



## EL IMPACTO DE LA MINERÍA EN LOS RÍOS TINTO Y ODIEL A LO LARGO DE LA HISTORIA

### *Mining impact on the Tinto and Odiel Rivers throughout History*

Manuel Olías<sup>1,2</sup> y José Miguel Nieto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Dpto. Geodinámica y Paleontología, Universidad de Huelva, Campus El Carmen s/n, 21071-Huelva, España.  
manuel.olias@dgyu.uhu.es

<sup>2</sup> Dpto. Sistemas Físicos, Químicos y Naturales, Universidad Pablo de Olavide, Ctra. Utrera km 1, 41013-Sevilla, España.

<sup>3</sup> Dpto. de Geología, Universidad de Huelva, Campus El Carmen s/n, 21071-Huelva, España.  
jmnieto@uhu.es

**Abstract:** *The Tinto and Odiel Rivers represent an extreme case of acid mine drainage, with very high concentrations of toxic elements in the water. These rivers flow through materials of the Iberian Pyrite Belt (IPB) with abundant polymetallic massive sulphide deposits, which have been exploited since antiquity. However, it is not clear, for the scientific community and society in general, if the current state presented is due to natural conditions, caused by the abundance of sulfur and low buffering capacity of the materials of the IPB, or the intense mining activity in the region. This paper aims to integrate prior information (geological, archaeological and historical) and provide a comprehensive view of how the conditions in these rivers have changed throughout history. In light of the results obtained five stages with different levels of toxic elements can be distinguished: 1) Phase of natural oxidation of sulfides (which began more than 24 millions years ago) at a geological scale, very slowly, so that there was not a noticeable impact on the basin, 2) The beginning of mining in the Chalcolithic period (III Millennium B.C.) and its continuation in the Bronze Age and Tartessian civilization, which caused a slight elevation of geochemical background levels, 3) The period of Roman mining, of great intensity for this period, which was a major impact on the watercourses of the area and in the Ria de Huelva estuary, 4) A decrease of pollution levels during the Middle and Modern Age and 5) A great impact since the mid-nineteenth century to the present, which caused an unprecedented degradation of these rivers, led to the demise of the rich fishing activities in the estuary of Huelva and even its effects reach the Gulf of Cadiz. In summary, the current state of the Tinto and Odiel Rivers is nothing natural and is mainly due to the intense mining activity during the last 150 years.*

**Key-words:** *Tinto and Odiel Rivers, Iberian Pyrite Belt (IPB), acid mine drainage (AMD), history.*

**Resumen:** *Los ríos Tinto y Odiel representan un caso extremo de drenaje ácido de minas, con elevadísimas concentraciones de elementos tóxicos. Estos ríos discurren por materiales de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) donde abundan depósitos de sulfuros masivos polimetálicos que han sido explotados desde la antigüedad. Existe confusión en la comunidad científica, y en la sociedad en general, sobre si el estado actual que presentan estos ríos se debe a las condiciones naturales, ocasionadas por las especiales características de la FPI, o la intensa actividad minera en la región. En este trabajo se integra la información previa (geológica, arqueológica e histórica) para aportar una visión global de cómo ha evolucionado el estado de estos ríos a lo largo de la historia. Se pueden diferenciar cinco etapas: 1) Oxidación natural de los sulfuros, que se remonta a más de 24 millones de años y se produjo a escala geológica, muy lentamente, de modo que no supuso un impacto apreciable, 2) Inicio de la minería en el periodo calcolítico (III milenio a.C.) y su continuación en la edad del bronce y la civilización tartésica, que provocó una ligera elevación de los niveles geoquímicos de fondo, 3) El periodo de minería romana, de gran intensidad, que supuso un impacto importante en los cursos fluviales de la zona y en*



la Ría de Huelva, 4) Una disminución de los niveles de contaminación durante la Edad Media y Moderna y 5) Un gran impacto desde mediados del siglo XIX a la actualidad, que provocó una degradación sin precedentes en los ríos, la desaparición de la riqueza pesquera en la ría de Huelva e, incluso, sus efectos se aprecian en el Golfo de Cádiz. En síntesis, el estado actual de los ríos Tinto y Odiel no tiene nada de natural y se debe principalmente a la intensa actividad minera de los últimos 150 años.

**Palabras clave:** Tinto y Odiel, Faja Pirítica Ibérica (FPI), drenaje ácido de minas (AMD), historia.

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

Los ríos Tinto y Odiel son un caso único a escala mundial de contaminación por la minería de sulfuros. Aunque existen otros ríos afectados por estos procesos en la Faja Pirítica Ibérica (FPI), la intensa explotación minera en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel ha provocado que presenten condiciones de pH y concentraciones de elementos tóxicos mucho más extremas. Sin duda el más conocido es el río Tinto, pero es el Odiel el que transporta más contaminantes debido a su mayor caudal (Olías *et al.*, 2006).

En estos ríos de aguas ácidas no viven peces, anfibios o plantas superiores. No obstante no están exentos de vida, abundan microorganismos y determinadas especies de algas adaptadas a estas condiciones tan particulares, son las llamadas especies extremófilas que han atraído un gran interés científico por la existencia de una gran diversidad de organismos eucariotas (e.g. López-Archilla *et al.*, 2001; Amaral-Zettler *et al.*, 2002; González-Toril *et al.*, 2003). Otro interés reciente del estudio de la zona de cabecera del río Tinto, ha surgido en el campo de la astrobiología por la posible semejanza de estos ambientes con las condiciones en algunas zonas del planeta Marte (e.g. Fernández Remolar *et al.*, 2003 y 2005, Amils *et al.*, 2007).

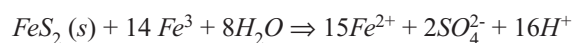
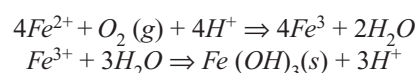
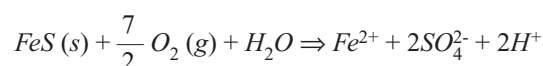
Algunos investigadores (e.g. Flores Caballero, 1981; Ruiz Ballesteros y Rubio de Miguel, 2008; Sánchez-Andrea *et al.*, 2012) atribuyen el estado actual de los ríos Tinto y Odiel a su especial 'naturaleza', ligada a los depósitos de sulfuros sobre los que discurren, y que estos ríos siempre han estado como los conocemos hoy día. Esta es una idea generalizada en la opinión pública y, en particular, entre los habitantes de la cuenca minera.

El objetivo de este trabajo es aportar información sobre la historia de la contaminación minera de estos ríos, tratando de discernir qué hay de natural y qué de antrópico en los niveles de contaminación actuales que presentan estos sistemas fluviales tan especiales. Para ello se han recopilado numerosos estudios geológicos, arqueológicos e históricos que abordan, de una forma parcial o tangencial, algún aspecto relacionado con las características naturales o la contaminación en estos sistemas fluviales. En este trabajo se pretende, integrando todos los estudios anteriores, aportar una visión global de cómo ha evolucionado la calidad del agua en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel y su repercusión medioambiental.

### El drenaje ácido de minas

Los sulfuros, entre los cuales el mineral más abundante es la pirita, son estables y muy insolubles en condiciones reductoras. Sin embargo en contacto con la atmósfera y en

presencia de agua se produce su oxidación según las siguientes reacciones (Nordstrom y Alpers, 1999):



En la primera reacción, la pirita en presencia de oxígeno y agua se oxida y genera ión ferroso, sulfatos y protones, lo que provoca un aumento de la acidez. Si el ambiente es lo suficientemente oxidante, el ión ferroso liberado se oxidará a férrico (segunda reacción), que por encima de valores de pH próximos a 3 precipita formando hidróxido férrico (tercera reacción) provocando una nuevo descenso del pH. Si los cationes férricos permanecen en solución pueden producir la oxidación de más pirita (cuarta reacción).

Junto a la pirita también se oxidan el resto de los sulfuros (esfalerita, galena, calcopirita, arsenopirita, etc.), lo que genera que junto a los sulfatos y el hierro se liberen también al medio hídrico grandes cantidades de Zn, Pb, Cu, Cd, As y otros elementos tóxicos. La mayoría de ellos son poco móviles en condiciones de pH neutro o alcalino, pero a bajos valores de pH y en condiciones oxidantes su movilidad se ve fuertemente incrementada y pueden permanecer en el agua, alcanzando concentraciones muy elevadas.

Por otro lado, todas estas reacciones son muy lentas si se producen abióticamente. Sin embargo, su velocidad aumenta enormemente (hasta un millón de veces) si son catalizadas por la acción de determinadas bacterias que sólo se desarrollan en medios ácidos (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Lepstospirillum ferrooxidans*, *Ferrobacillus ferrooxidans*, etc.). Si la oxidación es lenta no se producen suficientes protones para acidificar el medio, por lo que no se dan las condiciones para el crecimiento de estas bacterias y las reacciones no causan efectos importantes. Si se alcanzan condiciones ácidas las bacterias se desarrollan rápidamente, lo que hace que se oxiden más sulfuros. Es decir, se produce una retroalimentación que favorece que la oxidación de los sulfuros se incremente espectacularmente.

Estas reacciones se dan de forma natural en las zonas donde estos minerales están en contacto con la atmósfera, lo que se conoce como drenaje ácido de rocas (o ARD de las iniciales de *Acid Rock Drainage*). Sin embargo, en condiciones naturales la mayor parte de los yacimientos de sul-

furos permanecen enterrados en condiciones anóxicas y sólo una ínfima parte de los sulfuros afloran y están expuestos a la acción del oxígeno y agua. Las actividades mineras hacen que la oxidación natural de la pirita se incremente fuertemente debido a:

- La generación de grandes escombreras de estériles, en mayor medida con la minería a cielo abierto. Estos residuos presentan una elevada heterogeneidad y contienen sulfuros en distintas proporciones que entran en contacto con el oxígeno. Además el problema se ve agravado porque la roca se rompe en pequeños fragmentos, aumentando la superficie expuesta a la meteorización.
- La perforación de kilómetros de túneles y galerías por los que penetra el oxígeno atmosférico, a partir de los cuales se distribuye por grietas, fisuras, etc., provocando que grandes cantidades de sulfuros de subsuelo sufran la oxidación.
- Los métodos metalúrgicos empleados históricamente, como las teleras que ardían durante meses y cuyas cenizas eran lavadas para extraer el cobre. En otras ocasiones el tratamiento consistía en favorecer la oxidación, se exponía el mineral a la acción atmosférica y se regaba con agua para que se oxidara y solubilizara los metales. Posteriormente el lixiviado era utilizado para recuperar el cobre y el resto se vertía directamente a los ríos.
- Los sistemas de drenaje empleados por la minería para llegar a grandes profundidades de trabajo. Para ello hay que deprimir el nivel freático lo que provoca que se desaturen enormes volúmenes de materiales y se pongan en contacto con oxígeno.
- Las plantas de fundición, que generan escorias y numerosos residuos que contienen sulfuros.
- Las balsas de residuos de la actividad hidrometalúrgica, en las que se acumulan un lodo pirítico procedente de la molienda del mineral muy fino, y por lo tanto muy susceptible de sufrir procesos de oxidación.

