Universidad de Huelva

Departamento de Geología



La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel : evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales

Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:

Carlos Ruiz Cánovas

Fecha de lectura: 18 de diciembre de 2008

Bajo la dirección de los doctores:

Manuel Olías Álvarez
José Miguel Nieto Liñán

Huelva, 2009

ISBN: 978-84-92679-93-5
D.L.: H 96-2009

La Calidad del Agua de los ríos Tinto y Odiel. Evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales



Tesis Doctoral (2008)

Carlos Ruiz Cánovas

La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel. Evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales

Memoria presentada por D. CARLOS RUIZ CÁNOVAS, bajo la dirección del Dr. MANUEL OLÍAS ÁLVAREZ y del Dr. JOSÉ MIGUEL NIETO LIÑÁN, para la obtención del título de DOCTOR.

Memoria realizada dentro del marco del Programa de Doctorado "Medioambiente y Espacios Litorales" del Departamento de Geología (Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva)

El doctorando,

D. CARLOS RUIZ CÁNOVAS

Los directores de la tesis,

Dr. MANUEL OLÍAS ÁLVAREZ

Profesor Titular
Departamento de Geodinámica y Paleontología
Universidad de Huelva

Dr. JOSÉ MIGUEL NIETO LIÑÁN

Profesor Titular
Departamento de Geología
Universidad de Huelva

Huelva, noviembre de 2008

La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel. Evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales

Carlos Ruiz Cánovas

Noviembre de 2008

FINANCIACIÓN

La presente Tesis ha sido llevada a cabo gracias a la financiación de los proyectos REN2003-09590-C04-03 “Drenaje Ácido de Mina: Prevención, Atenuación natural y Tratamiento pasivo” y CTM2007-66724-C02-02/TECNO “Atenuación natural y tratamiento pasivo de drenajes ácidos de minas en la cuenca del río Odiel”, y al Convenio entre la Universidad de Huelva y la Consejería de Medioambiente de la Junta de Andalucía “Caracterización de la contaminación minera, tratamiento de efluentes ácidos, modelización hidrológica de la cuenca del Odiel, y estudio de aportes contaminantes a la Ría de Huelva”.

El Doctorando ha disfrutado de una Beca Pre-Doctoral dentro del XI Plan Propio de Investigación de la Universidad de Huelva. Su trabajo se ha desarrollado principalmente en la Facultad de Experimentales de la Universidad de Huelva. Sin embargo, parte del mismo ha tenido lugar en las instalaciones del *Lehrstuhl für Hidrologie* de la Universidad de Bayreuth (Alemania), a través de un programa de becas para jóvenes investigadores financiado por el Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD).

A Pedro y Pilar,
mis padres.

“The water that was used in the mine poison the brooks and streams and either destroys the fish or drives them away...”

De Re Metallica, G. Agrícola (1557)

AGRADECIMIENTOS

Tras cinco largos años de trabajo, han sido muchas las personas que de una u otra manera han contribuido para que este Tesis vea finalmente la luz. Sirvan estas líneas para expresar mi más sincero agradecimiento a todas estas personas.

En primer lugar y de forma muy especial, he de agradecer a mis directores de Tesis, los doctores Manuel Olías Álvarez y Jose Miguel Nieto Liñán, no sólo porque sin su dedicación y ayuda esta Tesis no hubiera sido posible, sino por el excelente trato personal que recibí de ellos.

A todas y cada una de las personas que trabajan en los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva, donde se realizó el trabajo analítico de esta Tesis Doctoral, que me ofrecieron su inestimable colaboración en tan arduas y agotadoras labores.

Agradecer también a los miembros de los departamentos de Geología y, Geodinámica y Paleontología por el trato recibido durante la elaboración de esta Tesis, no sólo en el plano profesional sino especialmente en el plano personal.

Al profesor Stefan Peiffer y a su equipo de trabajo, por la excelente acogida que recibí durante los tres meses de estancia en el Departamento de Hidrología de la Universidad de Bayreuth (Alemania).

A mis compañeros de trabajo…. y de penas, por la generosa ayuda y compañía que he recibido de ellos. Muchos han sido los compañeros con lo que he tenido el placer de trabajar en estos cinco años, y de los que me llevo grandes recuerdos. Agradecer especialmente la ayuda de A.M Sarmiento, su dominio del CorelDraw es inversamente proporcional a su habilidad como conductora.

También quisiera agradecer especialmente a mi compañera de despacho y amiga Elena Mantero, por soportarme sin hacer el menor de los reproches, y por las clases magistrales que recibí de ella sobre la Faja Pirítica Ibérica.

Agradecer de igual modo a Manuel J. González por la inestimable amistad que me ha ofrecido en los últimos años. Resulta curioso que mi productividad haya aumentado desde su regreso a Utrera.

Finalmente, quisiera también agradecer el más importante de los apoyos, el de mi familia, a los que se lo debo todo. Gracias a mis padres, a mis hermanos y a Laura por su comprensión y ayuda.

RESUMEN

Los ríos Tinto y Odiel discurren en su mayor parte por materiales de la llamada Faja Pirítica Ibérica (FPI), una de las principales regiones metalogénicas del mundo, con unas reservas originales de sulfuros masivos del orden de 1700 millones de toneladas. Debido a las actividades mineras desarrolladas desde tiempos históricos en la zona, ambos ríos están profundamente degradados por los lixiviados generados por el proceso conocido como drenaje ácido de mina (AMD).

Desde febrero de 2002 a febrero de 2007 se ha realizado un muestreo sistemático, con una frecuencia aproximadamente semanal, de ambos ríos cerca de su desembocadura en la Ría de Huelva. Dado que los principales cambios hidroquímicos se producen durante las avenidas y la gran importancia que tienen en el aporte de elementos contaminantes a la Ría de Huelva, se han muestreado en detalle 7 eventos de crecidas, 5 en el Tinto y 2 en el Odiel. Además, en el río Tinto se han realizado varios muestreos a lo largo de su curso.

Como principales resultados se concluye que el río Tinto recibe, en relación a su caudal, aproximadamente el doble de contaminantes que el Odiel, por ello las condiciones en el Tinto son más extremas. En ambos sistemas los bajos valores de pH, muy constantes a lo largo del año, se deben a las reacciones de hidrólisis del Fe disuelto, y posibilita la presencia en disolución de elevadas concentraciones de metales tóxicos.

Sin embargo en el río Odiel la concentración de Fe y As es muy baja en comparación con el Tinto, debido a que en la cuenca del Odiel los procesos de neutralización son más intensos, lo que provoca una fuerte precipitación de fases minerales de Fe. La concentración de As en el Odiel disminuye debido a su fuerte tendencia a adsorberse/coprecipitar con el Fe.

La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel sigue un patrón estacional, la concentración de la mayoría de elementos es menor durante el invierno y aumenta progresivamente durante la primavera y el verano. La intensa evaporación durante el estiaje provoca la sobresaturación de diversas sales sulfatadas, precipitando sobre el cauce de ambos ríos y en las zonas mineras. 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. Otros factores, como los vertidos mineros incontrolados o los desembalses, pueden afectar puntualmente a la características hidroquímicas de ambos ríos.

Durante las crecidas, se producen rápidas variaciones de la calidad del agua debido a varios procesos: el lavado de las sales evaporíticas formadas después del periodo seco, la dilución por escorrentía superficial, la precipitación de fases minerales de Fe, procesos de coprecipitación y/o adsorción, variaciones en la contribución relativa de los diferentes aportes, la distribución de las precipitaciones en la cuenca, etc.

Las cantidades de elementos tóxicos transportadas por ambos ríos hasta la Ría de Huelva son enormes, 4996 ton/año de Fe, 4659 ton/año de Al, 1259 ton/año de Zn, 795 ton/año de Cu, 5,4 ton/año de Cd, etc. El río Odiel es la principal fuente de metales y sulfatos a la Ría de Huelva, con el 72% del aporte de Mn y entre el 60 y 65% del aporte de sulfatos, Al, Cd, Co, Ni y Zn. La contribución relativa de Cu por ambos ríos fue similar durante el periodo de estudio, mientras que el Fe fue transportado de forma muy mayoritaria por el Tinto (89%), al igual que el Cr (58%).

A lo largo del año, el aporte de contaminantes se produce eminentemente en forma disuelta. Sin embargo, durante las crecidas cobra mayor importancia el transporte de elementos tóxicos asociado al material en suspensión, en especial para Fe, As, Pb y Cr. La duración de estos eventos es muy corta, sólo unos pocos días al año, pero pueden llegar a transportar una enorme cantidad de contaminantes.

ABSTRACT

The Tinto and Odiel rivers drain one of the most important mining regions in the world, the Iberian Pyrite Belt (IPB), which contains original reserves of the order of 1700 Mt. Both rivers are deeply affected by acid mine drainage (AMD), owing to mining activities dating back to prehistoric times.

From February 2002 to February 2007, a weekly sampling has been carried out in both rivers, close to their common estuary, the Ría de Huelva. Seven different flood events have been monitorized in both the Tinto (5 events) and Odiel (2 events) rivers, due to the high variability showed by hydrochemical composition during these types of events, and the huge amount of pollutants transported to the estuary. A sampling along the Tinto catchment has also been carried out in order to study chemical variation donwstream from the Mining District.

The Tinto river receives, in relation to its discharge, twice as much pollutants than the Odiel, being this the reason why more extreme conditions can be found in the Tinto. Low pH values in both systems througthout the year are due to Fe hydrolisis reactions that buffer pH and contribute to reach high dissolved toxic metal concentrations.

Nonetheless, As and Fe concentration in the Odiel river is too low in relation to the Tinto, owing to natural attenuation processes that take place in the Odiel catchment, leading to an intense Fe minerals precipitation. The high affinity of As to be involved in sorption processes on Fe minerals explains the low As concentration recorded in the Odiel.

Water quality in both rivers follows a seasonal pattern. Most elements show lowest values during winter, increasing progressively in spring and summer. The high evaporation rate recorded during summer, favours the precipitation of sulphate salts, that cover the margins of both rivers and the mining areas during this season. These soluble salts are washed out with the arrival of the first rainfall after summer, releasing acidity, sulphate and metals into the water. During this washout process, the highest level of pollution is recorded in both rivers. Other factors, such as dumping from mining inputs, or freshwater releasing from reservoirs may occasionally affect the hydrochemical composition of both rivers.

During high flood events, hydrochemical composition of both rivers changes quickly, due to different processes: washout of soluble salts, dilution processes by runoff water, Fe mineral precipitation, sorption processes on Fe mineral, changes in relative inputs along the catchment, rainfall distribution, etc.

The amount of toxic elements carried by both rivers to the Ria de Huelva is huge, 4996 ton/yr of Fe, 4659 ton/yr of Al, 1259 ton/yr of Zn, 795 ton/yr of Cu, 5,4 ton/yr of Cd, etc. The main input of sulphate and metals into the estuary comes from the Odiel river, carring 72% of total Mn, and around 60-65% of total sulphate, Al, Cd, Co, Ni and Zn load. The Tinto river is the main contributor of Fe (89%) and Cr (58%) into the estuary.

Throughout the year, the pollutants mainly get dissolved into both rivers. However, during flood events the pollutant transport by particulate matter become significant, transporting huge amounts of Fe, As, Pb and Cr into the estuary. Flood events take place in short times, but they may carry a huge amount of pollutants.

TABLA DE CONTENIDOS

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN 1

1. IMPACTO AMBIENTAL DE LA MINERÍA 3

2. DRENAJE ÁCIDO DE MINAS (AMD) 9

2.1. Procesos de oxidación de la pirita: características generales 9
2.2. Oxidación abiótica de la pirita 13
2.3. Oxidación biótica de la pirita 14
2.4. Procesos de atenuación natural 15
2.5. Formación de minerales secundarios 17
2.6. Procesos de sorción de contaminantes en los minerales secundarios 20

3. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS 23

4. ESTRUCTURA DE LA TESIS 28

CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DE LAS CUENCAS DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL 31

1. GEOLOGÍA 33

2. CLIMATOLOGÍA 37

3. HIDROLOGÍA 39

4. USOS DEL SUELO 47

5. EDAFOLOGÍA Y GEOMORFOLOGÍA 50

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA 55

1. TRABAJO DE CAMPO 57

1.1. Muestreo sistemático 57
1.2. Muestreos en la cuenca del río Tinto 58
1.3. Muestreo de las crecidas 60
1.4. Toma y conservación de las muestras 61
1.5. Determinación *in situ* de parámetros físico-químicos 68
1.6. Instalación de *data-loggers* para el registro en continuo 71

2. DETERMINACIONES ANALÍTICAS 72

2.1. Análisis mediante ICP-OES 72
2.2. Determinación de la concentración total 73
2.3. Caracterización de fases sólidas 74

3. RECOPILACIÓN DE DATOS HIDROLÓGICOS 77

3.1. Datos de caudal 77
3.2. Datos de precipitaciones 79

4. TRATAMIENTO DE DATOS 80

4.1. Comprobación de la calidad de los datos obtenidos 80
4.2. Modelización geoquímica 82
4.3. Tratamiento gráfico y estadístico 83

CAPÍTULO IV. RESULTADOS 85

1. CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL 87

1.1. Resultados analíticos 89

1.1.1. Concentración disuelta 89
1.1.2. Concentración total 95
1.1.3. Discusión de los resultados analíticos 98

1.2. Análisis multivariante 111
1.3. Especiación e índices de saturación 116

1.3.1. Especiación 116
1.3.2. Indices de saturación 123

1.4. Conclusiones 135

2. EVOLUCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE LA CALIDAD DE LAS AGUAS 139

2.1. Variaciones espaciales 141

2.1.1. Cuenca del río Tinto 141
2.1.2. Cuenca del río Odiel 158

2.2. Variaciones temporales 165

2.2.1. Variaciones estacionales 165
2.2.2. Evolución a lo largo del año 176
2.2.3. Evolución interanual 183
2.2.4. Otras influencias puntuales en la calidad del agua 185

2.3. Conclusiones 190

3. ANÁLISIS DE LAS AVENIDAS 193

3.1. Crecidas en el río tinto 200

3.1.1. Octubre de 2004 (A) 200
3.1.2. Mayo de 2005 (B) 214
3.1.3. Octubre de 2005 (C) 223
3.1.4. Abril de 2006 (D) 236
3.1.5. Octubre de 2006 (E) 249

3.2. Crecidas en el río Odiel 262

3.2.1. Octubre-Noviembre de 2005 (F) 262
3.2.2. Enero de 2006 (G) 273

3.3. Conclusiones 287

4. EVALUACIÓN DE LA CARGA CONTAMINANTE 291

4.1. Métodos de estimación 293

4.1.1. Introducción 293
4.1.2. Problemas metodológicos 297

4.2. Resultados obtenidos 301

4.2.1. Relaciones concentración disuelta-caudal 301
4.2.2. Carga contaminante disuelta 303
4.2.3. Carga contaminante transportada en suspensión 318

4.2.4. Transporte de contaminantes por las crecidas 322

4.2.4.1. Fase disuelta 322
4.2.4.2. Fase particulada 325

4.3. Conclusiones 328

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES GENERALES 331

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 341

ANEXOS 357

A1-A2. Tabla de datos

Tabla A.1.1. Datos físico-químicos y analíticos del río Tinto en Niebla

Tabla A.1.2 Datos físico-químicos y analíticos del río Tinto en Gadea

Tabla A.1.3. Datos físico-químicos y analíticos del río Odiel en Gibraleón

Tabla A.1.4. Concentración total del río Tinto en Niebla

Tabla A.1.5. Concentración total del río Odiel en Gibraleón

Tabla A.2.1. Concentración disuelta de la avenida del río Tinto en Octubre de 2004

Tabla A.2.2. Concentración disuelta de la avenida del río Tinto en Mayo de 2005

Tabla A.2.3. Concentración disuelta de la avenida del río Tinto en Octubre de 2005

Tabla A.2.4. Concentración disuelta y total de la avenida del río Tinto en Abril de 2006

Tabla A.2.5. Concentración disuelta y total de la avenida del río Tinto en Octubre de 2006

Tabla A.2.6. Concentración disuelta de la avenida del río Odiel en Octubre-Noviembre de 2006

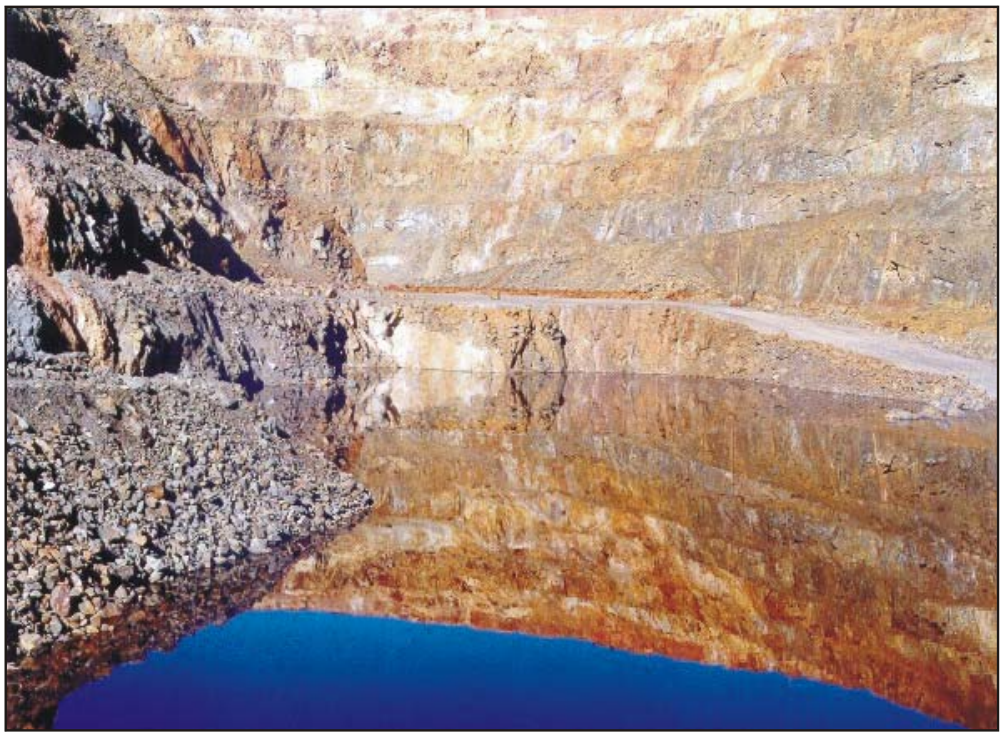
Tabla A.2.7. Concentración disuelta y total de la avenida del río Odiel en Octubre de 2006

A3. Relación de Figuras

A4. Relación de Tablas

A.5. Relación de artículos ISI publicados

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN



Cerro Colorado (Foto: www.riotintodigital.es)

1. Impacto ambiental de la minería 3

2. Drenaje ácido de minas (AMD) 9

3. Antecedentes y Objetivos 23

4. Estructura de la Tesis 28

1. Impacto Ambiental de la Minería

1.1. Fases de la actividad minera y sus impactos.

La minería es la actividad económica primaria destinada a obtención selectiva de minerales y otros materiales contenidos en la corteza terrestre. La minería se puede dividir en función de la naturaleza del producto deseado en minería metálica y minería no metálica. En el caso de los metales, éstos rara vez se suelen encontrar en estado puro en la naturaleza, sino que se encuentran formando parte de la estructura de los minerales. Toda actividad minera se inicia con la extracción del mineral, que posteriormente debe ser concentrado y purificado para su uso comercial mediante diversos procesos sucesivos. Estos procesos se conocen como procesado o beneficio del mineral y metalurgia extractiva.

El inicio de las actividades mineras se remonta a los tiempos antiguos y ya entonces, el impacto ambiental de estas actividades quedó patente de un modo permanente a lo largo del tiempo. De este modo, la actividad minera desarrollada durante la Edad del Cobre, Bronce y Hierro, provocó la generación de residuos mineros y la liberación al medio de efluentes gaseosos y líquidos. En contra del pensamiento generalizado, el conocimiento de los impactos ambientales asociados a la minería no está ligado a las sociedades modernas. Al contrario, ya el filósofo Teofrasto (aprox. 325 a.C) identificó la oxidación de la pirita, la formación de sales metálicas y la producción de ácido en su libro *Sobre Piedras*. Más recientemente, en la Edad Media, Agricola (1556) reconoció efectos ambientales de la minería en Europa central, describiendo con todo tipo de detalles la contaminación metálica:

“Los campos son devastados por las labores mineras….. cuando los minerales son lavados, el agua utilizada envenena los arroyos y ríos, matando a los peces o haciéndoles huir. Los habitantes de estas regiones, teniendo en cuenta la destrucción de sus campos, bosques, canales, arroyos y rios, tienen gran dificultad en satisfacer las necesidades de la vida…. (Agrícola, 1556).”

La severidad del impacto de las actividades mineras a lo largo de la historia ha estado asociada a la aparición de civilizaciones con un alto grado de conocimientos metalúrgicos. De este modo, durante el Imperio Romano se cuadriplicaron los niveles de Pb en la atmósfera (Rosman et al., 1997) debido a la fundición de minerales argentíferos ricos en Pb. Con el paso de los años, los efectos ambientales de la minería aumentaron, debido a avances en las técnicas de fundición y aprovechamiento del mineral, incluyendo el uso de productos químicos, que posteriormente son liberados al medio. La necesidad de satisfacer la demanda

de ciertos metales por las diferentes regiones supuso también un impacto ambiental debido al transporte de mineral a largas distancias.

Sin embargo, el punto de inflexión en el impacto ambiental provocado por la minería se produjo durante la Revolución Industrial, iniciada a finales del siglo XVIII en el Reino Unido y extendida en Europa en el siglo XIX. Esta fase supuso un periodo de intensos cambios tecnológicos, que trajo como consecuencia la minería a gran escala.

Los impactos provocados por la minería afectan al medio hídrico, gaseoso y al suelo. Durante la fase de explotación la actividad minera suele alterar el nivel piezométrico de las aguas. Si durante las labores mineras de interior se intercepta un acuífero, las aguas de éste penetran en las galerías a través de fallas, planos estratigráficos, etc., por lo que esta agua debe ser bombeada, pudiendo provocar conos de depresión en el acuífero, problemas de subsidencia del terreno, etc. Las actividades de extracción de mineral provocan un grave desequilibrio en la estabilidad de los sulfuros. Estos minerales son muy estables en condiciones anóxicas, sin embargo al contacto con la atmósfera sufren procesos de oxidación, que provoca la liberación de acidez, sulfatos y metales al medio. Durante la fase de abandono, el bombeo del agua que inunda las galerías que se encuentran por debajo del nivel piezométrico regional se suele interrumpir o se produce de manera irregular, por lo que el nivel piezométrico asciende entrando en contacto con los sulfuros contenidos en las rocas, arrastrando los productos de oxidación de estos sulfuros. Si el ascenso del nivel piezométrico persiste debido a las precipitaciones las aguas contaminadas salen de las galerías mineras por gravedad, alcanzando cursos naturales de agua y alterando su calidad. Otro impacto ambiental que provoca la minería de sulfuros a cielo abierto es la generación de cortas mineras debido a la extracción de inmensos volúmenes de roca. Al ascender el nivel piezométrico tras el cese de la actividad minera, la corte se inunda, sufriendo normalmente estas aguas procesos de acidificación.

Los impactos de la actividad minera no sólo tienen repercusiones en el medio hídrico. Las actividades mineras provocan la deforestación, la destrucción de suelos, la aceleración de los procesos erosivos a causa de la deforestación, la destrucción de enclaves naturales y culturales, el elevado consumo de agua y energía, nivel excesivo de emisiones acústicas y gaseosos, etc. Sin embargo, los impactos de mayor incidencia ambiental suelen afectar al medio hídrico principalmente por la generación de residuos mineros y la contaminación de las aguas por el proceso denominado como drenaje ácido de minas (AMD, acrónimo en inglés de *acid mine drainage*), producido por la oxidación de los sulfuros (Nordstrom y Alpers, 1999b; Younger et al., 2002; etc), que se verá en detalle en el apartado 2.

Durante cada una de las fases en que se divide la actividad minera se genera una gran cantidad de residuos (Fig. I.1), clasificados como residuos de extracción, residuos del procesado o beneficio del mineral y residuos metalúrgicos (Lottermosser, 2003). Los residuos de extracción son aquellos que no contienen el mineral objeto de explotación o lo contienen en tan baja ley que su beneficio no es rentable. Normalmente son los materiales que han sido extraídos para alcanzar la masa mineral. Estos residuos presentan una elevada heterogeneidad, pudiendo estar formado por rocas metamórficas, sedimentarias, ígneas o incluso sedimentos sueltos, con una gran variedad de tamaño de partículas. Estos residuos de extracción con bajo contenido en sulfuros son depositados en las inmediaciones de la mina en unos enormes volúmenes conocidos como escombreras.

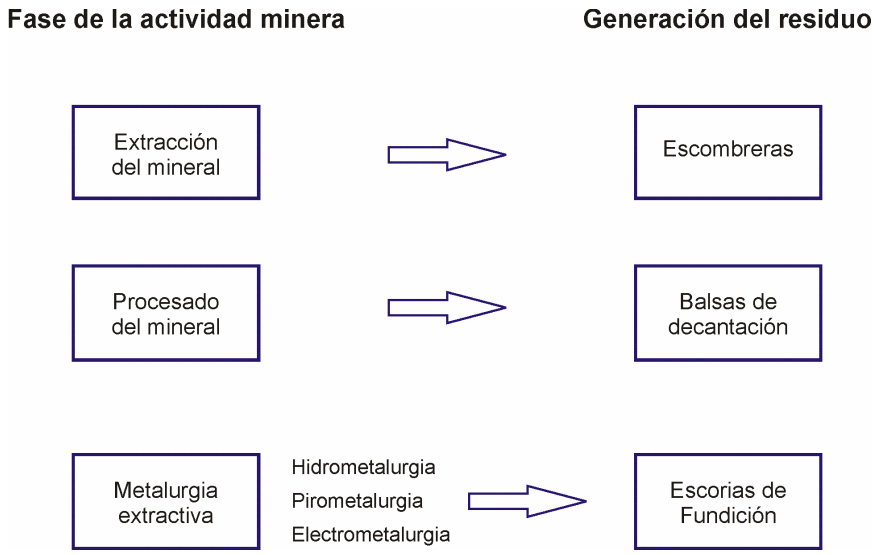


Figura I.1. Fases de la actividad minera y residuos que genera.

Una vez que el mineral es extraído, comienza el procesado o beneficio del mismo cuyo objeto es concentrar el mineral. El procesado del mineral comienza con el machaqueo de la roca que contiene el mineral para reducir su tamaño y separar el mineral de la ganga. De este modo, fragmentos de roca de hasta un metro de tamaño se reducen a fragmentos de escasos milímetros o incluso micras. En un segundo paso el mineral es separado finalmente de la ganga. Los procesos más comunes comprenden una serie de métodos físicos, como el lavado del mineral, la separación por gravedad, la separación magnética, etc., o procesos químicos, como la adición de algún agente químico para adecuar el tamaño de partículas y separar el preciado mineral de la ganga durante el proceso de flotación. Los residuos del procesado o beneficio del mineral son conocidos como *tailings* que son depositados en balsas de decantación o sobre las escombreras. Estos residuos son principalmente lodos formados

por silicatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos, o incluso sulfuros en suspensión, con un elevado contenido en agua. La presencia de sulfuros en estos residuos en suspensión es muy común, dado que la recuperación nunca se produce al 100%. Los residuos de procesado o *tailings* son el residuo más voluminoso en las áreas mineras, ya que casi el 99% del material extraído de la mina se convierte en residuo de procesado.

El procesado del mineral genera un producto intermedio conocido como concentrado de mineral que es la materia prima utilizada por la metalurgia extractiva, cuyo objeto es romper la estructura cristalina del mineral para poder obtener los metales deseados. Los diferentes procesos metalúrgicos se dividen en hidrometalurgia, pirometalurgia y electrometalurgia, dependiendo si usan solventes, calor o electricidad para romper la estructura cristalina del mineral. Actualmente, tan sólo la hidrometalurgia se lleva a cabo en las propias instalaciones mineras, por lo que sus residuos son emplazados en la cercanía de la mina. Sin embargo, en las antiguas instalaciones mineras se llevaban a cabo procesos pirometalúrgicos mediante el emplazamiento de hornos de fundición a pie de mina, por lo que es muy común encontrar escorias de fundición en las minas antiguas.

El depósito en las áreas mineras de los residuos de extracción y procesado del mineral y en su caso de los residuos generados en la metalurgia extractiva supone un grave problema ambiental, dado que estas estructuras precisan de un mantenimiento que de no ser llevado a cabo puede provocar un gran impacto ambiental (Lottermoser, 2003).

1.2. Impacto ambiental en la FPI

La extracción de minerales en la Faja Pirítica Ibérica (FPI) comenzó al menos hace 4500 años (Ruiz et al., 1998; Leblanc et al., 2000; Nocete el al., 2005; etc.). Sin embargo, únicamente con el asentamiento de civilizaciones avanzadas, como la fenicia, tartésica y principalmente romana, que controlaban las técnicas mineras y metalúrgicas se produjo una intensa explotación de los recursos contenidos en la FPI.

Un aforo del volumen de escorias antiguas depositadas en la FPI en el siglo XIX arroja como resultado aproximadamente unas 20 millones de toneladas, de las cuales, alrededor de 4 millones se estimó de procedencia tartésica o fenicia (Pinedo Vara, 1963). A menudo en la FPI (Riotinto, Tharsis, Coronada, Cueva de la Mora) se observaban dos tipos diferentes de escorias, a veces superpuestas. Las de abajo, de origen tartesio, se presentaban extendidas en grandes superficies de baja altura, eran rugosas y estaban ineficientemente fundidas, con leyes incluso superiores al 2,5% de Cu. Esto provocó que incluso los romanos refundieran muchas de estas escorias con el objeto de aprovechar el Cu que contenían. Las escorias que

se encontraban en la parte alta, de origen romano, se encontraban en montones altos, y por la posición y forma de los mismos, se apreciaba que los fundidores se preocupaban ya de buscar un cómodo y ordenado descargue de las escorias, que estaban mejor fundidas, con leyes inferiores al 0,55% de Cu (Pinedo Vara, 1963). Aunque aún se observan grandes escoriales antiguos en la FPI, la mayoría han desaparecido total o parcialmente al hacer las grandes cortas y labores mineras, o para aprovechar estos materiales como balasto en los ferrocarriles mineros. Ha sido incluso habitual en durante el siglo XX la refundición de estas escorias antiguas, por lo que la magnitud de estos escoriales es difícil de estimar.

Una estimación más reciente de la intensidad minera durante la época romana fue realizada por el Departamento de Exploración de la empresa Rio Tinto Minera S.A. La cubicación realizada indicaría un total de 6 millones de toneladas, que serían 9 en realidad si se tienen en cuenta las 3 millones de toneladas utilizadas como balasto de ferrocarril (Ortiz Mateo, 2005). Sin embargo esta estimación parece estar subestimada, ya que un gran volumen de escorias había desaparecido debido a las ingentes labores mineras llevadas a cabo por la explotación inglesa de las minas durante los siglos XIX y XX.

Tabla I.1. Producción de piritas en la FPI hasta 1960 según Pinedo Vara (1963)

Época	Producción de piritas (ton)
Tartéssica	5.400.000
Romana	25.000.000
Edad moderna (siglo XVIII)	221.000
Edad Contemporánea (hasta 1960)	207.230.000
Total extraído hasta 1960	237.851.000

A pesar de la intensa actividad minera desarrollada durante las épocas tartesia y romana, como demuestran la explotación de 5,4 y 25 millones de toneladas de pirita respectivamente (Tabla I.1), es durante la explotación inglesa de las minas por parte de las compañías inglesas Riotinto Mining Company S.L y The Tharsis Sulphur and Copper Company Limited cuando se produce la explotación minera a gran escala en la FPI.

La minería a gran escala desarrollada supuso un notable incremento de la contaminación metálica en la FPI, aunque no se le prestó especial atención hasta finales del siglo XX, dado que los impactos de la minería se situaban en un plano secundario respecto a la extracción del mineral y la rentabilización de los beneficios. El pobre conocimiento de los procesos

contaminantes, la nula regulación legal de los impactos provocados por la minería y la escasa conciencia ambiental de la época, no ayudaron a paliar la situación de deterioro ambiental provocada por la minería en la FPI. El carácter colonial de los terrenos propiedad de las compañías mineras inglesas no contribuyó a la mejoría de la situación ambiental de la zona, puesto que se desarrollaban técnicas mineras altamente contaminantes y perniciosas para la salud que ya habían sido prohibidas en el Reino Unido muchos años antes. Hasta la venta de las minas en la segunda mitad del siglo XX, el periodo de explotación minera llevada a cabo por los consorcios ingleses es la fase de mayor contaminación que ha sufrido la FPI. Posteriormente, la explotación minera continuó, a través de consorcios nacionales hasta que el descenso del precio del Cu en los mercados y la utilización de otros materiales provocó el cierre paulatino de las explotaciones, culminado en el año 2000.

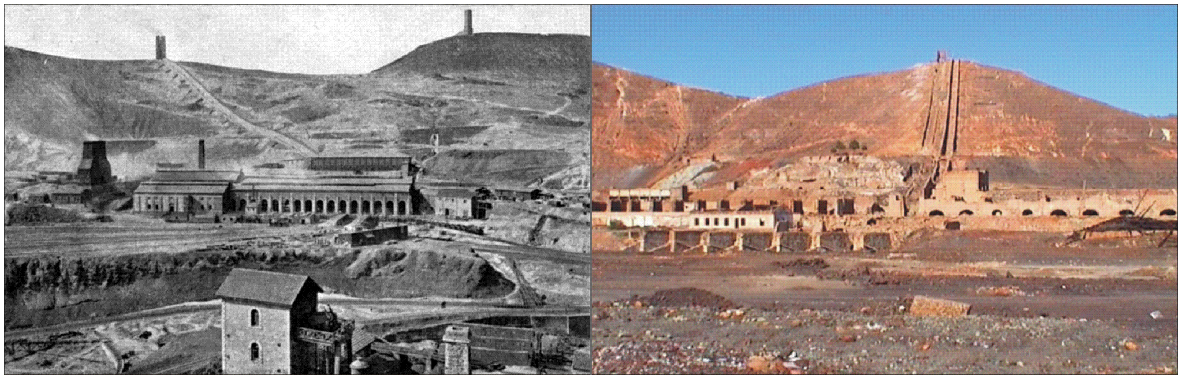


Figura I.2. Imagen de la antigua fundición de Riotinto en su estado original y tras su abandono (Fuente: www.riotintodigital.es).

Como resultado de tan vasta actividad minera en la FPI, el territorio ha sufrido una gran degradación, como evidencian las infraestructuras mineras abandonadas (Figura I.2), los kilómetros de galerías subterráneas, la multitud de cortas mineras, enormes escombreras de residuos, etc., localizadas en la zona de estudio. La oxidación de los sulfuros contenidos en dichos elementos provoca la lixiviación de efluentes con una elevada acidez y concentración de sulfatos y metales hacia los ríos Tinto y Odiel. Este impacto ambiental perdurará de forma crónica en ambos ríos debido a la longevidad de los procesos de generación de drenaje ácido de mina (AMD) y la escasez de medidas correctoras llevadas a cabo hasta la fecha. Por otra parte, la presencia de infraestructuras mineras en la FPI como las balsas de decantación y las cortas mineras suponen un riesgo ambiental cuya estabilidad debe ser monitorizada para evitar accidentes que causen desastres ambientales como el ocurrido durante la rotura de la balsa de Aznalcóllar en 1998 (Achterberg et al., 1999; Grimalt et al., 1999; Olías et al., 2006b; etc.).

2. Drenaje Ácido de Mina (AMD)

Los sulfuros son minerales minoritarios en la corteza terrestre. Sin embargo, en ciertos ambientes geológicos, como los depósitos polimetálicos, los yacimientos de carbón, fosfatos, etc., la abundancia de estos minerales aumenta, llegando a convertirse en minerales mayoritarios. El elevado contenido metálico de los sulfuros (Fe, Cu, Zn, Ni, Co, etc.) ha provocado su explotación y aprovechamiento por parte del hombre a lo largo de la historia. La pirita (FeS_2) es el sulfuro más común en la naturaleza, encontrándose en formaciones hidrotermales, rocas ígneas, depósitos sedimentarios, etc. Sin embargo, también se suelen encontrar otros sulfuros metálicos como la pirrotina ($Fe_{(1-x)}S$; 0<x>0,17), calcopirita ($CuFeS_2$), arsenopirita (AsFeS), galena (PbS) y esfalerita (ZnS).

2.1. Procesos de oxidación de la pirita: características generales.

Los sulfuros son estables bajo fuertes condiciones reductoras, sin embargo, la exposición de estos minerales a condiciones oxidantes desestabiliza su estructura mediante diferentes mecanismos de oxidación. Los procesos de oxidación de la pirita han sido estudiados intensamente desde varios puntos de vista, por lo cual existe una extensa bibliografía sobre dichos procesos (Evangelou, 1995; Keith y Vaughan, 2000; Rimstidt y Vaughan, 2003; etc.). Sin embargo, la oxidación de otros sulfuros como la galena, calcopirita, esfalerita, arsenopirita, etc., ha recibido menor atención por parte de la comunidad científica, como se constata por el menor número de estudios realizados (Nordstrom y Alpers, 1999). A continuación se describe a rasgos generales los procesos de oxidación de la pirita, por ser el sulfuro más común en la FPI, y para dar luz a los procesos que provocan la contaminación de los ríos Tinto y Odiel que será abordada en los siguientes capítulos.

La oxidación de la pirita se puede producir de forma directa o indirecta, según el agente oxidante (O_2 o Fe^{3+}) que interviene, o de forma biótica o abiótica, dependiendo de la ausencia o presencia de microorganismos que favorezcan la oxidación. La interacción de ambos factores, definen los diferentes mecanismos de oxidación existentes (Lottermoser, 2003), como:

a) Oxidación abiótica directa: oxidación de pirita por oxígeno y en ausencia de microorganismos.

b) Oxidación biótica directa: oxidación de pirita por oxígeno y en presencia de microorganismos.

c) Oxidación abiótica indirecta: oxidación de pirita por oxígeno y hierro y en ausencia de microorganismos.

d) Oxidación biótica directa: oxidación de pirita por oxígeno y hierro y en presencia de microorganismos.

Durante la oxidación directa de la pirita (Ec. I.1), donde el agente oxidante es el oxígeno, un mol de pirita da lugar a 1 mol de hierro ferroso (Fe^{2+}), 2 moles del ión sulfato (SO_4^{2-}) y 2 moles de protones (H^+). La tasa de oxidación de la pirita aumenta de forma general con la concentración de oxígeno en el medio. La disponibilidad de oxígeno es, por tanto, esencial para la oxidación de sulfuros. Ritchie (1994) considera que el principal factor limitante en los procesos de oxidación de sulfuros en escombreras de origen minero es el eficiente transporte de oxígeno a la zona de oxidación. Si la oxidación tiene lugar en medio acuoso o en la zona saturada del medio, la disponibilidad de oxígeno en agua es un factor crítico. La concentración de oxígeno en agua depende de la temperatura, con un valor máximo de 8 mg/L a 25ºC. Este valor es considerablemente inferior a los casi 290 mg/L de oxígeno presentes en la atmósfera a la misma temperatura. Por tanto la cinética de los procesos de oxidación de la pirita en medio acuoso es más lenta que en contacto con la atmósfera.

La oxidación directa de la pirita suele ser continuada por la oxidación indirecta, que implica la acción de hierro férrico (Fe^{3+}) como agente oxidante. El Fe^{3+} tiene la capacidad de oxidar la pirita entre 17 y 180 veces más rápidamente que el oxígeno atmosférico (Nordstrom y Alpers, 1999a). Sin embargo la disponibilidad de Fe^{3+} se ve limitada por las condiciones de pH de la solución en contacto con la pirita. La solubilidad del Fe^{3+} es muy baja en soluciones neutras y alcalinas, por lo que la oxidación indirecta de la pirita está muy limitada en esas condiciones, predominando la oxidación directa (Ec.I.1) en ese rango de pH. Esto es debido a la hidrólisis del hierro férrico (Fe^{3+}), que se produce a pH superiores a 3 (Ec. I.4), donde moléculas de agua reaccionan con el catión Fe^{3+}, liberando protones al medio.

$$FeS_2 + 7/2\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 2\ H^+ + \text{energía} \qquad \text{(Ec. I.1)}$$

$$Fe^{2+} + ¼\ O_2 + H^+ \rightarrow\ Fe^{3+} + ½\ H_2O + \text{energía} \qquad \text{(Ec. I.2)}$$

$$FeS_2 +\ 14Fe^{3+} + 8H_2O\ \rightarrow\ 15Fe^{2+}\ + 2\ SO_4^{2-} + 16H^+ + \text{energía} \qquad \text{(Ec. I.3)}$$

$$Fe^{3+}\ +\ 3H_2O \rightarrow\ Fe(OH)_3\ +\ 3H^+ \qquad \text{(Ec. I.4)}$$

La oxidación del Fe desde su estado ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}), que inicia el mecanismo de oxidación indirecta de la pirita, es muy lento de forma abiótica. A valores de pH < 4,5 la pirita es oxidada por el Fe^{3+} más rápidamente que por el O_2, y de forma más rápida que el Fe^{2+} es oxidado a Fe^{3+} por el O_2 (Fig.I.3). Por esta razón, Singer y Stumm (1970) consideran la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (Ec. I.2) como el proceso limitante en la oxidación de la pirita. Sin embargo, la cinética de esta reacción se acelera debido a la catálisis de ciertos organismos quimiolitotróficos que obtienen su energía de la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (Ec. I.2), como las bacterias *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans* que pueden aceleran la reacción de oxidación de hierro ferroso (Fe^{2+}) a valores de pH ácidos, hasta cinco órdenes de magnitud (Nordstrom y Alpers, 1999a). Luther (1987) sugiere que las mayores tasas de oxidación alcanzadas por la oxidación indirecta de la pirita respecto a las alcanzadas por la oxidación directa, se deben a la capacidad que tiene el Fe^{3+} para unirse químicamente a la superficie de la pirita, mientras que el O_2 no posee esa capacidad, y se une a la superficie de la pirita de forma física.

La oxidación indirecta de la pirita, cinéticamente más rápida que la oxidación directa (Fig. I.3), libera al medio sulfatos, Fe^{2+} y protones (H^+). Este Fe^{2+} liberado sufrirá de nuevo un proceso de oxidación y el Fe^{3+} generado iniciará de nuevo el mecanismo de oxidación indirecta de la pirita. Este proceso de oxidación de pirita por hierro férrico (Fe^{3+}) constituye un ciclo que continuará hasta que se agote el aporte de oxígeno o Fe^{3+} al sistema, o bien que la totalidad de la pirita sea oxidada. Este grupo de reacciones es lo que se conoce como el "motor generador de AMD", donde la pirita y el Fe^{3+} constituirían el combustible, el oxígeno sería el sistema de encendido, mientras que los sulfatos, la acidez, el hierro, los diferentes metales y la energía liberada supondrían los gases de combustión (Fig. I.4).

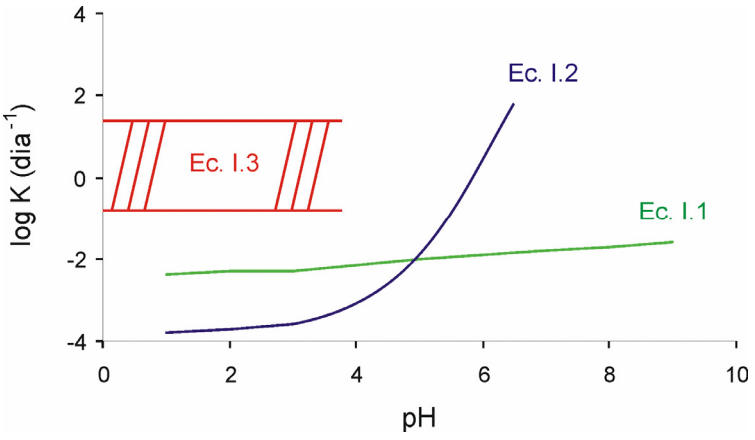


Figura I.3. Comparación de las tasas de reacción en función del pH de las ecuaciones I.1 (oxidación de pirita por O_2 atmosférico), I.2 (oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+}) y I.3 (oxidación de pirita por Fe^{3+}). Modificado de Nordstrom (1982).

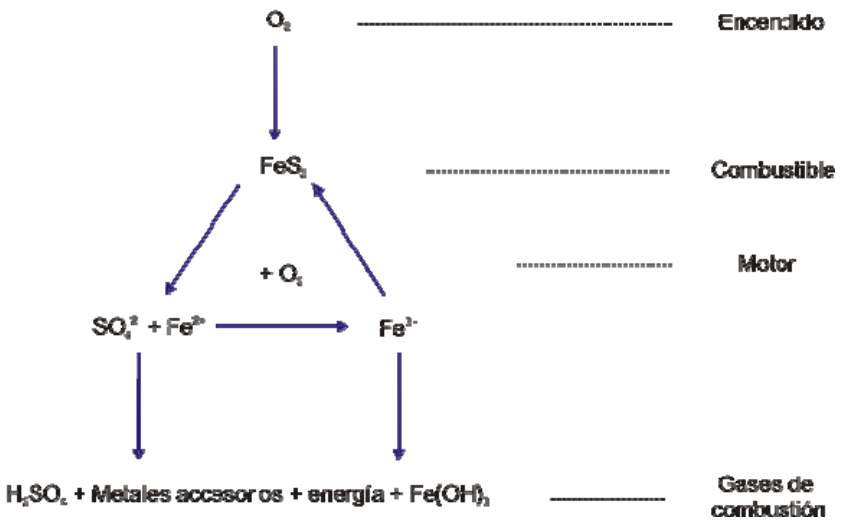


Figura I.4. Representación gráfica de los mecanismos de oxidación de la pirita y su comparación al funcionamiento de un motor. A partir de Lottermosser (2003).

Las reacciones anteriormente definidas solo suponen una aproximación a las condiciones en las que la pirita es oxidada. Actualmente los verdaderos mecanismos de oxidación de la pirita están aún en debate dentro de la comunidad científica. Las reacciones expuestas anteriormente son simplificaciones de los verdaderos mecanismos y plantean una serie de limitaciones. Algunos trabajos no consideran la formación de azufre elemental (Sº), así como tampoco la formación de otras especies de azufre, como iones sulfitos (SO_3^{2-}), tiosulfatos ($S_2O_3^{2-}$) y politionatos ($S_nO_6^{2-}$). Las reacciones anteriormente expuestas tampoco aclaran que los hidróxidos de hierro formados son fases sólidas ficticias, y no reflejan las diferentes fases minerales (hidróxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos) de hierro generadas durante la oxidación de la pirita, etc. Una descripción más detallada de los procesos de oxidación de pirita se puede consultar la bibliografía detallada al inicio del apartado.

Aunque el sulfuro más común en la FPI es la pirita, suele estar acompañado por cantidades variables de calcopirita ($CuFeS_2$), esfalerita (ZnS) y galena (PbS), arsenopirita (FeAsS), pirrotita ($Fe_{1-x}S$), calcosina (Cu_2S), cobaltita (CoAsS), etc. Pinedo Vara (1963) señala que el 91% en peso de la pirita en la FPI corresponde a Fe y S, que unido a la parte estéril que acompaña al mineral (principalmente Si) supone el 95%. En el 5% restante se incluye una serie de elementos metálicos entre los que se encuentran el Cu, Pb, Zn, As, Au, Ag, Co, Ni, Se, Cd, Mn, Ti, etc, que presentan una baja concentración, expresada habitualmente en gramos por tonelada. Por tanto, los procesos de oxidación de sulfuros no sólo provocan la

movilización de S y Fe al medio, sino de los numerosos elementos que forman parte de ellos como elementos accesorios.

2.2. Oxidación abiótica de la pirita

Numerosos trabajos tratan de explicar la oxidación abiótica de la pirita. Rimstidt y Vaughan (2003) proponen que la oxidación de la pirita es un proceso electroquímico que consiste en tres pasos que deben ocurrir simultáneamente. El primer paso consiste en una reacción catódica (reducción), que transfiere electrones de la superficie de la pirita a las especies acuosas oxidantes, en este caso O_2 o Fe^{3+}. En el segundo paso se produce una transferencia de carga desde el ánodo (oxidación) hasta al cátodo (reducción), para reemplazar el electrón perdido (Fig. I.5). En el tercer paso se produce una reacción anódica, donde un átomo de oxígeno de una molécula de agua actúa recíprocamente con un átomo de azufre para crear una especie sulfoxi. Este proceso libera un electrón en el sólido y dos hidrogeniones a la solución (Fig. I.5).

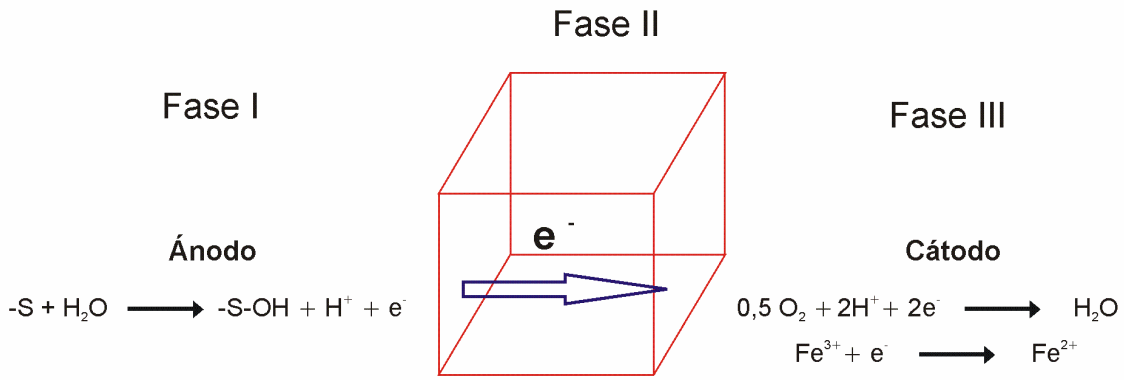


Figura I.5. Modelo electroquímico de oxidación de la pirita propuesto por Rimstidt y Vaughan (2003).

Rimstidt y Vaughan (2003) sugieren que en la superficie de la pirita, en realidad es el Fe en vez del S, el que cede el electrón, mediante la siguiente reacción:

$$-Fe^{2+} + Fe^{3+}(H_2O)_6 \rightarrow -Fe^{3+} + Fe^{2+}(H_2O)_6 \qquad \text{(Ec. I.5)}$$

La oxidación del S contenido en la pirita (reacción anódica) precisa de la transferencia de 7 electrones por cada átomo de S, lo cual sucede en una serie de pasos intermedios, cuya naturaleza, emplazamiento y la influencia a la que se ven sometidos por factores biológicos, físico-químicos (Eh, pH, O_2 disuelto, etc.), etc., están aún en discusión por la comunidad

científica. De este modo, el transporte de electrones desde el ánodo al cátodo aumenta la electropositividad del S (Ec. I.6), facilitando el ataque hidrofílico de las moléculas de agua. La continua transferencia de electrones hasta el cátodo provoca la cesión de más electrones desde los átomos de S, permitiendo que continúe el ataque hidrofílico de las moléculas de agua (Ec. I.7).

$$\text{-S-S} \rightarrow \text{-S-S}^{+} + \text{e-} \qquad \text{(Ec. I.6)}$$

$$\text{-S-S+} + H_2O \rightarrow \text{-S-SOH} + H^{+} \qquad \text{(Ec. I.7)}$$

El punto en el que el azufre pirítico se separa de la superficie de la pirita y se disuelve depende de la fortaleza de las uniones Fe-S y S-S, que a su vez dependen de las condiciones de pH. Rimstidt y Vaughan (2003) sostienen que el azufre pirítico (-S-S) se disuelve en forma de tiosulfato, mientras que a bajos valores de pH, los átomos de S contenidos en el tiosulfato se vuelven muy electropositivos, permitiendo el ataque hidrofílico por parte de moléculas de agua (Ec. I.9).

$$\text{-Fe-S-SO}_3 \rightarrow \text{-Fe}_{2+} + S_2O_3^{2-} \qquad \text{(Ec. I.8)}$$

$$\text{-Fe-S-S}^{+}O_3 + H_2O \rightarrow \text{ -Fe-S} + SO_4^{2-} + 2H^{+} \qquad \text{(Ec. I.9)}$$

2.3. Oxidación biótica de la pirita

A pesar de las extremas condiciones encontradas en los ambientes afectados por AMD, existe una gran abundancia de microorganismos que prosperan en un amplio rango de condiciones de oxigenación, pH y temperatura. Estos microorganismos pueden ser divididos en varios grupos dependiendo del rango de temperatura óptimo en el cual se desarrollan:

- Organismos Psicrófilos (< 15ºC)
- Organismos Mesófilos (25-40ºC)
- Organismos Termófilos (45-80ºC)
- Organismos Hipertermófilos (>80ºC)

Bacterias aisladas de ambientes afectados por AMD incluyen las bacterias oxidantes de Fe *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirrillum ferrooxidans* o las bacterias oxidantes de compuestos de S, *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Thiobacillus thioparus*. Esas bacterias son

acidofílicas y toman parte en los procesos de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y en la oxidación de compuestos de azufre, de los cuales toman la energía necesaria para su funcionamiento.

Como se ha comentado anteriormente, estas bacterias aceleran la tasa de oxidación química del Fe^{2+} cuando entran en contacto con oxígeno. Algunos autores (Sand et al., 2001; Crundwell, 2003) han considerado que la implicación de estas bacterias en los procesos de oxidación de la pirita se produce tanto de forma directa como indirecta. La implicación directa de las bacterias se produciría por la incorporación de la bacteria directamente sobre la superficie de la pirita, mientras que la implicación indirecta sólo se limitaría a la aceleración de la tasa de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+}.

El debate entre los que afirman que las bacterias participan de forma directa en el proceso de oxidación biótica de la pirita frente a aquellos que afirman lo contrario sigue abierto. Es común encontrar en la superficie de la pirita sometida a procesos de oxidación, numerosas células bacterianas. Fowler (1999) demostró mediante ensayos de potencial redox sobre la superficie de la pirita en presencia y ausencia de *Acidithiobacillus ferroxidans* que la adsorción de las bacterias a la superficie provocan un aumento en la tasa de oxidación de la pirita, al aumentar el pH en la superficie. Sin embargo, Crundwell (2003) afirma que la acción de la bacteria se limita a un mecanismo simplemente indirecto. En este sentido, Warren y Ferris (1998) consideran que el papel de las bacterias es promover la precipitación de fases minerales secundarias, al reducir la barrera termódinamica de energía libre superficial que retarda la nucleación espontánea en soluciones sobresaturadas próximas al equilibrio.

A pesar de la prolífica investigación sobre el papel desarrollado por los microorganismos que prosperan en ambientes afectados por AMD en la oxidación de la pirita, especialmente por la bacteria *Acidithiobacillus ferroxidans*, ha sido ampliamente argumentado que la oxidación abiótica de la pirita predomina sobre la oxidación biótica y que tan sólo el 5% de las bacterias que habitan estos ambientes son *Acidithiobacillus ferroxidans* (Ritchie, 1994). Además, ha sido ampliamente sugerido que es la ecología microbiana en su conjunto, y no una especie concreta la que provoca la catálisis en los procesos generadores de AMD (López-Archilla et al., 1993).

2.4. Disolución de minerales no asociados a sulfuros: procesos de atenuación natural.

La composición química inicial de las aguas afectadas por AMD está condicionada por la disolución oxidativa de los sulfuros, que provoca la acidificación de las aguas. Sin embargo, su composición puede variar debido a la disolución de otros minerales como carbonatos, sulfatos, aluminosilicatos, etc., contenidos en los minerales de la ganga o en los materiales

que afloran y son drenados por las aguas afectadas por AMD. La elevada acidez de los lixiviados mineros provoca la disolución de estos minerales, movilizando una gran cantidad de elementos que pasan a estar en disolución y llegan hasta los cauces principales de los ríos. En la tabla I.2 se exponen los principales elementos movilizados, así como el material geológico del que proceden.

Tabla I.2. Principales elementos movilizados en la disolución de minerales de la ganga y su procedencia. Modificado de Plumlee (1999). * Elementos también contenidos en los sulfuros.

Elemento	Material geológico de procedencia
Al	Aluminosilicatos
Ba	Feldespatos, otros aluminosilicatos, barita
Ca	Yeso, anhidrita, calcita, fluorita, dolomita, Ca-Silicatos, etc
Co*	Aluminosilicatos
Cr	Silicatos máficos
K	Feldespato potásico, mica
Mg	Dolomita, anfíboles, piroxenos, clorita
Mn	Carbonatos, aluminosilicatos, silicatos de Mn
Na	Feldespato sódico, mica
Ni*	Olivino y otros silicatos máficos
Pb*	Feldespatos
Si	Silicatos

La disolución de estos minerales suele consumir acidez, con lo cual inicialmente tamponan el pH al consumir los protones liberados durante la oxidación de sulfuros, constituyéndose como un mecanismo de atenuación natural de la contaminación por AMD. La abundancia de estos minerales en las proximidades de los sulfuros sujetos a oxidación, y su capacidad de neutralización determinará si el lixiviado resultante presenta acidez. De igual modo, la disolución de cada mineral se produce a un determinado rango de pH.

La disolución de carbonatos juega un papel muy importante en los procesos de atenuación natural. La disolución de minerales carbonatados como la calcita (Ec. I.10) o dolomita (Ec. I.12) neutraliza la acidez generada por la oxidación de sulfuros. La calcita es el principal agente neutralizador de la acidez dado que es el carbonato más común dentro de un amplio rango de ambientes geológicos y presenta una mayor tasa de disolución que el resto de minerales. La calcita neutraliza la acidez disolviéndose y movilizando Ca^{2+}, el anión bicarbonato (HCO_3^-) (Ec. I.10) o ácido carbónico (Ec. I.11), dependiendo del pH en el que se produzca la reacción. En condiciones muy ácidas, la disolución de calcita provocaría la formación de ácido carbónico (Ec. I.11).

$$CaCO_{3(s)} + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- \qquad \text{(Ec. I.10)}$$

$$CaCO_{3(s)} + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2CO_3 \qquad \text{(Ec. I.11)}$$

$$CaMg(CO_3)_{2(s)} + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad \text{(Ec. I.12)}$$

A pesar de poseer una menor capacidad de neutralizar la acidez, los silicatos constituyen el principal mineral que toma parte en los procesos de atenuación natural debido a su gran abundancia en la corteza terrestre. La disolución de los silicatos provoca el consumo de acidez, la movilización de cationes disueltos (K^+, Ca^{2+}, Na^+), ácido silícico y la formación de minerales secundarios (Ec. I.13 y I.14). Es lo que se conoce como disolución incongruente de los silicatos. Sin embargo, los silicatos también se pueden disolver de manera congruente, lo cual implica la total disolución de los silicatos en componentes disueltos (Ec. I.15). El ácido silícico (H_4SiO_4) generado en la disolución congruente/incongruente de los silicatos, es un ácido muy débil, por lo que su contribución a la acidez es insignificante.

$$KAlSi_3O_{(s)} + H^+ + 9/2H_2O \rightarrow K^+ + 2H_4SiO_4 + 1/2Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} \qquad \text{(Ec. I.13)}$$

$$NaAlSi_3O_{8(s)} + H^+ + 9/2H_2O \rightarrow Na^+ + 2H_4SiO_4 + 1/2\ Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} \qquad \text{(Ec. I.14)}$$

$$NaAlSiO_{4(s)} + H^+ + 3H_2O \rightarrow Na^+ + Al^{3+} + H_4SiO_4 + 3OH^- \qquad \text{(Ec. I.15)}$$

En el caso de los aluminosilicatos se plantea una problemática ambiental. Su disolución, inicialmente consume acidez. Sin embargo, si la disolución del silicato se produce de manera congruente, la movilización de Al^{3+} provoca un aumento en la acidez potencial del lixiviado. De este modo, si el Al^{3+} disuelto sufre un proceso de hidrólisis, se produce la precipitación como hidróxido de aluminio, liberando de nuevo acidez al medio (Ec. I.16). Por tanto, la disolución congruente de los aluminosilicatos no supondría a largo plazo un verdadero mecanismo de neutralización de la acidez.

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ \qquad \text{(Ec. I.16)}$$

2.5. Formación de minerales secundarios

Las actividades mineras aumentan la accesibilidad del oxígeno en los depósitos de sulfuros acelerando los procesos de oxidación, lo que provoca intensas interacciones agua-roca, que dan como resultado lixiviados muy ácidos con elevados contenidos metálicos. Cuando el producto de solubilidad de un determinado mineral es alcanzado en las aguas naturales se

puede producir la formación de minerales secundarios, que provoca una transferencia de metales y sulfatos desde la fase acuosa a la fase sólida. La formación de estos minerales se puede producir en la propia superficie de la pirita, al sufrir una disolución incongruente, o bien lejos de la masa mineral, en respuesta a procesos de oxidación, dilución, mezcla con otros lixiviados, neutralización por aguas no afectadas por AMD, evaporación, etc.

Cuando Fe y Al, los cationes más abundantes en los lixiviados mineros, sufren procesos de oxidación e hidrólisis, pueden precipitar como óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos o hidroxisulfatos. La precipitación de una u otra fase mineral depende de una serie de condicionantes como el pH, condiciones redox, la concentración de los elementos disueltos, la temperatura y variables termodinámicas y cinéticas. La precipitación de este tipo de fases minerales suele provocar la liberación de acidez al medio (Ec. I.17 y I.18). Los principales óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe y Al de naturaleza secundaria se representan en la tabla I.3.

$$Fe_8O_8(OH)_6(SO_4) + 22H^+ \rightarrow 8Fe^{3+} + SO_4^{2-} + 14H_2O \qquad \text{(Ec. I.17)}$$

$$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \rightarrow K^+ + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O \qquad \text{(Ec. I.18)}$$

Tabla I.3. Principales óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos y oxihidroxisulfatos de origen secundario más comunes en AMD. A partir de Alpers et al. (1994).

Mineral	Tipo	Fórmula
Hematite	Óxido	Fe_2O_3
Ferrihidrita	Hidróxido	$Fe_5OH_8\ 4H_2O$
Goethita	Oxihidróxido	α-FeOOH
Akaganeita	Oxihidróxido	β-FeO(OH, Cl)
Lepidocrocita	Oxihidróxido	γ-FeOOH
Boehmita	Oxihidróxido	AlO(OH)
Jarosita	Hidroxisulfato	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jarosita-Na	Hidroxisulfato	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jarosita-H	Hidroxisulfato	$(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jarosita-Pb	Hidroxisulfato	$Pb_{0,5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Gibbsita	Hidróxido	$Al(OH)_3$
Alunita	Hidroxisulfato	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Basaluminita	Hidroxisulfato	$Al_4(SO_4)(OH)_{10}{\cdot}5H_2O$
Jurbanita	Hidroxisulfato	$Al(SO_4)(OH)5H_2O$
Schwertmannita	Oxihidroxisulfato	$Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$

En el caso de minerales secundarios como goethita y hematite, su precipitación no se produce de forma directa, sino que se forma a partir de fases metaestables como la schwertmannita o la jarosita (Bigham et al., 1996b). Estas fases precipitan como resultado de procesos de oxidación e hidrólisis y presentan una baja cristalinidad, por lo que con el paso del tiempo se transforman en minerales más estables como la goethita o hematites. Durante esta transformación se pone en disolución los sulfatos y algunos de los metales retenidos en las fases metaestables (Bigham et al., 1996b; Schroth y Parnell, 2005; Acero et al., 2006; etc.).

Como se ha comentado al inicio del apartado, la precipitación de minerales secundarios supone una mejora de la calidad de los efluentes mineros, dado que se produce la transferencia de metales, sulfatos e incluso acidez desde la fase disuelta a la fase sólida durante los procesos de precipitación. La retención de metales, acidez y sulfatos en los minerales secundarios depende de la estabilidad de las fases minerales secundarias. Aquellas de menor cristalinidad son más susceptibles de retener temporalmente estos contaminantes, hasta que alcanzan un grado elevado de cristalinidad. Los óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe y Al son relativamente insolubles, solamente se disuelven aquellas fases minerales de baja cristalinidad en condiciones muy ácidas, por lo que atenúan la contaminación metálica al retener metales en su estructura.

Tabla I.4. Principales sales solubles evaporíticas encontradas en ambientes afectados por AMD. A partir de Alpers et al. (1994) y Buckby et al. (2003).

Mineral	Fórmula teórica	Mineral	Fórmula teórica
Melanterita	$Fe^{2+}SO_4\ 7H_2O$	Epsomita	$MgSO_4\ 7H_2O$
Rozenita	$Fe^{2+}SO_4\ 4H_2O$	Hexahidrita	$MgSO_4\ 6H_2O$
Szomolnokita	$Fe^{2+}SO_4\ H_2O$	Yeso	$CaSO_4\ 2H_2O$
Halotriquita	$Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4\ 22H_2O$	Anhidrita	$CaSO_4\ H_2O$
Aluminocopiapita	$Mg^{2+}Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2\ 20H_2O$	Goslarita	$ZnSO_4\ 7H_2O$
Magnesocopiapita	$Fe^{2+}Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2\ 20H_2O$	Bianchita	$ZnSO_4\ 6H_2O$
Römerita	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}(SO_4)_4\ 14H_2O$	Calcantita	$CuSO_4\ 5H_2O$
Voltaita	$K_2Fe_5^{2+}Fe_4^{3+}(SO_4)_{12}\ 18H_2O$	Barita	$BaSO_4$
Coquimbita	$Fe_2^{3+}(SO_4)_3\ 9H_2O$	Mallardita	$MnSO_5$
Ferricopiapita	$Fe_5^{3+}(SO_4)_6\ O(OH)\ 9H_2O$	Alunógeno	$Al_2(SO_4)_3\ 17H_2O$
Romboclasa	$HFe^{3+}(SO_4)_2\ 4H_2O$	Copiapita	$Al_{2/3}\ Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2\ 20H_2O$

Por otra parte, la retención de metales por los minerales secundarios puede ser efímera, como en el caso de la precipitación de sales sulfatadas evaporíticas. La naturaleza de estas sales depende de la composición del agua a partir de la cual se forman (Buckby et al., 2003),

de este modo, un agua sulfatada con alto contenido en Fe^{2+}, provocará la precipitación de sales ferrosas (melanterita, rozenita, szomolnokita, etc.) mientras que aguas con contenidos elevados en Fe^{3+} provocarán la precipitación de sales férricas (coquimbita, kornelita, romboclasa, etc.). Sin embargo, existen evidencias que indican que estas sales sufren un proceso paragénetico (Jambor et al., 2000), formándose inicialmente sales solubles divalentes, que sufren posteriormente procesos de deshidratación (melanterita → rozenita → szomolnokita) y de oxidación hasta formarse sales solubles divalentes/trivalentes (copiapita; tabla I.4) y finalmente trivalentes (coquimbita; tabla I.4).

Estas sales se forman en las áreas mineras, en las inmediaciones de los afloramientos de sulfuros y en los márgenes de los cursos fluviales afectados por AMD (Ecs I.19 a I.21), durante el periodo seco por procesos de evaporación y concentración. Este fenómeno es especialmente intenso en climas áridos y semiáridos como el encontrado en la FPI (Cánovas et al., 2008). Esto supone la retención de acidez, sulfatos y metales, provocando una mejora en la calidad de las aguas. Sin embargo, con la llegada de las primeras precipitaciones después del periodo seco se produce la redisolución de estas sales solubles evaporíticas (Reacción I.22), provocando los mayores eventos de contaminación a lo largo del año (Bayless y Olyphant, 1993; Alpers et al., 1994; Cravotta, 1994; Keith et al., 2001; Hammarstrom et al., 2005, Cánovas et al., 2007; etc). Por tanto, la retención de metales, acidez y sulfatos durante el periodo seco por estos minerales secundarios es de carácter temporal, volviendo a ser liberado con su redisolución.

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 7H_2O \rightarrow Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O \qquad \text{(Ec. I.19)}$$

$$Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow Fe_2SO_4 \cdot 4H_2O + 4H_2O \qquad \text{(Ec. I.20)}$$

$$2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-} + 9H_2O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O \qquad \text{(Ec. I.21)}$$

$$Fe^{2+}Fe_2^{3+}(SO_4)_4\ 14H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 6H^+ + 9H_2O \qquad \text{(Ec. I.22)}$$

2.6. Procesos de sorción de contaminantes en los minerales secundarios

Los procesos de sorción incluyen una serie de procesos como la adsorción, la absorción y el intercambio iónico. Estas reacciones tienen lugar en la superficie de contacto entre el agua y el mineral. Los diferentes minerales transportados en suspensión (silicatos, óxidos, hidróxidos, oxihidroxisulfatos, carbonatos, etc.) presentan diferentes grupos funcionales en su superficie, que pueden tomar parte en reacciones con las especies químicas en disolución. La

reactividad de estos grupos funcionales define por tanto, el grado de intensidad de los procesos de sorción en el medio acuoso. Los minerales secundarios originados por la oxidación de los sulfuros presentan en su superficie una elevada reactividad lo que le permite retener metales en su estructura (Webster et al., 1998; Lee et al., 2002; Zänker et al., 2002; etc.).

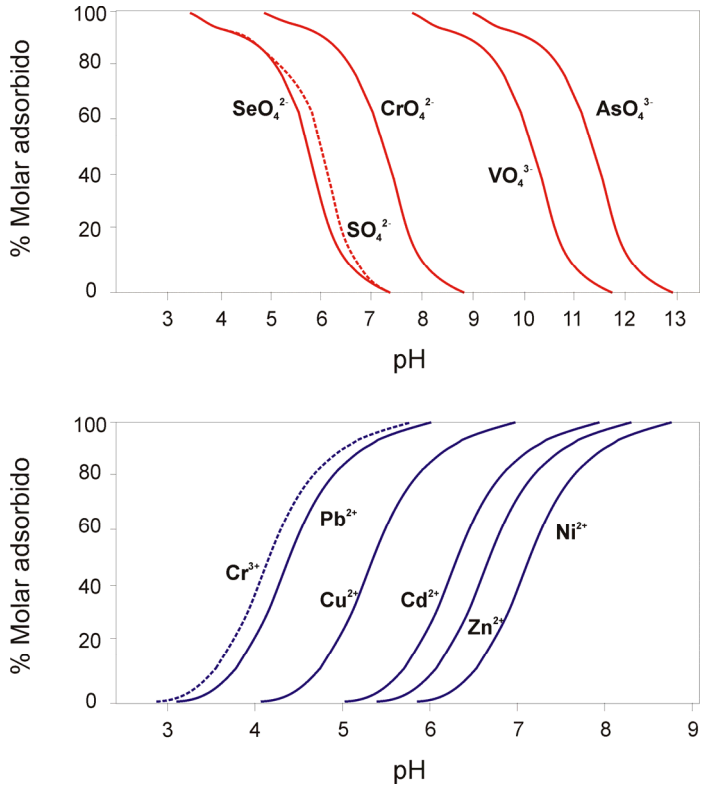


Figura I.6. Curvas de adsorción de los principales oxianiones y cationes en AMD sobre la superficie de hidróxidos de Fe(III) a partir de Dzombak y Morel (1990). Las curvas discontinuas han sido calculadas a partir de los datos publicados en Stumm y Morgan (1996).

Los procesos de adsorción afectan a la distribución de elementos entre la fase acuosa y la fase particulada, las propiedades electrostáticas de la materia particulada y los coloides, y las propiedades superficiales de los minerales (Stumm y Morgan, 1996). Existen dos tipos de reacciones de adsorción; de esfera interna o externa (Drever, 1997). La adsorción de esfera interna implica la pérdida de una o más de las moléculas de agua que rodean al absorbato, de modo que se forma un enlace químico entre el adsorbente y el adsorbato. La adsorción de esfera externa es una unión más débil, en las que las moléculas de agua no son eliminadas.

La adsorción de iones metálicos en la superficie de los minerales secundarios de Fe y Al depende del pH, la temperatura, el área superficial, la concentración disuelta del elemento y

el tiempo de reacción del éste con los grupos funcionales en la superficie del mineral (Morel y Dzombak, 1990; Singer y Stumm, 1996; etc.). El valor de pH en la fase acuosa donde se encuentre el mineral determinará si los grupos funcionales poseen una carga positiva o negativa, y la intensidad de dicha carga. El valor de pH en el cual la superficie del mineral pasa de estar cargada positivamente a estarlo negativamente, se denomina punto cero de carga (PCC).

En la figura I.6 se representan las curvas de adsorción de oxianiones y cationes sobre oxihidróxidos de Fe en función del pH. En aguas afectadas por drenaje ácido de minas la superficie de los diferentes minerales esta cargada positivamente debido al exceso de protones en disolución, por lo que se produce la adsorción preferencial de oxianiones (Fig. I.6). La adsorción de cationes es muy baja, ya que son muy estables a pH ácidos, y a menos que éstos formen complejos sulfatados, la adsorción de cationes a valores de pH inferiores a 3 es muy baja, como se ha documentado experimentalmente (Smith, 1999; Lee et al., (2002). Por el contrario, la adsorción de oxianiones es muy intensa a pH bajos (Fig. I.6). Sin embargo, conforme aumenta el pH, la carga positiva en la superficie de los hidróxidos de Fe disminuye hasta llegar al punto cero de carga, adquiriendo a partir de entonces la superficie mineral carga negativa, que provoca la desorción de los oxianiones.

El grado de desorción sufrido por cada oxianión depende de la naturaleza de la adsorción. Los cambios de pH en la superficie del mineral provocan repulsiones electrostáticas respecto a los adsorbatos que han sufrido procesos de adsorción de esfera externa, mientras que aquellos formados por adsorciones de tipo esfera interna son más estables y perdura su unión en la superficie del mineral pese al aumento de pH. Los oxianiones con carga -3 (AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, VO_4^{3-}, etc.) tienen mayor tendencia a formar complejos de esfera interna que aquellos oxianiones con carga -2 (SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}) por lo que permanecen en la superficie del mineral pese al aumento de pH en las aguas.

La absorción consiste en la incorporación de iones metálicos en la estructura cristalina de un mineral secundario. Este proceso se suele producir mediante coprecipitación en el mineral secundario o por difusión elemental, siendo el proceso más común en ambientes afectados por AMD el primero. La coprecipitación se refiere a la transferencia de un metal traza desde la fase disuelta a la fase particulada al precipitar un mineral secundario, incorporándose como una impureza en la estructura cristalina (Lottermoser, 2003). De este modo, ha sido documentado la presencia de metales traza en la estructura cristalina de la schwertmannita (Regenspurg and Peiffer, 2005; Acero et al., 2006; etc.) y la jarosita (Levy et al., 1997) sustituyendo al Fe. A diferencia de los procesos de adsorción, los procesos de coprecipitación afectan en un mayor grado a la solubilidad de los cationes en condiciones de acidez.

Otros procesos que pueden provocar la retención de acidez y metales son los procesos de intercambio iónico. Los cationes presentes en las posiciones de intercambio de micas, arcillas, etc., pueden ser reemplazados por cationes disueltos en las aguas ácidas. De este modo, en las inmediaciones de las zonas mineras, los protones (H^+) y el Fe^{2+} liberado al medio compiten por esas ocupar esas posiciones de intercambio en las micas, arcillas etc (Rose y Cravotta, 1999), como se puede apreciar en las siguientes reacciones:

$$\text{Arcilla-Na}^+_{(s)} + Fe^{2+} \rightarrow \text{arcilla- } Fe^{2+}_{(s)} + Na^+ \qquad \text{(Ec. I.23)}$$

$$\text{Arcilla-Na}^+_{(s)} + H^+ \rightarrow \text{arcilla- } H^+_{(s)} + Na^+ \qquad \text{(Ec. I.24)}$$

Sin embargo, en aguas afectadas por drenaje ácido de minas (AMD), los procesos de intercambio iónico no tienen tanta importancia como los procesos de adsorción y coprecipitación.

3. Antecedentes y objetivos

3.1. Antecedentes

A partir de estudios arqueológicos y análisis de los metales contenidos en los sedimentos de la Ría de Huelva, se estima que el inicio de la minería en la provincia de Huelva se remonta a mediados del tercer milenio antes de Cristo, hace unos 4.500 años (Davis et al., 2000; Leblanc et al., 2000; Nocete et al., 2005). De esta época data el poblado de Cabezo Juré en Alosno, cuyos habitantes se dedicaron a la extracción de cobre.

Posteriormente los tartesos y fenicios continuaron la explotación de minerales. Pero no fue hasta la época romana cuando se produjo un gran desarrollo de la actividad minera y, como consecuencia, los niveles de contaminación se incrementaron. Esta polución llegó incluso hasta el Ártico; se ha detectado un aumento del contenido de plomo en niveles de hielo antiguo de Groenlandia coincidiendo con la época romana y, en base a su composición isotópica, se concluye que el 70% provenía de la explotación de las minas de Riotinto (Rosman et al., 1997). Esto da una idea de la gran importancia de la minería en la provincia de Huelva en la época romana.

Después de la época romana la actividad minera disminuyó, aunque continuó intermitentemente durante la dominación visigótica, árabe y la Edad Media. Es muy conocido un informe realizado en 1.556 por D. Diego Delgado (en Salkield, 1987), comisionado de

Felipe II para realizar una investigación minera, que sin pretenderlo, constituye la primera referencia de impacto ambiental de la actividad minera en la FPI:

"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... En todo este río no existe ni arena ni materiales sueltos porque todas las piedras están fijadas y pegadas juntas"

Sin embargo, no ha sido hasta finales del siglo XX cuando, debido al aumento de la conciencia medioambiental, se ha prestado mayor atención al impacto de las actividades mineras sobre los cursos hídricos que drenan la FPI. En la gestión de los ríos Tinto y Odiel la administración pública ha mostrado cierta dejadez, dado que la contaminación crónica que sufren ambos ríos ha impedido el aprovechamiento de sus aguas. Esta falta de atención de las administraciones públicas residía en la calificación de ambos ríos como ríos industriales en la Ley de Aguas de 1879, que no fue derogada hasta 1985. La integración de España en la Unión Europea y el cumplimiento de las emergentes Directivas Europeas en materia de medioambiente, provocaron un cambio de mentalidad en la administración pública española.

La Confederación Hidrográfica del Guadiana (CHG), organismo de carácter estatal que hasta el año 2005 asumía las competencias de la gestión de las aguas en los ríos Tinto y Odiel, inició un muestreo mensual de ambos ríos en el año 1980 dentro de la denominada Red ICA (Red Integrada de la Calidad de las Aguas), cuyo objeto era evaluar la calidad de las aguas de consumo y de aquellas sin un uso definido. A este muestreo mensual se le sumó el iniciado en 1987 por la Agencia de Medio Ambiente (AMA) de la Junta de Andalucía, dentro del Programa de Vigilancia Ambiental. Este muestreo en los ríos Tinto y Odiel tuvo una frecuencia de muestreo bisemanal y tenía como objeto monitorizar la contaminación de sus aguas.

Escasas medidas correctoras se han tomado para mitigar los efluentes ácidos que reciben los ríos Tinto y Odiel. La Agencia de Medio Ambiente (AMA) de la Junta de Andalucía decidió en 1989 emprender medidas correctoras en la cuenca de ambos ríos, a través del Plan Corrector de los ríos Tinto y Odiel (Sainz, 2003) debido a la carga metálica que llegaba al estuario. Este plan no fue totalmente implementado, dado la complejidad técnica y su inviabilidad económica, debido a la existencia de aproximadamente 190 minas distribuidas en una superficie de 2000 km^2. Únicamente, durante los años 1992 a 1994 se aplicaron medidas correctoras en 21 de las 190 minas distribuidas en la provincia de Huelva, todas ellas incluidas en la cuenca del río Odiel, que fueron financiadas de forma conjunta por la Comunidad Europea a través de

fondos FEDER y por la Junta de Andalucía. Estas medidas consistieron en la retirada y sellado de residuos mineros, taponamiento de socavones, canales perimetrales, trampas de calizas, etc. Algunas medidas de tratamiento se mostraron efectivas desde sus inicios, pero otras técnicas como las trampas de caliza, fueron ineficaces (López-Fernández et al., 2003). En Sainz et al. (2003) se concluye que estas labores de corrección no tuvieron una repercusión apreciable en la calidad del agua del río Odiel.

De igual forma, la situación ambiental de los ríos Tinto y Odiel ha pasado prácticamente desapercibida entre la comunidad científica hasta principios de los años 80, cuando se realizó un estudio de la contaminación por metales pesados en las aguas del estuario (Tomas et al., 1983). Este trabajo inició una serie de estudios orientados a conocer el impacto de las actividades mineras en la Ría de Huelva. Algunos trabajos llevados a cabo en esta época, documentan la contaminación por metales pesados en el Mar Mediterráneo procedente del Océano Atlántico, aunque no relacionan las actividades mineras de la FPI con este hecho (Van Geen et al., 1988, Van Geen y Boyle, 1990).

El número de estudios acerca del impacto ambiental provocado por las actividades mineras en la FPI en la década de los 90 se incrementó notablemente, estudiando principalmente la calidad de los sedimentos de la Ría de Huelva (Borrego, 1992; Nelson y Lamothe, 1993; Palanques et al., 1995; etc.) que pusieron de manifiesto una elevada contaminación por metales pesados que afectaba al estuario de Huelva e incluso al Golfo de Cádiz. Estos trabajos precedieron a multitud de trabajos de investigación acerca de la geoquímica de los sedimentos y su contaminación por metales (Elbaz-Poulichet et al., 1999; Ruiz, 2001; Borrego et al., 2002; Achterberg et al., 2003; Grande et al., 2003; López-González 2006a y b; etc.) y del efecto de estos metales sobre el ecosistema acuático (Riba et al., 2003 y 2004; Morillo et al., 2004; Usero et al., 2005; Nieto et al., 2007; etc.)

La similitud de las condiciones encontradas en la cuenca del río Tinto con las halladas en Marte (Fernández Remolar et al., 2004 y 2005; etc) y la gran diversidad biológica que albergan sus aguas (González-Toril et al., 2003; López-Archilla et al., 2001 y 2004; etc.) han atraído la atención de la comunidad científica hacia el río Tinto, que se ha convertido en un punto de encuentro para la investigación de diferentes disciplinas.

Sin embargo, los trabajos sobre la hidroquímica de los ríos Tinto y Odiel así como los procesos geoquímicos que tienen lugar en sus cuencas ha tenido una menor cobertura por parte de la comunidad científica. El mayor número de publicaciones se ocupa de aspectos mineralógicos (Hudson-Edwards et al., 1999; Buckby et al., 2003; Lottermoser et al., 2005; Sánchez-Remolar et al., 2005; Sánchez-España et al., 2005a y 2006b, Acero et al., 2006;

etc.), geoquímicos (Ferris et al., 2004; Sánchez-España et al., 2005b y 2006a; etc.) y sedimentológicos (Sainz et al., 2000; etc.). Sin embargo, la caracterización de los principales focos generadores de AMD en la Faja Pirítica Ibérica no ha sido estudiada en detalle hasta hace escasas fechas (Sainz et al., 2002; Sainz et al., 1999; Buckby, 2003; Sánchez-España et al., 2005; Sarmiento, 2007; Hubbard, 2007).

Por tanto, la mayoría de estudios realizados sobre el impacto de las actividades mineras sobre la calidad de las aguas de los ríos Tinto y Odiel se han desarrollado en la parte alta de la cuenca (donde se ubican las zonas mineras) y en el estuario. La inexistencia de un muestreo sistemático en el tramo principal de ambos ríos dificulta el estudio de sus características hidroquímicas en diferentes condiciones hidrológicas, así como las variaciones estacionales en la calidad de las aguas. El único precedente es la obra de Sainz (1999), que estudia los procesos de contaminación por metales en el río Odiel, basándose en los datos facilitados por el muestreo iniciado por la Consejería de Medioambiente de la Junta de Andalucía en 1987, que tenía una frecuencia de muestreo bisemanal.

Por otra parte, la inexistencia de un muestreo sistemático ha impedido estimar de manera fiable la carga metálica transportada por los ríos Tinto y Odiel hacia el estuario de la Ría de Huelva. Este medio presenta una elevada fragilidad ecológica, tal y como evidencia la presencia de un espacio natural como Marismas del Odiel, donde confluyen las aguas del río Odiel. Este espacio natural, calificado como Paraje Natural según la Ley 4/1989, tiene una gran importancia ambiental dado que está considerado como Reserva de la Biosfera por el programa MAB de la UNESCO, lugar de interés comunitario (LIC) según la Directiva Hábitats y una zona de especial protección para las aves, según la Directiva Aves. Sin embargo los trabajos sobre la estimación de metales transportados hasta el estuario llevados a cabo hasta la fecha presentan una gran incertidumbre, dado que se basan en un limitado número de observaciones (Braungardt et al., 2003; Sainz et al., 2004; Sarmiento et al., 2004).

A tenor de la necesidad de realizar un muestreo sistemático para conocer la evolución de la calidad de las aguas de ambos ríos y el aporte contaminante al estuario, durante el periodo 2002-2007 se ha realizado un exhaustivo estudio sobre la calidad de las aguas de los ríos Tinto y Odiel a través del convenio firmado entre la Universidad de Huelva y la Junta de Andalucía denominado: “Evaluación del aporte de contaminantes a la ría de Huelva”. Entre otras medidas, el convenio incluía el inicio de un muestreo semanal en las aguas de los ríos Tinto y Odiel, concluido en 2007. Este muestreo ha proporcionado un enorme volumen de datos, los cuales han sido utilizados para la realización de esta tesis doctoral. La ampliación de estos datos con aquellos recopilados por otros organismos hasta el año 1995 ha permitido la publicación de un estudio sobre las características hidrogeoquímicas de los ríos Tinto y

Odiel, así como los factores que controlan la solubilidad de los metales en sus aguas (Cánovas et al., 2007). De igual modo, ha permitido realizar una estimación fiable del transporte de contaminantes por los ríos Tinto y Odiel hasta el estuario (Olías et al., 2006a).

Los ríos localizados geográficamente en áreas dominadas por el clima mediterráneo, como los ríos Tinto y Odiel, alternan largos periodos de sequía y cortos pero intensos periodos de precipitaciones, durante los cuales la mayor parte del caudal y del aporte de contaminantes en forma disuelta y particulada es transportada por estos ríos. Sainz et al (2004) afirma que durante una media del 17% del tiempo, se registran eventos de crecidas en los ríos Tinto y Odiel, durante los cuales se transporta aproximadamente el 50% de la carga anual de contaminantes al estuario de la Ría de Huelva. Desgraciadamente estos eventos son difíciles de muestrear, por lo que son procesos hasta ahora poco documentados (Cravotta, 1994; Keith et al., 2001) y en los que se producen fuertes variaciones en la calidad de las aguas de un río. La importancia de este tipo de eventos en la calidad de las aguas del río Tinto y el transporte de contaminantes al estuario de la Ría de Huelva ha sido señalado por Cánovas et al. (2008).

3.2. Objetivos

La actividad de la minería de sulfuros en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel cesó en el año 2000. Sin embargo, el aumento del precio del Cu en los últimos tiempos ha puesto en marcha las actividades previas a la explotación en la mina de Aguas Teñidas que parece inminente, mientras que las minas de La Zarza y Riotinto están a la espera de que les sean concedidos las permisos administrativos para iniciar la explotación.

El reinicio de la explotación minera en la FPI no es el único tema a debate entre la administración pública, la comunidad científica y las diferentes fuerzas sociales. Desde hace tiempo se viene planteando la necesidad de emprender medidas correctoras en las áreas degradas por la minería. El paso del tiempo ha demostrado que la actividad económica de esta comarca no puede depender únicamente de la minería, sino que tiene que extenderse a otros sectores productivos, como la agricultura, la ganadería u otras actividades industriales. Para esta reconversión es necesario disponer de recursos hídricos de buena calidad, por lo que es inevitable emprender acciones correctoras sobre las áreas degradadas por las actividades mineras.

Por otro lado, los requerimientos medioambientales de la sociedad son cada vez más elevados y se hace evidente que es necesario actuar para recuperar estas zonas fuertemente degradadas por la actividad minera.

Por ello, es preciso disponer de la mayor información posible sobre la hidroquímica de los ríos Tinto y Odiel, el alcance de la contaminación por metales y su afección al estuario para estudiar dichas medidas correctoras.

A tenor de lo expuesto, la presente Tesis Doctoral plantea los siguientes objetivos generales:

a) Definir las características hidroquímicas de los ríos Tinto y Odiel y los procesos que controlan la concentración de contaminantes.

b) Estudiar las variaciones estacionales en la calidad de las aguas de los ríos Tinto y Odiel.

c) Analizar las variaciones espaciales en la concentración de elementos disueltos en los ríos Tinto y Odiel, así como el comportamiento de los diferentes elementos a lo largo de sus cuencas.

d) Estudiar los cambios hidroquímicos en los ríos Tinto y Odiel durante las crecidas.

e) Estimar la carga contaminante transportada hasta el estuario, en la fase disuelta y asociada al material en suspensión.

4. Estructura de la Tesis

La presente Tesis se estructura en 5 capítulos. En el Capítulo II se describen las características geológicas, climatológicas, hidrológicas, edafológicas, etc., de las cuencas drenadas por los ríos Tinto y Odiel. Esta descripción de las diferentes características de cada cuenca se ha realizado a partir de la bibliografía existente. En el capítulo III se expone la metodología seguida en este trabajo.

En el capítulo IV se exponen los resultados obtenidos de las investigaciones realizadas. En el apartado IV.1 se describen las características hidroquímicas de ambos ríos, incidiendo en los diferentes procesos que tienen lugar en cada uno de ellos, que marcan la hidroquímica de sus aguas. El apartado IV.2 analiza las variaciones espaciales y estacionales de la calidad de las aguas en los ríos Tinto y Odiel, identificando los procesos que controlan la variabilidad en la concentración de metales en ambos ríos, a escala espacial y temporal. El apartado IV.3 analiza las variaciones de los diferentes parámetros y la concentración de los diferentes

elementos estudiados durante los eventos de crecida. Finalmente en el apartado IV.4 se realiza una estimación de la carga anual transportada tanto en la fase disuelta como en la fase particulada por los ríos Tinto y Odiel y se evalúa la importancia de los eventos de avenida en los procesos de transporte de contaminantes.

Finalmente, en el capítulo V se señalan las conclusiones obtenidas en este trabajo.

CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DE LAS CUENCAS DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL



Rio Odiel en las inmediaciones de Sotiel

1. Geología 33

2. Climatología 37

3. Hidrología 39

4. Usos del suelo 47

4. Edafología y geomorfología 50

1. Geología

La mayor parte de las cuencas de drenaje de los ríos Tinto y Odiel se sitúan en la Zona Sudportuguesa (Fig. II.1), la más meridional de las seis zonas que componen el Macizo Varisco Ibérico según las unidades geoestructurales propuestas por Julivert (1974). El río Odiel drena en su parte septentrional materiales pertenecientes a la Zona de Ossa Morena, mientras que sus tramos bajos, antes de su desembocadura en el Océano Atlántico, ambos ríos drenan materiales pertenecientes a la Depresión del Guadalquivir (Fig. II.1).

1.1. Zona de Ossa Morena

La Zona de Ossa Morena presenta una gran complejidad estructural y diversidad petrológica. Está limitada por importantes accidentes tectónicos resultantes de los últimos episodios deformacionales de la orogenia Varisca, y contiene materiales de edades comprendidas entre el Precámbrico y el Carbonífero, entre los cuales se encuentran emplazados numerosos cuerpos magmáticos. La Zona de Ossa Morena está compartimentada por una densa red de fracturas y zonas de cizalla, configurando bandas alargadas según la dirección de las estructuras varisca, en las que afloran materiales afectados por un metamorfismo de grado variable.

Estos accidentes tectónicos se han utilizado para diferenciar los diferentes dominios que componen la Zona de Ossa Morena, entre los que se encuentra la Banda Metamórfica de Aracena (Crespo-Blanc, 2004), que se extiende por el norte de la provincia de Huelva. La sucesión litoestratigráfica sintética de esta banda está constituida, de muro a techo, por a) gneises alumínicos y migmatitas con cuarcitas, b) mármoles y rocas calcosilicatadas, y c) leucogneises, granulitas básicas, anfibolítas, esquistos metapelíticos y niveles marmóreos.

La parte más septentrional, fundamentalmente en facies de esquistos verdes, posee una sucesión litoestratigráfica sintética que, de muro a techo, está constituida por a) una secuencia metapelítica oscura que incluye esquistos negros y escasas cuarcitas, b) mármoles dolomíticos y rocas calcosilicatadas, atribuidas al Cámbrico Inferior, y c) una alternancia de rocas metavolcánicas, principalmente metatobas de composición ácida e intermedia con escasas intercalaciones carbonatadas.

Desde un punto de vista metalogenético, en esta zona existen pequeñas mineralizaciones de plomo y plata ligadas a estratos de calizas marmóreas y depósitos volcanosedimentarios de Cu y Zn, algunos de los cuales están dentro de la cuenca de drenaje del río Odiel (ITGE, 1989).También cabe destacar, por ser muy abundantes en la parte alta de la cuenca del Odiel,

la presencia de rocas plutónicas de composición granítica, que intruyen tanto en materiales de la Zona de Ossa Morena como en los de la Zona Sudportuguesa (Figura II.1).

1.2. Zona Sudportuguesa

La Zona Sudportuguesa es la región más externa de la parte sur del Macizo Varisco Ibérico, el cual constituye la rama meridional del Orógeno Varisco en Europa. Está constituida por rocas de edades comprendidas entre el Devónico medio-superior y el Autuniense.

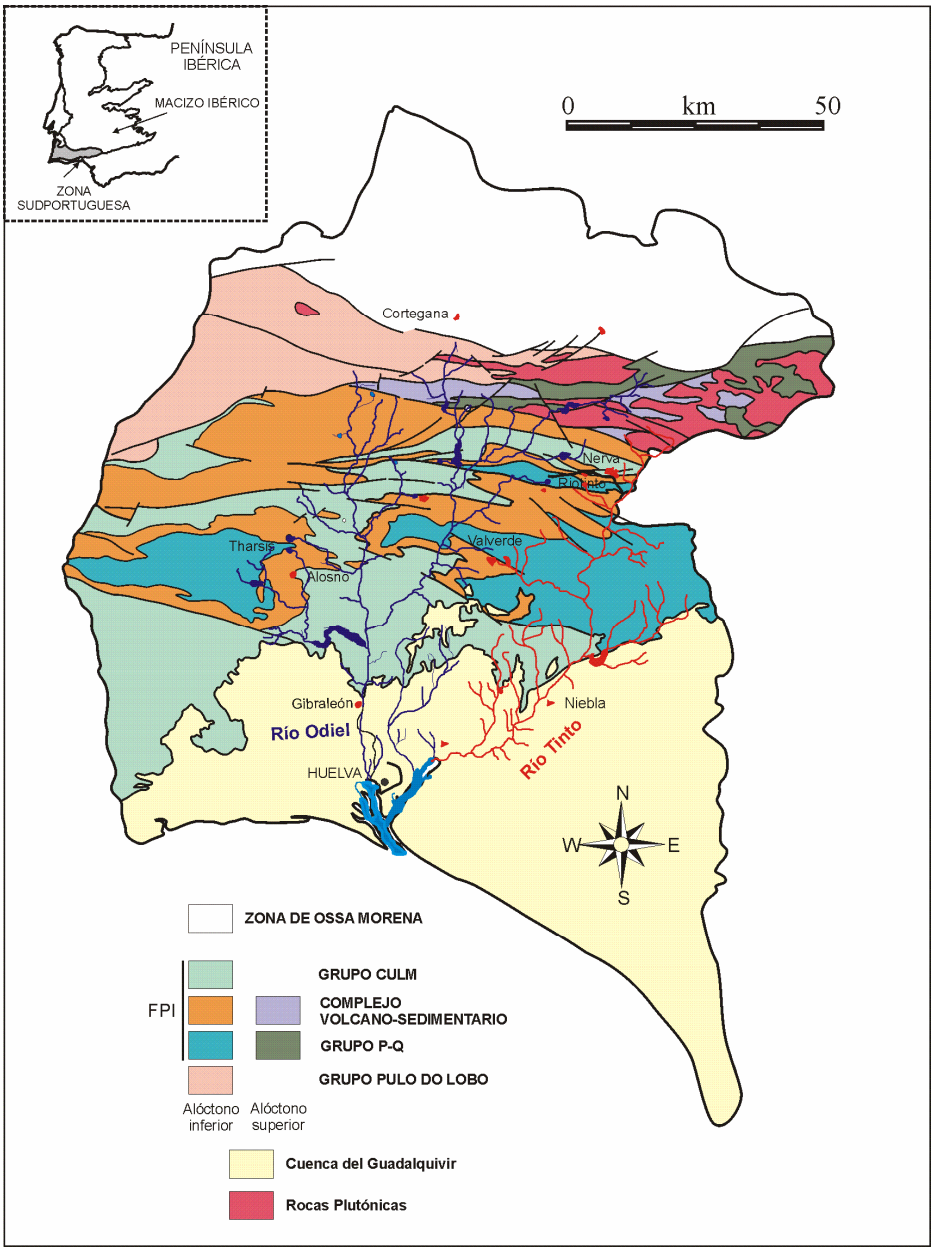


Figura II.1. Emplazamiento geológico de los ríos Tinto y Odiel (modificado de Alonso et al., 1999).

La Zona Sudportuguesa se divide en tres dominios: Dominio septentrional, que incluye las unidades del Antiforme Pulo do Lobo y las rocas del Batolito de la Sierra Norte y sus encajantes, el Dominio Central o Faja Pirítica Ibérica (FPI) y Dominio Meridional o del SO Portugués. El río Tinto sólo drena materiales de la FPI (Fig. II.1).

En la FPI se diferencian tres grandes unidades tectoestratigráficas, dispuestas de muro a techo en el siguiente orden: Grupo PQ (Phyllites and Quarzites Group), Complejo Vulcanosedimentario (CVS) y Grupo Culm (Fig. II.2). Se estima que el grupo PQ puede tener una potencia de 2000 m (Strauss, 1970). Esta unidad está formada principalmente por pizarras o filitas intercaladas por niveles centimétricos de areniscas cuarzosas, que se agrupan en ocasiones para formar tramos lutíticos-arenosos de carácter métrico rompiendo la monotonía de la serie pizarrosa (Moreno y González, 2004).

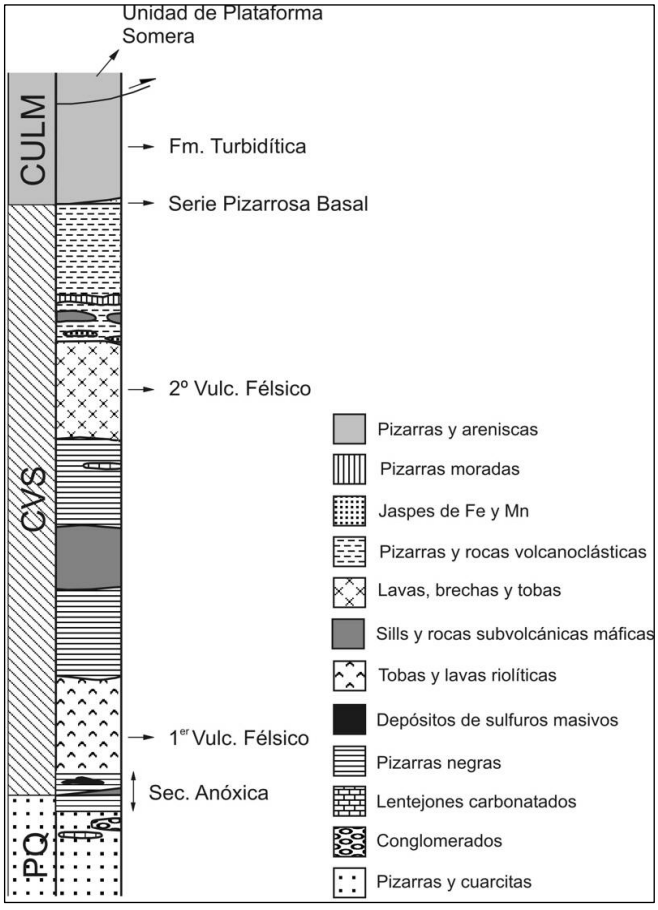


Figura II.2. Columna estratigráfica de la Faja Pirítica Ibérica (FPI).

El CVS, a diferencia del grupo infrayacente, posee una mayor heterogeneidad tanto de potencia como litológica. Su potencia es variable oscilando entre los 50 y los 800 m, y la heterogeneidad de sus materiales se debe a la intensa actividad magmática de la zona y a la compartimentalización de la cuenca que condicionó la distribución de los diferentes aportes detríticos. Fruto de esta heterogeneidad, la columna estratigráfica del CVS consta de un armazón de rocas sedimentarias, básicamente pizarras, en las que se intercalan o interdigitan diferentes tipos de rocas ígneas, principalmente volcánicas y subvolcánicas (Routhier et al., 1980). Niveles discontínuos de sílex, lentejones carbonatados y masas de sulfuros masivos polimetálicos completan la columna (Fig. II.2).

Aunque la columna estratigráfica regional de la FPI está aún en discusión, especialmente en lo que se refiere al CVS, se puede señalar que los sulfuros masivos se sitúan en la parte baja del CVS, asociados normalmente a la presencia de rocas ácidas y/o pizarras negras, mientras que en la parte alta del CVS se observan mineralizaciones de óxidos de Mn (Fig. II.2).

El grupo Culm comprende todas las rocas sedimentarias postvolcánicas de la FPI, diferenciándose tres unidades (Moreno y González, 2004): la Serie Pizarrosa-Basal, la Formación Turbidítica de facies Culm y la Unidad Arenosa de plataforma somera.

La Serie Pizarrosa Basal es una secuencia mixta vulcanodetrítica y pizarrosa compuesta por pizarras y epiclastitas cuya potencia no excede de los 50 m, pudiendo incluso no estar presente. La Formación Turbidítica de facies Culm es una secuencia turbiditíca que incluye pizarras, litarenitas y escasos conglomerados y tiene unos 3.000 metros de potencia máxima conocida. La Unidad Arenosa de plataforma somera está formada por una alternancia de pizarras y areniscas cuarzosas que se disponen en una secuencia grano y estratocreciente.

1.3. Depresión del Guadalquivir

La cuenca del Guadalquivir es una depresión alargada en dirección ENE-OSO, rellena mayoritariamente por materiales sedimentarios marinos. Desde la zona oriental, situada a 800 metros de altitud, se produce un descenso topográfico hasta llegar al nivel del mar en Huelva y Cádiz.

Los ríos Tinto y Odiel, en sus tramos bajos discurren por el sector occidental de la Cuenca del Guadalquivir, cuyos materiales son de composición siliciclástica y carbonatada (Baceta y Pendón, 1999). Esta sucesión de edad neógena se subdivide, de manera general, en cuatro unidades litoestratigráficas, cuya distribución se considera homogénea, que de muro a techo son: Formación Calcarenitas de Niebla, Formación Arcillas de Gibraleón, Formación Arenas de Huelva y Formación Arenas de Bonares.

La Formación Calcarenitas de Niebla está compuesta por arenas y conglomerados, que evolucionan verticalmente a calcarenitas y calizas bioclásticas, compuestas por restos de algas, moluscos, etc, y posteriormente a limos ricos en glauconita (Baceta y Pendón, 1999).

La Formación Arcillas de Gibraleón está formada por una sucesión de arcillas y margas, aunque eventualmente aparecen limos y arenas, muy ricas en microfauna planctónica y bentónica. La Formación Arenas de Huelva está constituida por arenas de grano fino y limos. En diferentes posiciones dentro de esta formación se observan niveles con grandes

acumulaciones de conchas y moluscos, y próximo a su base existe un tramo especialmente rico en glauconita (Baceta y Pendón, 1999).

La Formación Arenas de Bonares está formada por arenas que verticalmente evolucionan a microconglomerados, todos ellos de carácter litoral y con una abundante ictiofauna (Mayoral, 1986). A lo largo de todo el sector occidental, estas cuatro formaciones alcanzan un espesor conjunto de 400 metros, y son recubiertas de forma discordante por materiales conglomeráticos arenosos, conocidos como Alto Nivel Aluvial (Pendón y Rodríguez Vidal, 1986).

2. Climatología

El clima que caracteriza la provincia de Huelva se puede definir como Mediterráneo Seco, sin embargo, las características termopluviométricas en la provincia varían uniformemente en el sentido SO-NE. De este modo, en el sector meridional de la provincia, donde se localizan los tramos bajos de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, la temperatura media es de 18 ºC y se registran unas precipitaciones anuales próximas a 500 mm. En el sector septentrional de la provincia, drenado por los tramos de cabecera de ambos ríos, la temperatura media anual es de 15 ºC y se registran unas precipitaciones anuales cercanas a los 1000 mm.

La distribución de precipitaciones no sólo varía espacialmente, sino también a escala temporal. Las precipitaciones en la provincia de Huelva son muy irregulares, presentando una alta variabilidad intra e interanual. La irregularidad en las precipitaciones a veces se demuestra con el hecho de que el total de precipitaciones recogidas en un mes se produce en tan solo un día, lo cual junto con la baja permeabilidad de la cuenca explica las variaciones de caudal tan grandes en los ríos Tinto y Odiel.

Las precipitaciones mensuales registradas en la cuenca de ambos ríos durante el periodo 2001-2006 se recogen en la tabla II.1. Las precipitaciones que se registran en ambas cuencas se concentran en el período húmedo, comprendido entre los meses de octubre y abril (Fig. II.3), que es precedido por un periodo de estiaje entre los meses de mayo y septiembre (Tabla II.1). Las mayores precipitaciones a lo largo del año se suelen registrar durante los meses de octubre y noviembre (Fig. II.3).

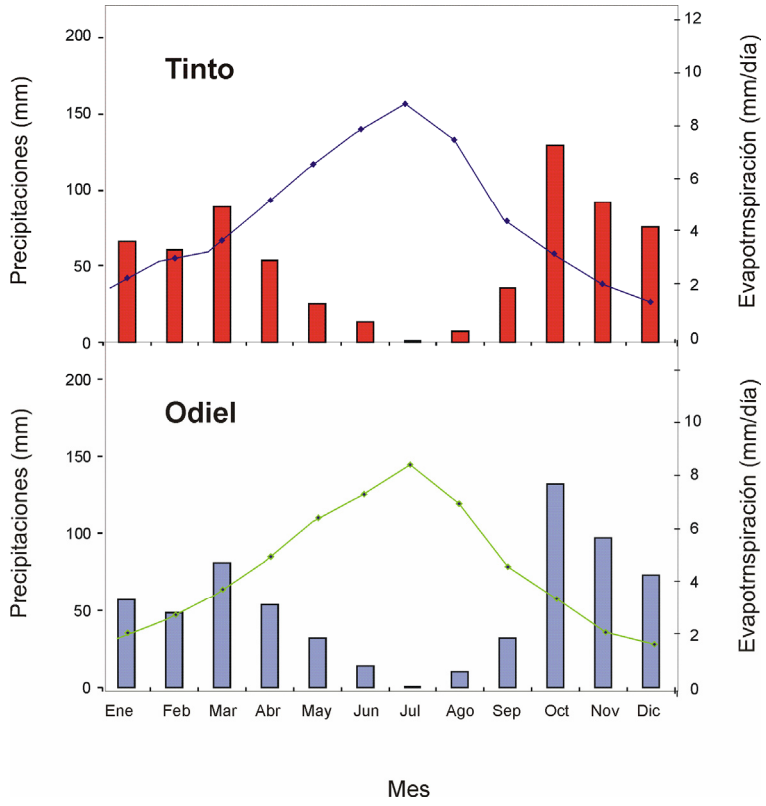


Figura II.3. Distribución de las precipitaciones y valores de evapotranspiración a lo largo del año en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel durante el periodo 2001-2006 (obtenida a partir de la red de información meteológica de la Consejería de Agricultura de la Junta de Andalucía).

De igual modo, se observan a lo largo del tiempo ciclos de sequía y ciclos con abundantes lluvias. Para la cuenca atlántica se estima que el periodo de retorno para la sequía es de aproximadamente 6 años, mientras que la duración de los periodos secos no excede de 2 años (Moreno y Giráldez, 2005). Durante el periodo de estudio se observa la existencia de un periodo extremadamente seco durante los años 2004 y 2005, intercalado entre dos ciclos de abundantes precipitaciones (600-900 mm anuales).

Los valores mínimos de temperatura, y por tanto de evapotranspiración (Fig. II.3), se producen durante los meses de invierno (diciembre-enero), mientras que los máximos se alcanzan durante el verano (junio-agosto).

Tabla II.1. Precipitaciones mensuales registradas en la cuenca de los ríos Tinto y Odiel durante el periodo 2001-2006 (obtenida a partir de la red de información meteorológica de la Consejería de Agricultura de la Junta de Andalucía).

	Precipitación Mensual (mm)						
Mes	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**Media**
			Cuenca del Tinto				
enero	150	53	59	18	0,6	114	66
febrero	34	6	76	181	26	38	60
marzo	163	107	72	48	29	111	88
abril	4,8	100	98	44	21	51	53
mayo	24	31,4	3,0	54	34	2,0	25
junio	1,7	6,1	2,2	0,0	7,6	64	14
julio	0,4	0,0	0,0	0,0	2,5	1,0	0,6
agosto	0,2	0,0	0,1	8,2	0,0	33	6,9
septiembre	94	75	15	0,0	0,1	28	35
octubre	143	37	188	151	124	132	129
noviembre	158	109	96	6,7	28	151	92
diciembre	73	141	131	28	44	34	75
Total anual	846	666	740	540	317	759	645
			Cuenca del Odiel				
enero	114	68	53	28	0,9	75	57
febrero	2,4	11	100	109	26	43	48
marzo	135	113	75	39	29	91	80
abril	6,4	120,1	91,7	28	20	52	53
mayo	61,5	21,5	9,5	58	41	0,3	32
junio	3,2	3,2	0,6	0,9	14	62	14
julio	0,0	0,0	0,2	0,0	2,9	2,5	0,9
agosto	0,5	0,1	1,8	13	0,1	44	10
septiembre	60	80	19	1,5	2,3	28	32
octubre	110	42	196	123	112	207	132
noviembre	67	95	160	6,5	63	190	97
diciembre	60	166	88	24	65	33	73
Total anual	620	720	795	432	376	827	628

3. Hidrología

Los ríos Tinto y Odiel se adscriben territorialmente, según el concepto de cuenca hidrográfica, a la cuenca hidrográfica del Guadiana. Sin embargo, desde enero de 2005, la gestión de ambos ríos junto con la del río Piedras y la Rivera del Chanza ha sido transferida a la Junta de Andalucía, formando parte de la Cuenca Atlántica Andaluza.

3.1. Hidrología en la cuenca del Odiel

En río Odiel nace en la Sierra de Aracena y tiene una longitud aproximada de 140 km. La cuenca del río Odiel tiene una superficie total de 2333 km^2, en la cual se pueden distinguir 3 subcuencas principales (Fig. II.4), las pertenecientes al río Oraque y Meca, que aportan el 50,1% del total del río Odiel, y la subcuenca del Odiel, con un aporte del 49,9% (Borrego, 1992). En total, la cuenca del Odiel constituye una red de drenaje de aproximadamente 1000 km (Sainz et al., 2000).

La subcuenca del río Odiel tiene una extensión de 1404 km^2. Su red hidrográfica tiene una longitud de 614 km, que tiene como principales afluentes las riveras de Santa Eulalia, Seca, Escalada y Olivargas por su margen derecho, y la rivera del Villar y el arroyo Agrio por su margen derecho (Fig. II.4).

La subcuenca del río Oraque posee una superficie de 612 km^2, con una red de drenaje de 357 km, siendo sus mayores tributarios las riveras de la Fresnera, Aguas Agrias y de la Pelada, y el arroyo Tamujoso (Fig. II.4)

La subcuenca de la rivera del Meca presenta una extensión inferior a la del resto de subcuencas del río Odiel, 317 km^2, al igual que su red hidrográfica, 178 km, con la rivera de los Agustanos, Aserrador y Dehesa-Boyal, y el arroyo de las Multas, como afluentes más importantes.

El carácter fluvial del Odiel se pierde en Gibraleón, a partir de donde se crea un complejo estuario donde se ubica el Paraje Natural Marismas del Odiel, declaradas en 1983 Reserva de la Biosfera dentro del Programa MAB de la UNESCO, y que tiene una gran importancia ecológica al ser un lugar de interés comunitario (Directiva de Habitats 92/43/CEE) y una zona de especial protección para las aves (ZEPA), según la Directiva de Aves 79/409/CEE. Posteriormente el río Odiel se une al río Tinto junto a la ciudad de Huelva, formando un estuario común conocido como la Ría de Huelva.

Con el inicio de las explotaciones mineras en la cuenca del río Odiel en el siglo XIX y su consolidación durante el siglo XX, se construyeron una gran cantidad de pequeños embalses, presas y obras hidráulicas, para asegurar el suministro de agua a dichas explotaciones y para el consumo humano de las poblaciones asentadas en la cuenca.

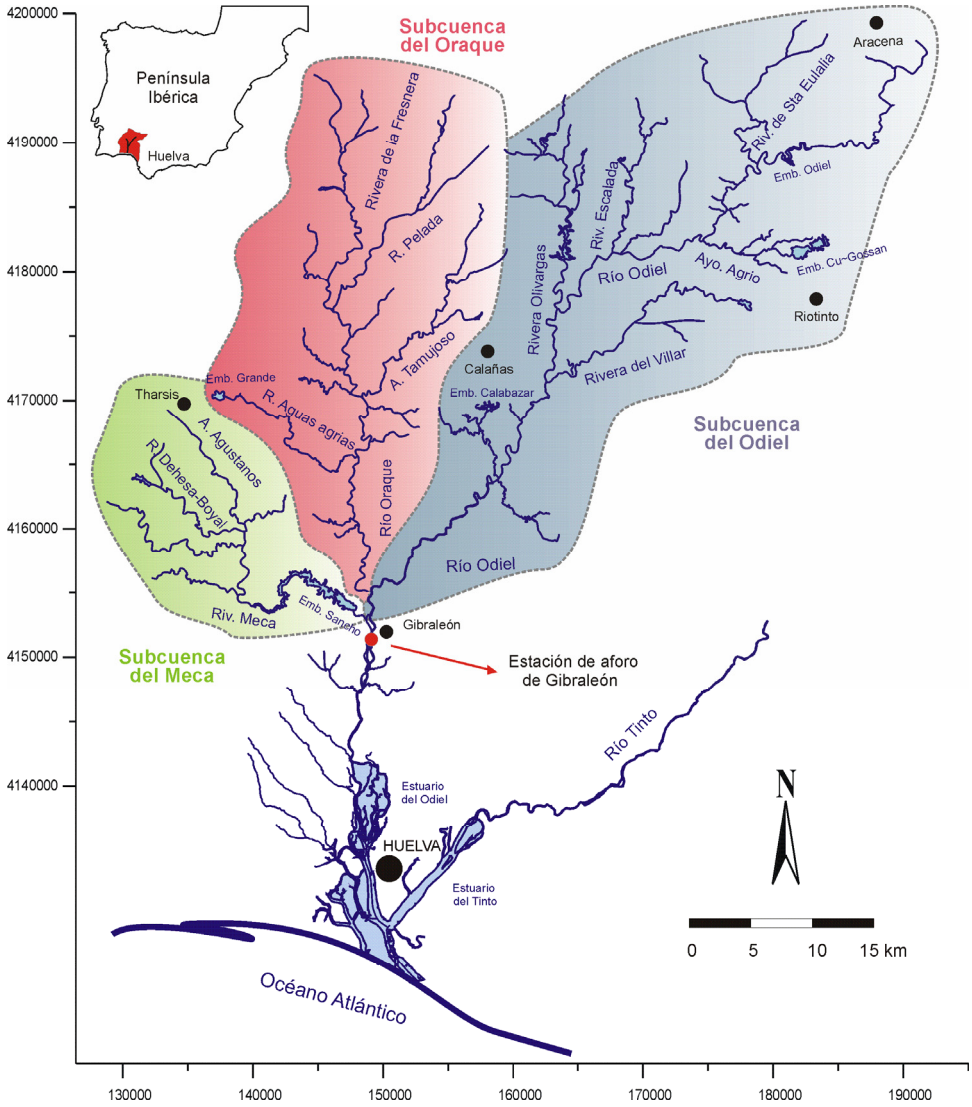


Figura II.4. Red hidrográfica de la cuenca del río Odiel (Sistema de proyección UTM, huso 30), modificado de Sarmiento (2007).

La subcuenca que presenta una mayor regulación es la del Odiel, siendo los embalses más importantes los del Cobre (30 hm^3), Olivargas (29 hm^3) y Gossan (22 hm^3). Por su parte, el río Meca está regulado justo antes de su confluencia con el río Odiel mediante el embalse del Sancho (58 hm^3), el mayor de la cuenca del río Odiel, destinado a uso industrial. El río Oraque es el que actualmente presenta una menor regulación, sin embargo está prevista en la confluencia de este río con el Odiel, la construcción de la Presa de Alcolea (274 hm^3), reduciendo su aporte al río Odiel, que se convertiría en el mayor embalse de toda la cuenca.

3.2. Hidrología del río Tinto

El río Tinto nace en la Sierra del Padre Caro, en las inmediaciones de la Sierra de Aracena, posee una longitud aproximada de 101 km y la superficie de su cuenca de drenaje es de 1646 km^2. Durante su recorrido hacia el Océano Atlántico recibe los aportes de la Rivera del Jarrama y del río Corumbel en su margen izquierdo, y de la Rivera de Nicoba y el arroyo Candón por su margen derecho, siendo éstos sus afluentes principales (Fig. II.5).

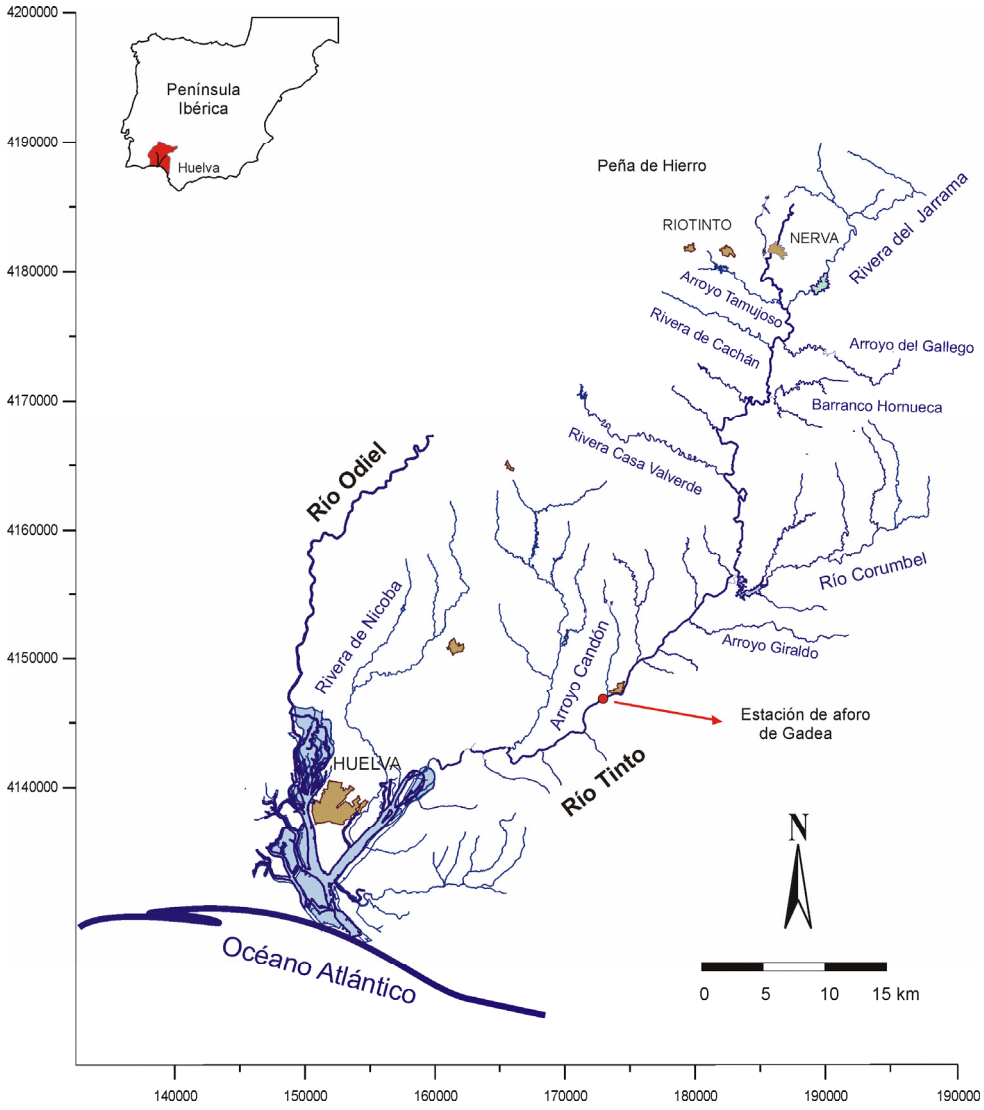


Figura II.5. Red hidrográfica de la cuenca del río Tinto (Sistema de proyección UTM, huso 30).

Sin embargo, un gran número de arroyos efímeros, que sólo transportan agua en el periodo húmedo, se distribuyen por toda la cuenca. Entre estos arroyos se distinguen por su margen izquierda el arroyo del Barranco seco, arroyo del Gallego, rivera de Hornueca, Barranco de la

Higuera, arroyo Giraldo y el arroyo del Fresno. Por su margen derecha confluyen el arroyo Tamujoso, rivera de Cachán, rivera del Manzano, rivera de Casa de Valverde, arroyo de Buenavista, arroyo Helechoso, arroyo de Lavapiés, arroyo Salinero y arroyo Canillas. Muchos de estos arroyos son el destino de las aguas residuales parcialmente tratadas o sin tratar que vierten varias poblaciones del entorno. Así, el arroyo del Barranco Seco recoge las aguas residuales de Minas de Ríotinto, el arroyo Giraldo recoge las aguas residuales de La Palma del Condado y Villalba del Alcor, la rivera de Casa de Valverde recibe las aguas residuales de Valverde del Camino, la rivera de Cachán recibe las de El Campillo, etc.

En las inmediaciones de la localidad de San Juan del Puerto el río Tinto pierde su carácter fluvial y alcanza las marismas del río Tinto. Finalmente, en las inmediaciones de la ciudad de Huelva, une sus aguas con las del Odiel, formando la Ría de Huelva.

Tanto el río Tinto como alguno de sus afluentes están regulados por obras hidráulicas. Algunas de ellas se crearon debido a las actividades mineras realizadas en la cuenca, para el lavado de minerales, el suministro para la población o para las diferentes labores mineras que se llevaban a cabo. La severa contaminación de las aguas del río Tinto y la ausencia de acuíferos de importancia debido a la baja permeabilidad de la cuenca, han provocado que algunos de los afluentes del río Tinto estén regulados por obras hidráulicas cuyo fin es satisfacer la demanda de agua para consumo de la población y las actividades agrícolas, ganaderas e industriales.

Las dos obras hidráulicas más importantes en la cuenca son los embalses del Jarrama y del Corumbel. El embalse del Jarrama, de 39 hm^3 de capacidad, regula la rivera del Jarrama desde el año 2000, y se utiliza para satisfacer el suministro a 8 municipios de la cuenca minera. El embalse del Corumbel, situado a 1 km de la confluencia del río Corumbel con el río Tinto posee una capacidad aproximada de 18 hm^3, y suministra agua al Condado de Huelva.

Además, hay una gran cantidad de pequeños embalses distribuidos por toda la cuenca, como los embalses de Tumbanales I y II que regulan el río Tinto en las inmediaciones de su nacimiento, el embalse de Beas (3,2 hm^3 de capacidad) que regula el arroyo Candón, el embalse del Candoncillo (1,3 hm^3) que hace lo propio con el arroyo del mismo nombre y los embalses de Zumajo y Silillos (2,0 hm^3), propiedad de Riotinto Minera y del Ayuntamiento de Valverde del Camino, respectivamente.

3.3. Aportaciones de los ríos Tinto y Odiel

La aportación media de los ríos Tinto y Odiel en el periodo 1980-2006 ha sido de unos 46 y 336 hm^3/año, lo que supone un caudal medio de respectivamente 1,5 y 15 m^3/s. Sin embargo se observa una elevada variabilidad debido a la irregularidad de las precipitaciones. La aportación del río Tinto en los años 1987/88 y 1989/90 superó los 100 hm^3, mientras que durante los años 1994/95 y 1998/99 la aportación no llegó a 10 hm^3 (Tabla II.2). Del mismo modo, el río Odiel tuvo aportaciones durante los años 1987/88, 1989/90, 1995/96,1996/97, 2001/02 y 2002/03 superiores a 500 hm^3, mientras que durante los años 1991/92, 2004/05 y 2005/06 fueron inferiores a 20 hm^3 (Tabla II.2).

Tabla II.2. Aportación anual y caudal medio de los ríos Tinto y Odiel durante el periodo 1980-2006. Los valores en negrita indican que existen periodos dentro del año sin registros de caudal.

	Caudal (m^3/s)	Aportación (hm^3)	Caudal (m^3/s)	Aportación (hm^3)
	Río Tinto		Río Odiel	
1980/81	0,33	11	1,0	33
1981/82	1,1	34	5,7	180
1982/83	0,35	11	**0,81**	**25**
1983/84	2,7	84	12	386
1984/85	2,4	75	11	347
1985/86	1,3	41	6,4	201
1986/87	1,7	53	6,3	199
1987/88	3,4	109	21	663
1988/89	1,6	50	8,8	278
1989/90	4,4	138	67	2114
1990/91	1,3	41	11	350
1991/92	0,42	13	0,48	15
1992/93	0,51	16	0,74	23
1993/94	0,95	30	7,2	227
1994/95	0,20	6,3	1,0	32
1995/96	2,9	91	**45**	**1433**
1996/97	2,0	64	**70**	**2215**
1997/98	2,8	88		
1998/99	0,17	5,4		
1999/00	**0,38**	12		
2000/01	2,0	62		
2001/02	**0,94**	30	**22**	**703**
2002/03	2,0	64	**20**	**629**
2003/04			7,4	234
2004/05	**0,50**	16	**0,77**	**24**
2005/06	**0,40**	13	0,50	16
Valor medio	1,5	46	15	469

Esta variabilidad se puede observar en la Figura II.6 donde se ha representa el caudal medio diario durante el periodo comprendido entre octubre de 1980 y septiembre de 2006 en los ríos

Tinto y Odiel en las estaciones de aforos de Gadea y Gibraleón (Figs. II.4 y II.5). Se aprecia como la aportación de ambos ríos depende de la intensidad y distribución de las precipitaciones, así como de otros factores como la regulación de los diferentes cursos fluviales mediante obras hidráulicas.

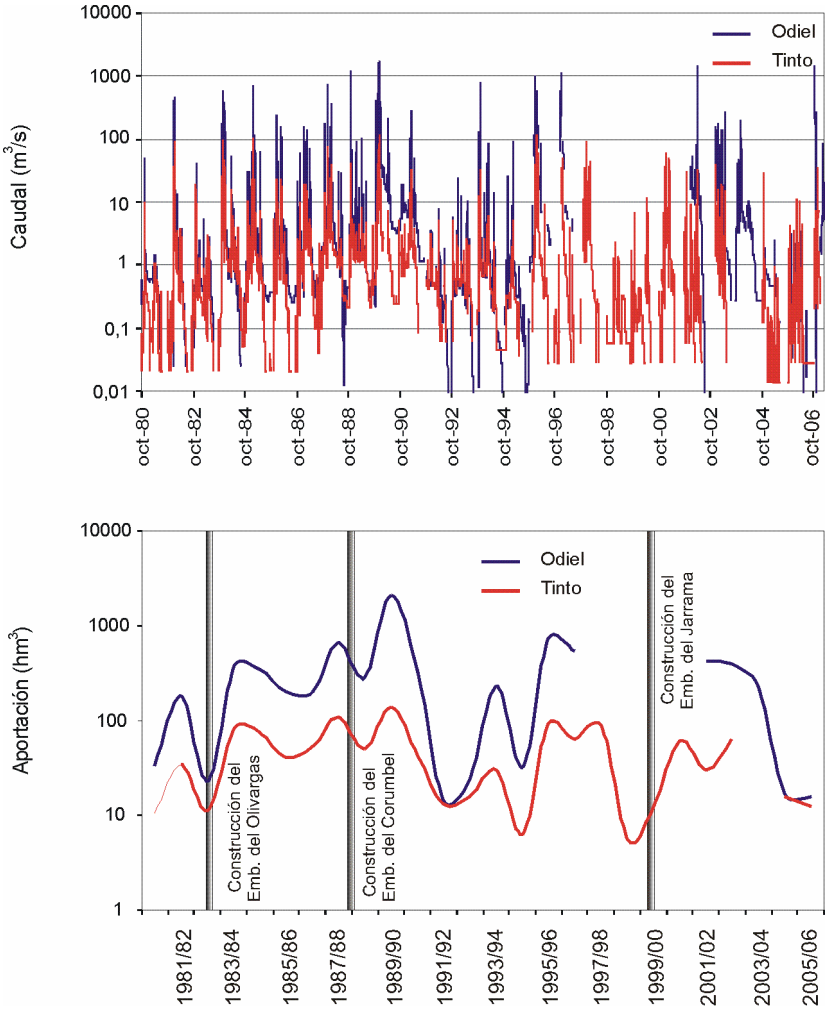


Figura II.6. Evolución del caudal medio diario y de la aportación de los ríos Tinto y Odiel a lo largo del periodo 1980-2006.

3.4. Hidrogeología en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel

Los materiales que afloran de forma mayoritaria en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel son principalmente rocas ígneas y metamórficas, especialmente pizarras y cuarcitas. Tan sólo en la parte baja de ambas cuencas afloran materiales carbonatados y siliciclásticos pertenecientes a la Depresión del Guadalquivir.

Estos materiales presentan una baja permeabilidad (Fig. II.7), por lo que no constituyen acuíferos de interés. Únicamente la zona de alteración superficial, de varios metros de espesor, puede contener agua, con escasos recursos y reservas muy pequeñas, pero no poseen entidad suficiente para ser considerados como acuíferos. La única excepción se produce en la cuenca del río Odiel debido a la presencia de algunos afloramientos carbonatados de Sierra Morena, que poseen permeabilidad por karstificación. Los materiales que dan origen a este acuífero, denominado Acuífero Carbonatado de la Sierra (ACS, figura II.7) corresponden a las formaciones calcáreas del Precámbrico y Cámbrico, y constituyen las principales alineaciones montañosas de la provincia. Estas formaciones calizas tienen una permeabilidad variable en función de su karstificación.

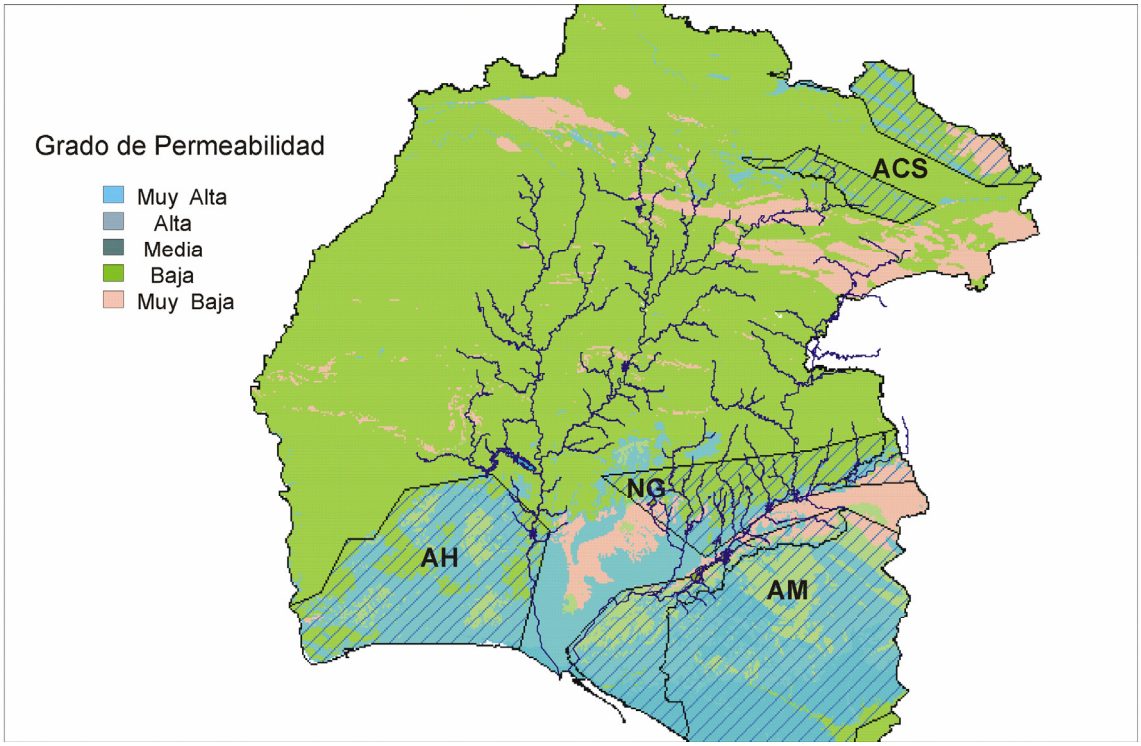


Figura II.7. Grado de permeabilidad de los materiales que afloran en la provincia de Huelva, con la delimitación de las diferentes unidades hidrogeológicas. AH: unidad Ayamonte-Huelva; AM: unidad Almonte-Marismas; NG: unidad Niebla-Gerena; ACS; acuífero carbonatado de la Sierra.

En el resto de la cuenca no se observan materiales susceptibles de albergar masas de aguas subterráneas de cierta entidad. Únicamente en la parte baja de ambas cuencas, localizadas en el sur de la provincia existen grandes acuíferos detríticos tales como Almonte-Marismas (AM), Ayamonte-Huelva (AH) y Niebla-Gerena (NG) (Fig. II.7). Se tratan de formaciones detríticas de diferente espesor que obedecen a tipos de sedimentación fluvio-costera. Se

depositaron durante la transgresión marina del Mioceno superior y en medios de transición fluvio-marina eólica en el Cuaternario.

En la parte media-baja de la cuenca del río Tinto se ubica la unidad hidrogeológica Niebla-Gerena (Fig. II.7), constituida por las facies detríticas del Mioceno transgresivo de base que se hunden progresivamente hacia el sur, compuestas por conglomerados basales, arenas, areniscas, arcillas y calizas, con cambios de facies muy frecuentes. (Diputación Provincial de Huelva, 1993). La escasa entidad de este acuífero se evidencia por su escaso espesor (espesor máximo de 20-30 metros)

4. Usos del suelo

La tabla II.3 muestra los diferentes usos del suelo en la provincia de Huelva. El 78% de la superficie de la provincia de Huelva corresponde a superficie forestal. Otros usos minoritarios corresponden a las superficies agrícolas (16%), humedales y superficies de agua (4,1%) y superficies construidas (1,5%) (Tabla II.3). La distribución de los diferentes usos del suelo está en función de la litología sobre los que se asienta. De este modo, en la parte alta de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel el principal uso del suelo es la superficie forestal. Sin embargo, al entrar en contacto con los materiales pertenecientes a la Depresión del Guadalquivir, se produce un cambio de usos del suelo, aumenta la superficie dedicada a actividades agrícolas, al existir suelos más aptos para la agricultura.

En la cuenca de los ríos Tinto y Odiel, la especie arbórea de mayor presencia es el eucalipto (*Eucaliptos globulus, Eucaliptos rostrata*), especie alóctona distribuida en extensas plantaciones, principalmente destinado a uso industrial en la fabricación de pasta de papel. Le siguen en importancia las masas de quercíneas y coníferas. Y ocupando una menor extensión, principalmente en la parte norte de la cuenca se hallan formaciones de frondosas (bosques mixtos de alcornocales, robledales y castañales). En la cuenca del Odiel, las formaciones de ribera son fundamentalmente alisedas y fresnedas.

Tabla II.3. Usos del suelo en la provincia de Huelva (Consejería de Medioambiente, 1999).

Usos del suelo	Sup. (%)	Tipos de Uso
Superficies Forestales	78	Arbolado Denso (11,8%) Matorral con arbolado (32,1%) Form. Herbáceas con arbolado (11,9%) Form. Arbustivas y herbáceas sin arbolado (17,4%) Espacios abiertos con escasa cubierta vegetal (4,9%)
Superficies Agrícolas	16	Secano (11,80%) Regadío (2,38%) Áreas agrícolas heterogéneas ((2,04%)
Zonas Húmedas y superficies de agua	4,1	
Superficies construidas y alteradas	1,5	Zonas Edificadas Zonas Urbanas Areas Industriales, zonas verdes y espacios de ocio Zonas mineras y vertederos

Las especies de quercíneas más abundantes son el alcornoque (*Quercus suber*), la encina (*Quercus ilex*) y el quejigo (*Quercus faginea*), cuya asociación con especies de matorral constituyen el típico paisaje de la zona, conocido como dehesa. Las especies coníferas más abundantes en ambas cuencas son el pino marítimos (*Pinus pinaster*) y el pino piñonero (*Pinus pinea*). Sin embargo, la distribución arbórea en la cuenca de ambos ríos está sujeta a cambios. En julio de 2004, unas 35000 ha de arbolado compuestas principalmente de pino y eucalipto ardieron debido a un incendio originado en Riotinto. Como medidas correctoras se procedió a la limpieza del área afectada y la progresiva repoblación con especies autóctonas como la encina, el alcornoque y el madroño.

