráfico en el puente internacional.

Para finalizar, cabe mencionar que los resultados de esta investigación proporcionan un punto de referencia para futuras actividades que afecten a los sedimentos del estuario del Guadiana,

como por ejemplo la construcción de nuevos puentes o el dragado del canal principal para mejorar su navegabilidad.

Agradecimientos

Este estudio ha sido desarrollado en el marco del proyecto *INTERREG IIIA MEGASIG: "Monitoring and Environmental Management of the Guadiana Estuary Wetlands"*. J. Delgado agradece la beca predoctoral concedida por la Universidad de Huelva. También damos las gracias al editor de *Science of the Total Environment* y a los revisores por su ayuda en la mejora del manuscrito.

Anexo 4. Datos suplementarios

Datos complementarios relacionados con este capítulo puede encontrarse en la **Tabla A4.1** del **Anexo 4** (páginas 203-208) de esta memoria.

Referencias Bibliográficas

- Álvarez, J.M., López-Valdivia L.M., Novillo, J., Obrador, A., Rico, M.I., 2006. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma*, 132, 450–463.
- Álvarez-Valero, A.M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M.A., Nieto, J.M., Sáez, R., Delgado, J., Caraballo, M., 2008. Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): Evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*, 55(8), 1797-1809.
- Álvarez-Valero, A.M., Sáez, R., Pérez-López, R., Delgado, J., Nieto, J.M., 2009. Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure. *Journal of Geochemical Exploration*, 102(2), 87-94.
- Arain, M.B., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Afridi, H.I., Jalbani, N., Sarfraz, R.A., Baig, J.A., Kandhro, G.A.,

- Memon, M.A., 2008. Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake. *Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 235-239.
- Ayyamperumal, T., Jonathan, M.P., Srinivasalu, S., Armstrong-Altrin, J.S., Ram-Mohan, V., 2006. Assessment of acid leachable trace metals in sediment cores from River Uppanar, Cuddalore, Southeast coast of India. *Environmental Pollution*, 143(1), 34-45.
- Barba-Brioso, C., Fernández-Caliani, J.C., Miras, A., Galán, E., 2009. Evaluation of labile metal pools in soils from a highly industrialised wetland area of southwestern Spain by single and sequential extraction methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 73, A85.
- Bhuiyan, M.A.H., Parvez, L., Islam, M.A., Dampare, S.B., Suzuki, S., 2010. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 384-392.
- Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., 1995. Holocene estuarine facies along the mesotidal coast of Huelva, south-western Spain. In Flemming, B.W. and Bartholoma, A., editors, *Tidal signatures in modern and ancient sediments*, Oxford: International Association of Sedimentologists Special Publication, 24, 151-69.
- Boski, T., Camacho, S., Moura, D., Fletcher, W., Wilamowski, A., Veiga-Pires, C., Correia, V., Loureiro, C., Santana, P., 2008. Chronology of the sedimentary processes during the postglacial sea level rise in two estuaries of the Algarve coast, Southern Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 77(2), 230-244.
- Boski, T., Moura, D., Veiga-Pires, C., Camacho, S., Duarte, D., Scott, D.B., Fernandes, S.G., 2002. Postglacial sea-level rise and sedimentary response in the Guadiana Estuary, Portugal/Spain border. *Sedimentary Geology*, 150(1-2), 103-122.
- Burt, R., Wilson, M.A., Keck, T.J., Dougherty, B.D., Strom, D.E., Lindahl, J.A., 2003. Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Adv. Environ. Res.*, 8, 51-67.
- Butler, I.B., Rickard, D., 2000. *Frambooidal* pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochim Cosmochim Acta*, 64, 2665-72.
- Caeiro, S., Costa, M.H., Ramos, T.B., Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., Medeiros, G., Painho, M., 2005. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5(2), 151-169.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., 2007. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment*, 373(1), 363-382.
- Cappuyns, V., Swennen, R., Niclaes, M., 2007. Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 93(2), 78-90.
- Company, R., Serafim, A., Lopes, B., Cravo, A., Shepherd, T.J., Pearson, G., Bebianno, M.J., 2008. Using biochemical and isotope geochemistry to understand the environmental and public health implications of lead pollution in the lower Guadiana River, Iberia: A freshwater bivalve study. *Science of the Total Environment*, 405(1-3), 109-119.
- Chen, C., Lu, Y., Hong, J., Ye, M., Wang, Y., Lu, H., 2010. Metal and metalloid contaminant availability in Yundang Lagoon sediments, Xiamen Bay, China, after 20 years continuous rehabilitation. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 1048-1055.
- Chlopecka, A., 1996. Assessment of form of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in southwest Poland. *Science of the Total Environment*, 188, 253-262.
- Davidson, C.M., Urquhart, G.J., Ajmone-Marsan, F., Biasioli, M., da Costa Duarte, A., Díaz-Barrientos, E., Grčman, H., Hossack, I., Hursthouse, A.S., Madrid, L., Rodrigues, S., Zupan, M., 2006. Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonised sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, 565, 63-72.
- Delgado, J., Sarmiento, A., Condesso de Melo, M., Nieto, J., 2009. Environmental Impact of Mining Activities in the Southern Sector of the Guadiana Basin (SW of the Iberian Peninsula). *Water, Air, & Soil Pollution*, 199(1), 323-341.
- Delgado, J., Nieto, J.M., Boski, T., 2009. Mine-related pollution in the Guadiana Estuary (SW Iberia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(Number 13S), A276.

- Delgado, J., Nieto, J.M., Boski, T., 2010. Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 88(1), 71-83.
- Dold, B., Fontboté, L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, 74(1-3), 3-55.
- Dold, B., 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, 80(1), 55-68.
- Fernández-Caliani, J.C., Muñoz, F.R., Galán, E., 1997. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *Science of The Total Environment*, 198(2), 181-200.
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., González, I., Galán, E., 2009. Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pirite Belt (Southwest Spain). *Water Air and Soil Pollution*, 200, 211-226.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2004. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of The Total Environment*, 330, 115-129.
- Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Soler, A., Aguilar, M.I., Ortuño, J.F., Mesguer, V.F., 2004. Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. *Chemosphere*, 54(8):1039-1047.
- Gibson, M.J., Farmer, J.G., 1986. Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollution Series B: Chemical and Physical*, 11(2), 117-135.
- Guillén, M.T., Delgado, J., Albanese, S., Nieto, J.M., Lima, A., De Vivo, B., 2011. Environmental geochemical mapping of Huelva municipality soils (SW Spain) as a tool to determine background and baseline values. *Journal of Geochemical Exploration*, 109, 59-69.
- Haese, R.R., 2001. The iron reactive. En H.D. Schulz y M Zabel, *Marine geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, p. 233-261.
- Håkanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975-1001.
- Hawkins, S., Rimmer, S.M., 2002. Pyrite framboid size and size distribution in marine black shales: a case study from the Devonian-Mississippian of central Kentucky. *GSA Joint Annual Meeting (April 3-5)*, Lexington, Kentucky.
- Hutton, M., 2004. Sources of Cadmium in the Environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 1983, 7, 9-24.
- Jain, C.K., 2004. Metal fractionation study on bed sediments of river Yamuna, India. *Water Res*, 38, 569-578.
- Kaasalainen, M., Yli-Halla, M., 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environ Pollut*, 126, 225-233.
- Kabala, C., Singh, B.R., 2001. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.*, 30, 485-492.
- Kabata-Pendias, A., 1993. Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry*, (Suppl. 2), 3-9.
- Kaiser, H.F., 1958. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis, *Psychometrika*, 23, 187-200.
- Karbassi, A.R., Shankar, R., 2005. Geochemistry of two sediment cores from the west coast of India, *Intl. J. Environ. Sci. Technol.*, 1, 307-316.
- Keller, C., Hammer, D., 2004. Metal availability and soil toxicity after repeated croppings of *Thlaspi caerulescens* in metal contaminated soils. *Environ Pollut*, 131, 243-254.
- Kribek, B., 1975. The origin of *framboidal* pyrite as a surface effect of sulphur grains, *Miner. Deposita*, 10, 389-396.
- Li, X., Shen, Z., Wai, O.W.H., Li, Y.S., 2001. Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 42(3), 215-223.
- Liu, J., Li, Y., Zhang, B., Cao, J., Cao, Z., Domagalski, J., 2009. Ecological risk of heavy metals in sediments of the luan river source water. *Ecotoxicology*, 18(6), 748-758.
- Love, L.G., 1957. Micro-organisms and the presence of syngenetic pyrite: *Quart. Jour. Geol. Soc. Lond.*, 113, 429-440.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., 1986. Availability of ferric iron for microbial reduction in bottom sediments of the

- freshwater tidal Potomac river. *Appl. Environ. Microbiol.*, 652, 751-757.
- Marín, B., Valladón, M., Polve, M., Monaco, A., 1997. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 342, 91–112.
- Martin, J.D. X Powder. Quantitative and Qualitative Powder X-ray Diffraction Analysis, version 2004.04. Orion Network Communication: Granada. 2004. Available from: <http://www.XPowder.com>.
- Morales, J.A., 1997. Evolution and facies architecture of the mesotidal Guadiana River delta (S.W. Spain-Portugal). *Marine Geology*, 138(1-2), 127-148.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2002. Partitioning of Metals in Sediments from the Odiel River (Spain). *Environment International*, 28(4), 263-271.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2007. Potential Mobility of Metals in Polluted Coastal Sediments in Two Bays of Southern Spain. *Journal of Coastal Research*, 23(2), 352-361.
- Morillo, J., Usero, J., Rojas, R., 2008. Fractionation of metals and As in sediments from a biosphere reserve (Odiel salt marshes) affected by acidic mine drainage. *Environmental Monitoring and Assessment*, 139(1-3), 329-337.
- Morral, F.R., 1990. A mini-history of the Rio Tinto (Spain) region. *Can Inst Min Metall Bull*, 83, 150–154.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J., Del Valls, 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. *Environment International*, 33:445–455.
- Nocete, F., Álex, E., Nieto, J.M., Sáez, R., Bayona, M.R., 2005. An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science*, 32(10), 1566-1576.
- Oelkers, E.H., Poitrasson, F., 2002. An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 °C and pH from 1.5 to 10. *Chem Geol*, 19, 73-87.
- Ohfujii, H., Rickard, D., 2005. Experimental syntheses of framboids--a review. *Earth-Science Reviews*, 71(3-4), 147-170.
- Otero, X.L., Macías, F., 2002. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry*, 62, 59-86.
- Otero, X.L., Macías, F., 2002. Seasonal variation in heavy metals in interstitial water. *Environ. Pollut.*, 120, 183-190.
- Pazos-Capeáns, P., Barciela-Alonso, M.C., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, P., 2005. Chromium available fractions in aroosa sediments using a modified microwave BCR protocol based on microwave assisted extraction. *Talanta*, 65(3), 678-685.
- Peng, J.-f., Song, Y-h., Yuan, P., Cui, X-y., Qiu, G-l., 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 633-640.
- Pérez, M., Usero, J., Gracia, I., Cabrera, F., 1991. Trace metals in sediments from the Ria de Huelva. *Toxicol. Environ. Chem.*, 131, 275–283.
- Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A.M., Nieto, J.M., Sáez, R., Matos, J.X., 2008. Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at regional scale of the São Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt). *Applied Geochemistry*, 23(12), 3452-3463.
- Pérez-López, R., Delgado, J., Nieto, J.M., Márquez-García, B., 2010. Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): A proxy for fluid–rock interaction and ancient mining pollution. *Chemical Geology*, 276, 29-40.
- Pérez-Santana, S., Pomares, A.M., Villanueva, T.M., Peña Icart, M., Brunori, C., Morabito, R., 2007. Total and partial digestion of sediments for the evaluation of trace element environmental pollution. *Chemosphere*, 66(8), 1545-1553.
- Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M.L., Orío, A.A., 1985. Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea – a new approach for environmental toxicity determination. In: Lekkas, T.D. (Ed.), *Heavy Metal in the Environment*. pp 454–456.
- Quevauviller, P., Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H., 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential

- extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 205(2-3), 223-234.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A.M., Quevauviller, Ph., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J Environ Monitor*, 1, 57-61.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., Rincón, J., 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 1106-1116.
- Romero, A., González, I., Galán, E., 2006. Estimation of potential pollution of waste mining dumps at Peña del Hierro (Pyrite Belt, SW Spain) as a base for future mitigation actions. *Applied Geochemistry*, 21(7), 1093-1108.
- Ruiz, F., 2001. Trace Metals in Estuarine Sediments from the Southwestern Spanish Coast. *Marine Pollution Bulletin*, 42(6), 481-489.
- Sundaray, S.K., Nayak, B.B., Lin, S., Bhatta, D., 2011. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments-A case study: Mahanadi basin, India. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1837-1846.
- Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M., 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382(3), 317-327.
- Sakan, S.M., Đorđević, D.S., Manojlović, D.D., Predrag, P.S., 2009. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *Journal of Environmental Management*, 90(11), 3382-3390.
- Sarmiento, A.M., Olías, M., Nieto, J.M., Cánovas, C., Delgado, J., 2009. Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving mine acid drainage. *Science of the Total Environment*, 407, 2057-2062.
- Siivola, J., Schmid, R., 2007. A systematic nomenclature for metamorphic rocks: 12. List of mineral abbreviations. Recommendations by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks. Recommendations, web version of 01.02.2007.
- Singh, K.P., Mohan, D., Singh, V.K., Malik, A., 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges, India. *J Hydrol.*, 312, 14-27.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844-851.
- Usero, J., Morillo, J., Gracia, I., 1998. Comparative Study of Three Sequential Extraction Procedures for Metals in Marine Sediments. *Environment International*, 24(4), 487-496.
- Usero, J., Morillo, J., el Bakouri, H., 2008. A General Integrated Ecotoxicological Method for Marine Sediment Quality Assessment: Application to Sediments From Littoral Ecosystems on Southern Spain's Atlantic Coast. *Marine Pollution Bulletin*, 56(12), 2027-2036.
- Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metal in soils and sediments. An account of the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int J Environ An Ch*, 351, 135-151.
- Vanek, A., Boruvka, L., Drabek, O., Mihaljevic, M., Komarek, M., 2005. Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry, *Plant Soil Environ.*, 51(7), 316-321.
- Wang, L., Yu, R., Hu, G., Tu, X., 2009. Speciation and assessment of heavy metals in surface sediments of Jinjiang River tidal reach, southeast of China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1-9.
- Weisz, M., Polyák, K., Hlavay, J., 2000. Fractionation of elements in sediment samples collected in rivers and harbors at lake Balaton and its catchment area. *Microchem. J.*, 67, 207-217.
- Wilson, J.G., Jeffrey, D.W., 1987. Europe-wide indices for monitoring estuarine quality. In: Kramer, K.J.M. (Ed.), *Biological Indicators of Pollution*. Royal Irish Academy, Dublin, Ireland. pp 225-242.
- Wu, Y., Hou, X., Cheng, X., Yao, S., Xia, W., Wang, S., 2007. Combining geochemical and statistical methods to distinguish anthropogenic source of metals in lacustrine sediment: A case study in Dongjiu Lake, Taihu Lake catchment, China. *Environmental Geology*, 52(8), 1467-1474.
- Yu, R., Hu, G., Wang, L., 2001. Speciation and ecological risk of heavy metals in intertidal sediments of Quanzhou Bay, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 163(1), 241-252.

5

Capítulo
Chapter



RARE EARTH ELEMENT GEOCHEMISTRY OF SULPHIDE WEATHERING IN THE IBERIAN PYRITE BELT: A PROXY FOR FLUID-ROCK INTERACTION PROCESSES AND MINING POLLUTION ON ENVIRONMENTS HISTORICALLY AFFECTED BY ACID MINE DRAINAGE

GEOQUÍMICA DE TIERRAS RARAS EN LA METEORIZACIÓN DE SULFUROS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA: UN INDICADOR DE PROCESOS DE INTERACCIÓN AGUA-ROCA Y CONTAMINACIÓN MINERA EN AMBIENTES HISTÓRICAMENTE AFECTADOS POR DRENAJE ÁCIDO DE MINAS



Basado en:

Based on:

Pérez-López, R., **Delgado, J.**, Nieto, J.M., & Márquez-García, B., 2010. Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): A proxy for fluid–rock interaction and ancient mining pollution. *Chemical Geology* 276, 29-40

Delgado, J., Pérez-López, R., Galván, L., Nieto, J.M., & Boski, T. Rare earth elements as environmental tracers of contamination by acid mine drainage in saltmarshes (Guadiana Estuary, SW Iberian Peninsula). **Submitted to Marine Pollution Bulletin_January 2011**

GEOQUÍMICA DE TIERRAS RARAS DURANTE LA METEORIZACIÓN DE SULFUROS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA: UN INDICADOR DE PROCESOS DE INTERACCIÓN AGUA-ROCA Y CONTAMINACIÓN MINERA EN AMBIENTES HISTÓRICAMENTE AFECTADOS POR DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

Resumen

El objetivo principal de este trabajo es entender la movilidad del grupo de elementos denominados tierras raras (REE) durante la meteorización de los sulfuros y como la serie de los lantánidos puede utilizarse para registrar la interacción agua-roca e identificar los impactos provocados por los drenajes ácidos de mina (DAM) sobre los ecosistemas naturales. Para ello, han sido analizadas las REE en muestras de *gossan*, residuos de sulfuro diseminado, otros residuos de minería, suelos mineros y los DAM en el área minera abandonada de *São Domingos* (Faja Pirítica Ibérica, FPI), así como sedimentos del Estuario del Guadiana (localizado en la parte meridional del área minera). El parámetro E_{MREE} (*Índice de Enriquecimiento en MREE*) se propone por primera vez para medir la curvatura del segmento MREE, cuantificando su magnitud como la diferencia vertical máxima normalizada entre la curva polinómica de ajuste de la región de MREE y su posición teórica en el eje-Y en ausencia de enriquecimiento o empobrecimiento (así, E_{MREE} será >0 para los patrones enriquecidos en MREE; <0 para firmas MREE empobrecidas, y $=0$ para los patrones horizontales). Los patrones de REE normalizados con respecto al *NASC* (“*North-American Shale Composite*”) obtenidos de los residuos de sulfuro diseminado son relativamente planos ($E_{MREE}=-0.01\pm 0.12$). Sin embargo, estos mismos patrones en el caso de los DAM derivados de la oxidación de dichos sulfuros tienden a presentar un enriquecimiento en tierras raras medias (MREE) en comparación con las ligeras (LREE) y las pesadas (HREE). Como consecuencia, el *gossan*, resultado de la alteración supergénica del sulfuro masivo, presenta un patrón *NASC*-normalizado con un evidente empobrecimiento en MREE. Así, la interacción agua-sulfuro generalmente define patrones *NASC*-normalizado complementarios, es decir, convexos ($E_{MREE}=0.72\pm 0.25$) para las aguas de drenaje y cóncavos ($E_{MREE}=-0.31\pm 0.12$) para los materiales resultantes de la oxidación. Las soluciones extraídas de los suelos mineros también presentan patrones normalizados enriquecidos en MREE ($E_{MREE}=0.62\pm 0.22$), similares a los obtenidos para los DAM. El arroyo de “*São Domingos*”, históricamente afectado por DAM, fluye hacia el río Guadiana, que presenta un estuario en su desembocadura donde la contaminación, de acuerdo con los índices de geo-acumulación metálicos tradicionalmente calculados, se atenúa considerablemente debido a los procesos de mezcla que se producen en la cuenca. Sin embargo, los sedimentos analizados del estuario reflejan patrones enriquecidos en MREE ($E_{MREE}=0.20\pm 0.09$), indicativos de los procesos de mezcla-ácida entre las aguas fluviales afectadas por DAM y el agua de mar, que provocan la neutralización de la acidez asociada a la floculación preferencial de oxihidróxidos de hierro y aluminio de pequeño tamaño, demostrando que este sistema estuarino aparentemente no contaminado, se encuentra afectado por las actividades mineras desarrolladas en la FPI a lo largo de la historia. Además, el parámetro E_{MREE} es más sensible para reconocer procesos de fraccionamiento en MREE que otros ratios normalizados, tales como $(La/Gd)_{NASC}$, validando el uso combinado del parámetro E_{MREE} y de patrones de REE como indicador (*proxy*) de la contaminación ambiental provocada por DAM.

Palabras Clave: Tierras raras, Gossan, Contaminación minera, Marcadores ambientales de AMD, Contaminación estuarina

**RARE EARTH ELEMENT GEOCHEMISTRY OF SULPHIDE WEATHERING IN THE IBERIAN PYRITE BELT:
A PROXY FOR FLUID-ROCK INTERACTION PROCESSES AND MINING POLLUTION
ON ENVIRONMENTS HISTORICALLY AFFECTED BY ACID MINE DRAINAGE**

Abstract

Gossan, disseminated orebody waste, other mining wastes, minesoils and acid mine drainage (AMD) in the abandoned São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt, FPI), as well as sediments of Guadiana Estuary (located in the southwest sector of the mining area) have been analyzed for rare earth elements (REE). The main aim is to understand REE mobility during sulphide weathering so that the lanthanide series can be used both as a record of the water–rock interaction and as a tool for identifying impacts of AMD on natural ecosystems. The E_{MREE} parameter (MREE Enrichment Index) is proposed to measure the curvature in the MREE segment, and its size is quantified as the normalized maximum vertical difference between the polynomial curve fitting of the MREE region and its theoretical Y-axis position in the absence of enrichment or depletion ($E_{MREE}>0$ for MREE-enriched signatures; <0 for MREE depleted signatures; and $=0$ for horizontal patterns). North-American Shale Composite (NASC)-normalized REE patterns corresponding to the disseminated orebody waste are relatively flat ($E_{MREE}=-0.01\pm 0.12$). However, NASC-normalized REE distributions in AMD from sulphide oxidation tend to be enriched in middle-REE (MREE) compared to light-REE (LREE) and heavy-REE (HREE). As a consequence, gossan resulting from supergene alteration of massive sulphide presents an evident NASC-normalized MREE-depleted signature. Thus, the overall water–sulphide interaction defines complementary convex ($E_{MREE}=0.72\pm 0.25$) and concave ($E_{MREE}=-0.31\pm 0.12$) NASC-normalized patterns in draining waters and oxidation products, respectively. Solutions extracted from minesoils have also NASC-normalized patterns with MREE-enriched signature ($E_{MREE}=0.62\pm 0.22$) similar to AMD.

The São Domingos stream, although it has been highly affected by AMD, flows into the Guadiana River that has an estuarine system where pollution is considerably attenuated due to the mixing processes, according to the metal geoaccumulation indexes currently used in the literature. However, estuarine sediments analyzed reflect MREE-enriched signatures ($E_{MREE}=0.20\pm 0.09$), indicating acid mixing processes between fluvial waters affected by AMD and seawater (neutralization) occur by flocculation preferentially of fine-sized Fe-Al oxyhydroxides, which demonstrate that this apparently non-polluted estuarine system is being certainly affected by historical mining activities from the FPI. Also, the E_{MREE} index is more sensitive to recognize curved MREE-signatures than other normalized ratios such as $(La/Gd)_{NASC}$, validating the combined use of the E_{MREE} parameter and REE patterns as a proxy for environmental pollution by AMD.

Keywords: Rare earth elements, Gossan, Mining pollution, AMD-environmental tracers, Estuary pollution

1. Introducción

Los *gossans* (coberteras ricas en óxidos de hierro) se forman cuando la parte superior de un yacimiento de sulfuros se oxida en presencia de flujos de agua, dando lugar a lixiviados ácidos que contienen altas concentraciones de sulfato, hierro y metales. La contaminación causada por dichas aguas, a menudo referida como drenaje ácido de roca (DAR), es el resultado de una serie de procesos geoquímicos naturales comunes en ambientes geológicos donde abundan los yacimientos de sulfuros. Sin embargo, la actividad minera extractiva conlleva la producción de considerables cantidades de residuos que aceleran los procesos naturales y contribuyen al deterioro del medioambiente. La interacción de aguas meteóricas con residuos ricos en sulfuro resulta en la oxidación y producción de drenajes ricos en sulfatos que se conocen como drenaje ácido de mina (DAM).

Los procesos geoquímicos de baja temperatura como la generación de DAR o DAM, llamados generalmente drenajes ácidos, pueden ser registrados por el fraccionamiento de la serie de los lantánidos o tierras raras (REE, desde La a Lu). Por lo tanto, los patrones de REE pueden ser utilizados para identificar los procesos de interacción agua-roca que rigen la composición de los vertidos ácidos que emanan de los yacimientos de sulfuros y de los residuos propios de la minería (Worrall y Pearson, 2001). De hecho, numerosas investigaciones han intentado describir la geoquímica de REE en aguas ácidas sulfatadas (e.g., Johannesson y Lyons, 1995; Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Johannesson y Zhou, 1999; Verplanck et al., 1999; Gimeno et al., 2000.; Gammons et al., 2005; Olías et al., 2005; Ferreira da Silva et al., 2009). Todos estos trabajos describen que estas aguas ácidas de drenaje a menudo muestran patrones normalizados de tierras raras medias (MREE) enriquecidos con respecto a ligeras (LREE) y pesadas (HREE). Sin

embargo, es importante tener en cuenta algunas excepciones que indican que el enriquecimiento en MREE no es exclusivo de sistemas ácidos-sulfatados (e.g., Bozau et al., 2008), ni de entornos con pH ácido (e.g., Leybourne y Johannesson, 2008). El único estudio existente en el que se describe la erosión tanto del sulfuro como del *gossan* (área minera de *New Brunswick, Canadá*) apunta a que no existen un fraccionamiento significativo de REE en los productos de oxidación ricos en Fe (Leybourne et al., 2006). Por lo tanto, el fraccionamiento general de REE por interacción agua-sulfuro no se ha descrito completamente todavía.

Los procesos que controlan el enriquecimiento de MREE comúnmente observado en las aguas ácidas no se comprenden totalmente, y no está claro si el fraccionamiento se hereda de la litología de la roca madre a lo largo del flujo de agua en el subsuelo, o es una consecuencia de los procesos acuosos. Existen diferentes hipótesis que explican los patrones enriquecidos en MREE: (1) La lixiviación ácida o la disolución de los oxihidróxidos de hierro amorfos que contienen MREE (Johannesson y Zhou, 1999), (2) el fraccionamiento por las reacciones entre las superficies de minerales enriquecidos en MREE y las soluciones ácidas (Sholkovitz, 1995), (3) la estabilización y coagulación provocada por material coloidal (Elderfield et al., 1990), (4) e incluso la acción conjunta de diferentes mecanismos. Así, los procesos geoquímicos que actúan durante la meteorización de los sulfuros en los entornos mineros y los procesos de transporte en los arroyos ácidos que enriquecen las aguas en MREE en comparación con el LREE y HREE, pueden ser estudiados, a través de la movilidad de REE en suelos ácidos desarrollados en las proximidades de las zonas mineras abandonadas

o activos en la actualidad (Fernández -Caliani et al., 2009).

Estos DAM, resultado de la oxidación de los sulfuros por las aguas de escorrentía que drenan zonas mineras abandonadas, con frecuencia afectan a los sistemas estuarinos circundantes (e.g., Olías et al., 2006; Nieto et al., 2007). En estos ambientes los procesos que principalmente controlan el flujo de los elementos traza en la interfase agua/sedimento son la coagulación de material coloidal inducida por la salinidad y la adsorción/desorción del material particulado (Edmond et al., 1985). Considerando que las REE son un conjunto coherente de elementos traza cuyo comportamiento químico, aunque similares entre sí, cambia de forma sistemática a lo largo de la serie, su movilidad limitada y su capacidad de fraccionamiento durante los procesos de erosión y sedimentación hacen de este grupo una herramienta ideal para evaluar los procesos químicos que tienen lugar en sistemas estuarinos. Así, la concentración y los patrones de fraccionamiento de REE en los sedimentos estarán controlados tanto por la composición de las descargas fluviales como por las condiciones en las que se produce la mezcla de aguas en el sistema (Byrne y Sholkovitz, 1996). En este sentido, el fraccionamiento de REE también podría resultar útil para diferenciar los procesos de mezcla sal-inducidos en estuarios no contaminados, donde se produce la mezcla entre aguas fluviales cuasi-neutrales y agua de mar, de aquellos procesos de mezcla ácida que ocurren en estuarios que reciben cursos fluviales afectados por DAM.

El estuario del río Guadiana es un sistema ambiental controvertido, debido a que algunos autores lo han clasificado como un ambiente sedimentario no contaminado (e.g., Ruiz, 2001; González-Pérez et al., 2008), mientras que estudios recientes han determinado concentraciones metálicas que exceden los valores de fondo (*background*, Delgado et al., 2010). Estas concentraciones metálicas probablemente estén relacionadas con las descargas de DAM asociadas a las antiguas actividades extractivas en la mina de

“São Domingos” y otras explotaciones abandonadas de la *Cuenca baja del Río Guadiana (CRG)*, que descargan dicha contaminación a través de la red fluvial hasta llegar a su desembocadura en el *Océano Atlántico*.

Teniendo en cuenta todo lo descrito, los principales objetivos planteados en este estudio son los siguientes:

(1) Describir el proceso general de fraccionamiento de REE durante la erosión de la mineralización de sulfuro que da lugar a la generación del *gossan* y de las aguas ácidas de mina, (2) estudiar el grado de movilidad de REE en suelos mineros mediante experimentos de laboratorio de interacción agua-suelo, y por lo tanto, explicar su influencia en los cursos fluviales de la región, (3) definir un nuevo parámetro, denominado E_{MREE} (*Índice de Enriquecimiento en MREE*), que permita la cuantificación de los patrones enriquecidos en MREE típicos de ambientes ácidos, (4) evaluar el uso de patrones de fraccionamiento de REE y el parámetro E_{MREE} como herramienta (*Proxy*) para la identificación de la contaminación derivada de drenajes ácidos en ecosistemas naturales, mediante un estudio exhaustivo del comportamiento químico de las REE en los sedimentos superficiales del estuario del río Guadiana y la comparación con los métodos tradicionalmente usados (ratios $(La/Yb)_{NASC}$ y $(La/Gd)_{NASC}$), y (5) comprender los procesos de mezcla que controlan el comportamiento de REE en sistemas estuarinos no naturales, donde el agua de mar se mezcla con aguas fluviales ácidas.

2. Contexto ambiental

El río Guadiana, uno de los ríos más importantes de la *Península Ibérica*, tiene una longitud total de 810km, de los cuales los últimos 200km constituyen la frontera entre *Portugal* y *España* (Figura 5.1). La parte baja del río Guadiana se encuentra casi completamente en el dominio central de la *Zona*

F*Surportuguesa* (Figura 5.1), atravesando los materiales de la FPI, una de las áreas metálicas más importantes del mundo, que alberga alrededor de 1700 millones de toneladas de reservas originales de depósitos de sulfuros masivos vulcanogénicos (SMV) (Sáez et al., 1999).

La actividad minera en la FPI se inició en el Tercer Milenio AC. (Nocete et al., 2005), y fue especialmente intensa a partir de mediados del siglo XIX (Morral, 1990). A partir de entonces, este cinturón de sulfuros masivos ha sido una fuente de riqueza, pero también de contaminación. En la actualidad, la actividad minera ha cesado casi por completo, dejando más de un centenar de distritos mineros abandonados (Cánovas et al., 2007; Sarmiento et al., 2009; Delgado et al., 2009). La explotación de los yacimientos de sulfuro ha producido enormes cantidades de residuos que generan las descargas de DAM altamente contaminantes, las cuales son responsables de la contaminación ambiental y la degradación de la calidad del agua de los cursos fluviales de la región.

Los ríos *Tinto* y *Odiel*, dos de los principales ríos de la FPI, desembocan en el estuario denominado “*Ría de Huelva*”, donde la contaminación metálica transportada por las redes fluviales hacia el Océano Atlántico hace de este estuario uno de los más contaminados del mundo (e.g., Olías et al., 2006; Cánovas et al., 2007; Nieto et al., 2007; Sarmiento, 2008). De hecho, la contaminación minera en este sistema estuarino ha sido datada no sólo a partir de registros sedimentarios verticales utilizando la concentración de metales (López-González et al., 2006), sino también mediante estudios de fraccionamiento de REE (Borrego et al., 2005).

Por el contrario, el río Guadiana y su entorno ha sido considerado históricamente como un ambiente no contaminado (e.g., Ruiz, 2001; González-Pérez et al., 2008). Sin embargo, la cuenca del río Guadiana también drena la FPI, y su estuario, situado unos 50km al oeste del estuario del Tinto-Odiel, también recibe descargas ácidas procedentes de la parte baja de la cuenca. Así, el

sistema fluvial del Guadiana es responsable del transporte y difusión de la contaminación proveniente principalmente de la mina de “*São Domingos*” (sector portugués) y las minas de “*Las Herrerías*” y “*Tharsis*” (sector español) hasta alcanzar su desembocadura en el *Océano Atlántico* (Delgado et al., 2009).

São Domingos es uno de los distritos mineros más emblemáticos de Portugal. Los drenajes ácidos de esta mina llegan hasta el río Chanza, principal afluente y por tanto fuente de contaminación del río Guadiana. El área minera incluye una mina a cielo abierto originalmente cubierta por un extenso *gossan* rojo formado *in situ* por meteorización de la mineralización de sulfuro masivo. El comienzo de las extracciones se remonta a la *Época pre-Romana*, y la mina ha permanecido activa hasta 1966, momento en que la actividad cesó completamente. Durante el período operativo, los residuos mineros y lodos piríticos se vertían desde la mina directamente a la red fluvial del río Guadiana. Además, hoy en día la contaminación minera sigue siendo importante (aunque con menor intensidad) debido a la lixiviación continua de los residuos mineros acopiados cerca del complejo minero (Matos, 2004). Los residuos de la minería en la zona son muy heterogéneos, pero pueden reconocerse dos grupos principales: (1) residuos mineros apilados en escombreras (incluyendo bloques groseros *gossanizados*, rocas volcánicas y pizarras), y (2) residuos industriales derivados de las operaciones de procesado del mineral (incluyendo escorias romanas y modernas, pilas de piritita tostada, cenizas de fundición y tanques de lixiviación de residuos. La procedencia exacta de cada uno de los residuos se pueden consultar en Álvarez-Valero et al. (2008) y Pérez-López et al. (2008).

En *São Domingos*, el método preferente para la extracción de los metales base fue la cementación, proceso en el que la mena de bajo ley es tostada en las pilas de fundición y posteriormente lavada con agua ácida para extraer el cobre soluble de grano fino mediante la precipitación en láminas de hierro. En la actualidad, el material de entrada para el

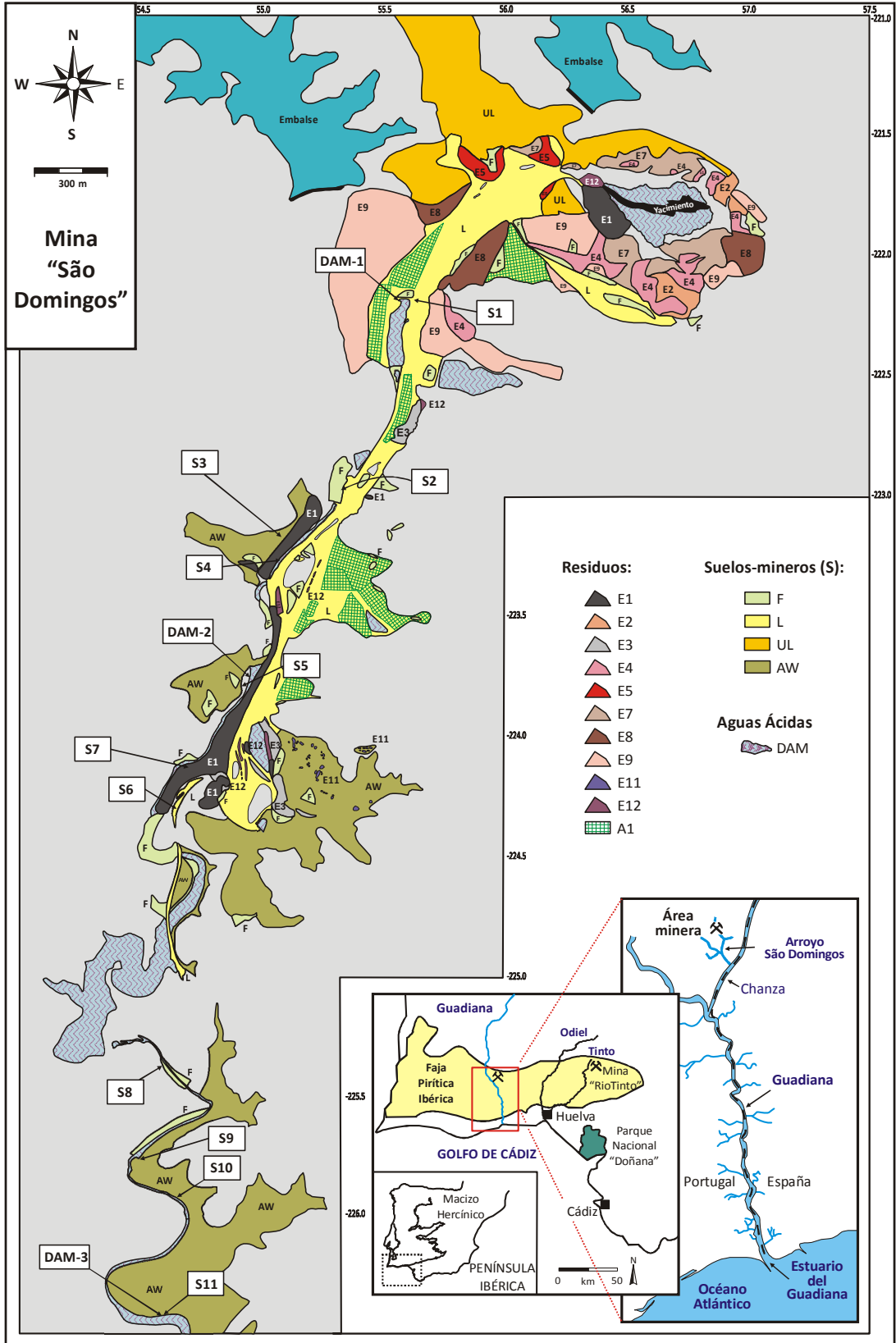


Fig. 5.1 (Página anterior).- Mapa de localización de muestreo en el distrito minero de *S. Domingos*: (i) Residuos mineros → **E**-Escorias modernas, **E2**-Escorias Romanas, **E3**-Cenizas de fundición, **E4**-Bloques groseros de *gossan*, **E5**-*Gossan*, **E6**-Rocas volcánicas *gossanizadas*, **E8** y **E9**-Encajantes: volcánicas+pizarras, **E11**-pirita tostada, **E12**-sulfuro, **A1**-Tanques de lixiviación; (ii) Suelos mineros (**S**) → **F**-Material lixiviado en inundaciones estacionales, **L**-Rellenos mineros, **UL**-Rellenos urbanos contaminados, **AW**-Áreas no vegetadas contaminadas por aguas ácidas; y (iii) Drenaje ácido de mina (**DAM**)

proceso de tostado puede ser reconocido en la zona, y corresponde a la mineralización de sulfuro depositado en escombreras (E12, Figura 5.1). Probablemente esta mena de sulfuro puede haber sufrido uno o más tratamientos previos, como por ejemplo, molienda y mezcla con las rocas encajantes para mejorar su permeabilidad. Estos residuos de sulfuro diseminado son el único vestigio de la mineralización en la mina, ya que la corta del yacimiento se encuentra sumergida en un lago ácido.

3. Metodología

3.1. Puntos de muestreo

Un total de 55 muestras fueron recogidas en la zona minera de *São Domingos* (Figura 5.1): entre 2 y 7 muestras de cada material: *gossan*, residuos de sulfuro diseminado y otros residuos mineros, así como 11 muestras de suelos mineros (desarrollados en dichos residuos y en el margen de los arroyos) y tres muestras de DAM de la zona minera.

Por otra parte, 89 muestras de sedimentos superficiales fueron recogidas con un taladro manual en el dominio mareal (últimos 30km antes de alcanzar la costa) del estuario del Guadiana. Los puntos de muestreo se ubicaron en el canal principal del río Guadiana y en los cinco canales mareales secundarios que forman las marismas del estuario: los esteros de “*Carrasqueira*” (CAR) y “*Castro Marim*” (LEZ) en *Portugal*, y de “*La Canela*” (CAN), “*San Bruno*” (BRU) y la ría del “*Carreras*” (CARR) en *España* (más detalles pueden verse en la Figura 5.11 del apartado Discusión).

3.2. Pretratamiento y análisis elemental de muestras

Las muestras de **Gossan**, **residuos mineros** y **sedimentos estuarinos** (aprox. 2kg por muestra), fueron secadas en un horno a 40° C hasta eliminar totalmente la humedad, homogeneizadas y molidas-tamizas (<2mm) para su posterior análisis geoquímico. La composición total de cada muestra fue analizada por fusión con $\text{LiBO}_2\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y su posterior digestión/dilución con ácido nítrico para el análisis final de las soluciones. Las fases volátiles se calcularon mediante pérdida por calcinación (**LOI**), y carbono y azufre totales se determinaron mediante **LECO** (*modelo SC-144DR*).

Las muestras de **suelos mineros** (aprox. 2kg) consistieron en una muestra homogénea de cinco sub-puntos de muestreo recogidos (0-20cm de profundidad) en un círculo de unos 60cm de radio. Después del muestreo, fueron secadas a temperatura ambiente, disgregadas con un rodillo de madera, homogeneizadas y tamizadas a través de una luz de malla de 2mm. Las muestras de suelo (fracción <2mm) fueron caracterizadas determinado los siguientes parámetros: pH y conductividad (**CE**) en una suspensión con agua (proporción de 1:2.5 suelo:agua), la cantidad de óxidos de hierro pobremente cristalinos como *ferrihidrita*, *schwertmanita* y *lepidocrocita* (**Schwertmann, 1991; Bigham et al., 1994**) y el contenido de óxido de hierro total (es decir, incluyendo también las fases cristalinas) mediante una extracción de un único paso utilizando el método del oxalato de amonio (**Schwertmann, 1964**), y por último, la composición total a través del análisis de las soluciones resultantes de una digestión ácida de $\text{HCl}+\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$. Con el fin de evaluar la interacción agua-suelo, se realizó una lixiviación de

las muestras de suelos mineros (sólido:líquido = 1:10) en tubos de centrifugación a temperatura ambiente con agua *Millipore MQ* bajo agitación continua durante un período de 24 horas, siguiendo el método *DIN 38414-S4 (Official German DIN method, 1984)*. Una vez que el período de lixiviación concluye, las soluciones son separadas por centrifugación. Adicionalmente, una muestra representativa de gossan también fue incluida en los experimentos de lixiviación con agua.

Las muestras de **DAM** (aprox. 2L) fueron tomadas del curso principal del arroyo ácido “*São Domingos*”. La CE y el pH se midieron *in situ*, utilizando instrumentos portátiles de campo. Las soluciones de extracción de los suelos y las muestras de DAM se filtraron inmediatamente a través de un filtro de teflón de 0.45 micras en una jeringa, se acidificaron a pH<2 con HNO₃ Suprapur (2%) y se almacenaron a 4° C para su análisis químico. Las muestras sólidas, los DAM y las soluciones extraídas de los suelos se analizaron en la filial italiana (*ERS Srl, Napoli*) de los laboratorios *Acme Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Canadá)*, acreditados bajo la norma ISO 9002. El contenido total de elementos mayores y traza (incluyendo REE) fue analizado por ICP-AES (espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado, modelo *Jarrell Ash, Atomcomp 975*) e ICP-MS (espectrometría de masas con fuente de plasma inductivamente acoplado, modelo *Perkin Elmer, Elan 6000*).

Para demostrar la reproducibilidad y precisión de los resultados, las secuencias de análisis consistieron en el método de blancos, además del análisis de materiales de referencia *Acme* (DS7 y SO-18), materiales de referencia certificados (*Canadian certified reference materials Project, TILL-4 y LKSD-2*), otros materiales de referencia certificados (*CTDS-1 y CTDS-2*, estándares de sedimentos de corriente) y muestras replicadas analizadas como desconocidas. Para obtener información detallada de los resultados en el control de calidad, se remite al lector a los trabajos previos en esta materia (**Pérez-**

López et al., 2008; Delgado et al., 2010, ver Capítulo 2).

Teniendo en cuenta que las propiedades fisicoquímicas del agua influyen fuertemente en la geoquímica de REE de los sedimentos superficiales, algunos parámetros físico-químicos tales como la temperatura, el pH y la conductividad eléctrica fueron determinados con medidores portátiles, y la salinidad a partir de la concentración de cloruro, en 13 puntos (Figura 5.11, de la sección Discusión) seleccionados para controlar la calidad de las aguas (más detalles sobre análisis y control de calidad de aguas han sido descritos por **Delgado et al., 2009**, ver Capítulo 1).

3.3. Métodos complementarios: mineralogía, especiación y fraccionamiento de REE

Los minerales mayoritarios presentes en las muestras fueron identificados por difracción de rayos X (**DRX**), mientras que las fases de menor importancia fueron detectadas e identificadas por medio de un microscopía electrónica de barrido equipado con un sistema de dispersión de energía (**SEM-EDS**) para el microanálisis.

La concentración de REE ha sido normalizada con respecto a los valores “*North-American Shale Composite*” (**NASC**) propuestos como aproximación de la composición media de la corteza superior. El **NASC** ha sido frecuentemente utilizado como material de referencia en estudios de geoquímica marina con el fin de optimizar los resultados en estudios sobre los procesos de fraccionamiento en sedimentos mareales (**Haskin et al., 1968**). La anomalía de *europio* (**Eu/Eu***) se calculó a partir de la expresión $Eu_{NASC}/\sqrt{[Sm_{NASC} \cdot Gd_{NASC}]}$ de acuerdo con **Taylor y McLennan (1985)**.

Los cálculos de especiación de REE se realizaron utilizando datos de las muestras de DAM y las soluciones extraídas de la lixiviación de los suelos mediante el software *CHEAQS Pro 2008.1* (**Verweij, 2007**). Este código toma las constantes de estabilidad de los complejos sulfatados de REE de la compilación del **NIST (Martell et al., 2004)**. Los

complejos clorurados, fosfatados y los hidróxidos de REE también se consideraron en el modelo, sin embargo, sus porcentajes eran prácticamente insignificantes, debido a concentraciones extremadamente bajas de los ligandos.

El fraccionamiento de MREE provoca en los patrones de REE curvaturas convexas (tipo- Λ , enriquecimiento) y cóncavas (tipo-V, empobrecimiento), cuantificables mediante la relación (La/Gd) normalizado, como ya se ha indicado en la Introducción. Sin embargo, usar una tierra rara exclusivamente como representativa de un conjunto podría dificultar la interpretación de los patrones de REE si existe un proceso de fraccionamiento que afecte exclusivamente a esa REE. Por tanto, sería crucial evaluar la importancia del efecto de curvatura en todo el conjunto de MREE. Por esta razón, proponemos un nuevo parámetro, *Índice de enriquecimiento en MREE* (E_{MREE}), para cuantificar este efecto como la diferencia normalizada vertical máxima entre el ajuste de la curva polinómica de la región MREE y su posición teórica del eje Y en la ausencia de fraccionamiento (ver detalles del método de cálculo en el Anexo A5.a). Así, el valor de E_{MREE} es positivo para patrones de MREE convexos, negativo para firmas cóncavas y en torno a cero para patrones planos.