Todo ello hace que la oxidación de sulfuros, y por tanto los lixiviados tóxicos producidos, se incrementen enormemente, produciendo el denominado drenaje ácido de minas o AMD (*Acid Mine Drainage*). La contaminación de los ríos por AMD es un gran problema a nivel mundial y afecta a muchas regiones en las que se explotan o se han explotado este tipo de yacimientos. Además de la minería metálica existen otro tipo de explotaciones, como las de carbón, que también puede provocar la acidificación de las aguas, pues contienen pequeñas cantidades de sulfuros.

La oxidación de los sulfuros genera lixiviados ácidos con elevadas salinidades (fundamentalmente por los sulfatos y metales disueltos). En estas condiciones a menudo se supera la solubilidad de varios compuestos y se forman minerales secundarios, en los cuales se pueden distinguir dos grupos:

- 1) La precipitación de Fe en forma de óxidos, hidróxidos o hidroxisulfatos insolubles (o más exactamente poco solubles). Estos precipitados, que suelen producirse a valores de pH próximos a 3, tapizan los cauces afectados por AMD dándole las típicas coloraciones amari-

llentas y rojizas de los ríos afectados por este proceso (Fig. 1). A valores de pH entre 4 y 5 también se produce la precipitación de Al, produciendo un precipitado coloidal de color blanquecino. También pueden precipitar compuestos de Cu, Zn, etc., formando en ocasiones interesantes yacimientos secundarios.

- 2) Sales evaporíticas solubles. Son sales sulfatadas que precipitan durante el estiaje en forma de eflorescencias, debido al efecto de concentración de los elementos disueltos y la disminución de pH al evaporarse el agua (Fig. 2). Estas se redisuelven en el otoño, con la llegada de las primeras precipitaciones importantes.

Una vez que la actividad extractiva cesa, en muchas minas se produce un aumento de la concentración de contaminantes en el agua debido a la recuperación de los niveles freáticos y la redisolución de muchas sales precipitadas en la zona desaturada. Posteriormente, entre los 10 y 40 años tras el cese de la actividad (dependiendo de numero-



**Fig. 1.-** Formación de estromatolitos en el tramo alto del río Tinto por la precipitación de hidroxisulfatos de hierro. Fotografía de M. Olías.



**Fig. 2.-** Sales sulfatadas evaporíticas que se forman durante el verano y almacenan temporalmente acidez, hierro y metales tóxicos. Estas sales, llamadas caparrosa, eran recogidas al menos desde el siglo XVI en la zona de Riotinto para fabricar tintes y otros compuestos. Fotografía de A. M. Sarmiento.

tos factores), los descensos de contaminantes son relativamente rápidos pero después se ralentizan y llega un momento en que las concentraciones se estabilizan y pueden mantenerse en esos niveles, todavía elevados, durante cientos de años o incluso miles de años (Younger, 1997).

### Historia de la minería en la FPI

La mayor parte de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel discurren por materiales paleozoicos de la zona Surportuguesa del Macizo Ibérico y, en concreto, por la llamada Faja Pirítica Ibérica (FPI; Fig.3). La FPI se extiende desde el borde occidental de la provincia de Sevilla, ocupa una gran parte de la provincia de Huelva, y llega hasta la costa atlántica portuguesa, con unas dimensiones aproximadas de 200 km de largo por 40 km de ancho.

La FPI se compone de tres grupos litológicos: el Grupo Pizarro-Cuarcítico, el Complejo Vulcano-Sedimentario y el Grupo Culm. Asociados a los materiales del Complejo Vulcano-Sedimentario se desarrollan numerosos yacimientos de sulfuros, con unas reservas originales de 1.700 millones de toneladas (Sáez *et al.*, 1999). Entre ellos está el mayor yacimiento individual de sulfuros polimetálicos del mundo, el distrito minero de Riotinto, con unas reservas originales de 500 millones de toneladas. Otros importantes yacimientos que superan los 100 millones de toneladas son: Tharsis, La Zarza, Sotiel y Masa Valverde en la cuenca del río Odiel, Aznalcóllar y Las Cruces en Sevilla y Ajustrel y Neves-Corvo en Portugal. Existen aproximadamente otros 50 yacimientos de menor entidad distribuidos por toda la FPI.

La pirita ( $\text{FeS}_2$ ) es el mineral mayoritario en estos yacimientos, en mucha menor proporción aparecen esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) y otros sulfuros conteniendo cantidades accesorias de Cd, Sn, Ag, Au, Co, Hg, etc.

Además de los sulfuros, otros importantes yacimientos minerales en la FPI son las monteras de hierro (gossans) y las zonas de enriquecimiento supergénico (García Palomero, 2004). Los gossans se forman lentamente debido a los procesos de oxidación natural de los sulfuros expuestos al contacto con oxígeno atmosférico (ARD). Los sulfatos y otros metales son lavados, mientras que en el gossan queda fundamentalmente el hierro en forma de óxidos e hidróxidos dando lugar a crestas rojizas, que indican habitualmente la presencia de un yacimiento de sulfuros subyacente. Los elementos más solubles (Cu, Zn, etc.) son transportados junto a los sulfatos por el agua hasta otras zonas en las que pueden volver a precipitar, formando a menudo interesantes depósitos secundarios y supergénicos. Los metales menos solubles (como el oro y la plata) se concentran de forma residual. Así, en el gossan de Riotinto, se ha estimado una concentración de oro cinco veces superior al valor medio de la masa original de sulfuros (García Palomero, 2004).

La FPI es una de las regiones metalogénicas más explotada por el hombre desde la antigüedad. De esta intensa actividad han quedado numerosas evidencias y una abundante bibliografía desde el siglo XVIII. A continuación se presenta un resumen de esa historia, necesaria para enten-

der posteriormente el estado actual de los ríos Tinto y Odiel y la evolución de la contaminación.

### Minería prerromana

La producción de metales en la FPI dio sus primeros pasos a principios del tercer milenio antes de nuestra era, en el periodo calcolítico. En esta época se desarrollaron poblaciones especializadas en la minería que producían cobre a partir de minerales carbonatados (azurita y malaquita), óxidos (cuprita y tenorita) e incluso algunos sulfuros como calcosina y covellina (Nocete *et al.*, 2008). Así, en el poblado minero de Cabezo Juré (Alosno, Huelva), del tercer milenio a.C., se han encontrado una gran cantidad de instalaciones para la producción metalúrgica, tales como hornos y crisoles, junto con otros elementos del proceso como martillos, pinzas, cuchillos, etc. (Nocete, 2006). Aunque las explotaciones se restringen al aprovechamiento de los minerales que afloran en la superficie o a poca profundidad (Pérez Macías y Delgado Domínguez, 2011), el desarrollo de la metalurgia fue importante a juzgar por el impacto ambiental que generó (Nocete *et al.*, 2005; Delgado *et al.*, 2012). De hecho, en los asentamientos agrícolas de gran tamaño en esta época aparecen por primera vez barrios especializados en la producción metalúrgica (Nocete *et al.*, 2008).

En la Edad del Bronce (2000 a.C.) se generaliza el empleo del cobre en la manufacturación de utensilios. Entre el Bronce Inicial y el Bronce Medio (1800 – 1200 a.C.) se comenzó a fundir la plata por primera vez en la Península Ibérica (Carrasco Martiáñez, 2000) y la minería adquiere un fuerte impulso (Pérez Macías, 1996; Pérez Macías y Delgado Domínguez, 2011). A medida que la producción crecía, fue desarrollándose una minería que buscaba los minerales en los gossans ricos en plata, originados por la oxidación de los sulfuros complejos. En el Bronce Final (1200 – 900 a.C.) se vivió un gran florecimiento de las actividades mineras y metalúrgicas, con la implantación de un fuerte comercio que fue controlado paulatinamente por los mercaderes fenicios (Salkield, 1987). Este auge tecnológico y cultural se concretó con la civilización tartésica, que basó su economía en la producción de metales, alcanzando grandes cotas de desarrollo (Carrasco Martiáñez, 2000).

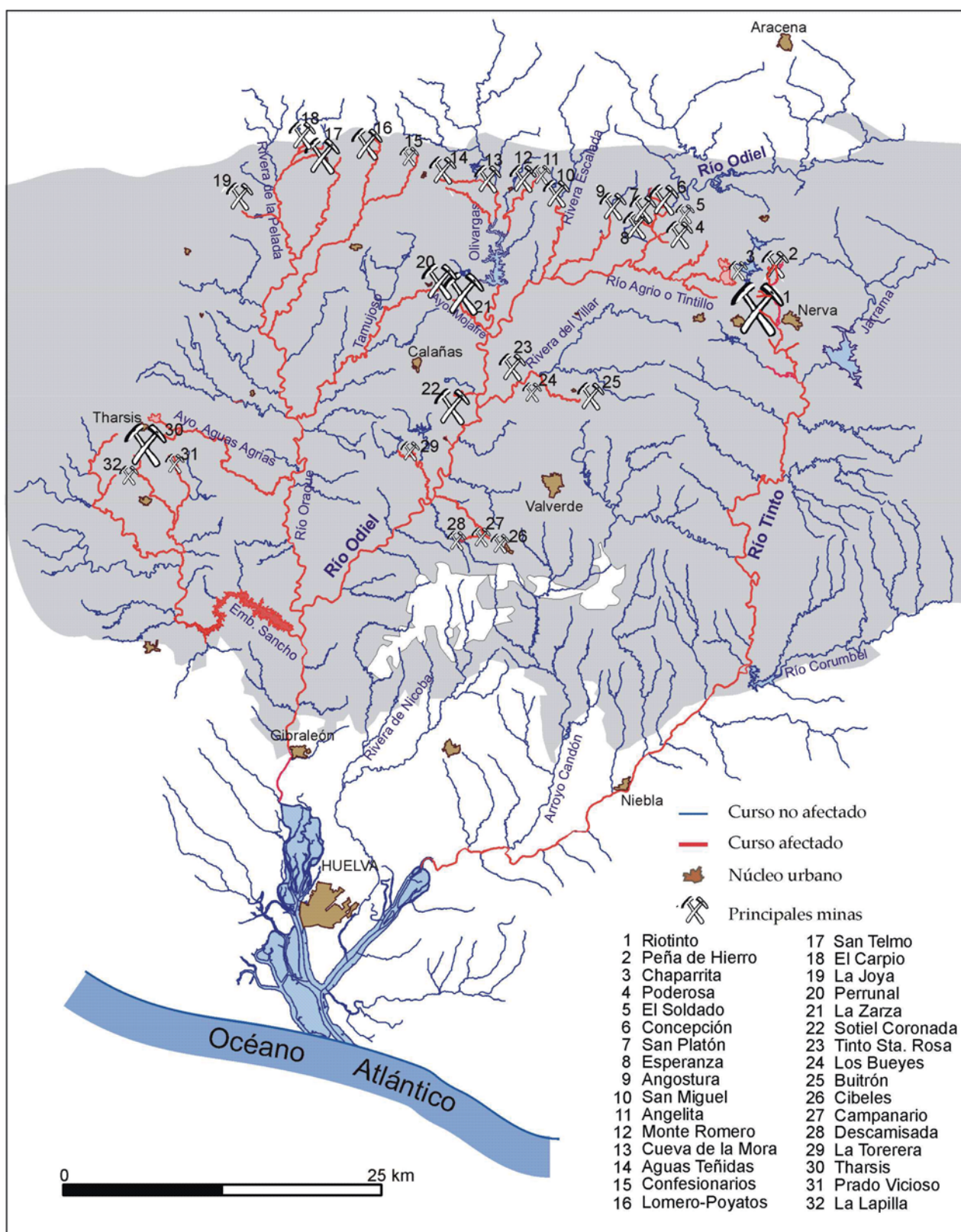
Con la llegada de la edad del hierro los nuevos instrumentos permitieron a los mineros alcanzar mayores profundidades. Así se tiene constancia de una minería de interior en Riotinto en el siglo VII a.C. (Pérez Macías y Delgado Domínguez, 2011). Hacia la primera mitad del siglo VI a.C., se observan signos de decadencia en Riotinto, prolongándose hasta principios del siglo V a.C. (Carrasco Martiáñez, 2000). La civilización cartaginesa se convirtió en la primera potencia del Mediterráneo Occidental, estableciéndose en el Sureste peninsular y desarrollando una gran industria minerometalúrgica que supuso el fin de Tartessos (Pinedo Vara, 1963).