Las formaciones de matorral que suelen acompañar a las zonas de arbolado de forma más común son la jara (*Cistus ladanifer*), el jaguarzo (*Cistus albidus*), el lentisco (*Pistacia lentiscus*), etc. En las zonas mineras destaca la existencia de una especie endémica, Erica andevalensis, que posee una gran tolerancia a los medios ácidos y con una elevada carga metálica como caracteriza a los cursos afectados por drenaje ácido de mina (AMD).

La actividad agrícola desarrollada en la cuenca de ambos ríos está destinada fundamentalmente a cultivos herbáceos, que ocupan casi la tercera parte de la superficie agrícola. El resto está dedicado al cultivo de especies leñosas. Los principales cultivos en el

área de estudio son los cereales, las plantaciones de olivos, viñedos, cultivos forzados bajo plástico y las emergentes plantaciones de cítricos. La búsqueda de alternativas económicas a la actividad minera ha provocado la transformación agraria en la zona. De este modo, en la comarca minera de Riotinto la comercialización y transformación de cítricos constituye una alternativa económica tras el declive de la actividad minera. Por otra parte, el Plan Nacional de Regadíos contemplaba tras su aprobación en el año 2002, la ampliación en la comarca minera del Andévalo de aproximadamente 24000 ha de regadíos para el horizonte 2008 y de unos 37000 ha previstos para horizontes posteriores, por lo que las actividades agrícolas en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel aumenta progresivamente.

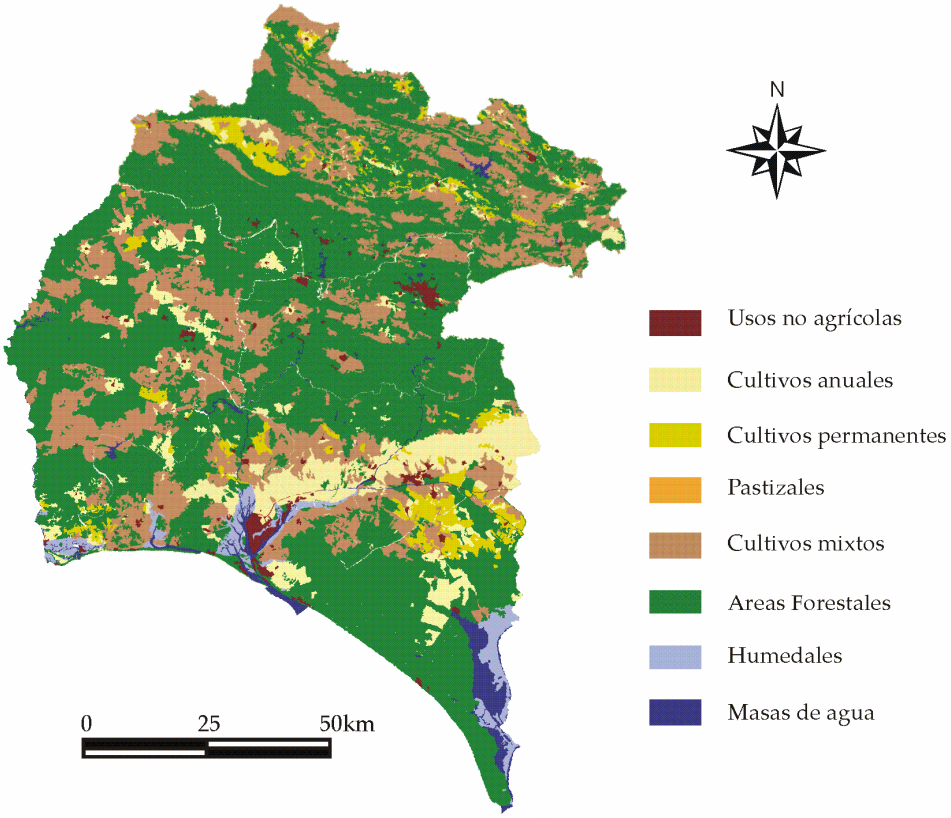


Figura II.8. Mapa de usos del suelo de la provincia de Huelva, modificado del Mapa de Suelos de Andalucía (2005).

En la cuenca del río Odiel, a partir de la pérdida del carácter fluvial del río, se ubica un espacio natural llamado Marismas del Odiel, que ocupa una superficie de 7264 ha (Consejería de Medioambiente, 2002), de las cuales 8728 están protegidas mediante la figura

de protección calificada como Paraje Natural según la Ley 4/1989. El río Tinto en su tramo medio alto y su entorno ostenta la figura de protección de Paisaje Protegido (Decreto 558/2004), y se extiende a lo largo de 57 km a lo largo de diferentes municipios de la provincia de Huelva, con una superficie aproximada de 17000 ha. La declaración de Paisaje Protegido tiene como objetivos la conservación de la riqueza geomorfológica originada por la actividad minera, las peculiares características de las aguas, etc.

Entre los diferentes usos del suelo existentes en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, los usos industriales no ocupan una gran extensión superficial. Sin embargo, destaca el impacto provocado por las actividades industriales llevadas a cabo en el estuario de ambos ríos, desde mediados de 1960, cuando se implantó en Huelva el Polo de Desarrollo Industrial. En el estuario se ubican una serie de industrias químicas básicas, entre ellas una fundición de concentrado de Cu, una fábrica de fertilizantes, una fábrica de detergentes y una central térmica de ciclo combinado (AIQB, 2007). Estas industrias vertían sus efluentes líquidos directamente a la Ría de Huelva antes de la implantación del Plan Corrector de Vertidos, que supuso una mejora ambiental en el estuario (Sainz et al., 2003).

Además, la margen derecha del estuario del río Tinto presenta un elevado estado de degradación debido al depósito de 100 millones de toneladas de fosfoyesos, que ocupan un total de 1200 Ha. Los fosfoyesos son los residuos resultantes del ataque ácido de la fosforita para conseguir ácido fosfórico. Se componen principalmente de sulfato de calcio, con un elevado contenido de metales traza y elementos radioactivos (e.g. Elbaz-Poulichet et al., 1999; Pérez López et al., 2007). Hasta 1998, cuando se implantó un circuito cerrado, los efluentes líquidos procedentes de la balsa de fosfoyesos se vertían directamente a la Ría de Huelva.

5. Edafología y geomorfología

En la parte alta de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, los suelos existentes son del orden Inceptisol (Fig. II.9), que presentan un desarrollo moderado. Este tipo de suelos suele localizarse en zonas de pendiente pronunciada y zonas de drenaje deficiente (Consejería de Medioambiente, 2005). En la parte baja de sus cuencas también existen suelos de los órdenes Alfisol, Entisol y Vertisol. Los suelos del orden Alfisol son suelos bien desarrollados debido a los procesos de lavado, que provocan un horizonte de acumulación de arcilla, dando como resultados unos suelos equilibrados y con un adecuado reciclado de nutrientes. Los suelos del orden Entisol son, en cambio, suelos jóvenes muy poco evolucionados debido a la

presencia de pizarras, cuarcitas y areniscas poco alteradas, que presentan una gran resistencia a ser edafizados.

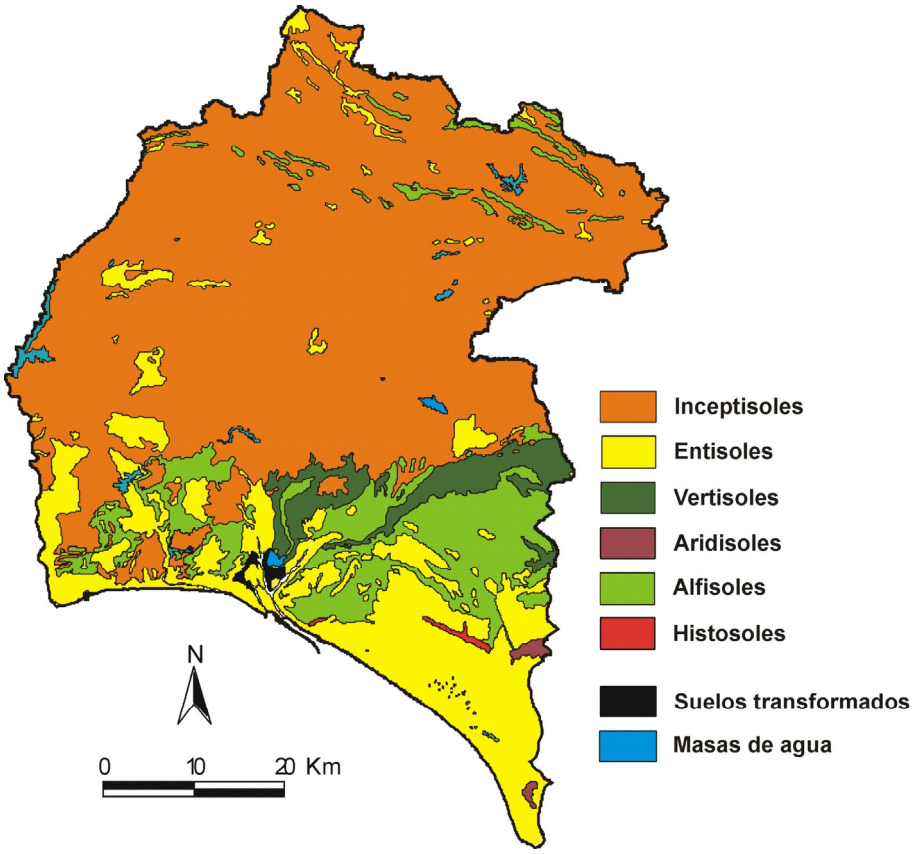


Figura II.9. Mapa geomorfoedáfico de la provincia de Huelva (Olías y Galván, 2008).

Los suelos del orden Vertisol son muy arcillosos, con elevados contenidos en arcillas expansivas. También se observa la presencia de suelos pertenecientes al orden Entisol, asentados sobre depósitos aluviales recientes.

En cuanto a la geomorfología, en la parte alta de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, los procesos geomorfológicos que poseen una mayor importancia en la modelación del paisaje son los procesos de morfogénesis estructural. En las inmediaciones del nacimiento de ambos ríos predominan las alineaciones montañosas de elevada estabilidad. Aguas abajo, llegando a la comarca del Andévalo, las formas estructurales dominantes son las colinas y superficies de aplanamiento.

Conforme ambos ríos continúan su curso en dirección NE-SO, los procesos de morfogénesis denudativa cobran importancia. Las formas geomorfológicas originadas se deben a la acción de la escorrentía superficial sobre litologías blandas, cuya intensidad está en función de la pendiente y la erosividad de las lluvias (Consejería de Medioambiente, 2005). Estas formas abarcan desde la formación de cerros y colinas hasta la generación de lomas y llanuras. La parte media de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel está afectada por este tipo de procesos, modelando el paisaje con abundancia de lomas y llanuras de elevada estabilidad.

Por otra parte, las vegas aluviales y las llanuras de inundación, originadas por morfogénesis fluvio-coluvial son formas muy escasas en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, debido a la proximidad de Sierra Morena con la desembocadura de ambos ríos, por lo que estas formas no son importantes, como en el caso de ríos de mayor entidad como el Guadalquivir.

Debido a procesos de morfogénesis fluvio-mareal en la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel se localizan extensas marismas naturales, que son espacios naturales con un elevado contenido en sales y periodos de inundación estacional. A su vez, las zonas estuarinas y costeras en general están afectadas por los procesos de morfogénesis eólica, debido a la formación de campos de dunas y llanuras de acumulación y/o deflación.

La figura II.10 representa el perfil de los cursos principales de los ríos Tinto y Odiel. El nacimiento del río Odiel se localiza en la Sierra de Aracena a unos 660 m de altitud. Unos 10 km aguas abajo de su nacimiento el curso del río Odiel ya se sitúa por debajo de los 400 m (Fig. II.10). Posteriormente, discurre en dirección NE-SO hasta su confluencia con el río Oraque donde cambia su orientación a N-S. Finalmente, el carácter fluvial del Odiel se pierde en Gibraleón, donde se forma el estuario del río Odiel.

El río Tinto nace en las inmediaciones de la Sierra del Padre Caro, a unos 420 m de altitud. Al salir de la zona minera, el curso del río Tinto pierde altitud, situándose en los 250 m aproximadamente y transcurre encajado en el terreno. En su discurrir en dirección NE-SO, la pendiente del terreno disminuye progresivamente hasta llegar a las Tierras Llanas de Huelva, donde finalmente pierde su carácter fluvial (Fig. II.10).

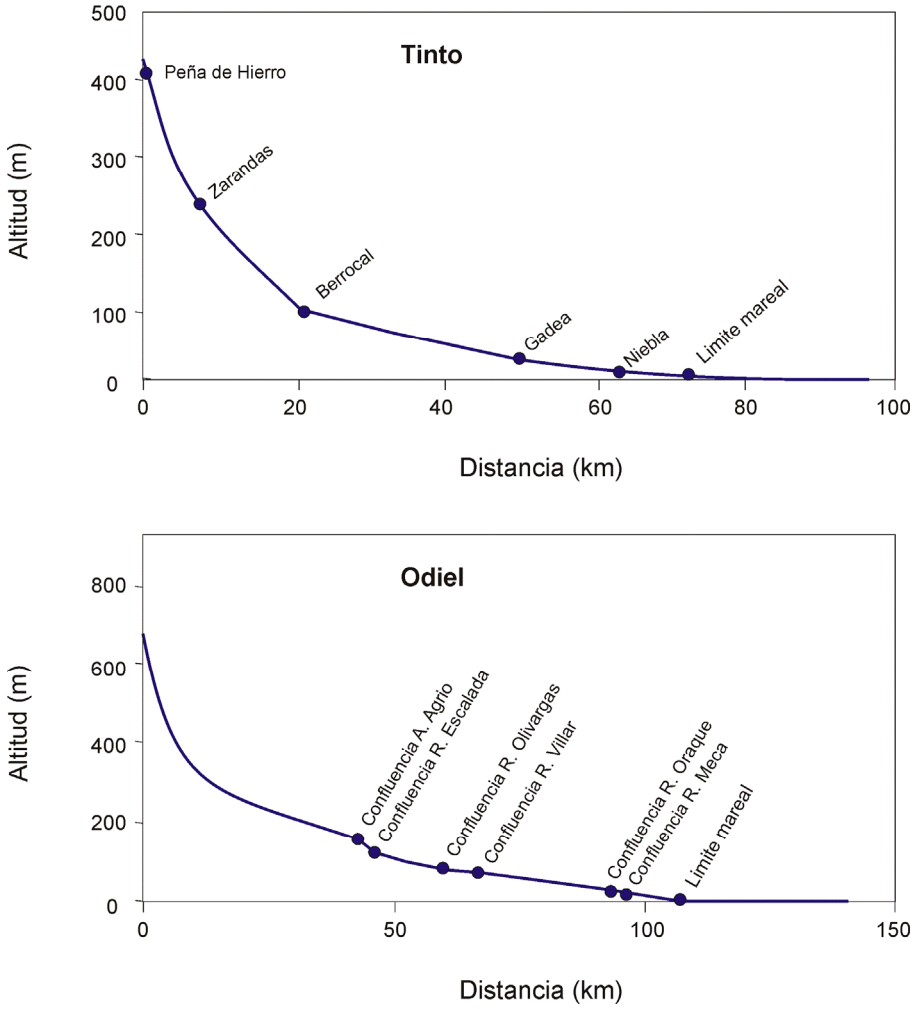


Figura II.10. Perfil longitudinal de los cursos de los ríos Tinto y Odiel.

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA



Emplazamiento de un automuestreador en la estación de Sotiel

1. Trabajo de campo 57

2. Determinaciones analíticas 72

3. Recopilación de datos hidrológicos 77

4. Tratamiento de datos 80

1. Trabajo de campo

El trabajo de campo se realizó en el periodo comprendido entre febrero de 2002 y febrero de 2007. Durante este periodo se realizaron 3 tipos de muestreo: a) muestreo sistemático en los ríos Tinto y Odiel antes de su desembocadura en la Ría de Huelva, b) muestreo espacial a lo largo de la cuenca del río Tinto y c) muestreos durante las crecidas. A continuación se describe en detalle los diferentes muestreos.

1.1. Muestreo sistemático

Con objeto de cumplir los objetivos señalados en el apartado 1.3, en febrero de 2002 se inició un muestreo sistemático, aproximadamente semanal, que finalizó en febrero de 2007. El muestreo en el río Odiel se realizó a su paso por la localidad de Gibraleón (Fig. III.1), en la intersección del río con la carretera N-435, donde se ubica una estación de aforos de la Confederación Hidrográfica del Guadiana (actualmente Cuenca Atlántica Andaluza). El punto de muestreo en el río Tinto está situado a su paso por la localidad de Niebla (Fig. III.1), bajo el puente romano. No obstante, en marzo de 2004 se inició el muestreo de un segundo punto en el río Tinto, situado a 12 km aguas arriba de Niebla, en la estación de aforos de Gadea. En la tabla III.1 se muestran la ubicación exacta y las características básicas del muestreo en los tres puntos.

Tabla III.1. Características del muestreo sistemático realizado de los ríos Tinto y Odiel.

	UTM X	UTM Y	Inicio	Fin	nº muestras
Gibraleón	147756	4144613	feb-02	feb-07	201
Niebla	174475	4141887	feb-02	feb-07	225
Gadea	180696	4141887	mar-04	feb-07	110

La selección de la ubicación de los puntos de muestreo debía cumplir diferentes requisitos: estar próximos al estuario de la Ría de Huelva, pero no estar afectados por la influencia mareal, ser fácilmente accesibles y disponer de datos de caudal. La elección final de Gibraleón y Niebla también estuvo condicionada porque son los puntos oficiales de control de otros organismos (Confederación Hidrográfica del Guadalquivir y la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía).

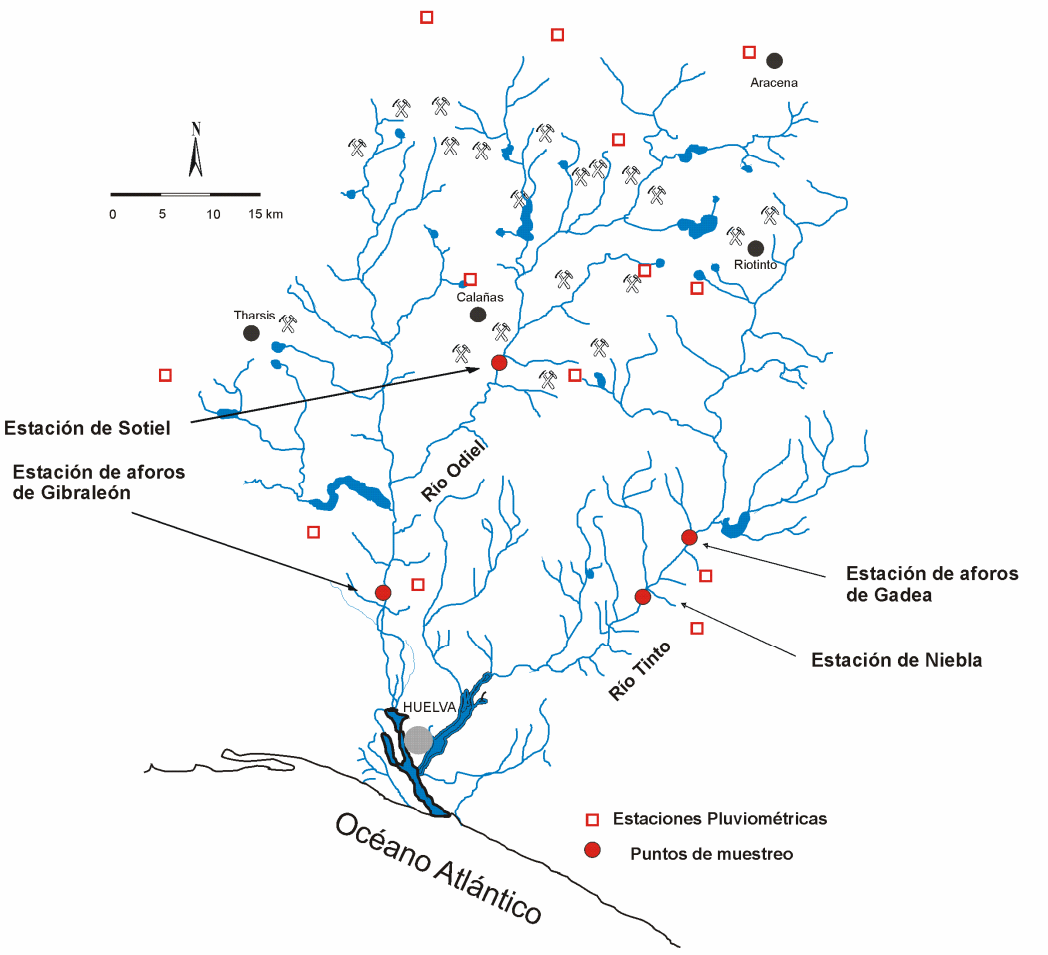


Figura III.1. Ubicación de los puntos de control en los ríos Tinto y Odiel durante el muestreo sistemático.

1.2. Muestreos en la cuenca del río Tinto.

Los trabajos previos sobre la hidroquímica de la cuenca del río Odiel son muy completos (Sánchez-España et al., 2005a; Sarmiento, 2007). Sin embargo en el río Tinto únicamente se ha realizado el estudio de Hubbard (2007) limitado al periodo 2003-04. Por ello para analizar las variaciones en las características físico-químicas del agua a lo largo de la cuenca del río Tinto se realizaron 4 campañas de muestreo entre junio de 2005 y junio de 2006, dos en el periodo seco (junio-05 y junio-06) y otras dos en el húmedo (noviembre-05 y febrero-06).

Se seleccionaron 5 puntos de muestreo desde el nacimiento del río Tinto (Fig. III.2), hasta aguas abajo de la zona minera, antes de desembocar en el estuario de la Ría de Huelva. En el último muestreo (junio-06) se tomaron muestras no sólo del tramo principal del río, sino también de los principales aportes de AMD en el tramo de cabecera. La tabla III.2 muestra los diferentes puntos de muestreo, su ubicación y el número de muestras tomadas.

Tabla III.2. Descripción básica del muestreo espacial realizado en la cuenca del río Tinto.

	Localización	UTM X	UTM Y	Distancia	nº muestras
1	Arroyo A después de Z	187002	4181016	0,9	1
2	Arroyo A después de B	187011	4181026	1,0	1
3	Nerva	186007	4177550	4,4	4
4	Despues Tunel 11	186062	4177304	4,5	1
5	Antes de Tunel 16	185050	4175421	7,2	1
6	Tunel 16	185821	4175422	7,3	1
7	Despues Tunel 16	185847	4175378	7,4	1
8	Arroyo Alcojola	186927	4175778	8,2	1
9	Tinto despues A. Alcojola	186947	4175617	8,3	4
10	Berrocal	186603	4166806	21	4
11	Gadea	180696	4141887	50	4
12	Niebla	174475	4141887	62	4

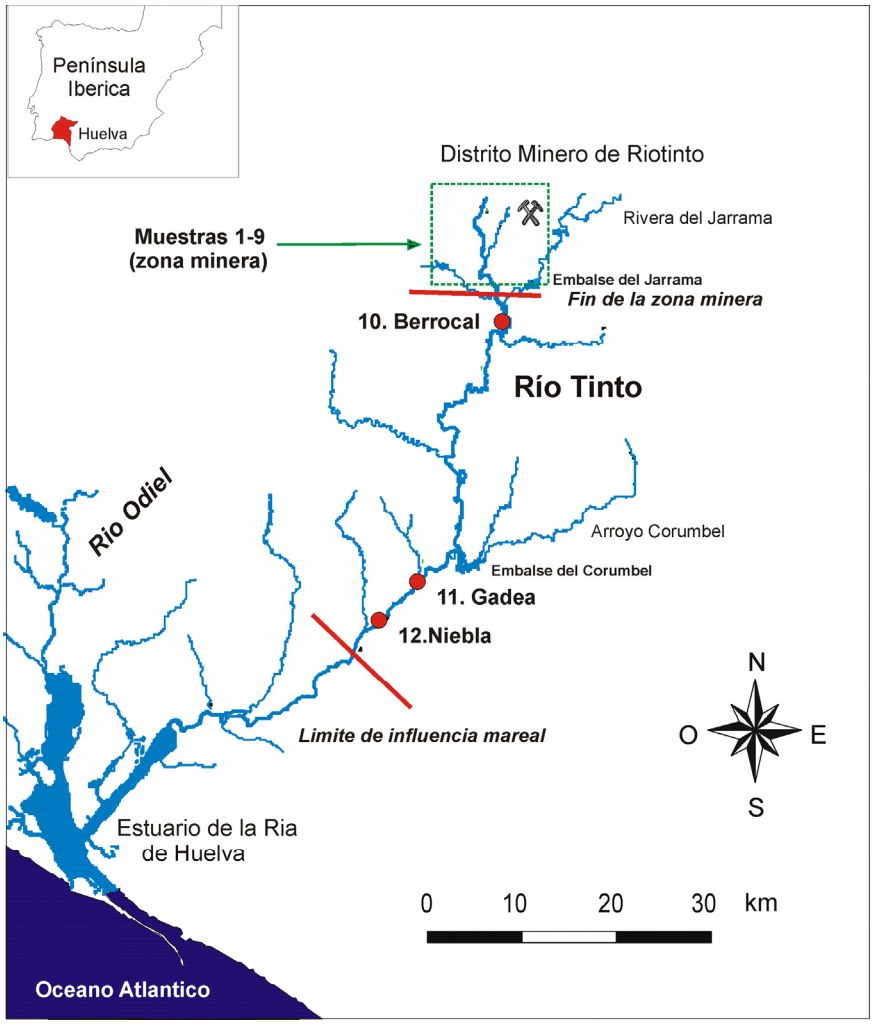


Figura III.2. Ubicación de los puntos de control en el río Tinto durante el muestreo espacial de su cuenca.

1.3. Muestreos de las crecidas

Los ríos que drenan regiones de clima mediterráneo semiárido sufren largos periodos de sequía y cortos pero intensos periodos de fuertes precipitaciones. Las mayores variaciones de concentración en ríos afectados por AMD se producen coincidiendo con fuertes aumentos de caudal. Los eventos de crecidas en los ríos Tinto y Odiel se producen de manera puntual a lo largo del año, aunque durante los mismos se transportan hacia el estuario de la Ría de Huelva aproximadamente el 50% de la carga metálica anual (Sainz et al., 2004). Para estudiar las variaciones hidroquímicas durante los aumentos de caudal provocados por las precipitaciones se inició en octubre de 2004 una campaña de muestreo de estos eventos en los ríos Tinto y Odiel.

El punto de muestreo en el río Tinto se ubica en la estación de Gadea (Fig. III.1). La imposibilidad técnica de situar el automuestreador en el Odiel a su paso por la estación de Gibraleón, provocó que hubiera que buscar un emplazamiento alternativo. Se seleccionó la estación de Sotiel (coordenadas UTM: 160504 y 4167970; Fig. III.1) donde se ubica una estación de aforos controlada por al Confederación Hidrográfica del Guadiana, aunque actualmente en desuso. En este emplazamiento la instalación de los diferentes equipos era técnicamente más factible, aunque el río Odiel, en este punto no recoge las aguas de dos afluentes principales, como el río Oraque y la rivera del Meca.

Se controlaron 7 crecidas, cinco de ellas en el río Tinto y dos en el río Odiel. Los datos básicos de estos eventos se muestran en la Tabla III.3.

Tabla III.3. Características de los muestreos realizados para el estudio de las crecidas de los ríos Tinto y Odiel.

Evento	Río	Fecha	Precip. (mm)	nº muestras
A	Tinto	oct-04	150	25
B	Tinto	may-05	37	6
C	Tinto	oct-05	124	32
D	Tinto	abr-06	41	22
E	Tinto	oct-06	131	31
F	Odiel	oct-05	46	12
G	Odiel	ene-06	49	18

1.4. Toma y conservación de las muestras

Las muestras se tomaron en botes de polietileno de alta densidad (PEAD), previamente lavados con ácido nítrico al 10% y posteriormente enjuagados tres veces con agua mili-Q (18,2 MΩ). La toma de muestra se realizó de forma manual durante los muestreos sistemático (apartado III.1.1) y espacial (apartado III.1.2), mientras que en el muestreo de las crecidas de ambos ríos, las muestras fueron recogidas mediante la instalación de un automuestreador. A continuación se detalla el protocolo seguido en ambos procedimientos.

1.4.1. Muestras manuales

Durante los muestreos sistemático y espacial las muestras se tomaron de forma manual, lo más alejado posible de la orilla. En el caso del muestreo espacial a lo largo de la cuenca del río Tinto, se tuvieron en cuenta una serie de precauciones. Así, en el caso de la toma de muestra en un punto de confluencia entre dos aguas de diferente naturaleza (por ejemplo un vertido de mina sobre el cauce principal de un río), no se debe tomar la muestra justo en el punto de confluencia ya que pueden existir una mezcla incompleta; las muestras se tomaron a un mínimo de 50 metros de la confluencia de ambos cauces.

Antes de tomar la muestra, los recipientes se enjuagaron en tres ocasiones con el agua de estudio, enjuagándose una última vez con agua filtrada (Johnson, 1986). Posteriormente se filtraron unos 125 mL de muestra a un tamaño de poro menor de 0,45 µm mediante filtros de teflón. Las muestras fueron finalmente aciduladas con ácido nítrico calidad suprapura al 2% para la determinación de cationes y transportadas en una nevera portátil con una temperatura entre 3 y 5 ºC hasta el laboratorio, donde fueron almacenadas en frigorífico hasta su análisis.

Además de la concentración disuelta, a partir de junio de 2006 se recogieron muestras adicionales para la determinación de la concentración total de los diferentes elementos. Se tomaron 125 mL de muestra bruta (sin filtrar), previamente los recipientes fueron enjuagados por triplicado con el agua de estudio. La muestra definitiva se obtuvo mediante la inmersión del recipiente de PEAD en la columna del agua, cerrando el mismo estando aún inmerso en el agua, para evitar la entrada de oxígeno en la muestra. Las muestras fueron conservadas en frío (entre 3 y 5 ºC) hasta su traslado inmediato al laboratorio, donde se le aplicó el procedimiento descrito por Garbarino y Hoffman (1999) (apartado III.2.3).

1.4.2. Muestreos automáticos

Las variaciones hidroquímicas durante el incremento del caudal de un río se producen de forma rápida, por lo que para conocer la magnitud de estas variaciones es preciso realizar un muestreo con una elevada frecuencia de recogida. La instalación de un automuestreador en el punto de muestreo permite planificar una campaña de manera flexible, programando la frecuencia de muestreo y el volumen necesario de agua.

Durante la campaña de muestreo de las diferentes crecidas en los ríos Tinto y Odiel se han empleado 3 equipos automuestreadores (Tabla III.4). Para la primera crecida estudiada (A; octubre de 2004) se utilizó un automuestreador de bomba de vacío Bühler-Montec®, facilitado por la Escuela de Ciencias Ambientales y Humanas de la Universidad de Reading (Reino Unido). Los siguientes muestreos en el río Tinto fueron realizados mediante la puesta en marcha de un automuestreador de bomba peristáltica Manning®, propiedad de la Delegación de Provincial de Medioambiente de la Consejería de Medioambiente. La necesidad de ampliar el estudio de las crecidas en el río Odiel culminó con la adquisición de un automuestreador de bomba peristáltica Teledyne ISCO®, con el que se llevaron a cabo todos los muestreos desarrollados en dicho río (Tabla III.4), y el último en el río Tinto (evento E, octubre de 2006).

Tabla III.4. Equipos instalados para el estudio de las crecidas en los ríos Tinto y Odiel.

Evento	Río	Fecha	Equipo	Bomba
A	Tinto	oct-04	Bühler-Montec	Vacío
B	Tinto	may-05	Manning	Peristáltica
C	Tinto	oct-05	Manning	Peristáltica
D	Tinto	abr-06	Manning	Peristáltica
E	Tinto	oct-06	ISCO	Peristáltica
F	Odiel	oct-05	ISCO	Peristáltica
G	Odiel	ene-06	ISCO	Peristáltica

Automuestreador de bomba de vacío

El automuestreador portátil Xian 1000 de bomba de vacío de Bühler Montec® se divide en tres partes; el módulo de muestreo, el módulo de almacenaje y el sistema de toma.

El módulo de muestreo incluye la unidad de bombeo, el microprocesador, la cámara de muestreo, el sistema distribuidor y la batería que alimenta al equipo (Fig. III.3). El módulo de almacenaje está formado por un sistema de 24 recipientes de 1 L de capacidad y un depósito

central para la refrigeración de las mismas mediante hielo. El sistema de toma consiste en un tubo de polietileno de alta densidad (PEAD) que se introduce en el río (Fig. III.4). También incluye un peso al final del tubo, que asegura que permanezca sumergido en el agua y pueda así obtener la muestra, evitando que salga a la superficie por acción de la corriente (Fig. III.3).

Una vez que la muestra llega a la cámara de vacío (Fig. III.3), el detector de nivel detiene el bombeo iniciándose una purga para el lavado de la línea y evitar la contaminación con la muestra anterior. Una vez que la purga finaliza se toma la muestra, la válvula ubicada en el fondo de la cámara se acciona y el líquido cae por gravedad al recipiente correspondiente. Luego el brazo distribuidor se desplaza una posición en el sistema de almacenaje y se repite el proceso.

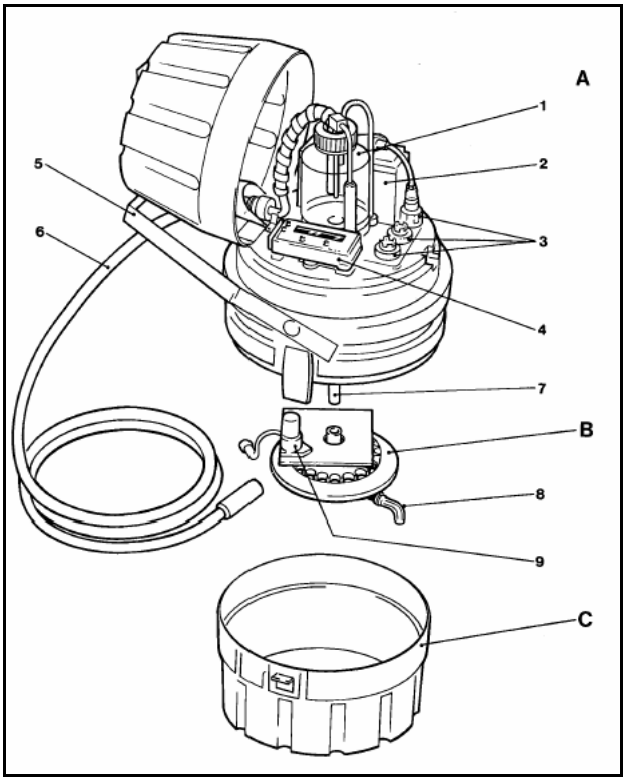


Figura III.3. Componentes del automuestreador Xian 1000. A. Módulo de muestreo, B. Sistema distribuidor, C. Módulo de almacenaje. 1 Cámara de vacío, 2 Módulo de batería, 3 Conectores eléctricos, 4 Programador, 5 Cierre, 6 Tubo de entrada, 7 Tubo de descarga, 8 Brazo distribuidor, 9 Motor.



Figura III.4. Detalle del sistema de toma de muestra en la estación de Gadea.

Automuestreadores de bomba peristáltica

A diferencia del anterior, estos automuestreadores utilizan una bomba peristáltica para impulsar la muestra. Este tipo de bombas es más eficiente energéticamente que la bomba de vacío y presenta menos problemas técnicos. Los automuestreadores utilizados son los modelos 6712 Teledyne ISCO® (Fig. III.5) y 2314 Manning® (Fig. III.6).

Ambos modelos pueden llevar asociados módulos de caudal y precipitación y permiten la aplicación de un máximo de 10 sensores que pueden medir hasta 16 parámetros diferentes (pH, conductividad eléctrica, temperatura, potencial redox, oxígeno disuelto, salinidad, turbidez, clorofila, etc). Estos equipos constan de 4 partes: el módulo de almacenaje, el microprocesador, el sistema de succión y distribución y el sistema de alimentación.

El módulo de almacenaje está formado por un sistema de 24 recipientes de polipropileno de 1 L de capacidad para el almacenaje de las muestras y un depósito central para su refrigeración mediante la adición de hielo (Figura III.7).

El microprocesador controla el funcionamiento del resto de funciones del equipo, tanto el funcionamiento de la bomba, como el sistema distribuidor. Por tanto, mediante diferentes programas permite diseñar el tipo de muestreo que vamos a realizar, el tipo de muestra que queremos obtener, la frecuencia de muestreo, las revoluciones de la bomba, el volumen a bombear, así como otros elementos de importancia como el tiempo de purga de la línea. El

microprocesador se opera mediante un panel de control y las operaciones son visualizadas en una cómoda pantalla LCD (Figs III.5. y III.6). Para el almacenamiento de los diferentes programas y los datos, el equipo presenta una memoria RAM de almacenamiento de 512 K.



Figura III.5. Automuestreador 6712 Teledyne ISCO® utilizado en el estudio de las crecidas en los ríos Tinto y Odiel.



Figura III.6. Automuestreador 2314 Manning® utilizado en el estudio de las crecidas en el río Tinto.

El sistema de succión está formado por la bomba peristáltica (Fig. III.8), que está controlada por el microprocesador, y la tubería que transporta la muestra de agua desde el río hasta el módulo de almacenaje. La presencia de un detector permite identificar la llegada de agua a la bomba y automáticamente compensa la diferencia de nivel del agua debido a las variaciones de caudal en el río. Este detector no está en contacto con el agua, siendo esto una gran ventaja en aguas tan agresivas como las de drenaje ácido de mina.

Una vez que la muestra es bombeada por la bomba peristáltica (Fig. III.8) hasta el módulo de almacenaje (Fig. III.7), el brazo distribuidor dirige la muestra a los diferentes recipientes que conforman el módulo. Para evitar la contaminación entre diferentes muestras evento de muestreo se inicia y finaliza con un periodo de purga, donde la bomba peristáltica opera en modo inverso, eliminando posibles restos de agua en la línea de succión.

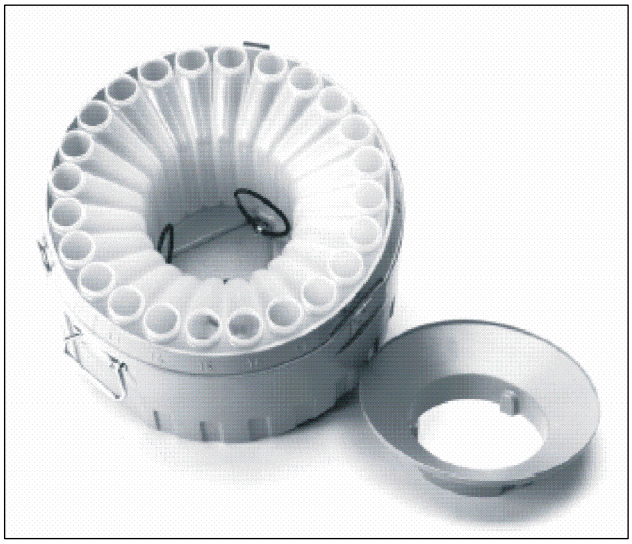


Figura III.7. Módulo de almacenaje del automuestreador 6712 Teledyne de ISCO®.

El volumen bombeado por la bomba peristáltica depende del número de revoluciones de la bomba, que viene definido por la diferencia de altura y la distancia respecto al río. Debido a la necesidad de obtener un volumen de muestra suficiente y el alto requerimiento energético para bombear desde el punto de muestreo, se optó por utilizar baterías externas de Pb, dado que las internas dificultaban el trabajo en continuo del equipo. Además de la alimentación externa, el microprocesador dispone de una batería interna para el almacenamiento de datos y mantenimiento del programa mientras el equipo está apagado o carece de alimentación.

Previamente a la instalación de los automuestreadores en cada punto se realizaron pruebas para optimizar el funcionamiento de los equipos y se descontaminaron los componentes en contacto con el agua (cámara de vacío, sistemas de distribución, módulo de almacenaje, etc.) mediante HNO_3 al 10% y lavados posteriormente con agua milliQ, como los recipientes de toma de muestra manual. Se prestó una atención especial en comprobar que la purga del sistema era correcta y por tanto, no existía contaminación entre muestras sucesivas. Para ello se hizo bombear en laboratorio de forma alternativa en la misma secuencia agua del río Tinto

(3,5 mS/cm) y agua destilada (30 µS/cm) siendo los resultados satisfactorios al no variar prácticamente la conductividad de las muestras obtenidas.

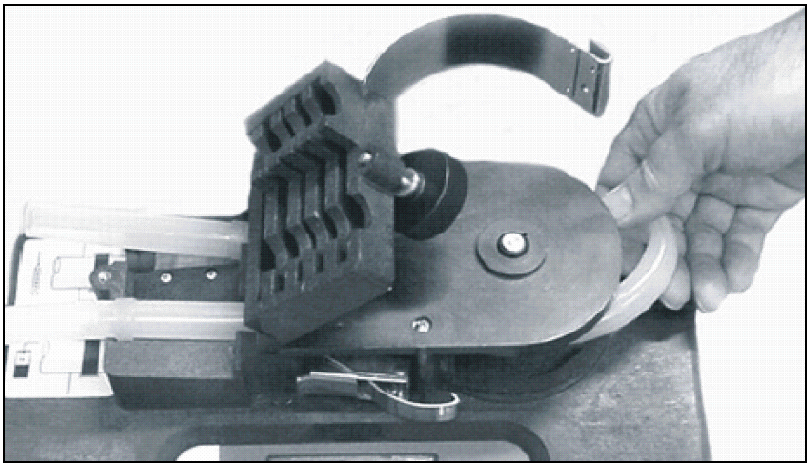


Figura III.8. Detalle de la bomba peristáltica incluida en el automuestreador 6712 Teledyne ISCO®.



Figura III.9. Detalle de la ubicación del auto-muestreador emplazado en el punto de muestreo en el río Odiel, situado en la estación de Sotiel.

Una vez que la eficacia de los equipos fue comprobada, se realizó su instalación y calibración para cada muestreo. La calibración consiste en realizar unos ensayos, ajustando los ciclos de bombeo de la bomba peristáltica a la cota de altura que separa el equipo del río. En el punto de muestreo para el río Tinto, el equipo debía bombear desde una distancia aproximada de unos 20 m de longitud y superar una altura de unos 5 m (Fig. III.4). Mientras que en el punto del río Odiel, situado en Sotiel (Fig. III.9), la altura de bombeo era de 7,5 metros, únicamente 1 metro inferior al límite de bombeo del equipo, lo que provocó un gran consumo energético, interrumpiéndose en algunos casos la secuencia durante el periodo de muestreo debido al agotamiento de la batería. Asimismo, se calibró el volumen recogido por

cada equipo y se comprobaron las condiciones de purga, evitando la contaminación cruzada entre muestras.

Una vez en funcionamiento se siguió el mismo protocolo de tratamiento y conservación de las muestras obtenidas. Se filtraron alrededor de 125 mL de agua a un tamaño de poro inferior a 0,45 µm, posteriormente se acidificaron a pH< 2 y se transportaron refrigeradas hasta el laboratorio, donde se conservaron en frigorífico (3-5ºC) hasta su análisis.

Durante la crecida del río Odiel en enero de 2006 se procedió a caracterizar el material particulado transportado por el río. En dicho muestreo los filtros utilizados fueron filtros de membrana de acetato de celulosa Albet® de 0,2 µm de tamaño de poro.

Por otra parte en aquellos casos en los que se pretendía determinar la concentración total de ambos ríos durante las crecidas, se tomaron muestras brutas y se siguió el procedimiento descrito por Garbarino y Hoffman (1999), que se describe en el apartado II.2.2.

1.5. Determinación "in situ" de los parámetros físico-químicos

Durante los diferentes muestreos se midieron in situ mediante equipos portátiles los siguientes parámetros físico-químicos: temperatura, pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh), turbidez y oxígeno disuelto. Los resultados obtenidos en el campo fueron comparados posteriormente en el laboratorio, obteniendo valores muy similares.

pH

El pH de una disolución expresa la concentración de H^+ en agua, lo que indica la acidez o alcalinidad de la misma. Es un factor de especial importancia en la química del agua pues controla la disolución de sólidos y los procesos de adsorción. El pH se determina mediante la medición del potencial generado por un electrodo sensible a la actividad de los H^+ respecto a un electrodo de referencia. El electrodo de referencia utilizado normalmente es el de calomelano saturado en AgCl, que genera un potencial constante e independiente. La disolución de AgCl constituye un puente salino que permite el paso de la corriente hasta el circuito de medición.

El electrodo sensible a la actividad de los H^+ utilizado está formado por una membrana de vidrio fino, compuesta por una red de SiO_4^{4-}. El interior de la membrana posee una disolución de HCl saturada en AgCl, donde se sumerge un electrodo de Ag. El pH de las muestras fue

medido con un pH-metro HI9025 C con una sonda de pH HI1230B. El equipo fue calibrado diariamente antes del inicio de cada jornada con patrones HI7004 (pH 4,01) y HI7007 (pH 7,01).

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de una disolución acuosa es la medida de su capacidad para transportar una corriente eléctrica. El agua pura, prácticamente no conduce la electricidad, sin embargo debido a sus especiales características, es capaz de disolver numerosas sustancias que conducen la corriente eléctrica, cuya intensidad dependerá del número de iones presentes y de su movilidad.

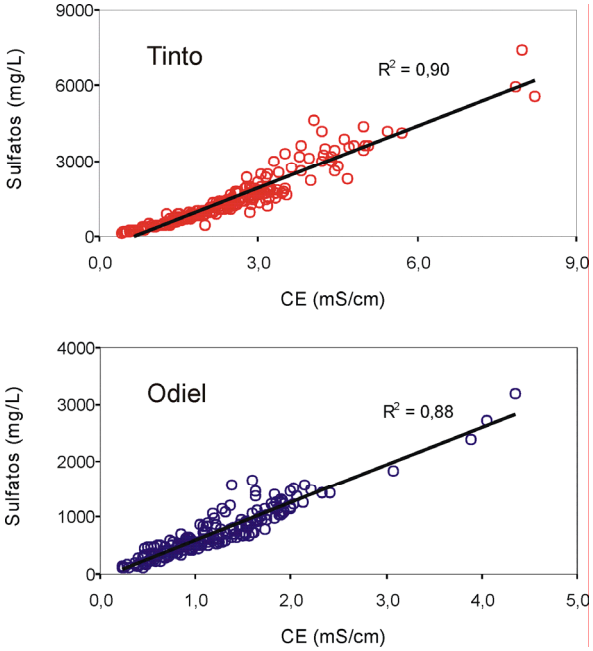


Figura III.10. Relación entre la concentración de sulfatos y la conductividad eléctrica en las aguas de los ríos Tinto y Odiel.

Cada sustancia se ioniza en mayor o menor grado, por lo que tiene una capacidad diferente para transmitir la electricidad, lo cual se comprueba en las diferentes curvas de concentración frente a conductividad. (Fig. III.10).

La conductividad eléctrica fue medida mediante un equipo Hanna® (HI 9033) con un rango de medida de 0 a 199,9 mS/cm. Este equipo lleva incorporada una sonda de conductividad Hanna® (HI 76302W) que compensa de forma automática la temperatura. El equipo fue calibrado con patrones HI7030M (12,84 mS/cm) y HI7031M (1413 µS/cm).

Potencial redox (Eh)

El potencial redox (Eh) nos indica hacia donde se desplazan las reacciones de oxidación-reducción en las aguas naturales. La medición del potencial redox (Eh) entre la forma oxidada y reducida de un elemento se realiza mediante la medida de la corriente eléctrica entre un electrodo de referencia y un electrodo indicador. En el agua existen diferentes pares redox,

que normalmente no están en equilibrio por tener una cinética lenta, por lo que la medida del potencial redox del sistema es compleja.

Por convenio general, en la medición del potencial rédox de una solución se utiliza como referencia el electrodo estándar de hidrógeno. Sin embargo este electrodo no es operativo para realizar las medidas en el campo, por lo que se utilizan otros. Entre los más comunes están aquellos que están formados por hilos de platino con un electrodo de referencia de Ag-AgCl. Para equiparar los valores obtenidos a los que corresponderían a un electrodo de hidrógeno estas medidas han de ser corregidas. Para este tipo de electrodos dicha corrección se lleva a cabo mediante la siguiente ecuación (Nordstrom y Wilde, 1998), donde T es la temperatura en ºC:

$$Eh = Eh_{campo} + 223.8 - 1.02\ T \qquad \text{(Ec. III.1)}$$

La medición del potencial de oxidación en las muestras fue realizado mediante una sonda 3131B conectada a un equipo Hanna® (HI9025C). El equipo fue contrastado mediante inmersión en un patron comercial de 465 mV.

Turbidez

La turbidez en agua fue medida mediante un turbidímetro HI 93703 Hanna® con un rango de medida de 0-1000 UNF. Esta técnica se basa en la dispersión de la luz por las partículas en suspensión contenidas en el agua. Antes de iniciar las medidas el equipo fue calibrado en dos puntos mediante estándares HI 93703-0 de 0 UNF y HI 93703-10 de 10 UNF. Las muestras con un valor > 1000 UNF fueron diluidas y el análisis repetido de nuevo.

Oxígeno disuelto

El oxígeno disuelto en las agua fue realizado mediante un medidor de oxígeno HI 9143 Hanna®, que compensa automáticamente la temperatura. Este medidor tiene un rango de medida de 0 a 45 mg/L (0 a 300% de saturación) y una resolución de 0,01 mg/L. La concentración de oxígeno disuelto está influenciada por la salinidad y la altitud. El aumento en la salinidad del agua provoca un descenso en la concentración de oxígeno disuelto, por lo que las medidas han de ser corregidas. En cambio, la altitud no afecta especialmente a las mediciones realizadas, dado que se realizaron en ambos ríos justo antes de la influencia mareal, por lo que los puntos de muestreo se encuentran escasos metros por encima del nivel del mar.

1.6. Instalación de data-loggers para el registro en continuo

Durante el estudio de algunas crecidas de los ríos Tinto (octubre de 2005 y octubre de 2006) y Odiel (enero de 2006) se controló la evolución del nivel, la temperatura del agua y la conductividad eléctrica en continuo mediante data-loggers.

En el río Tinto se realizó mediante la instalación de una sonda CTD Diver de Van Essen® (Fig.III.11) que incluye además sensores de temperatura y de nivel del agua. Tienen una cápsula de cerámica que protege al datalogger frente a medios agresivos, como las aguas afectadas por AMD. Estos equipos son programables, la frecuencia de toma de datos utilizada durante el estudio de las crecidas fue de 10 minutos. Los valores registrados por el datalogger fueron corregidos respecto a la presión atmosférica por la aplicación de un sensor barométrico BARO DI150 de Van Essen® que se programó con la misma periodicidad.

En el caso del río Odiel, en la crecida de enero de 2006 se obtuvieron datos del nivel y la conductividad eléctrica del agua a partir de sensores conectados al automuestreador Teledyne ISCO®.

Para ambos instrumentos, los valores de conductividad eléctrica (CE) obtenidos fueron compensados con la temperatura, para obtener los valores de conductividad eléctrica a 25ºC.



Figura III.11 Data logger CTD Diver de Van Essen®.

2. Determinaciones analíticas

2.1. Análisis mediante ICP-OES

Estos análisis fueron realizados en la Unidad de Análisis Químico de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva mediante un equipo marca Jobin Yvon ULTIMA 2 (Figura III.12). Las condiciones operacionales del equipo se recogen en la tabla III.5.

Los elementos analizados fueron: Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V y Zn. Para la determinación de estos elementos se empleó un método especialmente designado para drenaje ácido de minas (Ruiz et al., 2003a y 2003b; Tyler et al., 2004a y 2004b). Los estándares multielementales de calibración fueron realizados a partir de patrones individuales certificados (SCP SCIENCE) y preparados en una matriz de agua ultrapura Milli-Q y ácido nítrico suprapuro al 2% (vol./vol.). La concentración de sulfatos en las muestras fue determinada a partir de la relación entre los pesos moleculares del ión sulfato y el azufre total medido mediante ICP-OES.

Los límites de detección fueron calculados a partir de la media de la desviación estándar de 10 blancos, y fueron menores de 0,1 mg/L para Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, S, Si, K y Zn y menores de 3 µg/L para As, Cd, Co, Cr, Pb, Be, Sr, Li, Ni, Pb, Se, V y Ti.



Figura III.12. Detalle del ICP-OES Jobin Yvon.

Tabla III.5. Condiciones operacionales del ICP-OES Jobin Yvon Ultima 2.

Condiciones Operacionales del ICP-OES JY Ultima 2	
Condiciones del Plasma	
Altura de la antorcha	15 mm
Flujo de muestra	2,5 mL/min
Potencia de Rf	1200 W
Condiciones del Espectrofotómetro	
Monocromador	1000 D (Doble red de difraccción)
Longitud Focal	1000 mm
Ancho de rendija de entrada	20 nm
Flujo de Gases	
Gas de Plasma	15 L/min
Gas Auxiliar	0,5 L/min
Sheet Gas	0,2 L/min
Gas de Nebulización	0,7 L/min

2.2. Determinación de la concentración total

Como se ha comentado en el apartado 1, durante el muestreo sistemático y algunas de las crecidas estudiadas se ha analizado la concentración total (fase disuelta más particulada) de los elementos.

El procedimiento utilizado es el descrito por Garbarino y Hoffman (1999), que es una modificación del de Hoffman et al. (1996) para evitar las interferencias del HCl como extractante. Consiste en la adición de aproximadamente 1,6 mL de HNO_3 por cada 50 mL de muestra. Los recipientes, que son pesados antes y después de la adición de la muestra y del ácido nítrico, se cierran y agitan vigorosamente. Acto seguido las muestras se introducen en un horno a 65 ºC donde se mantienen durante 8 horas. Después se dejan enfriar y posteriormente son filtradas a 0,45 µm para su análisis elemental mediante ICP-OES.

La digestión de la muestra no es completa, dado que el ácido nítrico no es capaz de disolver totalmente los silicatos. Sin embargo si disuelve los minerales de menor cristalinidad, dando una idea aproximada de la concentración total (fase disuelta más particulada) de los principales elementos transportados por el agua.

2.3. Caracterización de fases sólidas

En el estudio de las crecidas del río Odiel en enero de 2006 se planteó la necesidad de caracterizar el material particulado transportado por el río Odiel. Para ello, el material retenido durante el filtrado de las muestras para la determinación de elementos disueltos fue separado del filtro, mediante la inmersión en baño ultrasónico (Power Sonic 510), hasta la suspensión total del material particulado sobre agua destilada. Posteriormente por decantación fueron eliminados los sólidos menos pesados y mediante una pipeta Pasteur se depositó una cantidad suficiente de material sobre una lámina de vidrio. Finalmente, tras secarse las muestras en un desecador, se aplicaron diferentes técnicas mineralógicas.

2.3.1. Difracción de Rayos X

La caracterización mineralógica del material particulado en el río Odiel se llevó a cabo mediante Difracción de Rayos X (DRX). La difracción es un fenómeno producido por la radiación electromagnética al incidir sobre una superficie organizada en elementos espaciados regularmente a intervalos aproximadamente similares a la longitud de onda de la radiación, produciéndose la separación del rayo incidente en una serie de haces que se dispersan en todas las direcciones. El dispositivo que provoca este fenómeno se denomina rejilla de difracción. Por otra parte, los minerales son sólidos cristalinos formados por átomos ordenados que actúan como rejillas tridimensionales capaces de difractar una radiación de corta longitud de onda.

Cuando un haz de rayos X incide según un ángulo θ sobre un sólido cristalino formado por planos cristalográficos, se produce la difracción, cumpliéndose además la Ley de Bragg (Fig. III.13), por lo que el incremento de distancia que recorre el rayo B con respecto al A está expresado por la siguiente ecuación:

$$GY + YH = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\ \theta = n \cdot \lambda \qquad \text{(Ec. III.2)}$$

Para que exista difracción y se cumpla la Ley de Bragg, los dos rayos incidentes deben interferir constructivamente cuando el incremento de distancia que recorre el rayo inferior sea igual a la longitud de onda (λ) o multiplo de ella. En este principio se basa la técnica de Difracción de Rayos X. Una fuente emite un haz monocromático de rayos X que inciden sobre la muestra (que rota sobre el difractómetro), sufriendo un proceso de difracción.

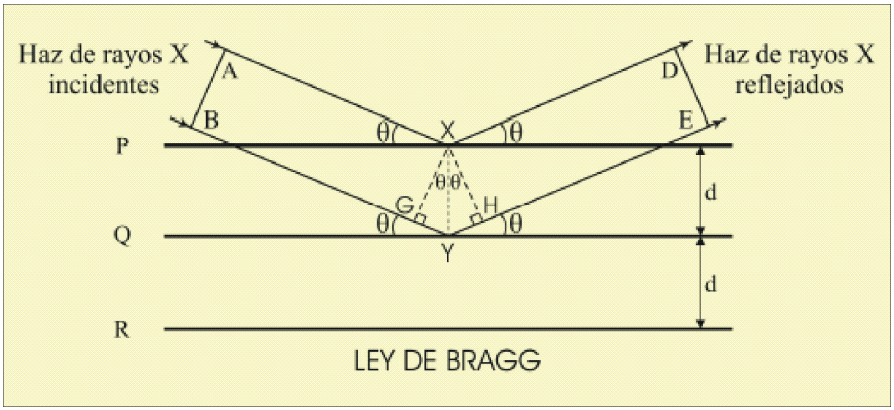


Figura III.13. Ley de Bragg.



Figura III.14. Difractómetro de polvo Bruker S8 Advance.

Aquellos rayos difractados que cumplen con la Ley de Bragg (Fig. III.13), tras converger mediante un sistema de rendijas, llegan a un detector donde son identificados. El sistema de detección también rota por lo que capta la intensidad de cada rayo difractado y su ángulo respecto al rayo incidente. Estos parámetros muestran información de la estructura cristalina (conociendo el ángulo θ y la longitud de onda (λ), conocemos d; Ec. III.2) y de la composición los cristales que componen la muestra, permitiendo así su identificación. Para la determinación de estos parámetros se ha utilizado un difractrómetro de polvo Bruker S8 Advance (Fig. III.14). Las condiciones operacionales se pueden apreciar en la tabla III.6. Debido a la baja cristalinidad de las fases precipitadas en ambientes afectados por AMD se decidió reducir el rango de escaneo entre 3 y 65 º2θ, y disminuir la velocidad de escaneo hasta 8 minutos por grado (Tabla III.6). La identificación de las diferentes fases minerales contenidas en las muestras ha sido realizada mediante la base de datos incluidas en el software Powder-X versión 2004.04 para Windows.

Tabla III.6. Condiciones operacionales del Difractómetro de polvo Bruker S8 Advance.

Condiciones Operacionales del Difractómetro Bruker S8 Advance	
Potencia del equipo	Hasta 3 kW
Material del ánodo	Cu
Intervalo de análisis (º2θ)	0,02
Angulo de inicio (º2θ)	3,0
Angulo de fin (º2θ)	65
Velocidad de escaneo	8 min / θ

2.3.2. Microscopia electrónica de barrido

Como técnica complementaria para caracterizar el material particulado retenido en los filtros durante la crecida en el río Odiel en enero de 2006, se aplicó la microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología de las muestras.

Esta técnica microscópica se fundamenta en registrar las señales producidas cuando un haz de electrones interacciona con la superficie de un sólido. La fuente de electrones consiste en un filamento de wolframio que emite un haz de electrones al alcanzar determinada temperatura debido al paso de una corriente eléctrica. En el interior del equipo debe existir vacío dado que el haz de electrones puede interaccionar con las moléculas existentes en el aire. El haz incide sobre un punto determinado de la muestra estableciéndose una correspondencia entre la información que se obtiene en ese punto y el brillo de una pantalla de televisión. Un sistema de barrido permite que el haz interaccione con toda la muestra, obteniendo información punto a punto, configurando de este modo una imagen completa. La información obtenida por el detector al incidir el haz de electrones sobre la muestra es variada: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, transmitidos, luz visible, rayos X, etc. Sin embargo, las imágenes en el SEM se suelen componer a partir de los electrones retrodispersados y secundarios.

Además, el microscopio electrónico utilizado incluye un detector de dispersión de energía (EDS) que permite conocer la composición química del material sobre el que incide el haz de electrones. El detector de dispersión de energía (EDS) analiza la intensidad de la corriente de electrones que se genera cuando los fotones inciden con la muestra mediante un detector de Si, permitiendo conocer que elementos forman el material sobre el que incide el haz. Los análisis fueron realizados en los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL JSM-5410 con un

espectrómetro de dispersión de energía EDS) incorporado, marca Oxford Link. En la tabla III.7 se recogen las condiciones operacionales del equipo.

Tabla III.7. Condiciones operacionales del microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL JSM-5410 con espectrómetro de dispersión de energía EDS, Oxford Link.

Condiciones Operacionales del Microscopio JEOL JSM-5410	
Voltaje de aceleración	20 kev
Material del cátodo	Filamento de W
Corriente de sonda	$3{,}7 \cdot 10^{-10}$ A
Distancia de trabajo	20 nm
Diámetro de haz	22 nm

3. Recopilación de datos hidrológicos

Para cumplir los objetivos planteados en el apartado I.3 se planteó la necesidad de obtener información de diferentes variables, como caudal, precipitación, etc.

3.1. Datos de caudal

Los datos de caudal fueron tomados a partir de las estaciones de aforo de Gibraleón (E-307, río Odiel; Fig. IV.III.15) y Gadea (E-308, río Tinto; Fig. IV.III.16) ubicadas en los términos municipales de Gibraleón y Villarrasa, respectivamente. Ambas estaciones pertenecen a la Confederación Hidrográfica del Guadiana (actualmente Cuenca Atlántica Andaluza) y están dotadas de escalas y limnígrafo. Los limnígrafos no miden directamente el caudal, sino que determinan una variable auxiliar como el nivel del agua. Ambas variables están relacionadas mediante la curva de aforos o curvas de gastos (Fig. III.17).



Figura III.15. Ubicación de la estación de aforos de Gibraleón.

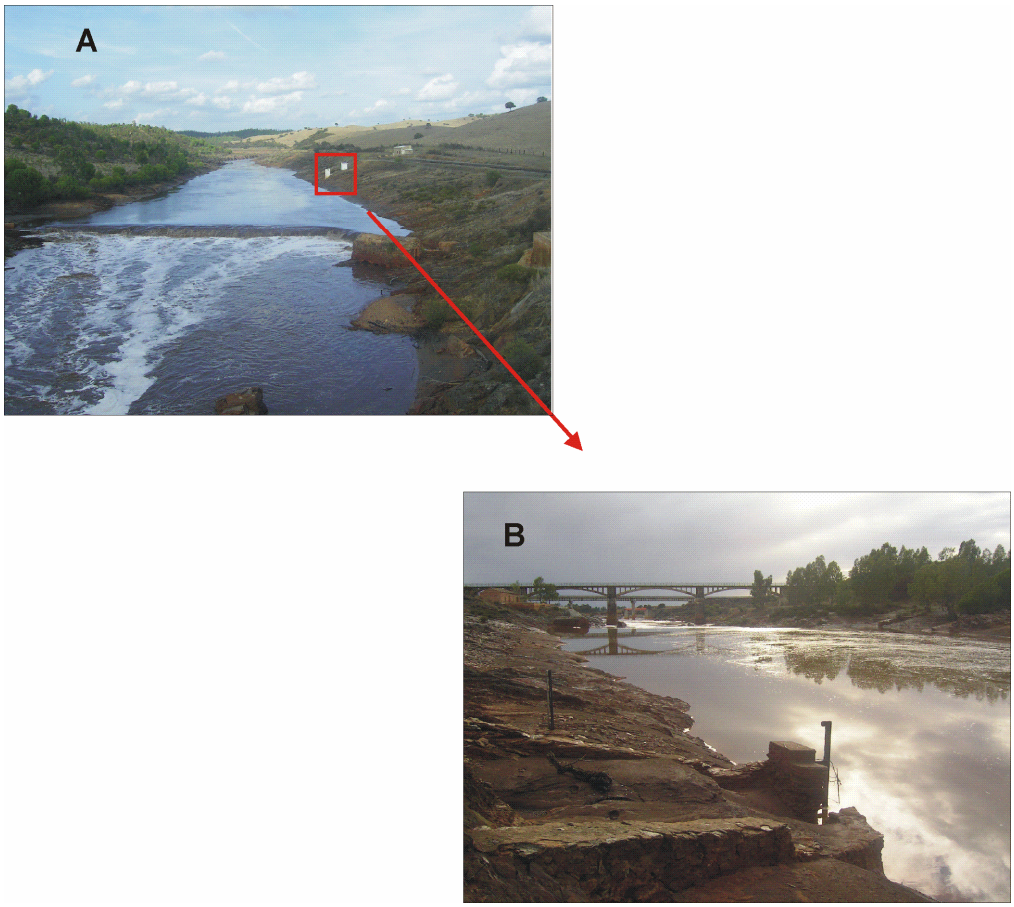


Figura III.16. A) Ubicación de la estación de aforos de Gadea; B) Detalle la escala y el limnígrafo instalado en la estación de aforos de Gadea.

La Confederación Hidrográfica del Guadalquivir nos facilitó los limnigramas y las curvas de gastos de ambos puntos. La definición de estas curvas se debe realizar a partir de aforos directos en distintas condiciones de caudal. Sin embargo, debido a la dificultad de la medida directa del caudal durante las grandes avenidas sólo se realizan aforos a caudales bajos, mientras que la parte superior de la curva se estima. La disponibilidad de los datos de caudal, así como la exactitud de los mismos es abordada en el apartado IV.4.

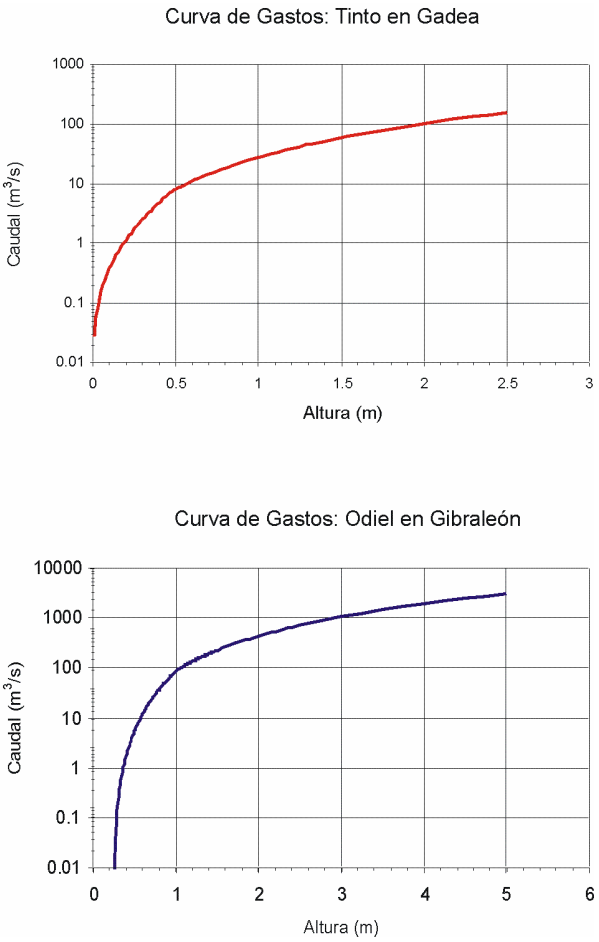


Figura III.17. Curvas de aforo en los ríos Tinto y Odiel.

3.2. Datos de precipitaciones

Los datos de pluviometría utilizados en este estudio corresponden a los datos diarios de 13 estaciones meteorológicas situadas en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel (Fig. III.1), pertenecientes a diferentes organismos (Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía, Instituto Nacional de Meteorología; Tabla III.8).

Tabla III.8. Ubicación de las diferentes estaciones pluviométricas utilizadas en el periodo de estudio.

Estación	UTM X	UTM Y	Altura (m)
Aracena	186478	4200076	731
Cortegana	163617	4202466	687
Almonaster la Real	173732	4190351	480
Zalamea la Real	177187	4176595	397
Valverde del Camino	168907	4165341	323
Calañas	157864	4174748	297
Bollullos	186182	4137163	105
Gibraleón	140743	4147940	169
Aroche	153504	4208656	299
Puebla de Guzmán	124790	4164743	288
Niebla	169233	4410059	52
La Palma del Cdo	186472	4141587	192
El Campillo	182604	4174433	406

4. Tratamiento de datos

4.1. Comprobación de la calidad de los resultados de los análisis químicos

Para comprobar la calidad y fiabilidad de los datos obtenidos en el análisis químico de las muestras, se determinó el error obtenido a partir del balance iónico, que considera que una solución debe ser eléctricamente neutra. Sin embargo, cuando se consideran los resultados obtenidos de una análisis químico de aguas naturales, es habitual que existan diferencias entre la suma de aniones y cationes en meq/L debido a los errores acumulados en cada una de las determinaciones individuales. El error de un balance iónico viene dado por la siguiente ecuación (en meq/L):

$$Error\ (\%) = 100\ \frac{\Sigma cationes - \Sigma aniones}{\Sigma cationes + \Sigma aniones} \qquad \text{(Ec. III.3)}$$

En este trabajo se ha aceptado como error máximo un valor del 10%, dado que el único anión determinado fue el sulfato lo que provoca un exceso catiónico. En la figura III.18 se representa el error del balance iónico aplicado a las muestras respecto a su valor de pH. Se

aprecia como la mayor parte de las muestras presenta un error inferior al 10%. Destaca una muestra procedente de los lixiviados de Zarandas-Naya, de extrema acidez que tiene un error del (29%).

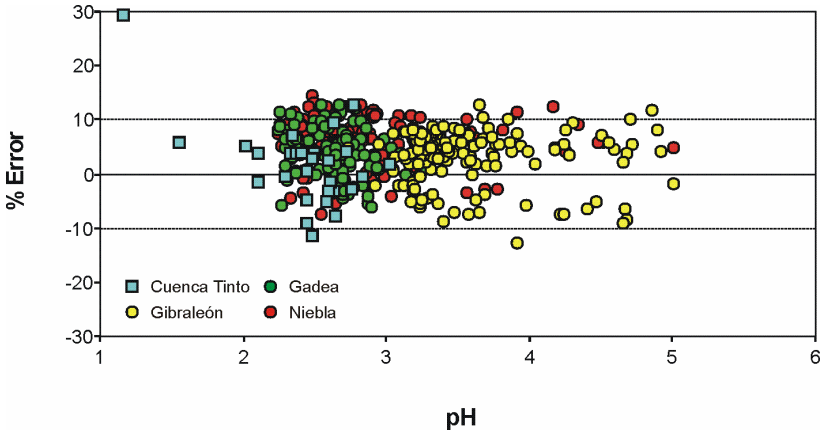


Figura III.18. Error del balance iónico de las diferentes muestras respecto al valor de pH.

Para comprobar la consistencia del método empleado se realizó una comprobación inter-laboratorios entre la Universidad de Huelva y la Universidad de Reading (Inglaterra). En octubre de 2004 se seleccionaron 5 muestras de diferente rango de mineralización que fueron analizadas por los laboratorios de ambos centros de investigación. Los análisis realizados por la Universidad de Reading (URE) fueron llevados a cabo mediante ICP-OES por un equipo Elmer Perkin Optima 300 para la determinación de los elementos mayoritarios y mediante ICP-MS por un equipo Perkin Elmer Elan 6000 para los minoritarios. En los análisis realizados por ambos laboratorios se analizaron materiales de referencia (SPS-SW2, TMDA-54.3, y NIST-1640). Ambos laboratorios determinaron diferencias inferiores al 5% para la mayoría de elementos mayoritarios, excepto para Fe y sulfatos con diferencias próximas al 10% en las muestras mas mineralizadas. Los elementos traza analizados mostraron diferencias que oscilaron entre el 1 y el 10% entre ambos análisis.

La exactitud analítica fue contrastada por el análisis de materiales de referencia de aguas naturales (NIST-1640) que fueron realizados de forma puntual en las diferentes series de análisis. Los resultados de dichos análisis pueden verse en la tabla III.9. Por otro lado, en cada secuencia de análisis se analizaban estándares multiparámetricos, a partir de patrones individuales certificados (SCP SCIENCE) en una matriz de agua ultrapura Milli-Q y ácido nítrico suprapuro al 2% (vol./vol).

Tabla III.9. Resumen estadístico de los diferentes análisis realizados (n=8) al material de referencia NIST-1640 durante las determinaciones analíticas de las muestras.

		Valor Certificado	Valor de Referencia	Media (n = 8)	± 2σ
Ca	mg/L		7,0	7,4	0,47
K			0,99	0,89	0,16
Mg			5,8	5,7	0,90
Mn		0,12		0,11	0,01
Na			29	30	0,51
Si			4,7	4,9	0,30
Al	µg/L	52		45	0,01
As		27		24	2,1
Ba		148		154	6,0
Be		35		37	2,6
Cd		23		24	2,7
Co		20		19	3,9
Cr		39		37	5,2
Cu			85	71	14
Fe		34		29	12
Li			51	49	1,5
Ni			27	28	4,3
Pb		28		29	1,7
Sr		124		122	10
Zn			53	47	11

4.2. Modelización Geoquímica

Se ha utilizado el código geoquímico PHREEQC 2.1 (Parkhurst y Appelo, 1999) para estudiar la especiación e índices de saturación de los posibles minerales en el agua. El índice de saturación (IS) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$IS = \log \frac{PAI}{K_s} \qquad \text{(Ec. III.4)}$$

donde PAI es el producto de actividad iónica y K_s es el producto de solubilidad en el equilibrio.

De este modo, si los valores de IS > 0 las aguas están sobresaturadas, si IS < 0 están subsaturadas y si IS = 0 están en condiciones de equilibrio respecto a una determinada fase mineral. Estos valores de índice de saturación son calculados sobre la base de un equilibrio termodinámico y no tienen en cuenta factores cinéticos. Esto implica que aunque una solución

posea valores de IS > 0 respecto a una determinada fase mineral, dicha fase puede no precipitar (Alpers y Nordstrom, 1999).

Previamente a la modelización geoquímica se ha realizado la transformación del Eh a la variable denominada pe, que es el logaritmo negativo de la concentración de electrones, por medio de la siguiente ecuación (Langmuir, 1997):

$$pe = \frac{n \cdot F \cdot Eh}{2{,}3 \cdot R \cdot T} \qquad \text{(Ec. III.5)}$$

donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción de oxidación-reducción, F la constante de Faraday, R la constante universal de los gases y T la temperatura.

4.3. Tratamiento gráfico y estadístico

El tratamiento gráfico de las diferentes figuras e imágenes incluidas en este trabajo han sido realizadas mediante diferentes soportes informáticos como Corel Draw versión 12, Origin Pro versión 7.5 y Statgraphics versión 5.1.

El análisis estadístico de los datos obtenidos en los diferentes muestreos y de las diversas fuentes consultadas ha sido realizado mediante los programas XLStat de Excel y SPSS 12 para Windows. Como sistema de información geográfica (SIG) se ha utilizado el programa Arciew 3.2.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS



Rio Tinto a su paso por Niebla (octubre de 2005).

1. Características hidroquímicas de los ríos Tinto y Odiel 89

2. Evolución espacial y temporal de la calidad de las aguas 141

3. Análisis de las avenidas 195

4. Evaluación de la carga contaminante 293

APARTADO IV.1. CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL.

1. Características hidroquímicas de los ríos Tinto y Odiel

En este apartado se tratan los resultados obtenidos del muestreo semanal sistemático realizado en el río Tinto en Niebla y el Odiel en Gibraleón desde febrero de 2002 a febrero de 2007. También se incluyen los resultados obtenidos en el muestreo semanal del río Tinto en Gadea, 12 km aguas arriba de la estación de Niebla, desde octubre de 2004 a febrero de 2007. No se tratan las variaciones temporales pues se dedica a su análisis el apartado IV.2 del capítulo de resultados.

1.1. Resultados analíticos

1.1.1. Concentración disuelta

Un resumen estadístico de los resultados obtenidos del muestreo semanal se expone en las tablas IV.1.1, IV.1.2 y IV.1.3. Se han analizado 201 muestras en el río Odiel en Gibraléon, 225 muestras en el río Tinto en Niebla y 110 en el río Tinto en Gadea. La situación de los tres puntos de control se puede ver en la figura III.1. Los resultados se exponen en el Anexo (Tablas A1.1 a A1.3)

En adelante se consideran elementos mayoritarios aquellos cuya concentración media es superior a 1 mg/L y minoritarios los que presentan una concentración media por debajo de ese valor. El número de observaciones de algunos elementos es muy bajo pues a menudo se encuentran por debajo del límite de detección (por ejemplo Se, Ti, V, etc.).

El río Tinto en Niebla presenta un valor medio de pH de 2,8, con valores inferiores a 3,0 la mayor parte del año (rango intercuartil 2,5-2,9); sólo se supera este valor durante fuertes avenidas (pH máximo 5,0). Presenta un elevado contenido en sólidos disueltos (conductividad eléctrica media de 2,5 mS/cm) y condiciones altamente oxidantes, con un valor medio de potencial redox (Eh) de 727 mV.

Las aguas del Tinto tienen una elevada concentración de sulfatos y metales disueltos, con valores medios de 1451 mg/L de sulfatos, 157 mg/L de Fe, 77 mg/L de Al, etc. Entre los elementos minoritarios se registran valores medios de 558 µg/L de Co, 254 µg/L de Sr, 202 µg/L de As, 175 µg/L de Ni, 158 µg/L de Pb, etc. (Tabla IV.1.1. y Fig. IV.1.1).

Tabla IV.1.1. Parámetros estadísticos de los resultados del muestreo semanal del río Tinto en Niebla. n, número de observaciones por encima del límite de detección. CV, coeficiente de variación respecto a la media.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	CV	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
Tª	ºC	181	19	19	6,6	35%	6,8	33	14	25
CE	mS/cm	225	2,5	2,4	1,3	53%	0,43	8,2	1,5	3,0
pH		225	2,8	2,7	0,51	18%	2,2	5,0	2,5	2,9
Eh	mV	180	727	742	63	9%	467	840	695	766
O_2 dis	%	23	88	90	21	24%	43	125	83	104
Turbidez	UNF	95	37	15	135	370%	0,77	1300	5,6	26
Al	mg/L	223	77	59	67	88%	1,3	508	34	94
Ca	mg/L	223	73	61	49	67%	11	286	36	91
Cu	mg/L	224	19	16	15	82%	0,24	134	8,9	23
Fe	mg/L	222	157	81	265	169%	0,20	2804	44	182
K	mg/L	207	3,9	3,2	2,8	72%	0,64	24	2,2	4,8
Mg	mg/L	224	76	66	58	77%	8,9	451	37	93
Mn	mg/L	224	7,8	6,6	6,5	83%	0,75	55	3,6	10
Na	mg/L	224	38	34	21	54%	6,7	98	21	50
Sulfatos	mg/L	224	1451	1212	1098	76%	151	7434	711	1777
Si	mg/L	169	15	12	11	70%	1,3	62	7,7	21
Zn	mg/L	224	24	18	21	88%	1,4	152	11	31
As	µg/L	177	202	38	457	227%	<L.D	3163	10	131
Ba	µg/L	213	19	16	13	69%	4,6	80	9,9	21
Be	µg/L	192	4,5	3,3	3,7	83%	<L.D	22	2,0	5,9
Cd	µg/L	224	110	89	88	80%	6,2	680	52	146
Co	µg/L	224	558	460	499	89%	45	3754	256	656
Cr	µg/L	216	18	11	19	108%	<L.D	158	6,4	23
Li	µg/L	211	137	118	103	76%	<L.D	754	57	183
Ni	µg/L	224	175	143	150	86%	16	1260	75	210
Pb	µg/L	220	158	105	173	109%	<L.D	1612	78	167
Se	µg/L	142	17	5,0	30	174%	<L.D	278	2,4	20
Sr	µg/L	219	254	216	147	58%	51	696	146	321
Ti	µg/L	46	8,0	4,7	11	139%	<L.D	73	3,9	7,3
V	µg/L	29	18	6,6	21	122%	<L.D	91	4,3	21

El grado de contaminación del río Odiel, a su paso por Gibraleón, no es tan intenso (Tabla IV.1.2). El valor medio de pH es de 3,6 y la mayor parte del año oscila entre 3,3 y 3,8 (rango intercuartil). Asimismo presenta una menor concentración de sólidos disueltos que el río Tinto (conductividad eléctrica media de 1,2 mS/cm). Al igual que en el Tinto, los valores de Eh indican condiciones muy oxidantes, aunque ligeramente menores (media de 658 mV). La concentración de sulfatos y de la mayoría de los elementos analizados es inferior a la registrada en el río Tinto, con valores medios de 712 mg/L de sulfatos, 72 mg/L de Mg, 37 mg/L de Al, 7,5 mg/L de Fe, etc. Entre los elementos minoritarios se hallan 288 µg/L de Co, 152 µg/L de Ni, 124 µg/L de Sr, 54 µg/L de Pb, etc. (Fig. IV.1.1).

Los elevados valores de coeficiente de variación en ambos ríos de las variables analizadas se deben a los cambios de concentración que ocurren a lo largo del año (que serán analizadas en el apartado IV.2.2), siendo especialmente elevados para elementos como Fe, As, Cr, Pb, Se, Ti y V. Estos elementos son los que presentan una mayor diferencia entre los valores de la media y mediana, indicando que su distribución no es estadísticamente normal.

Tabla IV.1.2. Parámetros estadísticos de los resultados del muestreo semanal del río Odiel en Gibraleón. n, número de observaciones por encima del límite de detección. CV, coeficiente de variación respecto a la media.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	CV	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
Tª	ºC	144	18	17	6,0	35%	7,5	30	13	23
CE	mS/cm	201	1,2	1,1	0,61	55%	0,24	4,4	0,73	1,5
pH		200	3,6	3,4	0,49	14%	2,7	5,1	3,3	3,8
Eh	mV	162	658	665	61	9%	456	804	632	699
O_2 dis	%	27	75	81	16	20%	44	95	62	87
Turbidez	UNF	85	12	3,5	32	909%	1,1	194	2,2	7,6
Al	mg/L	197	37	30	28	93%	0,58	176	20	49
Ca	mg/L	198	50	47	25	53%	12	161	32	66
Cu	mg/L	199	5,4	4,6	3,9	84%	0,47	36	3,3	6,4
Fe	mg/L	193	7,5	3,4	23	676%	0,31	236	1,8	6,6
K	mg/L	162	2,8	2,4	2,2	92%	0,18	22	1,6	3,2
Mg	mg/L	199	72	63	43	69%	10	287	43	96
Mn	mg/L	199	8,5	7,2	5,7	79%	0,94	33	4,6	11
Na	mg/L	198	21	19	8,5	44%	7,9	73	15	26
Sulfatos	mg/L	199	712	607	447	74%	105	3180	432	924
Si	mg/L	165	14	12	8,0	68%	2,8	42	8,6	19
Zn	mg/L	199	13	12	8,5	71%	1,3	83	7,4	16
As	µg/L	127	13	7,0	27	386%	<L.D	292	2,8	19
Ba	µg/L	179	24	23	13	56%	3,9	111	16	29
Be	µg/L	175	4,2	3,6	2,6	73%	<L.D	19	2,5	5,3
Cd	µg/L	199	51	43	36	84%	2,6	253	28	66
Co	µg/L	199	288	252	206	82%	31	1911	167	361
Cr	µg/L	152	6,3	5,3	6,3	120%	<L.D	52	2,6	8,2
Li	µg/L	163	79	73	51	70%	5,0	354	40	108
Ni	µg/L	196	152	130	116	89%	19	1020	80	195
Pb	µg/L	176	54	49	39	80%	<L.D	267	25	75
Se	µg/L	131	11	6,3	13	206%	<L.D	84	3,7	10
Sr	µg/L	198	124	117	53	45%	34	484	89	155
Ti	µg/L	26	4,4	4,1	1,9	46%	<L.D	12	3,7	4,5
V	µg/L	26	7,9	5,3	5,0	95%	<L.D	20	3,8	12

Comparando los resultados del río Tinto en Gadea (Tabla IV.1.3.) respecto a los de Niebla, se observa un pH ligeramente más bajo (2,6), mientras que los valores medios de conductividad eléctrica (CE) y potencial redox son superiores (2,9 mS/cm y 761 mV, respectivamente). Entre

ambos puntos se aprecia un cambio en las características hidroquímicas, con valores superiores en Gadea de Fe (279 mg/L), sulfatos (2005 mg/L), Cu (26 mg/L), Co (747 µg/L), etc. Por otro lado la concentración media de Ca, Na, K y Sr es superior en Niebla (Tablas IV.1.1 y IV.1.3).

Tabla IV.1.3. Parámetros estadísticos de los resultados del muestreo del río Tinto en Gadea (periodo 2004-2007). n, número de observaciones por encima del límite de detección. CV, coeficiente de variación respecto a la media.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	CV	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
Tª	ºC	108	18	18	5,9	33%	7,3	32	13	22
CE	mS/cm	110	2,9	2,8	1,4	49%	0,57	8,1	1,8	3,6
pH		110	2,6	2,7	0,25	10%	2,2	3,7	2,5	2,7
Eh	mV	109	761	770	53	7%	565	891	736	792
O_2 dis	%	15	90	86	17	19%	60	135	81	95
Turbidez	UNF	21	517	36	2133	413%	3,3	9825	18	68
Al	mg/L	104	101	88	76	75%	12	483	54	127
Ca	mg/L	104	51	46	30	60%	16	197	29	63
Cu	mg/L	104	26	23	20	76%	1,6	139	13	33
Fe	mg/L	104	279	204	239	86%	2,1	1280	102	380
K	mg/L	73	2,0	1,7	1,1	56%	0,17	6,8	1,2	2,4
Mg	mg/L	104	95	91	70	73%	14	451	47	120
Mn	mg/L	103	10	9,2	8,3	81%	1,1	57	5,4	13
Na	mg/L	104	31	28	18	58%	6,9	105	18	39
Sulfatos	mg/L	104	2005	1652	1508	75%	231	9474	971	2796
Si	mg/L	101	15	13	10	66%	2,2	69	8,7	17
Zn	mg/L	104	26	24	21	81%	2,7	144	12	34
As	µg/L	79	396	171	585	148%	<L.D	2845	60	459
Ba	µg/L	99	21	15	17	82%	4,3	107	12	25
Be	µg/L	74	7,1	6,5	3,8	53%	<L.D	24	5,2	8,1
Cd	µg/L	104	131	122	105	80%	12	687	61	179
Co	µg/L	104	748	683	588	79%	77	4036	363	955
Cr	µg/L	101	31	24	26	84%	<L.D	163	14	39
Li	µg/L	101	185	161	132	71%	25	792	95	235
Ni	µg/L	104	256	222	205	80%	23	1431	121	356
Pb	µg/L	103	236	167	245	104%	31	1879	102	275
Se	µg/L	55	53	55	44	83%	<L.D	239	25	68
Sr	µg/L	104	170	147	133	78%	50	828	86	193
Ti	µg/L	39	12	5,2	14	121%	<L.D	56	4,5	9,4
V	µg/L	32	34	15,5	37	108%	<L.D	152	6,0	59

La figura IV.1.1 muestra en forma de diagramas de caja (conocidos como box and whiskers) la concentración de la mayoría de los elementos analizados en el río Tinto en Niebla y el Odiel en Gibraleón. La longitud de la caja (box) representa el rango intercuartil (percentiles 25 a 75), mientras que la línea horizontal interior indica la mediana. Las líneas exteriores a la

caja unen los valores mínimo y máximo, excluyendo los casos extremos (*) y outliers (º). Los casos extremos son aquellos cuyo valor supera 3 veces el rango intercuartil, mientras que se consideran outliers aquellos datos que se sitúan entre 1,5 y 3 veces dicho rango.

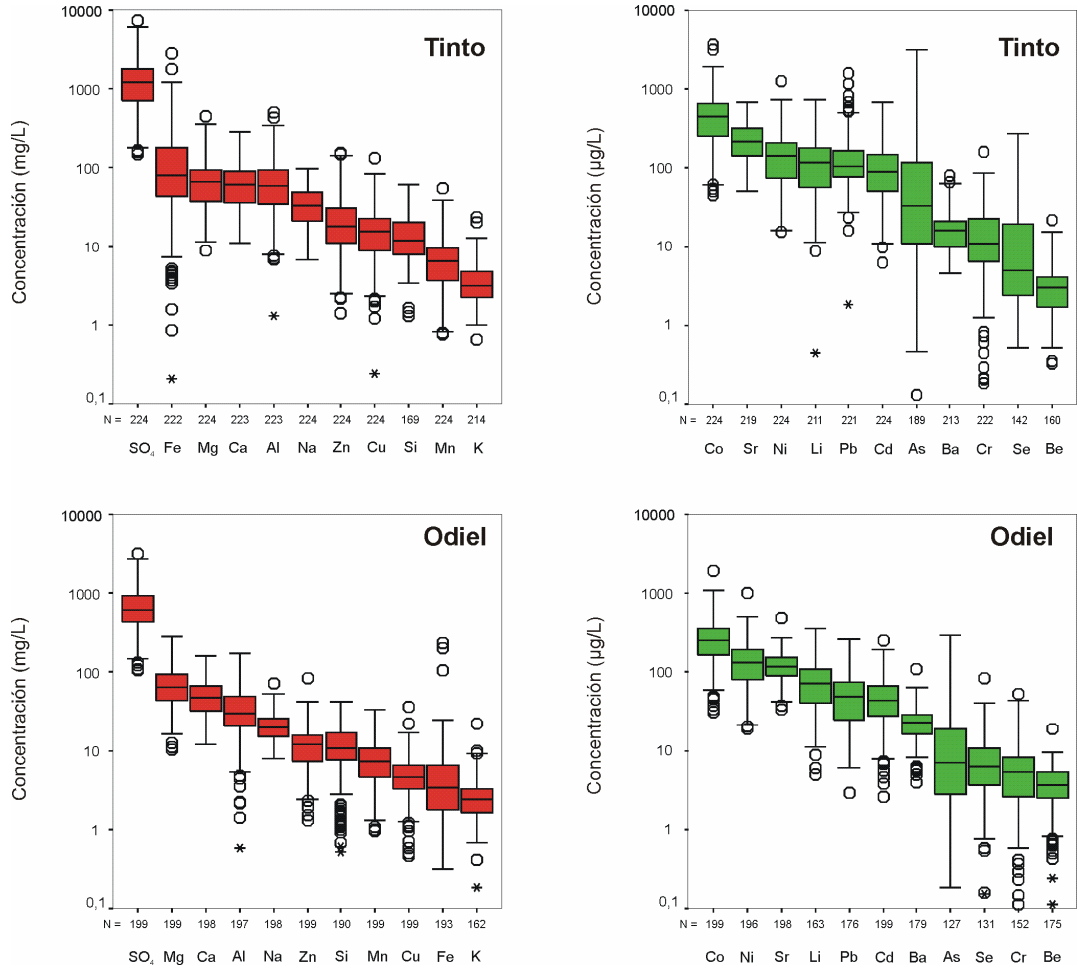


Figura IV.1.1. Diagramas de caja de la concentración de los elementos mayoritarios (color rojo) y minoritarios (color verde) en el río Tinto en Niebla y el Odiel en Gibraleón.

Al igual que en otros ríos afectados por drenaje ácido de minas, los mayores valores de concentración corresponden, de una forma destacada, a los sulfatos (mediana de 1212 mg/L en el Tinto y 607 mg/L en el Odiel). La diferencia más llamativa entre ambos ríos se encuentra en el desigual contenido en Fe. Mientras que en el Tinto es el metal de mayor concentración (mediana de 81 mg/L), en el Odiel su concentración es muy inferior (mediana de 3,4 mg/L) y se sitúa por detrás de los valores alcanzados por Al, Mg, Ca, Na, Zn Mn, Si y Cu (Fig. IV.1.1). Por otro lado, la concentración de Cu en el río Tinto es mayor que la de Si y Mn, mientras que en el Odiel es menor que la de estos elementos.

Entre los elementos minoritarios el Co es que el alcanza una mayor concentración. En el río Odiel el Ni es el segundo elemento más abundante, mientras que en el Tinto es el tercero después del Sr. También destaca que la concentración de As y Cr en el río Odiel es bastante más baja que en el Tinto. La abundancia relativa entre los elementos mayoritarios y los minoritarios en ambos ríos se puede apreciar en la figura IV.1.2.

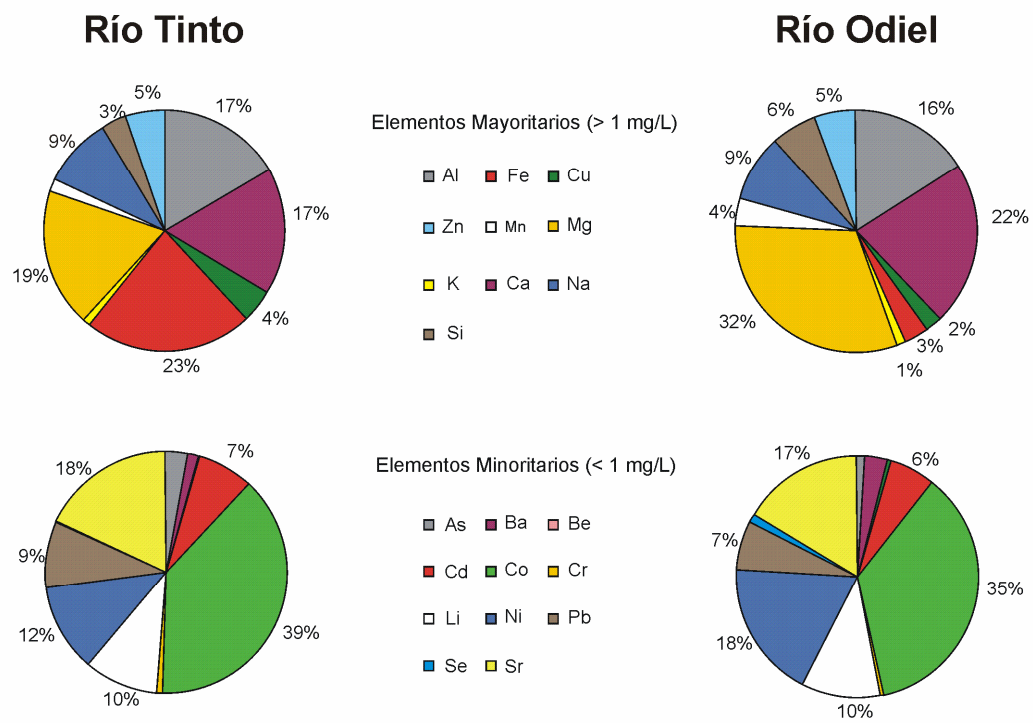


Figura IV.1.2. Diagrama circular mostrando la abundancia relativa de los elementos mayoritarios y minoritarios en los ríos Tinto y Odiel (calculado a partir de la mediana).

A efectos comparativos si dividimos los valores de la mediana de cada elemento en el río Tinto por su equivalente en el Odiel (Tabla IV.1.4), se observa que la concentración en el río Tinto es aproximadamente el doble en sulfatos, Al, Na, Cd, Co, Cr, Pb y Sr, y algo menor respecto a Ca, K, Zn y Li (entre 1,3 y 1,6 veces). Las mayores diferencias se observan respecto a Fe y As, siendo 24 y 5 veces superiores, respectivamente, las concentraciones registradas en el río Tinto, aunque si consideramos los valores medios la concentración de As es 16 veces más elevada (Tabla IV.1.4). Por el contrario, las concentraciones de Ba y Se son superiores en el río Odiel. Los valores de Mg, Mn, Si, Be, Ni y Ti son similares en ambos ríos. En la figura IV.1.2 se comprueba que la proporción de estos últimos elementos en el río Odiel es mucho mayor que en el Tinto. Por ejemplo, el Ni supone el 18% de los elementos minoritarios en el río Odiel y el 12% en el Tinto, el Mg el 32% de los mayoritarios en el Odiel y el 19% en el Tinto. Destaca asimismo que el Fe supone el 23% de los metales en el Tinto y sólo el 3% en el Odiel.

Tabla IV.1.4. Relación entre los valores medios y medianas de las concentraciones de elementos en el río Tinto divididos por sus equivalentes en el Odiel.

	Media	Mediana		Media	Mediana
Elementos mayoritarios (mg/L)			*Elementos minoritarios (µg/L)*		
Al	2,1	2,0	As	16	5,3
Ca	1,5	1,3	Ba	0,8	0,7
Cu	3,4	3,4	Be	1,1	0,9
Fe	21	24	Cd	2,2	2,1
K	1,4	1,3	Co	1,9	1,8
Mg	1,0	1,1	Cr	2,8	2,1
Mn	0,9	0,9	Li	1,7	1,6
Na	1,8	1,8	Ni	1,1	1,1
Sulfatos	2,0	2,0	Pb	2,9	2,2
Si	1,1	1,0	Se	1,6	0,8
Zn	1,9	1,5	Sr	2,1	1,8
			Ti	1,8	1,1
			V	2,2	1,2

1.1.2. Concentración Total

Desde junio de 2006 a febrero de 2007 se determinó semanalmente, además de la concentración disuelta, la concentración total (fase disuelta más fase particulada) de los distintos elementos en el río Tinto en Niebla y Odiel en Gibraleón. Se tomaron un total de 24 muestras en el río Tinto y 22 en el Odiel a las que se les realizó una digestión ácida según el método descrito en el apartado III.2.2. Las tablas IV.1.5 y IV.1.6 muestran un resumen estadístico de los valores obtenidos de concentración total en los ríos Tinto y Odiel. En el caso del río Odiel no existen datos disponibles de concentración de K, Li, Se, Ti y V. En el Tinto, además de los anteriores elementos no se dispone información de la concentración total de Be. Los resultados analíticos completos están recogidos en el Anexo (Tablas A1.4 y A1.5)

La distribución relativa de cada elemento entre la fase disuelta y la fase particulada se puede observar en la tabla IV.1.7, donde se muestra un resumen estadístico de la misma. Debido a imprecisiones analíticas algunos valores de la concentración disuelta superan ligeramente a los de la concentración total.

Tabla IV.1.5. Concentración total de los distintos elementos en el río Tinto. L.D: límite de detección del equipo. C.V: coeficiente de variación respecto a la media.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	C.V (%)	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
Al	Elementos Mayoritarios (mg/L)	25	99	53	143	144%	7,5	725	25	129
Ca		25	62	46	38	62%	18	140	30	94
Cu		25	34	15	74	220%	2,1	382	7,1	30
Fe		24	216	102	232	108%	3,6	824	38	392
Mg		25	65	53	49	75%	11	171	27	98
Mn		24	7,0	4,8	5,8	83%	0,90	19	2,7	12
Na		25	42	27	56	135%	12	304	21	46
Si		23	12	8,0	7,7	67%	3,9	27	6,5	13
Sulfatos		24	1391	961	1246	90%	176	4261	446	2114
Zn		23	18	14	15	81%	2,2	50	6,4	27
As	Elementos Minoritarios (µg/L)	16	633	233	851	134%	<L.D	3223	46	1182
Ba		24	20	15	11	58%	7,6	50	13	19
Cd		25	121	72	182	150%	9,7	931	33	138
Co		25	562	439	494	88%	46	1676	195	860
Cr		25	26	12	24	92%	3,2	81	8,7	47
Ni		24	180	118	152	85%	21	516	66	314
Pb		17	484	225	526	109%	26	1805	150	862
Sr		23	178	163	96	54%	55	378	105	233

Tabla IV.1.6. Concentración total de los distintos elementos en el río Odiel. L.D: límite de detección del equipo. C.V: coeficiente de variación respecto a la media.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	CV (%)	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
Al	Elementos Mayoritarios (mg/L)	22	27	24	34	125%	3,5	170	9,0	30
Ca		22	43	33	29	67%	15	138	21	63
Cu		22	3,3	2,9	4,4	131%	0,53	22	1,4	3,4
Fe		22	13	2,7	44	337%	1,4	208	2,3	4,5
Mg		20	54	43	62	115%	11	298	20	65
Mn		22	5,9	4,3	6,9	116%	1,1	34	1,8	8,1
Na		22	24	17	13	54%	12	55	15	36
Si		22	14	8,8	8,3	61%	6,9	31	7,8	23
Sulfatos		22	563	458	675	120%	107	3387	195	710
Zn		22	11	8,2	18	166%	1,6	90	3,4	11
As	Elementos Minoritarios (µg/L)	10	49	19	98	200%	<L.D	326	11	26
Ba		22	31	29	11	35%	18	60	22	40
Be		22	4,5	4,2	2,5	55%	<L.D	15	3,1	5,1
Cd		22	34	26	51	149%	3,2	253	10	38
Co		22	255	164	431	169%	33	2135	68,1	279
Cr		22	6,3	4,0	11	166%	<L.D	53	2,9	5,2
Ni		22	121	80	198	163%	20	978	32	141
Pb		9,0	63	69	30	47%	8,8	99	41	86
Sr		22	111	85	64	58%	50	258	59	174

Tabla IV.1.7. Distribución de elementos entre las fases disuelta y total (% de la fase disuelta sobre la total) desde jun-06 a feb-07 en los ríos Tinto y Odiel. n: número de observaciones por encima del límite de detección. C.V: coeficiente de variación respecto a la media. Los elementos están ordenados en función de la mediana.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	C.V	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
					Río Tinto					
As	85-95%	9	74%	85%	32%	44%	8,1%	98%	77%	96%
Ba	85-95%	23	87%	89%	8%	9%	68%	103%	84%	91%
Pb	85-95%	16	82%	94%	28%	34%	11%	104%	83%	100%
Fe	> 95%	23	90%	97%	20%	22%	27%	104%	95%	100%
Cr	> 95%	21	88%	97%	20%	22%	29%	102%	84%	99%
Na	> 95%	24	96%	97%	4,9%	5,1%	80%	104%	93%	99%
Mn	> 95%	23	96%	98%	6,0%	6,3%	85%	105%	91%	100%
Mg	> 95%	24	98%	99%	5,1%	5,1%	86%	105%	96%	102%
Cd	> 95%	24	96%	99%	17%	18%	16%	105%	98%	101%
Al	> 95%	24	95%	99%	17%	18%	17%	105%	97%	101%
Ni	> 95%	23	100%	99%	4,0%	4,0%	93%	105%	98%	104%
Cu	> 95%	24	96%	100%	19%	20%	8,1%	105%	97%	103%
Sulfatos	> 95%	23	100%	100%	2,6%	2,6%	95%	104%	98%	102%
Sr	> 95%	23	100%	100%	3,1%	3,1%	93%	105%	99%	102%
Zn	> 95%	23	100%	100%	2,8%	2,8%	92%	104%	100%	101%
Ca	> 95%	23	97%	101%	8,6%	8,9%	71%	105%	94%	103%
Si	> 95%	23	98%	101%	9,0%	9,1%	71%	105%	100%	103%
Co	> 95%	24	100%	101%	4,9%	4,9%	85%	105%	99%	102%
					Río Odiel					
Cr	<85%	9	69%	68%	25%	37%	17%	103%	64%	84%
Fe	85-95%	22	77%	87%	24%	32%	23%	96%	70%	94%
Na	85-95%	22	89%	88%	6,3%	7,1%	79%	98%	83%	94%
Al	85-95%	22	87%	94%	21%	24%	30%	99%	93%	97%
As	> 95%	5	86%	95%	20%	23%	52%	100%	89%	95%
Ba	> 95%	22	91%	95%	10%	11%	64%	101%	87%	97%
Pb	> 95%	8	96%	96%	2,5%	2,6%	91%	98%	94%	97%
Mn	> 95%	21	97%	97%	5,7%	5,9%	84%	105%	94%	102%
Cd	> 95%	22	97%	98%	6,6%	6,8%	81%	105%	94%	103%
Mg	> 95%	20	98%	98%	3,0%	3,1%	94%	105%	96%	99%
Be	> 95%	20	97%	99%	4,6%	4,7%	87%	102%	96%	100%
Sulfatos	> 95%	22	97%	99%	4,4%	4,5%	87%	105%	95%	100%
Ni	> 95%	22	98%	99%	2,1%	2,1%	90%	100%	98%	99%
Ca	> 95%	22	98%	99%	3,1%	3,2%	94%	103%	94%	101%
Sr	> 95%	22	99%	99%	3,8%	3,9%	90%	105%	98%	102%
Si	> 95%	22	97%	101%	10%	10%	68%	103%	98%	102%
Co	> 95%	22	99%	101%	5,0%	5,1%	88%	105%	96%	102%
Cu	> 95%	22	99%	102%	6,3%	6,4%	80%	105%	99%	103%
Zn	> 95%	22	100%	102%	4,0%	4,0%	92%	105%	97%	103%

En el río Tinto casi la totalidad de los elementos se encuentran principalmente en la fase disuelta (valores de concentración en la fase disuelta divididos por la concentración total superiores al 95%). Sólo As, Ba y Pb poseen valores de la mediana inferiores, comprendidos entre el 85 y el 95% (Tabla IV.1.7). En el Odiel, también la mayoría de los elementos está en

forma disuelta. Tan sólo Cr, Al, Fe y Na presentan valores inferiores al 95%. En el Odiel, As, Ba y Pb presentan valores ligeramente superiores a los registrados en el Tinto, aunque en el caso de As y Pb sólo existen 5 y 8 observaciones por encima del límite de detección, respectivamente.

En resumen, los principales elementos transportados por los ríos Tinto y Odiel se encuentran en la fase disuelta. Sin embargo, durante este periodo no se han tomado muestras durante épocas de crecidas, cuando aumenta el material en suspensión transportado hacia el estuario (Achterberg et al., 2003). El transporte de metales en la fase particulada durante estos eventos de crecidas se trata en los apartados IV.3 y IV.4.

1.1.3. Discusión de los resultados analíticos

Plumlee (1993) clasifica las aguas que drenan depósitos minerales en diferentes categorías, dependiendo del valor de pH y la concentración disuelta de la suma de metales base derivados de la oxidación de sulfuros (Cu, Zn, Cd, Co, Ni y Pb), lo que permite diferenciar distintos tipos de control geológico en la composición química del agua. Esta representación se conoce como diagrama de Ficklin.

La figura IV.1.3 muestra el diagrama Ficklin de los resultados del muestreo semanal en los ríos Tinto y Odiel comparándolos con datos de Iron Mountain en California (Alpers y Nordstrom, 1999) y muestras tomadas en el Distrito Minero de Riotinto (Hubbard, 2007 y datos propios del muestreo en la cuenca del río Tinto).

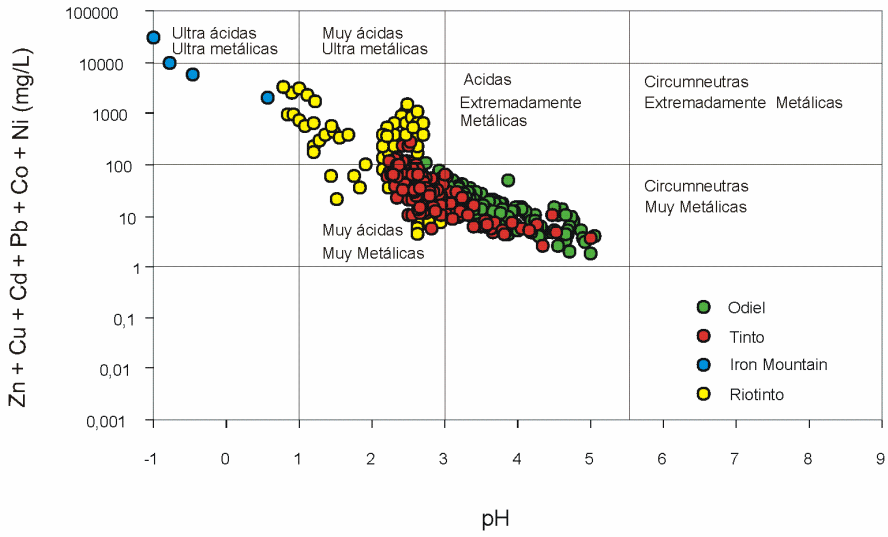


Figura IV.1.3. Diagrama Ficklin de las muestras analizadas en los ríos Tinto y Odiel, Iron Mountain (Alpers y Nordstrom, 1999) y distrito minero de Riotinto (Hubbard, 2007 y muestreos realizados en este trabajo).

Las muestras pertenecientes al río Tinto se caracterizan por ser en su mayor parte muy ácidas-muy metálicas, mientras que las del río Odiel son ácidas-muy metálicas, principalmente. Las muestras del Distrito Minero de Riotinto y de Iron Mountain tienen una mayor acidez y contenido metálico, estas últimas poseen los valores más extremos de contaminación por AMD documentados hasta la fecha. También se puede comprobar que para valores de pH entre 3 y 5, las muestras del Odiel tienen una concentración de metales base ligeramente superior.

Las aguas naturales adquieren sus características hidroquímicas principalmente a partir de los procesos de meteorización de los minerales que componen los materiales por los que discurre (Stumm y Morgan, 1996). Es evidente que el agua de los ríos Tinto y Odiel sufre un fuerte aporte de acidez y elementos asociados a los procesos de oxidación de sulfuros explotados en la parte alta de sus cuencas, de forma que el agua se enriquece en sulfatos, As, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, etc. La acidez de los lixiviados generados por AMD provoca el ataque y la disolución de los minerales que acompañan a los sulfuros, aportando al agua elementos como Al, Ca, Li, Mg, Mn, Na, Si, Sr, etc.

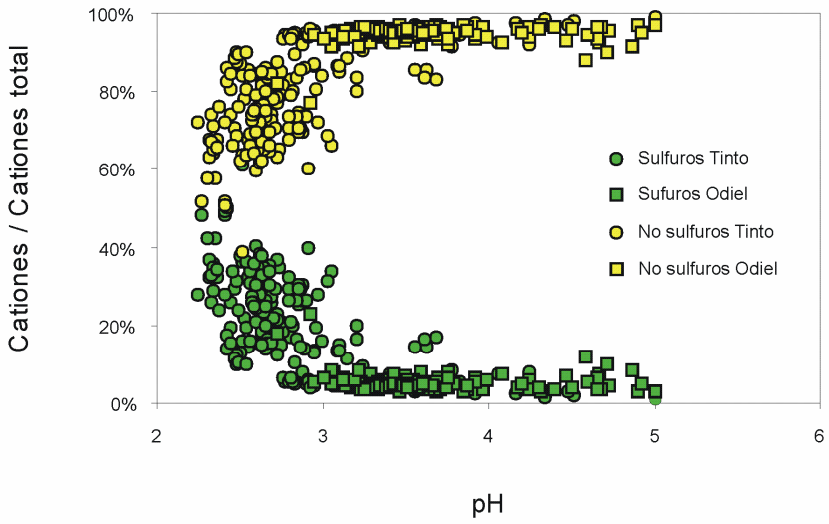


Figura IV.1.4. Porcentaje (en moles) de cationes asociados a sulfuros (As, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn) y aquellos procedentes de otros minerales (Al, Ca, Mg, Mn, Na, Si, K, etc.) en el agua de los ríos Tinto y Odiel.

Como se observa en la figura IV.1.4, a pH mayor de 3 el contenido en elementos no asociados a los sulfuros supone más del 80% (en moles) del total de cationes en el agua de ambos ríos. Por debajo de pH 3 los elementos asociados a los sulfuros alcanzan valores cercanos al 50% del total de cationes en el río Tinto. Se aprecia como a pH 3 existe una brusca disminución de los elementos asociados a sulfuros debido a la precipitación de Fe, junto con el que pueden coprecipitar otros elementos.

La proporción de Fe en el río Tinto aumenta con el incremento de la mineralización del agua (Fig. IV.1.5). Sin embargo, en el Odiel permanece aproximadamente constante y sólo se producen valores más elevados en dos situaciones. 1) cuando el agua posee un baja mineralización, pues el Fe se encuentra mayoritariamente como Fe(II) y permanece en disolución (lo que se discutirá más ampliamente en el apartado 1.4 de este capítulo) y 2) durante el otoño, cuando se produce el lavado de sales evaporíticas precipitadas en el verano, llegando a alcanzar proporciones incluso superiores al 20% (Fig. IV.1.5), este aspecto se tratará en el apartado IV.2.2.

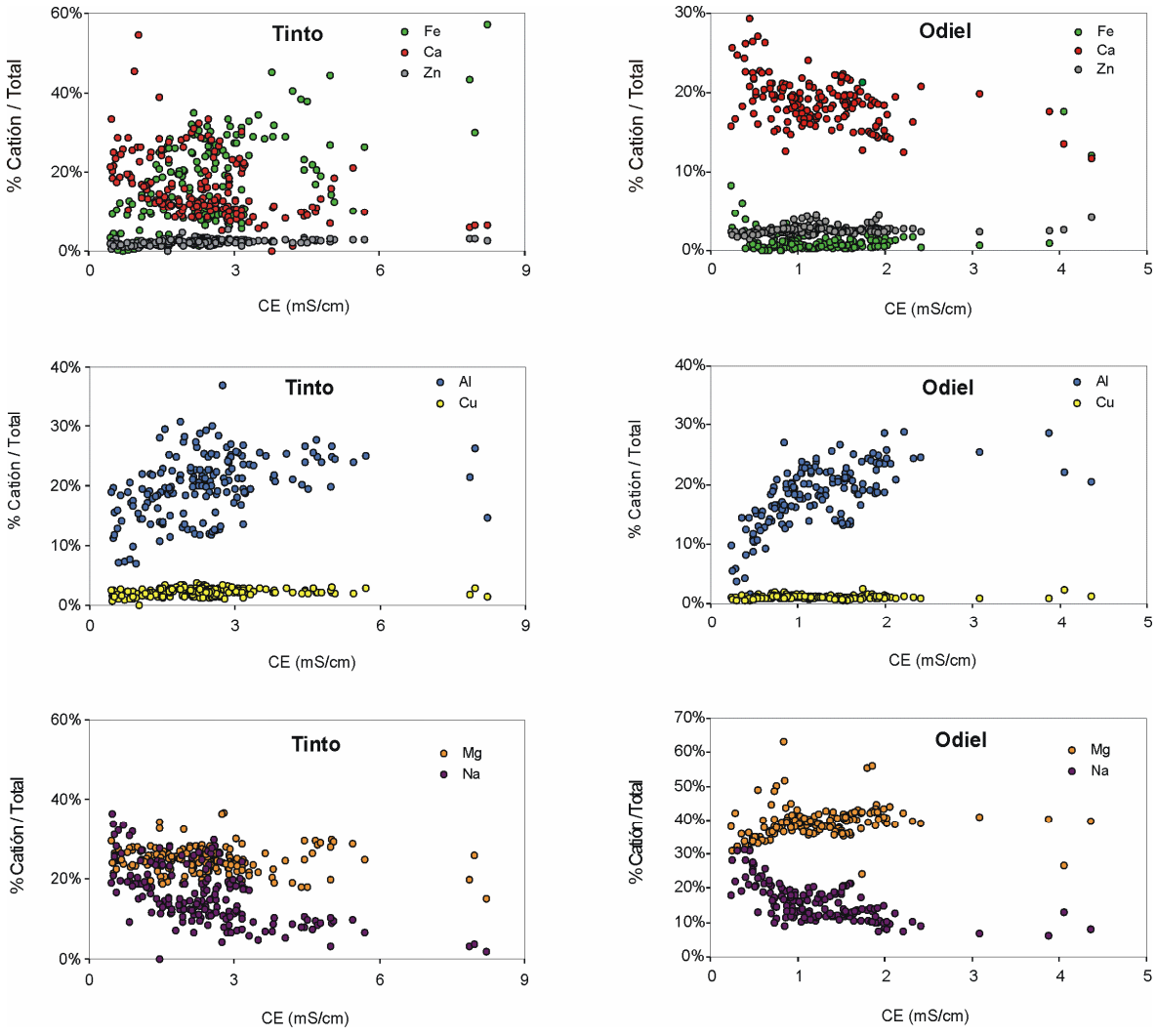


Figura IV.1.5. Abundancia relativa (en moles) respecto a la salinidad del agua (expresada mediante la CE) de los principales cationes asociados a los procesos de oxidación de sulfuros y los procesos de hidrólisis de silicatos y carbonatos (Al, Ca, Mg, Na) en los ríos Tinto y Odiel.

La proporción de Cu y Zn en ambos ríos apenas varía con el incremento de la mineralización del agua mientras que la abundancia relativa de Ca y Na disminuye (Fig. IV.1.5). En el río Odiel, el Al es el catión cuya proporción se incrementa más con el aumento de la conductividad eléctrica y, en menor media, el Mg. En el Tinto, el aumento en la proporción de Al no es tan importante y el porcentaje de Mg apenas varía (Fig. IV.1.5).

Los sulfatos son un buen indicador del grado de contaminación por AMD. En aguas ácidas, se puede considerar que los sulfatos poseen un comportamiento conservativo, dado que las reacciones químicas que provocan la detracción de sulfatos del agua son casi despreciables en comparación con los procesos de dilución (Nordstrom y Ball, 1986).

En las cuencas de los ríos Tinto y Odiel los arroyos naturales no afectados por AMD tienen un bajo contenido en sulfatos (media de 31 mg/L; Sarmiento et al., 2005), debido a la inexistencia de otros posibles aportes, como yeso o anhidrita. Considerando que la concentración de sulfatos en el río Tinto es el doble que en el Odiel, se puede deducir que el río Tinto recibe, en relación a su caudal, un aporte de lixiviados ácidos 2 veces superior al del Odiel. Además de sulfatos, muchos elementos (Al, Cd, Co, Cr y Pb) tienen el doble de concentración en el Tinto que el Odiel, debido a este mayor aporte de contaminantes.

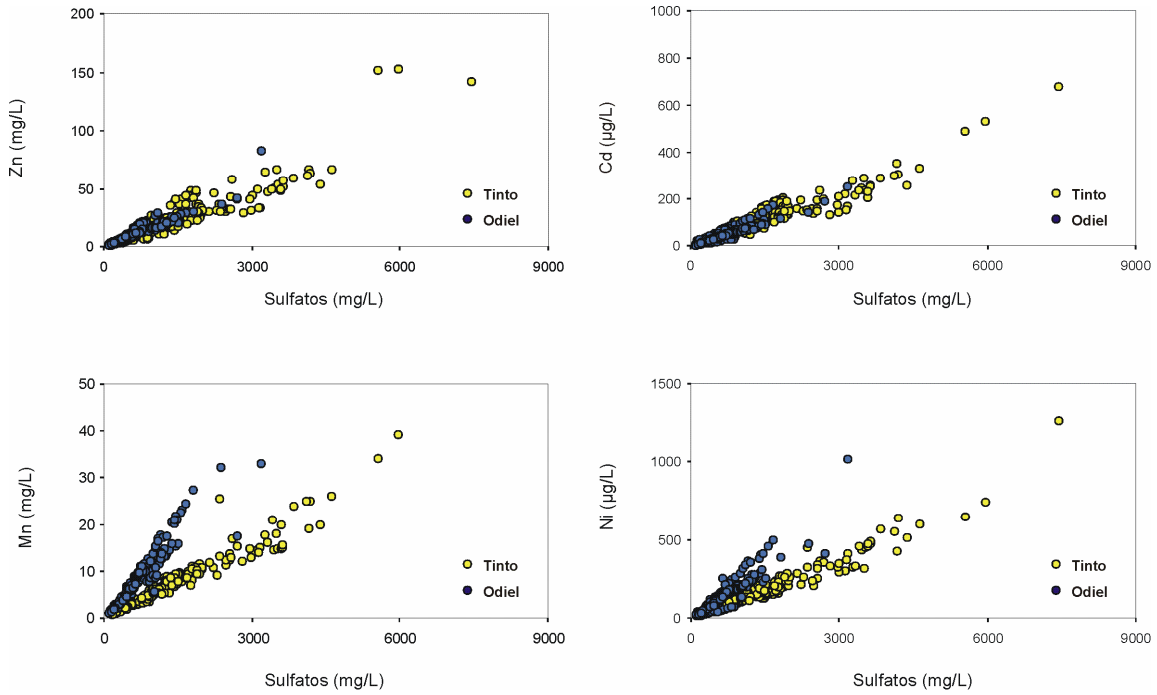


Figura. IV.1.6. Relación entre concentración de sulfatos versus concentración de Zn, Cd, Mn y Ni en los ríos Tinto y Odiel.

Por otro lado la concentración de Be, Mg, Ni, Mn, Si y Ti es similar en ambos ríos, o lo que es lo mismo, su proporción en el Odiel es muy superior a la del Tinto (Tabla IV.1.4 y Fig. IV.1.2). La mayor proporción en el Odiel de estos elementos parece estar relacionada con factores litológicos, por la mayor abundancia de mineralizaciones hidrotermales de Ni y Mn en la cuenca del río Odiel (Sáez et al., 1999; Cánovas et al., 2005). También está de acuerdo con esta hipótesis la mayor concentración de metales base del río Odiel que se observa en el diagrama de Ficklin, para un valor determinado de pH (Fig. IV.1.3).

Esto queda claramente reflejado en la figura IV.1.6, donde se representa la relación existente entre la concentración de sulfatos en ambos ríos respecto a la de Cd, Zn, Ni y Mn. Para un determinado valor de sulfatos se alcanzan concentraciones similares de Cd y Zn en ambos ríos. Sin embargo, es diferente para Ni y Mn, registrándose concentraciones muy superiores en el Odiel.

Por otro lado, la concentración y proporción de Fe y As es mucho mayor en el Tinto. Como se ha indicado anteriormente, como resultado de la oxidación de los sulfuros se liberan al medio acidez, sulfatos y Fe(II). Según la estequiometría de la reacción I.1, durante la oxidación de un mol de pirita, son liberados al medio un mol de Fe(II) y 2 moles de sulfatos. Cuando estos lixiviados se mezclan con aguas naturales de pH neutro se produce la precipitación de fases minerales de Fe, provocando una disminución de la relación Fe/SO_4. Esta relación molar Fe/SO_4 de 0,5 (equivalente a una relación másica de 0,29) supone un valor de referencia, que permite evaluar el grado de evolución de las aguas afectadas por drenaje ácido de mina y los procesos de atenuación natural que ha sufrido.

Las figuras IV.1.7 A y B muestran la relación entre Fe y sulfatos de las muestras analizadas en los ríos Tinto y Odiel. Las aguas del río Tinto se aproximan más a los valores teóricos de los lixiviados resultantes de la oxidación de sulfuros, indicando que han sufrido de forma menos intensa los procesos de atenuación natural por la precipitación de minerales de Fe.

Dos de las muestras analizadas en el río Tinto presentan una relación másica $Fe/SO_4 > 0,29$ (Fig. IV.1.7 A y C). Estas muestras coinciden con las primeras precipitaciones registradas tras el estiaje en octubre de 2003, y suponen los mayores valores de concentración de Fe en todo el periodo de estudio (2804 y 1821 mg/L). Hubbard (2007) identifica relaciones Fe/SO_4 mayores de 0,29 en los lixiviados de Zarandas del distrito minero de Riotinto y lo atribuye a la disolución preferencial de Fe en los minerales secundarios, principalmente goethita y hematites, que drenan los lixiviados fuertemente ácidos de Zarandas-Naya. Aunque goethita y hematites forman parte de los precipitados que cubren el cauce del río Tinto desde la zona minera hasta su desembocadura en el estuario (Hudson-Edwards et al., 1999; Fernández-

Remolar et al., 2005), los valores de pH de estas muestras (entre 2,4 y 2,5) son sensiblemente superiores a los registrados por los lixiviados de Zarandas (de 1,2 a 1,5).

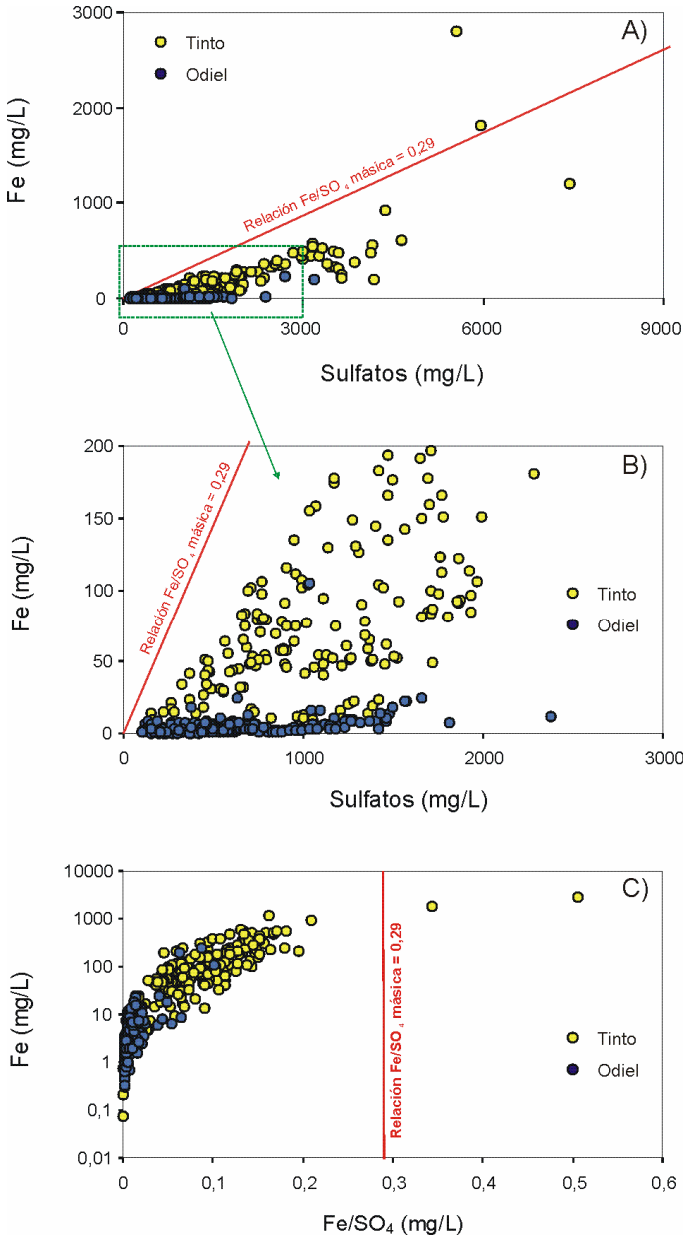


Figura IV.1.7. Relación entre Fe y sulfatos (A y B) y Fe/SO_4 y Fe (C).

Otra hipótesis más probable es que el enriquecimiento en Fe de esas dos muestras se deba al lavado de las sales solubles depositadas en el cauce del río durante el estiaje. Estas sales tienen una composición muy variable, dependiendo del pH y la composición química del agua de la cual se forman. Sin embargo, los diferentes trabajos que han estudiado la composición química de estas sales en el río Tinto (Buckby et al, 2003; Cánovas et al., 2008) han aportado valores medios de relación Fe/SO_4 inferiores a 0,29.

En la figura IV.1.7 (B) se puede observar como las muestras pertenecientes al río Odiel, incluso aquellas con un elevado contenido en sulfatos, poseen una baja concentración de Fe. Esto indica una intensa precipitación de fases minerales de Fe por los procesos de neutralización al mezclarse con aguas naturales no afectadas por AMD o por el consumo de acidez cuando se produce la hidrólisis de los minerales que entran en contacto con los lixiviados mineros. Existen algunas muestras con una mayor relación de Fe/SO_4, correspondientes a los máximos valores de concentración de Fe (Fig. IV.1.7C), que se producen durante el lavado de sales evaporíticas a principios del otoño.

La solubilidad de la mayoría de los metales en el agua está influenciada por las condiciones de pH, son solubles bajo condiciones ácidas y cuando los valores de pH aumentan tienden a precipitar como hidróxidos, oxihidróxidos o hidroxisulfatos, principalmente de Fe y Al (Berger et al., 2000). Además su tendencia a adsorberse sobre las fases particuladas disminuye a pH ácidos, favoreciendo su paso a la fase disuelta. Las figuras IV.1.8 y IV.1.9 muestran la relación entre la concentración de los principales metales y metaloides y el pH para los ríos Tinto y Odiel, respectivamente.

Para el río Tinto la mayoría de los elementos tienen una distribución parecida, con valores del coeficiente de determinación (R^2) entre el pH y la concentración de 0,57 a 0,76. Esta correlación es mucho peor para As y Pb (Fig. IV.1.8), lo que indica un comportamiento diferente de estos elementos, con otros factores que intervienen en su concentración. En el Odiel se observa incluso que la concentración de As parece aumentar a valores superiores a 4 (Fig. IV.1.9).

En los gráficos del río Odiel también se identifica el mismo grupo de elementos cuya concentración disminuye con el pH, oscilando los coeficientes de determinación entre 0,53 y 0,76, (Fig. IV.1.9). A diferencia del río Tinto, en el Odiel, el Pb sigue la tendencia general, con una buena correlación con el pH. (Fig. IV.1.9). Por el contrario, el Cr no presenta una buena correlación con esta variable. Tampoco existe una buena relación entre pH y la concentración de Fe (Fig. IV.1.9), por la baja concentración de este elemento debido a los valores superiores de pH en el Odiel (el 75% de las muestras en el Odiel poseen un pH > 3,3).

A valores de pH próximos a 3 y a 4,5 se produce la precipitación de Fe y Al, respectivamente (e.g. Nordstrom, 1982; Nordstrom y Alpers, 1999a). Al producirse estos precipitados se retienen por adsorción y/o coprecipitación numerosos metales y metaloides como As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, V, Zn, etc (e.g. Nordstrom, 1982; Dzombak y Morel, 1990; Webster, 1998; Smith, 1999; Sánchez-España et al., 2006b) y, por tanto, constituyen un sumidero natural de metales tóxicos.

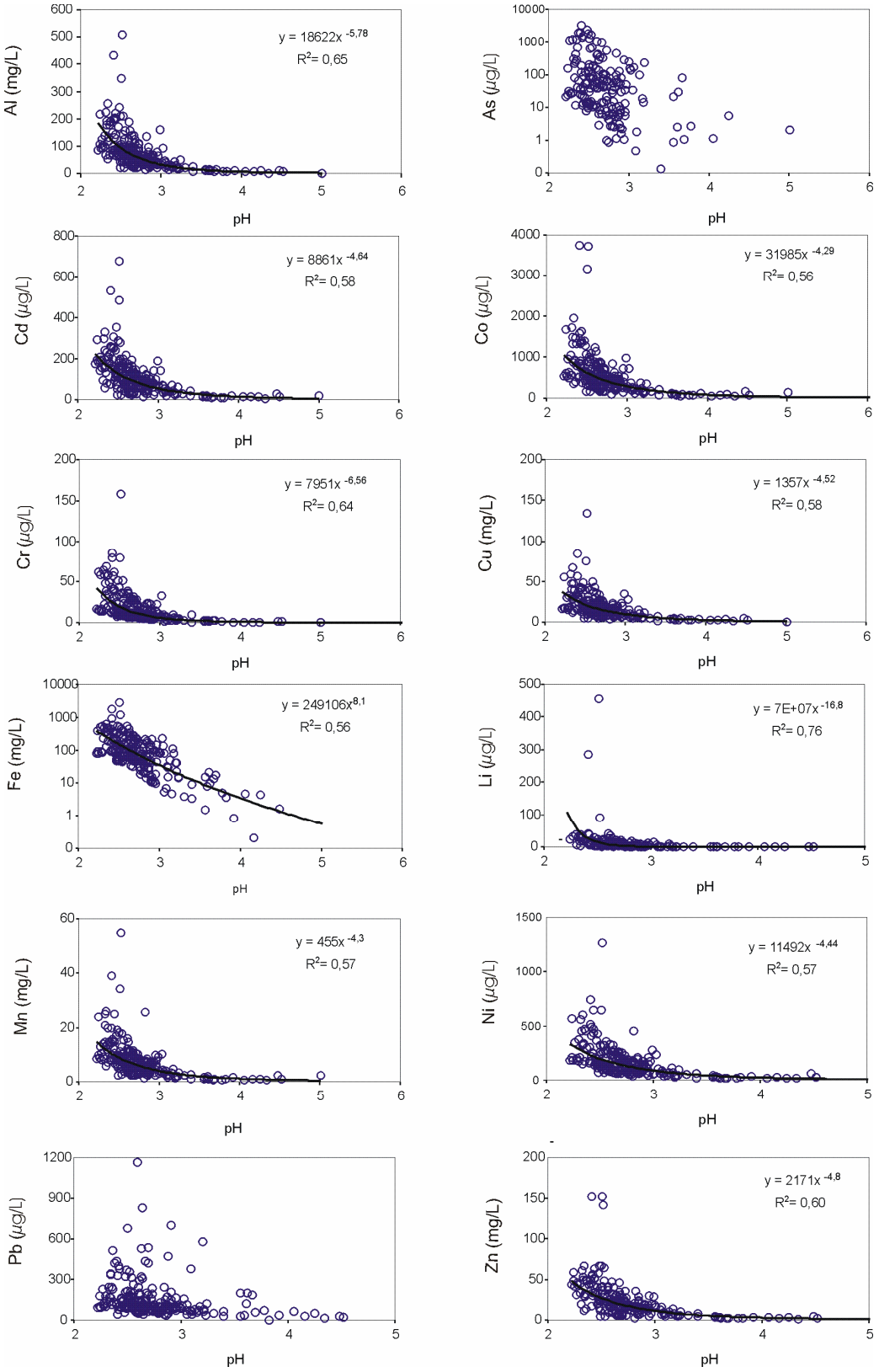


Figura IV.1.8. Relación entre el pH y la concentración de los principales metales y metaloides en el río Tinto.

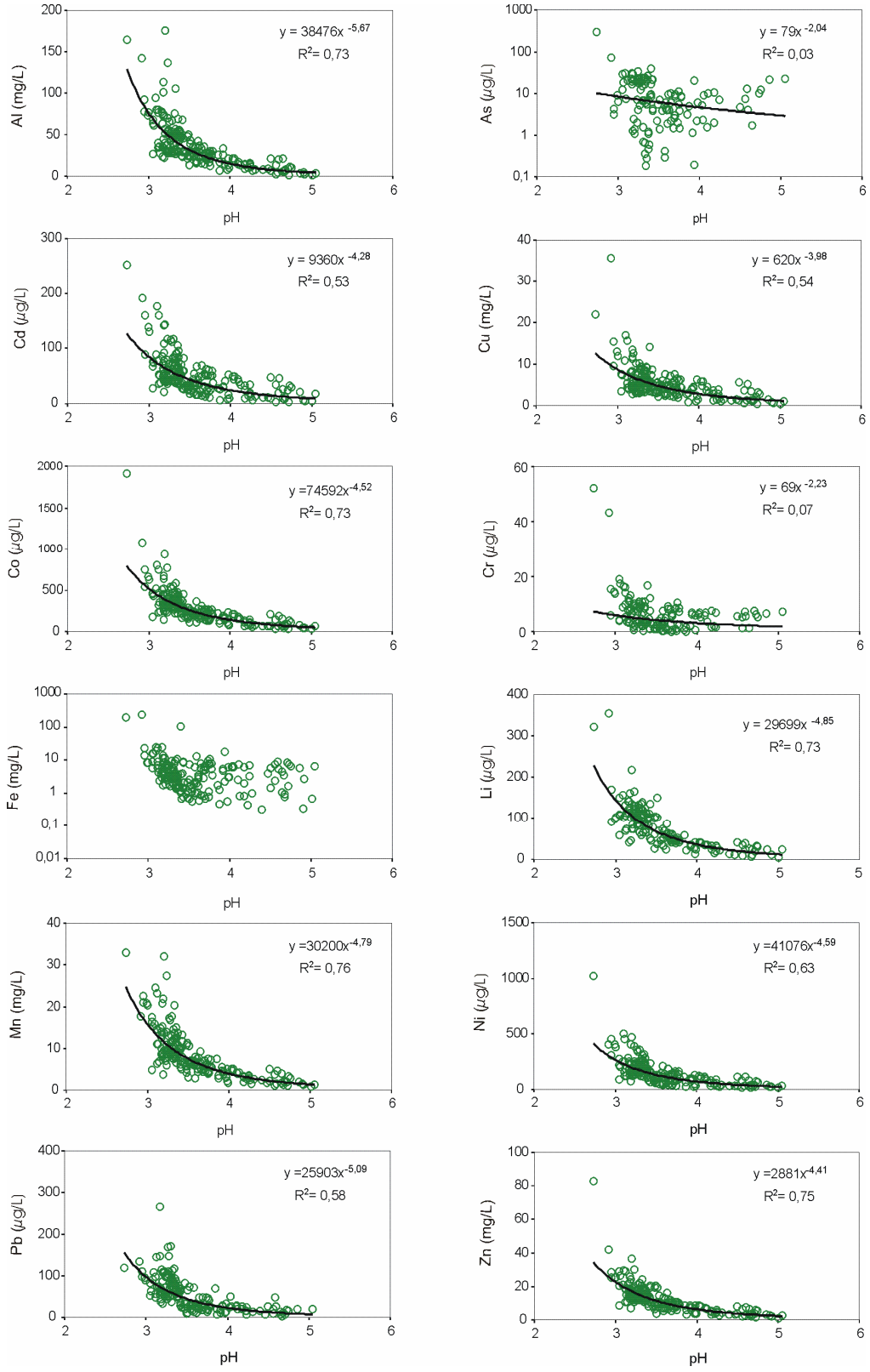


Figura IV.1.9. Relación entre el pH y la concentración de los principales metales y metaloides en el río Odiel.