3.4. Metodología SIG (Sistemas de información geográfica)

Adicionalmente a las técnicas descritas, la posición exacta de las muestras fue obtenida por GPS (*GARMIN-eTrex-Legend*) y la información fue incorporada en un sistema de información geográfica (SIG) utilizando el software ArcGIS® 9.3. Los métodos SIG fueron además utilizados para representar el parámetro E_{MREE} en el área estuarina, generando mapas de distribución espacial por medio de la técnica de interpolación *kriging* (Webster y Oliver, 2001). Para ello, a partir de los cálculos de interpolación, se ha generado un modelo *raster* de 50m de resolución (método previamente

desarrollado por Delgado et al. (2010), véase el Capítulo 2), donde cada uno de los píxeles expresa el valor del Índice E_{MREE} obtenido para los sedimentos de cada lugar específico. Esta técnica geoestadística además de permitir la evaluación del parámetro E_{MREE} como indicador de contaminación asociada al DAM, podría ser una herramienta útil para identificar procesos de mezcla, y por tanto, de fraccionamiento metálico en la CRG, y por ende, en otros sistemas ambientales afectados por actividades antrópicas.

4. Resultados

4.1. Concentración de REE en muestras de sulfuro diseminado y gossan

Los residuos de sulfuro diseminado muestran altos contenidos de *cuarzo* (25-40%) y de *pirita* (15-40%), con pequeñas cantidades de minerales secundarios (*goethita*, *hematites* y *jarosita*) y en pocas ocasiones micas. *Galena*, *esfalerita* y *arsenopirita* están presentes como fases minoritarias. La mineralogía de las muestras de *gossan* se compone principalmente de *cuarzo* (70-85%), *hematites* (5-10%), *goethita* (1-5%), *jarosita* (1-5%), *beudantita* (1-5%) y micas en proporciones menores. Como cabría esperar según la composición mineralógica, la química de los residuos de sulfuro diseminado y los *gossans* está claramente dominado por Si, Fe y Al (Tabla A5.b.1, Datos suplementarios del Anexo 5.b). El contenido de Fe_2O_3 y S varía significativamente de unos materiales a otros permitiendo distinguirlos. Los residuos de sulfuro diseminado son relativamente ricos en S (6.86%) debido a la presencia de minerales sulfurosos. Sin embargo, el *gossan* es pobre en S (0.63%) y relativamente rico en Fe_2O_3 (30.5%), debido a la falta de *pirita* y la abundancia de la *goethita* y *hematites*. La mayor parte del contenido total de Fe en *gossan* está asociada a los óxidos de hierro, de los cuales sólo se extrae de forma selectiva el 0.1% en forma de óxidos de hierro pobremente cristalinos.

Las concentraciones totales de REE (Σ REE), los valores de Eu/Eu^* y los ratios (relaciones) normalizados con respecto al NASC (La/Gd) y (La/Yb) se muestran en la Tabla A5.b.1 del Anexo A5.b. El residuo de sulfuro diseminado (valor medio de $170\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) muestra concentraciones más altas que el *gossan* (media de $76.7\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Las concentraciones de LREE son superiores a las de HREE en todas las muestras. Con respecto a los ratios medios normalizados, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NASC}}$ se encuentra en torno a la unidad en los dos casos, mientras que $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{NASC}}$ está próximo a 1 sólo en los residuos de sulfuro diseminado. En el caso de las muestras de *gossan*, el promedio $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{NASC}}=2.02$ muestra que las LREE son dominantes sobre las MREE (véase el apartado Discusión).

No existen anomalías de europio significativas ni en los residuos ($[\text{Eu}/\text{Eu}^*]=0.60-1.11$, promedio=0.90), ni en el *gossan* ($[\text{Eu}/\text{Eu}^*]=0.96-1.07$; media=1.01), aunque en algunas muestras de los residuos se han obtenido valores ligeramente negativos.

4.2. Concentración de REE en residuos mineros

Los residuos mineros (entre los que se encuentran, bloques groseros de *gossan*, rocas volcánicas y pizarras) se caracterizan por presentar un alto contenido de *cuarzo* (hasta un 85%), *feldespato potásico* (1-5%), *caolinita* (1-5%), *moscovita* (1-5%) y en menor proporción *hematites*, *goethita* y *jarosita*. Esta mineralogía se repite en el tanque de lixiviación (Álvarez-Valero et al., 2008), donde el *yeso* también está presente como mineral accesorio secundario. Las escorias romanas y modernas, productos del proceso de fundición de metales base, se caracterizan por altos contenidos de *magnetita* (hasta un 40%), *cuarzo* (20-35%) y *fayalita* (15-25%), y menores porcentajes de *hematites* y *goethita* (10-15%), sulfuros (principalmente *pirita*, 10-15%), vidrio y trazas de sulfatos secundarios (e.g., *jarosita*). Pueden ser reconocidos dos tipos de vidrios inmiscibles como evidencia del proceso de fundición de los metales base: (i) el fundido original resultante

de la mezcla del material a procesar dopado con un fundente, y (ii) la aleación metálica separada del fundido original (Álvarez-Valero et al., 2009). Las cenizas de fundición se componen de *cuarzo* (60%), *yeso* (20%), *feldespato potásico* (15%) y menores proporciones de *pirita* (1-5%), mientras que las pilas de tostación de *pirita* están compuestas como era de esperar por *hematites* (95%) y *goethita* (5%).

Las concentraciones de los elementos obtenidas tanto para los residuos mineros como para los residuos industriales pueden consultarse en las Tablas A5.b.2 y A5.b.3 (Anexo 5), respectivamente. Además, la capacidad de estos residuos como fuente potencial de metales pesados susceptibles de movilizarse en tres escenarios ambientales diferentes (lixiviación con agua, exposición a la oxidación y condiciones reductoras) en la cuenca minera de “*São Domingos*” ha sido descrita en Pérez-López et al. (2008). En general, se han obtenido concentraciones totales de tierras raras (Σ REE) en los residuos mineros ($126-163\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Tabla A5.b.2) iguales o algo mayores que en los residuos industriales ($12.2-135\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; véase la Tabla A5.b.3). Es importante destacar las bajas concentraciones de Σ REE obtenidas en las muestras de *pirita* tostada (promedio de $12.2\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y en las escorias modernas (media de $33.6\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). A excepción de los bloques groseros de *gossan* y las rocas encajantes (volcánicas/pizarras), el resto de residuos han presentado valores de $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NASC}}>1$, lo que indica un enriquecimiento en LREE con respecto a HREE. Adicionalmente, el ratio $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{NASC}}>1$ también sugiere un enriquecimiento moderado de las LREE con respecto a las MREE. El valor medio de $[\text{Eu}/\text{Eu}^*]$ indica que no existe una anomalía significativa de europio en las muestras estudiadas.

4.3. Concentración de REE en suelos mineros

Los minerales dominantes en los suelos ácidos de mina son *caolinita* e *hilita* (40-60%), *cuarzo* (20-30%), *jarosita* (20.5%), *feldespatos* (5-10%) y *yeso* (5-10%). En los suelos de “*São Domingos*” es común

encontrar sales sulfatadas eflorescentes de Fe (II) ricas en metales (e.g., *melanterita*, *rozenita*, *szomolnokita*), así como óxidos de hierro pobremente cristalinos tipo oxihidróxidos - oxihidróxulfatos (por ejemplo, *schwertmanita*) que precipitan en forma de agregados o cubriendo la superficie de las partículas del suelo. Estos minerales han sido identificados por espectroscopia transformada infrarroja-Fourier y SEM (Durães et al., 2008; Pérez-López et al., 2008). El contenido total de hierro oscila entre 0.92 y 19.5% (promedio de 12.3% Fe₂O₃, Tabla A5.b.4 del Anexo 5.b). El contenido medio de Fe ligado a los óxidos es de 46±15% con respecto al contenido total, mostrando además importantes cantidades de Fe asociado a los óxidos de hierro pobremente cristalinos (19±31% con respecto al total). Las concentraciones de REE en los suelos mineros se muestran al completo en la Tabla A5.b.4. En general ΣREE varía entre 47.6 y 163mg·kg⁻¹ presentando un valor medio de 97.9mg·kg⁻¹. Los ratios normalizados con respecto al NASC indican un enriquecimiento de LREE con respecto a MREE y HREE, como así lo muestran los valores medios de (La/Gd)_{NASC}=1.39 y (La/Yb)_{NASC}= 1.37. Los valores de [Eu/Eu*] indican una ausencia de anomalías significativas de Eu, variando en un rango de 0.83 a 1.23 (media de 0.98).

4.4. Concentraciones de REE en soluciones de extracción de suelos y DAM

Los experimentos de lixiviación han revelado que los suelos mineros al interactuar con el agua son capaces de producir soluciones con valores bajos de pH (valor medio 3.12), altos valores de CE (1.10mS·cm⁻¹) y altas concentraciones de sulfato como anión dominante (1520mg·L⁻¹) (Tabla A5.b.5). Esto es debido a que la mayoría de las sales sulfatadas eflorescentes presentes en estos suelos son muy solubles en agua y proporcionan una fuente inmediata de soluciones ácidas sulfatadas después de la disolución y la hidrólisis (Alpers et al., 1994). Es importante tener en cuenta que la fracción soluble

en agua no incluye la proporción de hierro asociado a los oxihidróxulfatos poco cristalinos, porque dichas fases minerales (por ejemplo, *schwertmanita*) son insolubles en agua (Bigham et al., 1996). Por el contrario, la solución resultante de la interacción entre el *gossan* y el agua presentó menor acidez (pH 4,31), conductividad (115μS·cm⁻¹) y concentración de sulfato (29.9mg·L⁻¹), que las anteriormente descritas (Tabla A5.b.5). Estos resultados indican que el *gossan*, no sólo presenta cantidades insignificantes de óxidos de Fe pobremente cristalinos al agua, sino también de sales eflorescentes solubles en agua. Las disoluciones muestran un amplio rango de variación en las concentraciones de ΣREE registradas entre 9.79 y 544μg·L⁻¹ (Tabla A5.b.5, Anexo 5.b). La fuerte correlación lineal (positiva) entre las concentraciones de sulfato y de REE indica que la disolución de las sales eflorescentes también puede liberar en la solución elementos del grupo de los lantánidos. Las muestras de los lixiviados presentan valores variables del ratio (La/Yb)_{NASC} (0.52-2.91), pero generalmente son altos, mientras que los valores del ratio (La/Gd)_{NASC} (media de 0.47) son inferiores a la unidad, lo que sugiere que todas las soluciones se encuentran enriquecidas en MREE con respecto a LREE.

Como era de esperar, los DAM de “São Domingos” reflejan características hidrogeoquímicas similares al agua de lixiviación de los suelos ácidos sulfatados (Tabla A5.b.5). No obstante, las muestras de DAM son aún más ácidas que las soluciones extraídas de los suelos (valor medio de pH=2.28), presentando además mayores CE (media de 3.38mS·cm⁻¹), mayores concentraciones de sulfato (1890mg·L⁻¹) y mayor valor medio de ΣREE (218μg·L⁻¹). Una vez más, se obtuvieron ratios (La/Gd)_{NASC} <1, que pone de manifiesto un enriquecimiento de MREE con respecto a LREE en las muestras de DAM.

4.5. Concentración de REE en sedimentos

La mineralogía de los sedimentos está compuesta por *cuarzo* (media del 70%), *caolinita*, *esmectita* (10%), *hilita* (7%), *albita* (7%) y *vermiculitas* (6%). El examen detallado mediante SEM-EDS ha revelado la presencia de oxihidróxidos de Fe pobremente cristalinos, *pirita* y sales sulfatadas solubles. Como minerales accesorios han sido identificados *apatito*, *monacita*, *circón* y *titanita*. Información mas detallada sobre la composición de elementos mayoritarios y traza, así como desde el punto de vista mineralógico pueden encontrarse en los Capítulos 3 y 4, respectivamente (Delgado et al., 2010; 2011).

Los datos de REE de los sedimentos superficiales del estuario se muestran en la Tabla A5.b.6 (Datos adicionales, Anexo 5.b). Además, La Tabla 6 muestra también las sumatorias de REE (Σ REE), tierras raras ligeras (LREE: La a Eu) y pesadas (HREE: Tb a Lu), los ratios normalizados $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$, y el parámetro E_{MREE} junto con sus coeficientes de correlación R^2 . Los valores medios de estos parámetros en las muestras del canal principal, los canales mareales secundarios y la desembocadura del estuario se muestran a continuación en la Tabla 5.1. Las concentraciones de REE en los sedimentos del canal principal, con valores de Σ REE que oscilan entre 15 y 224mg·kg⁻¹ (media de 177mg·kg⁻¹), son superiores a las obtenidas en la desembocadura del estuario, las cuales varían entre 31 y 190mg·kg⁻¹ (media de 126mg·kg⁻¹). Los valores medios de REE en los canales mareales secundarios son a su vez mayores que en el canal principal (CAR, 194mg·kg⁻¹; LEZ, 193mg·kg⁻¹, CAN, 205mg·kg⁻¹; BRU, 213mg·kg⁻¹; CARR, 191mg·kg⁻¹). Es destacable que el comportamiento por separado de LREE y HREE es similar al de Σ REE, de modo que, mostrando también concentraciones que se pueden ordenar con sigue: canales mareales secundarios > canal principal > desembocadura.

Tabla 5.1.- Parámetros estadísticos de contenido en REE (Σ REE representa el total de REE, LREE suma de tierras raras ligeras, HREE suma del contenido en tierras raras pesadas) y los ratios $(La/Gd)_{NASC}$ y $(La/Yb)_{NASC}$ obtenidos para el total de muestras analizadas, distribuidos de acuerdo con los diferentes subsistemas presentes en las marismas del Guadiana. El enriquecimiento en MREE (Índice EMREE) y el coeficiente de ajuste de la curvatura (R^2) también han sido incluidos

	Σ REE	LREE	HREE	(La/Gd)	(La/Yb)	E_{MREE}	R^2
Canal Principal							
Min	14.9	13.16	1.69	0.94	1.04	0.13	0.14
Max	224	199	25.1	1.20	1.46	0.50	0.96
Media	177	158	19.2	1.07	1.27	0.21	0.79
SD	10.3	9.16	1.12	0.01	0.02	0.07	0.17
Desembocadura del Estuario							
Min	31.1	27.2	3.81	0.87	0.90	0.04	0.37
Max	190	170	20.6	1.94	3.52	0.16	0.79
Media	127	113	13.5	1.09	1.30	0.12	0.58
SD	15.0	13.5	1.69	0.07	0.19	0.06	0.20
CAR Estero Carrasqueira							
Min	171	153	18.1	1.02	1.06	0.11	0.58
Max	211	189	22.2	1.15	1.31	0.29	0.96
Media	195	174	21.0	1.07	1.20	0.21	0.82
SD	3.66	3.28	0.39	0.01	0.02	0.05	0.11
LEZ Estero de Castro Marim							
Min	165	147	18.3	1.03	1.11	0.13	0.49
Max	208	186	23.3	1.16	1.35	0.27	0.91
Media	193	172	20.7	1.10	1.24	0.19	0.76
SD	3.43	3.18	0.30	0.01	0.02	0.05	0.14
CAN Estero de la Canela							
Min	192	172	20.7	1.02	1.11	0.24	0.80
Max	220	198	23.0	1.11	1.31	0.30	0.97
Media	205	183	21.7	1.07	1.23	0.27	0.91
SD	3.07	2.85	0.25	0.01	0.02	0.02	0.06
BRU Estero de San Bruno							
Min	195	173	21.7	1.08	1.14	0.10	0.48
Max	223	198	24.2	1.17	1.36	0.19	0.85
Media	213	190	22.8	1.11	1.26	0.15	0.72
SD	4.14	3.81	0.45	0.01	0.03	0.03	0.15
CARR Ria del Carreras							
Min	148	133	14.8	0.98	1.14	0.13	0.68
Max	210	188	22.2	1.27	1.58	0.26	0.97
Media	191	171	20.0	1.10	1.30	0.20	0.81
SD	4.02	3.57	0.48	0.01	0.03	0.05	0.10

REE en mg·Kg⁻¹; Min, Mínimo; Max, Máximo; SD, Desviación Estándar

Con respecto al valor medio global de los ratios normalizados, el promedio $(La/Yb)_{NASC}$ es superior a la unidad (1.26), mientras que el valor del ratio $(La/Gd)_{NASC}$ se encuentra próximo a la unidad

(1.08). Estos valores parecen indicar que existe enriquecimiento de LREE con respecto a MREE, y un leve enriquecimiento de LREE con respecto a HREE. Por el contrario, hecho que será discutido posteriormente, el valor medio del parámetro E_{MREE} en los sedimentos (Tabla 5.1) es positivo ($+0.20 \pm 0.09$ con un valor medio de $R^2=0.79$), sugiriendo que la distribución de REE muestran una curvatura convexa en el sector de las MREE.

Por otro lado, la relación $[Eu/Eu^*]$ varía entre 1.07 y 1.55 (media de 0.96), lo que indica que no existe una anomalía de Eu apreciable, característica típica de sistemas fluvio-estuarinos (Goldstein y Jacobsen, 1988; Sholkovitz, 1992).

5. Discusión

5.1. Fraccionamiento durante la formación de gossan y la producción de DAM

Cuando se normalizan las concentraciones de REE de los residuos de sulfuro diseminado con respecto al NASC, éstas presentan generalmente patrones horizontales, en los cuales, los valores de todas las REE se sitúan en torno al valor NASC de referencia (Figura 5.2A). Esta distribución de REE no es sólo consecuencia de la presencia de rocas encajantes (principalmente pizarras) que diluyen la concentración, sino también resultado de la herencia del yacimiento de sulfuros de la mina de “São Domingos”, cuyos patrones de REE normalizados también deberían ser planos o, como mucho, ligeramente enriquecidos en MREE como ocurre en otros depósitos de SMV de la FPI (Ruiz et al., 2002; Ferreira da Silva et al., 2009). Sin embargo, el gossan presenta concentraciones más bajas que el sulfuro y patrones-NASC de REE cóncavos, es decir, tienden a estar claramente empobrecidos en MREE en comparación con las LREE y las HREE (Figura 2B). Por tanto, los patrones de REE del gossan están fuertemente fraccionados en relación a la mineralización de sulfuro masivo. Conociendo los rangos de concentraciones en el yacimiento antes y

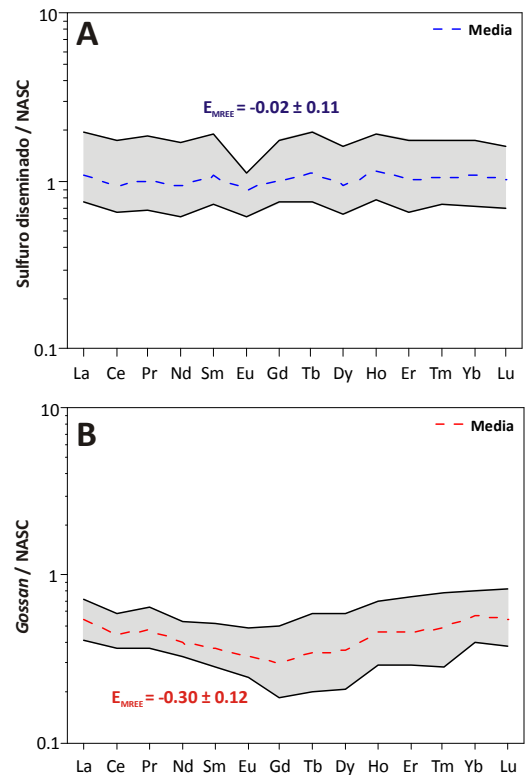


Fig. 5.2.- Patrones normalizados-NASC para los residuos de sulfuro diseminado (A) y el gossan (B) del distrito minero de “São Domingos”. El área sombreada representa el rango de variabilidad y la línea discontinua la media

después de la alteración, se podría calcular el porcentaje de pérdida o ganancia de REE durante la alteración supergénica del sulfuro mediante un **diagrama de isocona** (Grant, 2005) y el software *Geoiso* (Coelho, 2006). El diagrama de isocona representa la abundancia de los elementos en la roca no alterada (sulfuro original) y en la roca alterada (*gossan*) en la abscisa y la ordenada, respectivamente. Así, pueden realizarse cálculos de transferencia de masas con respecto a los elementos de referencia definidos previamente como inmóviles. En el diagrama, estos elementos inmóviles trazan una línea recta que pasa por el origen, la cual se conoce como línea isoquímica o **isocona**. El *gossan* estaría enriquecido o empobrecido en un determinado elemento con respecto al sulfuro original, si éste se

encuentra por encima o por debajo de la línea isocona, respectivamente. En este caso, las concentraciones de REE en el yacimiento no se conocen con exactitud, debido al efecto de dilución existente en las muestras de sulfuro diseminado. Aún así, la línea isocona ha podido ser calculada ya que las concentraciones de REE en el *gossan* son conocidas y debido a que numerosos estudios sugieren que las HREE suelen ser inmóviles durante la alteración asociada a los SMV (e.g., **Belkabir et al., 2008**, y sus referencias), hecho que ha sido contrastado en otras partes de la FPI (**Dawson et al., 2001**; **Rosa et al., 2004**). Por lo tanto, tomando el **Lu** como elemento inmóvil, el porcentaje de pérdida o ganancia (*M*) de cada una de las REE restantes se calcula teniendo en cuenta la Expresión 1.

$$*M = \left[\left(\frac{Cf}{Co} \right) / S - 1 \right] \times 100 \quad (1)$$

Donde: **Cf** y **Co** son las concentraciones de REE en el *gossan* y el sulfuro, respectivamente, **S** representa a la *isocona*, y se define como la pendiente de la línea que une los elementos inmóviles en el diagrama (Figura 5.3A).

El porcentaje de pérdida de REE durante la alteración supergénica del depósito de “São Domingos”, no es uniforme, variando entre 0 y -44% (Figura 5.3B). En cuanto a los valores relativos de *M*, son mayores los resultados obtenidos para MREE (valor medio -34%) que para LREE y HREE (media -9%). La inmovilidad de **La** durante la meteorización de los sulfuros masivos también ha sido ampliamente documentado en la literatura (**Belkabir et al., 2008**). La existencia de *gossan* rico en jarosita cubriendo el yacimiento, indica que la meteorización ácida del afloramiento de sulfuro podría haber producido drenajes ácidos naturales (DAR) antes incluso que las actividad minera (**Lottermoser, 2003**). Aunque las concentraciones lógicamente aumentaron a causa de los DAM, se podría suponer que el *background* natural de las aguas también pudo ser elevado en el momento de la meteorización del sulfuro y la formación del

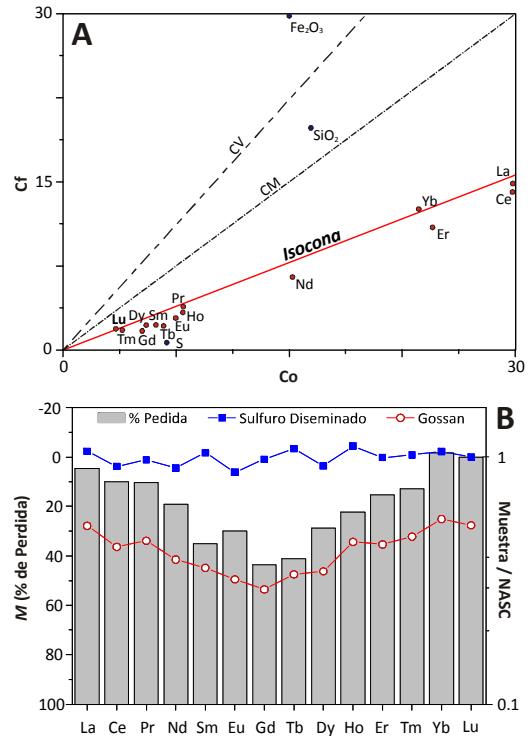


Fig. 5.3.- A. Diagrama de *isocona* de la concentración de REE en el depósito de sulfuro (Co) vs. la concentración en el *gossan* (Cf). **B.** Gráfica de porcentaje de pérdida de elementos, mostrando la pérdida relativa de REE en la media del *gossan* frente a la media del depósito de sulfuro. Destaca la elevada pérdida relativa del *gossan* (ver el texto para más detalles de los cálculos). En (A) CV: línea de volumen constante y CM: línea de masa constante

gossan, y por tanto mucho antes de que comenzaran las actividades mineras.

Si el *gossan* se encuentra empobrecido en MREE, es lógico pensar que los productos resultantes complementarios, es decir, los drenajes ácidos, deben exhibir un comportamiento opuesto en los elementos de REE. De hecho, las muestras de DAM muestran patrones-*NASC* de REE convexos con un evidente enriquecimiento en MREE respecto a las LREE y HREE (Figura 5.4).

Las diferentes curvaturas observadas en los patrones de MREE, es decir, cóncavas (**tipo-V**) y convexas (**tipo-A**), se asemejan a las curvaturas

cóncavas (**tipo-W**) y convexas (**tipo-M**), provocadas por el efecto tetra de los lantánidos (Kawabe, 1992; McLennan, 1994). Esta comparación no implica una relación directa entre el efecto tetra y el enriquecimiento en MREE observado, sino simplemente un ejemplo de las diversas formas de cuantificar el fraccionamiento de REE que existen. El efecto tetra es el resultado plausible de la fuerte interacción fluido-roca en magmas silicatados muy evolucionado (Masuda et al., 1987). Este efecto puede apreciarse visualmente cuando se representan los patrones de REE normalizados respecto al *condrito*, porque aparecen cuatro segmentos curvos sucesivos que puede presentar forma en W o en M (primera tetra: La a Nd; segunda tetra: Pm a Gd, tercer tetra: Gd a Ho; cuarto tetra: Er a Lu). La cuantificación de la magnitud del efecto tetra generalmente se lleva a cabo utilizando el método propuesto por Monecke et al. (2002). Siguiendo la misma idea, los segmentos tipo-V y Λ observados para las MREE podrían ser utilizados como un nuevo índice para representar las condiciones físico-químicas de la meteorización fluido-roca que se produce en los distritos mineros ricos en sulfuros. Hasta ahora, el enriquecimiento en MREE ha sido cuantificado en base a los ratios normalizados con respecto al *NASC* $(La/Gd)_{NASC}$ y $(Gd/Yb)_{NASC}$. Sin embargo, la utilización de una única tierra rara como representante del conjunto puede dificultar la interpretación de los patrones de REE, y por tanto obstaculizar el entendimiento del fraccionamiento que afecta exclusivamente a dichos elementos. Por ello, es importante evaluar la magnitud del efecto curvatura en todo el segmento de las MREE. Por esta razón, nosotros proponemos el **índice E_{MREE}** , obtenido a partir de la máxima diferencia vertical normalizada entre el ajuste de la curva polinómica de la región MREE y su posición teórica en el eje Y en la ausencia de enriquecimiento o el empobrecimiento, como una alternativa para cuantificar este efecto (ver el método de cálculo en el Anexo 5.a). El parámetro E_{MREE} es similar al índice de suavizado que Quinn et al. (2004) introdujeron para comparar el fraccionamiento de

REE a pequeña escala que se produce relacionado con la absorción de REE en diferentes precipitados amorfos de hidróxidos metálicos. La calidad del ajuste se cuantificó mediante los coeficientes de correlación cuadrática (R^2), que apoyan a su vez la importancia de que la curvatura se estime a partir de una serie de datos, y no sea resultado de un valor representativo como en el caso de los índices tradicionales. Así, se obtienen valores de E_{MREE} positivos para los patrones de MREE convexas (enriquecidos), mientras que los patrones cóncavos (empobrecidos) tomarán valores negativos, y se obtiene un valor alrededor de cero para patrones planos (sin fraccionamiento).

En el distrito minero de “São Domingos”, la meteorización de los sulfuros es la principal fuente de aporte de especies acuosas de REE (y contaminantes) a la red de drenaje de las aguas ácidas. El valor de E_{MREE} para los residuos de sulfuro diseminado es prácticamente nulo, -0.01 ± 0.12 ($R^2_{medio}=0.44$). Sin embargo, el *gossan* se caracteriza por alcanzar un valor de $E_{MREE}=-0.31 \pm 0.12$ ($R^2_{medio}=0.90$), mientras que los DAM presentan valores medios de $E_{MREE}=0.72 \pm 0.25$ ($R^2_{medio}=0.93$). Estudios previos han demostrado que los DAM presentan patrones-NASC normalizados con un enriquecido en MREE (Johannesson y Lyons, 1995; Johannesson y Zhou, 1999), sin embargo, en este estudio se presenta por primera vez el patrón complementario de empobrecimiento en MREE obtenido para el *gossan*.

Aparentemente, parece que existe una contradicción con respecto a algunos trabajos descritos en la literatura que aseguran que en estos ambientes ácidos, los oxihidróxisulfatos de hierro débilmente cristalinos podrían actuar como sumidero preferencial de MREE por procesos de coprecipitación y adsorción (Bau, 1999; Johannesson y Zhou, 1999). En nuestra opinión, no existe tal contradicción ya que la cantidad de estos oxihidróxisulfatos de hierro en el *gossan* (extraído mediante el método de oxalato) es muy bajo con respecto a los óxidos de hierro cristalinos (aprox. 0.1%). Los agregados o revestimientos superficiales

en partículas de sulfatos solubles también están presentes en baja proporción, y sin embargo, su lixiviación durante los experimentos de interacción agua-*gossan* ha producido soluciones con patrones de MREE enriquecidos ($E_{MREE}=1.41$, $R^2_{medio}=0.87$; Figura 5.4) con respecto a los de LREE y HREE, presentado un índice E_{MREE} claramente opuesto a la composición total del *gossan* ($E_{MREE}=-0.31$). Las condiciones de meteorización contribuyen a incrementar el contenido de REE en solución a través de procesos de disolución y desorción de estos recubrimientos de oxihidróxisulfatos de Fe (García et al., 2007), siendo por tanto este proceso el principal responsable de enriquecimiento de MREE en los drenajes ácidos.

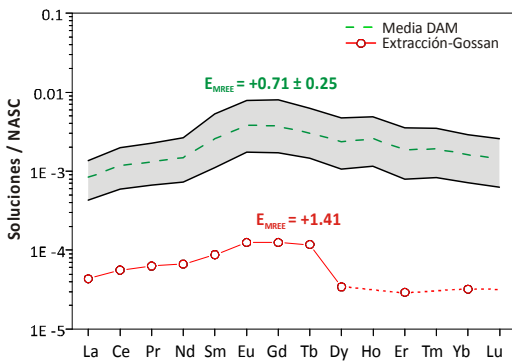


Fig. 5.4.- Patrones normalizados-NASC para drenajes acidos de mina (DAM) y soluciones acuosas extraídas de las muestras de *gossan*. El área sombreada representa el rango de variabilidad y la línea discontinua la media

El proceso de formación del *gossan* comienza con la oxidación de los minerales sulfurados del yacimiento, y en consecuencia la generación de aguas ácidas y precipitación de oxihidróxisulfatos de hierro poco cristalinos. En esta etapa temprana, es razonable pensar que los residuos poco cristalinos ricos en Fe, debido a la retención preferencial en este tipo de fases, tuvieran patrones enriquecidos en MREE similares a los obtenidos en los drenajes ácidos. Sin embargo, la maduración del *gossan* con el

tiempo produce la disolución y re-cristalización de las fases de hierro pobremente cristalino a favor de minerales más cristalinos y menos solubles (e.g., *goethita* y *hematites*), proceso que conlleva implícita una desorción de MREE que se traduce en una disminución progresiva del contenido de estos elementos. En la actualidad, aunque en el *gossan* existen sales sulfatadas y fases pobremente cristalinas enriquecidas en MREE que pueden actuar como fuente de MREE en los drenajes ácidos, representan una fracción menor y por lo tanto no controla las concentraciones totales de REE en el *gossan*, que como ya se había comentado, muestran un marcado empobrecimiento. El resto de las rocas circundantes (representadas en la Figura 5.5) no contienen sulfuros o sólo están presentes en proporciones menores, no obstante, la circulación a través de ellas

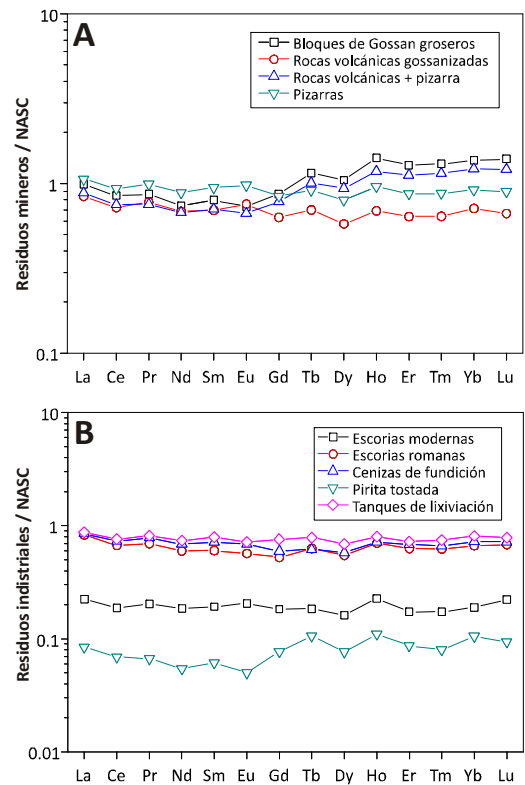


Fig. 5.5.- Valores medios de los patrones-NASC para (A) residuos mineros y (B) residuos industriales

de los DAM pueden causar también la precipitación de sales solubles y de fases de hierro pobremente cristalinas. Sin embargo, estas fracciones capaces de retener MREE están presentes en proporciones insignificantes ya que los patrones-NASC del contenido total de REE en las muestras no presentan curvaturas convexas. Así, las concentraciones de REE de los bloques de *gossan* groseros, de las rocas volcánicas gossanizadas y de las pizarras toman valores cercanos al *NASC*, presentando patrones normalizados relativamente planos o ligeramente enriquecidos en HREE (Figura 5.5A, pág. anterior). Por su parte, los desechos industriales (pirita tostada, escorias modernas, escorias romanas, cenizas de fundición y tanques de lixiviación) también presentan patrones-NASC planos o ligeramente enriquecidos en HREE, aunque en concentraciones de aprox. 12, 5, 1.6, 1.4 y 1.3 veces menores que el *NASC*, respectivamente (Figura 5.5B). Por tanto, los desechos industriales contribuyen en menor medida a la producción de fases acuosas ricas en REE solubles en los DAM.

5.2. Movilidad y especiación en suelos ácidos de entornos mineros

Los suelos sulfatados ácidos son entornos muy favorables para la movilización del grupo de los lantánidos, representando el principal reservorio de REE fácilmente lixiviables que llegan a los cursos fluviales (Astrom et al., 2009). La distribución de REE normalizadas al *NASC* para todos los suelos mineros muestran perfiles planos o ligeramente empobrecidos en MREE y HREE (Figura 5.6A). Sin embargo, la fracción soluble en agua, representada por la fracción más móvil compuesta principalmente por las típicas sales sulfatadas eflorescentes contenidas en los suelos ácidos, se encuentra enriquecida en MREE y empobrecida en LREE y HREE (Figura 5.6B). Así, las curvaturas convexas (tipo- Λ) de MREE para los lixiviados de los suelos muestran un valor medio de $E_{MREE}=0.62\pm 0.22$ ($R^2_{medio}=0.77$), siendo consistentes con los patrones de fraccionamiento típicos de REE

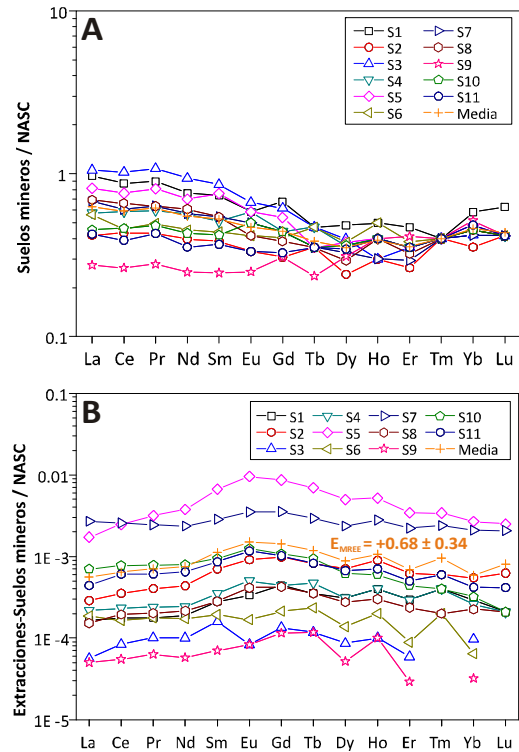


Fig. 5.6.- Patrones normalizados-NASC para la concertación de los suelos mineros (A) y las soluciones acuosas extraídas de la lixiviación de estos (B) en los alrededores de la mina de “São Domingos”

obtenidos para los DAM. No obstante, la comparación de los patrones de REE entre la composición global y las soluciones de lixiviación de los suelos revela que los agregados de sulfatos solubles y los revestimientos superficiales en las partículas, aún estando presentes en mayor proporción que en el *gossan*, no son lo suficientemente abundantes como para controlar la concentración total de lantánidos y por tanto el modelo de fraccionamiento. Aun así, esta pequeña fracción es una fuente muy importante de MREE lábiles por disolución y juega un papel fundamental en el enriquecimiento de los patrones de MREE de los DAM.

Por otra parte, teniendo en cuenta sólo las muestras de suelo recogidas en las orillas del arroyo

ácido (muestras S1, S4, S5, S8, S10 y S11), puede observarse una buena correlación positiva ($R^2=0.82$) entre las proporciones de Fe asociado con los oxihidróxisulfatos poco cristalinos con respecto al contenido total de óxido de hierro y el índice de curvatura (E_{MREE}) obtenido en los diagramas de distribución de los patrones-NASC de REE para las soluciones obtenidas del suelo. Esto también refleja la importancia que tienen los procesos de desorción a partir de los oxihidróxisulfatos insolubles en agua en el almacenamiento temporal de esta fuente de MREE en los suelos de arroyos y en el enriquecimiento en MREE de los DAM. Los resultados obtenidos son similares a los descritos por **Leybourne y Johannesson (2008)** y **Fernández-Caliani et al. (2009)** para los arroyos ácidos y los suelos/sedimentos asociados en las zonas mineras de “*Bathurst*” (*New Brunswick, Canadá*) y “*Tharsis*” (FPI), respectivamente.

En los distritos mineros de la FPI, aunque esta afirmación es aplicable a cualquier ambiente sulfatado ácido, la disolución inmediata de las sales de oxihidróxisulfatos de Fe portadoras de REE junto con la oxidación de las partículas sulfurosas incorporadas al suelo por el viento, provoca la liberación de acidez y de altas concentraciones de sulfato y de metales, como han puesto de manifiesto los experimentos de lixiviación. De acuerdo con numerosos estudios anteriores (e.g., **Johannesson y Lyons, 1995**; **Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999**; **Gimeno et al., 2000**; **Olías et al., 2005**; **Zhao et al., 2007**; **Fernández-Caliani et al., 2009**), el ión sulfato es el ligando principal en las soluciones extraídas de los suelos y de los DAM del área de estudio y controla por tanto el modelo de especiación de REE.

Los complejos sulfatados de REE, principalmente los complejos mono-sulfatados ($LnSO_4^+$), son la forma acuosa dominante para la mayoría de los lixiviados de los suelos y los DAM (60-90%), mientras que las especies iónicas libres (Ln^{3+} , 10-40%) son la siguiente forma disuelta en orden de importancia (Figura 5.7A). Adicionalmente, en los DAM y las soluciones de

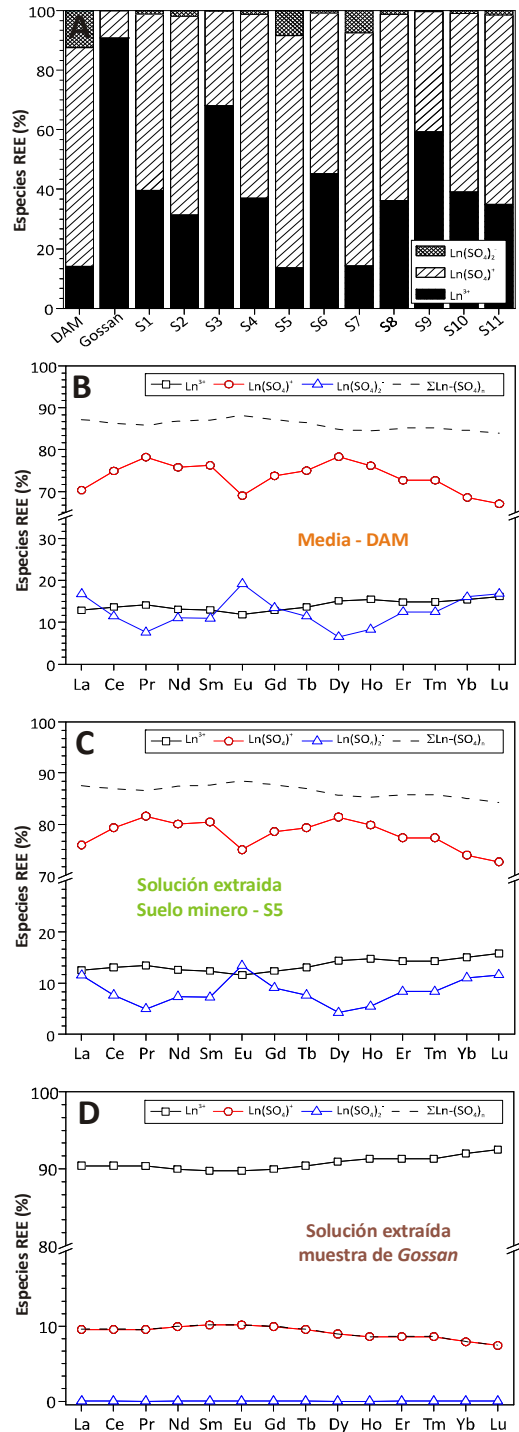


Fig. 5.7.- Especiación de REE acuosas. A. Ratios medios de especies de REE para la media de DAM y soluciones del suelo. B, C, D. Especiación total de algunas muestras representativas: ver figura. Ln representa cualquier tierra rara desde La a Lu

lixiviación de los suelos S5 y S7, donde las concentraciones de sulfato disuelto son las más elevadas ($>2000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), es importante también la proporción de las especies $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ en solución, alcanzando valores de hasta un 10% con respecto a las especies totales de REE (Figura 5.7B, C). Solamente cuando la concentración de sulfato disuelto es baja ($<240\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), la especie dominante de REE es Ln^{3+} ($>50\%$), como puede apreciarse para las soluciones extraídas del *gossan*, y de los suelos mineros S3 y S9 (Figura 5.7D).

Las constantes de estabilidad para los complejos sulfatados de REE no son uniformes en toda la serie de los lantánidos, si bien, son superiores en los complejos sulfatados de MREE en comparación con los de LREE, y sobre todo respecto a los complejos de HREE (véase por ejemplo la Figura 4 de **Schijf y Byrne, 2004**). Esto explica que en los lixiviados de los suelos y los DAM de “*São Domingos*” la proporción media de complejos sulfatados de MREE ($\text{LnSO}_4^+ + \text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$; 62.9%) sea ligeramente superior al obtenido para los complejos sulfatados-LREE (62.8%) y los complejos sulfatados-HREE (59.6%) (Figuras 5.7B-D). Por tanto, el fraccionamiento más elevado que se produce en las MREE disueltas de los complejos sulfatados debe ser otro factor a tener en cuenta en el enriquecimiento de MREE. De hecho, el patrón de REE convexo (tipo- Λ) observado en las aguas ácidas sulfatadas es probablemente una combinación de la propia especiación provocada por los sulfatos y la liberación de MREE por disolución y/o procesos de desorción que afectan a las sales solubles de Fe y a los oxihidróxisulfatos pobremente cristalinos. De acuerdo con las constantes de estabilidad, la formación de complejos sulfatados podría causar un mayor enriquecimiento de las MREE frente a las HREE que frente a las LREE, mientras que los procesos de adsorción de iones libres en oxihidróxisulfatos de Fe causarían mayor enriquecimiento de las MREE sobre las LREE que sobre las HREE (**Quinn et al., 2004**).

5.3. Procesos de floculación de REE en ambientes estuarinos

Las concentraciones de REE de los sedimentos del estuario del Guadiana son mucho mayores que las de sistemas donde la sedimentación está dominada por la meteorización natural de fuentes silicatadas corticales, tales como los estuarios *Hoogly* y *Krishna* (**Ramesh et al., 1999**) o la *Bahía de Florida* (**Caccia y Millero, 2007**). Sin embargo, son similares a las concentraciones de sistemas estuarinos afectados por actividades antrópicas como los estuarios *Changjiang* y *Huanghe* (**Yang et al., 2002**) o el estuario de los ríos Tinto y Odiel (**Borrego et al., 2004**). Este hecho podría sugerir que los procesos de floculación de REE del estuario son similares a los que se producen en otros estuarios afectados por actividades antrópicas y DAM en la Península Ibérica y otras partes del mundo (Tabla 5.2).

Los procesos de floculación de coloides en estuarios durante la mezcla natural de aguas fluviales con aguas marinas, controlan la extracción de metales traza y REE a favor de la fracción fina de los sedimentos. Además, el gradiente de salinidad juega un papel fundamental en el control de la floculación de la carga disuelta y, por tanto, la composición de los sedimentos (**Dorval et al., 2005; Hannigan et al., 2010**). Sin embargo, la descarga de aguas fluviales ácidas en un sistema estuarino confieren a la mezcla características hidroquímicas especiales debido a la existencia de dos procesos: un primer proceso, y más importante, de neutralización de la acidez y un proceso posterior de mezcla sal-inducido típico de estuarios marinos (**Carro et al., 2011**). Dicha neutralización, en cursos fluviales afectados por DAM, consiste principalmente en una mezcla con agua de mar que provoca la floculación de coloides formados por oxihidróxidos de Fe pobremente cristalinos (**López-González, 2009**). Así, las REE disueltas y coloidales pueden fijarse en la superficie de los oxihidróxidos de Fe, y transferirse posteriormente a las partículas de tamaño fino del sedimento (e.g., **Yang et al., 2002; Censi et al., 2007**).

Tabla 5.2.- Comparativa, del contenido de REE y los parámetros tradicionalmente sugeridos en la literatura para discriminar procesos de mezcla sal-acidez-inducidos, entre el estuario del Guadiana y otros sistemas estuarinos alrededor del mundo, afectados o no por contribuciones antrópicas

	NASC	Changjian	Huanghe	Odiel	Tinto	Bahía-Florida	Hoogly	Krishna	Guadiana
		(a)	(a)	(b)	(b)	(c)	(d)	(d)	(e)
La	32	-	-	25.3	43.0	2.0	21.6	8.4	36.8
Ce	73	-	-	85.1	80.9	3.8	41.9	17.0	75.6
Pr	7.9	-	-	7.8	9.3	0.5	5.0	2.0	8.82
Nd	33	-	-	30.7	36.4	2.0	15.9	6.8	33.5
Sm	5.7	-	-	6.9	7.9	0.4	3.2	1.6	6.67
Eu	1.2	-	-	1.5	1.8	0.1	0.6	0.4	1.42
Gd	5.2	-	-	6.7	7.5	0.4	3.5	1.8	5.52
Tb	0.9	-	-	0.9	1.0	0.1	0.4	0.3	0.93
Dy	5.8	-	-	4.8	5.3	0.4	2.9	1.6	5.22
Ho	1	-	-	0.9	1.1	0.1	0.7	0.4	1.04
Er	3.4	-	-	1.1	2.9	0.3	1.5	0.9	3.03
Yb	3.1	-	-	2.0	2.4	0.2	1.4	0.9	2.85
Lu	0.5	-	-	0.3	0.4	0.0	0.2	0.2	0.43
ΣREE	173	187	148	174	200	10.36	98.63	42.2	182
LREE	153	168	133	157	179	8.87	88.07	36.2	163
HREE	1.15	18.3	15.2	19.9	16.7	20.5	1.49	10.6	17.9
L/HREE	133	9.19	8.72	7.90	10.7	0.43	58.98	3.43	9.08
La/Gd_(NASC)	1	1.07	1.02	0.61	0.93	0.78	1.00	0.74	1.09
La/Yb_(NASC)	1	1.54	1.39	1.24	1.76	0.89	1.54	0.90	1.26

REE en mg·kg⁻¹; a) Yang et al. (2002); b) Borrego et al. (2004); c) Caccia et al. (2007); d) Ramesh et al. (1999); e) Esta memoria

Es importante destacar que según **Olías et al. (2006)** el aluminio disuelto en los estuarios de la FPI posteriormente se transfiere a los sedimentos por la precipitación de oxihidróxidos, jugando un papel casi tan importante como el hierro en estos procesos.