### Periodo romano

Con la llegada del imperio romano se produjo un fortísimo impulso a la minería, en los sistemas de exploración,

en las labores de extracción, desagüe y en la metalurgia. La tecnología romana hizo posible la explotación de los yacimientos a una escala no conocida hasta entonces. Casi todas las minas explotadas en la FPI durante los dos últimos siglos mostraban indicios de haber sido trabajadas en tiempos romanos (Pinedo Vara, 1963). La minería era principal-

mente subterránea, siendo la plata el principal metal beneficiado a partir de los materiales jarosíticos situados en el contacto entre el *gossan* y los minerales supergénicos. En menor medida también se extraía oro. A menudo era necesario descender el nivel freático mediante galerías de drenaje (socavones) y norias u otros sistemas de bombeo



**Fig. 3.-** Cuencas de los ríos Tinto y Odiel con las principales minas de sulfuros (el tamaño de los símbolos es aproximadamente proporcional a la extracción de mineral). En color gris se representan los materiales de la FPI.

(Ojeda Calvo, 2006; Fig. 4). En algunas minas, las labores romanas alcanzaron profundidades de incluso un centenar de metros (Pinedo Vara, 1963).

La minería del cobre fue más tardía en la zona porque las leyes medias de los yacimientos de la FPI eran inferiores a las que buscaban los romanos. Las menas explotadas fueron los minerales de la zona de enriquecimiento supergénico y quizás también las calcopiritas de mayor ley (Gonzalo y Tarín, 1888; Carrasco Martiáñez, 2000). La minería romana es selectiva, con pequeñas escombreras pues se evita el arranque de estériles o minerales de baja ley (Pérez Macías y Delgado Domínguez, 2011). La máxima actividad en este periodo se produjo en el siglo I d.C. Tras el siglo II d.C. las minas entraron en una decadencia progresiva. Con la llegada de los visigodos a la península (405 d.C.) se abandona la explotación.

#### *Edad Media y Edad Moderna*

Se ha considerado habitualmente que durante la Edad Media la actividad minera fue muy reducida. Sin embargo, como han señalado recientemente Pérez Macías y Delgado Domínguez (2011), muchas labores atribuidas a los romanos podrían ser de origen medieval, ya que la tecnología minera que emplearon los romanos se mantuvo con escasas variaciones hasta finales del siglo XV.

En el siglo XVI se produjo una avalancha de investigaciones en busca de oro y plata en las provincias de Huelva y Sevilla que, sin embargo, no llegaron a fructificar. En esta época se recogía la caparrosa (sulfato de hierro, Fig. 2), y el alumbre (sulfato de aluminio), sales evaporíticas que se depositan en las zonas mineras durante el verano y que se empleaban para usos medicinales, tintes, etc. (Ortiz y Romero, 2004). Existía en esta época una aldea cerca de Nerva cuyos habitantes se dedicaban a estas labores (Pérez Macías, 1996).

La explotación no se reanudó hasta la primera mitad del siglo XVIII mediante un arriendo de las minas de Riotinto a D. Liebert Wolters, de origen sueco. A éste le siguieron su sobrino D. Samuel Tiquet, otros concesionarios privados y periodos de explotación por el estado (Ortiz, 2005). En un principio el cobre se obtenía por precipitación de los lixiviados ácidos que manaban en la zona en contacto con chatarra de hierro. También continuó la recolección de caparrosa, comenzó la extracción de minerales con leyes en Cu elevadas y se construyeron algunas fundiciones (Ortiz y Romero, 2004).

#### *Época contemporánea*

La producción aumentó a lo largo de la segunda parte del siglo XVIII y principios del siglo XIX, aunque seguía siendo limitada y sólo en las minas de Riotinto. También existieron periodos de inactividad como el debido a la invasión francesa y la Guerra de la Independencia. Hacia mediados de este siglo comenzó a utilizarse la calcinación en teleros y la obtención de cobre mediante cementación artificial. El método consistía en la tostación lenta (de seis a siete meses) en montones de 40 a 50 toneladas de mineral

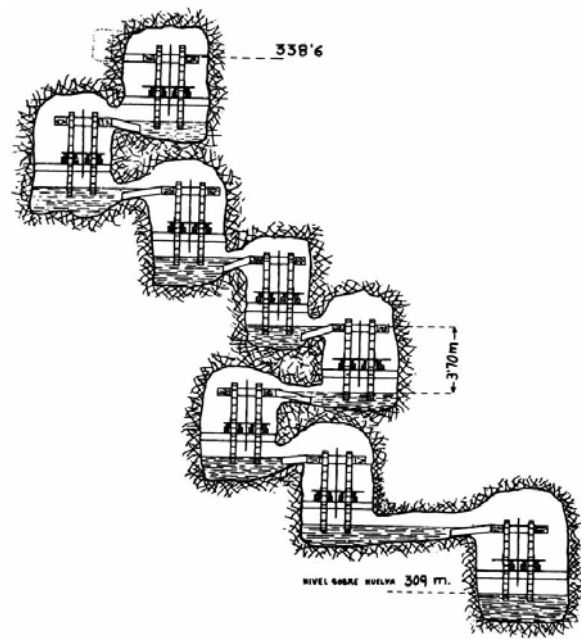


Fig. 4.- Sistema de norias de origen romano descubiertas en Riotinto hacia 1920 (Palmer, 1926-27).

de forma que se desprendía azufre y se formaban sulfatos y óxidos. Una vez calcinado el mineral se colocaba en depósitos (pilones) llenos con aguas ácidas para disolver los sulfatos de cobre y posteriormente se producía la cementación de cobre con lingotes de hierro en los sistemas de canaleo. La utilización de este método supone un menor consumo de leña que las fundiciones, por lo que crece rápidamente (Ortiz y Romero, 2004).

En esta época en Europa hubo un florecimiento del comercio y de la industria. El cobre pasó a tener múltiples aplicaciones en la nueva industria eléctrica por sus excelentes propiedades conductoras. A partir de 1821, la producción mundial de este metal se incrementó en un 30% por década (Flores Caballero, 1983). La minería recibió el impulso definitivo a mediados del siglo XIX con el fuerte crecimiento de la industria química para la fabricación de ácido sulfúrico, empleado en los fertilizantes, explosivos y otros productos químicos.

Así, hasta mediados de siglo la única mina activa era la de Riotinto, pero a partir de 1850 se produjo un espectacular desarrollo de la minería. En 1855 ya estaban en producción las minas de Castillo de las Guardas, Peña de Hierro, Concepción, Chaparrita, Poderosa, Tinto Santa Rosa, San Miguel, Sotiel-Coronada y San Telmo (Fig. 3). En 1873 el estado vende a la sociedad Rio Tinto Company, de capital inglés, la explotación de las minas de Riotinto. Muchas otras minas también sufrieron un gran impulso por las inversiones extranjeras (Checkland, 1967). La necesidad de transportar grandes cantidades de mineral hizo que se emprendiera la construcción de numerosas líneas de ferrocarril.

Los problemas ambientales causados por las calcinaciones (que se exponen más adelante) llevaron a las empresas mineras a desarrollar el método de cementación natural, que se mantuvo operativo en algunas minas hasta finales de la década de 1960 (Carrasco Martiáñez, 2004). El

mineral se apilaba en grandes montones con chimeneas para la entrada de aire, denominados terreros, que se regaban periódicamente con aguas ácidas de mina produciendo la oxidación de los sulfuros. Los lixiviados se recogían y cementaban en canales con chatarra de hierro. De esa forma se aprovechaba el 100% del mineral pues las piritas lavadas se vendían a las fábricas de ácido y, posteriormente, las cenizas de tostación se trataban para obtener Cu, Pb, Zn, Co, Ag, etc. (Carrasco Martiáñez, 2004).

Durante las dos primeras décadas del siglo XX el precio del cobre y la demanda de ácido sulfúrico se mantuvieron elevados, la producción anual de piritas españolas suponía entre el 50 y 60% del total mundial (Carrasco Martiáñez, 2000). Entre 1900 a 1930 se tiene el periodo de mayor producción de sulfuros en la historia de la FPI, interrumpido durante la primera guerra mundial (Fig. 5).

A principios de los años 30 se introdujeron los procesos de separación de minerales mediante flotación. Esta técnica hidrometalúrgica permitió que se explotaran minerales de leyes inferiores a las que habían sido beneficiadas hasta entonces, y la recuperación de Zn y Pb contenidos en los sulfuros. Como consecuencia de estas actividades se empezaron a generar un nuevo tipo de residuos que se almacenaban en balsas de finos o lodos (como la que causó el vertido de Aznalcóllar en 1998).

Las dificultades de exportación durante la segunda guerra mundial hicieron descender de una forma acusada la producción (Fig. 5). En la década de los 50 se vivió una revitalización del mercado internacional de la pirita, debida a la escasez de azufre, que permitió un repunte en los precios del mineral. La década de los 60 es la del "milagro económico" español propiciado por la nueva política aperturista de la dictadura. En Huelva, esta nueva etapa se materializó a partir de 1964 con la construcción, en terrenos aledaños al puerto de la capital, del Polo Químico, donde se trasladó la fundición de cobre y la fábrica de ácido de Riotinto en 1970 (Carrasco Martiáñez, 2000).



Fig. 5.- Producción de piritas en España durante los siglos XIX y XX (Carreras y Tafunel, 2005).