Como se ha comentado, un lixiviado ácido en que se haya producido una intensa precipitación de Fe tendrá una menor relación Fe/SO_4. En la figuras IV.1.10 y IV.1.11 se representa esta relación frente a la concentración de varios elementos en ambos ríos. En el río Tinto se comprueba que el As es el elemento que presenta mejor relación (coeficiente de correlación de Spearman de 0,78), indicando que está fuertemente afectado por los procesos de adsorción/coprecipitación en los precipitados férricos.

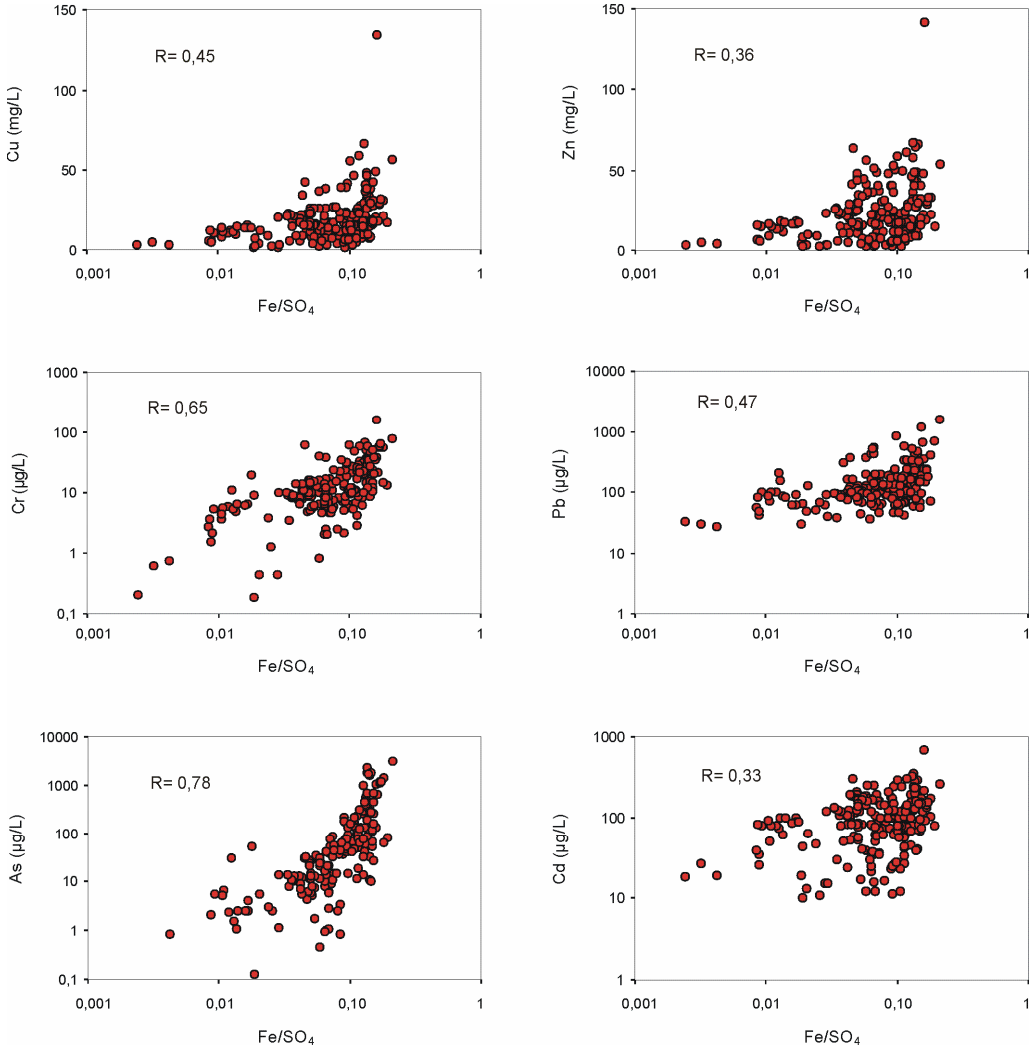


Figura IV.1.10. Relación entre la ratio Fe/SO_4 y la concentración de algunos elementos en el río Tinto. Se muestra el valor del coeficientes de correlación de Spearman (R), que en todos los casos es significativo a p = 0,01.

A valores ácidos de pH, la superficie de los precipitados férricos está cargada positivamente, por lo que los oxianiones en disolución tienen tendencia a ser adsorbidos sobre estos precipitados férricos. El arsenato ($H_2AsO_4^-$) se adsorbe más fuertemente que el arsenito (H_3AsO_3) a valores ácidos de pH (Bowell, 1994; Casiot et al., 2004; etc.). Casiot et al. (2003) identificaron una reducción del 20-60% de As disuelto durante los primeros 30 m aguas abajo

de los lixiviados ácidos en Carnóules (Francia) debido su incorporación a los precipitados férricos. La catálisis bacteriana en los procesos de oxidación de As y Fe parece ser el principal responsable de la rápida detracción de As en aguas ácidas.

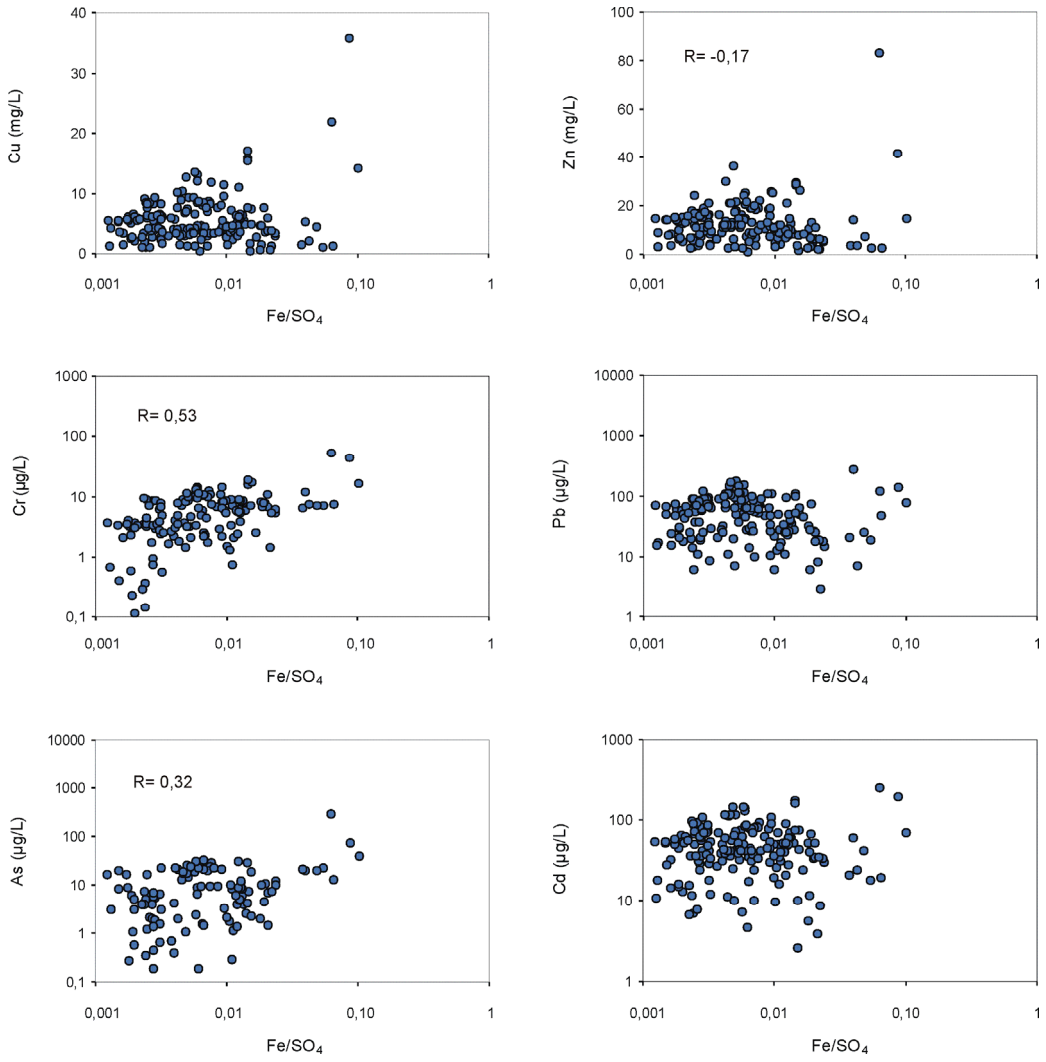


Figura IV.1.11. Relación entre la ratio Fe/SO_4 y la concentración de algunos elementos en el río Odiel. Se muestra el valor del coeficientes de correlación (R) de Spearman, significativo a p = 0,01, excepto para Cd (significativo a p = 0,05).

El As no sólo se transfiere de la fase disuelta a la particulada por procesos de adsorción, sino que también puede sustituir al anión sulfato en la estructura de los oxihidroxisulfatos, debido a su presencia en las aguas en forma de oxianiones. Otro elemento que está fuertemente influenciado por este proceso es el Cr. De hecho, Regenspurg y Peiffer (2004) documentaron la incorporación de Cr y As, en forma de cromato y arsenato, en la estructura de la schwertmannita, reemplazando al sulfato. Con menor intensidad también se verían afectados Pb, Cu, Zn y Cd.

En el río Odiel el grado de correlación entre la relación Fe/SO_4 y los diferentes elementos es menor (Fig. IV.1.11), incluso la correlación con algunos elementos no es significativa. Tan sólo As y Cr presentan bajos valores de correlación a un nivel de significación p = 0,01, mientras que respecto a Zn la correlación sólo es significante a p = 0,05. Estas diferencias se deben a la baja concentración de Fe en el Odiel en Gibraleón, pues debido a los procesos de atenuación natural, en los tramos alto y medio de su cuenca precipita la mayor parte del Fe, reteniendo el As por su fuerte tendencia a sufrir procesos de adsorción/coprecipitación. Por ello la concentración de Fe y As es mucho menor en el Odiel que en el Tinto.

Tal y como se muestra en las figuras IV.1.8 y IV.1.9, en ambos ríos se observa un descenso generalizado en la concentración de los principales metales a medida que aumenta el pH. Cuando las aguas ácidas de los ríos Tinto y Odiel se mezclan con aguas no afectadas por AMD, el Fe(III) en disolución precipita como oxihidróxidos u oxihidroxisulfatos de Fe, liberando protones al medio y tamponando el sistema, según se observa de forma general en la siguientes reacciones de precipitación de ferrihidrita, jarosita-K y schwertmanita:

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ \qquad \text{(Ec. IV.1.1)}$$

$$K^+ + 3Fe^{3+} + 2SO_4 + 6H_2O \rightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \qquad \text{(Ec. IV.1.2)}$$

$$8Fe^{3+} + xSO_4 + (16-2x)H_2O \rightarrow Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)_{8-2x} + (24-2x)H^+ \qquad \text{(Ec. IV.1.3)}$$

$$1{,}74 < x > 1{,}86 \text{ (Yu et al., 1999)}$$

Esta capacidad para tamponar el pH del agua se mantiene siempre y cuando exista suficiente cantidad de Fe^{3+} en el agua. El tamponamiento del pH en las aguas del Tinto es más evidente, con valores de pH comprendidos entre 2,5 y 2,9 la mayor parte del año, debido a la mayor concentración de Fe^{3+} (Fig. IV.1.12). En el río Odiel en Gibraleón la capacidad de tamponamiento del Fe(III) está casi agotada por su baja concentración. En la parte alta de la cuenca, los valores de Fe(III) son muy superiores (Sánchez-España et al., 2005; Sarmiento 2007).

Cuando el Fe(III) se agota, la función de tampón del sistema la ejerce el Al, que sufre procesos de hidrólisis a valores de pH cercanos a 4,5 (e.g. Nordstrom, 1982; Nordstrom y Alpers, 1999a), como refleja de un modo general la siguiente reacción:

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ \qquad \text{(Ec. IV.1.4)}$$

Otras especies como Fe^{2+} o Mn también pueden ejercer el rol de tampón a valores más elevados de pH, que no son comunes en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel.

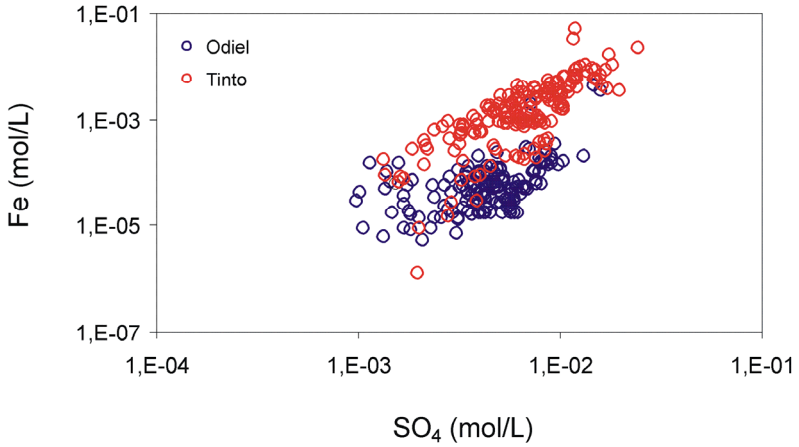


Figura IV.1.12. Relación entre los sulfatos y el Fe disuelto en las aguas de los ríos Tinto y Odiel.

La acidez que se mide habitualmente en términos hidroquímicos es la acidez libre, es decir la concentración de protones en agua. Sin embargo las elevadas concentraciones de Fe y Al disueltas en el agua, al sufrir procesos de hidrólisis, pueden generar acidez. Esta acidez, conocida como acidez potencial o mineral, puede ser incluso hasta 10 veces superior al valor de la acidez libre (Sánchez-España et al., 2007).

La acidez potencial de los ríos Tinto y Odiel tiene una gran implicación medioambiental, pues supone un importante aporte a la Ría de Huelva, que puede provocar un descenso del pH y afectar a los organismos que habitan el sistema estuarino. Para determinar la acidez de las aguas afectadas por AMD se debe considerar la acidez total, resultante de la suma de la acidez libre y la acidez potencial. En aguas afectadas por AMD es ampliamente utilizada, la expresión de Hedin et al. (1994) para valores de pH menores de 4,5:

$$Acidez\ total\ (mg/L\ de\ CaCO_3) = 50\left[\frac{2Fe(II)}{56} + \frac{3Fe(III)}{23} + \frac{3Al}{27} + \frac{2Mn}{55} + 1000 * 10^{-pH}\right] \quad \text{(Ec. IV.1.5)}$$

Esta expresión subestima la influencia que tienen especies como HSO_4^- y H^+, mientras que sobreestima la de Fe^{3+} y Al^{3+}. Sin embargo, Kirby y Cravotta (2005) afirman que estos errores se contrarrestan, aportando una medida fiable de la acidez total del agua. La figura IV.1.13 muestra la relación entre la acidez total estimada a partir de la ecuación IV.1.5 y diferentes variables analizadas en los ríos Tinto y Odiel. Se comprueba que en el Odiel el Fe no tiene mucha importancia en la acidez total, cobrando más relevancia la concentración de Al y Mn.

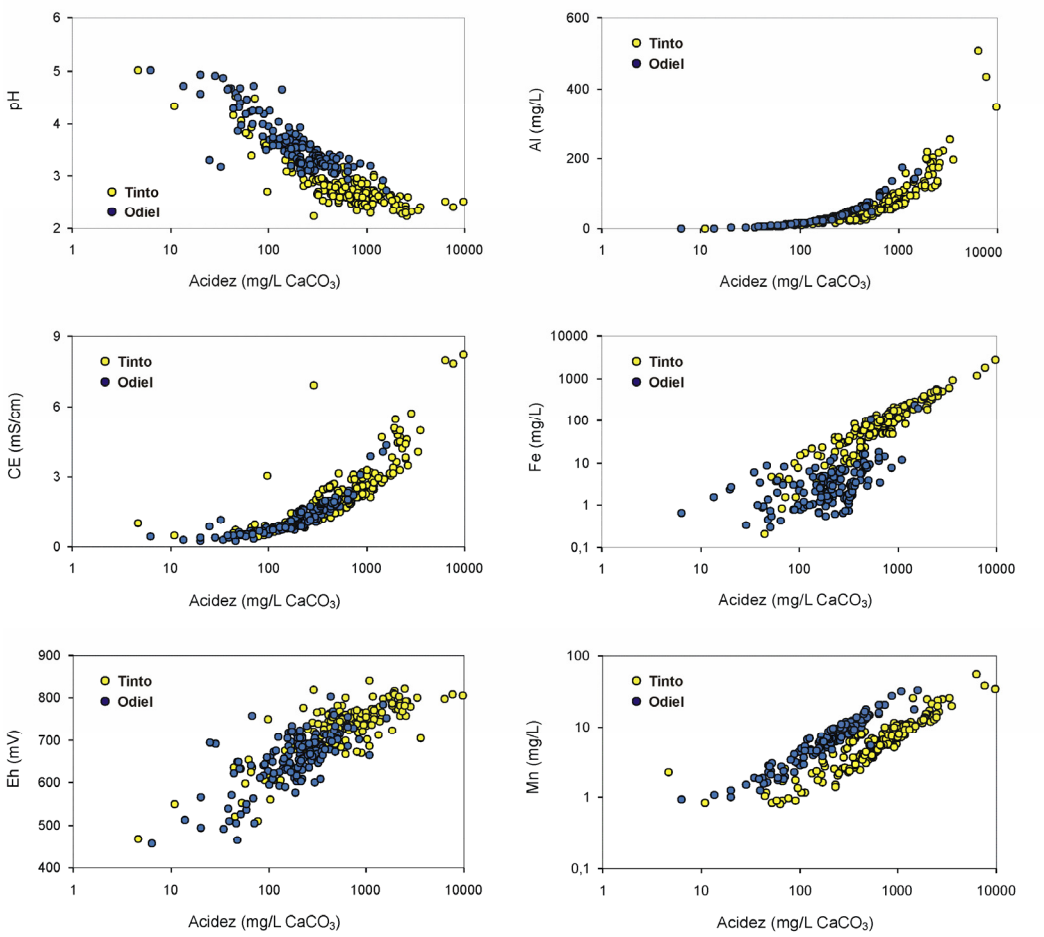


Figura IV.1.13. Relación entre la acidez total y pH; concentración de Al; conductividad eléctrica; concentración de Fe; potencial redox (Eh); y concentración de Mn. Los valores de Fe(II) y Fe(III) utilizados en la estimación de la acidez total han sido obtenidos mediante PHREEQC).

1.2. Análisis Multivariante

Debido al elevado número de muestras y variables obtenidas en este trabajo se ha efectuado un análisis multivariante para estudiar las relaciones entre las variables. En las tablas IV.1.8 y IV.1.9 se muestran las matrices de correlación entre algunas de las variables analizadas. Se ha utilizado el coeficiente de correlación de Spearman dado que algunas variables no muestran una distribución normal (Davis, 1986). Otras (Eh, oxígeno disuelto, Be, Sn, Ti, y V), no han sido consideradas debido a la ausencia de datos en un número importante de las muestras.

En el río Tinto, la mayor parte de los elementos mostraron una correlación positiva con la conductividad eléctrica (R> 0,70) y negativa respecto a pH (R< -0,60). Tan sólo, As, Ba, K, Pb,

Se, Si y Sr mostraron valores inferiores. Al, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, SO_4 y Zn tienen valores elevados de correlación positiva entre sí (R> 0,90), con un máximo (0,99) para Cd y Zn.

Tabla IV.1.8. Matriz de correlación de Spearman de las principales variables estudiadas para el río Tinto. Valores en negrita p< 0,05.

	CE	pH	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	SO_4	Se	Si	Sr	Zn
CE	1																						
pH	**-0,78**	1																					
Al	**0,93**	**-0,72**	1																				
As	**0,27**	**-0,23**	**0,30**	1																			
Ba	0,03	0,05	-0,01	-0,02	1																		
Ca	**0,73**	**-0,50**	**0,61**	0,02	**0,39**	1																	
Cd	**0,94**	**-0,72**	**0,94**	**0,26**	-0,11	**0,64**	1																
Co	**0,93**	**-0,69**	**0,97**	**0,28**	0,06	**0,64**	**0,94**	1															
Cr	**0,81**	**-0,68**	**0,82**	**0,48**	0,07	**0,48**	**0,76**	**0,82**	1														
Cu	**0,89**	**-0,66**	**0,95**	**0,31**	0,01	**0,55**	**0,91**	**0,98**	**0,82**	1													
Fe	**0,74**	**-0,63**	**0,82**	**0,50**	-0,07	**0,32**	**0,74**	**0,78**	**0,90**	**0,80**	1												
K	**0,32**	**-0,15**	**0,21**	-0,06	**0,50**	**0,64**	**0,22**	**0,25**	**0,23**	**0,19**	0,04	1											
Li	**0,89**	**-0,69**	**0,88**	**0,25**	**0,17**	**0,78**	**0,85**	**0,88**	**0,73**	**0,82**	**0,64**	**0,38**	1										
Mg	**0,92**	**-0,62**	**0,91**	**0,22**	**0,18**	**0,77**	**0,90**	**0,96**	**0,77**	**0,92**	**0,68**	**0,38**	**0,89**	1									
Mn	**0,95**	**-0,72**	**0,96**	**0,28**	0,07	**0,70**	**0,95**	**0,98**	**0,83**	**0,95**	**0,76**	**0,32**	**0,90**	**0,96**	1								
Na	**0,68**	**-0,50**	**0,54**	-0,07	**0,38**	**0,93**	**0,58**	**0,60**	**0,42**	**0,51**	**0,22**	**0,65**	**0,74**	**0,73**	**0,66**	1							
Ni	**0,94**	**-0,69**	**0,93**	**0,29**	**0,14**	**0,72**	**0,90**	**0,96**	**0,86**	**0,93**	**0,78**	**0,34**	**0,88**	**0,97**	**0,97**	**0,68**	1						
Pb	**0,47**	**-0,44**	**0,46**	**0,32**	0,13	**0,24**	**0,39**	**0,42**	**0,59**	**0,41**	**0,52**	**0,19**	**0,41**	**0,37**	**0,45**	**0,18**	**0,46**	1					
SO_4	**0,97**	**-0,74**	**0,96**	**0,32**	0,06	**0,69**	**0,95**	**0,98**	**0,86**	**0,95**	**0,81**	**0,31**	**0,90**	**0,95**	**0,98**	**0,64**	**0,97**	**0,50**	1				
Se	**0,20**	-0,13	**0,23**	**0,35**	**0,20**	0,06	0,13	**0,28**	**0,47**	**0,29**	**0,36**	0,07	**0,25**	**0,28**	**0,26**	0,07	**0,35**	**0,30**	**0,29**	1			
Si	**0,67**	**-0,51**	**0,59**	0,02	-0,08	**0,59**	**0,66**	**0,62**	**0,37**	**0,55**	**0,32**	**0,22**	**0,64**	**0,63**	**0,65**	**0,57**	**0,59**	**0,26**	**0,63**	-0,09	1		
Sr	**0,59**	**-0,38**	**0,45**	**-0,13**	**0,29**	**0,91**	**0,53**	**0,49**	**0,25**	**0,40**	**0,10**	**0,60**	**0,63**	**0,61**	**0,55**	**0,90**	**0,53**	0,08	**0,53**	-0,13	**0,64**	1	
Zn	**0,92**	**-0,74**	**0,93**	**0,28**	**-0,17**	**0,58**	**0,99**	**0,91**	**0,75**	**0,89**	**0,75**	**0,17**	**0,82**	**0,85**	**0,92**	**0,53**	**0,86**	**0,38**	**0,93**	0,11	**0,68**	**0,50**	1

Fe y Cr presentan un valor elevado de correlación (R= 0,90). Ca, Na, Sr y Li muestran valores inferiores de correlación respecto al grupo anterior, aunque entre ellos tienen correlaciones elevadas (R> 0,90). El comportamiento en las aguas del río Tinto de elementos como As y Pb parece tener relación con la evolución seguida por Cr y Fe, a tenor de los valores de correlación observados (entre 0,50 y 0,60).

Al igual que en el río Tinto, en el Odiel la mayor parte de los elementos mostraron valores elevados de correlación positiva respecto a la conductividad eléctrica (R> 0,70) y negativa respecto al pH (R< - 0,60), a excepción de As, Ba, Cr, Fe, K, Se y Si. También existe una elevada correlación positiva entre Al, Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, sulfatos y Zn (r > 0,85).

Tabla IV.1.9. Matriz de correlación de Spearman de las principales variables estudiadas en el río Odiel. Valores en negrita p< 0,05.

	CE	pH	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	SO_4	Se	Si	Sr	Zn
CE	1																						
pH	**-0,76**	1																					
Al	**0,92**	**-0,76**	1																				
As	**0,20**	**-0,19**	0,08	1																			
Ba	0,00	-0,08	-0,02	0,06	1																		
Ca	**0,91**	**-0,76**	**0,89**	0,10	0,13	1																	
Cd	**0,77**	**-0,63**	**0,85**	0,07	**0,24**	**0,80**	1																
Co	**0,88**	**-0,79**	**0,93**	0,10	0,12	**0,90**	**0,93**	1															
Cr	**0,27**	**-0,24**	**0,28**	**0,36**	**0,18**	**0,22**	**0,48**	**0,37**	1														
Cu	**0,74**	**-0,57**	**0,87**	0,00	0,11	**0,74**	**0,95**	**0,90**	**0,42**	1													
Fe	**0,30**	**-0,21**	**0,31**	**0,25**	**0,18**	**0,23**	**0,51**	**0,38**	**0,59**	**0,46**	1												
K	**0,36**	**-0,37**	**0,25**	**0,41**	**0,17**	**0,36**	**0,14**	**0,27**	**0,24**	0,10	0,12	1											
Li	**0,85**	**-0,70**	**0,82**	**0,26**	0,00	**0,86**	**0,65**	**0,78**	**0,23**	**0,62**	**0,19**	**0,50**	1										
Mg	**0,87**	**-0,73**	**0,93**	0,06	**0,14**	**0,91**	**0,94**	**0,97**	**0,37**	**0,91**	**0,38**	**0,23**	**0,77**	1									
Mn	**0,90**	**-0,77**	**0,93**	0,10	0,09	**0,92**	**0,87**	**0,96**	**0,33**	**0,85**	**0,33**	**0,34**	**0,81**	**0,96**	1								
Na	**0,84**	**-0,69**	**0,73**	**0,25**	0,06	**0,88**	**0,58**	**0,72**	0,13	**0,47**	**0,14**	**0,49**	**0,85**	**0,70**	**0,75**	1							
Ni	**0,83**	**-0,74**	**0,87**	0,13	**0,23**	**0,87**	**0,96**	**0,95**	**0,44**	**0,88**	**0,46**	**0,22**	**0,72**	**0,96**	**0,91**	**0,68**	1						
Pb	**0,67**	**-0,66**	**0,61**	**0,26**	**0,41**	**0,74**	**0,65**	**0,72**	**0,36**	**0,54**	**0,26**	**0,56**	**0,68**	**0,69**	**0,71**	**0,67**	**0,73**	1					
SO_4	**0,90**	**-0,80**	**0,94**	0,10	0,02	**0,90**	**0,87**	**0,98**	**0,30**	**0,86**	**0,32**	**0,27**	**0,81**	**0,95**	**0,95**	**0,73**	**0,91**	**0,66**	1				
Se	**0,41**	**-0,34**	**0,32**	**0,58**	-0,02	**0,30**	**0,21**	**0,26**	**0,33**	**0,17**	**0,24**	**0,49**	**0,46**	**0,23**	**0,27**	**0,43**	**0,28**	**0,38**	**0,28**	1			
Si	**0,64**	**-0,53**	**0,58**	-0,08	**0,21**	**0,75**	**0,54**	**0,64**	-0,05	**0,46**	-0,01	**0,31**	**0,60**	**0,66**	**0,68**	**0,72**	**0,60**	**0,59**	**0,63**	0,03	1		
Sr	**0,82**	**-0,71**	**0,78**	**0,15**	**0,31**	**0,92**	**0,85**	**0,89**	**0,36**	**0,73**	**0,36**	**0,38**	**0,76**	**0,89**	**0,87**	**0,82**	**0,90**	**0,79**	**0,85**	**0,26**	**0,77**	1	
Zn	**0,89**	**-0,77**	**0,95**	0,11	0,03	**0,89**	**0,87**	**0,95**	**0,35**	**0,88**	**0,34**	**0,32**	**0,81**	**0,95**	**0,97**	**0,71**	**0,89**	**0,68**	**0,95**	**0,28**	**0,62**	**0,84**	1

Sin embargo, se observan algunas diferencias respecto al río Tinto. Elementos como Fe y Cr presentan unos valores de correlación bajos (0,20 < R > 0,40) respecto al grupo comentado anteriormente, mientras que en el Tinto eran superiores (0,50 < R > 0,60). No se observa un grado de correlación tan elevado entre Cd y Zn (R = 0,87) como existía en el río Tinto. Otros elementos, como Ca, Na y Sr que poseían en el río Tinto un comportamiento diferente, en el Odiel guardan una buena correlación con Al, Cd, Co, Cu, etc. También las correlaciones que presenta el Pb con estos elementos son mucho mayores que en el Tinto.

A los resultados obtenidos también se les aplicó un Análisis de Componentes Principales (ACP). El objetivo de este tipo de análisis es agrupar las diferentes variables mediante combinaciones lineales, llamadas componentes principales, que son independientes entre sí, perdiendo la menor información posible. La fase más importante del ACP es la interpretación de los componentes principales o factores, que se realiza mediante la observación de cada componente principal o factor con las variables originales. Para la determinación del ACP se ha partido de la matriz de correlación de Spearman.

No se han incluido en este análisis aquellas variables en las que faltaban más del 30% de los datos. De este modo fueron eliminadas: potencial redox, turbidez, oxígeno disuelto, Be, Sn, Ti y V. Las variables que presentaron un mayor número de datos ausentes en el río Odiel, y por tanto mayor incertidumbre en el análisis, fueron As y Se (aproximadamente 30% de datos ausentes), Cr (20%), Li y Si (16%). En el caso del río Tinto, tan sólo Se (30%), Si (25%) y As (15%) presentan un número elevado de datos ausentes.

La primera componente explica el 63 y 64% de la varianza para los ríos Tinto y Odiel, respectivamente. Está relacionada con los procesos de oxidación de sulfuros y de hidrólisis de los minerales que los acompañan, que liberan al medio sulfatos y elementos como Al, Fe, Cu, Cd, Co, Ni, Mn, Zn, etc. La variable pH se sitúa en la parte negativa de esta componente, debido a que la oxidación de los sulfuros genera acidez y a que muchos de estos elementos son más móviles a pH ácido.

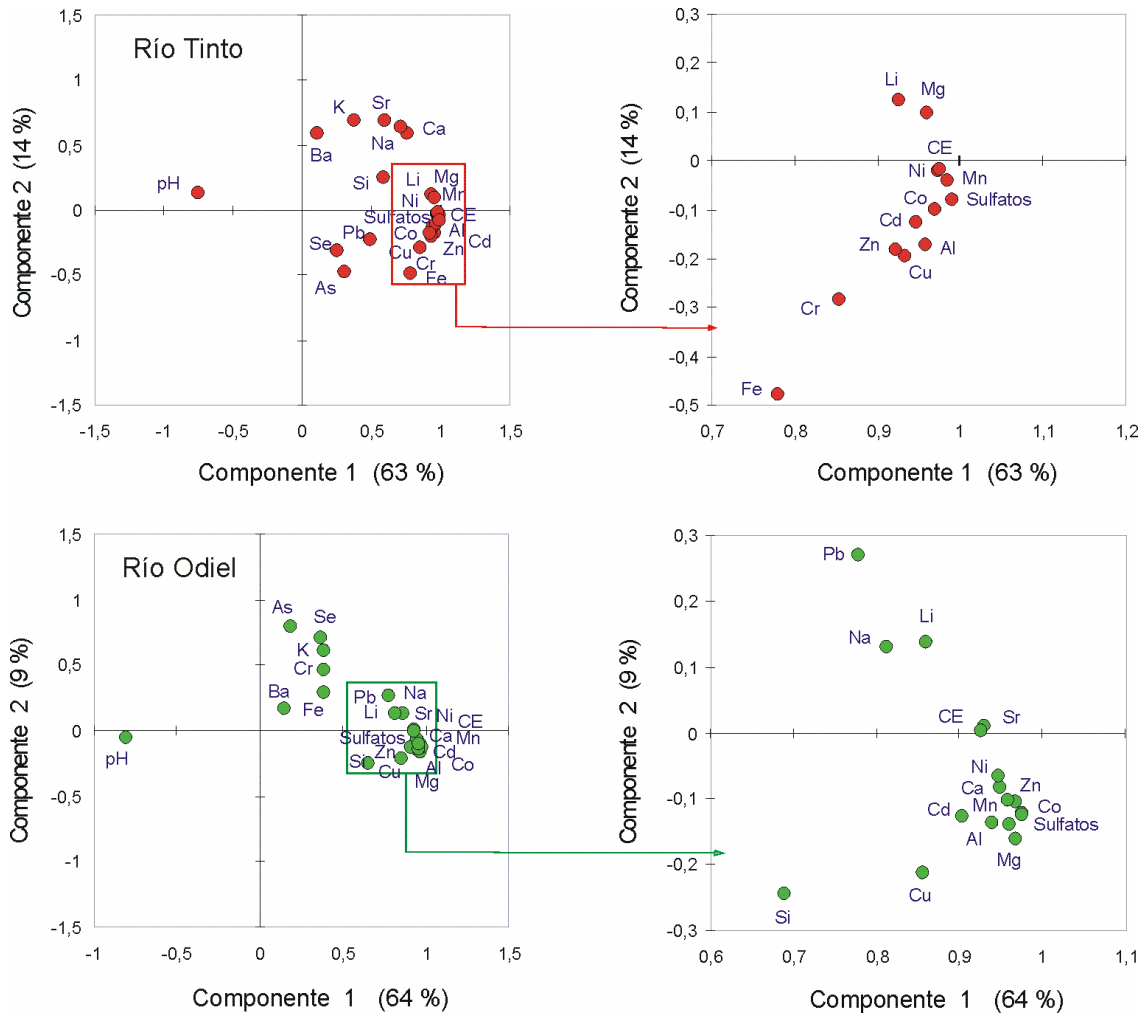


Figura IV.1.14. Resultado del Análisis de Componentes Principales aplicado a los resultados del muestreo sistemático en los ríos Tinto y Odiel.

La componente 2 explica únicamente el 14% de la varianza en el río Tinto y el 9% en el Odiel. En el río Tinto, Na, Ca, Sr, K y Ba tienen un peso muy importante en esta componente. Esta componente parece estar relacionada con los procesos de disolución por las aguas del río Tinto de los materiales detríticos pertenecientes a la Depresión del Guadalquivir.

El tramo del río Tinto antes de llegar a Niebla discurre por materiales neógenos margosos de la Depresión del Guadalquivir (Fig.II.1). La meteorización de los minerales que constituyen estos depósitos provoca un enriquecimiento en el agua de Na, Ca y Sr. Este proceso explica porque la composición del río Tinto en Niebla es tan diferente a la que presenta en Gadea, 12 km aguas arriba (ver Tablas IV.1.1 y IV.1.3)

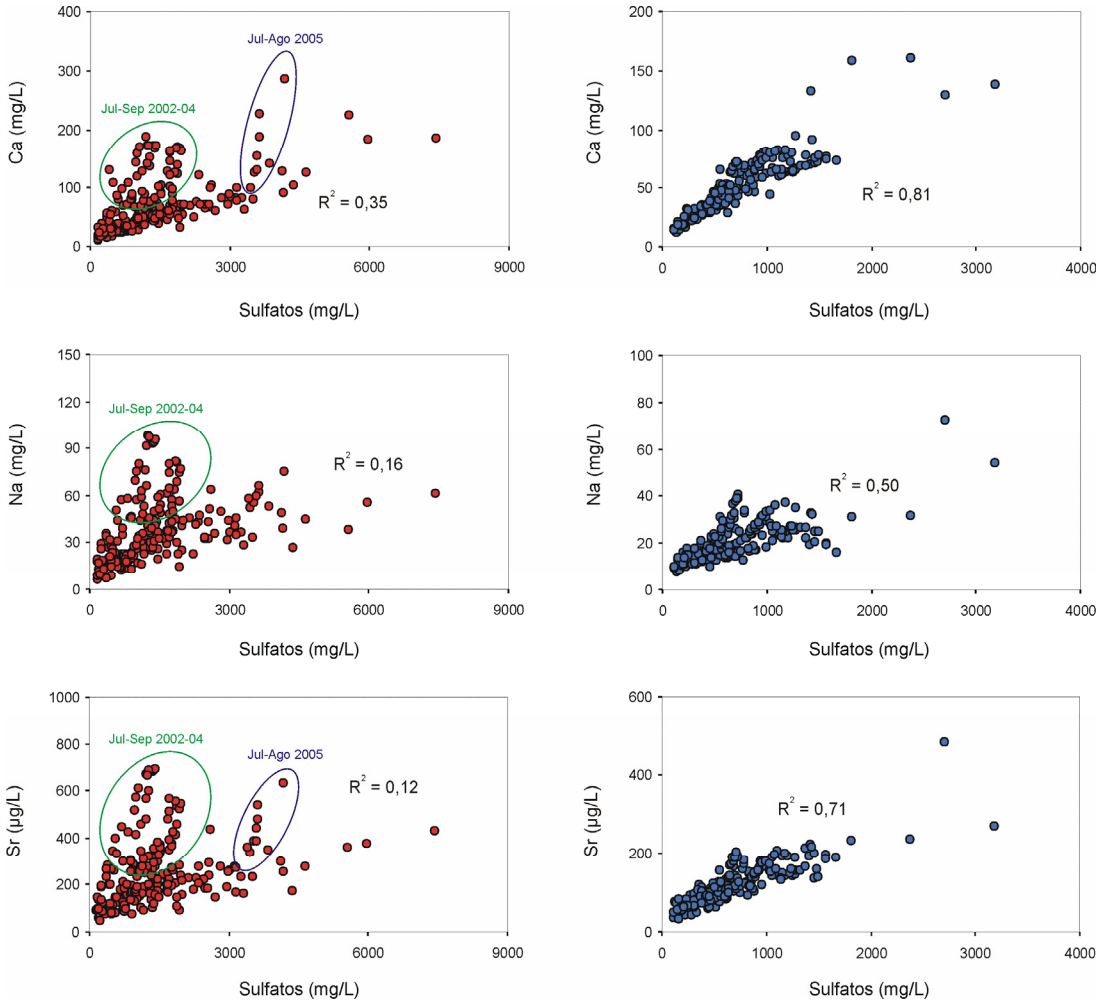


Figura IV.1.15. Relación entre la concentración de sulfatos versus la de Ca, Na y Sr en las aguas de los ríos Tinto (círculos rojos) y Odiel (círculos azules).

La figura IV.1.15 muestra la relación entre la concentración de sulfatos y la concentración de Na, Ca y Sr en ambos ríos. En el Odiel, se aprecia una buena correlación entre estos elementos y los sulfatos. Sin embargo, en el Tinto la correlación es mala dado que existe un

número determinado de muestras con una elevada concentración de Ca, Na y Sr que se alejan de una hipotética recta de regresión. Este grupo de muestras corresponden al estiaje, pues durante esta época el caudal es más bajo y, por tanto, el tiempo de contacto del agua ácida con los materiales que constituyen el lecho del río es mayor.

El río Odiel en Gibraleón prácticamente no llega a drenar los materiales detríticos pertenecientes a la Depresión del Guadalquivir (Fig. II.1), lo cual explicaría que en la componente 2 no esté controlada por K, Sr, Ca y Na, como en el Tinto.

La agrupación de As, Fe y Cr en la parte negativa de la componente 2 en el río Tinto parece deberse a la tendencia de estos elementos, sobretodo As, de adsorberse o coprecipitar junto a los oxihidroxisulfatos de Fe (Lee et al., 2002; Accornero et al., 2005; Gault et al., 2005; Bednar et al., 2005).

El Ba muestra muy bajas correlaciones y un comportamiento especial. Asimismo, el Pb en el río Odiel se asocia al grupo de elementos asociados a la oxidación de sulfuros mientras que en el Tinto las correlaciones con estos elementos son menores. Ambos aspectos se comentarán en el apartado IV.1.4.

1.3. Especiación e índices de saturación

Para conocer el grado de saturación de las muestras respecto de las principales fases minerales documentadas en ambientes afectados por AMD y las especies en disolución, se ha utilizado el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999), utilizando la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991). También se utilizó la base de datos MINTEQA2 (Allison, 1990) para determinar el grado de saturación de las aguas respecto a fases minerales no incluidas en la base de datos WATEQ4F. Los datos termodinámicos de la fase mineral schwertmannita aportados por Bigham et al. (1996) y Yu et al. (1999) fueron introducidos en ambas bases de datos.

1.3.1. Especiación

En la figura IV.1.16 se representa la relación Fe(II)/Fe_{total} obtenida por PHREEQC frente al potencial redox para los ríos Tinto y Odiel. Según la función de Boltzmann aplicada, el valor de Eh al cual la proporción de Fe(II) es igual a la Fe(III) (Fe(II)/Fe_{total} = 50%), se situaría en 687 mV en el río Odiel y 686 en el Tinto, prácticamente igual a pesar de los diferentes valores de pH en ambos sistemas. Este valor es próximo al obtenido por Sarmiento (2007) analizando experimentalmente la concentración de Fe(II) y Fe_{total} (715 mV) y difiere más de los 640 mV

obtenidos de la misma forma por Sánchez España et al. (2005a), ambos en la cuenca del río Odiel.

La elevada concentración de sulfatos condiciona la formación de complejos metálicos sulfatados. Los resultados de la especiación (Tabla IV.1.10), señalan una diferencia significativa entre los diferentes cationes, dependiendo si son monovalentes, divalentes o trivalentes. Los cationes monovalentes (Na^+, K^+, Li^+) se encuentran casi en su totalidad (98-99%) como iones libres (Na^+, K^+, Li^+). Los cationes divalentes (Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}) se encuentran mayoritariamente como iones libres (59-82%), a excepción de Ba^{2+} y Pb^{2+}, donde la proporción de iones libres es similar a la de complejos sulfatados (43-57%). Los cationes trivalentes Al^{3+} y Fe^{3+} se encuentran, en cambio, mayoritariamente formando complejos sulfatados (67-78%), a excepción del Cr^{3+} que se encuentran principalmente en forma libre.

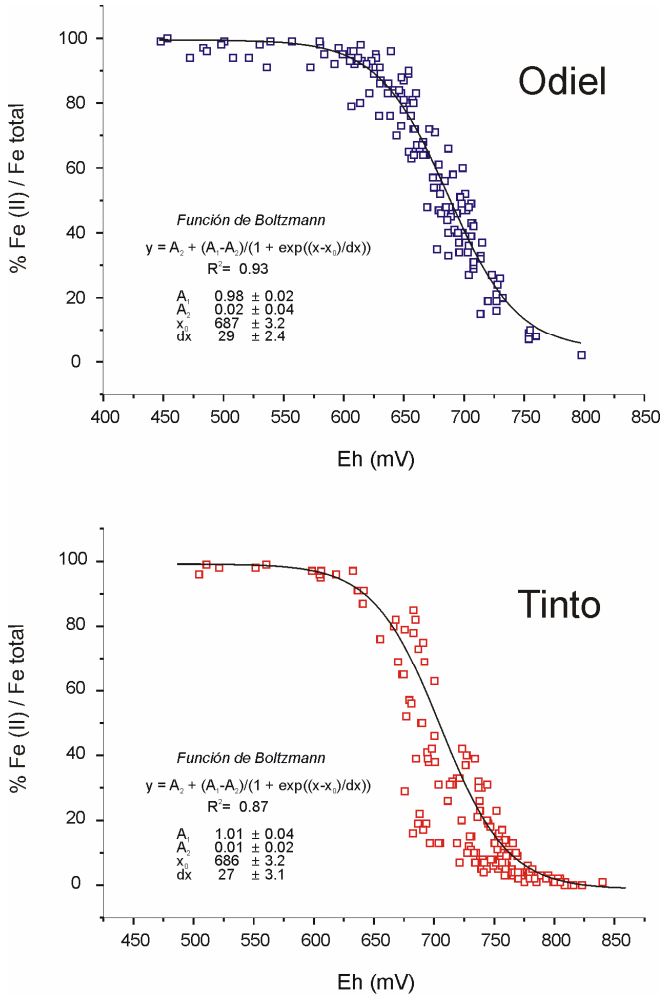


Figura IV.1.16. Relación entre el potencial redox medido y la proporción de Fe(II) respecto a Fe total obtenida mediante PHREEQC.

Las figuras IV.1.17 y IV.1.18 muestran la especiación de los principales cationes divalentes en función del pH. Cuando el pH aumenta, la proporción de especies sulfatadas ($CaSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $Zn(SO_4)_2^{2-}$, $NiSO_4$, $CdSO_4$, $Cd(SO_4)_2^{2-}$, etc.) disminuye, mientras la proporción de cationes libres (Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, etc.) aumenta debido a los valores inferiores de actividad de sulfatos y metales. Por esta razón, en el río Tinto la proporción de cationes formando complejos con sulfatos es mayor que en el Odiel.

Tabla IV.1.10. Rango de especiación de los cationes en las aguas de los ríos Tinto y Odiel.

	Especie	Río Tinto	Río Odiel
	Elementos mayoritarios		
Al	$AlSO_4^+$	67-70%	66-70%
	Al^{3+}	21-27	22-29%
	$Al(SO_4)_2^-$	5-10%	4-7%
	$AlOH^{2+}$	0,04-0,14%	0,2-0,5%
	$AlHSO_4^{2+}$	0,01-0,04%	< 0,01%
Ca	Ca^{2+}	69-78%	73-81%
	$CaSO_4$	22-31%	19-27%
	$CaHSO_4^+$	0,20-0,60%	0,02-0,09%
Cu	Ba^{2+}	69-77%	73-80%
	$BaSO_4$	23-31%	20-27%
Fe			
Fe(II)	Fe^{2+}	3,4-29%	32-72%
	$FeSO_4$	1-8%	8-15%
	$FeHSO_4^+$	0,02-0,07%	0,01-0,05%
Fe(III)	$FeSO_4^+$	43-72%	2-29%
	$FeOH^{2+}$	3-9%	3-13%
	Fe^{3+}	4-7%	0,3-3%
	$Fe(SO_4)_2^-$	3-7%	0,1-2%
	$Fe(OH)_2^+$	0,2-1%	2-8%
	$FeHSO_4^{2+}$	0,3-0,9%	0,01-0,06%
K	K^+	97-98%	98-99%
	KSO_4^-	2-3%	1-2%
Mg	Mg^{2+}	66-78%	71-80%
	$MgSO_4$	22-34%	21-29%
Mn	Mn^{2+}	73-82%	77-84%
	$MnSO_4$	18-27%	17-23%
Na	Na^+	98-99%	98-99%
	$NaSO_4^-$	1-2%	1-2%
S	SO_4^{2-}	50-63%	63-74%
	$Me\text{-}SO_4^{2-}$	32-44%	1-2%
	HSO_4^-	4-8%	22-33%
Zn	Zn^{2+}	64-74%	69-78%
	$ZnSO_4$	25-33%	22-29%

	Especie	Río Tinto	Río Odiel
	Elementos minoritarios		
As			
As (III)	H_3AsO_3	< 0,1%	< 0,1%
	$H_4AsO_3^+$	-	-
As (V)	$H_2AsO_4^-$	65-82 %	94-99%
	H_3AsO_4	18-35 %	4-8%
Ba	Ba^{2+}	46-57 %	51-61%
	$BaSO_4$	43-54%	39-48%
Cd	Cd^{2+}	59-70%	65-73%
	$CdSO_4$	29-37%	26-33%
	$Cd(SO_4)_2^{2-}$	2-4%	1-2%
Cr	Cr^{3+}	94-97%	81-94%
	$CrSO_4^+$	1,2-2%	1-2%
	$CrOH^{2+}$	0,6-2%	3-10%
	$CrOHSO_4$	0,6-2%	2-7%
Li	Li^+	98-99%	98-99%
	$LiSO_4^-$	1-2%	1-2%
Ni	Ni^{2+}	70-78%	74-81%
	$NiSO_4$	22-30%	19-26%
Pb	Pb^{2+}	45-54%	48-56%
	$PbSO_4$	43-53%	43-50%
	$Pb(SO_4)_2^{2-}$	1-3%	1-2%
Sr	Sr^{2+}	70-78%	74-81%
	$SrSO_4$	22-30%	19-26%

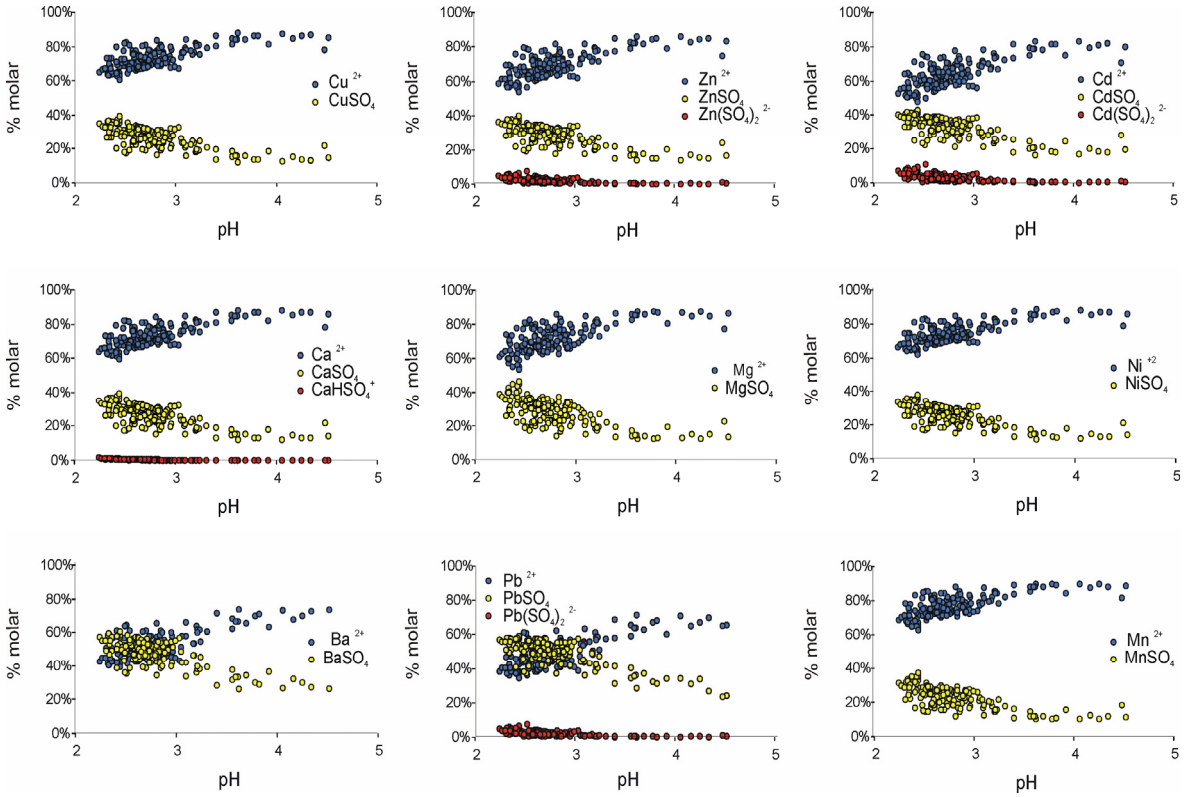


Figura IV.1.17. Especiación de los principales cationes disueltos en el Río Tinto en función del pH.

En la figura IV.1.19 se representa la distribución de las especies de Fe en función del pH. Debido a que más del 75% de las muestras del río Tinto presentaron valores de potencial redox superiores a 695 mV (Tabla IV.1.1), el Fe está en las aguas del río Tinto principalmente en su estado férrico (Fig. IV.1.16). Entre las especies de Fe(III) en disolución, la predominante a pH menor de 2,9 es el complejo sulfatado $FeSO_4^+$ (80% del hierro férrico). Otro complejo sulfatado, $Fe(SO_4)_2^-$, presenta valores inferiores al 13% y la presencia de Fe^{3+} no supera el 16%. Cuando el valor de pH aumenta por encima de 3, la proporción de Fe en su forma libre y formando complejos con sulfatos/bisulfatos disminuye, aumentando las especies hidroxiladas $FeOH^{2+}$ y $Fe(OH)_2^+$ (Fig. IV.1.19).

En cuanto al Fe(II) en las aguas del río Tinto la especie mayoritaria es el ión libre Fe^{2+}, con valores superiores al 60% en todas las muestras, mientras que la especie sulfatada, $FeSO_4$, supone menos del 40%. Cuando el pH alcanza valores superiores a 3, la proporción de Fe^{2+} aumenta hasta cerca del 80%, disminuyendo las especies sulfatadas.

En el río Odiel, el 75% de las muestras poseen valores de potencial redox inferiores a 699 mV, indicando que el Fe se encuentra principalmente en su estado ferroso, mayoritariamente en la forma iónica libre Fe^{2+}. La especie predominante de Fe(III) depende del pH, a valores

inferiores a 3,5, $FeSO_4^+$ es la más abundante. Cuando el pH aumenta, la concentración de las especies sulfatadas disminuye, cobrando importancia las especies hidroxiladas de Fe(III), $FeOH^{2+}$ y $Fe(OH)_2^+$ (Fig. IV.1.19), con valores de $Fe(OH)_2^+$ superiores al 70% a pH > 4. Teniendo en cuenta todas las especies en disolución, tanto las férricas como las ferrosas, la especie de Fe más abundante en el río Tinto hasta valores de pH próximos a 3,5 es el complejo sulfatado $FeSO_4^+$, mientras que en el río Odiel es el ión libre Fe^{2+}.

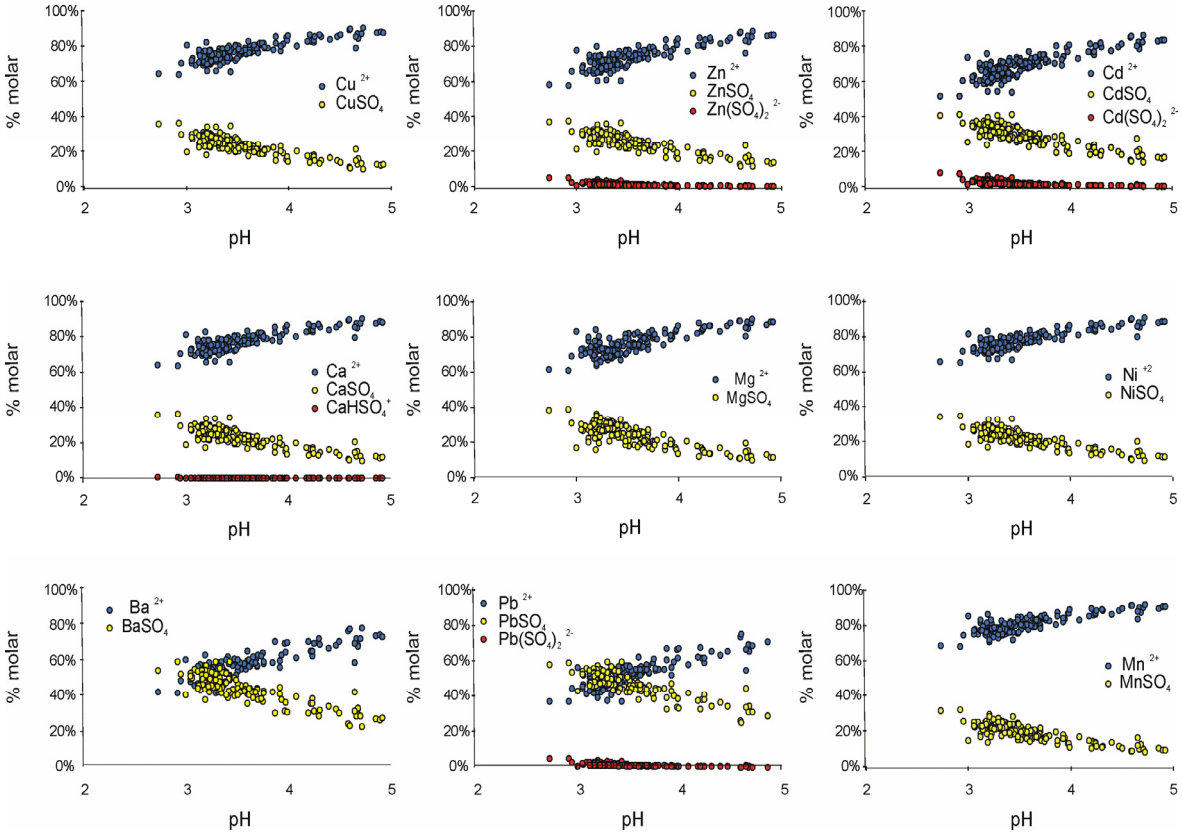


Figura IV.1.18. Especiación de los principales cationes disueltos en el Río Odiel en función del pH.

En el rango habitual de pH de las aguas del río Tinto (pH< 2,9), el S disuelto se encuentra formando complejos sulfatados con metales y en forma de SO_4^{2-}, aumentando la proporción de sulfatos con el aumento del pH (Fig. IV.1.20). La especie HSO_4^- sólo es importante a pH < 3, pero siempre con una proporción inferior al 15%. En las aguas del río Odiel, la especie predominante de S es el ión libre SO_4^{2-}, dado los superiores valores de pH (Fig. IV.1.20).

En cuanto a las especies de Al, la más abundante en ambos ríos es el complejo sulfatado $Al(SO_4)^+$ con una proporción molar superior al 60%. El ión libre Al^{3+} comprende entre el 20-40% del Al en ambos ríos, mientras que el complejo sulfatado $Al(SO_4)_2^-$ y la especie

hidroxilada $Al(OH)^{2+}$ no alcanzan el 15%. Con el aumento de pH, las complejos sulfatados de Al disminuyen su proporción a favor de las formas libres y las especies hidroxiladas (Fig. IV.1.20).

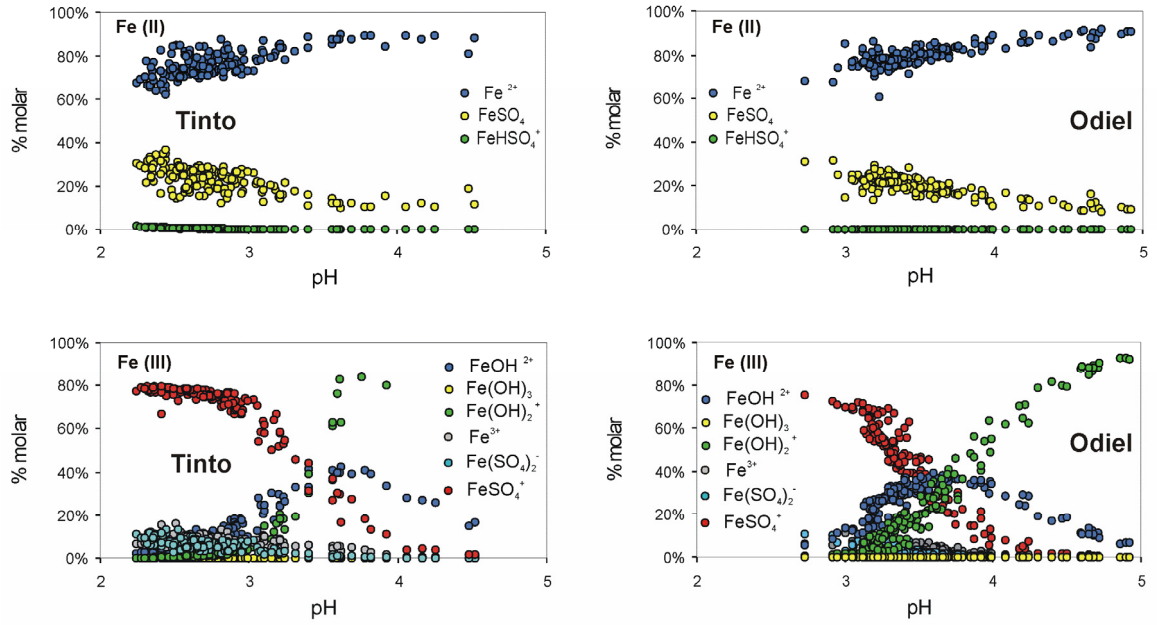


Figura IV.1.19. Distribución de las especies de Fe(II) y Fe (III) en los ríos Tinto y Odiel en función del pH.

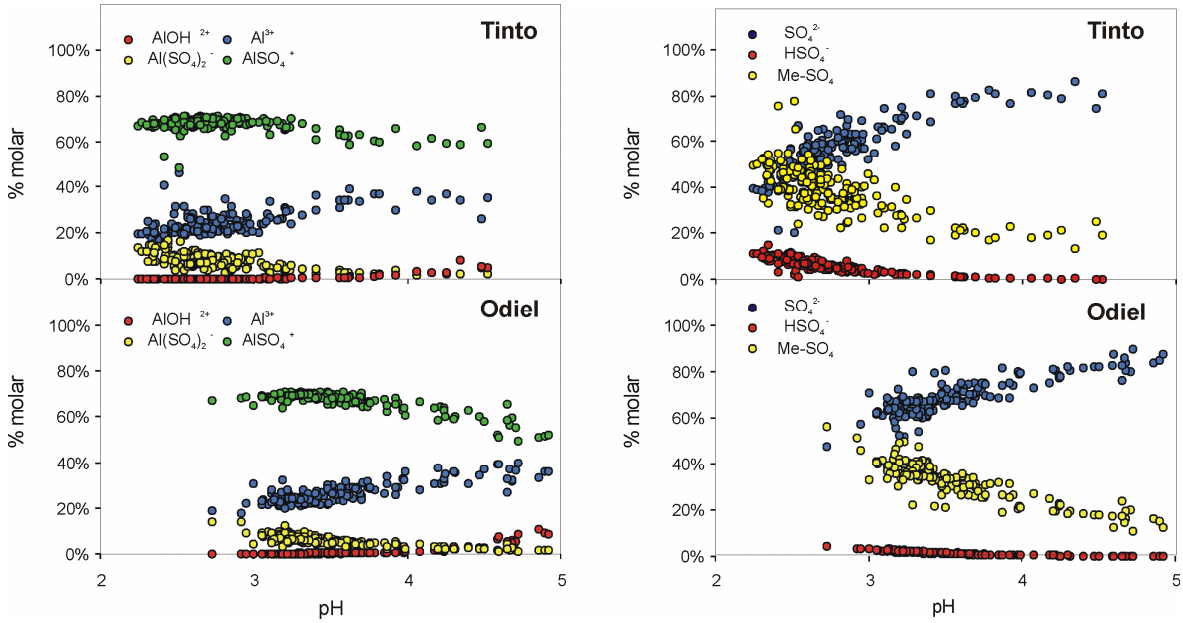


Figura IV.1.20. Distribución de las especies de S y Al en función del pH en las aguas de los ríos Tinto y Odiel.

La figura IV.1.21 muestra la distribución de las principales especies de As y Cr. En ambos ríos las especies de As(V) y Cr(III) suponen casi el 100% de ambos elementos. La especie más abundante de As es $H_2AsO_4^-$, aunque en el Odiel su proporción es superior debido a su mayor pH (Fig. IV.1.21). En cuanto al Cr, casi la totalidad en el río Tinto se encuentra en su forma iónica Cr^{3+}, disminuyendo su importancia a partir de pH 3, en favor de las especies $Cr(OH)^{2+}$ y $CrOHSO_4$. En el río Odiel la abundancia de Cr^{3+} es menor (entre el 60-90%) y existe una mayor proporción de $Cr(OH)^{2+}$ y $CrOHSO_4$ (Fig. IV.1.21).

Según los datos expuestos, casi el 100% del As en disolución en los puntos de muestreo de ambos ríos se encuentra como As (V). No obstante, datos experimentales obtenidos por Sarmiento (2007) ponen de manifiesto que una parte importante del As disuelto en el río Odiel en Gibraleón (hasta el 100% en el periodo húmedo) está en forma de As(III), lo que contradice los datos obtenidos por PHREEQC. Lindberg y Runnells (1984) atribuyen estas diferencias entre los valores de las especies redox analizadas y medidas a la falta de equilibrio entre diferentes parejas redox en la misma muestra y a las dificultades de la medida del potencial redox. En aguas ácidas de mina el Eh está controlado por las concentraciones de Fe(II) y Fe(III), pero parece no ser adecuado para estimar la distribución de otros elementos minoritarias, como el As.

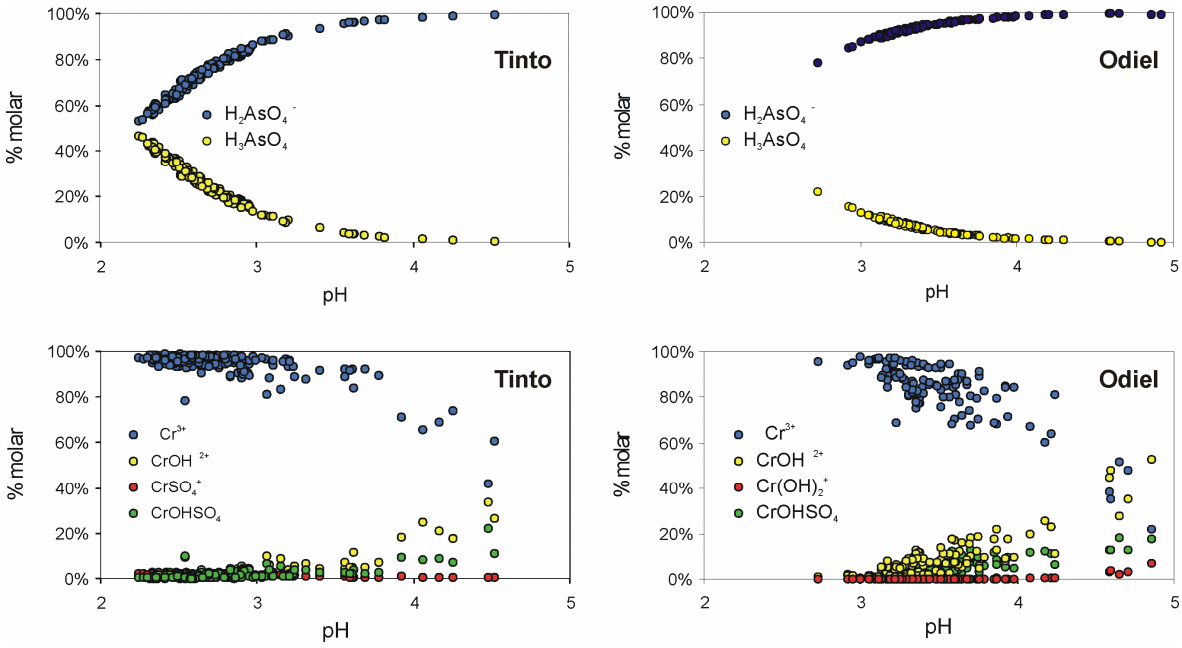


Figura IV.1.21. Distribución de las especies de As y Cr en función del pH en las aguas de los ríos Tinto y Odiel.

1.3.2. Índices de saturación

En aguas afectadas por AMD la elevada actividad de las diferentes especies químicas en disolución puede provocar la precipitación de fases minerales al alcanzarse la sobresaturación. Estas fases minerales, principalmente de Fe y Al, controlan la movilidad de un gran número de elementos debido a procesos de coprecipitación y/o adsorción. La tabla IV.1.11 muestra algunos parámetros estadísticos de los índices de saturación obtenidos.

Fases minerales de hierro

El Fe(III) es una especie anfótera, es decir, presenta una solubilidad mínima a valores de pH cercanos a la neutralidad y máxima en condiciones de extrema acidez y basicidad. A pH < 2 el Fe(III) solo precipita en forma de sulfatos al alcanzar la sobresaturación por intensos procesos de evaporación. Cuando aumenta el pH precipitan diferentes fases minerales de Fe. En las condiciones normalmente encontradas en las aguas de los ríos Tinto y Odiel (pH 2,5-3,8, Eh 632-766 mV, 432-1777 mg/L de sulfatos, 1,8-182 mg/L de Fe, etc.), se observa frecuentemente sobresaturación de fases minerales de Fe de baja cristalinidad como jarosita o schwertmannita y otras fases minerales, como goethita y hematites.

Cuando los valores de pH son inferiores a 3 y existe una elevada actividad de sulfatos, las fases minerales más estables son las pertenecientes a la familia jarosítica, siendo la K-jarosita el miembro más común (Bigham, 1994; Jönsson et al., 2006). La precipitación de estos oxihidroxisulfatos de Fe ha sido documentada como fase principal en aguas afectadas por AMD (e.g. Nordstrom, 1982), aunque su importancia en estos medios quizá haya sido sobreestimada (Bigham, 1994). En relación con otros minerales de Fe, estas fases presentan una alta cristalinidad, lo cual las hace ser fácilmente identificables por su inequívoco patrón de difracción de rayos X, si bien distinguir de que especie jarosítica se trata, plantea serios problemas metodológicos (Bigham, 1994). Las reacciones de solubilidad de los principales componentes de las jarosítas vienen definidas por las siguientes ecuaciones:

$$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \rightarrow K^+ + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O \quad \log K_e = -5{,}28$$

(Ball y Nordstrom, 1991) (Ec. IV.1.6)

$$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \rightarrow Na^+ + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O \quad \log K_e = -5{,}28$$

(Ball y Nordstrom, 1991) (Ec. IV.1.7)

$$(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 5H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 7H_2O \quad \log K_e = -5{,}39$$

(Ball y Nordstrom, 1991) (Ec. IV.1.8)

$$(Pb)_{0,5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \rightarrow 0{,}5Pb^{2+} + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O \quad \log K_e = -8{,}13$$

(Chapman, 1983) (Ec. IV.1.9)

Tabla IV.1.11. Índices de saturación de las muestras de los ríos Tinto y Odiel respecto de algunas fases minerales. (1) Yu et al. (1999); (2) Bigham et al. (1996b).

Mineral		n	Mínimo	Maximo	Media	n	Mínimo	Maximo	Media
		Río Tinto				**Río Odiel**			
$Fe(OH)_3$ am	Fases de Fe	176	-2,71	0,47	-1,44	149	-2,62	1,61	-1,15
Ferrihidrita		176	-2,67	0,50	-1,38	149	-2,64	1,21	-1,16
Goethita		176	2,85	6,30	4,24	149	2,61	7,01	4,50
Hematite		176	7,63	14,6	10,5	149	7,15	16,0	11,0
Jarosita (mic)		171	-3,99	6,89	3,04	130	-3,45	7,28	1,13
Jarosita-H		176	-11,0	2,56	-1,18	149	-11,1	1,47	-3,72
Jarosita-K		171	-5,50	6,04	1,65	130	-5,09	5,31	-0,20
Jarosita-Na		176	-8,90	3,28	-1,13	148	-9,14	2,27	-3,06
Plumbojarosita		173	-5,54	5,69	1,76	134	-3,44	5,96	-0,03
Schwertmannita(1)		176	-7,2	15,5	2,56	149	-8,27	20,0	1,95
Schwertmannita(2)		176	-9,2	13,4	0,00	149	-10,8	15,9	-0,28
$Al(OH)_3$ am	Fases de Al	178	-8,52	-2,21	-6,67	157	-6,97	-1,30	-4,58
Alunita		173	-6,96	4,96	-3,37	127	-4,69	5,57	0,30
Basaluminita		178	-17,6	2,1	-12,8	152	-12,7	5,15	-5,83
Gibbsita		178	-5,72	0,54	-3,93	152	-4,11	1,45	-1,84
Jurbanita		178	-1,18	0,63	-0,37	152	-0,40	1,13	0,13
Anglesita	Sulfatos	175	-3,27	-0,29	-1,49	136	-3,23	-1,35	-1,99
Anhidrita		177	-4,09	-0,47	-1,35	153	-2,43	0,87	-1,48
Barita		164	-0,47	0,84	0,19	134	-0,63	3,31	0,21
Celestina		178	-2,71	-1,20	-1,83	153	-2,98	-1,34	-2,20
Epsomita		178	-4,36	-2,27	-3,28	154	-4,43	-2,48	-3,37
Yeso		177	-3,86	-0,28	-1,11	153	-2,19	-0,06	-1,29
Melanterita		176	-6,61	-2,80	-4,41	149	-8,00	-3,45	-5,17
Albita	Otras fases	169	-14,8	-6,08	-11,6	149	-12,1	-5,12	-8,8
Caolinita		169	-10,0	2,26	-6,39	150	-6,62	4,09	-2,07
Clorita		169	-73,2	-35,3	-59,7	148	-61,7	-30,0	-47,7
Cuarzo		169	-0,52	1,08	0,38	152	-0,18	0,89	0,43
Illita		164	-20,2	-3,6	-15,3	148	-15,8	-1,28	-9,55
Montmorillonita-Ca		168	-15,7	-0,7	-11,1	149	-11,5	1,46	-5,77

Como se aprecia en la figura IV.1.22, a pH < 3, existe sobresaturación en las aguas del río Tinto respecto a K-jarosita, jarosita microcristalina y plumbojarosita. Na-Jarosita y H-jarosita se encuentran próximas al equilibrio. A valores de pH superiores a 3, se produce la subsaturación respecto a Na-jarosita y H-jarosita, aproximándose a una situación de equilibrio respecto al resto de jarositas (Fig. IV.1.22). En el río Odiel, donde el 75% de los valores de pH

son superiores a 3,3, existe subsaturación respecto a H-jarosita y Na-jarosita en casi la totalidad de las muestras y condiciones cercanas al equilibrio respecto a K-jarosita, jarosita microcristalina y plumbojarosita.

En ambientes ácidos con valores de pH entre 3,0 y 4,5 y una concentración de sulfatos comprendida entre 1000 y 3000 mg/L, el mineral más estable es la schwertmannita, un oxihidroxisulfato de Fe de baja cristalinidad metaestable, con una elevada superficie específica (100-200 m^2/g) y fácilmente soluble en oxalato amónico (Bigham, 1994). Muestras naturales de este mineral contienen entre un 10 y un 15% de sulfatos, incluidos en su estructura o bien adsorbidos sobre su superficie, lo cual se traduce en una relación molar Fe/S entre 5 y 8 (Bigham, 1994). La reacción de solubilidad de la schwertmannita se puede definir mediante la siguiente ecuación:

$$Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)_{8-2x} + (24-2x)H^+ \rightarrow 8Fe^{3+} + xSO_4 + (16-2x)H_2O \quad \log K_e = 10,5$$

(Yu et al., 1999) (Ec. IV.1.10)

El valor de x depende del grado de incorporación del ión sulfato en la estructura de la fase mineral. Bigham et al. (1996b) señala que el valor de x oscila entre 1,0 y 1,75, mientras que Yu et al. (1999) establece un margen menor, entre 1,74 y 1,86. En la figura IV.1.22 se aprecia como en el río Tinto a partir de un valor de pH de 2,5, existe sobresaturación respecto a schwertmannita. En el Odiel, se observa como en el rango de pH entre 3 y 4 existe un aparente estado de equilibrio respecto a este mineral, aunque los valores del índice de saturación muestran una elevada variación debido a la estequiometría de la reacción de solubilidad de este mineral.

La goethita es un oxihidróxido muy frecuente en ambientes afectados por drenaje ácido de mina, aunque este mineral no se origina como precipitado directo del drenaje ácido debido a su baja cinética de reacción, sino a la transformación de fases metaestables como la schwertmannita y la jarosita (e.g. Webster et al., 1998; Schroth y Parnell, 2005; Acero et al., 2006). Esta transformación a partir de fases metaestables libera acidez, sulfatos y metales al agua (Acero et al., 2006). La reacción de solubilidad de la goethita se puede definir mediante la siguiente ecuación:

$$FeOOH + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 2H_2O \qquad \log K_e = -1,0$$

(Ball y Nordstrom, 1991) (Ec. IV.1.11)

Tanto en las muestras del río Tinto como en las del Odiel existen condiciones de saturación respecto a goethita durante todo el periodo (Fig. IV.1.22).

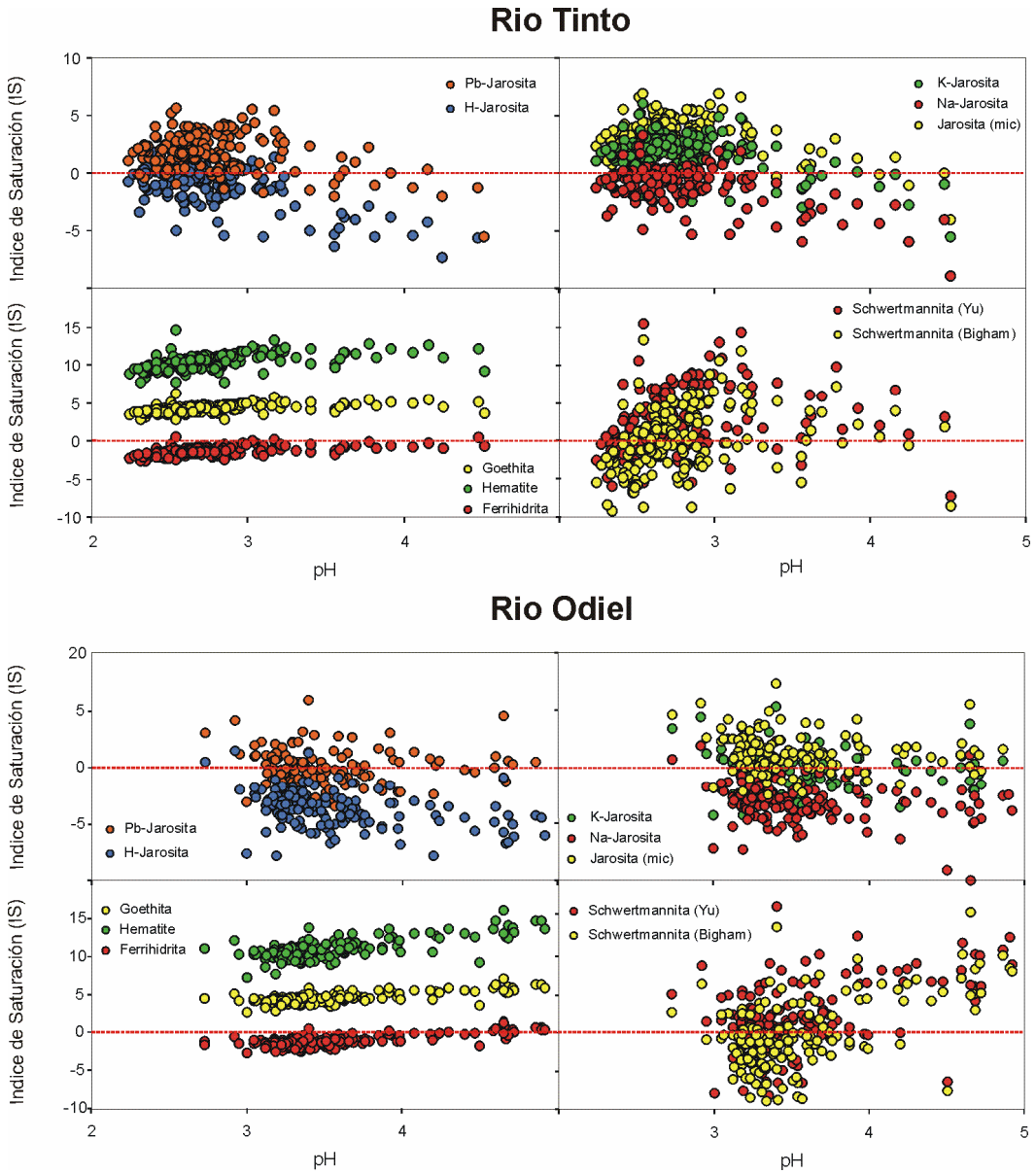


Figura IV.1.22. Índices de saturación de las muestras de los ríos Tinto y Odiel respecto de las principales fases minerales de Fe.

La ferrihidrita es un hidróxido de Fe, estable a valores de pH mayores de 5, cuya reacción de solubilidad viene definida por la siguiente ecuación:

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O \qquad \log K_e = 4{,}89$$

(Allison, 1990) (Ec. IV.1.12)

Dado que el 90% de las muestras de los ríos Tinto y Odiel presentan valores de pH inferiores a 3,2 y 4,3, respectivamente, la precipitación de ferrihidrita no está favorecida en las aguas de

ambos ríos. La figura IV.1.22 muestra como en ambos ríos existen condiciones de subsaturación para casi todas las muestras, acercándose a condiciones de equilibrio, únicamente a pH mayor de 4,5.

La figura IV.1.23 representa la relación entre la actividad del Fe^{3+} y el pH de las aguas de los ríos Tinto y Odiel. Se han trazado las líneas de solubilidad de las diferentes fases minerales de Fe estudiadas con los valores de la mediana de la actividad de SO_4^{2-}, Na^+, K^+ y Pb^+ en cada río. En el río Tinto, en el rango de pH de 2 a 3 se observa como las aguas del río Tinto no siguen ninguna línea de solubilidad y se disponen casi paralelamente al eje horizontal. En el rango de pH entre 3 y 5, las muestras pertenecientes al Tinto, parecen alinearse sobre las líneas de solubilidad de schwertmannita. En el Odiel, en el rango de pH de 3 a 4 las muestras se ajustan sobre las líneas de solubilidad de la schwertmannita y K-jarosita, mientras que en el rango de pH entre 4 y 5 parece que se distribuyen a lo largo de la línea de solubilidad de la ferrihidrita.

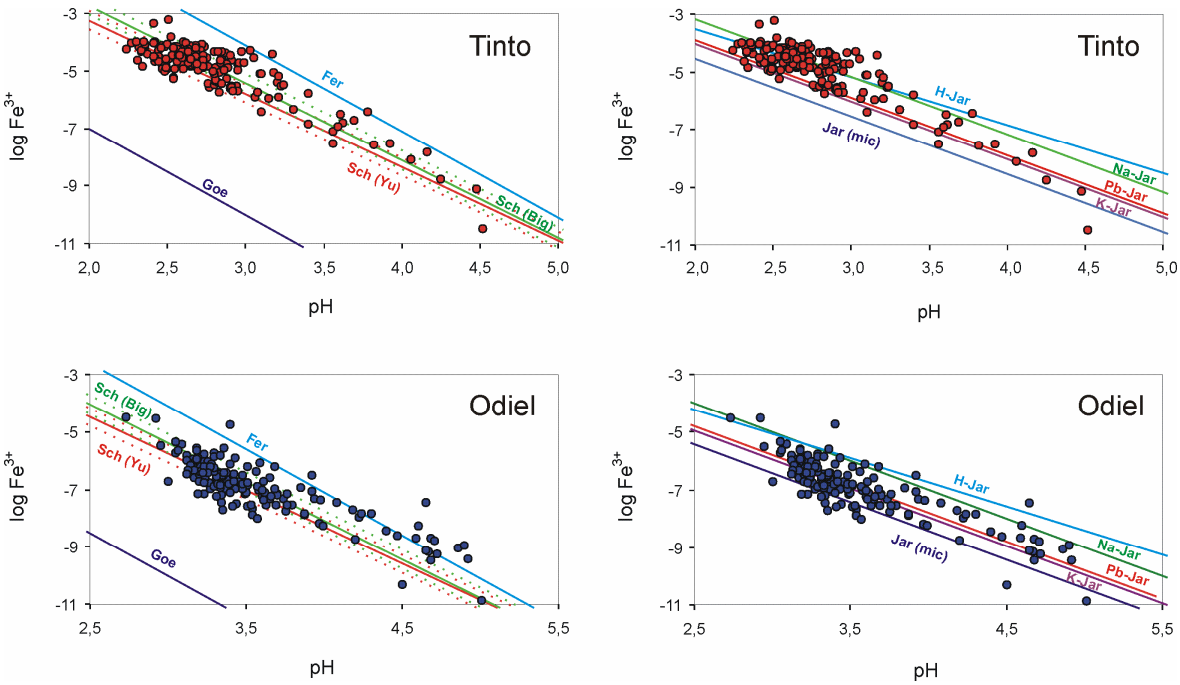


Figura IV.1.23. Relación entre log Fe^{3+} y el pH de las muestras de los ríos Tinto y Odiel. Las líneas representan la solubilidad de las principales fases minerales de Fe (Goe: goethita, Fer: ferrihidrita, Na-jar: natrojarosita, K-jar: K-jarosita, H-jar: H-Jarosita, Pb-Jar: plumbojarosita, Sch(Yu): Schwertmannita (Yu et al., 1999), Sch(Big): Schwertmannita (Bigham et al., 1996b). Se han considerado los valores de la mediana de la actividad en los ríos Tinto y Odiel: log SO_4^{2-} (-2,45 y -2,58), log Na^+ (-2,89 y -3,08), log K^+ (-4,17 y -4,25) y log Pb^{2+} (-6,91 y -7,21). Las líneas discontinuas paralelas a las de la solubilidad de la schwertmannita corresponde a

la extensión del producto de solubilidad de ±2,5 propuesto por Bigham et al. (1996b) y Yu et al. (1999).

Si se representan las muestras de ambos ríos en el campo de estabilidad del sistema Fe-S-K-O-H (Fig. IV.1.24) propuesto por Bigham et al. (1996b), se observa como las muestras del río Tinto se distribuyen principalmente entre los campos de estabilidad de la jarosita y la schwertmannita. Esto podría explicar porqué en el gráfico de la Fig. IV.1.23 no se ve ninguna alineación, puesto que podría ocurrir precipitación de jarositas y schwertmannita dependiendo de los valores de pH y de la actividad de los distintos elementos que intervienen en su composición.

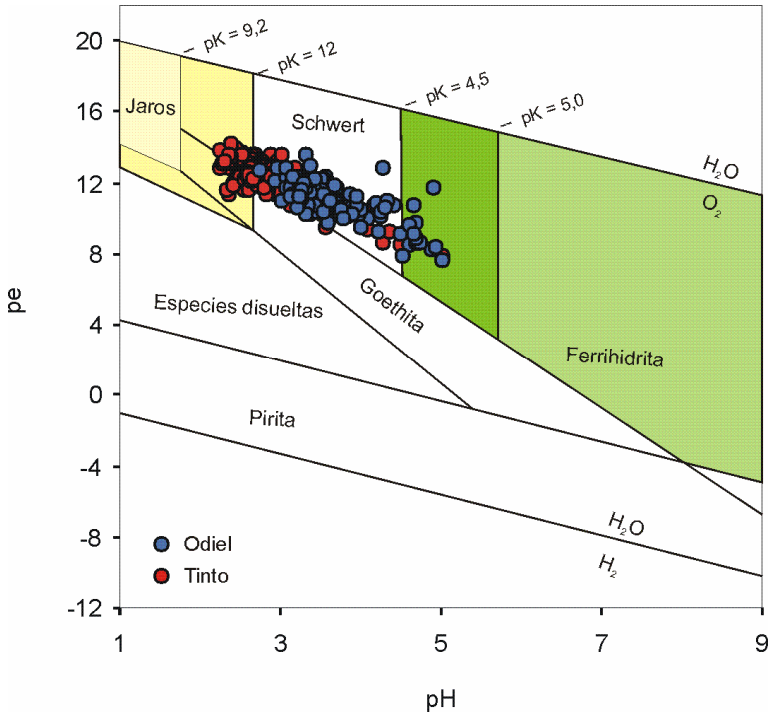


Figura IV.1.24. Relación entre log Fe^{3+} y el pH de las aguas de los ríos Tinto y Odiel. Modificado de Bigham et al. (1996b), con valores de actividad de log SO_4 = -2,32; log K =-3,78; log Fe^{2+} = -3,47 y log Fe^{3+}= -3,36 o -2,27. Las áreas de color más intenso representan la expansión de los campos de estabilidad de K-jarosita y ferrihidrita para constantes de solubilidad menores.

Hudson-Edwards et al. (1999) y Fernández-Remolar et al. (2005) han documentado la presencia de jarosita y schwertmannita en el río Tinto. Estas fases también han sido descritas en la parte alta de la cuenca del Odiel por Acero et al. (2006) y Sánchez-España et al. (2005a y 2006a).

En el río Odiel las muestras se localizan principalmente en los campos de estabilidad de schwertmannita y ferrihidrita (Fig. IV.1.24). Las alineaciones observadas en la figura IV.1.23, aunque no son muy claras, parecen coincidir con este control por parte de la schwertmannita a valores de pH menores a 4 y ferrihidrita a pH superiores.

Fases minerales de aluminio

Con el aumento del pH hasta valores próximos a 4,5 se suele producir la precipitación de fases minerales de Al. Las principales fases que pueden precipitar en aguas ácidas son la jurbanita, alunita, basaluminita y gibbsita microcristalina o hidróxidos de Al amorfos.

La jurbanita es un hidroxisulfato de Al cuya reacción de solubilidad viene definida por la siguiente ecuación:

$$Al(SO_4)(OH)\,5H_2O + H^+ \rightarrow Al^{3+} + SO_4 + 6H_2O \qquad \log K_e = -3{,}23$$

(Ball y Nordstrom, 1991) (Ec. IV.1.13)

La jurbanita es la fase mineral de Al termodinámicamente mas estable a pH < 4. En la figura IV.1.25 se observa como las muestras del río Tinto se encuentran en condiciones de equilibrio respecto a jurbanita. Las del Odiel presentan la misma disposición aunque no han sido representadas en la figura IV.1.25 al solaparse con los índices de saturación de alunita.

Numerosos autores (e.g. Nordstrom y Alpers., 1999a; Bigham y Nordstrom., 2000 y Blowes et al., 2004) consideran que a pesar de su teórica estabilidad termodinámica, la jurbanita no tiene un rol importante en el control de la solubilidad de Al, dado que esta fase mineral no ha sido documentada en ambientes afectados por AMD. Debido a la estequiometría de la reacción de disolución de la jurbanita, el índice de saturación de este mineral depende menos del pH y de la actividad de los iones SO_4^{2-} y Al^{3+}, lo cual provoca que presente valores cercanos al equilibrio en un amplio rango de pH (Cánovas et al., 2007). De hecho en el río Tinto existe ese aparente equilibrio y es evidente que no puede existir ese control de solubilidad de Al por la jurbanita, dado que los bajos valores de pH no hacen posible la precipitación de aluminio. Ello también queda reflejado en el análisis multivariante realizado, dado que el Al se asocia a sulfatos y otros metales (Cd, Co, Zn, etc.) que tienen un comportamiento conservativo en condiciones ácidas.

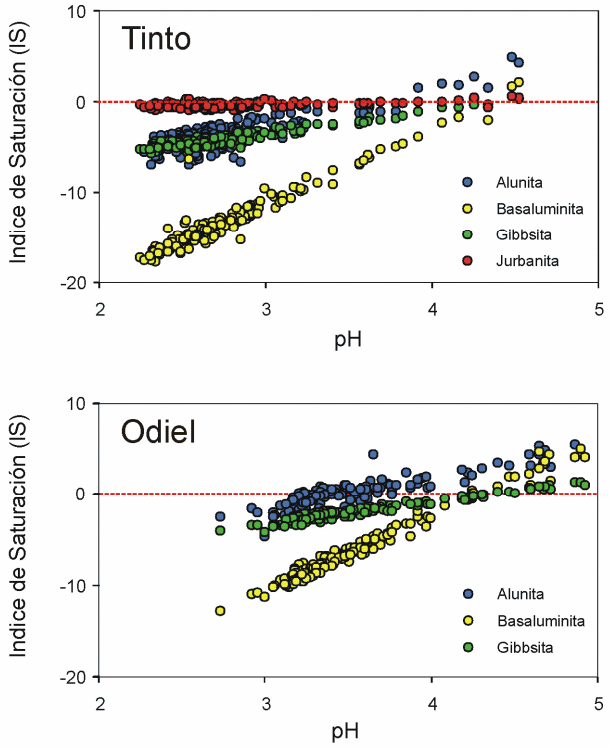


Figura IV.1.25. Índices de Saturación de las aguas de los ríos Tinto y Odiel respecto de las principales fases minerales de Al.

La basaluminita es un hidroxisulfato de Al común en ambientes afectados por AMD, cuya reacción de solubilidad puede definirse mediante la siguiente expresión:

$$Al_4(SO_4)(OH)_{10}\,5H_2O + 10H^+ \rightarrow 4Al^{3+} + SO_4^{2-} + 15H_2O \qquad \log K_e = 22{,}7$$

(Ball y Nordstrom, 1991) (Ec. IV.1.14)

Sánchez-España et al. (2006b) propone la basaluminita, o bien su precursor la hidrobasaluminita como la fase mineral que podría controlar la solubilidad de Al a valores de pH cercanos a 4,5 en el río Odiel. Este control podría ser efectivo donde los lixiviados ácidos procedentes de las áreas mineras son neutralizados al mezclarse con aguas no afectadas por AMD, pero no en el punto de muestreo de Gibraléon (Fig. IV.1.25). La basaluminita es una fase mineral cuya estabilidad es muy sensible a los valores de pH. Las aguas de los ríos Tinto y Odiel están fuertemente subsaturadas a valores de pH < 4. Cuando el pH aumenta, el descenso de protones en disolución provoca un rápido aumento en el índice de saturación de la basaluminita, llegando a condiciones de sobresaturación a pH 4,3.

Otro mineral que puede controlar la concentración de Al en aguas ácidas es la alunita. Se trata de un hidroxisulfato de Al estable en el rango de pH 3,3 - 5,7 y con una actividad de

SO_4^{2-} de 10^{-4} a 10^{-2} M (Nordstrom, 1982). La reacción de solubilidad de la alunita viene definida por la siguiente expresión:

$$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \rightarrow 3Al^{3+} + K^+ + 2SO_4^{2-} + 6H_2O \qquad \log K_e = -1,4$$

(Ball y Nordstrom, 1991) (Ec. IV.1.15)

En la figura IV.1.25 se observa como las muestras del río Tinto presentan condiciones de subsaturación respecto a esta fase mineral a valores de pH menores de 3,3, un estado próximo al equilibrio en el rango de pH 3,3 - 4 y condiciones de sobresaturación a partir de ese valor. En el río Odiel, los valores del índice de saturación están cercanos al equilibrio o ligeramente por encima, dado que las condiciones son mas propicias para la estabilidad de la alunita. El 75% de las muestras del río Odiel se encuentran en un rango de pH de 3,3 a 5,1 y el valor de la mediana de la actividad del ión sulfato es de $10^{-2,5}$ M. Por tanto, sería posible un control de la solubilidad del Al por alunita en el río Odiel.

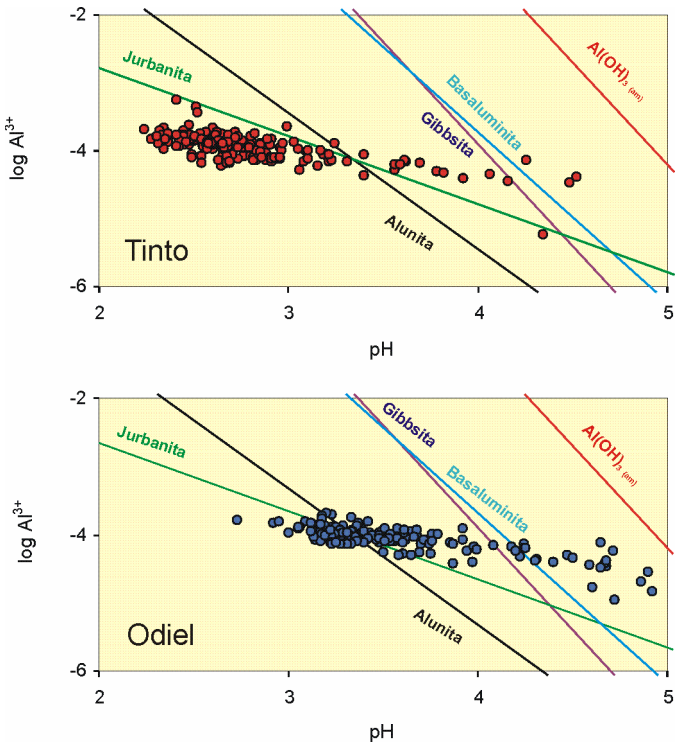


Figura IV.1.26. Relación entre la actividad de Al^{3+} y el pH de las aguas de los ríos Tinto y Odiel. Las líneas representan el campo de solubilidad de las principales fases minerales de Al. Se han considerado los valores de la mediana de la actividad en los ríos Tinto y Odiel: log SO_4^{2-} (-2,45 y -2,58) y log K^+ (-4,17 y -4,25).

La figura IV.1.26 representa la relación entre log Al^{3+} y el pH de las muestras de los ríos Tinto y Odiel. Utilizando las constantes de solubilidad de las diferentes fases minerales de Al, se han trazado las líneas de solubilidad de cada mineral. Se observa que las muestras no se alinean sobre ninguna línea de solubilidad, lo que parece desechar el posible control de Al por la alunita en el río Odiel. Además, al igual que en el Tinto, del análisis multivariante se deduce que el Al se asocia a sulfatos y otros metales conservativos en condiciones ácidas.

Otras fases minerales

Debido a la elevada actividad del ión sulfato en los ríos Tinto y Odiel, la concentración de ciertos elementos como Ca, Mg, Sr, Ba, Pb, etc., puede estar controlada por la precipitación de sulfatos. La figura IV.1.27 muestra los índices de saturación de las muestras del los ríos Tinto y Odiel respecto a diferentes sulfatos encontrados habitualmente en ambientes afectados por AMD. Todas las muestras se encuentran subsaturadas respecto a yeso ($CaSO_4$), celestina ($SrSO_4$), anglesita ($PbSO_4$) y epsomita ($MgSO_4$), aunque los valores registrados en el Tinto son ligeramente superiores a los del Odiel. La barita, en cambio, muestra condiciones próximas al equilibrio en ambos ríos, con un valor medio del índice de saturación próximo a 0,2.

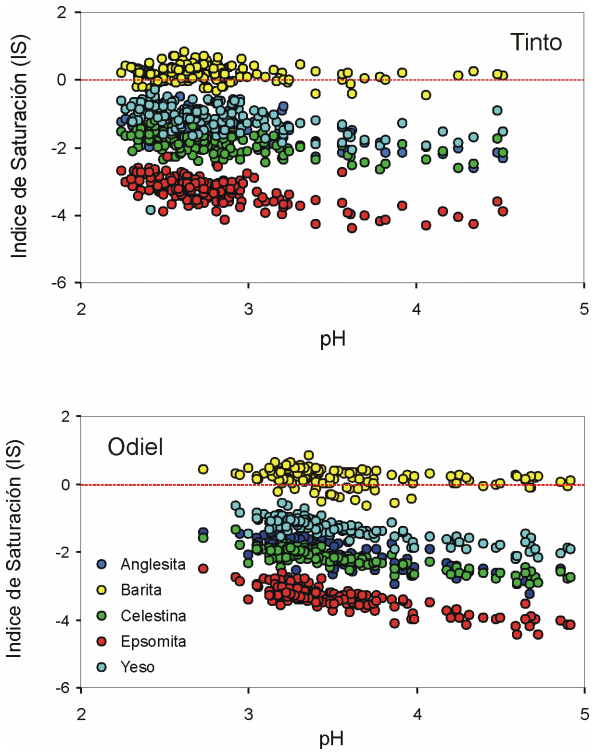


Figura IV.1.27. Índice de saturación en los ríos Tinto y Odiel respecto a diferentes sulfatos.

La figura IV.1.28 indica claramente el control en la solubilidad de Ba ejercido por la barita en los ríos Tinto y Odiel. La mayoría de las muestras se distribuyen a lo largo de la línea de solubilidad de la barita, de forma que cuando se tienen elevadas contenidos de sulfatos las concentraciones de Ba son muy pequeñas y viceversa. Ello también quedaba reflejado en el análisis multivariante realizado, en el que el Ba tiene un comportamiento claramente diferente de sulfatos y del resto de metales típicos de la contaminación por AMD.

Por el contrario, parece evidente que no existe un control de la solubilidad del Sr y Ca por la celestina y yeso o anhidrita, respectivamente. Aunque en el caso del Ca no se puede descartar este control en las muestras con mayor contenido en sulfatos (Fig. IV.1.28).

Las muestras se encuentran subsaturadas respecto a anglesita en ambos ríos, aunque los índices de saturación en el río Tinto están más próximos al equilibrio. No obstante las muestras del Tinto tienen una distribución con un límite superior paralelo (IS= -1) a la línea de solubilidad de la anglesita, aunque por debajo de ésta. Este control podría ser ejercido en tramos del río más cercanos a la zona minera, de forma que cuando la concentración se diluye por aportes de aguas naturales tendríamos esa disposición paralela a la línea de saturación (Cánovas et al., 2007).

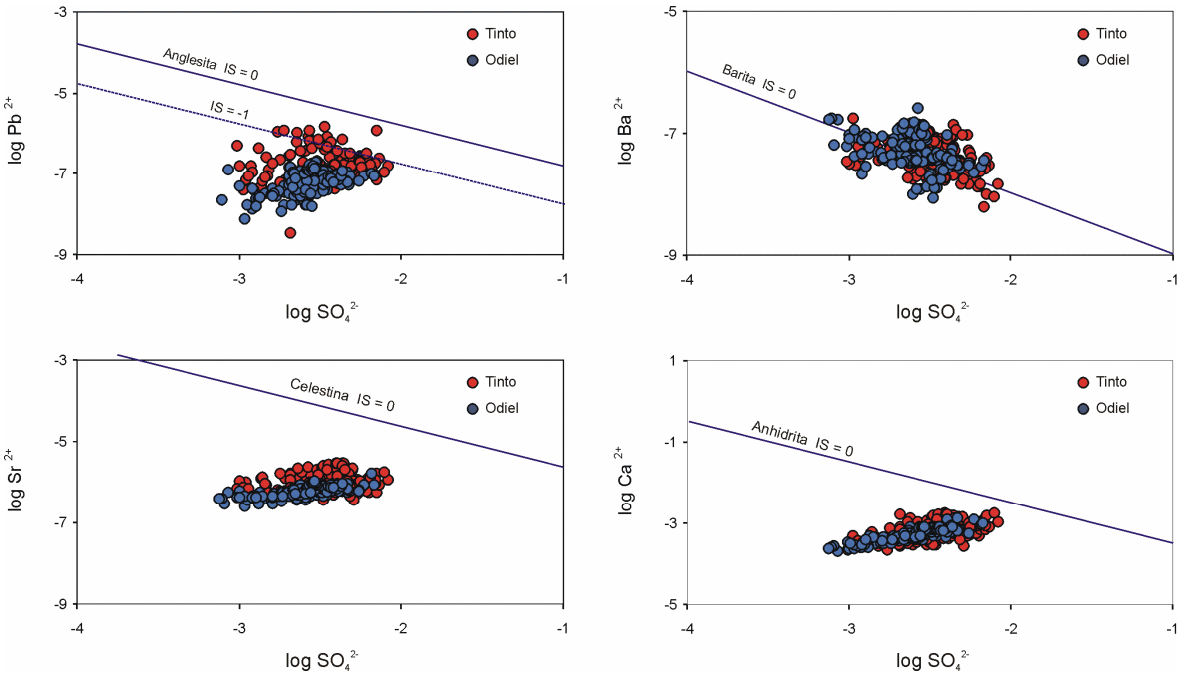


Figura IV.1.28. Relación entre la actividad de sulfatos y diferentes cationes en las aguas de los ríos Tinto y Odiel. Las líneas representan el campo de solubilidad de las diferentes fases sulfatadas según las constantes de equilibrio de WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991). En el caso de la anglesita también se representa mediante línea discontinua el valor de IS=-1.

Otro hecho que soporta esta hipótesis es que, como se ha observado en el análisis multivariante, la concentración de Pb en el río Odiel tiene buenas correlaciones con sulfatos, Cd, Co, Zn, etc. Sin embargo, en el Tinto las correlaciones entre estos elementos y el Pb son mucho peores. Esto puede deberse al control de la solubilidad por la anglesita. En el Odiel las concentraciones de sulfatos son más bajas y no existe este control, cuando los niveles de contaminación aumentan, se incrementa la concentración de Pb, de ahí las buenas correlaciones con los elementos citados anteriormente. Sin embargo en el Tinto, con concentraciones de sulfatos mucho mayores, su solubilidad está limitada, por lo que su concentración no puede incrementarse cuando aumentan los niveles de contaminación, presentando un comportamiento diferente y por tanto peores correlaciones con sulfatos, Cd, etc.

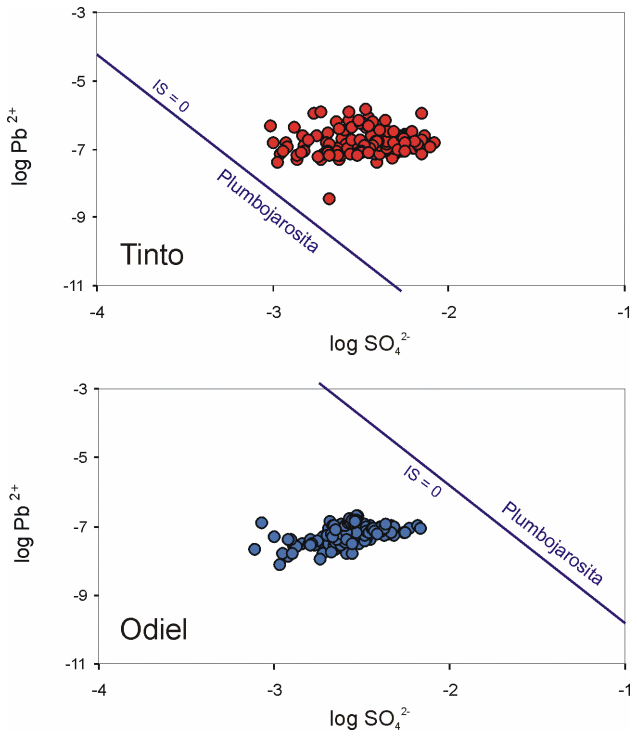


Figura IV.1.29. Relación entre la actividad de sulfatos y Pb en las muestras de los ríos Tinto y Odiel. La línea representa el campo de estabilidad de la plumbojarosita según la K_e de Chapman (1983). Se han considerado los valores de la mediana de los ríos Tinto y Odiel para el pH (2,68 y 3,4) y log Fe^{3+} (-4,7 y -7,21).

Sin embargo, existen otros minerales que podrían controlar la solubilidad del Pb. Nieto et al. (2003) mostraron que la beudantita ($PbFe^{3+}(AsO_4)(OH)_6$ puede ser un importante sumidero de Pb en las zonas mineras donde se produce la oxidación de la galena. Hudson-Edwards et al. (2003) también citan que este papel puede jugarlo la beaverita ($Pb(Fe, Cu)_3(SO_4)_2(OH)_6$), Hubbard (2007) se lo atribuye a la plumbojarosita ($Pb_{0,5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$) e incluso el yeso

($CaSO_4$) podría retener cantidades importantes de Pb según Buckby et al. (2003). La figura IV.1.29 muestra la relación entre la actividad de los iones SO_4^{2-} y Pb^{2+} en los ríos Tinto y Odiel considerando los valores de la mediana y actividad de Fe^{3+} en ambos ríos. No se observa un control de la solubilidad del Pb por la plumbojarosita, aunque en el río Tinto todas las muestras se encuentran sobresaturadas

Respecto a los principales aluminosilicatos, las muestras están subsaturadas, alcanzando únicamente valores de sobresaturación cuando el pH aumenta hasta valores cercanos a 5 (Fig. IV.1.30).

Por último, parece evidente que hay un control de la solubilidad de Si, dado que las aguas de ambos ríos se encuentran cercanas al equilibrio respecto a sílice amorfa (Fig. IV.1.30). De hecho, Sarmiento (2007) identifica las formaciones estromatolíticas localizadas en las proximidades a los focos de AMD como sumideros de silicio. Estas formaciones se originan favorecidas por la acción de algas fotosintéticas (Euglena mutabilis, Klebsormidium sp, etc.) que aceleran la oxidación de Fe(II) y la precipitación de fases de Fe(III), y retienen en su estructura partículas coloidales de Fe (Elbaz-Poulichet et al., 2000; Casiot et al., 2004). Sarmiento (2007) indica que la precipitación de Si en estas formaciones, que son frecuentes a lo largo de los ríos Tinto y Odiel, se debe al crecimiento de diatomeas.

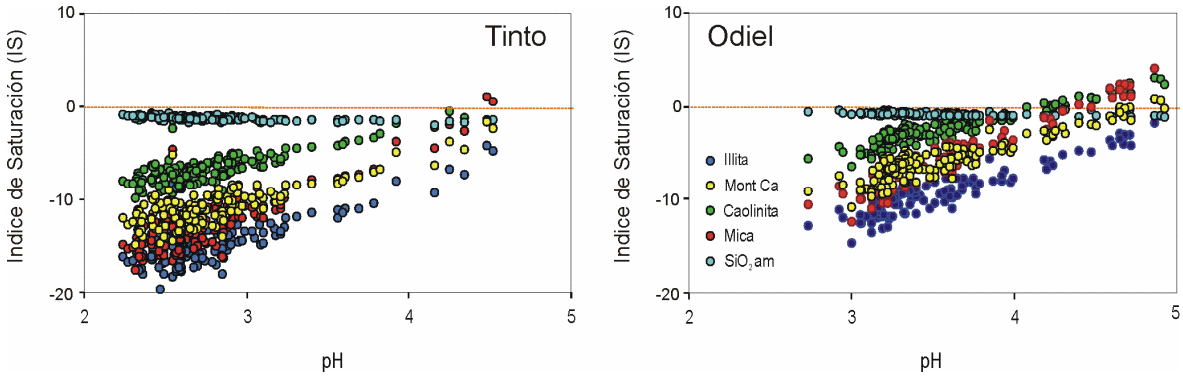


Figura IV.1.30. Índice de saturación de SIO_2 amorfa y algunos aluminosilicatos en los ríos Tinto y Odiel.

1.4. Conclusiones

El río Tinto en Niebla presenta un elevado grado 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). En Gadea, unos 12 km

aguas arriba, las condiciones son más ácidas y oxidantes. Entre ambos puntos se observa una disminución de Fe, sulfatos y metales tóxicos debido a procesos de dilución y precipitación de minerales de Fe. Por otro lado, existe un enriquecimiento en Ca, Na, K y Sr por la interacción del agua ácida con los materiales neógenos margosos de la Depresión del Guadalquivir, que es especialmente intensa durante el verano.

El río Odiel a su paso por Gibraleón muestra menores niveles de contaminación. El pH del agua oscila entre 3,3 y 3,8 la mayor parte del año. Asimismo, presenta una menor concentración de elementos disueltos que el río Tinto (712 mg/L de sulfatos, 37 mg/L de Al, 7,5 mg/L de Fe, etc).

Los bajos valores de pH registrados en ambos ríos la mayor parte del año se deben al tamponamiento por las reacciones de hidrólisis de Fe, y posibilita la presencia en disolución de elevadas concentraciones de metales tóxicos. Las altas concentraciones de Fe, Al y Mn hacen que los valores de acidez potencial sean elevados y agrava el impacto en las aguas del estuario de la Ría de Huelva.

La mayoría de los elementos se encuentran principalmente en la fase disuelta. Tan sólo As, Ba y Pb en el río Tinto y Cr, Al, Fe y Na en el Odiel, presentan concentraciones importantes en la fase particulada. Hay que tener en cuenta que no se realizaron muestreos durante las crecidas, cuando la proporción de metales asociados a la materia en suspensión puede ser mucho mayor.

Si consideramos los valores de la mediana de los diferentes elementos, la concentración disuelta de sulfatos Al, Na, Cd, Co, Cr, Pb y Sr en el río Tinto es aproximadamente dos veces la registrada en el Odiel. Ello indica que, en relación a su caudal, el Tinto recibe el doble de contaminantes mineros.

Por otra parte, la concentración de Ni y Mn es muy similar en ambos ríos y, proporcionalmente, es mucho mayor en el Odiel. Esto parece debido a factores litológicos por la mayor abundancia de mineralizaciones hidrotermales de Ni y Mn en la cuenca del Odiel. También se observa un ligero enriquecimiento en metales base en el río Odiel en relación al Tinto.

Sin embargo, las mayores diferencias entre ambos ríos se producen respecto al Fe y As. La concentración de ambos elementos en el río Tinto es muy superior, debido a los mayores procesos de neutralización y, por tanto, una intensa precipitación de fases minerales de Fe en la cuenca del río Odiel, de forma que en este sistema la capacidad de tamponamiento del Fe

está casi agotada. La concentración de As en el Odiel es mucho más baja debido a su fuerte tendencia a adsorberse/coprecipitar con el Fe.

En el río Tinto el Fe se encuentra principalmente como Fe(III), mientras en el Odiel la forma reducida es la más frecuente. En cuanto a las especies de Fe, la forma mayoritaria en el río Tinto es el complejo $FeSO_4^+$ mientras que en el Odiel es el catión libre Fe^{2+}.

Según PHREEQC, en ambos ríos el As se encuentra en su totalidad como As(V). Sin embargo, datos experimentales aportados en Sarmiento (2007) indican que al menos en el Odiel, la proporción de As(III) pudiera ser importante, principalmente durante el periodo lluvioso.

Los resultados de los índices de saturación obtenidos indican la posible precipitación en el río Tinto de schwertmannita y diferentes minerales jarosíticos a valores de pH entre 2 y 3, y schwertmannita a partir de pH 3. Además, en el Odiel, la solubilidad del Fe parece estar controlada por la precipitación de schwertmannita entre pH 3 y 4 y por ferrihidrita a partir de 4.

El Al tiene un comportamiento conservativo en ambos ríos. Únicamente se encuentran condiciones cercanas al equilibrio respecto a jurbanita pero, como han señalado numerosos autores, esta fase no parece jugar un papel importante en ambientes afectados por AMD.

La concentración de Ba parece estar controlada por la precipitación de barita en ambos ríos, sus concentraciones son muy bajas debido los elevados valores de sulfatos registrados. Otro sulfato que pudiera controlar la solubilidad del Pb en el río Tinto es la anglesita. Si bien las muestras están ligeramente subsaturadas respecto a esta fase mineral, el control puede producirse en las cercanías de los focos de AMD en el río Tinto.

Por último, parece evidente que hay un control de la solubilidad del Si, dado que las aguas de ambos ríos se encuentran cercanas al equilibrio respecto a sílice amorfa, como muestran las formaciones estromatolíticas frecuentes en ambos ríos, ricas en sílice.

APARTADO IV.2. EVOLUCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE LA CALIDAD DEL AGUA.

2. Evolución espacial y temporal de la calidad del agua.

Las características hidroquímicas de los ríos Tinto y Odiel comentadas en el apartado IV.1 se limitan a la parte baja de la cuenca de ambos ríos, justo antes de su desembocadura en el estuario de la Ría de Huelva. En este apartado se analiza la distribución espacial de la contaminación por AMD a lo largo de los cursos de los ríos Tinto y Odiel. En la cuenca del Odiel existen varios estudios exhaustivos sobre la distribución espacial de los contaminantes (Sánchez-España et al., 2005a; Sarmiento, 2007), de modo que sólo se presenta un breve resumen. En el río Tinto, donde la información sobre la distribución espacial de los contaminantes es menor (Hubbard, 2007), se analizan los resultados obtenidos en el marco de este trabajo mediante varios muestreos realizados desde junio de 2005 a junio de 2006. En la segunda parte de este apartado se estudian las variaciones estacionales en la calidad de las aguas de los ríos Tinto y Odiel antes de su desembocadura en la Ría de Huelva.

2.1. Variaciones Espaciales

2.1.1. Cuenca del río Tinto

A diferencia del río Odiel, donde existe un gran número de minas de diversa entidad dispersas por toda su cuenca, el río Tinto está afectado por un único complejo minero situado en su cabecera: el Distrito Minero de Riotinto y Peña de Hierro. En los primeros 10 km desde su nacimiento, el río Tinto atraviesa un vasto paisaje minero, recibiendo los aportes de multitud de escombreras, galerías, túneles, balsas y otros residuos mineros.

En el periodo comprendido entre junio de 2005 y junio de 2006 se realizaron 4 muestreos para estudiar las variaciones hidroquímicas a lo largo del curso del río Tinto (Fig. IV.2.1). La figura IV.2.2 muestra el hidrograma, en la estación de aforos de Gadea, y las precipitaciones registradas en la cuenca durante este periodo, así como la ubicación de los diferentes muestreos. Hay que resaltar que los muestreos realizados en el periodo húmedo no coincidieron con ninguna crecida, los caudales fueron inferiores a 1 m^3/s (Figura IV.2.2).

Se seleccionaron cinco puntos de control a lo largo del tramo principal del río Tinto (Fig.IV.2.1), dos ubicados en el Distrito Minero de Riotinto (Nerva y Zarandas) y otros tres fuera del mismo (Berrocal, Gadea y Niebla). Durante la última campaña, en junio de 2006, se realizó un muestreo mas completo en el tramo de cabecera y se controlaron los principales vertidos de lixiviados ácidos en el Distrito Minero de Ríotinto y Peña de Hierro (Tabla IV.2.1 y Figs. IV.2.3 y IV.2.4).

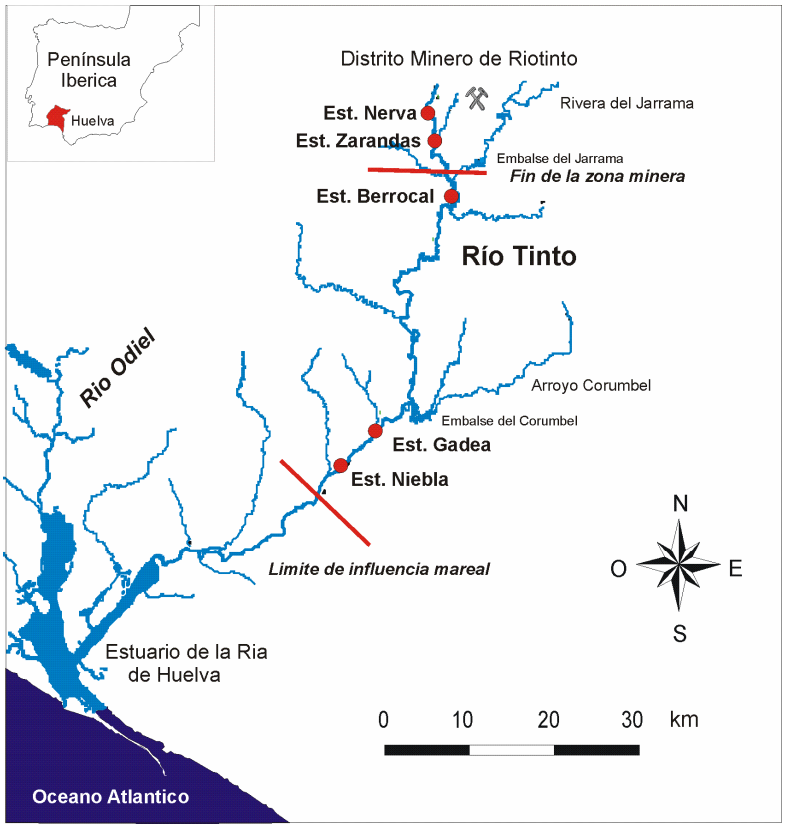


Figura IV.2.1. Situación de las estaciones de muestreo para el análisis de la variación espacial de la calidad a lo largo del río Tinto.

Muestreo	Fecha	Caudal en Gadea m^3/s
A	30-jun-05	0,01
B	25-nov-05	0,12
C	16-feb-06	0,06
D	07-jun-06	0,03

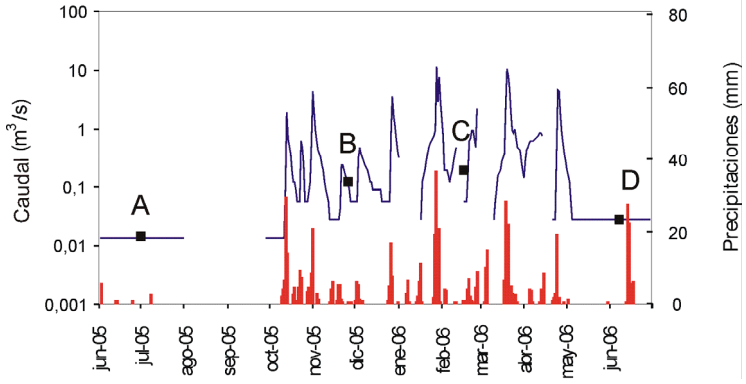


Figura IV.2.2. Caudal y precipitaciones medias del río Tinto en Gadea el periodo de estudio (jun-05 a jun-06), indicando la ubicación de los periodos de muestreo.

Zona de Cabecera

El río Tinto emerge en las inmediaciones del complejo minero de Peña de Hierro por medio de una serie de drenajes procedentes de escombreras (arroyo A; Fig. IV.2.3). Estos drenajes poseen un valor de pH alrededor de 2,6, constante a lo largo del año, y concentraciones de metales y sulfatos variables, alcanzando las máximas concentraciones durante el verano (8 g/L de sulfatos, 994 mg/L de Fe, 30 mg/L de Al y 33 mg/L de Zn; Hubbard, 2007).

Tabla IV.2.1. Diferentes puntos de muestreo y su distancia desde el nacimiento del río Tinto.

Punto Muestreo	Estación	Distancia (km)
Muestreos A,B y C		
1	Nerva	4,4
2	Zarandas	8,3
3	Berrocal	21
4	Gadea	50
5	Niebla	62
Muestreo D		
D1	Arroyo A después de Z	0,9
D2	Arroyo A después de B	1,0
D3	Nerva	4,4
D4	Tunel 11	4,5
D5	Tinto antes Tunel 16	7,2
D6	Tunel 16	7,3
D7	TI despues Tunel 16	7,4
D8	Arroyo Alcojola	8,2
D9	Tinto despues A. Alcojola	8,3
D10	Berrocal	21
D11	Gadea	50
D12	Niebla	62

Posteriormente se une a otros pequeños arroyos cambiando su pH, coloración y concentración de metales y sulfatos. Entre ellos, el más importante en cuanto a caudal y concentración metálica es el arroyo Z (Fig. IV.2.3), que drena una escombrera formada por tufitas volcánicas ácidas y gossan, que tiene una elevada concentración de sulfatos (37-81 g/L), metales (10-23 g/L de Fe, 1,6-4,6 mg/L de Al) y metaloides (4,3-13 mg/L de As). Su aportación es variable, supone el 8% del caudal del arroyo A durante el invierno y hasta el 45% en verano (Hubbard, 2007).

En el punto D1 (Fig. IV.2.3) el Tinto presenta una elevada acidez (pH 2,0) y concentración de metales y sulfatos (e.g. 1,9 g/L de Al, 10 g/L de Fe, 41 mg/L de sulfatos, 4,3 mg/L de As, 12 mg/L de Co; Tabla IV.2.2). Destaca, sin embargo la relativa escasa concentración de Cu y Zn

(9,9 y 15 mg/L, respectivamente). Debido a la dilución provocada por el arroyo B (Fig. IV.2.3) y la precipitación de fases minerales de Fe, se produce un aumento del pH (hasta 2,1) y un descenso en la concentración de metales y sulfatos (0,38 g/L de Al, 1,3 g/L de Fe, 7,8 g/L de sulfatos, 1,1 mg/L de As, etc.).

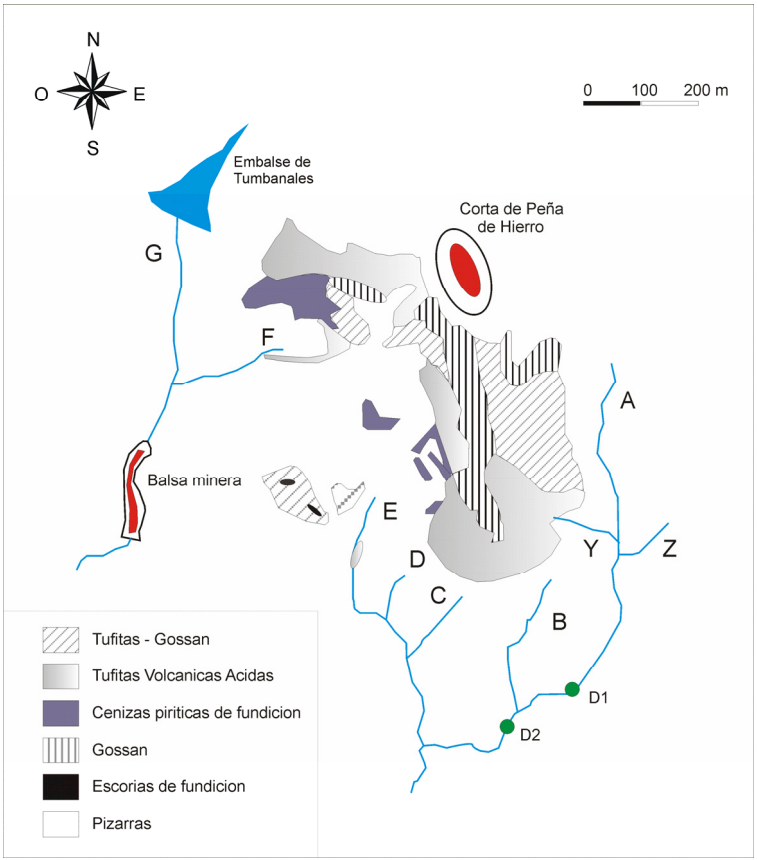


Figura IV. 2.3. Nacimiento del río Tinto, en las inmediaciones de Peña de Hierro (modificado de Romero, 2004).

A unos 3 km del nacimiento se produce la confluencia del arroyo G (Fig. IV.2.3) con un valor de pH de 2,1 y un contenido en metales y sulfatos moderado (335 mg/L de Fe, 33 mg/L de Al, 3,3 mg/L de Cu, 7 mg/L de Mn, 10 mg/L de Zn, etc; Hubbard, 2007). La concentración de metales y sulfatos en este arroyo disminuye durante la época húmeda, debido al aporte de aguas no afectadas por AMD (pH 6,7 y 37 mg/L de sulfatos) del Embalse de Tumbanales II (Fig. IV.2.3).

Aguas abajo del complejo minero de Peña de Hierro confluyen numerosos lixiviados de pequeña entidad procedentes de escombreras y otros residuos mineros, hasta llegar a las inmediaciones del Embalse de las Marismillas (Fig. IV.2.4), donde se unen los lixiviados procedentes del Túnel 11 o Túnel Central, a unos 4,5 km del nacimiento del río. Este túnel fue construido, durante los primeros años de la explotación inglesa, para transportar el mineral

desde los puntos de extracción en Filón Sur hasta el centro de tratamiento cerca del Embalse de las Marismillas (Fig. IV.2.4). Los lixiviados del Túnel 11 tienen un pH entre 2,4 y 2,7 y elevado contenido de sulfatos (9,8-18 gr/L) y metales (e.g. 714-1330 mg/L de Al, 1070-2090 mg/L de Fe, 249-463 mg/L de Cu; Hubbard, 2007). El aporte de lixiviados desde Túnel 11 es proporcionalmente mayor durante el estiaje (Hubbard, 2007).

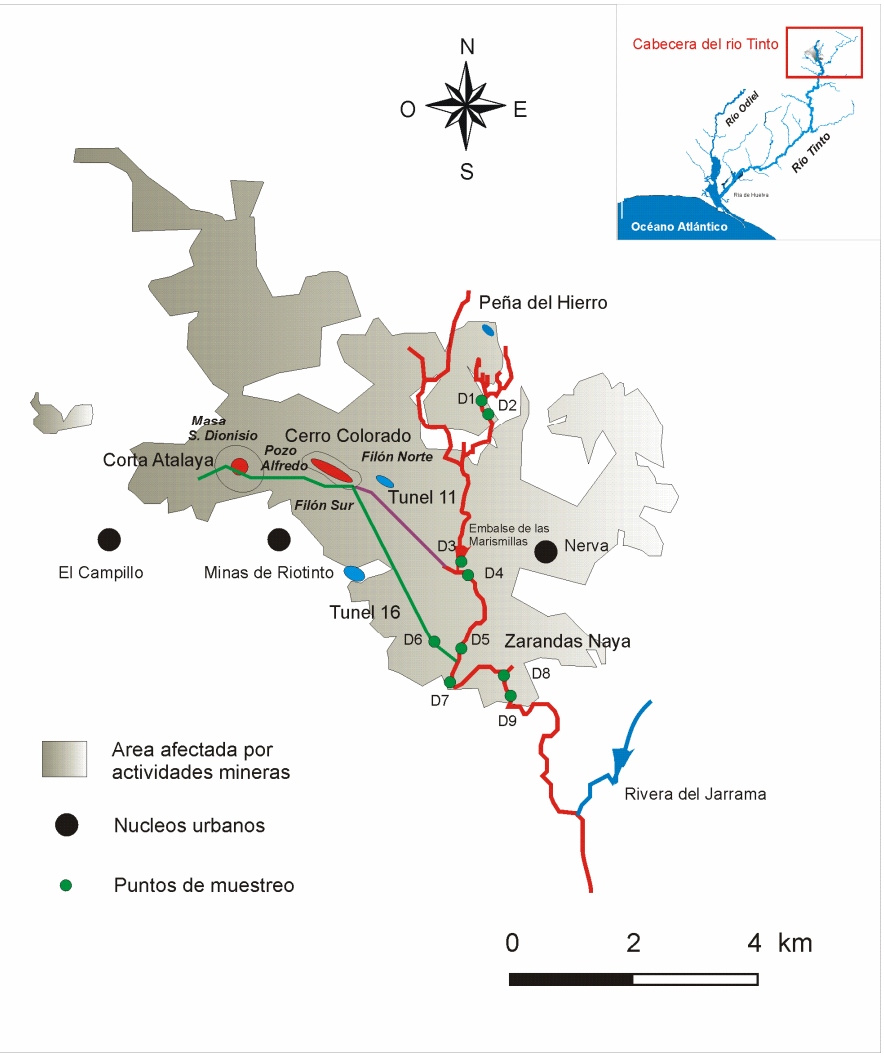


Figura IV.2.4. Mapa de la cabecera del río Tinto (modificado de Hubbard, 2007). En color rojo, los tramos afectados por AMD, en azul los tramos no afectados.

Pese a los aportes del Túnel 11, el río Tinto presenta en el punto D4 (Figura IV.2.4) un menor contenido en metales y sulfatos que en D3 (Figura IV.2.4 y Tabla IV.2.2), aunque aumenta ligeramente la concentración de algunos elementos, como el As. Después del Embalse de las Marismillas, usado antiguamente para el lavado del mineral, el Tinto recibe las aguas residuales de Nerva (5991 habitantes), lo que provoca un considerable descenso de la conductividad eléctrica y la concentración de metales y un aumento del pH (punto D5).

Tabla IV.2.2. Resultados obtenidos en el muestreo de junio de 2006 en el río Tinto.

Elementos mayoritarios (mg/L)

Punto	Localización	Distancia	pH	CE	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO_4	Zn
D1	Arroyo A después de Z	0,9	2,0	22	1941	204	9,9	10275	1,6	1586	86	38	40950	15
D2	Arroyo A después de B	1,0	2,1	20	386	147	118	1292	10	403	42	59	7830	127
D3	Tinto en Nerva	4,4	2,7	15	1138	274	379	2095	2,7	1114	114	59	17928	317
D4	Tinto despues Tunel 11	4,5	2,6	12	881	218	274	1917	6,2	714	78	56	13701	215
D5	Tinto antes Tunel 16	7,2	2,6	8,9	546	172	166	1342	12	482	52	73	9168	134
D6	Tunel 16	7,3	3,0	5,0	111	109	47	735	8,8	301	31	51	3738	90
D7	Tinto despues Tunel 16	7,4	2,8	7,4	381	144	119	1115	11	396	43	64	7062	119
D8	Arroyo Alcojola	8,2	1,6	25	778	252	285	11574	31	354	59	147	31551	223
D9	Tinto despues A. Alcojola	8,3	2,5	9,0	406	n.d	n.d	1723	n.d	405	42	n.d	8688	131

Elementos minoritarios (µg/L)

Punto	Localización	Distancia	pH	CE	As	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	V
D1	Arroyo A después de Z	0,9	2,0	22	4322	n.d	11628	142	7182	706	418	2194	35	n.d
D2	Arroyo A después de B	1,0	2,1	20	1109	603	3384	63	922	861	139	270	26	45
D3	Tinto en Nerva	4,4	2,7	15	2242	1489	9931	89	3089	2216	179	428	18	96
D4	Tinto despues Tunel 11	4,5	2,6	12	2415	1081	6328	83	2247	1663	184	325	15	72
D5	Tinto antes Tunel 16	7,2	2,6	8,9	1215	704	3948	75	1347	1073	140	280	24	53
D6	Tunel 16	7,3	3,0	5,0	75	393	1856	3,2	273	436	103	277	n.d	5,6
D7	Tinto despues Tunel 16	7,4	2,8	7,4	792	594	3202	51	912	576	134	263	13	36
D8	Arroyo Alcojola	8,2	1,6	25	41951	802	3894	812	2871	1425	2052	303	779	787
D9	Tinto despues A. Alcojola	8,3	2,5	9,0	2786	630	3417	92	n.d.	885	233	n.d	n.d	82

A unos 7 km del nacimiento del río Tinto se localiza Zarandas-Naya, donde antiguamente se procesaba mediante lixiviación y cementación natural el mineral procedente de Corta Atalaya y Pozo Alfredo (Fig. IV.2.4), transportado por el Túnel 16. Estos lixiviados, procedentes del sistema de galerías de Pozo Alfredo y de Corta Atalaya, presentan una concentración de metales y sulfatos moderada (e.g. 111 mg/L de Al, 735 mg/L de Fe, 47 mg/L de Cu, 3,7 g/L de sulfatos; Tabla IV.2.2). Hubbard (2007) detectó un cambio de coloración en los drenajes procedentes del Túnel 16 (de un color verde pasó a un color rojo-anaranjado) entre enero y agosto de 2003, acompañado por un sensible aumento de pH y una notable disminución en la concentración de elementos.

Debido al cese de la actividad minera en el año 2001, el nivel freático en la zona de Corta Atalaya ha sufrido un notable ascenso, que se acelerado en los últimos años (Fig. IV.2.5). Mientras en marzo de 2004 la superficie inundada no superaba el piso 27, en julio de 2005 alcanzaba ya el piso 23 (Huelva Información, 4 de julio de 2005). Este ascenso se produjo por las deficiencias en las labores de mantenimiento de Pozo Alfredo, que han sido continuas desde el cese de la actividad minera. En enero de 2001, el Servicio de Protección de la Naturaleza de la Guardia Civil (SEPRONA), denunció al titular de la explotación por vertidos desde Pozo Alfredo al río Tinto. Ante estas irregularidades, la Delegación Provincial Empleo y Desarrollo Tecnológico de Huelva publicó en el Boletín Oficial de la Junta de Andalucía una resolución por la que ejercía de forma subsidiaria el reinicio del bombeo y la eliminación de vertidos de las presas de residuos mineros de Riotinto (Resolución de 7 de octubre de 2003. BOJA nº 216.).

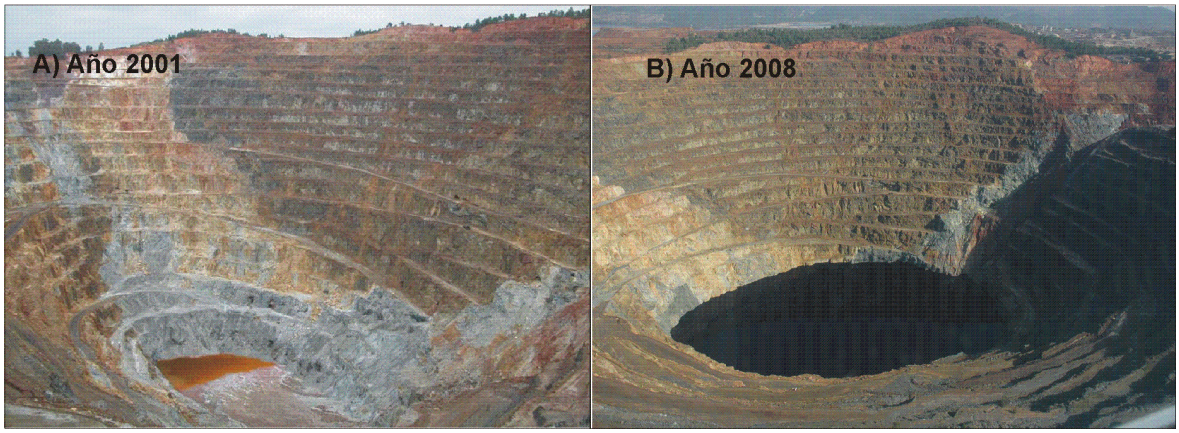


Figura IV.2.5. Inundación de la Corta Atalaya desde el año 2001 al 2008. Fuentes: A) Consejería de Medioambiente, Junta de Andalucía, B) Aguasanta M. Sarmiento, comunicación personal.