De acuerdo con los supuestos anteriores, las regresiones lineales de la Figura 5.8 indican que existe una importante relación entre la fracción más fina de los sedimentos del Guadiana y Fe, Al, REE. Como era de esperar, la fracción de grano “fango” mostró una buena correlación con el porcentaje de Fe₂O₃ (R²=0.59) y Al₂O₃ (R²=0.71) (Figura 5.8A), mientras que la fracción más pesada de los sedimentos presentó correlaciones no tan buenas (R²<0.5). De modo paralelo, también han sido determinados altos coeficientes de correlación de

REE con Fe (R²=0.88, Figura 5.8B) y con Al (R²=0.92, Figura 5.8C).

El *ratio* **Y/Ho** es considerado como una herramienta útil para comprobar el aporte de sedimentos terrígenos a los océanos. Así, los ratios atómicos Y/Ho en pizarra y condrito se encuentran entorno a 55, mientras que los ratios indicativos de contribuciones marinas son aprox. dos veces superiores, es decir, 90-120 (**Nozaki et al., 1997**). La relación Y/Ho calculada para los sedimentos del Guadiana (media de 53.8) se aproxima a los valores del condrito, lo que es indicativo según **Di Leonardo et al. (2009)** de una contribución importante de sedimentos terrígenos. En este sentido, la afinidad las REE con Al₂O₃ también podría llevarnos a asumir que las REE en el estuario están asociados con dichas fuentes corticales, ya que los aluminosilicato tienden a presentar altas

concentraciones de estos elementos (Graf, 1978). Sin embargo, las moderadas correlaciones obtenidas del ratio Y/Ho con Al y Zr (Figura 5.8d), elementos que comúnmente se entiende que representa las entrada de detritus por fuentes fluviales y eólicos,

respectivamente, en un sistema (Wehausen y Brumsack, 2000), demuestran que esta asunción no tiene porque ser correcta, y que como ya se ha comentado, Al podría estar involucrado en los procesos de floculación de los oxihidróxidos.

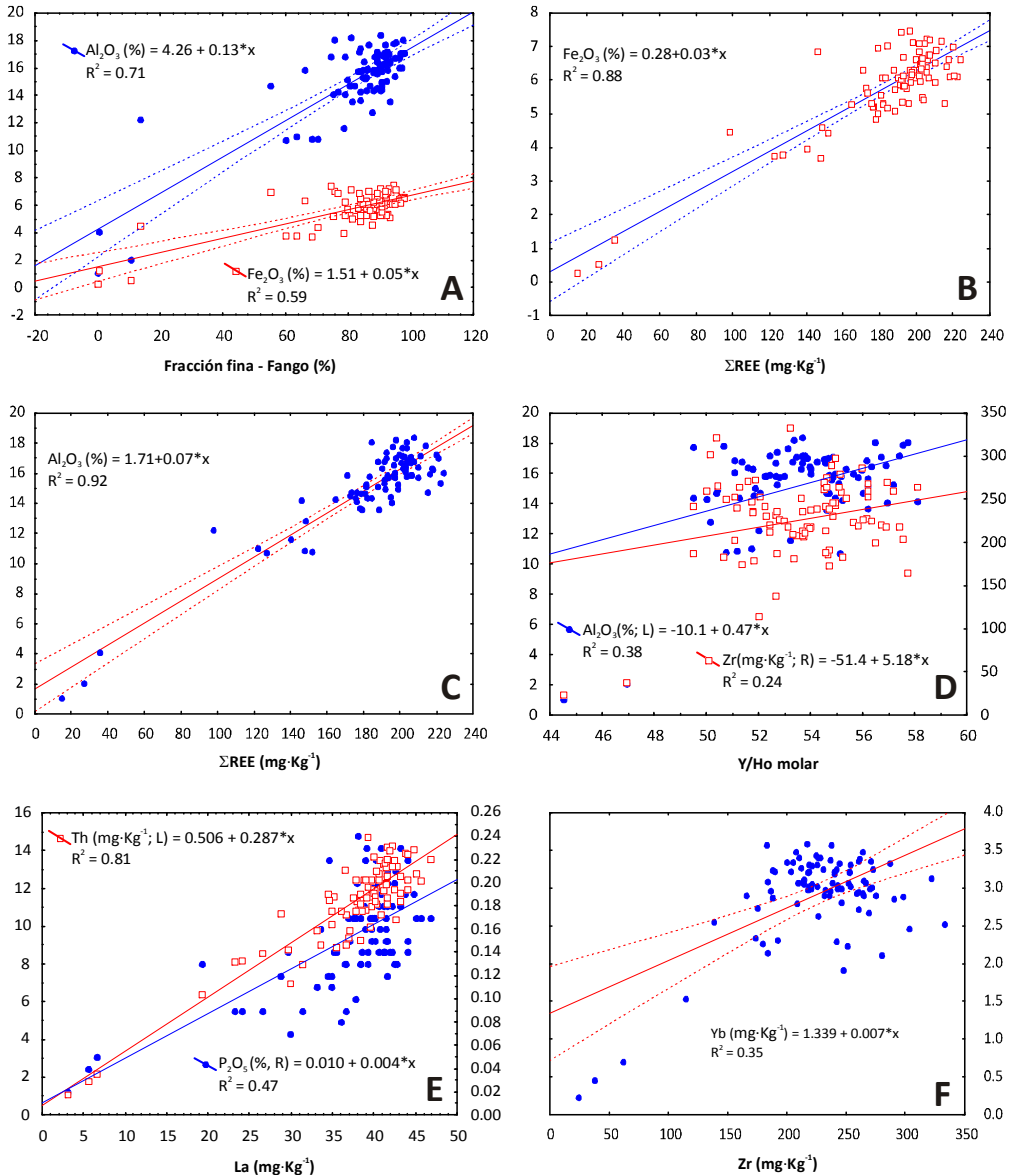


Fig. 5.8.- Correlación entre REE y posibles fases minerales que contribuyen al contenido total de REE en los sedimentos del Guadiana. **A.** Relación entre Fe_2O_3 y Al_2O_3 y el contenido de fango del sedimento. **B., C.** Relación entre ΣREE vs. el contenido Fe_2O_3 y Al_2O_3 , respectivamente. **D.** Relación entre el ratio Y/Ho vs. Zr y Al_2O_3 discriminado posibles fuentes terrestres. **E., F.** Relación entre La-Th y Zr-Yb representativas de minerales accesorios como *apatito*, *monacita* o *circón*

Paralelamente, algunos minerales accesorios identificados en los sedimentos también podrían controlar el fraccionamiento de REE. Por ejemplo, la precipitación de minerales fosfatados de origen biogénico, autigénico o diagenético en sistemas fluviales ácidos pueden causar el enriquecimiento de MREE en el sedimento (e.g., **Hannigan y Sholkovitz, 2001; Borrego et al., 2004**). En este sentido, la presencia de *apatito* y *monacita* en los sedimentos del estuario del Guadiana (**Delgado et al., 2011**) podría explicar las correlaciones obtenidas de REE-(La) con P_2O_5 ($R^2=0.47$) y con Th ($R^2=0.81$), respectivamente (Figura 5.8E). Otros minerales como el *circón* presentan un contenido significativo en HREE (**Yang et al., 2002**), como así lo demuestra el coeficiente de correlación moderado obtenido entre Zr y Yb ($R^2=0.35$, Figura 5.8F). Aunque esta afirmación está basada en la concentración total de P_2O_5 y Zr en los sedimentos y en las observaciones mineralógicas, el porcentaje de minerales fosfatados y *circón* debe ser insignificante en el sedimento. No obstante, estos minerales accesorios podrían desempeñar un papel importante en el control de la química de REE en los sedimentos del Guadiana, pero de manera general, los datos sugieren que las fracciones de minerales autigénicos, oxihidróxidos de Fe y Al preferentemente, podrían controlar la retención de REE de la solución en los sedimentos.

5.4. Fraccionamiento de REE como indicador de la contaminación por DAM

La FPI alberga más de 80 depósitos de sulfuros masivos explotados y alrededor de $2 \times 10^8 m^3$ de materiales residuales (**Sáez et al., 1999**). Como ya se ha comentado, los lixiviados ácidos, con elevadas concentraciones de metales, derivados de la oxidación superficial de los sulfuros contenidos en estos residuos son mayormente drenados por los ríos *Tinto* y *Odiel*, los cuales descargan una elevada carga de acidez, sulfatos y metales en la “*Ría de Huelva*” (e.g., **Olías et al., 2006; Cánovas et al., 2007;**

Nieto et al., 2007; Sarmiento, 2008). Las aguas de estos ríos contienen altas concentraciones de especies acuosas de REE, principalmente formando complejos sulfatados solubles, en comparación con los valores medios de las aguas naturales de los ríos del mundo, mostrando además patrones-NASC con un enriquecimiento característico en MREE distintivo de los entornos ácidos sulfatados (Figura 5.9A; **Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999**). De acuerdo con los resultados de este trabajo y los obtenidos por **Fernández-Caliani et al. (2009)**, es realista afirmar que los patrones de REE de los cursos fluviales en la FPI reflejan una signatura característica asociada a los arroyos ácidos, y por tanto, reflejan los procesos de interacción agua-suelo que se desarrollan en las cuencas hidrográficas mineras. Debido a la extremada acidez de estos cursos fluviales ($pH < 4$), los patrones de REE se mantienen constantes a lo largo de su recorrido hasta llegar al estuario sin que se produzca un fraccionamiento adicional.

En el sistema estuarino *Tinto-Odiel*, las aguas ácidas del río se mezcla con agua de mar (con elevada salinidad) provocando una disminución de la acidez que conlleva procesos de remoción de los metales en el agua, originado por tanto un enriquecimiento metálico en los sedimentos (e.g., **Achterberg et al., 2003; Braungardt et al., 2003; López-González et al., 2006**). Así, **González-Pérez et al. (2008)** estimaron que las concentraciones medias de metales en los sedimentos superficiales pueden alcanzar aprox. 1570, 1050, 523, 278, 66 y $30 mg \cdot kg^{-1}$ para Zn, Cu, Pb, As, Cr y Ni, respectivamente. Las reacciones propias de un ambiente estuarino también pueden modificar la abundancia relativa de REE disueltas que llegan a los océanos. De hecho, en los estuarios donde se produce una mezcla normal entre aguas neutras y/o aguas ligeramente básicas, los procesos de precipitación por medio de los mecanismos sal-inducidos provocan la eliminación de REE en el siguiente orden $LREE \geq MREE > HREE$, y por lo tanto, los patrones-NASC de REE en los sedimentos

de estos estuario muestran un enriquecimiento relativo de LREE con respecto a MREE y HREE (Sholkovitz y Szymczak, 2000; Lawrence y Kamber, 2006).

En ambientes ácidos, la eliminación preferencial por sorción de las MREE cuando se produce la floculación de partículas de oxihidróxidos de Fe-Al, antes mencionada, favorece que los sedimentos presenten patrones-NASC convexos de MREE, y por tanto puedan ser identificados como una signatura típica de los ambientes afectados por contribuciones ácido-sulfatadas. A pesar de que este tipo de patrones son evidentes en los sedimentos del sistema *Tinto-Odiel*, es importante destacar que las concentración normalizada con respecto al NASC de HREE es similar a la de MREE (Figura 5.9A; Borrego et al, 2005). En este sentido, las marismas localizadas en el margen derecho del estuario del *Tinto* están ocupadas por grandes escombreras de residuos de fosfoyeso, subproducto de la industria de los fertilizantes. Según Elbaz-Poulichet y Dupuy (1999) existen pequeños afluentes que drenan estos depósitos de residuos pudiendo ser el origen de este ligero enriquecimiento en HREE que presentan los sedimentos del estuario.

En el sistema Tinto-Odiel, las altas concentraciones de metales en los sedimentos permitieron clasificar el estuario como un sistema medioambiental altamente contaminado (Ruiz, 2001; González-Pérez et al., 2008) a partir de varios parámetros geoquímicos tales como el Índice de Geo-acumulación definido por Müller (1981). De hecho, la contaminación minera, ha sido demostrada con estudios de la concentración metálica en registros sedimentarios verticales datados (López-González et al., 2006), y mediante análisis del fraccionamiento de REE (Borrego et al., 2005). No obstante, la identificación de la contaminación por DAM en este sistema, a priori parece obvia, por lo que los patrones de fraccionamiento de REE se podrían utilizar como herramienta complementaria para intentar explicar otras fuentes de contaminación y/o los mecanismos responsables del transporte de contaminantes al

estuario, como por ejemplo, la influencia de las escombreras de fosfoyeso mediante el análisis vertical-espacial del enriquecimiento en HREE en los registros sedimentarios.

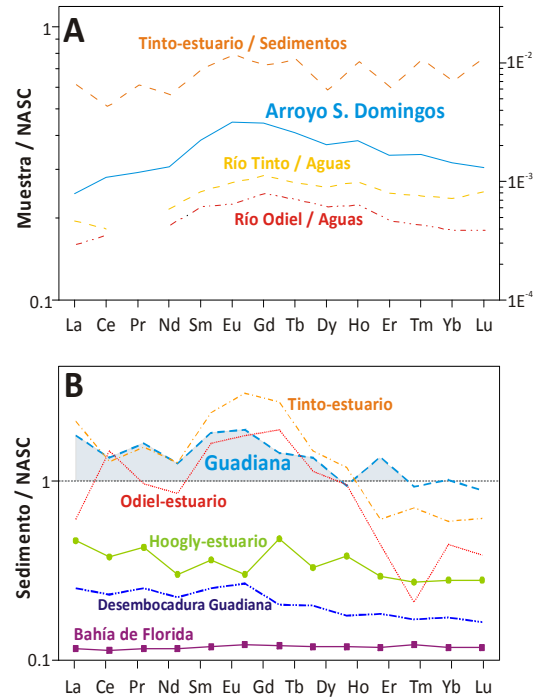


Fig. 5.9.- A. Diagrama comparativo mostrando los patrones-NASC de REE del arroyo de *S. Domingos*, aguas ácidas de los ríos *Tinto* y *Odiel* (Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999), y sedimentos del estuario del río *Tinto* (Borrego et al., 2005). B. Comparativa entre los patrones de REE de sedimentos del estuario del *Guadiana* y su desembocadura con sistemas afectados por DAM (*Tinto* y *Odiel*, Borrego et al., 2004), y con otros afectados sólo por procesos de mezcla salina (Bahía de *Florida*, Caccia et al., 2007; Estuario del *Hoogly*, Ramesh et al., 1999)

En la CRG, los arroyos ácidos de “*São Domingos*” y de otras minas abandonadas, fluyen hasta alcanzar el río *Guadiana*, el cual finalmente desemboca en el *Océano Atlántico*. No obstante, en el *Guadiana*, la menor influencia de los efluentes de mina que en el

sistema *Tinto-Odiel* sobre el flujo total de agua y la existencia de algunos embalses que pueden atenuar las concentraciones de metales, favorecen que los sedimentos fluviales y estuarinos presenten una contaminación metálica de menor importancia. Según **González-Pérez et al. (2008)** los metales alcanzan valores medios en muestras superficiales de 150, 50, 39 y 27 mg·kg⁻¹ para Zn, Cr, Cu=As y Pb=Ni, respectivamente. Por ello, basándose en el Índice Geo-acumulación de *Müller*, algunos autores han considerado este estuario como un sistema ambiental no contaminado por DAM (**González-Pérez et al., 2008**), atribuyendo de hecho la contaminación existente a algunas zonas de producción agrícola localizadas en la cuenca (**Ruiz, 2001**).

En ambientes estuarinos no contaminados, las LREE deberían adsorberse preferentemente en las partículas sólidas, mientras que las MREE y las HREE tenderían a permanecer en solución (e.g., **Elderfield et al., 1990; Sholkovitz et al., 1992; Sholkovitz, 1993; Sholkovitz, 1995; Sholkovitz y Szymczak, 2000; Lawrence y Kamber, 2006**). Por ello, de manera general las concentraciones NASC-normalizadas de los sedimentos, suelen presentar un patrón de fraccionamiento de REE sub-paralelo, a menudo con un ligero enriquecimiento relativo de LREE con respecto a MREE y HREE. Así, el enriquecimiento relativo de LREE con respecto a HREE es reflejado por ratios $(La/Yb)_{NASC} > 1$, indicando que dicho estuario únicamente se encuentra afectado por procesos naturales de mezcla salina. De hecho, si las interpretaciones se basan en los ratios normalizados con respecto al *NASC* tradicionalmente usados, es decir, $(La/Yb)_{NASC} > 1$ y $(La/Gd)_{NASC} \approx 1$ (1.09) (para el caso que nos ocupa), parece evidente que los resultados obtenidos describen al sistema en su conjunto como un ambiente estuarino teóricamente no afectado por DAM, donde sólo se producen procesos de mezcla salina.

Sin embargo, la distribución de REE cuando existen descargas de DAM al sistema, suele mostrar patrones normalizados convexos, en los cuales puede

apreciarse un evidente enriquecimiento de MREE con respecto a LREE y HREE (e.g., **Johannesson y Lyons, 1995; Verplanck et al., 1999; Gimeno et al., 2000; Gammons et al., 2005; Olías et al., 2005; Ferreira da Silva et al., 2009**). La eliminación preferencial por sorción de MREE asociada a la precipitación de oxihidróxidos de hierro pobremente cristalinos (fases típicas de ambientes afectados por DAM) favorece que los sedimentos fluviales/estuarinos también preserven una **signatura-MREE** típica, patente en los patrones convexos (**Bau, 1999; Johannesson y Zhou, 1999**). Análogamente, en estos ambientes, el enriquecimiento en MREE de los sedimentos es cuantificado por ratios $(La/Gd)_{NASC} < 1$, indicativos de estuarios afectados por procesos de mezcla ácida, y por tanto, de la posible contaminación metálica asociada (**Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Borrego et al., 2004; Borrego et al., 2005**).

A pesar de que el ratio $(La/Gd)_{NASC}$ no es congruente con lo descrito anteriormente, la curvatura del segmento MREE pueden reconocerse fácilmente en los patrones-*NASC* normalizados de REE correspondiente a los sedimentos superficiales del estuario del Guadiana, que muestran un enriquecimiento en MREE en comparación con LREE y HREE, similar a la distribución de tierras raras del estuario del sistema Tinto-Odiel (Figura 5.9B). Este fraccionamiento pueden reconocerse visualmente en el canal principal y en todos los canales mareales secundarios (Figura 5.10A-G). En consecuencia, el sistema estuarino del Guadiana puede estar siendo afectado por las antiguas actividades mineras de FPI. Soportando esta afirmación, dicha curvatura convexa (tipo- Λ) en la signatura de MREE, típica de ambientes acido-sulfatados, pueden ser claramente cuantificado con el parámetro E_{MREE} (un resumen puede consultarse en la Tabla 5.1 (Resultados), mientras que la información completa se recoge en los datos complementarios, Tabla A5.b.5 - Anexo 5.b), el cual alcanza un valor medio positivo para el conjunto del estuario de $E_{MREE} = +0.20 \pm 0.09$ ($R^2 = 0.79$). Además, este valor es congruente con el fraccionamiento de

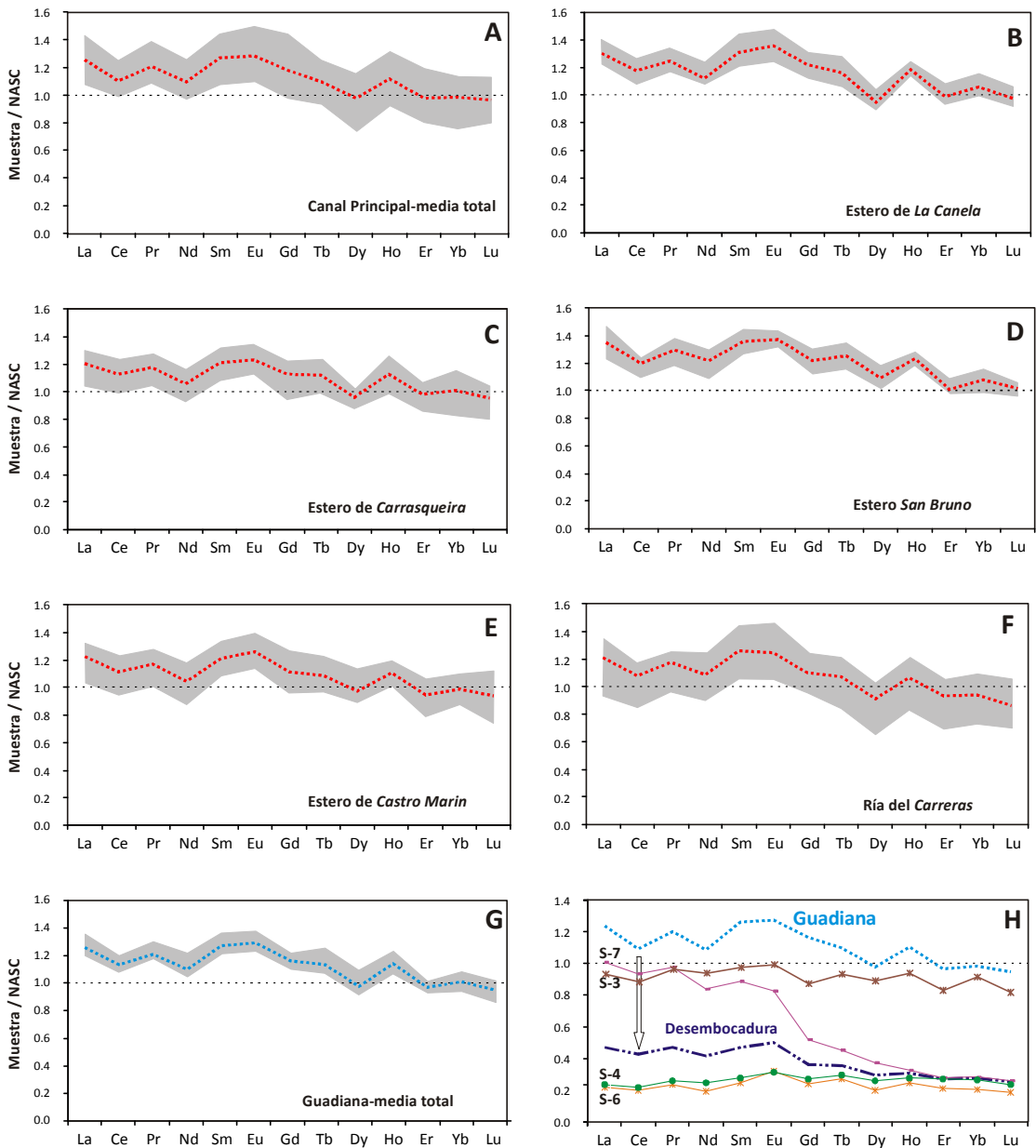


Fig. 5.10.- Patrones-NASC normalizados de REE para los diferentes subsistemas presentes en el estuario del Guadiana. A. Media global del canal principal estuarino. B, C, D, E, F. Media de los canales mareales de *La Canela*, *Carrasqueira*, *San Bruno*, *Castro Marim* y *Ría del Carreras*, respectivamente. G. Resultado promedio obtenido de todas las muestras analizadas en el estuario de Guadiana. H. Gráfica comparativa entre el patrón global de REE del estuario del Guadiana y la evolución espacial de los patrones en el sector final (desembocadura) del canal principal, mostrando el valor medio para dicho sector.

REE producido en los DAM y en los procesos resultantes de la interacción entre suelos mineros /agua descritos anteriormente, confirmando que el

estuario del Guadiana se encuentra sin duda moderadamente afectado por los DAM de la FPI. Es importante señalar, como puede apreciarse en la

Figura 5.10H, que el efecto de los DAM en los sedimentos del estuario tiende a atenuarse hacia la confluencia con el mar. Es decir, la distribución de los patrones de REE en la desembocadura muestra una tendencia general a evolucionar desde un claro enriquecimiento relativo en LREE hacia patrones netamente planos. De hecho, este tipo de distribución son evidencias claras del consumo de la acidez en el tramo final del estuario y de procesos de mezcla salina semejantes a los que suceden en otros estuarios normales, como por ejemplo el estuario del *Hoogly* o la *Bahía de Florida* (Figura 5.9B).

Por todo lo descrito, parece que los métodos tradicionales basados en los patrones-NASC y los ratios $(La/Gd)_{NASC}-(La/Yb)_{NASC}$, pueden ser ambiguos a la hora de diferenciar los procesos de mezcla-ácida y -sal inducidos y por tanto el fraccionamiento de REE, conduciendo a interpretaciones erróneas en estuarios ligeramente moderadamente contaminados. Por ello, y teniendo en cuenta que el ratio $(La/Gd)_{NASC}$ no muestra fraccionamiento relativo de MREE en los sedimentos del estuario, y que, la curvatura del segmento MREE puede ser fácilmente reconocida en los patrones (el ajuste del segmento curvo de MREE presenta un valor medio de $R^2=0.79$), se recomienda el uso combinado de los patrones de REE con el **Índice de Enriquecimiento (E_{MREE})** en sustitución de los ratios tradicionales como herramienta para evaluar el fraccionamiento de las REE durante los procesos de meteorización de rocas en distritos mineros ricos en sulfuros y como un *proxy* para sistemas ambientales débil-moderadamente afectados por la contaminación de DAM. Adicionalmente, el parámetro E_{MREE} es más sensible para reconocer la contaminación minera que otros índices que basan la evaluación de riesgos en las concentraciones de metales, como por ejemplo el Índice de Geo-acumulación *Müller*, por lo que también se propone como una herramienta útil para evaluar comparativamente el grado de afección por DAM de ecosistemas ambientales.

Es importante mencionar que un posible inconveniente del Índice E_{MREE} , es que el

enriquecimiento en MREE no tiene porque estar exclusivamente provocado por la meteorización de sulfuros y la formación de DAM. En concreto, es conocido que el enriquecimiento en MREE también puede justificarse por la precipitación de fosfato de REE (Liu et al., 1997). Por tanto, la disolución de estos compuestos fosfatados durante los procesos de meteorización podría desempeñar un papel importante en el fraccionamiento total de REE entre el agua y los sedimentos fluviales, incrementando el contenido en MREE en aguas aparentemente naturales (Hannigan y Sholkovitz, 2001). Sin embargo, este inconveniente podría convertirse en una ventaja si consideramos una ampliación del enfoque del método. Así, aceptando esta presunción, el parámetro E_{MREE} podría ser también útil para evaluar el papel de los minerales de fosfato en sistemas aparentemente no contaminados y que no se encuentran afectados por las actividades mineras asociadas a la explotación de los sulfuros. Aunque en el estuario del Guadiana, este tipo de procesos menores no pueden ser descartados, la contribución de la minera de sulfuros a la contaminación no sólo es trazada por el parámetro E_{MREE} , sino que también está apoyada por estudios recientes que sugieren que el estuario presenta un enriquecimiento moderado de metales relacionados con el DAM (Delgado et al., 2010; Delgado et al., 2011). Adicionalmente, estudios isotópicos confirman que aunque en bajas concentraciones, el Pb muestra una signatura isotópica (seña de identidad) antropogénica fuertemente vinculada con la contaminación derivada de las minas de "São Domingos" y "Las Herrerías" (Company et al., 2008). Datos más recientes además confirman las conclusiones obtenidas de esta investigación, señalando al AMD como fuente principal del Pb en el estuario del Guadiana, pero sin descartar otras fuentes menores y de carácter puntual como la gasolina o las pinturas (Company et al., 2011), confirmando los resultados obtenidos en esta memoria (Capítulo 2).

En definitiva, los resultados sobre el fraccionamiento de REE en los sedimentos

demuestran que este sistema estuarino, aparentemente no contaminado, se encuentra afectado por las actividades mineras, hoy prácticamente abandonadas, de la FPI.

Por otra parte, es importante destacar que los *gossans* representan ambientes de drenaje ácido natural (DAR), por lo que frecuentemente se utilizan como una analogía de las condiciones en las que probablemente se formaron los sulfatos y óxidos de Fe en Marte. De hecho, la cuenca del Río *Tinto* es mundialmente conocida como un modelo terrestre análogo a las condiciones de vida en *Marte*, ya que mecanismos de alteración superficial similares pueden encontrarse bajo la superficie de la corteza de *Marte* (Fernández-Remolar et al., 2008). Por lo tanto, debido a la alta sensibilidad de los patrones de REE para detectar los procesos de oxidación de sulfuros, las firmas de MREE podrían ser utilizadas como un indicador de los procesos de meteorización acuática en las rocas ácidas sulfatadas de *Marte*.

5.5. Índice E_{MREE} como indicador de procesos de mezcla estuarinos

El parámetro E_{MREE} ha sido propuesto para cuantificar la magnitud de la curvatura en el segmento de MREE, y por lo tanto, puede ser aplicado para estudiar los procesos de mezcla en los sistemas estuarinos dada la ambigüedad de los métodos tradicionales. Así, $E_{MREE} > 0$ (firmas enriquecidas en MREE) sugieren que los procesos de mezcla ácida dominan las aguas del estuario, mientras que $E_{MREE} < 0$ (firmas empobrecidas en MREE) y $E_{MREE} = 0$ (patrones horizontales) sugieren que los procesos de mezcla sólo están inducidos por la salinidad.

El parámetro E_{MREE} de los sedimentos superficiales del estuario presenta significativas variaciones espaciales de acuerdo con los mapas de distribución obtenidos mediante el tratamiento con *ArcGIS*® (Figura 5.11). Dicha distribución espacial

muestra claramente una zona con valores muy elevados ($E_{MREE} > 0.5$, rango de color rojo) situada entre las localidades de *Vila Real* y *Ayamonte* (Zona-A, Figura 5.11). Esta zona ha sido recientemente clasificada como la zona de mayor vulnerabilidad en la marismas del Guadiana por presentar anomalías geoquímicas con respecto al contenido base (*background*) de metales (Delgado et al., 2011). Además, también puede ser reconocido un segmento del canal principal que presenta valores elevados de E_{MREE} (0.2-0.3, rango de color celeste) aguas arriba del puente internacional (Zona-B, Figura 5.11).

Agua debajo de la Zona-A, el parámetro E_{MREE} disminuye progresivamente desde la localidad de *Ayamonte* hasta la desembocadura del estuario, donde han llegado a registrarse valores de E_{MREE} cercanos a cero. Esta disminución en el enriquecimiento de MREE es congruente con la evolución mostrada por los patrones-NASC en la Figura 5.9H, reflejando que las condiciones de mezcla netamente marinas se alcanzan en las muestras próximas a las zonas costeras (Sholkovitz et al., 1999).

La influencia de las condiciones de mezcla en los procesos de floculación y la eliminación de elementos traza en el estuario del Guadiana puede ponerse de manifiesto a partir del análisis del enriquecimiento en MREE de sus sedimentos. La Figura 5.12 muestra los excelentes ajustes polinómicos obtenidos para la variación espacial de ΣREE ($R^2=0.88$, Figura 5.12A) y E_{MREE} ($R^2=0.77$, Figura 5.12B) en función de la distancia a la desembocadura del río. Ambas curvas muestran una tendencia similar y son indicativas de las dos zonas que ya se observaron en el mapa de distribución de E_{MREE} , es decir, la Zona-A ubicada entre 5 y 7km y la Zona-B entre 16 y 23km de la desembocadura.

Las zonas con elevada abundancia de REE se encuentran generalmente a lo largo del canal principal estuarino, donde la mezcla de aguas fluviales y el agua de mar lleva asociada

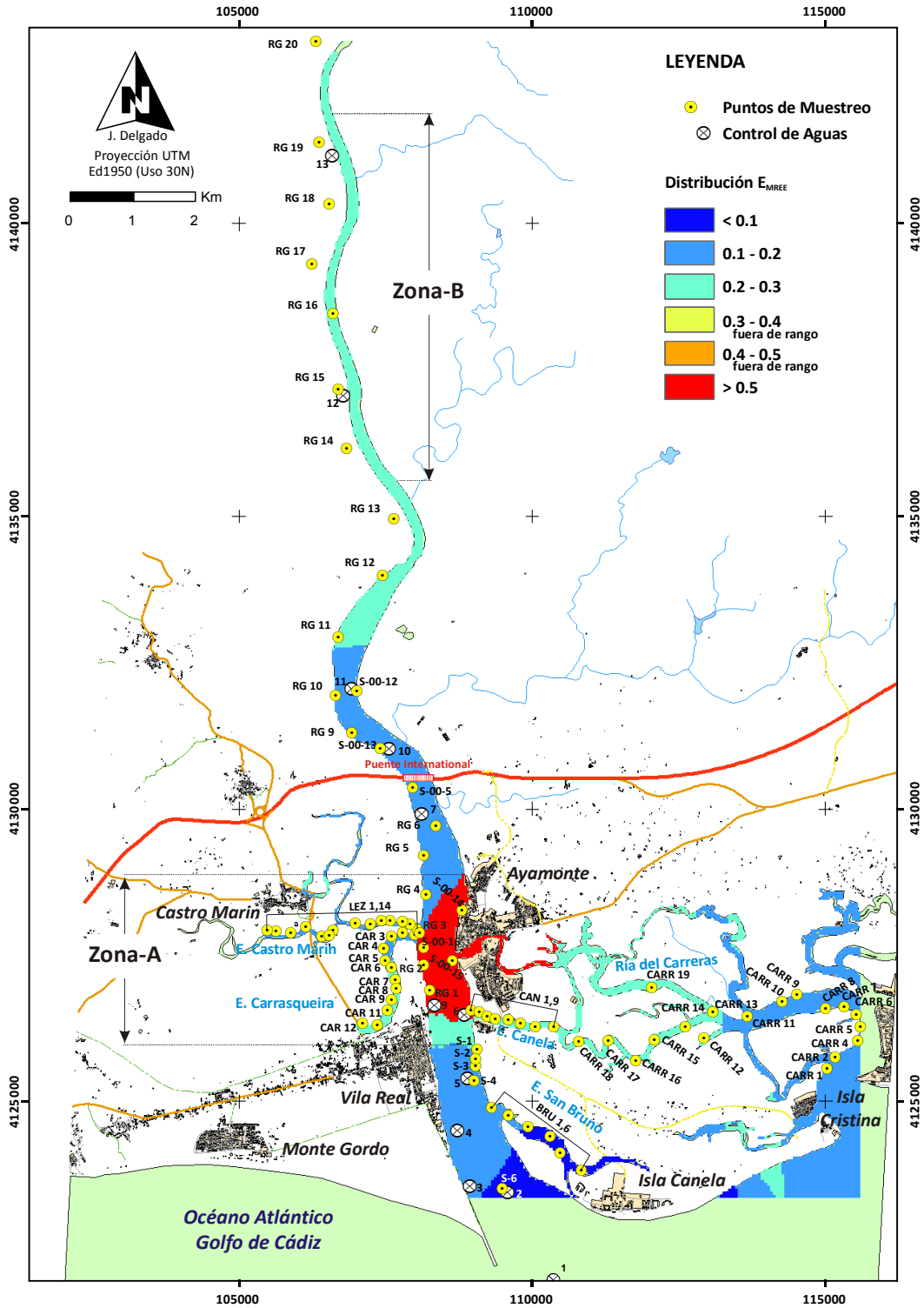


Fig. 5.11.- Mapa de distribución del parámetro E_{MREE} obtenido aplicando análisis espacial mediante SIG. Además se representan los puntos de muestreo de sedimentos y de control de calidad de aguas en el estuario del Guadiana

la neutralización y eliminación coloidal de REE de la carga disuelta, quedando retenidas en los sedimentos. Es importante mencionar que los procesos de floculación registrados en los sedimentos del canal principal presentan un desplazamiento espacial con respecto a la zona en la que realmente se produce la neutralización de los DAM por la mezcla de aguas fluviales ácidas con aguas fluviales neutro-alcalinas o con el agua de mar, proceso que se produce aguas arriba de la cuenca como ha sido descrito por **Delgado et al. (2009)**, ver Capítulo 1.

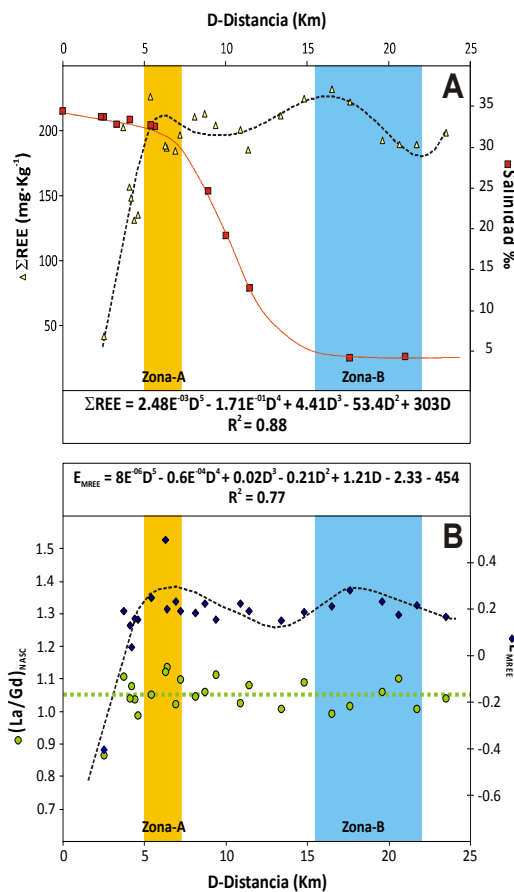


Fig. 5.12.- Distribución espacial del total de REE frente al gradiente de salinidad (A), y comparativa del comportamiento del parámetro E_{MREE} y del ratio $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{NASC}}$ (B) en el canal principal estuarino, mostrando las zonas de floculación hipotéticas marcadas por la variación estacional en los aportes del río

Ambas zonas de posible floculación observadas se encuentran en un área del estuario donde el agua se caracteriza por presentar valores de los parámetros físico-químicos típicos de condiciones marinas, con variaciones de pH entre 7.5 y 8.6 y de conductividad eléctrica entre 0.3 y 51mS·cm⁻¹, mientras que la salinidad varía entre 4 y 34‰ desde el punto aguas arriba hasta la desembocadura (información mas detallada puede encontrarse en **Delgado et al., 2009**, Capítulo 1). Por tanto, esta diferencia espacial podría ser causada por el tiempo que transcurre desde el inicio de la nucleación de los coloides hasta que las partículas de sedimento tienen un tamaño lo suficientemente grande como para decantar y formar parte de los sedimentos del canal estuarino. Además, en el estuario del río Guadiana el volumen de agua que circula en el canal y la morfología del mismo, tiende a mantener las partículas en un “bypassing” sedimentario antes de alcanzar la costa (**Morales et al., 2006**), lo que favorecería aún más la existencia de grandes desplazamientos entre los posibles puntos de floculación y las zonas de decantación, que realmente registran un enriquecimiento en MREE.

La existencia de dos puntos de floculación teóricos desplazados uno con respecto al otro puede ser causada muy probablemente por el carácter estacional de los ríos mediterráneos, los cuales alternan períodos de larga sequía con períodos de lluvias cortas pero intensas (**Cánovas et al., 2010**). La Zona-B representaría por tanto el área de coagulación-deposición preferencial de REE durante los períodos de estiaje, mientras que, la Zona-A probablemente refleje el desplazamiento aguas abajo de los procesos de floculación durante momentos de importantes avenidas. Durante los eventos de avenida, la mayor descarga fluvial que se produce en los ríos de la FPI, desplaza el transporte de contaminantes disueltos y de materia en suspensión aguas abajo, así como los procesos de coagulación (**Delgado et al., 2009; Cánovas et al., 2010**). De hecho, los aportes fluviales al estuario son muy variables, presentando oscilaciones tanto a escala estacional como interanual (<10 a 4660m³s⁻¹), para

el período desde 1947 hasta 2001 (Garel et al., 2009). Por otra parte, la propagación de la intrusión salina en el estuario varía dependiendo de la magnitud del caudal del río, pudiendo existir una diferencia de hasta 20km entre los períodos de caudal bajo y elevado (Oliveira et al., 2006). De hecho, como puede apreciarse en la Figura 5.11, esta diferencia se aproxima a la distancia existente entre los dos puntos de floculación anteriormente descritos. Los procesos de floculación de REE en ambas zonas están relacionados con el fraccionamiento MREE asociados con la formación principalmente de coloides de oxihidróxidos de Fe de grano fino, lo que explica la variación análoga del total de REE y el Índice E_{MREE} representada en la Figura 5.12.

Del mismo modo, el comportamiento de *bypassing* en el canal principal estuarino también explicaría porque la Zona-A se encuentra cercana a la desembocadura del estuario, donde se estaría produciendo una floculación sal-inducida típica de los estuarios marinos no contaminados (como así lo confirma el parámetro E_{MREE} aguas abajo). Este tipo de procesos de floculación inducidos por la acidez normalmente se produce en regiones de baja salinidad, a valores de 4‰ según Sholkovitz (1995) y Biati y Karbassi (2010), que como es evidente no coincide con el gradiente de salinidad medido en el agua. Este hecho también confirma que debe producirse un desplazamiento de las partículas coloidales hasta alcanzar el sedimento, provocado por la propia descarga fluvial y el efecto *bypassing* del canal principal estuarino (Figura 5.12A).

La Figura 5.12B muestra además la variación espacial del ratio $(La / Gd)_{NASC}$, cuya distribución en zigzag con valores próximos a la unidad no se ajusta razonablemente bien a ninguna curva polinómica ($R^2 < 0.3$ en todos los casos). Por lo que nuevamente, esto hecho sugiere que los parámetros tradicionales para identificar los procesos de fraccionamiento en ambientes estuarinos afectados por DAM son poco sensibles. Dado el éxito del novedoso parámetro E_{MREE} , proponemos que es muy recomendable su

extensión a la comunidad científica para diferenciar los procesos de mezcla de aguas naturales de aquellos procesos provocados por la acidez de los DAM en ambientes estuarinos.

6. Conclusiones

De acuerdo con este estudio realizado en el distrito minero de “São Domingos” y en los sedimentos superficiales del estuario del río Guadiana, la serie de los lantánidos o tierras raras (REE) ha resultado ser un *proxy* efectivo para representar la contaminación ambiental provocada por drenaje ácido de mina (DAM) en la “Faja Pirítica Ibérica” (FPI). El fraccionamiento de REE durante la meteorización de los sulfuros y los residuos mineros es una herramienta útil para identificar los impactos ambientales provocados por el DAM en ecosistemas naturales, afirmación que se derivada de las siguientes conclusiones:

- (1) Los patrones-*NASC* correspondientes a residuos de sulfuro diseminado muestran una distribución de REE horizontal ($E_{MREE} = -0.01 \pm 0.12$). Sin embargo, la interacción agua-sulfuro define firmas de MREE convexo-cóncavas complementarias entre los DAM ($E_{MREE} = 0.72 \pm 0.25$) y el *gossan* ($E_{MREE} = -0.31 \pm 0.12$), respectivamente.
- (2) El parámetro E_{MREE} es un índice novedoso que da una idea del grado de curvatura del segmento de MREE. La magnitud de este índice puede cuantificarse como la diferencia vertical máxima normalizada la curva polinómica de ajuste del segmento MREE y su posición teórica en ausencia de fraccionamiento geoquímico. El valor de E_{MREE} será positivo para patrones convexos de MREE, negativo para patrones cóncavos, y próximo a cero para patrones planos de MREE.
- (3) A diferencia del contenido total de REE del *gossan*, las soluciones de interacción de este con agua presentan patrones-*NASC* enriquecidos en

MREE ($E_{MREE}=1.41$), similares a los obtenidos para los DAM.

(4) Los patrones normalizados de REE de los suelos mineros son planos o presentan perfiles ligeramente empobrecidos en MREE y HREE. Sin embargo, los soluciones lixiviadas de éstos también muestran un enriquecimiento en MREE ($E_{MREE}=0.62\pm 0.22$). Las sales eflorescentes sulfatadas y los oxihidróxidosulfatos de hierro pobremente cristalinos parecen ser la principal fuente de MREE lábiles mediante procesos de disolución y/o desorción, hecho que explica el enriquecimiento en MREE obtenido para las soluciones.

(5) Las aguas ácidas sulfatadas resultantes de la interacción agua de escorrentía - suelos de mina ponen en solución las REE formando principalmente complejos sulfatados (sobre todo LnSO_4^+). Probablemente, el fraccionamiento de REE a favor de los complejos sulfatados afecta preferentemente a las MREE, con lo cual contribuyen notablemente al enriquecido en MREE observado en las soluciones. La movilidad de REE y su comportamiento en las cuencas mineras de la FPI transfiere una signatura geoquímica característica a los ríos y estuarios contaminados por DAM de la región.

(6) Aunque el estuario del río Guadiana ha sido tradicionalmente reconocido como un sistema no contaminado, y es cierto que se produce una considerable dilución y atenuación de la contaminación metálica en la red fluvial, los sedimentos estudiados han mostrado un enriquecimiento en los patrones de MREE ($E_{MREE}=0.20$), signatura indicativa de la contaminación derivada de las actividades mineras en la FPI. Las reacciones de floculación mediante la neutralización que ocurren en el estuario, es decir, la precipitación de oxihidróxidos de Fe-Al, preferentemente elimina MREE de la solución. En consecuencia, los patrones-NASC normalizados correspondientes a los sedimentos de los canales de

marea principal y secundaria muestran una signatura convexa MREE típica de ambientes afectados por AMD.

(7) El Índice de convexidad (E_{MREE}) ha permitido evaluar la importancia del efecto de la curvatura en todo el segmento MREE, siendo así una herramienta más sensible para reconocer signaturas cóncavas y convexas de MREE que otros ratios normalizados con respecto al *NASC* que representan al conjunto de REE a partir de un solo elemento (e.g., el ratio $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{NASC}}$). Por lo tanto, el estudio del fraccionamiento de REE mediante este parámetro puede ser un buen indicador de la contaminación derivada del DAM en sistemas ambientales ligera-moderadamente afectados por estas contribuciones antrópicas.

(8) El estudio detallado de la distribución espacial de E_{MREE} ha permitido caracterizar los procesos de mezcla en el estuario del Guadiana, distinguiendo la existencia de dos zonas donde se produce la decantación de las partículas finas producidas por los procesos de floculación inducidos por mezcla ácida que se producen en la cuenca baja del río Guadiana. La zona más amplia, aguas arriba, representa la floculación asociada a largos periodos de sequía, mientras que la segunda zona, aguas abajo, es más restringida y representa probablemente la floculación durante lluvias cortas pero intensas (momentos de avenidas).

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio español de Educación y Ciencia a través de los proyectos CTM2007-66724-C02/TECNO y CGL2010-21,956-C02 y por fondos europeos mediante el proyecto *INTERREG IIIA MEGASIG: "Monitoring and Environmental Management of the Guadiana Estuary Wetlands"*. Los autores agradecen especialmente al Prof. Carles Ayora la revisión detallada y constructiva que ha hecho en las

versiones anteriores de este trabajo. También queremos agradecer los comentarios y las críticas constructivas del Dr. *Rich Wanty* y del Dr. *Johan Schijf* junto con la asistencia y el apoyo del Editor Asociado, Dr. *Jeremy Fein*, que sin duda han mejorado considerablemente la calidad del manuscrito presentado en *Chemical Geology*. *J. Delgado* agradece la beca pre-doctoral concedida por la Universidad de Huelva y *R. Pérez-López* la obtenida del subprograma Juan de la Cierva del Ministerio español de Educación y Ciencia.