En los años 70 cayó el volumen de piritas exportadas a clientes tradicionales como Alemania, Gran Bretaña o Bélgica. Las minas productoras de piritas entran en decadencia al reducirse el mercado. A la competencia del azufre extraído mediante otros procesos industriales se unió el azufre recuperado por desulfuración de los gases de las fun-

diciones de metales, del gas natural o del petróleo, debido a los requerimientos de la legislación medioambiental (Carrasco Martiáñez, 2000). Por otra parte, los productores de ácido se mostraban cada vez más tendentes a utilizar azufre elemental porque, además de su mayor rendimiento, eliminaba el problema que representaba la eliminación de las cenizas generadas en la tostación de la pirita.

No obstante, la demanda mundial de cobre seguía aumentando y se intensificó la investigación en la FPI. En 1970 se puso en marcha el mayor proyecto minero realizado en España hasta entonces: la explotación a cielo abierto de cobre, oro y plata de Cerro Colorado (Carrasco Martiáñez, 2000).

A principios de los 80, las minas a cielo abierto reforzaron su flota con modernas máquinas de gran tonelaje. Las explotaciones subterráneas también se modernizaron, pero la crisis energética mundial, la entrada en el mercado de nuevos materiales, como el aluminio o la fibra óptica, y el reciclaje, causaron una disminución en la demanda de cobre y ácido sulfúrico, que culminaría con una gran crisis en 1986 (Carrasco Martiáñez, 2000). Además, la creciente concienciación ambiental motivó que las cenizas producidas en la tostación de los minerales piríticos empezaran a considerarse un residuo tóxico. Así comenzó el cierre de numerosas explotaciones que afectó principalmente a la pequeña y mediana minería (Lomero-Poyatos, San Telmo, Concepción y Herrerías). Para superar la crisis, se abandonó la producción de cobre, potenciando la de oro y plata, quedando Filón Norte y La Zarza, ambas de la Compañía de Tharsis, como únicas productoras de pirita para sulfúrico hasta su cierre a finales de los 90.

Las minas que mejor resistieron la crisis fueron las de Riotinto, Sotiel-Coronada, Aguas Teñidas y Aznalcóllar dedicadas a la producción de concentrado de cobre, cinc y plomo y las que explotaban metales preciosos del gossan (Tharsis y Riotinto). Sin embargo una nueva crisis en el precio de los metales en el mercado internacional a finales de los años 90 junto con otros problemas, como el desastre provocado por el vertido de la balsa minera de Aznalcóllar en 1998, provocaron el cierre de las últimas minas españolas de sulfuros en el año 2001.

Sin embargo, la historia de la minería de los sulfuros en la FPI aún no ha finalizado. El aumento del precio de las materias primas a partir de 2004, causado sobre todo por la fuerte demanda de los países asiáticos, ha hecho que se replantee la viabilidad económica de la minería del cobre y actualmente estamos en un nuevo ciclo de resurgimiento de la minería de sulfuros. Así, en la parte española de la FPI existen dos minas en producción actualmente: Cobre-Las Cruces, en Sevilla, y Aguas Teñidas, en Huelva. Mientras, Riotinto está a la espera de conseguir los permisos para iniciar de nuevo su explotación y otras minas antiguas, como Sotiel, Lomero-Poyatos y La Zarza, también han iniciado los procedimientos para su reapertura.

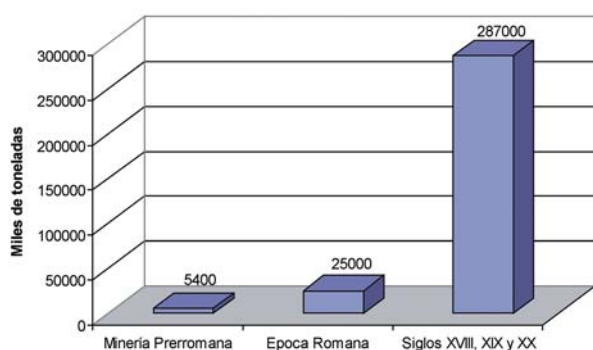
#### Producciones

La explotación antigua (prerromana y romana) de las minas dejó un paisaje de grandes escombreras de escorias

de fundición en numerosas minas de la FPI, que llamó poderosamente la atención a los visitantes de esta región (Salkield, 1987). Deligny (1863) las estimó en 20 millones de toneladas, de las cuales tres cuartas partes correspondían a Riotinto y Tharsis. A partir de esas cifras estima una extracción de 27 millones de toneladas de mineral, de los cuales una décima parte serían fenicias y el resto romanas. Gonzalo y Tarín (1888) considera una producción antigua de 30 millones de toneladas, de las cuales 21 serían romanas y el resto fenicias. Como se ha comentado anteriormente parte de esta producción probablemente pudo ser también del periodo medieval.

En una exploración realizada en 1924 en las minas de Riotinto se estimó un volumen de escorias de 20 millones de toneladas, aunque más recientemente a partir de un estudio más exhaustivo esta cifra se ha reducido a 8 (Rothenberg y García Palomero, 1986; García Palomero, 2004). Pinedo Vara (1963) a partir de las cubicaciones realizadas por distintos autores en el siglo XIX, estima una producción de pirritas de 5,4 y 25 millones de toneladas para la época tartésica y romana, respectivamente. Lógicamente todas estas cifras deben considerarse con reservas para dar una idea aproximada de la explotación en estas épocas.

Las extracciones de sulfuros en la parte española de la FPI en la época contemporánea se aproximan a 287 millones de toneladas (Fig. 6). Las cifras de 1830 a 2001 están extraídas de Carreras y Tafunel (2005) para el conjunto de España, pero puede asumirse prácticamente que la totalidad de los sulfuros provienen de la FPI. La producción en esta época, fundamentalmente a partir de la segunda mitad del siglo XIX, supone unas 10 veces las estimaciones de la producción durante las épocas prerromana y romana (Fig. 6), y ello en un periodo de tiempo mucho menor. Así frente a una explotación media anual de 60.750 toneladas de sulfuros en la época romana (Gonzalo y Tarín, 1888), la explotación media en el periodo 1870-2001 fue de 2.138.000 toneladas al año, es decir 35 veces mayor.



**Fig. 6.-** Producción de pirritas en la parte española de la FPI a lo largo de la historia. A partir de los datos de Pinedo Vara (1963) y Carreras y Tafunel (2005).

Del total extraído, las minas de Riotinto han aportado más del 50% de la producción. Le siguen en orden de importancia las de Tharsis y La Zarza (entre ambas aproximadamente un 25% del total). Otras minas con producciones elevadas (más de 4 millones de toneladas), aunque ya a bastante distancia de las anteriores, son: Sotiel-Coronada, Peña

de Hierro, Perrunal, San Telmo (Fig. 3) y Aznalcóllar, esta última en la cuenca del río Guadiamar.

### Estado actual de los ríos Tinto y Odiel

El río Tinto recibe una gran cantidad de lixiviados muy contaminantes en su zona de cabecera, que coincide en gran parte con el Distrito Minero de Riotinto y Peña de Hierro. En esta zona, existe un paisaje sin vegetación sobrecogedor, con grandes escombreras de color rojizo, enormes cortas como las de Atalaya y Cerro Colorado, antiguas instalaciones industriales, etc. Después de abandonar la zona minera, los valores de pH del río Tinto se mantienen constantes debido a la precipitación del hierro férrico. Como consecuencia, los niveles de contaminantes van descendiendo aguas abajo por la retirada de hierro y la coprecipitación/adsorción de otros elementos tóxicos (especialmente arsénico). Además se produce una disminución de la contaminación por la dilución con las aguas de los arroyos y ríos no contaminados que se van uniendo al curso principal en su tramo medio y bajo. Es decir existe un único foco de contaminación, pero de una intensidad tal que el río ya no se recupera en todo su recorrido.

Por el contrario, el río Odiel presenta buenas condiciones en su tramo alto, hasta que se ve afectado por el primer vertido minero importante (Fig. 7). El Odiel recibe lixiviados ácidos generados en múltiples focos mineros (Fig. 3). Esta contaminación afecta por igual a sus tres subcuencas principales (Oraque, Meca y Odiel), de manera que de 1149 km de cursos fluviales 427 km están contaminados (el 37%; Sarmiento, 2007). Las principales minas que contaminan la subcuenca del Oraque son las de San Telmo (en su parte más septentrional) y las de Tharsis (en la más meridional). Estas últimas también son las responsables de la mayor parte de la degradación de la subcuenca del Meca. Los principales vertidos que contaminan el curso principal del río Odiel proceden de los lixiviados del Distrito Minero de Riotinto, que llegan al Odiel a través del arroyo Agrio o Tintillo (Sarmiento *et al.*, 2009). Galván (2011) calcula que el 50% de la contaminación del conjunto de la cuenca del Odiel proviene de las minas de Riotinto. Otras minas como Sotiel, Tinto Santa Rosa, La Torerera, Cueva de la Mora, La Zarza, etc., causan la degradación de otros afluentes.

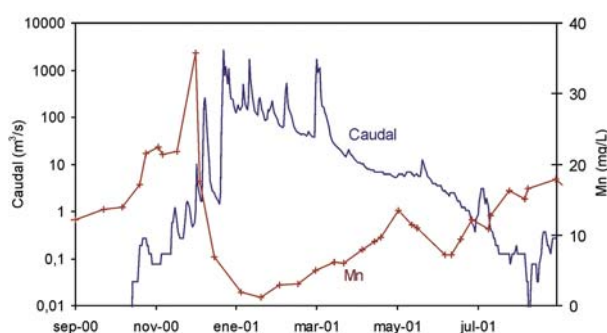
Antes de su desembocadura en la ría de Huelva, en Niebla, el río Tinto aún presenta un elevado nivel de contaminación, con valores de pH inferiores a 3,0 la mayor parte del año y una elevada concentración de sulfatos y metales disueltos (1451 mg/L de sulfatos, 157 mg/L de Fe, 77 mg/L de Al, etc). El río Odiel, a su paso por Gibraleón, muestra un menor grado de contaminación: el pH oscila entre 3,3 y 3,8 la mayor parte del año y la concentración media de elementos tóxicos es más baja (712 mg/L de sulfatos, 37 mg/L de Al, 7,5 mg/L de Fe, etc). Las altas concentraciones de Fe, Al y Mn en ambos ríos hacen que la acidez potencial de estos aportes sea elevada y agrava su impacto en las aguas de la ría de Huelva (Cánovas, 2008).

Los datos anteriores se refieren a valores medios, pero la calidad del agua sigue un patrón estacional. Durante el verano la oxidación de los sulfuros es máxima por el in-



**Fig. 7.-** Río Odiel en el punto donde recibe el primer lixiviado minero procedente de mina Concepción (el agua fluye desde la esquina inferior izquierda a la superior derecha). Se observan la precipitación de hierro y la desaparición de la vegetación del cauce. Fotografía de M. Olías.

crecimiento de temperatura, por lo que los lixiviados que se generan en las zonas mineras alcanzan concentraciones muy elevadas. Además, en el periodo seco los vertidos mineros constituyen la principal aportación a los ríos. La intensa evaporación durante el estiaje provoca la sobresaturación de diversas sales sulfatadas, precipitando sobre el cauce de los ríos afectados por AMD y en las zonas mineras (Fig. 2). La redisolución de estas sales con las primeras lluvias del otoño provoca la liberación de la acidez, sulfatos y metales que contienen, registrándose los niveles de contaminación más elevados del año (Fig. 8).