Por otra parte, las intensas precipitaciones registradas el 27 de marzo de 2003, provocaron la inundación de la sala de bombas de pozo Alfredo, sita en la planta 45. Por tanto, las variaciones observadas en el Túnel 16 por Hubbard (2007) en 2003 pudieran deberse al ascenso del nivel freático que cambió la composición de los lixiviados drenados por el Túnel 16 hasta alcanzar una composición similar a la registrada en el Túnel 11. Hubbard (2007) sugiere también, a partir de estudios isotópicos, que se produjo un cambio en los mecanismos de oxidación de la pirita (descenso de δ^{18} O-SO_4^{2-}) durante 2003, que pudiera deberse a un cambio en el comportamiento hidrogeológico en este sistema de galerías y el lavado de las sales evaporíticas (principalmente melanterita) al inundarse las galerías debido al ascenso del nivel freático.

Buckby (2003) señalaba al Túnel 16 como la principal fuente de Cu y Zn al río Tinto. Sin embargo, Hubbard (2007) afirma que tras el cambio en la composición de Túnel 16 producida en 2003, su importancia como fuente de Cu y Zn ha disminuido, especialmente Zn (62-79% del Zn en enero de 2003 frente al 24% en septiembre de 2004).

Estas variaciones en los drenajes del Túnel 16 no sólo se producen a largo plazo. Hubbard (2007) documenta variaciones a corto plazo probablemente producidas por los ciclos de llenado-vaciado de un sifón, a modo de los que se producen en los acuíferos kársticos. En el año 2004 este fenómeno parecía haber desaparecido. Por todo ello, realizar una estimación de la hidroquímica de los lixiviados vertidos desde Túnel 16 es complicado dado que parecen evolucionar con el tiempo, especialmente teniendo en cuenta el ascenso del nivel freático acaecido con el cese de las actividades mineras.

La concentración de sulfatos y metales en el río Tinto después del Túnel 16 (D7) disminuye (Tabla IV.2.2). Un kilómetro aguas abajo de la confluencia con el Túnel 16 (8,2 km desde el nacimiento; Fig. IV.2.4) el río recibe los drenajes procedentes de Zarandas-Naya, donde se ubicaba una planta de machaqueo, flotación y cementación. Entre ellos, el más importante es el arroyo Alcojola (punto D8), que presenta una elevada acidez (pH 1,6) y una concentración altísima de Fe (12 mg/L), sulfatos (31 g/L) y otros elementos (Tabla IV.2.2). El caudal del arroyo Alcojola supone entre el 2,6 y el 15% del caudal del río Tinto, y aporta más del 25% de Fe, As, Cr, Pb y V transportados por el río (Hubbard, 2007).

Aguas abajo del Distrito Minero

Tras la zona de Zarandas-Naya, el río Tinto no recibe más lixiviados mineros. En las tablas IV.2.3 y IV.2.4 se presentan los resultados obtenidos en los 4 muestreos llevados a cabo entre junio de 2005 y junio de 2006.

El pH del río Tinto disminuye tras recibir los lixiviados procedentes de Zarandas-Naya (Fig. IV.2.6), aunque la mineralización del agua disminuye, probablemente por los aportes de aguas residuales de Nerva. Una vez que el río Tinto abandona el Distrito Minero descienden progresivamente la acidez y la mineralización del agua. También se aprecia un cambio en los valores de potencial redox (Eh), de forma que se tienen condiciones más oxidantes a lo largo del río (Fig. IV.2.6) debido a la oxidación de Fe(II). Al aumentar el Fe(III) se puede alcanzar la sobresaturación respecto a diversas fases minerales provocando la disminución de la concentración de Fe (Fig. IV.2.6). También se aprecia una disminución en la concentración de otros elementos como Al, Cu, Zn, As, Cd, Co y Ni (Figs. IV.2.6 y IV.2.7).

Tabla IV.2.3. Parámetros físico-químicos y concentración de elementos mayoritarios durante el muestreo a lo largo de la cuenca del río Tinto desde junio de 2005 a junio de 2006. n.d; no determinado.

Punto	Distancia	Fecha	pH	CE	Eh	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO_4	Si	Zn
	km			mS/cm	mV						mg/L					
1. Nerva	4,4															
		jun-05	2,6	13	624	883	287	284	2332	0,49	1004	88	96	15672	50	279
		nov-05	2,5	13	630	926	285	273	2310	0,96	906	124	162	14885	46	288
		feb-06	2,4	10	657	725	157	223	1784	n.d	589	66	69	12264	38	170
		jun-06	2,7	15	628	1138	274	379	2095	2,7	1114	114	59	17928	44	317
2. Zarandas	8,3															
		jun-05	no analizada													
		nov-05	2,3	7,4	642	343	134	91	1425	5,3	317	39	58	6739	27	103
		feb-06	2,3	9,7	646	355	128	109	1812	n.d	300	34	52	7740	28	100
		jun-06	2,5	9,0	636	406	n.d	n.d	1723	n.d	405	42	n.d.	8688	31	131
3. Berrocal	21															
		jun-05	2,3	7,3	832	419	200	112	1559	n.d	422	37	68	9165	48	116
		nov-05	2,4	3,8	691	155	76	37	690	2,6	137	17	36	3214	14	39
		feb-06	2,6	3,2	700	108	50	31	416	2,9	99	10	28	2040	12	27
		jun-06	2,5	7,6	797	435	138	127	1265	3,3	407	42	51	8187	34	119
4. Gadea	50															
		jun-05	2,4	4,6	828	162	77	33	543	0,92	143	12	43	3479	21	36
		nov-05	2,4	3,2	795	105	54	23	280	1,3	93	10	30	2006	15	24
		feb-06	2,7	1,5	722	32	21	8,4	71	n.d	31	<2,5	17	636	7,1	7,6
		jun-06	2,6	3,1	777	32	28	7,7	115	<3,7	31	3,4	23	873	8,8	7,2
5. Niebla	62															
		jun-05	2,4	4,8	775	187	156	39	307	1,4	204	15	60	3585	33	48
		feb-06	2,8	1,1	713	18	23	4,8	28	1,9	24	2,2	18	378	5,7	4,6
		nov-05	2,5	2,2	n.d	53	50	11	130	4,1	50	5,7	36	1141	11	11
		jun-06	2,8	2,4	733	32	56	7,9	98	5,9	33	3,4	29	948	8,8	7,5

En cambio, otros elementos presentan un comportamiento diferente. Así, la concentración de As y Cr aumenta al recibir el Tinto los lixiviados procedentes de Zarandas durante los muestreos de febrero y junio de 2006 (Fig. IV.2.7). Posteriormente, la concentración de ambos elementos disminuye aguas abajo debido probablemente a las reacciones de adsorción y/o coprecipitación en las fases minerales de Fe que tapizan el cauce del río. La evolución que sigue el Pb no está clara, su concentración se mantiene a lo largo del curso del río (aunque con continuas fluctuaciones) a excepción del muestreo de junio de 2006, donde se produjo un súbito aumento a partir de Berrocal (Fig. IV.2.7)

Teniendo en cuenta los bajos valores de pH durante los diferentes muestreos, la precipitación de fases minerales de Fe no debe ser el causante principal de la disminución de la concentración de los diferentes elementos, sino que debe ser causada principalmente por procesos de dilución debido a los aportes de otros arroyos no afectados por AMD o aportes subterráneos.

Tabla IV.2.4. Concentración de elementos minoritarios durante el muestreo a lo largo de la cuenca del río Tinto desde junio de 2005 a junio de 2006. n.d; no determinado. L.D: límite de detección del equipo.

Punto	Distancia	Fecha	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	P	Pb	Se	Sn	Sr	V
	km								µg/L							
1. Nerva	4,4															
		jun-05	2255	2,7	67	1509	7415	103	1364	2687	2459	317	357	258	563	n.d
		nov-05	3289	<LD	66	1268	9403	107	1432	2063	9234	359	224	70	527	n.d
		feb-06	3943	n.d.	23	883	5379	80	1773	1262	n.d.	n.d	n.d	18	219	38
		jun-06	2242	11	54	1489	9931	89	3089	2216	n.d.	179	51	50	428	96
2. Zarandas	8,3															
		jun-05	no analizada													
		nov-05	2229	<L.D	17	516	2720	71	475	865	3087	236	47	14	269	n.d
		feb-06	5277	n.d.	10	466	2571	109	832	725	n.d.	74	n.d	50	n.d	35
		jun-06	2786	n.d.	n.d	630	3417	92	n.d.	885	n.d.	233	n.d	33	n.d	82
3. Berrocal	21															
		jun-05	1371	29	23	650	3187	117	632	1204	1101	186	134	98	379	n.d
		nov-05	1247	9,0	6,4	212	1111	49	222	418	1277	273	26	5,7	168	n.d
		feb-06	690	12	n.d.	135	735	28	176	229	n.d.	137	n.d	49	106	<12,13
		jun-06	1325	12	12	606	3219	81	1000	883	n.d.	143	n.d.	27	235	15
4. Gadea	50															
		jun-05	582	16	6,5	186	1051	52	268	415	323	292	38	28	297	n.d
		nov-05	158	9,2	3,7	124	691	30	155	244	792	186	7,0	<LD	145	n.d
		feb-06	18	22	n.d.	39	211	n.d	89	73	n.d.	86	n.d.	37	61	n.d
		jun-06	32	89	n.d.	33	223	11	134	79	n.d.	543	n.d	28	115	2,4
5. Niebla	62															
		jun-05	64	11	8,8	206	1330	34	321	457	183	133	37	24	443	n.d
		feb-06	n.d	28	n.d.	20	142	5,3	60	47	n.d.	60	n.d	14	82	n.d
		nov-05	12	21	<LD	57	342	17	90	149	368	332	<LD	n.d	163	n.d
		jun-06	87	90	n.d.	36	231	9,8	126	81	n.d.	671	n.d	22	167	<L.D

En las figuras IV.2.8 a IV.2.10 se representa la variación de la concentración de algunos elementos expresada en porcentaje respecto al punto de muestreo en Zarandas. En el muestreo de junio de 2005, no se tomaron muestras en Zarandas al estar cerrado el paso. Por tanto la variación de la concentración de los diferentes elementos se expresa respecto a una muestra tomada en el curso del río (189436, 4169417; UTM), aproximadamente 3 km aguas abajo de Zarandas. Se observa una clara influencia estacional en la evolución de la concentración de Al, Cu, Zn y sulfatos a lo largo del río (Fig. IV.2.8). Durante el periodo húmedo (muestreos B y C) su concentración disminuye casi un 70% en la estación de Berrocal (a 21 km del nacimiento del río), debido a los aportes de agua no afectada por AMD o aportes subterráneos. Al llegar a las proximidades del estuario, la concentración de Al, Cu, Zn y sulfatos se ha reducido prácticamente al 95% del valor registrado en la zona minera.

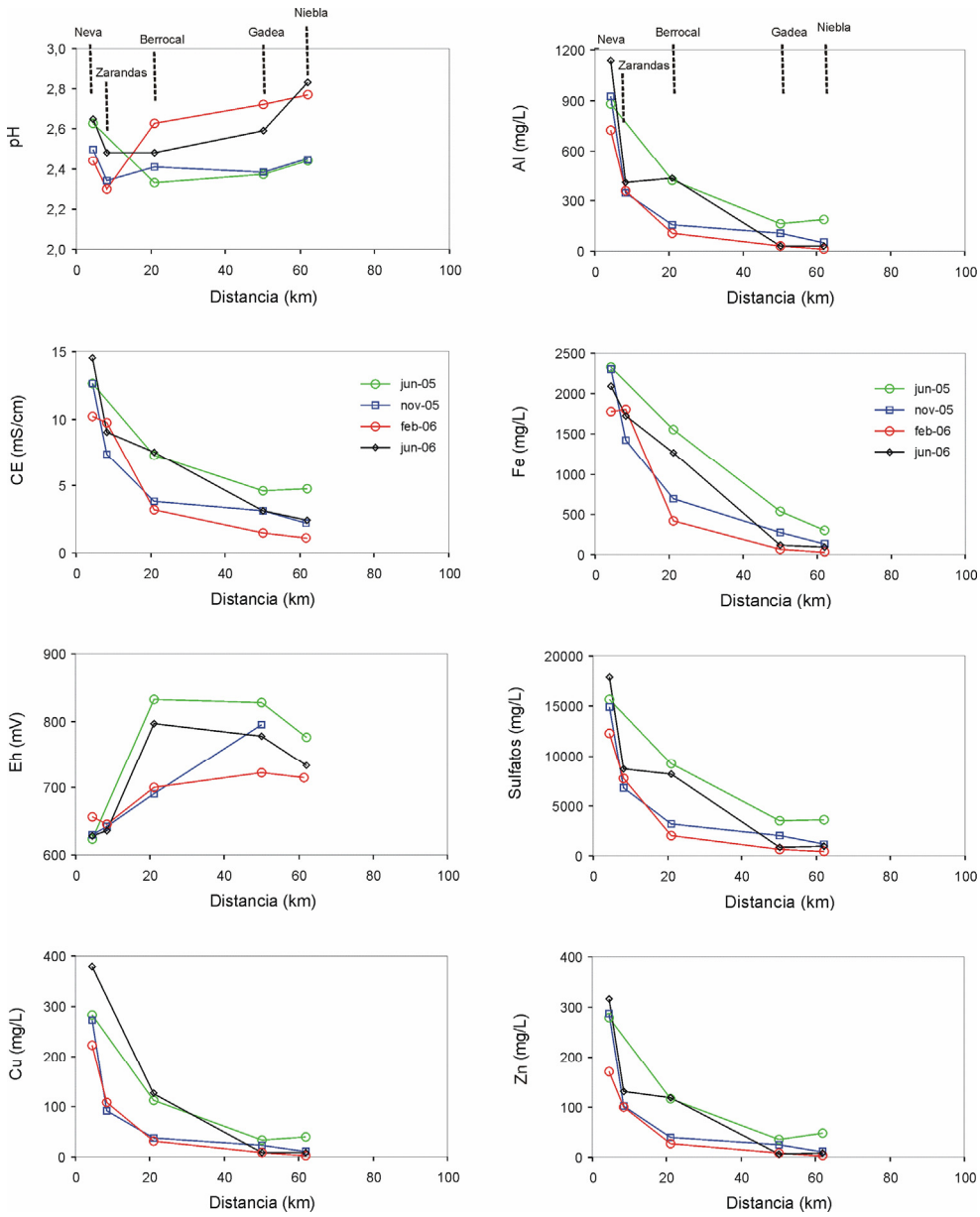


Figura IV.2.6. Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh), sulfatos y algunos metales a lo largo del río Tinto en los diferentes periodos de muestreo.

Durante los meses del estiaje la concentración de Al, Cu, Zn y sulfatos en la estación de Berrocal (Fig. IV.2.8) no disminuye, sino que incluso aumenta, aunque las razones aún no están claras. Hubbard (2007) sugiere que este aumento de concentración se debe a procesos de evaporación debido a las elevadas temperaturas durante el estiaje, aunque no parece razonable dado que este aumento no continúa aguas abajo de Berrocal. En estos meses el mayor descenso en la concentración de Al, Cu, Zn y sulfatos se produce entre las estaciones de Berrocal y Gadea, con valores comprendidos entre el 60-80% de disminución respecto a la zona minera.

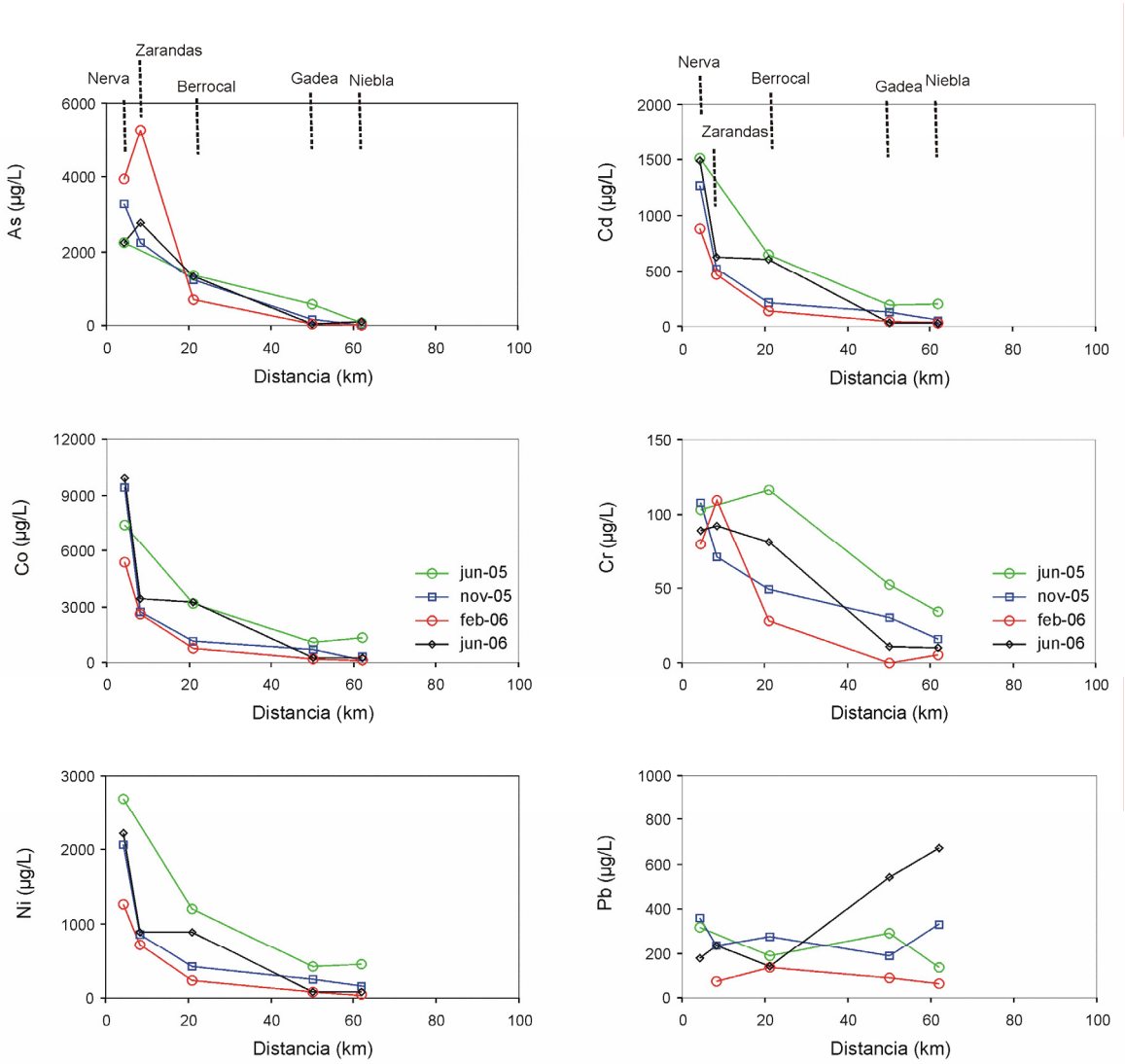


Figura IV.2.7. Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios lo largo del río Tinto en los diferentes periodos de muestreo.

Fe, Cr y As siguen una evolución similar (Fig. IV.2.9), con un rápido descenso de su concentración a la altura de la estación de Berrocal (entre el 45-87% de disminución), siendo ésta más acusada durante el invierno debido a los aportes de aguas no afectadas por AMD y/o aportes subterráneos. Una excepción a esta tendencia es el aumento de concentración registrado en junio de 2005. El As suele quedar fuertemente retenido en las fases minerales de Fe (Acero *et al.*, 2005). Cr y As, en sus especies cromato y arsenato, suelen sustituir al sulfato en la estructura de la schwertmannita (Regenspurg y Peiffer, 2004), fase mineral abundante en el río Tinto (Hudson Edwards et al., 1999; Fernández Remolar et al., 2005), lo que explicaría la evolución tan similar a la experimentada por el Fe. El Pb es otro de los elementos que presenta una gran afinidad a precipitar sobre las fases minerales de Fe. Sin embargo, no sigue una evolución parecida a la observada para Fe, Cr y As. La solubilidad del

Pb en aguas ácidas, al igual que la del Ba, está fuertemente condicionada por la concentración de sulfatos.

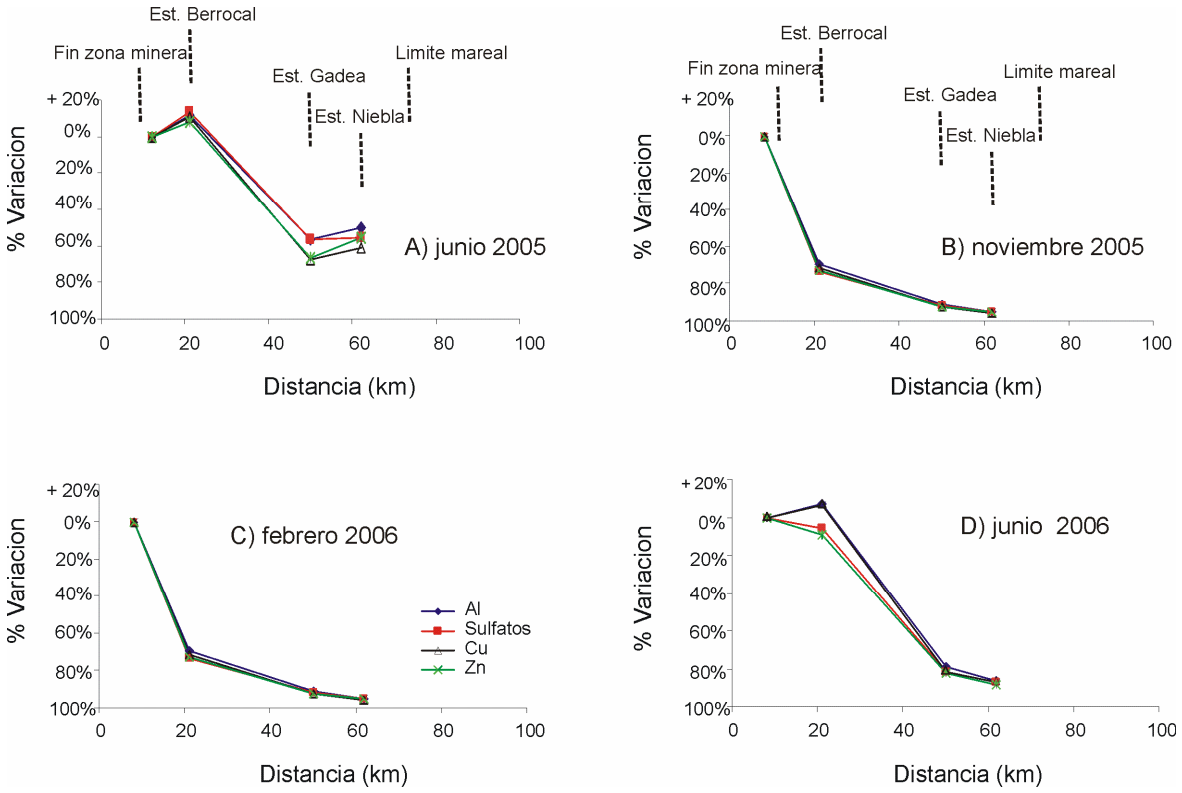


Figura IV.2.8. Variación en la concentración de sulfatos, Al, Cu y Zn durante los muestreos realizados.

La figura IV.2.10 muestra la evolución de la concentración de Ca, K, Mg, Na y Sr. Durante el periodo húmedo (muestreos B y C), la concentración de estos elementos se reduce entre el 38 y 66% a su paso por la estación de Berrocal (aproximadamente 21 km aguas abajo del nacimiento del río), mientras que durante el periodo seco (muestreos A y D) apenas varía. Entre las estaciones de Berrocal y Gadea se observan también diferencias en la disminución entre elementos. Na y Sr disminuyen su concentración entre el 15-30% y 20-40% durante los periodos húmedo y seco, respectivamente. La disminución la concentración de Ca y Mg es, en cambio, superior (entre 55-65% y 68-80% respectivamente durante ambos periodos). Sin embargo, a partir de la estación de Gadea, se observa un comportamiento diferente, aumentando su concentración, principalmente Ca, Na y Sr. El aumento de concentración es especialmente intenso entre Gadea y Niebla durante el periodo seco (muestreos B y C).

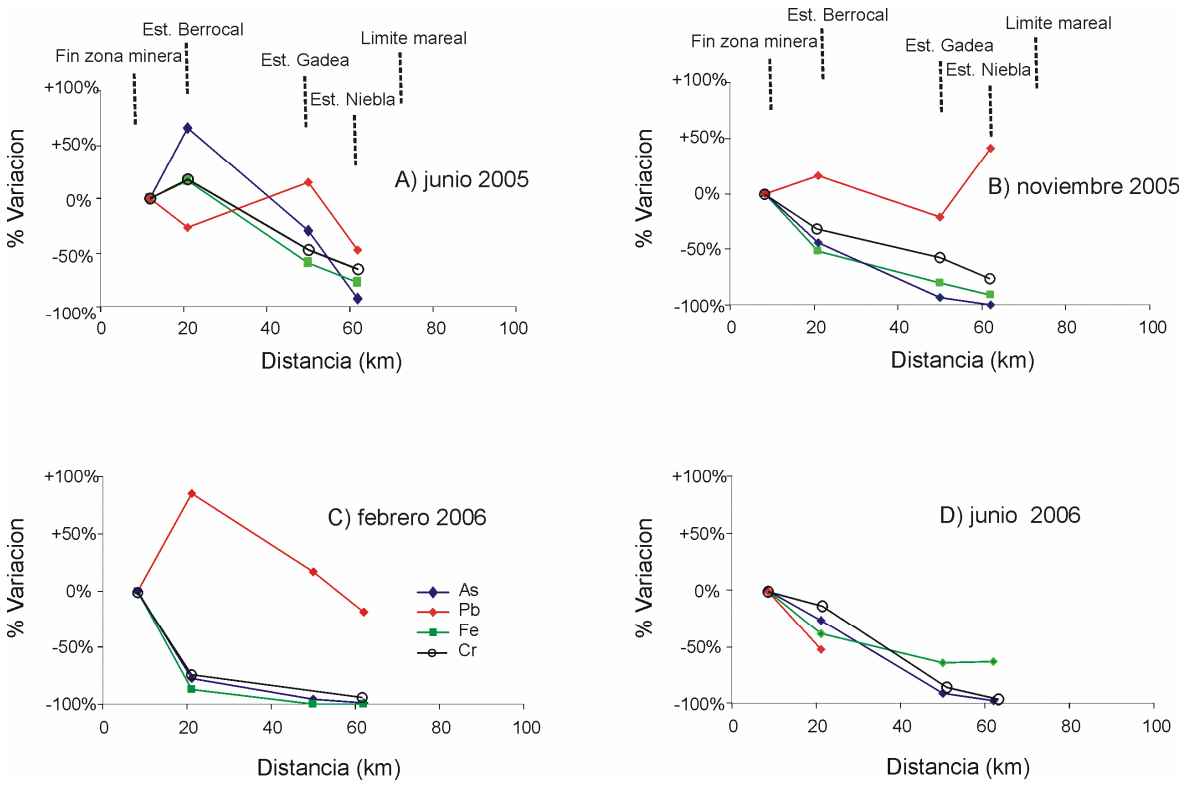


Figura IV.2.9. Variación en la concentración de Fe, As y Pb durante los muestreos realizados.

La concentración de K parece estar afectada por su incorporación en las fases jarosíticas en la parte alta de la cuenca (disminución en la estación de Berrocal) y por los procesos de hidrólisis de feldespatos en la parte baja de la cuenca (aumento en la estación de Niebla). La figura IV.2.11 muestra la evolución del índice de saturación de las aguas respecto a las principales fases minerales de Fe. Se observa como las aguas muestran un elevado grado de saturación respecto a jarosita-K y jarosita microcristalina en la parte alta de la cuenca, disminuyendo los valores del índice de saturación aguas abajo. Este mineral jarosítico puede tener un papel importante en la retención de K en las aguas del río Tinto.

Debido a los bajos valores de pH, se observa subsaturación respecto a $Fe(OH)_3$ amorfo. Sin embargo, las aguas del río Tinto presentan sobresaturación a lo largo de su curso y durante los diferentes muestreos respecto a plumbojarosita y jarosita-K. No obstante, durante el estiaje otras fases jarosíticas como jarosita-Na y jarosita-H parecen ejercer mayor control sobre la solubilidad de Fe. En la parte baja de la cuenca, el control sobre la solubilidad del Fe parece ser ejercida por la schwertmannita, con valores próximos a 0 (según la constante de Yu et al., 1999).

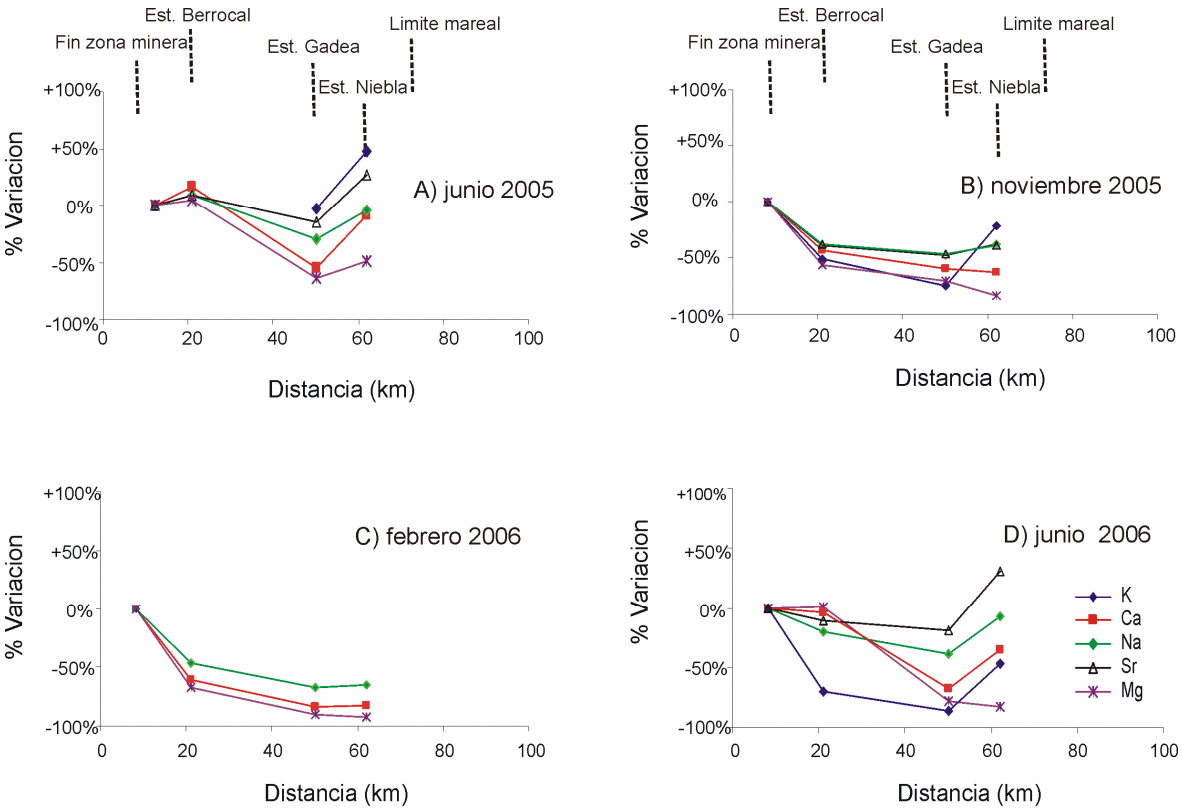


Figura IV.2.10. Variación en la concentración de Ca, K, Mg, Na y Sr durante los muestreos realizados.

En aguas afectadas por AMD se puede considerar que el anión sulfato posee un comportamiento conservativo. En realidad, se incorporan sulfatos en las fases minerales de Fe y Al que precipitan y, de igual modo, se eliminan sulfatos del agua cuando precipitan sales sulfatadas (barita, anglesita, melanterita, yeso, epsomita, etc.), especialmente durante el verano. Sin embargo la cantidad de sulfatos eliminada mediante estas reacciones es insignificante en relación a la elevada concentración de este anión en las aguas afectadas por AMD, por lo que puede ser considerado como conservativo.

En las figuras IV.2.12 y IV.2.13 se representa la relación normalizada (respecto a la relación en Zarandas) de algunos de los elementos analizados con los sulfatos. Dado que no existen aportes mineros aguas abajo de Zarandas, un valor próximo a 1 indica una evolución similar a la seguida por los sulfatos, mientras que valores superiores e inferiores reflejan un enriquecimiento o un empobrecimiento respecto a sulfatos, respectivamente.

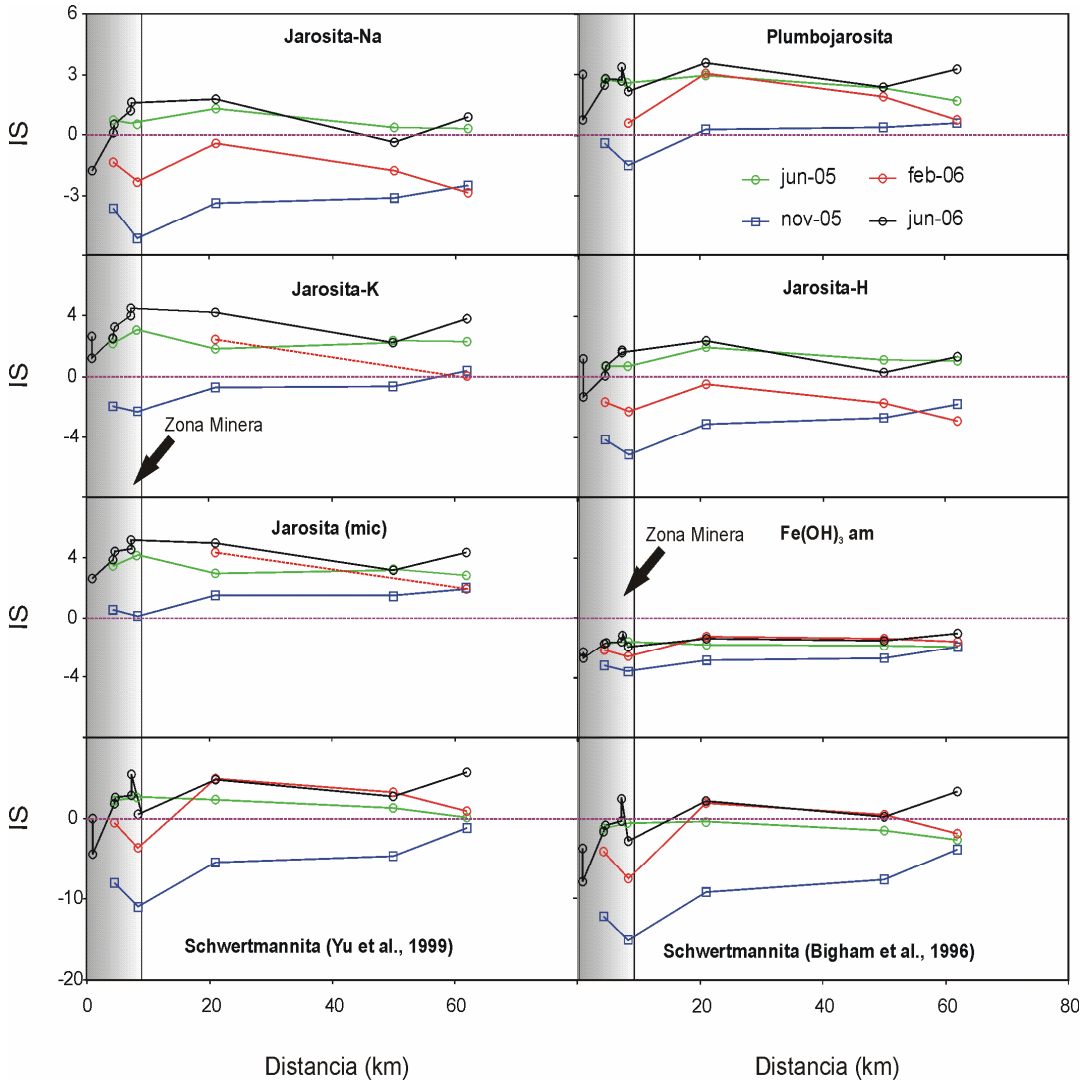


Figura IV.2.11. Índice de saturación respecto a las principales fases minerales de Fe durante los 4 muestreos a lo largo del río Tinto. La linea color morado indica IS=0.

Al, Mn, Mg y Ni parecen tener un comportamiento conservativo, al poseer valores de la relación normalizada próximos a 1, por lo que deben estar afectados principalmente por procesos de dilución. Sin embargo, durante el muestreo de febrero de 2006 se observa un ligero enriquecimiento de estos elementos respecto a sulfatos, mientras que durante el de junio de 2006 se produjo un empobrecimiento de Al respecto a sulfatos. El Cr también parece tener un comportamiento conservativo, aunque en el muestreo de noviembre asciende entre la zona minera y Berrocal.

Otros elementos como Cu, Zn, Cd y Co parecen tener un comportamiento conservativo en la parte alta de la cuenca, mientras que aguas abajo la relación de estos elementos con los sulfatos disminuye, indicando la influencia de otros procesos además de la dilución, como la

coprecipitación y adsorción sobre las fases minerales de Fe. Esto es especialmente importante durante el muestreo de junio de 2006.

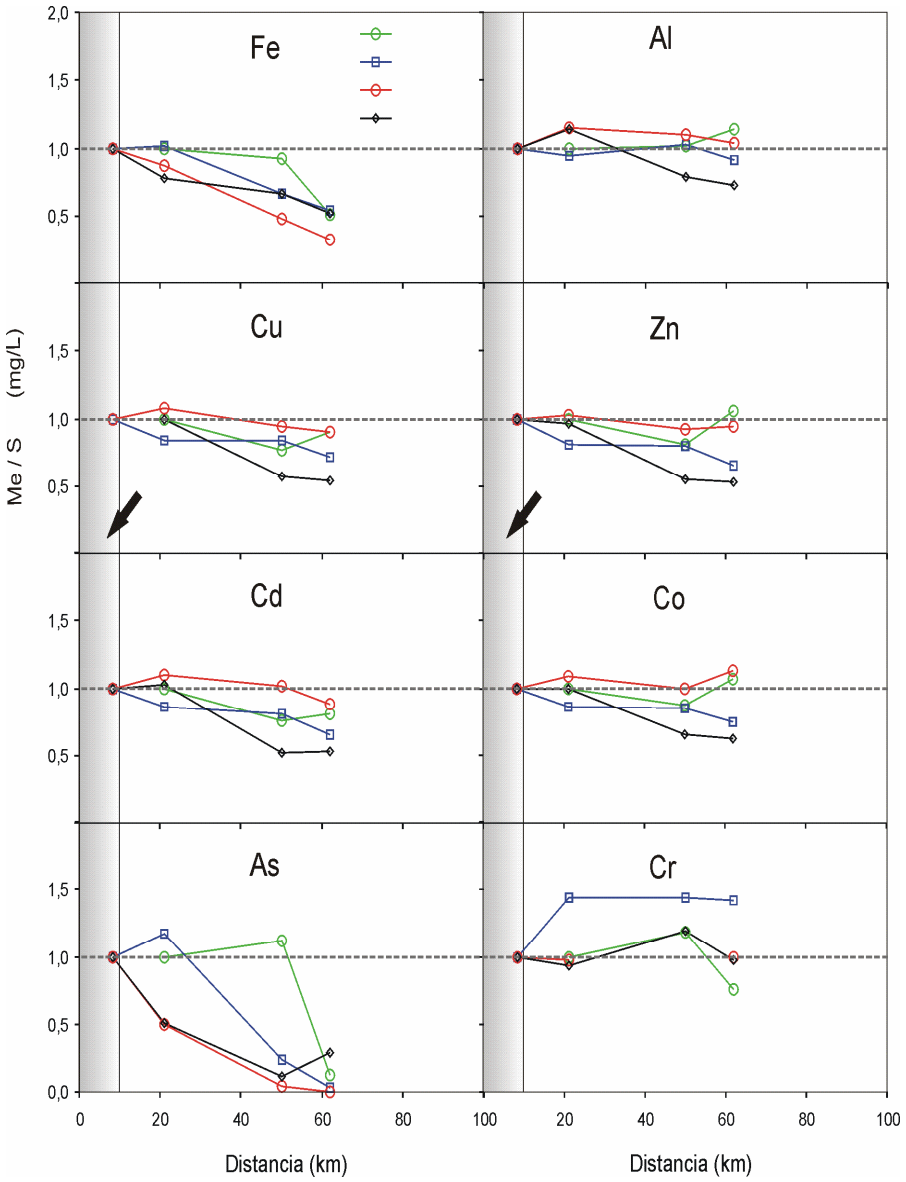


Figura IV.2.12. Evolución de la relación normalizada (respecto a la relación en Zarandas) entre diferentes metales, metaloides y sulfatos.

La concentración de Fe y, sobretodo, As disminuye fuertemente respecto a la de sulfatos (Fig. IV.2.12), debido a la precipitación de fases minerales de Fe y la fuerte tendencia del As a ser retenido sobre estas fases por procesos de coprecipitación y/o adsorción. Por ello, la evolución de la relación Fe/As es similar a la seguida por Fe/SO_4. Sin embargo, en el caso de As se observa un ligero enriquecimiento respecto a sulfatos en Berrocal (nov-05) y Gadea (jun-05).

Aguas abajo del Distrito Minero se produce un enriquecimiento de Ca, Na, Sr (Fig. IV.2.13) y Si (no representado) respecto a sulfatos. Este enriquecimiento es más evidente entre las estaciones de Gadea y Niebla, donde afloran materiales margosos pertenecientes a la Depresión del Guadalquivir.

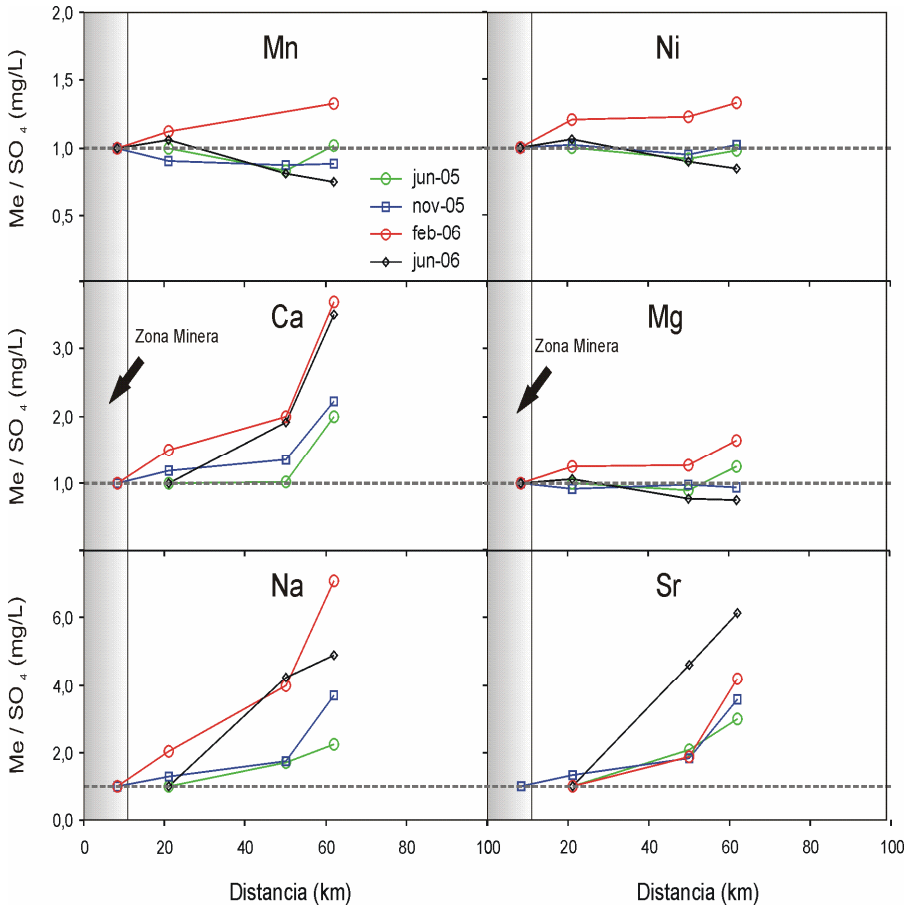


Figura IV.2.13. Evolución de la relación normalizada (respecto a la relación en Zarandas) de Ca, Na, Mg, Mn, Ni y Sr.

2.1.2. Cuenca del río Odiel

El río Odiel transcurre en su mayor parte por la Faja Pirítica Ibérica, una de las principales regiones metalogénicas a nivel mundial. La explotación de estos metales a lo largo de los años ha afectado a la calidad de sus aguas por el denominado drenaje ácido de minas. Sarmiento (2007) calcula que la contaminación afecta al 37% de los cursos de agua en la cuenca del Odiel (427 de los 1147 km considerados). Sánchez-España et al. (2005) obtiene una longitud de cursos afectados por AMD similar (394 km), aunque en porcentaje es inferior (29%) pues considera una red fluvial de 1360 km.

La cuenca del río Odiel se puede dividir en tres subcuencas: la subcuenca del Odiel, la subcuenca del Oraque y la subcuenca del Meca (Fig. IV.2.14).

Subcuenca del Odiel

El río Odiel, en los primeros tramos desde su nacimiento en la Sierra de Aracena, drena materiales formados por rocas plutónicas y metamórficas, donde afloran litologías de composición carbonatada, por lo que sus aguas poseen un pH cercano la neutralidad y una concentración de metales tóxicos baja, típica de un agua natural (Tabla IV.2.5).

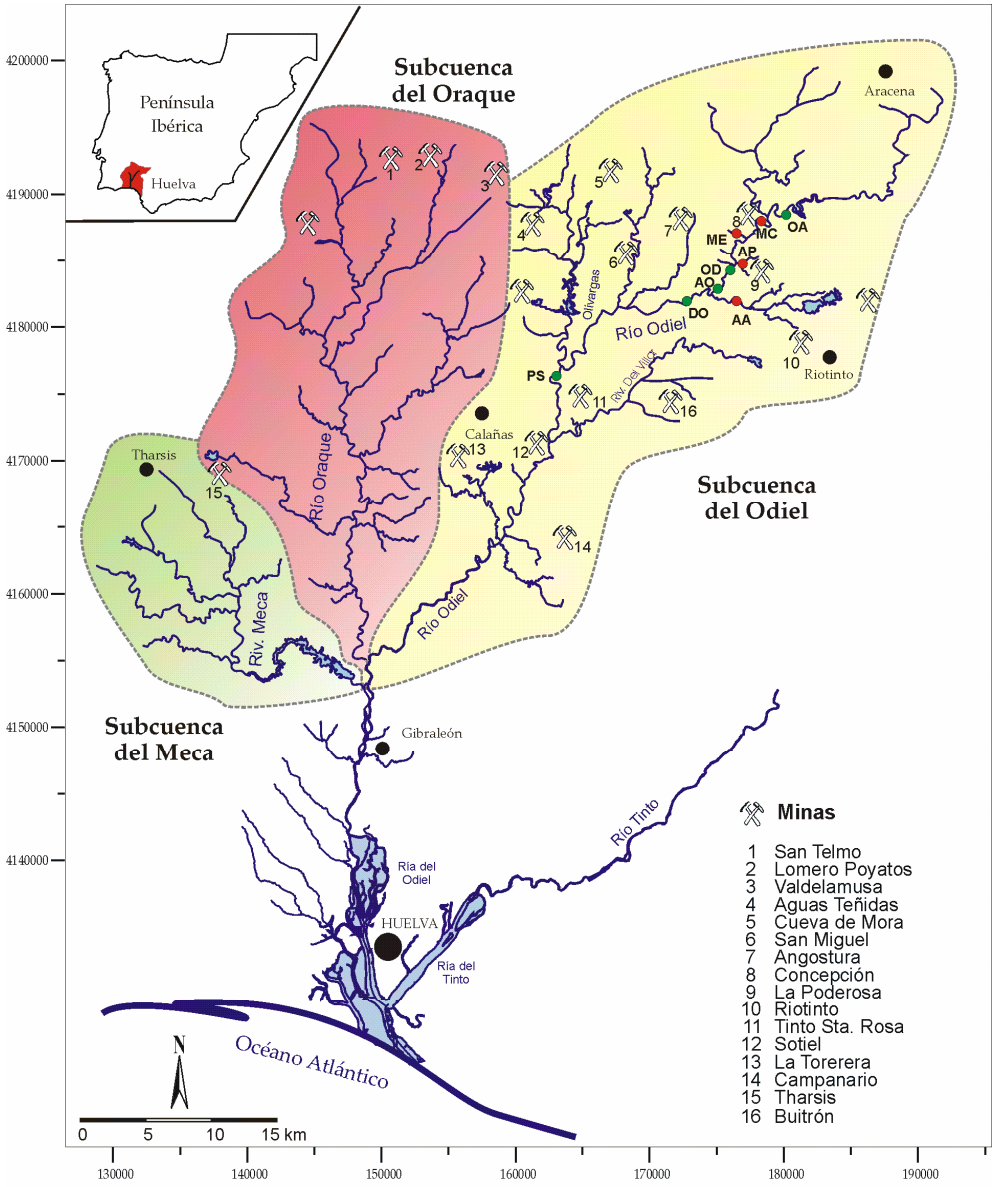


Figura IV.2.14. Subcuencas del río Odiel, indicando las principales minas que producen contaminación por AMD (modificada de Sarmiento, 2007).

A 30 km de su nacimiento, el río Odiel recibe el primer lixiviado ácido, procedente de Mina Concepción (Fig. IV.2.14), con un valor medio de pH de 3,14 y elevados valores de concentración metálica y sulfatos (5117 mg/L de sulfatos, 1089 mg/L de Fe, 157 mg/L de Al, 111 mg/L de Zn, etc.; Tabla IV.2.5).

Unos 2 km después del vertido de Mina Concepción, el río Odiel recibe los lixiviados ácidos procedentes de Mina Esperanza y San Platón. El vertido procedente de Mina Esperanza tiene un carácter permanente a lo largo del año, aunque de menor intensidad durante el periodo seco, presentando una concentración metálica inferior a la del drenaje de Mina Concepción (2400 mg/L de sulfatos, 629 mg/L de Fe, 71 mg/L de Al, 8,6 mg/L de Zn, etc; Tabla IV.2.5). Actualmente, se está ensayando la neutralización de estos lixiviados con resultados satisfactorios (Caraballo et al., 2007; Rötting et al., 2008).

Poco después (Fig. IV.2.14) se incorporan al Odiel los lixiviados ácidos procedentes de Mina Poderosa, que se caracterizan por una elevada acidez (pH 2,05) y una tonalidad verde-azulada, debido probablemente al elevado contenido en Cu disuelto (122 mg/L; Tabla IV.2.5), que son transportados hasta el río Odiel, a través del Arroyo Palomino.

Tabla IV.2.5 Composición media del río Odiel antes (OA) y después (OD) de la confluencia de los lixiviados de Mina Concepción (MC), Mina Esperanza (ME) y Mina Concepción (MC). Datos obtenidos de Sarmiento (2007). L.D: límite de detección del equipo.

		OA	MC	ME	MP	OD
pH		7,5	3,1	3,0	2,1	5,5
Al	mg/L	0,15	157	71	232	2,1
Cu		< ld	13	4,7	122	0,88
Fe		0,18	1089	629	1330	2,9
Mn		< ld	46	3,6	5,8	0,65
Zn		< ld	64	8,6	55	2,0
Sulfatos		16	5117	2410	5690	137
HCO_3		83	n.d	n.d	n.d	34
As	µg/L	5,5	64	285	4686	< l.d
Cd		< ld	286	38	350	5,9
Co		8,5	3370	373	1120	40
Pb		16	119	75	106	20

Como resultado de los aportes de las minas Concepción, Esperanza, San Platón y Poderosa, el río Odiel ve fuertemente mermada la calidad de sus aguas, con un descenso de pH hasta un valor de 5,5 y un aumento en la concentración de metales y sulfatos (137 mg/L de sulfatos, 4,8 mg/L de Al, 2,9 mg/L de Fe, 0,88 mg/L de Cu, 2 mg/L de Zn, etc.; Tabla IV.2.5).

La calidad se recupera gradualmente aguas abajo, con valores de pH próximos a la neutralidad y un bajo contenido en sulfatos y metales (Tabla IV.2.6). Sin embargo, la confluencia del arroyo Agrio, supone el verdadero punto de inflexión en la calidad de las aguas del río Odiel.

El arroyo Agrio nace en el embalse del Cobre, donde se depositan residuos procedentes del Distrito Minero de Riotinto. Este arroyo también recoge las aguas ácidas transportadas por el arroyo Tintillo. A partir de la desembocadura del arroyo Agrio, justo aguas arriba del Puente de los Cinco Ojos, el río Odiel sufre una contaminación drástica e irreversible (Sarmiento, 2007), con valores de pH inferiores a 4,0 y un contenido en metales y sulfatos muy elevado (Tabla IV.2.6).

Unos 6 km aguas abajo del Puente de los Cinco Ojos, el río Odiel recibe los aportes de las riveras Seca y Escalada que están afectadas por los lixiviados ácidos de la Mina Angostura y Mina de San Miguel, respectivamente. Ambos afluentes presentan un grado de afección ligero, con valores medios de pH próximos a 5,0 y un bajo contenido metálico (Sarmiento, 2007).

Tabla IV.2.6. Valores medios de pH, metales, metaloides, sulfato y bicarbonato en el río Odiel antes (AO) y después (DO) de la confluencia del arroyo Agrio (AA). (Sarmiento, 2007).

		AO	AA	DO
pH		6,9	2,8	3,3
Al	mg/L	0,51	429	170
Cu		0,22	58	18
Fe		3,0	264	63
Mn		0,34	84	29
Zn		0,71	122	38
Sulfatos		89	7016	2409
HCO_3		77	-	-
As	µg/L	12	77	22
Cd		4,5	525	177
Co		33	2968	1003
Pb		10	246	66

Posteriormente, el río Odiel recibe los aportes procedentes de la cuenca de la rivera del Olivargas, afectada por los lixiviados generados en los yacimientos mineros de Confesionarios, Aguas Teñidas, Cueva de la Mora y La Zarza que desembocan finalmente en el embalse del Olivargas. A pesar del aporte de lixiviados ácidos, sus aguas presentan valores de pH cercanos a la neutralidad, y una concentración de metales tóxicos baja (Sarmiento, 2007). Actualmente el embalse del Olivargas suministra agua ocasionalmente a

las poblaciones de La Zarza, Perrunal y Calañas. Sin embargo, la elevada carga metálica de los lixiviados ácidos (pH 2,7) procedentes de la mina de La Zarza, aguas abajo del embalse del Olivargas, provocan que el pH del arroyo Olivargas descienda aproximadamente hasta un valor de 5, antes de su unión con el río Odiel.

A la altura del Puente de Santa Rosa (punto PS en la figura IV.2.14) el río Odiel presenta un pH medio de 3,5 (Sarmiento, 2007) y concentraciones de 1300 mg/L de sulfatos, 84 mg/L de Al, 9 mg/L de Cu, 10 mg/L de Fe, 21 mg/L de Zn, etc. Aguas abajo de este punto desembocan el arroyo del Batán (margen derecha) y la rivera del Villar (margen izquierda). El arroyo del Batán recibe los lixiviados de las minas de Almagrera, una antigua fábrica de ácido sulfúrico, donde se están llevando a cabo labores de restauración que han mejorado sustancialmente la calidad del agua.

La rivera del Villar es uno de los afluentes más importantes del río Odiel (117 km^2 de cuenca). En su tramo medio recibe los aportes de minas de pequeña entidad como Mina del Buitrón, Mina Gloria o Mina de los Bueyes, por lo que su calidad no se ve sensiblemente deteriorada hasta la confluencia con los lixiviados de la mina de Tinto-Santa Rosa (Fig. IV.2.14), que poseen concentraciones máximas de 2,2 mg/L de As y 800 mg/L de Fe (Sarmiento, 2007).

Unos 5 km aguas abajo de la confluencia de la rivera del Villar (Fig. IV.2.14), el río Odiel recibe los efluentes ácidos de las minas de Sotiel (pH 3, 20 mg/L de Al, 39 mg/L de Fe y 26 mg/L de Mn; Sarmiento, 2007). A partir de aquí y hasta su desembocadura, los valores de pH y de concentración metálica no muestran una variación importante.

Subcuenca del Oraque

El río Oraque es el mayor afluente del río Odiel, con una cuenca de 612 km^2 de superficie. Recibe los lixiviados ácidos de, entre otras minas, El Carpio, San Telmo, Lomero-Poyatos, Confesionarios y Tharsis (Fig. IV.2.14), de forma que el curso principal del río Oraque está completamente afectado por AMD. Sin embargo, el mayor grado de contaminación lo producen la mina de San Telmo en la parte alta, de la cuenca y las minas de Tharsis en la parte baja.

En su tramo alto el río Oraque ya presenta una elevada afección a partir de la confluencia de los lixiviados procedentes de las minas de San Telmo y, en menor medida, de la mina de El Carpio. Sin embargo, pese a la confluencia de los lixiviados de otras minas como Lomero-Poyatos, Perrunal y Confesionarios, el nivel de contaminación disminuye gracias al aporte de

aguas no afectadas por drenaje ácido, antes de llegar a las inmediaciones de las minas de Tharsis.

Los lixiviados procedentes de este complejo minero provocan un nuevo aumento en la concentración de metales y sulfatos y un descenso de pH. El río Oraque antes de su confluencia con en el Odiel presenta un pH medio próximo a 3,5 y concentraciones medias de 635 mg/L de sulfatos, 27 mg/L de Al, 2,6 mg/L de Cu, 11 mg/L de Fe, etc.

El Plan Hidrológico Nacional contempla la construcción de un embalse en la confluencia de los ríos Oraque y Odiel. Este embalse, conocido como Embalse de Alcolea, tiene una capacidad proyectada de 274 hm^3 y drenaría una cuenca vertiente de 1659 km^2, recibiendo lixiviados ácidos procedentes de las minas de Riotinto, Tharsis, Lomero Poyatos, Sotiel, Mina Concepción, etc. En la Declaración de Impacto Ambiental (DIA) se contempla que la dilución durante las crecidas producirá la neutralización de las aguas ácidas, provocando la disminución de la concentración metálica y obteniendo aguas de salida para suministro con un nivel de contaminantes admisible. Sin embargo, estudios realizados sobre la calidad del futuro embalse (Olías et al., 2007), sugieren que la calidad del agua de salida poseerá niveles de contaminación inadmisibles para el suministro agrícola o urbano.

Subcuenca del Meca

La rivera del Meca (317 km^2 de cuenca) es otro afluente importante del río Odiel. Está regulada por el embalse del Sancho (58 hm^3), el más grande de la cuenca del Odiel. La calidad de las aguas de la rivera del Meca está afectada por los lixiviados procedentes de las minas de Lapilla y Tharsis (Fig. IV.2.14).

La contaminación que afecta al curso principal de la rivera del Meca es parcialmente neutralizada por la escorrentía superficial que llega hasta el embalse del Sancho, presentando valores medios de pH próximos a 4,3 y concentraciones máximas de 3,6 mg/L de Al, 0,9 mg/L de Cu, 1 mg/L de Fe y 2,5 mg/L de Mn antes de su confluencia con el río Odiel (Sarmiento, 2007).

Resumen

Pese a la gran cantidad de lixiviados ácidos procedentes de las instalaciones mineras, como se ha visto en el apartado IV.1 las aguas del Odiel justo antes de su desembocadura en el estuario de la Ría de Huelva, presentan un valor medio de pH de 3,6, 712 mg/L de sulfatos, 37 mg/L Al, 5,4 mg/L de Cu, 7,5 mg/L de Fe, etc. (Tabla IV.1.2).

El aporte contaminante procedente de las diferentes minas en la cuenca del río ha sido estudiado por Sánchez-España *et al.* (2005a) y Sarmiento (2007) (Tablas IV.2.7. y IV.2.8). Ambos trabajos coinciden que el mayor aporte de sulfatos, Al, Mn, Cu, Zn y Cd se produce en la subcuenca del Odiel (60-91% del aporte total), principalmente por los lixiviados procedentes de los complejos mineros de Riotinto y Sotiel-Almagrera. Los aportes procedentes de las minas ubicadas en las subcuencas del Oraque y Meca son sensiblemente inferiores, con una contribución relativa de 7 a 34% y de 2 a 22%, respectivamente.

De igual modo, se deduce que el mayor aporte de Fe se produce por las minas ubicadas en la subcuenca del Odiel (41-63% del total) aunque el aporte procedente de la subcuenca del Oraque es también muy importante (26-50% del total).

Tabla IV.2.7. Contribución relativa de metales y sulfatos de las subcuencas del río Odiel durante el periodo húmedo y seco (calculados a partir de Sánchez-España, et al., 2005a).

Subcuenca	Periodo	SO4	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Odiel	Humedo	75%	49%	78%	76%	82%	71%	20%	82%	53%
	Seco	80%	58%	79%	84%	85%	76%	10%	82%	19%
Oraque	Humedo	21%	43%	20%	22%	16%	27%	70%	12%	6,1%
	Seco	19%	37%	18%	14%	13%	21%	78%	15%	75%
Meca	Humedo	4,0%	7,9%	1,9%	2,4%	2,0%	2,0%	10%	6,1%	41%
	Seco	1,2%	5,5%	3,0%	2,1%	2,1%	3,3%	12%	2,6%	5,7%

Existen algunas discrepancias entre ambos trabajos. Los datos publicados por Sánchez-España et al. (2005a) indicarían un aporte mayoritario de Pb de las minas ubicadas en la subcuenca del Odiel durante el periodo húmedo (53% de la subcuenca del Odiel frente al 6% en el Oraque), situación que se invierte en el periodo seco (19% en el Odiel frente al 75% en el Oraque). Esto se explicaría por el bajo aporte de Pb procedente de Corta-Atalaya, en el Distrito Minero de Riotinto, durante el verano (40 g/dia frente a 2400 g/dia en invierno). Sin embargo, este acusado descenso en el aporte de Pb no es observado por Sarmiento (2007).
También se observan diferencias respecto al arsénico. Sánchez-España et al. (2005a) señalan un aporte mayoritario de As procedente de las minas ubicadas en la subcuenca del Oraque (70-78% del total) mientras que los datos aportados por Sarmiento (2007) indicarían un aporte más equitativo de las tres subcuencas (Tabla IV.2.8).

Tabla IV.2.8. Valores mínimos y máximos de la contribución relativa de metales y sulfatos de las subcuencas del río Odiel (calculados a partir de Sarmiento, et al., 2007).

Subcuenca	Valor	SO4	Fe	Al	Mn	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Odiel	Mínimo	60%	41%	63%	63%	60%	57%	11%	68%	80%
	Máximo	91%	63%	85%	87%	84%	81%	49%	87%	98%
Oraque	Mínimo	6,9%	26%	11%	9,0%	11%	14%	23%	10%	1,5%
	Máximo	33%	50%	28%	30%	23%	34%	69%	26%	16%
Meca	Mínimo	2,3%	1,1%	3,8%	2,7%	4,7%	4,6%	7,9%	3,4%	0,58%
	Máximo	11%	18%	13%	7,4%	22%	8,8%	50%	6,9%	7,6%

2.2. Variaciones temporales

2.2.1. Variaciones estacionales

En las figuras IV.2.15 a IV.2.17 se presenta en formas de diagramas de caja (también llamados de *box and whiskers*) la variación mensual de las distintas variables determinadas en el río Tinto en Niebla y el Odiel en Gibraleón, a partir del muestreo semanal sistemático. En estos diagramas la longitud vertical de la caja representa el rango intercuartil (percentiles 25 a 75), mientras que la línea interior horizontal representa la mediana. Las líneas externas unen los valores mínimos y máximos, excluyendo los casos extremos (asteriscos en la figuras) y *outliers* (círculos). Los casos extremos son aquellos que superan 3 veces el valor de la longitud vertical de la caja, mientras que se consideran *outliers* aquellos que se sitúan entre 1,5 y 3.

Se comprueba que la concentración de la mayoría de elementos es menor durante el invierno y aumenta progresivamente durante el estiaje (Figs. IV.2.16 y IV.2.17). Este incremento no es tan evidente en el río Odiel durante los meses de agosto y septiembre debido a que a menudo se seca completamente durante el verano, por lo cual no existen datos analíticos de estos periodos (agosto-02, septiembre-03, septiembre-04, agosto y septiembre-05).

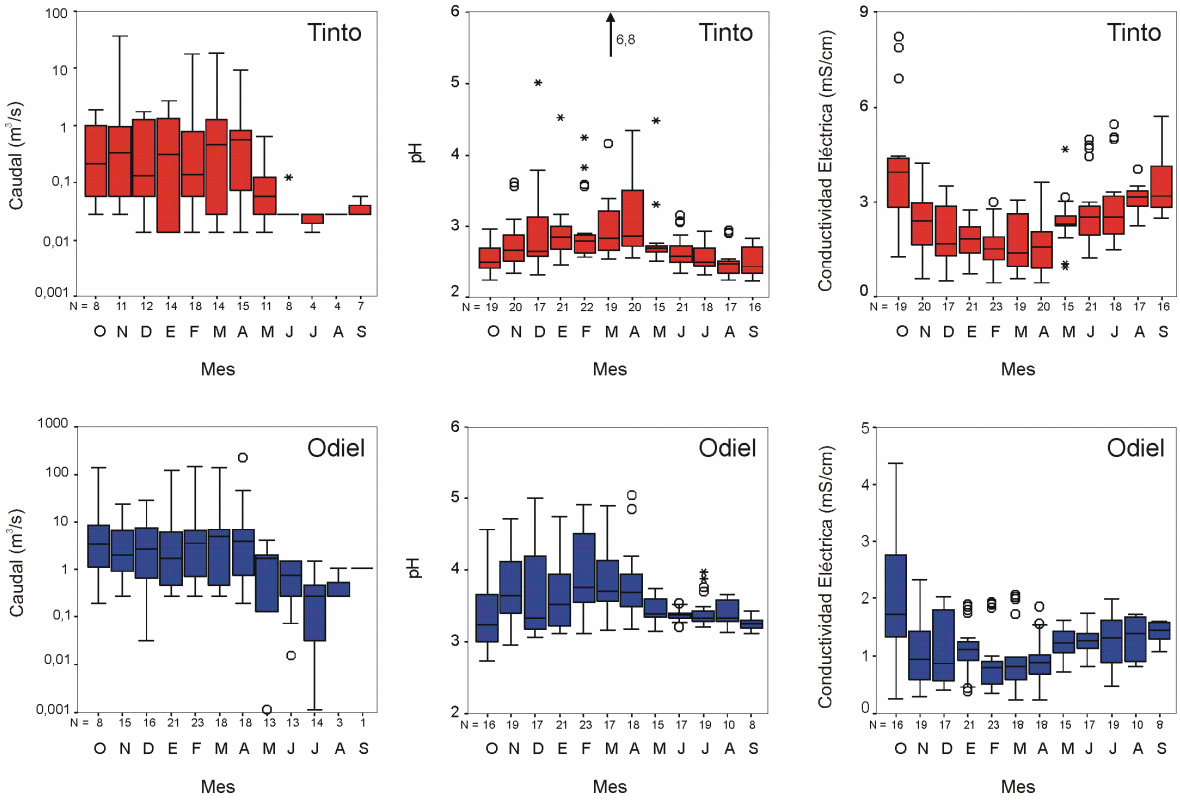


Figura IV.2.15. Diagramas de caja de la variación mensual del caudal, pH y conductividad eléctrica en los ríos Tinto y Odiel.

No obstante, existen diferencias entre los distintos elementos. En el río Tinto, el aumento en la concentración de Ca, Na, Sr, Li y Si es mucho más destacada (Fig. IV.2.16 cont.). Esta evolución confirma la hipótesis sugerida por los resultados del Análisis de Componentes Principales (ACP) (apartado IV.1.3). Esto es, durante el verano el caudal del río Tinto disminuye drásticamente, aumentando el tiempo de contacto del agua con los materiales del lecho, lo que favorece las reacciones de disolución de los minerales contenidos en los sedimentos neógenos margosos sobre los que circula el río. Esta tendencia, sin embargo, no es tan acusada en el río Odiel, donde estos materiales no afloran antes del punto de muestreo de Gibraleón. A tenor de las relaciones representadas en la figura IV.2.18, el enriquecimiento de las aguas de ambos ríos en estos elementos durante el estiaje, se puede expresar en el siguiente orden:

Río Tinto: $Si \approx Ca > Na \approx Sr > Li > Mg$

Río Odiel: $Si > Na \approx Sr > Ca \approx Li > Mg$

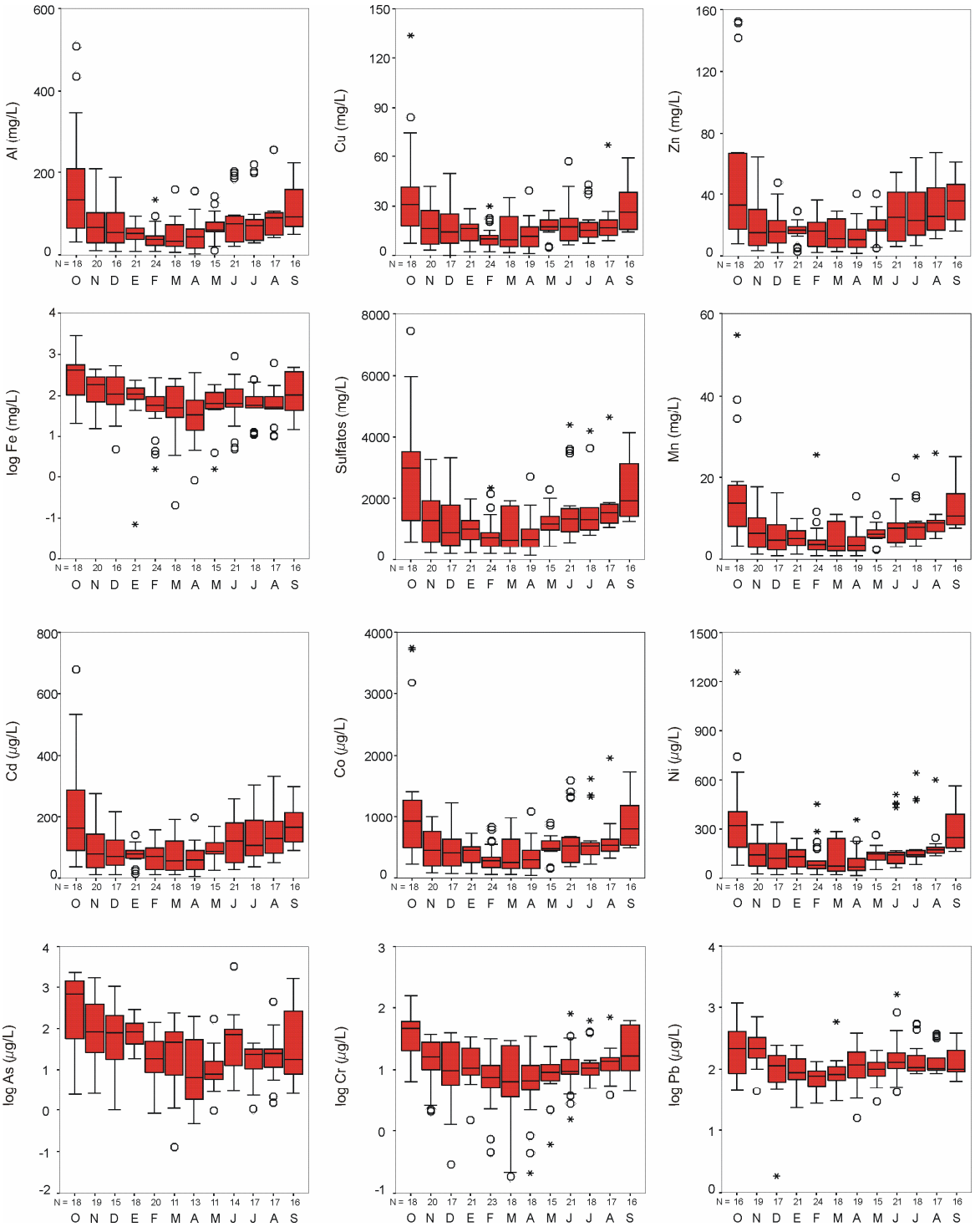


Figura IV.2.16. Diagramas de caja de la variación mensual de la concentración de los principales elementos estudiados en el río Tinto.

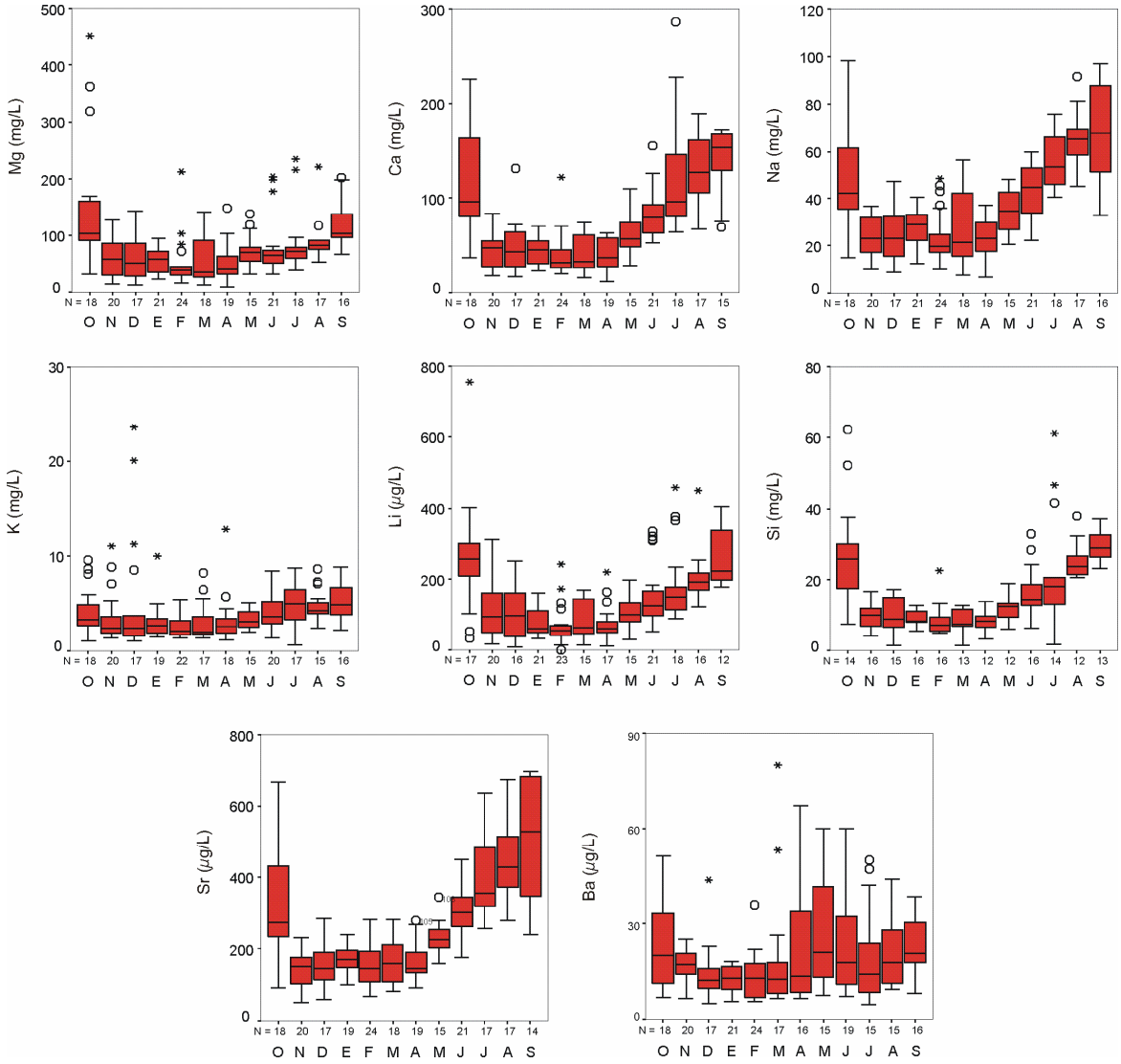


Figura IV.2.16. Continuación

La evolución de la concentración de Fe en ambos ríos difiere sustancialmente. Las concentraciones más bajas de Fe en el Tinto se alcanzan al final del periodo lluvioso (febrero-abril), luego aumentan durante la primavera y se estabilizan o descienden ligeramente durante el estiaje (Fig. IV.2.16), en lugar de aumentar como sulfatos, Mn, Zn, etc. Ello se debe a una precipitación intensa de oxihidroxisulfatos de Fe durante el verano. Como se ha comentado en el estiaje se favorecen las reacciones de hidrólisis de los minerales del lecho del río, aumentando la concentración de Ca, Sr, Li, etc. Esta reacción consume acidez, por lo que se favorece la precipitación de fases minerales de Fe, que tamponan el pH del agua. En la figura IV.2.19 se observa que los índices de saturación de schwertmannita decrecen fuertemente durante este periodo, mientras que los de la familia de las jarositas se mantienen, lo que parece indicar que la precipitación de estas últimas es más favorable.

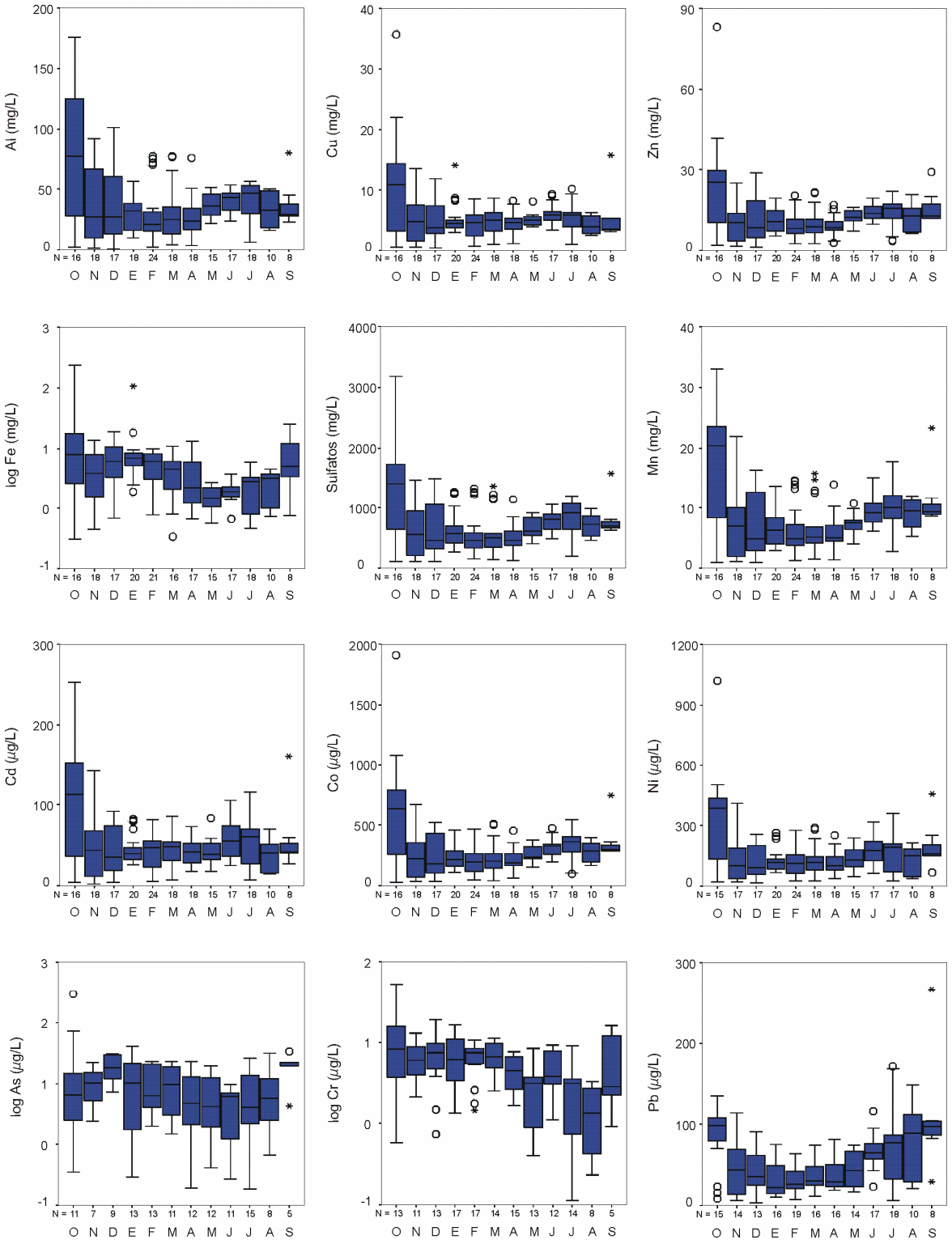


Figura IV.2.17. Diagrama de caja de la variación mensual de la concentración de los principales elementos en el río Odiel.

Por otra parte, debido a la intensa evaporación durante este periodo se produce la sobresaturación del agua respecto a diferentes sulfatos de Fe en las zonas donde el agua

está estancada y en el entorno de las minas, lo que también provoca una disminución de la concentración de este elemento.

En el río Odiel, la concentración de Fe desciende al inicio del estiaje (Fig. IV.2.17). Sin embargo, esta tendencia se invierte aumentando a partir de junio. Así, mientras en el río Tinto se observa una disminución de la concentración de Fe durante el estiaje respecto a la concentración de sulfatos, Al, Cu, Mn, Zn, etc., en el Odiel se produce un enriquecimiento de Fe respecto a estos elementos (Fig. IV.2.20).

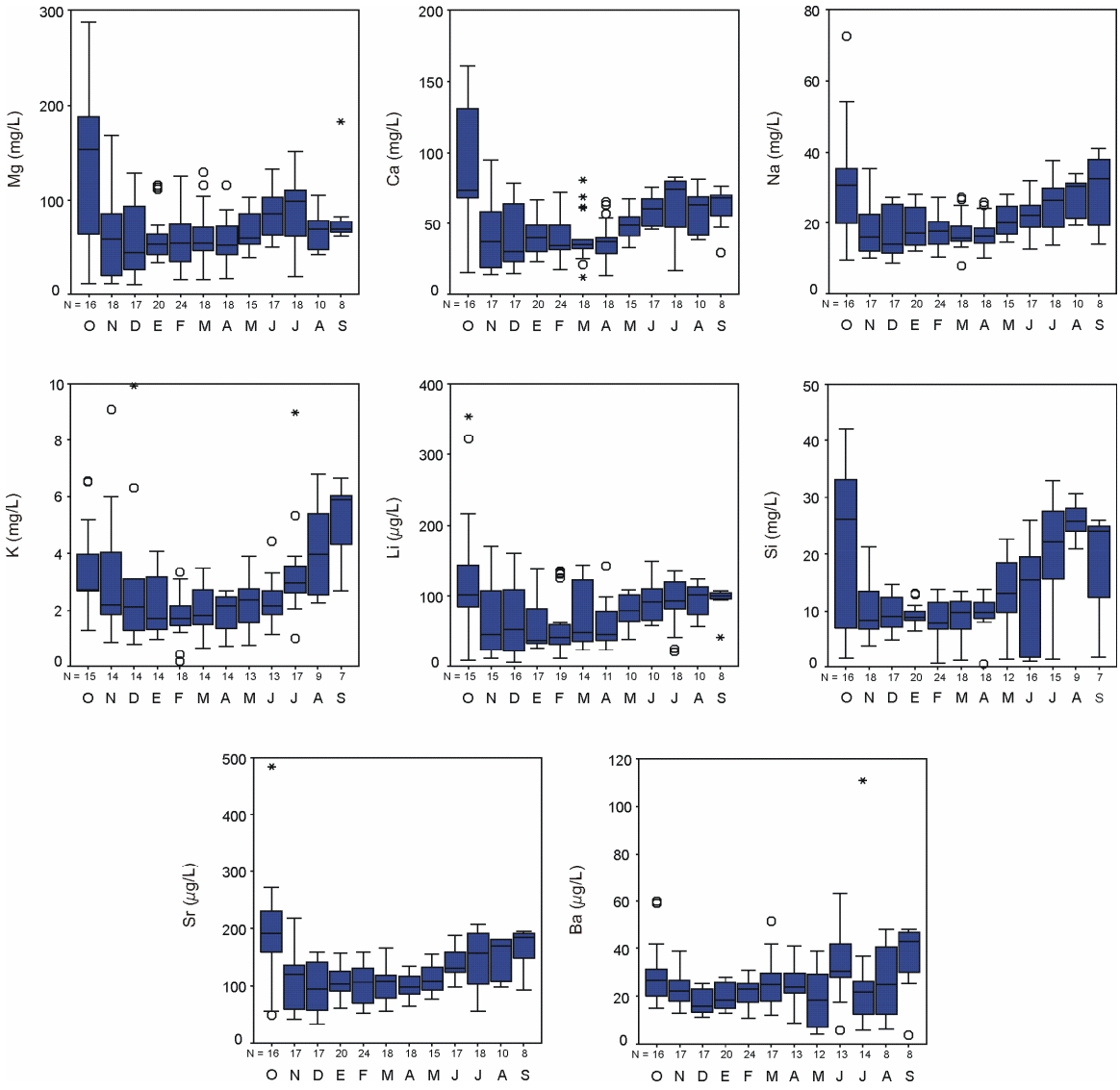


Figura IV.2.17. Continuación.

Las concentraciones de Fe en el río Odiel durante el verano son muy bajas. Además, como se ha tratado en el apartado IV.1.3 está principalmente en forma de Fe(II), ello queda reflejado en una fuerte reducción del índice de saturación de schwertmannita (Fig. IV.2.19).

Por otro lado en el Odiel la concentración de Al no aumenta durante el verano e incluso disminuye ligeramente, al contrario que sulfatos y el resto de elementos asociados. Ello podría indicar un cambio en el sistema de tamponamiento del pH en el Odiel durante el verano, pasando a efectuar este papel alguna especie de Al. Los resultados expuestos en el apartado IV.1.3 no apoyan sin embargo esta hipótesis (ver Fig. IV.1.26).

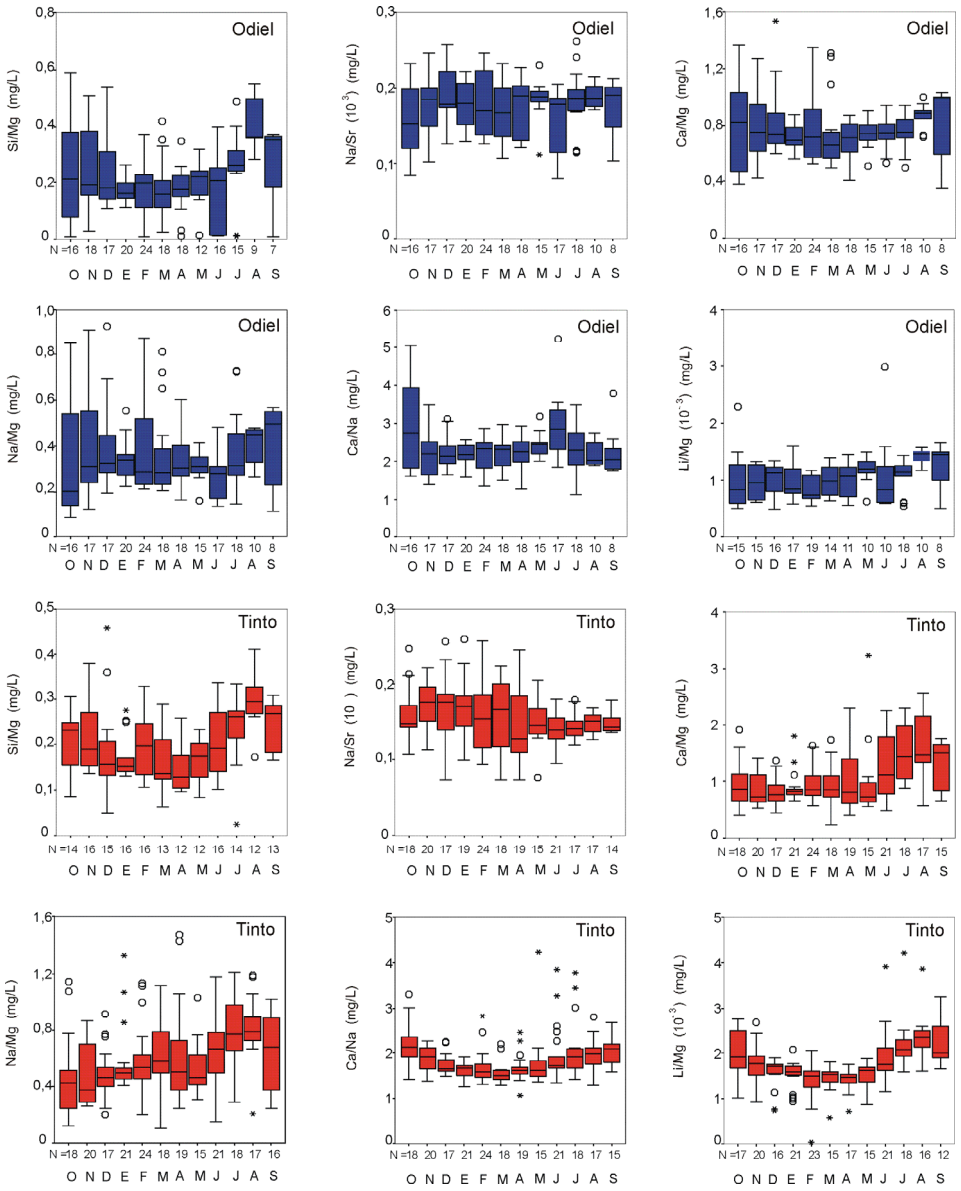


Figura IV.2.18. Diagramas de caja de la variación mensual de algunas relaciones entre Ca, Li, Mg, Na, Si y Sr en los ríos Tinto y Odiel.

El Pb también sigue un comportamiento diferente en ambos ríos durante el estiaje. Mientras en el Odiel aumenta su concentración de forma considerable, en el Tinto se mantiene o disminuye ligeramente. Según se comenta en el apartado IV.1.3 este hecho podría deberse a que la solubilidad de la anglesita controle la concentración de Pb en el rio Tinto, mientras que

en el Odiel no se supera el producto de solubilidad de este mineral por las menores concentraciones de sulfatos y Pb.

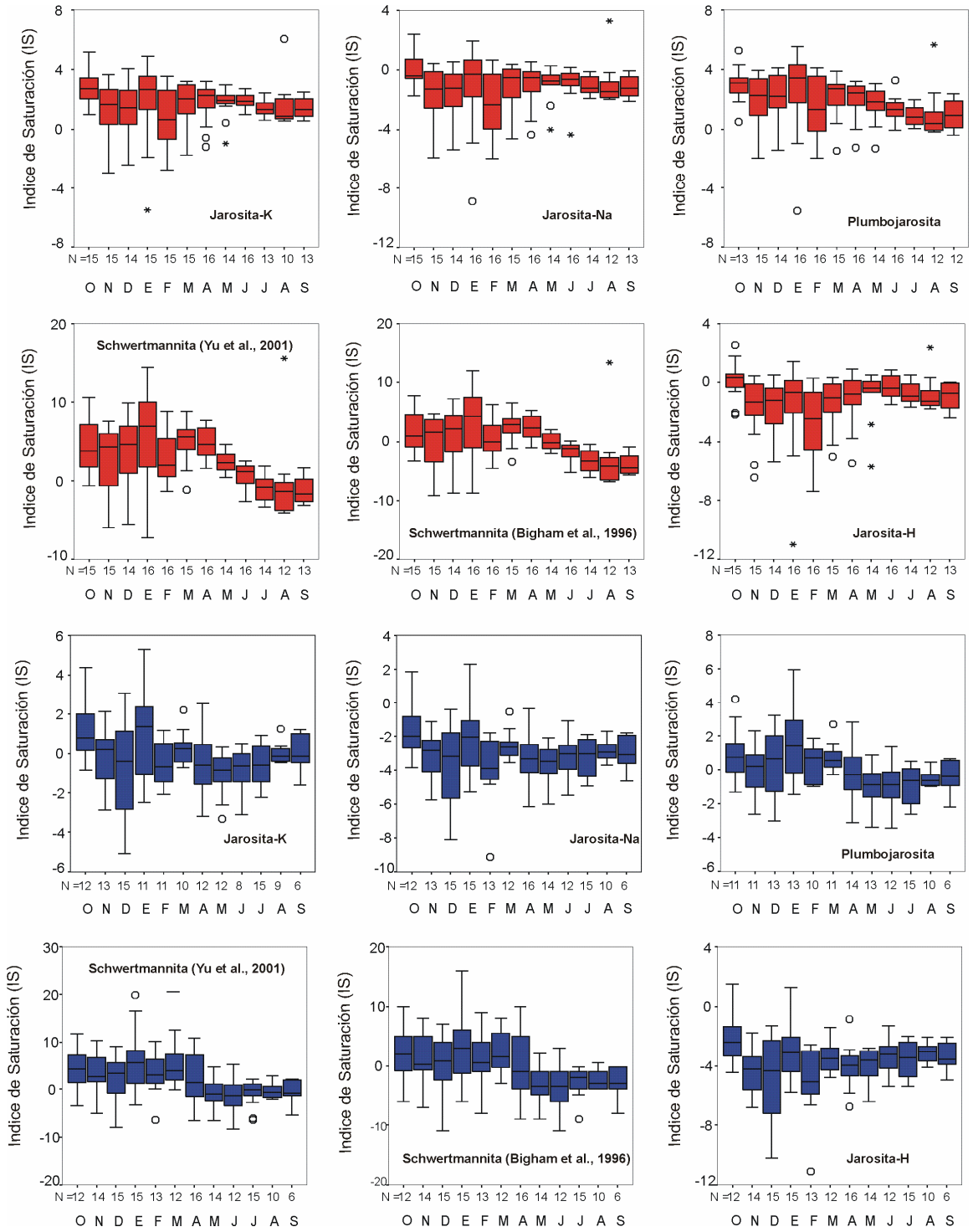


Figura IV.2.19. Diagramas de caja de la variación mensual del índice de saturación respecto a las principales minerales de Fe en aguas ácidas.

La relación Cu/Fe y Fe/As en el río Tinto apenas sufre variaciones durante el estiaje (Fig. IV.2.20). Esto indicaría que ambos elementos están afectados por reacciones de coprecipitación y sorción sobre las fases minerales de Fe que precipitan en el río Tinto durante este periodo. En el Odiel se produce un descenso en la relación Fe/As durante el estiaje, es decir, la concentración de As aumenta en mayor grado que la de Fe, probablemente debido a que al no existir precipitación de Fe, no se producen los procesos de adsorción/coprecipitación de As.

El Cu es un elemento que suele estar afectado en un mayor grado que Al, Mn o Zn por los procesos de coprecipitación sobre las sales sulfatadas evaporíticas de Fe en las zonas donde se producen los lixiviados ácidos de mina (Olías et al., 2004). En la figura IV.2.21 se representan las relaciones Cu/Zn, Cu/Al y Cu/Mn, observándose un enriquecimiento del agua en Al, Zn y Mn respecto a Cu. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Alpers et al. (1994) y Gray (1998) que identifican una disminución de la relación Cu/Zn en zonas afectadas por AMD durante el estiaje, atribuido a la formación de minerales secundarios, como melanterita, que incorporan en su estructura cristalina más Cu que Zn. En el Odiel se observa como la relación Cu/Al se mantiene durante el verano, debido a la probable precipitación de Al comentada anteriormente.

Sin embargo, en los estudios sobre sales solubles formadas en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel (Hudson-Edwards et al., 1999; Buckby et al., 2003; Sánchez-España et al., 2005a; Hubbard, 2007; Cánovas et al., 2008) se encuentra que los principales sulfatos solubles (melanterita, rozenita, copiapita, coquimbita, etc.) presentan elevadas concentraciones de Cu y Zn, aunque el valor de la mediana de la relación másica Cu/Zn es inferior a 1, es decir una mayor proporción de Zn que de Cu. No obstante, hay que tener en cuenta que los valores medios de la relación Cu/Zn en el agua de los ríos Tinto y Odiel es de 0,79 y 0,40, respectivamente (Tablas IV.1.1 y IV.1.2), de modo que incluso aunque la proporción de Zn en las sales evaporíticas sea algo superior a la de Cu, se produciría una disminución de esta relación.

Además, el Cu también tiene una tendencia a ser retenido por los precipitados de oxihidroxisulfatos de Fe. Así, Galán et al. (2003) determinan que la fracción reducible de los sedimentos del lecho del río Odiel incorporan una mayor proporción de Cu que de Zn y Hudson-Edwards et al. (1999) muestran una mayor presencia de Cu que de Zn en los oxihidroxisulfatos contenidos en los materiales del lecho del río Tinto.

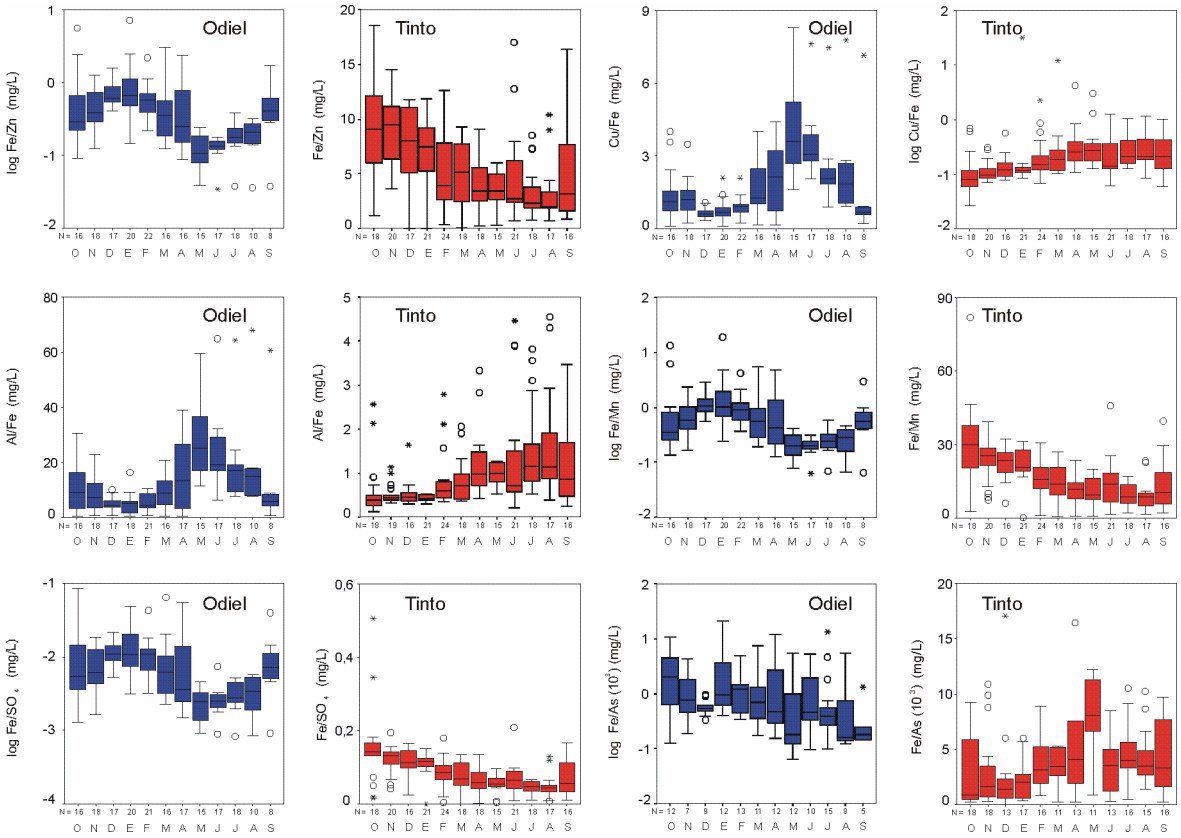


Figura IV.2.20. Diagramas de caja de la variación mensual de la relación entre la concentración de Fe y la de Zn, Cu, Al, Mn, SO_4^{2-} y As en los ríos Tinto y Odiel.

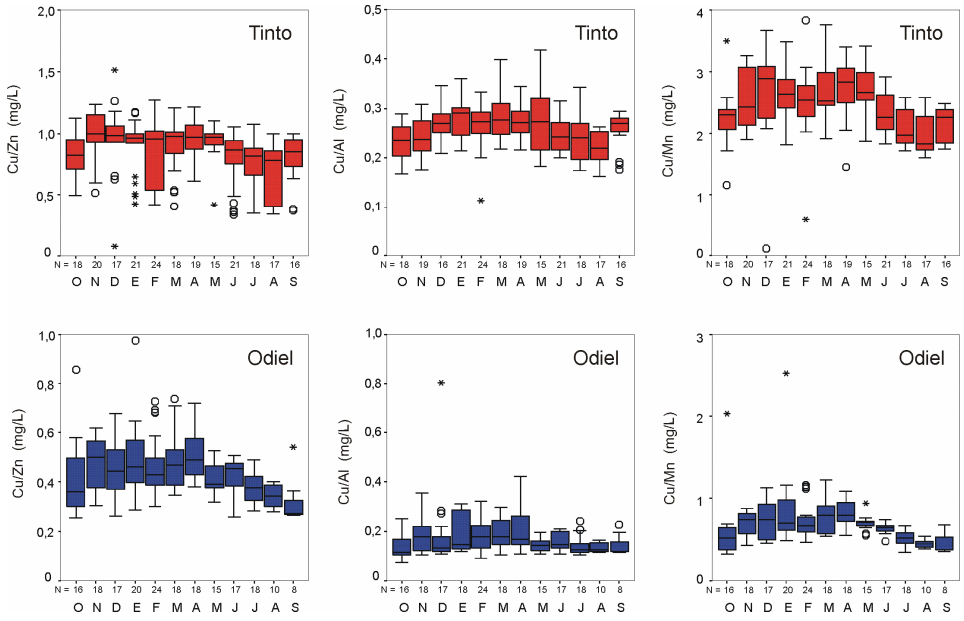


Figura IV.2.21. Diagramas de caja de la variación mensual de las relaciones Cu/Zn, Cu/Al y Cu/Mn en los ríos Tinto y Odiel.

Por otro lado, la evolución de las relaciones entre Al, Cd, Co, Ni, Mn y Zn, elementos que según el análisis multivariante, tienen un comportamiento muy semejante con coeficientes de correlación de Spearman entre sí superiores a 0,85 (ver apartado IV.1.3), permite observar algunas diferencias entre ellos (Fig. IV.2.22). Así, en el río Tinto se observa que Cd, Co, Ni, Mn y Zn tienen un comportamiento muy similar, no observándose una evolución clara en sus relaciones a lo largo del verano. El Al muestra una ligera disminución durante el estiaje respecto a los anteriores, indicando un comportamiento menos conservativo.

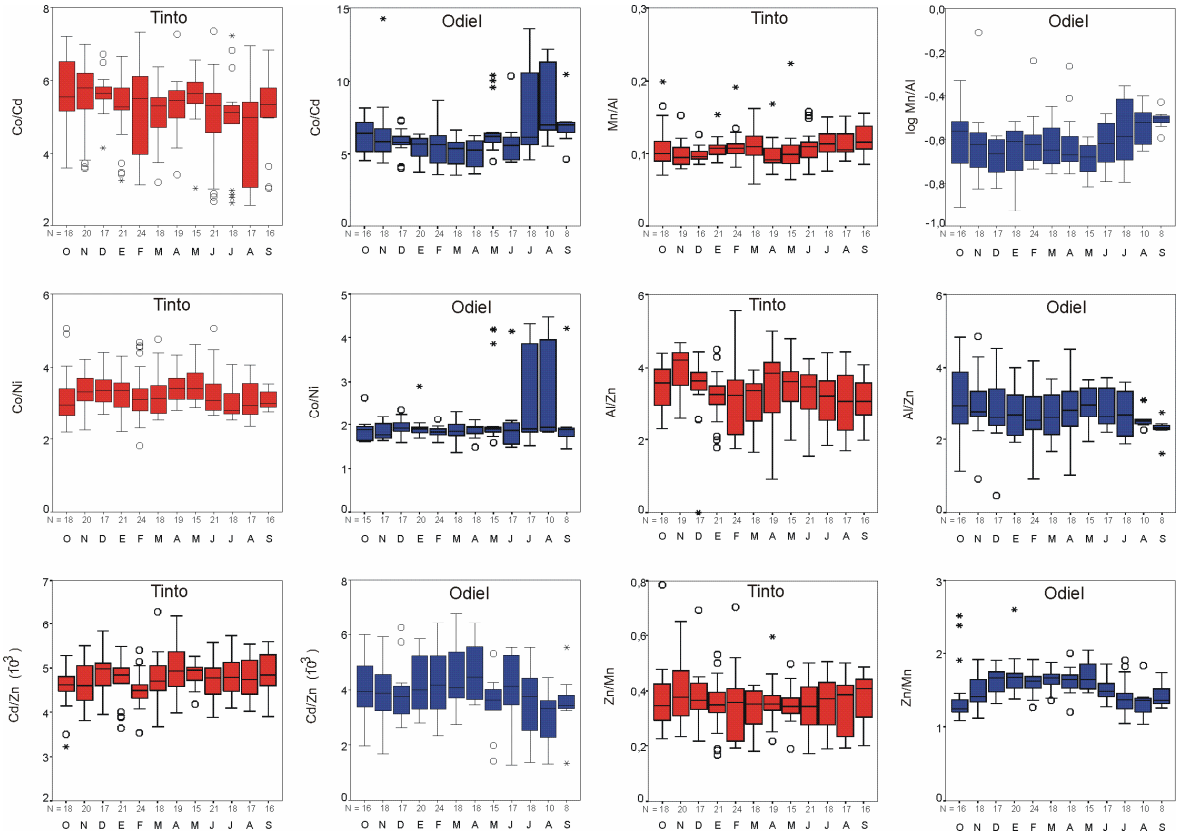


Figura IV.2.22. Diagramas de caja de la variación mensual de algunas relaciones (en mg/L) entre Al, Cd, Co, Mn, Ni y Zn en los ríos Tinto y Odiel.

En el río Odiel, la disminución de la concentración de Al sobre el resto es mucho más evidente, debido a la probable precipitación de Al ya comentada (Fig. IV.2.20). El elemento que más aumenta durante el verano es el Mn, seguido del Zn. Cd disminuye respecto a los anteriores, indicando un comportamiento menos conservativo. La diferencia entre la evolución del Cd en el Tinto y el Odiel puede deberse al mayor pH de este último, que favorecería los procesos de adsorción. Destaca un elevado aumento de Co, en relación al resto, durante los meses de julio y agosto. Estos cambios podrían deberse a la variación en los caudales y composición de los lixiviados procedentes de los focos emisores de AMD.

2.2.2. Evolución a lo largo del año

Durante el verano la oxidación biótica de los sulfuros alcanza su mayor tasa de reacción debido a que las elevadas temperatura provoca la proliferación de bacterias oxidantes, como *Acidithiobacillus* y *Leptospirillum ferrooxidans*. En este periodo los lixiviados que se generan en la zona minera alcanzan los mayores valores de contaminación.

Por otro lado, la escasez de formaciones acuíferas en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel hacen que sus aportaciones subterráneas sean mínimas. Los únicos 'acuíferos' de cierta importancia lo constituyen las zonas mineras debido a las enormes escombreras generadas que favorecen la infiltración de las precipitaciones. De esta forma, los vertidos de lixiviados ácidos constituyen la principal aportación a los ríos.

En estas condiciones la intensa evaporación que ocurre en los cauces de los ríos y en las masas de agua superficiales provoca la sobresaturación de diversas sales sulfatadas (Fig. IV.2.23), precipitando sobre el cauce de ambos ríos y las zonas mineras distribuidos por sus cuencas (Buckby et al., 2003; Olías et al., 2004; Sánchez-España et al., 2005a; Cánovas et al., 2007; Sarmiento, 2007).

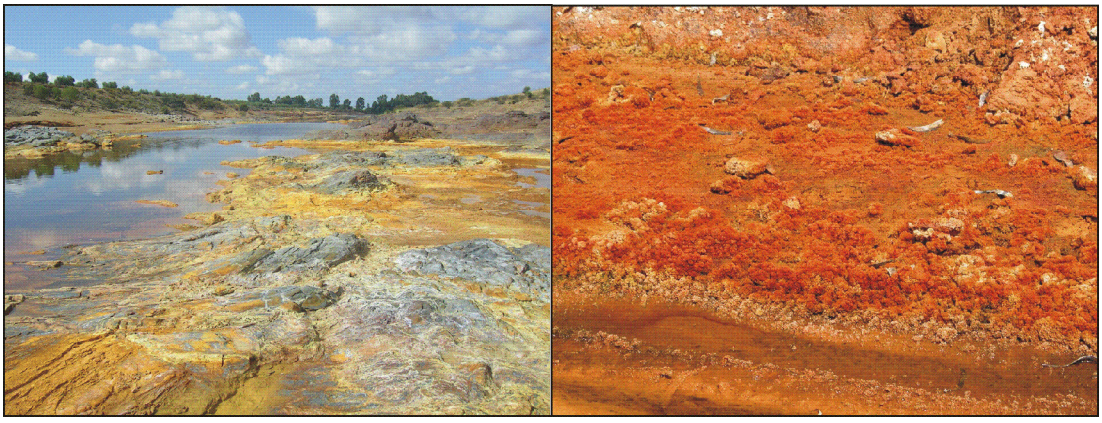


Figura IV.2.23. Sales solubles evaporíticas formadas en los márgenes de los ríos Tinto y Odiel.

La composición química de estas sales está condicionada por la de las aguas de las que proceden (Buckby et al., 2003). De este modo, las sales ferrosas como melanterita, rozenita, szomolnokita, etc., se forman próximas a los ambientes de oxidación de sulfuros, a partir de lixiviados muy ácidos (pH <1) con altos contenidos de Fe(II), mientras que las sales mixtas de Fe(II)-Fe(III) y sales de Fe(III) y Al, suelen formarse en los márgenes de los ríos afectados por AMD, a partir soluciones con pH superiores (entre 2 y 3) y una menor concentración de Fe y Al (Sánchez-España et al., 2007). Además, como se ha comentado, estas sales incorporan

una gran cantidad de elementos traza (As, Cd, Co, Ni, etc.) en su estructura. Las reacciones de precipitación de las sales más frecuentes son:

Melanterita $Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 7H_2O \rightarrow Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ (Ec. IV.2.1)

Rozenita $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow Fe_2SO_4 \cdot 4H_2O + 4H_2O$ (Ec. IV.2.2)

Coquimbita $2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-} + 9H_2O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (Ec. IV.2.3)

Copiapita $4Fe^{3+} + Fe^{2+} + 6SO_4^{2-} + 21H_2O + 0{,}5\ O_2 \rightarrow Fe^{2+}Fe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$ (Ec. IV.2.4)

Buckby et al. (2003) estiman que durante el estiaje se acumulan en la cuenca del río Tinto entre 28 y 30 toneladas de sales solubles evaporíticas. Estas sales suponen un almacén temporal de acidez, sulfatos y metales (Alpers et al., 1994; Cravotta, 1994; Nordstrom y Alpers, 1999; Hammarström et al., 2005).

La disolución de estas sales con las primeras lluvias después del verano, principalmente en septiembre y octubre, provoca la liberación de la acidez, sulfatos y metales que contienen, registrándose los niveles de contaminación más altos a lo largo del año en ambos ríos y alcanzándose concentraciones elevadísimas de sulfatos y metales (Fig. IV.2.16, IV.2.17, IV.2.24 y IV.2.25).

La duración y los niveles de contaminación durante el lavado de sales evaporíticas depende de la distribución e intensidad de las precipitaciones. Así, durante el otoño de 2002 las precipitaciones registradas durante octubre fueron únicamente de 42 mm y se registra un amplio periodo de elevado niveles de contaminación hasta mediados de noviembre (Figs. IV.2.24 y IV.2.25), cuando se registraron intensas precipitaciones. Sin embargo, en octubre de 2003 y 2004 las precipitaciones fueron de 180 y 140 mm, por lo que el lavado de las sales evaporíticas acumuladas durante el estiaje fue más rápido, y se alcanzaron mayores niveles de contaminantes (Figs. IV.2.24 y IV.2.25).

Cuando se producen precipitaciones significativas durante la época de estiaje se pueden producir pequeños episodios menores de lavado de sales. Así, en junio de 2006 se registró una precipitación media de aproximadamente 30 mm en tan sólo unas horas que provocó la disolución de las sales formadas hasta entonces, aumentando puntualmente la concentración de sulfatos y metales en ambos ríos, aunque con mayor incidencia en el Tinto. Lluvias en

agosto de ese mismo año, provocaron un nuevo proceso de lavado, prolongado durante el mes septiembre (Figs. IV.2.24 y IV.2.25).

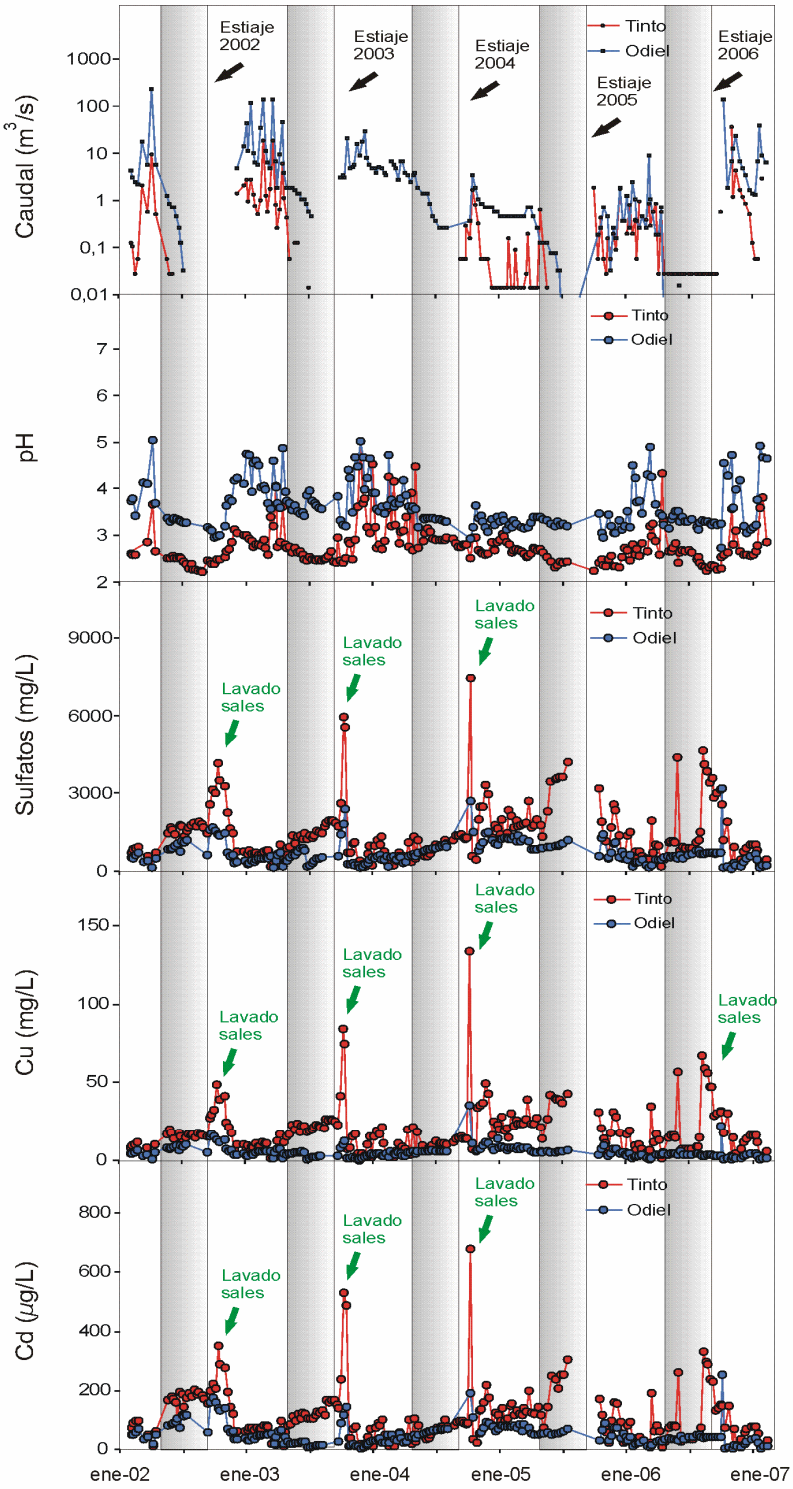


Figura IV.2.24. Variación temporal del caudal, pH, sulfatos, Cu y Cd en los ríos Tinto y Odiel.

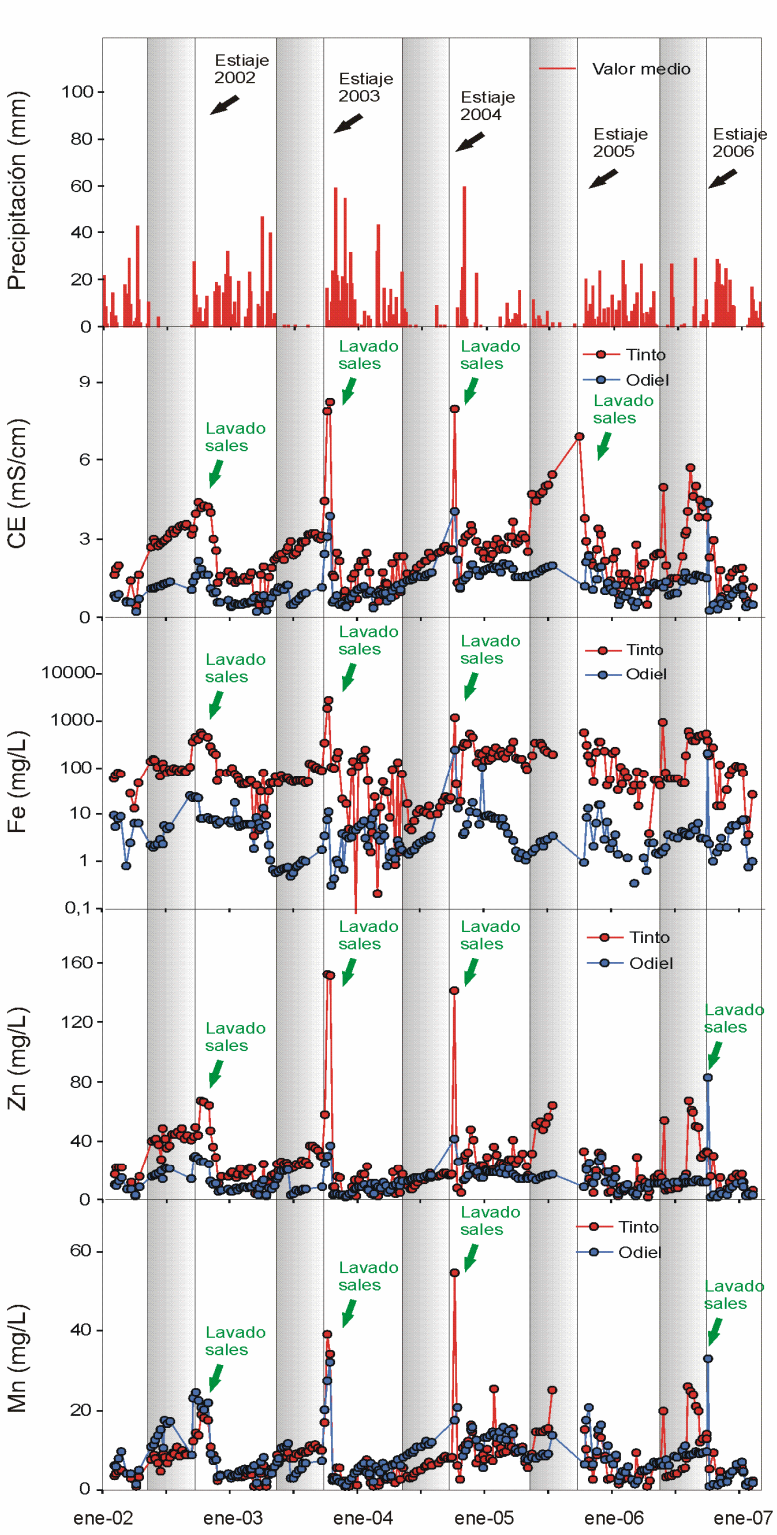


Figura IV.2.25. Variación temporal de las precipitaciones, la conductividad eléctrica (CE), Fe, Zn y Mn en los ríos Tinto y Odiel.

Durante el periodo de lavado de sales también se produce la liberación al medio de elementos que no proceden de los sulfuros, como Al, Ca, Li, Mg, Mn, etc. (Figs. IV.2.26 y

IV.2.27), que pueden encontrarse en las sales evaporíticas en forma de trazas o formando sulfatos (yeso, anhidrita, epsomita, etc.). En el análisis del estado de saturación del agua realizado en el apartado IV.1.4 se comprobó que estas sales estaban subsaturadas en los ríos Tinto y Odiel. No obstante hay que tener en cuenta que estas muestras corresponden al agua que fluye en los ríos. La precipitación de estas sales tiene lugar en las zonas donde el agua queda estancada y en las proximidades de los focos mineros, donde se alcanzan concentraciones bastante superiores y se puede producir la sobresaturación de estos minerales.

Por el contrario, se comprueba que la concentración de Na y Sr disminuye en ambos ríos durante los procesos de lavado de sales (Fig. IV.2.26 y IV.2.27). Na y Sr se encuentran en bajas concentraciones en las sales solubles evaporíticas encontradas en la FPI (Buckby et al., 2003; Sánchez-España et al., 2005; Cánovas et al., 2008). Además, durante el verano su concentración sufre un fuerte aumento, junto con Ca, Si y Li, sobretodo en el río Tinto, debido a la hidrólisis de los minerales neógenos del tramo final de su cuenca (ver apartado IV.1.3). Estas elevadas concentraciones en el agua y muy baja concentración en las sales evaporíticas hacen que la concentración de Na y Sr descienda debido a la dilución producida por las aguas de escorrentía.

A finales del otoño y principios del invierno las precipitaciones suelen ser mucho más intensas lo que, junto al descenso de las temperaturas, provoca que lleguen a los ríos importantes volúmenes de escorrentía superficial, produciendo un efecto de dilución en las aguas de los ríos Tinto y Odiel. Por ello, aumentan los valores de pH en ambos ríos (Fig. IV.2.24) y disminuye la mineralización del agua, registrándose los valores de concentración de sulfatos y metales más bajos del año (Figs. IV.2.16 y 17).

Durante el periodo húmedo, disminuye el índice de saturación de los minerales jarosíticos y aumenta el de la schwertmannita (Fig. IV.2.19). Aunque el grado de dilución es mayor, las relaciones Fe/Zn, Fe/As, Fe/SO_4 y Fe/Mn (Fig. IV.2.20) indican que la precipitación de minerales de Fe es menos importante. Por ello en esta época es cuando se tienen las mayores concentraciones de As, que tiende a ser retirado rápidamente del agua cuando precipita el Fe.

Cuando se producen precipitaciones muy intensas el caudal de los ríos sube bruscamente, produciendo una importante dilución que da lugar a que en las figuras de la evolución temporal (Figs. IV.2.24 a 27) se observen bruscas fluctuaciones a modo de ‘dientes de sierra’. Las variaciones de la calidad durante estos episodios se tratan detalladamente en el apartado IV.3.

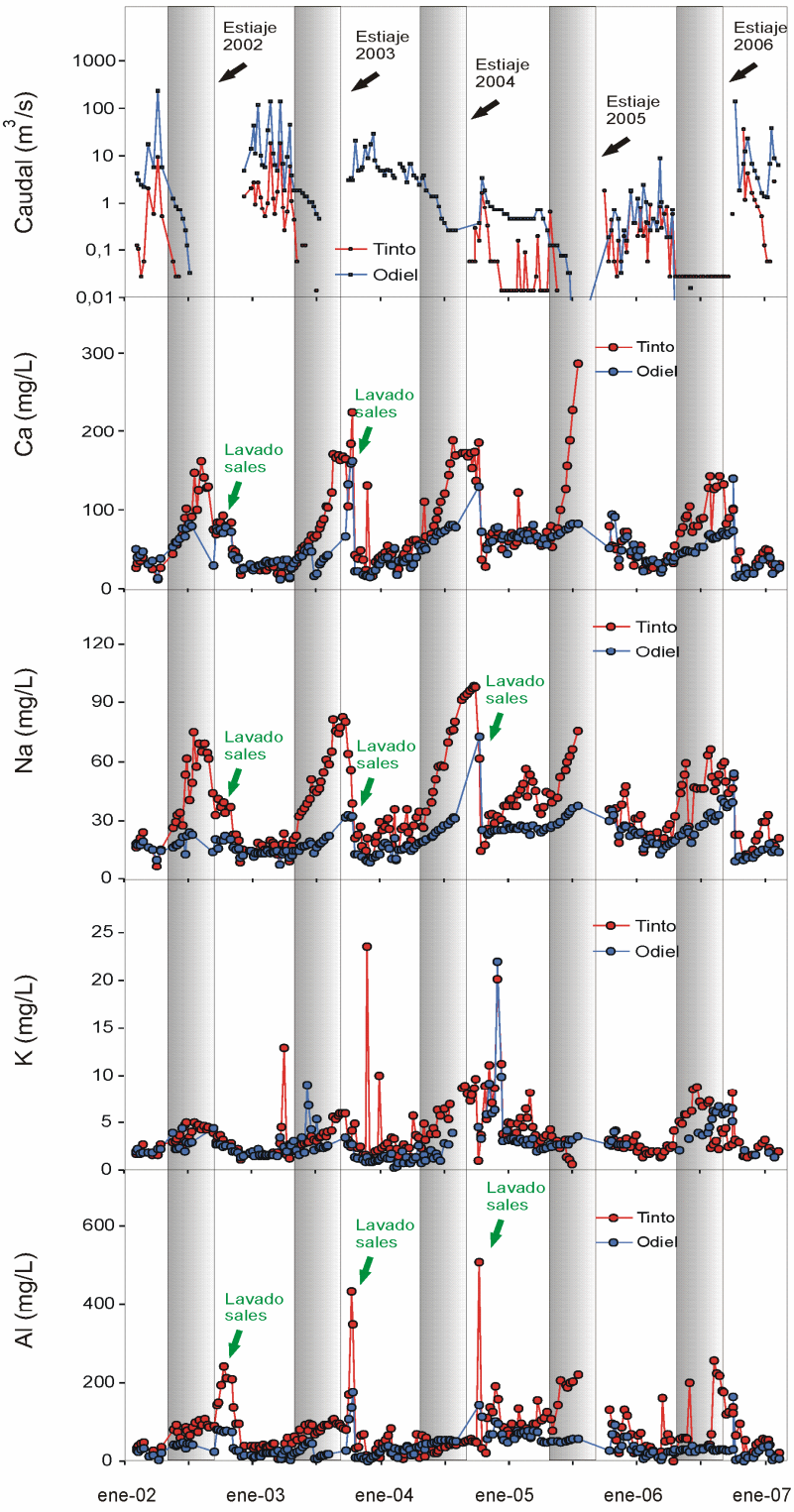


Figura IV.2.26. Variación temporal del caudal y la concentración de Ca, Na, K, Li, y Al en los ríos Tinto y Odiel.

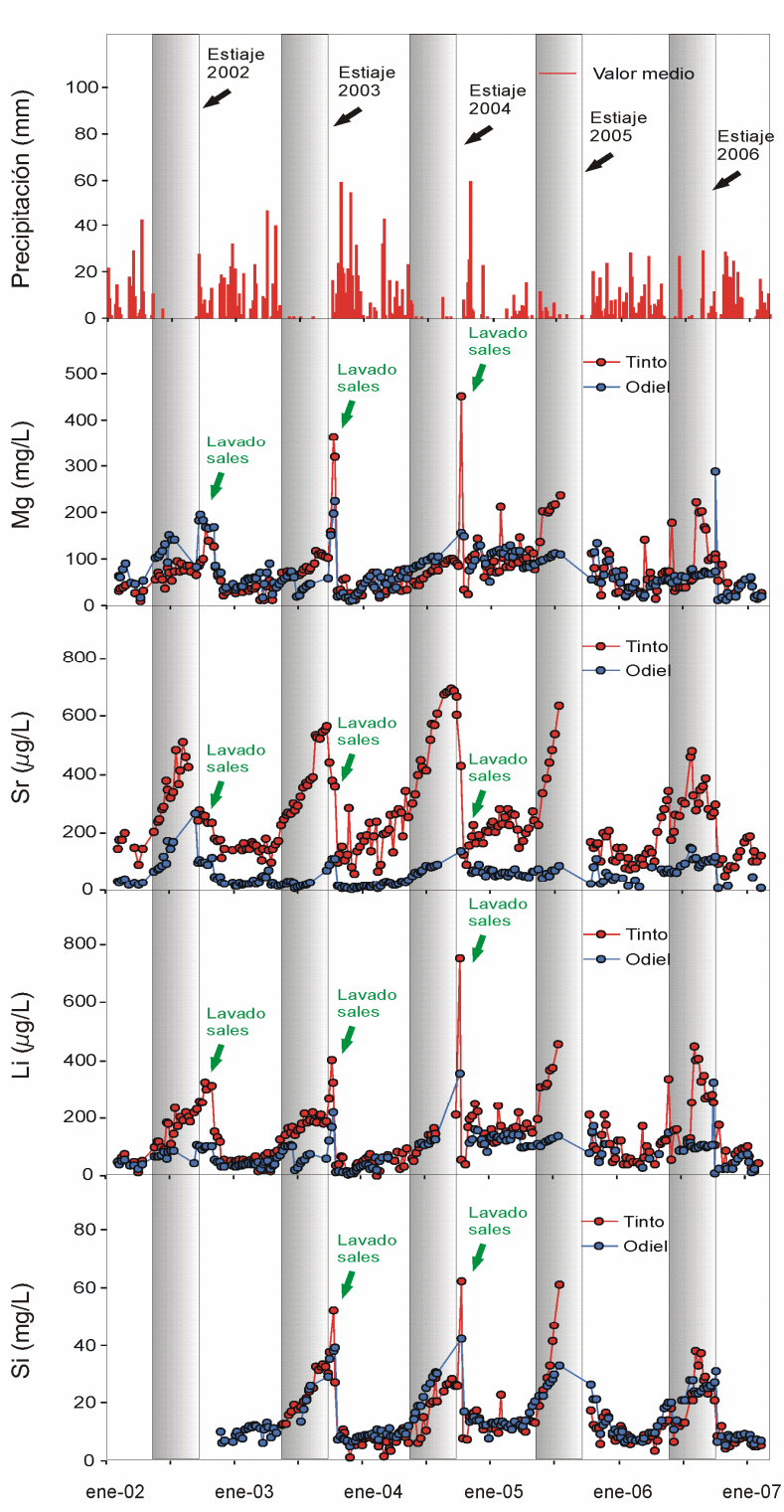


Figura IV.2.27. Variación temporal de las precipitaciones y la concentración de Mg, Sr, Li y Si en los ríos Tinto y Odiel.

En la primavera, cuando las precipitaciones son menores y aumentan las temperaturas, el caudal del río disminuye debido a la menor escorrentía superficial. De este modo, los valores de pH disminuyen progresivamente, mientras la mineralización del agua aumenta debido al mayor aporte de lixiviados procedentes de los focos emisores de AMD. Como consecuencia, se produce un aumento progresivo de la concentración de los principales elementos estudiados hasta llegar al estiaje, cerrando el ciclo de la variación anual de la calidad de las agua.

2.2.3. Evolución interanual

La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel no sólo varía a lo largo del año según el patrón estacional descrito. También sufre cambios a lo largo de los años debido a la influencia de diversos factores, siendo el más importante las precipitaciones. En la figura IV.2.28 se representa la relación entre la precipitación media en la cuenca de los ríos Tinto y Odiel y el valor anual de la mediana de la concentración de los elementos analizados en ambos ríos.

El año hidrológico 2004/05 fue un periodo muy seco, con precipitaciones próximas a 300 mm en ambos ríos. En este año se alcanzaron los valores máximos anuales para la mayoría de los elementos, mientras que durante el más lluvioso (año 2003/04 con 722 mm) se produjeron los valores más bajos. Esto refleja el proceso de dilución generado por las precipitaciones.

En la figura IV.2.28 se observa una buena correlación (R^2 entre 0,78 y 0,95) entre la mayoría de elementos y las lluvias registradas. Tan sólo elementos como As, Na, Pb y Si mostraron bajos valores de correlación ($R^2 < 0,56$) indicando una escasa dependencia del régimen de precipitaciones. El Ca en el río Tinto y el Fe en el Odiel presentaron también bajos valores de correlación.

Por otro lado, la concentración de un elemento normalmente disminuye cuando aumenta el caudal debido a procesos de dilución. Sin embargo, en algunos ríos la concentración puede aumentar o ser independiente del caudal (Sherrell y Ross, 1999). En la figura IV.2.29 se aprecia la relación entre caudal y concentración disuelta de sulfatos y de algunos elementos en los ríos Tinto y Odiel. En términos generales, la concentración disminuye con el aumento de caudal. Sin embargo, existen periodos donde esta relación cambia, registrándose para un mismo caudal valores de concentración que difieren incluso varios órdenes de magnitud en el caso del Fe. Estas variaciones serán analizadas más detalladamente en los apartados IV.3 y IV.4.

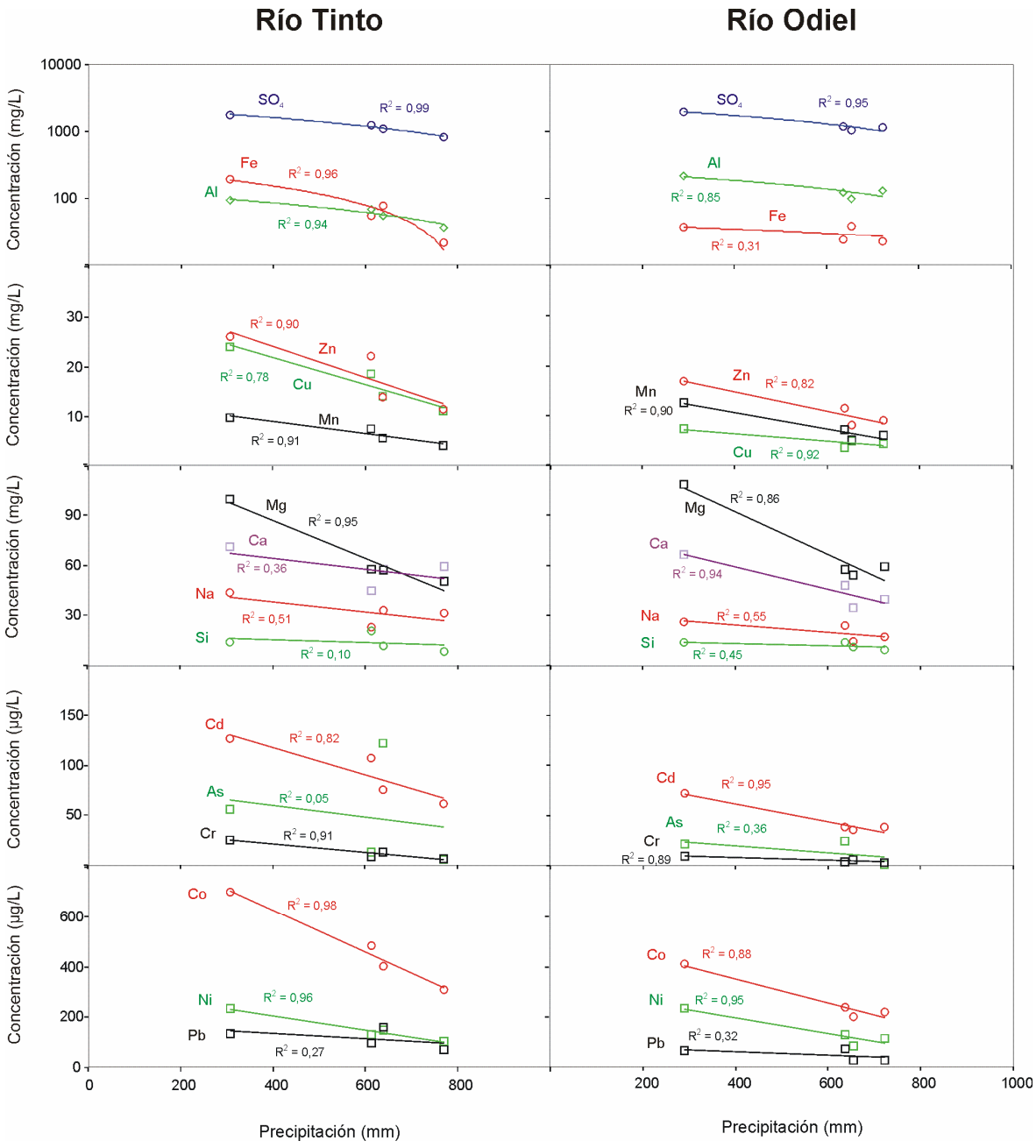


Figura IV.2.28. Relación entre el valor anual de la mediana de la concentración de los diferentes elementos estudiados en los ríos Tinto y Odiel y las precipitaciones registradas en la cuenca de ambos ríos durante el periodo de muestreo (2002-07).