Anexo 5. Datos suplementarios

Información y datos complementarios relacionados con este capítulo puede encontrarse en los Anexos 5.a y 5.b (páginas 209-213) de esta memoria.

Referencias Bibliográficas

- Achterberg, E.P., Herzl, V.M.C., Braungardt, C.B., Millward, G.E., 2003. Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution* 121, 283–292.
- Alpers, C.N., Blowes, D.W., Nordstrom, D.K., Jambor, J.L., 1994. Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.), *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes*. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, Canada, pp. 247–270.
- Álvarez-Valero, A.M., Pérez-López, R., Nieto, J.M., 2009. Prediction of the environmental impact of modern slags: a petrological and chemical comparative study with Roman age slags. *American Mineralogist* 94, 1417–1427.
- Álvarez-Valero, A.M., Pérez-López, R., Capitán, M.A., Matos, J.X., Nieto, J.M., Sáez, R., Delgado, J., Caraballo, M., 2008. Characterization and environmental impact of mining wastes at São Domingos (SW Iberian Peninsula). *Environmental Geology* 55, 1797–1809.
- Åström, M.E., Nystrand, M., Gustafsson, J.P., Österholm, P., Nordmyr, L., Reynolds, J.K., Peltola, P., 2009. Lanthanoid behaviour in an acidic landscape. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 829–845.
- Bau, M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 67–77.
- Belkibir, A., Gibson, H.L., Marcoux, E., Lentz, D., Rziki, S., 2008. Geology and wall rock alteration at the Hercynian Draa Sfar Zn–Pb–Cu massive sulphide deposit, Morocco. *Ore Geology Reviews* 33, 280–306.
- Biati, A., Karbassi, A.R., 2010. Comparison of controlling mechanisms of flocculation processes in estuaries. *International Journal Environmental Science and Technology* 7 (4), 731–736.
- Bigham, J.M., Carlson, L., Murad, E., 1994. Schwertmannite, a new iron oxihidróxíulfatos from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine* 58, 641–648.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wilf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 2111–2121.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2004. Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Marine Pollution Bulletin* 49, 1045–1053.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2005. Geochemistry of rare earth elements in Holocene sediments of an acidic estuary: environmental markers (Tinto river estuary, Southwestern Spain). *Journal of Geochemical Exploration* 86, 119–129.
- Bozau, E., Göttlicher, J., Stärk, H.-J., 2008. Rare earth element fractionation during the precipitation and crystallisation of hydrous ferric oxides from anoxic lake water. *Applied Geochemistry* 23, 3473–3486.
- Braungardt, C.B., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., 2003. Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry* 18, 1757–1771.
- Byrne, R.H., Sholkovitz, E.R., 1996. Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides, in: Gschneidner Jr., K.A., Eyring, L. (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, Amsterdam, pp. 497–593.

- Caccia, V.G., Millero, F.J., 2007. Distribution of Yttrium and rare earths in Florida Bay sediments. *Marine Chemistry* 104, 171-185.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., 2007. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *The Science of the Total Environment* 373, 363-382.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Galván, L., 2010. Wash-out processes of evaporitic sulfate salts in the Tinto river: Hydrogeochemical evolution and environmental impact. *Applied Geochemistry* 25, 288-301.
- Coe-hlo, J., 2006. GEOISO — a Windows™ program to calculate and plot mass balances and volume changes occurring in a wide variety of geologic processes. *Computers & Geosciences* 32, 1523-1528.
- Company, R., Serafim, A., Lopes, B., Cravo, A., Shepherd, T.J., Pearson, G., Bebianno, M.J., 2008. Using biochemical and isotope geochemistry to understand the environmental and public health implications of lead pollution in the lower Guadiana River, Iberia: a freshwater bivalve study. *The Science of the Total Environment* 405, 109-119.
- Company, R., Serafim, A., Lopes, B., Cravo, A., Kalman, J., Riba, I., DelValls, T.A., Blasco, J., Delgado, J., Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Shepherd, T.J., Nowell, G., Bebianno, M.J., 2011. Source and impact of lead contamination on δ -aminolevulinic acid dehydratase activity in several marine bivalve species along the Gulf of Cadiz. *Aquatic Toxicology* 101, 146-154.
- Carro, B., Borrego, J., López-González, N., Grande, J.A., Gómez, T., de la Torre, M.L., Valente, T., 2011. Impact of Acid Mine Drainage on the hydrogeochemical characteristics of the Tinto-Odiel Estuary (SW Spain). *Journal of Iberian Geology* 37, 87-96.
- Censi, P., Sprovieri, M., Saiano, F., Di Geronimo, S.I., Larocca, D., Placinti, F., 2007. The behaviour of REEs in Thailand's Mae Klong estuary: Suggestions from the Y/Ho ratios and lanthanide tetrad effects. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 71, 569-579.
- Dawson, G.L., Barret, T.J., Caessa, P., Alverca, R., 2001. The Feitais polymetallic massive sulphide deposit, southern Portugal. In: Tornos, F., Pascual, E., Sáez, R., Hidalgo, R. (Eds.), *Massive Sulphide Deposits in the Iberian Pyrite Belt: New Advances and Comparison with Equivalent Systems: Proceedings of GEODE workshop*, p. 15. Aracena, Spain, October 2001. Geode-Univ. of Huelva.
- Delgado, J., Sarmiento, A.M., Condesso de Melo, M.T., Nieto, J.M., 2009. Environmental impact of mining activities in the Southern sector of the Guadiana basin (SW of the Iberian Peninsula). *Water, Air, and Soil Pollution* 199, 323-341.
- Delgado, J., Nieto, J.M., Boski, T., 2010. Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 88, 71-83.
- Delgado, J., Barba-Brioso, C., Nieto, J.M., Boski, T., 2011. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments. *Science of the Total Environment* 409, 3666-3679.
- Di Leonardo, R., Bellanca, A., Neri, R., Tranchida, G., Mazzola, S., 2009. Distribution of REEs in box-core sediments offshore an industrial area in SE Sicily, Ionian Sea: Evidence of anomalous sedimentary inputs. *Chemosphere* 77, 778-784.
- Dorval, E., Jones, C.M., Hannigan, R., 2005. Chemistry of surface waters: distinguishing fine-scale differences in seagrass habitats of Chesapeake Bay. *Limnology and Oceanography* 50, 1073-1083.
- Durães, N., Bobos, I., Ferreira da Silva, E., 2008. Simple efflorescent sulphates from Iberian Pyrite Belt (Portugal). *Macla* 10, 126-128.
- Edmond, J.M., Spivack, A., Grant, B.C., Ming-Hui, H., Zexiam, C., Sung, C., Xiushau, Z., 1985. Chemical dynamics of the Changjiang estuary. *Continental Shelf Research* 4, 17-36.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., 1999. Behaviors of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucía, Spain). *Applied Geochemistry* 14, 1063-1072.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 971-991.
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., De la Rosa, J.D., 2009. Mobility and speciation of rare earth elements in acid minesoils and geochemical implications for river waters in the southwestern Iberian margin. *Geoderma* 149, 393-401.

- Fernández-Remolar, D.C., Prieto-Ballesteros, O., Rodríguez, N., Gómez, F., Amils, R., Gómez-Elvira, J., Stoker, C.R., 2008. Underground habitats in the Río Tinto basin: a model for subsurface life habitats on Mars. *Astrobiology* 8, 1023–1047.
- Ferreira da Silva, E., Bobos, I., Matos, J.X., Patinha, C., Reis, A.P., Cardoso Fonseca, E., 2009. Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Applied Geochemistry* 24, 383–401.
- Gammons, C.H., Wood, S.A., Nimick, D.A., 2005. Diel behaviour of rare earth elements in a mountain stream with acidic to neutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3747–3758.
- García, M.G., Lecomte, K.L., Pasquini, A.I., Formica, S.M., Depetris, P.J., 2007. Sources of dissolved REE in mountainous streams draining granitic rocks, Sierras Pampeanas (Córdoba, Argentina). *Geochimica e Cosmochimica Acta* 71, 5355–5368.
- Garel, E., Pinto, L., Santos, A., Ferreira, Ó., 2009. Tidal and river discharge forcing upon water and sediment circulation at a rock-bound estuary (Guadiana estuary, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 84, 269–281.
- Gimeno, M.J., Auqué, L.F., Nordstrom, D.K., 2000. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminium. *Chemical Geology* 165, 167–180.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 89, 35–47.
- González-Pérez, J.A., de Andrés, J.R., Clemente, L., Martín, J.A., González-Vila, F.J., 2008. Organic carbon and environmental quality of riverine and off-shore sediments from the Gulf of Cádiz, Spain. *Environmental Chemistry Letters* 6, 41–46.
- Graf Jr., J.L., 1978. Rare earth elements, iron formations and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 1845–1850.
- Grant, J.A., 2005. Isocon analysis: a brief review of the method and applications. *Physics and Chemistry of the Earth Part A/B/C* 30, 997–1004.
- Hannigan, R.E., Sholkovitz, E.R., 2001. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals. *Chemical Geology* 175, 495–508.
- Hannigan, R., Dorval, E., Jones, C., 2010. The rare earth element chemistry of estuarine surface sediments in the Chesapeake Bay. *Chemical Geology* 272, 20–30.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A., Wildeman, T.R., 1968. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: Ahrens, L.H. (Ed.), *Origin and Distribution of the Elements*, pp. 889–911. Pergamon.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., 1995. Rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chemical Geology* 119, 209–223.
- Johannesson, K.H., Zhou, X., 1999. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 153–165.
- Kawabe, I., 1992. Lanthanide tetrad effect in the Ln³⁺ ionic radii and refined spin-pairing energy theory. *Geochemical Journal* 26, 309–335.
- Lawrence, M.G., Kamber, B.S., 2006. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing-revisited. *Marine Chemistry* 100, 147–161.
- Leybourne, M.I., Johannesson, K.H., 2008. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 5962–5983.
- Leybourne, M.I., Peter, J.M., Layton-Matthews, D., Volesky, J., Boyle, D.R., 2006. Mobility and fractionation of rare earth elements during supergene weathering and gossan formation and chemical modification of massive sulfide gossan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1097–1112.
- Liu, X., Byrne, R.H., Schijf, J., 1997. Comparative coprecipitation of phosphate and arsenate with yttrium and the rare earths: the influence of solution complexation. *Journal of Solution Chemistry* 26, 1187–1198.
- López-González, N., Borrego, J., Ruiz, F., Carro, B., Lozano-Soria, O., Abad, M., 2006. Geochemical variations in estuarine sediments: provenance and environmental changes (Southern Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 67, 313–320.
- Lottermoser, B.G., 2003. *Mine Wastes. Characterization, Treatment, Environmental Impacts*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

- 5 Martell, A.E., Smith, R.M., Motekaitis, R., 2004. NIST critically selected stability constants of metal complexes. NIST Standard Reference Data Base 46 Version 8.0. Gaithersburg MD.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y., Takenaka, T., 1987. Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M. *Geochemical Journal* 21, 119–124.
- Matos, J.X., 2004. Carta geológica e mineira de São Domingos 1/5000. INETI, Portugal.
- McLennan, S.M., 1994. Rare earth element geochemistry and the “tetrad” effect. *Geochimica e Cosmochimica Acta* 58, 2025–2033.
- Monecke, T., Kempe, U., Monecke, J., Sala, M., Wolf, D., 2002. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: a method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1185–1196.
- Morales, J.A., Delgado, I., Gutierrez-Mas, J.M., 2006. Sedimentary characterization of bed types along the Guadiana estuary (SW Europe) before the construction of the Alqueva dam. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 70, 117–131.
- Morral, F.R., 1990. A mini-history of the Rio Tinto (Spain) region. *The Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin* 83, 150–154.
- Müller, G., 1981. Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: Eine Bestandsaufnahme. *Chemical Zeitung* 105, 157–164.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olías, M., Cánovas, C.R., Riba, I., Kalman, J., 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. *Environment International* 33, 445–455.
- Nocete, F., Álex, E., Nieto, J.M., Sáez, R., Bayona, M.R., 2005. An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to third millennium BC mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science* 32, 1566–1576.
- Nozaki, Y., Zhang, J., Amakawa, H., 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters* 148, 329–340.
- Official German DINmethod, 1984. DIN 38414-S4, Schlammund Sedimente, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- Olías, M., Ceron, J.C., Fernández, I., De la Rosa, J., 2005. Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiana aquifer (SW Spain). *Environmental Pollution* 135, 53–64.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., 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.
- Oliveira, A., Fortunato, A.B., Pinto, L., 2006. Modelling the hydrodynamics and the fate of passive and active organisms in the Guadiana estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 70, 76–84.
- Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A.M., Nieto, J.M., Sáez, R., Matos, J.X., 2008. Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at regional scale of the São Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt). *Applied Geochemistry* 23, 3452–3463.
- Quinn, K.A., Byrne, R.H., Schijf, J., 2004. Comparative scavenging of yttrium and the rare earth elements in seawater: competitive influences of solution and surface chemistry. *Aquatic Geochemistry* 10, 59–80.
- Ramesh, R., Ramanathan, A.L., James, A.R., Subramanian, V., Jacobsen, S.B., Holland, H.D., 1999. Rare earth elements and heavy metal distribution in estuarine sediments of east coast of India. *Hydrobiologia* 397, 89–99.
- Rosa, D.R.N., Inverno, C.M.C., Oliveira, V.M.J., Rosa, C.J.P., 2004. Geochemistry of volcanic rocks, Albernoa area, Iberian Pyrite Belt. *International Geology Review* 46, 366–383.
- Ruiz, F., 2001. Trace metals in estuarine sediments from the South-western Spanish coast. *Marine Pollution Bulletin* 42, 481–489.
- Ruiz, C., Arribas, A., Arribas Jr., A., 2002. Mineralogy and geochemistry of the Masa Valverde blind massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt (Spain). *Ore Geology Reviews* 19, 1–22.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G.R., 1999. The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita* 34, 549–570.
- Sarmiento, A.M., 2008. Study of the pollution by acid mine drainage of the surface waters in the Odiel basin (SW Spain). Ph.D. Thesis University of Huelva, Spain. ProQuest LLC, pp. 352.

- Schiff, J., Byrne, R.H., 2004. Determination of SO_4^{2-} for yttrium and the rare earth elements at $I=0.66$ m and $t=25^\circ\text{C}$ - implications for YREE solution speciation in sulfate-rich waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2825–2837.
- Schwertmann, U., 1991. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and Soil* 130, 1–25.
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde* 105, 194–202.
- Sholkovitz, E.R., Shaw, T.J., Schneider, D.L., 1992. The geochemistry of rare earth elements in the seasonally anoxic water column and porewaters of Chesapeake Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3389–3402.
- Sholkovitz, E.R., 1993. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2181–2190.
- Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic chemistry of the rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry* 1, 1–34.
- Sholkovitz, E.R., Elderfield, H., Szymczak, R., Casey, K., 1999. Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Marine Chemistry* 68, 39–57.
- Sholkovitz, E.R., Szymczak, R., 2000. The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters* 179, 299–309.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., 1999. Overview of rare earth element investigations in acid waters of U.S. Geological Survey abandoned mine lands watersheds. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4018A, 83–92.
- Verweij, W., 2007. Chemical equilibria in aquatic systems—CHEAQS Pro-PC calculating program. <http://home.tiscali.nl/cheaqs/index.html>.
- Webster, R., Oliver, M.A., 2001. *Geostatistics for Environmental Scientists*. John Wiley & Sons, UK.
- Wehausen, R., Brumsack, H.J., 2000. Chemical cycles in pliocene sapropel-bearing and sapropel-barren eastern Mediterranean sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 158, 325–352.
- Worrall, F., Pearson, D.G., 2001. Water–rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3027–3040.
- Yang, S.Y., Jung, H.S., Choi, M.S., Li, C.X., 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 201, 407–419.
- Zhao, F., Cong, Z., Sun, H., Ren, D., 2007. The geochemistry of rare earth elements (REE) in acid mine drainage from the Sitai coal mine, Shanxi Province, North China. *International Journal of Coal Geology* 70, 184–192.

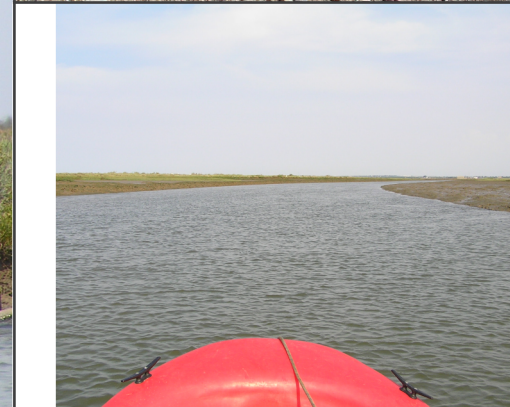


6

Capítulo
Chapter



CONCLUSIONES FINALES FINAL REMARKS



De izquierda a derecha y hacia abajo:

Precipitados azules (*calcantita*) en la Mina de “*São Domingos*” (2007); Atardecer en el estuario del Guadiana (2004) -Vista desde el Puente Internacional-; Cauce afectado por AMD: la “*Rivera del Cobica*” (2007); “*Rouge*” (Fotografía finalista de “*Geosciences Photo Competition*” EGU-2010, Viena, Austria) Lago ácido en la Mina de *São Domingos*, (2007); Formaciones estromatolíticas en el cauce del “*Arroyo São Domingos*” (2007); Vista panorámica de la corta, el *gossan* y las escorias de fundición en la Mina de “*São Domingos*” (2007); Extracción del sondeo CM6 en la llanura mareal del estuario del Guadiana (Fotografía cedida por *T. Boski*, 2005); Vista de la corta de la Mina “*Las Herrerías*” (2005); Paraje natural “*Marismas del Carreras*” (Cedida por *J. A. Marín Muñoz*, 2005)

De acuerdo con los objetivos propuestos en este estudio, las principales conclusiones extraídas de esta memoria pueden agruparse en diferentes secciones, las cuales se detallan a continuación:

Calidad ambiental de las aguas de la Cuenca de drenaje del río Guadiana

Las aguas del sector meridional de la cuenca del río Guadiana se encuentran afectadas por DAM. Las concentraciones más relevantes de casi todos los elementos potencialmente contaminantes se han registrado en el arroyo “Chorrito”, cerca de la mina “Las Herrerías”, y por lo tanto en la riberia del “Cobica” donde este arroyo vierte sus aguas, así como en el arroyo de “S. Domingos” que drena el área minera de “S. Domingos”.

Las aguas de la CRG sufren una mejora de su calidad en la estación húmeda. La dilución de las concentraciones de As, Co, Ni y Pb, debido a las lluvias, el aumento de la distancia con respecto a las fuentes contaminantes, y la mezcla con agua de mar en el estuario, favorecen las bajas concentraciones de los elementos contaminantes en las aguas estuarinas del río Guadiana.

Las aguas ácidas se encuentran sobresaturadas principalmente en oxihidróxi-sulfatos de Fe-Al. *Jarosita (ss.)* y *K-jarosita* puede estar presentes cuando la concentración de metales y la acidez (pH<2.5) son extremadamente elevadas. *Schwertmanita* podría precipitar cuando el pH es superior a 2.8 y *ferrihidrita* con valores de pH algo mayores, pero siempre en condiciones ácidas. Finalmente, *basalunita*, *diásporo* y *gibbsita* precipitan cuando el agua alcanza valores neutros o cuasi-neutros.

Calidad ambiental de los sedimentos del estuario del río Guadiana

Este estudio ha permitido demostrar la existencia de una contaminación “difusa histórica” en los sedimentos del estuario del Guadiana, relacionada con el DAM generado en las zonas interiores de la cuenca, y comprobar que el cálculo del FE, junto con un análisis espacial basado en técnicas SIG (*ArcGIS*®) conforman una herramienta poderosa para evaluar la calidad ambiental de los sistemas estuarinos.

Los elementos químicos en los sedimentos se distribuyen en dos asociaciones: (i) As, Cd, Cu, Pb y Zn de origen netamente antrópico, principalmente derivados de los procesos de DAM y de fuentes de contaminación puntuales, los cuales se encuentran enriquecidos o fuertemente enriquecidos con respecto al *background*. (ii) Fe, Mn, Co, Cr y Ni, probablemente de origen natural, ya que se asocian principalmente con la fracción arcillosa de los sedimentos y se encuentran empobrecidos o débilmente enriquecidos.

Se han establecido las zonas de mayor vulnerabilidad ambiental en el estuario del Guadiana, allí donde se han encontrado anomalías geoquímicas de los elementos traza. Estas zonas son: 1) el puerto y las zonas del canal principal cercanas a *Ayamonte*, donde se registra una anomalía de As, 2) el canal principal entre *Ayamonte* y *Vila Real*, con elevados factores de enriquecimiento de Cd, 3) el canal mareal “*Castro Marim*” que representa una fuente de contaminación de Ni para el canal principal estuarino, y 4) el puerto de *Ayamonte*, el canal mareal “*Castro Marim*” y las zonas próximas al Puente Internacional, donde se han registrado importantes concentraciones de Pb y Zn.

Evolución postglacial de la Cuenca y el estuario del Guadiana

El análisis de las características sedimentológicas y geoquímicas del relleno sedimentario postglacial en el estuario del Guadiana ha revelado información valiosa desde una perspectiva paleo-ambiental e histórica. La combinación de “proxies” marinos (edades de radiocarbono) y ambientales (enriquecimiento metálico) han proporcionado información sobre los cambios del nivel del mar y el impacto antrópico en el área de estudio.

La reconstrucción paleoambiental y la elaboración de la curva local de ANM tras la última glaciación sugieren que la transición entre una sedimentación fluvial y otra estuarina en la desembocadura del río Guadiana comenzó alrededor de 13.3ka *cal. BP*, interrumpiéndose durante el estadio *Younger Dryas*. Desde el comienzo del *Holoceno* hasta el *Holoceno medio* el nivel del mar se elevó con una tasa cercana a 7mm·año⁻¹. Desde el *Holoceno* hasta la *Actualidad*, la velocidad de ANM disminuyó hasta un valor de 1.8mm·año⁻¹.

El estudio de indicadores geoquímicos (M/Al), junto con las características litoestratigráficas del registro sedimentario postglacial, han permitido identificar aquellas unidades características de ambientes mareales no afectadas por actividades antropogénicas (anteriores a 4500a *cal. BP*), y por tanto, establecer el *background* de las concentraciones de elementos químicos en el estuario y la CRB.

La reconstrucción paleoambiental basada en los perfiles de FE de la cuenca baja del río Guadiana (y, por extensión, del SW de la *Península Ibérica*) distingue cinco etapas históricas: (i) el óptimo climático durante el *Holoceno* en torno a 7000a *cal. BP*, cuando el aporte de metales traza al estuario se derivaba de procesos naturales, y cuatro etapas, durante el periodo *Antropoceno*, en las cuales las entradas antropogénicas de metales han prevalecido

sobre las fuentes naturales en el registro sedimentario: (ii) el inicio de la minería en la FPI hace unos 4500 años durante el *III Milenio aC* (desde el comienzo de la *Edad del Cobre*), (iii) la llegada de los Tartessos en el *I Milenio aC*, (iv) el esplendor del *Imperio Romano* (2000a *cal. BP*), cuando la actividad minera se hizo particularmente intensa, y (v) los *Tiempos Recientes*, últimos 1200a *cal. BP*, durante los cuales se establecieron e intensificaron las actividades mineras moderna en la FPI.

Riesgo ecológico potencial de los sedimentos del estuario del río Guadiana

Globalmente, los metales investigados representan un riesgo ecológico de moderado a considerable en casi todo el estuario, derivado principalmente de los procesos de DAM que se producen en zonas cercanas de la FPI. Además, existen zonas puntuales de riesgo extremadamente alto, relacionadas con las altas concentraciones de As, Cd, Zn, Pb y Hg, probablemente derivados de vertidos industriales y urbanos en las orillas del estuario y del intenso tráfico en el puente internacional.

Los sedimentos contienen fases reactivas capaces de retener metales potencialmente móviles (As, Cd, Cu, Pb y Zn) como sales solubles sulfatadas, oxihidróxidos de Fe-Mn de baja cristalinidad y *pirita* autigénica. La asociación de Fe, Ca, Mn y Pb en la fracción móvil de los sedimentos, apunta a la posible presencia de carbonato de precipitación secundaria, tales como la *siderita* y *rodocrosita*, capaces igualmente de retener elementos metálicos.

El riesgo ambiental definido por la secuencia global de movilidad (F1) de los elementos potencialmente tóxicos en los sedimentos es: Cd > Zn > Mn > Cu > As > Pb, mientras que Co, Cr, Ni y Fe están presentes en concentraciones cuasi-naturales y *a priori* no suponen tal riesgo ambiental. Debido a los elevados porcentajes de extracción en la fracción

potencialmente móvil (F1+F2+F3) de Cd, Zn, Mn, Cu, As y Pb en los sedimentos, estos elementos representan el mayor riesgo ambiental.

Tierras raras como indicador de la contaminación por DAM

El fraccionamiento de la serie de los lantánidos o tierras raras durante la meteorización de sulfuros en el área minera de “São Domingos” y en los sedimentos superficiales del estuario del río Guadiana, ha resultado ser un “*proxy*” efectivo para representar la contaminación ambiental provocada por DAM en la FPI.

El Índice de convexidad (E_{MREE}) es un parámetro novedoso que permitido evaluar la importancia del efecto de la curvatura en todo el segmento MREE, siendo así una herramienta más sensible para reconocer firmas cóncavas y convexas de MREE que otros ratios normalizados con respecto al *NASC*, que representan al conjunto de REE a partir de un solo elemento. El valor de E_{MREE} será positivo para patrones convexos de MREE, negativo para patrones cóncavos, y próximo a cero para patrones planos de MREE. Por lo tanto, el estudio del fraccionamiento de REE mediante este parámetro puede ser un buen indicador de la contaminación derivada del DAM en sistemas ambientales ligeramente a moderadamente afectados por estas contribuciones antrópicas.

Las sales eflorescentes sulfatadas y los oxihidróxisulfatos de hierro pobremente cristalinos presentes en los suelos mineros parecen ser la principal fuente de MREE lábiles mediante procesos de disolución y/o desorción, hecho que explica el enriquecimiento en MREE obtenido en las soluciones ácidas formando complejos sulfatados.

Aunque el estuario del río Guadiana ha sido tradicionalmente reconocido como un sistema no contaminado, los sedimentos estudiados han

mostrado un enriquecimiento en los patrones de MREE. Las reacciones de floculación mediante la neutralización que ocurren en el estuario, es decir, la precipitación de oxihidróxidos de Fe-Al, preferentemente elimina MREE de la solución. En consecuencia, los patrones-NASC normalizados de los sedimentos muestran una firma convexa MREE típica de ambientes afectados por DAM. Por lo tanto, la movilidad de REE y su comportamiento en las cuencas mineras de la FPI transfiere una firma geoquímica característica a los ríos y estuarios contaminados por DAM de la región.

El parámetro E_{MREE} ha permitido caracterizar los procesos de mezcla en el estuario del Guadiana, distinguiendo la existencia de dos zonas de carácter estacional, asociadas a largos periodos de sequía y momentos de avenidas, donde decantan las partículas finas derivadas de los procesos de floculación inducidos por mezcla ácida que se producen aguas arriba de la cuenca baja del río Guadiana.



Atlas del Rey Planeta, "Descripción de España y de las costas y puertos de sus reinos", Pedro Texeira, 1634
"Barra del Río Guadiana" cedida por T. Boski

Anexo Appendix

CHAPTER 1 SUPPLEMENTARY DATA

DATOS COMPLEMENTARIOS DEL CAPÍTULO 1

DATOS COMPLEMENTARIOS

Tabla A1.1.- Parámetros físico-químicos, concentraciones de elementos mayoritarios y traza, y Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- de las muestras de aguas recogidas en la **CRG**. **T^a**, temperatura; **EC**, conductividad eléctrica; **Eh_H**, potencial redox. Concentración en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (excepto * en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). **n.d.**, no determinado; **<l.d.**, menor al límite de detección. En estas líneas **aguas costeras** y de **influencia mareal - España**

Muestra	Zona Costera - España						Influencia Mareal - España											
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	G 33s	G 33h	G 34h	G 35s	G 36s	G 36h	G 39s	G 39h	G 37d	G 37w		
T^a	20.2	19.8	19.2	19.3	19.3	20.8	15.3	18.3	18.4	12.7	16.2	18.2	20.6	18.1	18.0	18.2		
ph	8.22	8.30	8.28	8.33	8.33	8.21	8.15	7.62	7.59	8.11	8.26	7.53	8.20	7.85	7.97	8.37		
EC	>50000	>50000	>50000	>50000	>50000	>50000	523	550	400	520	702	665	56800	44400	621	283		
Eh_H	420	402	405	398	396	397	870	559	554	866	833	582	694	540	821	580		
Al	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.03	0.05	0.36	0.07	0.04	0.05	0.02	0.02	0.10	0.02		
As*	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.		
Ca	8899	9189	8815	9101	8582	5660	38.0	26.0	21.0	40.0	36.0	22.0	36.7	52.0	36	15.0		
Cd*	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	0.90	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	42.4	1.28	<l.d.	<l.d.		
Co*	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	1.47	1.11	<l.d.		
Cr*	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	57.2	0.84	<l.d.	<l.d.		
Cu*	18.3	10.0	21.4	10.0	10.0	10.0	<l.d.	<l.d.	5.40	6.40	<l.d.	<l.d.	n.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.		
Fe	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.03	0.08	0.51	0.10	0.03	0.08	0.00	0.07	0.08	0.05		
K	410	401	376	382	355	230	6.70	3.70	3.80	8.40	7.10	4.80	389	13.6	4.20	13.6		
Li*	174	170	147	151	140	85.3	6.08	6.08	5.64	6.08	6.08	4.28	186	6.08	<l.d.	<l.d.		
Mg	1503	1476	1446	1463	1402	942	18.0	15.0	13.0	18.0	21.0	15.0	1253	20.0	22.0	9.40		
Mn*	6.38	7.36	7.44	8.88	9.33	5.11	6.60	13.0	36.0	16.0	4.40	8.80	n.d.	206	0.01	0.00		
Mo*	11.2	10.0	10.7	11.3	10.6	10.0	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.		
Na	12757	12333	12332	12290	12319	7793	37.0	43.0	34.0	37.0	66.0	58.0	10595	0.10	51.0	23.0		
Ni*	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	<l.d.	<l.d.	4.60	2.72	<l.d.	<l.d.	n.d.	4.09	<l.d.	<l.d.		
Pb*	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	9.70	<l.d.	<l.d.	<l.d.	9.99	3.80	261	11.56	<l.d.	<l.d.		
Se*	371	408	379	388	338	250	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	9.29	389	<l.d.	<l.d.		
Si	196	122	140	124	127	211	0.59	2.10	2.50	0.70	0.51	2.10	0.49	0.10	3.10	2.30		
Sr*	8899	9189	8815	9101	8582	5660	225	131	116	220	230	126	7583	138	196	65.0		
Zn*	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.	<l.d.		
Cl⁻	21270	21721	21122	21314	20291	12853	65.9	52.1	57.2	59.1	114	29.4	0.50	44.2	90.40	144		
SO₄²⁻	3369	3519	3546	3588	3462	2388	45.0	36.0	33.0	48.0	45.0	36.0	3150	345	51	21.3		
HCO₃⁻	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	156	107	94.2	156	162	98.7	152	138	147	90.7		

Tabla A1.1 (Continuación).- Aguas de influencia mareal - Portugal

Muestra	Influencia Mareal - Portugal													
	G 68s	G 68h	G 69s	G 69h	G 70s	G 70h	G 71s	G 71h	G 76s	G 76h	G 77s	G 77h	G 78s	G 78h
T*	13.9	20.0	13.7	17.9	16.4	17.3	15.8	18.8	16.9	17.0	14.4	23.6	15.8	18.9
ph	7.89	7.76	7.77	7.02	7.96	7.49	7.86	7.56	7.90	8.10	8.46	8.35	7.93	7.76
EC	12360	270	10110	445	188	467	22800	524	49800	46300	49000	30000	50600	24800
Eh _H	651	330	665	244	574	399	586	333	626	319	490	331	540	280
Al	5.00	9.00	17.0	3.00	0.15	0.09	13.0	90.0	0.03	10.0	0.03	33.0	0.03	10.0
As*	2.52	<l.d	<l.d	0.18	4.90	2.27	n.d	2.20	120	16.6	112	<l.d	112	<l.d
Ca	81.6	8.30	68.1	5.20	39.7	21.7	142	19.3	430	362	360	225	400	180
Cd*	<l.d	<l.d	<l.d	n.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Co*	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	1.00	<l.d
Cr*	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	3.00	410	<l.d	380	<l.d	400	<l.d
Cu*	47.3	<l.d	57.9	<l.d	<l.d	<l.d	120	<l.d	200	200	150	123	170	97.6
Fe	0.12	<l.d	0.13	<l.d	0.06	0.03	0.16	0.14	1.00	0.57	2.00	0.43	2.00	0.32
K	111	0.78	82.9	0.38	18.7	3.11	204	3.69	410	20.0	323	20.0	369	20.0
Li*	30.0	<l.d	23.0	<l.d	7.00	<l.d	55.0	3.00	200	162	100	86.0	200	68.0
Mg	238	8.07	189	6.35	40.8	12.5	400	13.1	1340	20.0	1160	20.0	1220	20.0
Mn*	9.60	9.40	13.0	0.40	1.20	2.00	3.40	53.4	10.0	3.40	30.0	46.4	20.0	16.0
Mo*	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	3.50	<l.d	10.0	12.5	10.0	7.20	10.0	5.30
Na	1970	20.6	1440	13.5	235	33.7	3640	39.8	9290	14500	7540	7550	7920	6230
Ni*	88.2	<l.d	335	<l.d	214	<l.d	428	0.90	320	258	200	176	280	174
Pb*	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	5.00	<l.d	5.00	<l.d	6.00	<l.d
Se*	<l.d	2.40	<l.d	1.90	<l.d	2.20	<l.d	2.70	540	23.1	420	<l.d	450	<l.d
Si	0.90	2.90	0.80	4.60	0.70	2.20	0.90	2.50	20.0	0.50	20.0	1.80	20.0	2.10
Sr*	1250	38.5	990	23.3	350	100	1920	102	6910	200	5580	200	6180	200
Zn*	<l.d	6.00	5.60	<l.d	<l.d	5.50	8.60	11.5	50.0	13.7	50.0	7.70	50.0	10.9
Cl ⁻	2860	24.1	3780	15.3	426	56.0	4420	68.4	16400	19749	17000	13874	17300	9466
SO ₄ ^{z-}	2640	13.1	406	13.0	134	30.4	4700	31.28	2630	2880	3150	1824	3180	1308
HCO ₃ ⁻	134	57.0	137	54.0	145	88.0	140	105	141	138	147	171	137	113

Tabla A1.2.- Parámetros físico-químicos, concentraciones de elementos mayoritarios y traza, y Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- de las muestras de aguas naturales **no afectadas** por DAM - España

Muestra	Aguas naturales no afectadas por DAM - España																				
	G1h	G2s	G2h	G3s	G3h	G4h	G5s	G5h	G6s	G6h	G7s	G7h	G8s	G8h	G10s	G10h	G11s	G11h	G12h	G13h	G15s
T ^a	16.1	14.3	15.1	16.8	20.4	17.7	15.5	16.0	12.9	19.7	15.9	18.8	14.3	19.0	16.9	19.1	23.7	19.0	17.5	20.2	14.0
ph	7.38	8.80	7.99	7.80	9.30	7.83	7.36	7.45	7.42	7.25	7.78	7.74	8.41	8.08	7.47	7.47	7.88	7.45	7.50	8.38	7.33
EC	101	653	358	228	139	134	630	219	966	192	812	260	278	264	261	260	184	183	342	272	640
Eh _H	591	591	622	582	553	611	685	553	657	531	719	565	598	568	653	577	696	645	589	579	518
Al	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	0.57	<l.d	0.23	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
As [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Ca	2.70	71.0	34.0	13.0	8.10	3.30	33.0	9.10	26.0	5.80	29.0	11.0	24.0	16.0	14.0	13.0	8.10	9.40	18.0	14.0	33.0
Cd [*]	<l.d	0.62	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Co [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	2.20	<l.d	<l.d	<l.d	0.76	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Cr [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	0.46	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Cu [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	12.0	<l.d	<l.d	<l.d	5.20	<l.d	<l.d	<l.d	6.00
Fe	0.11	0.04	0.08	0.07	0.14	0.03	0.29	0.40	0.04	0.22	0.29	0.27	0.19	0.07	0.59	0.17	0.20	0.14	0.36	0.21	0.44
K	1.30	5.00	2.70	2.10	2.10	13.6	5.80	5.20	2.70	13.6	12.0	3.10	37.0	2.50	5.80	4.00	3.80	4.80	3.80	3.00	11.0
Li [*]	6.08	6.08	6.08	6.08	6.08	6.08	5.39	6.08	6.08	6.08	6.08	6.08	6.08	3.39	6.08	6.08	6.08	6.08	6.08	6.08	6.08
Mg	3.10	26.0	13.0	9.40	6.30	6.20	33.0	9.70	28.0	9.40	18.0	12.0	12.0	9.70	9.60	12.0	6.30	7.70	17.0	12.0	24.0
Mn [*]	36.0	265	68.0	100	15.0	2.40	1810	202	86.0	76.0	293	76.0	27.0	24.0	479	162	15.0	32.0	351	78.0	832
Mo [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Na	11.0	46.0	23.0	14.0	11.0	13.0	40.0	19.0	119	18.0	84.0	24.0	23.0	23.0	16.0	20.0	14.0	15.0	25.0	22.0	55.0
Ni [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	0.89	<l.d	<l.d	2.99	<l.d	<l.d	<l.d	1.06	<l.d	2.59	1.40	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Pb [*]	16.2	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	4.60	8.60	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	9.75	8.44	7.96	17.2	<l.d	6.20	<l.d	18.3	<l.d	<l.d
Se [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	4.80	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Si	3.80	7.80	9.60	6.40	4.20	5.90	6.60	5.30	3.30	3.30	2.90	3.00	4.80	5.40	2.90	3.50	2.30	1.10	2.60	3.50	5.90
Sr [*]	15.0	196	90.0	50.0	32.0	21.0	134	42.0	174	37.0	114	53.0	74.0	56.0	50.0	52.0	33.0	39.0	62.0	56.0	114
Zn [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Cl ⁻	64.4	59.3	31.1	18.3	7.49	16.9	73.3	33.5	129	24.9	99.9	32.6	32.8	34.2	32.8	38.4	22.9	19.7	54.8	23.2	76.1
SO ₄ ²⁻	15.0	78.0	26.7	30.0	19.5	28.5	33.0	22.2	162	33.0	45.0	33.0	33.0	22.8	21.0	25.2	18.0	16.2	26.7	27.6	63.0
HCO ₃ ⁻	22.7	0.01	170	61.4	33.9	20.0	211	51.4	101	32.0	203	65.0	96.7	81.2	0.00	61.3	35.4	65.6	83.7	43.9	197

Tabla A1.2 (Continuación).- Aguas naturales no afectadas por DAM - España

Muestra	G15h	G16s	G17h	G22h	G24h	G25h	G27h	G28h	G30s	G30h	G31h	G32s	G32h	G38s	G38h	G40h
T ^a	20.2	11.9	20.0	11.1	19.4	12.0	26.0	9.70	17.8	14.9	14.1	22.0	15.7	10.6	7.51	10.6
ph	7.82	7.02	7.70	7.73	7.70	8.22	8.48	7.62	7.21	7.71	7.02	7.00	7.91	7.51	7.56	7.56
EC	396	302	268	454	340	685	920	685	120	568	355	307	920	441	457	384
Eh _H	588	613	615	609	678	1011	552	478	341	692	555	563	606	839	628	648
Al	<l.d	0.21	<l.d	0.14	<l.d	<l.d	0.25	<l.d	0.20	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
As [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Ca	24.0	15.0	15.0	19.0	12.0	37.0	37.0	41.0	28.0	26.0	19.0	17.0	49.0	27.0	16.0	12.0
Cd [*]	<l.d	<l.d	<l.d	0.81	<l.d	<l.d	<l.d	1.00	1.10	0.57	<l.d	<l.d	<l.d	0.73	<l.d	<l.d
Co [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	4.10	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	3.30	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Cr [*]	<l.d	<l.d	<l.d	0.78	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Cu [*]	<l.d	8.40	<l.d	29.0	13.0	<l.d	21.0	<l.d	33.0	12.0	10.0	20.0	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Fe	0.19	0.18	0.15	0.21	0.26	0.12	2.70	0.39	0.61	0.23	0.11	0.05	0.03	0.13	0.93	0.14
K	1.71	7.80	2.61	10.0	4.30	20.0	12.0	26.0	9.50	1.78	3.40	3.40	2.00	2.50	3.92	1.70
Li [*]	4.50	6.08	6.08	4.89	6.08	7.56	6.08	5.40	6.08	6.08	6.20	6.08	5.09	6.08	6.08	6.08
Mg	16.0	11.0	12.0	14.0	12.0	21.0	19.0	21.0	19.0	21.0	14.0	13.0	43.0	25.0	20.0	18.0
Mn [*]	16.0	21.0	80.0	102	61.0	296	392	580	215	127	1014	271	17.0	476	34.0	15.0
Mo [*]	<l.d	3.70	<l.d	<l.d	<l.d	6.80	7.00	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Na	34.0	22.0	22.0	6.90	<l.d	<l.d	66.0	122	53.0	34.0	23.0	21.0	54.0	24.0	46.0	37.0
Ni [*]	<l.d	<l.d	<l.d	9.12	5.33	19.3	<l.d	15.6	<l.d	4.62	7.38	<l.d	11.8	<l.d	<l.d	<l.d
Pb [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Se [*]	2.80	2.30	3.30	3.20	2.50	2.20	0.62	6.00	2.60	5.30	0.86	1.50	3.50	1.80	1.40	1.40
Si	108	66.0	57.0	85.0	59.0	114	113	119	89.0	82.0	71.0	63.0	123	79.0	61.0	51.0
Str [*]	<l.d	<l.d	<l.d	7.00	8.00	<l.d	<l.d	<l.d	7.00	<l.d	9.00	9.00	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Zn [*]	61.0	40.8	38.9	55.5	34.8	132	57.7	137	47.9	27.1	32.4	33.4	75.8	38.6	96.2	80.5
Cl ⁻	51.0	23.4	26.1	69.0	39.0	63.0	81.0	72.0	69.0	39.0	93.0	84.0	63.0	39.0	45.0	36.0
SO ₄ ²⁻	78.0	64.8	72.2	61.0	64.4	226	176	378	111	166	34.7	22.3	320	158	59.3	52.9
HCO ₃ ⁻																

Tabla A1.2 (Continuación).- Aguas naturales no afectadas por DAM - Portugal

Muestra	Aguas naturales no afectadas por DAM - Portugal																								
	G41s	G41h	G42s	G42h	G44s	G44h	G45s	G45h	G46s	G46h	G47s	G47h	G48s	G48h	G49s	G49h	G50s	G50h	G52s	G52h	G53s	G53h	G54s	G54h	
Ta	11.8	17.1	17.3	21.0	13.9	18.1	12.6	17.2	13.7	20.8	14.3	20.5	15.7	21.5	13.7	19.2	16.3	21.7	14.5	17.9	15.2	19.6	17.4	17.6	17.6
pH	6.77	7.91	7.59	8.50	7.70	7.90	7.29	7.79	7.57	8.19	8.56	8.05	7.77	8.58	7.08	7.74	8.78	7.97	7.61	7.66	8.70	7.70	8.00	7.65	7.65
EC	389	731	290	445	632	723	686	398	332	515	318	755	779	536	564	495	461	631	679	607	512	490	453	594	594
E _h H	566	449	557	331	651	451	720	446	582	446	590	384	409	643	409	411	569	412	603	408	598	386	661	407	407
Al	0.04	0.11	0.05	0.03	0.05	0.10	0.17	0.08	0.16	0.06	0.04	0.13	0.15	0.08	0.08	0.11	0.05	0.09	0.05	0.06	0.03	0.08	0.14	0.14	0.14
As*	1.06	1.58	1.36	1.00	0.79	0.96	1.37	1.05	3.51	1.28	1.33	0.81	7.44	1.48	4.12	1.25	2.71	1.81	0.89	1.21	1.16	1.02	2.75	2.45	2.45
Ca	20.4	35.7	9.60	7.40	27.0	28.8	32.1	21.5	117	23.4	17.6	34.6	48.3	25.4	32.2	19.7	31.7	27.9	53.6	39.0	154	19.9	35.9	34.5	34.5
Cd*	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Co*	1.61	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Cr*	5.10	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	1.60	<l.d	<l.d	<l.d	1.90	<l.d	2.90	<l.d	2.50	<l.d	1.50	<l.d	31.5	<l.d	<l.d	<l.d	1.40	<l.d	<l.d
Cu*	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	5.80	<l.d	<l.d	<l.d	5.00	<l.d	8.20	5.50	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Fe	0.16	0.23	0.03	0.04	0.07	0.14	0.07	0.10	0.21	0.10	0.13	0.03	0.12	0.12	0.21	0.08	0.07	0.16	0.08	0.03	0.16	0.12	0.05	0.03	
K	2.43	1.55	3.04	2.45	3.26	0.97	2.20	0.57	4.32	0.25	2.71	0.56	11.8	0.15	2.30	0.32	2.32	0.86	7.72	4.05	10.6	0.85	6.23	3.97	3.97
Li*	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	3.00	1.00	13.0	1.00	1.00	1.00	2.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	5.00	5.00	5.00	1.00	4.00	3.00	3.00
Mg	13.3	17.6	10.3	6.74	19.6	18.1	26.7	12.6	91.2	12.6	10.7	22.6	25.2	13.5	17.5	13.2	19.7	14.9	19.2	11.3	160	14.5	16.0	17.9	17.9
Mn*	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	108	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	149	<l.d	<l.d	<l.d
Mo*	0.01	0.20	0.20	0.01	0.01	0.01	0.20	0.01	0.50	0.01	0.20	0.20	0.70	0.01	0.30	0.01	0.20	0.20	1.60	2.40	0.20	0.20	0.30	0.30	
Na	51.4	58.4	34.1	30.2	65.6	77.5	66.9	39.1	37.6	45.9	29.9	62.4	118	46.6	52.3	39.4	53.7	50.3	68.4	39.1	620	53.7	31.2	41.2	41.2
Ni*	2.00	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	2.50	<l.d	7.50	<l.d	1.60	<l.d	3.20	<l.d	2.00	<l.d	1.40	<l.d	2.70	1.80	14.0	<l.d	13.4	<l.d	<l.d
Pb*	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Se*	0.30	3.10	0.01	2.30	0.70	3.30	1.30	3.90	4.10	2.90	0.90	3.20	1.90	1.60	1.50	1.80	0.60	2.40	5.30	9.90	0.01	3.00	0.50	1.70	1.70
Si	2.40	1.50	0.50	0.70	3.70	2.40	4.60	2.80	4.20	2.10	2.80	2.50	6.40	2.30	4.50	2.30	1.30	1.30	4.30	3.60	1.20	2.60	0.90	2.00	2.00
Sr*	134	152	60.4	44.1	183	127	190	95.4	860	103	88.5	142	290	115	180	111	180	121	200	117	1060	107	210	143	143
Zn*	5.50	<l.d	6.50	<l.d	<l.d	<l.d	5.00	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	7.90	<l.d	6.10	<l.d	<l.d	86.6	7.10	<l.d	7.00	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Cl ⁻	97.8	79.7	51.9	50.5	135	129	148	67.1	749	72.7	52.8	102	212	72.8	79.4	63.3	109	86.6	98.1	50.2	1150	91.4	45.2	74.9	74.9
SO ₄ ²⁻	42.1	17.9	21.6	19.1	46.1	33.4	87.5	25.4	300	24.4	19.1	29.8	76.8	24.6	71.4	24.2	53.1	30.7	166	120	367	27.2	38.3	34.3	34.3
HCO ₃ ⁻	37.0	106	54.0	25.0	51.0	104	168	80.0	159	56.0	37.0	129	150	82.0	79.0	107	49.0	92.0	46.0	59.0	34.0	79.0	139	137	137