**Fig. 8.-** Evolución del caudal y la concentración de Mn en el río Odiel durante el año hidrológico 2000/01.

Una vez eliminadas estas sales, cuando los caudales de los ríos son mayores a finales del otoño y principios del invierno, aumentan los valores de pH y se registran los valores mínimos de concentración de sulfatos y metales tóxicos. En primavera vuelven a aumentar los niveles de contaminantes, cerrando el ciclo de la variación anual de la calidad del agua (Fig. 8). Durante las crecidas, aunque se produce una disminución de la concentración disuelta de la mayoría de elementos, la carga de contaminantes se incrementa debido al aumento del caudal (Cánovas *et al.*, 2008).

Los ríos Tinto y Odiel transportan enormes cantidades de contaminantes hasta la ría de Huelva: 7100 toneladas al

año de Fe, 5050 toneladas/año de Al, etc. (Olías *et al.*, 2010). El río Odiel es la principal fuente de metales y sulfatos, con más del 80% del aporte de Mn y Ni, y entre el 70 y 80% del aporte de sulfatos, Al, Co y Zn. El río Tinto sólo supera al Odiel en la carga tóxica de Pb y, especialmente, de Fe (69% del total). Aunque menores, las cantidades transportadas de As, Cd, Co, Cu Pb y Cr pueden ser muy importantes desde el punto de vista de su impacto ambiental en la ría de Huelva e incluso el Golfo de Cádiz.

## Evolución histórica de los ríos Tinto y Odiel

### Condiciones naturales

A partir de los gossans que coronan muchos de los yacimientos de sulfuros de la FPI podemos obtener la edad del inicio de los procesos de oxidación natural (ARD) de estos depósitos, y por tanto de liberación de metales y acidez al medio. De esta forma, Fernández Remolar *et al.* (2003) señalan que ya existía un proceso natural de oxidación de los sulfuros hace unos 300.000 años, o incluso en el límite Plioceno-Pleistoceno (2 millones de años), dando lugar a las condiciones adecuadas para el desarrollo de bacterias acidófilas que se desarrollan en estos ecosistemas acuáticos.

Moreno *et al.* (2003) aportan una edad de al menos 6 o 7 millones de años para el gossan formado en el yacimiento de Las Cruces, situado a unos 50 km al este de Riotinto. En una datación reciente más precisa a partir del estudio paleomagnético de los gossans de Riotinto y otros yacimientos, Essalhi *et al.* (2011) remontan el inicio de su formación (y por tanto de los procesos de drenaje ácido de rocas) hasta finales del Oligoceno, hace más de 24 millones de años.

No obstante la liberación de acidez y elementos tóxicos durante esta época de 'contaminación natural' se produjo a lo largo de millones de años, aunque existieran en algunas zonas ambientes ácidos estos debían ser muy restringidos y la cantidad de contaminantes liberados al medio debió ser despreciable en comparación con los niveles actuales, de forma que no han dejado signos en el registro sedimentario de la ría de Huelva y el Golfo de Cádiz, aunque si localmente en forma de terrazas fluviales (Phillips, 1881; Essalhi *et al.*, 2011).

### Primeros indicios de contaminación

Las primeras evidencias de un incremento de la cantidad de contaminantes en los sedimentos de la ría de Huelva marcan el inicio de la contaminación entre 4500 y 5000 años B.P., lo que concuerda con el inicio de la minería en la FPI durante la Edad del Cobre. Leblanc *et al.* (2000), en los materiales de un sondeo en el estuario del río Tinto encontraron un primer pico de contaminación en 2530 a.C., coincidente con el máximo desarrollo de la actividad minera durante el tercer milenio a.C.. Davis *et al.* (2000) a partir de varios testigos recogidos en el estuario del río Tinto también detectan que ya existía contaminación antes de la época romana (3640 años B.P.).

Ruiz *et al.* (1998) a partir del testigo de un sondeo de 50 m recogido en el estuario de la ría de Huelva, cerca de la confluencia de los ríos Tinto y Odiel, detectan un enriquecimiento de Ag, As, Cu, Pb y Zn entre 2800 y 1800 años B.P. López-González *et al.* (2006) utilizando el mismo sondeo, remontan el inicio del aumento de estos elementos a 3200 B.P., con dos picos, uno con menores niveles de contaminación causado por la minería antigua y otro por la minería a partir del siglo XIX.

Estudios arqueológicos revelan la conexión entre los inicios de la minería y la contaminación por metales pesados en los sedimentos de la zona costera del Golfo de Cádiz (Nieto *et al.*, 2001). A partir del análisis de conchas de moluscos consumidos en el poblado metalúrgico de Cabezo Juré (Alosno) se ha encontrado que del sexto al cuarto milenio antes de Cristo los niveles de Cu, Zn y As son bajos, aunque el nivel de fondo de algunas muestras en este periodo es más alto que el encontrado en las costas del este de Portugal. Esto puede corresponderse con descargas naturales de la oxidación de algunos depósitos de sulfuros superficiales. En el tercer milenio antes de Cristo el contenido en estos metales aumenta significativamente, coincidiendo con las primeras actividades mineras registradas arqueológicamente en la FPI. De forma paralela se produce una tala masiva de árboles para alimentar los hornos de fundición, lo que produce una notable disminución de la cantidad de polen arbóreo en la zona hasta llegar a desaparecer en la fase de mayor actividad minera en torno al 2500 a.C. (Nocete *et al.*, 2005).

#### Periodo romano

Después de esta primera fase de explotación, la actividad minera se ralentizó hasta su resurgir en la época romana. Como se ha comentado anteriormente, la minería romana supone un periodo de gran actividad, en la que se perforaron kilómetros de túneles y galerías, para lo que hubo que deprimir el nivel freático mediante norias (se han encontrado hasta 40 norias romanas en Riotinto -Fig. 4- y un complejo sistema formado por 14 norias en Tharsis), tornillos de Arquímedes o ingenios muy avanzados como la bomba hidráulica de Ctesibio, cuyo ejemplar más completo se encontró en Sotiel Coronada.

Lógicamente, toda esta actividad minera ocasionó que una gran cantidad de sulfuros se pusieran en contacto con el oxígeno atmosférico, incrementándose los niveles de contaminantes transportados por los ríos Tinto y Odiel. La historia de esta contaminación ha quedado recogida en los sedimentos de la ría de Huelva (y también del río Guadiana), con un aumento de elementos tóxicos en los sedimentos (Ruiz *et al.*, 1998; Davis *et al.*, 2000, Delgado *et al.*, 2012).

Se han encontrado evidencias de esta contaminación, transportada a través de circulación atmosférica, incluso en Groenlandia. Mediante el análisis de testigos de hielo antiguo se ha detectado un aumento de la concentración de plomo, cobre y otros metales coincidiendo con la época romana y, comparando las relaciones isotópicas del plomo con la de los principales yacimientos mineros existentes en

ese periodo, Rosaman *et al.* (1997) concluyen que en torno al 70% del plomo contenido en el hielo de Groenlandia provenía de yacimientos de la FPI. Conclusiones similares se obtienen a partir del análisis de la concentración de cobre en el hielo (Hong *et al.*, 1996). Todo ello resalta la enorme importancia de la minería del suroeste peninsular en la época romana.

#### Edad Media y Edad Moderna

Después de la época romana la actividad minera sufrió una fuerte disminución, aunque continuó intermitentemente durante la dominación visigótica, árabe, la Edad Media y la Edad Moderna. De acuerdo con esto se ha comprobado una mejora de la calidad del ecosistema de la ría de Huelva entre los siglos III y XIX a partir del estudio de microfósiles (Ruiz *et al.* 2009) y de la geoquímica de los sedimentos (Ruiz *et al.*, 1998; Davis *et al.*, 2000).

En el conocido informe realizado en 1556 por D. Diego Delgado, comisionado de Felipe II para realizar una investigación minera en la provincia de Huelva, se describen las emisiones de lixiviados ácidos de las galerías y cuevas romanas en la zona de Riotinto. El río Tinto nacia de una de estas grandes cuevas producidas por la minería, denominada Cueva del Lago (Pinedo Vara, 1963):

*‘Asimismo fuimos a ver otra cueva, la cual estaba llena de agua y salía della un río, el cusa se dice Río-Tinto, la causa por qué nace por veneros de caparrosa, que por otras partes se dice aceche, de lo que sirve para tinta; y así todas las orillas de este río están llenas de aceche, principalmente en el mes de agosto... y con este aceche pagan al Arzobispo de Sevilla ciertos tributos... En este río no se cría ningún género de pescado, ni cosa viva, ni las gentes las beben, ni sirve para ninguna cosa.... Tiene otra propiedad que si se echa un hierro en el agua se consume en pocos días... Tomé una rana viva y la eché al río y murió sin poder salir del agua...’*

También describe D. Diego Delgado las escombreras que existen en la zona y los numerosos vestigios de la actividad minera antigua, entre ellos el nacimiento de aguas ácidas del río Tintillo (afluente del Odiel) en un socavón (galería de desagüe) romano. Es decir, aunque los niveles de contaminación eran menores a los de la época romana, después de muchos siglos de paralización (o muy escasa actividad) minera se seguían produciendo lixiviados ácidos en Riotinto (y también en otras minas de la FPI) debido a la gran persistencia de los procesos de oxidación de los sulfuros, contaminando las zona de los ríos Tinto y Odiel próximas a las minas más importantes.