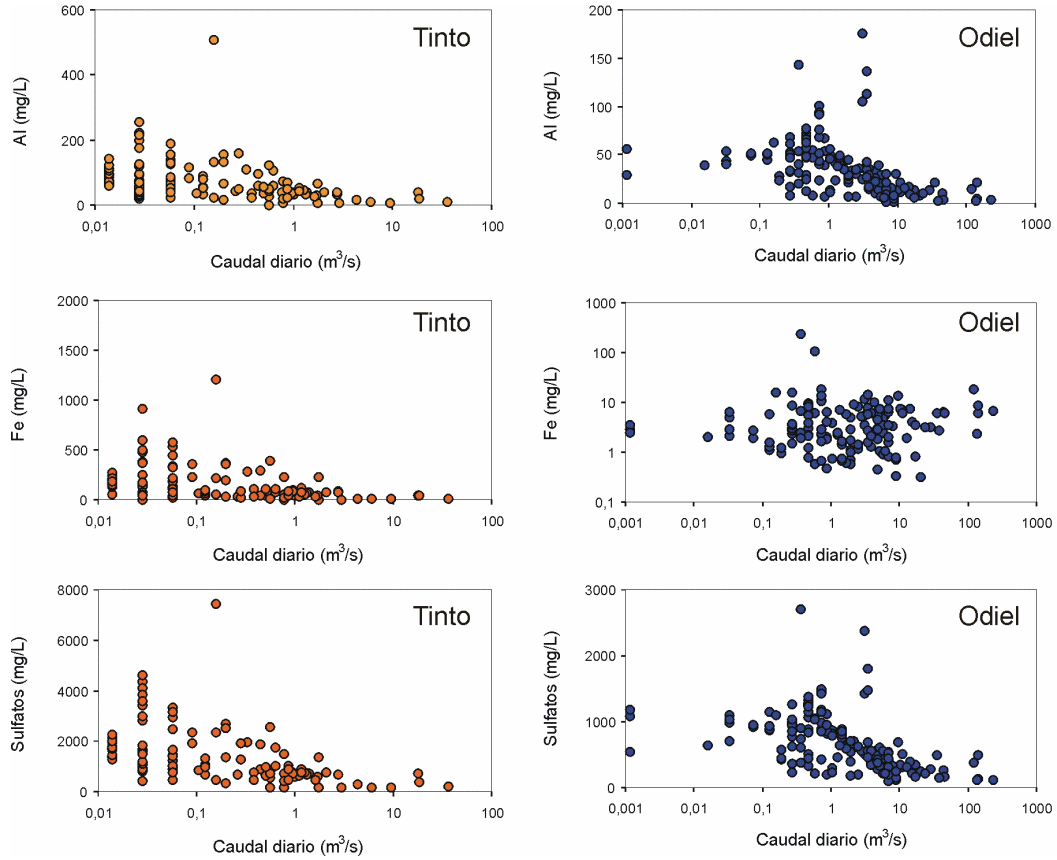


Figura IV.2.29. Relación entre caudal y la concentración de sulfatos y los principales metales en disolución en los ríos Tinto y Odiel.

2.2.4. Otras influencias puntuales en la calidad del agua

Incendio de julio de 2004

Además de las precipitaciones, otros factores pueden afectar la calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel. Así, el día 27 de julio de 2004 se produjo un incendio en el término municipal de Minas de Riotinto en el que ardieron aproximadamente 28000 ha, gran parte de ellas ubicadas en la parte alta de la cuenca del río Tinto.

La deforestación producida en este incendió provocó una disminución en la capacidad de infiltración del terreno y facilitó los procesos erosivos. Con la llegada de las primeras precipitaciones intensas tras el incendio, en octubre de 2004, el río Tinto transportó un enorme volumen de lodos procedentes del área incendiada, que cubrió los márgenes del río a lo largo de su curso (Figura IV.2.30 A-D). Las cenizas originadas por los incendios presentan una elevada concentración de P, N, Ca, Mg y K, de forma que pueden afectar la calidad de los cursos fluviales receptores (Ice et al., 2004).



Figura IV.2.30. Acumulación de lodos procedentes del incendio de julio de 2004 en los márgenes del río Tinto durante las crecidas de octubre del mismo año.

En la figura IV.2.31 se muestra la evolución de Ca, Mg y K antes y después del incendio de Berrocal. La concentración de Ca sufrió un aumento durante los meses de diciembre a abril, con valores mayores a los habituales en esa época. Sin embargo hay que tener en cuenta que el año 2004/05 fue muy seco, lo que implica una menor dilución y mayores concentraciones de elementos. De hecho en el río Odiel se observa también un incremento de la concentración de Ca durante esta época, por lo que no parece que el incremento citado se deba al efecto del incendio.

Al final del año hidrológico 2004/05 se produjo un drástico aumento de concentración de Ca, alcanzándose los mayores valores registrados. En el mismo periodo también se observa un aumento de la concentración de Mg, aunque más moderado que en el caso del Ca. Por tanto, no parece que el incendio ocurrido en julio de 2004 en la parte alta de la cuenca del río Tinto haya tenido influencia en la composición química de sus aguas.

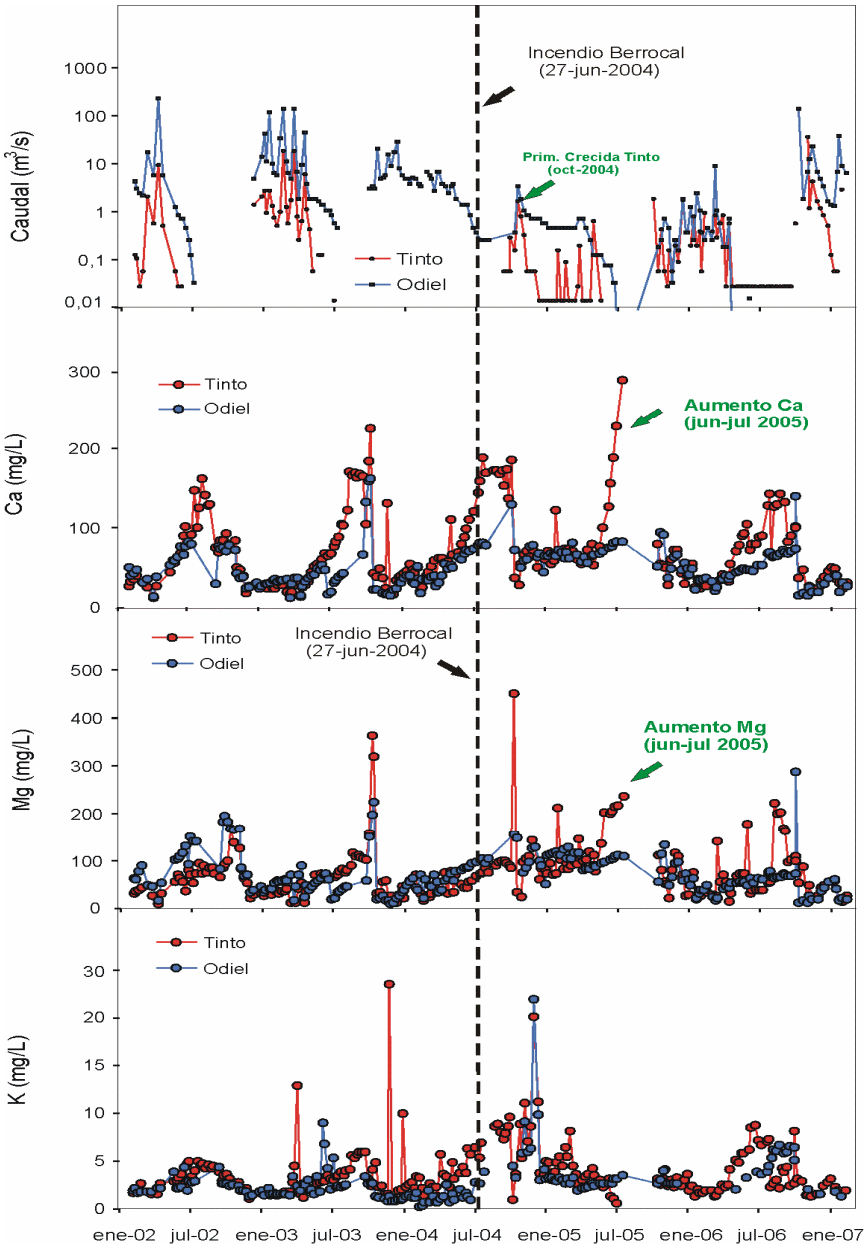


Figura IV.2.31. Evolución de la concentración de Ca, Mg y K en el río Tinto y ubicación del incendio de julio de 2004.

Desembalses

También los desembalses de aguas de buena calidad procedentes de las diferentes presas situadas en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel pueden tener una repercusión, en este caso positiva, sobre la calidad del agua.

En figura IV.2.32 se representa la evolución del caudal, el pH y la conductividad eléctrica (CE) en el río Tinto. Normalmente los desembalses realizados desde las principales presas (Corumbel y Jarrama) coinciden con eventos de precipitaciones, sin embargo pueden seguir

liberando agua durante algunos días o semanas después de las precipitaciones. En estas condiciones se agota la capacidad del Fe de tamponar el pH, aunque las concentraciones de Al siguen siendo elevadas y puede reemplazar al Fe en este papel, manteniendo el pH entre 4 y 5 (Fig. IV.2.32).

Por ejemplo, después del desembalse de 21 hm^3 entre los embalses del Jarrama y Corumbel los días 23 y 24 de febrero de 2004, el río Tinto en Niebla presentaba un pH de 4,25, una conductividad eléctrica de 0,45 mS/cm y una concentración de Fe y Al de 4,2 y 3,7 mg/L, respectivamente.

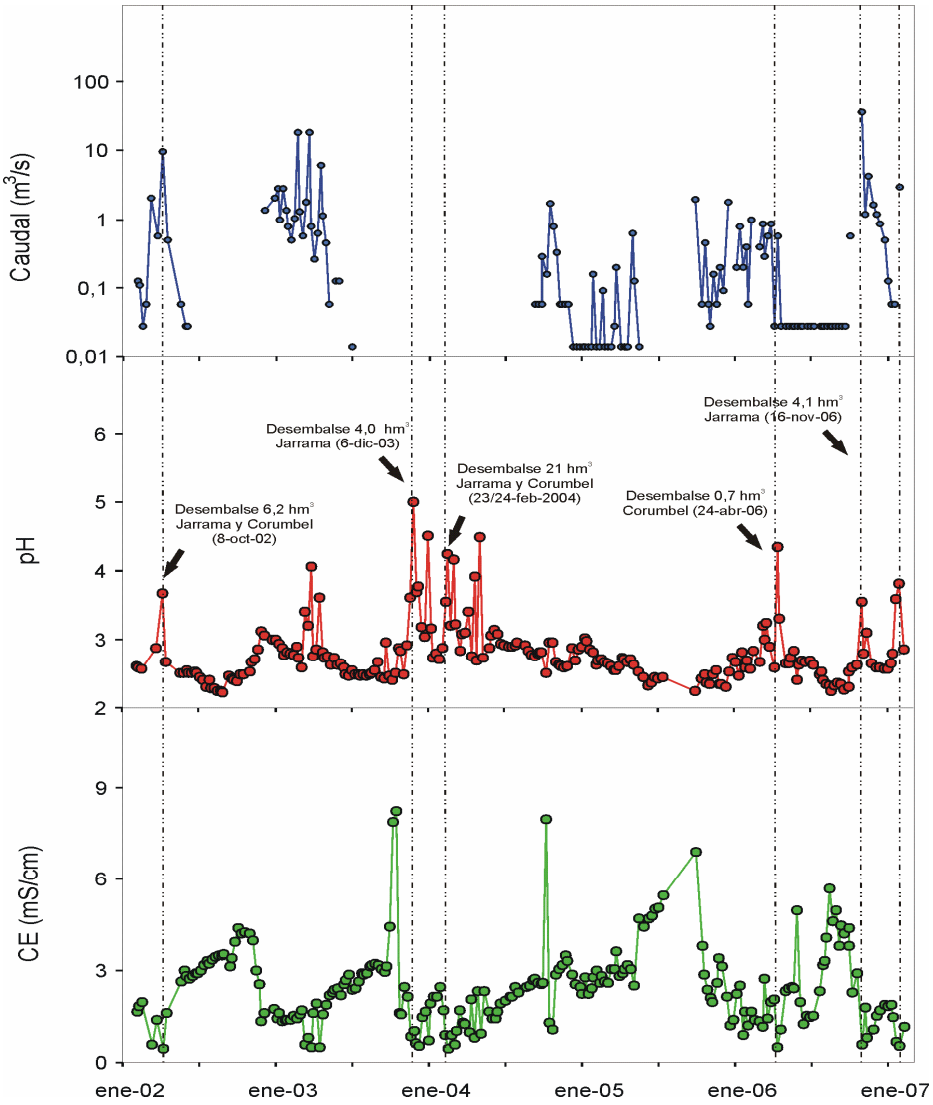


Figura IV.2.32. Evolución del caudal, pH y conductividad eléctrica (CE) en el río Tinto a lo largo del periodo de estudio, indicando los desembalses más importantes desde los embalses del Corumbel (19 hm^3) y Jarrama (43 hm^3).

En cuanto al río Odiel la influencia de los embalses no es tan acusada. Sólo existen dos grandes embalses, el del Olivargas, situado en el norte de la cuenca, de 29 hm^3 de capacidad y el del Sancho, en el sur, de 58 hm^3. Este embalse fue construido para abastecer a las minas de Almagrera pero actualmente se utiliza sólo esporádicamente para abastecimiento urbano y se mantiene lleno durante todo el año, de forma que no realiza una función de regulación de las precipitaciones. Por otro lado, el embalse del Sancho tiene un agua con pH próximo a 4,2 y concentraciones importantes de Al y otros compuestos (Olías et al., 2007; Sarmiento et al., 2008) por lo que sus vertidos no suponen una mejora importante de la calidad del agua.

Vertidos mineros accidentales o incontrolados

Por otro lado, en la cuenca existen infinidad de balsas con residuos y aguas ácidas, a causa de las deficientes labores de mantenimiento, accidentes, etc. se pueden producir aportes puntuales de lixiviados ácidos.

En el río Odiel, durante el año 2006, diferentes organismos y organizaciones ecologistas denunciaron filtraciones sistemáticas sobre el arroyo del Tintillo desde la presa de la Aguzadera en Riotinto, que llegaron al río Odiel a través del arroyo Agrio (Huelva Información, 30-11-2007).

En el río Tinto, los percances parecen haber sido más frecuentes e importantes. En 1998 se produjo una sentencia condenatoria a la fundición de cobre ACSA por el vertido de ácidos débiles generados en su proceso productivo durante al menos 1993 y 1994 sobre diferentes escombreras de estériles en Riotinto (El Mundo, 23 enero de 1999). Estos residuos, que presentaban una composición similar a los lixiviados procedentes de las minas de Riotinto, de elevada acidez y concentración de Fe, Cu, As, etc., finalmente llegaron al cauce del río Tinto debido a la elevada permeabilidad de las escombreras. Sin embargo, distintas organizaciones ecologistas sostienen que el vertido de estos residuos tuvo lugar desde 1988 a 2001, por lo que su influencia podría ser mayor.

En enero de 2001, el SEPRONA denunció un vertido procedente del Túnel 16 por trabajos en Pozo Alfredo. Más recientemente, el 30 de mayo de 2006, agentes de la Cuenca Atlántica Andaluza y de la Guardería Fluvial, detectaron un descenso del nivel de la presa de Peña de Hierro. Se estima que aproximadamente 0,04 hm^3 de lixiviados ácidos llegaron al cauce del río Tinto (Diario ABC, 2 de junio de 2006). Este vertido parece haber tenido poco influencia en la hidroquímica del río, ya que apenas varió la concentración de sulfatos y metales (Fig. IV.2.33), como sí sucedió con las primeras precipitaciones registradas en el mes de junio, que provocaron el lavado de las sales solubles precipitadas.

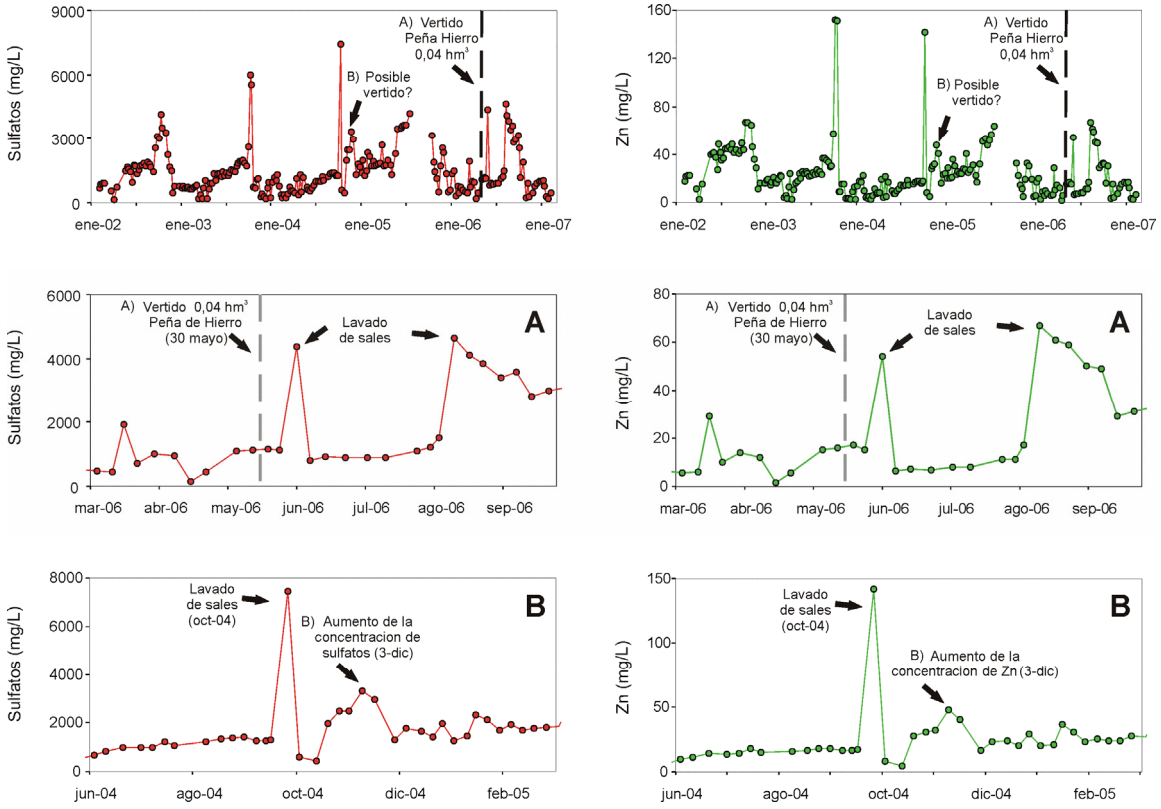


Figura IV.2.33. Evolución de la concentración de sulfatos y Zn desde junio de 2004 a febrero de 2005 y posible influencia de vertidos mineros puntuales (A y B).

Durante el periodo de muestreo, se registraron ocasionalmente concentraciones elevadas de metales y sulfatos en los ríos Tinto y Odiel durante el periodo húmedo. Esta situación de elevadas concentraciones es anómala, dado que los procesos de dilución tienen gran importancia durante este periodo. Así, el aumento de concentración de Fe, Cu, Al, As, Cd, Co, etc. registrado el 3 de diciembre de 2004 (Fig. IV.2.33) pudo deberse a estas causas.

2.3. Conclusiones

A diferencia del río Odiel, donde existe un gran número de minas dispersas por toda su cuenca, el río Tinto está afectado por un único complejo minero situado en su cabecera: el Distrito Minero de Riotinto y Peña de Hierro. En sus primeros 10 km, el río Tinto recibe los lixiviados de multitud de escombreras, galerías, túneles, balsas y otros residuos mineros. Entre ellos los más importantes proceden de Túnel 11, Túnel 16 y la zona de Zarandas.

El Túnel 11 recoge los lixiviados de las galerías subterráneas procedentes de Filón Sur, con elevados contenidos de sulfatos y metales. A través del Túnel 16 llegan al río las aguas ácidas del sistema de galerías de Pozo Alfredo y Corta Atalaya, que presentan una

concentración de metales y sulfatos moderada. El arroyo Alcojola recoge los lixiviados de los residuos mineros de Zarandas y presenta una elevada acidez (pH 1,6) y una concentración altísima de Fe (11574 mg/L) y otros elementos.

Una vez que el río Tinto abandona el Distrito Minero descienden progresivamente la acidez y la concentración de metales y sulfatos por procesos de dilución, mientras las condiciones se hacen más oxidantes debido a la oxidación de Fe(II). La disminución de concentración es más acusada para Fe, debido a la precipitación de oxihidroxisulfatos, y As y Cr por procesos de adsorción/coprecipitación. Cu, Zn, Cd y Co parecen tener un comportamiento conservativo en la parte alta de la cuenca, mientras que aguas abajo también parecen estar afectados por procesos de adsorción/coprecipitación.

La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel sigue un patrón estacional, la concentración de la mayoría de elementos es menor durante el invierno y aumenta progresivamente durante la primavera y el verano. Durante el verano la oxidación de los sulfuros es máxima, por lo que los lixiviados que se generan en las zonas mineras alcanzan los mayores niveles de contaminación. Además, al actuar las escombreras como pequeños acuíferos durante esta época 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 ambos ríos y en las zonas mineras. 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. La duración y los niveles de contaminación durante este proceso de lavado de sales evaporíticas depende de la distribución de las precipitaciones.

Una vez eliminadas estas sales, a finales del otoño y principios del invierno cuando los caudales de los ríos son mayores, aumentan los valores de pH y se registran los valores mínimos de concentración de sulfatos y metales tóxicos. Aunque el grado de dilución es mayor, la precipitación de minerales de Fe es menos importante, por ello en esta época se alcanzan las mayores concentraciones de As. En primavera vuelven a aumentar los niveles de contaminantes, cerrando el ciclo de la variación anual de la calidad del agua.

No obstante, en este proceso general, la evolución de la concentración de Fe difiere sustancialmente en ambos ríos. En el Tinto la concentración aumenta a lo largo de la primavera, pero se estabiliza o desciende ligeramente durante el estiaje, mientras sulfatos, Mn, Zn, etc. continúan incrementándose. Ello indica una precipitación intensa de Fe durante el verano. En el río Odiel, la concentración de Fe desciende al inicio del estiaje, pero a partir de junio esta tendencia se invierte.

El Pb también sigue un comportamiento diferente en ambos ríos durante el estiaje. Mientras en el Odiel aumenta su concentración de forma considerable, en el Tinto se mantiene o disminuye ligeramente. Esto podría deberse al control ejercido por la anglesita en el río Tinto, mientras que en el Odiel, con menores valores de concentración de sulfatos, no se produce.

En el río Tinto, Cu y As parecen estar afectados por reacciones de coprecipitación y adsorción sobre las fases minerales de Fe que precipitan durante el estiaje. En el Odiel, la concentración de As aumenta en mayor grado que la de Fe en esta época, debido a que el Fe no precipita.

En el río Tinto se observa que Cd, Co, Ni, Mn y Zn siguen una evolución muy similar durante el estiaje. El Al muestra una ligera disminución respecto a los anteriores, indicando un comportamiento menos conservativo.

En el río Odiel, la disminución de la concentración de Al en relación a sulfatos, Fe y otros elementos es mucho más evidente. Ello, junto con el incremento de la concentración de Fe que se produce simultáneamente, parece indicar una precipitación de Al, que pasaría a tamponar el pH debido a las bajas concentraciones de Fe y a que éste se encuentra como Fe(II). En el apartado 1 del capítulo de resultados se concluyó que no parecía haber un control de la solubilidad de Al en el río Odiel. Esta aparente contradicción puede deberse a que sólo jugaría este papel durante unos meses al año.

La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel también sufre cambios interanuales de forma que los años hidrológicos secos presentan los valores de concentración media de contaminantes mas elevados.

Otros factores que afectan puntualmente a la características hidroquímicas son los desembalses desde las grandes presas existentes, que suponen una mejora de la calidad del agua. Por el contrario, la existencia de vertidos mineros incontrolados puede provocar el aumento de la contaminación. No se han encontrado evidencias de que el gran incendio sufrido en la cuenca del Tinto en 2004 tuviera una repercusión importante en la calidad del agua del río.

APARTADO IV.3. ANÁLISIS DE LAS AVENIDAS

3. Análisis de las avenidas

Para estudiar las variaciones de la calidad del agua durante las avenidas, se han muestreado 5 crecidas en el Tinto (eventos A-E; Fig. IV.3.1) y 2 en el río Odiel (eventos F y G). La mayoría de los muestreos coinciden con las primeras precipitaciones recogidas al inicio del año hidrológico después del periodo seco (eventos A, C, E y F), cuando se registran las mayores concentraciones de sulfatos y metales debido al lavado de las sales solubles precipitadas durante el verano. Las avenidas B y D se produjeron durante la primavera. El evento G coincide con precipitaciones registradas durante el invierno.

Los datos de precipitación corresponden a los valores medios de 13 estaciones pluviométricas situadas a lo largo de ambas cuencas (Fig. III.1). La figura IV.3.2 muestra la situación de los puntos de muestreos donde se instalaron los automuestreadores durante las crecidas. En el río Tinto, el punto de muestreo se ubica en la Estación de Gadea, en la intersección del río Tinto con la carretera A-493 (La Palma del Condado - Valverde del Camino). El automuestreador se instaló en una caseta de la Delegación Provincial de Medioambiente en Huelva (Fig. IV.3.2). En el Odiel, el punto de muestreo corresponde a la intersección del río con la carretera A-496 (Valverde del Camino - Cabezas Rubias), en el antiguo puente romano. Para la instalación del automuestreador se construyó una arqueta metálica aprovechando la antigua instalación de un limnígrafo de la Confederación Hidrográfica del Guadiana (Fig. IV.3.2).

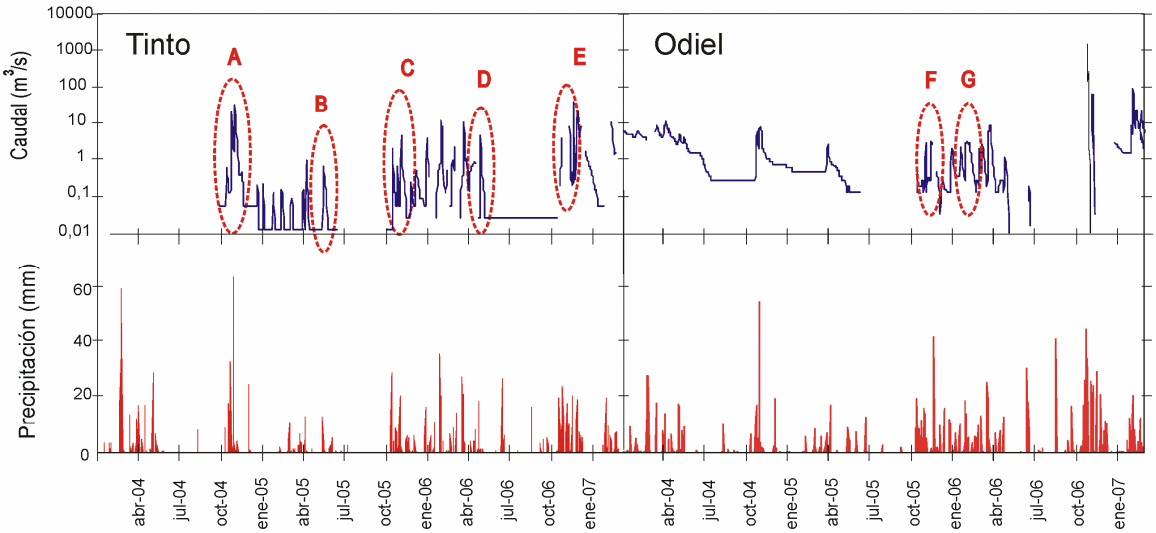


Figura IV.3.1. Avenidas estudiadas en los ríos Tinto y Odiel.

Con objeto de estudiar los contaminantes transportados en suspensión se determinó también la concentración de metales y sulfatos en la fase particulada durante los eventos G (Odiel, enero de 2006), D y E (Tinto, abril y octubre de 2006).

Durante las crecidas de octubre de 2005 y 2006 en el río Tinto y de enero de 2006 en el Odiel, se instalaron data-loggers para el registro en continuo del nivel, la temperatura y la conductividad eléctrica del agua.

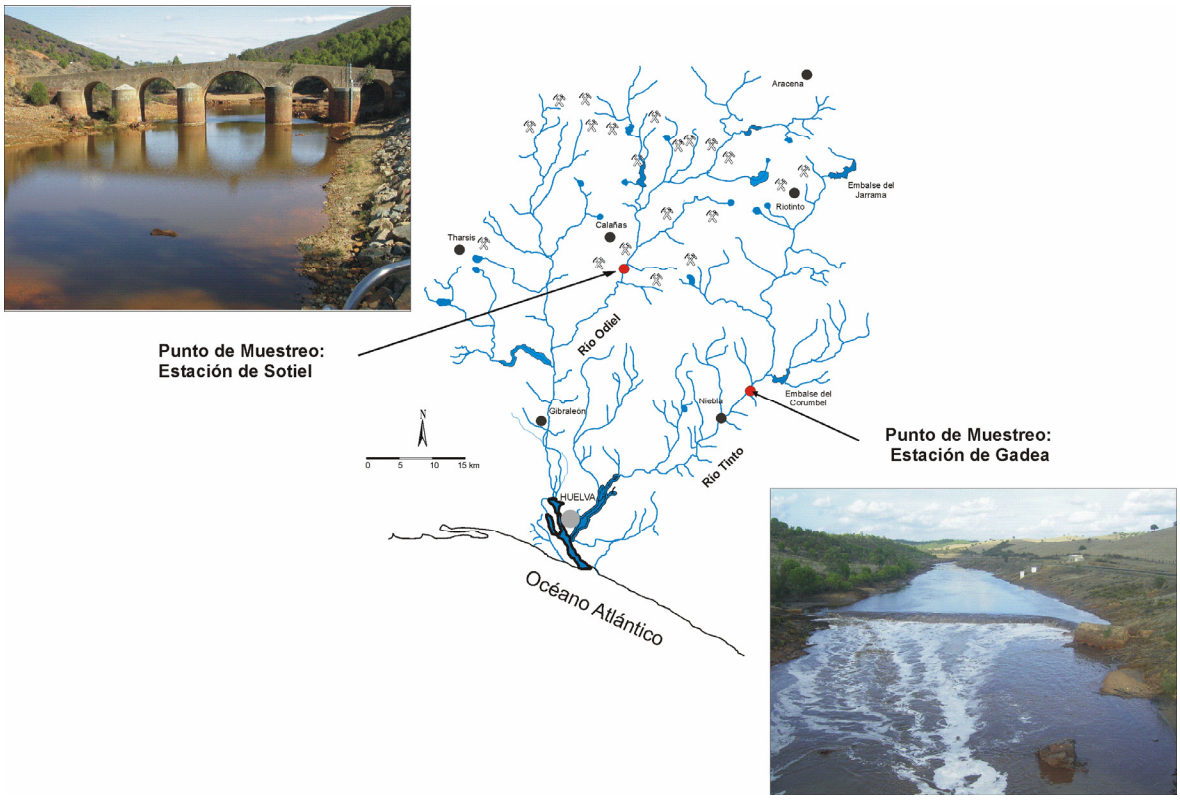


Figura IV.3.2. Mapa de situación de los puntos de muestreos durante las crecidas en los ríos Tinto y Odiel.

En la tabla IV.3.1 se pueden apreciar las características principales de cada periodo de estudio. La cantidad de muestras analizadas osciló entre las 6 recogidas en el evento B y las 32 del evento C. Las concentraciones más elevadas de sulfatos y metales se registraron en el río Tinto durante las crecidas del inicio del año hidrológico, especialmente en octubre de 2004 (9474 mg/L de sulfatos, 1385 mg/L de Fe, etc.). En general, en el río Tinto se alcanzaron mayores concentraciones disueltas (Tabla IV.3.1), excepto para el As, cuyo máximo valor se alcanzó en el Odiel (2314 µg/L en octubre de 2005). Las concentraciones más bajas de sulfatos y metales se alcanzaron en ambos ríos coincidiendo con picos de las crecidas más importantes. A excepción de la avenida de octubre de 2004 en el Tinto, donde se registraron

caudales superiores a 100 m^3/s, en el resto de eventos no se alcanzaron los 10 m^3/s (Tabla IV.3.1).

Tabla IV.3.1. Principales características de los eventos estudiados indicando las concentraciones disueltas de algunos elementos. Análisis SS: análisis de los sólidos en suspensión.

		Tinto					Odiel	
Evento		**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**
Periodo		oct-04	may-05	oct-05	abr-06	oct-06	oct-05	ene-06
Precipitación (mm)		150	37	124	41	131	46	49
Número de Muestras		25	6	32	22	31	12	18
Análisis SS		NO	NO	NO	SI	SI	NO	SI
Caudal (m^3/s)	min	0,004	0,02	0,05	0,06	0,05	0,1	0,13
	max	127	0,96	8,1	7,5	7,0	0,3	1,6
pH	min	2,2	2,3	2,2	2,6	2,2	2,7	2,9
	max	3,6	2,7	2,6	4,4	2,7	2,9	4,1
CE (mS/cm)	min	0,51	2,6	2,1	0,34	1,8	3,4	0,49
	max	8,1	4,4	8	2,5	5,2	4,9	1,78
As (µg/L)	max	6	17	47	<ld	28	36	<ld
	min	879	124	1844	14	1719	2314	<ld
Al (mg/L)	min	7	77	55	4,4	36	126	8,3
	max	483	226	462	72	218	280	72
Cu (mg/L)	min	1,6	15	13	1,3	9,2	15	1,6
	max	148	44	113	20	63	33	10
Fe (mg/L)	min	10	101	198	0,20	76	37	0,2
	max	1385	338	1280	139	746	128	18
Zn (mg/L)	min	1,7	17	13	1,3	8,9	39	5,7
	max	145	55	137	18	58	93	23
Sulfatos (mg/L)	min	158	1305	1281	129	720	1998	207
	max	9474	3502	8669	1248	4704	4186	1083

La concentración de metales disueltos en el agua de un río varía en función de su caudal. Normalmente, la concentración tiende a decrecer coincidiendo con el aumento de caudal, debido a los procesos de dilución por la escorrentía superficial. Sin embargo en algunas ocasiones esta tendencia se invierte, especialmente en ríos afectados por actividades mineras.

En la figura IV.3.3 se puede apreciar las relaciones caudal-conductividad eléctrica de las diferentes avenidas estudiadas. En las avenidas producidas por las primeras precipitaciones tras el estiaje, se registran correlaciones positivas entre caudal y concentración (por ejemplo Fig. IV.3.3.F). En algunas avenidas se distinguen periodos con correlación positiva y negativa durante el mismo evento (Fig. IV.3.3. A, C y E).

Este tipo de relaciones presentan una gran variabilidad no sólo a lo largo del año hidrológico, sino entre diferentes elementos, debido a su diferente comportamiento hidroquímico, de forma que mientras unos aumentan puede que otros disminuyan.

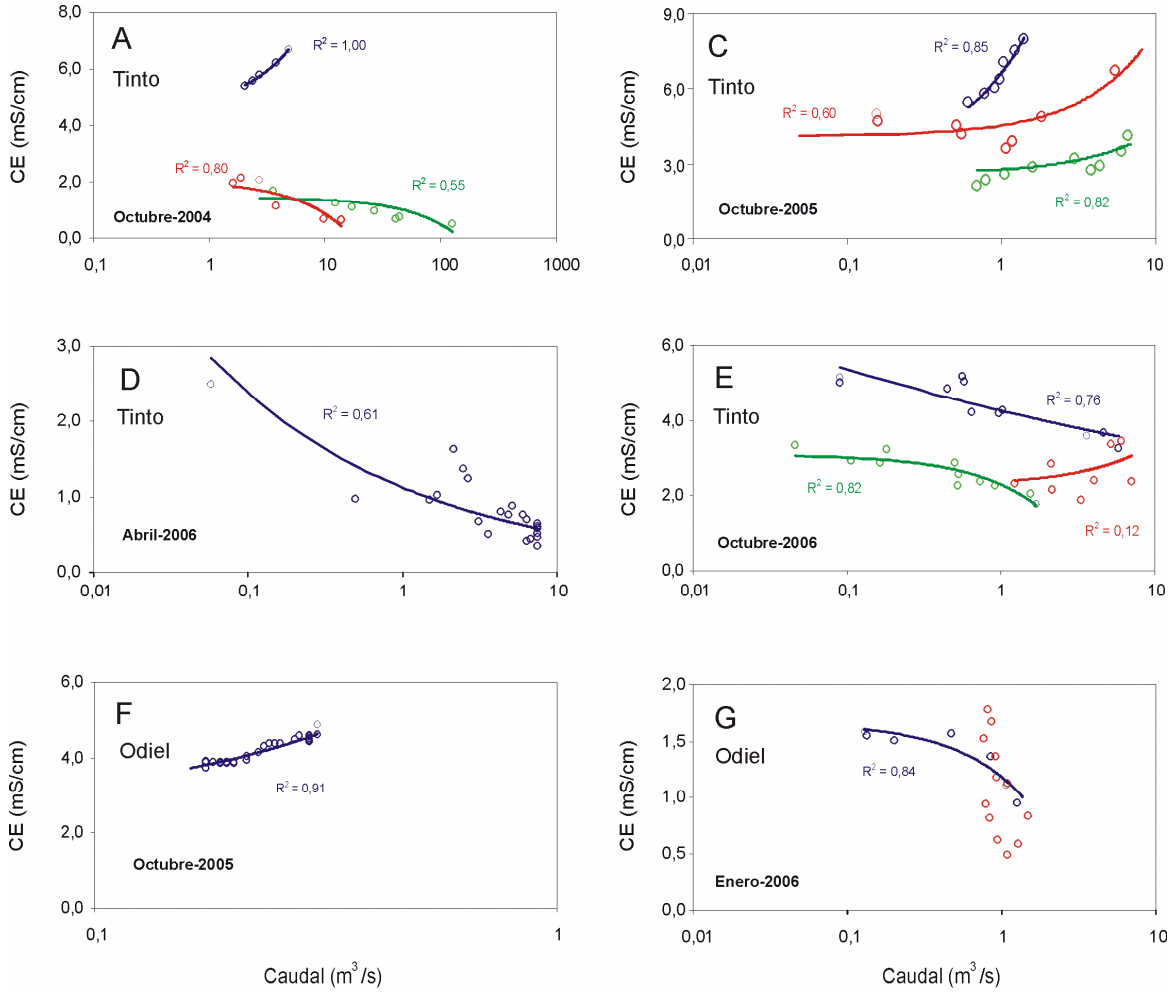


Figura IV.3.3. Relación entre el caudal y la conductividad eléctrica en las avenidas estudiadas.

Además en estas relaciones se producen procesos de histéresis. La concentración de un elemento asociada a un caudal difiere dependiendo si se produce durante la curva de crecida o de decrecida del hidrograma (Evans y Davies, 1998). En el tipo de histéresis más común (*clockwise loop)* el valor máximo de concentración se alcanza antes que el de caudal (Fig. IV.3.4), registrándose mayores valores durante la crecida que en la decrecida del hidrograma.

El desarrollo de este tipo de procesos de histéresis se debe inicialmente al lavado de solutos de los suelos al comienzo de las precipitaciones, seguido posteriormente por la llegada de aguas mas diluidas, cuando los solutos ya se han lavado. El proceso inverso (*counter-clockwise loop)* se caracteriza por una dilución inicial de las aguas por la llegada de escorrentía con bajo contenido en solutos, seguido de un incremento de la conductividad eléctrica por aguas más mineralizadas procedentes de partes más alejadas de la cuenca. Esto provoca que el valor máximo de concentración se registre durante la curva de decrecida del hidrograma.

En la figura IV.3.4 se pueden apreciar algunos ejemplos de procesos de histéresis en las aguas de los ríos Tinto y Odiel durante las avenidas muestreadas. En el evento A, no parece existir procesos de histéresis, el aumento de caudal provoca un fuerte descenso de la conductividad eléctrica (CE).

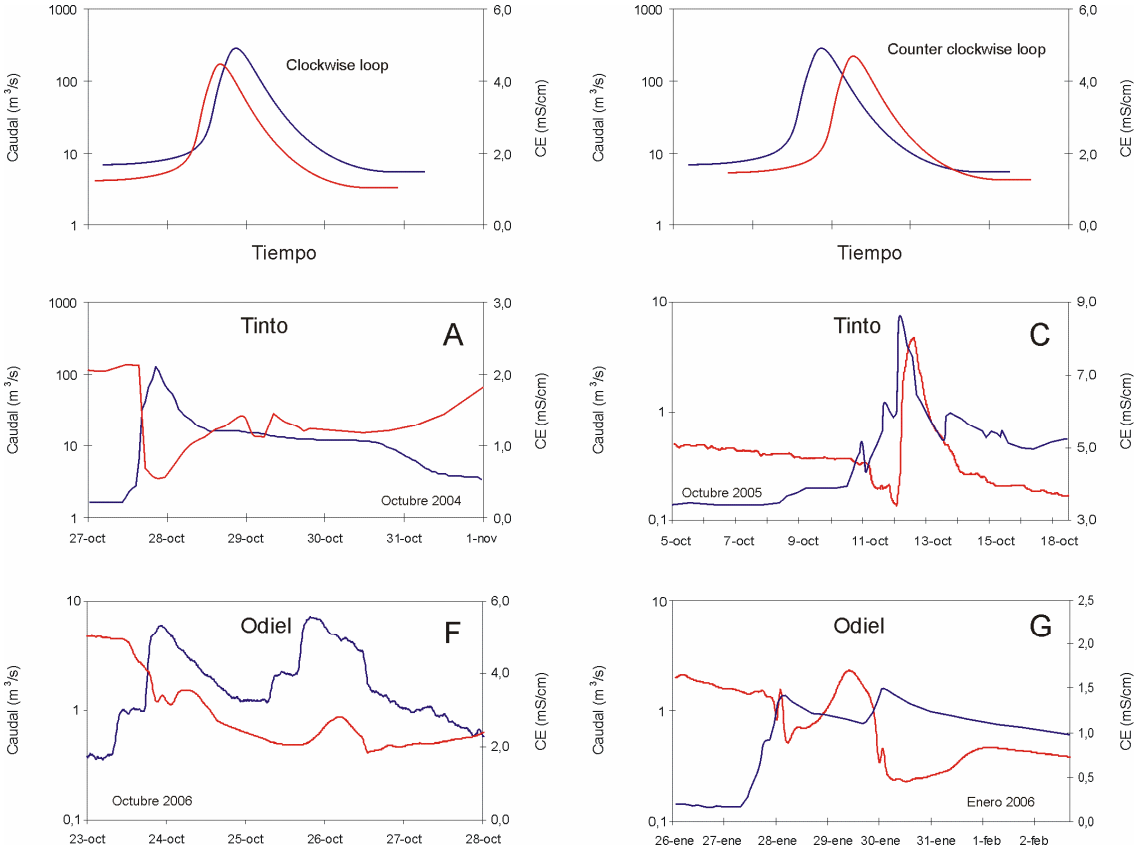


Figura IV.3.4. Procesos de histéresis más frecuentes (figuras superiores) y observados en los ríos Tinto y Odiel durante algunas de las avenidas estudiadas (Línea roja: conductividad eléctrica, línea azul: caudal). Los datos de caudal para el evento F proceden de la estación de Gibraleón, situada 35 km aguas abajo del punto de muestreo.

Sin embargo, en el evento C (Río Tinto, octubre de 2005) se observa como el valor máximo de conductividad eléctrica se produce unas horas después del pico de caudal. Esto es provocado por la llegada inicial de aguas con una menor concentración de sólidos disueltos coincidiendo con el mayor caudal transportado por el río, y la llegada posterior de aguas con mayor concentración de elementos disueltos (Fig. IV.3.4). Por otra parte, durante el evento G, se aprecia como con anterioridad al aumento de caudal, la llegada de aguas con una mayor mineralización provoca un aumento de la conductividad eléctrica, disminuyendo ésta posteriormente.

Este tipo de procesos en ríos afectados por drenaje ácido de minas (AMD) presenta una gran complejidad, como lo demuestran el continuo aumento y descenso de la conductividad eléctrica registrado durante una misma avenida (eventos A, F y G), indicando la llegada de aguas de diversa procedencia con diferente concentración de elementos disueltos.

En los siguientes apartados se describen de forma detallada los resultados obtenidos en los diferentes muestreos realizados. Para cada crecida estudiada se exponen los resultados y la evolución de los principales elementos, se realiza un análisis de componentes principales (ACP) partiendo de la matriz de correlación de Spearman, se analiza su estado de saturación mediante PHREEQC y, por último, se realiza una discusión de los resultados.

3.1. Crecidas en el río Tinto

3.1.1. Octubre de 2004 (A)

Esta crecida fue causada por las primeras precipitaciones después del estiaje (Fig. IV.3.1). En la figura IV.3.5 se observa el hidrograma durante el periodo de estudio, la precipitación media recogida en la cuenca y las muestras seleccionadas para el análisis. Las precipitaciones de Octubre de 2004 supusieron el 49% del total del año hidrológico 2004/05 y la aportación del río el 81% del total del año, aunque este valor está algo sobreestimado dado que no se disponen valores de caudal del río desde junio a septiembre de 2005 (Tabla IV.3.2).

La falta de precipitaciones durante el periodo seco (junio-septiembre) provocó un descenso en el caudal del río Tinto desde 0,24 m^3/s en junio a tan sólo 4 L/s en septiembre de 2004 (valor calculado a partir del aforo realizado con un molinete digital, debido al bajo caudal transportado por el Tinto), caudal que se mantuvo relativamente constante hasta el inicio del periodo de estudio.

Tabla IV.3.2. Precipitaciones en la cuenca y aportación del río Tinto durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2004/05. (*): sin datos de caudal desde junio a septiembre. P.E: periodo de estudio.

Periodo	Precip. (mm)	% PE	Aport. (hm^3)	% PE
4 meses anteriores	8		(*)	
Periodo de estudio (PE) Octubre de 2004	150		9,2	
Evento 1 (8 y 9 oct)	9			
Evento 2 (17-22 oct)	64			
Evento 3 (27-31 oct)	77			
Año hidr. 2004/05	307	49%	11,3 (*)	81%

En el análisis de estas crecidas se han diferenciado tres 3 partes:

Evento 1. Comprende el primer aumento de caudal (máximo de 0,78 m^3/s) tras el periodo seco debido a las precipitaciones registradas los días 8 y 9 de octubre. Desafortunadamente, una avería en el automuestreador impidió el muestreo de esta crecida, aunque se tomó una muestra antes y después de la misma. Posteriormente el caudal descendió progresivamente hasta 0,12 m^3/s y se mantuvo constante hasta el comienzo de la siguiente crecida.

Evento 2. Provocado por las precipitaciones recogidas entre el 18 y 21 de octubre. Puede dividirse en 3 subeventos (Fig. IV.3.5), con valores máximos de caudal de 0,87 m^3/s (2a), 6,4 m^3/s (2b) y 77 m^3/s (2c).

Evento 3. Se inició el día 27 de octubre como consecuencia de fuertes precipitaciones (próximas a 65 mm), que provocaron un aumento de caudal importante (valor máximo de 127 m^3/s). Posteriormente el caudal descendió pero se mantuvo con valores elevados (en torno a 10 m^3/s) debido al desembalse de 2,2 y 1,4 hm^3 los días 28 y 29 de octubre procedentes del Jarrama (Fig. IV.3.2). Entre los días 31 de octubre y 1 de noviembre se observa un escalón con un descenso pronunciado, debido al cese de los desembalses.

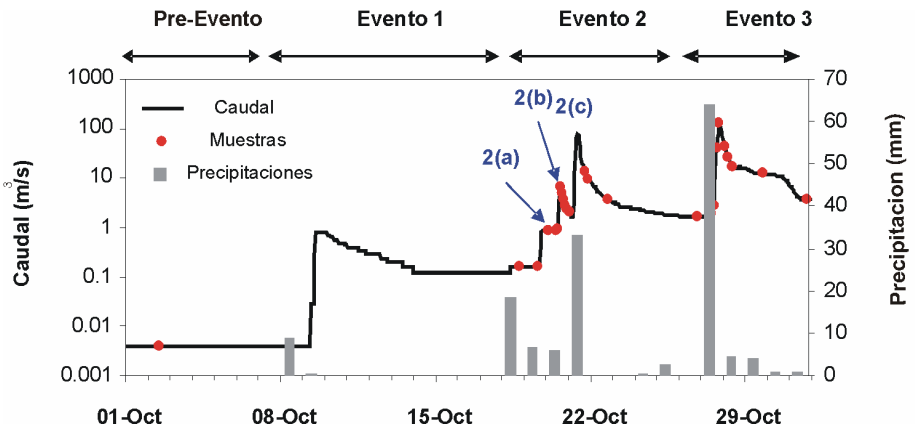


Figura IV.3.5. Evolución de le las precipitaciones y del caudal del río Tinto durante las crecidas de octubre de 2004. Se indica la localización de las muestras analizadas.

Tabla IV.3.3. Estadísticos básicos de los parámetros analizados en las avenidas de Octubre de 2004. Los caudales se refieren a los datos instantáneos durante los muestreos. CE: conductividad eléctrica, CV: coeficiente de variación respecto a la media, L.D: límite de detección, n: número de datos por encima del límite de detección.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	CV	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
Caudal	m^3/s	25	12,5	3,70	20,6	165%	0,004	87,3	13,7	1,5
pH		25	2,70	2,75	0,42	16%	2,25	3,56	2,95	2,3
CE	mS/cm	25	3,87	2,13	3,02	78%	0,51	8,08	6,67	1,1
Eh	mV	25	726	735	74	10%	608	840	783	664
Sulfatos	Elementos Mayoritarios (mg/L)	25	3583	1272	3572	100%	158	9474	6437	443
Al		25	192	82	186	97%	7,0	483	343	26
Ca		25	86	43	69	80%	13	184	151	24
Cu		25	55	20	57	103%	1,6	148	102	5,3
Fe		25	489	133	522	107%	10	1385	969	35
K		25	2,7	1,9	2,1	77%	0,62	8,5	3,2	1,3
Mg		25	184	67	179	97%	10	463	343	24
Mn		25	25	12	21	86%	2,1	56	47	5,3
Na		25	28	16	22	76%	6,2	64	49	7,9
Si		25	25	15	22	88%	3,9	69	39	5,5
Zn		25	55	17	57	103%	1,7	145	107	5,5
As	Elementos Minoritarios (g/L)	25	316	40	349	110%	5,7	879	12	651
Ba		24	40	35	23	58%	13	104	24	46
Be		20	10	12	7,5	73%	<L.D	23	2,8	17
Cd		25	274	82	283	104%	8,9	740	25	507
Co		25	1618	602	1616	100%	62	4142	191	3091
Cr		25	60	15	64	108%	<L.D	181	3,2	113
Li		25	320	276	291	91%	13	803	41	568
Ni		25	493	226	493	100%	23	1279	55	926
Pb		25	508	402	322	63%	80	1637	313	619
Se		23	96	33	92	96%	<L.D	239	9,6	176
Sr		25	219	138	153	70%	39	483	84	334

La tabla IV.3.3 muestra un resumen de los resultados obtenidos durante los 3 eventos. En las figuras IV.3.6, IV.3.7 y IV.3.8 se representan las variaciones de pH, conductividad eléctrica

(CE), potencial redox (Eh) y la concentración de algunos elementos disueltos. Los datos se muestran en el Anexo A.2 (Tabla A.2.1).

Durante el primer evento el pH apenas varió pero la concentración de sulfatos y de la mayoría de los elementos aumentó considerablemente (de 1,6 a 9,5 g/L de sulfatos, de 99 a 1134 mg/L de Fe, de 89 a 483 mg/L de Al, etc.), permaneciendo después aproximadamente constantes (Figs. IV.3.6 y IV.3.7). Sin embargo, la concentración de otros elementos como Na, K y Sr sufrió un ligero descenso (Fig. IV.3.8).

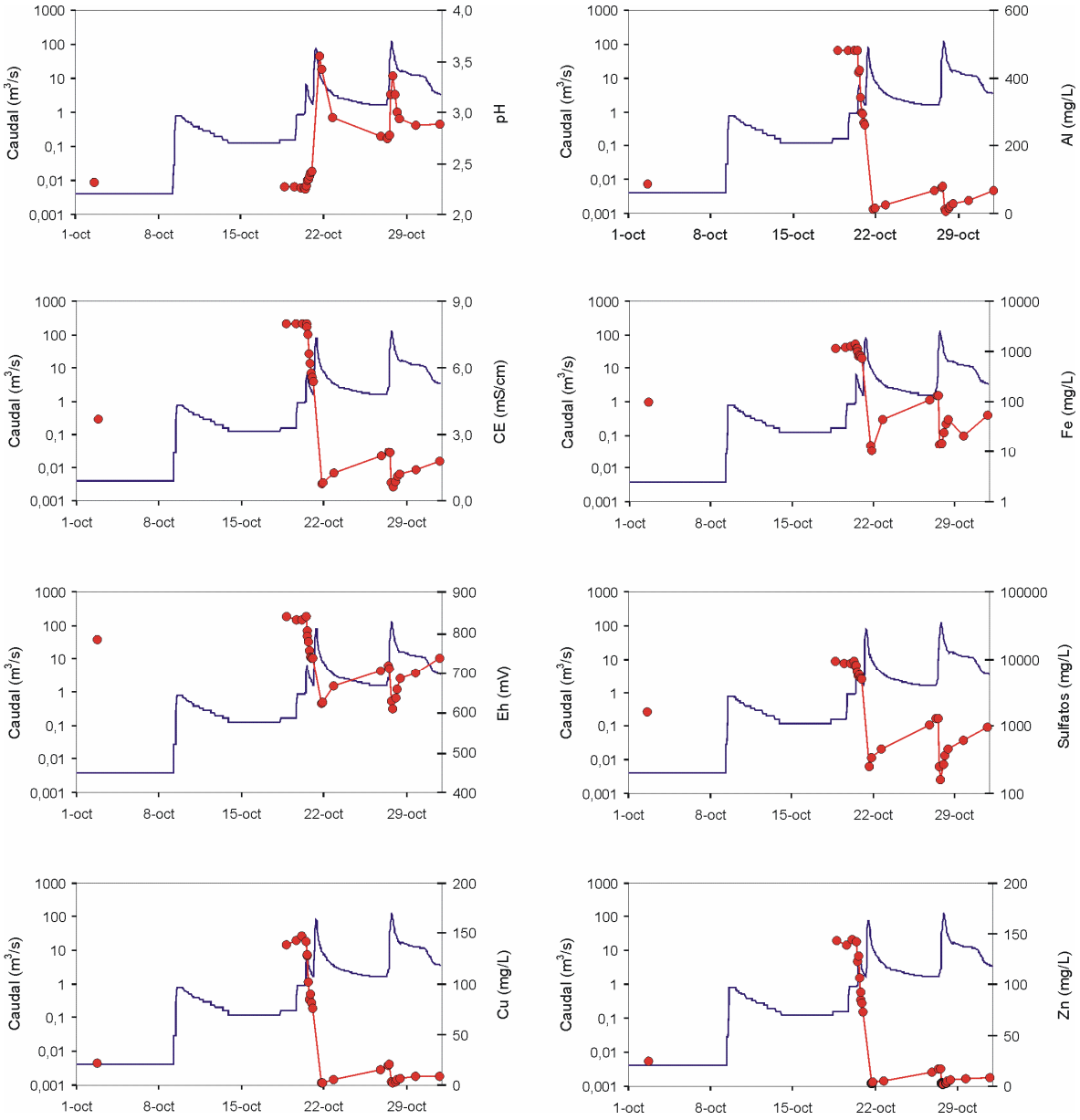


Figura IV.3.6. Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh) y la concentración de sulfatos, Fe, Al, Cu y Zn durante las avenidas de octubre de 2004.

Durante el subevento 2a, la concentración de la mayoría de los elementos se mantuvo aproximadamente constante (Figs. IV.3.6 a IV.3.8), aunque aumentó fuertemente la de As, y, en menor medida, la de Cu, Cd, Fe, Ni y Pb.

Durante la siguiente crecida (subevento 2b, Fig. IV.3.5) la concentración de la mayor parte de los elementos comenzó a descender (Figs. IV.3.6 a IV.3.8). Sin embargo, aumentó fuertemente la de Ba y K.

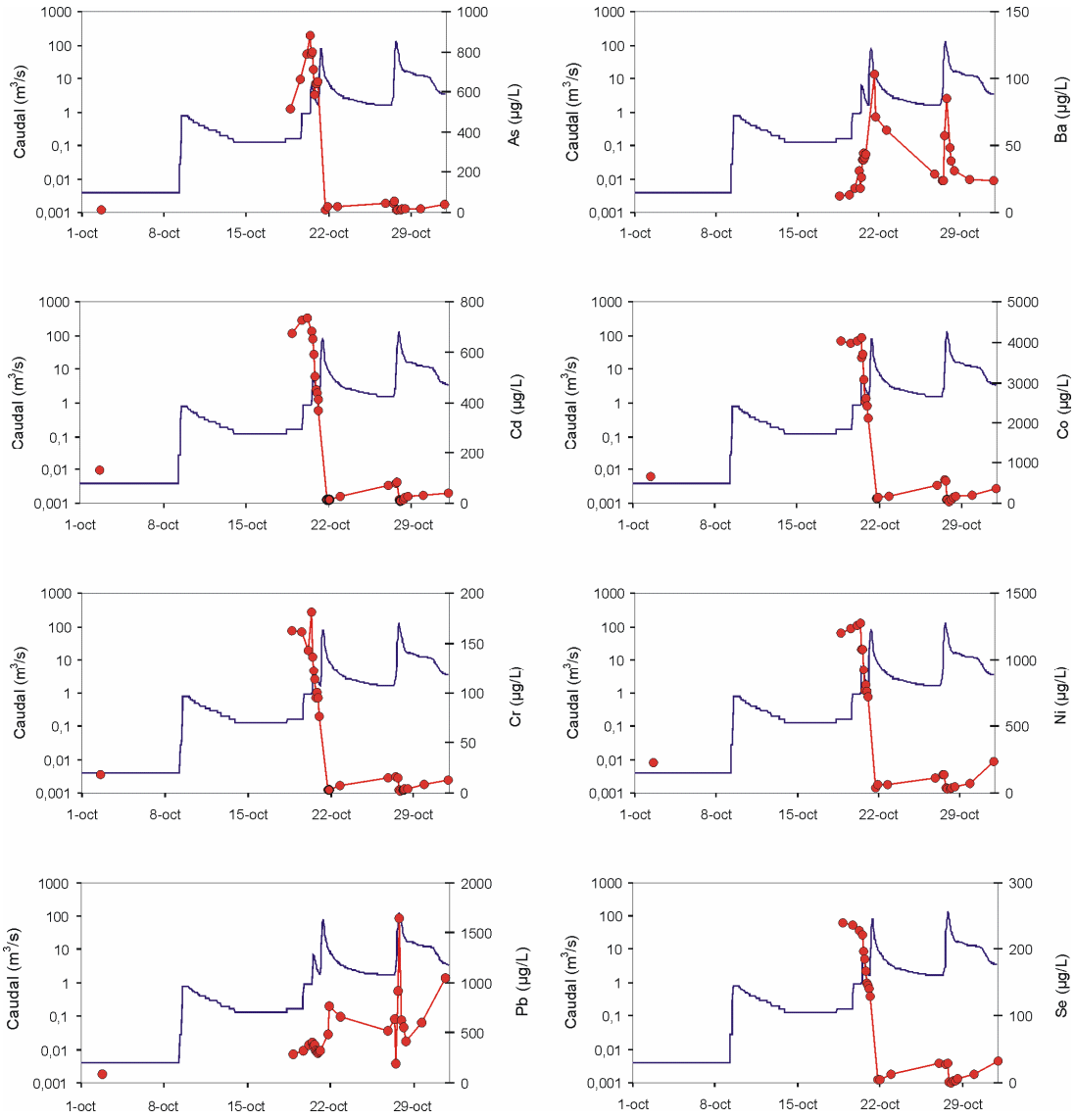


Figura IV.3.7. Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios durante las avenidas de octubre de 2004.

El fuerte incremento de caudal (máximo de 77 m^3/s) en el subevento 2c provocó un aumento de pH (hasta 3,56) y un descenso drástico de la concentración de la mayoría de los elementos (247 mg/L de sulfatos, 10 mg/L de Fe, 15 mg/L de Al, etc.). No obstante la

concentración de K, Ba y Pb aumentó, alcanzando sus valores máximos de todo el periodo estudiado en el caso de K y Ba. Durante la curva de decrecida, la concentración de la mayor parte de los elementos aumentó progresivamente.

Sin embargo, un nuevo aumento de caudal durante el evento 3 (con un máximo de 127 m^3/s) provocó un nuevo descenso en la concentración de los elementos, alcanzándose el valor mínimos de sulfatos (158 mg/L). Durante esta crecida nuevamente volvió a aumentar la concentración de Ba y Pb, alcanzándose el valor máximo de este último (8776 µg/L).

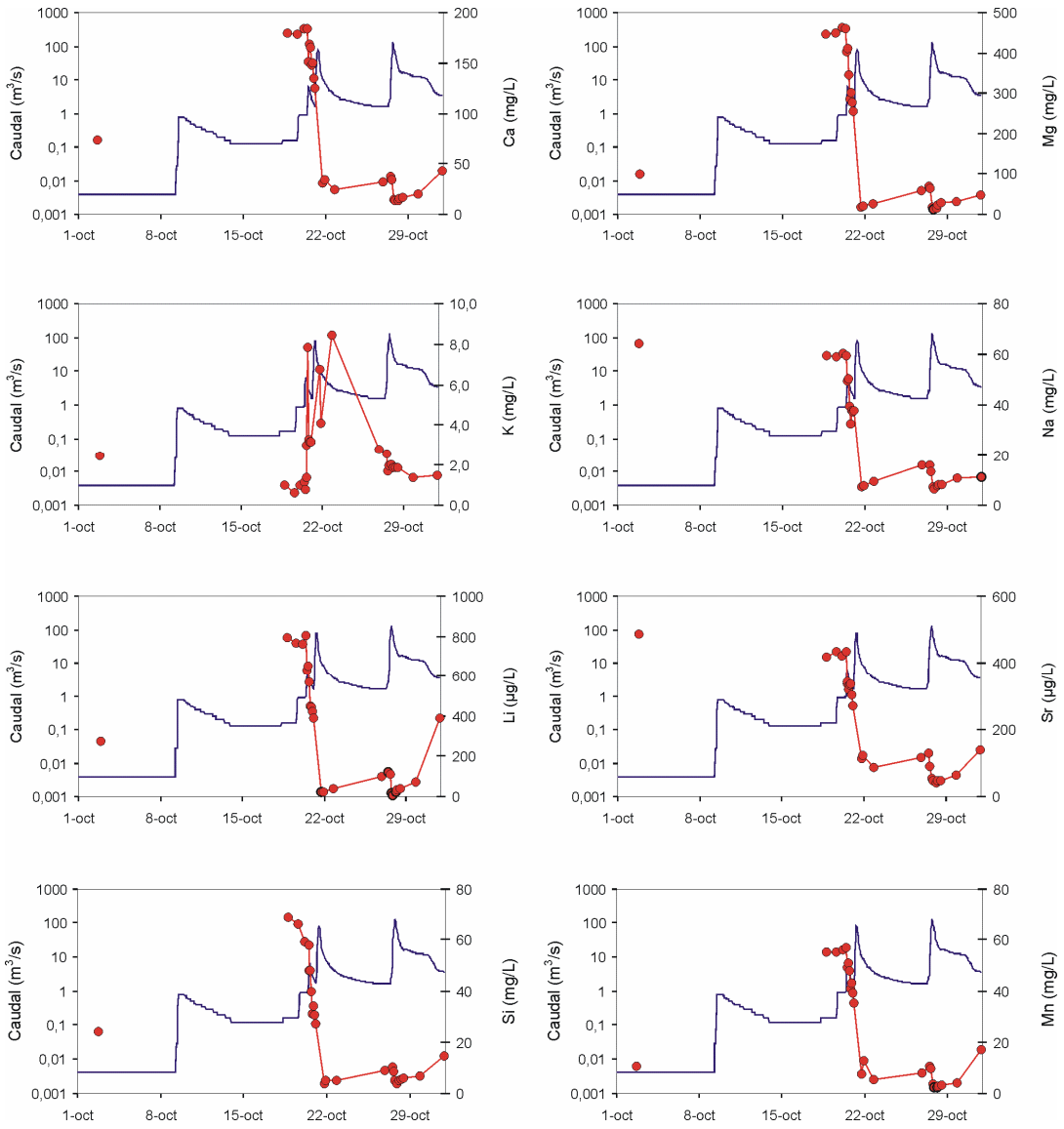


Figura IV.3.8. Evolución de la concentración de algunos elementos no asociados a los sulfuros durante las avenidas de octubre de 2004.

En la figura IV.3.9 se observan los resultados obtenidos del ACP realizado, no se incluye la muestra analizada a principios de mes, antes de las crecidas, dado que no se analizaron algunos elementos (tabla A2.1 del Anexo).

La primera componente explica el 88% de la varianza y está relacionada con la concentración de la mayoría de los elementos. En la parte negativa se sitúan el pH, caudal, Pb, Ba y K. La segunda sólo explica un 5% de la varianza y está controlada fundamentalmente por la concentración de K y Ba.

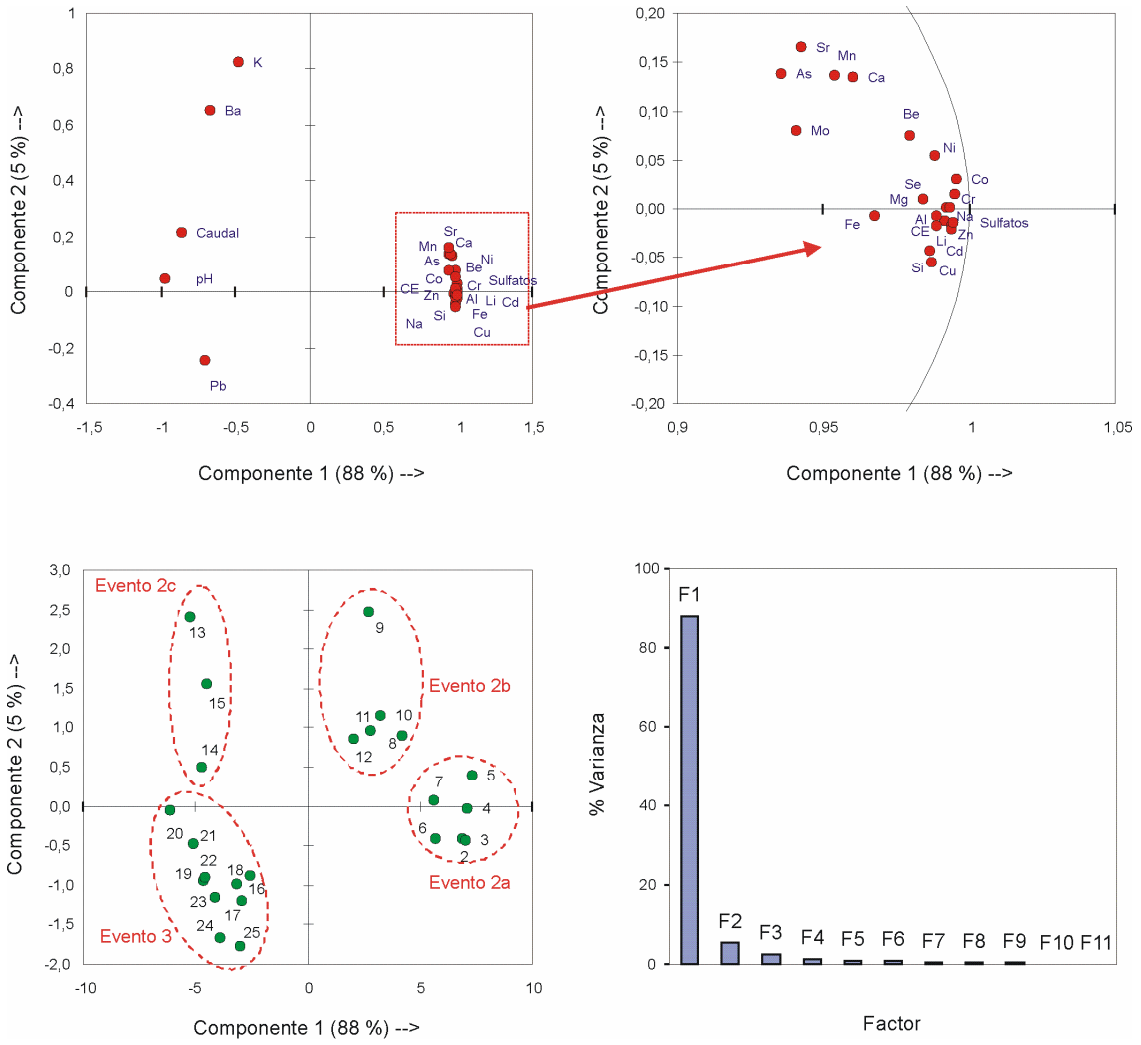


Figura IV.3.9. Resultados obtenidos del ACP aplicados a las muestras seleccionadas en Octubre de 2004.

En relación al ACP de muestras, las obtenidas durante el subevento 2a se caracterizan por una elevada mineralización (Fig. IV.3.9). Cuando se produce la siguiente crecida (subevento 2b) aumenta el pH y disminuye la concentración de la mayoría de los elementos, aumentando la de Ba y K. Con el brusco aumento de caudal observado en el subevento 2c, se observa

como se produce una dilución de los elementos a excepción de los dos anteriores y el Pb. El evento 3 se caracteriza por una fuerte dilución y un enriquecimiento en el contenido en Pb.

En la tabla IV.3.4 se muestran algunos parámetros estadísticos de los valores del índice de saturación de las muestras respecto a diferentes fases minerales, obtenidas con PHREEQC. En la figura IV.3.10 se observa como antes de las crecidas, el agua estaba sobresaturada respecto a jarosita microcristalina y cercana al equilibrio respecto a K-jarosita y plumbojarosita. Con el aumento de caudal provocado en el primer evento, se produce un aumento del índice de saturación de las fases anteriores y de schwertmannita y H-jarosita, que se encuentra próxima al equilibrio durante el evento 1. Con los bruscos aumentos de caudal producidos durante los eventos 2 y 3, y el consiguiente aumento de pH, el índice de saturación de los principales minerales jarosíticos y de schwertmannita disminuye.

Tabla IV.3.4. Resumen del estado de saturación de las muestras del río Tinto durante las avenidas de octubre de 2004. Datos obtenidos a partir de la base de datos de PHREEQC excepto para la schwertmannita de: 1. Yu et al. (1999) y 2. Bigham et al. (1996b).

Mineral		n	Mínimo	Máximo	Media
$Fe(OH)_3$ am	Fases de Fe	25	-2,54	-0,87	-1,63
Ferrihidrita		25	-2,44	-0,89	-1,56
Goethita		25	3,35	4,62	4,01
Hematite		25	8,70	11,19	9,99
Jarosita (mic)		25	-0,19	4,27	2,76
H-Jarosita		25	-4,69	0,39	-1,34
K-Jarosita		25	-1,56	2,97	1,23
Na-Jarosita		25	-4,77	0,02	-1,57
Plumbojarosita		25	-0,64	3,16	1,88
Schwertmannita[(1)]		25	-4,34	5,55	1,58
Schwertmannita[(2)]		25	-7,14	2,97	-1,11
$Al(OH)_3$ am	Fases de Al	25	-8,15	-5,06	-6,98
Alunita		25	-5,64	-0,76	-3,86
Basaluminita		25	-17,29	-6,73	-13,37
Gibbsita		25	-5,40	-2,26	-4,23
Jurbanita		25	-0,72	-0,03	-0,27
Anglesita	Sulfatos	25	-1,66	-0,50	-0,91
Anhidrita		25	-2,34	-0,63	-1,35
Barita		24	0,18	0,85	0,48
Celestina		25	-2,88	-1,31	-1,95
Epsomita		25	-4,40	-2,17	-3,08
Yeso		25	-2,09	-0,39	-1,11
Melanterita		25	-4,95	-3,07	-4,00
Albita	Otras fases	25	-12,06	-9,96	-10,88
Caolinita		25	-8,00	-3,16	-6,00
Ca-Montmorillonita		25	-12,75	-7,32	-10,12
Clorita		25	-63,51	-52,67	-59,68
Cuarzo		25	0,23	1,49	0,83
Illita		25	-17,33	-10,85	-14,53

Las muestras se encuentran subsaturadas respecto a las principales fases minerales de Al, excepto jurbanita, aunque como se ha comentado su precipitación en las aguas del río Tinto es poco probable. Otras fases minerales que pudieran controlar la solubilidad de elementos como Ba, Pb, Sr, Ca y Mg son la barita, anglesita, celestina, yeso y epsomita respectivamente. De todos estos sulfatos, la barita es la única fase mineral que se encuentra sobresaturada en el agua. En la figura IV.3.10 también se representa el índice de saturación respecto a algunos silicatos. Tan sólo respecto a cuarzo se observan valores de sobresaturación.

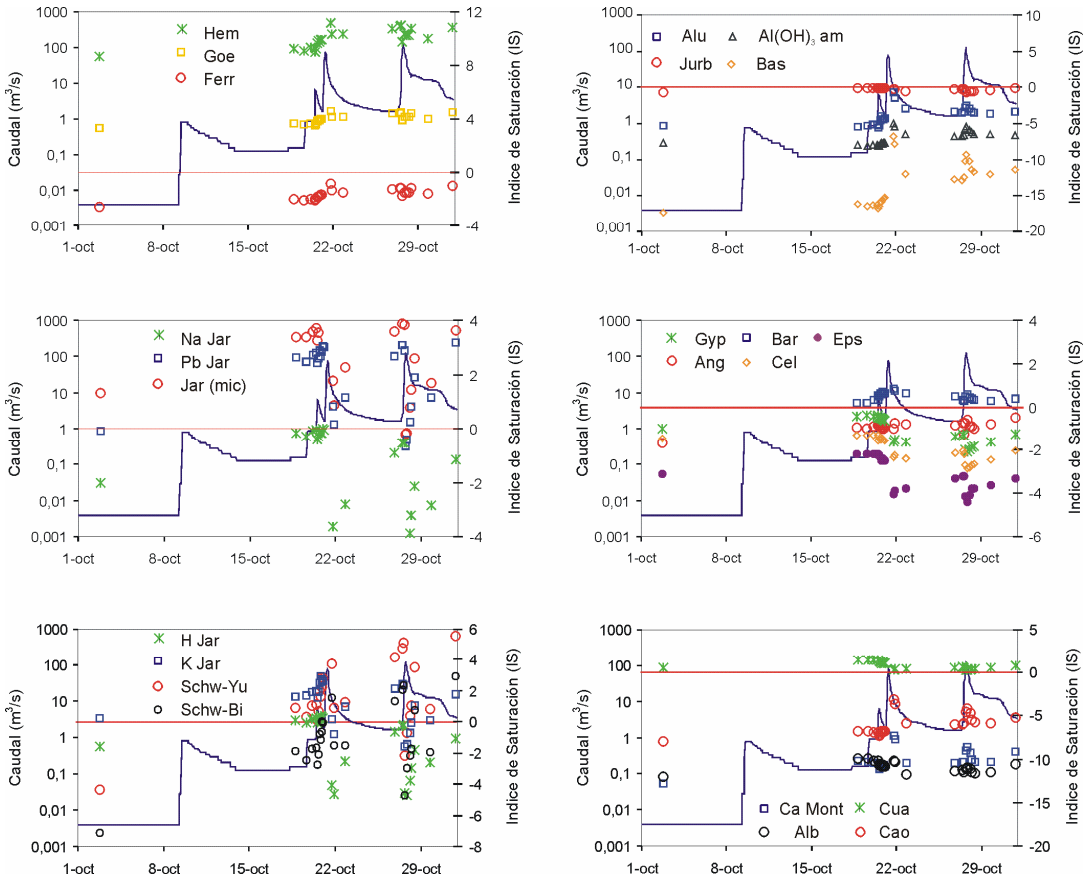


Figura IV.3.10. Evolución del estado de saturación de las muestras del río Tinto respecto a algunas fases minerales durante las avenidas de Octubre de 2004 (Hem: hematites; Goe: goethita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw Yu: schwertmannita (Yu et al. 1999) Schw Bi: schwertmannita (Bigham et al. 1996); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca Mont: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Discusión

El aumento de la concentración de sulfatos y metales registrado durante el evento 1 se produjo por la disolución de las sales evaporíticas depositadas durante el verano en los

márgenes del río y en las zonas mineras (Buckby et al., 2003; Lottermosser, 2005; Cánovas et al., 2008). La mayor relación iónica Fe/SO_4 de las sales respecto al agua del río, provocó un fuerte aumento de esta relación (Fig. IV.3.11). La escasa variación en la relación Cu/Zn sugiere que la composición media de las sales solubles tienen una relación Cu/Zn muy parecida a la observada en las aguas del Tinto (Buckby, 2003).

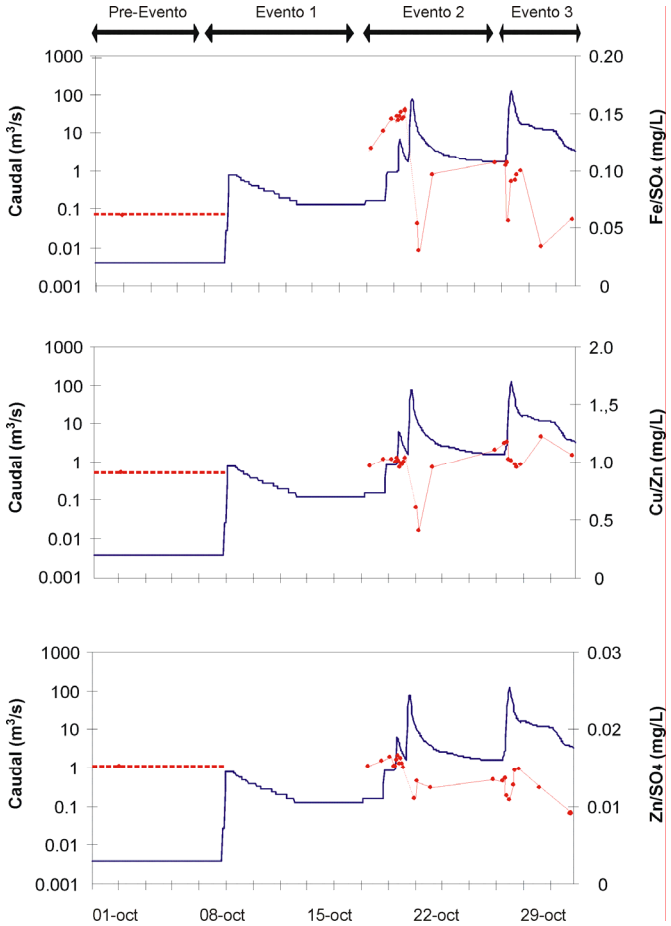


Figura IV.3.11. Evolución de las relaciones iónicas Fe/SO_4, Cu/Zn y Zn/SO_4 durante las crecidas del río Tinto en octubre de 2004.

El descenso en la concentración de Na y Sr durante el primer evento, cuando el resto de elementos aumentaron bruscamente su concentración se debe al bajo contenido de las sales solubles en ambos elementos, respecto a su concentración en el agua durante el estiaje. Como se ha comentado en los apartados IV.1 y IV.2, la concentración de Na y Sr en las aguas del río Tinto es elevada durante el estiaje debido a las reacciones de hidrólisis de los materiales margosos que drena el río Tinto en las inmediaciones del punto de muestreo.

El aumento progresivo de la concentración de As y otros elementos (Fe, Cu, Cd, etc.) registrado en el subevento 2a (Figs. IV.3.6 y IV.3.7), podría deberse a la disolución de

precipitados menos solubles debido a la acidez liberada por la disolución de las sales evaporíticas. No obstante, junto con la disminución de pH se produce un gran incremento de la concentración de Fe y sulfatos, por lo que aumentan los índices de saturación de schwertmannita y jarositas. Deben ser otros minerales los que liberen estos elementos.

El evento 2b se caracteriza por un descenso progresivo en la concentración de contaminantes, debido al efecto diluyente de la escorrentía superficial, que progresivamente cobra más importancia.

En la figura IV.3.12 se representa la influencia que los diferentes aportes pueden tener sobre la hidroquímica del río Tinto. Los diferentes aportes procedentes de Riotinto (Peña de Hierro, Túneles 11 y 16 y Zarandas) poseen una relación Fe/SO_4 elevada y altas concentraciones de sulfatos, mientras que las aguas no afectadas por AMD poseen una baja relación Fe/SO_4 y una concentración de sulfatos sensiblemente inferior (Fig. IV.3.12a). De igual modo, las aguas no afectadas por AMD (representadas por las aguas del río Corumbel), presentan bajas concentraciones de Cu y Zn. Los lixiviados procedentes de Peña de Hierro presentan concentraciones superiores de Cu y Zn que las aguas del Corumbel, aunque sensiblemente inferiores a los registrados por los lixiviados procedentes de los túneles 11 y 16, y de Zarandas, los principales contribuyentes de ambos elementos al río Tinto (Fig. IV.3.12b). Los lixiviados procedentes de ambos focos de AMD parecen condicionar la relación Cu/Zn en las aguas del Tinto, aumentando el valor de dicha relación con los aportes procedentes de Zarandas.

La mezcla del agua de escorrentía con los lixiviados procedentes de Ríotinto (Peña de Hierro, Túneles 11 y 16 y Zarandas) controlaría la composición química del agua durante este evento. Esto se confirma en la figura IV.3.12c, donde se representa la evolución de las aguas del río Tinto a través de un sistema de mezcla, formado por dos componentes, un componente A definido por las aguas de escorrentía, y un componente B, definido por la muestra más afectada por AMD durante el evento. Se aprecia como las diferentes muestras tomadas durante el muestreo se alinean sobre la línea de mezcla, lo que indica la importancia de los procesos de mezcla durante todo el evento.

La llegada de nuevas precipitaciones (subevento 2c) provoca un drástico descenso en la concentración de contaminantes debido a que la dilución por la escorrentía superficial se convierte en el proceso dominante (Fig. IV.3.12). En estas condiciones se produce la precipitación de oxihidroxisulfatos de Fe, como indica el descenso en la relación Fe/SO_4 (Fig. IV.3.11). Debido al tamponamiento ejercido por el Fe disuelto, pese al intenso aumento de caudal, los valores de pH se mantienen por debajo de 4.

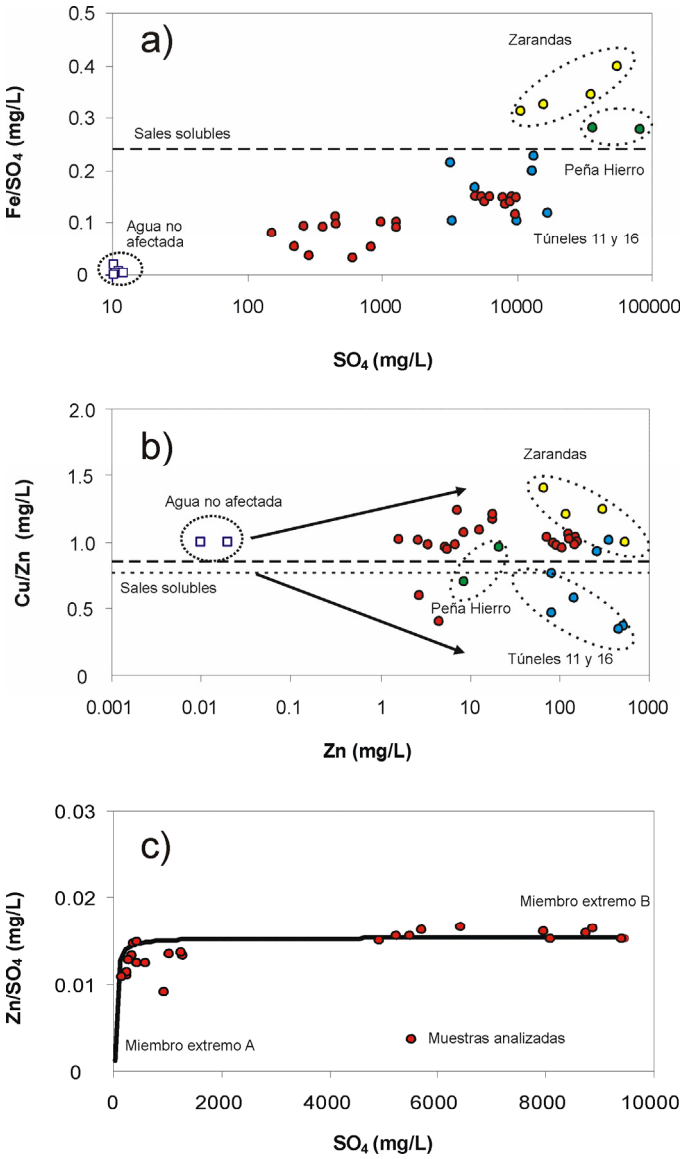


Figura IV.3.12. a) Relación Fe/SO_4 *versus* concentración de sulfatos; b) relación Cu/Zn *versus* concentración de Zn y; c) relación Zn/SO_4 *versus* concentración de sulfatos, mostrando la linea de mezcla entre agua no afectada por AMD representativa de la cuenca (Embalse del Corumbel; Miembro Extremo A) y la muestra más afectada por AMD (muestra S2; Miembro Extremo B). Las líneas discontinuas muestran la relación iónica media en las sales referenciadas en Buckby et al. (2003) y Cánovas et al. (2008).

Una vez finalizado el subevento 2c, se observó en el campo que las sales desaparecieron de los márgenes del río. Con el descenso de caudal, se produjo una recuperación progresiva de las concentraciones debido a la menor dilución. Sin embargo, las precipitaciones del evento 3 provocaron de nuevo un descenso drástico de la concentración de contaminantes, especialmente de Fe debido a la precipitación de oxihidroxisulfatos, como denota el descenso en la relación Fe/SO_4 (Fig. IV.3.11).

Por otra parte, se observaron variaciones en la relación Cu/Zn coincidiendo con los picos de las avenidas. Lee et al. (2002) mostraron que el pH al cual el 50% del Cu y Zn son adsorbidos o coprecipitados sobre las fases minerales precipitadas oscilan entre 4,6 y 6,1 en el caso del Cu y entre 5,6 y 7,5 en el caso de Zn. En base a esto, las diferencias observadas en la relación Cu/Zn, especialmente durante los eventos 2b y 2c, pueden deberse a variaciones en los aportes procedentes de Riotinto, más que a reacciones de adsorción y/o coprecipitación sobre las fases minerales transportadas por el río.

Durante las crecidas, Ba, Pb y K tienen un comportamiento diferente, tal y como se aprecia en el análisis de componentes principales (ACP) realizado. Ba y Pb aumentan su concentración bruscamente, coincidiendo con los picos de caudal. En el caso del Ba, este aumento parece estar relacionado con el descenso en la concentración de sulfatos, que como se ha comentado en el apartado IV.1, controla la solubilidad del Ba en las aguas del río Tinto debido a la precipitación de barita. Los datos obtenidos del PHREEQC indican que el control de la solubilidad de Pb por la precipitación de anglesita ($PbSO_4$) es improbable, dado que las aguas del Tinto están subsaturadas durante todo el evento (Fig. IV.3.10) respecto a esta fase mineral. Un estudio detallado del material particulado durante los picos de caudal podría aclarar el comportamiento del Pb. En el caso del K, su comportamiento está aún menos claro. Aumenta bruscamente su concentración durante las crecidas del segundo evento, y disminuye durante las del tercero.

A pesar de que el evento 2c fue anterior al evento 3, y por tanto la influencia de los procesos de lavado de sales y arrastre de productos de la oxidación de los sulfuros debió ser mayor, durante la curva de decrecida del evento 2c se registraron concentraciones inferiores a las registradas durante la curva de decrecida del evento 3 para la mayoría de elementos (Figs. IV.3.6 a IV.3.8). Esto se aprecia con mayor claridad en la figura IV.3.13, donde se representa la relación entre el caudal y la concentración disuelta de sulfatos, Cu, Co y Zn. De esta forma durante la curva de decrecida del evento 3 (triángulos verdes) se alcanzaron concentraciones superiores para un mismo caudal que durante la curva de decrecida del evento 2c (cuadrados amarillos), como indica la pendiente de las rectas caudal-concentración establecidas.

Estas diferencias parecen deberse a la distribución de las precipitaciones en cada evento. En la figura IV.3.14 se aprecia como las mayores precipitaciones registradas durante el evento 2c tuvieron lugar al oeste de la zona minera, favoreciendo la llegada hasta el río Tinto de agua no afectada por AMD. En cambio, durante el evento 3, las mayores concentraciones se alcanzaron en la zona minera, lo que explica las mayores concentraciones alcanzadas durante este evento.

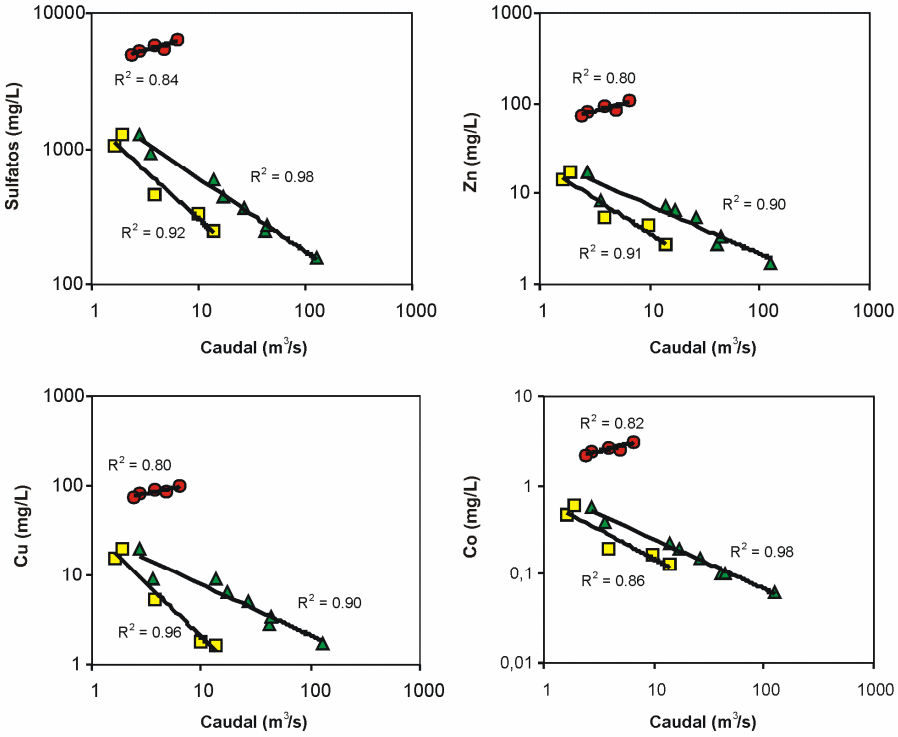


Figura IV.3.13. Ejemplos de relación caudal-concentración durante las crecidas de octubre de 2004. (circulos rojos: evento 2b; cuadrados amarillos: evento 2c; triángulos verdes: evento 3).

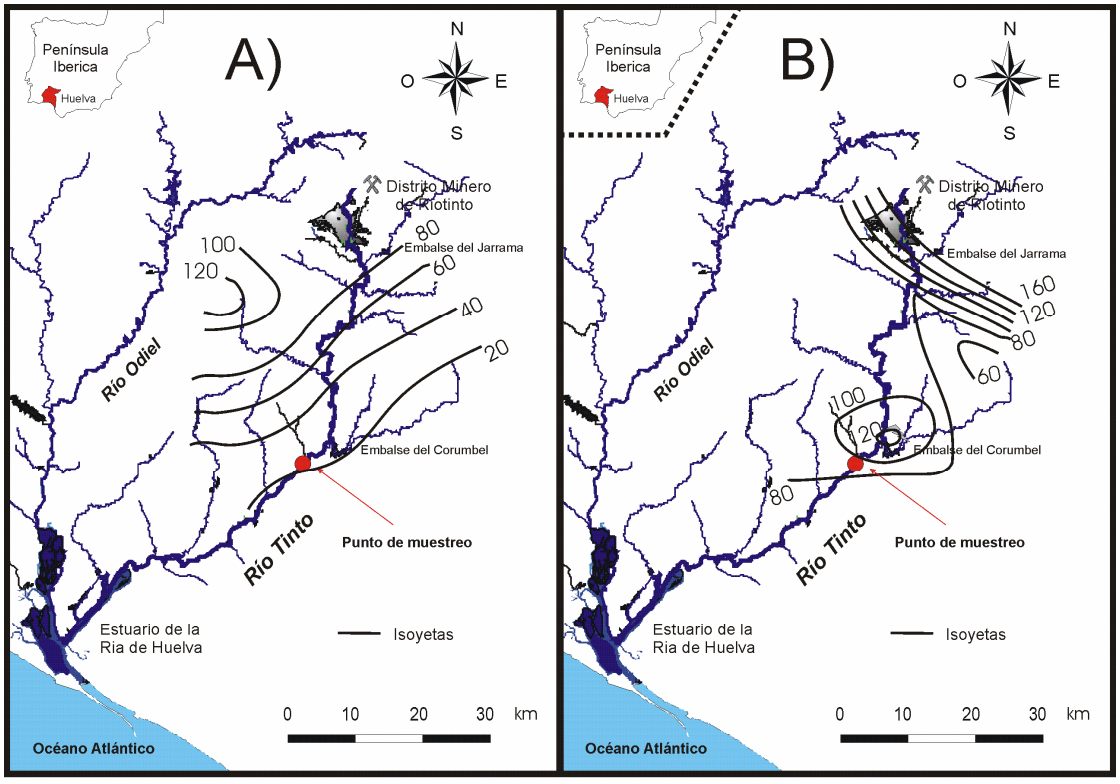


Figura IV.3.14. Distribución de las precipitaciones en la cuenca del río Tinto durante; A) evento 2 y B) evento 3 (líneas isoyetas en mm).

3.1.2. Mayo de 2005 (B)

En este apartado se analiza la repercusión de una pequeña crecida en la calidad del agua del río Tinto, del 11 al 18 de mayo de 2005. Las precipitaciones que provocaron el aumento de caudal del río (37 mm), supusieron un 12% de las registradas durante el año hidrológico 2004/05, que fue especialmente seco (Tabla IV.3.5).

Tabla IV.3.5. Precipitaciones en la cuenca, aportación del río Tinto durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2004/05. PE: periodo de estudio.

Periodo	Ppción (mm)	% PE	Aport. (hm^3)	% PE
2 meses anteriores	94	-	0,4	-
Periodo de estudio (PE) 11-18 de mayo	37	-	0,2	-
Año hidrológico 2004/05	307	12%	11*	1,69%

La figura IV.3.15 muestra la evolución de la precipitación y el caudal medio durante el año hidrológico 2004/05. El periodo de estudio viene precedido de lluvias de escasa entidad, de forma que no se registraron caudales superiores a 1 m^3/s. El caudal antes del inicio del evento era muy bajo (0,014 m^3/s).

Antes de las precipitaciones, el río Tinto presentaba valores de pH y conductividad eléctrica cercanos a 2,7 y 2,6 mS/cm, respectivamente.

Durante este periodo se tomaron 16 muestras, una cada 12 horas, de las cuales sólo 6 fueron seleccionadas para su análisis en función de las variaciones de las características físico-químicas (Fig. IV.3.16). En la tabla IV.3.6 se exponen los parámetros estadísticos de las diferentes variables estudiadas y en las figuras IV.3.17 a IV.3.19 se muestra su evolución. Los datos se encuentran en la tabla A.2.2 del Anexo.

Se observa un aumento progresivo de la conductividad eléctrica (de 2,6 a 4,4 mS/cm), alcanzando su máximo al final del evento. De igual modo se produjo un descenso en los valores de pH (de 2,7 a 2,3) y un aumento en los de potencial redox (Fig. IV.3.17).

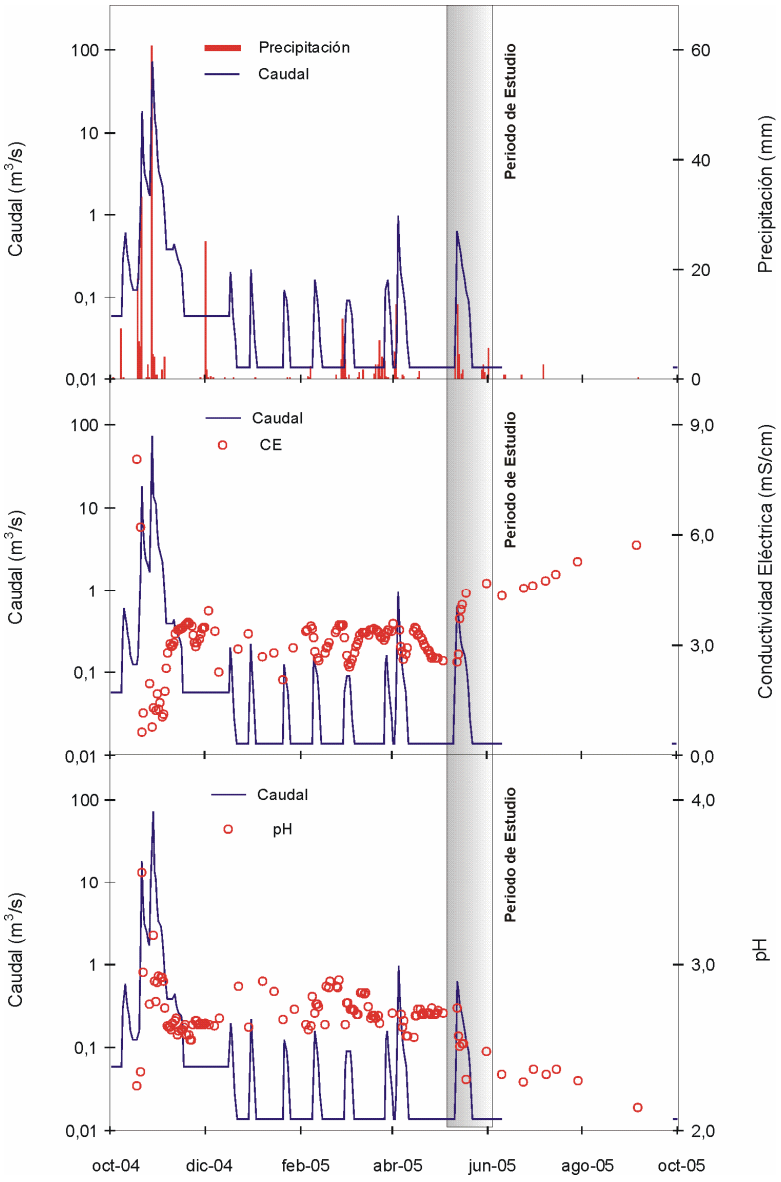


Figura IV.3.15. Evolución de la precipitación, caudal, pH y conductividad eléctrica durante el año hidrológico 2004/05, indicando el periodo de estudio.

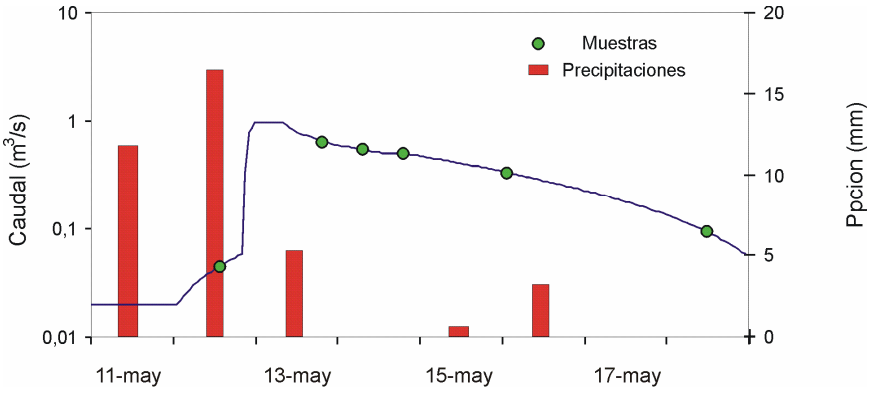


Figura IV.3.16. Evolución de las precipitaciones y el caudal del río Tinto durante la crecida de mayo de 2005. Se indica la localización de las muestras analizadas.

La evolución de la mayoría de los elementos (sulfatos, Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Si, Se, Sn y Zn) fue muy similar, aumentando su concentración durante la crecida (Figs. IV.3.17 a IV.3.19). Sin embargo, la de Ba y Sr disminuyó progresivamente, aumentando ligeramente al final. El Pb mostró un comportamiento diferente, aumentó ligeramente durante los primeros días (de 188 a 237 µg/L) y posteriormente disminuyó hasta valores similares a los registrados al inicio. La concentración de Na se mantuvo aproximadamente constante, mientras que la de K sufrió ligeras oscilaciones.

Tabla IV.3.6. Estadísticos básicos de los parámetros analizados en la crecida de mayo de 2005. CE: conductividad eléctrica, CV: coeficiente de variación respecto a la media, n: número de datos por encima del límite de detección.

		n	Media	Mediana	Desv. Est	C.V	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
Caudal	m^3/s	169	0,35	0,30	0,26	75%	0,02	1,0	0,13	0,50
CE	mS/cm	6	3,5	3,6	0,70	20%	2,6	4,4	3,1	4,0
pH		6	2,5	2,5	0,14	5%	2,3	2,7	2,5	2,6
Eh	mV	6	771	761	36	5%	736	833	749	784
Sulfatos	Elementos Mayoritarios (mg/L)	6	2508	2575	876	35%	1305	3502	1902	3203
Al		6	153	151	58	38%	77	226	114	196
Ca		6	55	55	10	18%	42	67	48	63
Cu		6	31	31	12	39%	15	44	22	41
Fe		6	237	249	93	39%	101	338	177	310
K		6	1,3	1,3	0,19	15%	1,0	1,5	1,2	1,4
Mg		6	148	148	55	37%	78	218	109	189
Mn		6	10	10	3,3	34%	5,4	14	7,6	12
Na		6	34	34	1,4	4%	32	36	34	35
Si		6	18	18	3,1	17%	13	21	16	20
Zn		5	38	40	12	33%	23	55	29	43
As	Elementos Minoritarios (µg/L)	6	75	76	43	58%	17	124	44	112
Ba		6	17	17	3,8	22%	12	23	14	19
Be		6	5,7	5,9	1,8	31%	3,1	7,5	4,5	7,1
Cd		6	164	164	66	40%	82	247	114	215
Co		6	982	982	385	39%	490	1453	701	1279
Cr		6	26	29	9,4	35%	12	36	21	33
Li		6	219	216	56	26%	152	287	176	266
Mo		6	23	26	11	48%	6,2	34	16	31
Ni		6	289	295	97	34%	157	402	221	363
P		6	204	209	102	50%	73	324	126	286
Pb		6	216	215	18	8%	188	238	209	230
Se		6	45	54	26	57%	4,6	70	30	63
Sn		5	35	41	13	37%	14	45	33	43
Sr		5	169	164	20	12%	149	198	156	179

La figura IV.3.20 muestra los resultados obtenidos del ACP. La primera componente describe la mayor parte de la varianza (78%) y está controlada por la salinidad del agua. La mayor parte de los elementos (Al, Ca, Cu, Cd, etc.) se sitúan en la parte positiva de esta componente, con valores muy cercanos a la unidad (Fig. IV.3.20). El pH se sitúa en la parte negativa.

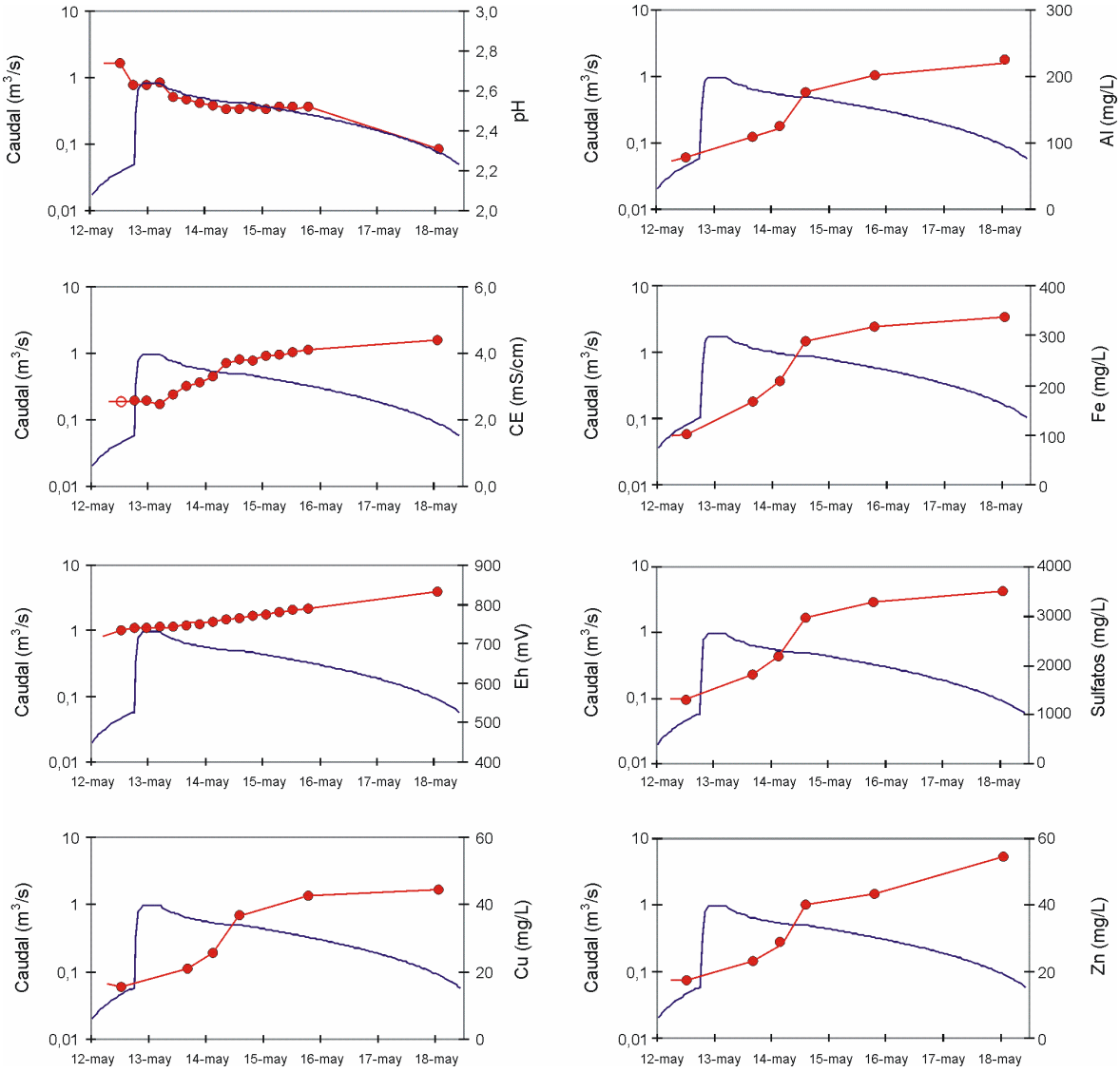


Figura IV.3.17. Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh) y la concentración de sulfatos, Fe, Al, Cu y Zn durante las avenidas de mayo de 2005.

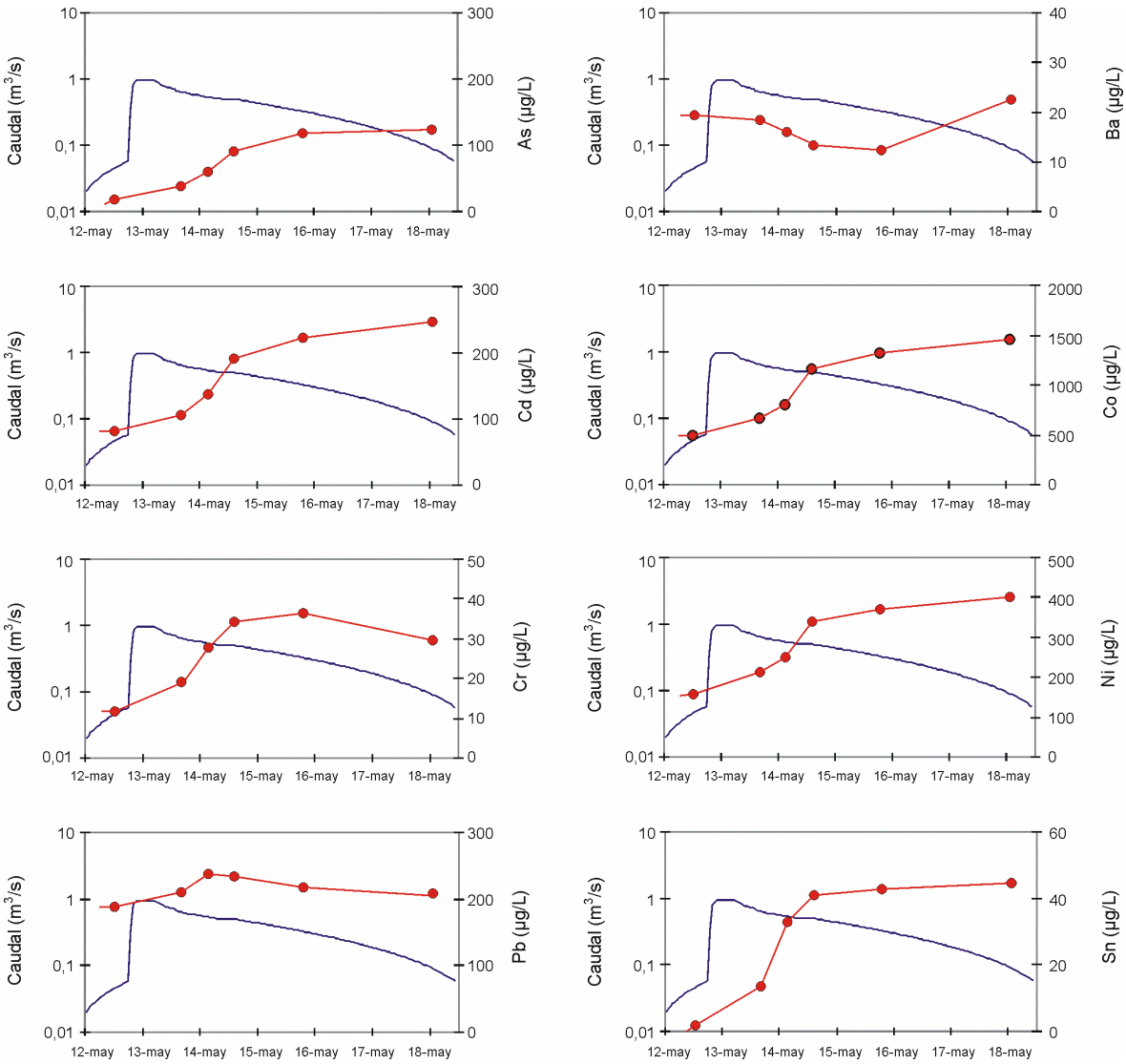


Figura IV.3.18. Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios durante la avenida de mayo de 2005.

La componente 2 explica el 12% de la varianza. En la parte positiva se sitúan Ba y Sr, mientras que en la parte negativa se encuentran el Pb y el caudal. El resto de elementos se sitúan en un rango de valores comprendido entre 0,25 y -0,35 (Fig. IV.3.20).

En cuanto al ACP de muestras (Fig. IV.3.20) se observa una evolución progresiva hacia un aumento de la salinidad pero con la misma composición, las muestras intermedias (M2 a M5) presentan una disminución de la concentración de Ba y Sr y un aumento de Pb.

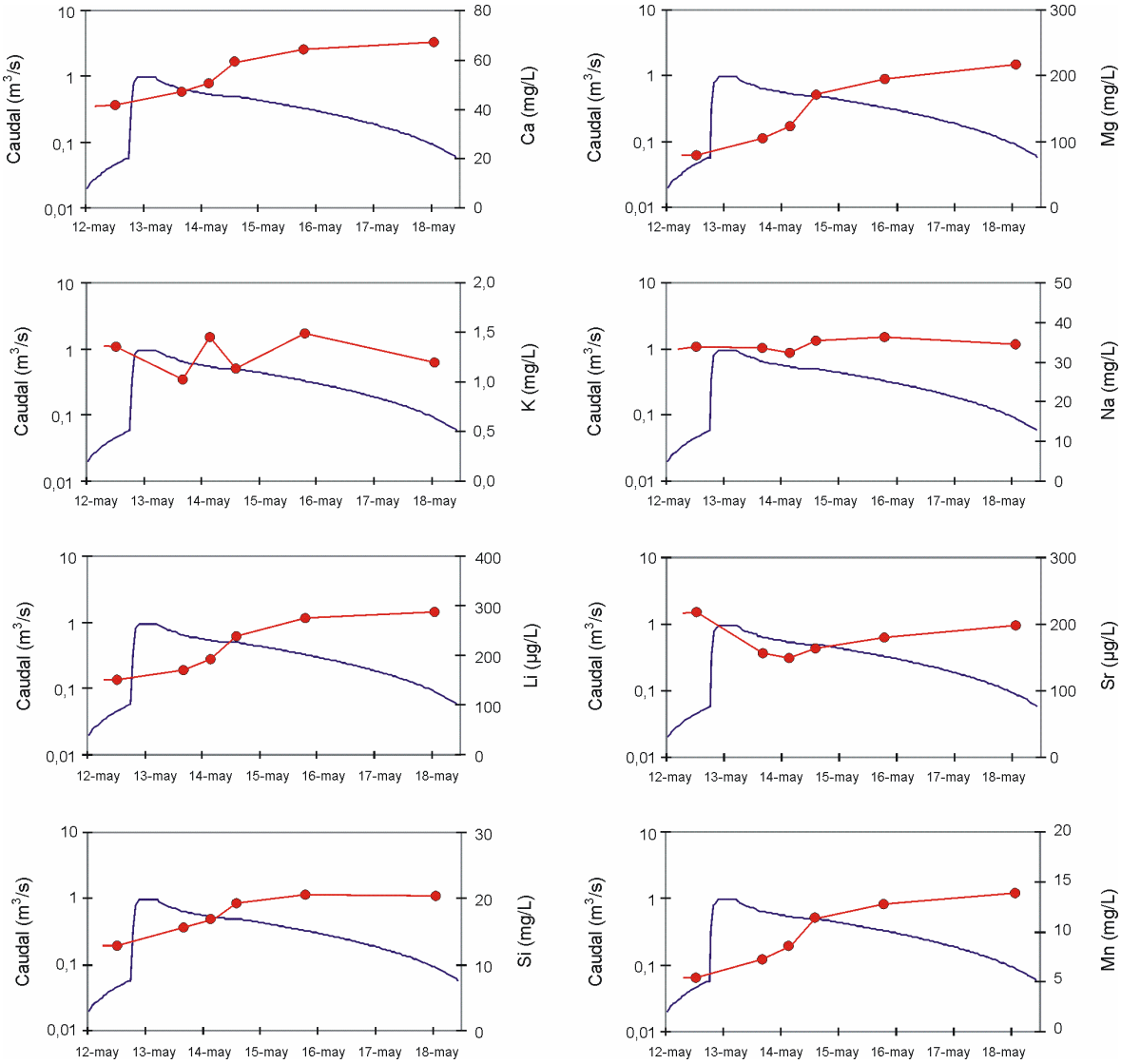


Figura IV.3.19. Evolución de la concentración de algunos elementos no asociados a los sulfuros durante la avenida de mayo de 2005.

Las muestras se encuentran sobresaturadas durante todo el evento respecto a K-jarosita y jarosita microcristalina (Fig. IV.3.21). También respecto a schwertmannita excepto al final del evento. En relación a Na-jarosita y H-jarosita los índices de saturación muestran condiciones cercanas al equilibrio. Respecto a las principales fases minerales de Al, como en otras ocasiones se observa un aparente equilibrio respecto a jurbanita. También se observan condiciones cercanas al equilibrio para barita y cuarzo.

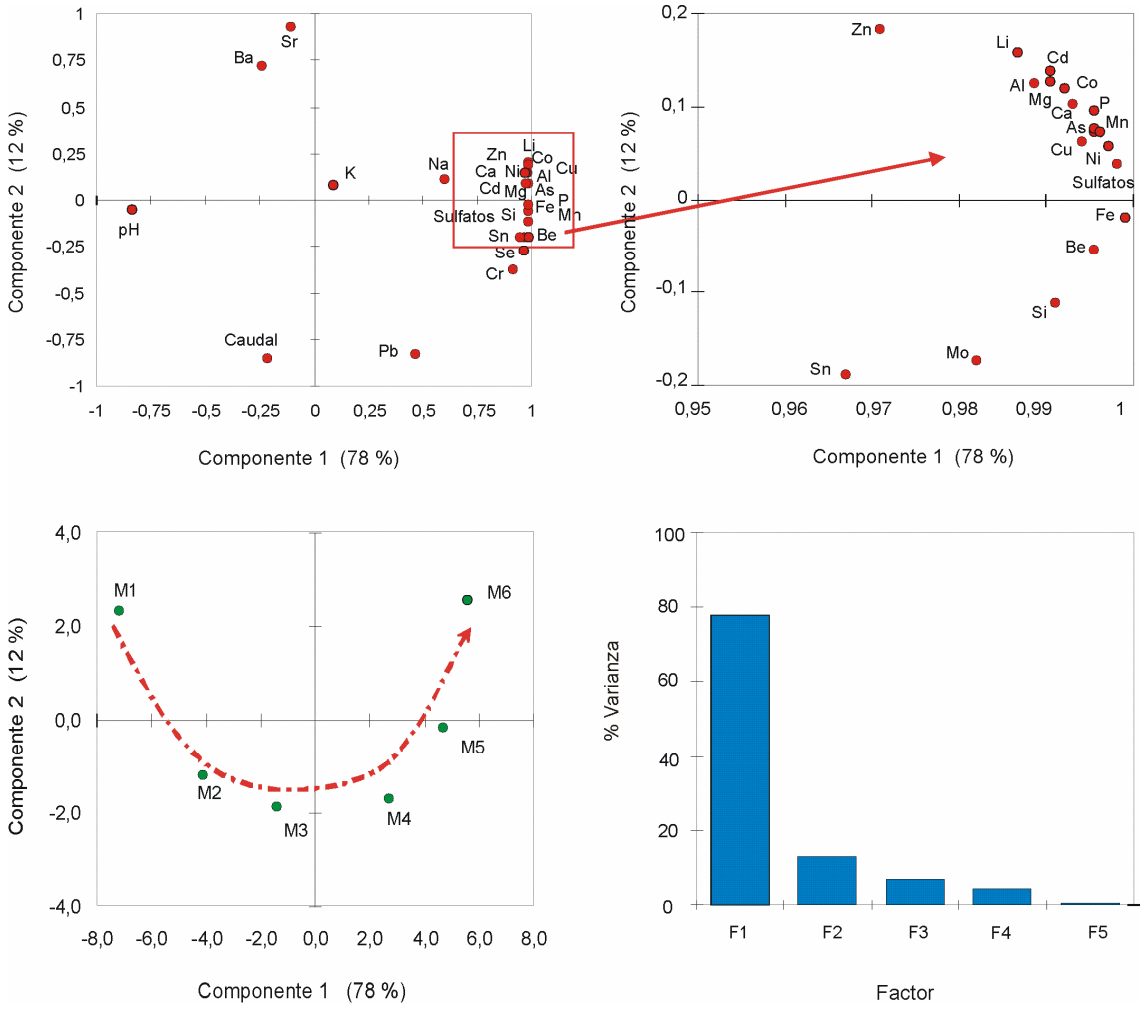


Figura IV.3.20. Resultados obtenidos del ACP aplicado a las muestras de la avenida de mayo de 2005.

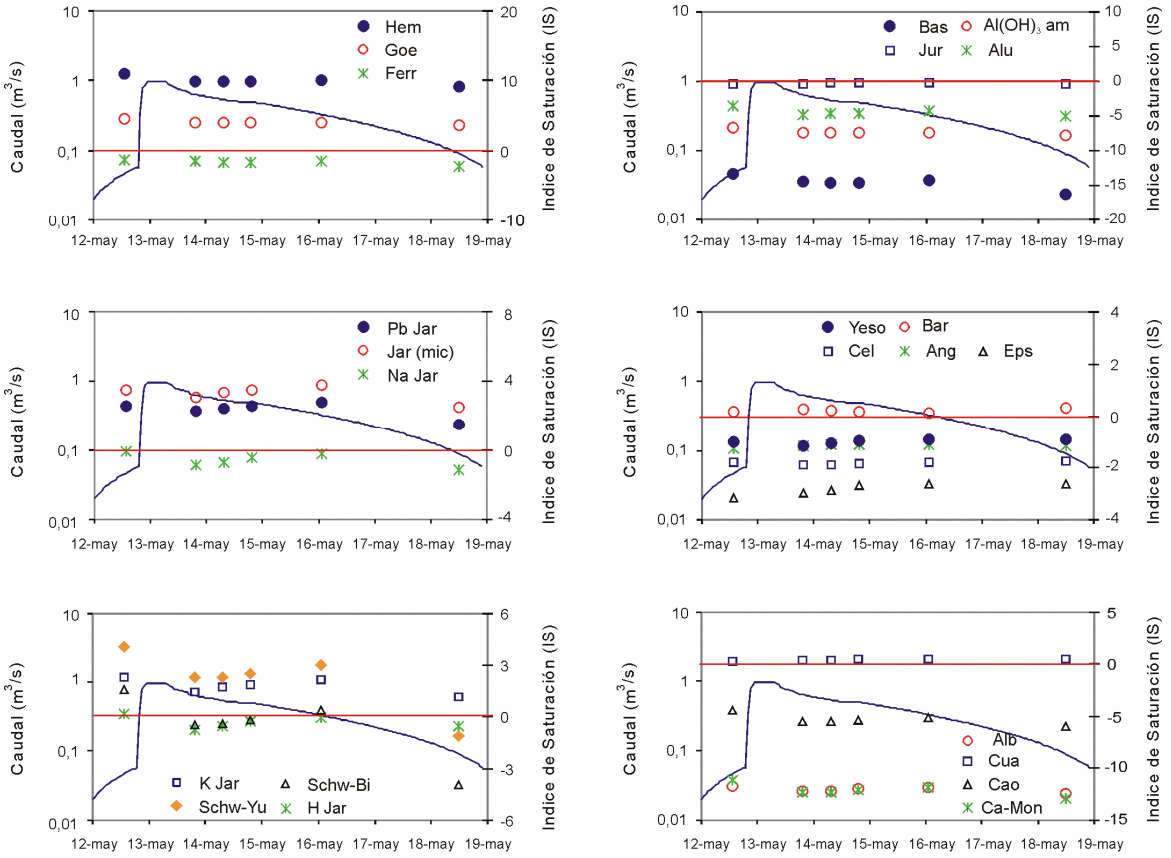


Figura IV.3.21. Evolución de los índices de saturación (IS) de las muestras analizadas en la avenida de mayo de 2005. (Hem: hematites; Goe: goethita; Ferr: Ferrihidrita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw-Yu: schwertmannita, Bigham et al. (1996b); Schw-Yu: schwertmannita, Yu et al. (1999); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca Mont: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Discusión

Las precipitaciones registradas durante este evento no fueron especialmente intensas (37 mm en 6 días) y el aumento de caudal estuvo acompañado de un incremento de la concentración disuelta de la mayoría de elementos. La figura IV.3.22 muestra las relaciones iónicas de varios elementos durante esta crecida. A partir de las relaciones Cu/Zn, Fe/SO_4 y Cu/Fe, se aprecia como durante el aumento de caudal únicamente se produce un ligero aumento de la proporción de Fe respecto a sulfatos y Cu.

La relación Fe/SO_4 en las sales solubles evaporíticas formadas durante periodos de sequía es sensiblemente mayor que en el agua del río Tinto, por lo que si el proceso causante del aumento de concentración de los diferentes contaminantes hubiera sido el lavado de sales, la relación Fe/SO_4 en el agua hubiera aumentado notablemente, como se observó en el evento

1 de la crecida de octubre de 2004. Por otra parte, la relación Fe/As también aumenta durante este evento.

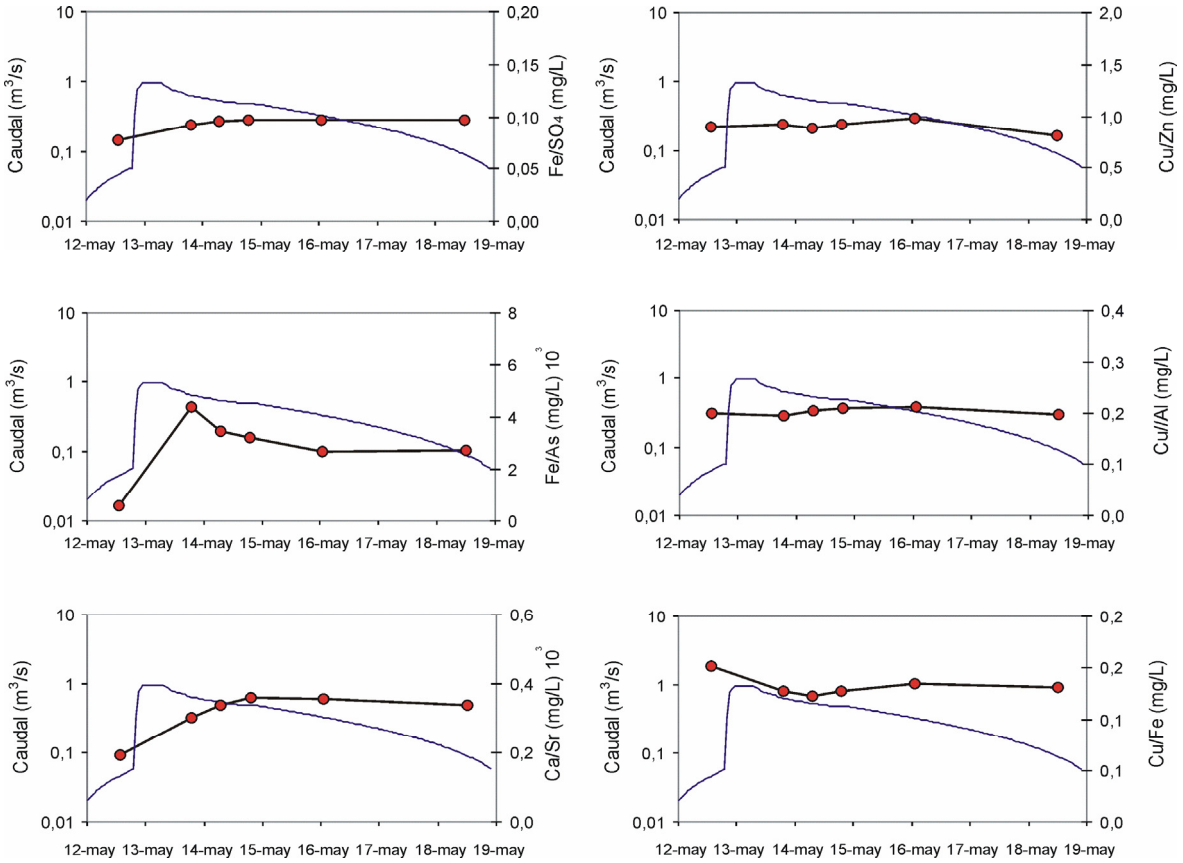


Figura IV.3.22. Evolución de las relaciones iónicas entre diferentes elementos durante la crecida de mayo de 2005.

Por otra parte, la escasa variación en las relaciones iónicas representadas en la figura IV.3.22, sugieren que el aumento de concentración de elementos se debió a un incremento de los volúmenes de lixiviados ácidos procedentes de Riotinto (Fig. IV.3.23). Los lixiviados mineros poseen una elevada relación Fe/As, especialmente aquellos procedentes de los túneles 11 y 16, por lo que un mayor aporte de estos lixiviados provocarían el aumento de la relación Fe/As observada en este evento. De igual modo, la mayor relación Ca/Na en los lixiviados mineros provocaría un aumento de esta relación en las aguas del Tinto tras el aumento de caudal.

Por otro lado durante el ACP se observa un enriquecimiento en las muestras con caudales más elevados en Pb y, en menor proporción, Cr, Sn, Mo, y Si. Estos elementos suelen estar asociados al material particulado, pero en este grupo faltan otros que tienen la misma tendencia, como As. Simultáneamente se produce en estas muestras una disminución de Ba y Sr.

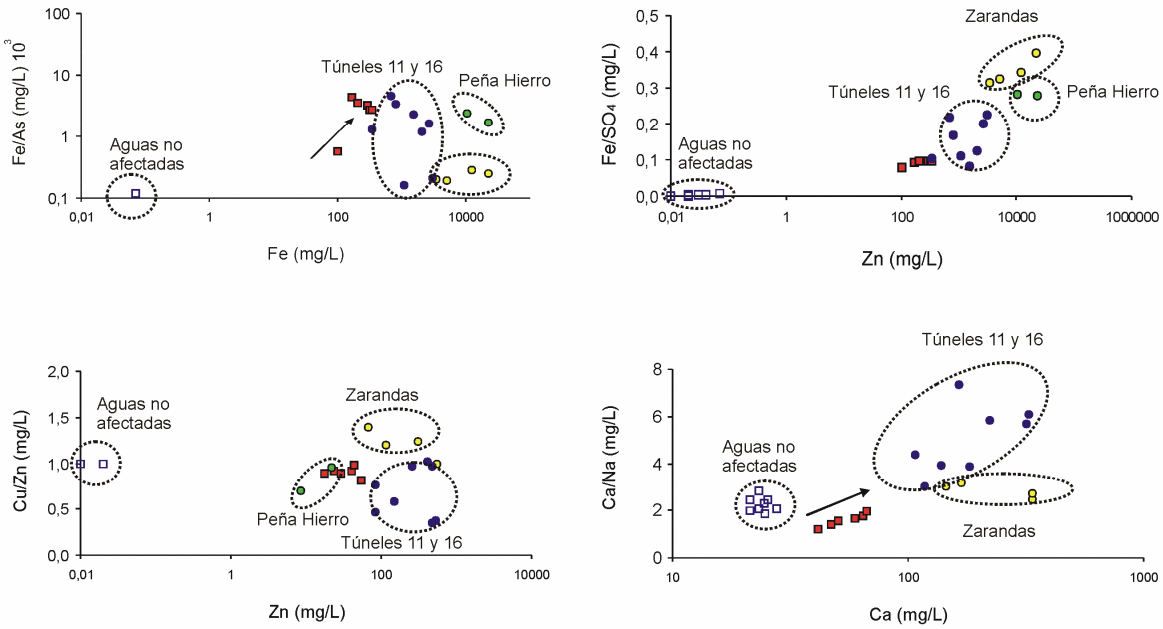


Figura IV.3.23. Evolución de las relaciones iónicas entre diferentes elementos durante la crecida de mayo de 2005. Las muestras están indicadas en color rojo.

Durante esta crecida se observa un aumento de la conductividad eléctrica y un descenso del pH, tendencia que continúa posteriormente durante el periodo estival (Fig. IV.3.15). Es decir, la crecida produjo un incremento del grado de contaminación.

3.1.3. Octubre de 2005 (C)

Estas crecidas se producen por las primeras precipitaciones después del verano. La conductividad eléctrica aumentó durante el estiaje (Fig. IV.3.24), con valores de caudal inferiores a 0,1 m^3/s. Con las precipitaciones de octubre de 2005, se produjeron cambios significativos en el caudal aunque no se superaron los 10 m^3/s (Fig. IV.3.24).

Las precipitaciones recogidas durante este periodo (124 mm) suponen aproximadamente el 19% de las registradas durante el año hidrológico 2005/06 (Tabla IV.3.7). Sin embargo, la aportación del río Tinto fue tan sólo de un 8% del total.

Tabla IV.3.7. Precipitaciones en la cuenca, aportación del río Tinto durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2005/06. (*); Ausencia de datos de caudal. (**); El limnígrafo no funcionó durante 35 días entre enero y abril. PE: periodo de estudio.

Periodo	Precip. (mm)	% PE	Aport. (hm^3)	% PE
4 meses anteriores	8,2		(*)	
Periodo de estudio (PE) Octubre de 2005	124		0,91	
Evento 1 (8-12 oct)	55			
Evento 2 (16-22 oct)	28			
Evento 3 (26-31 oct)	40			
Año hidrológico 2005/06	638	19%	11,3 (**)	8%

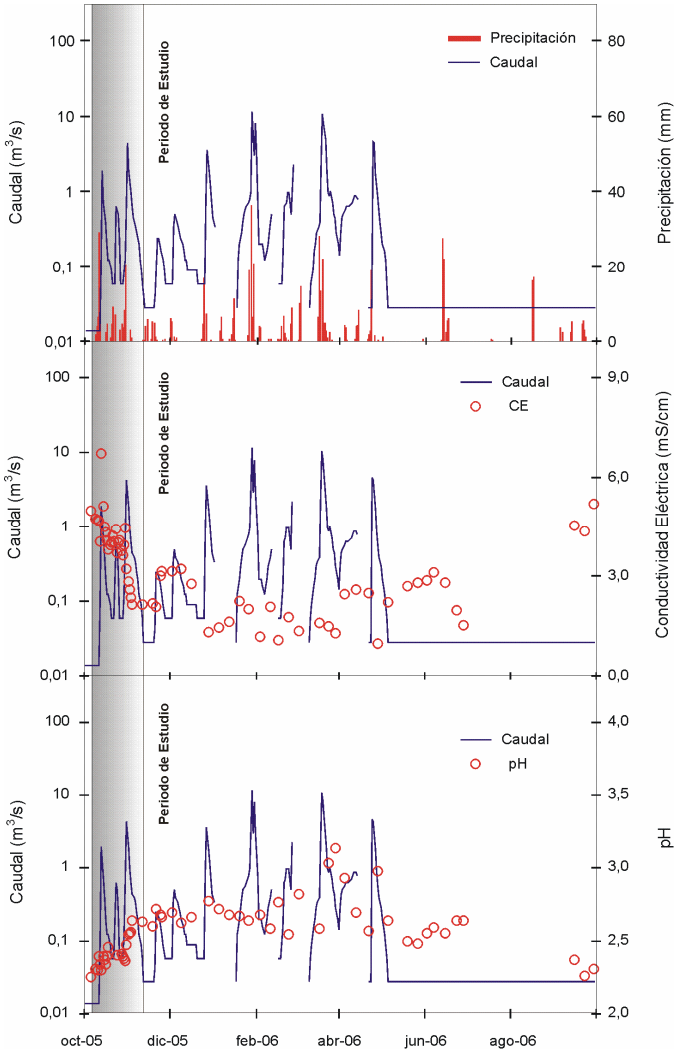


Figura IV.3.24. Evolución de la precipitación, caudal, pH y conductividad eléctrica durante el año hidrológico 2005/06, indicando el periodo de estudio.

Entre los días 8 y 12 de octubre se produjeron diversos episodios lluviosos (con valores máximos de 29 y 14 mm los días 11 y 12) que provocaron una primera crecida, con un caudal máximo de 8,13 m^3/s (Fig. IV.3.25). El caudal decreció progresivamente hasta las precipitaciones, menos intensas, de los días 21 a 23 de octubre, provocando un nuevo aumento de caudal (máximo de 4,01 m^3/s el día 23 de octubre). Posteriormente se recogieron 40 mm entre los días 26 y 30 de octubre que generaron otra crecida con un caudal máximo de 7,77 m^3/s el día 31 de octubre (Fig. IV.3.25).

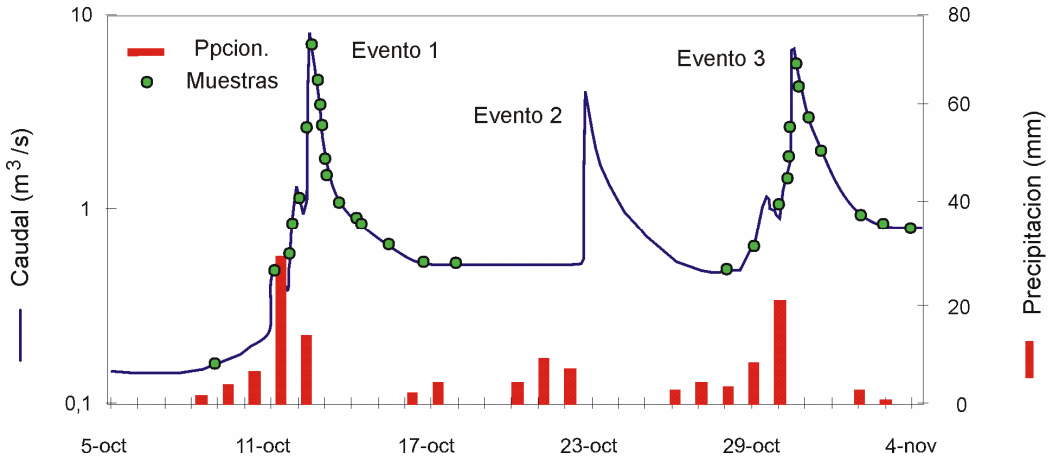


Figura IV.3.25. Evolución de las precipitaciones y del caudal del río Tinto durante las crecidas de octubre de 2005. Se indica la localización de las muestras analizadas.