Tabla A1.2 (Continuación).- Aguas naturales no afectadas por DAM - Portugal

Muestra	G55s	G58s	G58h	G62s	G62h	G64s	G64h	G65s	G65h	G66s	G66h	G67s	G67h	G72h	G73s	G73h	G74s	G74h	G75s	G75h	G79s	G79h	
T ^a	16.7	17.0	21.2	14.2	19.3	15.8	17.2	13.1	19.3	12.3	20.9	10.9	19.3	16.5	18.8	12.3	17.6	20.4	15.2	20.2	14.0	19.6	
ph	7.75	6.91	7.01	8.57	8.43	7.77	7.55	7.40	8.15	7.69	8.94	7.71	8.88	6.95	7.94	7.46	8.01	8.09	6.75	7.94	7.54	7.75	
EC	526	261	335	464	288	510	596	366	260	392	302	352	249	315	204	278	200	251	514	375	541	707	
Eh _H	670	557	417	574	413	642	384	714	409	615	373	618	375	695	373	709	315	647	337	533	321	636	335
Al	0.13	0.05	0.04	0.08	0.06	0.12	0.11	0.06	0.05	0.05	0.06	0.04	0.04	0.07	0.05	0.06	0.04	0.07	0.07	0.08	0.12	0.15	
As [*]	2.51	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	2.48	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Ca	40.2	15.6	13.5	19.4	9.20	39.8	27.6	16.6	8.20	18.4	9.80	15.9	7.30	15.7	6.70	13.2	7.90	15.6	26.2	13.3	23.6	19.3	
Cd [*]	<l.d	<l.d	1.11	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Co [*]	<l.d	<l.d	4.47	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Cr [*]	1.10	1.70	<l.d	7.40	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	6.20	<l.d	1.20	<l.d	5.70	<l.d	3.10	2.10	2.10	1.80	<l.d	17.0	<l.d	
Cu [*]	<l.d	5.10	32.9	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	10.2	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	93.9	<l.d	
Fe	0.08	0.08	0.06	0.06	0.06	0.04	0.10	0.05	0.03	0.04	<l.d	0.03	<l.d	0.03	<l.d	0.02	0.06	0.03	<l.d	0.02	0.05	<l.d	
K	6.43	2.35	2.19	1.54	0.52	6.92	3.44	1.17	0.48	1.14	0.38	1.00	0.41	0.87	0.50	0.58	1.74	0.73	1.42	0.63	1.16	1.23	
Li [*]	4.00	<l.d	4.00	3.00	<l.d	4.00	3.00	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Mg	16.8	11.5	8.70	17.3	9.01	17.0	15.9	15.9	8.82	18.2	10.5	15.5	7.61	15.1	7.69	13.9	8.43	16.7	9.14	22.0	14.8	22.7	
Mn [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Mo [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Na	35.3	18.7	18.0	46.3	19.1	34.2	41.2	33.7	17.1	33.2	18.6	31.7	17.0	33.6	15.3	29.2	28.0	33.8	39.1	25.6	47.6	58.9	
Ni [*]	11.9	6.30	3.00	5.40	<l.d	3.10	<l.d	2.80	<l.d	2.30	<l.d	2.20	<l.d	184	<l.d	88.9	1.00	48.3	<l.d	25.6	1.00	<l.d	
Pb [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Se [*]	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Si	1.20	0.90	2.70	3.40	2.50	1.10	2.30	3.70	2.80	3.80	2.70	4.00	2.90	5.40	4.20	4.20	3.40	3.10	4.80	4.60	3.80	3.50	
Sr [*]	230	61.6	54.7	142	45.7	230	122	75.8	38.9	76.2	42.1	64.9	30.9	58.4	26.4	46.0	51.4	52.0	31.6	97.8	49.5	82.1	
Zn [*]	<l.d	9.60	187	<l.d	<l.d	<l.d	5.90	<l.d	<l.d	6.90	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Cl ⁻	55.1	28.9	29.3	67.7	22.7	58.6	66.2	60.2	38.3	60.0	15.6	57.7	19.3	38.7	16.9	33.8	60.0	43.8	16.7	82.8	27.5	73.5	
SO ₄ ²⁻	58.5	48.4	48.7	48.8	38.1	61.1	33.6	48.8	16.6	51.4	14.6	47.0	16.7	39.7	16.2	41.1	27.6	39.0	31.4	56.6	39.7	47.1	
HCO ₃ ⁻	132	48.0	39.0	79.0	56.0	121	109	55.0	52.0	49.0	61.0	43.0	40.0	70.0	52.0	60.0	43.0	70.0	65.0	84.0	115	154	

Tabla A1.3.- Parámetros físico-químicos, concentraciones de elementos mayoritarios y traza, y Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- de las muestras de aguas naturales **afectadas** por **DAM - España**

Muestra	Aguas naturales afectadas por DAM - España																			
	G 9d	G 9w	G 18d	G 18w	G 19d	G 19w	G 20d	G 20w	G 21d	G 21w	G 23d	G 23w	G 26d	G 26w	G 29d	G 29w				
T _a	13.6	21.3	15.2	20.2	12.3	22.6	12.1	25.0	13.2	20.0	13.7	21.0	14.0	24.3	12.2	13.3				
ph	1.79	2.70	2.20	2.85	3.05	3.28	2.20	2.48	3.58	3.46	0.61	1.08	1.33	2.51	3.10	7.57				
EC	5190	1395	1603	754	940	631	3850	2740	480	476	49500	32300	2800	1855	1067	460				
E _{hH}	1017	878	964	883	910	921	940	909	899	837	854	839	1124	966	941	670				
Al	342	48.0	31.7	5.30	20.4	4.50	79.6	75.0	2.28	2.53	727	707	57.2	19.0	15.4	0.24				
As*	120	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	755	<l.d	<l.d	<l.d	35964	36.0	2441	<l.d	<l.d	<l.d				
Ca	130	30.0	54.8	22.0	38.2	22.0	97.8	88.0	21.6	20.0	188	179	71.6	28.0	27.1	17.0				
Cd*	140	12.0	15.6	5.00	15.2	5.20	62.8	27.0	2.79	3.40	1247	66.0	45.1	25.0	0.73	<l.d				
Co*	605	127	66.3	11.0	58.2	11.0	651	493	28.2	18.0	3770	3466	76.6	43.0	89.1	4.6				
Cr*	103	13.0	10.9	1.40	7.24	0.84	32.3	27.0	2.95	0.84	674	522	33.4	7.90	<l.d	<l.d				
Cu*	22	2897	1.55	878	<l.d	585	9.64	7162	<l.d	402	74	46287	4.47	3824	<l.d	21.0				
Fe	127	12.2	23.6	8.70	4.03	1.40	351	207	0.96	1.30	11726	7756	189	173	2.07	0.46				
K	0.55	1.50	4.51	2.31	4.10	1.94	8.68	7.80	3.77	3.05	32.3	13.6	13.9	13.6	3.33	2.60				
Li*	522	76.0	107	16.8	96.3	16.7	180	133	24.0	12.0	1226	1016	180	42.0	49.2	6.08				
Mg	355	78.0	34.4	15.0	27.6	15.0	141	100	18.49	16.0	271	262	42.4	23.00	21	21.0				
Mn*	32.6	6188	8.20	1500	6.06	1294	27.1	18816	2.21	1418	53.7	39131	10.3	5886	2.50	234				
Mo*	45.1	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.4	53.8	<l.d	<l.d	5352	4887	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d				
Na	42.6	24.0	31.6	33.0	31.8	33.0	88.9	62.0	25.7	23.0	76.7	58.0	9.18	34.0	23.1	42.0				
Ni*	522	94.0	92.4	23.0	75.9	20.0	614	466	28.0	21.0	2199	1927	159	82.0	63.3	3.07				
Pb*	78.3	47.0	6.93	23.9	14.1	13.0	169	128	25.5	21.0	2861	2872	11.6	23.9	6.06	20.7				
Se*	95.4	9.29	9.29	9.29	9.29	9.29	14.1	31.6	<l.d	9.29	40.6	558	9.29	9.29	9.29	7.42				
Si	36.1	18.0	12.0	5.60	12.9	6.20	16.2	16.0	2.37	3.00	52.2	68.0	11.0	8.70	6.86	2.10				
Sr*	266	80.0	177	85.0	140	85.0	193	184	82.1	70.0	444	488	81.3	87.0	77.8	62.0				
Zn*	78.1	5.80	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	14.7	11.0	<l.d	<l.d	35.6	21.0	10.1	6.10	<l.d	<l.d				
Cl ⁻	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	88.8				
SO ₄ ²⁻	4891	708	615	216	423	177	2466	1680	191	150	35929	26784	1259	831	270	69.0				
HCO ₃ ⁻	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	39.5				

Tabla A1.3 (Continuación).- aguas naturales afectadas por DAM - Portugal

Muestra	Aguas naturales afectadas por AMD - Portugal																
	G 51d	G 51w	G 56d	G 56w	G 57d	G 57w	G 43d	G 43w	G 46d	G 46w	G 61d	G 61w	G 63d	G 63w	G 60d	G 60w	G 59d
T ^a	15.7	18.1	11.4	23.8	12.0	22.8	12.5	17.1	13.8	19.3	12.3	19.2	15.7	22.3	15.0	23.6	
ph	7.98	7.80	2.61	2.61	2.81	3.05	8.19	7.72	6.70	7.35	7.37	7.68	6.99	8.13	8.71	8.56	
EC	579	585	3200	3300	2600	1820	745	445	225	104	846	402	704	536	467	465	
EhH	568	449	n.m	n.m	n.m	n.m	666	481	591	404	648	466	560	406	576	327	
Al	0.06	0.06	2.40	2.23	1.63	73.9	0.05	0.06	0.04	0.06	0.05	0.06	0.09	0.11	0.12	0.10	
As*	<l.d	<l.d	153	200	1670	159	<l.d	<l.d	<l.d	4.78	<l.d	1.82	2.22	<l.d	11.2	3.59	
Ca	60.0	35.7	152	93.7	192	50.0	53.6	37.8	205	78.6	71.2	35.0	52.6	24.5	26.8	24.0	
Cd*	<l.d	<l.d	234	105	333	58.1	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Co*	<l.d	<l.d	1290	809	843	270	<l.d	<l.d	3.61	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Cr*	1.70	<l.d	121	47.1	62.0	16.0	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	1.00	<l.d	0.80	<l.d	2.10	<l.d	
Cu*	9.10	4.90	21200	15900	12000	4940	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	7.00	<l.d	<l.d	<l.d	
Fe	0.07	0.04	249	248	37.5	71.3	0.08	0.05	0.27	0.08	0.17	0.10	0.08	0.02	0.06	<l.d	
K	8.56	3.48	0.01	0.82	0.70	1.29	7.31	4.11	36.4	9.57	12.0	4.26	2.57	1.45	9.49	6.73	
Li*	6.00	4.00	520	337	380	126	6.00	4.00	37.0	15.0	13.0	6.00	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Mg	16.9	12.0	139	74.4	142	37.0	19.0	10.4	30.4	14.1	20.2	9.59	30.1	13.8	17.9	11.7	
Mn*	0.01	0.01	19900	7270	14300	3150	24.2	15.8	580	77.3	36.0	22.0	0.11	0.01	0.01	0.01	
Mo*	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	2.60	2.80	10.4	8.30	4.00	3.50	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Na	61.0	42.4	74.5	61.4	56.1	34.6	69.7	41.7	195	79.3	76.5	35.8	48.3	36.6	48.9	39.6	
Ni*	4.00	1.50	519	261	389	105	2.30	1.70	27.2	7.00	11.4	1.80	9.10	<l.d	5.4	1.00	
Pb*	<l.d	<l.d	189	740	9.20	500	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Se*	6.50	7.40	12.0	13.4	10.0	5.40	7.00	10.0	24.3	24.5	11.5	12.6	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	
Si	4.10	3.40	50.0	25.1	31.0	13.0	3.60	2.90	4.40	3.50	4.20	2.80	5.90	3.00	0.30	0.01	
Str*	2.20	1.13	291	168	322	122	190	104	700	240	270	103	280	109	150	93.3	
Zn*	5.10	<l.d	62200	26000	39500	11800	<l.d	<l.d	103	14.4	8.40	5.00	12.7	<l.d	9.10	<l.d	
Cl ⁻	94.6	55.7	150	48.3	55.3	49.4	86.1	46.5	238	80.2	118	45.7	54.7	56.8	67.1	63.7	
SO ₄ ²⁻	181	100	3640	1813	3600	741	161	110	751	248	273	104	198	32.5	180	31.9	
HCO ₃ ⁻	56.0	64.0	n.d	n.d	n.d	n.d	50.0	58.0	40.0	55.0	49.0	56.0	88.0	106	121	104	



Anexo
Appendix

CHAPTER 2 SUPPLEMENTARY DATA

DATOS COMPLEMENTARIOS DEL CAPÍTULO 2

DATOS COMPLEMENTARIOS

Tabla A2.1.- Concentraciones de elementos mayoritarios, carbono y azufre total (TOT/C – S %), y perdida por calcinación (LOI, %) de las muestras de sedimento del Estuario del Guadiana ordenadas por subsistemas. En estas líneas canales mareales de “La Canela”, “San Bruno” y “Ría del Carreras” - España

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	LOI	TOT/C	TOT/S	Suma
Canal Mareal de "La Canela"														
CAN 1	58.9	16.3	6.12	1.64	0.84	2.36	2.67	1.06	0.15	0.05	9.80	1.69	0.23	99.9
CAN 2	54.0	17.2	7.02	1.81	0.62	2.43	2.87	0.98	0.19	0.05	12.7	1.88	0.07	99.9
CAN 3	52.7	16.9	6.78	1.81	0.60	2.81	2.84	0.94	0.20	0.05	14.1	2.47	0.10	99.8
CAN 4	62.1	15.0	5.35	1.55	0.89	2.70	2.38	1.01	0.13	0.04	8.60	1.31	0.08	99.8
CAN 5	60.0	15.0	6.33	1.64	0.88	2.69	2.39	0.98	0.15	0.05	9.70	1.49	0.05	99.8
CAN 6	55.7	17.7	6.50	1.70	0.74	2.24	2.90	0.98	0.14	0.06	11.1	1.89	0.40	99.8
CAN 7	56.1	17.1	6.27	1.81	0.96	2.38	2.73	0.97	0.16	0.07	11.2	1.67	0.29	99.8
CAN 8	57.4	16.4	5.97	1.77	1.00	2.49	2.62	0.96	0.14	0.05	11.0	1.89	0.35	99.8
CAN 9	56.3	16.4	6.31	1.98	0.99	2.46	2.63	0.98	0.14	0.06	11.6	1.94	0.53	99.8
Canal Mareal de "San Bruno"														
BRU 1	61.4	14.4	5.79	1.60	0.95	2.90	2.18	0.98	0.17	0.09	9.30	1.60	0.07	99.8
BRU 2	58.2	15.4	6.13	1.73	0.94	2.90	2.27	1.03	0.17	0.07	11.1	2.09	0.07	99.9
BRU 3	57.4	16.4	6.63	1.72	0.76	2.56	2.50	0.99	0.18	0.10	10.6	1.75	0.06	99.8
BRU 4	57.8	17.0	6.15	1.73	0.70	2.38	2.67	1.03	0.14	0.04	10.1	1.56	0.23	99.8
BRU 5	58.8	16.5	5.95	1.71	0.63	2.24	2.62	0.96	0.13	0.04	10.2	1.48	0.42	99.8
BRU 6	55.0	18.1	7.01	1.80	0.57	2.20	2.90	0.97	0.15	0.05	11.0	1.44	0.35	99.8
Canal Mareal o Ría del "Carreras"														
CARR 1	65.6	13.6	5.09	1.55	0.73	1.99	2.55	0.96	0.10	0.04	7.60	0.90	0.33	99.8
CARR 2	61.6	15.1	5.29	1.71	0.91	2.33	2.60	0.90	0.09	0.04	9.20	1.48	0.66	99.8
CARR 3	62.8	14.6	5.77	1.60	0.72	2.23	2.52	0.82	0.11	0.04	8.60	1.14	0.43	99.8
CARR 4	62.0	13.6	5.04	1.52	0.92	2.51	2.31	0.86	0.08	0.04	10.9	2.19	1.22	99.8
CARR 5	65.1	10.8	4.45	1.30	1.01	2.53	1.90	0.74	0.07	0.04	11.9	3.13	1.69	99.8
CARR 6	71.8	10.9	3.69	1.16	1.46	2.40	1.91	0.75	0.09	0.04	5.80	1.23	0.39	100
CARR 7	52.6	15.9	6.34	1.88	0.81	3.26	2.50	0.93	0.23	0.05	15.4	2.74	0.20	99.9
CARR 8	53.4	15.8	6.54	1.87	0.81	3.24	2.45	0.95	0.23	0.06	14.6	2.90	0.40	99.9
CARR 9	49.9	17.4	6.00	1.96	0.57	3.40	2.68	0.88	0.17	0.03	16.9	2.80	0.17	99.9
CARR 10	49.4	16.8	6.32	2.00	0.62	3.71	2.66	0.88	0.20	0.04	17.1	2.91	0.23	99.8
CARR 11	58.3	15.3	6.07	1.70	0.84	2.91	2.42	0.95	0.17	0.06	11.2	1.74	0.08	99.9
CARR 12	53.2	17.2	6.63	1.87	0.62	2.77	2.73	0.96	0.19	0.07	13.5	1.97	0.13	99.8
CARR 13	56.2	17.1	6.51	1.78	0.62	2.34	2.78	0.95	0.14	0.04	11.3	1.42	0.38	99.8
CARR 14	54.6	17.1	6.64	1.86	0.67	2.59	2.67	0.96	0.18	0.04	12.5	1.56	0.14	99.8
CARR 15	55.9	16.6	6.12	1.82	0.69	2.85	2.65	0.96	0.17	0.04	12.0	1.69	0.33	99.8
CARR 16	54.6	18.1	6.54	2.04	0.67	2.42	2.96	1.00	0.12	0.04	11.3	1.28	0.32	99.8
CARR 17	55.4	16.8	6.40	1.89	0.78	2.56	2.58	0.98	0.15	0.04	12.2	1.66	0.29	99.8
CARR 18	58.1	16.4	6.14	1.74	0.83	2.32	2.56	1.01	0.14	0.05	10.6	1.53	0.33	99.9
CARR 19	55.9	17.1	6.52	1.86	0.69	2.44	2.79	0.99	0.16	0.05	11.3	1.38	0.22	99.9

Tabla A2.1 (Continuación).- Canal Principal estuarino

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	LOI	TOT/C	TOT/S	Suma
Canal Principal estuarino														
S-00-5	62.5	14.1	5.32	1.62	1.41	2.75	2.16	0.95	0.15	0.05	8.80	1.49	0.19	99.8
S-00-9	71.8	12.2	4.49	1.11	0.85	1.80	2.10	0.55	0.13	0.07	4.70	0.56	0.04	99.8
S-00-12	64.3	14.1	5.23	1.49	1.15	2.61	2.05	0.97	0.12	0.06	7.70	1.48	0.28	99.8
S-00-13	62.1	15.8	5.42	1.44	0.52	2.47	2.27	1.08	0.13	0.11	8.40	1.49	0.23	99.8
S-00-14	60.0	15.2	5.74	1.66	1.64	2.54	2.38	0.95	0.14	0.06	9.50	1.56	0.37	99.8
S-00-15	62.8	14.7	6.97	1.45	1.02	2.22	2.30	0.84	0.14	0.09	7.40	1.08	0.13	99.9
S-00-16	65.0	13.7	4.86	1.49	1.49	2.80	2.04	0.91	0.13	0.05	7.50	1.27	0.20	99.9
S-00-19	63.0	14.3	6.86	1.43	1.01	2.16	2.30	0.85	0.14	0.08	7.70	1.06	0.13	99.8
RG 1	93.0	2.08	0.54	0.17	0.94	0.51	0.84	0.11	0.04	0.01	1.80	0.30	0.03	100
RG 2	96.6	1.06	0.27	0.05	0.15	0.25	0.56	0.07	0.02	0.01	0.90	0.12	0.01	99.9
RG 3	59.4	14.7	5.24	1.53	0.74	2.88	2.26	0.94	0.12	0.04	12.0	2.61	0.38	99.9
RG 4	58.6	14.7	5.33	1.64	0.91	2.81	2.22	1.02	0.19	0.05	12.4	2.34	0.24	99.9
RG 5	57.5	16.1	5.52	1.74	0.88	2.75	2.48	1.02	0.16	0.05	11.6	2.37	0.13	99.9
RG 6	54.2	16.9	6.66	1.83	0.95	2.47	2.58	0.99	0.18	0.11	13.1	2.16	0.12	100
RG 9	51.1	17.0	6.70	1.94	0.83	3.11	2.63	0.92	0.20	0.06	15.5	2.80	0.15	100
RG 10	50.4	17.8	7.50	2.03	0.81	2.89	2.81	0.92	0.22	0.09	14.5	2.34	0.13	100
RG 11	53.2	17.0	7.24	1.92	1.26	2.47	2.40	1.06	0.21	0.06	13.1	2.33	0.07	100
RG 12	54.4	16.8	6.45	1.80	1.00	2.07	2.44	0.98	0.20	0.14	13.7	3.08	0.06	100
RG 13	58.9	16.0	6.43	1.67	1.30	2.11	2.29	1.07	0.17	0.14	9.90	1.81	0.05	100
RG 14	58.3	16.0	6.64	1.74	1.37	2.11	2.39	1.10	0.17	0.15	10.0	1.77	0.04	100
RG 15	55.3	17.9	7.18	1.93	0.86	1.72	2.71	1.07	0.22	0.19	10.9	1.84	0.05	100
RG 16	59.4	16.7	6.20	1.64	0.94	1.94	2.37	1.05	0.20	0.13	9.40	1.77	0.03	100
RG 17	48.5	18.1	7.06	1.93	0.61	1.65	2.72	0.87	0.24	0.15	18.2	1.81	0.03	100
RG 18	63.6	14.3	5.33	1.44	1.74	2.24	1.90	1.02	0.17	0.11	8.10	4.92	0.11	100
RG 19	61.2	15.3	6.09	1.61	1.37	2.08	2.21	1.05	0.17	0.14	8.80	1.90	0.03	100
RG 20	60.2	16.4	6.08	1.68	1.28	1.96	2.20	1.02	0.16	0.14	8.90	1.80	0.03	100
ES-1	57.3	14.8	6.07	1.69	0.83	2.82	2.45	0.91	0.24	0.05	12.8	2.70	0.17	100
ES-2	80.3	8.78	1.95	0.73	1.23	1.97	2.07	0.34	0.07	0.03	2.40	0.17	0.04	99.9
ES-3	59.1	14.8	5.50	1.65	0.90	2.83	2.38	0.99	0.17	0.05	11.6	2.49	0.17	100
ES-4	61.8	15.2	5.56	1.58	0.84	2.36	2.43	0.97	0.13	0.05	9.00	1.48	0.08	100
ES-5	70.4	12.0	4.10	1.22	1.08	2.46	2.05	0.80	0.12	0.04	5.80	0.99	0.09	100
ES-6	71.4	12.0	4.18	1.28	1.36	2.78	1.78	1.12	0.10	0.05	3.90	0.51	0.10	100
ES-7	83.8	4.32	2.28	0.53	2.69	0.96	1.24	0.86	0.06	0.04	3.10	0.58	0.17	99.9
S-1	73.6	10.8	3.78	1.13	1.87	2.16	1.86	0.88	0.09	0.05	3.70	0.56	0.15	99.9
S-2	73.5	11.0	3.77	1.16	1.71	2.18	1.90	0.87	0.09	0.05	3.80	0.58	0.14	100
S-3	71.8	11.6	3.96	1.21	1.79	2.46	1.85	0.92	0.09	0.05	4.20	0.64	0.14	100
S-4	67.9	12.8	4.61	1.39	1.75	2.60	1.97	0.91	0.12	0.06	5.90	0.97	0.20	100
S-5	87.5	5.23	1.41	0.38	1.05	1.09	1.57	0.16	0.05	0.02	1.60	0.20	0.05	100
S-6	87.0	4.09	1.26	0.41	2.24	0.98	1.17	0.23	0.05	0.04	2.60	0.41	0.03	100

Tabla A2.1 (Continuación).- Canales mareales de “Carrasqueira” y de “Castro Marim” - Portugal

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	LOI	TOT/C	TOT/S	Suma
Canal Mareal de “Carrasqueira”														
CAR 1	56.7	15.9	6.10	1.69	0.76	2.75	2.35	1.02	0.17	0.09	12.4	2.21	0.09	99.9
CAR 2	58.7	14.7	5.63	1.66	0.92	2.95	2.16	0.95	0.16	0.06	12.0	2.43	0.11	99.9
CAR 3	61.3	14.4	5.20	1.59	1.03	3.16	2.11	0.96	0.15	0.07	9.90	1.77	0.11	99.9
CAR 4	56.9	15.8	5.86	1.69	0.81	2.93	2.34	0.95	0.17	0.05	12.4	2.18	0.09	99.9
CAR 5	56.0	15.9	6.14	1.77	0.82	2.89	2.40	0.98	0.18	0.07	12.8	2.39	0.13	99.9
CAR 6	56.3	15.9	6.24	1.79	0.98	2.67	2.44	0.97	0.17	0.10	12.4	2.36	0.11	99.9
CAR 7	49.0	16.8	7.46	1.98	0.65	3.44	2.67	0.92	0.23	0.06	16.7	3.23	0.16	99.9
CAR 8	52.2	17.2	6.89	1.93	0.72	2.77	2.73	0.97	0.21	0.08	14.2	2.62	0.14	99.9
CAR 9	53.1	17.2	6.86	1.94	0.79	2.48	2.67	0.98	0.20	0.10	13.6	2.33	0.12	99.9
CAR 10	50.7	17.7	7.11	1.95	0.62	2.57	2.77	0.96	0.20	0.12	15.2	2.55	0.11	99.9
CAR 11	49.7	18.3	7.13	1.99	0.61	2.56	2.83	0.96	0.22	0.13	15.5	3.20	0.11	99.9
CAR 12	42.4	15.9	6.33	2.04	0.62	3.67	2.65	0.78	0.22	0.11	25.2	7.23	0.23	99.9
Canal Mareal de “Castro Marim”														
LEZ 1	63.2	14.3	5.29	1.52	1.24	2.52	2.14	0.94	0.11	0.05	8.60	1.64	0.20	99.9
LEZ 2	60.2	15.6	6.02	1.61	0.92	2.50	2.36	0.98	0.13	0.05	9.50	1.72	0.29	99.9
LEZ 3	60.6	15.3	5.87	1.63	1.05	2.50	2.32	0.97	0.13	0.05	9.40	1.66	0.22	99.9
LEZ 4	62.9	14.4	5.34	1.54	1.15	2.54	2.11	0.99	0.14	0.05	8.70	1.55	0.19	99.9
LEZ 5	58.9	15.7	5.86	1.65	0.83	2.56	2.44	1.03	0.14	0.05	10.7	1.87	0.49	99.9
LEZ 6	56.6	16.8	6.77	1.70	0.85	2.38	2.61	1.02	0.14	0.05	10.9	1.82	0.50	99.9
LEZ 7	63.0	14.7	5.58	1.49	1.06	2.31	2.26	0.94	0.13	0.05	8.4	1.31	0.20	99.9
LEZ 8	53.3	18.4	7.23	1.85	0.65	2.25	2.81	0.99	0.15	0.06	12.2	1.65	0.43	99.9
LEZ 9	59.1	15.8	6.08	1.71	0.93	2.48	2.40	0.95	0.17	0.06	10.2	1.65	0.17	99.9
LEZ 10	58.6	15.8	5.96	1.72	0.94	2.40	2.49	0.94	0.17	0.05	10.7	1.69	0.17	99.8
LEZ 11	58.1	16.0	6.20	1.74	0.91	2.50	2.55	0.97	0.18	0.06	10.5	1.67	0.18	99.8
LEZ 12	57.1	16.3	6.36	1.82	0.89	2.53	2.64	0.96	0.18	0.06	10.9	1.64	0.17	99.8
LEZ 13	56.8	16.8	7.10	1.74	0.68	2.19	2.72	0.96	0.18	0.06	10.5	1.46	0.20	99.8
LEZ 14	56.6	16.5	6.67	1.82	0.84	2.41	2.65	0.95	0.20	0.06	11.1	1.75	0.18	99.8

Tabla A2.2.- Concentraciones de elementos traza ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, excepto * $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) de las muestras de sedimento del Estuario del Guadiana ordenadas por subsistemas. En estas líneas canales mareales de “La Canela”, “San Bruno” y “Ría del Carreras” - España

Muestra	Ag	As	Au*	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Rb	Sc	Sr	Zn	Zr
Canal Mareal de "La Canela"																	
CAN 1	0.10	44.6	1.60	412	0.50	20.5	19.2	64.8	0.57	1.40	28.9	47.9	119	3.80	137	271	287
CAN 2	0.20	36.6	5.30	435	0.10	18.7	20.8	63.3	0.39	2.10	31.9	49.5	139	4.40	126	170	218
CAN 3	0.10	39.0	3.10	397	0.10	14.7	20.8	61.0	0.25	3.70	31.3	43.4	132	4.20	125	162	203
CAN 4	0.10	25.2	2.50	349	0.30	14.1	17.6	48.3	0.37	1.40	23.4	36.8	104	3.20	137	151	273
CAN 5	0.10	29.2	4.50	392	0.10	15.1	17.6	47.3	0.34	1.70	24.8	38.7	108	3.20	142	121	267
CAN 6	0.10	34.0	3.60	408	0.40	20.2	19.2	54.6	0.73	1.30	28.8	40.3	131	3.70	133	175	218
CAN 7	0.30	22.3	8.50	417	0.20	19.8	19.2	56.4	0.31	1.00	30.9	37.1	124	4.00	143	150	219
CAN 8	0.20	23.4	5.20	374	0.30	17.6	19.2	54.8	0.35	1.90	29.9	32.9	116	4.20	132	174	237
CAN 9	0.20	26.1	6.50	395	0.40	20.9	20.8	65.8	0.47	1.60	30.5	43.4	118	4.20	138	205	253
Canal Mareal de "San Bruno"																	
BRU 1	0.05	20.7	4.00	381	0.10	18.0	17.6	40.7	0.32	1.60	21.4	27.4	101	2.70	141	124	264
BRU 2	0.10	21.8	4.20	350	0.20	17.4	19.2	48.5	0.33	1.70	26.8	30.5	111	3.70	131	136	264
BRU 3	0.10	40.4	5.60	394	0.05	19.7	19.2	69.2	0.39	2.50	29.5	54.9	123	3.90	133	184	252
BRU 4	0.10	28.8	3.60	445	0.30	19.2	20.8	59.5	0.49	1.20	28.1	48.4	132	3.90	132	192	262
BRU 5	0.20	29.4	3.90	415	0.40	21.0	17.6	69.3	0.40	1.70	32.1	42.5	129	4.10	118	234	217
BRU 6	0.10	36.7	4.00	444	0.40	20.6	20.8	59.2	0.58	1.60	32.4	49.2	144	4.50	117	209	194
Canal Mareal o Ría del "Carreras"																	
CARR 1	0.05	17.2	0.90	335	0.05	12.5	17.6	22.5	0.36	1.50	23.8	27.9	118	3.50	108	71	192
CARR 2	0.05	18.1	1.90	365	0.10	17.2	9.6	24.9	1.01	1.80	28.8	26.7	124	3.80	123	63	243
CARR 3	0.05	27.7	3.10	356	0.20	14.7	17.6	44.8	0.42	1.10	25.8	37.3	116	3.30	112	262	179
CARR 4	0.05	27.4	1.40	344	0.40	15.1	16.0	43.3	0.45	2.70	23.0	32.3	105	3.20	131	173	275
CARR 5	0.05	21.3	1.10	271	0.10	11.4	17.6	22.2	0.42	3.50	18.8	20.3	74	2.70	117	72	251
CARR 6	0.05	14.9	2.20	291	0.10	11.1	16.0	24.0	0.40	1.10	16.2	19.2	83	1.90	145	94	241
CARR 7	0.10	29.4	3.80	357	0.20	13.8	14.4	65.7	0.36	2.70	29.1	38.2	119	4.30	123	155	222
CARR 8	0.20	24.3	5.30	357	0.30	16.2	14.4	63.7	0.33	2.30	25.7	39.2	122	3.60	133	173	246
CARR 9	0.20	23.9	5.40	372	0.20	13.8	16.0	63.4	0.36	3.40	26.5	41.7	136	3.90	111	170	188
CARR 10	0.10	27.4	7.80	427	0.10	14.1	17.6	65.7	0.32	3.80	27.6	45.3	124	3.90	117	195	175
CARR 11	0.10	30.8	3.60	356	0.10	17.1	17.6	64.9	0.42	1.70	26.0	41.4	113	3.40	138	181	260
CARR 12	0.10	36.7	6.00	384	0.10	17.8	14.4	70.5	0.53	2.90	32.2	62.5	128	4.60	119	226	209
CARR 13	0.10	41.2	2.20	421	0.20	18.0	14.4	61.3	0.56	2.30	30.0	45.7	132	3.90	122	244	222
CARR 14	0.10	27.2	3.80	378	0.10	15.7	11.2	60.5	0.42	1.10	28.8	44.2	123	3.70	113	193	209
CARR 15	0.20	28.8	7.80	380	0.20	16.1	19.2	66.6	0.53	1.80	28.9	46.8	122	3.70	118	215	219
CARR 16	0.10	31.2	3.60	400	0.10	16.2	20.8	38.4	1.11	1.80	37.0	36.3	137	5.30	112	108	200
CARR 17	0.20	20.6	4.80	368	0.20	16.4	19.2	52.1	0.43	1.70	30.0	39.6	119	4.40	120	158	236
CARR 18	0.20	31.3	3.80	391	0.40	19.1	22.4	62.9	0.72	1.20	29.3	43.2	115	3.80	127	203	271
CARR 19	0.20	27.6	4.30	398	0.30	18.5	19.2	62.7	0.59	1.10	31.0	46.8	130	4.30	123	212	231

Tabla A2.2 (Continuación).- Canal Principal estuarino

Muestra	Ag	As	Au*	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Rb	Sc	Sr	Zn	Zr
Canal Principal estuarino																	
S-00-5	0.05	16.1	3.30	367	0.20	16.2	20.8	34.5	4.43	0.80	22.7	26.6	99	3.10	146	108	270
S-00-9	0.05	34.1	2.40	365	0.10	14.0	20.8	22.9	1.99	0.50	22.8	18.6	83	2.00	126	133	114
S-00-12	0.10	23.4	15.2	334	0.40	18.2	20.8	49.2	3.76	0.70	25.1	29.2	96	2.70	159	161	265
S-00-13	0.05	12.8	2.80	395	0.30	19.0	19.2	40.9	1.24	0.50	29.1	21.4	104	2.70	144	109	259
S-00-14	0.20	22.5	5.80	384	0.30	17.3	22.4	54.8	3.42	0.90	25.7	32.1	112	3.20	164	172	260
S-00-15	0.05	81.8	2.00	390	0.70	17.5	19.2	68.9	2.97	1.00	29.8	28.1	105	3.20	146	311	173
S-00-16	0.10	16.3	3.30	329	0.20	15.1	20.8	35.3	3.85	0.70	22.4	21.8	92.1	2.80	164	130	269
S-00-19	0.05	70.3	1.90	376	0.60	17.2	24.0	60.5	2.57	1.00	25.1	23.6	101	2.40	142	253	184
RG 1	0.05	3.00	1.30	96.2	0.05	1.70	1.60	6.50	0.05	0.10	1.80	6.60	30.6	0.50	50.0	15.0	37.4
RG 2	0.05	1.30	0.02	58.9	0.05	0.60	1.60	1.20	0.03	0.10	0.70	1.30	19.4	0.10	15.4	4.00	23.7
RG 3	0.20	25.8	5.00	323	0.20	12.6	16.0	57.6	0.34	2.70	24.1	30.2	102	2.90	130	102	253
RG 4	0.10	20.1	5.00	338	0.20	14.6	19.2	46.0	0.31	1.10	24.6	32.6	109	3.10	143	136	322
RG 5	0.20	25.5	9.60	385	0.30	15.3	20.8	65.3	0.39	1.60	29.7	36.4	109	4.20	129	207	254
RG 6	0.20	29.4	5.10	393	0.20	18.5	20.8	68.2	0.30	1.10	29.2	40.1	113	4.40	125	208	228
RG 9	0.10	21.5	5.90	416	0.20	18.5	20.8	42.6	0.16	1.00	28.8	29.6	115	4.90	116	126	186
RG 10	0.20	27.9	6.90	416	0.20	24.8	22.4	63.7	0.26	0.70	32.2	35.9	122	4.70	121	208	183
RG 11	0.05	22.8	5.90	407	0.20	21.7	24.0	42.2	0.14	1.30	35.1	27.7	107	5.90	137	105	208
RG 12	0.10	23.8	6.70	403	0.10	20.8	19.2	51.5	0.19	0.80	41.6	30.0	110	5.50	133	147	214
RG 13	0.05	16.7	2.90	402	0.10	20.3	19.2	36.8	0.12	0.50	28.6	21.7	96.5	4.20	137	91.0	224
RG 14	0.05	19.0	4.40	412	0.20	20.0	20.8	39.7	0.14	0.50	32.0	23.9	104	4.40	136	107	244
RG 15	0.20	19.1	9.20	488	0.30	22.6	22.4	47.5	0.16	0.70	38.1	23.9	122	5.30	129	119	205
RG 16	0.10	15.7	6.70	433	0.20	19.8	19.2	39.6	0.22	0.50	32.4	24.4	106	3.80	138	103	232
RG 17	0.20	25.7	5.70	420	0.10	19.9	20.8	56.6	0.21	0.70	34.3	32.1	125	4.60	121	169	165
RG 18	0.05	14.0	2.00	364	0.20	16.3	17.6	28.9	0.11	0.40	25.1	18.4	76.1	3.10	157	75.0	246
RG 19	0.10	19.8	9.10	386	0.30	17.8	19.2	36.5	0.20	0.60	26.3	21.3	88.7	3.20	143	113	237
RG 20	0.05	15.1	4.20	427	0.20	20.3	19.2	39.4	0.13	0.50	31.0	21.2	93.7	3.70	151	94.0	218
ES-1	0.05	31.3	9.00	353	0.05	13.3	17.6	41.3	0.22	2.50	24.3	37.0	106	15.0	130	127	223
ES-2	0.05	7.40	2.10	295	0.05	6.40	6.40	6.00	0.06	0.20	8.10	6.80	65.8	5.00	122	50.0	63.2
ES-3	0.10	32.2	3.70	354	0.10	12.6	17.6	54.4	0.31	2.00	25.8	39.4	104	15.0	137	157	270
ES-4	0.10	25.5	128	380	0.10	13.6	19.2	52.1	0.26	1.60	26.1	35.4	110	15.0	131	158	246
ES-5	0.05	18.3	1.60	321	0.10	9.6	14.4	31.2	0.18	0.80	17.7	22.4	78.4	11.0	135	125	203
ES-6	0.05	12.4	1.40	300	0.10	10.7	14.4	21.3	0.23	0.50	17.4	17.5	64.2	11.0	152	129	416
ES-7	0.05	5.10	0.02	147	0.10	4.40	4.80	5.20	0.03	0.90	4.40	5.20	39.4	4.00	113	30.0	151
S-1	0.05	10.7	1.20	298	0.10	9.0	12.8	18.3	0.16	0.30	14.1	14.1	68.1	9.00	153	79.0	280
S-2	0.05	11.0	0.80	294	0.10	9.9	11.2	18.3	0.27	0.30	14.6	14.4	67.7	10.0	148	94.0	248
S-3	0.05	13.1	0.80	305	0.10	10.9	14.4	21.2	0.17	0.30	15.9	16.5	70.5	11.0	168	110	333
S-4	0.05	19.4	2.90	337	0.20	13.7	14.4	32.5	0.27	0.40	20.8	22.9	76.0	12.0	161	147	303
S-5	0.05	9.50	0.02	203	0.05	4.40	3.20	4.80	0.05	0.10	5.20	5.80	49.2	3.00	82	51.0	39.0
S-6	0.05	8.90	0.02	164	0.05	4.40	3.20	2.90	0.01	0.10	4.20	4.10	39.1	3.00	117	40.0	61.7

Tabla A2.2 (Continuación).- Canales mareales de "Carrasqueira" y de "Castro Marim" - Portugal

Muestra	Ag	As	Au*	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Rb	Sc	Sr	Zn	Zr
Canal Mareal de "Carrasqueira"																	
CAR 1	0.05	26.6	6.80	389	0.10	17.7	17.6	47.6	0.21	2.70	25.7	32.5	109	3.50	126	137	240
CAR 2	0.20	31.8	4.00	337	0.30	14.8	17.6	66.5	0.38	0.80	26.1	38.2	86	3.60	124	213	226
CAR 3	0.10	22.9	2.90	370	0.10	15.5	17.6	43.6	0.33	0.70	21.8	28.2	92	2.90	139	166	243
CAR 4	0.10	21.2	4.80	398	0.20	14.1	17.6	39.4	0.31	0.80	22.7	25.6	106	3.10	128	123	220
CAR 5	0.20	29.9	4.10	404	0.20	17.0	17.6	63.4	0.34	0.80	29.2	34.8	110	3.90	133	198	242
CAR 6	0.10	29.0	5.40	392	0.10	17.3	16.0	57.4	0.37	0.90	28.1	35.8	109	4.00	138	190	226
CAR 7	0.10	37.6	4.90	393	0.05	16.1	19.2	54.4	0.28	2.40	29.8	38.2	119	4.40	118	160	190
CAR 8	0.20	35.0	5.80	440	0.10	17.9	20.8	65.5	0.42	1.10	32.1	39.3	126	4.30	121	217	212
CAR 9	0.20	35.0	6.00	411	0.20	18.2	20.8	64.3	0.39	0.80	32.5	38.7	122	4.60	131	222	213
CAR 10	0.10	37.6	13.2	432	0.10	20.0	20.8	56.4	0.33	1.50	32.4	40.3	130	4.90	119	197	188
CAR 11	0.10	37.7	5.40	414	0.10	20.2	20.8	56.1	0.30	1.60	35.6	37.3	135	5.00	119	196	183
CAR 12	0.20	39.6	7.30	385	0.20	16.8	19.2	49.5	0.24	3.60	30.9	39.0	119	4.30	113	182	138
Canal Mareal de "Castro Marim"																	
LEZ 1	0.20	19.0	3.00	324	0.40	15.1	12.8	41.8	0.26	0.80	22.8	25.5	90	2.90	138	171	261
LEZ 2	0.20	23.9	3.60	353	0.30	16.9	17.6	49.4	0.32	0.90	24.4	29.0	101	2.80	131	181	290
LEZ 3	0.20	23.7	3.70	361	0.30	16.7	16.0	50.0	0.30	1.00	27.8	29.1	98	3.30	134	176	271
LEZ 4	0.20	23.1	3.30	343	0.40	16.4	19.2	44.1	0.36	0.80	24.4	29.7	90	2.60	141	168	298
LEZ 5	0.20	34.7	8.30	355	0.60	18.1	20.8	65.5	0.41	1.20	27.2	38.0	103	3.60	123	226	254
LEZ 6	0.20	55.6	2.40	413	1.40	21.8	19.2	71.9	0.53	1.50	30.8	45.6	115	3.90	132	483	240
LEZ 7	0.10	29.4	4.10	340	0.40	18.0	17.6	50.0	0.31	0.90	26.1	28.1	97	3.00	129	220	264
LEZ 8	0.20	49.6	3.90	400	0.70	23.4	24.0	73.0	0.80	1.00	30.5	52.6	129	4.40	120	355	214
LEZ 9	0.20	26.6	3.40	322	0.30	17.1	20.8	49.3	0.33	0.60	25.3	30.8	104	3.10	120	170	231
LEZ 10	0.20	23.8	4.60	351	0.30	17.1	17.6	49.8	0.42	0.80	27.6	34.4	114	3.70	132	168	227
LEZ 11	0.10	25.2	4.30	372	0.30	18.5	19.2	48.0	0.34	0.70	28.0	34.0	117	3.70	135	173	238
LEZ 12	0.20	25.0	5.20	360	0.20	17.6	20.8	51.6	0.42	0.80	28.3	33.8	121	3.90	131	173	236
LEZ 13	0.20	43.8	3.40	383	0.60	21.5	19.2	60.8	0.34	0.80	33.9	39.6	124	4.00	126	330	210
LEZ 14	0.20	29.1	3.10	384	0.30	18.5	20.8	52.6	0.40	0.80	29.5	34.2	123	3.70	129	190	226

Tabla A2.3.- Factores de enriquecimiento (FE) de los principales metales asociados a la contaminación por DAM en el estuario del Guadiana. En estas líneas canales mareales de “La Canela”, “San Bruno” y “Ría del Carreras” - España

Muestra	FE _{Fe}	FE _{Mn}	FE _{As}	FE _{Cd}	FE _{Co}	FE _{Cr}	FE _{Cu}	FE _{Ni}	FE _{Pb}	FE _{Zn}
Canal Mareal de "La Canela"										
CAN 1	0.99	0.86	3.05	4.78	1.25	0.96	2.34	0.90	2.62	3.86
CAN 2	1.07	0.81	2.36	0.90	1.08	0.98	2.16	1.06	2.55	2.29
CAN 3	1.05	0.82	2.56	0.92	0.86	1.00	2.12	0.98	2.28	2.22
CAN 4	0.94	0.74	1.87	3.11	0.93	0.95	1.89	0.74	2.18	2.33
CAN 5	1.11	0.93	2.17	1.04	1.00	0.95	1.85	0.89	2.29	1.87
CAN 6	0.96	0.94	2.13	3.51	1.13	0.88	1.81	1.03	2.02	2.29
CAN 7	0.96	1.14	1.45	1.82	1.15	0.91	1.94	0.94	1.93	2.04
CAN 8	0.96	0.85	1.59	2.85	1.07	0.95	1.97	0.94	1.79	2.47
CAN 9	1.01	1.02	1.77	3.81	1.27	1.03	2.36	1.00	2.36	2.90
Canal Mareal de "San Bruno"										
BRU 1	1.05	1.74	1.60	1.08	1.24	0.99	1.66	0.72	1.69	1.99
BRU 2	1.05	1.26	1.57	2.02	1.12	1.01	1.85	1.00	1.76	2.05
BRU 3	1.06	1.70	2.75	0.95	1.20	0.95	2.48	1.03	2.98	2.61
BRU 4	0.95	0.65	1.88	2.75	1.12	0.99	2.05	0.92	2.53	2.62
BRU 5	0.95	0.68	1.99	3.78	1.27	0.87	2.47	1.02	2.29	3.29
BRU 6	1.02	0.77	2.25	3.43	1.13	0.93	1.92	1.06	2.41	2.67
Canal Mareal o Ría del "Carreras"										
CARR 1	0.98	0.82	1.41	1.14	0.91	0.95	0.97	0.77	1.82	1.21
CARR 2	0.92	0.74	1.33	1.03	1.13	0.94	0.97	1.14	1.57	0.97
CARR 3	1.04	0.76	2.12	2.14	1.00	0.98	1.81	0.92	2.27	4.17
CARR 4	0.97	0.82	2.24	4.58	1.10	0.86	1.87	0.85	2.11	2.95
CARR 5	1.08	1.03	2.19	1.44	1.05	1.08	1.20	0.74	1.66	1.54
CARR 6	0.89	1.02	1.52	1.43	1.01	0.83	1.30	0.81	1.57	2.00
CARR 7	1.05	0.87	2.06	1.96	0.86	0.98	2.43	1.44	2.13	2.26
CARR 8	1.09	1.06	1.72	2.96	1.02	1.07	2.37	0.87	2.21	2.54
CARR 9	0.90	0.48	1.53	1.79	0.79	0.89	2.14	0.91	2.13	2.26
CARR 10	0.99	0.66	1.81	0.92	0.83	1.08	2.29	0.85	2.39	2.69
CARR 11	1.04	1.09	2.24	1.02	1.11	1.02	2.49	0.83	2.40	2.74
CARR 12	1.01	1.13	2.37	0.90	1.03	0.98	2.40	1.13	3.22	3.04
CARR 13	1.00	0.65	2.67	1.82	1.04	0.98	2.10	0.94	2.37	3.30
CARR 14	1.02	0.65	1.77	0.91	0.91	0.99	2.08	0.91	2.30	2.62
CARR 15	0.97	0.67	1.93	1.88	0.96	0.94	2.36	0.91	2.50	3.00
CARR 16	0.95	0.62	1.92	0.86	0.89	1.00	1.25	1.20	1.78	1.38
CARR 17	1.00	0.66	1.37	1.86	0.97	0.93	1.83	0.89	2.10	2.19
CARR 18	0.98	0.85	2.13	3.80	1.16	1.03	2.26	0.94	2.34	2.87
CARR 19	1.00	0.81	1.79	2.72	1.07	1.13	2.15	1.02	2.43	2.87