#### Edad Contemporánea

De Prado (1851) en base a la recuperación de cobre del agua que manaba de los socavones romanos estima que *‘bien se puede asegurar ha llevado el río Tinto al mar desde la caída del imperio romano cuando menos la cantidad de setenta u ochenta mil toneladas de dicho metal’*. Dividiendo esta última cifra por 1450 años (desde el fin del periodo romano hasta 1850) se obtiene una cantidad anual de

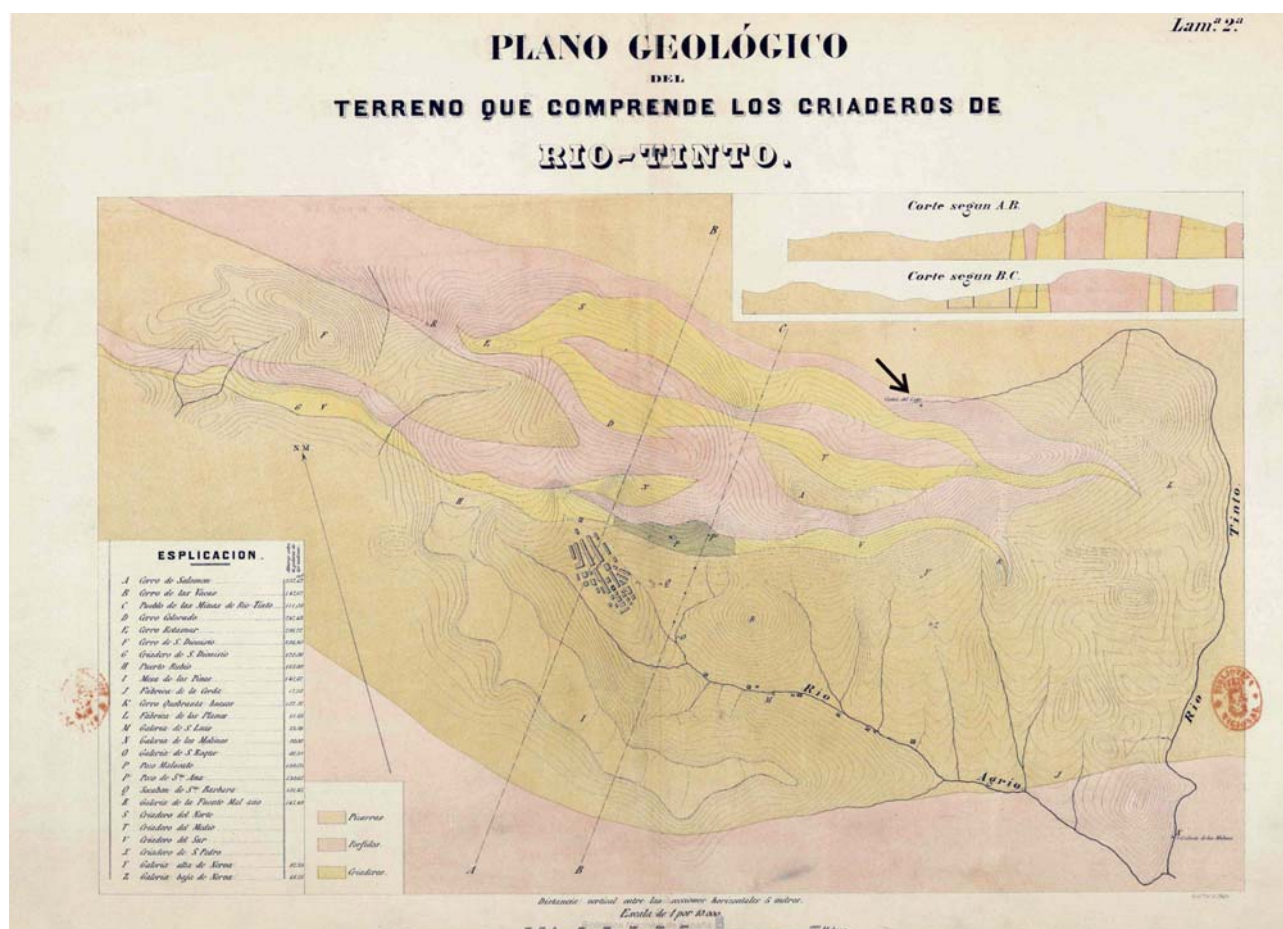
55 toneladas que, aunque pueda parecer elevada nos indica unos niveles de contaminación muy inferiores a las 1252 toneladas/año que el río Tinto transporta actualmente a la ría de Huelva (Olías *et al.*, 2006). Además, hay que tener en cuenta que el cobre disuelto en el agua de la zona de cabecera del Tinto va coprecipitando junto al hierro a lo largo de su curso (Cánovas *et al.*, 2007), de modo que de la cantidad estimada por De Prado (1851), probablemente sólo una mínima parte llegaría a la ría de Huelva.

En el diccionario estadístico-geográfico-histórico de Madoz, que comprende 16 tomos publicados entre 1845 y 1850, se pueden encontrar varias referencias al río Tinto. Hablando de la ciudad de Niebla: *'báñale el río Tinto, de cuyas aguas usan los vecinos... Pasa al término de Villarrasa como a 1/2 legua de la población, fertilizando por ambas márgenes una porción de fanegas de tierra de labor... Es abundante en toda clase de mariscos y pescado lizar muy exquisito. Es de agua salada hasta el vado de la Luz, y buena para el ganado hasta el cabezo de Salomón, en que la mucha parte de vitriolo que contiene perjudica a los animales.*

Es decir habla de un río con problemas de contaminación en la zona minera, a partir del cerro Salomón, pero que en su tramo final parece tener una buena calidad del

agua. Es interesante destacar que antes de la Cueva del Lago (Fig. 9), el río tenía una buena calidad. En la actualidad se considera el nacimiento del río Tinto en la zona de Peña de Hierro, a unos 2 km al norte del Cerro Salomón (que ha desaparecido por completo por la actividad minera). Esto implica que, por la minería en Peña de Hierro que comenzó en 1850, se contaminó el tramo que iba desde este punto a cerro Salomón. Es decir, el nacimiento del Tinto ha estado ligado desde, al menos, la época romana a la actividad minera y ha ido cambiando en función de la apertura de nuevas minas, que provocan que se inicie la generación de lixiviados ácidos.

Después de unos 30 años de explotación en Peña de Hierro, Gonzalo y Tarín (1886) recoge: *'En el origen y porción superior del curso del río son sus aguas y las de sus afluentes puras y cristalinas; pero desde el momento en que recibe los procedentes del beneficio de las menas piritosas de los establecimientos de Río-Tinto y Peña de Hierro se hacen no sólo inaprovechables para los usos domésticos, sino, lo mismo que se verifica con las del Odiel, perjudiciales para la vegetación, impropias para la vida de los seres que en otro caso en ellas se desarrollarían y dañinas para los peces y mariscos de la ría de Huelva cuando, después del verano, arrastran, en las primeras avenidas, las*



**Fig. 9.-** Plano de la zona minera de Riotinto a mediados del siglo XIX (Anciola y Cossio, 1856). El nacimiento del río Tinto se situaba en la Cueva del Lago (indicada por la flecha), una mina de origen romano. Antes de este punto el agua tenía buena calidad (Madoz, 1845-50) pero por el inicio de la minería en Peña de Hierro este tramo se contaminó y actualmente presenta unos elevadísimos niveles de elementos tóxicos. Actualmente se considera el nacimiento del río Tinto en la mina de Peña de Hierro (a unos 2 km al norte de la Cueva del Lago).

*sales metálicas que por evaporación y precipitación química quedaron en el cauce formando eflorescencias y léngamos excesivamente ferruginosas... De color verde claro cuando esas aguas, en mal hora tributarias del Tinto, abandonan los recipientes en que tiene lugar la cementación del cobre, van perdiendo sucesivamente tal color para adquirir el de rojo vino, correspondiente a las sales férricas, que es el que se conservan en el río al pasar por Niebla, en cuyo paraje se estiman, de poco tiempo a esta parte, para beneficiosos baños'.*

Es interesante resaltar que mientras en el exhaustivo trabajo de Madoz (1845-50) se habla de que las aguas del Tinto fertilizaban las vegas de Villarrasa y municipios próximos y que sus aguas eran utilizadas por los vecinos, Gonzalo y Tarín (1886) nos dice que el río Tinto llegaba contaminado a Niebla (de color rojo vino) y que sus aguas comenzaron a ser aprovechadas para baños medicinales.

En cuanto al río Odiel, existen también algunas evidencias históricas sobre la calidad de sus aguas: *'Las aguas del río Odiel serían de calidad exquisita si no mediase la circunstancia de que, desaguando en él los establecimientos mineralúrgicos de Tharsis, La Zarza, San Telmo, Cueva de la Mora y otros'* (Gonzalo y Tarín, 1886). *'En las presas de algunos molinos ofrecía sus servicios el barquero de vado. Criaba pescados de agua dulce que capturaban con red los molineros'* (Gómez Ruiz, 2003). *'El río Odiel es navegable hasta Gibralfón, a donde llegan las altas mareas; abunda en rico pescado de lisos, y alguna vez en primavera se cogen sábalos tan exquisitos como los del Guadalquivir'* (Madoz, 1845-50).

Todo ello indica una importante degradación de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel entre 1850 y 1880, que continuó posteriormente y ha llegado hasta nuestros días (posiblemente, la época de mayor contaminación fuera la de mayores extracciones, entre 1900 y 1930). Los contaminantes transportados por los ríos causaron un gran impacto en la ría de Huelva como recoge Gonzalo y Tarín (1886). Otro interesante documento histórico es la encuesta realizada en 1868 por la Comisión Permanente de Pesca para informarse acerca del estado de los bancos de bivalvos en el litoral español (García del Hoyo, 2010). La respuesta del Comandante de Marina de Huelva fue: *'La costa ha sido muy abundante en ostras y otros moluscos, por todas partes, pero desde hace algunos años se ha ido reduciendo hasta la nulidad la producción, ignorándose las causas, que podrán muy bien derivarse del movimiento y embarque del mineral de cobre, que se hace en cantidad considerable y empozoña las aguas. Tal es la opinión de personas inteligentes, que confirma el hecho de seguirse produciendo en las orillas y esteros del río Cartaya, cuyas aguas no están afectadas por el mineral...'* Probablemente la desaparición de los bivalvos se debió a los aportes contaminantes de los ríos Tinto y Odiel como recoge Gonzalo y Tarín (1886), más que a la embarcación de mineral.

En resumen, la alteración más importante de las aguas de los ríos Tinto y Odiel comenzó en la segunda mitad del siglo XIX, coincidiendo con el inicio de explotaciones tecnificadas y a gran escala de los yacimientos de la FPI, que, a excepción de Riotinto, permanecían inactivos desde los

tiempos del Imperio Romano. Todas las minas que se iniciaron en esta época comenzaron a producir lixiviados ácidos. En 1886 ya estaba contaminado el arroyo Mojafre (Fig. 3) por las minas de la Zarza (Gonzalo y Tarín, 1886). También se vio afectada en esta época la Rivera de la Escalada por los vertidos de la mina San Miguel (Gonzalo y Tarín, 1886). Once años después se cita la contaminación de la riera de El Villar por los vertidos de la mina de Castillo del Buitrón (Gómez Ruiz, 2003).

Esta imparable degradación de los ríos de la FPI fue paralela a la contaminación atmosférica, de los bosques y de los suelos de la zona por los humos de las teleras (Fernandez-Caliani, 2008). Así por el gran desarrollo de las teleras en la segunda mitad del siglo XIX aparecieron los problemas generados por la contaminación por humos de azufre y la generación de lluvia ácida, que provocó enfermedades, aumento de mortalidad en la población y graves daños en los cultivos y bosques de las zonas cercanas debido a la lluvia ácida. En Riotinto se llegaron a producir 500 toneladas diarias de gases sulfurosos y arsenicales de forma que la zona se llegó a conocer como 'El Valle de Lucifer' (Carrasco Martiáñez, 2000). Las quejas de la población se sucedieron hasta estallar en 1888 (el Año de los Tiros), al reprimirse violentamente una gran manifestación de protesta en Riotinto por las condiciones laborales y de salubridad (Ferrero Blanco, 1999). Las calcinaciones fueron eliminándose paulatinamente después de estos sucesos, sin embargo la contaminación de los ríos debió seguir paralela al incremento de la producción minera.