En la tabla IV.3.8 se muestran los valores estadísticos de los parámetros físico-químicos y de los elementos disueltos analizados y en las figuras IV.3.26 a IV.3.28 se representa la evolución de las principales variables. Los datos se pueden consultar en la tabla A2.3 del Anexo. Durante esta crecida se instaló un data-logger para medir en continuo el nivel del agua y su conductividad eléctrica y temperatura. Los valores de la conductividad eléctrica obtenidos manualmente fueron similares a los registrados por la sonda (Fig. IV.3.26).

Tabla IV.3.8. Estadísticos básicos de los parámetros analizados en las crecidas de octubre de 2005. CE: conductividad eléctrica, CV: coeficiente de variación respecto a la media, L.D: límite de detección del equipo., n: número de muestras por encima del límite de detección.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	C.V	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
Caudal	m^3/s	32	0,83	0,56	0,99	119%	0,05	8,13	0,42	0,89
CE	mS/cm	32	4,49	4,25	1,50	33%	2,13	7,97	3,60	5,11
pH		32	2,38	2,37	0,10	4%	2,23	2,64	2,30	2,45
Eh	mV	32	587	578	37	6%	530	690	560	602
Al	Elementos Mayoritarios (mg/L)	32	185	147	110	59%	55	462	100	271
Ca		32	91	85	42	46%	36	197	65	105
Cu		32	42	32	27	66%	13	113	23	55
Fe		32	574	545	300	52%	198	1280	298	766
K		32	1,8	1,4	1,3	71%	<LD	6,6	1,2	2,1
Mg		32	169	132	108	64%	48	451	98	216
Mn		32	23	18	14	62%	6,2	57	12	32
Na		32	50	43	26	51%	24	105	29	62
Sulfatos		32	3782	3219	1973	52%	1281	8669	2239	5019
Si		32	25	21	13	54%	8,9	62	15	30
Zn		32	48	37	33	69%	13	137	24	66
As	Elementos Minoritarios (µg/L)	32	521	447	471	91%	47	1885	159	694
Ba		32	15	14	7,3	48%	3,6	37	10	19
Be		30	9,0	6,9	5,6	62%	<L.D	24	5,0	13
Cd		32	250	191	172	69%	66	687	127	334
Co		32	1380	1065	913	66%	366	3674	717	1797
Cr		32	71	62	36	51%	21	159	43	89
Li		32	336	342	167	50%	95	697	210	448
Ni		32	559	427	340	61%	170	1431	318	756
Pb		32	372	365	221	59%	87	862	177	503
Se		30	93	74	60	64%	<L.D	229	49	125
Sr		32	298	218	221	74%	90	828	152	346

En la primera crecida se observa inicialmente un ligero descenso de la conductividad eléctrica (de 4,54 a 3,36 mS/cm) y un aumento del pH (de 2,25 a 2,40). Después se produce un notable incremento de la conductividad eléctrica (valor máximo de 8,04 mS/cm unas 12 horas después de la punta del hidrograma) y un descenso del pH (de 2,40 a 2,24, Fig. IV.3.26). Por último, el caudal disminuyó progresivamente, registrándose valores de pH y conductividad similares a los anteriores a la crecida. Los valores de potencial redox (Eh) disminuyeron desde un máximo de 690 mV al inicio del evento, hasta 530 mV al final (Fig. IV.3.26).

La crecida del día 23 de octubre produjo un ligero aumento en la conductividad eléctrica (de 3,9 a 4,4 mS/cm) dos horas después del pico del hidrograma (Fig. IV.3.26). La escasa variación en las características físico-químicas del agua motivó que no se analizaran muestras de esta crecida.

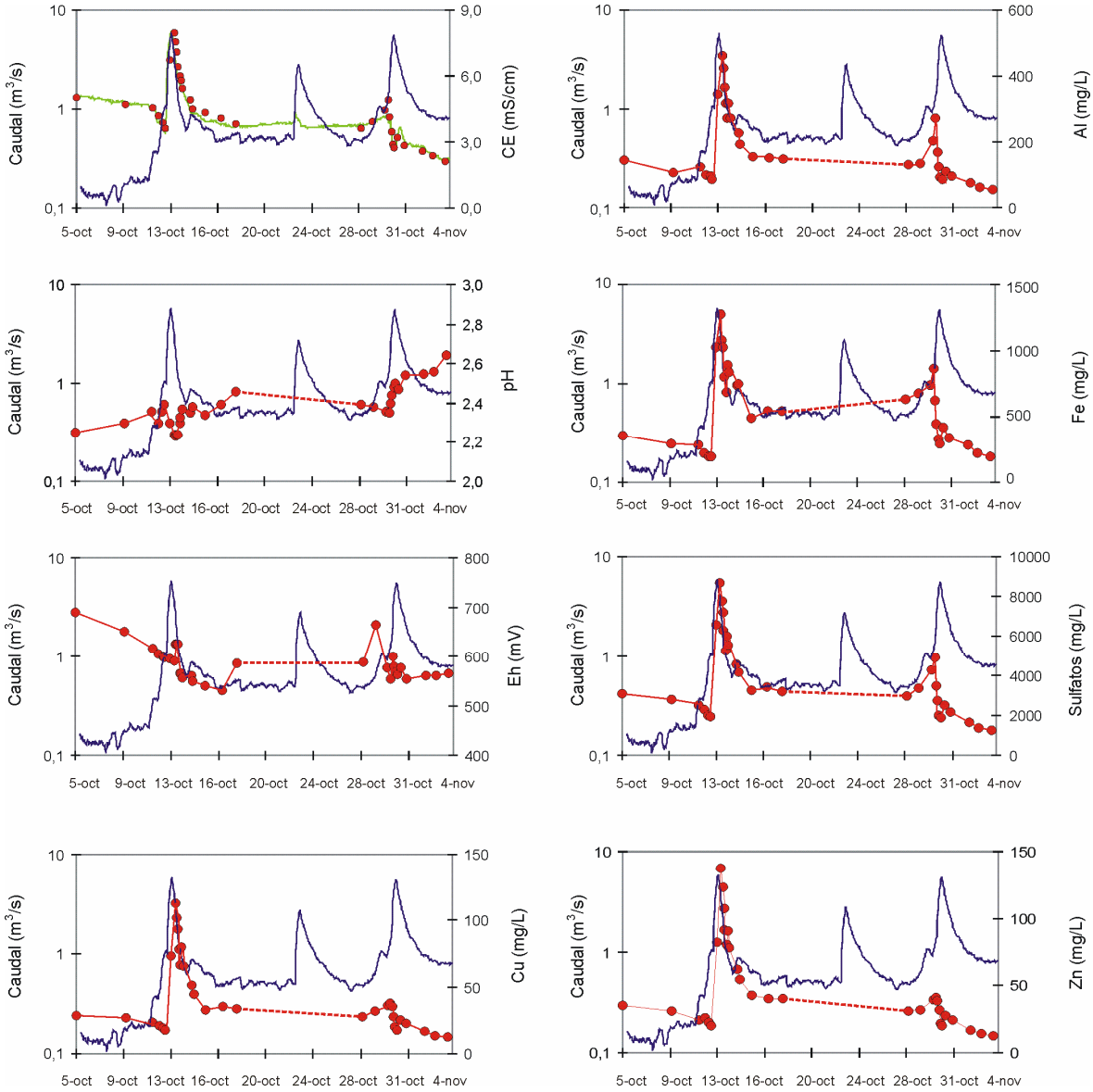


Figura IV.3.26. Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh) y la concentración de sulfatos, Fe, Al, Cu y Zn durante las avenidas de octubre de 2005. Los valores de conductividad eléctrica tomados manualmente se representan con círculos rojos y los obtenidos mediante el data-logger con una línea verde.

Durante la tercera crecida la conductividad eléctrica aumentó inicialmente hasta un máximo de 4,9 mS/cm, para luego disminuir hasta 2,7 mS/cm 9 horas después de la punta del hidrograma. Después se produce un pequeño repunte de la conductividad eléctrica (Fig. IV.3.26) y continúa el descenso hasta los 2,13 mS/cm del 4 de noviembre, manteniéndose en valores similares durante los días posteriores. El pH desciende ligeramente al inicio de esta crecida y luego aumenta rápidamente hasta un valor próximo a 2,50 unas 9 horas después del pico del hidrograma. Posteriormente continúa su recuperación pero más lentamente, alcanzándose el máximo valor (2,64) al final del periodo (Fig. IV.3.26). Los valores de

potencial redox (Eh) se mantuvieron prácticamente constantes con valores cercanos a 560 mV durante este evento.

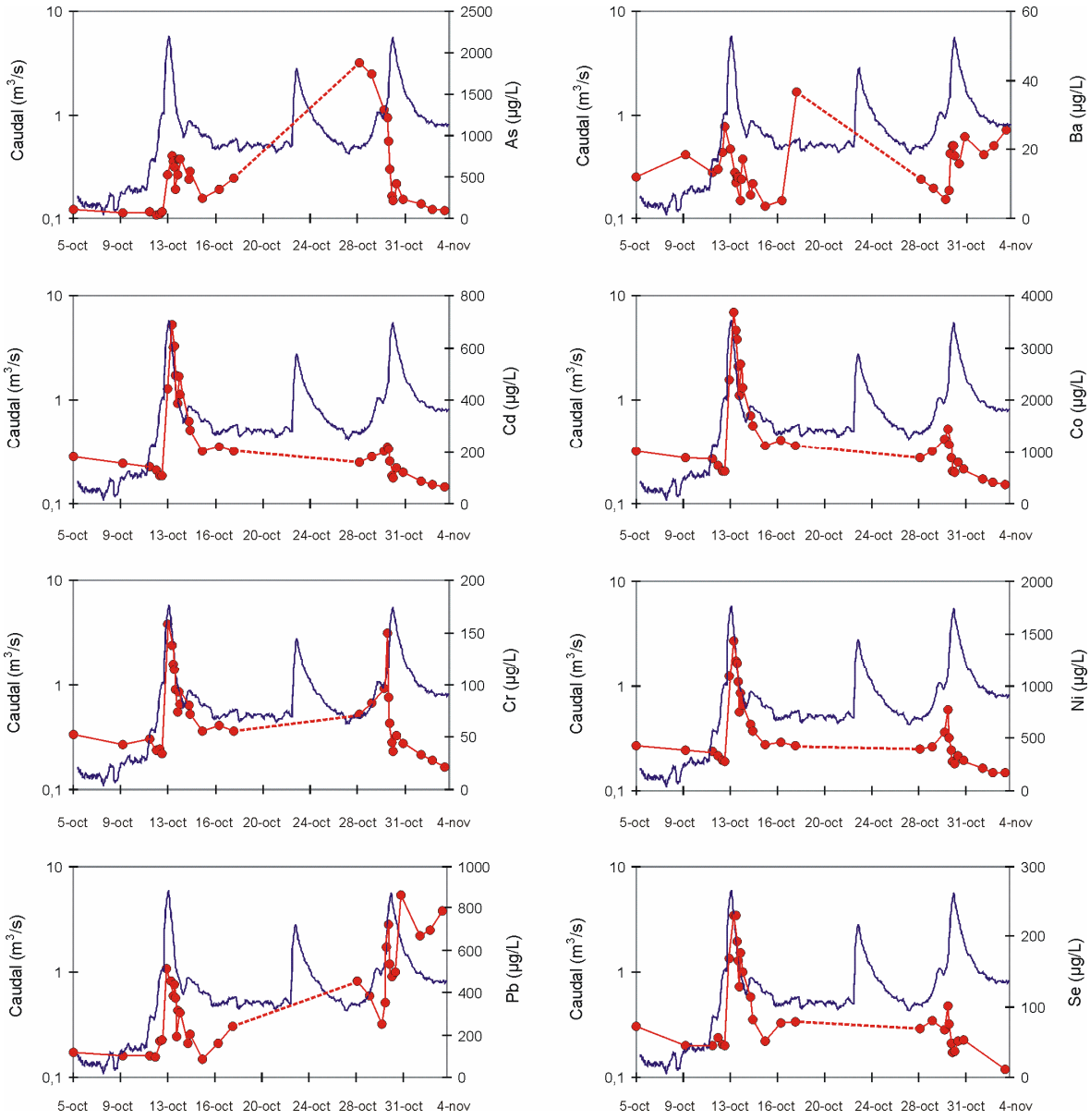


Figura IV.3.27. Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios durante las avenidas de octubre de 2005.

La tendencia seguida por la mayoría de los elementos (Fe, sulfatos, Al, Mn, Cu, Zn, Cd, Co, Be, Ca, Cr, Li, Mg, Ni, Si, etc.) es parecida durante casi todo el evento (Figs. IV.3.26 a IV.3.28). Con el aumento de caudal provocado por las primeras lluvias se produce un descenso inicial en la concentración (de 296 a 198 mg/L de Fe, de 2785 a 1964 mg/L de sulfatos, etc.) para luego incrementarse drásticamente (valores máximos de 1280 mg/L de Fe, 8669 mg/L de sulfatos, etc.).

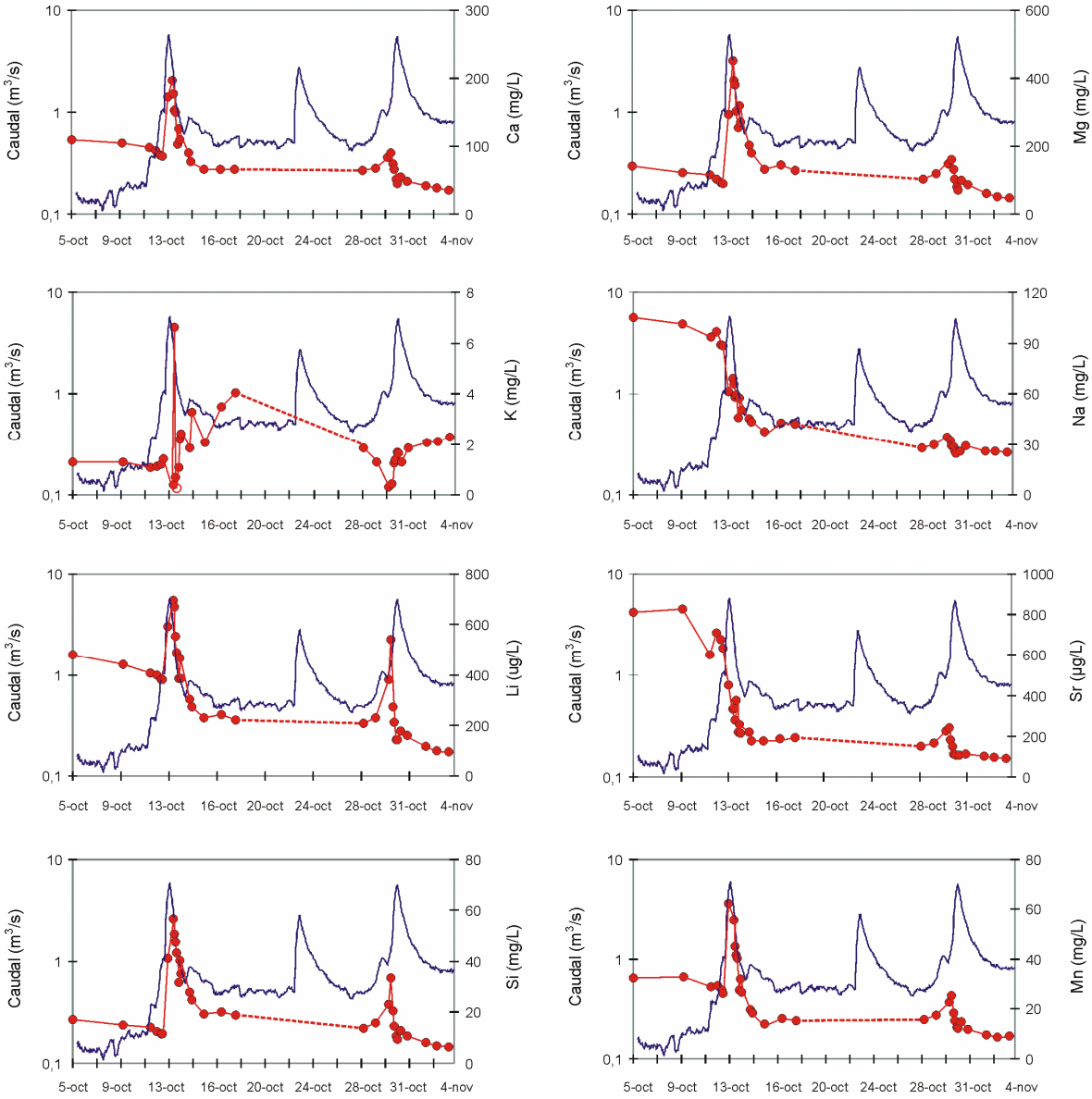


Figura IV.3.28. Evolución de la concentración de los principales elementos no asociados a sulfuros durante las avenidas de octubre de 2005.

La concentración disminuye progresivamente durante la curva de decrecida del hidrograma, estabilizándose hasta la llegada de la tercera avenida (Figs. IV.3.26 a IV.3.28), cuando se produce un nuevo incremento (de 633 a 869 mg/L de Fe, de 2988 a 4938 mg/L de sulfatos, etc.). Este pico es menor que el registrado durante la primera crecida excepto para Cr y Li, que es de similar magnitud. La concentración disminuye fuertemente y después se produce el pequeño repunte observado en la conductividad eléctrica. Finalmente la concentración desciende progresivamente en la curva de decrecida hasta alcanzar sus valores mínimos (198 mg/L de Fe, 1281 mg/L de sulfatos, 55 mg/L de Al, 13 mg/L de Cu, etc.).

Otros elementos poseen un comportamiento diferente. La concentración de Na y Sr disminuyó durante el primer aumento de caudal, al contrario que el resto (Fig. IV.3.28).

La concentración de As aumentó considerablemente (de 237 a 1885 µg/L) desde el final de la primera crecida al inicio de la tercera. Este aumento parece producirse de forma progresiva, y no de forma puntual a causa del segundo aumento de caudal, pero la ausencia de análisis durante ese periodo impide confirmarlo. Tras la tercera crecida, la concentración de As disminuyó hasta valores similares a los registrados antes de las lluvias (94 µg/L).

La concentración de Pb sufrió un aumento durante la primera crecida y alcanzó su máximo después de la tercera (Fig. IV.3.27). La concentración de K fue menor al límite de detección del equipo (0,1 mg/L) durante la primera crecida y aumentó después de la punta del hidrograma. Durante el inicio de la tercera crecida, la concentración de K vuelve a disminuir coincidiendo con el aumento en la concentración del resto de contaminantes (Fig. IV.3.28).

La figura IV.3.28 muestra los resultados del ACP realizado. La primera componente explica la mayor parte de la varianza (69%) y parece estar controlado por la concentración de Al, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, sulfatos, Zn y en menor medida Ca, Cr, Fe, Li y Si. Por otro lado, Ba y K (y en menor medida Pb) se sitúan en la parte negativa junto con el pH. La componente 2 explica el 17% de la varianza y se debe principalmente a la concentración de Na y Sr y, en la parte negativa, Pb, As y caudal.

Del ACP de las muestras (Fig. IV.3.29, parte inferior) se aprecia un descenso inicial en la concentración de la mayoría de los elementos (A). Posteriormente sufren un aumento asociado al pico de caudal (B). Tanto en el tramo A como en el B se aprecia una disminución del contenido en Na, Sr (y en menor medida Si, Li y Ca) y un enriquecimiento en Pb y As (y en menor medida Fe, Cr, etc.). Una vez alcanzados los mayores niveles de contaminación (muestra 8; Fig. IV.3.29), la concentración disminuye progresivamente durante la decrecida (C, hasta la muestra 19).

Entre la primera y tercera crecida se produce un aumento de As, Pb y, en menor medida, Fe y Cr (D). También aumentan en el inicio de la tercera crecida Fe, Al, Cd, Co, etc. Posteriormente este conjunto de elementos sufre un descenso en su concentración (E) hasta alcanzar valores inferiores a los registrados al inicio de las precipitaciones, aunque Ba, K y Pb no siguen esta tendencia, aumentando su concentración

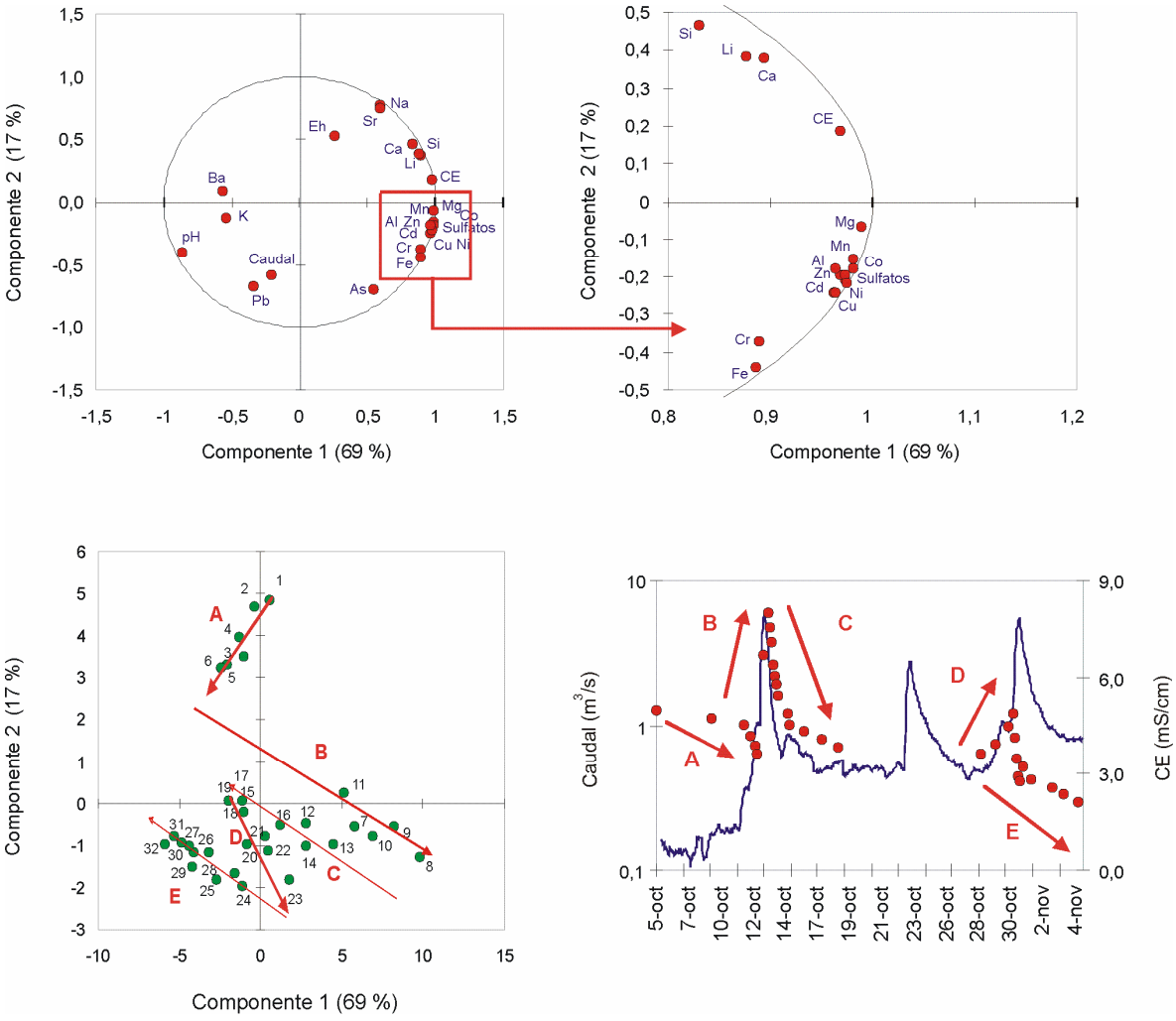


Figura IV.3.29. Resultados del ACP realizado sobre las muestras de las crecidas de octubre de 2005.

Para analizar las diferencias entre la primera y la tercera crecida se ha realizado un ACP de cada una (Fig. IV.3.30). El porcentaje de la varianza explicado por la componente 1 es bastante superior en la tercera crecida que en la primera (85 frente a 68), mientras que en esta última la componente 2 es mucho más importante (21 frente a 6%). En el primer evento se observa como el caudal se sitúa en la parte positiva de la componente 1, próximo al grupo de elementos que aumenta su concentración. El Pb también se sitúa próximo al grupo principal de elementos.

En el tercer evento, el caudal se sitúa en la parte positiva de la componente 2, junto con Ba y Pb que se sitúan muy próximos. Estos dos últimos elementos junto con K y pH se sitúan en la parte negativa de la componente 1, enfrentados al resto. Na y Sr siguen un comportamiento similar al grupo mayoritario y no se diferencian como en la primera crecida.

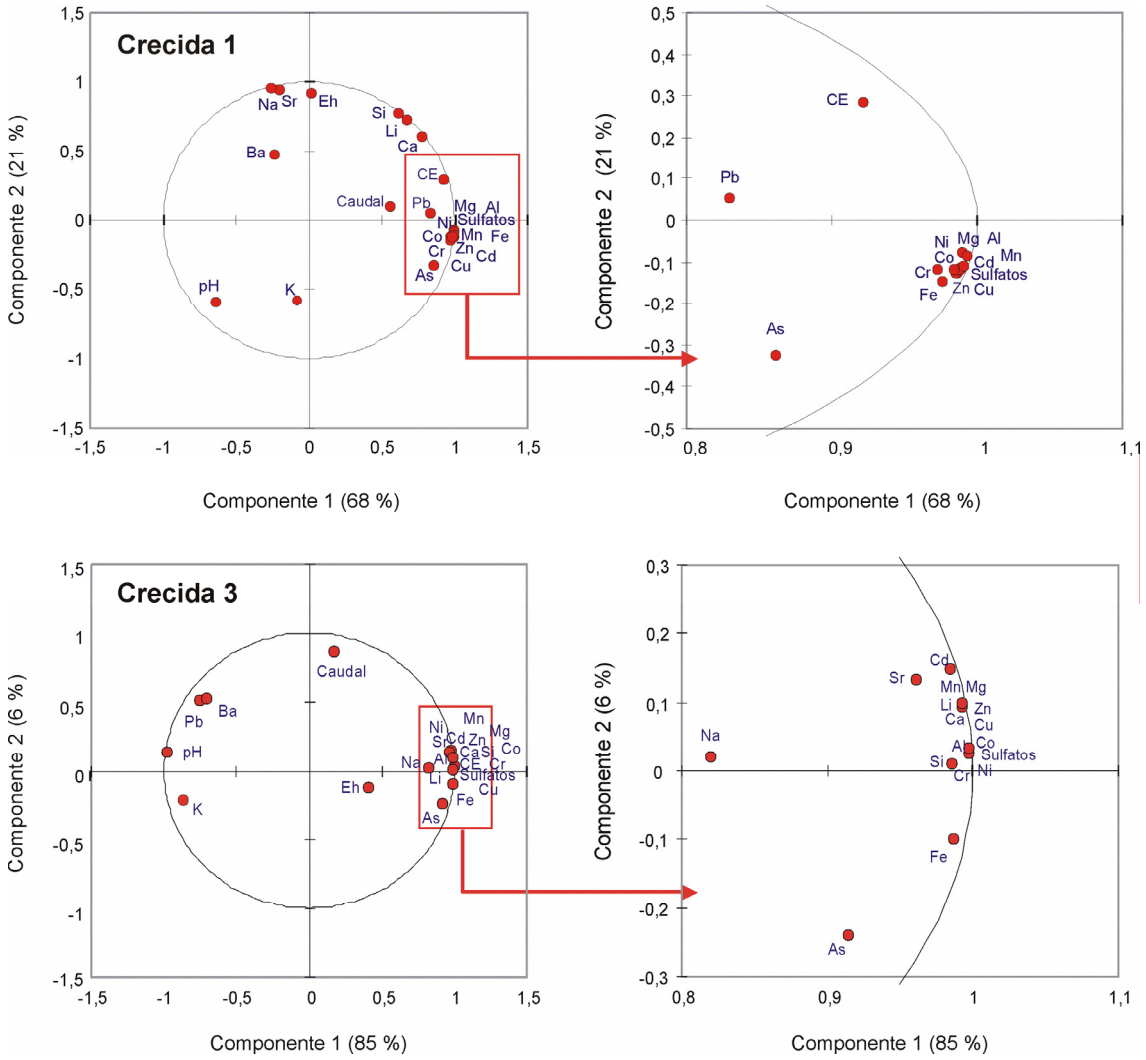


Figura IV.3.30. Resultados del ACP realizado independientemente sobre las muestras de la primera y tercera crecidas de octubre de 2005.

La figura IV.3.31 muestra la evolución de lo índices de saturación obtenidos mediante PHREEQC. Al inicio del evento las muestras se encuentran subsaturadas respecto a schwertmannita, jarosita-H y jarosita-Na, únicamente jarosita-K y jarosita microcristalina están sobresaturadas. Con la primera crecida, coincidiendo con el brusco aumento de la conductividad eléctrica, las muestras pasan a estar sobresaturadas respecto a schwertmannita y cercanas al equilibrio respecto a jarosita-H y jarosita-Na. Esta situación permanece casi invariable durante el resto del evento. Las muestras permanecieron subsaturadas respecto a anglesita y sobresaturadas respecto a plumbojarosita durante todo el periodo. En el caso de la barita y el cuarzo, los valores se mantuvieron cercanos al equilibrio.

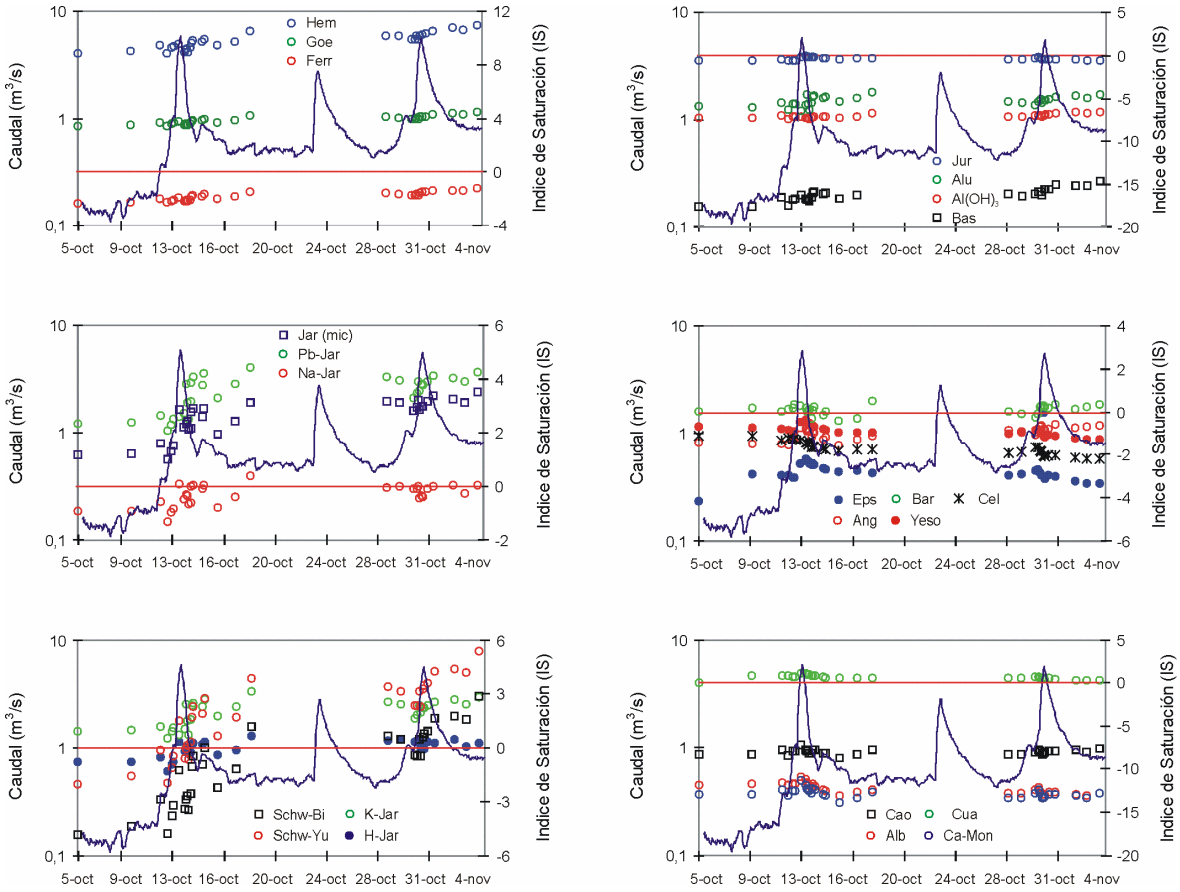


Figura IV.3.31. Evolución de los índices de saturación (IS) de las muestras analizadas en las crecidas de Octubre de 2005 (Ferr: ferrihidrita; Hem: hematites; Goe: goethita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw-Yu: schwertmannita, Bigham et al. (1996b); Schw-Yu: schwertmannita, Yu et al. (1999); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca-Mon: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Discusión

En la crecida de octubre de 2004 se identificó un brusco aumento de la concentración de elementos disueltos por procesos de disolución de sales evaporíticas formadas durante el verano, a partir del análisis de dos muestras tomadas antes y después del evento.

Durante octubre de 2005 se obtuvo una mayor información de este proceso. El registro en continuo y las muestras analizadas han permitido identificar un descenso inicial de la concentración de la mayoría de elementos. Este descenso probablemente es debido a la llegada de aguas no afectadas por AMD desde las zonas próximas al punto de muestreo.

Tras este descenso se produjo un brusco aumento de la concentración de elementos disueltos debido a la disolución de las sales evaporíticas. El tiempo transcurrido desde el inicio de las precipitaciones hasta que se produce el incremento de la concentración es de unos 5 días, por lo que parece que este aumento está ligado a la disolución de las sales en la zona minera, más que las precipitadas en el cauce en las proximidades del punto de muestreo.

En la tercera crecida también se observa el efecto de la llegada de aguas con distintas salinidades, de forma que se produce un repunte de la conductividad eléctrica y de la concentración de muchos elementos durante la curva de crecida.

Al igual que en la crecida de 2004, se observa como la relación Fe/SO_4 aumenta coincidiendo con el incremento de la salinidad del agua (Fig. IV.3.32), ascenso que continúa hasta el inicio de la tercera crecida. Como se ha comentado anteriormente, la relación Fe/SO_4 en las sales solubles depositadas en la cuenca del río Tinto es superior a la del agua del río. El descenso de la relación Fe/As se debe a que su valor es alto en las aguas del Tinto durante el estiaje por la retirada de As por procesos de adsorción y/o coprecipitación (Casiot et al., 2004; Sracek et al., 2004; Bednar et al., 2005; etc.) y muy bajo en las sales solubles evaporíticas (Hudson-Edwards et al., 1999). Una vez eliminadas estas sales después de la tercera crecida vuelve a aumentar la relación (Fig. IV.3.32).

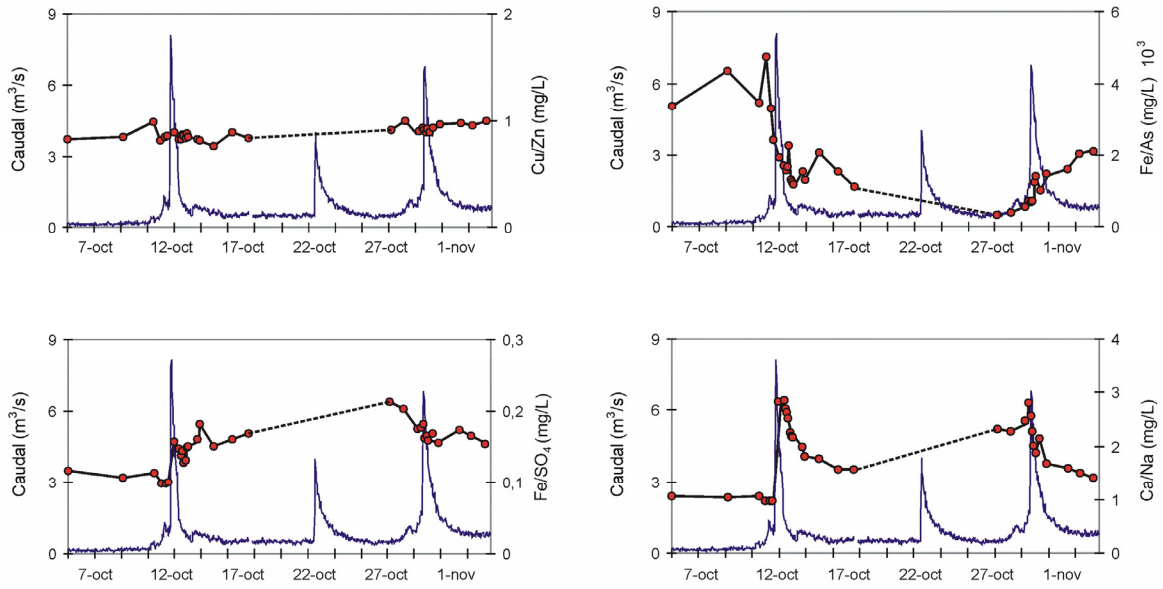


Figura IV.3.32. Evolución de las relaciones iónicas de algunos de los elementos analizados durante las crecidas de mayo de 2005.

También se repite en esta crecida el descenso en la concentración de Na y Sr con el inicio de las precipitaciones del otoño, debido a la escasa presencia de estos elementos en las sales solubles formadas en el verano y su alto contenido en las aguas durante el estiaje, provocado por la interacción de las aguas del río Tinto con los materiales del lecho. Se aprecia como la relación Ca/Na aumenta bruscamente durante la primera crecida. Durante la tercera crecida, una vez que sus concentraciones en el agua son más bajas y la mayoría de las sales evaporíticas ya han sido lavadas, tanto Na como Sr tienen un comportamiento similar a la mayoría de elementos (Fig IV.3.28), lo que queda reflejado en el ACP realizado a cada crecida (Fig. IV.3.30).

Entre el fin del primer evento y el inicio del tercer evento, no se producen cambios en la conductividad eléctrica del agua (Fig. IV.3.26). Sin embargo, se aprecia un aumento de la concentración de As, Pb (Fig. IV.3.27) y en menor medida Cr y Fe (Fig. IV.3.26), que parece progresivo.

As, Pb y Cr tienen una tendencia muy fuerte a ser adsorbidos y/o coprecipitados sobre los precipitados de Fe (Regenspurg y Peiffer, 2004; Acero et al., 2006; Sánchez-España et al., 2006b; etc.). Como se ha comentado la relación Fe/SO_4 aumenta durante este periodo, lo que parece indicar que se debe a la disolución de precipitados de Fe menos solubles. Otra explicación de este incremento sería una menor precipitación de Fe debido a la llegada de aguas ácidas menos evolucionadas (es decir con menor precipitación de Fe) desde las zonas mineras, y por tanto con menores procesos de adsorción y mayores concentraciones de As, Pb y Cr. No obstante, parece difícil explicar que la concentración del resto de elementos asociados a la oxidación de sulfuros (sulfatos, Zn, Cu, Cd, Co, etc.) apenas varíe o disminuya ligeramente.

Como en los casos anteriores, la concentración de Ba parece claramente controlada por la solubilidad de la barita. El Pb tiene un comportamiento algo diferente, su concentración alcanza sus valores máximos al final del periodo controlado, cuando las concentraciones de sulfatos son más bajas. Este hecho parece indicar también un control de la solubilidad por algún mineral que, junto a los procesos de adsorción superficial, pueden influir en la concentración de Pb.

El comportamiento del K nuevamente es algo anómalo, con una disminución de su concentración coincidiendo con los aumentos de la salinidad registrados en los eventos 1 y 3. Este hecho, y su asociación con Pb y Ba en los ACP, parecen poner de manifiesto algún tipo de control de solubilidad, que podría ser la precipitación de fases jarosíticas en las que el agua se encuentra sobresaturada (Fig. IV.3.31). También puede contribuir a este

comportamiento más complejo el lavado de K de los suelos por las aguas de escorrentía, ya citado.

3.1.4. Abril de 2006 (D)

Esta crecida fue provocada por unas lluvias de 25 mm, recogidas tras varias precipitaciones anteriores de menor entidad (Tabla IV.3.9 y Fig. IV.3.33). La aportación del río durante el periodo de estudio ascendió a 1,1 hm^3, aproximadamente un 9% del año hidrológico 2005/06.

El periodo controlado se inició el 21 de abril con unas precipitaciones de apenas 2 mm y no tuvieron ninguna repercusión en el río (Fig. IV.3.34). El 23 de abril las lluvias fueron más intensas (aproximadamente 19 mm) y provocaron un aumento en el caudal del río, con un máximo el día 24 de abril (7,5 m^3/s). Luego el caudal disminuyó progresivamente hasta 0,45 m^3/s el 28 de abril (Fig. IV.3.34).

Tabla IV.3.9. Precipitaciones en la cuenca, aportación del río Tinto durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2005/06. PE: periodo de estudio.

Periodo	Precip. (mm)	% PE	Aport. (hm^3)	% PE
Ultimos 2 meses (mar-abr)	177	14%	4,9	23%
Periodo de Estudio (PE) (21-30 abril)	25		1,1	
Año Hidrológico 2005/06	638	3,9%	12,6	8,8%

El aumento de caudal no se debió únicamente a las precipitaciones. Desde el 23 al 27 de abril el embalse del Corumbel liberó aproximadamente 1,3 hm^3 de agua (Tabla IV.3.10). La importancia de estos desembalses fue mayor los días 23 y 24 de octubre, con un caudal de 3,6 y 8,3 m^3/s, respectivamente, liberados a través del aliviadero de la presa. A partir del 25 de abril los desembalses disminuyeron progresivamente, sin embargo durante los días 26 y 27 se liberó un caudal de 0,65 m^3/s a través del fondo de la presa.

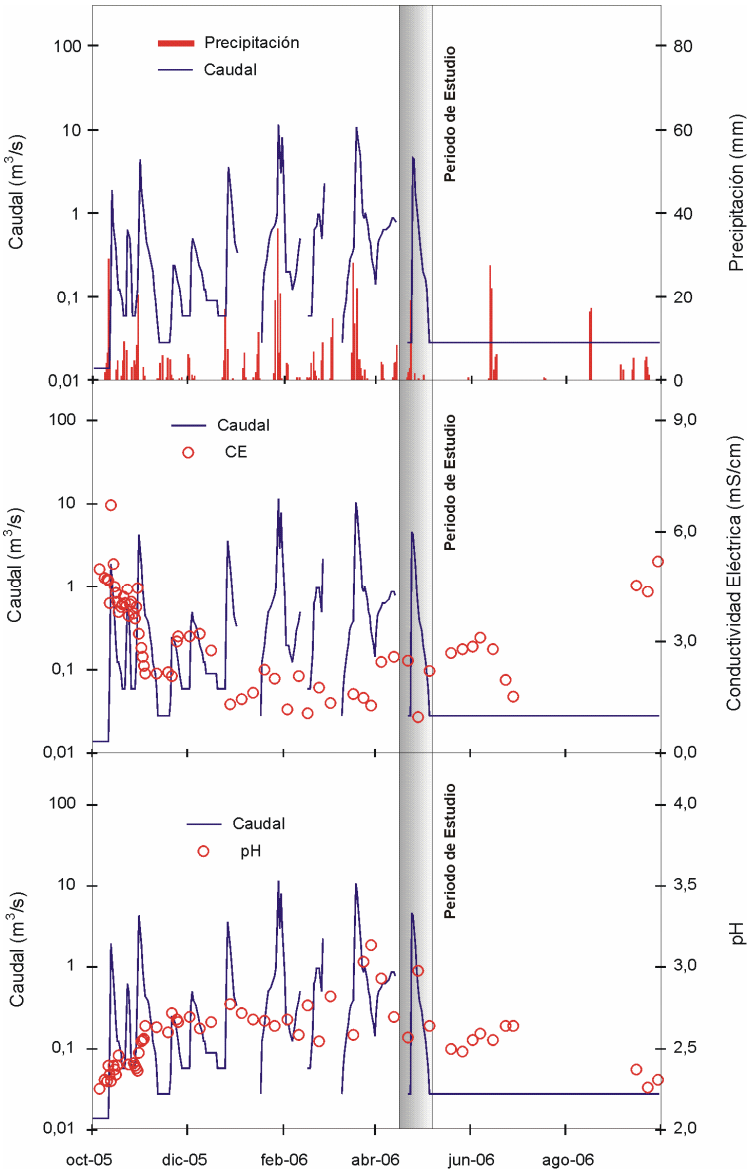


Figura IV.3.33. Evolución de las precipitaciones, caudal, pH y conductividad eléctrica durante el año hidrológico 2005/06, indicando el periodo de estudio.

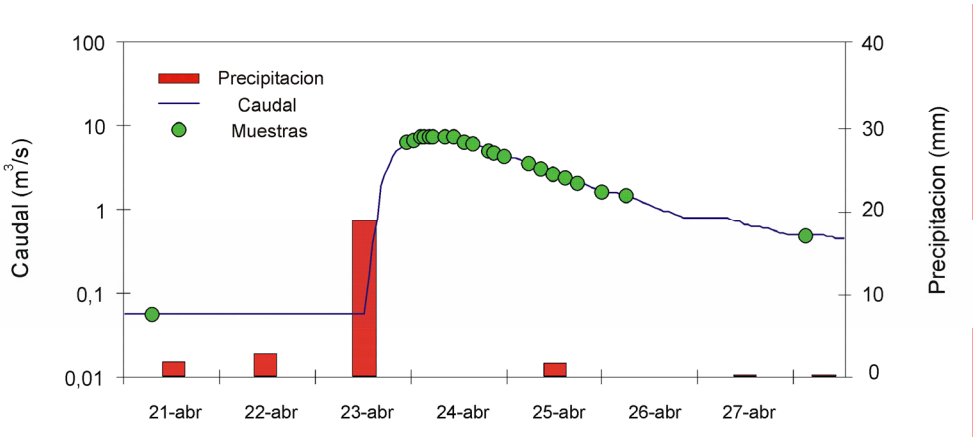


Figura IV.3.34. Evolución de las precipitaciones y del caudal del río Tinto durante la crecida de abril de 2006. Se indica la localización de las muestras analizadas.

Tabla IV.3.10. Resumen de los desembalses realizados desde el Corumbel en abril de 2006.

	Fondo		Aliviadero		Total	
	Aportación m^3	Caudal m^3/s	Aportación m^3	Caudal m^3/s	Aportación m^3	Caudal m^3/s
23-abr-06	-	-	313.528	3,63	313.528	3,63
24-abr-06	-	-	718.859	8,32	718.859	8,32
25-abr-06	-	-	115.027	1,33	115.027	1,33
26-abr-06	55.380	0,64	31.435	0,36	86.815	1,00
27-abr-06	56.700	0,66	8.211	0,10	64.911	0,75
Total	**112.080**		**1.187.060**		**1.299.140**	

El súbito aumento de caudal impidió la programación del automuestreador a tiempo, por lo que no se recogieron muestras durante la curva de crecida del hidrograma (Fig. IV.3.34). El control se inició la mañana del 24 de abril con una periodicidad de una hora en la toma de muestras. Dada la ausencia de variaciones en los parámetros físico-químicos, la tarde del día 25 de abril se modificó la frecuencia de recogida de muestra, pasando a ser de una muestra cada 3 horas. Se recogieron 36 muestras en total, de las cuales se seleccionaron 22 para analizarlas (Fig. IV.3.34). De igual modo, se seleccionaron 13 muestras para realizar un análisis de la muestra bruta (según lo expuesto en el apartado III.2.2), para estudiar los elementos transportados en la fase particulada.

La tabla IV.3.11 muestra un resumen de los resultados obtenidos de la concentración disuelta y total. No se muestran los datos de Be, Mo, Se, Sn, V y Tl dado que se encontraron por debajo del límite de detección en todas las muestras. Las concentraciones disueltas de otros, como As, fueron siempre inferiores al límite de detección. Los resultados analíticos se pueden consultar en la tabla A2.4 del Anexo. En relación a las avenidas anteriores destacan las bajas concentraciones de metales disueltos, por ejemplo el valor de la mediana para el Fe es de sólo 3,3 mg/L (Tabla IV.3.11).

En la figura IV.3.35 se puede apreciar la evolución del pH, la conductividad eléctrica y el potencial redox (Eh). Debido al aumento de caudal se observa un notable descenso de la conductividad eléctrica (de 2,50 a 0,34 mS/cm) y del potencial redox (de 570 a 350 mV) y un aumento de pH (de 2,57 a 4,38). Posteriormente, los valores de conductividad eléctrica y potencial redox aumentan progresivamente.

Tabla IV.3.11. Estadísticos básicos de los parámetros analizados durante la crecida de abril de 2006. CE: conductividad eléctrica, C.V: coeficiente de variación respecto a la media, n: número de datos por encima del límite de detección.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	C.V	Mínimo	Maximo	Perc. 25	Perc. 75
Caudal	m^3/s	22	4,7	5,0	2,6	55%	0,06	7,5	2,5	7,3
CE	mS/cm	22	0,85	0,73	0,49	57%	0,34	2,5	0,53	0,97
pH		22	3,3	3,2	0,42	13%	2,6	4,4	3,1	3,4
Eh	mV	36	483	483	53	11%	352	570	459	517
					Fase disuelta					
Al	Elementos Mayoritarios (mg/L)	22	24	17	19	79%	4,40	72	12	30
Ca		22	23	20	6,3	28%	18	40	18	26
Cu		22	3,7	3,0	3,7	101%	1,3	20	2,3	3,5
Fe		20	15	3,3	31	213%	<L.D	139	2,0	13
K		13	1,9	1,4	1,5	80%	<L.D	6,7	1,3	1,6
Mg		22	21	17	15	68%	10	73	13	24
Mn		22	3,0	1,4	3,1	103%	0,73	12	1,1	4,2
Na		21	14	13	2,8	20%	10	23	12	15
Sulfatos		22	355	249	265	75%	129	1248	215	384
Si		22	5,2	4,5	2,5	48%	2,2	12	3,7	6,3
Zn		22	3,8	3,2	3,4	89%	1,3	18	2,3	3,8
Ba	Elementos Minoritarios (µg/L)	22	118	122	41	35%	27	207	107	131
Cd		22	17	15	16	98%	5,4	87	10	16
Co		22	128	92	111	87%	38	530	68	139
Cr		4	8,5	7,1	5,4	64%	<L.D	16	5,1	10
Li		21	106	52	127	120%	17	486	27	120
Ni		22	68	40	63	92%	13	245	27	95
Pb		17	43	33	23	53%	<L.D	97	28	52
Sr		22	75	62	26	34%	50	150	60	89
Ti		17	4,4	4,4	0,57	13%	<L.D	6,3	4,2	4,5
					Total					
Al	Elementos Mayoritarios (mg/L)	13	42	41	25	60%	9,2	89	23	52
Ca		12	24	22	6,1	26%	18	40	20	26
Cu		13	4,5	4,1	1,7	38%	2,2	8,1	3,5	4,5
Fe		13	524	332	487	93%	3,9	1594	197	761
K		11	3,2	3,0	1,0	32%	1,7	5,3	2,5	3,8
Mg		13	22	17	9,3	43%	12	45	15	27
Mn		13	3,4	1,7	3,2	92%	1,0	12	1,3	5,1
Na		13	14	14	1,8	13%	12	18	13	15
Sulfatos		13	634	671	306	48%	188	1043	399	848
Si		13	15	17	8,5	57%	3,3	33	9,4	19
Zn		13	3,5	3,6	1,0	28%	2,3	6,0	3,0	3,9
As	Elementos Minoritarios (µg/L)	12	2726	2547	2032	75%	229	6949	1112	3899
Ba		13	1292	1374	723	56%	242	2957	816	1510
Cd		12	15	16	4,2	29%	6,9	24	13	16
Co		13	137	122	69	50%	63	315	90	175
Cr		10	60	60	42	70%	<L.D	152	29	72
Li		11	168	110	146	87%	41	514	59	243
Ni		13	88	57	64	73%	23	251	43	130
P		10	1,7	1,9	1,1	64%	<L.D	3,9	1,0	2,2
Pb		13	2675	2160	1923	72%	65	6335	1236	4239
Sr		13	97	97	36	37%	29	168	73	120
Ti		13	164	129	111	67%	5,3	359	85	240
V		11	85	107	55	65%	<L.D	169	36	118

El día 25 se produjo un ligero descenso de la conductividad eléctrica y un aumento de pH (Fig. IV.3.35). Por el contrario el día 26 se observa un brusco aumento en la conductividad eléctrica (valor máximo de 1,63 mS/cm) acompañado de un descenso del pH (hasta 2,91). El potencial redox muestra un aumento progresivo durante estos días. Finalmente, los valores de conductividad eléctrica y pH se estabilizan alrededor de 1 mS/cm y 3,0, respectivamente.

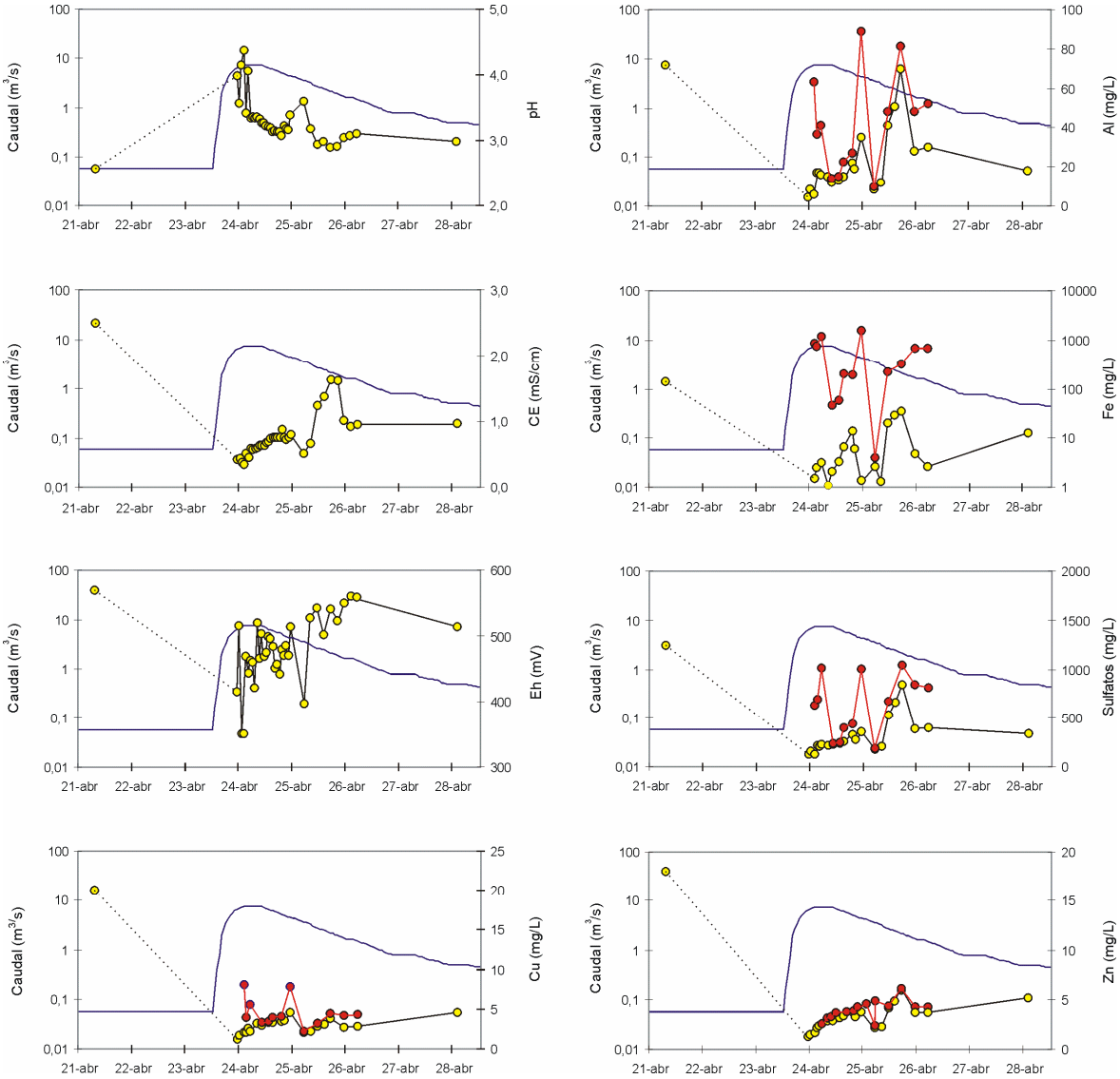


Figura IV.3.35. Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh) y la concentración de sulfatos, Fe, Al, Cu y Zn durante la crecida de abril de 2006 (círculos amarillos: concentración disuelta; círculos rojos: concentración total).

Casi todos los elementos analizados disminuyen su concentración disuelta durante la crecida, coincidiendo con el aumento de pH (Figs. IV.3.35 a IV.3.37). La figura IV.3.38 muestra el factor de disminución entre el pico de la crecida y el valor anterior a ésta, la línea roja

diferencia los elementos cuya concentración aumenta (Fd < 1). No se muestran los valores para As, Be, Cr, etc. al encontrarse por debajo del límite de detección.

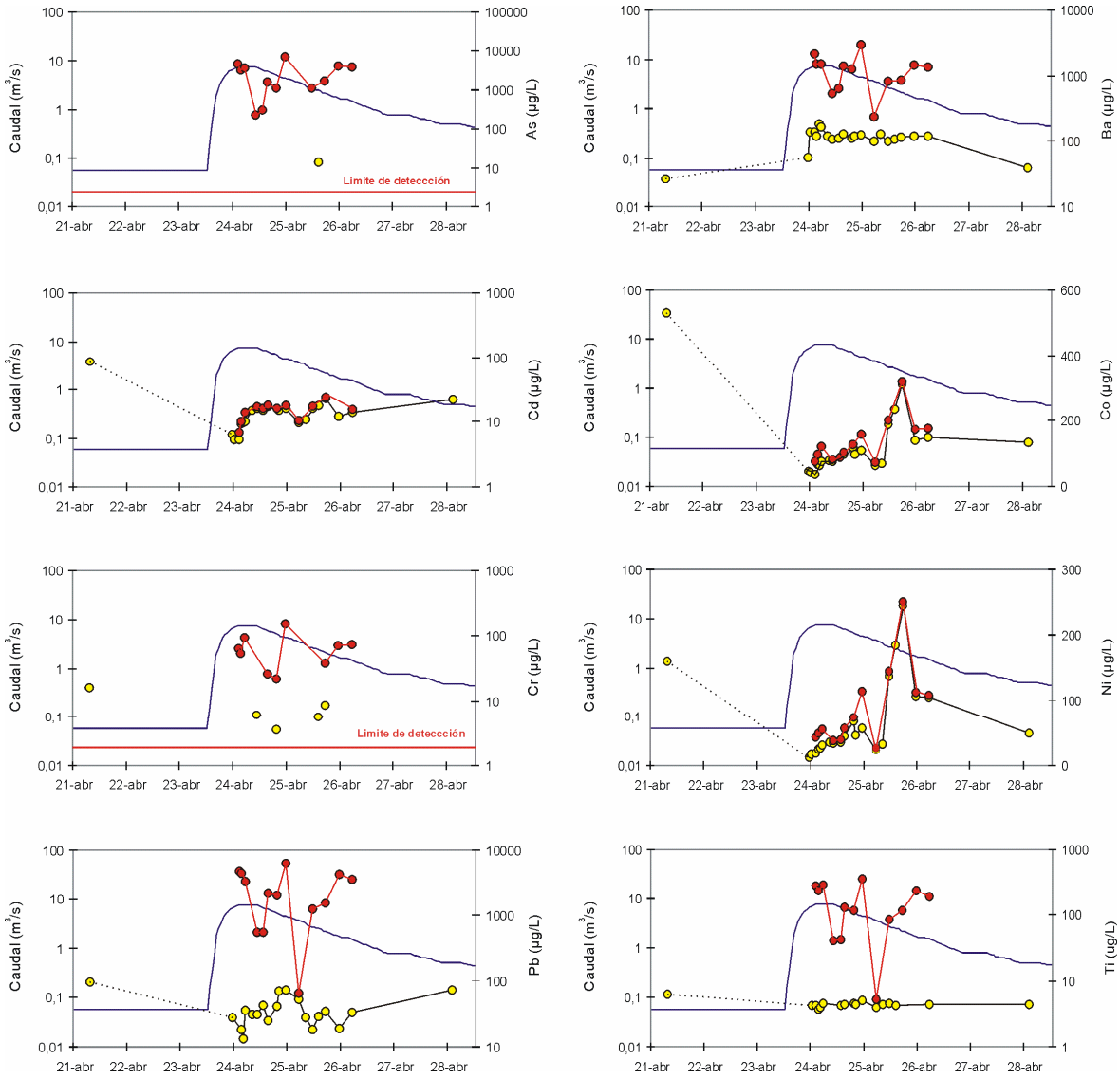


Figura IV.3.36. Evolución de la concentración total y en fase disuelta de algunos elementos minoritarios durante la crecida de abril de 2006 (círculos amarillos: concentración disuelta; círculos rojos: concentración total).

El Fe es el elemento que sufrió una mayor disminución (Fd = 695, de 139 a 0,2 mg/L). Co, Ni, Cd, Zn, Cu y Al descendieron entre 12 y 16 veces, mientras Mg, Mn y sulfatos lo hicieron entre 7 y 10 veces. Los elementos que sufrieron un menor descenso fueron Sr, Ca, Na, Pb y Si (entre 2 y 4 veces).

El Ba fue el único elemento cuya concentración aumentó con el caudal, al finalizar el evento su concentración fue similar a la registrada al inicio. Na y Pb tampoco siguen la tendencia

general. El Na disminuyó su concentración con el aumento de caudal (de 23 a 10 mg/L) recuperándose después progresivamente. De la misma forma que el resto de elementos, el Pb disminuyó su concentración con el aumento de caudal (de 97 a 13 µg/L), pero no registra el aumento de la concentración del día 26 (Fig. IV.3.36).

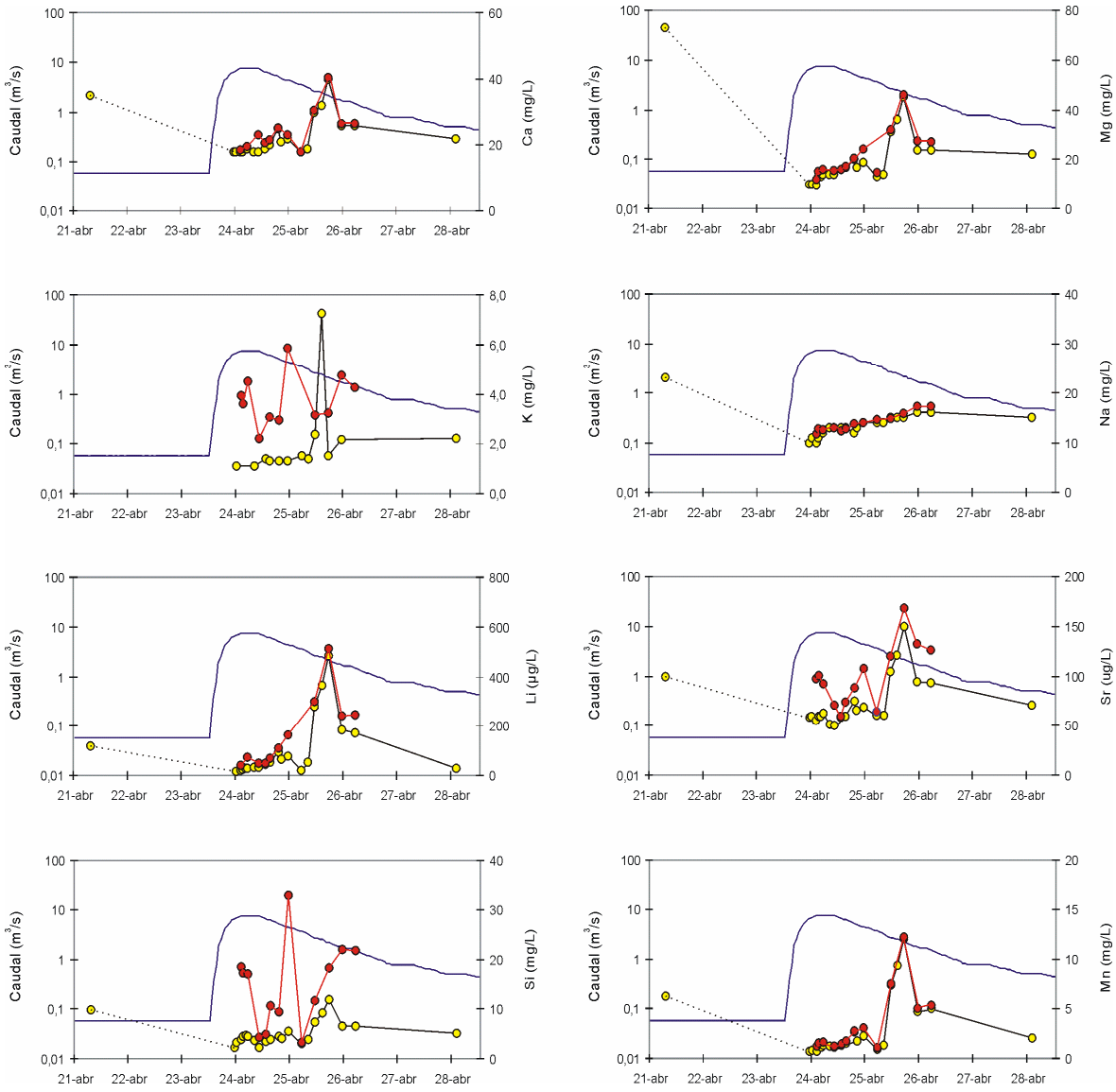


Figura IV.3.37. Evolución de la concentración total y en fase disuelta de algunos elementos no asociados a los sulfuros durante la crecida de abril de 2006 (círculos amarillos: concentración disuelta; círculos rojos: concentración total).

La tabla IV.3.12 muestra la distribución de los elementos entre las fases disuelta y particulada. As, Cr, Ba, Fe, Pb y Ti son transportados mayoritariamente en la fase particulada (<10% en la fase disuelta). Si, K, sulfatos y Al presentan una distribución intermedia entre ambas fases (36 a 66%). A continuación se encuentran Sr, Li, Ni, Cu y Mg (70-90%), mientras que Ca, Cd, Co, Na, Mn y Zn fueron transportados casi exclusivamente en la fase disuelta (>90%).

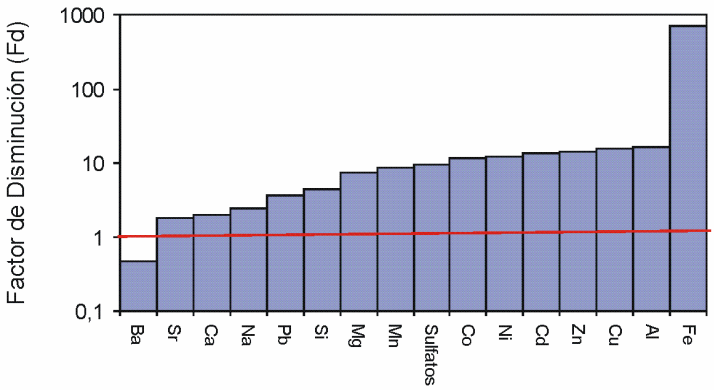


Figura IV.3.38. Factor de disminución de la concentración disuelta en la crecida de abril de 2006 (Fd: valor antes de la crecida partido por el valor del pico de la crecida).

Tabla IV.3.12. Proporción de la fase disuelta respecto de la total de los distintos elementos durante la crecida de abril de 2006 en el río Tinto (valores ordenados en función de la mediana)

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	C.V	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
As	< 10%	13	< 0,1%	< 0,1%			< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%
V		11	< 0,1%	< 0,1%			< 0,1%	7%	< 0,1%	< 0,1%
Cr		10	< 0,1%	< 0,1%			< 0,1%	22%	< 0,1%	< 0,1%
Pb		10	10%	1,8%	25%	240%	0,40%	80%	1,2%	4,9%
Ti		10	10%	2,9%	22%	213%	1,4%	74%	1,5%	5,0%
Fe		13	8%	3,3%	18%	214%	0,09%	66%	0,33%	7,1%
Ba		13	13%	9,2%	9,5%	71%	6,2%	42%	8,4%	14%
Si	30-50%	13	44%	36%	23%	52%	17%	94%	27%	62%
K	50-70%	6	49%	54%	16%	32%	25%	70%	42%	56%
Sulfatos		13	61%	65%	28%	46%	21%	97%	36%	81%
Al		13	64%	66%	25%	39%	10%	93%	46%	85%
Sr	70-90%	13	86%	74%	40%	47%	57%	99%	68%	88%
Li		11	72%	77%	20%	28%	37%	95%	56%	88%
Ni		13	77%	80%	20%	26%	42%	99%	56%	94%
Cu		13	72%	85%	23%	32%	26%	99%	59%	87%
Mg		13	91%	88%	7,2%	7,9%	79%	100%	87%	97%
Co	> 90%	13	84%	92%	16%	19%	51%	102%	71%	93%
Cd		12	95%	92%	12%	13%	74%	101%	91%	99%
Mn		13	90%	93%	12%	13%	63%	103%	82%	100%
Zn		13	91%	94%	7,3%	8,0%	74%	100%	87%	96%
Na		13	94%	94%	6,3%	6,7%	83%	103%	91%	98%
Ca		12	96%	99%	6,6%	6,8%	78%	101%	95%	100%

Se ha realizado un análisis de componentes principales (ACP) a las muestras, en el cual no se incluyeron algunos elementos (As, Be, K, Mo, Se, Sn, V) al situarse por debajo del límite de detección en algunas muestras.

En el ACP de la fase disuelta la primera componente explica la mayor parte de la varianza (72%) y se debe a la mineralización del agua (Fig. IV.3.39). La mayoría de los elementos se localizan en la parte positiva de este componente mientras que en la parte negativa se sitúan pH, caudal y, con menor importancia, Ba. La segunda componente explica únicamente el 8% de la varianza, situándose en la parte positiva Pb, Cu, Ti y Cd, mientras que en la parte negativa tienen un mayor peso Ba y Si. Elementos como Al, Li, Ca, Mn y Sr, que no forman parte de los sulfuros, también se sitúan en la parte negativa de la componente 2.

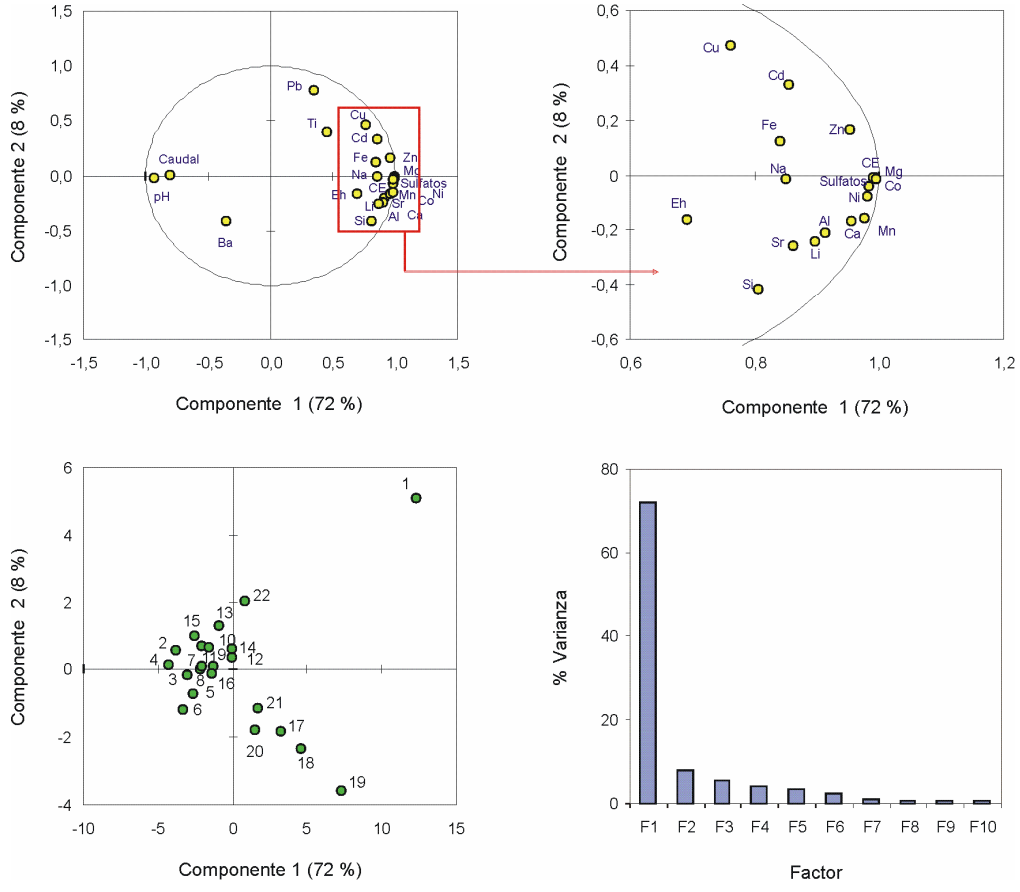


Figura IV.3.39. Resultados del ACP realizado a la fase disuelta.

En el ACP de las muestras (parte inferior izquierda de la Fig. IV.3.39) se aprecia como con el aumento de caudal del río se produce un descenso en la concentración de elementos, salvo el Ba (Fig IV.3.40, muestras 1 a 2). Durante la curva de decrecida se produce una ligera recuperación de la salinidad (muestras 2 a 16), aunque sin una tendencia clara. Las muestras

17 a 21 muestran un repunte en los valores de concentración de la mayoría de los elementos, pero sobretodo Si, Sr, Li, Al, Ca y Mn.

Respecto a los índices de saturación, antes de la crecida el agua se encontraba sobresaturada respecto a schwertmannita y plumbojarosita y cercana al equilibrio respecto a jarosita-H (Fig. IV.3.40). Con el aumento de caudal y la elevación del pH descendieron los índices de saturación de los minerales jarosíticos, manteniéndose la sobresaturación respecto a schwertmannita. Durante la curva de decrecida los valores del índice de saturación de estas fases aumentaron progresivamente, hasta volver a condiciones similares a las iniciales. Los índices de saturación de barita, jurbanita y cuarzo se mantuvieron próximos al equilibrio durante todo el periodo.

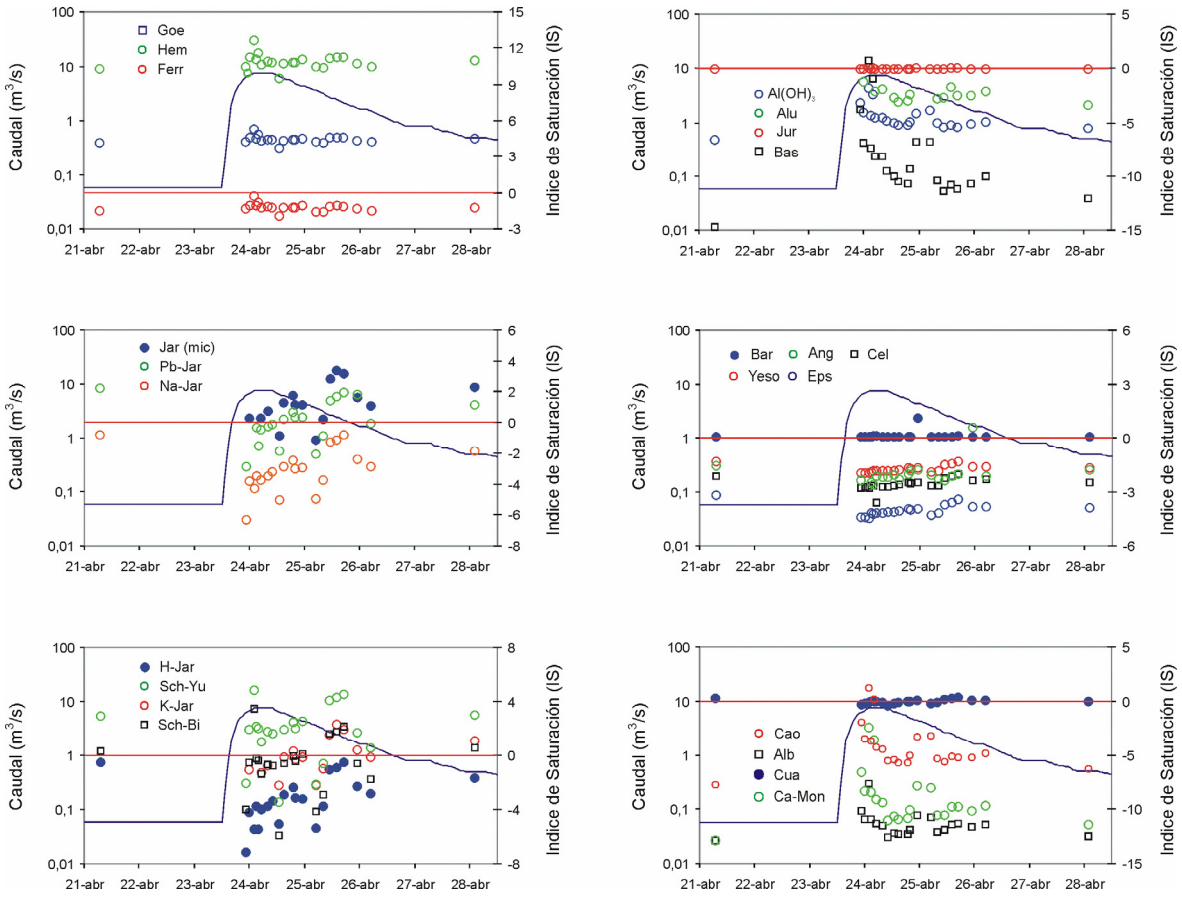


Figura IV.3.40. Evolución del estado de saturación de las aguas del río Tinto respecto a diferentes fases minerales durante la avenida de abril de 2006. (Ferr: ferrihidrita; Hem: hematites; Goe: goethita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw-Yu: schwertmannita, Bigham et al. (1996b); Schw-Yu: schwertmannita, Yu et al. (1999); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca-Mon: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Discusión

Es destacable que en esta avenida, con un caudal máximo de 7,5 m^3/s, se alcancen concentraciones inferiores que durante las de octubre de 2004, cuando se alcanzaron valores de caudal superiores a 100 m^3/s. Ello se debe a que esta crecida muestra una gran influencia del desembalse de 1,3 hm^3 desde la presa del Corumbel, que no está afectado por AMD y, por tanto, posee muy bajas concentraciones de metales tóxicos.

De esta forma, durante el día 24 de abril, el desembalse medio hacia el río fue de 8,3 m^3/s, superior al caudal medio diario transportado por el Tinto en el punto de control (Fig. IV.3.34). Pese a ello el valor del pH no ascendió por encima de 4,4, debido a la capacidad de de tamponar el pH por las elevadas concentraciones de Fe en el agua del río Tinto, como denota la fuerte disminución de este elemento durante la crecida.

La figura IV.3.41 muestra algunas relaciones iónicas durante este evento. Las relaciones Fe/Mn y Fe/SO_4 disminuyen drásticamente con el aumento de caudal, debido a la precipitación de fases minerales de Fe. El descenso en la relación Al/SO_4 no es tan evidente y muy similar a la experimentada por la relación Zn/SO_4, lo que indicaría que el Al no parece tener un papel relevante en el tamponamiento del pH, como si lo sugiere para Fe en la evolución de las relaciones Fe/Mn y Fe/SO_4.

Durante la curva de decrecida se observa una recuperación progresiva de la concentración de elementos que es interrumpida por un nuevo descenso el día 25. Durante ese día se produjeron unas ligeras precipitaciones (Fig. IV.3.34), pero el caudal del río no mostró ningún ascenso, por lo que no existe una explicación coherente para este hecho.

El día 26 de abril se produce un brusco aumento de la concentración disuelta y, en menor medida de la concentración total, de la mayoría de los elementos, siendo especialmente importante para Al, Co, Ni, Mn, Li y Sr (Figs. IV.3.35 a IV.3.37). En el ACP realizado se observa muy claramente este enriquecimiento (muestras 17 a 21, Fig. IV.3.39). Este incremento parece estar relacionado con el desembalse desde el desagüe de fondo de la presa del Corumbel, que comenzó el día 26 de abril.

La apertura del desagüe de fondo es utilizada habitualmente para eliminar los sedimentos que se acumulan en los embalses. Esto provocaría un aumento muy importante de partículas en suspensión de tamaño de grano pequeño, fundamentalmente arcillas. Debido a la acidez del río Tinto estas partículas pueden sufrir una rápida disolución que provocaría el aumento de concentración de Al, Li, Sr, etc.

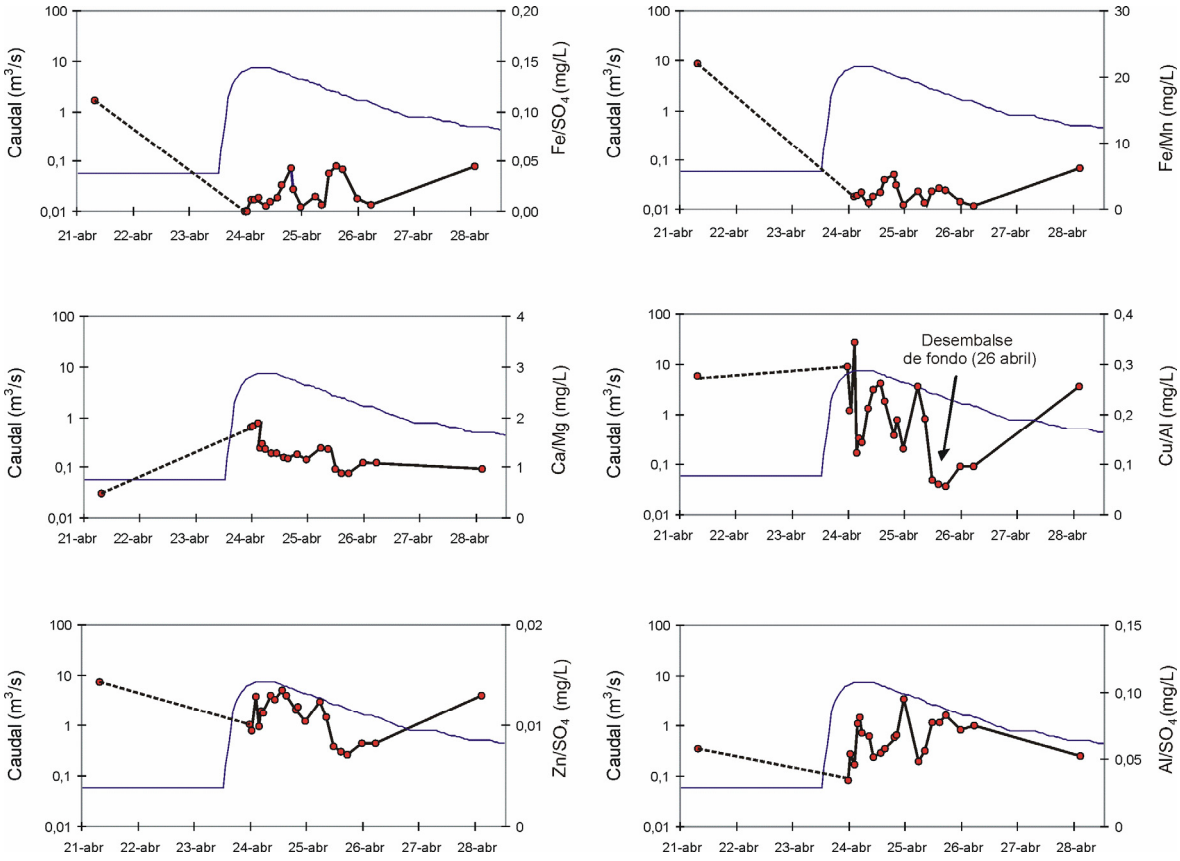


Figura IV.3.41. Evolución de las relaciones iónicas de algunos los elementos analizados durante las crecidas de abril de 2006.

Galán et al. (1999) estudió el ataque ácido de las aguas del río Tinto sobre muestras representativas de filosilicatos, demostrando la capacidad de sus aguas para disolver estos minerales, como demuestra la total disolución de esmectita y la alteración estructural de clorita dentro de los primeros 30 minutos de interacción agua-mineral. La interacción de los aguas del río Tinto con estos minerales provocó la liberación de Al, Mg y Si a las aguas. Al igual que la esmectita, la calcita contenida en el material en contacto con las aguas del río Tinto también se disolvió totalmente en los primeros 30 minutos del experimento llevado a cabo por Galán et al. (1999), liberando Ca y aumentando el pH de las aguas.

La disolución de estas partículas también hace que asciendan las concentraciones de Fe, Cu, Ni, etc., aunque en menor medida que la de los elementos anteriores, pues están en cantidades accesorias en estos minerales. Así, la figura IV.3.41 muestra como durante el desembalse desde el fondo del Corumbel registrado el día 26 de abril, la relación Cu/Al disminuye bruscamente.

Por otra parte, la concentración de Si en la fase disuelta no aumentó de la misma forma que el resto de elementos, debido probablemente a que su solubilidad está limitada por la precipitación de sílice en el agua del río Tinto.

En la figura IV.3.42 se comprueba que la relación Ca/Mg de las muestras tomadas durante esta crecida podría justificarse por la mezcla de aguas de los lixiviados de los Túneles 11 y 16 y del embalse del Corumbel. La relación Fe versus Fe/SO_4 muestra el efecto de la precipitación debido al tamponamiento del pH por el Fe, de modo que las muestras se sitúan por debajo de la línea teórica de mezcla.

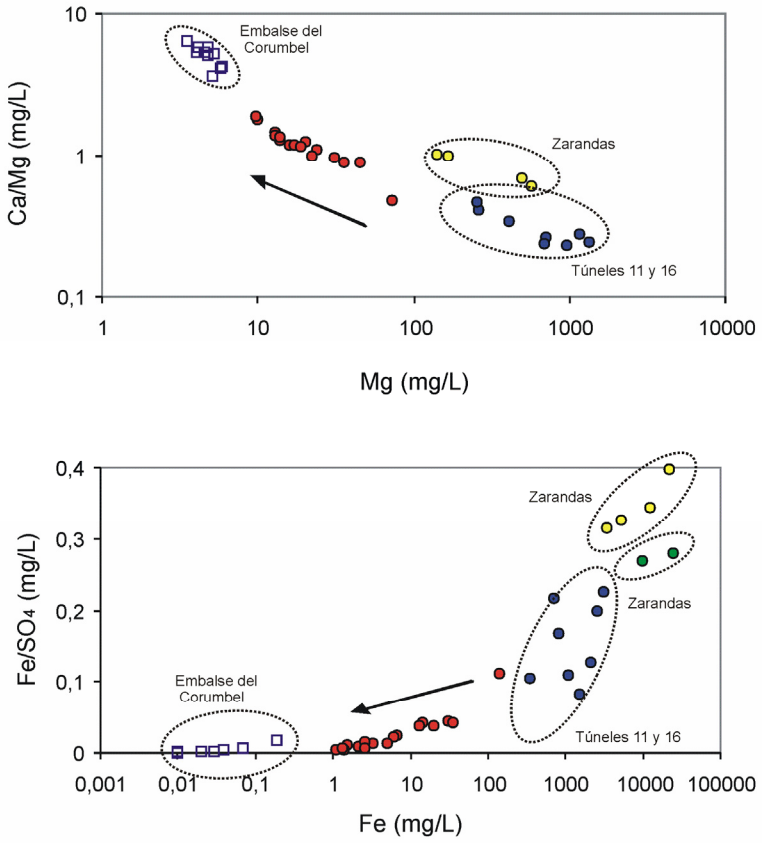


Figura IV.3.42. Influencia de las diferentes fuentes sobre la relación Fe/SO_4 y Ca/Mg en las aguas del río Tinto durante las crecidas de abril de 2006. Las muestras tomadas durante este evento son representadas por círculos rojos.

3.1.5. Octubre de 2006 (E)

A diferencia del verano de los años 2004 y 2005, en el verano de 2006 se registraron unas precipitaciones medias de 126 mm (Fig. IV.3.43), anormalmente elevadas para esta época. Las precipitaciones registradas durante el periodo analizado fueron 131 mm, el 19% del total del año hidrológico (Tabla IV.3.13).

Tabla IV.3.13. Precipitaciones en la cuenca, aportación del río Tinto durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2006/07.

Periodo	Precip. (mm)	% PE	Aport. (hm^3)	% PE
Ultimos 4 meses	126	-	4,9	-
Periodo de Estudio (PE) 16-30 octubre	131		1,1	
Año Hidrológico 2006/07	688	19%	12,6	8,8%

Durante agosto de 2006 se interrumpió el muestreo en la Estación de Gadea, sin embargo durante el muestreo sistemático llevado a cabo en la Estación de Niebla (12 km aguas abajo) se observó un brusco aumento de la conductividad eléctrica del agua, desde un valor de 2,33 mS/cm el 8 de agosto hasta 5,70 mS/cm a final de mes. Estos valores se mantuvieron relativamente constantes hasta el inicio del evento (17 de octubre).

Durante esta avenida se instaló un data-logger para el registro en continuo del nivel, la conductividad eléctrica y temperatura del agua. La frecuencia de la toma de muestra se estableció en 4 horas. Se recogieron un total de 80 muestras de las cuales se seleccionaron, en función de la conductividad eléctrica, 31 para el análisis químico de la fase disuelta. En 27 de éstas se realizó el análisis de la concentración total (ver apartado III.2.2).

El periodo controlado se inició con las precipitaciones registradas los días 16 y 17 de octubre (8 y 20 mm, Fig. IV.3.44) que provocaron un incremento del caudal del río Tinto desde valores inferiores a 0,1 m^3/s hasta un máximo de 1,2 m^3/s el día 19 de octubre. Nuevas lluvias entre los días 19 y 20 (10 y 9 mm, respectivamente) provocaron una crecida de similar magnitud que la anterior (1,32 m^3/s el día 21 de octubre). Las precipitaciones continuaron durante los días 21, 22 y 23 de octubre (aproximadamente 26 mm) y provocaron un nuevo aumento de caudal, de mayor magnitud (6,5 m^3/s el 23 de octubre). Por último, las precipitaciones entre el 24 y 25 de octubre (12 y 24 mm) produjeron otra crecida (7,5 m^3/s) el día 25 de octubre. A

partir de ahí, el caudal del río disminuyó progresivamente hasta valores similares a los del inicio del evento (Fig. IV.3.44).

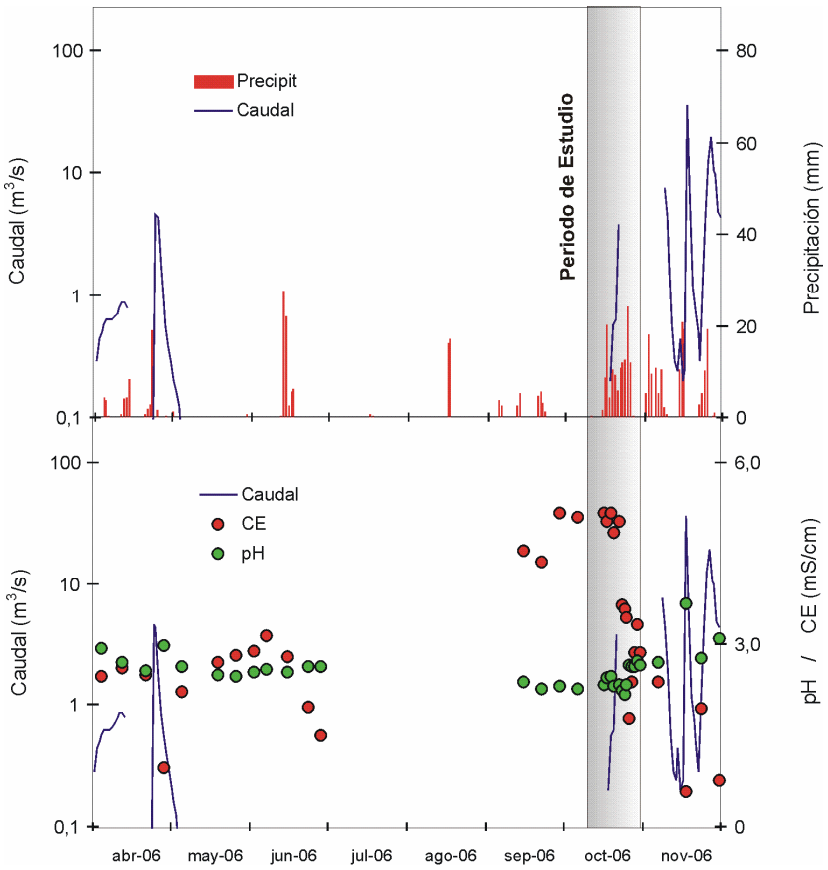


Figura IV.3.43. Evolución de las precipitaciones, caudal, pH y conductividad eléctrica en el río Tinto en la estación de Gadea desde abril a noviembre de 2006.

En la tabla IV.3.14 se representan los principales parámetros estadísticos de las variables analizadas. Los resultados de los análisis así como de los parámetros analizados en el campo se pueden consultar en la tabla A2.5 del Anexo. El pH exhibió valores comprendidos entre 2,2 y 2,7, la conductividad eléctrica entre 1,8 y 5,2 mS/cm y se registraron elevadas concentraciones disueltas de sulfatos (rango: 855-6603 mg/L) y metales tóxicos (36 a 225 mg/L de Al, 76 a 746 mg/L de Fe, etc). Estos valores son similares a los de las crecidas de octubre de 2005 y superiores a los de octubre de 2004 (que registró mayores caudales). La concentración total (fase disuelta más particulada) de elementos como Fe, As, Ba, Cr, K, Pb, Si y V, fue notable durante todo el periodo.

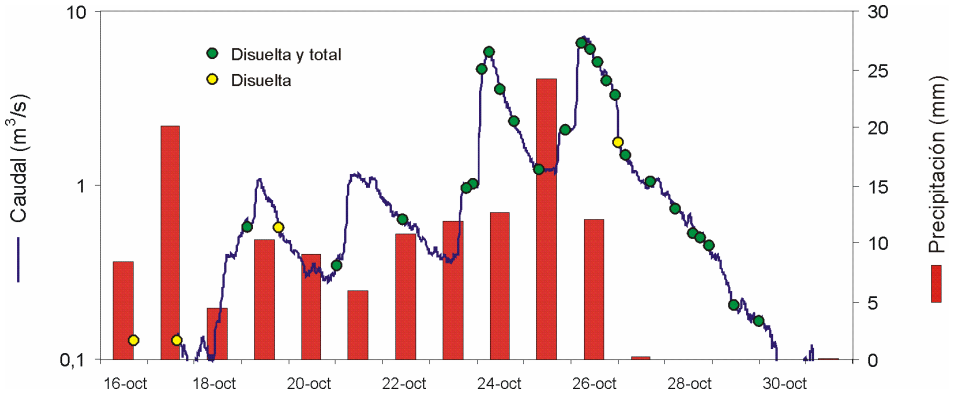


Figura IV.3.44. Evolución de las precipitaciones y del caudal del río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006. Se indica la localización de las muestras analizadas.

En las figuras IV.3.45 a IV.3.47 se representa la evolución de diferentes parámetros y de la concentración en fase disuelta y total. Los valores de conductividad eléctrica manual obtenidos (círculos verdes; Fig. IV.3.45) fueron similares a los registrados por el sensor de conductividad, aunque se observaron algunas diferencias coincidiendo con la punta del hidrograma del día 25 y su decrecida.

La conductividad eléctrica se mantuvo relativamente constante durante las dos primeras crecidas, de menor entidad, aunque los datos del sensor en continuo permiten observar unos ligeros repuntes tras cada pico de caudal. Con el aumento de caudal de la tercera crecida se produjo un descenso progresivo de la conductividad eléctrica (de 5,3 a 3,2 mS/cm); tras un pequeño repunte (Fig. IV.3.45) continúa disminuyendo hasta 2,1 mS/cm. En la cuarta crecida se produjo un nuevo repunte de la conductividad eléctrica seguido de un descenso hasta el valor mínimo observado (1,8 mS/cm). A partir de este momento, se produjo su recuperación progresiva, coincidiendo con la curva de decrecida del hidrograma (Fig. IV.3.45).

Los valores de pH se mantuvieron con ligeras variaciones durante las dos primeras crecidas. En la tercera se registraron los valores mínimos y a partir de este momento se produjo una recuperación hasta el final del evento, especialmente importante durante la cuarta crecida.

Tabla IV.3.14. Estadísticos básicos de los parámetros analizados en las crecidas del río Tinto en octubre de 2006. CE: conductividad eléctrica, CV: coeficiente de variación respecto a la media, n: número de datos por encima del límite de detección.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	C.V	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
Caudal	m^3/s	31	1,8	0,92	2,1	113%	0,05	7,0	0,48	2,7
CE	mS/cm	31	3,2	2,9	1,0	32%	1,8	5,2	2,4	3,9
pH		31	2,5	2,5	0,17	7%	2,2	2,7	2,3	2,6
Eh	mV	31	684	664	57	8%	610	833	646	718
Turbidez	NFU	28	1789	1125	2873	161%	5,7	12875	272	1738
					Fase Disuelta					
Al	Elementos Mayoritarios (mg/L	31	116	116	58	50%	36	225	64	160
Ca		31	55	47	26	47%	22	104	32	74
Cu		31	28	27	14	51%	9,2	63	17	35
Fe		31	327	252	221	68%	76	746	148	468
K		30	1,6	1,7	0,39	25%	<L.D	2,3	1,4	1,8
Mg		29	99	93	49	50%	31	205	57	133
Mn		28	12	12	7,3	61%	3,0	24	4,9	18
Na		31	24	20	10	43%	13	48	18	29
Sulfatos		31	2946	2601	1665	57%	855	6603	1533	4110
Si		29	17	14	8,2	49%	6,4	33	11	26
Zn		30	25	21	14	56%	8,9	63	16	29
As	Elementos Minoritarios (µg/L)	28	578	293	593	103%	28	1719	102	1136
Ba		31	29	27	6,3	22%	18	47	25	31
Be		29	8,3	7,6	3,3	40%	<L.D	16	5,7	9,7
Cd		31	129	123	72	56%	36	300	69	152
Co		29	871	828	472	54%	261	1979	499	1104
Cr		25	40	33	23	58%	<L.D	82	19	61
Li		30	520	407	393	76%	69	1512	213	642
Ni		28	292	236	188	64%	64	602	130	486
Pb		30	449	298	316	70%	90	1234	210	695
Sr		31	136	121	68	50%	62	280	81	159
Ti		25	12	7,1	9,4	81%	<L.D	29	4,3	20
V		12	7,7	5,3	7,3	94%	<L.D	29	3,5	10
					Total					
Al	Elementos Mayoritarios (mg/L)	27	112	121	52	46%	42	226	68	157
Ca		27	50	44	22	45%	26	100	31	71
Cu		27	26	26	13	51%	10	59	17	33
Fe		27	512	397	330	65%	222	1431	302	641
K		27	3,0	2,9	1,1	38%	1,0	5,9	2,1	3,5
Mg		27	89	88	44	49%	39	208	60	112
Mn		24	10	8,8	5,8	60%	3,2	23	4,9	11
Sulfatos		24	2331	2055	1072,7	46%	961	4888	1426	3002
Na		27	21	20	8,1	38%	13	46	18	26
Si		27	19	18	6,6	35%	11	31	14	26
Zn		26	22	22	9,3	42%	10	46	16	28
As	Elementos Minoritarios (µg/L)	25	3453	2006	4278	124%	573	16372	1447	2691
Ba		27	428	428	274	64%	34	922	145	580
Be		26	8,1	7,4	2,9	35%	<L.D	14	6,0	11
Cd		23	108	96	49	46%	47	240	74	130
Co		24	753	758	333	44%	300	1513	493	930
Cr		26	47	40	20	42%	25	92	32	60
Li		27	544	472	402	74%	140	1635	235	698
Ni		23	260	185	164	63%	84	592	131	305
Pb		25	2468	2299	1513	61%	407	5632	1035	3439
Sr		26	125	126	52	41%	80	276	89	142
Ti		27	112	93	97	87%	22	447	50	106
V		26	58	33	74	127%	<L.D	286	18	44

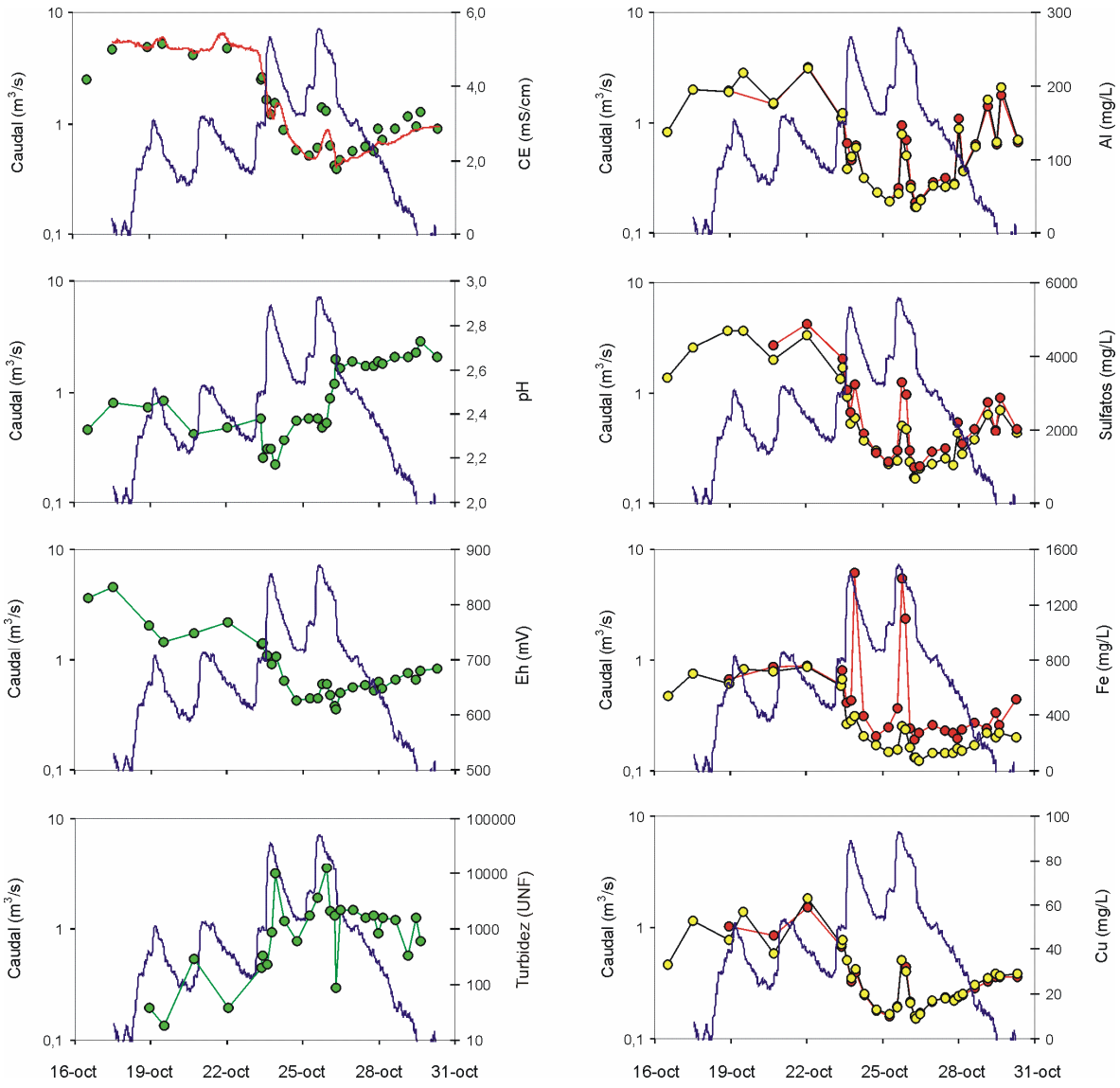


Figura IV.3.45. Evolución de los valores de pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh), turbidez y concentración de Al, Fe, sulfatos y Cu durante las crecidas de octubre de 2006 en el río Tinto (círculo amarillo: concentración disuelta; círculo rojo: concentración total). Los valores de conductividad eléctrica tomados manualmente se representan por círculos verdes y los obtenidos mediante el data-logger por una línea roja.

Los valores de potencial redox (Eh) oscilaron entre los 760 y 810 mV durante las dos primeras crecidas. A partir de ese momento se produjo un descenso hasta valores próximos a 625 mV al final de la tercera crecida, seguido de un aumento progresivo (Fig. IV.3.45). La turbidez del agua era baja al inicio del evento (18 UNF) pero con el aumento de caudal ascendió fuertemente, alcanzando su máximo durante las puntas del hidrograma (9875 y 12875 UNF, respectivamente).

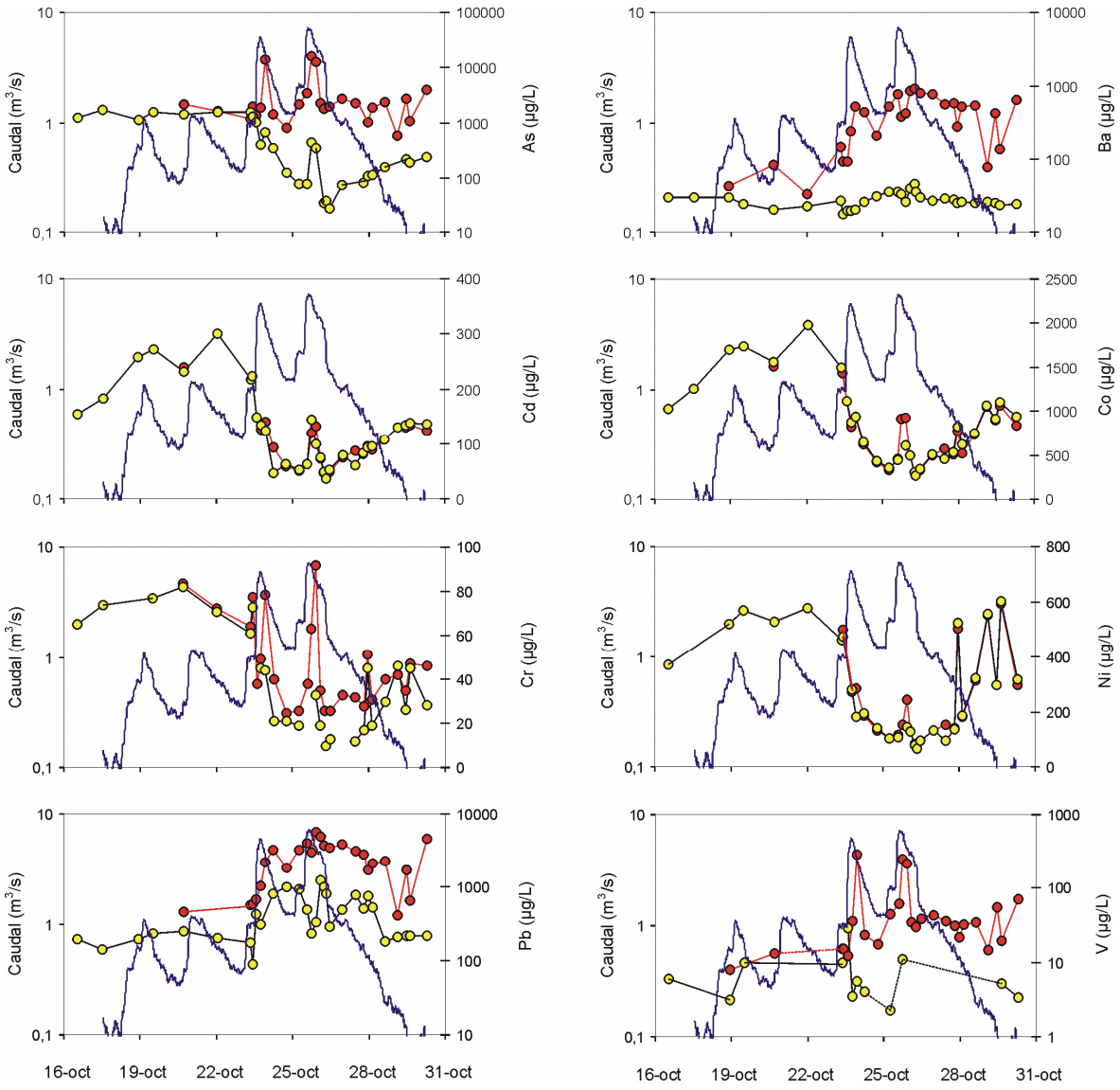


Figura IV.3.46. Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios durante las crecidas de octubre de 2006 en el río Tinto (circulo amarillo: concentración disuelta; círculo rojo: concentración total).

Durante las dos primeras crecidas, pese a la conductividad eléctrica apenas varió, la concentración disuelta de algunos elementos, como Al, sulfatos, Cd, Co, Mn y Mn, sufrió ligeras oscilaciones. Estas variaciones no fueron tan notorias para Fe, As, Ca, Pb, etc. Por otro lado, la concentración de Ca, Na, Si y Sr disminuyó durante este periodo (Fig. IV.3.47).

A partir de la tercera crecida se produjo un descenso generalizado en la concentración disuelta de la mayoría de los elementos, tan sólo Ba, Pb, K y V no siguieron esta tendencia. Unas 4 horas después de registrarse el pico del hidrograma se produjo un repunte en la concentración de la mayoría de los elementos, observado también en la conductividad

eléctrica (Fig. IV.3.45). Posteriormente, la concentración siguió disminuyendo hasta la última avenida.

Durante la última crecida se produce un incremento de la concentración de la mayoría de los elementos (al igual que la conductividad), que alcanza su máximo unas 6 horas después del pico de caudal. Luego disminuye bruscamente, para aumentar de nuevo progresivamente durante la curva de decrecida hasta el final del evento. La concentración de algunos elementos (especialmente Al, Cr, Ni, Ca, Li, Sr, Mn y Si) muestra oscilaciones en este periodo.

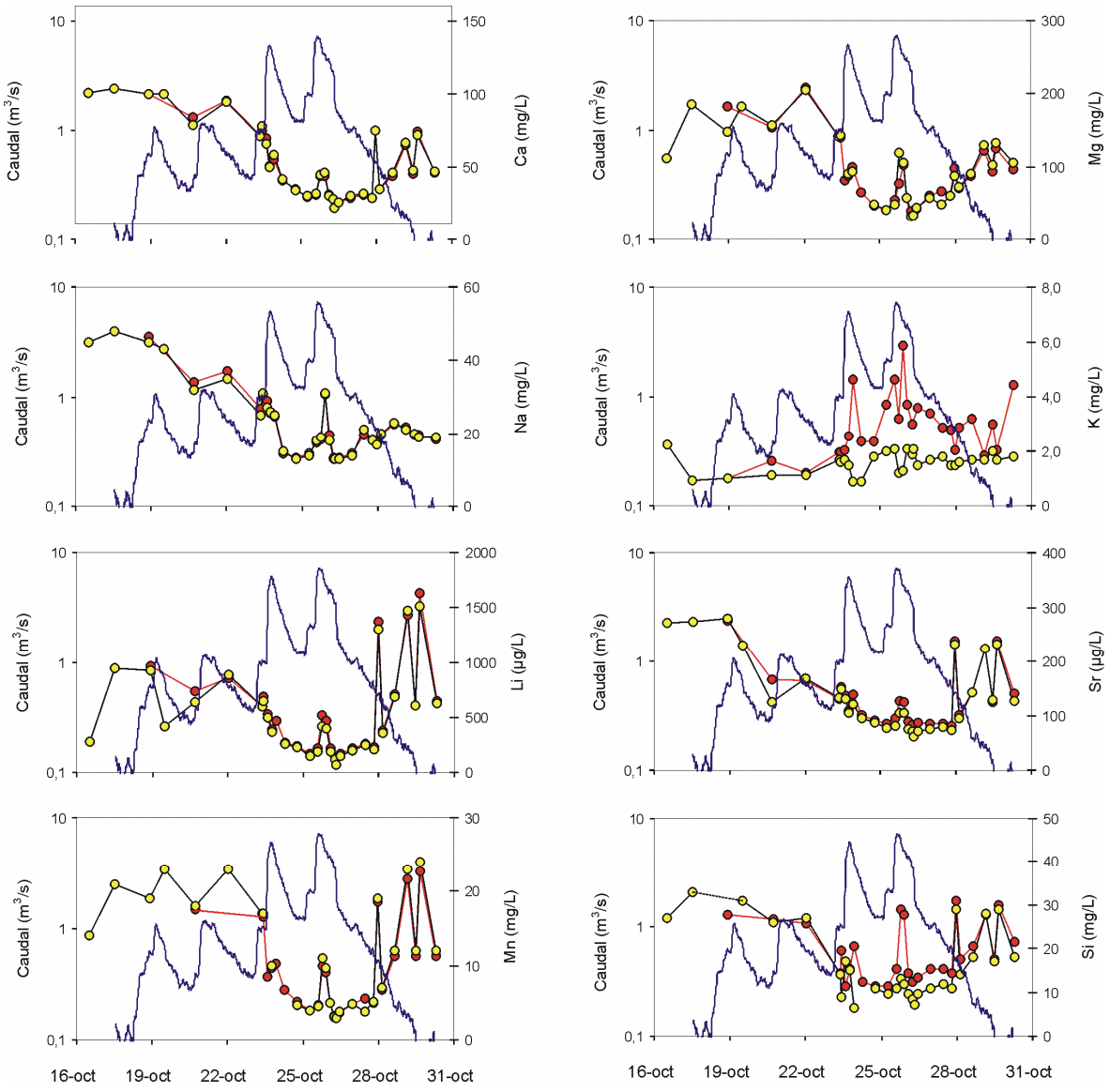


Figura IV.3.47. Evolución de la concentración de algunos elementos no asociados a los sulfuros durante las crecidas de octubre de 2006 en el río Tinto (circulo amarillo: concentración disuelta; círculo rojo: concentración total).

La concentración disuelta de Ba y Pb no siguen este comportamiento y aumenta durante las dos últimas crecidas, mientras que la de K muestra una evolución irregular, con valores comprendidos entre 0,87 y 2,3 mg/L.

Respecto a la distribución de los elementos entre las fases disuelta y particulada (Tabla IV.3.15), Al, Cu, Zn, Cd, etc. fueron transportados mayoritariamente en la fase disuelta, aunque en algunos (sulfatos, Co y Si) se observa un aumento de la fase particulada durante los picos de caudal (Figs. IV.3.45 a IV.3.47). Por el contrario, As, Ba, Pb, Ti y V fueron mayoritariamente transportados en la fase particulada, especialmente durante los picos de caudal. Fe y K mostraron una afinidad intermedia por las fases disuelta y particulada, predominando esta última durante los picos de caudal.

Tabla IV.3.15. Proporción de la fase disuelta respecto de la total de los distintos elementos durante la crecida de octubre de 2006 en el río Tinto (valores ordenados en función de la mediana).

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	C.V	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
Ba	< 10%	27	14%	6%	18%	121%	4%	70%	5%	18%
Ti		21	21%	6%	28%	133%	1%	98%	4%	24%
As		21	21%	7%	28%	135%	1%	94%	3%	21%
V	10-30%	10	26%	13%	30%	113%	2%	90%	5%	36%
Pb		24	26%	25%	17%	66%	5%	63%	13%	32%
Fe	50-70%	27	60%	57%	24%	41%	23%	99%	43%	79%
K		27	61%	58%	21%	34%	19%	98%	48%	79%
Cr	70-90%	21	73%	74%	20%	28%	36%	98%	56%	91%
Si		25	78%	80%	20%	25%	31%	101%	71%	97%
Sulfatos		24	85%	87%	10%	11%	65%	100%	81%	94%
Sr	> 90%	26	92%	93%	7%	7%	75%	100%	87%	97%
Li		27	89%	94%	18%	21%	0%	100%	89%	96%
Mg		26	91%	96%	19,9%	21,9%	0%	102%	92%	99%
Mn		23	85%	96%	28%	33%	0%	103%	88%	97%
Zn		26	92%	97%	16%	17%	24%	99%	97%	97%
Cu		27	96%	97%	5%	5%	82%	102%	94%	98%
Na		27	96%	97%	2,2%	2,3%	90%	101%	97%	97%
Ni		22	94%	99%	13%	14%	59%	100%	96%	100%
Cd		23	94%	99%	13%	14%	49%	102%	98%	100%
Al		27	95%	99%	7%	7%	72%	100%	92%	99%
Co		22	97%	99%	8%	8%	65%	100%	99%	100%
Ca		27	99%	99%	3,6%	3,6%	86%	104%	97%	100%

Se ha realizado un ACP de los resultados obtenidos para la fase disuelta y otro para la concentración total. En el ACP de la fase particulada no se incluyó una muestra (la nº 3, 19 de octubre a las 03:00) debido a la falta de datos de algunos elementos.

En el ACP realizado sobre los resultados de la fase disuelta, la componente 1 explica el 73% de la varianza y está relacionada con la mineralización del agua (Fig. IV.3.48). En la parte

negativa se sitúan Pb, Ba, K, turbidez, caudal y pH. La componente 2 explica sólo el 10% de la varianza, se debe sobretodo al pH y, en la parte negativa, al caudal.

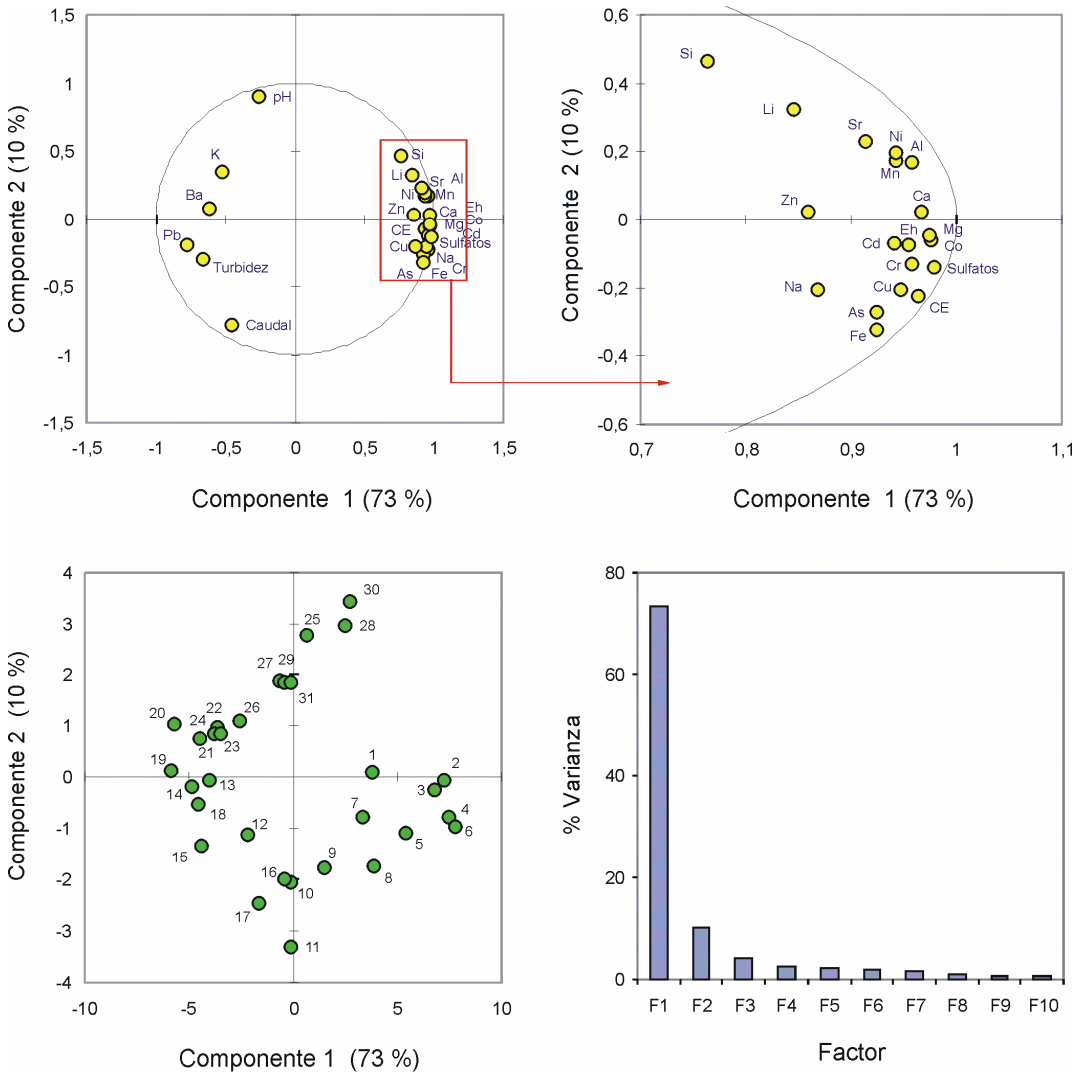


Figura IV.3.48. Resultados del ACP de la fase disuelta realizado a las muestras de las crecidas de octubre de 2006 en el río Tinto.

En el ACP de las muestras se observa, como se produce inicialmente un incremento de la mineralización del agua (muestras 1 a 3). Coincidiendo con las dos primeras crecidas se produce un ligero descenso en la concentración de la mayoría de elementos y un aumento de caudal (muestras 3 a 11). Posteriormente, se produce una disminución de la concentración de la mayoría de elementos y un aumento de la de Ba, Pb y K (muestras 11 a 19). Finalmente, se produce un aumento de los valores de pH y una recuperación de las concentraciones, especialmente de Si, Li, Sr, Ni, Mn, Al, etc. (muestras 19 a 31)

En el ACP realizado a la concentración total, la componente 1 explica el 64% de la varianza y parece estar relacionada con la afinidad de los elementos a ser transportados en la fase disuelta (Fig. IV.3.49). Ba, Pb, K, Ti y V, se sitúan en la parte negativa, mostrando una tendencia opuesta. La componente 2 explica el 17% de la varianza y se debe fundamentalmente a As, V, Fe, Ti y K. En la parte negativa se sitúa el pH.

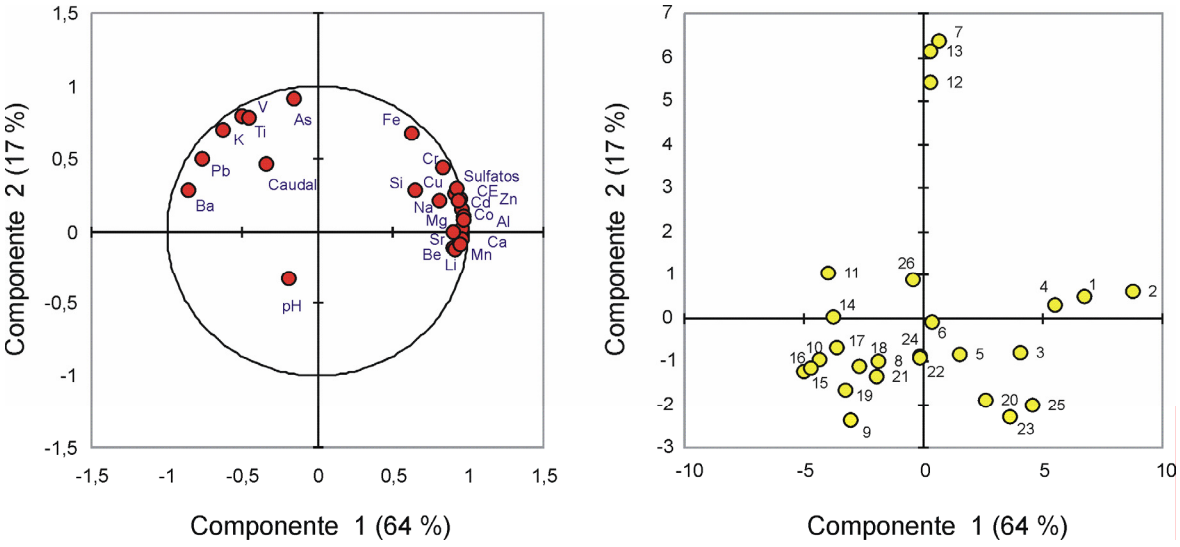


Figura IV.3.49. Resultados del ACP de la fase bruta realizado a las muestras de las crecidas de octubre de 2006 en el río Tinto.

En la figura IV.3.49 se representa la evolución del estado de saturación de las muestras. Antes del evento, el agua está sobresaturada respecto a hematites, goethita, schwertmannita, jarosita microcristalina, jarosita-K y plumbojarosita. Con la crecida del 23 de octubre se produjo un descenso de los índices de saturación, de modo que pasan a estar subsaturadas (excepto hematites y goethita). Finalmente con el descenso progresivo del caudal, se vuelven a tener condiciones de sobresaturación respecto a las principales fases minerales de Fe (Fig. IV.3.49). Respecto a barita y cuarzo, el agua estuvo ligeramente sobresaturada durante todo el evento.

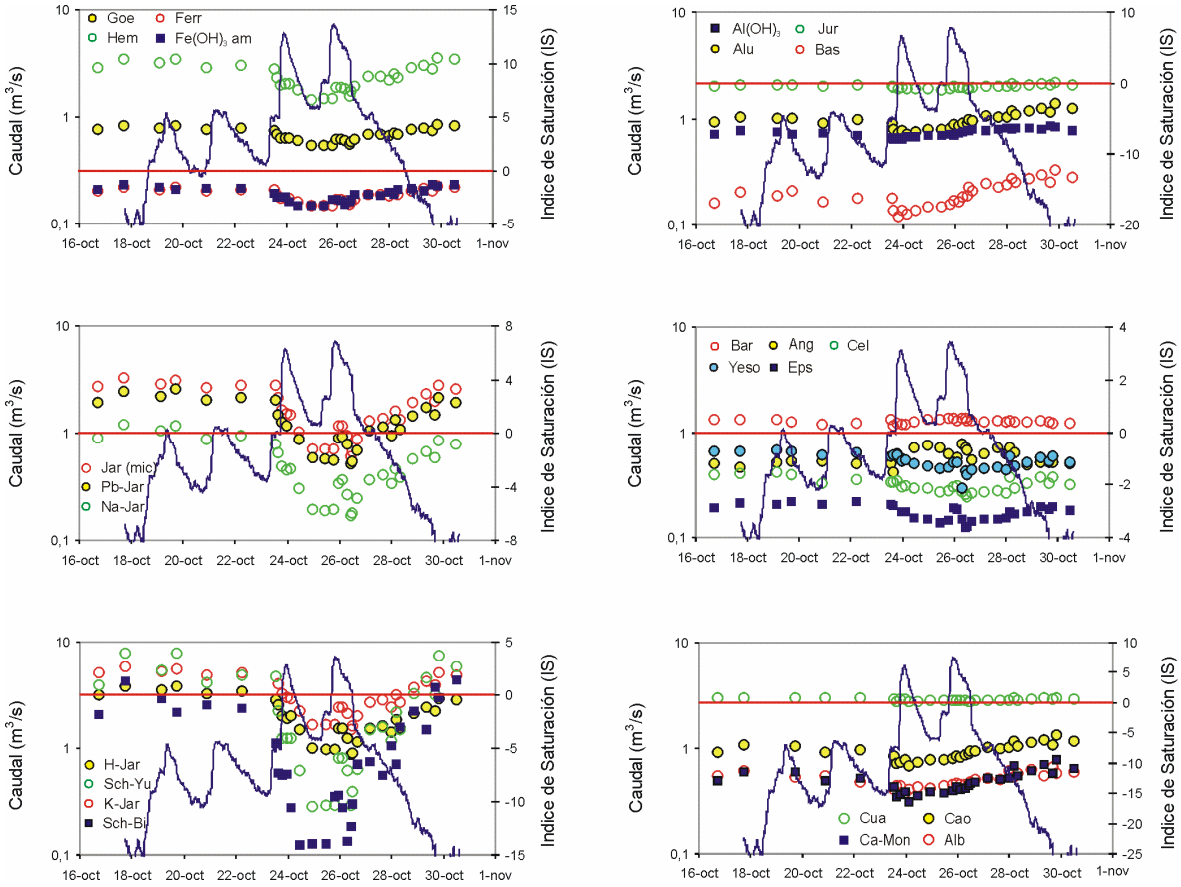


Figura IV.3.50. Evolución del estado de saturación de las aguas del río Tinto respecto a las principales fases minerales durante el periodo de estudio. (Ferr: ferrihidrita; Hem: hematites; Goe: goethita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw-Yu: schwertmannita, Bigham et al. (1996b); Schw-Yu: schwertmannita, Yu et al. (1999); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca-Mon: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Discusión

En este evento no se produce el aumento de concentración de contaminantes característico de las primeras precipitaciones después del estiaje. Esto parece deberse a las inusuales precipitaciones registradas durante el verano (126 mm) que producirían sucesivos ciclos de disolución/precipitación de sales evaporíticas. De esta forma al inicio del evento los niveles de concentración de contaminantes ya eran muy elevados.

Además, durante octubre de 2006 las precipitaciones fueron más continuas que en los años anteriores de forma que no hay unas crecidas claramente diferenciadas y es más difícil interpretar las variaciones de las características hidroquímicas.

Los datos del registro en continuo permiten observar un repunte de la conductividad eléctrica después de cada una de las crecidas, con un desfase de 6 a 14 horas. Este ascenso también se aprecia en las crecidas de octubre de 2005 y parece indicar una llegada de aguas con niveles de contaminación más elevados desde la parte alta de la cuenca.

La figura IV.3.51 muestra la evolución de algunas relaciones iónicas durante este periodo. Se aprecia como con el descenso progresivo de la conductividad eléctrica durante la tercera crecida (Fig. IV.3.45) se produce un descenso en la relación Fe/SO_4. Estas fluctuaciones en la relación Fe/SO_4 en función de la salinidad del agua también se producen durante el cuarto aumento de caudal del río, y sugiere una alternancia en la mezcla de aguas, con ciclos donde el aporte de lixiviados mineros es mayor, aumentando la relación Fe/SO_4, y otros ciclos donde el aporte de escorrentía superficial excede el aporte de lixiviados, donde disminuye dicha relación. La mezcla entre los lixiviados procedentes de la zona minera y las aguas de escorrentía definiría por tanto, la hidroquímica del río Tinto durante este evento.

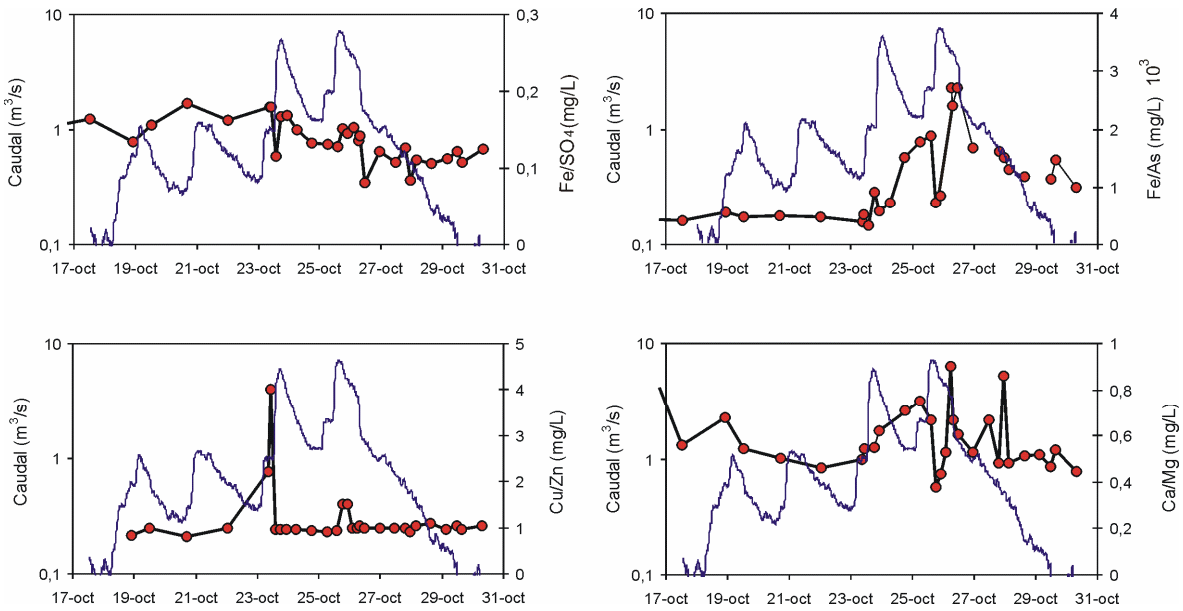


Figura IV.3.51. Evolución de las relaciones iónicas de algunos los elementos analizados durante las crecidas de octubre de 2006 en el río Tinto.

De este modo, la relación Fe/As aumenta a partir de la tercera crecida del río Tinto, debido a la llegada de escorrentía superficial con un menor contenido en As. Una mayor aportación de los lixiviados procedentes de Ríotinto, especialmente de la zona de Zarandas, explicaría el descenso de la relación Fe/As registrado durante el cuarto aumento de caudal (Fig. IV.3.51). Por tanto, la mezcla de lixiviados ácidos procedentes de las zonas mineras con las aguas de escorrentía no afectadas por AMD (Fig. IV.3.52), definen las variaciones hidroquímicas observadas durante este evento.

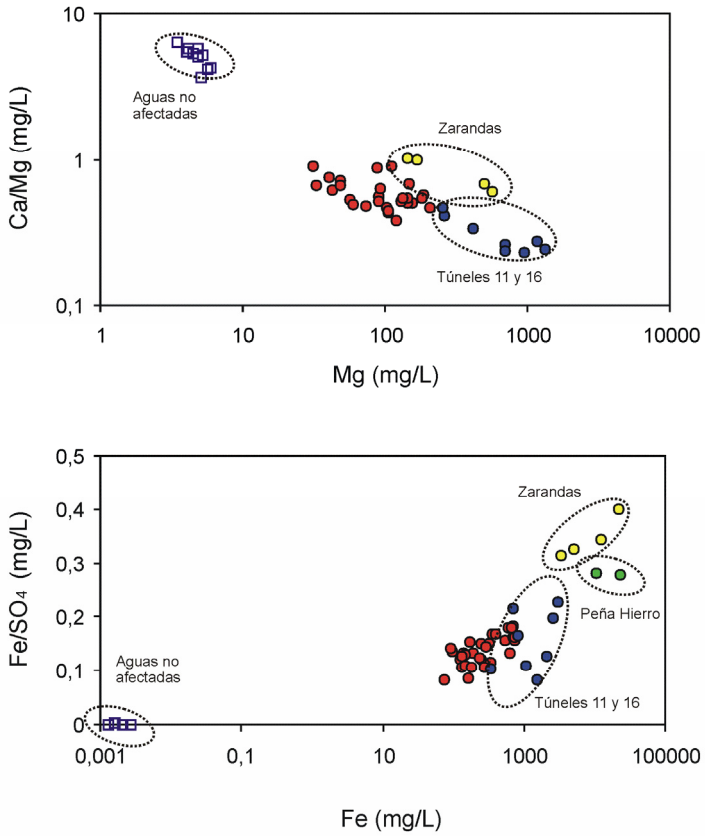


Figura IV.3.52. Influencia de las diferentes fuentes sobre la relación Fe/SO_4 y Ca/Mg en las aguas del río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006. Las muestras tomadas durante este evento son representadas por círculos rojos.

Por otra parte, la llegada de aguas de escorrentía no siempre provoca una mejora en la calidad de las aguas por procesos de dilución. El aumento de caudal provoca la resuspensión de los sedimentos depositados en el lecho del río Tinto, donde una gran cantidad de metales quedan retenidos. Por ello, el aumento de caudal, a menudo provoca un fuerte aumento de la concentración metálica transportada en suspensión por el río, siendo especialmente importante para Fe, As, Ba, Pb, Cr, etc.

3.2. Crecidas en el río Odiel

3.2.1 Octubre-Noviembre de 2005 (F)

Dado que la estación de aforos de la Confederación del Guadiana en este punto no funciona desde 1997, se instaló en el pozo limnigráfico un sensor de presión y conductividad eléctrica conectado al automuestreador. Desafortunadamente, un fallo en la conexión eléctrica del sensor impidió el registro de datos durante el evento. Por ello, los datos de caudal utilizados en este apartado corresponden a la Estación de Gibraleón (35 km aguas abajo) y deben ser tomados únicamente a modo comparativo.