Tabla A2.3 (Continuación).- Canal Principal estuarino

Muestra	FE _{Fe}	FE _{Mn}	FE _{As}	FE _{Cd}	FE _{Co}	FE _{Cr}	FE _{Cu}	FE _{Ni}	FE _{Pb}	FE _{Zn}
Canal Principal estuarino										
S-00-5	0.99	0.99	1.10	2.21	1.14	1.01	1.44	0.82	1.68	1.78
S-00-9	0.96	1.59	2.11	1.27	1.14	0.63	1.10	0.75	1.35	2.52
S-00-12	0.97	1.18	1.47	4.40	1.28	1.01	2.04	0.75	1.83	2.64
S-00-13	0.90	1.93	0.79	2.95	1.19	0.82	1.52	0.88	1.20	1.60
S-00-14	0.99	1.10	1.63	3.08	1.13	0.94	2.12	0.77	1.88	2.63
S-00-15	1.24	1.70	6.58	7.40	1.18	0.88	2.75	1.04	1.70	4.90
S-00-16	0.93	1.02	1.07	2.27	1.10	0.85	1.51	0.87	1.41	2.20
S-00-19	1.26	1.56	4.69	6.55	1.20	0.82	2.49	0.80	1.47	4.11
RG 1	0.68	1.34	1.60	7.48	0.81	0.62	1.83	0.06	2.82	1.67
RG 2	0.67	2.62	1.36	14.68	0.56	1.22	0.66	0.18	1.09	0.87
RG 3	0.93	0.75	1.95	2.11	0.85	0.88	2.29	12.24	1.82	1.60
RG 4	0.95	0.94	1.52	2.11	0.98	1.06	1.83	0.90	1.96	2.14
RG 5	0.90	0.86	1.76	2.90	0.94	1.05	2.38	1.09	2.01	2.98
RG 6	1.04	1.82	1.94	1.85	1.09	1.00	2.38	0.98	2.11	2.86
RG 9	1.03	0.98	1.41	1.83	1.08	0.99	1.47	0.92	1.55	1.72
RG 10	1.11	1.41	1.74	1.75	1.38	1.02	2.10	1.02	1.79	2.71
RG 11	1.12	0.98	1.49	1.83	1.27	1.14	1.46	1.06	1.45	1.43
RG 12	1.01	2.32	1.58	0.93	1.23	0.93	1.80	1.32	1.59	2.03
RG 13	1.05	2.43	1.16	0.97	1.26	0.97	1.35	0.92	1.20	1.32
RG 14	1.09	2.60	1.32	1.94	1.24	1.05	1.45	1.08	1.32	1.55
RG 15	1.05	2.95	1.19	2.61	1.26	1.01	1.56	1.28	1.19	1.54
RG 16	0.97	2.16	1.04	1.86	1.18	0.93	1.39	0.97	1.29	1.43
RG 17	1.03	2.31	1.58	0.86	1.09	0.93	1.84	1.10	1.58	2.17
RG 18	0.98	2.13	1.09	2.17	1.13	0.99	1.18	0.75	1.14	1.21
RG 19	1.04	2.54	1.44	3.05	1.16	1.02	1.40	0.99	1.24	1.71
RG 20	0.98	2.38	1.03	1.90	1.23	0.95	1.41	1.09	1.15	1.33
ES-1	1.07	0.94	2.56	0.10	0.89	0.96	1.63	0.92	2.21	1.98
ES-2	0.58	0.95	0.61	0.18	0.72	0.59	0.40	0.30	0.69	1.32
ES-3	0.98	0.94	2.25	1.05	0.85	0.96	2.16	1.28	2.37	2.46
ES-4	0.96	0.91	1.63	1.02	0.89	1.02	2.01	0.89	2.07	2.40
ES-5	0.90	0.93	1.18	1.30	0.80	0.98	1.53	0.62	1.66	2.42
ES-6	0.91	1.16	0.81	1.29	0.88	0.97	1.04	0.55	1.29	2.49
ES-7	1.39	2.57	0.31	3.60	1.01	0.90	0.71	0.14	1.07	1.61
S-1	0.92	1.29	0.73	1.45	0.83	0.96	1.00	0.45	1.16	1.70
S-2	0.90	1.26	0.71	1.41	0.89	0.82	0.97	0.48	1.16	1.98
S-3	0.89	1.19	0.89	1.34	0.93	1.00	1.07	0.50	1.26	2.19
S-4	0.94	1.30	1.50	2.43	1.06	0.91	1.49	0.69	1.59	2.66
S-5	0.71	1.06	0.78	0.30	0.84	0.50	0.54	0.19	0.98	2.26
S-6	0.81	2.72	0.80	0.38	1.07	0.63	0.42	0.17	0.89	2.27

Tabla A2.3 (Continuación).- Canales mareales de “Carrasqueira” y de “Castro Marim” - Portugal

Muestra	FE _{Fe}	FE _{Mn}	FE _{As}	FE _{Cd}	FE _{Co}	FE _{Cr}	FE _{Cu}	FE _{Ni}	FE _{Pb}	FE _{Zn}
Canal Mareal de "Carrasqueira"										
CAR 1	1.01	1.57	1.86	0.98	1.10	0.90	1.76	0.87	1.81	1.99
CAR 2	1.00	1.13	2.40	3.17	1.00	0.97	2.65	0.88	2.30	3.35
CAR 3	0.95	1.35	1.77	1.08	1.07	0.99	1.78	0.80	1.74	2.67
CAR 4	0.97	0.88	1.49	1.97	0.89	0.90	1.47	0.85	1.44	1.81
CAR 5	1.01	1.23	2.09	1.96	1.06	0.90	2.34	1.00	1.95	2.89
CAR 6	1.03	1.75	2.03	0.98	1.08	0.82	2.12	0.95	2.00	2.78
CAR 7	1.16	0.99	2.48	0.92	0.95	0.92	1.90	1.01	2.02	2.20
CAR 8	1.05	1.29	2.26	0.91	1.03	0.98	2.24	1.03	2.03	2.92
CAR 9	1.05	1.62	2.26	1.81	1.05	0.98	2.19	1.02	2.00	2.99
CAR 10	1.05	1.88	2.36	0.88	1.12	0.95	1.87	1.01	2.02	2.57
CAR 11	1.03	1.98	2.30	0.85	1.10	0.92	1.80	1.08	1.81	2.49
CAR 12	1.05	1.93	2.77	1.96	1.05	0.98	1.83	0.91	2.18	2.65
Canal Mareal de "Castro Marim"										
LEZ 1	0.97	0.97	1.48	4.35	1.05	0.72	1.71	0.64	1.58	2.77
LEZ 2	1.01	0.89	1.70	2.99	1.08	0.91	1.86	0.92	1.65	2.69
LEZ 3	1.00	0.91	1.72	3.04	1.08	0.84	1.91	0.96	1.68	2.66
LEZ 4	0.97	0.97	1.78	4.32	1.13	1.08	1.80	0.86	1.83	2.70
LEZ 5	0.98	0.88	2.45	5.94	1.14	1.07	2.45	1.02	2.15	3.33
LEZ 6	1.06	0.83	3.68	12.95	1.29	0.92	2.51	1.05	2.41	6.65
LEZ 7	1.00	0.95	2.23	4.24	1.22	0.97	2.00	0.84	1.70	3.47
LEZ 8	1.03	0.91	3.00	5.92	1.26	1.06	2.33	1.12	2.54	4.47
LEZ 9	1.01	1.05	1.87	2.95	1.07	1.06	1.83	0.74	1.73	2.49
LEZ 10	0.99	0.88	1.68	2.96	1.08	0.90	1.86	0.94	1.94	2.47
LEZ 11	1.02	1.04	1.75	2.91	1.15	0.97	1.76	0.96	1.88	2.50
LEZ 12	1.02	1.02	1.70	1.91	1.07	1.03	1.86	0.95	1.84	2.46
LEZ 13	1.11	0.99	2.90	5.55	1.27	0.92	2.12	1.12	2.09	4.54
LEZ 14	1.06	1.01	1.96	2.83	1.11	1.02	1.87	0.94	1.84	2.67



Anexo Appendix

CHAPTER 3 SUPPLEMENTARY DATA

DATOS COMPLEMENTARIOS DEL CAPÍTULO 5

DATOS COMPLEMENTARIOS

Tabla A3.1.- Concentraciones de elementos mayoritarios (%), carbono y azufre total (TOT/C – S %), perdida por calcinación (LOI, %) y elementos traza (mg·kg⁻¹) de las muestras de sedimento analizadas en el sondeo de testificación profunda **CM-5**. **s.d.**, sin dato. En estas líneas 0-7.5m de profundidad

SONDEO CM-5														
Muestra Prof (cm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI	TOT/C	TOT/S	Suma
130	55.2	19.9	7.35	0.43	1.60	0.23	1.52	3.50	1.00	0.16	9.1	0.78	0.06	100
150	54.5	19.7	7.58	0.14	1.55	0.26	1.59	3.30	0.96	0.21	10.2	1.39	0.10	100
170	58.6	18.4	5.63	0.04	1.82	0.61	1.98	3.12	0.97	0.10	8.8	0.81	0.07	100
190	61.1	16.1	4.91	0.04	1.64	0.65	2.16	2.76	0.99	0.09	9.6	1.13	0.34	100
210	61.8	15.7	5.80	0.04	1.70	0.67	2.14	2.69	0.99	0.14	8.3	0.85	0.20	100
230	61.1	15.5	5.03	0.05	1.59	0.65	2.04	2.58	0.94	0.08	10.4	1.42	1.08	100
250	61.3	14.9	5.59	0.04	1.58	0.68	2.16	2.58	0.93	0.12	10.1	1.33	0.84	100
270	59.0	16.5	6.01	0.06	1.61	0.51	2.04	2.90	0.92	0.11	10.3	1.32	0.59	100
295	55.5	15.1	5.80	0.05	1.75	0.87	2.17	2.61	0.88	0.08	15.2	1.87	1.57	100
310	58.5	15.6	5.52	0.06	1.79	0.70	2.27	2.65	0.91	0.08	12.0	1.89	1.56	100
333	55.0	15.4	5.70	0.04	1.82	0.73	2.31	2.58	0.85	0.07	15.5	2.12	1.60	100
350	56.9	15.1	6.08	0.04	1.84	0.89	2.27	2.60	0.93	0.07	13.3	2.04	1.62	100
370	57.1	15.8	5.69	0.04	1.86	0.62	2.41	2.63	0.90	0.09	12.8	1.89	1.45	100
390	56.7	16.8	5.68	0.04	1.91	0.53	2.38	2.89	0.95	0.10	12.0	1.68	1.07	100
410	56.1	16.3	6.01	0.04	1.90	0.58	2.42	2.80	0.92	0.08	12.8	1.96	1.27	100
425	53.4	16.2	6.30	0.05	1.94	0.78	2.44	2.78	0.89	0.11	15.2	1.97	1.38	100
455	55.2	16.8	5.45	0.05	1.84	0.49	2.43	2.83	0.90	0.12	13.9	2.23	1.31	100
470	54.8	15.8	6.85	0.08	1.98	0.79	2.47	2.66	0.90	0.14	13.5	1.90	1.46	100
490	57.6	16.4	5.32	0.04	1.92	0.62	2.52	2.78	0.92	0.10	11.8	1.79	1.08	100
510	60.3	15.0	5.85	0.05	1.79	0.99	2.37	2.50	0.91	0.10	10.1	1.21	0.96	100
530	60.2	14.7	5.81	0.06	1.71	0.90	2.38	2.55	0.92	0.11	10.6	1.39	0.95	100
553	59.5	14.8	5.91	0.06	1.77	1.25	2.39	2.61	0.88	0.15	10.7	1.65	0.54	100
570	61.7	14.9	5.62	0.05	1.71	0.87	2.34	2.53	0.89	0.14	9.1	1.43	0.52	99.9
590	59.0	15.5	6.00	0.06	1.85	1.02	2.56	2.64	0.93	0.14	10.3	1.60	0.50	100
610	59.4	15.5	5.82	0.05	1.84	0.94	2.47	2.67	0.90	0.13	10.2	1.44	0.78	99.9
660	55.5	17.4	6.24	0.03	1.80	0.54	2.16	2.94	0.86	0.12	12.4	1.57	1.29	100
710	55.7	17.1	6.26	0.04	1.86	0.46	2.20	2.85	0.85	0.12	12.4	1.47	0.65	99.9

Tabla A3.1 (Continuación).- 7.5-53m de profundidad

SONDEO CM-5														
Muestra Prof (cm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI	TOT/C	TOT/S	Suma
790	55.0	17.1	6.88	0.06	2.02	0.61	2.30	2.94	0.85	0.15	12.1	1.71	0.91	100
820	56.2	16.5	6.53	0.04	1.96	1.08	2.34	2.78	0.86	0.12	11.5	1.61	0.89	99.9
870	57.4	16.7	6.30	0.04	1.95	0.64	2.18	2.82	0.86	0.13	11.0	1.56	0.55	100
930	56.2	16.6	6.05	0.04	1.93	1.60	2.16	2.78	0.85	0.12	11.7	1.86	1.03	100
970	56.3	16.5	6.34	0.04	1.89	1.04	2.30	2.74	0.84	0.12	11.9	1.60	0.92	100
1030	55.3	16.2	6.11	0.04	1.86	0.66	2.64	2.79	0.86	0.11	13.4	1.65	1.07	100
1080	54.6	17.0	6.43	0.05	2.06	1.07	2.36	2.85	0.86	0.13	12.4	1.77	1.04	99.9
1140	56.8	16.9	5.91	0.04	1.95	0.87	2.38	2.80	0.86	0.13	11.2	1.52	0.64	99.9
1190	56.7	16.7	6.34	0.04	1.82	0.92	2.23	2.81	0.90	0.13	11.4	1.45	0.78	100
1317	53.6	17.1	6.45	0.04	1.97	1.66	2.01	2.86	0.81	0.12	13.3	1.92	1.24	99.9
1585	52.8	17.6	6.68	0.04	1.96	1.59	1.89	2.92	0.79	0.12	13.7	1.65	1.35	100
1775	53.3	17.6	6.31	0.04	1.93	1.47	1.95	2.94	0.80	0.14	13.4	1.79	0.92	99.9
1970	55.2	18.2	6.66	0.05	1.88	0.79	1.81	3.01	0.85	0.12	11.3	1.38	0.63	99.9
2157	53.1	19.0	7.77	0.08	1.94	0.47	1.62	3.18	0.84	0.21	11.8	1.08	0.17	100
2338	56.0	18.4	7.11	0.10	1.81	0.56	1.69	3.03	0.88	0.17	10.2	0.91	0.11	99.9
2845	54.9	18.7	7.53	0.11	1.79	0.46	1.56	3.10	0.84	0.21	10.8	1.10	0.16	100
3120	56.9	18.5	6.99	0.06	1.70	0.40	1.52	3.19	0.90	0.17	9.6	0.88	0.09	100
3318	57.3	18.0	7.20	0.05	1.75	0.37	1.57	3.13	0.90	0.33	9.4	0.81	0.23	100
3535	51.2	16.3	11.10	0.08	1.80	0.74	1.44	2.81	0.81	0.18	13.5	1.35	1.18	100
3754	57.0	18.5	6.19	0.06	1.71	0.32	1.47	3.21	0.91	0.16	10.5	0.99	0.49	100
3934	60.6	17.4	5.54	0.04	1.64	0.23	1.47	2.90	0.96	0.11	9.0	0.86	0.42	99.9
4182	55.0	18.3	7.90	0.17	1.83	0.34	1.63	3.22	0.86	0.18	10.5	0.98	0.36	100
4390	57.0	18.5	7.43	0.08	1.77	0.49	1.61	3.24	0.92	0.14	8.7	0.92	0.13	99.9
4606	55.7	18.3	7.04	0.10	1.78	0.41	1.55	3.24	0.85	0.15	10.9	1.17	0.44	100
4730	67.9	16.2	4.45	0.04	1.35	0.07	1.39	2.81	0.83	0.06	4.9	0.14	0.03	100
4810	57.5	17.1	6.60	0.08	1.79	0.55	1.47	2.97	0.94	0.12	10.8	1.03	1.04	99.9
5300	57.8	17.6	5.46	0.03	1.75	0.53	2.28	2.95	0.87	0.10	10.6	1.40	0.64	100

Tabla A3.1 (Continuación).- Elementos traza, 0-7.5m de profundidad

Muestra Prof (cm)	SONDEO CM-5														
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Ba	Rb	Sr	V	Zr	Y	Cs
130	20.2	0.10	28.7	24.0	39.7	60.7	26.2	84.0	472	159	117	145	177	33.8	8.90
150	18.4	0.01	19.3	22.4	39.8	43.2	22.6	77.0	458	153	118	143	174	32.3	8.20
170	8.5	0.01	11.5	22.4	31.3	26.7	15.1	64.0	455	142	113	124	228	32.7	8.20
190	7.6	0.10	12.8	19.2	37.9	26.5	18.2	55.0	423	122	115	107	272	35.0	7.20
210	9.7	0.10	14.6	19.2	16.5	31.0	20.6	65.0	389	121	116	105	315	41.9	6.90
230	13.5	0.20	21.2	19.2	25.8	40.8	17.5	79.0	398	116	108	102	278	39.3	6.90
250	12.3	0.20	16.3	17.6	24.1	32.8	30.4	83.0	377	113	117	100	312	41.4	6.60
270	15.6	0.01	14.1	19.2	29.8	32.5	18.4	66.0	426	127	118	118	257	31.7	7.10
295	17.0	0.10	17.4	19.2	23.5	33.0	14.8	70.0	358	113	115	108	246	30.0	6.50
310	12.1	0.10	15.4	19.2	25.1	28.9	16.1	67.0	384	116	113	104	270	31.5	6.70
333	20.5	0.10	15.6	19.2	24.8	29.0	15.5	67.0	373	118	109	103	257	31.2	6.50
350	16.0	0.01	13.2	19.2	23.1	25.4	14.3	57.0	369	114	114	102	259	29.0	6.90
370	17.4	0.30	26.7	22.4	24.8	40.9	17.3	78.0	384	119	110	123	249	36.5	7.30
390	9.7	0.10	16.8	22.4	28.9	32.3	17.7	72.0	436	133	113	127	223	35.4	8.20
410	11.8	0.10	18.3	17.6	27.4	33.1	16.3	73.0	410	120	111	122	213	33.2	7.10
425	13.5	0.10	15.9	19.2	23.7	31.0	15.4	68.0	387	120	114	119	202	31.1	7.10
455	12.0	0.10	17.6	20.8	33.2	36.7	14.1	69.0	392	122	123	126	194	30.3	6.90
470	11.9	0.10	21.5	20.8	26.2	36.6	17.3	86.0	353	114	117	111	197	38.8	7.00
490	10.2	0.10	16.3	22.4	24.1	34.5	17.0	80.0	392	128	118	116	239	34.5	7.70
510	14.3	0.10	19.0	19.2	24.0	32.9	18.8	75.0	351	108	133	111	268	32.2	6.10
530	12.5	0.10	14.5	24.0	21.9	27.8	14.0	64.0	371	110	122	107	283	34.1	6.40
553	10.5	0.10	14.6	19.2	22.3	29.6	15.6	63.0	359	108	125	100	250	30.6	6.60
570	11.1	0.10	15.1	19.2	22.6	29.2	14.1	66.0	374	112	121	105	258	32.9	6.50
590	12.6	0.10	14.9	20.8	22.2	27.9	14.8	65.0	392	113	134	108	285	32.1	6.70
610	15.7	0.10	15.2	20.8	23.3	29.6	14.9	67.0	374	110	117	106	248	30.7	6.90
660	15.8	0.10	14.6	24.0	24.5	31.3	17.9	69.0	399	133	100	124	192	32.3	8.50
710	17.5	0.10	13.6	20.8	24.5	30.2	16.9	66.0	390	125	106	122	192	29.9	8.00

Tabla A3.1 (Continuación).- Elementos traza, 7.5-53m de profundidad

Muestra Prof (cm)	SONDEO CM-5														
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Ba	Rb	Sr	V	Zr	Y	Cs
790	21.8	0.10	15.7	22.4	24.8	33.0	18.2	71.0	399	132	116	125	194	31.9	8.10
820	16.9	0.10	14.3	20.8	23.7	27.8	17.3	66.0	384	116	125	117	196	30.7	7.80
870	14.8	0.10	14.8	24.0	26.0	30.6	18.8	69.0	379	125	113	115	206	32.2	8.00
930	19.8	0.10	16.4	24.0	24.3	29.9	17.9	67.0	408	126	144	122	218	30.2	8.50
970	16.4	0.10	15.3	20.8	23.7	28.4	17.4	67.0	389	122	133	120	200	30.6	7.80
1030	16.8	0.10	14.6	20.8	25.2	28.9	22.5	65.0	397	123	111	114	205	29.6	7.60
1080	14.8	0.01	15.7	20.8	25.7	30.8	17.9	70.0	402	127	136	123	202	31.2	8.20
1140	14.2	0.10	14.3	22.4	24.8	30.2	17.7	66.0	404	126	126	119	205	30.7	7.90
1190	16.2	0.01	12.0	22.4	25.2	24.9	18.3	61.0	412	127	118	120	216	29.4	7.40
1317	15.1	0.10	14.5	24.0	25.3	30.4	18.7	70.0	373	123	133	115	174	28.7	8.40
1585	17.2	0.10	13.8	22.4	24.4	29.7	18.7	67.0	377	125	127	120	185	27.8	8.50
1775	15.3	0.10	13.4	22.4	23.6	30.3	19.1	68.0	373	127	125	122	171	27.8	8.40
1970	16.5	0.10	15.8	22.4	25.9	32.5	19.0	73.0	396	131	116	124	177	28.9	8.10
2157	11.7	0.10	17.5	24.0	26.4	32.8	21.1	81.0	452	144	108	133	167	30.2	9.50
2338	9.9	0.10	17.0	22.4	26.6	31.9	18.9	74.0	397	126	105	115	176	29.6	8.10
2845	11.0	0.01	17.0	24.0	26.5	34.6	18.9	74.0	470	145	111	127	185	31.8	9.30
3120	9.2	0.10	16.4	24.0	28.2	31.5	20.7	77.0	473	145	114	131	205	34.4	9.00
3318	20.3	0.10	17.3	24.0	29.5	33.6	19.3	78.0	453	138	106	124	209	32.8	8.00
3535	19.4	0.10	15.4	20.8	25.8	30.3	18.1	73.0	416	124	111	113	179	29.8	7.70
3754	18.0	0.10	15.8	24.0	27.1	32.7	20.5	80.0	449	143	102	130	209	33.9	8.80
3934	24.7	0.10	17.5	25.6	31.2	35.8	16.3	76.0	426	133	106	124	217	31.8	7.50
4182	13.8	0.10	18.1	25.6	28.4	36.6	20.0	83.0	457	142	107	136	183	32.2	8.40
4390	18.7	0.01	17.1	24.0	31.0	34.5	18.1	80.0	477	144	113	137	207	34.1	8.00
4606	17.3	0.10	16.9	24.0	28.5	32.2	19.5	75.0	475	144	112	136	199	32.4	8.80
4730	1.0	0.01	12.5	24.0	34.7	40.5	13.9	83.0	381	118	93	131	165	25.6	5.10
4810	15.4	0.10	17.6	22.4	30.4	37.2	18.3	83.0	435	125	103	122	206	32.9	6.90
5300	18.2	0.01	12.1	24.0	26.6	27.9	15.8	61.0	410	131	110	132	205	29.6	7.80

Tabla A3.2.- Concentraciones de elementos mayoritarios (%), carbono y azufre total (TOT/C – S %), perdida por calcinación (LOI, %) y elementos traza (mg·kg⁻¹) de las muestras de sedimento analizadas en el sondeo de testificación profunda **CM-6**. s.d, sin dato. En estas líneas 0-7m de profundidad

SONDEO CM-6														
Muestra Prof (cm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI	TOT/C	TOT/S	Suma
65	54.5	18.3	7.26	0.17	2.03	0.64	2.47	3.10	0.12	1.02	10.4	0.77	0.08	100
95	59.4	16.0	5.94	0.07	1.83	0.86	2.99	2.66	0.12	1.07	9.00	1.13	0.08	100
115	55.5	17.7	6.95	0.06	2.02	0.71	2.83	2.93	0.15	1.05	9.90	0.70	0.10	99.9
125	50.8	19.0	7.72	0.05	2.14	0.55	2.86	3.17	0.17	0.96	12.6	1.00	0.14	100
140	34.5	12.0	2.64	0.03	1.98	0.76	6.55	2.03	0.08	0.73	38.6	13.8	0.95	99.9
160	50.7	13.5	5.52	0.06	1.95	1.15	4.49	2.17	0.08	0.89	19.4	5.14	1.68	99.9
180	60.9	12.1	4.53	0.06	1.69	1.32	3.99	2.04	0.06	0.84	12.4	2.35	1.26	100
200	49.7	13.5	5.75	0.07	1.93	0.98	4.57	2.20	0.07	0.87	20.3	4.98	2.03	99.9
220	56.6	14.0	5.44	0.05	1.91	1.32	4.10	2.28	0.07	0.96	13.3	2.42	1.20	100
290	56.4	13.4	5.28	0.06	1.87	1.22	4.00	2.22	0.07	0.90	14.5	2.93	1.41	100
310	54.5	13.1	5.38	0.08	2.15	1.65	4.13	2.12	0.07	0.87	16.0	3.63	1.62	100
330	59.6	12.6	5.03	0.07	1.94	1.59	3.90	2.06	0.07	0.85	12.3	1.94	1.28	100
351	63.0	11.1	4.26	0.07	1.74	2.02	3.88	1.84	0.08	0.92	11.1	2.21	1.11	100
370	59.4	12.1	4.86	0.07	1.93	1.86	4.01	1.99	0.07	0.92	12.7	2.69	1.30	99.9
390	59.9	12.4	4.65	0.07	1.79	1.56	3.75	2.13	0.07	0.80	12.9	2.76	1.36	100
410	65.6	10.6	3.52	0.06	1.39	2.82	3.25	2.02	0.05	0.64	10.1	1.87	1.04	100
430	60.1	11.0	3.87	0.07	1.56	2.70	3.47	2.03	0.07	0.65	14.3	3.49	1.17	99.9
450	51.4	14.2	5.70	0.05	2.10	1.27	3.98	2.42	0.08	0.84	17.9	4.38	1.46	99.9
571	64.6	11.9	4.41	0.06	1.56	1.88	3.08	2.01	0.07	0.91	9.60	2.01	0.86	100
590	58.9	11.6	4.39	0.06	1.72	2.19	3.44	2.09	0.07	0.71	14.8	3.96	1.26	100
610	62.4	11.9	4.39	0.08	1.67	2.04	3.11	2.05	0.11	0.83	11.4	3.03	0.76	100
630	58.6	12.5	4.61	0.07	1.80	1.86	3.40	2.10	0.10	0.81	14.2	3.92	0.92	100
650	69.3	11.0	3.73	0.07	1.39	2.49	2.74	1.92	0.08	0.74	6.60	1.25	0.32	100
680	74.3	10.1	3.44	0.04	1.05	1.69	1.98	2.06	0.06	0.56	4.60	0.75	0.58	99.9
700	66.4	10.7	3.58	0.05	1.34	1.79	2.67	1.96	0.08	0.60	10.8	3.20	0.79	99.9

Tabla A3.2 (Continuación).- 13-63m de profundidad

SONDEO CM-6														
Muestra cm (prof)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI	TOT/C	TOT/S	Suma
1310	75.7	7.1	2.57	0.04	0.67	4.47	1.44	1.37	0.05	0.32	6.20	1.21	0.48	99.9
1500	60.3	16.3	4.80	0.06	1.82	1.09	2.15	2.75	0.10	0.88	9.80	1.57	0.34	100
1700	58.1	15.0	5.30	0.05	1.66	2.43	1.93	2.55	0.08	0.74	12.2	2.56	1.23	100
1900	57.3	15.2	5.59	0.05	1.75	2.18	1.85	2.54	0.12	0.76	12.6	2.94	1.12	100
2100	61.7	14.1	5.43	0.05	1.61	1.42	1.96	2.34	0.08	0.81	10.4	2.07	1.36	99.9
2300	56.5	15.4	6.01	0.05	1.64	1.73	1.99	2.52	0.09	0.78	13.3	2.50	1.57	100
2490	52.6	19.6	7.03	0.06	2.04	0.52	1.81	3.33	0.20	0.86	12.0	1.15	0.39	100
2700	54.1	19.4	6.23	0.05	1.90	0.37	1.86	3.29	0.21	0.88	11.8	1.57	0.34	100
2900	52.1	19.2	7.74	0.04	1.76	0.25	1.70	3.26	0.11	0.82	13.1	1.35	1.17	100
3100	52.5	19.9	7.60	0.07	1.89	0.43	1.62	3.32	0.20	0.85	11.7	1.45	0.17	100
3300	54.3	18.6	8.17	0.11	1.79	0.50	1.66	3.13	0.23	0.88	10.7	1.55	0.16	100
3560	54.7	19.5	7.20	0.06	1.85	0.37	1.62	3.42	0.20	0.90	10.2	1.18	0.16	100
3700	54.6	19.2	7.34	0.06	1.75	0.38	1.56	3.24	0.28	0.88	10.7	1.32	0.16	100
3900	58.4	18.7	5.46	0.04	1.72	0.31	1.72	3.19	0.10	0.90	9.50	1.22	0.16	100
4100	54.8	17.8	8.22	0.10	1.78	0.53	1.62	3.04	0.21	0.88	11.0	1.72	0.30	100
4300	67.1	14.7	4.70	0.04	1.34	0.54	1.88	2.56	0.12	0.95	6.00	0.62	0.13	100
4560	61.0	17.0	6.25	0.06	1.64	0.58	1.86	2.96	0.14	0.95	7.60	0.83	0.18	100
4700	58.1	18.0	7.10	0.08	1.80	0.53	1.77	3.19	0.13	0.98	8.40	0.88	0.14	100
4800	57.8	18.5	6.32	0.04	1.82	0.48	1.73	3.27	0.15	0.98	9.00	1.15	0.25	100
5100	59.2	18.7	5.19	0.04	1.82	0.44	1.75	3.28	0.11	0.98	8.50	0.97	0.22	100
5301	66.0	14.3	5.19	0.06	1.46	0.71	1.89	2.54	0.16	1.01	6.60	0.76	0.33	100
5500	57.9	17.7	6.96	0.06	1.63	0.53	1.54	2.99	0.17	0.90	9.60	1.12	0.14	100
5700	56.1	18.3	7.79	0.07	1.84	0.53	1.65	3.33	0.20	0.93	9.20	1.02	0.44	100
6100	59.0	17.3	6.05	0.07	1.67	0.71	1.69	2.99	0.11	1.00	9.40	1.07	0.69	100
6300	58.6	17.3	6.18	0.06	1.82	0.80	1.64	2.85	0.13	1.01	9.70	1.10	0.83	100

Tabla A3.2 (Continuación).- Elementos traza, 0-7m de profundidad

Muestra Prof (cm)	SONDEO CM-6														
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Ba	Rb	Sr	V	Zr	Y	Cs
65	16.4	0.01	39.4	25.6	30.8	39.4	41.3	80.0	449	137	109	149	186	35.9	7.10
95	13.2	0.01	15.1	24.0	31.3	32.9	28.6	77.0	456	107	129	122	238	33.3	5.70
115	16.7	s.d	14.4	24.0	31.9	29.9	26.7	72.0	482	131	120	141	207	34.3	7.10
125	17.9	0.01	14.6	27.2	31.9	32.1	20.4	72.0	477	150	103	156	167	29.6	8.40
140	16.7	0.60	8.5	19.2	54.1	26.7	18.6	36.0	325	86	129	129	164	41.6	4.00
160	15.6	0.30	16.2	20.8	29.2	31.5	27.2	70.0	316	87	127	100	217	29.7	4.60
180	12.6	0.10	12.5	16.0	19.2	21.0	21.2	49.0	303	78	133	85	241	25.5	3.90
200	14.7	0.20	18.1	19.2	30.1	32.6	29.0	71.0	330	92	122	107	210	31.5	4.90
220	12.3	0.10	15.4	19.2	25.8	27.1	26.3	62.0	353	92	132	103	252	30.8	4.90
290	12.7	0.10	15.1	17.6	25.3	26.7	23.9	61.0	345	93	135	101	236	30.3	4.90
310	12.9	0.10	16.0	19.2	25.1	27.8	20.2	58.0	319	85	147	108	217	29.3	4.00
330	10.6	0.10	13.9	19.2	18.7	22.2	16.9	51.0	307	84	141	91	271	28.9	4.30
351	9.7	0.10	12.9	16.0	14.6	17.8	15.1	40.0	292	72	159	88	368	30.6	3.40
370	11.8	0.10	14.0	16.0	18.8	21.9	16.3	48.0	305	76	149	104	285	27.6	3.60
390	10.6	0.10	14.2	16.0	19.8	22.9	14.9	51.0	328	86	146	90	202	25.4	4.30
410	10.7	0.01	10.6	12.8	12.5	16.4	13.2	38.0	303	74	191	68	200	19.8	3.30
430	13.6	0.10	12.2	14.4	16.4	20.0	16.8	45.0	277	76	184	69	174	20.4	3.60
450	10.9	0.10	16.9	19.2	28.1	29.8	20.9	63.0	342	102	141	111	196	28.0	5.20
571	9.8	0.10	12.6	14.4	15.1	19.4	18.8	45.0	324	80	163	94	342	26.4	3.70
590	13.8	0.10	14.3	14.4	17.4	21.6	17.2	47.0	297	80	166	83	190	22.2	3.70
610	9.8	s.d	13.1	16.0	16.9	20.7	15.3	46.0	323	79	173	90	249	25.6	3.90
630	11.7	0.10	14.7	16.0	19.4	23.0	19.4	51.0	314	79	159	87	215	25.7	4.10
650	4.6	s.d	10.9	11.2	9.7	15.9	11.2	37.0	296	71	176	78	259	22.6	3.00
680	7.2	s.d	9.5	11.2	11.9	17.0	13.0	37.0	315	76	147	63	178	15.7	3.20
700	9.5	0.10	11.4	14.4	15.2	17.7	13.9	41.0	316	76	157	88	162	20.2	3.40

Tabla A3.2 (Continuación).- Elementos traza, 13-63m de profundidad

SONDEO CM-6															
Muestra cm (prof)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Ba	Rb	Sr	V	Zr	Y	Cs
1310	9.3	0.01	6.5	6.4	11.6	11.7	13.9	29.0	244	50	216	36	97	11.4	2.00
1500	11.8	0.10	16.5	20.8	26.6	33.8	16.9	74.0	423	120	138	123	197	27.0	7.00
1700	19.2	0.10	13.3	17.6	21.5	30.3	15.9	65.0	344	108	178	107	180	25.5	6.50
1900	16.4	0.10	13.4	17.6	23.3	32.1	15.5	65.0	358	112	173	108	207	30.1	6.70
2100	14.7	0.10	13.4	17.6	21.2	26.7	13.5	62.0	366	105	139	98	199	25.2	5.90
2300	19.1	0.10	12.9	19.2	20.8	24.9	15.8	60.0	379	113	143	119	227	28.5	6.70
2490	22.2	0.01	18.3	25.6	27.6	34.7	21.5	79.0	478	154	111	147	174	34.3	9.90
2700	20.8	0.10	18.4	24.0	27.9	34.8	21.7	82.0	477	148	107	142	190	33.2	9.10
2900	36.9	0.10	13.8	24.0	28.3	31.1	21.0	77.0	472	154	102	140	181	34.4	9.40
3100	15.2	0.01	19.1	24.0	30.7	35.0	22.0	80.0	512	153	110	141	182	33.9	9.60
3300	14.5	0.10	17.1	22.4	31.2	34.5	20.7	80.0	491	144	119	135	201	34.6	8.40
3560	13.1	0.01	18.1	24.0	30.7	35.9	21.7	87.0	513	151	116	145	206	36.1	8.90
3700	15.5	0.10	17.3	27.2	29.9	33.1	21.1	80.0	518	151	112	137	206	35.2	8.90
3900	16.7	0.10	16.0	24.0	32.0	34.9	20.2	84.0	465	144	116	138	230	35.7	8.30
4100	22.8	0.10	17.1	22.4	32.3	33.2	20.5	81.0	479	134	120	136	220	36.9	8.10
4300	17.5	0.10	14.1	16.0	23.0	27.1	14.0	64.0	409	111	111	96	325	34.7	5.70
4560	13.3	0.10	15.8	20.8	27.7	32.2	16.6	75.0	496	131	123	124	247	36.1	7.10
4700	11.0	0.10	17.5	20.8	30.6	33.9	18.1	79.0	495	144	121	132	231	36.3	7.70
4800	16.8	0.10	19.0	24.0	31.3	35.7	20.1	84.0	521	147	117	139	222	36.8	8.20
5100	11.7	0.10	18.3	25.6	31.1	36.2	19.4	84.0	519	143	113	135	227	36.8	8.20
5301	15.5	0.10	15.0	19.2	23.3	28.2	14.8	65.0	436	107	117	97	339	36.1	6.00
5500	7.7	0.10	17.0	20.8	30.2	33.2	17.7	74.0	482	137	126	130	235	36.5	7.30
5700	13.1	0.10	17.5	22.4	29.7	34.7	18.3	76.0	537	145	120	132	205	35.9	8.00
6100	16.7	0.10	16.0	20.8	29.0	32.5	16.6	72.0	471	123	114	123	244	34.2	6.70
6300	20.3	0.10	16.5	20.8	31.4	34.4	18.7	82.0	498	132	124	127	223	34.1	7.40

Tabla A3.3.- Factores de enriquecimiento (FE) de los principales metales asociados a la contaminación por DAM en el estuario del Guadiana y otros elementos de origen natural. * (Valores superficiales obtenidos por Delgado et al., 2010; Capítulo 2). En estas líneas **Sondeo CM-5** (0-7m de profundidad)

Muestra Prof (cm)	SONDEO CM-5																	
	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Ba	Rb	Sr	V	Zr	Y	Cs
<i>0*</i>	1.00	1.02		1.77	1.94	1.08	0.96	1.86	0.92	1.84	2.47							
111	0.97	1.68	1.01	1.03	0.11	1.24	0.93	1.36	1.30	1.64	1.04	0.94	1.08	0.93	1.06	0.80	0.94	0.96
130	0.96	6.07	1.05	1.06	1.14	1.61	0.94	1.30	1.70	1.22	1.01	0.96	1.05	0.94	1.02	0.81	0.94	0.96
150	1.00	2.00	1.02	0.97	0.11	1.09	0.89	1.31	1.22	1.06	0.93	0.94	1.02	0.96	1.02	0.80	0.91	0.89
170	0.80	0.61	1.11	0.48	0.12	0.70	0.95	1.11	0.81	0.76	0.83	1.00	1.02	0.99	0.95	1.13	0.99	0.96
190	0.79	0.70	1.29	0.49	1.41	0.89	0.93	1.54	0.92	1.05	0.82	1.06	1.00	1.15	0.94	1.53	1.21	0.96
210	0.96	0.72	1.32	0.64	1.44	1.04	0.95	0.69	1.10	1.21	0.99	1.00	1.02	1.19	0.94	1.82	1.49	0.95
230	0.84	0.91	1.27	0.90	2.92	1.52	0.96	1.08	1.47	1.04	1.21	1.03	0.98	1.12	0.92	1.62	1.41	0.95
250	0.97	0.75	1.31	0.86	3.04	1.22	0.92	1.05	1.23	1.88	1.33	1.02	1.00	1.27	0.94	1.90	1.54	0.95
270	0.95	1.02	1.17	0.98	0.14	0.95	0.91	1.17	1.10	1.03	0.95	1.04	1.01	1.15	1.00	1.41	1.07	0.92
295	1.00	0.93	1.22	1.17	1.50	1.29	0.99	1.01	1.22	0.90	1.10	0.96	0.98	1.22	1.00	1.48	1.10	0.92
310	0.92	1.08	1.23	0.81	1.46	1.11	0.96	1.05	1.04	0.96	1.03	1.00	0.98	1.17	0.94	1.57	1.13	0.93
333	0.96	0.73	1.15	1.38	1.47	1.13	0.97	1.05	1.05	0.93	1.04	0.98	1.00	1.13	0.94	1.51	1.12	0.91
350	1.05	0.74	1.29	1.10	0.15	0.97	0.99	1.00	0.94	0.87	0.90	0.99	0.99	1.22	0.95	1.56	1.07	0.98
370	0.93	0.71	1.19	1.14	4.29	1.88	1.10	1.02	1.44	1.01	1.17	0.98	0.99	1.12	1.09	1.43	1.28	0.99
390	0.88	0.67	1.18	0.60	1.35	1.11	1.04	1.12	1.07	0.97	1.02	1.04	1.04	1.08	1.06	1.20	1.17	1.05
410	0.96	0.69	1.18	0.75	1.39	1.25	0.84	1.09	1.13	0.92	1.07	1.01	0.96	1.09	1.05	1.18	1.13	0.94
425	1.01	0.87	1.15	0.87	1.40	1.10	0.93	0.96	1.07	0.88	1.00	0.97	0.98	1.13	1.04	1.13	1.07	0.94
455	0.84	0.84	1.12	0.74	1.35	1.17	0.97	1.29	1.22	0.77	0.98	0.94	0.95	1.18	1.05	1.05	1.00	0.88
470	1.13	1.43	1.20	0.79	1.44	1.52	1.03	1.08	1.30	1.01	1.30	0.90	0.95	1.20	0.99	1.14	1.37	0.96
490	0.85	0.69	1.18	0.65	1.38	1.11	1.07	0.96	1.18	0.96	1.17	0.97	1.02	1.16	1.00	1.33	1.17	1.01
510	1.01	0.94	1.27	0.99	1.51	1.41	1.00	1.04	1.22	1.16	1.19	0.94	0.94	1.42	1.04	1.62	1.19	0.87
530	1.03	1.15	1.31	0.88	1.54	1.10	1.27	0.97	1.05	0.88	1.04	1.02	0.99	1.33	1.02	1.74	1.29	0.93
553	1.04	1.14	1.24	0.74	1.53	1.10	1.01	0.98	1.12	0.97	1.01	0.98	0.96	1.35	0.95	1.53	1.15	0.96
570	0.98	0.94	1.25	0.77	1.52	1.13	1.00	0.99	1.09	0.87	1.05	1.01	0.98	1.31	0.99	1.57	1.23	0.94
590	1.01	1.09	1.26	0.85	1.46	1.07	1.05	0.93	1.00	0.88	1.00	1.02	0.96	1.39	0.98	1.67	1.15	0.93
610	0.98	0.91	1.22	1.06	1.47	1.10	1.05	0.98	1.07	0.89	1.03	0.98	0.94	1.22	0.96	1.45	1.11	0.96
660	0.93	0.48	1.04	0.95	1.30	0.94	1.08	0.92	1.00	0.95	0.95	0.93	1.01	0.92	1.00	1.00	1.03	1.05

Tabla A3.3 (Continuación).- Sondeo CM-5 (7-53m de profundidad)

SONDEO CM-5																		
Muestra Prof (cm)	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Ba	Rb	Sr	V	Zr	Y	Cs
710	0.95	0.66	1.04	1.06	1.32	0.89	0.95	0.93	0.99	0.91	0.92	0.92	0.96	0.99	1.00	1.02	0.97	1.00
790	1.04	0.98	1.04	1.32	1.32	1.02	1.02	0.94	1.08	0.98	0.99	0.94	1.01	1.09	1.03	1.03	1.04	1.02
820	1.03	0.68	1.09	1.07	1.37	0.97	0.99	0.94	0.94	0.97	0.96	0.94	0.93	1.22	1.00	1.08	1.04	1.02
870	0.98	0.67	1.08	0.92	1.36	0.99	1.12	1.01	1.02	1.04	0.99	0.92	0.98	1.09	0.97	1.12	1.07	1.03
930	0.95	0.68	1.07	1.24	1.37	1.10	1.13	0.95	1.01	1.00	0.96	0.99	0.99	1.40	1.03	1.19	1.01	1.10
970	1.00	0.68	1.07	1.04	1.37	1.04	0.99	0.94	0.96	0.98	0.97	0.95	0.98	1.29	1.02	1.10	1.03	1.02
1030	0.98	0.69	1.11	1.08	1.40	1.00	1.00	1.01	0.99	1.28	0.96	0.99	0.99	1.10	0.99	1.15	1.01	1.01
1080	0.98	0.83	1.06	0.91	0.13	1.03	0.95	0.98	1.01	0.97	0.98	0.95	0.98	1.28	1.02	1.08	1.02	1.04
1140	0.91	0.67	1.07	0.88	1.34	0.95	1.03	0.96	1.00	0.97	0.93	0.96	0.98	1.20	0.99	1.10	1.01	1.01
1190	0.99	0.67	1.13	1.01	0.14	0.80	1.05	0.98	0.83	1.01	0.87	1.00	1.00	1.13	1.01	1.17	0.98	0.95
1317	0.98	0.66	0.99	0.92	1.33	0.95	1.10	0.97	0.99	1.01	0.98	0.88	0.95	1.25	0.95	0.92	0.93	1.06
1585	0.99	0.64	0.94	1.02	1.29	0.88	1.00	0.91	0.94	0.98	0.91	0.87	0.93	1.16	0.96	0.96	0.88	1.04
1775	0.93	0.64	0.95	0.90	1.29	0.85	0.99	0.87	0.96	1.00	0.92	0.86	0.95	1.15	0.97	0.88	0.88	1.03
1970	0.95	0.77	0.98	0.94	1.24	0.97	0.96	0.93	1.00	0.97	0.96	0.88	0.95	1.03	0.96	0.88	0.88	0.96
2157	1.06	1.18	0.93	0.64	1.19	1.03	0.98	0.90	0.96	1.02	1.02	0.96	1.00	0.92	0.98	0.79	0.88	1.07
2338	1.01	1.53	1.00	0.56	1.23	1.03	0.95	0.94	0.97	0.95	0.96	0.87	0.90	0.92	0.88	0.87	0.90	0.95
2845	1.05	1.66	0.94	0.61	0.12	1.02	1.00	0.92	1.03	0.94	0.95	1.02	1.02	0.96	0.96	0.90	0.95	1.07
3120	0.98	0.91	1.02	0.52	1.22	0.99	1.01	0.99	0.95	1.03	0.99	1.03	1.03	0.99	0.99	1.00	1.03	1.04
3318	1.04	0.78	1.04	1.17	1.26	1.07	1.04	1.07	1.04	0.99	1.03	1.01	1.00	0.95	0.97	1.05	1.01	0.95
3535	1.77	1.38	1.04	1.24	1.39	1.05	0.99	1.03	1.04	1.02	1.07	1.03	0.99	1.09	0.97	1.00	1.01	1.01
3754	0.87	0.91	1.03	1.01	1.22	0.95	1.01	0.95	0.99	1.02	1.03	0.98	1.01	0.89	0.99	1.02	1.02	1.02
3934	0.83	0.65	1.15	1.48	1.30	1.12	1.15	1.17	1.15	0.86	1.04	0.99	1.00	0.98	1.00	1.13	1.02	0.93
4182	1.12	2.61	0.98	0.78	1.24	1.10	1.09	1.01	1.12	1.01	1.08	1.01	1.02	0.94	1.04	0.90	0.98	0.98
4390	1.05	1.22	1.04	1.05	0.12	1.03	1.01	1.09	1.04	0.90	1.03	1.04	1.02	0.98	1.04	1.02	1.03	0.93
4606	1.00	1.54	0.97	0.98	1.24	1.03	1.02	1.01	0.98	0.98	0.98	1.05	1.03	0.98	1.05	0.99	0.98	1.03
4730	0.71	0.69	1.07	0.06	0.14	0.86	1.15	1.39	1.39	0.79	1.22	0.95	0.95	0.92	1.14	0.92	0.88	0.68
4810	1.01	1.32	1.15	0.94	1.33	1.15	1.02	1.16	1.22	0.99	1.16	1.03	0.96	0.97	1.00	1.09	1.07	0.87
5300	0.81	0.48	1.03	1.08	0.13	0.77	1.06	0.98	0.88	0.83	0.83	0.94	0.98	1.00	1.05	1.06	0.93	0.95