Aunque hay una amplia bibliografía sobre el problema ocasionado por los humos de las teleras, las referencias en cuanto a la degradación del agua de los ríos en esta época no son numerosas. Ello puede deberse a la fuerte presión ejercida por las poderosas empresas mineras. Únicamente se encuentran noticias de este tipo en los medios afines a la Liga Antihumista (Ferrero Blanco, 1999). Como muestra del poder de las empresas mineras para acallar a los que protestaban por los impactos de la minería se expone a continuación un caso relatado por Ferrero Blanco (1999). Un vecino de Alosno demandó a las minas de Tharsis por los daños causados por las aguas ácidas en los abrevaderos de la finca La Tiesa (Fig. 10). Gracias a que contó con dos abogados de prestigio, Minas de Tharsis fue condenada al pago de 100.000 ptas. Después de este pleito los dos abogados pasaron a trabajar para Minas de Tharsis. Es decir, debido a su pujanza económica las minas acallaron las protestas, haciéndose con los servicios de los mejores profesionales y ejerciendo una enorme influencia en la vida social y política de la región (Ferrero Blanco, 1999).

Asociado a esta gran intensificación de la minería a partir de la segunda mitad del siglo XIX se registra un gran incremento del contenido de metales tóxicos en los sedimentos, no sólo en la ría de Huelva (Ruiz *et al.*, 1998; Davis *et al.*, 2000; Leblanc *et al.*, 2000), sino incluso en muestreos realizados en el litoral atlántico y el Golfo de Cádiz. Van Geen *et al.* (1997) observan un gran aumento de la concentración de Zn y Cu entre 1840 y 1890 en dos testigos recogidos cerca de la desembocadura del Guadalquivir. En estos testigos no se detecta el impacto de la minería



**Fig. 10.-** Arroyo de Aguas Agrias procedente de minas de Tharsis en las proximidades de la finca La Tiesa. Antes de 1880 las aguas de este arroyo eran utilizadas para el ganado (Ferrero Blanco, 1999). Fotografía de M. Olías.

más antigua (prerromana y romana), cuyos efectos quedaron restringidos a la ría de Huelva debido a su menor magnitud.

En los años 60 del siglo pasado a la contaminación minera de la Ría de Huelva se unió la causada por la actividad industrial del Polo Químico, agravando la situación ya muy deficiente del estuario (e.g. Borrego *et al.*, 2002). En los últimos años, se está produciendo una mejora del ecosistema estuarino debido a una fuerte disminución de los vertidos industriales del Polo Químico a la ría por las mayores exigencias medioambientales. Sin embargo, los aportes contaminantes de origen minero permanecen pese al cese de actividad de casi todas las minas de sulfuros en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel.

## Conclusiones

En los ríos de la FPI se pueden diferenciar cinco periodos a lo largo de la historia, con distintos niveles de contaminación.

1. Etapa de oxidación natural de los sulfuros y formación de los gossans por los procesos de drenaje ácido de rocas (ARD). Investigaciones recientes remontan su inicio a más de 24 millones de años (Essalhi *et al.*, 2011).

Este proceso natural se realizó muy lentamente, a escala de millones de años, y ha producido una elevada diversidad de organismos eucariotas en estos medios acidófilos. No obstante las cantidades de elementos tóxicos liberadas debían ser muy pequeñas a escala de cuenca, como muestran los bajos niveles de contaminantes en los sedimentos de la ría de Huelva, el estuario del Guadiana y el golfo de Cádiz.

2. Primeras actividades mineras en el tercer milenio antes de Cristo (edad del cobre). Se detecta una ligera elevación de los niveles de fondo de metales en los registros sedimentarios. La minería es muy reducida y, por tanto, también el incremento de los niveles de contaminación. En la edad de bronce, con la civilización tartésica, aumenta la explotación. En este periodo se extrajeron 5,4 millones de toneladas de sulfuros (Pinedo Vara, 1963).
3. La minería romana, que se caracterizó por una extraordinaria actividad, sobre todo teniendo en cuenta la tecnología de la época. Los métodos de desagüe permiten llegar a profundidades de hasta 100 m. Se estima una extracción de 25 millones de toneladas (Pinedo Vara, 1963). Además de importantes evidencias arqueológicas el impacto de la minería ha quedado registrado por un pico de las concentraciones de elementos tóxicos en los sedimentos costeros.

4. Después de la época romana se produce un periodo de escasa intensidad de la minería. No obstante, debido a la longevidad de los procesos de drenaje ácido de minas, se siguen produciendo lixiviados ácidos en las antiguas minas romanas (o medievales) que contaminan localmente los ríos Tinto y Odiel. Existen indicios históricos de que los ríos Odiel y Tinto (antes de las minas de Riotinto y en su tramo final) tenían una buena calidad del agua. Evidencias sedimentarias e históricas también ponen de manifiesto un buen estado de la ría de Huelva en este periodo.
5. Con el gran incremento de minería a partir de 1850 se produjo la degradación de la mayor parte de la red fluvial del río Odiel y en el tramo principal del río Tinto. Los niveles de contaminación se incrementan notablemente alcanzando un estado parecido al que tienen en la actualidad. Como consecuencia de la gran cantidad de elementos tóxicos que llegan a la ría de Huelva se produce la contaminación del estuario y la pérdida de su riqueza pesquera. También se detecta en esta etapa un incremento de los niveles de elementos tóxicos en el golfo de Cádiz.

En resumen, la situación actual de estos ríos se debe fundamentalmente a la minería desde la segunda mitad del siglo XIX. Los procesos naturales de formación de drenaje ácido de mina a escala geológica son despreciables, desde el punto de vista ambiental, comparados con los generados por la minería. La degradación de los ríos se produjo aproximadamente entre 1850 y 1880.

Al tratarse de una contaminación antigua (más de 150 años en esta última fase) se ha producido una 'naturalización' del proceso. Es decir, se ha asumido que el estado natural de los ríos es como están en la actualidad y, por tanto, no hay que tomar medidas para recuperarlos. En este sentido, hasta hace relativamente muy poco no se empiezan a adoptar medidas para evitar los vertidos ocasionados durante la explotación y clausura de las minas.

En los años 90 se realizaron algunos estudios para la recuperación de estos ríos, pero la declaración de una amplia zona del río Tinto como paisaje protegido, junto con los estudios sobre las bacterias acidófilas que señalan un ecosistema único que se debe conservar parece que está en contradicción con las medidas de recuperación. Sin embargo, aunque esos ecosistemas se remontan a varios millones de años de antigüedad, las condiciones que presentaban los ríos entonces no tienen nada que ver con las actuales. Es perfectamente posible dejar algunas zonas en la cabecera del río Tinto con las condiciones actuales (que en absoluto son las naturales) para preservar estos ecosistemas y, a la vez, realizar actividades de restauración para reducir las enormes cantidades de elementos tóxicos que producen un profundo impacto en los ríos Tinto y Odiel y en el estuario de la ría de Huelva.

Aunque técnicamente es posible la recuperación de los ríos Tinto y Odiel, en algunas zonas la magnitud del problema es tan grande que evitar los vertidos que reciben los ríos parece imposible debido a los ingentes recursos económicos que se necesitarían. Por ello se debe invertir en investigaciones sobre tratamientos pasivos que sean

económicos y permitan ir avanzando en la recuperación medioambiental de la zona, como las ya iniciadas en la cuenca del río Odiel (Caraballo *et al.*, 2011). La aplicación de la Directiva Marco del Agua, que obliga a conseguir un buen estado ecológico de todos los ecosistemas acuáticos, puede suponer un fuerte impulso a las labores de restauración.

Debido a la elevación del precio del cobre en los mercados internacionales, en los últimos años se ha iniciado un resurgimiento de la minería en la FPI. En este sentido, es perfectamente compatible una minería moderna con el mantenimiento del medio ambiente. Actualmente existen tecnologías preventivas para minimizar la generación de aguas ácidas, así como con plantas de tratamiento activo para la neutralización de los lixiviados que no se pueden evitar durante la explotación y medidas a largo plazo una vez que cese la actividad minera. Es más, el actual interés por la reapertura de muchas explotaciones antiguas es una buena oportunidad, que la administración debería encauzar, para exigir a las compañías mineras la reinversión de parte de los beneficios generados en la recuperación de los pasivos ambientales históricos de estas minas.

### Agradecimientos

Agradecemos al Dr. Javier Sánchez España y a un revisor anónimo sus comentarios y sugerencias al manuscrito original.

### Referencias

- Amaral Zettler, L.A., Gomez, F., Zettler, E., Keenan, G., Amils, R. y Sogin, M.L. (2002): Eukaryotic diversity in Spain's River of Fire. *Nature*, 417: 137.
- Amils, R., González-Toril, E., Fernández-Remolar, D., Gómez, F., Aguilera, A., Rodríguez, N., Malki, M., García-Moyano, A., Fairen, A.G., de la Fuente, V. y Sanz, J.L. (2007): Extreme environments as Mars terrestrial analogs: The Río Tinto case. *Planetary and Space Science*, 55: 370-381.
- Anciola, A.L y Cossio, E. (1856): *Memoria sobre las minas de Río-Tinto*. Madrid, 166 p.
- Avery D. (1985): *Nunca en el cumpleaños de la reina Victoria: Historia de las minas de Río Tinto*. Labor, Barcelona, 410 p.
- Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L. y Grande, J.A. (2002): Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (south-western Spain). *Environmental Geology*, 41: 785-796.
- Cánovas, C.R. (2008): *La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel. Evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales*. Tesis Doctoral, Univ. de Huelva, 353 p.
- Cánovas C.R., Ollas M., Nieto J.M., Sarmiento A.M. y Cerón J.C. (2007): Hydrogeochemical characteristics of the Odiel and Tinto rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment*, 373: 363-382.
- Cánovas C.R., Hubbard C.G., Ollas, M., Nieto, J.M., Black S. y Coleman M.L. (2008): Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events. *Journal of Hydrology*, 350: 24-40.
- Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Nieto J.M. y Ayora, C. (2011): Long term remediation of highly polluted acid mine