El periodo de control se sitúa al inicio del año hidrológico 2005/06, tras un largo periodo seco (Tabla IV.3.16). El año hidrológico 2004/05 fue extremadamente seco en la cuenca del río Odiel, con una precipitación media de sólo 290 mm (Tabla IV.3.16), de modo que no se registraron caudales superiores a 10 m^3/s (Fig. IV.3.53). Durante el periodo de control se recogieron 116 mm en la cuenca del Odiel, un 18% de las precipitaciones recogidas durante el año hidrológico 2005/06 (Tabla IV.3.16), mientras que el río Odiel transportó 0,86 hm^3. La conductividad eléctrica registró valores comprendidos entre 1 y 2,3 mS/cm, aumentando progresivamente durante el estiaje. Los valores de pH oscilaron entre 2,9 y 3,5, disminuyendo progresivamente durante el periodo seco (Fig. IV.3.53 C).

Tabla IV.3.16. Precipitaciones en la cuenca, aportación del río Odiel durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2005/06. (*): sin datos de caudal desde junio a septiembre.

Periodo	Precip. (mm)	% PE	Aport. (hm^3)	% PE
4 meses anteriores	16		(*)	
Periodo de estudio (PE) Octubre de 2005	116		0,86	
Año hidrológico 2005/06	637	18%	16	5,5%

El automuestreador estuvo funcionando desde el día 11 de octubre hasta el 4 de noviembre, periodo en el cual se tomaron un total de 102 muestras (Fig. IV.3.54). De ellas se seleccionaron para su análisis las comprendidas entre el 27 de octubre al 4 de noviembre.

Las primeras precipitaciones significativas tras el estiaje se registraron del 8 al 12 de octubre (44 mm), que provocaron un ligero aumento en el caudal del río en la estación de aforos de Gibraleón (Fig. IV.3.54). Nuevas lluvias entre los días 17 y 22 de octubre (27 mm) apenas provocaron variaciones en el caudal del río. Finalmente, precipitaciones de aproximadamente 40 mm entre el 27 y el 30 de octubre (Fig. IV.3.54) provocaron una pequeña crecida. Las precipitaciones registradas antes del 27 de octubre apenas provocaron la variación de los parámetros físico-químicos del agua (Fig. IV.3.54).

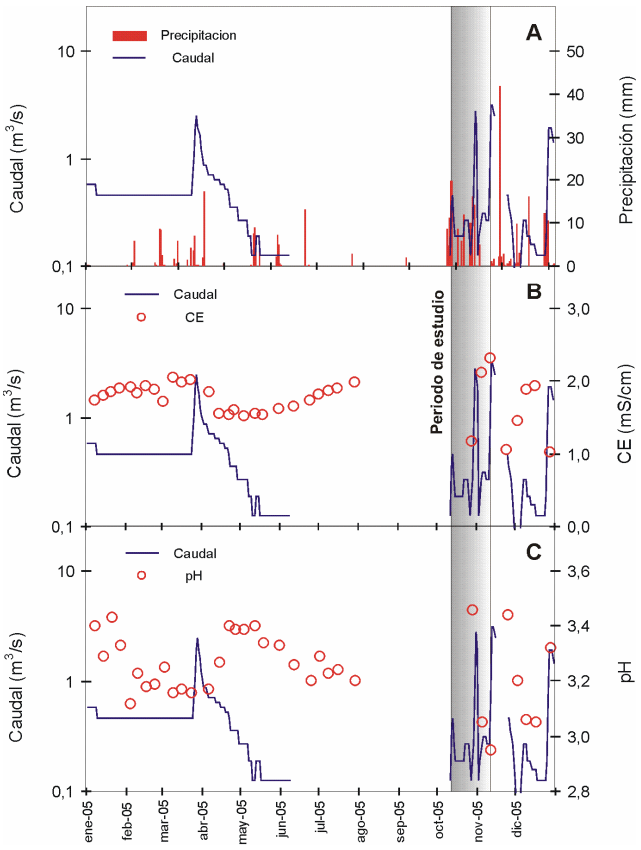


Figura IV.3.53. Evolución de la precipitación, caudal, pH y conductividad eléctrica durante el año 2005 en la estación de muestreo de Gibraleón, indicando el periodo de estudio.

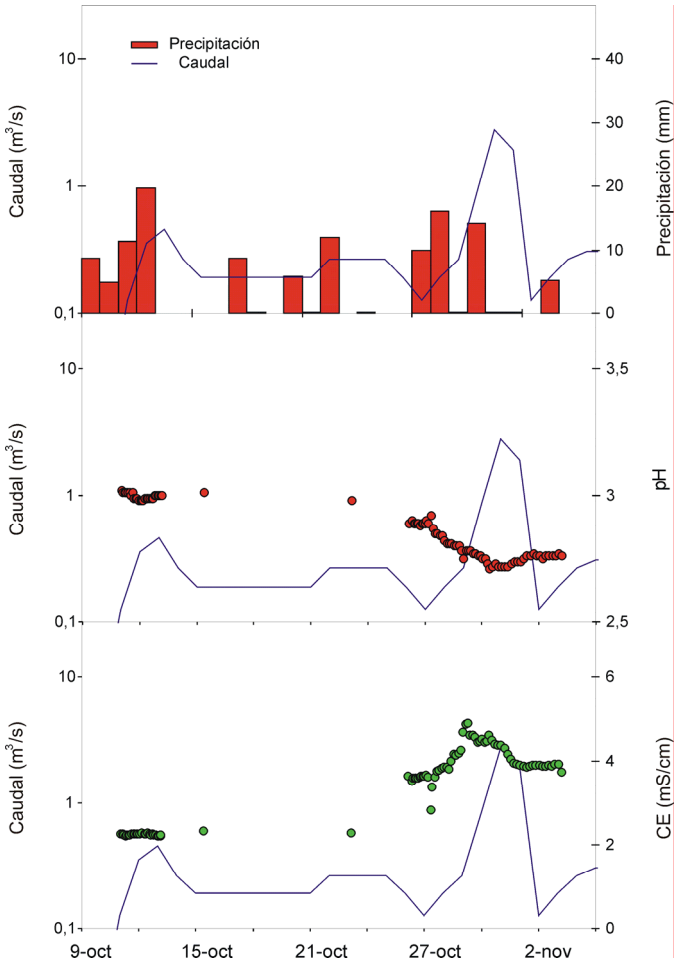


Figura IV.3.54. Evolución de las precipitaciones,l pH, conductividad eléctrica (CE) y caudal del río Odiel (en Gibraleón, datos diarios) durante el periodo de estudio.

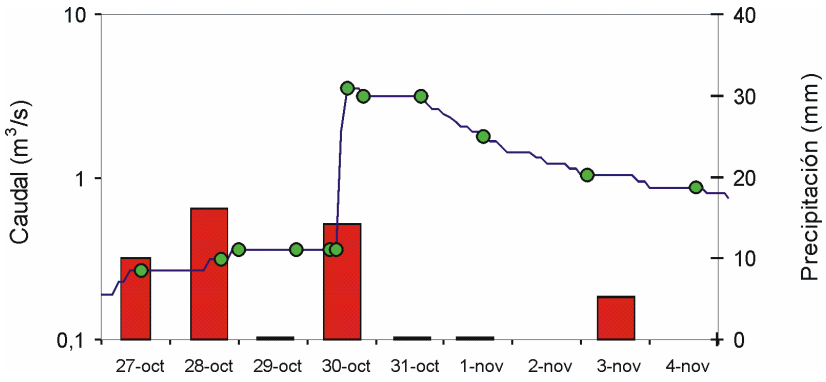


Figura IV.3.55. Evolución de las precipitaciones y el caudal del río Odiel en la estación de Gibraleón (datos horarios) del 27 de octubre al 4 de noviembre de 2005. Se indica la localización de las muestras analizadas.

.

La Tabla IV.3.17 muestra un resumen de los resultados obtenidos, los datos se pueden consultar en la tabla A2.6 del Anexo. Los valores de pH disminuyeron progresivamente durante la crecida, desde 2,90 hasta un mínimo de 2,71 (Fig. IV.3.56). La conductividad eléctrica también aumentó de un modo progresivo hasta un máximo de 4,88 mS/cm, aunque este valor no coincide con el mínimo de pH. Posteriormente la conductividad eléctrica disminuye lentamente. Los valores de potencial redox aumentaron con la crecida y posteriormente disminuyeron, a partir del 1 de noviembre se mantuvieron constantes.

Tabla IV.3.17. Estadísticos básicos de los parámetros analizados en la crecida del río Odiel en octubre-noviembre de 2005. CE: conductividad eléctrica, CV: coeficiente de variación respecto a la media, n: número de datos por encima del límite de detección.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	C.V	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
Caudal	m^3/s	121	1,1	0,87	0,95	84%	0,19	3,5	0,36	1,4
CE	mS/cm	12	4,2	4,2	0,52	13%	3,4	4,9	3,7	4,6
pH		12	2,8	2,8	0,06	2%	2,7	2,9	2,8	2,8
Eh	mV	12	583	583	28	5%	552	617	555	610
Al	Elementos mayoritarios (mg/L)	12	224	228	43	19%	126	280	210	250
Ca		12	141	147	18	13%	111	165	129	154
Cu		12	27	27	5,0	19%	15	33	24	30
Fe		12	87	94	30	34%	37	128	74	107
K		12	3,0	3,1	0,46	15%	2,2	3,5	2,6	3,3
Mg		12	281	284	53	19%	162	361	256	310
Mn		12	48	47	9,0	19%	28	60	44	54
Na		12	31	32	4,5	14%	25	39	27	35
Sulfatos		12	3386	3448	635	19%	1998	4186	3018	3918
Si		12	22	23	3,6	16%	17	27	19	25
Zn		12	62	63	14	23%	39	93	50	69
As	Elementos minoritarios (µg/L)	12	533	381	618	116%	36	2314	198	626
Ba		12	34	34	7,3	21%	21	49	30	38
Be		12	15	16	3,0	20%	8,7	20	14	17
Cd		12	240	246	51	21%	127	305	217	274
Co		12	1294	1279	262	20%	707	1626	1197	1466
Cr		12	29	20	21	72%	7	73	16	40
Li		12	365	361	68	18%	218	467	336	406
Mo		11	21	22	5,0	24%	12	29	18	24
Ni		12	697	697	130	19%	408	854	636	816
P		12	920	937	169	18%	504	1138	830	1030
Pb		12	301	325	106	35%	161	451	203	378
Sr		12	318	321	47	15%	225	384	281	351

La mayoría de los elementos (Al, sulfatos, Zn, Cu, As, Cd, Co, Cr, Ni, Mg, Mn y Be) siguió la misma tendencia, aunque inicialmente se produjo un descenso en su concentración. Posteriormente, la concentración de la mayoría de los elementos aumentó progresivamente hasta alcanzar su valor máximo durante el pico de la crecida (Figs. IV.3.56 a IV.3.58). Los elementos que sufrieron un mayor aumento de su concentración fueron As (64 veces), Cr (aproximadamente 7 veces) y Fe (3 veces). Finalmente, los valores de concentración disminuyeron hasta alcanzar valores similares o superiores a los iniciales.

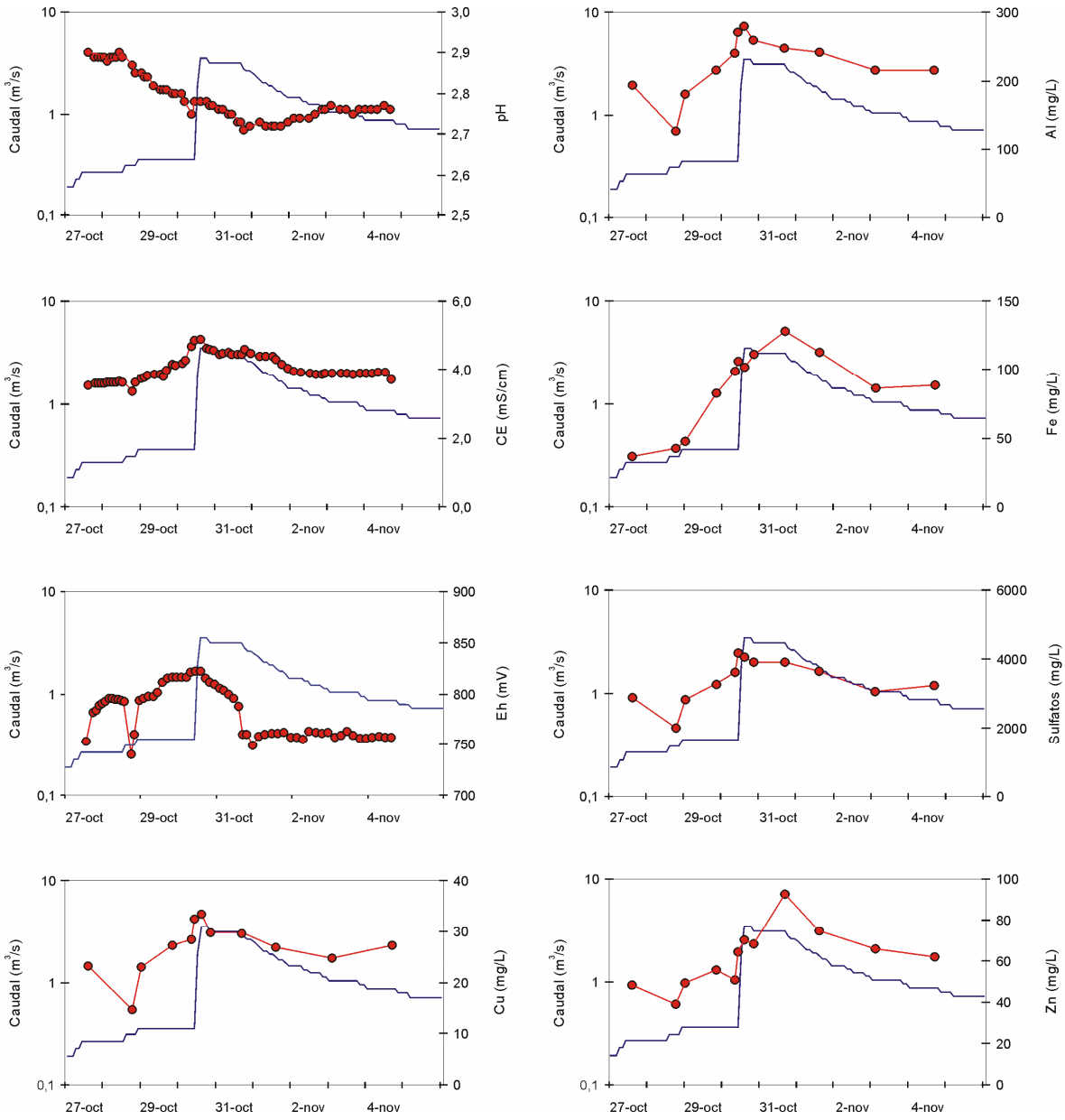


Figura IV.3.56. Evolución de los valores de pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh) y la concentración de Al, Fe, sulfatos, Cu y Zn durante la crecida de octubre-noviembre de 2005 en el río Odiel.

Otros elementos tuvieron un comportamiento diferente. Así, la concentración de Ca, Na, Sr y Si (Fig. IV.3.58) aumentó muy ligeramente durante el pico de la crecida, sin alcanzar valores superiores a los registrados al inicio del evento. La concentración de K disminuyó desde valores iniciales de 3,5 mg/L hasta un valor mínimo de 2,2 mg/L. La de Ba se mantuvo inicialmente constante y luego disminuyó progresivamente, aunque con algunas oscilaciones. La concentración de Pb presentó dos picos de concentración antes del incremento de caudal.

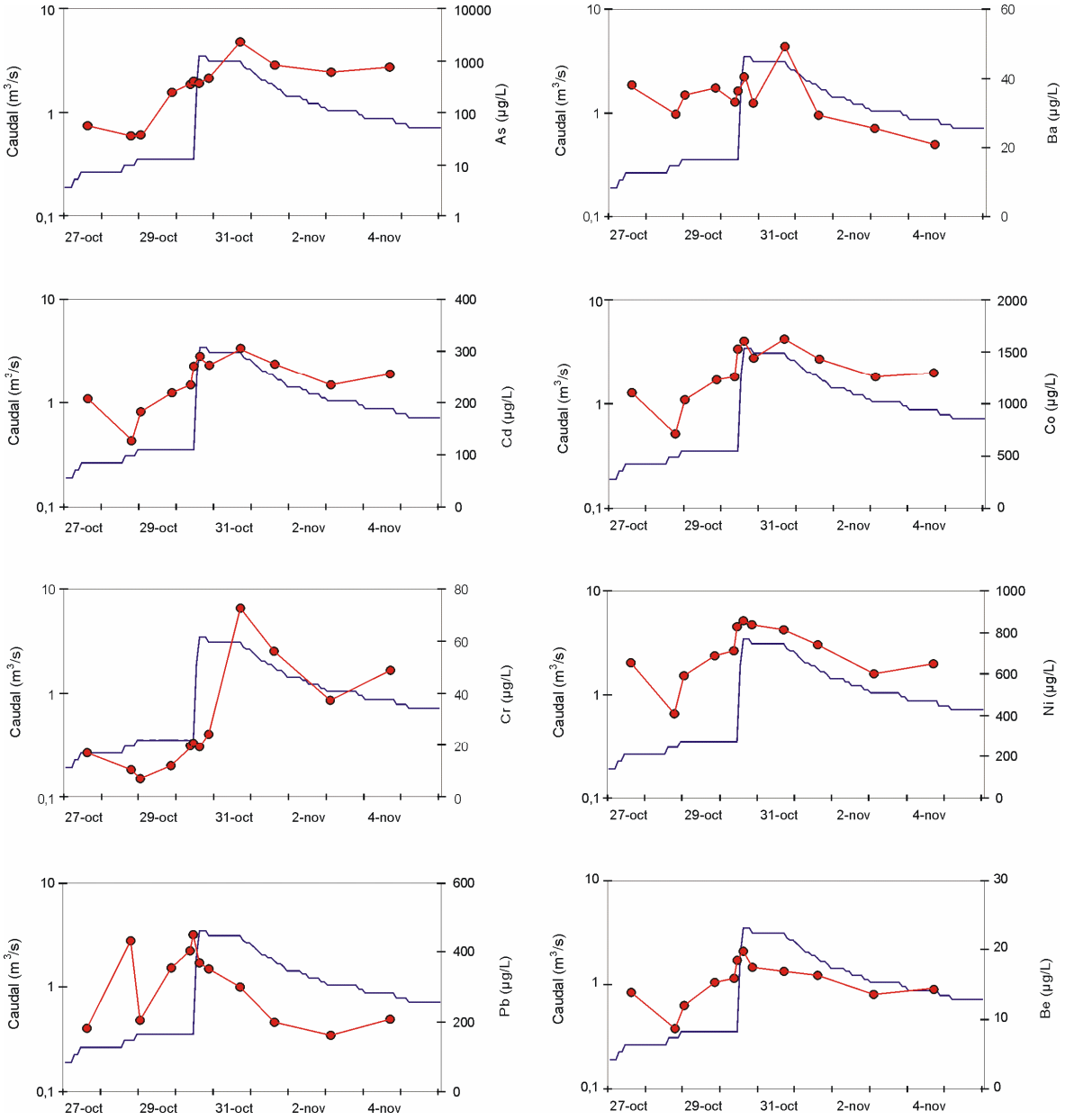


Figura IV.3.57. Evolución de la concentración de los principales elementos minoritarios durante la avenida de octubre-noviembre de 2005 en el río Odiel.

Para analizar el comportamiento de los diferentes elementos se realizó un análisis de componentes principales (ACP). La componente 1 explica el 62% de la varianza y está relacionada con la mineralización del agua, situándose en la parte positiva: conductividad eléctrica, sulfatos, Al, Cu, Cd, Co, Ni, Mn, Mg, etc. También se sitúa en la parte positiva, aunque con un peso inferior, el caudal. En la parte negativa de la componente se sitúa el pH y, con menor importancia, el K.

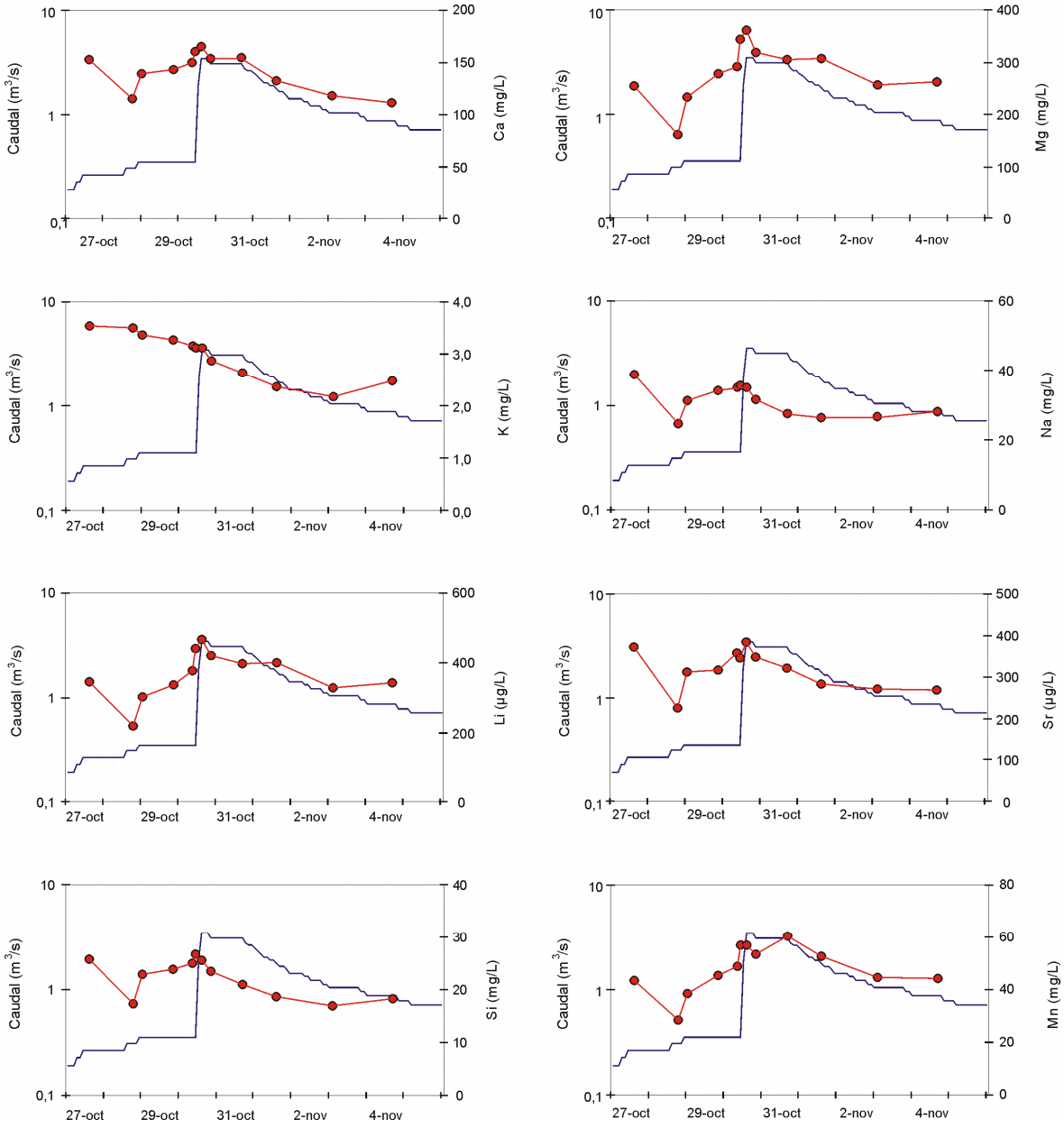


Figura IV.3.58. Evolución de la concentración de algunos elementos no asociados a los sulfuros durante la avenida de octubre-noviembre de 2005 en el río Odiel.

La componente 2 explica un 23% de la varianza (Fig. IV.3.59). K, Na y Si, Eh y, en menor grado, Ca, Sr y el pH, son las variables que controlan la parte positiva de esta componente. En la parte negativa se observa un grupo de elementos formado por Cr, As, Zn, Fe y el caudal (Fig. IV.3.59).

Respecto al gráfico de las muestras, se observa inicialmente un descenso en la concentración de la mayoría de los elementos (muestra 1 a 2) y posteriormente un aumento progresivo (muestras 2 a 7). Después del pico de la crecida (a partir de la muestra 9) se produce un

enriquecimiento de As, Cr, Zn, etc. y una disminución de Na, K, Si, etc. Posteriormente, se produce un descenso generalizado de la concentración hasta el final del evento.

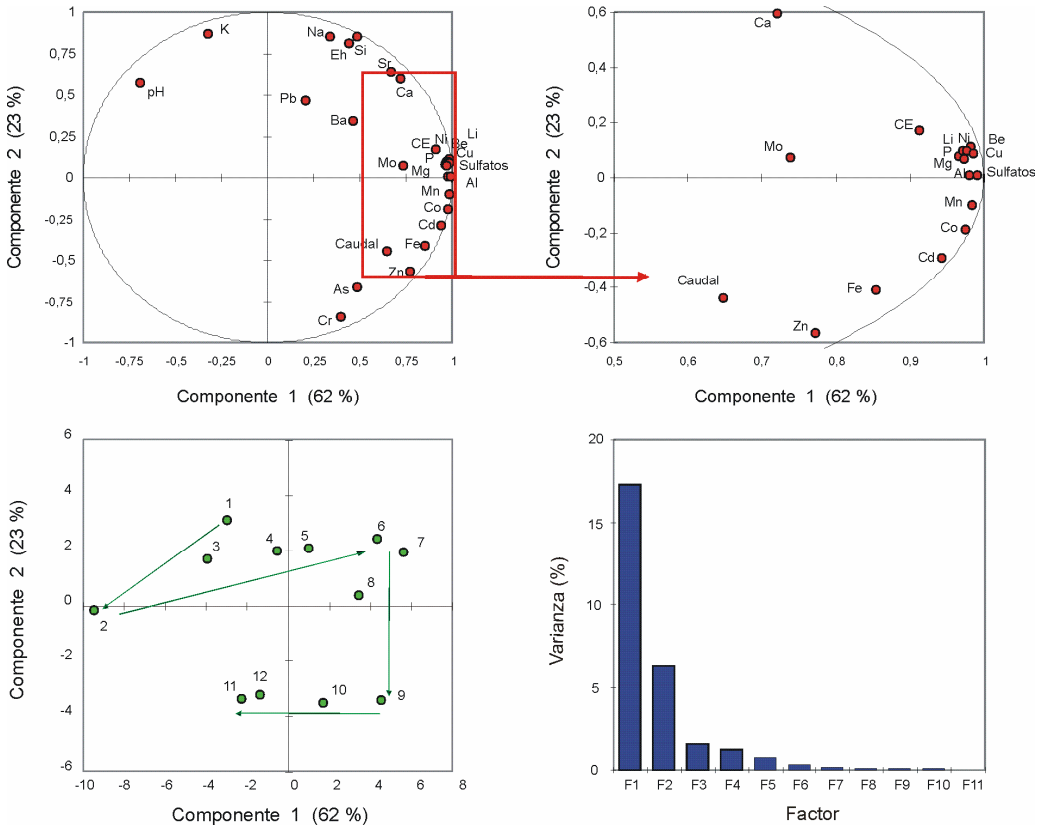


Figura IV.3.59. Resultados del ACP de la crecida de octubre-noviembre de 2005 en el río Odiel.

La figura IV.3.60 muestra el estado de saturación respecto a diferentes fases minerales. Durante todo el periodo las muestras estuvieron sobresaturadas respecto a barita, hematites, goethita, schwertmannita, plumbojarosita, jarosita de baja cristalinidad y jarosita-K. Respecto a otras fases minerales como jurbanita o cuarzo, existe un aparente estado de equilibrio.

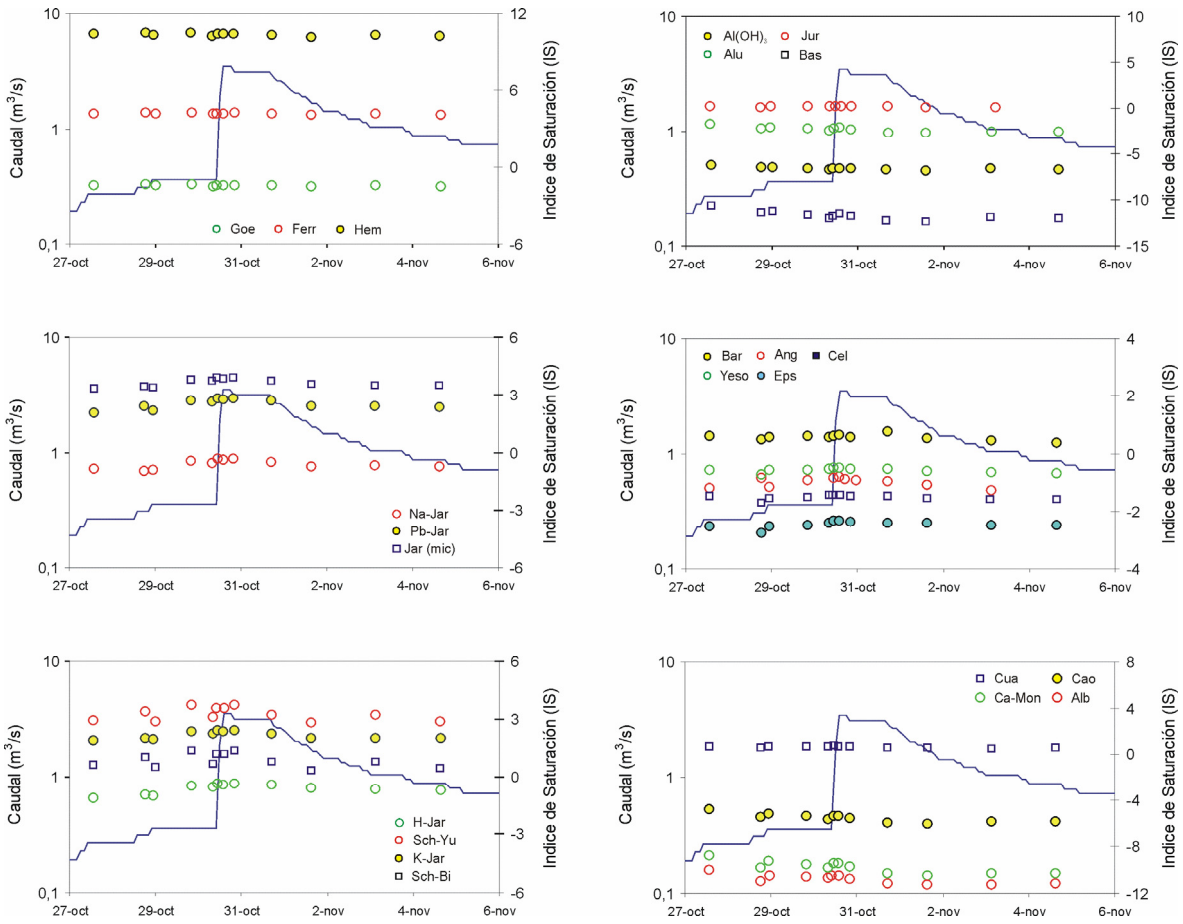


Figura IV.3.60. Estado de saturación de las aguas durante el periodo de estudio respecto a algunas de las fases minerales encontradas en su cuenca. (Ferr: ferrihidrita; Hem: hematites; Goe: goethita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw-Bi: schwertmannita, Bigham et al. (1996b); Schw-Yu: schwertmannita, Yu et al. (1999); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca-Mon: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Discusión

La cantidad de precipitaciones durante octubre de 2005 fue similar en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel (124 y 116 mm, respectivamente). Sin embargo, su desigual distribución a lo largo del mes y probablemente su distribución en la cuenca hacen que la crecida en el Odiel sea de escasa entidad y no se produzca un cambio significativo en la calidad del agua hasta el día 27 de octubre.

El aumento de la concentración observado debe estar ligado a la redisolución de las sales evaporíticas precipitadas durante el verano. Este incremento no es tan acusado como el que se detecta en el Tinto debido a los menores niveles de contaminantes en el río Odiel y a que las precipitaciones se distribuyeron más uniformemente a lo largo del mes.

El incremento fue mucho más destacado para Cr, Fe y, sobretodo, As. La figura IV.3.61 muestra la evolución de algunas relaciones iónicas durante el evento. Se observa que, mientras elementos como Cu y Al tienen un comportamiento muy similar, el aumento en la concentración de Fe es comparativamente más importante que el sufrido por los sulfatos y por el Cu (Fig. IV.3.61).

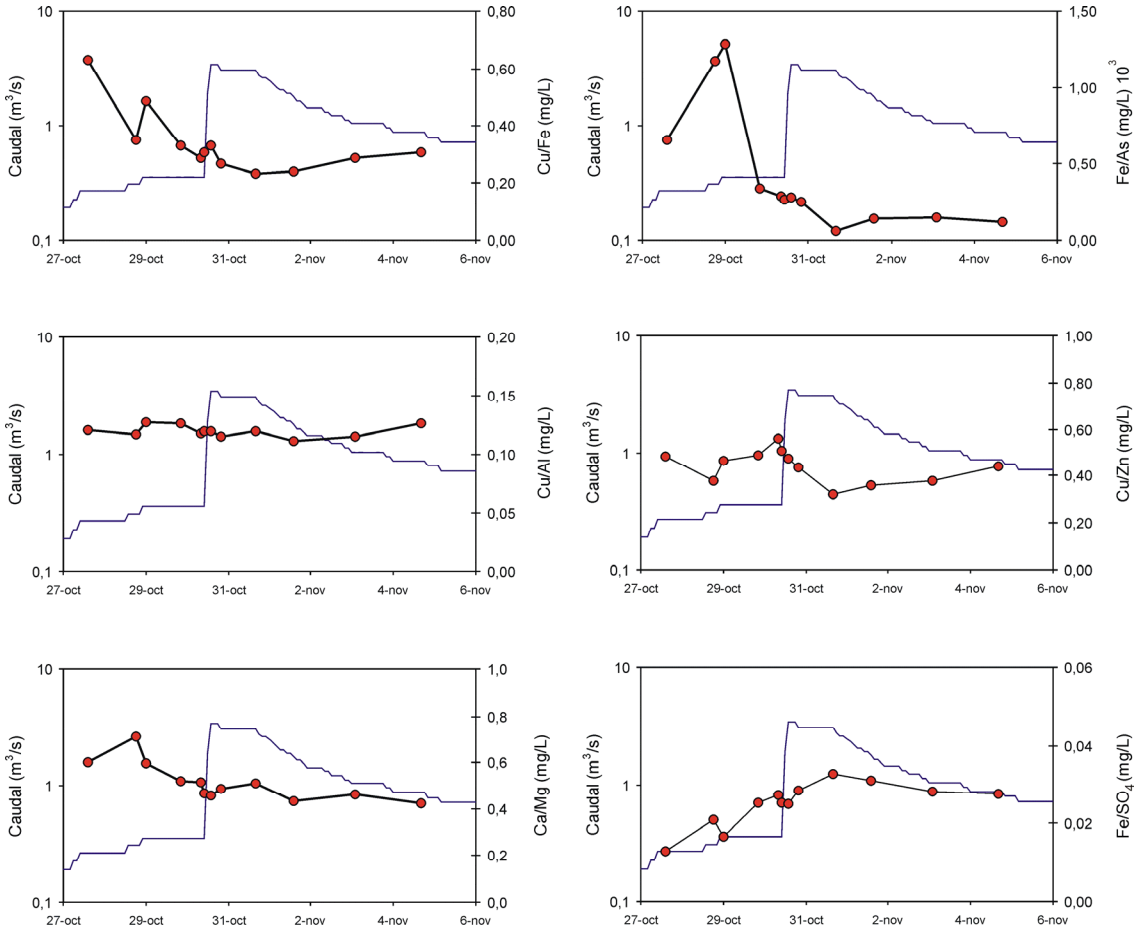


Figura IV.3.61. Evolución de las relaciones iónicas de algunos los elementos analizados durante las crecidas de octubre de 2005 en el río Odiel.

Estas elevadas concentraciones de As y Cr pueden deberse a procesos de desorción o redisolución de algunos minerales debido a la disminución del pH o al elevado contenido de estos elementos en las sales evaporíticas. En la evolución temporal de estos elementos se

observa como se mantienen en valores elevados durante la decrecida, como en las crecidas del río Tinto de octubre de 2004 y 2005.

A diferencia de los procesos de lavado de sales estudiados en el río Tinto en octubre de 2004 y 2005, donde la concentración de Na y Sr disminuyó drásticamente, en el Odiel la concentración de ambos elementos aumentó inicialmente con el incremento de caudal, aunque posteriormente disminuyó durante la curva de decrecida. Este diferente comportamiento en ambos ríos se debería a la menor intensidad en los procesos de precipitación de fases minerales evaporíticas en la cuenca del Odiel durante el estiaje y a diferencias litológicas en el tramo del río seleccionado para el muestreo en ambos ríos.

Como se indica en el apartado IV.1, el río Tinto posee mayores concentraciones de sulfatos y metales que el Odiel, dado que este recibe menos aportes mineros y sufre intensos procesos de neutralización. La composición de las sales solubles depende básicamente de la composición del agua de la cual se forman (Buckby et al., 2003), por tanto es previsible que las sales precipitadas en la cuenca del río Tinto tengan una mayor concentración de sulfatos y metales que las formadas en la cuenca del Odiel. Por otra parte, el punto de muestreo en el Odiel, la estación de Sotiel, no drena los materiales margosos que afloran en las inmediaciones de Niebla, por lo que durante el verano no se alcanzan concentraciones tan elevadas de Na y Sr en las aguas.

Durante el lavado de sales en el río Odiel, el K tampoco posee el mismo comportamiento que en el río Tinto, donde disminuía drásticamente su concentración coincidiendo con el aumento de salinidad del agua. En este caso, se produce un descenso gradual de la concentración. Si bien, el incremento de la salinidad en las aguas del Odiel durante este evento no fue tan intenso como el producido en las aguas del Tinto durante octubre de 2004 y 2005. Durante todo el evento las aguas del río Odiel se encontraron sobresaturadas respecto a K-jarosita (Fig. IV.3.60) por lo que esta fase mineral pudiera estar retirando K de las aguas.

Al igual que en el río Tinto, la solubilidad del Ba en agua parece estar controlada por la precipitación de barita, tal y como indican los resultados obtenidos mediante modelización con PHREEQC (Fig. IV.3.60). Sin embargo, durante el lavado de sales el aumento en la concentración de sulfatos no vino acompañado de un descenso en la concentración de Ba, como si parece claro que sucede durante el lavado de sales de octubre de 2005 en el río Tinto. Esto podría deberse a la presencia de coloides de barita (< 0,45 μm) en las muestras (Naus et al., 2005). Tal y como sucede en el río Tinto, el Pb tiene un comportamiento extraño, registra máximos de concentración con anterioridad al inicio del evento coincidiendo con el aumento de concentración de sulfatos, disminuyendo posteriormente durante la curva de

decrecida. Es posible que durante el lavado de sales se produzca un enriquecimiento de Pb en las aguas, mientras que posteriormente, la precipitación de alguna fase mineral como la plumbojarosita, controle su solubilidad.

Tras este evento, las concentraciones de contaminantes en el río Odiel siguen siendo muy elevadas, incluso mayor que en el Tinto en la misma época, reflejando que el lavado de los contaminantes almacenados durante el verano en las zonas mineras aún no se ha completado.

3.2.2. Enero de 2006 (G)

Antes de este evento, en noviembre de 2005, se instaló un data-logger para controlar el nivel, la conductividad eléctrica y la temperatura del agua. Después de la crecida analizada en el apartado anterior, la conductividad eléctrica aumentó hasta 3000 µS/cm (Fig. IV.3.62) pero con las precipitaciones recogidas durante el mes de diciembre descendió hasta valores próximos a los 1600 µS/cm.

La precipitación recogida durante el periodo de estudio (del 26 enero a 1 de febrero) supuso el 7% del total del año hidrológico y generó un aumento de caudal que supuso alrededor del 9% de la aportación del río (Tabla IV.3.18).

Tabla IV.3.18. Precipitaciones en la cuenca, aportación del río Odiel durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2005/06.

Periodo	Precip.(mm)	% PE	Aport. (hm^3)	% PE
2 meses anteriores (25 nov-25 ene)	102		2,7	
Periodo de estudio (PE) (26 ene-1 feb)	45	-	1,3	-
Año Hidrológico 2005/06	637	7,0%	16	8,6%

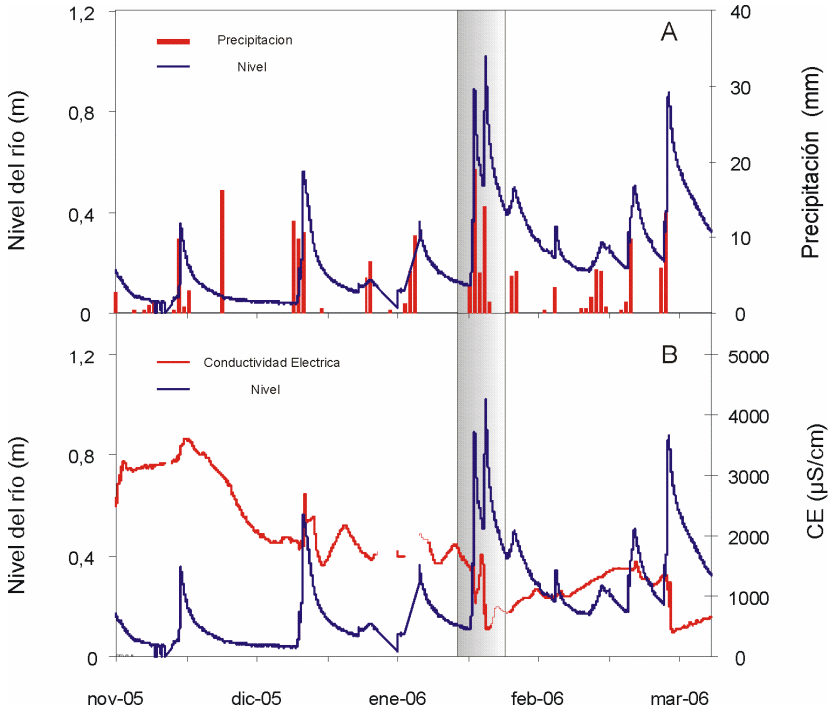


Figura IV.3.62. Evolución del nivel del agua en el río Odiel (Estación de Sotiel), la precipitación media y la conductividad eléctrica (CE) durante el periodo nov-05 a mar-06. El periodo de estudio se indica por la zona sombreada.

El periodo estudiado se inició el 26 de enero con una precipitación de 4 mm que no tuvo incidencia alguna en el nivel del agua. El 27 de enero se recogieron 19 mm que provocaron una crecida que se inició la tarde de ese mismo día (Fig. IV.3.63), alcanzándose el valor máximo (0,89 m) el día 28 de enero a las 04:30 horas. Posteriormente, el nivel del agua disminuyó progresivamente hasta que nuevas lluvias los días 28 y 29 de enero (5,3 y 14 mm, respectivamente) provocaron una segunda crecida, con un máximo (1,03 m) el día 30 de enero a las 04:40 (Fig. IV.3.63). A partir de este momento, se produjo un descenso progresivo en el nivel del agua.

Se tomaron un total de 33 muestras, con una frecuencia de muestreo de 6 horas desde el 26 hasta el 31 de enero y de 4 horas, a partir de ese momento. Se seleccionaron 18 muestras para su análisis químico en las que se determinó la fracción disuelta y total (excepto en una donde no se dispuso de suficiente muestra para determinar la fracción total). También se caracterizó la mineralogía de la fase particulada en 5 de estas muestras según el procedimiento descrito en el capítulo de metodología.

La tabla IV.3.19 muestra los principales valores estadísticos de los parámetros determinados y la concentración de elementos analizados tanto en la fase disuelta como en la total (fase disuelta más fase particulada). Los datos pueden ser consultados en la tabla A2.7 del Anexo.

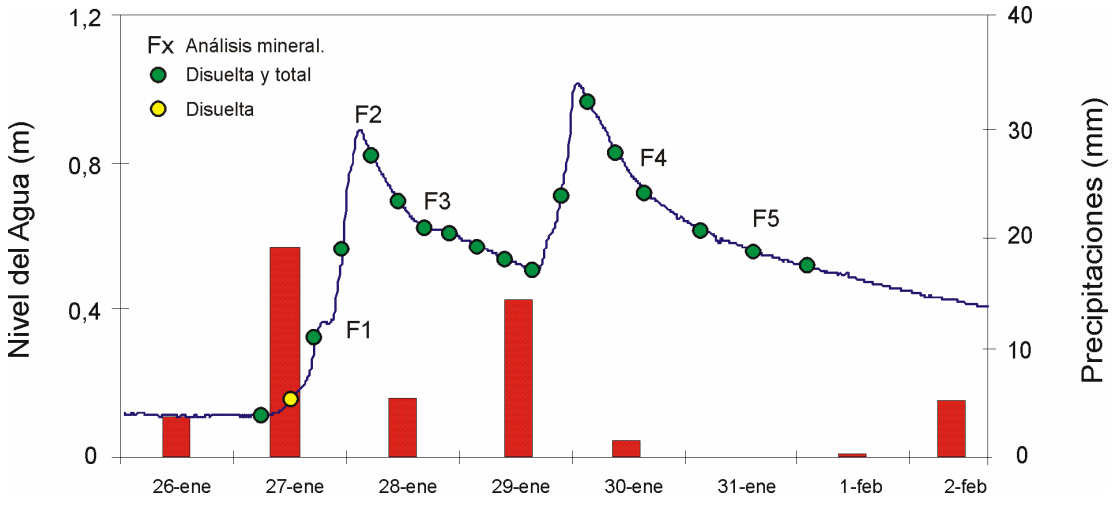


Figura IV.3.63. Evolución de las precipitaciones y del nivel del río Odiel en Sotiel durante las crecidas de enero de 2006. Se indica la localización de las muestras seleccionadas para el análisis químico y mineralógico.

Con la primera crecida la conductividad eléctrica descendió de 1600 hasta 894 µS/cm (Fig. IV.3.64). Durante el descenso de nivel se produjo un pequeño repunte, captado por el sensor de conductividad (Fig. IV.3.64, línea roja contInua). Asimismo, se observó un aumento en los valores de pH (de 2,87 a 3,74). Durante la decrecida se produjo un incremento progresivo de la conductividad eléctrica (alcanzando valores superiores a los registrados al inicio del evento) y un descenso del pH (Fig. IV.3.64).

La crecida del día 30 de enero, provocó un nuevo descenso de la conductividad eléctrica y un aumento del pH hasta alcanzar sus valores mínimo (454 µS/cm; Fig. IV.3.64) y máximo (4,11), respectivamente. El descenso de la conductividad eléctrica también fue interrumpido esta vez por un ligero repunte (Fig. IV.3.64). Finalmente, durante la curva de decrecida, se produjo un aumento de la conductividad eléctrica y un descenso del pH. Los valores de potencial redox (Eh) oscilaron entre 585 y 780 mV, disminuyendo después de la primera crecida.

Tabla IV.3.19. Estadísticos básicos de los parámetros analizados en las crecidas del río Odiel en enero de 2006. CE: conductividad eléctrica, CE(*) Conductividad eléctrica medida manualmente CV: coeficiente de variación respecto a la media, n: número de datos por encima del límite de detección.

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	C.V	Minimo	Maximo	Perc. 25	Perc. 75
Altura (m)	m	19	0,6	0,57	0,24	43%	0,11	1,0	0,52	0,71
CE	µS/cm	19	1102	1202	410	37%	474	1698	774	1477
CE (*)	µS/cm	19	1186	1176	399	34%	489	1778	885	1538
pH		19	3,2	3,1	0,31	10%	2,9	4,1	3,0	3,3
Eh	mV	19	505	499	44	9%	378	574	491	532
					Fase Disuelta					
Al	Elementos Mayoritarios (mg/L	18	36	35	18	50%	8,3	72	22	48
Ca		18	38	41	10	26%	24	57	29	47
Cu		17	5,5	5,2	2,3	42%	1,6	10	3,9	6,7
Fe		15	6,6	7,5	5,3	80%	0,17	18	1,8	10
K		6	1,7	1,7	0,40	24%	1,3	2,2	1,3	2,0
Mg		18	60	61	26	43%	23	106	38	82
Mn		18	8,6	8,6	3,8	45%	3,0	15	5,4	12
Na		17	15	15	2,6	17%	12	21	13	16
Sulfatos		18	606	618	261	43%	207	1083	386	827
Si		18	7,4	7,4	1,2	16%	5,1	9,5	6,8	8,3
Zn		18	14	13	5,5	39%	5,7	23	10	18
Ba	Elementos Minoritarios (µg/L)	17	19	19	2	12%	15	23	17	20
Cd		18	47	46	22	48%	14	91	30	62
Co		18	251	246	118	47%	79	460	157	346
Cr		14	9,0	10	3,7	41%	2,0	14	6,3	12
Li		15	75	76	32	42%	18	128	52	94
Ni		18	128	134	62	48%	35	239	76	168
Pb		16	58	50	27	47%	19	109	41	72
Sn		3	6,5	7,2	1,5	23%	4,8	7,5	6,0	7,4
Sr		17	91	96	23	25%	54	125	70	112
Ti		18	5,4	4,8	1,7	31%	3,4	9,6	4,4	6,1
V		8	51	51	10	20%	36	67	44	57
					Total					
Al	Elementos Mayoritarios (mg/L	17	41	40	17	43%	11	73	31	52
Ca		16	40	42	10	25%	23	56	30	47
Cu		16	5,9	5,8	2,3	40%	1,7	10	4,7	7,6
Fe		17	125	29	297	238%	10	1243	22	47
K		6	3,2	1,7	3,3	104%	1,7	10	1,7	2,2
Mg		17	60	58	25	42%	23	105	42	77
Mn		17	8,5	8,4	3,8	45%	3,1	15	5,6	12
Na		16	16	15	2,5	16%	12	21	14	17
Sulfatos		17	633	655	254,2	40%	210	1065	448	827
Si		17	12	8,7	8,9	74%	7,7	42	8,2	10
Zn		17	14	13	5,6	41%	5,6	23	10	18
As	Elementos Traza (µg/L)	16	1681	315	3865	230%	139	15537	195	635
Ba		16	71	29	143	202%	21	601	25	36
Cd		17	46	41	22	48%	15	88	32	66
Co		17	251	229	119	47%	81	459	169	334
Cr		15	36	16	53	147%	11	211	14	21
Li		16	71	73	34	47%	10	139	53	85
Ni		17	132	134	60	45%	42	246	82	172
Pb		17	881	186	2100	238%	71	8653	100	246
Sn		5	48	10	88	184%	3,1	205	6,1	15
Sr		16	95	100	21	22%	56	130	79	107
Ti		17	177	61	423	239%	4,0	1774	39	82
V		10	187	77	291	155%	44,5	1003	70	135

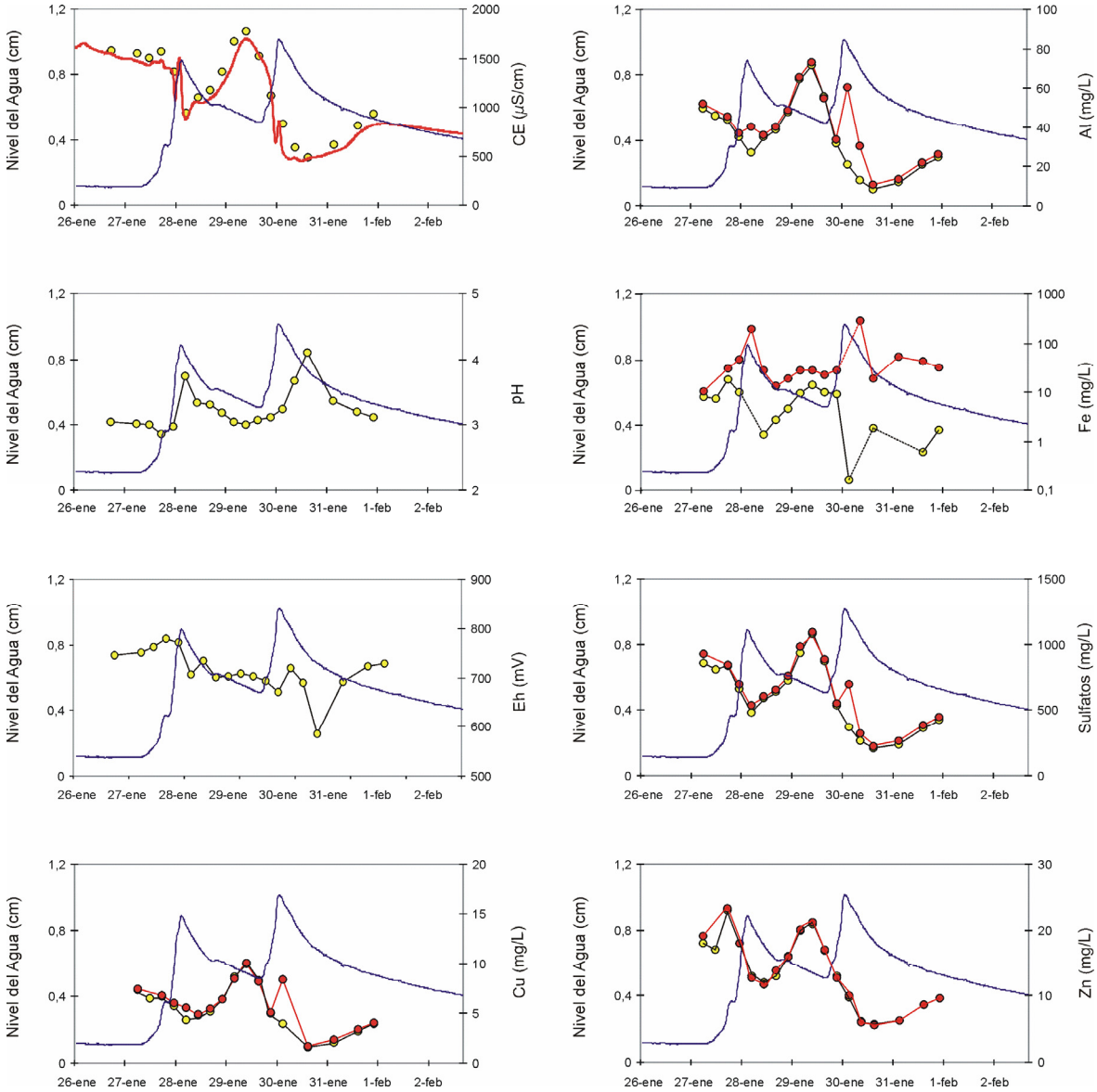


Figura IV.3.64. Evolución de la conductividad eléctrica (círculos: muestras manuales; línea roja: sensor), pH, potencial redox (Eh), la concentración de sulfatos, Al, Fe, Cu y Zn en las muestras recogidas durante el periodo de estudio (círculos amarillos: concentración en la fase disuelta, < 0,45 µm; círculos rojos: concentración total).

Respecto a la fase disuelta, la mayoría de los elementos siguieron una evolución similar, disminuyendo su concentración durante el pico de caudal y aumentando durante la curva de decrecida, de forma que Al, Cu, Cd, Co, Mn, etc., alcanzaron su máximo (Figs. IV.3.64 a 66), superando incluso los valores registrados al inicio del evento. Ca y Sr también presentan esta tendencia, pero su máxima concentración se produce antes de la crecida.

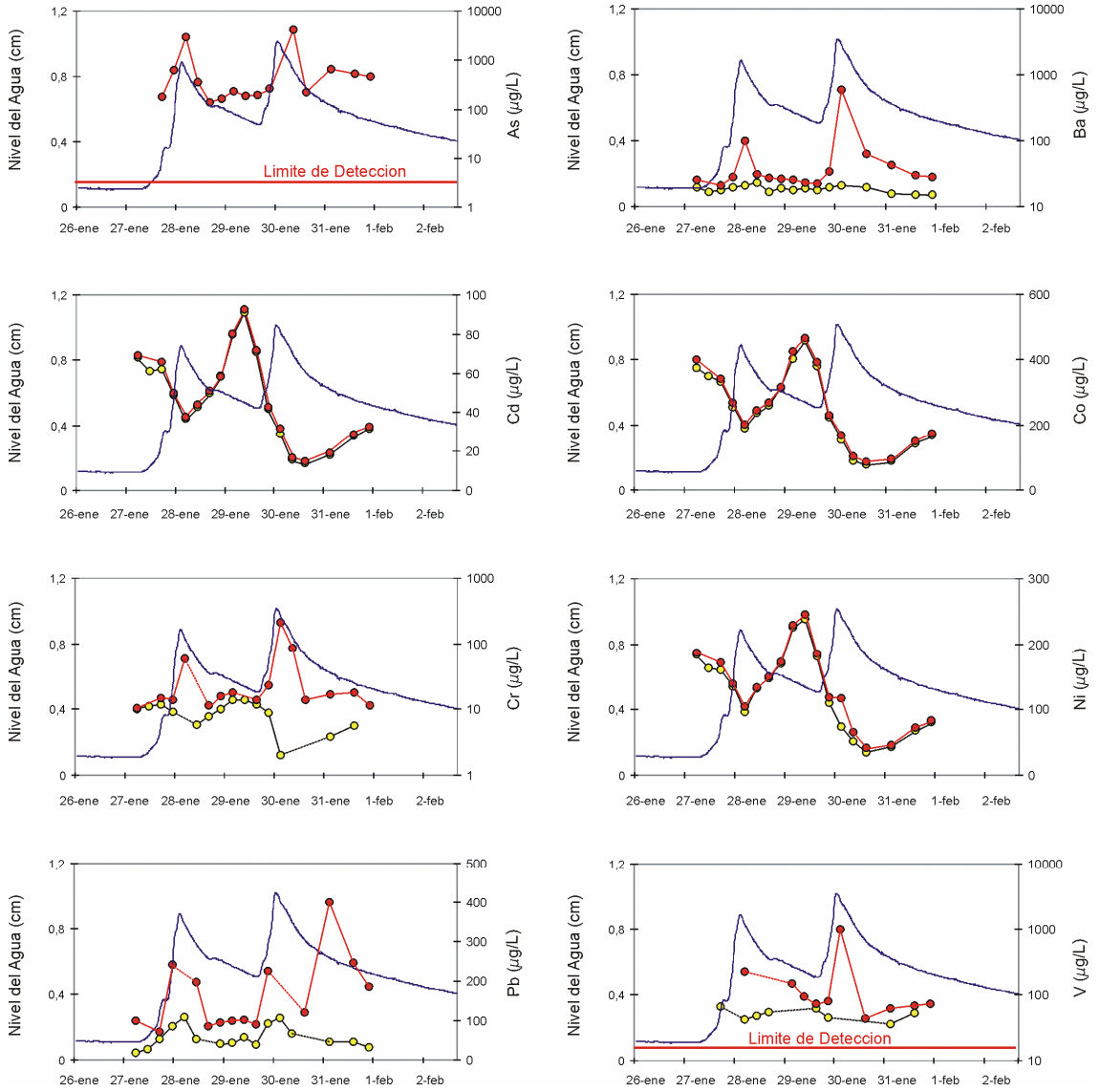


Figura IV.3.65. Evolución de la concentración de los principales elementos minoritarios en las muestras recogidas durante el periodo de estudio (círculos amarillos: concentración en la fase disuelta, < 0,45 µm; círculos rojos: concentración total).

Sin embargo, la concentración de Na disminuyó progresivamente durante la primera crecida y posteriormente se estabilizó (Fig. IV.3.66). La concentración de Pb aumentó coincidiendo con el aumento del nivel del agua (Fig. IV.3.65). La misma evolución se aprecia para el Ba (Fig. IV.3.65), aunque no tan acentuada. Las concentraciones disueltas de As, Cr, V (Fig. IV.3.65), Be, Sn, Se, etc. (no mostrados) fueron, en la mayoría de los casos, inferiores al límite de detección.

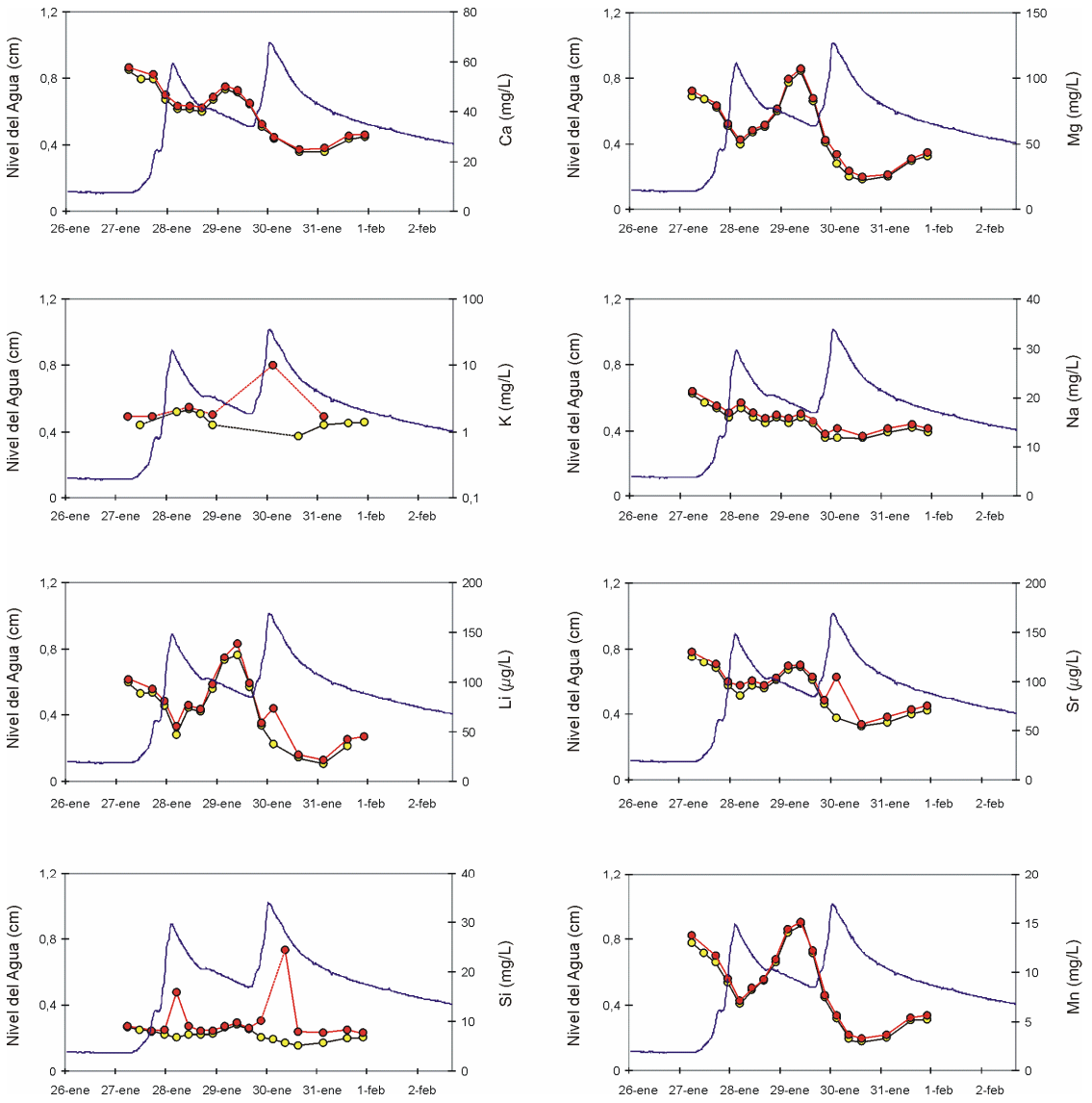


Figura IV.3.66. Evolución de la concentración de los principales elementos litogénicos en las muestras recogidas durante el periodo de estudio (círculos amarillos: concentración en la fase disuelta, < 0,45 µm; círculos rojos concentración total).

En la tabla IV.3.20 se expone la distribución de los elementos analizados entre la fase disuelta y la particulada. Debido a la imprecisión analítica, algunos elementos mostraron en ocasiones valores más elevados en la fase disuelta que en la total.

Los elementos que tuvieron una mayor presencia en la fase particulada fueron As (>99%), Ti (92%), Fe y Pb (aproximadamente 75%) y Cr y Ba (aproximadamente el 35%). El resto se encontró mayoritariamente en la fase disuelta (mediana >89%). Sin embargo, durante el segundo pico de caudal, se registraron elevadas concentraciones de sulfatos y de algunos elementos como Al, Cu, Ni, Li y Sr asociadas al material particulado. (Figs. IV.3.64 a IV.3.66).

Tabla IV.3.20. Distribución de elementos entre la fase disuelta y la fase particulada (% de la fase disuelta sobre la total) durante las crecidas de enero de 2006 en el río Odiel (ordenados en función de la mediana).

		n	Media	Mediana	Desv. Est.	C.V	Minimo	Maximo	Perc. 25	Perc. 75
As	< 10%	16	< 0,01%	< 0,01%			< 0,01%	< 0,01%	< 0,01%	< 0,01%
Ti		17	19%	8%	24%	130%	0,2%	84%	5%	20%
Fe	10-20%	14	28%	23%	24%	86%	0,01%	79%	6%	42%
Pb		15	30%	27%	21%	72%	1,2%	75%	15%	43%
Ba	60-90%	16	58%	66%	24%	41%	3,5%	85%	47%	76%
Cr		14	54%	64%	32%	58%	0,9%	94%	33%	80%
Si		17	77%	89%	26%	34%	15%	99%	68%	97%
Na	> 90%	16	97%	94%	5%	5%	87%	104%	94%	101%
Al		17	87%	94%	20%	23%	35%	102%	87%	97%
Sulfatos		17	93%	95%	11%	12%	53%	104%	92%	99%
Sr		16	93%	96%	9%	10%	61%	99%	94%	97%
Mg		17	97%	97%	6%	6%	83%	104%	94%	100%
Ni		17	93%	97%	10%	11%	63%	102%	93%	99%
Li		14	94%	98%	16%	17%	52%	112%	87%	103%
Co		17	97%	98%	4%	4%	88%	104%	95%	99%
Mn		17	98%	98%	4%	4%	92%	104%	96%	101%
Cd		17	100%	100%	5%	5%	91%	113%	97%	103%
Cu		16	93%	98%	14%	15%	47%	102%	94%	99%
Ca		16	99%	100%	3%	3%	94%	104%	97%	101%
Zn		17	100%	101%	3%	3%	94%	104%	99%	102%

En el ACP realizado a los resultados obtenidos para la fase disuelta no se incluyeron algunos elementos (As, Be, K, Mo, Se, Sn, V) al situarse por debajo del límite de detección en un buen número de muestras.

La componente 1 explica el 77% de la varianza (Fig. IV.3.67) y, como es habitual, está relacionada con la mineralización del agua (sulfatos, Al, Cu, Cd, Co, Ni, Mg, etc.). En la parte negativa se sitúan variables como el nivel del río, pH y Pb. La componente 2 explica sólo el 9% de la varianza y viene definida por la evolución del nivel del río y la concentración de Ba y Pb.

En el ACP de las muestras (Fig. IV.3.67), se observa como inicialmente se produce un aumento del nivel del río (proceso A), que lleva acompañado un aumento del pH y de la concentración de Ba y Pb, y un descenso en los principales elementos disueltos (sulfatos, Al, Cu, Zn, Co, Ni, Fe, etc). Posteriormente, el nivel del río disminuye y se produce una recuperación de los valores de pH y la mayor parte de los elementos, alcanzando valores incluso superiores a los registrados al inicio del evento (proceso B; fig. IV.3.67). Sin embargo, un nuevo aumento del nivel del río (proceso C) provocó un descenso en los valores de pH y en la concentración en fase disuelta. En las tres últimas muestras se observa un fuerte

descenso de la concentración disuelta de Pb y Ba y un ligero incremento del resto de elementos (proceso D).

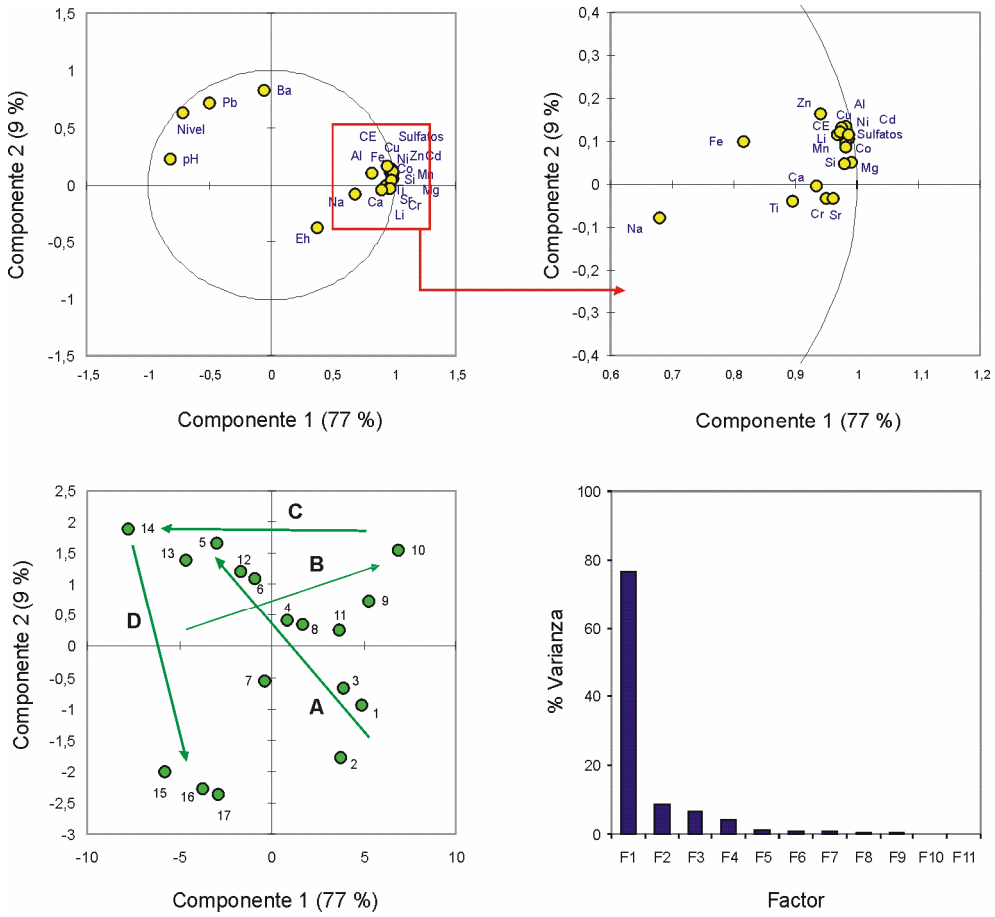


Figura IV.3.67. Resultados del Análisis de Componentes Principales (ACP) de la fase disuelta realizado a las muestras de las crecidas de enero de 2006 en el río Odiel.

De los resultados obtenidos por medio de PHREEQC (Fig. IV.3.68) se observa que los índices de saturación de barita y cuarzo (y también de jurbanita) estuvieron próximos al equilibrio. Respecto a jarosita microcristalina, plumbojarosita y schwertmannita las muestras estuvieron próximas al equilibrio durante la primera crecida y subsaturadas durante la segunda. Los índices de saturación del resto de fases de Al y sulfatos mostraron condiciones de subsaturación durante todo el evento.

Con el objeto de identificar las distintas fases minerales en el material particulado durante las crecidas, se recogieron varias muestras (Fig. IV.3.63) que se analizaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. En los difractogramas obtenidos (Fig. IV.3.69) se observa la presencia mayoritaria de silicatos como cuarzo, caolinita o illita. La

presencia de fases minerales de Fe se reduce a la existencia en cuatro de las cinco muestras estudiadas de un pequeño pico de schwertmannita. No obstante, dada la presencia de cuarzo en las muestras y la baja cristalinidad de la schwertmannita y otras fases minerales de Fe y Al formadas en ambientes afectados por AMD, resulta difícil la identificación de estas fases mediante rayos X. Durante el pico de hidrograma de la primera crecida (muestra F2) se observa además la presencia de yeso. No obstante, hay que tener en cuenta que el pico de la segunda crecida, donde se observan las mayores concentraciones de material particulado, no fue muestreado.

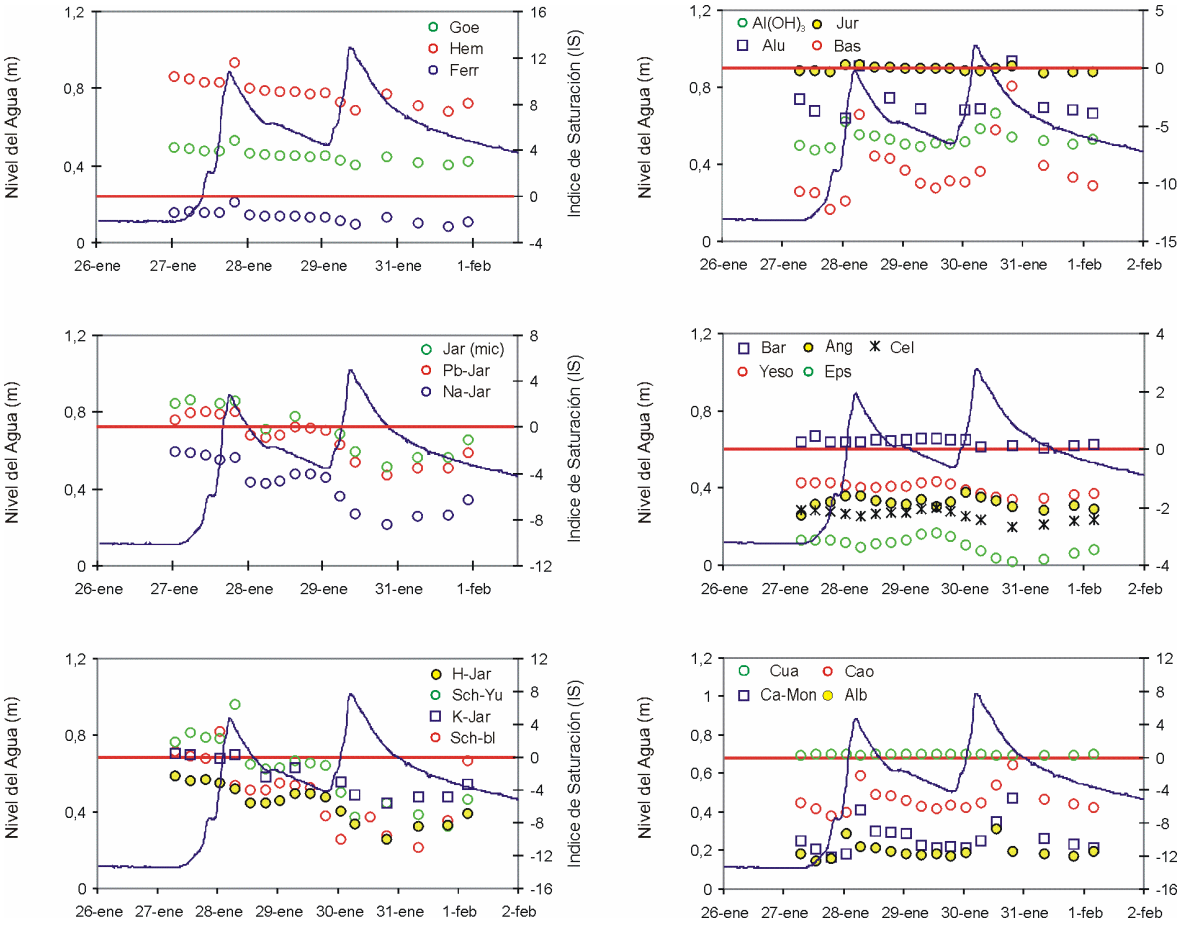


Figura IV.3.68. Evolución del estado de saturación de las aguas del río Tinto respecto a diferentes fases minerales durante el periodo de estudio. (Ferr: ferrihidrita; Hem: hematites; Goe: goethita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw-Bi: schwertmannita, Bigham et al. (1996b); Schw-Yu: schwertmannita, Yu et al. (1999); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca-Mon: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

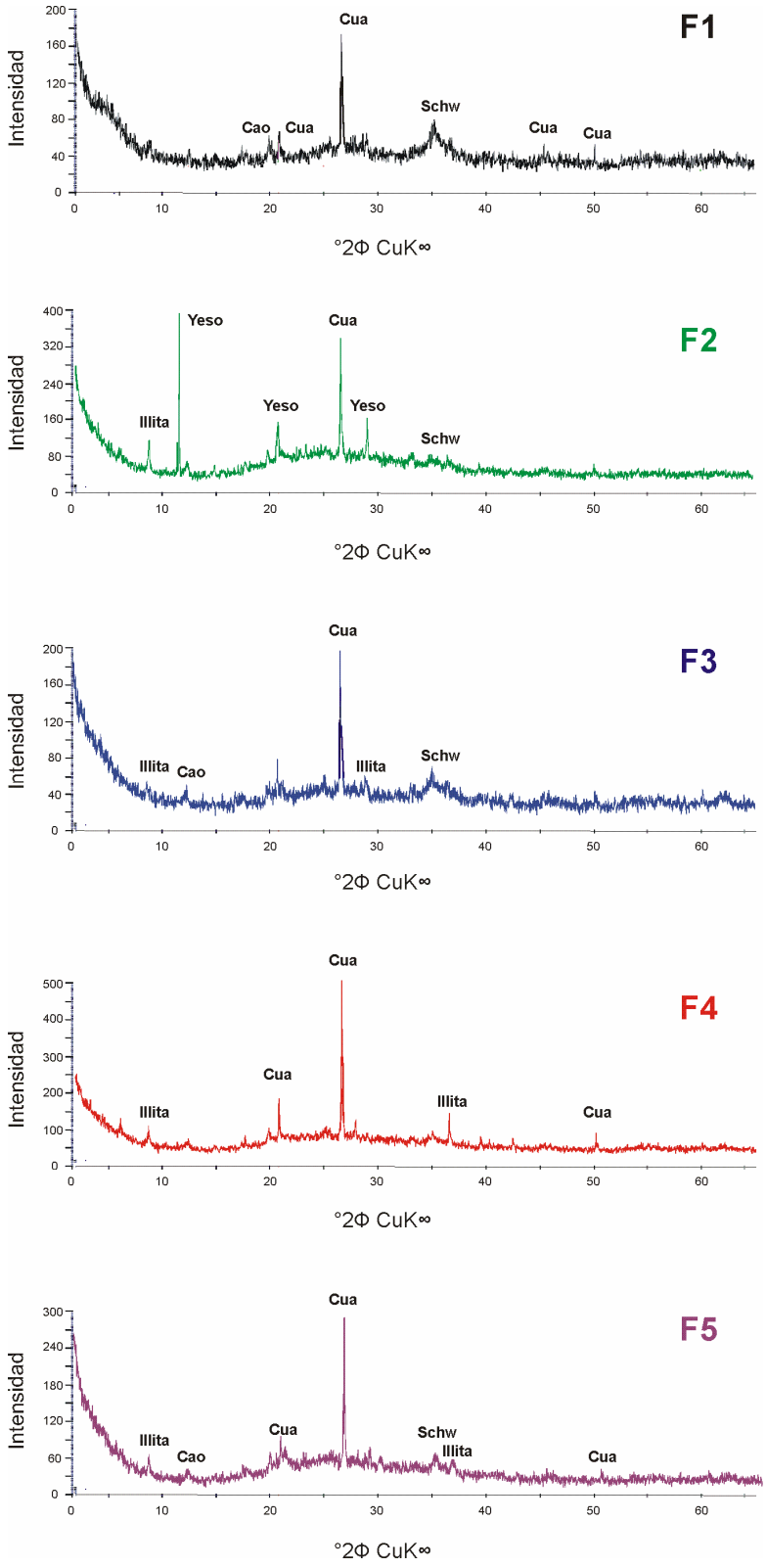


Figura IV.3.69. Difractogramas de rayos X del material particulado retenido en los filtros durante las crecidas en el río Odiel en enero de 2006.

Para confirmar la presencia de yeso y fases de Fe de baja cristalinidad se procedió al estudio de la muestra F2 con el microscopio eléctrónico de barrido. Se comprueba la presencia en la muestra de diatomeas, cristales aciculares de yeso y morfologías globulares típicas de los oxihidroxisulfatos de Fe y Al (Fig. IV.3.70).

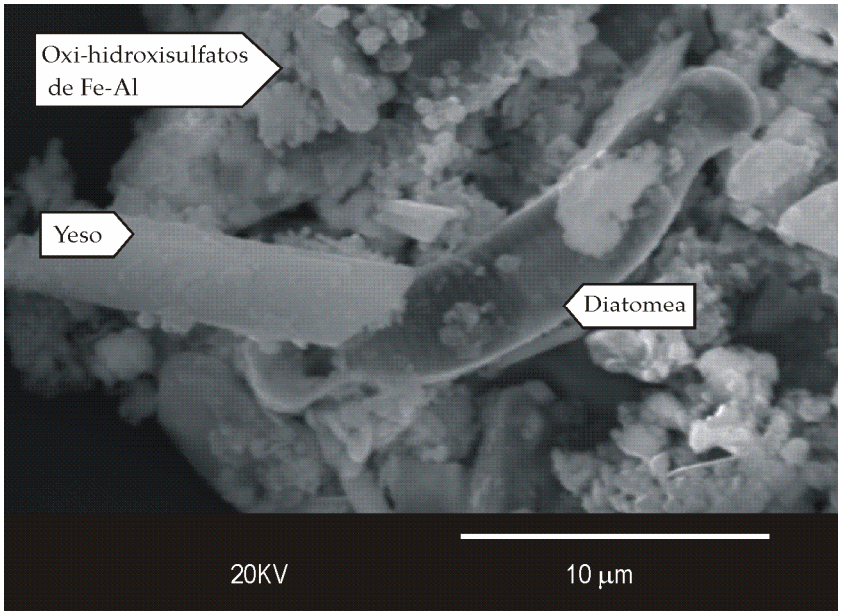


Figura IV.3.70. Imagen de la muestra F2 observada con el microscopio electrónico de barrido.

Discusión

Los datos registrados en continuo por el sensor de conductividad indican la llegada al punto de muestreo de distintos tipos de aguas, que de otra forma hubieran pasado inadvertidos. En ambas crecidas se observa un repunte de la conductividad eléctrica durante la curva de crecida, mayor en la primera. Esto parece indicar la llegada de aguas más mineralizadas procedentes de la zona minera de Sotiel-Coronada, muy próxima al punto de muestreo.

La figura IV.3.71 muestra algunas de las relaciones iónicas a lo largo de estas crecidas. Durante la primera crecida se observa una fuerte precipitación de Fe, reflejado por la disminución de la relación Fe/SO_4 debido a que el valor de pH alcanzado durante este aumento de caudal fue de 3,74. Los procesos de adsorción y/o coprecipitación sobre las fases minerales de Fe tampoco deben ser importantes, dado que los valores de pH siguen siendo bajos (Smith, 1999; Lee et al., 2002). Por tanto, las variaciones en la concentración de los diferentes elementos (relación Cu/Al) se deberían a cambios en la aportación relativa de los diferentes aportes en al cuenca del río Odiel, mas que una incorporación sobre las fases de Fe precipitadas.

Durante este primer aumento de caudal el río transportó una gran cantidad de material en suspensión. Los estudios mineralógicos realizados identificaron la presencia mayoritaria de diferentes minerales como illita, cuarzo o caolinita, así como fases minerales de baja cristalinidad, como la schwertmannita y otros hidroxisulfatos de Fe y Al (Figs. IV.3.69 y IV.3.70).

Estas fases minerales de baja cristalinidad contienen una elevada concentración de Fe, As, Cr y Pb, como indica la elevada concentración de estos elementos en la fase total (disuelta más particulada). Aunque las relaciones iónicas mostradas en la figura IV.3.71 y los valores de índice de saturación sugieren una intensa precipitación de fases minerales de Fe (Fig. IV.3.69), el aporte de estas fases minerales se debe principalmente a la resuspensión de los sedimentos depositados en el lecho del río, como evidencia la elevada concentración de Fe particulado durante la curva de decrecida al final del evento, cuando los valores de pH están próximos a 3. Esto también se observó en la avenida de octubre de 2006 en el río Tinto, donde se registró una elevada concentración de Fe, As, Cr, Pb y V en el material particulado en un rango de pH de 2,2 a 2,7.

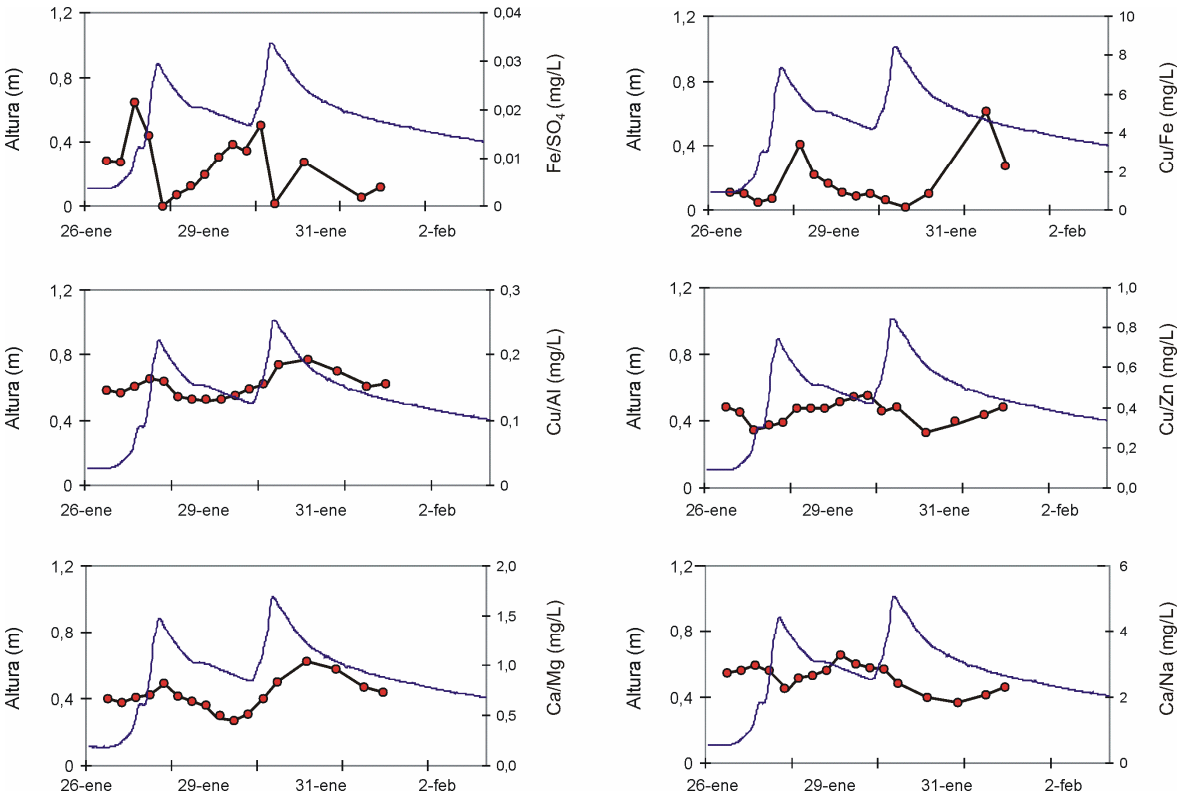


Figura IV.3.71. Evolución de algunas relaciones iónicas durante las crecidas del río Odiel en enero de 2006.

En el material en suspensión tomado durante el pico de caudal de este primer evento (muestra F2) se observó la presencia de yeso (Figs. IV.3.69 y IV.3.70). Los resultados de la modelización realizada indican que las aguas se encontraron subsaturadas en yeso durante todo el evento, lo que apoya que el yeso precipitado se formó en otras condiciones, aguas arriba del punto de muestreo, y pudo ser removilizado por la avenida.

Después de la primera crecida se produjo un aumento de concentración que incluso superó las concentraciones registradas antes del inicio del evento, lo que indica un aumento de los lixiviados procedentes de los focos de AMD.

En la segunda crecida el pH ascendió hasta 4,11 y se produjo un nuevo descenso en la concentración de la mayoría de los elementos (Figs. IV.3.64 a IV.3.66) por un mayor aporte de aguas de escorrentía no afectadas de AMD, como muestra el fuerte aumento de la relación Ca/Mg (Fig. IV.3.71). Los valores mínimos de concentración de elementos no se registraron durante el pico de caudal, sino durante la curva de decrecida, lo que pone de manifiesto la existencia de procesos de histéresis.

El descenso de concentración en esta segunda crecida fue muy importante en el caso de Fe, al igual que en la primera, debido a la precipitación de fases minerales de Fe, como se observa en la evolución de las relaciones Fe/SO_4 y Cu/Fe. Debido a la drástica reducción de la concentración de Fe, el Al podría asumir el relevo en el tamponamiento del pH. Así, la figura IV.3.68 muestra como el agua alcanzó condiciones de sobresaturación respecto a alunita y próximas a la saturación respecto a basaluminita durante el pico de caudal de este segundo evento.

Al igual que durante la primera crecida, el aumento de caudal provocó un incremento de la concentración de Fe, As, Cr, y Pb en el material particulado. En el pico de caudal del segundo evento se produjo también un aumento importante de la concentración de sulfatos, Al y Cu en la fase particulada. Este aumento no se produjo durante la primera crecida, lo que indica la posible precipitación de alguna fase sulfatada de Al.

A tenor de los resultados obtenidos en el ACP realizado a las muestras disueltas (IV.3.67), Ba y Pb parecen tener un comportamiento similar. La figura IV.3.72 muestra la relación entre la actividad de los iones Ba^{2+} y Pb^{2+} respecto a la de sulfatos. Se aprecia como parece existir un control sobre la solubilidad del Ba ejercido por la barita.

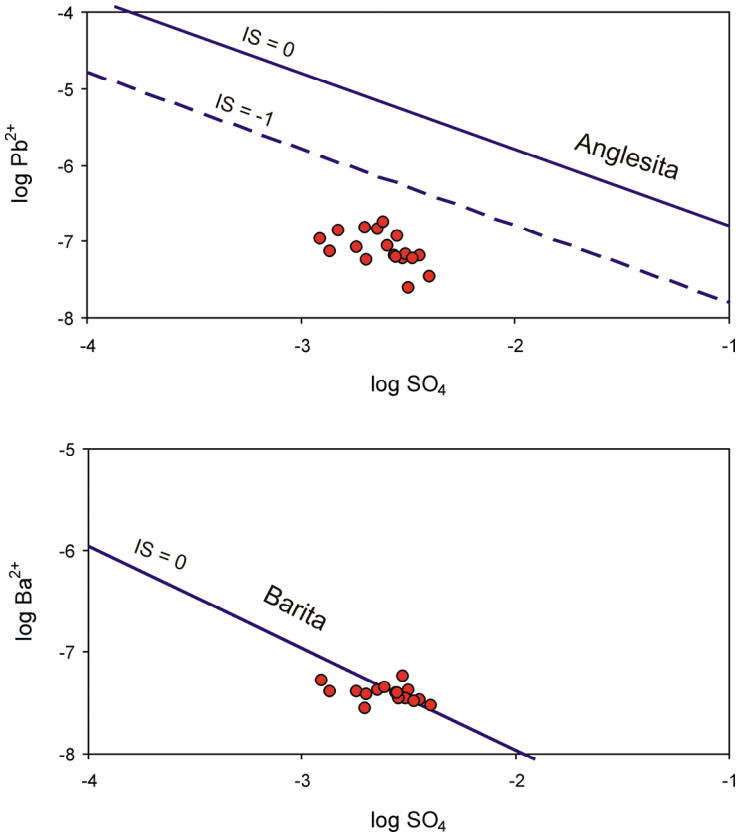


Figura IV.3.72. Relación entre la actividad de los iones Ba^{2+} y Pb^{2+} respecto al ión sulfato durante este evento.

Sin embargo, el control de la solubilidad del Pb por parte de la anglesita no está tan claro. Las muestras se alinean de forma paralela a la línea de la solubilidad de la anglesita, pero permanecen en condiciones de subsaturación durante todo el evento. Otros mecanismos podrían condicionar la solubilidad del Pb durante las crecidas.

3.3. Conclusiones

Se han estudiado 7 eventos de crecida, 5 en el Tinto y 2 en el Odiel, de los cuales 4 coinciden con las primeras precipitaciones registradas después del periodo seco. Las medidas en continuo de la conductividad eléctrica ponen de manifiesto muy rápidas variaciones en la mineralización del agua debido a la llegada de aportes de diferente origen y procesos de histéresis.

Las características hidroquímicas de ambos ríos durante las crecidas están afectadas por diversos procesos, entre ellos el lavado de las sales evaporíticas formadas después del periodo seco, la dilución por escorrentía superficial, la precipitación de fases minerales de Fe,

procesos de adsorción/coprecipitación, variaciones en la contribución relativa de los diferentes aportes, la distribución de las precipitaciones en sus cuencas, los desembalses e, incluso, si el desembalse se produce por el aliviadero o el desagüe de fondo.

Se identifican dos etapas en el proceso de lavado de sales. Las primeras precipitaciones provocan un lavado de las sales más solubles y aumenta bruscamente la concentración disuelta de la mayoría de elementos, especialmente Fe y As. Sin embargo, la concentración de Na y Sr disminuye bruscamente debido a su bajo contenido en las sales solubles y su elevada concentración en el agua durante el estiaje, especialmente en el río TInto.

En una segunda etapa, mientras la concentración de la mayoría de los elementos se mantiene constante o disminuye ligeramente, la de Fe, As y Pb continúa aumentando. La explicación más probable para el aumento de concentración de estos elementos es la disolución de minerales menos solubles debido a la acidez liberada durante los procesos de lavado. Sin embargo, las condiciones de sobresaturación de las aguas respecto a schwertmannita y jarositas, indica la posibilidad de la existencia de procesos de desorción de As y Pb debido al aumento de la mineralización del agua. Otra posibilidad sería la llegada de aportes desde los focos de AMD, menos evolucionadas, es decir, con una menor precipitación de Fe, As, Cr y Pb. Si bien, parece complejo que no varíe la concentración de otros elementos contenidos en los lixiviados procedentes de los focos de AMD (Al, Cu, Zn, etc.)

La duración del proceso de lavado de sales depende de la distribución e intensidad de las precipitaciones, entre una y tres semanas en las avenidas estudiadas. Una vez eliminadas el factor más importante en las características químicas del agua es la dilución, que va cobrando importancia conforme aumentan las precipitaciones.

La mayoría de los elementos disminuyen su concentración durante las crecidas, aunque no con la misma intensidad. Estas diferencias parecen ser debidas a cambios en la contribución relativa de los aportes, más que a procesos de sorción sobre las fases minerales de Fe precipitadas.

Por el contrario el Ba y el Pb aumentan su concentración durante las crecidas. La concentración de Ba parece estar controlada por la precipitación de barita, como indica los valores del índice de saturación de esta fase mineral. En el caso del Pb, su solubilidad no parece completamente condicionada a la concentración de sulfatos en las aguas. Durante el lavado de sales, es común que se produzca un incremento de la concentración de Pb coincidiendo con el aumento de sulfatos y el resto de metales. Por tanto parece evidente que

otros mecanismos puedan condicionar la solubilidad de este elemento en las aguas. Una causa probable del comportamiento del Pb podría proceder de la presencia de partículas coloidales (< 0,45 µm) ricas en Pb en las muestras disueltas.

En la avenida de abril de 2006 en el río Tinto, donde el caudal no supera los 10 m^3/s, se alcanzaron concentraciones inferiores a las de octubre de 2004, con valores de caudal superiores a 100 m^3/s. Esto se debe a que el caudal transportado por el río procede principalmente del embalse del Corumbel, que posee aguas no afectadas por AMD. Durante esta crecida se observa, coincidiendo con un desembalse desde el fondo de la presa, un aumento significativo la concentración disuelta de elementos como Al, Si, Li, Sr, etc, probablemente producido por el ataque de las aguas ácidas del río sobre los minerales silicatados que constituyen los sedimentos del fondo del embalse.

El aumento de caudal provoca una disminución de la concentración disuelta de la mayoría de elementos, sin embargo, provoca también la resuspensión de los sedimentos depositados en el lecho de ambos ríos, donde una gran cantidad de metales quedan retenidos. Además, si se alcanzan valores elevados de pH, se produce la precipitación de fases minerales de Fe. Por ello, el aumento de caudal, a menudo provoca una disminución de la contaminación en la fase disuelta, aumentando sin embargo la contaminación en la fase particulada, siendo especialmente importante para Fe, As, Ba, Pb, Cr, etc. Otros contaminantes como sulfatos, Cu, Zn, Al, Cd, Co, etc, sólo aumentan de forma importante su concentración en la fase en suspensión durante los grandes picos de caudal.

Una vez que disminuye el caudal después de las crecidas, se produce un aumento progresivo de la concentración disuelta de la mayoría de los elementos, aunque normalmente no se llegan a alcanzar los valores registrados con anterioridad al evento.

APARTADO IV.4. EVALUACIÓN DE LA CARGA CONTAMINANTE

4. Evaluación de la carga contaminante

En los últimos años se han realizado varios estudios sobre la carga de contaminantes transportada por los ríos Tinto y Odiel hacia el estuario de la Ría de Huelva. Sin embargo, la mayoría de trabajos publicados (Braundgardt et al., 2003; Sainz et al., 2004; Sarmiento et al., 2004) se basan en un número reducido de muestras, por lo que sus cálculos son muy estimativos. La necesidad de muestreos detallados para este tipo de análisis es especialmente importante en la zona de estudio, dada la fuerte componente estacional de las descargas y las rápidas variaciones de sus características hidroquímicas.

Basándose en un muestreo sistemático Olías et al. (2006a) realiza la estimación de carga contaminante transportada por los ríos Tinto y Odiel hacia el estuario de la Ría de Huelva, a partir de un considerable número de muestras (media de 52 muestras al año) obtenidas por diferentes organismos (Confederación Hidrográfica del Guadiana, Consejería de Medioambiente de la Junta de Andalucía, Universidad de Huelva, etc.) durante el periodo 1995-2003. En este trabajo no se determina la carga contaminante en suspensión, ni se considera el papel de las crecidas de los ríos Tinto y Odiel en los procesos de transporte de contaminantes hacia el estuario.

A pesar de que el muestreo sistemático se inició en febrero de 2002, en este apartado se realiza una estimación de la carga contaminante transportada hasta el estuario desde octubre de 2003 a febrero de 2007, dado que las muestras tomadas desde febrero de 2002 hasta septiembre de 2003, fueron utilizadas para realizar las estimaciones de carga contaminantes en Olías et al. (2006a). De este modo, en este apartado se pretende extender las estimaciones realizadas por Olías et al. (2006a) y por otra parte, evaluar el transporte de contaminantes por el material en suspensión durante los meses de junio de 2006 a febrero de 2007. Finalmente, se estudia el papel de las crecidas de los ríos Tinto y Odiel en los procesos de transporte de contaminantes hasta la Ría de Huelva.

4.1. Métodos de estimación

4.1.1. Introducción

Una forma de calcular la cantidad de un elemento transportada por un río durante un periodo determinado, es realizar una media de la concentración obtenida en los análisis efectuados durante ese periodo y multiplicarla por la aportación del río durante el mismo. Este método es muy sencillo pero conlleva un gran error pues al variar los caudales también varía de forma importante la concentración de los elementos. Típicamente los grandes caudales, que son los

que aportan una mayor cantidad de elementos, tienen una concentración menor. Estos grandes caudales suceden durante pocos días al mes, de forma que estadísticamente es poco probable muestrearlos. Por ello esta metodología conlleva normalmente una sobreestimación de la carga contaminante.

Otra forma algo más precisa, sería tener en cuenta el caudal del río el día de muestreo, para así ponderar la importancia de ese valor de concentración dentro del conjunto de análisis. Así, por ejemplo, si tenemos cuatro muestras en un mes y tres de ellas representan la concentración de contaminantes en condiciones de bajo caudal y la cuarta corresponde a una avenida, debemos darle más peso a esta última muestra ponderando cada muestra por el caudal que representa. Si por ejemplo, en un mes tenemos cuatro muestras con una concentración C1, C2, C3 y C4 que corresponden a unos caudales diarios Q1, Q2, Q3 y Q4, podemos calcular la concentración media ponderada mensual (C_{mp}) como:

$$C_{mp} = \frac{C_1Q_1 + C_2Q_2 + C_3Q_3 + C_4Q_4}{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4} \qquad \text{(Ec. IV. 4.1)}$$

Esta concentración media ponderada la multiplicaríamos por la aportación mensual para calcular el aporte de ese elemento a la Ría. Para un número n de análisis mensuales la fórmula anterior sería:

$$C_{mp} = \frac{C_1Q_1 + C_2Q_2 + ... + C_nQ_n}{Q_1 + Q_2 + ... + Q_n} \qquad \text{(Ec. IV. 4.2)}$$

Sin embargo este método tampoco es correcto cuando hay grandes variaciones de caudal y las muestras no son representativas de las distintas condiciones hidrológicas. Por ejemplo, si consideramos la situación el río Tinto en noviembre de 2001 (Fig. IV.4.1) vemos que aunque se realizaron cuatro análisis no se muestreó la gran crecida de principios de mes, que en sólo tres días supone el 88% de la aportación mensual. En este caso estamos sobrevalorando la carga contaminante, pues asignamos a los grandes caudales una concentración mayor de la que en realidad deben tener.

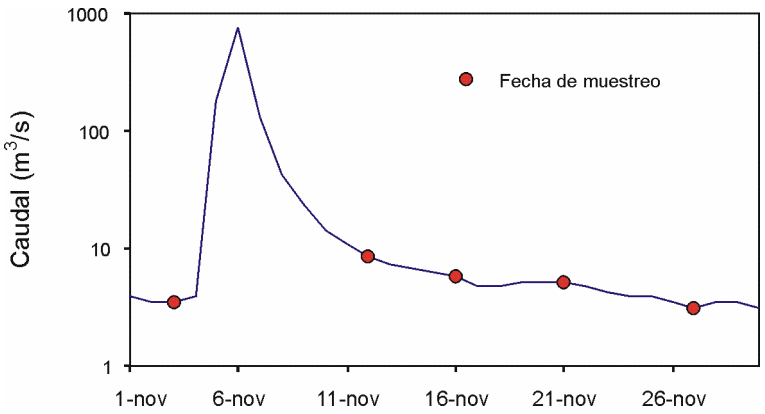


Figura IV.4.1. Evolución del caudal del río Tinto en noviembre de 2001, indicando las fechas de muestreo (modificado de Olías et al., 2006a).

Otro método para la estimación de la carga transportada se basa en la correlación del caudal con la concentración de los elementos. Los valores de concentración suelen disminuir al aumentar el caudal del río. Si podemos establecer una relación entre caudal y concentración, a partir de la medida diaria de caudal podemos calcular la concentración del elemento en aquellos días en los que no existen muestras.

Este método es más preciso que los anteriores, aunque mucho más laborioso pues las correlaciones no son siempre fáciles de establecer. Por ejemplo, como se ha visto en el apartado de la variación estacional (IV.2), a principios del año hidrológico las primeras precipitaciones producen el lavado de los productos de lixiviación de la pirita acumulados a lo largo del verano y las sales solubles precipitadas en la cuenca. De este modo, en vez de producirse una dilución con el aumento de caudal se produce un aumento de la concentración de contaminantes. Una vez que se han lavado estas sales, la concentración de elementos disminuye y, con el mismo caudal, podemos tener valores muy distintos a los del inicio del año hidrológico.

Además, en los ríos Tinto y Odiel el establecimiento de estas correlaciones se complica por la presencia de muestras que no guardan buena correlación con el caudal por varias causas (vertidos mineros no controlados, desembalses, etc.). Todo ello hace que la relación entre caudal y concentración no sea constante a lo largo del año. Por otro lado, existen algunos elementos, como As, Fe y Pb, que no siempre presentan una correlación significativa con el caudal y, por tanto, no es aplicable esta metodología.

En este trabajo se ha aplicado cuando ha sido posible este último método. El procedimiento seguido ha sido identificar, dentro de cada año hidrológico, los periodos en los que se mantiene la relación entre caudal y concentración y calcular la ecuación de regresión

correspondiente. Una vez obtenida esta ecuación se calcula la concentración y la carga contaminantes a partir de los caudales diarios.

Como ejemplo, se muestra la relación entre Cd y caudal para el año 1996/97 en el río Tinto (FIg. IV.4.2). Se observa como la correlación para el conjunto del año es baja, pero ésta se incrementa notablemente separándola en distintos periodos. El primer periodo (14-nov-96 a 5-dic-96) corresponde al primer lavado importante después del otoño, de forma que las concentraciones se incrementan con el caudal. El segundo tramo corresponde a todo el invierno (6-dic-96 a 21-abr-97) y al descenso progresivo de caudales en la primavera. Esta evolución se ve interrumpida por un aumento de caudales en abril (tramo 22-abr-97 a 24-may-97). Posteriormente los caudales son escasos, pero en junio se produce un nuevo incremento como respuesta a las precipitaciones, que provoca un incremento de la concentración de contaminantes (Figura IV.4.2).

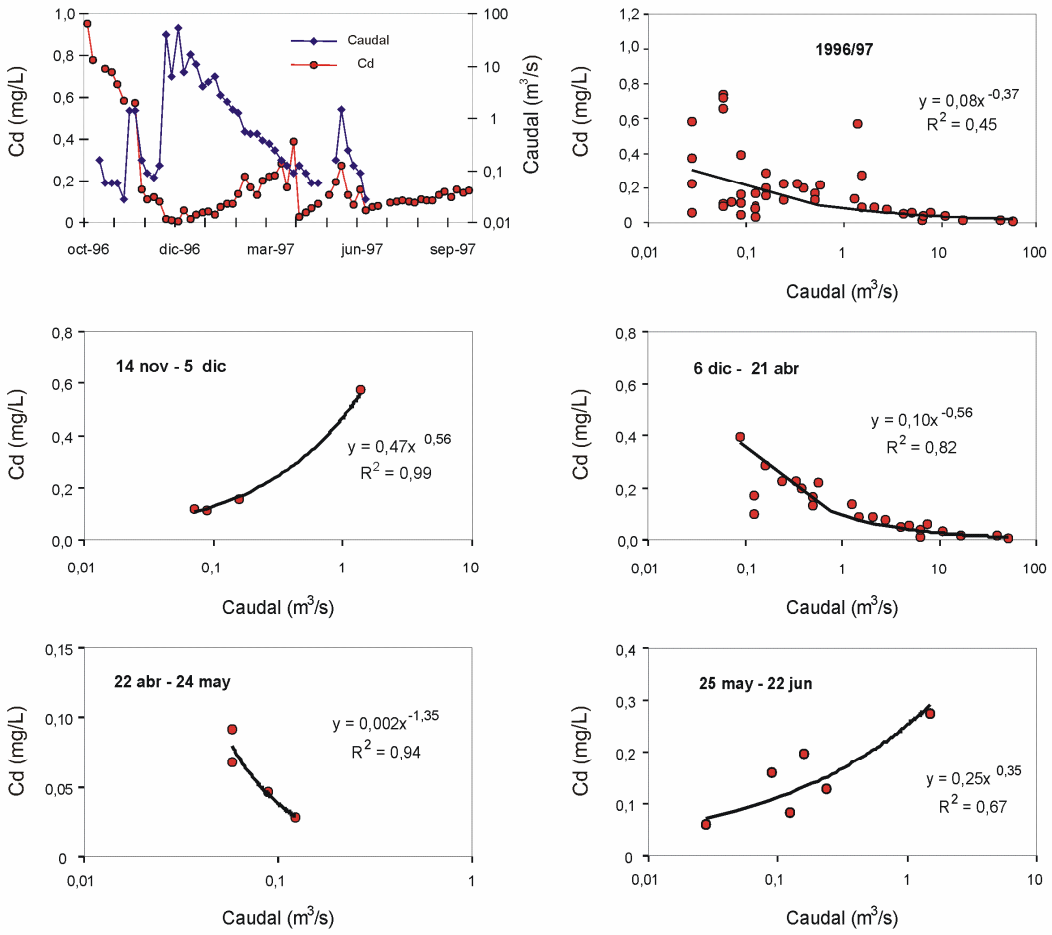


Figura IV.4.2. Relación entre el caudal del río Tinto y la concentración de Cd durante el año hidrológico 1996/97, indicando las diferentes etapas a lo largo de año donde existe correlación entre ambas variables (modificada de Olías et al., 2006a).

A partir de los aportes diarios se obtiene los aportes mensuales y anuales de cada elemento. En aquellos periodos en que las correlaciones obtenidas no fueron significativas por la existencia de algunas muestras extrañas (elevadas concentraciones de metales o por el contrario, por muy bajas concentraciones), se ha utilizado el método de la media ponderada, comprobando que las muestras representan razonablemente la variabilidad de los caudales.

4.1.2 Problemas metodológicos

Ausencia de datos de caudal

La exactitud del cálculo de la carga contaminante depende de la representatividad de las muestras, de la precisión de los análisis químicos y de la exactitud de los datos de caudal. Respecto a los datos analíticos, tal y como se expone en el capítulo III, el protocolo utilizado ha sido evaluado por diversos laboratorios y los análisis han sido contrastados con materiales de referencia, por lo que poseen una elevada fiabilidad. Sin embargo no se puede afirmar lo mismo en cuanto a los datos de caudal, como se comenta a continuación.

Los datos de caudal diario de las dos estaciones de aforos han sido facilitados por la Confederación Hidrográfica del Guadiana (actualmente Cuenca Atlántica Andaluza). Sin embargo, presentan numerosos periodos sin información (Fig. IV.4.3). La tabla IV.4.1 presenta un resumen de la disponibilidad de datos de caudal diarios en los ríos Tinto y Odiel durante el periodo de estudio.

Las estaciones de aforos de Gibraleón y Niebla están equipadas con limnígrafos que tienen un funcionamiento muy deficiente. La plumilla que registra las variaciones de nivel en el limnigrama a menudo se queda atorada, sin tinta, etc. Las condiciones del pozo limnigráfico tampoco son las idóneas. Tras las crecidas de ambos ríos, un gran volumen de material en suspensión arrastrado por el río puede quedar retenido taponando la conexión con en el pozo limnigráfico, imposibilitando el registro de las variaciones de nivel. Así, en el caso del río Odiel faltan datos en 10 meses del periodo considerado (41 meses).

En el caso del río Tinto existen aún menos datos disponibles, con sólo 16 meses completos (Tabla IV.4.1). En ambos ríos existen algunos meses con datos incompletos (12 en el Tinto y 8 en el Odiel) y meses donde no se registraron datos (en el Tinto la estación de aforos no funcionó desde julio de 2003 hasta octubre de 2004 debido a un problema en el flotador del limnígrafo).

Un posible método para subsanar la falta de datos de caudal es intentar obtener una correlación de los datos de ambos ríos para completar los que faltan. No obstante, a nivel diario los coeficientes de correlación que se obtienen son muy bajos. Además, frecuentemente faltan los datos de ambos ríos. Tampoco es posible utilizar otras estaciones de aforos próximas dada su escasez y porque las pocas que existen también presentan numerosos periodos sin información. Así por ejemplo en la estación de aforos de Coronada en el río Odiel (E-305) no existen datos desde 1998.

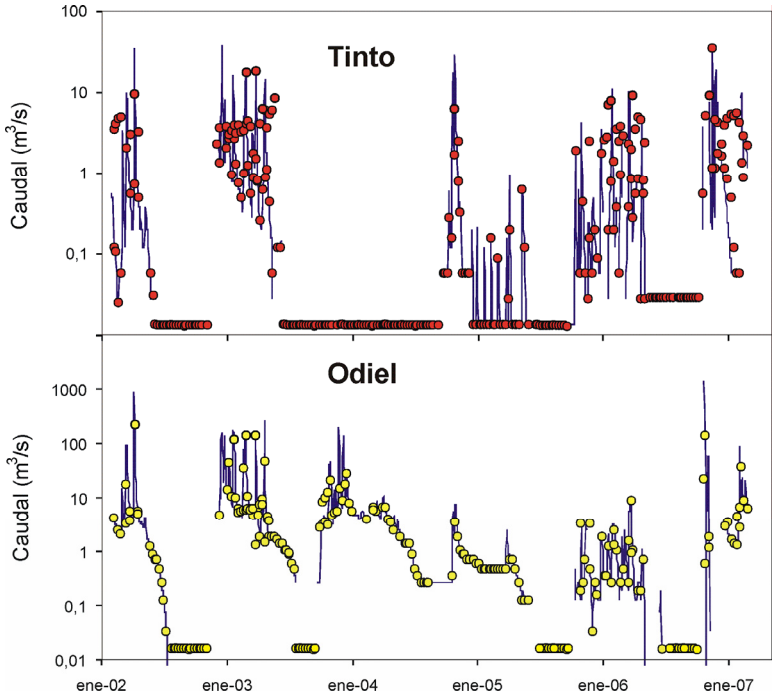


Figura IV.4.3. Evolución del caudal en el río Tinto en Gadea y río Odiel en Gibraleón, indicando las muestras consideradas para este apartado.

Tabla IV.4.1. Disponibilidad de datos de caudal en los ríos Tinto y Odiel desde febrero de 2002 a febrero de 2007.

	Meses totales	Meses completos	Meses incompletos	Meses sin registros
Río Odiel	41	31	8	2
Río Tinto	41	16	12	13

Otra opción consistiría en estimar la relación entre las precipitaciones y el caudal en ambos ríos. Sin embargo, no existe una buena correlación entre la precipitación mensual registrada en las cuencas de ambos ríos y la aportación durante ese periodo (Fig. IV.4.4). Aun teniendo en cuenta el efecto "memoria" que presenta el caudal respecto a las precipitaciones (precipitación mensual + mitad de la precipitación del mes precedente; Fig. IV.4.4), la relación sólo mejora en el caso del río Tinto. Por lo tanto no se ha podido establecer relación entre ambas variables, con objeto de paliar la ausencia de datos de caudal durante diferentes fases del periodo de estudio. La solución adoptada para paliar la carencia de datos de aforos ha sido correlacionar, a nivel mensual, las precipitaciones con los datos de carga contaminante calculados en los meses con caudales disponibles y, de esta forma, obtener los datos de carga contaminante mensual a partir de la precipitación.

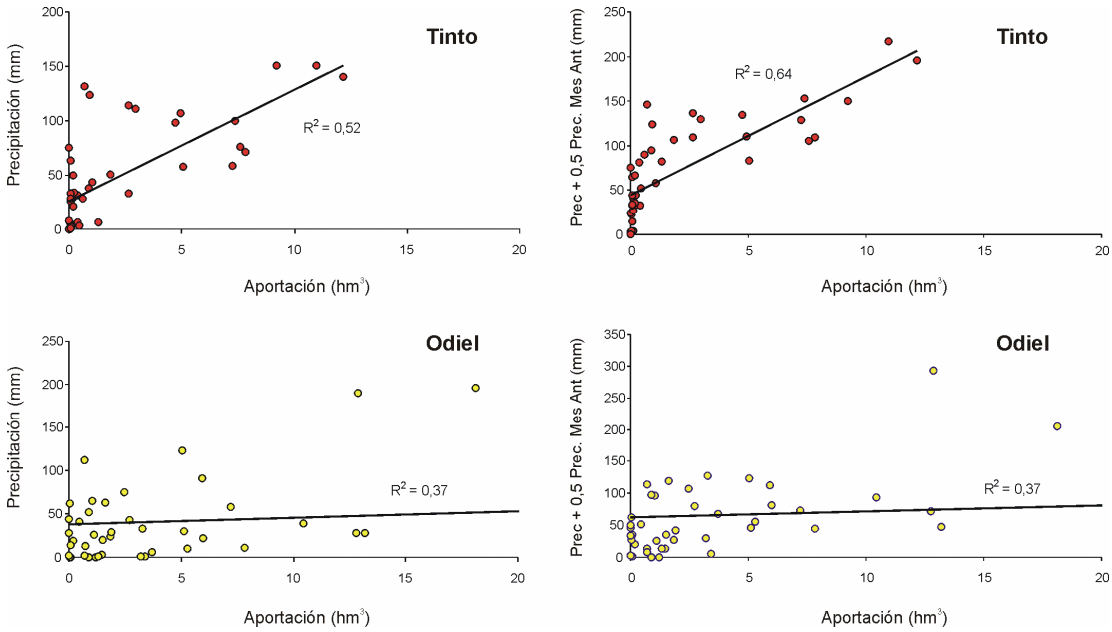


Figura IV.4.4. Relación entre las precipitaciones mensuales registradas en las cuencas y la aportación mensual de ambos ríos.

Problemas de diseño de las estaciones de aforo

En las estaciones de aforos no se mide directamente el caudal, usualmente se determina la altura de la lámina de agua del río y a partir de ésta se calcula el caudal con la llamada curva de gastos. La definición de estas curvas de gastos en tramos de ríos no canalizados (como es el caso) se debe realizar a partir de aforos directos en distintas condiciones de caudal. Sin embargo, en los ríos Tinto y Odiel debido a la dificultad de la medida del caudal durante las

grandes avenidas sólo se realizan aforos a caudales bajos y la parte superior de la curva se estima en función de las características de la cuenca.
Por otro lado, la ubicación de la estación de aforos del río Tinto en Gadea no es en absoluto idónea (Fig. III.16). El limnígrafo se encuentra en una zona remansada por un antiguo molino por lo que es muy poco sensible a caudales bajos e intermedios. De hecho, en el nivel de altura cero que la Confederación Hidrográfica del Guadiana considera como caudal nulo, en realidad todavía fluye agua en el río. En la estación de aforos de Gibraleón (Fig. III.15) también se produce este inconveniente. A pesar de que el agua sigue fluyendo, el caudal del río Odiel se considera nulo. Ello hace que los caudales bajos de los ríos Tinto y Odiel estén subestimados.

Además, la curva de gastos de la estación de aforos de Gadea, en el río Tinto, también parece que está mal definida para caudales elevados. Por ejemplo, si consideramos el periodo comprendido entre 1995 y 2003, la altura máxima fue de 4,67 m en el río Odiel, equivalente a un caudal de 2661 m^3/s, y de 2,16 m en el Tinto, equivalente a un caudal de 119 m^3/s. Es decir, el caudal máximo registrado en el Odiel es 22 veces superior al del Tinto.

La cuenca vertiente del río Odiel en Gibraleón es de 2069 km^2, mientras que la del río Tinto en Gadea es de 756 km^2. Así, la cuenca del Odiel en Gibraleón es 2,7 veces más grande que la del Tinto en Gadea, sin embargo el caudal máximo del río Odiel es 22 veces superior. Aunque la cuenca del rio Odiel es un poco más elevada que la del Tinto (ver Fig. II.10), son similares en cuanto a litología, vegetación, etc., por lo que estas diferencias en los caudales máximos de ambos ríos parecen demasiado elevadas.

En resumen, se observa una subestimación de las descargas de los ríos Tinto y Odiel en situaciones de caudal bajo. De igual modo, los caudales elevados en el río Tinto parecen estar subestimados.

No obstante, la carga contaminante durante el periodo seco no es importante en la aportación anual de contaminantes debido a los bajos valores de caudal. En cambio las diferencias entre la carga estimada y la carga real transportada por el río Tinto durante condiciones de elevado caudal si pueden ser considerables.

Coeficiente corrector para el río Tinto

La estación de aforos del río Odiel está situada en el mismo punto donde se realizan los muestreos semanales, por lo que multiplicando el caudal por la concentración del elemento estudiado podemos estimar la carga transportada. Sin embargo, en el río Tinto la estación de

aforos (E-308) está situada en Gadea, en el cruce del río con la carretera A-493 (término municipal de Villarrasa), unos 12 km aguas arriba de del punto de muestreo de Niebla. Esta circunstancia obliga a aplicar un coeficiente corrector para el cálculo de la carga contaminante.

El coeficiente corrector se ha estimado en función de las superficies vertientes al río en el Puente Gadea (756 km^2) y en el Puente Romano de Niebla (950 km^2). Suponiendo las mismas condiciones de tipo de suelo, vegetación, etc., el caudal aportado en Niebla sería igual al Gadea multiplicado por un factor de corrección igual a la relación entre las superficies de ambas cuencas vertientes, esto es: 950 km^2/ 756 km^2 = 1,256.

Por tanto, para el cálculo de la carga contaminante del río Tinto, debemos multiplicar los caudales (o lo que es lo mismo la carga contaminante obtenida en Niebla) por 1,256. No obstante, a partir de marzo de 2004 se inició un muestreo semanal en Gadea para comprobar la validez de este factor de corrección, que se tratará en el apartado 4.2.

4.2. Resultados obtenidos

4.2.1. Relaciones concentración disuelta-caudal

Tan sólo se ha podido establecer correlaciones significativas en el río Odiel durante algunos periodos en los años 2003/04, 2005/06 y 2006/07 (Fig. IV. 4.5). En el río Tinto, el limnígrafo instalado en la estación de aforos de Gadea no estuvo operativo durante el año 2003/04 debido a una avería en el flotador, mientras que durante el año 2005/06 y durante los meses comprendidos entre octubre de 2006 y febrero de 2007 existe un elevado número de días sin registro de caudal, especialmente durante el periodo húmedo.

Tabla IV. 4.2. Valores medios de caudal de los ríos Tinto y Odiel y precipitación anual media durante los años hidrológicos 2003/04, 2004/05 y 2005/06. No se incluye el periodo desde octubre de 2006 a febrero de 2007 al no ser un año hidrológico completo.

	Ppcion (mm)	Caudal (m^3/s)	Ppcion (mm)	Caudal (m^3/s)
	Tinto		**Odiel**	
2003/04	769	-	722	7,4
2004/05	307	0,50	290	0,77
2005/06	639	-	637	0,50

El año hidrológico 2004/05 fue especialmente seco, con precipitaciones anuales próximas a 300 mm, lo que provocó muy bajos valores de caudal medio (Tabla IV.4.2). Como se ha comentado, cuando los valores de caudal son muy bajos la escasa sensibilidad de las estaciones de aforos impide controlar las variaciones de caudal y, por tanto, establecer las relaciones entre caudal y concentración.

A pesar de que las precipitaciones registradas durante el año hidrológico 2005/06 duplicaron a las del año precedente (Tabla IV.4.2), los caudales medios fueron inferiores. Esto se explica en el río Tinto por la ausencia de registros de caudal durante 38 días en el periodo húmedo, coincidiendo con aumentos de caudal en el río. Sin embargo, en el río Odiel el limnígrafo estuvo operativo en 356 de los 366 días del año hidrológico 2005/06, por lo que parece evidente que existió un deficiente funcionamiento del limnígrafo instalado en la estación de aforos de Gibraleón durante el año 2005/06, subestimando la aportación del río Odiel al estuario, y por tanto su carga contaminante.

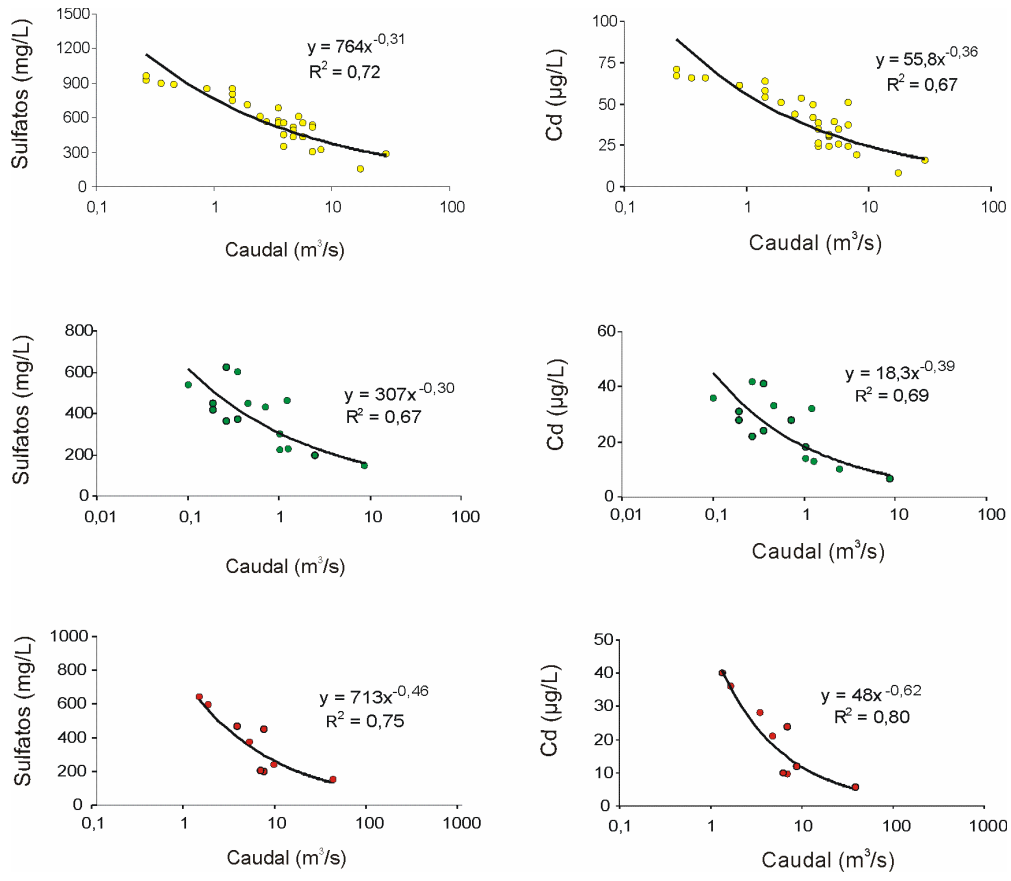


Figura IV. 4.5. Ejemplos de las correlaciones establecidas entre caudal y concentración en el río Odiel durante diferentes periodos. Círculos amarillos: del 11-dic-2003 al 30-jul-2004; círculos verdes: del 11 enero al 5 de mayo de 2006; círculos rojos: del 23-dic-2006 al 28-feb-2007.

Los bajos caudales transportados por ambos ríos durante el año 2004/05 y el deficiente funcionamiento de los limnígrafos en las estaciones de aforo, impidieron establecer relaciones caudal-concentración durante el periodo de estudio, excepto en el río Odiel en periodos pertenecientes a los años hidrológicos 2003/04, 2005/06 y 2006/07 (Fig. IV.4.5.) La tabla IV.4.3 muestra las correlaciones concentración-caudal establecidas en los diferentes periodos en el río Odiel.

Tabla IV.4.3. Relaciones establecidas entre los diferentes elementos (en mg/L los mayoritarios y en μg/L los minoritarios) y el caudal (en m^3/s) en el río Odiel en diferentes periodos desde octubre de 2003 a febrero de 2007.

	Ecuación	(R^2)	Ecuación	(R^2)	Ecuación	(R^2)
	11-dic-2003 al 30-jul-2004		*11-ene al 5-mayo del 2006*		*23-dic-2006 al 28-feb-2007*	
Al	$y = 45x^{-0,37}$	0,62	$y = 13x^{-0,45}$	0,72	$y = 59x^{-0,88}$	0,82
Cd	$y = 56x^{-0,36}$	0,67	$y = 18x^{-0,39}$	0,69	$y = 48x^{-0,62}$	0,8
Co	$y = 311x^{-0,36}$	0,70	$y = 110x^{-0,37}$	0,68	$y = 282x^{-0,52}$	0,76
Cu	$y = 5,6x^{-0,25}$	0,54	$y = 2,2x^{-0,36}$	0,74	$y = 5,8x^{-0,58}$	0,82
Mn	$y = 8,9x^{-0,40}$	0,75	$y = 3,6x^{-0,33}$	0,60	$y = 8,1x^{-0,55}$	0,77
Ni	$y = 164x^{-0,98}$	0,67	$y = 57x^{-0,67}$	0,67	$y = 148x^{-0,53}$	0,75
Pb	$y = 48x^{-0,61}$	0,71	$y = 16x^{-0,93}$	0,97	-	
Sulfatos	$y = 764x^{-0,31}$	0,72	$y = 307x^{-0,30}$	0,67	$y = 713x^{-0,46}$	0,67
Zn	$y = 13x^{-0,33}$	0,66	$y = 6,0x^{-0,37}$	0,60	$y = 13,46x^{-0,52}$	0,60

4.2.2. Carga contaminante disuelta

En la estimación de la carga contaminante disuelta transportada por los ríos Tinto y Odiel se ha considerado el periodo de estudio comprendido entre octubre de 2003 y febrero de 2007. Los resultados se presentan en las tablas IV.4.4 y IV.4.5. De los 41 meses en los que se compone el periodo considerado, únicamente se ha calculado la carga contaminante mensual, en aquellos meses de los que se disponía datos completos de caudal.

Como se ha comentado, en el río Tinto no se han podido establecer correlaciones caudal-concentración disuelta significativas ($p < 0,05$). Se ha calculado la carga contaminante transportada por el río en tan sólo 16 meses, a partir de multiplicar la concentración media

ponderada por el caudal mensual. En el caso de As, tan sólo se pudo calcular el aporte contaminante mensual en 15 ocasiones, dado que no existen valores analíticos de As en mayo de 2006.

En el río Odiel se ha calculado la carga contaminante en 28 de los 41 meses de estudio, basándose este cálculo para 16 de estos meses en correlaciones caudal-concentración (Tabla IV.4.3), siendo el resto (12 meses) calculado mediante el método de la media ponderada (Tabla IV.4.3). Tan sólo para As (17 observaciones), Cr (20 observaciones) y Pb (27 observaciones), los valores de carga mensual calculados fueron inferiores a esa cifra, debido al menor número de resultados analíticos obtenido de estos elementos en el Odiel (Tabla IV.1.2).

Existen algunos valores calculados que no parecen razonables. Como se ha comentado, en el río Odiel durante el año hidrológico 2005/06 los valores de caudal fueron muy bajos, a pesar de no ser un año especialmente seco (637 mm). En los meses de octubre de 2003 y 2004, con una precipitación media de 196 y 123 mm, el río Odiel transportó 1275 y 85 toneladas de Al respectivamente. Sin embargo, en octubre de 2005, con una precipitación media de 112 mm, este valor es de tan sólo 20 toneladas (Tabla IV.4.5). Esto se repite con el resto de elementos y de los meses del año hidrológico 2005/06. Por tanto, parece que la carga transportada por el río Odiel durante el año hidrológico 2005/06 está claramente subestimada, debido al deficiente funcionamiento de la estación de aforos.

Para completar aquellos meses en los que no se ha podido calcular la carga contaminante (por datos incompletos de caudal o por evidencias de sobreestimación o subestimación de la carga contaminante debido a la escasa representatividad del muestreo) se han establecido correlaciones entre carga contaminante y precipitación. Para la determinación de estas correlaciones se han suprimido los valores de aporte del Odiel correspondientes al año hidrológico 2005/06, ya que como se ha comentado, los valores de caudal del río parecen estar subestimados durante ese periodo debido al deficiente funcionamiento del limnígrafo instalado en la Estación de Gibraleón.

Pese a que los ríos Tinto y Odiel presentan una baja regulación natural debido a la baja permeabilidad de los materiales que cubren su cuenca (Cánovas et al. 2007), el caudal transportado por ambos ríos manifiesta un efecto memoria frente a las precipitaciones (Fig. IV.4.6). Como es lógico, la mayor correlación entre ambas variables se produce con un retraso de 0 meses, es decir, las precipitaciones registradas en un mes tienen una influencia directa para el caudal de ese mes.

Tabla IV.4.4. Carga contaminante mensual disuelta transportada por el río Tinto en Niebla desde octubre de 2003 a febrero de 2007.

	Ppcion (mm)	Al (ton)	Cu (ton)	Fe (ton)	Mn (ton)	Sulfatos (ton)	Zn (ton)	As (kg)	Cd (kg)	Co (kg)	Cr (kg)	Ni (kg)	Pb (kg)
						Año 2003/04							
oct-03	188	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nov-03	96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
dic-03	131	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ene-04	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
feb-04	181	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mar-04	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
abr-04	44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
may-04	54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
jun-04	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
jul-04	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ago-04	8,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
sep-04	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	769												
						Año 2004/05							
oct-04	151	633	161	1144	92	10982	176	728	834	5016	228	1678	2556
nov-04	6,7	73	21	155	7,3	1372	18	171	86	523	21	134	235
dic-04	28	24	6,3	66	2,1	436	6,1	94	27	162	5,3	46	32
ene-05	0,6	4,7	1,4	11	0,54	99	1,4	5,3	7,1	37	1,6	13	8,5
feb-05	26	8,2	1,1	14	1,5	149	2,3	3,4	10	53	1,3	27	6,7
mar-05	29	8,3	2,5	22	1,0	185	2,5	8,4	13	68	2,8	25	11
abr-05	21	28	7,0	64	2,8	483	7,2	33	35	194	6,3	64	48
may-05	34	24	4,8	26	1,6	398	5,1	3,5	26	152	3,1	45	36
jun-05	7,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
jul-05	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ago-05	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
sep-05	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	307												
						Año 2005/06							
oct-05	124	119	28	522	14	2881	30	1265	155	820	52	372	363
nov-05	28	44	10	133	5	886	10	68	54	290	16	122	311
dic-05	44	80	21	255	9,7	1606	22	42	108	641	25	235	151
ene-06	114	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
feb-06	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mar-06	111	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
abr-06	51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
may-06	2,0	5,0	1,4	4,2	0,54	99	1,4		6,8	39	0,82	13	7,6
jun-06	64	5,6	1,6	20	0,60	131	1,5	230	7,3	45	1,9	15	53
jul-06	1,0	2,4	0,56	4,4	0,29	66	0,57	3,2	2,7	18	0,78	7,0	38
ago-06	33	7,7	1,9	16	0,84	158	2,0	21	9,5	59	2,2	20	25
sep-06	28	13	3,5	32	1,5	258	3,6	37	17	106	4,1	35	15
Total	639												
						Año 2006/07							
oct-06	132	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nov-06	151	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
dic-06	34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ene-07	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
feb-07	58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	424												

Tabla IV.4.5. Carga contaminante mensual disuelta transportada por el río Odiel en Gibraleón desde octubre de 2003 a febrero de 2007.

	Ppcion. (mm)	Al (ton)	Cu (ton)	Fe (ton)	Mn (ton)	Sulfatos (ton)	Zn (ton)	As (kg)	Cd (kg)	Co (kg)	Cr (kg)	Ni (kg)	Pb (kg)
						Año 2003/04							
oct-03	196	1275	89	67	228	15766	257	21	994	6470	119	3313	871
nov-03	160	581	104	150	137	15289	209	-	816	4719	133	2547	557
dic-03	88	422	73	192	77	8400	135	-	541	2987	59	313	237
ene-04	28	322	49	72	61	6004	99	12	408	2261	28	454	236
feb-04	109	363	70	134	65	7557	119	82	468	2581	134	323	195
mar-04	39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
abr-04	28	318	49	24	60	5957	98	25	403	2233	28	439	229
may-04	58	221	31	17	43	3992	66	14	278	1546	22	448	186
jun-04	0,9	131	17	5,0	26	2266	38	2,0	164	913	10	427	134
jul-04	0,0	58	6,5	2,2	12	937	16	0,52	72	404	2,8	430	82
ago-04	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
sep-04	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	722												
						Año 2004/05							
oct-04	123	585	69	174	104	8042	137	34	584	3428	57	191	63
nov-04	6,5	232	29	17	37	3493	53	78	234	1304	28	667	244
dic-04	24	149	17	22	25	2414	36	46	149	853	17	427	126
ene-05	0,9	68	13	49	15	1566	23	37	103	565	17	281	88
feb-05	26	82	8,8	9,3	16	1414	21	24	89	507	11	281	66
mar-05	29	134	15	11	27	2325	37	39	147	863	19	488	118
abr-05	20	91	10	3,0	18	1449	24	15	92	567	5,6	306	78
may-05	41	22	2,5	0,62	3,9	389	6,5	6,2	24	146	1,4	81	27
jun-05	14	4,4	0,48	0,20	0,73	83	1,3	-	4,7	30		16	4,4
jul-05	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ago-05	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
sep-05	2,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	167	1430	180	297	253	22154	366	0,28	1,5	8,8	0,17	2,8	0,82
						Año 2005/06							
oct-05	112	20	2,3	0,65	4,5	402	5,7	-	22	136	-	79	16
nov-05	63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
dic-05	65	36	4,8	5,4	9,3	654	15	23	46	266	7,2	138	41
ene-06	75	70	10	8,0	19	1354	32	-	94	559	26	287	113
feb-06	43	31	5,3	2,3	8,6	741	14	-	43	261	-	135	37
mar-06	91	49	8,7	2,0	15	1286	24	-	70	430	-	222	43
abr-06	52	18	2,7	0,59	4,3	357	7,5	-	23	137	-	71	37
may-06	0,3	1,0	0,14	0,07	0,22	18	0,36	-	1,2	7,7	0,12	4,1	2,2
jun-06	62	1,5	0,22	0,11	0,36	29	0,56	0,50	2,0	12	0,17	6,1	3,5
jul-06	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ago-06	44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
sep-06	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	637												
						Año 2006/07							
oct-06	207	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nov-06	190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
dic-06	33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ene-07	30	169	20	28	28	2642	48	-	161	1005	-	525	-
feb-07	72	191	41	104	61	6894	111	-	303	2316	-	1185	1000
Total	532												

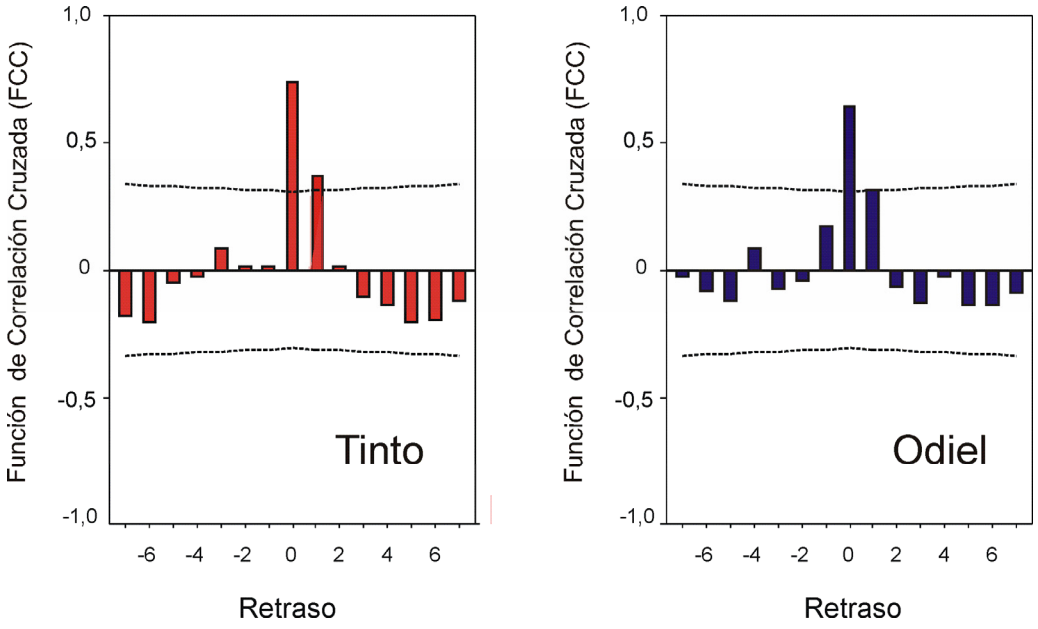


Figura IV.4.6. Función de correlación cruzada (en base al coeficiente de correlación de Pearson) entre el caudal mensual en los ríos Tinto y Odiel y la precipitación mensual registrada en sus cuencas de drenaje. Las líneas discontinuas indican los límites del intervalo de confianza.