Tabla A3.3 (Continuación).- Sondeo CM-6 (0-7m de profundidad)

SONDEO CM-6																		
Muestra Prof (cm)	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Ba	Rb	Sr	V	Zr	Y	Cs
<i>0*</i>	<i>1.00</i>	<i>1.02</i>		<i>1.77</i>	<i>1.94</i>	<i>1.08</i>	<i>0.96</i>	<i>1.86</i>	<i>0.92</i>	<i>1.84</i>	<i>2.47</i>							
65	1.03	2.61	1.17	0.93	0.12	2.41	1.09	1.10	1.20	2.09	1.04	0.99	0.99	0.96	1.15	0.92	1.09	0.83
95	0.97	1.23	1.40	0.86	0.14	1.05	1.17	1.27	1.15	1.65	1.15	1.15	0.87	1.30	1.07	1.35	1.16	0.77
115	1.02	0.95	1.24	0.98	-	0.91	1.06	1.17	0.94	1.39	0.97	1.10	0.97	1.09	1.12	1.06	1.08	0.86
125	1.06	0.74	1.06	0.98	0.12	0.86	1.12	1.10	0.95	0.99	0.91	1.01	1.04	0.87	1.16	0.80	0.87	0.95
140	0.57	0.70	1.27	1.45	11.3	0.79	1.25	2.94	1.24	1.43	0.72	1.09	0.94	1.73	1.51	1.24	1.93	0.72
160	1.07	1.25	1.38	1.20	5.04	1.34	1.20	1.41	1.31	1.86	1.24	0.95	0.85	1.52	1.04	1.46	1.23	0.73
180	0.97	1.39	1.45	1.08	1.87	1.15	1.03	1.03	0.97	1.61	0.96	1.01	0.84	1.77	0.98	1.80	1.17	0.69
200	1.11	1.46	1.35	1.14	3.36	1.50	1.11	1.45	1.35	1.99	1.26	0.99	0.90	1.46	1.12	1.41	1.30	0.78
220	1.01	1.01	1.44	0.92	1.62	1.23	1.07	1.20	1.08	1.74	1.06	1.02	0.86	1.52	1.04	1.63	1.23	0.75
290	1.02	1.26	1.40	0.98	1.69	1.26	1.02	1.23	1.11	1.64	1.08	1.04	0.91	1.61	1.06	1.60	1.25	0.78
310	1.07	1.72	1.39	1.03	1.73	1.36	1.14	1.25	1.19	1.43	1.06	0.98	0.85	1.80	1.16	1.50	1.24	0.66
330	1.04	1.57	1.42	0.88	1.80	1.23	1.19	0.97	0.99	1.24	0.97	0.99	0.88	1.81	1.02	1.96	1.28	0.74
351	1.00	1.77	1.74	0.91	2.04	1.30	1.12	0.86	0.90	1.26	0.86	1.06	0.85	2.30	1.11	3.01	1.53	0.66
370	1.05	1.63	1.60	1.02	1.88	1.30	1.04	1.02	1.01	1.25	0.95	1.02	0.82	1.99	1.21	2.14	1.27	0.64
390	0.98	1.59	1.35	0.89	1.83	1.28	1.01	1.04	1.03	1.11	0.98	1.07	0.91	1.89	1.02	1.48	1.14	0.75
410	0.86	1.59	1.27	1.05	0.21	1.12	0.94	0.77	0.86	1.15	0.86	1.15	0.92	2.90	0.90	1.71	1.04	0.67
430	0.91	1.79	1.24	1.28	2.05	1.24	1.02	0.97	1.01	1.41	0.97	1.02	0.90	2.68	0.88	1.43	1.03	0.70
450	1.05	0.99	1.24	0.80	1.60	1.33	1.06	1.29	1.18	1.36	1.06	0.97	0.95	1.60	1.10	1.25	1.10	0.79
571	0.97	1.42	1.61	0.86	1.91	1.19	0.95	0.83	0.91	1.46	0.90	1.10	0.88	2.21	1.11	2.62	1.24	0.67
590	0.99	1.46	1.28	1.24	1.96	1.38	0.97	0.98	1.04	1.37	0.97	1.04	0.91	2.30	1.01	1.49	1.07	0.69
610	0.96	1.89	1.46	0.86	-	1.23	1.05	0.93	0.97	1.19	0.92	1.10	0.87	2.33	1.06	1.90	1.20	0.70
630	0.96	1.58	1.36	0.98	1.82	1.32	1.00	1.01	1.03	1.44	0.98	1.02	0.84	2.05	0.98	1.57	1.15	0.71
650	0.88	1.79	1.41	0.44	-	1.11	0.80	0.58	0.81	0.94	0.80	1.09	0.85	2.58	1.00	2.14	1.15	0.59
680	0.89	1.11	1.16	0.74	-	1.05	0.87	0.77	0.94	1.19	0.87	1.26	0.99	2.34	0.88	1.60	0.86	0.68

Tabla A3.3 (Continuación).- Sondeo CM-5 (7-63m de profundidad)

SONDEO CM-6																		
Muestra Prof (cm)	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Ba	Rb	Sr	V	Zr	Y	Cs
700	0.87	1.32	1.18	0.93	2.12	1.19	1.05	0.93	0.93	1.20	0.92	1.19	0.93	2.37	1.16	1.38	1.05	0.69
1310	0.94	1.59	0.95	1.37	0.32	1.02	0.70	1.07	0.92	1.81	0.98	1.39	0.92	4.89	0.71	1.23	0.89	0.61
1500	0.77	1.04	1.13	0.76	1.39	1.13	1.00	1.07	1.16	0.96	1.09	1.05	0.97	1.37	1.06	1.10	0.92	0.92
1700	0.92	0.94	1.03	1.33	1.51	0.99	0.91	0.93	1.13	0.98	1.03	0.92	0.94	1.90	1.00	1.09	0.94	0.93
1900	0.96	0.93	1.05	1.12	1.49	0.99	0.90	1.00	1.18	0.94	1.02	0.95	0.97	1.83	1.00	1.23	1.10	0.95
2100	1.00	1.00	1.20	1.09	1.61	1.06	0.98	0.98	1.06	0.89	1.05	1.05	0.98	1.59	0.98	1.28	1.00	0.90
2300	1.01	0.91	1.06	1.29	1.47	0.93	0.97	0.88	0.90	0.95	0.93	0.99	0.96	1.49	1.08	1.33	1.03	0.93
2490	0.93	0.86	0.92	1.18	0.12	1.04	1.02	0.92	0.99	1.02	0.96	0.99	1.04	0.91	1.06	0.81	0.98	1.09
2700	0.84	0.73	0.95	1.12	1.17	1.06	0.97	0.94	1.00	1.04	1.01	1.00	1.00	0.89	1.03	0.89	0.95	1.01
2900	1.05	0.59	0.90	2.01	1.18	0.80	0.98	0.96	0.91	1.01	0.96	1.00	1.06	0.85	1.03	0.86	1.00	1.05
3100	1.00	0.99	0.90	0.80	0.11	1.07	0.94	1.01	0.98	1.02	0.96	1.04	1.01	0.89	1.00	0.83	0.95	1.04
3300	1.14	1.66	0.99	0.81	1.22	1.03	0.94	1.09	1.04	1.03	1.03	1.07	1.02	1.03	1.02	0.98	1.04	0.97
3560	0.96	0.87	0.97	0.70	0.12	1.04	0.96	1.03	1.03	1.03	1.06	1.06	1.02	0.95	1.05	0.96	1.03	0.98
3700	0.99	0.88	0.96	0.84	1.18	1.01	1.11	1.01	0.96	1.02	0.99	1.09	1.03	0.94	1.00	0.97	1.02	1.00
3900	0.76	0.60	1.01	0.93	1.21	0.96	1.00	1.12	1.04	1.00	1.07	1.00	1.01	1.00	1.04	1.12	1.06	0.95
4100	1.20	1.58	1.04	1.33	1.27	1.07	0.98	1.18	1.04	1.06	1.09	1.09	0.99	1.09	1.08	1.12	1.15	0.98
4300	0.83	0.76	1.35	1.24	1.54	1.07	0.85	1.02	1.03	0.88	1.04	1.12	0.99	1.21	0.92	2.00	1.31	0.83
4560	0.96	0.99	1.17	0.82	1.34	1.04	0.96	1.06	1.06	0.90	1.06	1.18	1.02	1.16	1.03	1.32	1.18	0.90
4700	1.03	1.25	1.14	0.64	1.26	1.09	0.90	1.11	1.05	0.93	1.05	1.11	1.05	1.08	1.03	1.17	1.12	0.92
4800	0.89	0.61	1.11	0.95	1.23	1.15	1.02	1.11	1.08	1.01	1.09	1.14	1.05	1.02	1.06	1.09	1.11	0.96
5100	0.72	0.60	1.10	0.65	1.21	1.09	1.07	1.08	1.08	0.96	1.07	1.12	1.01	0.98	1.02	1.10	1.10	0.94
5301	0.94	1.18	1.48	1.13	1.58	1.17	1.04	1.06	1.10	0.95	1.08	1.23	0.98	1.31	0.95	2.15	1.40	0.90
5500	1.02	0.95	1.07	0.45	1.28	1.07	0.92	1.11	1.05	0.92	1.00	1.10	1.02	1.15	1.03	1.21	1.15	0.89
5700	1.11	1.07	1.06	0.74	1.24	1.07	0.95	1.06	1.06	0.92	0.99	1.18	1.04	1.05	1.01	1.01	1.09	0.94
6100	0.91	1.14	1.21	1.00	1.31	1.03	0.94	1.09	1.05	0.89	0.99	1.10	0.94	1.05	1.00	1.28	1.10	0.83
6300	0.93	0.98	1.23	1.23	1.31	1.07	0.94	1.19	1.11	1.00	1.13	1.17	1.00	1.16	1.04	1.17	1.10	0.92

Anexo Appendix

CHAPTER 4 SUPPLEMENTARY DATA

DATOS COMPLEMENTARIOS DEL CAPÍTULO 4

DATOS COMPLEMENTARIOS

Tabla A4.1.- Concentraciones de elementos traza, Fe, Mn, S y Ca ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) determinadas en las diferentes etapas de la ES-BCR aplicada a los sedimentos del estuario del Guadiana. <l.d, menor del límite de detección

Elemento	As					Cd					Co				
	F1	F2	F3	F4	Total	F1	F2	F3	F4	Total	F1	F2	F3	F4	Total
S-00-15	0.87	6.99	9.78	39.7	57.4	0.28	<l.d	0.01	<l.d	0.29	1.74	2.57	0.66	4.76	9.72
S-00-12	1.00	3.50	6.52	13.6	24.6	0.19	0.05	<l.d	<l.d	0.24	2.67	2.75	0.85	5.38	11.6
RG-5	1.47	4.37	6.31	13.2	25.4	0.10	<l.d	<l.d	<l.d	0.10	1.71	1.51	1.09	6.56	10.9
RG-3	0.00	3.46	6.81	17.6	27.8	0.09	0.03	<l.d	<l.d	0.12	1.40	0.97	1.02	5.56	9.0
RG-15	0.52	2.57	4.92	13.1	21.1	0.06	<l.d	<l.d	<l.d	0.06	0.70	7.61	0.98	8.43	17.7
RG-17	0.88	3.50	5.92	17.2	27.5	0.04	<l.d	<l.d	<l.d	0.04	2.23	4.14	1.29	7.04	14.7
RG-12	0.81	2.04	5.24	13.8	21.8	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	0.00	1.54	5.69	1.01	6.85	15.1
LEZ-6	1.63	12.3	7.99	35.6	57.4	0.81	0.16	<l.d	<l.d	0.97	4.68	3.80	1.14	6.94	16.6
LEZ-11	0.53	3.90	5.87	19.6	29.9	0.18	<l.d	<l.d	<l.d	0.18	3.31	2.99	1.05	6.81	14.1
CARR-4	1.82	7.46	11.11	9.3	29.7	0.20	<l.d	<l.d	<l.d	0.20	3.36	1.39	1.40	4.44	10.6
CARR-15	1.55	4.92	7.34	19.4	33.2	0.10	<l.d	<l.d	<l.d	0.11	2.26	2.23	1.09	6.46	12.0
CARR-11	0.00	5.35	6.05	19.4	30.8	0.03	<l.d	<l.d	<l.d	0.03	2.32	2.63	0.68	6.24	11.9
CAR-4	0.80	5.18	6.03	14.5	26.5	0.08	<l.d	<l.d	<l.d	0.08	0.76	1.95	0.80	6.18	9.69
CAR-12	1.15	7.99	8.00	22.3	39.4	0.06	<l.d	<l.d	<l.d	0.06	1.99	2.86	1.29	6.16	12.3
CAN-9	0.96	2.56	8.09	17.7	29.3	0.29	0.07	<l.d	<l.d	0.36	3.52	2.92	1.15	5.83	13.4
CAN-1	1.52	6.62	8.56	30.3	47.0	0.27	0.06	<l.d	<l.d	0.33	4.24	3.43	0.97	6.70	15.3
BRU-5	1.16	2.82	7.67	19.4	31.1	0.18	0.05	<l.d	<l.d	0.23	3.70	3.39	1.48	6.32	14.9
BRU-2	0.58	3.68	5.86	15.7	25.8	0.05	<l.d	<l.d	<l.d	0.06	1.94	3.80	0.78	6.08	12.6
S-4	0.39	1.87	6.65	10.6	19.5	<l.d	<l.d	<l.d	0.03	0.04	2.22	2.30	1.59	5.63	11.7
S-00-5	1.05	2.26	5.51	10.8	19.6	0.11	<l.d	<l.d	<l.d	0.11	2.57	1.91	1.22	4.99	10.7
Media	0.93	4.67	7.01	18.6	31.2	0.15	0.02	-	-	0.18	2.44	3.04	1.08	6.17	12.7

Tabla A4.1 (Continuación).-

Elemento	Cr					Cu					Ni				
	Etapa	F1	F2	F3	F4	Total	F1	F2	F3	F4	Total	F1	F2	F3	F4
S-00-15	0.30	1.58	2.88	15.6	20.4	7.19	16.5	3.20	13.1	40.0	0.72	1.46	1.61	14.9	18.7
S-00-12	0.16	1.87	4.48	18.7	25.2	4.68	13.3	5.38	15.0	38.4	0.90	1.60	2.54	15.8	20.9
RG-5	0.21	2.11	7.05	25.9	35.3	5.26	21.5	7.35	24.3	58.4	0.94	1.36	3.48	20.2	26.0
RG-3	0.19	1.60	8.70	21.1	31.6	7.06	18.7	8.70	21.4	55.8	0.80	0.82	3.11	18.0	22.8
RG-15	0.06	1.72	5.51	32.8	40.1	0.96	12.2	3.85	24.2	41.2	1.12	3.24	3.51	25.0	32.9
RG-17	0.08	1.91	6.77	28.3	37.1	1.41	13.7	7.11	27.8	50.0	0.86	2.55	4.23	22.4	30.1
RG-12	0.08	1.46	5.58	27.9	35.1	0.94	11.1	4.42	23.6	40.1	1.14	2.74	3.46	20.8	28.1
LEZ-6	0.22	2.76	6.23	26.6	35.8	9.68	27.2	8.04	26.2	71.0	2.06	2.09	3.00	22.7	29.9
LEZ-11	0.09	2.59	6.32	27.0	36.0	5.56	19.0	5.53	21.8	51.8	1.22	1.72	3.43	22.2	28.6
CARR-4	0.37	1.39	9.08	16.4	27.3	4.11	11.3	13.6	9.9	38.9	2.11	1.28	3.62	13.6	20.6
CARR-15	0.17	2.47	9.13	28.1	39.9	6.16	24.7	8.53	23.9	63.3	1.01	1.46	4.09	20.5	27.0
CARR-11	0.08	2.33	5.96	25.3	33.7	4.71	25.4	5.71	23.2	59.0	0.96	1.40	3.05	18.3	23.7
CAR-4	0.00	1.64	5.68	24.4	31.7	1.73	14.3	4.69	21.1	41.8	0.78	1.60	3.49	18.9	24.8
CAR-12	0.11	1.43	8.00	28.6	38.1	3.04	14.2	6.26	22.7	46.2	2.01	2.63	5.07	20.0	29.7
CAN-9	0.12	2.44	8.39	24.6	35.6	5.65	24.3	11.8	20.6	62.4	1.66	2.09	4.05	18.7	26.5
CAN-1	0.13	2.03	6.81	25.7	34.7	8.00	27.1	7.93	23.0	66.0	1.62	1.95	3.11	20.7	27.4
BRU-5	0.14	2.14	8.00	25.3	35.6	6.50	24.2	10.3	20.6	61.7	1.70	2.06	3.76	19.9	27.5
BRU-2	0.00	1.51	6.10	24.8	32.5	1.72	16.7	4.75	21.2	44.4	0.80	1.71	3.20	17.4	23.1
S-4	0.13	1.71	6.20	22.1	30.1	3.91	9.57	2.68	17.6	33.7	0.74	1.63	3.37	16.6	22.3
S-00-5	0.14	1.56	4.04	17.4	23.1	2.40	8.82	2.34	12.1	25.7	1.16	1.02	2.24	14.4	18.8
Media	0.14	1.91	6.55	24.3	32.9	4.53	17.7	6.61	20.7	49.5	1.22	1.82	3.37	19.1	25.5

Tabla A4.1 (Continuación).-

Elemento	Pb					Zn					Fe				
	Etapa	F1	F2	F3	F4	Total	F1	F2	F3	F4	Total	F1	F2	F3	F4
S-00-15	0.22	9.85	0.49	6.67	17.2	0.72	1.46	1.61	14.9	18.7	1718	8585	403	18713	29420
S-00-12	<l.d	14.6	<l.d	5.93	20.5	0.90	1.60	2.54	15.8	20.9	557	4260	1145	20426	26389
RG-5	<l.d	24.0	2.68	8.10	34.7	0.94	1.36	3.48	20.2	26.0	195	3536	844	24394	28969
RG-3	<l.d	16.5	<l.d	7.43	23.9	0.80	0.82	3.11	18.0	22.8	167	3617	1653	22244	27680
RG-15	<l.d	14.4	1.61	8.07	24.1	1.12	3.24	3.51	25.0	32.9	12.9	4837	683	32690	38222
RG-17	<l.d	17.2	1.19	10.5	28.9	0.86	2.55	4.23	22.4	30.1	39.8	5692	1393	30687	37811
RG-12	0.38	14.9	<l.d	7.04	22.3	1.14	2.74	3.46	20.8	28.1	20.8	4002	914	29127	34063
LEZ-6	<l.d	28.0	0.30	11.9	40.2	2.06	2.09	3.00	22.7	29.9	533	9610	918	26775	37835
LEZ-11	<l.d	21.9	2.24	9.28	33.4	1.22	1.72	3.43	22.2	28.6	597	5814	1095	27599	35106
CARR-4	<l.d	16.4	0.68	10.6	27.7	2.11	1.28	3.62	13.6	20.6	216	2743	5602	16535	25096
CARR-15	<l.d	28.1	2.70	9.77	40.6	1.01	1.46	4.09	20.5	27.0	239	4763	1695	25054	31751
CARR-11	<l.d	26.4	2.52	10.5	39.4	0.96	1.40	3.05	18.3	23.7	50.4	6430	726	24327	31534
CAR-4	<l.d	16.6	1.35	8.45	26.4	0.78	1.60	3.49	18.9	24.8	51.8	5463	698	24362	30574
CAR-12	<l.d	20.2	3.68	10.7	34.6	2.01	2.63	5.07	20.0	29.7	33.4	6555	1738	25983	34310
CAN-9	<l.d	25.9	2.65	9.03	37.5	1.66	2.09	4.05	18.7	26.5	440	4635	2797	24735	32607
CAN-1	<l.d	27.6	4.04	11.4	43.0	1.62	1.95	3.11	20.7	27.4	269	5566	1070	26275	33180
BRU-5	<l.d	26.5	2.71	9.10	38.3	1.70	2.06	3.76	19.9	27.5	278	3581	2238	25371	31469
BRU-2	<l.d	17.0	4.26	8.29	29.6	0.80	1.71	3.20	17.4	23.1	17.4	6084	727	24143	30971
S-4	0.19	15.2	<l.d	7.06	22.5	0.74	1.63	3.37	16.6	22.3	556	3690	694	22659	27599
S-00-5	<l.d	12.6	<l.d	6.08	18.7	1.16	1.02	2.24	14.4	18.8	429	3157	536	18944	23066
Media	0.04	19.7	1.65	8.80	30.2	1.22	1.82	3.37	19.1	25.5	321	5131	1378	24552	31383

Tabla A4.1 (Continuación).-

Elemento	Mn					S					Ca				
	F1	F2	F3	F4	Total	F1	F2	F3	F4	Total	F1	F2	F3	F4	Total
S-00-15	136	90.5	14.4	133	374	398	<l.d	262	3.90	663	3546	313	78	366	4304
S-00-12	87.6	35.8	18.4	127	269	677	<l.d	1443	279	2399	1392	395	95	470	2352
RG-5	33.8	21.9	16.4	151	223	795	<l.d	1043	<l.d	1838	1151	514	114	509	2287
RG-3	11.3	9.72	15.1	128	164	1633	19.4	1847	<l.d	3500	737	300	83	362	1482
RG-15	324	780	35.6	195	1335	183	<l.d	239	<l.d	422	935	621	229	577	2362
RG-17	438	386	34.3	167	1025	330	<l.d	697	<l.d	1027	1033	753	149	255	2190
RG-12	339	423	29.3	158	949	292	<l.d	390	<l.d	682	845	690	202	531	2268
LEZ-6	60.1	38.2	20.6	159	278	1241	2.64	1265	1349	3857	1347	358	114	361	2180
LEZ-11	87.6	47.8	22.4	155	313	836	<l.d	1195	<l.d	2031	2029	555	110	430	3124
CARR-4	29.7	10.0	37.2	96.6	174	3168	375	7002	889	11433	1196	314	63	348	1920
CARR-15	13.2	14.4	20.1	138	186	1182	<l.d	2205	189	3576	826	379	98	327	1630
CARR-11	143	73.6	16.5	128	361	775	<l.d	629	<l.d	1404	1199	462	126	345	2132
CAR-4	30.7	79.7	16.9	136	263	797	<l.d	329	<l.d	1126	796	372	164	327	1659
CAR-12	389	199	29.8	131	749	1470	<l.d	1093	<l.d	2563	1667	672	124	254	2718
CAN-9	63.9	38.0	24.0	140	266	1359	<l.d	3596	320	5275	1437	516	85	308	2346
CAN-1	33.9	24.9	18.5	144	221	856	<l.d	1314	101	2271	855	316	112	381	1664
BRU-5	23.2	21.0	20.5	137	202	1181	<l.d	2714	305	4200	837	363	86	301	1586
BRU-2	81.4	128	17.9	136	363	620	<l.d	315	<l.d	935	735	377	160	380	1651
S-4	87.3	34.5	23.8	131	277	516	7.94	1042	135	1700	435	791	179	468	1872
S-00-5	78.0	30.0	18.0	117	243	819	<l.d	828	<l.d	1647	2922	582	122	499	4124
Media	125	124	22	140	412	956	20.3	1472	179	2628	1296	482	125	390	2293



Anexo Appendix

CHAPTER 5 SUPPLEMENTARY INFORMATION AND DATA INFORMACIÓN Y DATOS COMPLEMENTARIOS DEL CAPÍTULO 5

MÉTODO DE CÁLCULO PARA CUANTIFICAR LA CURVATURA DEL SEGMENTO MREE

En la presente memoria se propone el *Índice de enriquecimiento en tierras raras medias* (E_{MREE}) como un nuevo indicador del fraccionamiento de tierras raras (REE), y más concretamente en el sector específico de las tierras raras medias (MREE). En este anexo se describe de forma sintética el método de cálculo utilizado en el Capítulo 5 para establecer la importancia del efecto curvatura en todo el segmento de MREE, mediante la obtención del parámetro E_{MREE} . El nuevo parámetro queda definido como la diferencia vertical máxima normalizada entre la curva polinómica que se ajusta a la región MREE y su posición teórica en el eje-Y de abscisas en ausencia de fraccionamiento, es decir de enriquecimiento o empobrecimiento en MREE.

Para comprender su cálculo un desarrollo del método matemático utilizado para obtener esta diferencia se resume a continuación:

Como puede apreciarse en la Figura A5.a.1, dos funciones pueden ser definidas en la región MREE (sombreada en la figura): (1) la curva polinómica de ajuste de todos los valores reales (Ecuación 1) y (2) la línea recta que une los valores reales extremos de dicha región (Ecuación 2).

$$*y = ax^2 + bx + c \text{ (azul en la figura)} \quad (1)$$

$$*y = dx + e \text{ (roja en la figura)} \quad (2)$$

Donde: “y” es la concentración de REE normalizada con respecto al NASC, y “x” es la posición de las MREE ordenadas por el número atómico (xNd=1, xSm=2, xEu=3, xGd=4, xTb=5 y xDy=6).

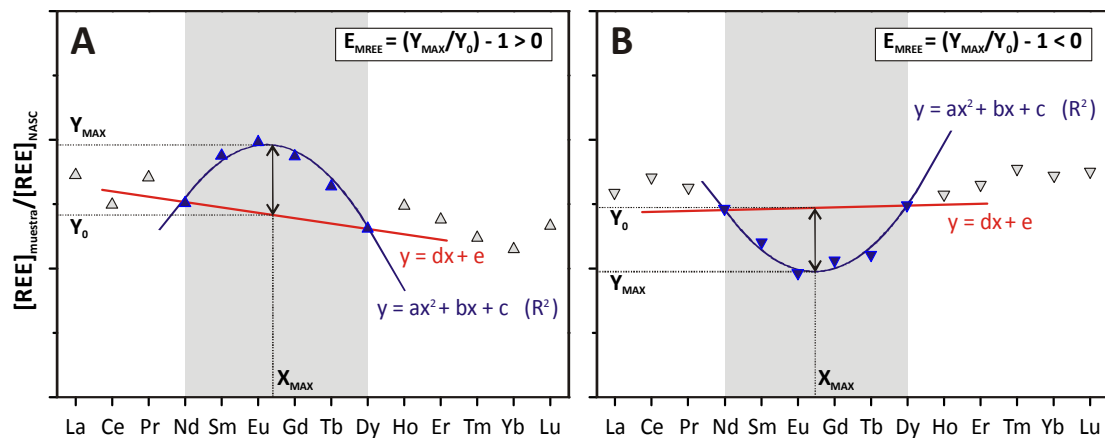


Fig. A5.a.1.- Patrones-NASC de REE mostrando dos ejemplos de cálculo del índice E_{MREE} , el primer caso cuando existe signatura de MREE convexa (A) y en el segundo cuando la curvatura es cóncava (B), los cuales representan el enriquecimiento y el empobrecimiento en MREE, respectivamente

Las constantes de ajuste de las dos curvas polinómicas, es decir (a, b y c) para el ajuste real y (d y e) para la línea recta teórica en ausencia de fraccionamiento, se obtienen mediante el método de mínimos cuadrados. La calidad del ajuste, y por tanto la importancia de la curva formada por un conjunto de datos, ha sido cuantificada mediante los coeficientes de correlación cuadráticos, R^2 para la curva polinómica de ajuste.

Fijando el eje-x como un valor constante, la distancia vertical entre dos puntos de ambas ecuaciones define por tanto una nueva función (Ecuación 3). Igualando la derivada de dicha función a cero, se obtiene como resultado la Ecuación 4, donde el valor de x coincide con la máxima distancia (X_{MAX}) entre la curva polinómica de ajuste y la línea recta teórica.

$$*f(x) = ax^2 + bx + c - dx - e \quad (3)$$

$$*X_{MAX} = (d-b)/2a \quad (4)$$

De este modo, los valores de “y” de la curva polinómica (Y_{MAX}) y de la línea recta (Y_0) que definen la distancia vertical máxima entre las curvas, se obtienen sustituyendo el valor de X_{MAX} en las Expresiones 1 y 2, respectivamente. Finalmente el parámetro E_{MREE} queda entonces definido como indica la Ecuación 5:

$$*E_{MREE} = (Y_{MAX}/Y_0) - 1 \quad (5)$$

Así, se obtendrán valores de E_{MREE} positivos para los patrones de REE convexos (enriquecidos en MREE), mientras que los patrones cóncavos (empobrecidos) tomarán valores negativos, y se obtendrán valores cercanos a cero para los patrones planos (sin fraccionamiento).

DATOS COMPLEMENTARIOS

Tabla A5.b.1.- Concentración de elementos mayoritarios y tierras raras (REE) en los residuos de sulfuro diseminado y las muestras de *Gossan*

Muestra	Residuos de Sulfuro Diseminado					<i>Gossan</i>		
	E12-1	E12-2	E12-3	E12-4	E12-5	E5-1	E5-2	E5-3
<i>Elementos Mayores(%)</i>								
SiO ₂	54.5	72.3	35.5	36.2	40.9	56.0	nm	59.0
Al ₂ O ₃	9.71	7.16	11.2	14.2	11.6	2.33	2.65	4.42
Fe ₂ O ₃	13.8	8.55	21.9	13.3	18.8	32.4	35.2	23.9
MgO	0.45	0.06	0.11	0.17	0.13	0.01	0.03	0.19
CaO	0.07	0.19	0.31	0.34	1.05	0.01	0.03	0.50
Na ₂ O	1.20	0.58	0.48	1.09	0.98	0.04	0.05	0.23
K ₂ O	2.03	1.02	1.50	2.68	2.01	0.24	0.25	0.71
TiO ₂	0.53	0.40	0.42	0.99	0.82	0.47	1.37	1.45
P ₂ O ₅	0.08	0.13	0.17	0.17	0.11	0.08	0.10	0.10
MnO	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.003	0.03
LOI	16.9	8.90	27.2	29.5	22.6	5.40	nm	7.10
S	2.96	3.13	11.5	7.32	9.45	0.60	0.43	0.86
Total	99.3	99.3	98.8	98.6	98.9	97.0	-	97.7
<i>Tierras Raras-REE (mgkg⁻¹)</i>								
La	24.1	27.2	63.0	34.0	25.9	15.6	13.1	23.1
Ce	47.3	53.0	129	66.2	49.4	27.3	26.5	42.9
Pr	5.35	6.17	14.7	7.75	5.82	3.11	2.90	5.10
Nd	20.4	23.1	56.1	30.6	23.4	10.7	10.8	17.3
Sm	4.20	5.00	11.0	5.90	4.60	1.60	1.70	2.90
Eu	0.74	1.00	1.34	1.24	1.05	0.29	0.30	0.58
Gd	3.91	4.46	9.26	4.69	3.99	0.95	1.10	2.57
Tb	0.76	0.85	1.69	0.81	0.64	0.17	0.20	0.50
Dy	5.14	4.75	9.46	4.45	3.73	1.19	1.50	3.42
Ho	1.17	0.98	1.92	0.88	0.77	0.29	0.40	0.70
Er	3.70	2.97	6.02	2.56	2.24	1.00	1.10	2.52
Tm	0.56	0.47	0.88	0.37	0.36	0.14	0.20	0.39
Yb	3.90	2.81	5.50	2.47	2.18	1.22	1.60	2.52
Lu	0.59	0.39	0.77	0.40	0.33	0.18	0.20	0.40
SREE	122	133	310	162	124	63.7	61.6	105
Eu/Eu*	0.83	0.96	0.60	1.07	1.11	1.07	1.00	0.96
La/Gd _{NASC}	1.00	0.99	1.11	1.18	1.05	2.67	1.94	1.46
La/Yb _{NASC}	0.60	0.94	1.11	1.33	1.15	1.24	0.79	0.89
<i>E_{MREE}</i>	<i>-0.16</i>	<i>0.08</i>	<i>-0.09</i>	<i>0.07</i>	<i>0.09</i>	<i>-0.36</i>	<i>-0.16</i>	<i>-0.39</i>
<i>R²</i>	<i>0.89</i>	<i>0.51</i>	<i>0.12</i>	<i>0.46</i>	<i>0.20</i>	<i>0.90</i>	<i>0.93</i>	<i>0.87</i>

n.m: no medido

Tabla A5.b.2.- Concentración de elementos mayores y REE en las muestras de residuos mineros

Muestras	Bloques gruesos de Gossan							R. Volcánicas Gossanizadas			Encajantes				Pizarras		
	E4-1	E4-2	E4-3	E4-4	E4-5	E4-6	E4-7	E7-1	E7-2	E7-3	E8-1	E8-2	E8-4	E9-1	E9-2	E9-3	E9-4
Elementos Mayores (%)																	
SiO ₂	51.8	63.1	62.2	68.3	69.1	81.3	52.5	40.6	59.8	59.2	79.0	73.2	59.9	41.4	58.3	51.8	53.9
Al ₂ O ₃	22.2	11.7	14.8	7.74	2.77	3.22	9.89	10.8	3.01	16.7	1.32	9.23	14.9	11.7	12.7	12.8	16.5
Fe ₂ O ₃	9.90	14.0	8.59	13.5	21.6	9.47	21.7	32.7	28.4	11.5	12.6	10.2	8.02	30.7	16.4	22.8	8.19
MgO	0.58	0.25	0.42	0.17	0.04	0.15	0.05	0.13	0.01	0.33	0.02	0.14	0.33	0.18	0.34	0.27	0.23
CaO	0.09	0.04	0.19	0.06	0.03	0.20	0.04	0.14	0.02	0.05	0.02	0.04	0.23	0.21	0.05	0.29	0.08
Na ₂ O	1.49	0.20	0.50	0.08	0.05	0.21	0.36	0.37	0.05	0.44	0.06	0.34	0.53	0.48	0.28	0.43	0.78
K ₂ O	2.78	2.35	2.95	1.89	0.25	0.55	0.80	1.72	0.21	2.50	0.54	1.48	2.58	2.36	1.68	1.81	3.59
TiO ₂	1.47	0.35	0.47	0.54	0.70	0.46	2.06	0.75	2.47	0.98	0.63	0.47	0.78	0.66	1.77	0.76	0.74
P ₂ O ₅	0.15	0.27	0.12	0.16	0.12	0.07	0.14	0.20	0.10	0.15	0.14	0.06	0.12	0.13	0.18	0.17	0.12
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01
LOI	9.10	7.50	9.20	6.70	3.70	3.70	10.7	12.0	4.80	7.90	4.80	4.70	12.2	11.9	7.40	8.00	15.5
S	0.42	0.75	1.11	0.61	0.31	0.32	0.97	2.06	0.24	0.61	0.72	0.28	1.42	1.89	0.20	0.52	2.83
Total	99.6	99.6	99.4	99.2	98.4	99.3	98.2	99.5	98.9	99.7	99.0	99.8	99.7	99.7	99.1	99.1	99.6
Tierras Raras-REE (mgkg⁻¹)																	
La	29.0	34.8	37.3	22.9	47.0	24.1	26.5	38.9	15.0	26.4	30.3	16.5	37.6	33.6	28.7	30.8	42.7
Ce	57.6	68.8	72.1	45.4	92.6	47.1	48.9	74.5	27.2	55.9	55.2	31.9	77.1	66.7	54.7	62.0	89.1
Pr	7.02	7.20	7.49	4.84	10.0	5.20	6.01	8.06	3.40	6.93	5.69	3.47	8.68	7.33	6.66	7.19	10.1
Nd	27.7	25.3	25.1	16.4	35.0	18.7	22.2	28.3	11.8	27.6	21.4	12.7	32.6	26.0	25.9	27.7	37.0
Sm	5.70	4.50	4.40	3.10	6.10	3.80	4.30	4.50	1.70	5.70	3.50	2.80	5.80	4.50	4.80	5.20	7.00
Eu	1.49	0.73	0.75	0.51	1.08	0.70	0.88	0.93	0.45	1.34	0.76	0.53	1.10	0.90	1.21	1.28	1.30
Gd	5.11	5.00	4.09	2.89	6.97	4.33	3.20	3.58	1.18	5.09	3.70	3.55	4.96	3.34	4.51	4.75	4.95
Tb	1.02	1.03	0.77	0.71	1.77	0.93	0.64	0.58	0.25	0.95	0.86	0.79	0.92	0.56	0.86	0.84	0.83
Dy	5.17	6.13	5.19	4.20	11.5	6.43	3.83	3.27	1.69	5.11	6.03	4.91	5.39	3.39	4.88	5.44	4.80
Ho	1.14	1.51	1.13	1.05	2.70	1.47	0.91	0.69	0.36	1.02	1.39	1.11	1.04	0.71	1.01	1.16	0.96
Er	3.22	4.54	3.46	3.22	8.54	4.77	2.76	2.20	1.35	2.96	4.51	3.59	3.32	2.14	3.23	3.50	2.92
Tm	0.44	0.74	0.47	0.50	1.31	0.70	0.40	0.29	0.23	0.44	0.66	0.54	0.52	0.32	0.50	0.50	0.43
Yb	3.14	4.45	3.32	3.15	8.29	4.42	2.85	2.22	1.55	2.87	4.54	3.45	3.33	2.40	3.05	3.25	2.64
Lu	0.46	0.66	0.51	0.50	1.35	0.73	0.48	0.33	0.25	0.38	0.69	0.54	0.51	0.36	0.47	0.49	0.40
SRREE	148	165	166	109	234	123	124	168	66.4	143	139	86.4	183	152	140	154	205
Eu/Eu*	1.25	0.70	0.80	0.77	0.75	0.78	1.08	1.05	1.44	1.13	0.96	0.76	0.93	1.05	1.18	1.17	1.00
La/Gd _{NASC}	0.92	1.13	1.48	1.29	1.10	0.90	1.35	1.77	2.07	0.84	1.33	0.76	1.23	1.63	1.03	1.05	1.40
La/Yb _{NASC}	0.89	0.76	1.09	0.70	0.55	0.53	0.90	1.70	0.94	0.89	0.65	0.46	1.09	1.36	0.91	0.92	1.57

Tabla A5.b.3.- Concentración de elementos mayores y REE en las muestras de residuos industriales

Muestra	Escorias Modernas				Escorias Romanas				Cenizas- Fundición			Pirita Tostada		Tanques-Lixiviado			
	E1-1	E1-3	E1-4		E2-2	E2-3	E2-4	E2-8	E2-9	E3-2	E3-3	E11-2	E11-3	A1-1	A1-2	A1-3	A1-4
Elementos Mayores (%)																	
SiO ₂	30.9	24.7	30.3		51.6	35.0	44.6	23.6	26.6	42.0	67.8	1.36	5.39	39.3	48.7	39.6	n.m
Al ₂ O ₃	1.00	2.43	1.50		13.6	3.20	4.79	5.57	7.19	8.16	12.4	0.13	0.56	11.5	13.0	1.56	15.2
Fe ₂ O ₃	63.9	56.0	58.8		17.4	58.6	47.0	68.9	63.8	16.1	6.12	92.8	84.6	19.8	14.6	52.1	11.7
MgO	0.09	0.15	0.09		0.26	0.16	0.23	0.49	0.56	0.04	0.27	0.01	0.01	0.06	0.18	0.08	0.25
CaO	5.48	2.92	4.40		0.95	0.63	0.69	1.53	1.36	0.05	0.08	0.01	0.03	0.04	0.07	3.60	0.04
Na ₂ O	0.05	0.13	0.11		0.51	0.22	0.24	0.21	0.25	0.64	2.09	0.03	0.10	0.95	1.56	0.07	0.66
K ₂ O	0.12	0.28	0.23		2.71	0.85	1.21	1.06	1.46	1.14	2.27	0.12	0.13	1.08	2.42	0.18	2.57
TiO ₂	0.10	0.13	0.12		0.55	0.58	0.65	0.28	0.29	0.52	0.87	0.01	0.03	0.47	0.76	0.37	0.49
P ₂ O ₅	0.07	0.06	0.07		0.09	0.18	0.21	0.22	0.22	0.12	0.05	0.03	0.01	0.06	0.09	0.08	0.10
MnO	0.07	0.05	0.05		0.04	0.07	0.08	0.10	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.01
LOI	0.10	11.1	2.00		11.8	0.10	0.10	0.10	0.10	28.2	7.70	4.80	6.70	25.7	18.3	0.10	n.m
S	2.90	3.00	3.01		1.59	1.00	0.80	1.16	0.88	11.8	0.99	0.54	1.69	4.46	3.66	2.00	1.05
Total	102	98.0	97.6		99.5	99.6	99.8	102	102	97.0	99.6	99.3	97.6	98.9	99.6	97.8	n.m
Tierras Raras (mgkg⁻¹)																	
La	6.50	8.60	6.50		33.9	26.9	28.3	21.9	21.6	33.4	21.4	1.20	4.20	36.4	34.4	9.80	31.2
Ce	11.3	17.2	12.6		68.4	43.0	48.7	42.2	42.0	64.9	41.9	2.60	7.50	72.5	63.9	16.5	69.3
Pr	1.40	1.96	1.43		7.83	4.80	5.45	4.71	4.73	7.62	4.75	0.24	0.81	8.46	7.50	1.98	7.90
Nd	5.70	7.10	5.50		29.7	17.3	18.6	16.2	16.9	28.4	17.0	0.90	2.70	31.7	28.3	8.10	29.4
Sm	0.90	1.40	1.00		5.50	2.50	3.10	3.00	3.10	5.20	3.00	0.20	0.50	6.30	5.40	1.20	5.20
Eu	0.21	0.38	0.15		0.97	0.50	0.67	0.59	0.68	1.11	0.54	n.d	0.12	1.34	1.00	0.29	0.80
Gd	0.89	1.18	0.78		3.96	1.92	2.59	2.78	2.41	4.12	2.05	0.22	0.58	5.49	4.79	1.00	4.50
Tb	0.13	0.20	0.14		0.78	0.39	0.52	0.54	0.44	0.66	0.39	0.05	0.13	1.09	0.82	0.16	0.60
Dy	0.82	1.17	0.82		4.62	2.39	3.17	3.23	2.46	4.16	2.56	0.21	0.68	6.26	4.88	1.07	3.80
Ho	0.19	0.29	0.20		0.95	0.50	0.77	0.70	0.59	0.87	0.57	0.05	0.17	1.23	1.02	0.25	0.70
Er	0.54	0.70	0.52		3.02	1.64	2.38	1.99	1.67	2.74	1.91	0.13	0.46	3.71	3.10	0.81	2.20
Tm	0.07	0.11	0.08		0.43	0.25	0.34	0.30	0.24	0.38	0.28	n.d	0.08	0.60	0.47	0.12	0.30
Yb	0.52	0.67	0.57		2.82	1.76	2.20	1.97	1.57	2.47	2.03	0.16	0.49	3.61	3.02	0.83	2.60
Lu	0.10	0.12	0.10		0.42	0.31	0.36	0.27	0.27	0.37	0.32	0.02	0.07	0.52	0.46	0.13	0.40
SREE	29.3	41.1	30.4		163	104	117	100	98.7	156	98.7	5.98	18.5	179	159	42.2	159
Eu/Eu*	1.06	1.34	0.77		0.94	1.04	1.07	0.93	1.13	1.09	0.99	-	1.01	1.03	0.89	1.20	0.75
La/Gd _{NASC}	1.19	1.18	1.35		1.39	2.28	1.78	1.28	1.46	1.32	1.70	0.89	1.18	1.08	1.17	1.59	1.13
La/Yb _{NASC}	1.21	1.24	1.10		1.16	1.48	1.25	1.08	1.33	1.31	1.02	0.73	0.83	0.98	1.10	1.14	1.16

n. n.r: no medidos; n.d: no detectado

Tabla A5.b.4.- Concentración de elementos mayores y REE en las muestras de suelos-mineros

Muestra	Suelos-Mineros										
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
<i>Elementos</i>											
SiO ₂	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m
Al ₂ O ₃	11.9	19.1	3.19	8.24	14.6	10.0	9.52	11.4	10.7	10.9	11.1
Fe ₂ O ₃	14.0	9.78	1.32	8.28	11.9	16.4	27.9	17.2	4.07	10.7	13.4
MgO	0.43	0.50	0.12	0.22	0.46	0.51	0.36	0.43	0.25	0.85	0.85
CaO	0.07	0.06	<0.03	0.13	0.27	0.64	1.48	0.04	0.06	0.08	0.10
Na ₂ O	0.72	0.47	0.14	0.63	0.82	1.51	0.49	0.84	1.78	1.21	1.23
K ₂ O	2.78	3.31	0.98	1.61	2.61	1.64	1.66	2.11	2.11	1.78	1.84
TiO ₂	0.42	0.44	0.69	0.43	0.48	0.50	0.28	0.37	0.73	0.49	0.47
P ₂ O ₅	0.10	0.14	0.03	0.08	0.15	0.09	0.09	0.11	0.04	0.11	0.13
MnO	0.02	0.02	0.004	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.08	0.07
S	1.15	0.43	0.26	2.17	2.07	1.31	1.90	0.88	0.34	0.38	0.48
<i>Tierras Raras-REE (mgkg⁻¹)</i>											
La	31.0	13.4	33.7	18.4	26.1	17.9	21.6	22.1	8.80	14.5	13.6
Ce	63.8	31.5	74.7	42.6	55.3	33.4	44.2	48.1	19.3	33.7	28.5
Pr	7.10	3.40	8.50	4.70	6.40	3.90	5.00	5.00	2.20	3.80	3.40
Nd	25.2	13.1	31.0	18.7	23.1	14.9	18.8	20.0	8.20	14.2	11.7
Sm	4.20	2.20	4.90	2.90	4.30	2.50	3.10	3.10	1.40	2.40	2.10
Eu	0.70	0.40	0.80	0.70	0.70	0.50	0.60	0.50	0.30	0.60	0.40
Gd	3.50	1.60	3.20	2.30	2.80	2.10	2.30	2.00	1.60	2.30	1.70
Tb	0.40	0.30	0.40	0.40	0.30	0.40	0.30	0.30	0.20	0.30	0.30
Dy	2.80	1.40	2.30	2.10	2.20	2.20	1.90	1.70	1.80	2.10	2.00
Ho	0.50	0.30	0.30	0.40	0.40	0.50	0.30	0.40	0.40	0.40	0.40
Er	1.60	0.90	1.20	1.20	1.20	1.30	1.00	1.10	1.40	1.20	1.20
Tm	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Yb	1.80	1.10	1.30	1.40	1.50	1.40	1.30	1.40	1.60	1.40	1.50
Lu	0.30	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
SREE	143	70.0	163	96.2	125	81.4	101	106	47.6	77.3	67.2
Eu/Eu*	0.83	0.97	0.92	1.23	0.92	0.99	1.02	0.91	0.91	1.16	0.96
La/Gd _{NASC}	1.44	1.36	1.71	1.30	1.51	1.39	1.53	1.80	0.89	1.02	1.30
La/Yb _{NASC}	1.67	1.18	2.51	1.27	1.69	1.24	1.61	1.53	0.53	1.00	0.88

n.m: no medido

Tabla A5.b.5.- Valores de pH y conductividad eléctrica (CE), aniones mayores y concentración de REE en las soluciones acuosas extraídas de los suelos-mineros (S) y del Gossan, y de las muestras de drenaje ácido de mina (DAM)