- drainage: A sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin. *Environmental Pollution*, 159: 3613-3619.
- Carrasco Martiáñez, I. (2000): Historia en la Faja Pirítica. *Bocamina*, 5, 8-49.
- Carrasco Martiáñez, I. (2004): La Faja Pirítica Ibérica ¿Crisis terminal o renacimiento de un distrito histórico? En: *Metallum. La Minería Suribérica* (E. Romero y J.A. Pérez Macías, Eds.), Huelva, 203-224.
- Carreras, A. y Tafunell, X. (Coords.) (2005): *Estadísticas históricas de España: siglos XIX y XX*. Fundación BBVA. Bilbao, Vol. I, 1438 p.
- Checkland S. G. (1967): *The mines of Tharsis: Roman, French and British enterprise in Spain*. George Allen & Unwin Ltd., Londres, 288 p.
- Davis R. A., Welty A. T., Borrego J., Morales J. A., Pendon J. G. y Ryan J. G. (2000): Río Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology*, 39: 1107-1116.
- De Prado C. (1851): Minas de Riotinto. De sus circunstancias e importancia. De su enagenacion. *Revista Minera*, II: 97-112.
- Delgado, J., Boski, T., Nieto, J.M., Pereira, L., Moura, D., Gomes, A., Sousa, C. y García-Tenorio, R. (2012): Sea-level rise and anthropogenic activities recorded in the late Pleistocene/Holocene sedimentary infill of the Guadiana Estuary (SW Iberia). *Quaternary Science Reviews*, 33: 121-141.
- Deligny, E. (1863): Apuntes históricos sobre las minas cobrizas de la Sierra de Tharsis (Thartesis Baetica). *Revista Minera*, XIV: 111-121, 158-163, 182-189 y 208-220.
- Essalhi, M., Sizaret, S., Barbanson, L., Chen, Y., Lagroix, F., Demory, F., Nieto, J.M., Sáez, R. y Capitán, M.A. (2011): A case study of the internal structures of gossans and weathering processes in the Iberian Pyrite Belt using magnetic fabrics and paleomagnetic dating. *Mineralium Deposita*, 46: 981-999.
- Fernandez-Caliani, J.C. (2008): Una aproximación al conocimiento del impacto ambiental de la minería en la Faja Pirítica Ibérica. *Macla*, 10: 24-28.
- Fernández-Remolar, D.C., Rodríguez, N., Gómez, F. y Amils, R. (2003): Geological record of an acidic environment driven by iron hydrochemistry: the Tinto River system. *Journal of Geophysical Research* 108: 5080. doi 10.1029/2002JE001918.
- Fernández-Remolar, D.C., Morris, R.V., Gruener, J.E., Amils R. y Knoll A.H. (2005): The Río Tinto Basin, Spain: Mineralogy, sedimentary geobiology, and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 240: 149-167.
- Ferrero Blanco, M.D. (1999): *Capitalismo minero y resistencia rural en el suroeste andaluz. Río Tinto, 1873-1900*. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Huelva, 240 p.
- Flores Caballero, M. (1981): *Las antiguas explotaciones de Río Tinto*. Instituto de Estudios Onubenses, Huelva. 93 p.
- Flores Caballero, M. (1983): *La fiebre minera del siglo XIX*. Instituto de Estudios Onubenses, Huelva, 218 p.
- Galván, L. (2011): *Modelización hidrológica del río Odiel. Aplicación al estudio de la contaminación por drenaje ácido de minas*. Tesis Doctoral. Univ. de Huelva, 421 p.
- García del Hoyo, J.J. (2010): El impacto económico de la expansión minera del siglo XIX: efectos inducidos en el tejido productivo de la provincia de Huelva. En: *Patrimonio Geológico y Minero. Una apuesta por el desarrollo local sostenible*. (E.M. Romero Macías, Coord). Servicio de Publicaciones Universidad de Huelva, 57-70.
- García Palomero, F. (2004): Yacimientos de la Faja Pirítica Ibérica. En: *Metallum. La minería suribérica* (E. Romero y J.A. Pérez Macías, Eds.), 13-29.
- Gómez Ruiz, R. (2003): *Molinos en el Río Odiel*. Consejería de Medio Ambiente Junta de Andalucía, Sevilla, 138 p.
- González-Toril, I., Llobet-Brossa, E, Amann, R. y Amils, R. (2003): Microbial ecology of an extreme acidic environment, the Tinto River. *Applied and Environmental Microbiology*, 69: 4853-4865.
- Gonzalo y Tarín, J. (1886): *Descripción física, geológica y minera de la provincia de Huelva. Primera parte: Descripción física*. Memorias de la Comisión del Mapa Geológico de España, Madrid, 274 p.
- Gonzalo y Tarín, J. (1888): *Descripción física, geológica y minera de la provincia de Huelva. Tercera parte: Descripción minera*. Memorias de la Comisión del Mapa Geológico de España, Madrid, 660 p.
- Hong, S., Candelone, J.P., Patterson, C.C. y Boutron, C.F. (1996): History of Ancient copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice. *Science*, 272: 246-249.
- Leblanc M., Morales J. A., Borrego J. y 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.
- López-Archilla A.I., Marin I. y Amils R. (2001): Microbial community composition and ecology of an acidic aquatic environment: The Tinto River, Spain. *Microbial Ecology*, 41: 20-35.
- López-González, N., Borrego, J., Ruiz, F., Carro, B., Lozano-Soria, O. y Abad, M. (2006): Geochemical variations in estuarine sediments: Provenance and environmental changes (Southern Spain). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 67: 313-320.
- Madoz, P. (1845 a 1850): *Diccionario Geográfico-Estadístico-Histórico de España y sus posesiones de ultramar*. Madrid, 16 tomos.
- Moreno, C., Capitán, M.A., Doyle, M., Nieto, J.M., Ruiz, F. y Sáez, R. (2003): Edad mínima del gossan de las Cruces: implicaciones sobre la edad del inicio de los ecosistemas extremos en la Faja Pirítica Ibérica. *Geogaceta*, 33: 67-70.
- Nieto J. M., Nocete F. y Saez R. (2001): Primeros indicios del drenaje ácido y la contaminación por metales en la cuenca del río Odiel. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 24A: 109-110.
- Nocete F., Alex E., Nieto J.M., Sáez R. y Bayona, M.R. (2005): An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third Millennium B.C mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science*, 32: 1566-1576.
- Nocete, F. (2006): The first specialised copper industry in the Iberian Peninsula: Cabezo Juré (2900-2200 BC). *Antiquity*, 80: 646-654.
- Nocete, F., Queipo, G., Sáez, R., Nieto, J.M., Inacio, N., Bayona, M.R., Peramo, A. y Cruz-Auñón, R. (2008): Specialised copper industry in the political centres of the Guadalquivir Valley during the Third Millennium BC: The smelting quarter of Valencina de la Concepción, Sevilla, Spain (2750-2500 BC). *Journal of Archaeological Sciences*, 35: 717-732.
- Nordstrom D.K. y Alpers C.N. (1999): Geochemistry of acid mine waters. En: *The environmental geochemistry of mineral deposits* (G.S. Plumlee y M.J. Logsdon, Eds). Rev. Econ. Geol., 6A: 133-160.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M. y Sarmiento, A.M. (2006): Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry*, 21: 1733-1749.

- Ojeda Calvo, R. (2006): La rota del museo de Huelva: apuntes sobre el origen, adscripción, uso y funcionalidad de una rueda para evacuación de agua hallada en minas de Riotinto. En: *La rueda elevadora de agua de las minas romanas de Riotinto: memoria de intervención* (P.E. Manzano Beltrán. y R. Ojeda Calvo, Coords.). PH Cuadernos, 18: 10-39.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R. (2010). *La contaminación minera de los ríos Tinto y Odiel*. Apéndice al Plan Hidrológico del Distrito Tinto-Odiel-Piedras, Agencia Andaluza del Agua, Sevilla, 166 p.
- Ortiz Mateo M. (2005): La contaminación minera de las aguas del río Tinto desde la antigüedad a la venta de las minas a los ingleses (1873). *VI Simposio del Agua en Andalucía*. vol. II: 1395-1400.
- Ortiz Mateo, M. y Romero Macías, E. (2004): La metalurgia de las minas de Riotinto, desde su rehabilitación hasta su alquiler al Marqués de Remisa (1725-1849) y obtención de indicadores ambientales del consumo de combustible en los procesos metalúrgicos. *Boletín Geológico y Minero*, 115: 103-114.
- Palmer, R.E. (1926-27): Notes on some ancient mine equipment and systems. *Transactions Institution of Mining and Metallurgy*, XXXVI: 299-336.
- Pérez Macías J. A. (1996): *Metalurgia extractiva prerromana en Huelva*. Servicio de publicaciones de la Universidad de Huelva, 235 p.
- Pérez Macías, J.A. y Delgado Domínguez, A. (2011): Ingeniería minera antigua y medieval en el suroeste ibérico. *Boletín Geológico Ibérico*, 122: 3-16.
- Phillips, J.A. (1881): Note on the occurrence of remains of recent plants in brown iron-ore. *Quarterly Journal of the Geological Society*, 37: 1-5.
- Pinedo Vara I. (1963): *Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento*. Summa. Madrid, 1003 p.
- Rothenberg, B. y García, F. (1986): The Rio Tinto enigma-no more. *Institution of Archaeo Metallurgical Studies Newsletter*, 8: 3-5.
- Rosman K., Chisholm W., Hong S., Candelone J.P. y Boutron C.F. (1997): Lead from Carthaginian and Roman Spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 B.C. to 300 A.D. *Environmental Science and Technology*, 31: 3413-3421.
- Ruiz F., González-Regalado M.L., Borrego J., Morales J. A., Pendón J.G y Muñoz J.M. (1998): Stratigraphic sequence, elemental concentrations and heavy metal pollution in Holocene sediments from the Tinto-Odiel Estuary, southwestern Spain. *Environmental Geology*, 34: 270-278.
- Ruiz, F., Borrego, J., Gonzalez-Regalado, M.L., López-González, N., Carro, B. y Abad, M. (2009): Interaction between sedimentary processes, historical pollution and microfauna in the Tinto Estuary (SW Spain). *Environmental Geology*, 58: 779-783.
- Ruiz Ballesteros, E. y Rubio de Miguel, E. (2008): Lo natural y lo contaminado, ironías del Río Tinto. En: *Patrimonialización de la naturaleza, el marco social de las políticas ambientales*. (J.J. Oriol Beltrán y P. Ismael Vaccaro, Coord.), ANKULEGI Antropología Elkartea, 165-180.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. y Almodóvar, G.R. (1999): The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34: 549-570.
- Salkield, L.U., (1987): *A technical history of the Rio Tinto mines: some notes on exploitation from pre-Phoenician times to the 1950s*. The Institute of Mining and Metallurgy, Londres, 114 p.
- Sánchez-Andrea, I, Nittel, K., Amann, R., Amils, R. y Sanz, J.L. (2012): Quantification of Tinto River sediment microbial communities: Importance of sulfate-reducing bacteria and their role in attenuating acid mine drainage. *Applied and Environmental Microbiology*, 78: 4638-4645.
- Sarmiento, A.M. (2007): *Estudio de la contaminación por drenajes ácidos de mina de las aguas superficiales en la cuenca del río Odiel (SO España)*. Tesis Doctoral, Univ. de Huelva, 395 p.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M. y Cánovas, C.R. (2009): Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). *Applied Geochemistry*, 24: 697-714.
- Van Geen, A. Adkins, J.F., Boyle, E.A., Nelson, C.H. y Palanques, A. (1997): A 120-year record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology*, 25: 291-294.
- Younger, P. (1997): The longevity of minewater pollution: a basis for decision making. *Science of the Total Environment*, 194/195: 457-466.

MANUSCRITO RECIBIDO EL 25 de Abril de 2012.

ACEPTADO EL MANUSCRITO REVISADO EL 21 DE JUNIO DE 2012