Muestra	Extracciones de Suelos-mineros y Gossan												Aguas Ácidas (AMD)		
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	Gossan	DAM-1	DAM-2	DAM-3
pH	2.76	2.83	3.72	3.02	3.00	3.26	3.45	2.73	3.41	3.27	2.88	4.31	2.13	2.37	2.34
EC (μScm^{-1})	1068	1326	228	895	2840	503	1850	1147	393	726	1119	115	3390	3960	2800
<i>Aniones (ppm^a)</i>															
SO ₄ ²⁻	837	1375	149	837	5710	478	4305	1017	239	688	1046	29.9	1204	3394	1067
Cl ⁻	29.9	59.9	9.98	59.9	49.9	20.0	29.9	29.9	20.0	39.9	39.9	20.0	44.0	68.0	74.0
PO ₄ ³⁻	n.d	0.61	0.64	0.77	0.61	0.64	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	1.71	n.d	n.d	n.d
<i>Tierras Raras-REE (ppb^b)</i>															
La	5.30	9.20	1.80	7.00	55.4	6.00	86.4	4.90	1.60	22.6	14.1	1.40	13.7	39.6	22.3
Ce	12.7	25.8	6.10	16.9	181	12.0	187	14.2	4.00	56.6	44.1	4.09	41.7	126	68.7
Pr	1.40	3.20	0.80	1.90	25.1	1.40	19.3	1.60	0.50	6.19	4.80	0.50	5.04	15.5	7.68
Nd	6.20	14.4	3.30	8.00	125	5.70	77.7	7.10	1.90	26.2	21.5	2.20	23.0	75.6	33.5
Sm	1.60	4.00	0.90	2.00	38.0	1.10	16.3	1.60	0.40	5.39	4.90	0.50	5.83	24.6	7.60
Eu	0.40	1.10	0.10	0.60	11.5	0.20	4.19	0.50	0.10	1.50	1.40	0.15	1.86	7.41	2.19
Gd	2.30	5.10	0.70	2.30	45.1	1.10	18.4	2.20	0.60	5.59	5.30	0.65	7.86	32.5	7.99
Tb	0.30	0.70	0.10	0.40	5.90	0.20	2.50	0.30	0.10	0.80	0.70	0.10	1.22	4.25	1.11
Dy	1.80	4.10	0.50	1.80	29.1	0.80	13.7	1.60	0.30	3.59	3.90	0.20	7.46	22.5	5.73
Ho	0.40	0.90	0.10	0.40	5.20	0.20	2.79	0.30	0.10	0.60	0.70	n.d	1.57	4.00	1.07
Er	1.00	2.10	0.20	1.00	11.7	0.30	7.59	0.80	0.10	1.50	1.70	0.10	4.24	10.2	2.57
Tm	0.20	0.30	n.d	0.20	1.70	0.10	1.20	0.10	n.d	0.20	0.30	n.d	0.68	1.46	0.39
Yb	0.90	1.70	0.30	0.80	8.30	0.20	6.49	0.70	0.10	1.00	1.30	0.10	3.67	7.60	2.13
Lu	0.10	0.30	n.d	0.10	1.20	n.d	1.00	0.10	n.d	0.10	0.20	n.d	0.53	1.06	0.29
SREE	34.6	72.9	14.9	43.4	544	29.3	445	36.0	9.79	132	105	9.98	118	373	163
Eu/Eu*	0.95	1.10	0.57	1.27	1.26	0.82	1.10	1.21	0.93	1.24	1.25	1.19	1.25	1.19	1.28
La/Gd _{NASC}	0.37	0.29	0.42	0.49	0.20	0.89	0.76	0.36	0.43	0.66	0.43	0.35	0.28	0.20	0.45
La/Yb _{NASC}	0.57	0.52	0.58	0.85	0.65	2.91	1.29	0.68	1.55	2.19	1.05	1.36	0.36	0.51	1.01
E _{MREE}	0.55	0.64	0.32	0.72	1.05	0.33	0.47	0.68	0.88	0.62	0.61	1.41	0.51	0.99	0.65
R ²	0.88	0.97	0.19	0.90	0.94	0.30	0.95	0.91	0.64	0.92	0.87	-	0.94	0.97	0.88

n.d: no detectado
^a mgL⁻¹ para las muestras de DAM y mgkg⁻¹ para las soluciones extraídas de los suelos-mineros
^b mgL⁻¹ para las muestras de DAM y mgkg⁻¹ para las soluciones extraídas de los suelos-mineros

Tabla A5.b.6.- Concentración de tierras raras (REE) de las muestras de sedimento del Estuario del Guadiana, ordenada por subsistemas. También se muestran en la tabla los parámetros La/Gd y La/Yb normalizados respecto al NASC, así como el índice E_{MREE} y el ajuste de la curvatura de MREE (R^2). En estas líneas canales mareales de “La Canela” y “San Bruno”- España

Muestra	Canal Mareal de “La Canela”									Estero de “San Bruno”				
	CAN 1	CAN 2	CAN 3	CAN 4	CAN 5	CAN 6	CAN 7	CAN 8	CAN 9	BRU 1	BRU 2	BRU 3	BRU 4	BRU 5
<i>Tierras Raras-REE (mgkg⁻¹)</i>														
La	44.1	44.8	42.5	39.2	40.1	41.3	39.6	41.1	42.2	39.5	46.8	43.1	44.1	42.4
Ce	92.3	92.1	86.4	78.7	83.8	86.2	83.5	84.6	85.1	79.7	90.2	89.7	90	86.9
Pr	10.45	10.55	9.88	9.21	9.53	9.76	9.42	9.74	9.76	9.34	10.81	10.45	10.67	9.97
Nd	39.1	40.6	37.2	36.1	36.1	36.3	35.3	35.8	35.5	35.8	40.7	42.8	42.8	39.7
Sm	7.8	8.2	7.7	6.9	7.3	7.3	7.1	7.3	7.5	7.4	8.2	8.1	7.8	7.2
Eu	1.66	1.77	1.62	1.61	1.49	1.67	1.58	1.58	1.64	1.59	1.64	1.66	1.72	1.64
Gd	6.81	6.53	6.57	5.82	6.2	6.16	6.3	6.41	6.29	5.79	6.77	6.28	6.63	6.4
Tb	1.15	1.13	1.02	1.01	0.99	0.95	1	1.04	1.1	1.14	1.21	1.11	1.15	1.1
Dy	5.96	5.55	5.52	5.19	5.15	5.63	5.37	5.53	5.62	6.11	6.74	6.08	6.87	6.22
Ho	1.19	1.17	1.18	1.17	1.21	1.17	1.14	1.24	1.16	1.23	1.28	1.2	1.28	1.2
Er	3.45	3.66	3.3	3.24	3.18	3.25	3.33	3.42	3.31	3.3	3.65	3.37	3.68	3.3
Tm	0.57	0.53	0.49	0.48	0.51	0.53	0.49	0.5	0.54	0.48	0.56	0.49	0.56	0.52
Yb	3.33	3.32	3.22	3.26	3.08	3.21	3.23	3.58	3.22	3.1	3.48	3.07	3.39	3.59
Lu	0.53	0.49	0.48	0.51	0.47	0.46	0.47	0.49	0.48	0.52	0.5	0.52	0.53	0.48
ΣREE	218	220	207	192	199	204	198	202	203	195	223	218	221	211
LREE	195	198	185	172	178	183	177	180	182	173	198	196	197	188
HREE	23	22	22	21	21	21	21	22	22	22	24	22	24	23
La/Gd_{NASC}	1.05	1.11	1.05	1.09	1.05	1.09	1.02	1.04	1.09	1.11	1.12	1.12	1.08	1.08
La/Yb_{NASC}	1.28	1.31	1.28	1.16	1.26	1.25	1.19	1.11	1.27	1.23	1.30	1.36	1.26	1.14
E_{MREE}	0.25	0.29	0.28	0.25	0.26	0.24	0.28	0.27	0.30	0.19	0.16	0.14	0.10	0.15
R^2	0.94	0.88	0.95	0.84	0.96	0.80	0.97	0.96	0.86	0.48	0.68	0.84	0.76	0.85

Tabla A5.b.6.- (Continuación) Canal mareal o Ría del “Carreras”- España

Muestra	Canal Mareal del “Carreras”									
	CARR 1	CARR 2	CARR 3	CARR 4	CARR 5	CARR 6	CARR 7	CARR 8	CARR 9	CARR 10
<i>Tierras Raras-REE (mgkg⁻¹)</i>										
La	37.8	36.6	34.8	36.0	29.9	31.3	40.8	43.2	39.7	37.9
Ce	77.7	73.7	72.0	73.5	61.9	61.6	80.6	85.4	79.2	76.8
Pr	9.32	8.93	8.74	8.76	7.58	7.13	9.59	9.85	9.21	9.10
Nd	36.6	34.4	33.2	33.1	29.7	27.2	36	41.1	35	35.8
Sm	7.10	6.70	6.00	7.00	6.00	4.90	6.90	7.20	7.20	7.40
Eu	1.47	1.39	1.26	1.40	1.26	1.22	1.38	1.65	1.54	1.51
Gd	5.79	5.72	5.07	5.41	4.94	4.01	6.10	6.46	6.08	5.58
Tb	0.94	1.00	0.84	0.96	0.76	0.71	1.00	1.03	0.95	0.96
Dy	4.82	5.60	4.43	5.34	3.76	3.77	5.95	5.92	5.69	5.20
Ho	0.97	1.03	0.97	1.07	0.83	0.87	1.15	1.13	1.07	1.08
Er	2.86	3.06	2.74	3.02	2.33	2.45	3.28	3.44	3.18	3.07
Tm	0.44	0.49	0.43	0.52	0.39	0.35	0.51	0.51	0.44	0.46
Yb	2.32	2.99	2.27	2.91	2.24	2.30	3.06	3.00	2.88	2.74
Lu	0.35	0.48	0.35	0.44	0.36	0.32	0.45	0.44	0.53	0.39
ΣREE	188	182	173	179	152	148	197	210	193	188
LREE	170	162	156	160	136	133	175	188	172	169
HREE	18	20	17	20	16	15	22	22	21	19
La/Gd _{NASC}	1.06	1.04	1.12	1.08	0.98	1.27	1.09	1.09	1.06	1.10
La/Yb _{NASC}	1.58	1.19	1.49	1.20	1.29	1.32	1.29	1.40	1.34	1.34
<i>E_{MREE}</i>	<i>0.23</i>	<i>0.15</i>	<i>0.16</i>	<i>0.19</i>	<i>0.31</i>	<i>0.21</i>	<i>0.13</i>	<i>0.14</i>	<i>0.21</i>	<i>0.22</i>
<i>R²</i>	<i>0.96</i>	<i>0.84</i>	<i>0.98</i>	<i>0.68</i>	<i>0.97</i>	<i>0.68</i>	<i>0.83</i>	<i>0.91</i>	<i>0.83</i>	<i>0.80</i>

Muestra	CARR 11 CARR 12 CARR 13 CARR 14 CARR 15 CARR 16 CARR 17 CARR 18 CARR 19								
	<i>Tierras Raras-REE (mgkg⁻¹)</i>								
La	39.6	40.8	41.1	41.6	40.0	41.6	41.4	40.5	40.7
Ce	81.3	83.0	83.2	85.1	82.9	83.5	84.4	83.6	83.2
Pr	9.56	9.83	9.85	9.85	9.74	9.93	9.99	9.90	9.88
Nd	38.3	37.0	37.8	39.4	34.7	37.8	38.0	37.2	38.6
Sm	7.70	7.80	7.90	7.80	7.40	7.90	8.20	7.80	7.70
Eu	1.50	1.48	1.51	1.58	1.56	1.74	1.75	1.59	1.56
Gd	6.17	5.76	5.98	6.08	5.83	5.80	6.20	5.97	5.76
Tb	0.99	1.02	1.00	0.98	0.96	1.08	1.05	1.09	1.04
Dy	5.49	5.23	5.53	5.52	5.62	5.57	5.84	5.77	5.62
Ho	1.11	1.13	1.05	1.10	1.04	1.12	1.21	1.19	1.15
Er	3.42	3.25	3.32	3.26	3.36	3.54	3.56	3.41	3.54
Tm	0.49	0.49	0.50	0.46	0.49	0.52	0.49	0.47	0.48
Yb	3.36	2.80	3.30	3.08	3.02	3.35	3.37	3.01	3.25
Lu	0.47	0.47	0.43	0.41	0.43	0.46	0.49	0.45	0.46
ΣREE	199	200	202	206	197	204	206	202	203
LREE	178	180	181	185	176	182	184	181	182
HREE	22	20	21	21	21	21	22	21	21
La/Gd _{NASC}	1.04	1.15	1.12	1.11	1.11	1.17	1.09	1.10	1.15
La/Yb _{NASC}	1.14	1.41	1.21	1.31	1.28	1.20	1.19	1.30	1.21
<i>E_{MREE}</i>	<i>0.19</i>	<i>0.22</i>	<i>0.19</i>	<i>0.18</i>	<i>0.22</i>	<i>0.26</i>	<i>0.26</i>	<i>0.22</i>	<i>0.17</i>
<i>R²</i>	<i>0.89</i>	<i>0.75</i>	<i>0.79</i>	<i>0.89</i>	<i>0.74</i>	<i>0.68</i>	<i>0.74</i>	<i>0.70</i>	<i>0.75</i>

Tabla A5.b.6.- (Continuación) Canal Principal y desembocadura del Río Guadiana

Muestra	Canal Principal																
	RG 1	RG 2	RG 3	RG 4	RG 5	RG 6	RG 9	RG 10	RG 11	RG 12	RG 13	RG 14	RG 15	RG 16	RG 17	RG 18	
<i>Tierras Raras-REE (mgkg⁻¹)</i>																	
La	5.60	3.10	34.4	43.8	41.4	43.1	40.1	40.2	42.6	40.9	45.0	45.7	44.1	41.6	38.1	38.3	
Ce	11.0	6.00	72.8	88.9	83.8	84.3	78.2	80.7	82.9	82.9	88.8	91.0	88.3	81.7	75.1	74.6	
Pr	1.29	0.72	8.58	10.3	9.99	10.1	9.46	9.29	9.95	10.0	10.7	11.0	10.4	9.95	9.06	8.98	
Nd	4.70	2.80	32.6	40.4	36.7	36.1	34.7	35.5	37.8	37.4	39.4	41.4	37.9	37.4	33.8	32.6	
Sm	1.10	0.40	6.90	7.80	7.40	7.70	7.40	7.70	7.60	7.90	7.80	8.20	8.20	7.20	6.80	6.90	
Eu	0.22	0.14	1.50	1.70	1.49	1.60	1.53	1.54	1.72	1.56	1.67	1.79	1.72	1.55	1.55	1.52	
Gd	0.81	0.42	5.46	6.33	6.43	6.61	6.36	6.47	6.97	6.59	6.71	7.47	7.05	6.23	5.83	5.67	
Tb	0.16	0.09	0.91	1.08	1.07	1.05	0.96	0.97	1.04	1.01	1.06	1.12	1.11	1.00	0.92	0.84	
Dy	0.79	0.49	5.31	6.07	6.00	6.20	5.87	5.68	6.00	6.58	6.27	6.70	6.23	5.92	5.40	4.94	
Ho	0.17	0.1	1.03	1.27	1.25	1.16	1.11	1.15	1.26	1.17	1.21	1.31	1.18	1.18	0.98	1.01	
Er	0.47	0.27	3.15	3.69	3.52	3.55	3.35	3.26	3.65	3.57	3.82	4.05	3.68	3.29	3.12	3.12	
Tm	0.07	0.05	0.49	0.54	0.48	0.56	0.51	0.50	0.55	0.52	0.49	0.56	0.55	0.50	0.46	0.42	
Yb	0.45	0.23	3.21	3.14	3.32	3.40	2.97	3.09	3.49	3.12	3.44	3.33	3.34	2.98	2.90	2.81	
Lu	0.05	0.04	0.43	0.51	0.50	0.53	0.48	0.52	0.54	0.49	0.50	0.56	0.52	0.49	0.49	0.45	
ΣREE	27	15	177	216	203	206	193	197	206	204	217	224	214	201	185	182	
LREE	24	13	157	193	181	183	171	175	183	181	193	199	191	179	164	163	
HREE	3	2	20	23	23	23	22	22	24	23	24	25	24	22	20	19	
La/Gd _{NASC}	1.12	1.20	1.02	1.12	1.05	1.06	1.02	1.01	0.99	1.01	1.09	0.99	1.02	1.09	1.06	1.10	
La/Yb _{NASC}	1.21	1.31	1.04	1.35	1.21	1.23	1.31	1.26	1.18	1.27	1.27	1.33	1.28	1.35	1.27	1.32	
<i>E_{MREE}</i>	0.30	0.13	0.23	0.18	0.18	0.23	0.22	0.25	0.27	0.15	0.19	0.21	0.28	0.16	0.23	0.17	
<i>R²</i>	0.55	0.14	0.72	0.83	0.87	0.83	0.79	0.83	0.92	0.57	0.89	0.91	0.89	0.91	0.82	0.82	

Muestra	Canal Principal									Desembocadura				
	RG 19	RG 20	S-00-5	S-00-12	S-00-13	S-00-14	S-00-15	S-00-16	S-00-19	S-1	S-2	S-3	S-4	S-6
<i>Tierras Raras-REE (mgkg⁻¹)</i>														
La	36.9	38.9	39.7	34.9	42.7	38.5	35.4	36.6	29.6	24.1	23.2	26.6	28.7	6.50
Ce	75.9	77.8	80.7	72.2	85.6	76.8	73.7	73.6	61.4	51.6	50.4	57.3	61.0	13.7
Pr	8.76	9.01	9.14	8.57	9.97	9.1	8.79	8.81	7.09	6.33	6.10	6.84	7.35	1.75
Nd	31.9	34.7	37.7	34.8	37.2	35.3	36	33.3	26.8	24.8	24.2	27.7	27.9	7.00
Sm	6.40	7.00	7.20	6.7	6.8	7	6.5	6.1	5.2	4.88	4.67	5.00	5.68	1.37
Eu	1.43	1.55	1.51	1.32	1.43	1.45	1.35	1.43	1.08	1.05	0.99	1.07	1.18	0.32
Gd	5.94	6.07	5.79	5.24	5.76	5.69	5.13	5.24	4.24	3.97	3.63	4.01	4.48	1.22
Tb	0.93	0.93	0.93	0.92	1	1.02	0.86	0.95	0.77	0.71	0.64	0.75	0.83	0.23
Dy	5.53	6.06	5.37	4.58	5.4	5.41	4.31	4.93	3.93	4.06	3.56	4.58	4.88	1.29
Ho	1.07	1.13	1.01	0.92	1.11	1.04	0.96	1.01	0.8	0.72	0.71	0.84	0.91	0.24
Er	3.12	3.34	2.90	2.74	3.26	3.15	2.85	2.84	2.34	2.20	2.00	2.49	2.45	0.79
Tm	0.45	0.48	0.43	0.44	0.52	0.48	0.45	0.44	0.35	0.35	0.33	0.39	0.42	0.13
Yb	2.96	2.98	3.00	2.9	2.94	2.95	2.35	2.67	2.14	2.11	1.92	2.53	2.46	0.70
Lu	0.51	0.51	0.43	0.43	0.45	0.43	0.4	0.42	0.34	0.32	0.29	0.36	0.36	0.10
ΣREE	182	190	196	177	204	188	179	178	146	127	123	140	149	35
LREE	161	169	176	158	184	168	162	160	131	113	110	125	132	31
HREE	21	22	20	18	20	20	17	19	15	14	13	16	17	4.70
La/Gd _{NASC}	1.01	1.04	1.11	1.08	1.20	1.10	1.12	1.14	1.13	0.99	1.04	1.08	1.04	0.87
La/Yb _{NASC}	1.21	1.26	1.28	1.17	1.41	1.26	1.46	1.33	1.34	1.11	1.17	1.02	1.13	0.90
<i>E_{MREE}</i>	0.22	0.17	0.16	0.19	0.14	0.19	0.50	0.20	0.19	0.16	0.16	0.04	0.13	-0.41
<i>R²</i>	0.92	0.65	0.91	0.87	0.91	0.80	0.96	0.75	0.80	0.69	0.79	0.37	0.45	0.65

Tabla A5.b.6.- (Continuación) Canales mareales de “Carrasqueira” y “Castro Marim”- Portugal

Muestra	Canal mareal de "Carrasqueira"											
	CAR 1	CAR 2	CAR 3	CAR 4	CAR 5	CAR 6	CAR 7	CAR 8	CAR 9	CAR 10	CAR 11	CAR 12
<i>Tierras Raras-REE (mgkg⁻¹)</i>												
La	40.0	33.5	37.0	37.7	38.8	41.4	39.1	41.5	39.7	40.2	39.0	34.5
Ce	88.4	73.0	77.4	81.8	82.0	86.3	82.6	90.1	87.0	85.6	83.9	72.1
Pr	9.85	8.26	8.79	9.23	9.31	9.83	9.36	10.05	9.49	9.76	9.58	8.25
Nd	37.6	32.6	33.1	35.7	34.5	37.8	32.2	38.3	35.6	35.5	34.6	30.5
Sm	7.50	6.20	6.70	7.00	6.60	7.00	6.70	7.50	6.90	7.20	7.50	6.20
Eu	1.61	1.39	1.46	1.42	1.51	1.53	1.47	1.54	1.48	1.45	1.49	1.35
Gd	6.38	5.30	5.53	5.86	5.80	6.11	5.77	6.29	6.21	6.11	6.14	4.88
Tb	1.06	0.88	0.93	0.95	0.98	1.05	0.99	1.11	1.05	1.10	1.07	0.90
Dy	5.66	5.10	5.41	5.91	5.24	5.87	5.34	5.96	5.78	5.89	5.71	5.10
Ho	1.14	1.00	1.20	1.07	1.14	1.25	1.04	1.17	1.15	1.26	1.13	0.99
Er	3.63	3.08	3.32	3.28	3.26	3.61	3.17	3.44	3.35	3.39	3.47	2.90
Tm	0.51	0.46	0.45	0.46	0.46	0.50	0.49	0.47	0.47	0.50	0.47	0.41
Yb	3.19	2.63	3.04	3.00	3.26	3.32	3.23	3.27	3.09	3.24	3.57	2.56
Lu	0.49	0.44	0.46	0.48	0.48	0.50	0.50	0.52	0.50	0.46	0.47	0.40
ΣREE	207	174	185	194	193	206	192	211	202	202	198	171
LREE	185	155	164	173	173	184	171	189	180	180	176	153
HREE	22	19	20	21	21	22	21	22	22	22	22	18
La/Gd _{NASC}	1.02	1.03	1.09	1.05	1.09	1.10	1.10	1.07	1.04	1.07	1.03	1.15
La/Yb _{NASC}	1.21	1.23	1.18	1.22	1.15	1.21	1.17	1.23	1.24	1.20	1.06	1.31
<i>E_{MREE}</i>	0.24	0.18	0.19	0.11	0.23	0.29	0.26	0.18	0.19	0.19	0.24	0.18
<i>R²</i>	0.94	0.85	0.78	0.75	0.90	0.91	0.88	0.83	0.96	0.71	0.76	0.58

Muestra	Canal mareal de "Castro Marim"													
	LEZ 1	LEZ 2	LEZ 3	LEZ 4	LEZ 5	LEZ 6	LEZ 7	LEZ 8	LEZ 9	LEZ 10	LEZ 11	LEZ 12	LEZ 13	LEZ 14
<i>Tierras Raras-REE (mgkg⁻¹)</i>														
La	33.1	38.4	38.4	35.1	39.2	41.8	36.5	41.6	37.5	40.1	41.1	40.6	42.1	41.6
Ce	69.0	81.9	80.9	74.6	83.0	88.6	76.0	89.3	77.1	81.7	81.9	84.2	85.6	83.3
Pr	7.91	9.14	9.13	8.34	9.31	9.72	8.51	9.63	8.68	9.51	9.64	10.1	10.0	9.78
Nd	28.9	34.7	33.6	30.5	33.1	35.8	31.6	36.8	31.9	36.3	35.3	38.6	36.3	38.9
Sm	6.20	6.50	6.60	6.50	6.40	7.10	6.50	7.40	6.70	7.10	7.20	7.30	7.60	7.30
Eu	1.44	1.37	1.43	1.41	1.53	1.63	1.50	1.60	1.42	1.64	1.53	1.48	1.67	1.55
Gd	5.01	5.38	5.54	5.32	5.62	6.58	5.71	6.12	5.66	5.73	6.09	5.82	6.09	6.45
Tb	0.89	0.98	1.02	0.87	0.99	1.10	0.95	0.98	0.96	0.96	1.00	0.95	1.03	1.03
Dy	5.16	5.40	6.10	5.54	5.57	6.59	5.76	6.00	5.35	5.44	5.76	5.52	5.60	5.34
Ho	1.05	1.07	1.12	1.01	1.04	1.19	1.07	1.12	1.10	1.16	1.13	1.20	1.11	1.12
Er	2.67	3.27	3.36	3.16	3.48	3.62	3.19	3.27	3.24	3.16	3.02	3.21	3.04	3.18
Tm	0.38	0.45	0.46	0.42	0.45	0.54	0.45	0.49	0.44	0.46	0.48	0.48	0.48	0.50
Yb	2.72	2.86	3.36	2.89	3.03	3.23	2.94	3.06	2.90	3.41	3.07	2.91	3.41	3.02
Lu	0.37	0.44	0.47	0.43	0.45	0.46	0.46	0.45	0.46	0.56	0.49	0.49	0.54	0.51
ΣREE	165	192	191	176	193	208	181	208	183	197	198	203	205	204
LREE	147	172	170	156	173	185	161	186	163	176	177	182	183	182
HREE	18	20	21	20	21	23	21	21	20	21	21	21	21	21
La/Gd _{NASC}	1.07	1.16	1.13	1.07	1.13	1.03	1.04	1.10	1.08	1.14	1.10	1.13	1.12	1.05
La/Yb _{NASC}	1.18	1.30	1.11	1.18	1.25	1.25	1.20	1.32	1.25	1.14	1.30	1.35	1.20	1.33
<i>E_{MREE}</i>	0.25	0.13	0.12	0.19	0.21	0.18	0.21	0.18	0.23	0.22	0.21	0.13	0.27	0.22
<i>R²</i>	0.60	0.74	0.49	0.57	0.72	0.87	0.73	0.76	0.85	0.76	0.87	0.91	0.81	0.99

Anexo Appendix

RELATED PUBLICATIONS

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS DOCTORAL

Environmental Impact of Mining Activities in the Southern Sector of the Guadiana Basin (SW of the Iberian Peninsula)

J. Delgado · A. M. Sarmiento ·
M. T. Condeso de Melo · J. M. Nieto

Received: 22 February 2008 / Accepted: 27 September 2008 / Published online: 19 October 2008
© Springer Science + Business Media B.V. 2008

Abstract The southern sector of the Guadiana River basin (GRB) drains the central-western part of the Iberian Pyrite Belt, an area with many polymetallic sulfide deposits and residues of mining activities that under oxidizing conditions generate an acidic leachate with large quantities of sulfates, metals, and metalloids in solution. These acidic leachates seep into the fluvial system contaminating the surface water bodies and increasing the contamination risk for local populations and riparian habitats. The present study was carried out both in Portugal and Spain with the main aim of identifying the principal contamination sources that produce acid mine drainage (AMD) in the southern part of the GRB and to evaluate the seasonal variations of water quality affected by AMD. The physicochemical parameters determined in the field (temperature, electrical conductivity, pH, redox potential, and dissolved oxygen) are discussed and interpreted together with the hydrochemical analysis of surface water samples collected at 79 points of

observation. The data show a strong seasonal variation of surface water quality with poorer water quality standards during the dry season. It is also possible to observe that there is a natural decrease in pollution levels with increasing distance from the pollution source (mining areas). Acidic leachates are gradually neutralized as they drain away from the mining areas depositing Fe-(Cu-Al) bearing secondary minerals. There is also an important contaminant load reduction in the estuary area as a result of the mixing process with seawater. This contributes to a loss of the metals in solution due to both dilution and precipitation, as a result of pH increase.

Keywords Guadiana River basin · Acid mine drainage · Iberian Pyrite Belt · Metal pollution

1 Introduction

The southern part of the Guadiana River flows through different materials of the Iberian Pyrite Belt (IPB), one of the most important metal bearing areas in the world (Fig. 1), with around 1,700 million tonnes of original reserve of polymetallic sulfide deposits (Sáez et al. 1999). Polluting acidic leachates, with very high metal and sulfate concentrations, known as acid mine drainage (AMD), originate from the exploitation of these sulfide deposits. Mining activity in the IPB started in the third millennium B.

J. Delgado (✉) · A. M. Sarmiento · J. M. Nieto
Department of Geology, Faculty of Experimental Sciences,
University of Huelva,
Campus El Carmen, Avda. Fuerzas Armadas, s/n,
21071 Huelva, Spain
e-mail: joaquin.delgado@dgeo.uhu.es

M. T. Condeso de Melo
Department of Geosciences, University of Aveiro,
3810-193 Aveiro, Portugal



Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques

J. Delgado^{a,*}, J.M. Nieto^a, T. Boski^b

^a Department of Geology, University of Huelva, 21071 Huelva, Spain

^b Centre for Marine and Environmental Research, University of Algarve, 8005-139 Faro, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 November 2009

Accepted 9 March 2010

Available online 24 March 2010

Keywords:

geochemistry
enrichment factor
source contamination
GIS-analysis technique
Guadiana Estuary
Iberian Pyrite Belt

ABSTRACT

This work reveals the usefulness of the GIS (Geographic Information Systems) mapping techniques to show the distribution of pollutants along an estuarine environment, as the final stage of a thorough study. In the case of study, the environmental quality of the sediments in the Guadiana river estuary was determined by means of a complete geochemical characterization consisting on the calculation of enrichment factors for the most important metals and metalloids (compared with the local background of non-contaminated sediments). The obtained results were depicted in “enrichment distribution maps” which evidenced a distribution of the elements in two groups: Group-I, elements with natural origin (Al, Fe, Mn, Co, and Cr) distributed homogeneously along the basin, and Group-II, elements associated to anthropic origin (As, Cd, Cu, Pb, Ni and Zn) with clear punctual sources besides a high concentration all over the estuary. The enrichment factors for the elements of Group-II are indicative of the existence of a noticeable diffuse historical mining pollution associated with the acid mine drainage generated in the internal zones of the basin, which could overlap minor pollution inputs from other human activities. The obtained results lead us to a reconsideration of the traditionally thought “unpolluted” environment when it was compared to nearby estuaries.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Estuaries are sedimentary environments of fluvial–marine interaction where an important biomass exchange takes place. As a result, they are environments that favour the accumulation of potentially contaminant elements (Sanger et al., 1999; Ridgway and Shimmield, 2002; Spencer et al., 2003). In this sense, the water and the elements discharged into the estuary by the rivers and the sea will determine, according to their physicochemical features, the environmental quality of the referred environment.

Taking into account that environmental pollution varies greatly with time and location (Van Alsenoy et al., 1993), and that these systems undergo strong anthropogenic pressure (urban, mining, industrial...) instead of their natural and human importance (Pérez et al., 1991; Birch, 1996), it seems necessary to evaluate how these impacts will affect to the system quality.

The Guadiana river estuary is located almost completely in the Central Domain of the South Portuguese Zone (Fig. 1), crossing the materials of the Iberian Pyrite Belt (FPI), one of the most important

metalogenic polymetallic massive sulphide provinces in the world, with original massive sulphide reserves exceeding 1700 million tonnes (Sáez et al., 1999). Associated with the exploitation of these sulphide deposits, a very contaminant acid leachate with high concentrations of metals and metalloids such as Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, As, etc. and sulphates (SO_4^{2-}) is originated. This, called acid mine drainage (AMD) is usually added to the river network. These leachates are responsible of the environmental pollution and water quality degradation in the southern limit of the Guadiana River basin and, consequently, of the marshlands on its mouth (Delgado et al., 2009).

Unlike the nearby Tinto and Odiel rivers, Guadiana River also receives the acidic discharge from important mines on the Portuguese (São Domingo mine) and Spanish margins (Herrerías mine), as well as several upstreams pollutants from different sources, due to its long course.

The spatial evaluation and visualization of pollutants is important to better understand how the sources of risk, the receptors and the exposure pathways are distributed in the space (Bien et al., 2004; Poggio and Vrščaj, 2009). This is the reason of the recent interest of using GIS techniques in studies of distribution of environmental pollution (i.e. Matějček et al., 2006; Zhou et al., 2007). However, these techniques are not successful by themselves, they must be applied after a proper investigation of the environment.

* Corresponding author.

E-mail addresses: joaquin.delgado@dgeo.uhu.es (J. Delgado), jmniето@dgeo.uhu.es (J.M. Nieto), tboski@ualg.pt (T. Boski).



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Quaternary Science Reviews

journal homepage: www.elsevier.com/locate/quascirev

Sea-level rise and anthropogenic activities recorded in the late Pleistocene/Holocene sedimentary infill of the Guadiana Estuary (SW Iberia)

J. Delgado^{a,*}, T. Boski^b, J.M. Nieto^a, L. Pereira^b, D. Moura^b, A. Gomes^b, C. Sousa^b, R. García-Tenorio^c

^a Department of Geology, University of Huelva, Campus 'El Carmen', 21071 Huelva, Spain

^b CIMÁ – Centre for Marine and Environmental Research, University of Algarve, 8005-139 Faro, Portugal

^c Department of Applied Físic, ETS Arquitectura, University of Seville, 41013 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 June 2011

Received in revised form

29 November 2011

Accepted 2 December 2011

Available online xxx

Keywords:

Late Pleistocene

Holocene

Sea-level rise

Geochemical record

Guadiana Estuary

Iberian Pyrite Belt

ABSTRACT

This study reviews data on sea-level rise during the last 13000 yr cal. BP (13 kyr) as recorded in the estuarine sediments of the Guadiana River (SE Portugal, SW Spain). We combined new data from a 63 m-long borehole, drilled through the entire postglacial sedimentary sequence, with information on five previously studied cores. By integrating sedimentological, geochemical and palaeontological proxies, we were able to make a palaeoenvironmental reconstruction of the Guadiana terminal palaeovalley during the last 13 kyr and propose a curve of sea-level rise for the SW Iberian Atlantic margin. Our foraminifera-based palaeoecological reconstruction, anchored to a ¹⁴C age model, reveals rapid sea-level rise from 13 kyr, interrupted during the Younger Dryas and resuming ca 11.5 kyr. The pace of marine transgression slackened ca. 7.5 kyr and since then has progressed upwards at a rate of 1.2 mm yr⁻¹.

Holocene–Anthropocene sediments from two boreholes were also analysed to assess the timing, levels and sources of trace metals produced by acid mine drainage from the Iberian Pyrite Belt. Study of metal/aluminium ratios through the profiles allowed background metal concentrations to be estimated from lithostratigraphic units older than ca. 5 kyr (i.e. unaffected by anthropogenic activities). Human activities are especially evident from 4.5 kyr (the beginning of the Copper Age), with anthropogenic sources of metal fluxes prevailing over natural sources (especially Pb, Co, Ni, and Mn, and, to a lesser extent, Zn, Cu, and Ni). Mining activities became particularly intensive between the late Bronze Age and the Roman period (3–1.5 kyr), when the highest metal enrichment factors were recorded: EF_{Pb} ≈ 2, EF_{Cd} > 10, EF_{Cr} ≈ 2, EF_{Cu} ≈ 3, EF_{Zn} = 1.4. This study reveals the utility of postglacial sedimentary records for reconstructing historical changes in regional water-sediment quality and separating natural and anthropogenic sources of geochemical contaminants.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The rapid rise in sea-level that occurred following the last glacial maximum (LGM) created tens of metres of vertical accommodation space for sediments deposited in fluvial palaeovalleys. In particular, the deeply incised terminal segments of river valleys provide excellent conditions for the uninterrupted accumulation and preservation of continuous records of sedimentation, evolving progressively from fluvial to estuarine/marine. Estuarine sedimentary archives usually contain abundant ¹⁴C-datable items and may be seen as complementary to the classical, coral-based records used in sea-level reconstructions, like those in Barbados (Fairbanks, 1989)

and Tahiti (Bard et al., 1996, 2010). On the Spanish side of Gulf of Cadiz, the process of postglacial coastal sedimentation has been reviewed by several authors (e.g. Goy et al., 1996; Dabrio et al., 2000; Zazo et al., 2005, 2008). Postglacial sea-level rise also induced changes in human settlement patterns (Turney and Brown, 2007), and adaptations to marine transgression (Rolett et al., 2011) through differentiated dispersal patterns and social structures (Fa, 2008). Marine resources made an important contribution to the human diet, especially after 10 kyr when terrestrial resources became depleted due to overpopulation (Cohen, 1977). The importance of marine resources in the Mesolithic diet has been demonstrated through the isotopic composition of bones (e.g., Mannino and Thomas, 2001; Fischer et al., 2007). Considering the limitations on the transport and preservation of food, humans probably spent large amounts of time near the coast (Fischer et al., 2007). Between 8500 and 5630 years cal. BC, a marine diet composed mainly of species occurring on intertidal rocky substrates sustained Mesolithic

* Corresponding author. Tel.: +34 959 219 826; fax: +34 959 219 810.

E-mail addresses: joaquin.delgado@dgeo.uhu.es (J. Delgado), tboski@ualg.pt (T. Boski), jmnieto@dgeo.uhu.es (J.M. Nieto).



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments

Joaquín Delgado ^{a,*}, Cinta Barba-Brioso ^b, José Miguel Nieto ^a, Tomasz Boski ^c

^a Dpto. Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Av. 3 de Marzo, S/N, 21071 Huelva, Spain

^b Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química agrícola, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, Spain

^c CIM, Centre for Marine and Environmental Research, University of Algarve, 8005-139 Faro, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 January 2011

Received in revised form 3 June 2011

Accepted 4 June 2011

Available online 29 June 2011

Keywords:

Guadiana Estuary

Sediment pollution

Metal speciation

Sequential extraction

Ecological risk indices

ABSTRACT

Recent studies have demonstrated that the Guadiana Estuary contains metal concentrations in excess of background values. Therefore, this work aims to document the potential environmental hazards associated with the availability of these metals in this environment of high ecological value. Mineralogical analysis shows that the sediments are composed mainly of quartz, albite, and clay minerals (illite, smectite, kaolinite, and vermiculite) along with several small, reactive compounds (including soluble sulphated salts, Fe–Mn oxyhydroxides, organic matter, and pyrite) capable of retaining metals, which can be subsequently released, causing environmental degradation. BCR sequential extraction shows that As, Cd, Cu, Mn, Pb, and Zn present mobile fractions with respect to the total metal content (41, 100, 57, 53, 70, and 69%, respectively) in any of the described reactive phases (F1 + F2 + F3). Calculated environmental risk indices demonstrate moderate to considerable ecological risk for almost the entire estuary, associated mainly with acid mine drainage from the nearby Iberian Pyrite Belt. In addition, the indices highlight several zones of extremely high risk, which are related to industrial and urban dumps in the vicinity of the estuary and to heavy traffic on the international bridge.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The Guadiana River drains the western part of the Iberian Pyrite Belt (IPB), one of the world's most important metallogenetic sulphide provinces (Fig. 1), where mining dates back to the Third Millennium B.C. (Nocete et al., 2005). Associated with these mining areas are acidic leachates containing high concentrations of metals, metalloids, and sulphates, collectively known as acid mine drainage (AMD). Extractions of minerals from the IPB were particularly intense in the middle of the 19th century (Morral, 1990); since then, activity has declined with only a small number of currently active mines. However, the environmental impact of AMD still exists. There are several sources of AMD, including outcrops of polymetallic sulphide deposits, the products related to the exploitation of these deposits (such as waste piles, residues from the smelting process, ashes, and low-grade stockpiles), and the abandoned underground stopes and chambers. Metals and metalloids leaching from abandoned, sulphide-rich mines are a very important source of environmental pollution of water, soils, and sediments in the IPB (Romero et al., 2006; Nieto et al., 2007; Fernández-Caliani et al., 2009; Guillén et al., 2011). These leachates are responsible for the present

pollution and the degradation in water quality of the lower part of the Guadiana River Basin (GRB) and, consequently, of the estuarine sediments, which act as the final continental filters prior to fluvial discharge into the Gulf of Cádiz.

The consequences of these intense mining activities in the GRB have been documented in various recent studies (e.g. Álvarez-Valero et al., 2008; Pérez-López et al., 2008; Delgado et al., 2009a, 2009b). However, there has been only limited investigative effort made to evaluate the consequences of these activities in the estuarine area. The estuarine area is recognised as having high ecological value and contains the Natural Area "Marismas de Isla Cristina" in the Spanish sector of the estuary and the Natural Reserve "Sapal de Castro Marim y Vila Real de Sto. António" in the Portuguese sector. However, existing studies of the polluting agents in the Guadiana Estuary (Morales, 1997; Ruiz, 2001; Delgado et al., 2009b; Delgado et al., 2010) are not sufficient to evaluate their total environmental impact because the chemical state in which elements are present in the sediments (easily exchangeable ions, metal carbonates, oxides, sulphides, organometallic compounds, ions in crystal lattices of minerals, etc.) needs to be known to evaluate their mobility, bio-availability, and toxicity (e.g. Usero et al., 1998; Weisz et al., 2000; Yu et al., 2001; Pérez-López et al., 2008).

When environmental conditions change (pH, redox potential, organic matter, etc.); some of the sediment-bound metals can be remobilised and released back into the water, where they can have

* Corresponding author. Tel.: +34 959 219826; fax: +34 959 219810.
E-mail address: joaquin.delgado@geo.uhu.es (J. Delgado).



Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): A proxy for fluid–rock interaction and ancient mining pollution

Rafael Pérez-López^{a,b,*}, Joaquín Delgado^b, José Miguel Nieto^b, Belén Márquez-García^c

^a Institute of Environmental Assessment and Water Research, IDÆA – CSIC, Jordi Girona 18, 08034, Barcelona, Spain

^b Department of Geology, University of Huelva, Campus 'El Carmen', 21071, Huelva, Spain

^c Department of Environmental Biology and Public Health, University of Huelva, Campus 'El Carmen', 21071, Huelva, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 March 2010

Received in revised form 19 May 2010

Accepted 21 May 2010

Editor: J. Fein

Keywords:

Rare earth elements

Gossan

Acid mine drainage

Mining wastes

Minesoils

Estuary pollution

ABSTRACT

Gossan, disseminated orebody waste, other mining wastes, minesoils and acid mine drainage (AMD) in the abandoned São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt, IPB) have been analyzed for rare earth elements (REE). The main aim is to understand REE mobility during sulphide weathering so that the lanthanide series can be used both as a record of the water–rock interaction and as a tool for identifying impacts of AMD on natural ecosystems. North-American Shale Composite (NASC)-normalized REE patterns corresponding to the disseminated orebody waste are relatively flat ($E_{\text{MREE}} = -0.01 \pm 0.12$). However, NASC-normalized REE distributions in AMD from sulphide oxidation tend to be enriched in middle-REE (MREE) compared to light-REE (LREE) and heavy-REE (HREE). As a consequence, gossan resulting from supergene alteration of massive sulphide presents an evident NASC-normalized MREE-depleted signature. Thus, the overall water–sulphide interaction defines complementary convex ($E_{\text{MREE}} = +0.72 \pm 0.25$) and concave ($E_{\text{MREE}} = -0.31 \pm 0.12$) NASC-normalized patterns in draining waters and oxidation products, respectively. Solutions extracted from minesoils have also NASC-normalized patterns with MREE-enriched signature ($E_{\text{MREE}} = +0.62 \pm 0.22$) similar to AMD.

The E_{MREE} parameter is proposed to measure the curvature in the MREE segment, and its size is quantified as the normalized maximum vertical difference between the polynomial curve fitting of the MREE region and its theoretical Y-axis position in the absence of enrichment or depletion ($E_{\text{MREE}} > 0$ for MREE-enriched signatures; < 0 for MREE-depleted signatures; and $= 0$ for horizontal patterns). The São Domingos stream, although it has been highly affected by AMD, flows into the Guadiana river that has an estuarine system where pollution is considerably attenuated due to the mixing, according to the metal geoaccumulation indexes currently used in the literature. However, sediments of this estuary were also analyzed and reflect MREE-enriched signatures ($E_{\text{MREE}} = +0.25 \pm 0.03$), which demonstrate that this apparently non-polluted estuarine system is being certainly affected by historical mining activities from the IPB. The E_{MREE} index is more sensitive to recognize curved MREE-signatures than other normalized ratios such as $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{NASC}}$, validating the use of REE patterns as a proxy for environmental pollution by AMD.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Gossans (iron oxide-rich caps) are formed when the top of a sulphide orebody is oxidized in flowing or standing water resulting in acidic leachates containing high concentrations of sulphate, iron and metals. Pollution caused by such waters, often referred to as acid rock drainage (ARD), results from natural geochemical processes that are common in geological environments where sulphide deposits abound. However, the mining and extractive activity involves the production of considerable wastes that accelerate the natural processes and contribute to the environmental deterioration. The drainage resulting from oxidation of sulphide-rich wastes derived from the mining activity by oxygenated water is known as Acid Mine

Drainage (AMD). Low-temperature geochemical processes including generation of ARD or AMD, collectively called acid drainages, may be recorded by fractionation in the lanthanoid series or rare earth elements (REE). Thus, REE patterns could be used to identify the water–rock interactions that govern the composition of acidic discharges emanating from the sulphide orebody and mining waste (Worrall and Pearson, 2001). Indeed, numerous investigations have reported on the REE geochemistry of acidic sulphate waters (e.g. Johannesson and Lyons, 1995; Elbaz-Poulichet and Dupuy, 1999; Johannesson and Zhou, 1999; Verplanck et al., 1999; Gimeno et al., 2000; Gammons et al., 2005; Ollás et al., 2005; Ferreira da Silva et al., 2009). All these works describe that these acid draining waters often show shale-normalized patterns enriched in middle-REE (MREE) with respect to light-REE (LREE) and heavy-REE (HREE). However, it is important to consider some exceptions indicating MREE enrichment is neither shown by all acid-sulphate waters (e.g. Bozau et al., 2008) nor restricted to acidic pH (e.g. Leybourne and Johannesson, 2008).

* Corresponding author. Tel.: +34 95 921 9826; fax: +34 95 921 9810.
E-mail address: rafael.perez@dgeo.uhu.es (R. Pérez-López).



Universidad
de Huelva

Facultad de Ciencias Experimentales
Departamento de Geología