Sin embargo, se observan también valores de correlación significativos (aunque cercanos al intervalo de confianza; Fig. IV.4.6.) entre ambas variables con un retraso de un mes. Esto es debido a que parte de la precipitación se infiltra en el terreno y llega al cauce de los ríos con cierto retraso. Por tanto, para tener en cuenta el efecto memoria del caudal respecto a las precipitaciones, se han considerado para establecer las correlaciones la precipitación mensual más la mitad de la precipitación del mes anterior. En la figura IV.4.7 se pueden apreciar algunos ejemplos de estas correlaciones.

En la mayoría de los casos, las correlaciones establecidas fueron elevadas ($0,58 \leq R^2 \geq 0,76$ en el río Tinto, y $0,58 \leq R^2 \geq 0,89$ en el río Odiel; Tabla IV.4.6). En general el ajuste entre ambas variables fue mejor en el río Odiel que en el Tinto. El número de datos a partir de los cuales se establecieron estas correlaciones en ambos ríos osciló entre 15 y 19. Sin embargo, en el río Odiel para algunos elementos (As y Pb), no fue posible establecer una correlación significativa entre la carga contaminante mensual y las precipitaciones, por lo que no se pudo completar aquellos periodos en los que no se disponía de información

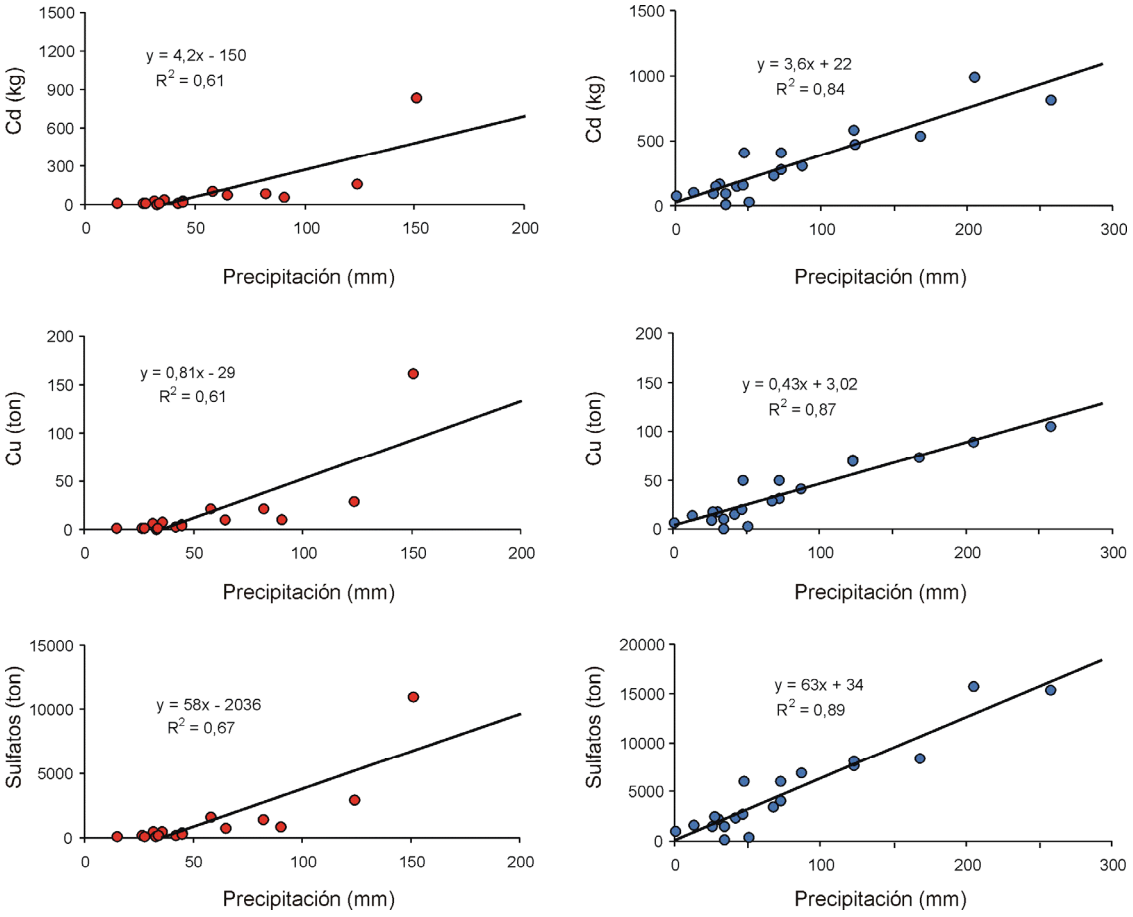


Figura IV.4.7. Ejemplos de relaciones establecidas entre la carga contaminante disuelta mensual y la precipitación mensual más la mitad de la precipitación del mes anterior en los ríos Tinto (círculos rojos) y Odiel (círculos azules).

A partir de estas correlaciones se calculó la carga contaminante para aquellos meses sin datos de caudal (tablas IV.4.8 y IV.4.9) y el año hidrológico 2005/06 para el río Odiel, dado que los valores de caudal disponibles en dicho periodo parecen estar subestimados. Las figuras IV.4.7 y IV.4.8 muestran la evolución mensual de la carga contaminante disuelta transportada por ambos ríos. Los mayores valores coinciden con las primeras precipitaciones registradas después del periodo seco, en los meses de octubre y noviembre, que provocan el lavado de los productos de oxidación de la pirita y las sales solubles precipitadas.

Tabla IV.4.6. Relaciones entre la carga contaminante disuelta mensual calculada en los ríos Tinto y Odiel, y las precipitaciones mensuales más la mitad de las precipitaciones del mes anterior.

	n	Ecuación	(R^2)	n	Ecuación	(R^2)
	Río Tinto			***Río Odiel***		
Al	16	y = 3,2x - 113	0,62	19	y = 3,5x + 4,9	0,65
Cu	16	y = 0,81x - 28,76	0,61	19	y = 0,43x + 3,0	0,87
Fe	16	y = 6,8x - 231	0,76	19	y = 0,71x - 0,13	0,58
Mn	16	y = 0,45x - 16,9	0,58	19	y = 0,69x - 0,54	0,74
Sulfatos	16	y = 58x - 2036	0,67	19	y = 63x + 35	0,89
Zn	16	y = 0,88x - 31	0,6	19	y = 0,94x + 4,8	0,85
As	15	y = 7,4x - 254	0,65	-	-	-
Cd	16	y = 4,2x - 150	0,61	19	y = 3,7x + 22	0,84
Co	16	y = 25x - 896	0,59	19	y = 22x + 93	0,82
Cr	16	y = 1,2 x - 44	0,64	19	y = 0,55x -3,4	0,78
Ni	16	y = 8,6x - 310	0,62	19	y = 10x - 75	0,67
Pb	16	y = 13x -489	0,61	-	-	-

Durante el periodo húmedo, si las precipitaciones son importantes, ambos ríos siguen transportando una elevada carga de contaminantes, pues el descenso en la concentración se compensa con el aumento de caudal. Así, por ejemplo, se aprecia en la figura IV.4.8 un aumento en la carga contaminante transportada por el río Tinto en febrero de 2004. En el año hidrológico 2004/05 la carga de contaminantes es muy baja (Fig. IV.4.8 y IV.4.9) debido a que fue un año especialmente seco.

Durante el estiaje, los productos de oxidación de la pirita son acumulados cerca de las zonas mineras o en los cauces de la red de drenaje como sales evaporíticas. La cantidad de contaminantes transportados por los ríos son muy pequeñas, pese a sus elevadas concentraciones.

La carga anual transportada por los ríos Tinto y Odiel depende fundamentalmente de las precipitaciones registradas (tabla IV.4.9). Lógicamente, la mayor carga contaminante se obtiene para los sulfatos.

Tabla IV.4.7. Carga contaminante disuelta del río Tinto en Niebla desde octubre de 2003 a febrero de 2007. 1. Valores obtenidos a partir de la relación concentración-caudal. 2. Valores obtenidos por el método de la media ponderada. 3. Valores obtenidos a partir de la relación precipitación-carga contaminante.

	Ppcion.	Aport.	Al		Cu		Fe		Mn		Sulfatos		Zn		As		Cd		Co		Cr		Ni		Pb	
	(mm)	(hm^3)	(ton)		(ton)		(ton)		(ton)		(ton)		(ton)		(kg)		(kg)		(kg)		(kg)		(kg)		(kg)	
Año 2003/04																										
oct-03	188		511	3	129	3	1311	3	71	3	9343	3	139	3	1198	3	671	3	3970	3	189	3	1375	3	2040	3
nov-03	96		495	3	125	3	1275	3	69	3	9042	3	135	3	1159	3	649	3	3841	3	183	3	1330	3	1973	3
dic-03	131		460	3	116	3	1202	3	64	3	8416	3	125	3	1079	3	604	3	3573	3	170	3	1238	3	1834	3
ene-04	18		154	3	39	3	548	3	21	3	2836	3	42	3	367	3	202	3	1187	3	56	3	411	3	594	3
feb-04	181		496	3	126	3	1279	3	69	3	9071	3	135	3	1163	3	651	3	3854	3	183	3	1335	3	1980	3
mar-04	48		330	3	83	3	924	3	45	3	6045	3	90	3	777	3	433	3	2560	3	121	3	887	3	1307	3
abr-04	44		105	3	27	3	444	3	14	3	1949	3	28	3	254	3	138	3	808	3	37	3	280	3	396	3
may-04	54		132	3	33	3	500	3	18	3	2429	3	36	3	315	3	172	3	1014	3	47	3	351	3	503	3
jun-04	0,0		0,0	3	0,0	3	162,7	3	0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0	3	0,0	3	0	3	0,0	3
jul-04	0,0		0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3
ago-04	8,2		0,0	3	0,0	3	33,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3
sep-04	0,0		0,0	3	0,0	3	4,9	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3
Total (ton)	769		2684		679		7684		369		49130		731		6,3		3,5		21		1,0		7,2		11	
Año 2004/05																										
oct-04	151	9,2	633	2	161	2	1144	2	92	2	10982	2	176	2	728	2	834	2	5016	2	228	2	1678	2	2556	2
nov-04	6,7	1,3	73	2	21	2	155	2	7,3	2	1372	2	18	2	171	2	86	2	523	2	21	2	134	2	235	2
dic-04	28	0,2	24	2	6,3	2	66	2	2,1	2	436	2	6,1	2	94	2	27	2	162	2	5,3	2	46	2	32	2
ene-05	0,6	0,1	4,7	2	1,4	2	11	2	0,5	2	99	2	1,4	2	5,3	2	7,1	2	37	2	1,6	2	13	2	8,5	2
feb-05	26	0,1	8,2	2	1,1	2	14	2	1,5	2	149	2	2,3	2	3,4	2	9,6	2	53	2	1,3	2	27	2	6,7	2
mar-05	29	0,1	8,3	2	2,5	2	22	2	1,0	2	185	2	2,5	2	8,4	2	13	2	68	2	2,8	2	25	2	11	2
abr-05	21	0,2	28	2	7,0	2	64	2	2,8	2	483	2	7,2	2	33	2	35	2	194	2	6,3	2	64	2	48	2
may-05	34	0,2	24	2	4,8	2	26	2	1,6	2	398	2	5,1	2	3,5	2	26	2	152	2	3,1	2	45	2	36	2
jun-05	7,6		4	3	1,2	3	0,0	3	0,4	3	30	3	1,3	3	0,0	3	5,3	3	39	3	0,0	3	4,5	3	0,0	3
jul-05	2,5		0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3
ago-05	0,0		0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3
sep-05	0,1		0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3	0,0	3
Total (ton)	307	11	807		207		1501		110		14132		219		1,0		1,0		6,2		0,27		2,0		2,9	
Año 2005/06																										
oct-05	124	0,91	119	2	28	2	522	2	14	2	2881	2	30	2	1265	2	155	2	820	2	52	2	372	2	363	2
nov-05	28	0,60	44	2	10	2	133	2	4,7	2	886	2	10	2	68	2	54	2	290	2	16	2	122	2	311	2
dic-05	44	1,05	80	2	21	2	255	2	10	2	1606	2	22	2	42	2	108	2	641	2	25	2	235	2	151	2
ene-06	114	**2,65**	323	3	82	3	909	3	44	3	5914	3	88	3	760	3	424	3	2504	3	119	3	867	3	1278	3
feb-06	38	**0,88**	192	3	48	3	628	3	26	3	3520	3	52	3	455	3	251	3	1480	3	70	3	513	3	746	3
mar-06	111	**2,96**	304	3	77	3	867	3	42	3	5561	3	83	3	715	3	398	3	2352	3	111	3	815	3	1199	3
abr-06	51	**1,83**	227	3	57	3	704	3	31	3	4168	3	62	3	537	3	298	3	1757	3	83	3	609	3	890	3
may-06	2,0	0,11	5,0	2	1,4	2	4	2	1	2	99	2	1,4	2	0,0	2	6,8	2	39	2	0,8	2	13	2	7,6	2
jun-06	64	0,07	5,6	2	1,6	2	20	2	0,6	2	131	2	1,5	2	230	2	7,3	2	45	2	1,9	2	15	2	53	2
jul-06	1,0	0,08	2,4	2	0,6	2	4	2	0,3	2	66	2	0,6	2	3,2	2	2,7	2	18	2	0,8	2	7	2	38	2
ago-06	33	0,08	7,7	2	1,9	2	16	2	0,8	2	158	2	2,0	2	21	2	10	2	59	2	2,2	2	20	2	25	2
sep-06	28	0,07	13	2	3,5	2	32	2	1,5	2	258	2	3,6	2	37	2	17	2	106	2	4,1	2	35	2	15	2
Total (ton)	639	11	1322		332		4094		175		25249		356		4,1		1,7		10		0,49		3,6		5,1	
Año 2006/07																										
oct-06	132		354	3	90	3	975	3	49	3	6480	3	96	3	832	3	465	3	2746	3	130	3	951	3	1404	3
nov-06	151		581	3	147	3	1458	3	81	3	10602	3	158	3	1358	3	762	3	4508	3	215	3	1561	3	2320	3
dic-06	34		236	3	60	3	723	3	32	3	4326	3	64	3	557	3	309	3	1824	3	86	3	632	3	925	3
ene-07	50		101	3	26	3	435	3	13	3	1872	3	27	3	244	3	132	3	775	3	36	3	269	3	379	3
feb-07	58		152	3	38	3	544	3	20	3	2803	3	41	3	363	3	199	3	1173	3	55	3	407	3	586	3
Total (ton)	424		1423		360		4135		195		26082		387		3,4		1,9		11		0,52		3,8		5,6	

Tabla IV.4.8. Carga contaminante mensual disuelta del río Odiel en Gibraleón desde octubre de 2003 a febrero de 2007. Valores obtenidos a partir de la relación concentración-caudal. 2. Valores obtenidos por el método de la media ponderada. 3. Valores obtenidos a partir de la relación precipitación-carga contaminante.

	Ppcion. (mm)	Aport. (hm^3)	Al (ton)	Cu (ton)	Fe (ton)	Mn (ton)	Sulfatos (ton)	Zn (ton)	As (kg)	Cd (kg)	Co (kg)	Cr (kg)	Ni (kg)	Pb (kg)
Año 2003/04														
oct-03	196	18	1275 2	89 2	67 2	228 2	15766 2	257 2	21 2	994 2	6470 2	119 2	3313 2	871 2
nov-03	160	63	581 2	104 2	150 2	137 2	15289 2	209 2	-	816 2	4719 2	133 2	2547 2	557 2
dic-03	88	65	422 1	73 1	192 2	77 1	8400 1	135 1	-	541 1	2987 1	59 2	313 1	237 1
ene-04	28	13	322 1	49 1	72 2	61 1	6004 1	99 1	12 2	408 1	2261 1	28 2	454 1	236 1
feb-04	109	38	363 1	70 1	134 2	65 1	7557 1	119 1	82 2	468 1	2581 1	134 2	323 1	195 1
mar-04	39	10	328 3	43 3	66 3	64 3	5875 3	92 3	-	362 3	2149 3	48 3	897 3	-
abr-04	28	13	318 1	49 1	24 2	60 1	5957 1	98 1	25 2	403 1	2233 1	28 2	439 1	229 1
may-04	58	7,2	221 1	31 1	17 2	43 1	3992 1	66 1	14 2	278 1	1546 1	22 2	448 1	186 1
jun-04	0,9	3,2	131 1	17 1	5,0 2	26 1	2266 1	38 1	2,0 2	164 1	913 1	10 2	427 1	134 1
jul-04	0,0	0,9	58 1	6,5 1	2,2 2	12 1	937 1	16 1	0,52 2	72 1	404 1	2,8 2	430 1	82 1
ago-04	13	0,7	51 3	8,8 3	9,4 3	8,7 3	876 3	17 3	-	71 3	389 3	4,0 3	65 3	-
sep-04	1,5	0,7	33 3	6,6 3	5,7 3	5,1 3	552 3	13 3	-	52 3	275 3	1,1 3	11 3	-
Total	722	234	4103	548	744	786	73472	1159	0,16	4,6	27	0,59	9,7	2,7
Año 2004/05														
oct-04	123	5,0	585 2	69 2	174 2	104 2	8042 2	137 2	34 2	584 2	3428 2	57 2	191 2	63 2
nov-04	6,5	3,7	232 2	29 2	17 2	37 2	3493 2	53 2	78 2	234 2	1304 2	28 2	667 2	244 2
dic-04	24	1,8	149 2	17 2	22 2	25 2	2414 2	36 2	46 2	149 2	853 2	17 2	427 2	126 2
ene-05	0,9	1,3	68 2	13 2	49 2	15 2	1566 2	23 2	37 2	103 2	565 2	17 2	281 2	88 2
feb-05	26	1,1	82 2	8,8 2	9,3 2	16 2	1414 2	21 2	24 2	89 2	507 2	11 2	281 2	66 2
mar-05	29	1,9	134 2	15 2	11 2	27 2	2325 2	37 2	39 2	147 2	863 2	19 2	488 2	118 2
abr-05	20	1,5	91 2	10 2	3,0 2	18 2	1449 2	24 2	15 2	92 2	567 2	5,6 2	306 2	78 2
may-05	41	0,4	22 2	2,5 2	0,62 2	3,9 2	389 2	6,5 2	6,2 2	24 2	146 2	1,4 2	81 2	27 2
jun-05	14	0,1	4,4 2	0,48 2	0,20 2	0,7 2	83 2	1,3 3	0,0 2	4,7 2	30 2	16 2	16 2	4,4 2
jul-05	2,9		40 3	7,3 3	7,0 3	6,4 3	665 3	14 3	-	59 3	315 3	2,1 3	30 3	-
ago-05	0,1		10 3	3,7 3	1,0 3	0,5 3	131 3	6,3 3	-	28 3	127 3	0,0 3	0,0 3	-
sep-05	2,3		13 3	4,0 3	1,6 3	1,1 3	184 3	7,1 3	-	31 3	145 3	0,0 3	0,0 3	-
Total	290	17	1430	180	297	253	22154	366	0,28	1,5	8,8	0,17	2,8	0,82
Año 2005/06														
oct-05	112		399 3	52 3	80 3	78 3	7165 3	112 3	-	437 3	2603 3	59 3	1112 3	-
nov-05	63		417 3	54 3	84 3	81 3	7497 3	117 3	-	456 3	2719 3	62 3	1167 3	-
dic-05	65		338 3	44 3	68 3	66 3	6061 3	95 3	-	373 3	2214 3	49 3	928 3	-
ene-06	75		376 3	49 3	76 3	73 3	6749 3	105 3	-	413 3	2456 3	55 3	1043 3	-
feb-06	43		284 3	38 3	57 3	55 3	5078 3	80 3	-	315 3	1868 3	41 3	764 3	-
mar-06	91		395 3	51 3	80 3	77 3	7098 3	111 3	-	433 3	2579 3	58 3	1101 3	-
abr-06	52		345 3	45 3	69 3	67 3	6186 3	97 3	-	380 3	2258 3	50 3	949 3	-
may-06	0,3		97 3	14 3	19 3	18 3	1699 3	30 3	-	119 3	679 3	11 3	202 3	-
jun-06	62		220 3	30 3	44 3	42 3	3920 3	63 3	-	248 3	1461 3	31 3	572 3	-
jul-06	2,5		121 3	17 3	24 3	22 3	2128 3	36 3	-	144 3	830 3	15 3	274 3	-
ago-06	44		163 3	23 3	32 3	31 3	2896 3	48 3	-	189 3	1100 3	22 3	401 3	-
sep-06	28		178 3	24 3	35 3	34 3	3164 3	52 3	-	204 3	1195 3	24 3	446 3	-
Total	637		3331	442	668	644	59641	945	-	3,7	22	0,48	9,0	-
Año 2006/07														
oct-06	207		772 3	98 3	157 3	152 3	13924 3	213 3	-	830 3	4982 3	118 3	2236 3	-
nov-06	190		1022 3	129 3	208 3	202 3	18450 3	280 3	-	1093 3	6575 3	158 3	2990 3	-
dic-06	33		447 3	58 3	90 3	87 3	8032 3	125 3	-	487 3	2908 3	67 3	1256 3	-
ene-07	30	5,1	169 1	20 1	28 3	28 1	2642 1	48 1	-	161 1	1005 1	22 3	525 1	-
feb-07	72	37	191 1	41 1	104 3	61 1	6894 1	111 1	-	303 1	2316 1	45 3	1185 1	-
Total	532	42	2602	346	588	530	49942	776	-	2,9	18	0,41	8,2	-

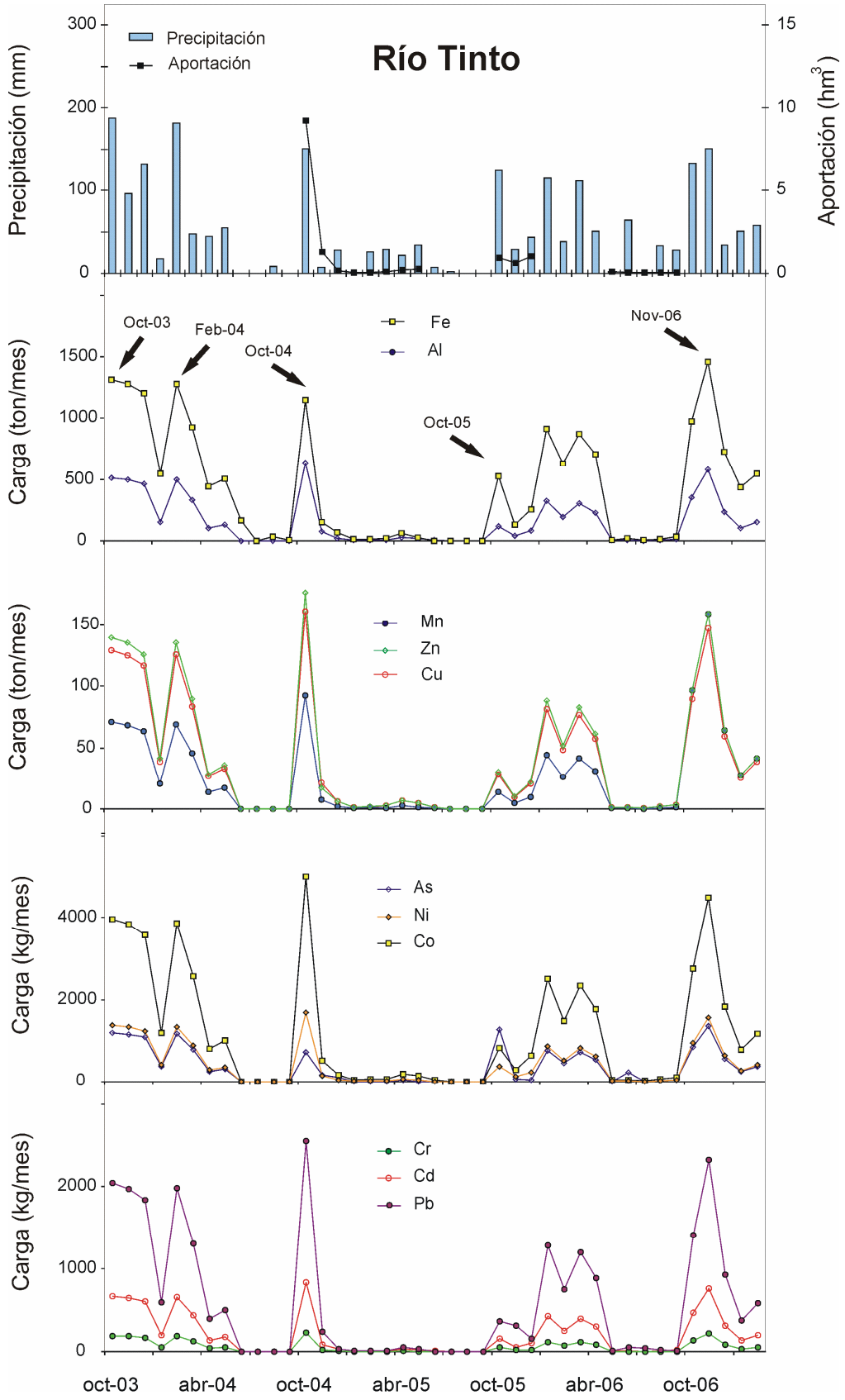


Figura IV.4.8. Evolución de la carga contaminante disuelta transportada por el río Tinto en Niebla desde octubre de 2003 a febrero de 2007.

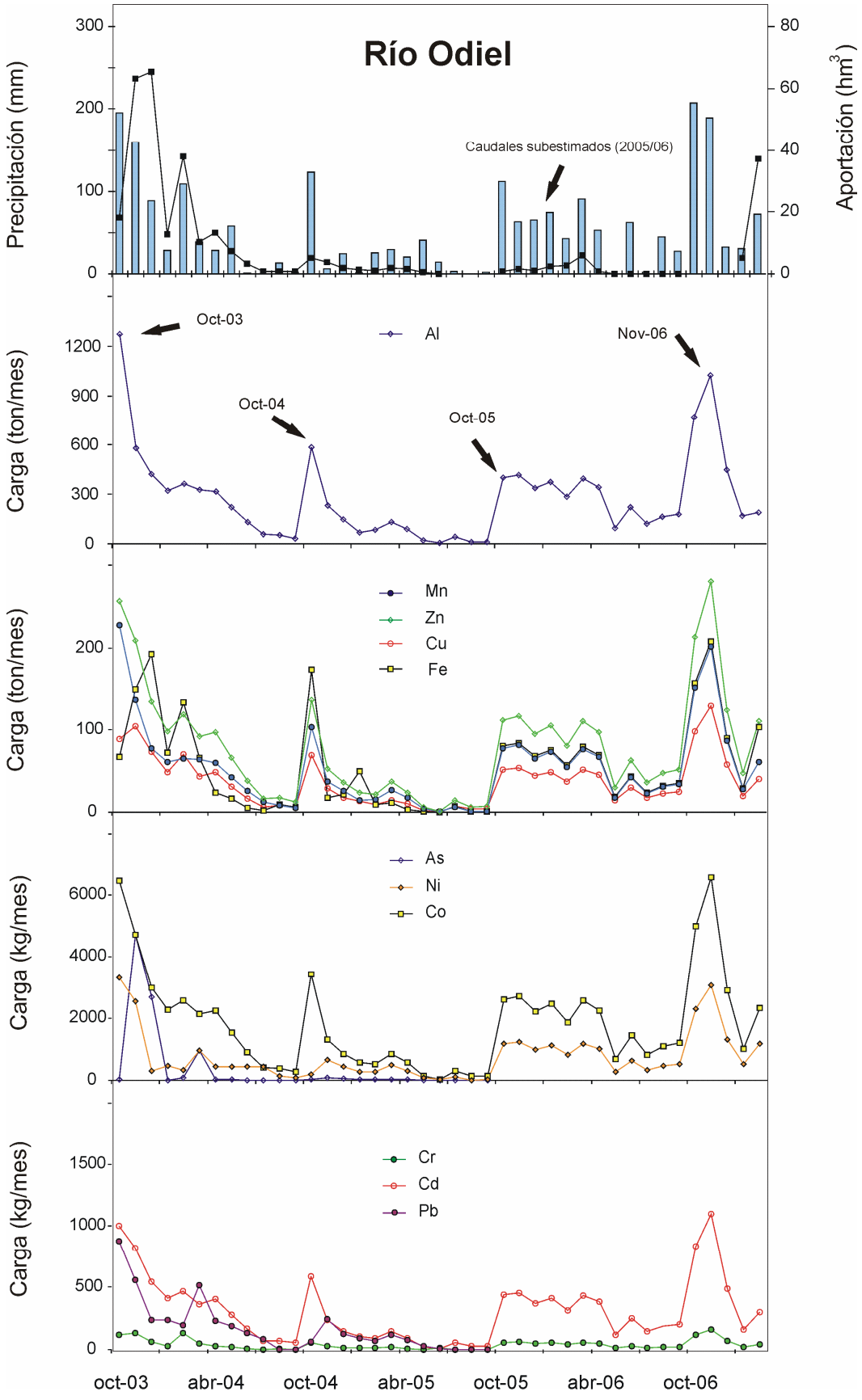


Figura IV.4.9. Evolución de la carga contaminante disuelta transportada por el río Odiel en Gibraleón desde octubre de 2003 a febrero de 2007.

En cuanto a los metales tóxicos disueltos, en el río Odiel la mayor carga contaminante corresponde al Al (media próxima a 3000 ton/año), le siguen en orden decreciente: Zn (823 ton/año), Fe (569 ton/año), Mn (563 ton/año), Cu (390 ton/año) y, a bastante distancia, Co (19 ton/año). Aunque es menor en magnitud, el aporte de As, Cd, Pb y Cr puede ser muy importante desde el punto de vista toxicológico, dado que estos elementos tienen tendencia a acumularse en los tejidos de los organismo bénticos (Riba et al., 2004; Usero et al., 2005; Nieto et al., 2007; etc).

En el río Tinto el metal tóxico transportado en mayor cantidad es el Fe (4427 ton/año) seguido de lejos por Al (635 ton/año), Zn (435 ton/año), Cu (406 ton/año) y Mn (218 ton/año). El transporte de As, Cd, Co, Cr, Ni y Pb es muy inferior (menos de 10 ton/año).

Tabla IV.4.9. Carga contaminante disuelta transportada por los ríos Tinto y Odiel hacia el estuario de la Ría de Huelva durante los años hidrológicos 2003/04, 2004/05 y 2005/06. Los valores en negrita parecen estar subestimados (ver texto.).

		Río Tinto					Río Odiel				
		2003/04	2004/05	2005/06	Media	% Total	2003/04	2004/05	2005/06	Media	% Total
Precipitación.	(mm)	769	307	639	572		722	290	637	550	
Aportación	(hm^3)	-	11	3,0	-		234	17	**15**		
Al	ton/año	2684	807	1322	1604	35%	4103	1430	3331	2955	65%
Cu	ton/año	679	207	332	406	51%	548	180	442	390	49%
Fe	ton/año	7684	1501	4094	4427	89%	744	297	668	569	11%
Mn	ton/año	369	110	175	218	28%	786	253	644	561	72%
Sulfatos	ton/año	49130	14132	25249	29504	36%	73472	22154	59641	51756	64%
Zn	ton/año	731	219	356	435	35%	1159	366	945	823	65%
As	ton/año	6,3	1,0	4,1	3,8	-	-	0,28	-	0,3	-
Cd	ton/año	3,5	1,04	1,7	2,1	39%	4,6	1,5	3,7	3,3	61%
Co	ton/año	21	6,2	10	12	39%	27	8,8	22	19	61%
Cr	ton/año	0,99	0,27	0,49	0,58	58%	0,59	0,17	0,48	0,41	42%
Ni	ton/año	7,2	2,0	3,6	4,3	38%	9,7	2,8	9,0	7,1	62%
Pb	ton/año	11	2,9	5,1	6,2	-	**2,7**	0,82	-	1,8	-

El río Odiel es la principal fuente de metales y sulfatos al estuario de la Ría de Huelva. En el periodo considerado, el Mn es principalmente transportado por el río Odiel (72%), así como el 60 a 65% de los sulfatos, Al, Cd, Co, Ni y Zn que los ríos transportan hasta el estuario. En cambio, la contribución relativa de Cu a la Ría de Huelva por ambos ríos fue similar durante este periodo, mientras que el Cr (58%) y especialmente Fe (89%) fueron transportados de

forma mayoritaria por el Tinto. La ausencia de datos de aportes de As y Pb durante algunos periodos en el río Odiel impide realizar una comparación entre ambos ríos.

Estos resultados son de dos a cuatro veces menores que los calculados por Olías et al. (2006a) en el periodo 1995/2003 y Sainz et al. (2004) en 1988/2001 (Tabla IV.4.10), excepto para el Fe en el caso Olías et al. (2006a), que no desciende tanto (aproximadamente un 40%), debido a que el periodo considerado en este estudio es mucho más seco. También se observa un aumento de la contribución del río Tinto en el aporte total al estuario, sobre los valores obtenidos por Olías et al. (2006a) (Tabla IV.9).

Tabla IV.4.10. Comparación de la carga contaminante disuelta calcula con la obtenida por Olías et al. (2006) y respecto a otros ríos europeos. 1. Este trabajo; 2. Olías et al. (2006a); 3. Thevenot et al., 2007; 4. Vink et al. 1999; 5. GESAMP (1989). Las dos últimas columnas reflejan el porcentaje de los resultados de este trabajo y Olías et al. (2006a) sobre la estimación de GESAMP.

		Tinto y Odiel [1]	Tinto y Odiel [2]	Tinto y Odiel [3]	Sena [4]	Elba [5]	Rhin [5]	Flujo global [5]	Tinto y Odiel [1]	Tinto y Odiel [2]
Área de Drenaje	km^2	3979	3979	3979	78650	131950	159127	-	3979	3979
Caudal	m^3/s	-	17	11	435	720	2170	-	-	17
Cu	ton/año	795	1721	1674	25	51	150	10000	8,0%	17%
Fe	ton/año	4996	7922	-	-	-	-	1400000	0,36%	0,57%
Mn	ton/año	779	1615	1935	-	-	-	280000	0,28%	0,58%
Zn	ton/año	1258	3475	4106	135	501	966	5800	22%	60%
As	ton/año	-	36	31	-	16	40	10000	-	0,36%
Cd	ton/año	5,4	11	16	0,44	2,5	2,5	340	1,6%	3,2%
Co	ton/año	32	71		-	-	-	1700	1,9%	4,2%
Ni	ton/año	11	36	39	-	-	-	11000	0,10%	0,33%
Pb	ton/año	-	27	30	9,0	23	226	2000	-	1,4%

Si se comparan estos valores con los de algunos ríos europeos como el Sena, el Rin y el Elba, que drenan algunas de las áreas mas industrializadas de Europa (Vink et al., 1999; Thevenot et al., 2007), se observa que el aporte conjunto de Cu, Cd y Zn de los ríos Tinto y Odiel es sensiblemente superior al del Sena, Elba y Rín (entre 5 y 32 veces para el Cu y entre 9 y 12 veces para Cd y Zn; Tabla IV.4.10), que poseen una cuenca de drenaje enorme.

En relación a los datos de GESAMP (1987) sobre la transferencia de metales desde los ríos a los océanos a nivel mundial, se aprecia como las cantidades aportadas por los ríos Tinto y Odiel durante el periodo de estudio suponen aproximadamente el 8% del Cu y el 22% del Zn que llega hasta los océanos.

La figura IV.4.10 representa la evolución anual de la carga contaminante transportada por los ríos Tinto y Odiel desde 1995 hasta 2006, en base a los datos obtenidos en Olías et al. (2006a) y en este estudio Se observa como durante el periodo considerado (2003/06) se produce un descenso en la carga contaminante por la escasez de precipitaciones. Sin embargo, se aprecia en el río Tinto un aumento en el aporte de Cu en relación a Zn, Cd y Pb (Fig. IV. 4.11) que podría deberse al cambio en la composición de los lixiviados procedentes del Túnel 16 detectado por Hubbard (2007).

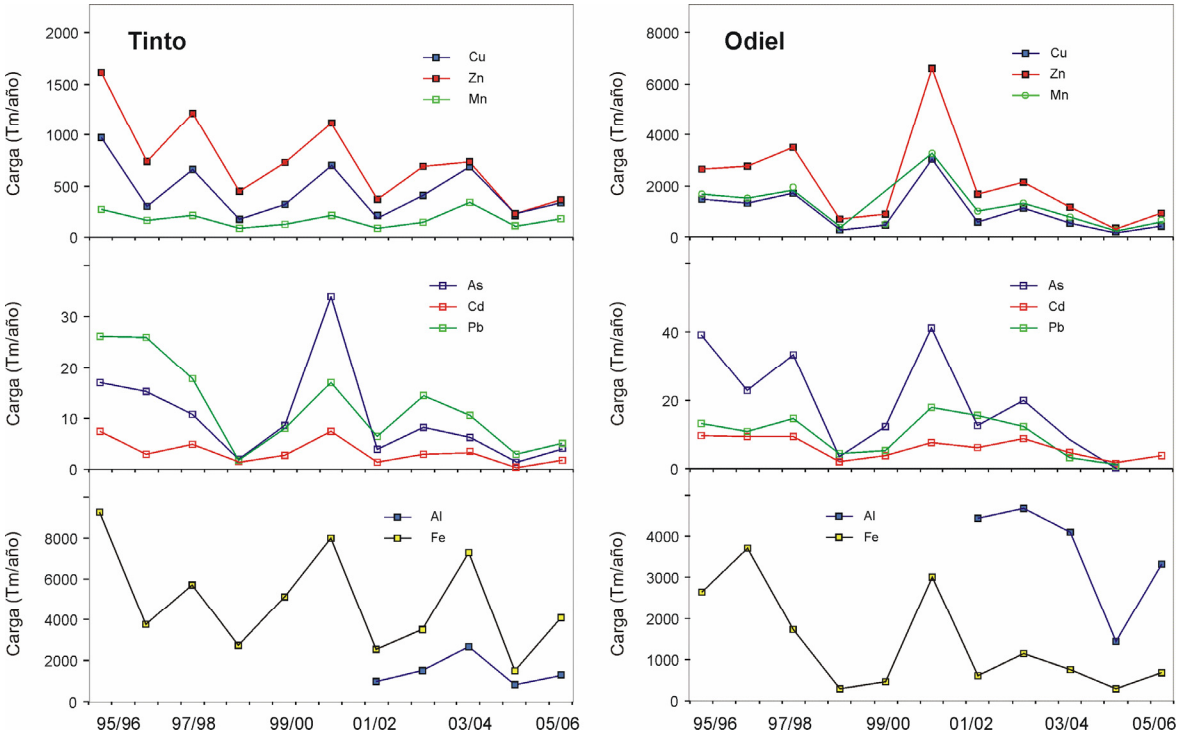


Figura IV.4.10. Evolución de la carga contaminante disuelta transportada por los ríos Tinto y Odiel hacia el estuario de la Ría de Huelva desde 1995 a 2006 (ampliado con los datos de Olías et al., 2006a).

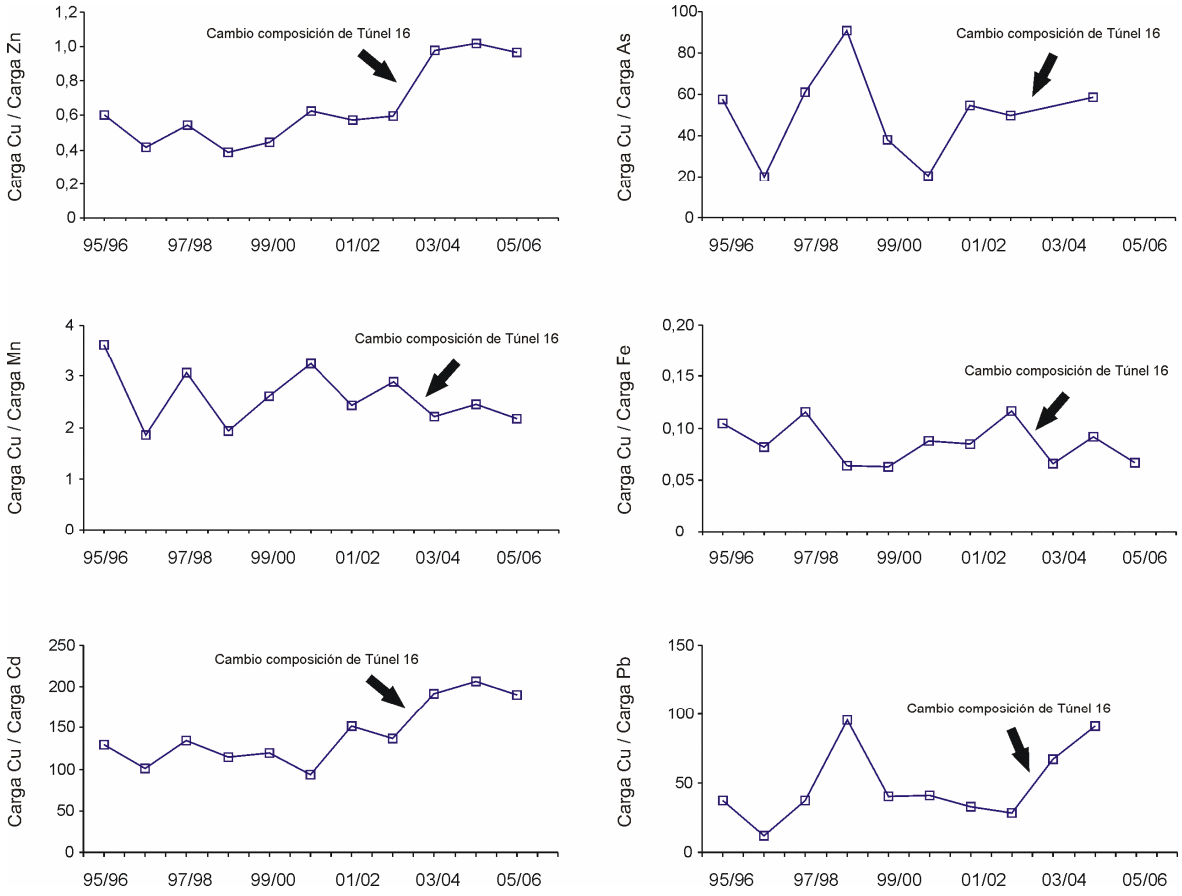


Figura IV.4.11. Relación entre la carga contaminante disuelta de Cu y otros contaminantes en el río Tinto desde 1995 a 2006 (ampliado con los datos de Olías et al., 2006a).

Comprobación del factor de corrección utilizado en el río Tinto

Las estimaciones realizadas sobre la carga contaminante en el río Tinto se han realizado a partir de análisis químicos de muestras tomadas en la Estación de Niebla. Sin embargo, la estación de aforos más próxima se encuentra en la Estación de Gadea, aproximadamente 12 km aguas arriba. Debido a la ausencia de datos de caudal en la Estación de Niebla se ha utilizado el factor de corrección obtenido a partir de las superficies drenadas en ambos puntos (apartado IV.4.2.1). Con objeto de reforzar la validez de las estimaciones realizadas se inició en marzo de 2004 un muestreo en la Estación de Aforos de Gadea. Únicamente se han considerado en el cálculo de la carga contaminante aquellas muestras tomadas el mismo día de muestreo en ambas estaciones. Debido al funcionamiento discontinuo del limnígrafo en la estación de Gadea durante el periodo de estudio, se ha realizado el cálculo de la carga contaminante instantánea (kg/s), multiplicando el caudal por la concentración.

En la figura IV.4.12 se representan los resultados obtenidos. La línea representada indica los mismos valores de carga contaminante en ambos puntos. Los valores situados por encima de

la línea muestran menores valores de la carga contaminante en Niebla respecto a Gadea, mientras que los situados por debajo indican lo contrario.

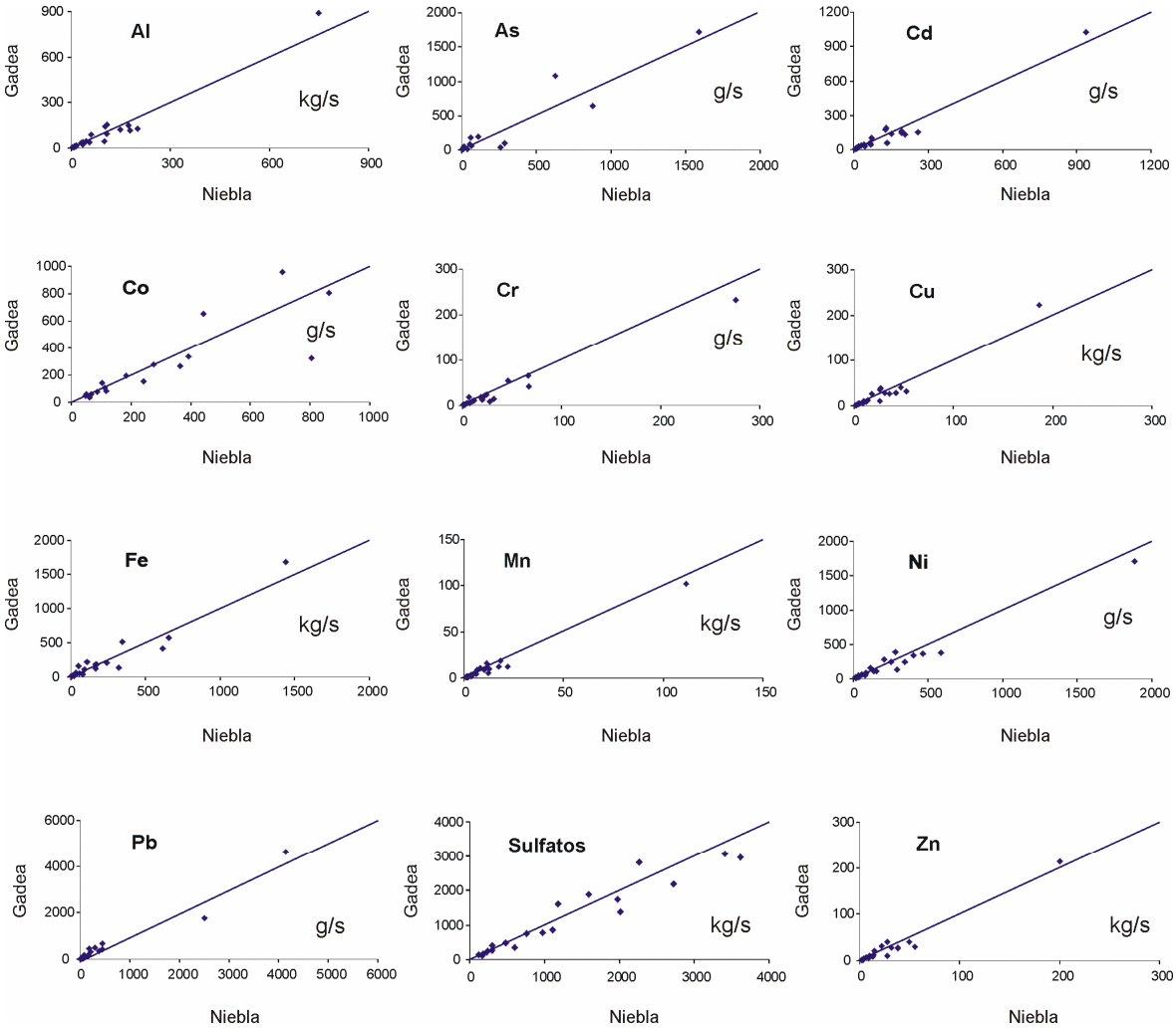


Figura IV.4.12. Comparación entre la carga mensual de contaminantes calculada en las estaciones de Niebla y Gadea desde marzo de 2004 a febrero de 2007.

En general, se aprecia un buen ajuste entre ambas series de datos para los diferentes elementos, lo que señala la validez del factor de corrección empleado. Se observan algunas diferencias debido a la rápida variación de las características hidroquímicas durante las crecidas, que provoca en el mismo día concentraciones muy diferentes en ambos puntos de muestreo. Por ejemplo, la concentración de Co el 28/12/05 en Niebla era de 562 µg/L, mientras que en Gadea era de tan sólo de 205 µg/L.

4.2.3. Carga contaminante transportada en suspensión.

Los trabajos anteriores sobre la estimación del aporte de contaminantes al estuario de la Ría de Huelva no contemplan la carga asociada al material en suspensión. Ferris et al. (2004) afirman que en el río Tinto tan sólo el 10% de los metales son transportados por el material en suspensión. También Achterberg et al. (2003) sostienen que el transporte de metales por el río Tinto se produce eminentemente en la fase disuelta.

Para estimar la carga contaminante transportada por el material particulado en el muestreo sistemático a partir de junio de 2006 y hasta febrero de 2007, se determinó la concentración total además de la disuelta. El procedimiento seguido en esta determinación se puede consultar en el apartado III.2.2. De los 9 meses que abarca este estudio, sólo se disponen datos mensuales de caudal completos en 4 de ellos en el río Tinto y 6 en el Odiel, lo que impide estimar el aporte contaminante durante dicho periodo. Esto nos obliga a determinar la carga contaminante instantánea (kg/s) transportada por ambos ríos tanto en fase disuelta como total, a partir de los datos de caudal diarios disponibles. La tabla IV.4.11 muestra un resumen estadístico del aporte contaminante transportado por el material en suspensión (expresado en % sobre el aporte total de contaminantes).

Tabla IV.4.11 Aporte contaminante en suspensión (expresado como % aporte total) en los ríos Tinto y Odiel desde junio de 2006 a febrero de 2007.

		n	Media	Mediana	Mínimo	Máximo
		Río Tinto				
As	> 10%	9	26%	15%	1,9%	92%
Pb	5-10%	16	18%	5,7%	0,0%	89%
Fe	<5%	23	10%	2,9%	0,0%	73%
Cr		21	12%	2,9%	0,0%	71%
Mn		23	3,9%	1,8%	0,0%	15%
Cd		24	3,6%	1,0%	0,0%	84%
Al		24	4,5%	0,5%	0,0%	83%
Ni		23	0,0%	0,5%	0,0%	7,1%
Cu		24	3,8%	0,0%	0,0%	92%
Sulfatos		23	0,0%	0,0%	0,0%	4,7%
Zn		23	0,0%	0,0%	0,0%	8,4%
Co		24	0,3%	0,0%	0,0%	15%

		n	Media	Mediana	Mínimo	Máximo
		Río Odiel				
Cr	> 10%	9	31%	32%	0,0%	83%
Fe		22	23%	13%	3,7%	77%
Al	5-10%	22	13%	5,7%	1,2%	70%
As		5	14%	5,4%	0,0%	48%
Pb	<5%	8	4,4%	4,1%	0,0%	9%
Mn		21	3,0%	2,7%	0,0%	16%
Cd		22	2,7%	2,1%	0,0%	19%
Sulfatos		22	2,6%	1,5%	0,0%	13%
Ni		22	1,7%	1,0%	0,0%	10%
Co		22	1,0%	0,0%	0,0%	12%
Cu		22	0,8%	0,0%	0,0%	20%
Zn		22	0,0%	0,0%	0,0%	8%

Considerando el valor de la mediana, el aporte de contaminantes se produce eminentemente a través de la fase disuelta en ambos ríos. En el río Tinto, el transporte de elementos como Mn, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Zn, etc., por el material en suspensión supone menos del 5% del aporte total, tan sólo se supera el 5% para As y Pb (Tabla IV. 4.11). En el caso del río Odiel, el aporte a través del material en suspensión sólo es superior al 5% para As (5,4%), Al (5,7%), Fe(13%) y Cr (32%).

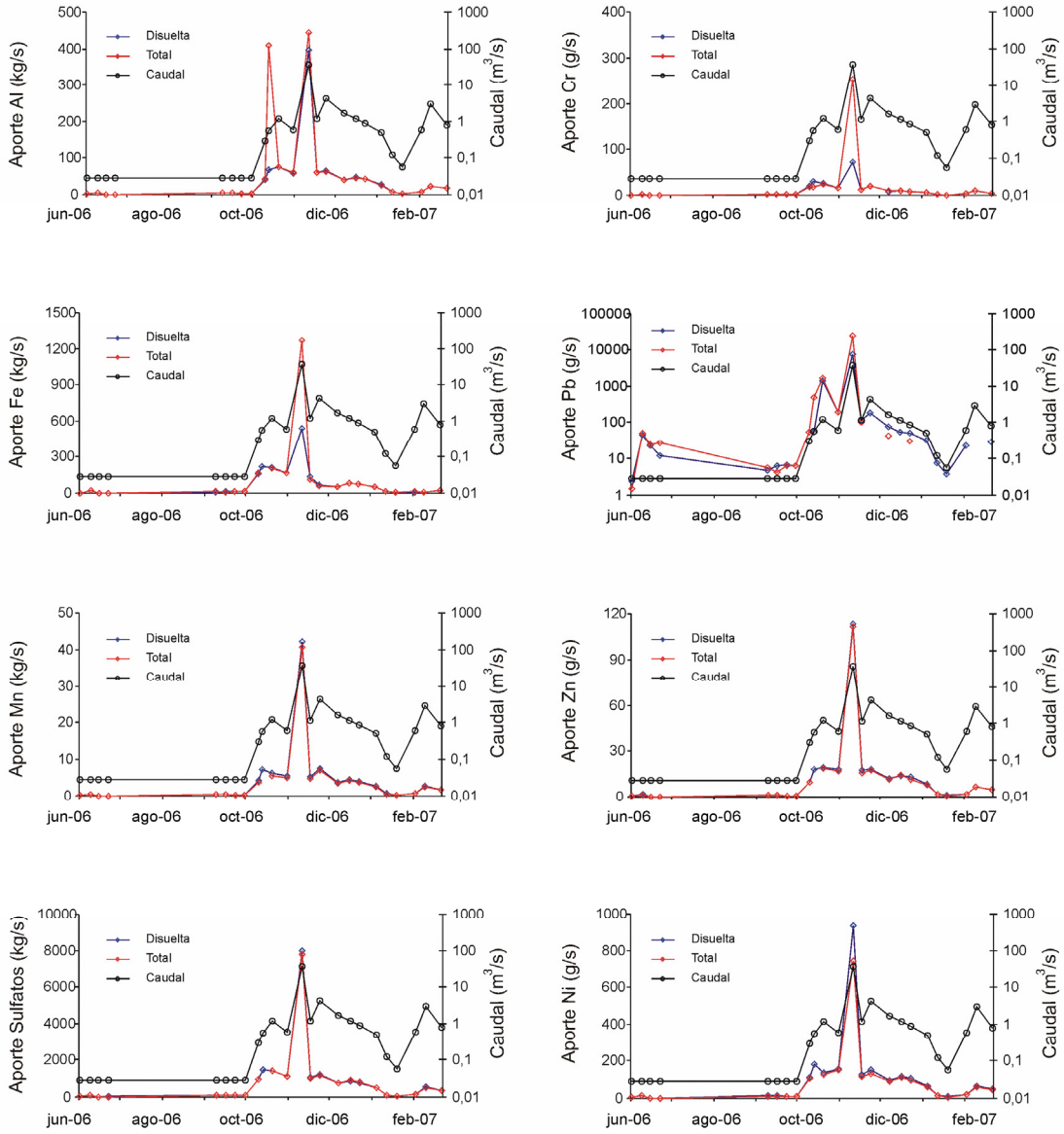


Figura IV.4.13. Evolución del aporte diario de contaminantes en fase disuelta y total en el río Tinto desde junio de 2006 a febrero de 2007.

Sin embargo, cuando se producen aumentos de caudal, el aporte de contaminantes se realiza de forma mayoritaria a través del material en suspensión. En el río Tinto este se alcanzan valores máximos de transporte asociado al material en suspensión de 92% de As y Cu, 89% de Pb, 84% de Cd, 73% de Fe, etc. (Tabla IV.4.11). En el Odiel, tan sólo elementos como Cr

(83%), Fe (77%), Al (70%) y As (48%) alcanzan valores elevados durante los aumentos de caudal.

Durante los bruscos aumentos de caudal se produce una removilización de los sedimentos depositados en el cauce, compuestos mayoritariamente de hidróxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe de diversa cristalinidad (Hudson-Edwards et al., 1999; Sánchez-España et al., 2005a; Fernández-Remolar et al., 2005; Sarmiento, 2007; etc.). Por otro lado, también se puede producir una importante precipitación de estas fases de Fe por el ascenso de los valores de pH. Estas fases minerales presentan una elevada capacidad para retener metales, como se ha comentado en el apartado I.2.6.

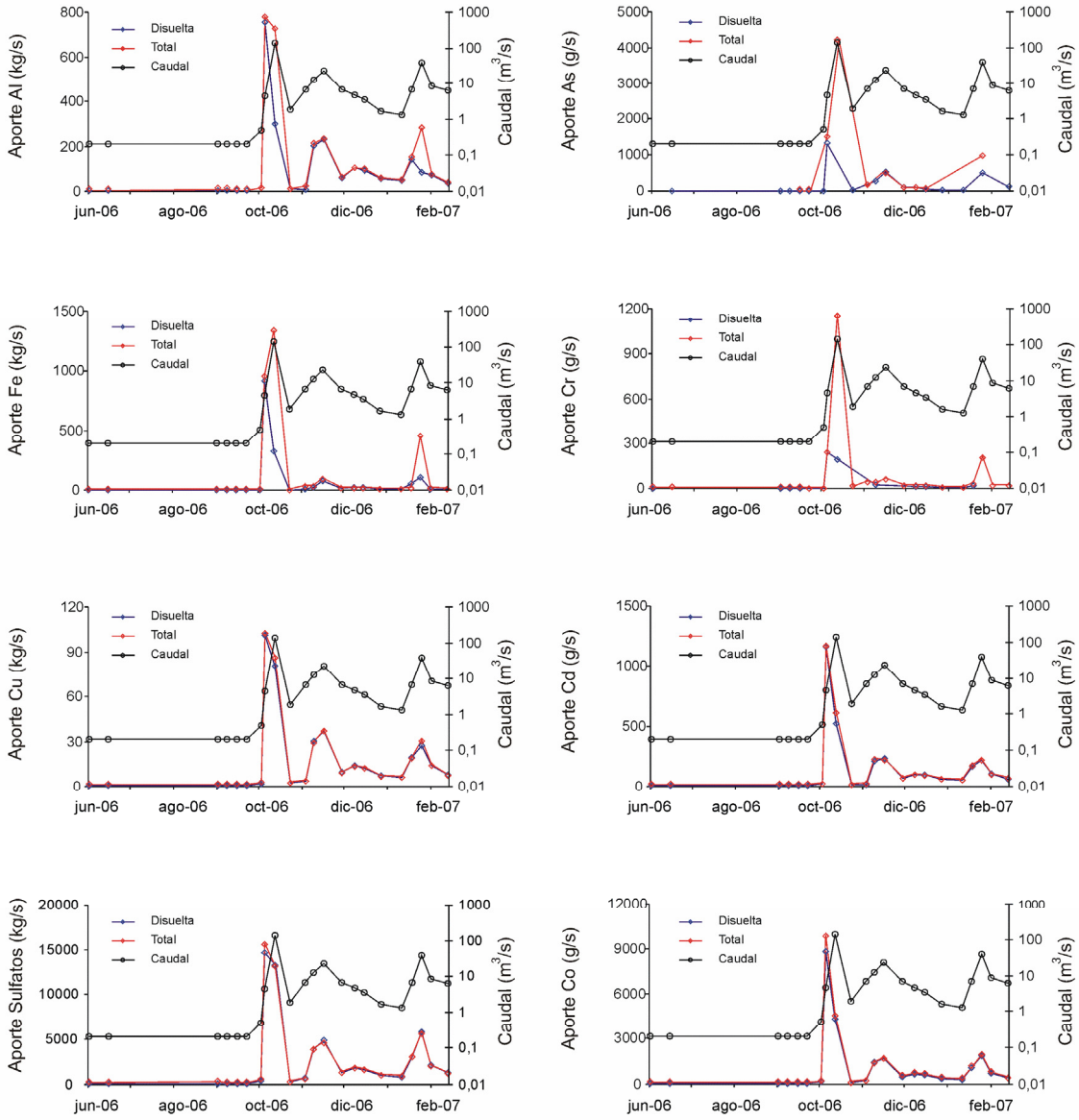


Figura IV.4.14. Evolución del aporte diario de contaminantes en fase disuelta y total en el río Odiel desde junio de 2006 a febrero de 2007.

Las figuras IV.4.13 y IV.4.14 muestran la evolución del aporte contaminante diario en fase disuelta respecto al aporte total en los ríos Tinto y Odiel. Se aprecia como el transporte de contaminantes se produce normalmente en forma disuelta (las líneas de aporte total y en fase disuelta se solapan), excepto cuando se producen fuertes aumentos de caudal, donde algunos contaminantes son transportados de forma mayoritaria en el material en suspensión.

En el río Tinto se aprecia durante las avenidas un aumento considerable del aporte asociado al material en suspensión en Al, Pb, Fe y Cr (Fig. IV.4.13). En el río Odiel también se observa un aumento de Al, As, Fe y Cr. En cambio, en ambos ríos, sulfatos, Mn, Ni y Zn son transportados mayoritariamente a través de la fase disuelta incluso durante estos aumentos de caudal (Fig. IV.4.12).

4.2.4. Transporte de contaminantes por las crecidas

4.2.4.1. Fase disuelta

Los ríos ubicados en regiones mediterráneas alternan largos periodos de sequía, con cortos periodos de intensas precipitaciones. Las crecidas de los ríos Tinto y Odiel se producen de forma ocasional a lo largo de año, sin embargo llegan a transportar hasta el 50% de la carga metálica anual (Sainz et al., 2004). Los procesos de transporte de contaminantes durante estos eventos son raramente documentados debido a la dificultad de muestrearlos.

En este apartado se analiza el papel desarrollado por las crecidas en los procesos de transporte de contaminantes disueltos. Para ello, se ha calculado la carga disuelta durante las crecidas del río Tinto registradas en octubre de 2004 y 2005 (apartado IV.3), debido a que son los eventos estudiados con una información más completa. El cálculo de la carga contaminante durante estos eventos se ha realizado según la metodología expuesta en el apartado IV.4.1, estableciendo correlaciones significativas entre concentración y caudal siempre que ha sido posible.

En octubre de 2004, se registró unas precipitación media en la cuenca de aproximadamente 151 mm, el 49% de las precipitaciones en el año hidrológico 2004/05. Durante las crecidas de octubre de 2004, el río Tinto transportó el 65% del aporte anual de Mn, aproximadamente el 50% de Al, Cu, Cd, Co, Fe, Ni, Zn (Tabla IV.4.12) y alrededor del 40% de As, Cr y sulfatos (Tabla IV.4.12).

El transporte de Pb durante las crecidas del río Tinto en octubre de 2004 fue de 6,8 toneladas, muy superior al transporte anual estimado en el apartado IV.4.3.2 (2,8 toneladas). Ello se

debe a la elevada concentración de Pb (1,6 mg/L) registrada en el pico de caudal que pasó inadvertido durante el muestreo sistemático.

Tabla IV. 4.12. Aporte contaminante transportado durante las crecidas del río Tinto en octubre de 2004 y 2005, y su importancia dentro de cada año hidrológico. * Serie de datos de caudal incompleta.

		oct-04	oct-05	2004/05	2005/06	% 2004/05	% 2005/06
Aportación	hm^3	9,22	0,91	11*	11*		
Precipitación	mm	151	124	307	639	49%	19%
Aporte contaminante	ton						
Al		420	371	807	1322	52%	28%
Cu		100	85	207	332	48%	26%
Fe		770	1151	1501	4094	51%	28%
Mn		71	46	110	175	65%	26%
Sulfatos		5700	7411	14132	25249	40%	29%
Zn		100	99	219	356	46%	28%
As		0,41	0,89	1,0	4,1	39%	22%
Cd		0,49	0,52	1,0	1,7	47%	30%
Co		3,3	2,8	6,2	10	53%	28%
Cr		0,10	0,14	0,3	0,5	37%	29%
Ni		1,0	1,1	2,0	3,6	49%	31%
Pb		6,8	0,62	2,9	5,1	232%	12%

Las crecidas sufridas por el río Tinto en octubre de 2005 tuvieron una repercusión menor en el aporte anual de contaminantes de este río hacia el estuario. Durante estos eventos, el río Tinto transportó entre el 20 y el 30% del aporte contaminante anual hasta el estuario (Tabla IV. 4.12). A diferencia de las crecidas registradas en 2004, el aporte de Pb al estuario fue menor, que supuso tan solo el 12% del Pb transportado a la Ría de Huelva. Hay que tener en cuenta que la aportación del río Tinto durante este mes (0,91 hm^3) fue bastante inferior a la registrada en octubre de 2005.

La tabla IV.4.13 muestra la importancia del estudio de los eventos de crecida en la estimación de la carga contaminante. Durante el estudio de las crecidas de octubre de 2004 y 2005 se tomaron 25 y 28 muestras por mes, respectivamente, mientras que el número de muestras en que se sustenta la estimación realizada a través del muestreo sistemático es de 4 y 2 muestras, respectivamente (Tabla IV.4.13). La estimación de la carga contaminante a partir de las muestras tomadas durante el estudio de las crecidas se realizó principalmente a partir de relaciones caudal-concentración, mientras que la estimación realizada a partir de las

muestras tomadas durante el muestreo sistemático se hizo multiplicando la media ponderada por el caudal mensual.

El mayor número de muestras obtenidas durante el estudio de estos eventos permite calcular la carga contaminante en con una mayor exactitud. De este modo, durante las crecidas de octubre de 2004, el fuerte incremento de caudal (hasta 127 m^3/s) provocó un brusco descenso de las concentraciones que no fue considerado por los cálculos realizados a través del muestreo sistemático, por lo que los valores de carga contaminante están sobrestimados, excepto en el caso del Pb comentado, que aumenta bruscamente durante ese aumento de caudal.

Tabla IV. 4.13. Comparación de las estimaciones de aporte contaminante obtenidos durante el estudio de las crecidas del río Tinto en octubre de 2004 y 2005, con los obtenidos a partir del muestreo sistemático.

	oct-04	oct-04	% Variación	oct-05	oct-05	% Variación
Tipo de Muestreo	Sistemático	Crecidas		Sistemático	Crecidas	
Numero de muestras	4	25		2	28	
Método Estimación	Media Pond.	Correl. Q-C		Media Pond.	Correl. Q-C	
Al	633	420	-66%	119	371	313%
Cu	161	100	-62%	28	85	302%
Fe	1144	770	-67%	522	1151	221%
Mn	92	71	-77%	14	46	331%
Sulfatos	10982	5700	-52%	2881	7411	257%
Zn	176	100	-57%	30	99	328%
As	0,73	0,41	-56%	1,3	0,89	70%
Cd	0,83	0,49	-59%	0,16	0,52	334%
Co	5,0	3,3	-66%	0,8	2,8	345%
Cr	0,23	0,10	-44%	0,05	0,14	265%
Ni	1,7	1,0	-60%	0,37	1,1	301%
Pb	2,6	6,8	266%	0,36	0,62	170%

En el estudio de las crecidas de octubre de 2005 ocurre lo contrario a lo sucedido durante octubre de 2004, el brusco aumento de caudal coincide con un aumento de la concentración de los diferentes contaminantes, debido a los procesos de lavado en la cuenca. Esto provoca que la estimación realizada a partir del muestreo sistemático (2 muestras/mes) no considere este brusco aumento en el transporte de contaminantes, por lo que los valores obtenidos

están claramente subestimados, con diferencias que oscilan entre el 70 y 345% del aporte contaminante estimado a partir del estudio de las crecidas (28 muestras/mes).

4.2.4.2. Fase particulada

Como se ha señalado en el apartado IV.4.2.3, los diferentes contaminantes en los ríos Tinto y Odiel viajan preferentemente en la fase disuelta. Sin embargo, el aumento de caudal provoca la movilización del material sedimentado en el cauce de ambos ríos, así como la precipitación de fases minerales de Fe, que son transportados en suspensión hasta la Ría de Huelva. En este apartado se trata de evaluar el papel de las crecidas en el transporte de contaminantes en suspensión. Para ello, se ha determinado la carga contaminante disuelta y la total durante las crecidas del río Tinto de octubre de 2006. Debido a la ausencia de datos de caudal (excepto los registrados por el data-logger en el estudio de estas crecidas, únicamente del 17 al 31 de octubre) durante el mes de octubre, se ha determinado la carga contaminante instantánea (kg/s). La tabla IV.4.14 muestra un resumen estadístico del aporte de contaminantes en la fase particulada frente a la fase disuelta transportado por el río en las crecidas de octubre de 2006.

Tabla IV.4.14. Resumen estadístico del aporte contaminante a través de la fase particulada respecto a la fase disuelta (expresado como % fase particulada/ fase disuelta).

	n	Media	Mediana	Desv. Est	CV	Mínimo	Máximo	Perc. 25	Perc. 75
Al	27	5,9%	1,5%	9,1%	155%	0,0%	39%	0,6%	8,2%
As	23	1746%	1152%	1948%	112%	6,7%	7066%	183%	3100%
Cd	23	9,0%	0,8%	24%	262%	0,0%	104%	0,0%	2,0%
Co	22	4,1%	0,55%	12%	296%	0,0%	54%	0,1%	1,0%
Cr	21	51%	35%	51%	101%	1,5%	178%	9,9%	77,9%
Cu	27	4,6%	3,0%	5,5%	120%	0,0%	22%	1,7%	6,5%
Fe	27	100%	77%	94%	94%	1,2%	332%	26%	130%
Mn	21	7,8%	3,0%	11%	146%	0,0%	46%	2,7%	9,6%
Ni	22	9,7%	0,8%	21%	221%	0,0%	68%	0,1%	4,0%
Pb	24	537%	300%	516%	96%	58%	2014%	214%	697%
Sulfatos	24	19%	14%	14%	78%	0,5%	54%	6,7%	24,0%
Zn	26	18%	2,8%	61%	340%	0,7%	52%	2,7%	3,0%

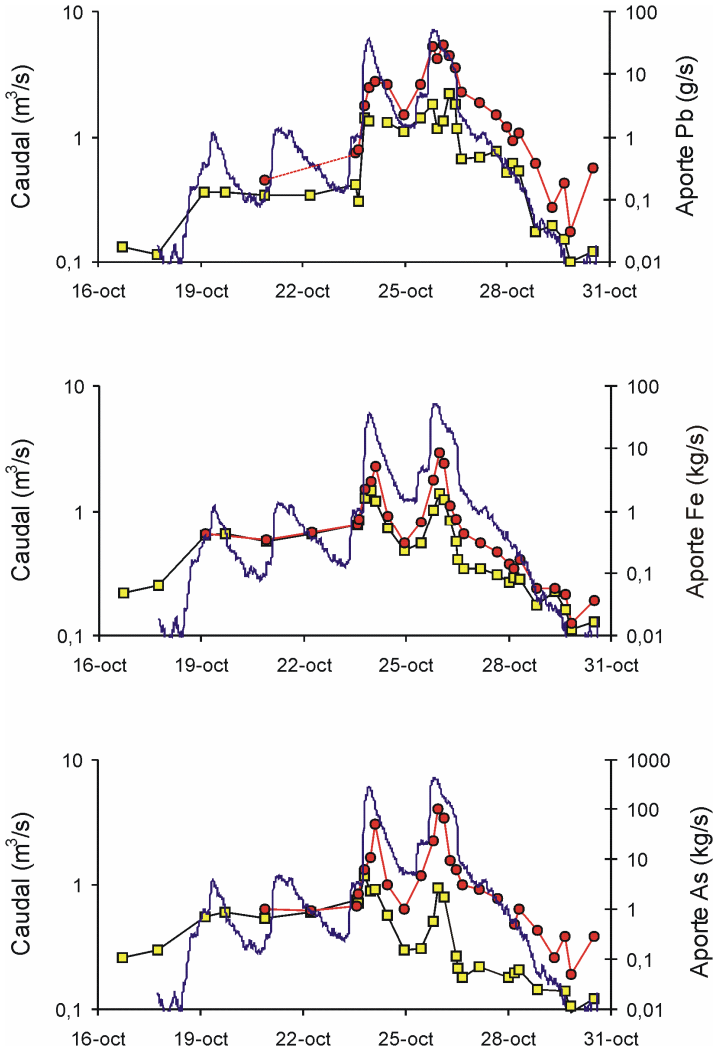


Figura IV.4.15. Evolución del aporte diario de Fe, As y Pb en las fases disuelta (símbolos amarillos) y total (símbolos rojos) en el río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006.

En las figuras IV.4.15 a IV.4.17 se representa la concentración total y disuelta de las muestras recogidas durante las crecidas de octubre de 2006. Atendiendo al rango intercuartil en la tabla IV.4.14, elementos como As y Pb son transportados principalmente asociados al material en suspensión, con un transporte medio en la fase particulada 17 y 5 veces superior respectivamente, al transporte realizado en la fase disuelta. Estas diferencias son aún mayores durante los picos de caudal (Fig. IV.4.15), donde el transporte de As y Pb en la fase particulada llega a ser 70 y 20 veces superior (Tabla IV.4.4) al transporte en fase disuelta. Según el valor medio recogido en la tabla IV.4.4, el transporte de Fe en el material en suspensión es de similar magnitud al realizado en forma disuelta. Sin embargo durante los picos de caudal, el transporte de Fe en la fase particulada puede llegar a ser el triple respecto a la fase disuelta.

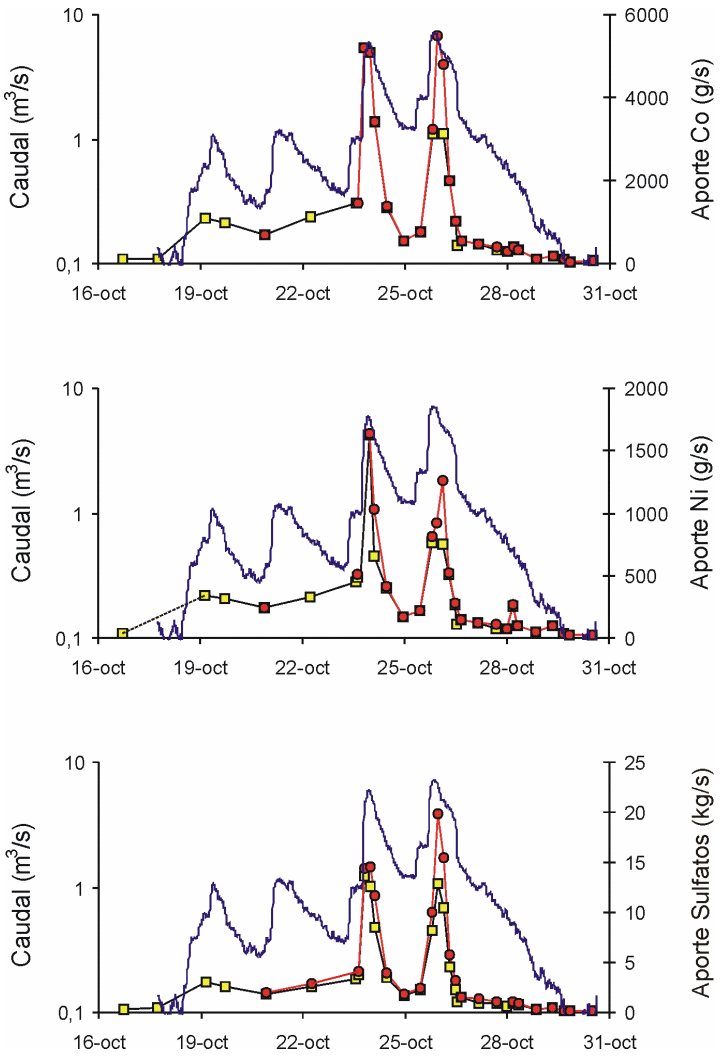


Figura IV.4.16. Evolución del aporte diario de Co, Ni y sulfatos en las fases disuelta (símbolos amarillos) y total (símbolos rojos) en el río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006.

Aunque su presencia en el material particulado durante el evento estudiado es evidente (Tabla IV.4.4), el transporte de Cr se produce en la fase disuelta. Sin embargo, coincidiendo con los picos de caudal, el transporte de Cr se realiza de forma mayoritaria por la fase particulada, siendo aproximadamente el doble del aporte disuelto

Otros contaminantes como, sulfatos, Co, Ni (Fig. IV.16), Al y Cd, son transportados principalmente en la fase disuelta (Tabla IV.4.4), sin embargo, ocasionalmente puede ser transportado por el material en suspensión (Fig. IV.4.16), aunque en esas ocasiones no llega a suponer el 70% del aporte disuelto, a excepción del valor máximo de transporte de Cd alcanzado durante el pico de caudal (aprox. 100% respecto a la fase disuelta; tabla IV.4.14). Otros contaminantes como Cu, Zn y Mn son mayoritariamente transportados en disolución (Fig. IV.4.17).

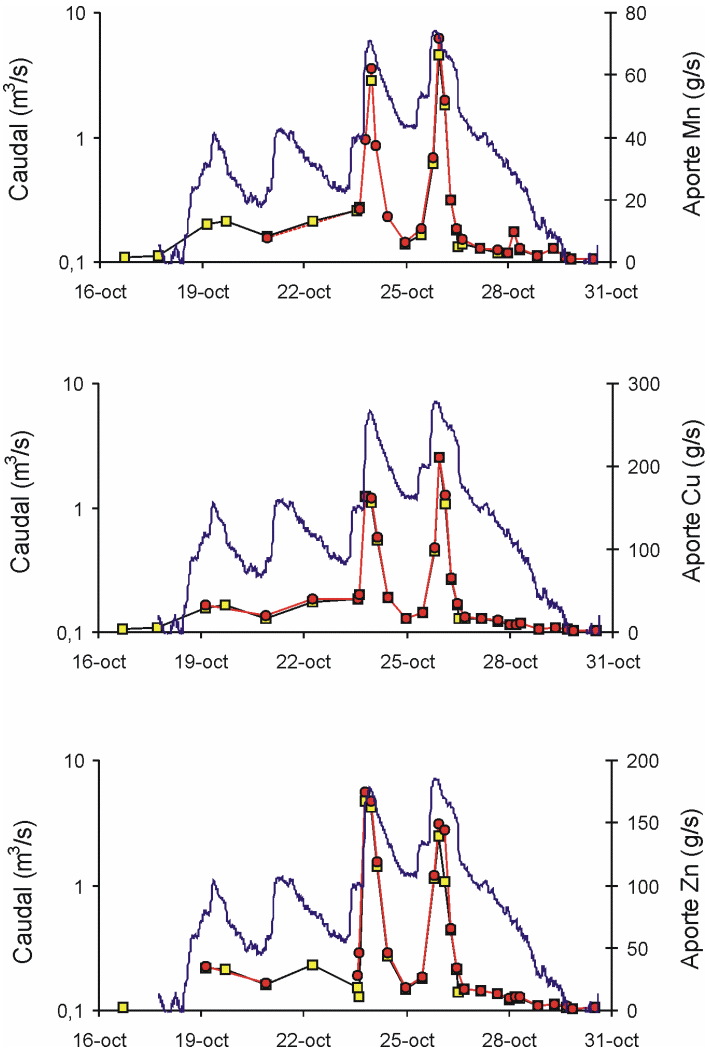


Figura IV.4.17. Evolución del aporte diario de Al, Cu y Zn en las fase disuelta (símbolos amarillos) y total (símbolos rojos) en el río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006.

4.3. Conclusiones

Las estaciones de aforo de los ríos Tinto y Odiel tienen un funcionamiento muy deficiente con numerosos periodos sin datos, sobretodo en la estación de aforos de Gadea, con sólo 16 meses completos de los 41 considerados para el cálculo de la carga contaminante.

El diseño y ubicación de las estaciones de aforos también supone una limitación a la hora de evaluar la carga contaminante transportada por ambos ríos. Los caudales en condiciones de aguas bajas parecen estar subestimados en ambos ríos. Las aportaciones en el río Tinto para caudales elevados posiblemente también estén subestimadas, a tenor de la comparación con las aportaciones del Odiel.

A falta de medidas en continuo, el método más exacto de estimar la carga contaminante se basa en las relaciones entre caudal y concentración de elementos. Sin embargo estas correlaciones son difíciles de establecer y dependen de la disponibilidad de datos fiables de concentración y caudal. Tan sólo en el río Odiel ha sido posible establecerlas para algunos periodos.

En los meses donde no se han podido establecer estas relaciones y existen datos de caudal, las estimaciones de la carga contaminante se realizaron a partir de la concentración media ponderada. Esto conlleva una mayor incertidumbre en los valores calculados.

En aquellos meses sin datos de caudal se calculó el aporte contaminante mediante el establecimiento de la relación entre la precipitación mensual y la carga contaminante, calculada por los métodos anteriores. En el Odiel no se han podido establecer estas relaciones para As y Pb.

En cuanto a los metales tóxicos disueltos, en el río Odiel la mayor carga contaminante corresponde al Al (media próxima a 3000 ton/año), seguida de Zn (823 ton/año), Fe (569 ton/año), Mn (563 ton/año), Cu (390 ton/año) y, a bastante distancia, Co (19 ton/año). Aunque menores, las cantidades transportadas de As, Cd, Pb y Cr pueden ser muy importantes desde el punto de vista toxicológico.

En el río Tinto, entre los metales tóxicos el Fe es el que supone una mayor cantidad (4427 ton/año) seguido de lejos por Al (635 ton/año), Zn (435 ton/año), Cu (406 ton/año) y Mn (218 ton/año). Los aportes de As, Cd, Co, Cr, Ni y Pb son menores de 10 ton/año.

El río Odiel es la principal fuente de metales y sulfatos a la Ría de Huelva, con el 72% del aporte de Mn y entre el 60 y 65% del aporte de sulfatos, Al, Cd, Co, Ni y Zn. La contribución relativa de Cu por ambos ríos fue similar durante el periodo de estudio, mientras que el Cr (58%) y especialmente Fe (89%) fueron transportados de forma mayoritaria por el Tinto.

Se observa un patrón estacional en el aporte de contaminantes de ambos ríos al estuario. Los mayores valores coinciden con las primeras precipitaciones registradas en los meses de octubre y noviembre, que provocan el lavado de las sales solubles precipitadas durante el verano. Durante el periodo húmedo, si las precipitaciones son importantes ambos ríos siguen transportando una elevada carga de contaminantes, pues el descenso en la concentración se compensa con el aumento de caudal. Durante el estiaje, la cantidad de contaminantes transportados por los ríos son muy pequeñas, pese a sus elevadas concentraciones.

Estos resultados son, aproximadamente, de dos a cuatro veces menores que los calculados por Olías et al. (2006a) en el periodo 1995/2003 y Sainz et al. (2004) en 1988/2001 debido a que el periodo considerado en este estudio fue más seco. No obstante, en el río Tinto se produce un aumento en el aporte de Cu en relación a Zn, Cd y Pb, que podría deberse al cambio en la composición de los lixiviados procedentes del Túnel 16 en 2003 (Hubbard, 2007).

El aporte de Cu, Cd y Zn al estuario es superior al aporte realizado por algunos ríos como el Sena, el Rin y el Elba, que drenan algunas de las áreas más industrializadas de Europa. Las cantidades aportadas por los ríos Tinto y Odiel suponen aproximadamente el 8% del Cu y el 22% del Zn que llega hasta los océanos según las estimaciones del GESAMP (1987).

En el periodo en el que se analizó la concentración total se comprueba que el aporte de contaminantes se produce eminentemente en forma disuelta. En el Tinto, tan sólo se supera el 5% del total asociado al material particulado para As y Pb. En el Odiel, el aporte a través del material en suspensión sólo es superior al 5% para As (5,4%), Al (5,7%), Fe (13%) y Cr (32%).

Sin embargo, durante las crecidas el aporte de contaminantes se realiza de forma mayoritaria a través del material en suspensión por la removilización de los sedimentos del cauce y la precipitación de fases minerales de Fe por el ascenso de los valores de pH. Esto es especialmente importante para Fe, As, Pb y Cr.

El papel de las crecidas en los procesos de transporte de contaminantes es muy importante. La duración de estos eventos es muy escasa, sólo unos pocos días al año, pero pueden llegar a transportar un gran cantidad de contaminantes. Así en octubre de 2004, el río Tinto transportó el 65% del aporte anual disuelto de Mn y aproximadamente el 50% de Al, Cu, Cd, Fe, Zn, etc.

De igual modo, las crecidas tienen gran importancia en los procesos de transporte de algunos contaminantes en suspensión. Durante octubre de 2006 el transporte medio de As y Pb a través del material particulado fue 17 y 5 veces superior respectivamente, al transporte realizado en la fase disuelta. También es muy importante el transporte de Fe y Cr en el material particulado.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES GENERALES



Río Tinto a su paso por Zarandas

CONCLUSIONES GENERALES

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

- El río Tinto en Niebla presenta un elevado grado 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). En Gadea, unos 12 km aguas arriba, las condiciones son más ácidas y oxidantes.

- El río Odiel a su paso por Gibraleón muestra menores niveles de contaminación. El pH del agua oscila entre 3,3 y 3,8 la mayor parte del año. Asimismo, presenta menor concentración de elementos disueltos que el río Tinto (712 mg/L de sulfatos, 37 mg/L de Al, 7,5 mg/L de Fe, etc).

- Los bajos valores de pH la mayor parte del año en ambos ríos se deben al tamponamiento por la precipitación de minerales de Fe, y posibilita la presencia en disolución de elevadas concentraciones de metales tóxicos. Las altas concentraciones de Fe, Al y Mn hacen que los valores de acidez potencial sean elevados y agrava el impacto en las aguas del estuario de la Ría de Huelva.

- La concentración de Ni y Mn es muy similar en ambos ríos y, proporcionalmente, es mucho mayor en el Odiel. Esto parece debido a factores litológicos por la mayor abundancia de mineralizaciones hidrotermales de Ni y Mn en la cuenca del Odiel. También se observa un ligero enriquecimiento en metales base en el río Odiel en relación al Tinto.

- Las mayores diferencias entre ambos ríos se producen respecto a Fe y As. La concentración de ambos elementos en el río Tinto es muy superior, debido a los mayores procesos de neutralización y, por tanto, una intensa precipitación de fases minerales de Fe en la cuenca del río Odiel, de forma que en este sistema la capacidad de tamponamiento del Fe está casi agotada. La concentración de As en el Odiel es mucho más baja debido a su fuerte tendencia a adsorberse/coprecipitar con el Fe.

- Una vez que el río Tinto abandona el Distrito Minero descienden progresivamente la acidez y la concentración de metales y sulfatos por procesos de dilución, mientras las condiciones se hacen más oxidantes debido a la oxidación de Fe(II). La disminución de concentración es más acusada para Fe, debido a la precipitación de oxihidroxisulfatos, y

As y Cr por procesos de adsorción/coprecipitación. Cu, Zn, Cd y Co parecen tener un comportamiento conservativo en la parte alta de la cuenca, mientras que aguas abajo también parecen afectados por adsorción/coprecipitación.

- La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel sigue un patrón estacional, la concentración de la mayoría de elementos es menor durante el invierno y aumenta progresivamente durante la primavera y el verano. Durante el verano la oxidación de los sulfuros es máxima, por lo que los lixiviados que se generan en las zonas mineras alcanzan los mayores niveles de contaminación. 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 ambos ríos y en las zonas mineras. 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. La duración y los niveles de contaminación durante este proceso de lavado de sales evaporíticas depende de la distribución de las precipitaciones.

- Una vez eliminadas estas sales, a finales del otoño y principios del invierno cuando los caudales de los ríos son mayores, 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.

- La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel también sufre cambios interanuales de forma que los años hidrológicos secos presentan los valores de concentración media de contaminantes mas elevados. Otros factores que afectan puntualmente a la características hidroquímicas son los desembalses desde las grandes presas existentes, que suponen una mejora de la calidad del agua.

- Las características hidroquímicas de ambos ríos durante los eventos de crecida están afectadas por diversos procesos, entre ellos el lavado de las sales evaporíticas formadas después del periodo seco, la dilución por escorrentía superficial, la precipitación de fases minerales de Fe, procesos de adsorción/coprecipitación, variaciones en la contribución relativa de los diferentes aportes, la distribución de las precipitaciones en sus cuencas y desembalses.

- Se identifican dos etapas en el proceso de lavado de sales. Las primeras precipitaciones provocan un lavado de las sales más solubles y aumenta bruscamente la concentración

disuelta de la mayoría de elementos, especialmente Fe y As. Sin embargo, en el río Tinto la concentración de Na y Sr disminuye bruscamente debido a su bajo contenido en las sales solubles y su elevada concentración en el agua durante el estiaje por la hidrólisis de los minerales de los depósitos neógenos que afloran en las proximidades.

- En una segunda etapa, mientras la concentración de la mayoría de los elementos se mantiene constante o disminuye ligeramente, la de Fe, As y Pb continúa aumentando, debido probablemente a la disolución de minerales menos solubles por la acidez liberada durante los procesos de lavado. La duración del proceso de lavado de sales depende de la distribución e intensidad de las precipitaciones, oscilando entre una y tres semanas en las avenidas estudiadas.

- Una vez lavadas totalmente, el factor más importante en las características químicas del agua es la dilución, que va cobrando importancia conforme aumentan las precipitaciones, provocando una disminución drástica de la concentración de Fe, que tampona el pH durante la llegada de grandes volúmenes de escorrentía superficial al cauce de ambos ríos.

- Aunque el aumento de caudal provoca una disminución de la concentración disuelta de la mayoría de elementos, provoca también la resuspensión de los sedimentos depositados en el lecho de ambos ríos, donde una gran cantidad de metales quedan retenidos. Además, si se alcanzan valores elevados de pH, se produce la precipitación de fases minerales de Fe. Por ello, se produce un aumento de la contaminación en la fase particulada durante las crecidas, siendo especialmente importante para Fe, As, Ba, Pb, Cr, etc. Otros contaminantes como sulfatos, Cu, Zn, Al, Cd, Co, etc, sólo aumentan de forma considerable su concentración en la fase en suspensión coincidiendo durante los grandes picos de caudal.

- La mayor carga contaminante transportada por el río Odiel al estuario corresponde a Al (media próxima a 3000 ton/año), seguida de Zn (823 ton/año), Fe (569 ton/año), Mn (563 ton/año), Cu (390 ton/año) y, a bastante distancia, Co (19 ton/año). Aunque menores, las cantidades transportadas de As, Cd, Pb y Cr pueden ser muy importantes desde el punto de vista toxicológico.

- En el río Tinto, entre los metales tóxicos el Fe es el que supone una mayor cantidad (4427 ton/año) seguido de lejos por Al (635 ton/año), Zn (435 ton/año), Cu (406 ton/año) y Mn (218 ton/año). Los aportes de As, Cd, Co, Cr, Ni y Pb son menores de 10 ton/año.

- El río Odiel es la principal fuente de metales y sulfatos a la Ría de Huelva, con el 72% del aporte de Mn y entre el 60 y 65% del aporte de sulfatos, Al, Cd, Co, Ni y Zn. La contribución relativa de Cu por ambos ríos fue similar durante el periodo de estudio, mientras que Cr (58%) y especialmente Fe (89%) fueron transportados de forma mayoritaria por el Tinto.

- El aporte de Cu, Cd y Zn al estuario es superior al aporte realizado por algunos ríos como el Sena, el Rin y el Elba, que drenan algunas de las áreas más industrializadas de Europa. Las cantidades aportadas por los ríos Tinto y Odiel suponen aproximadamente el 8% del Cu y el 22% del Zn que llega hasta los océanos según las estimaciones del GESAMP (1987). Sin embargo, hay que tener en cuenta que el periodo de estudio considerado ha sido muy seco, por lo que la carga contaminante debe ser mayor.

- Los diferentes contaminantes son transportados por ambos ríos a través de la fase disuelta. En el Tinto, tan sólo se supera el 5% del total asociado al material particulado para As y Pb. En el Odiel, el aporte a través del material en suspensión sólo es superior al 5% para As (5,4%), Al (5,7%), Fe (13%) y Cr (32%).

- Sin embargo, durante las crecidas el aporte de contaminantes se realiza de forma mayoritaria a través del material en suspensión, por la removilización de los sedimentos del cauce y la precipitación de fases de Fe debido al ascenso de los valores de pH. Esto es especialmente importante parta Fe, As, Pb y Cr.

- El papel de las crecidas en los procesos de transporte de contaminantes, tanto en fase disuelta como particulada, es muy importante. La duración de estos eventos es muy escasa, sólo unos pocos días al año, pero pueden llegar a transportar una gran cantidad de contaminantes. Así, en octubre de 2004, el río Tinto transportó el 65% del aporte anual disuelto de Mn, aproximadamente el 50% de Al, Cu, Cd, Fe, Zn, etc. Por otra parte, durante octubre de 2006 el transporte medio de As y Pb a través del material particulado fue 17 y 5 veces superior respectivamente, al transporte realizado en la fase disuelta. También es muy importante en cuanto al transporte de Fe y Cr.

CONCLUSIONS

From the obtained results, some general conclusions can be established:

- The Tinto river in Niebla suffers from a high level of pollution, showing pH values below 3 most of the time, and high sulphate and metal concentrations (1451 mg/L of sulphate, 157 mg/L of Fe, 77 mg/L of Al, etc). 12 kms upstream, in Gadea, the Tinto river shows more acid and oxidant conditions.

- The Odiel river in Gibraleón shows lower levels of pollution. pH values ranges from 3,3 to 3,8 most of the year, and at the same time it contains lower element concentration than the Tinto (712 mg/L of sulphate, 37 mg/L of Al, 7,5 mg/L of Fe, etc).

- Such low pH values in both rivers are due to the buffering effect by Fe minerals precipitation processes, encouraging metal dissolution. High Fe, Al y Mn concentration in Tinto and Odiel waters yield a high mineral acidity transport into the estuary, damaging the estuarine ecosystem.

- Ni and Mn concentration is quite similar in both rivers, but in relation to the total metal content, is higher in the Odiel. This could be due to lithological factors, as in the Odiel catchment Ni and Mn hydrotermal mineralizations are abundant. A slight enrichment in base metals is also observed in the Odiel river in comparison with the Tinto.

- Major differences in As and Fe concentration between both rivers are found. Higher As and Fe concentration are recorded in the Tinto river owing to the intense neutralization processes taking place in the Odiel catchment, so Fe buffer capacity in the Odiel is almost exhausted. Arsenic concentration in the Odiel is lower than in the Tinto due to sorption processes on Fe minerals precipitated.

- Downstream from the Riotinto Mining District, the acidity and element concentration in Tinto waters fall due to dilution processes, while more oxidant conditions are found by Fe(II) oxidation processes. Fe reduces its concentration dowstream from the mining area due to oxihydroxisulphate precipitation processes. As and Cr follow the same pattern owing to sorption processes on Fe minerals. Cu, Zn, Cd and Co seem to have a conservative behaviour in the higher part of the catchment, but decrease their concentration dowstream, probably by sorption processes.

- Water quality in both the Tinto and Odiel rivers suffers from seasonal variations. Most elements show lowest values during winter, increasing progressively in spring and summer. The high evaporation rate recorded during summer favours the precipitation of sulphate salts that cover the margins of both rivers and the mining areas during this season. These soluble salts are washed out with the arrival of first rainfalls after summer, releasing acidity, sulphate and metals into the water. During this washout process, the highest level of pollution is recorded in both rivers. Once these soluble salts are washed, concentrations decrease progressively owing to the dilution effect of rainfalls.

- The Tinto and Odiel rivers suffer from inter-anual variations. During dry years highest metal concentrations are recorded. Other factors, such as dumping from mining inputs, or freshwater releasing from reservoirs must affect the hydrochemical composition of both rivers.

- During high flood events, hydrochemical composition of both rivers changes quickly due to different processes: washout of soluble salts, dilution processes by runoff water, Fe mineral precipitation, sorption processes on Fe mineral, changes in relative inputs along the catchment, rainfall distribution, etc.

- Two different stages are identified during washout of soluble salts. During the first rainfall, a quick washout is recorded, increasing most element concentrations, mainly Fe and As. However, Na and Sr concentration decreases deeply during washout processes taking place in the Tinto river. This must be due to the lowest Na and Sr concentration in soluble salts, in relation to the high dissolved concentration of these elements during summer. The second stage is characterised by a progressive increase of Fe, As and Pb concentration, despite of the decrease in concentration followed by the rest of elements. This could be due to less-soluble salts dissolution owing to the acidity released during the first stage. The length of washout processes in the flood events monitorized range between 1-3 weeks.

- Once the soluble salts are washed, the most prevailing process is dilution by runoff water, causing a decrease in Fe concentration, which buffer pH during mixing with huge volumes of runoffwater. However, a huge increase of particulate matter transported by both rivers is recorded at this time. The high metal content of these particulate matter causes a high transport of pollutant by both rivers, mainly Fe, As, Ba, Pb and Cr. Other pollutants such as Al, sulphate, Cu, Zn, etc, increase their presence in the particulate matter at the same time as discharge peaks.

- The higher pollutant load transported by the Odiel comes from Al (around 3000 ton/yr), followed by Zn (823 ton/yr), Fe (569 ton/yr), Mn (563 ton/yr), Cu (390 ton/yr), and at a lesser extent Co (19 ton/yr). Lowest pollutant loads of As, Cd, Pb and Cr can be very important from a toxicological viewpoint.

- The higher pollutant load transported by the Tinto comes from Fe (4427 ton/yr), followed by Al (635 ton/yr), Zn (435 ton/yr), Cu (406 ton/yr) and Mn (218 ton/yr). As, Cd, Co, Cr, Ni and Pb loads are lower than 10 ton/yr.

- The main input of sulphate and metals into the estuary is the Odiel river, carrying 72% of total Mn, and around 60-65% of total sulphate, Al, Cd, Co, Ni and Zn transported load. The Tinto river is the main contributor of Cr (58%) and mainly Fe (89%) into the estuary.

- The amount of Cu, Cd, and Zn transported into the estuary by the Tinto and Odiel rivers during the study period is higher than that transported by some european rivers, draining some of the most industrialised catchments in Europe. Tinto and Odiel rivers transport up to 8% of total Cu and 22% of total Zn emptied into the Oceans (GESAMP, 1987).

- The pollutant transport in both the rivers takes place mainly by the dissolved phase. However, during flood events the pollutant transport by particulate matter becomes significant, transporting huge amounts of Fe, As, Pb and Cr into the estuary. Flood events take place in short times, but carry a huge amount of pollutants.

- The role played by flood events in the pollutant transport processes within the Tinto and Odiel rivers is quite important. These events happen during short times, but they can transport huge amounts of pollutants. On one hand, during October 2004, the Tinto river carried 65% of Mn annual load and around 50% of Al, Cu, Cd, Fe, Zn,etc., into the estuary. On the other hand, during October 2006, the average load of As and Pb transported by particulate matter was 17 and 5 times higher respectively, than the transport of these elements by the dissolved phase. It is also very important regarding the Fe and Cr transport.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIQB (2007). Anuario de actividades económicas de las Industrias Químicas y Básicas de Huelva para el año 2006.

Accornero M., Marini L., Ottonello G. y Vetuschi Zuccolini M. (2005). The fate of major constituents and chromium and other trace elements when acid waters froom the derelict Libiola mine (Italy) are mixed with stream waters. *Applied Geochemistry*, 20,

Acero P., Ayora C., Torrento C. y Nieto J. M. (2006). The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4130-4139.

Achterberg E. P., Braungardt C., Morley N. H., Elbaz-Poulichet F. y Leblanc M. (1999). Impact of Los Frailes mine spill on riverine, estuarine and coastal waters in Southern Spain. *Water Research,* 33 (16), 3387-3394.

Achterberg, E.P., Herzl, V.M.C., Braundgardt, C.B., y Millward, C.E. (2003). Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution,* 121, 283-292.

Allison J. D., Brown D. S. y Novo-Gradac K. J. (1990). *MINTEQA2/PRODEFA2. A geochemical assessment model for environmental systems. Version 3.0*. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency. Athens, Georgia. 106 pp.

Alonso Chaves F.M, García Navarro, E. y Camacho, M.A. (1999). Deformación progresiva de la Zona Sudportuguesa: Plegamiento y cizallamiento de secuencias multicapa. Geogaceta, 25, 11-14.

Alpers, C. N., Nordstrom, D. K. y Thompson, J. M. (1994). Seasonal variations of Zn/Cu ratios in acid mine water from Iron Mountain, California. In: Alpers, C. N. and Blowes, D. W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. American Chemical Society.

Alpers C.N y Nordstrom D.K (1999) Geochemical modeling of water-rock interactions in mining environments. En: Plumlee GS, Logsdon MS (eds) *The environmental geochemistry of mineral deposits*. Part A: Processes, techniques and health issues. Society of Economic Geologists, Littleton (Reviews in economic geology, vol 6A, 289–323)

Baceta J.I. y Pendón J.G. (1999). Estratigrafía y arquitectura de facies de la Formación Niebla. Neógeno Superior, sector occidental de la Cuenca del Guadalquivir. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 12 (3-4), 419-438.

Ball J. W. y Nordstrom D. K. (1991). *User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters*. USGS Open-File Report 91-183.

Bayless E. R. y Olyphant G. A. (1993). Acid-generating salts and their relationship to the chemistry of groundwater and storm runoff at an abandoned mine site in southwestern Indiana, U.S.A. *Journal of Contaminant Hydrology,* 12, 313-328.

Bednar A. J., Garbarino J. R., Ranville J. F. y Wildeman T. R. (2005). Effects of iron on arsenic speciation and redox chemistry in acid mine water. *Journal of Geochemical Exploration*, 85, 55-62.

Berger A.C., Bethke C.M. y Krumhansl M.L. (2000). A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district. *Applied Geochemistry*, 15, 655-666.

Bigham J.M., Carlson L. y Murad E. (1994). Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine*, 58(393), 641-684.

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

Bigham J. M., Schwertmann U., Traina S. J., Winland R. L. y Wolf M. (1996b). Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12), 2111-2121.

Bigham, J. M. y Nordstrom, D. K. (2000). Iron- and Aluminium-Hydroxysulfate Minerals. En: Alpers, C. N., Jambor, J. L., y Nordstrom, D. K. (Eds.), Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v.40, Mineralogical Society of America, Washington D.C.

Blowes D. W., Ptacek C. J., Jambor J. L. y Weisener C. G. (2004). The geochemistry of acid mine drainage. En: Treatise on geochemistry. Environmental geochemistry, 9, Elsevier. Ed. Lollar, B. S., 149-204.

Borrego J. (1992). *Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, S.O. España).* Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 296 pp.

Borrego J., Morales J. A., de la Torre M. L. y Grande J. A. (2002). Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology*, 41, 785-796.

Bowell, R.J. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhidroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9 (3), 279-286.

Braungardt C. B., Achterberg E. P., Elbaz-Poulichet F. y Morley N. H. (2003). Metal geochemistry in a mine polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry*, 18, 1757-1771.

Buckby T., Black S., Coleman M.L., y Hodson, M.E. (2003). Fe-sulphate rich evaporative mineral precipitates from the río Tinto, southwest Spain. *Mineralogical Magazine*, 67 (2): 263-278.

Braundgardt, C.B., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulichet, F., y Morley, N.H. (2003). Metal Geochemistry in a mine polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry*, 18: 1757-1771.

Cánovas C.R., Olías M., Sarmiento A.M. y Nieto, J.M. (2005). Contenido de elementos traza en las aguas de los ríos Tinto y Odiel. *VI Simposio del Agua en Andalucía*, Tomo II, 1365-1376.

Cánovas C.R., Olias 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, Olías 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 (1-2), 24-40.

Caraballo M.A., Macías F., Rötting T.S., Nieto J.M. y Ayora, C. (2008) Disperse Alkaline Substrate passive remediation at Mina Esperanza (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (12, Supplement 1), A135.

Casiot C., Leblanc M., Bruneel O., Personne J. C., Koffi K. y Elbaz-Poulichet F. (2003). Geochemical processes controlling the formation of As-rich waters within a tailings impoundment (Canoulès, France). *Aquatic Geochemistry*, 9, 273-290.

Casiot C., Bruneel O., Personne J. C., Leblanc M. y Elbaz-Poulichet F. (2004). Arsenic oxidation and bioaccumulation by the acidophilic protozoan, Euglena mutabilis, in acid mine drainage (Carnoulés, France). *Science of the Total Environment*, 320, 259-267.

Chapman B. M., Jones D. R. y Jung, R. F. (1983). Processes Controlling Metal-Ion Attenuation in Acid-Mine Drainage Streams. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1957-1973.

Cravotta C., (1994). Secondary iron-sulfate minerals as sources of sulfate and acidity. En: Alpers, C. N. and Blowes, D. W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. American Chemical Society.

Crespo-Blanc , A. (2004). La banda metamórfica de Aracena. En: J.A. Vera. *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, 890 pp.

Davis J.C. (1986). *Stadistics and data anaysis in Geology*. John Wiley and sons. New York.

Dzombak, D. A. y Morel, F.M., (1990). *Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley, New York.

Crundwell F. K., (2003). How do bacteria interact with minerals? *Hydrometallurgy* 71, 75-81.

Davis R. A., Welty A. T., Borrego J., Morales J. A., Pendon J. G. y Ryan J. G. (2000). Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology*, 39 (10), 1107-1116.

Diputación Provincial de Huelva (1993). Atlas Hidrogeológico de la provincia de Huelva.

Drever Jl (1997) *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. Prentice Hall, Upper Saddle River.

Elbaz-Poulichet F., Morley N. H., Cruzado A., Velasquez Z., Achterberg E. P. y Braungardt, C. B. (1999). Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river estuarine system, the Ria of Huelva (South-West Spain). *The Science of the Total Environment*, 227, 73-83.

Elbaz-Poulichet F., Dupuy C., Cruzado A., Velasquez Z., Achterberg E. P. y Braungardt C.B. (2000). Influence of sorptioin processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto River, Spain). Water Research, 34(12), 3222-3230.

Evangelou, V.P. (1995). Pirite *Chemistry: The key for abatement of acid mine drainage*. En: Acid Mining Lakes. Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation (Ed: W. Geller, H. Klapper, W. Salomons). Springer, 197-222.

Evans C y Davies TD (1998). Causes of concentration/discharge hysteresis and its potential as a tool for analysis of episode hydrochemistry. *Water Resources Research* , 34, 129–137

Fernández-Remolar D., Gómez-Elvira J., Gómez F., Sebastian E., Martíin J., Manfredi J. A., Torres J., González Kesler C. y Amils R. (2004). The Tinto River, an extreme acidic environment under control of iron, as an analog of the Terra Meridiani hematites site of Mars. *Planetary and Space Science*, 52, 239-248

Ferris F.G., Hallbeck L., Kennedy C.B. y Pedersen, K. (2004). Geochemistry of acidic Rio Tinto headwaters and role of bacteria in solid phase metal partitioning. *Chemical Geology,* 212, 291-300.

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.

Fowler T.A., Holmes P.R. y Crundwell, F.K. (1999). Mechanism of pyrite dissolution in the presence of Thiobacillus ferrooxidans. *Applied and Environmental Microbiology,* 65, 2987-2993.

Galán E., Gómez-Ariza J.L., González I., Fernández-Caliani J.C., Morales E. y Giráldez, I. (2003). Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry* 18, 409-421.

Garbarino J.R. y Hoffman G.L (1999). Open File Report 99-094, *US Geological Survey*. Denver, Colorado.

Gault A.G., Cooke D.R., Townsend A.T., Charnock J.M. y Polva D. A. (2005). Mechanisms of arsenic attenuation in acid mine drainage from Mount Bischoff, western Tasmania. *Science of the Total Environment,* 345, 219-228.

GESAMP, 1987. *Land/sea boundary flux of contaminants: contributions from rivers*. Reports and Studies No. 32. IM0/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Paris.

Grimalt, J.O, Ferrer, M., Macpherson, E. (1999). The mine tailing accident in Aznalcóllar. *The Science of The Total Environment*, 242, Issues 1-3, 3-11.

Grande J. A., Borrego J. y Morales J. A. (1999). A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology*, 39(10), 1095-1101.

Grande J. A., Borrego J., De La Torre M. L. y Sainz A. (2003). Application of cluster analysis to the geochemistry zonation of the estuary waters in the Tinto and Odiel Rivers. (Huelva, Spain). *Environmental Geochemistry and Health*, 25(2), 233-246.

Gray N.F (1998) Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems. *Water Research*, 32:2122–2134.

Hammarstrom J. M., Seal II R. R., Meier A. L. y Kornfeld J. M. (2005). Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215, 407-431.

Hedin R.S., Watzlaf G.R. y Nairn R.W. (1994). Passive treatment of acid mine drainage with limestone. *Journal of Environmental Quality*, 23, 1338-1345.

Hudson-Edwards K..A., Schell C., y 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.

Hubbard, C.G. (2007). *Acid mine drainage generation and transport processes in the Tinto River, SW Spain*. Tesis Doctoral. Universidad de Reading (Reino Unido).

Ice G, Dent L, Robben J, Cafferata P, Light J, Sugden B y Cundy T. (2004). Programs assessing implementation and effectiveness of state forest practice rules and BMPs in the West. *Water, air and soil pollution*, 4 (1), 143-169.

Jambor J.L., Nordstrom D.K. y Alpers C.N. (2000). Metal-sulphide salts from sulfide mineral oxidation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40. Mineralogical Society of America. Geochemical Society. Washington D.C. 305-340.

Jönsson J., Jönsson J. y Lövgren L. (2006). Precipitation of secondary Fe(III) minerals from acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 21, 437-445.

Julivert M., Fontboté J. M., Ribeiro A. y Conde L. (1974). *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares*. Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria. IGME. 113 pp.

Keith C.N y Vaughan D.J (2000). Mechanisms and rates of sulphide oxidation in relation to the problems of acid rock (mine) drainage. En: Cotter-Howells JD, Campbell LS, Valsami-Jones E, Batchelder M (eds). *Environmental mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. Mineralogical Society, London (Mineralogical Society Series no 9, pp 117–139)

Keith D.C., Runnells D.D., Esposito K.J., Chermak J.A., Levy D.B., Hannula S.R., Watts M. y Hall L. (2001). Geochemical models of the impact of acidic groundwater and evaporative sulfate salts on Boulder Creek at Iron Mountain, California. *Applied Geochemistry* 16, 947-961.

Kirby C.S y Cravotta C.A (2005). Net alkalinity and net acidity 1: theoretical considerations. *Applied Geochemistry*, 20, 1920–1940.

Langmuir D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River

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.

Lee G., Bigham J.M. y Faure, G. (2002) . Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*, 17, 569-581.

Levy D.B, Custis K.H, Casey W.H y Rock P.A. (1997) A comparison of metal attentuation in mine residue and overburden material from an abandoned copper mine. *Applied Geochemistry*, 12, 203–211

Lindberg, R.D. y Runnells, D.D. (1984). Groundwater redox reactions: an analysis of equilibrium state to Eh measurements and geochemical modeling. *Science,* 225, 925-927.

López-Archilla A.I., Marín I. y Amils R. (1993). Bioleaching and interrelated acidophilic microorganisms from Río Tinto, Spain. *Geomicrobiology Journal,* 11, 223-233.

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-Archilla A.I., Gerard E., Moreira D. y Lopez-Garcia P. (2004). Macrofilamentous microbial communities in the metal-rich and acidic River Tinto, Spain. *FEMS Microbiology Letters,* 235, 221-228.

López-Fernández A.J., López-Montenegro G. y Romero-Sousa J.M. (2003). Tratamiento de aguas de minería en el Río Odiel. *Revista de Medio Ambiente*. CMA, Junta de Andalucía, 44, 52-55.

López-González N., Borrego J., Morales J. A., Carro B. y Lozano-Soria O. (2006a). Metal fractionation in oxic sediments of an estuary affected by acid mine drainage (SW Spain). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 68, 297-304.

López-González N., Borrego J., Ruiz F., Carro B., Lozano-Soria O. y Abad M. (2006b). 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, 304 pp.

Lottermoser B.G (2005). Evaporative mineral precipitates from a historical smelting slag dump, Rio Tinto, Spain. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen* 181, 183-190.

Luther, I. y George W. (1997). Comment on "Confirmation of a sulfur-rich layer on pyrite after oxidative dissolution by Fe(III) ions around pH 2" by K. Sasaki, M. Tsunekawa, T. Ohtsuka, and H. Konno. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 61, 3269-3271.

Mayoral E. (1986). *Tafonomía y Paleoecología del Plioceno de Huelva-Bonares*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 599 p.p.

Moreno C. y González F. (2004): Estratigrafía, capítulo: Zona Sudportuguesa. En: Vera, J. A. (Ed.). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid. 199-222.

Moreno J.A. y Giráldez J.V. (2005). Estimación de la ocurrencia de periodos secos en Andalucía*. VI Simposio del Agua en Andalucía*, vol. II, 249-258.

Morillo J., Usero J., y Gracia I. (2005). Biomonitoring of trace metals in a mine polluted estuarine system (Spain). *Chemosphere* 58, 1421-1430.

Nelson C. H. y Lamothe P. J. (1993). Heavy Metal Anomalies in the Tinto and Odiel River and Estuary System, Spain. *Estuaries*, 16(3A), 496-511.

Nieto J.M., Sarmiento A.M., Olías M., Cánovas C.R., Riba I., Kalman J. y Delvalls T.A. (2007). Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva estuary. *Environment International*, 33, 445-455.

Nocete F., Alex E., Nieto J.M., Sáez R. y Bayona, M.R. (2005). An archaelogical approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third Millenium B.C mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science*, 32 (10), 1566-1576.

Nordstrom D. K. (1982). The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al_2O_3-SO_3-H_2O at 298 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(4), 681-692.

Nordstrom D.K. y Ball, J.W. (1986). The geochemical behaviour of aluminium in acificied surface waters. *Science*, 232, 54-56.

Nordstrom D.K y Wilde F.D. (1998). Reduction–oxidation potential (electrode method). En: *National field manual for the collection of water quality data, U.S. Geological Survey techniques of water-resources investigations*, book 9; chapter 6.5.

Nordstrom D.K. y Alpers C.N. (1999a). Geochemistry of acid mine waters. En: *The environmental geochemistry of mine waters*. Rev econ geol., 6A, 133-160.

Nordstrom, D.K. y Alpers, C. N., (1999b). Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 96 (7), 3455-3462.

Olías M., Nieto J. M., Sarmiento A. M., Cerón J. C. y Canovas 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., Nieto J. M. y Sarmiento A. M. (2006a). Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry*, 21, 1733-1749.

Olías M., Cerón J.C, Moral F., Ruiz F. (2006b). Water quality of the Guadiamar River after the Aznalcóllar spill (SW Spain). *Chemosphere*, 62-2, 213-225.

Olías M., Nieto J.M, Galvan L., Sarmiento A.M. y Canovas, C.R. (2007). Sobre la calidad del agua del futuro embalse de Alcolea (Cuenca del río Odiel, Huelva) *Geogaceta* , 42, 59-62

Ortiz 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.

Palanques A., Diaz J. I. y Farran M. (1995). Contamination of heavy metals in the suspended and surface sediment of the Gulf of Cadiz (Spain): The role of sources, currents, pathways and sinks*. Oceanologica Acta*, 18(4), 469-477.

Parkhurst D.L. y Appelo C..A.J (1999). *User's guide to PHREEQC- A computer program for speciation, reaction-path transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4259, 312.

Pendón J.G y Rodríguez Vidal J.R. (1986): Caracteres sedimentológicos y geomorfológicos del Alto Nivel Aluvial cuaternario en el litoral de Huelva. *Acta Geológica Hispánica*, 21-22, 107-111.

Perez-Lopez R., Alvarez-Valero A.M. y Nieto J.M. (2007). Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (3), 745-750.

Pinedo Vara I. (1963). *Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento*. Summa. Madrid, Spain. 1003 pp.

Plumlee G.S., Smith K.S., Montour M.R., Ficklin W.H. y Mosier E.L. (1999). Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. En: Reviews in economic geology, Vol. 6B. *The environmental geochemistry of mineral deposits*, Society of Economic Geologists, INC. Ed. Filipek, L.H. y Plumlee, G. S., 373-432.

Regenspurg S. y Pfeiffer S. (2005) Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry*, 20, 1226–1239.

Riba I., Garcia-Luque E., Blasco J. y Delvalls T. A. (2003). Bioavailability of heavy metals bound to estuarine sediments as a function of pH and salinity values. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 15(4), 101-114.

Riba I., Del Valls T. A., Forja J. M. y Gomez-Parra A. (2004). The influence of pH and salinity on the toxicity of heavy metals in sediment to the estuarine clam Ruditapes philippinarum. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(5), 1100-1107.

Rimstidt J. D. y Vaughan D. J. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(5), 873-880.

Ritchie A.I.M. (1994). Rates of mechanisms that govern pollutant generation from pyritic wastes. En: Alpers,C.N, Blowes D.W (eds) *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. American Chemical Society, Washington DC (Symposium Series 550, pp 108–122).

Rose A.W y Cravotta C.A (1999). Geochemistry of coal mine drainage. En: *Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania*. The Pennsylvania Department of Environmental Protection,Chapter 1, 1-1 a 1-22.

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.

Rötting T.S., Caraballo M.A., Serrano J.A., Ayora C., y Carrera J. (2008) Field application of calcite Dispersed Alkaline Substrate (calcite-DAS) for passive treatment of acid mine drainage with high Al and metal concentrations. *Applied Geochemistry*, 23(6), 1660-1674.

Routhier, P., Aye, F., Boyer, C., Lécolle, M., Moliere, E.P., Picot, P., Roger, G. (1980). *Le Centuire Sud-Ibérique á amas sulfurés dans sa partie espagnole mediane*. Mém. BRGM, 94. 265 pp.

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. *Environmetal Geology*, 34, 270-278.

Ruiz F., (2001). Trace Metals in Estuarine Sediments from the Southwestern Spanish *Coastal Marine Pollution Bulletin*, 42, 481-489.

Ruiz M.J., Carrasco R., Pérez-López R., Sarmiento AM. y Nieto J.M. (2003a). Optimización del análisis de elementos mayores y traza mediante UN-ICP-OES en muestras de drenaje ácido de mina. Proceedings IV Iberian Geochemical Meeting, 14-18 Julio. Coimbra, Portugal. Universidad de Coimbra. 402–404.

Ruiz M.J., Carrasco R., Pérez-López R., Sarmiento A.M. y Nieto J.M. (2003b). Calibración de un estándar natural para el análisis de muestras de drenaje ácido de minas (AMD) mediante UN-ICP-OES. Proceedings IV Iberian Geochemical Meeting, 14–18 Julio. Coimbra, Portugal. Universidad de Coimbra. 414– 416.

Sáez R., Pascual E., Toscano M., Álmodóvar G.R. (1999). The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34, 549-570.

Sainz A. (1999). *Estudio de la Contaminación Química de Origen Minero en el Río Odiel*. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba.

Sainz A., Grande J. A., De la Torre M. L. y Lopez N. (2000). Influencia de la fraccion granulométrica de corte en los contenidos de metales pesados de los sedimentos del curso principal del río Odiel. *Hidropres.*, 26, 44-49.

Sainz A., Grande J. A. y De la Torre M. L. (2003). Analysis of the impact of local corrective measures on the input of contaminants from the Odiel River to the Ria of Huelva (Spain). *Water Air and Soil Pollution*, 144(1), 375-389.

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

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, London.

Sanchez España J., Lopez Pamo E., Santofimia E., Aduvire O., Reyes J. y Barettino, D. (2005a). 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., López Pamo E., Santofimia E., Reyes J. y Martín Rubí J.A. (2005b). 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., López-Pamo E., Santofimia E., Reyes J. y Martín-Rubí J.A. (2006a). The impact of acid mine drainage on the water quality of the Odiel River (Huelva, Spain): Evolution of precipitate mineralogy and aqueous geochemistry along the Concepción-Tintillo segment. *Water, air and soil pollution*, 173, 121-149.

Sánchez-España J., López-Pamo E., Santofimia E., Reyes J. y Martín-Rubí J. A. (2006b). The removal of dissolved metals by hidroxysulphate precipitates during oxidation and neutrallization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt. *Aquatic Geochemistry*, 12, 269-298.

Sánchez-España J., Lopez Pamo E. y Santofimia Pastor E. (2007). The oxidation of ferrous iron in acidic mine effluents from the Iberian Pyrite Belt (Odiel Basin, Huelva, Spain): Field and laboratory rates. *Journal of Geochemical Exploration*, 92, 120-132.

Sand W., Gehrke T., Jozsa P. G. y Schippers, A. (2001). Biochemistry of bacterial leaching - direct vs. indirect bioleaching*. Hydrometallurgy* 59, 159-175.

Sarmiento A. M., Nieto J. M. y Olias M. (2004). The contaminant load transported by the river Odiel to the Gulf of Cádiz (SW Spain). *Applied Earth Science*, 113 (2), 117-122.

Sarmiento A. M., Nieto J. M. y Olías M. (2005). Distribución espacial de la contaminación por AMD en la cuenca del río Odiel. En: *VI Simposio del agua en Andalucía*, Vol. 2, 2. Instituto Geológico y Minero de España. Ed. López-Geta, J. A., Rubio Campos, J. C. Y Martín-Machuca, M., 1287-1297.

Sarmiento A.M. (2007). Study of the pollution by acid mine drainage of the surface waters in the Odiel basin (SW Spain). Ph.D. Thesis. UMI ProQuest, Publ. No.: AAT 3282346. Ann Arbor, USA, 352pp.

Sarmiento A.M, Olías M, Nieto J.M, Cánovas C.R, Delgado J. (2008). Natural atenuation processes in two reservoirs receiving acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, (in press).

Schroth A.W. y Parnell J.R.A (2005). Trace metal retention through the schwertmannite to goethite transformation as observed in a field setting, Alta Mine, MT. *Applied Geochemistry*, 20, 907-917.

Sherrell R.M y Ross J.M (1999) Temporal variability of trace metals in New Jersey Pinelands streams: relationships to discharge and pH. *Geochimica Cosmochimca Acta* 63, 3321–3336.

Simancas J. F. (coordinador), Abad I., Almodóvar G.R., Castro A., De la Rosa J.D., Donaire T., González F., Moreno C., Nieto F., Pascual E., Sáez R., Sierra S., Valenzuela A. y Velilla, N. (2004). Zona Sudportuguesa. En: Vera, J. A. (Ed.). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid. 199-222.

Singer P.C., Stumm W. (1970). Acid mine drainage: the rate limiting step. *Science*, 167: 1121-1123.

Smith K.S. (1999). Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. En: *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*. Reviews in Economic Geology, Vol. 6A, Ed. Plumlee, G. S. y Logsdon, M. J., 161-182.

Sracek O., Choquette M., Gélinas P., Lefebvre R. y Nicholson R.V. (2004). Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*, 69, 45-71.

Strauss G.K. (1970). *Sobre la geología de la provincia piritífera del suroeste de la Península Ibérica y de sus yacimientos, en especial sobre la mina de pirita de Lousal (Portugal)*. Mem. Inst. Geol. Min. Esp., Tomo 77, 266 pp.

Stumm W. y Morgan J. (1996). *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Environmental Science and Technology. New York. 1022 pp.

Thevenot D.R., Moilleron D., Lestel L., Gromaire M.C., Rocher V., Cambier P., Bonte P., Colin J.L., de Ponteves C. y Meybeck M., (2007). Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Science of the Total Environment* 375, 180–203.

Tomas X., Obiols J., Peiro L. y Ribera L. (1983). Pollution by Heavy-Metals in the Waters of the Huelva Estuary. Analysis of Results. Afinidad, 40(386), 305-309.

Tyler G., Carrasco R., Nieto J. M., Perez R., Ruiz M. J. y Sarmiento A. M. (2004a). Optimization of mayor and trace element determination on Acid Mine Drainage samples by Ultrasonic Nebulizer ICP-OES (USN-ICP-OES). En: Pittcon 2004 Conference. CD-]ROM. Abst. # 9000-1000. March, 7-12, Chicago, USA.

Tyler G., Dubuisson C., Ruiz M.J., Carrasco R., Sanchez-Rodas D., Pérez-López R., Sarmiento A.M. y Nieto J.M. (2004b). Optimization of major and trace element determination in acid mine drainage water samples by USN-ICP-OES. En: CETAC Ttechnologies Application Notes.

Usero J., Izquierdo C., Morillo J. y Gracia I. (2004). Heavy metals in fish (Solea vulgaris, Anguilla anguilla and Liza aurata) from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. *Environment International* 29, 949-956.

Usero J., Morillo J. y Gracia, I. (2005). Heavy metal concentrations in molluscs from the Atlantic coast of southern Spain. *Chemosphere* 59, 1175-1181.

van Geen A., Boyle E.A. y Rosener P. (1988). Entrainment of tracemetal enriched Atlantic shelf water in the inflow to the Mediterranean Sea. *Nature*, 331, 423-426.

van Geen A. y Boyle E.A. (1990). Variability of trace metal fluxes through the Strait of Gibraltar. *Palaeogeogr aphy, Palaeoclimatology and Palaeoecology*, 89, 65-79.

van Geen A., Boyle E.A. y Moore W.S. (1991). Trace metal enrichments in the waters of the Gulf of Cadiz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2173-2191.

Vink R., Behrendt H., Salomons W., (1999). Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: an analysis of point and diffuse sources. *Water Science and Technology,* 39, 215–223.

Warren L.A., Ferris F.G. (1998). Continuum between sorption and precipitation of Fe(III) on microbial surfaces. *Environmental Science Technology*, 32, 2331– 2337.

Webster J.G., Swedlund P.J. y Webster K.S. (1998). Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(II) oxyhdroxisulfate. *Environmental Science and Technology*, 32, 1361-1368.

Younger P.L., Banwart S..A. y Hedin R. S. (2002). *Mine water. Hidrology, Pollution, Remediation. Environmental Pollution*. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. Vol. 5, 442 pp.

Yu J.Y., Heo B., Choi I.K., Cho J.P. y Chang H. W. (1999). Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20), 3407-3416.

Zanker H., Moll H., Richter W., Brendler V., Hennih C., Reich T., Kluge A. y Huttin G. (2002). The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn-Pb-Ag mine. *Applied Geochemistry*, 17, 633-648.

ANEXOS

Tabla A1.1. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Tinto en Niebla

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L											
N1	07/02/02	2.62	1.64	n.d	n.d	n.d	32	27	8.1	60	1.7	32	3.6	17	687	n.d	17	38	6.1	1.4	73	232	7.0	49	73	85	146	n.d.	n.d
N2	13/02/02	2.60	1.84	n.d	n.d	n.d	38	32	9.3	70	2.0	38	4.2	19	845	n.d	22	38	7.0	1.6	89	288	8.2	51	89	91	177	n.d.	n.d
N3	20/02/02	2.58	1.98	n.d	n.d	n.d	46	35	10	78	2.2	40	4.8	21	879	n.d	22	56	7.0	1.7	98	315	8.0	64	96	95	177	n.d.	n.d
N4	28/02/02	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	47	39	11	75	2.7	44	5.0	24	906	n.d	22	3.5	6.7	1.8	99	334	8.2	73	106	90	198	n.d.	n.d
N6	27/03/02	2.87	1.41	n.d	n.d	n.d	28	25	8.0	28	1.6	27	3.0	15	558	n.d	11	5.3	6.5	1.2	51	209	5.4	48	64	77	149	n.d.	n.d
N7	10/04/02	3.67	0.43	n.d	n.d	n.d	6.9	11	2.0	14	1.6	8.9	0.75	6.7	151	n.d	2.4	79	15	<L.D	11	55	2.2	12	16	183	91	n.d.	n.d
N8	20/04/02	2.67	1.63	n.d	n.d	n.d	37	26	10	48	2.7	31	3.3	15	699	n.d	15	6.4	6.6	1.3	61	254	6.4	52	67	107	145	n.d.	n.d
N9	24/05/02	2.51	2.66	n.d	n.d	n.d	79	44	17	134	2.9	57	7.6	26	1471	n.d	40	166	8.5	2.7	167	508	12	96	129	145	202	n.d.	n.d
N10	02/06/02	2.51	3.00	n.d	n.d	n.d	93	56	20	150	3.1	71	8.8	29	1659	n.d	41	209	8.4	3.2	179	579	16	116	148	180	237	n.d.	n.d
N11	07/06/02	2.56	2.84	n.d	n.d	n.d	75	56	18	143	3.3	64	7.8	33	1568	n.d	41	175	10	2.9	172	522	14	119	147	199	245	n.d.	n.d
N12	14/06/02	2.51	2.74	n.d	n.d	n.d	58	63	14	104	3.7	56	6.6	34	1420	n.d	37	88	14	2.5	161	433	11	97	124	162	279	n.d.	n.d
N13	21/06/02	2.52	2.83	n.d	n.d	n.d	42	68	9.1	65	2.6	37	4.7	27	948	n.d	27	39	7.3	1.7	105	306	8.4	88	94	127	288	n.d.	n.d
N14	28/06/02	2.53	2.89	n.d	n.d	n.d	87	89	17	123	4.8	80	9.0	53	1762	n.d	49	77	18	3.3	196	551	15	184	157	179	378	n.d.	n.d
N15	03/07/02	2.51	2.92	n.d	n.d	n.d	78	102	15	99	5.1	72	8.3	61	1707	n.d	42	30	11	3.3	186	522	13	180	166	129	347	n.d.	n.d
N16	10/07/02	2.45	3.01	n.d	n.d	n.d	65	79	12	78	3.4	54	6.6	40	1341	n.d	35	22	7.7	2.4	144	380	10	109	137	107	318	n.d.	n.d
N17	18/07/02	2.40	3.20	n.d	n.d	n.d	85	91	15	92	4.1	72	8.3	49	1526	n.d	37	24	9.4	2.9	176	505	12	145	159	116	338	n.d.	n.d
N18	25/07/02	2.30	3.32	n.d	n.d	n.d	99	146	17	85	5.0	95	9.4	75	1695	n.d	44	27	11	3.2	191	568	14	235	173	99	483	n.d.	n.d
N19	01/08/02	2.40	3.21	n.d	n.d	n.d	75	99	16	97	4.6	73	9.0	58	1754	n.d	45	35	11	3.3	181	504	13	172	174	118	366	n.d.	n.d
N20	08/08/02	2.28	3.34	n.d	n.d	n.d	104	125	17	91	4.8	90	11	69	1861	n.d	46	27	10	3.8	205	616	16	201	197	110	415	n.d.	n.d
N21	15/08/02	2.28	3.45	n.d	n.d	n.d	93	162	15	84	4.2	75	8.4	65	1712	n.d	44	27	12	3.1	189	489	14	193	181	119	513	n.d.	n.d
N22	22/08/02	2.24	3.50	n.d	n.d	n.d	106	140	18	93	4.7	86	10	69	1875	n.d	48	24	9.3	3.6	194	595	15	220	208	102	460	n.d.	n.d
N23	30/08/02	2.25	3.48	n.d	n.d	n.d	91	127	17	81	4.3	84	9.0	64	1805	n.d	42	31	10	3.4	183	531	14	201	186	96	427	n.d.	n.d
N24	04/09/02	2.22	3.54	n.d	n.d	n.d	87	130	16	81	4.5	74	8.7	61	1659	n.d	44	21	10	3.3	173	532	16	188	179	89	n.d	n.d.	n.d
N25	18/09/02	2.46	3.15	n.d	n.d	n.d	88	75	15	102	3.9	67	8.9	44	1442	n.d	40	54	14	3.3	158	481	17	217	160	142	n.d	n.d.	n.d
N26	25/09/02	2.43	3.39	n.d	n.d	n.d	143	69	27	362	2.9	86	12	33	2556	n.d	43	1577	8.0	5.3	197	720	41	229	252	380	240	n.d.	n.d
N27	01/10/02	2.40	3.95	n.d	n.d	n.d	149	84	30	440	3.5	93	14	41	3114	n.d	49	1842	10	5.2	221	851	44	256	302	438	278	n.d.	n.d
N28	08/10/02	2.38	4.39	n.d	n.d	n.d	193	84	32	406	3.7	100	14	37	2998	n.d	44	1843	11	5.5	208	780	49	254	296	418	263	n.d.	n.d
N29	16/10/02	2.48	4.19	n.d	n.d	n.d	240	92	49	557	3.2	169	19	39	4159	n.d	67	2290	9.2	8.3	352	1270	51	325	428	210	257	n.d.	n.d
N30	23/10/02	2.50	4.27	n.d	n.d	n.d	210	80	39	503	2.7	139	18	34	3499	n.d	66	1807	7.0	6.9	287	1070	43	302	319	212	234	n.d.	n.d
N31	07/11/02	2.53	4.22	n.d	n.d	n.d	208	84	42	446	2.8	128	18	37	3264	n.d	64	1679	6.8	6.0	277	998	36	312	325	209	232	n.d.	n.d
N32	13/11/02	2.67	4.00	n.d	n.d	n.d	137	51	24	284	2.1	83	11	23	2229	n.d	46	960	6.6	4.2	193	704	26	153	209	156	178	n.d.	n.d
N33	21/11/02	2.72	3.00	n.d	n.d	n.d	94	47	22	217	2.1	64	8.8	23	1649	n.d	36	572	8.7	3.3	145	556	19	134	169	154	173	n.d.	n.d
N34	28/11/02	2.85	2.55	n.d	n.d	n.d	96	40	18	194	2.1	55	7.6	20	1467	n.d	29	464	8.9	3.0	122	458	15	116	129	148	177	n.d.	n.d
N35	04/12/02	3.13	1.33	n.d	n.d	n.d	27	17	6.7	52	1.1	21	2.3	9	456	n.d	11	96	5.2	<L.D	42	176	4.2	33	42	78	115	n.d.	n.d
N36	12/12/02	3.06	1.60	n.d	n.d	n.d	40	27	10	79	1.6	29	3.7	15	743	n.d	16	167	8.0	1.5	64	266	6.4	55	60	113	144	n.d.	n.d
N37	02/01/03	3.01	1.75	n.d	n.d	n.d	39	26	10	79	1.7	34	3.8	15	770	n.d	16	161	8.1	1.4	61	274	6.1	51	64	108	140	n.d.	n.d
N38	10/01/03	3.00	1.42	n.d	n.d	n.d	32	23	7.7	83	1.6	27	3.0	12	678	n.d	18	256	5.7	1.3	65	228	6.4	46	56	88	n.d	n.d.	n.d

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.1. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Tinto en Niebla (continuación)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L											
N39	15/01/03	2.94	1.61	n.d	n.d	n.d	39	26	9.5	97	1.6	34	3.5	14	773	n.d	19	290	6.4	1.4	75	245	8.5	52	64	95	n.d	n.d.	n.d
N40	24/01/03	2.88	1.34	n.d	n.d	n.d	39	30	8.6	75	1.7	37	3.9	19	676	n.d	15	131	8.1	1.5	75	258	6.9	55	69	84	149	n.d.	n.d
N41	30/01/03	2.77	1.40	n.d	n.d	n.d	33	24	8.1	65	1.5	29	3.2	14	666	n.d	17	131	6.4	1.3	65	244	5.6	45	57	74	139	n.d.	n.d
N42	05/02/03	2.81	1.40	n.d	n.d	n.d	40	30	11	54	1.7	38	4.0	18	714	n.d	21	15	7.1	1.6	74	295	6.0	56	74	64	162	n.d.	n.d
N43	13/02/03	2.80	1.40	n.d	n.d	n.d	37	23	9.0	45	1.4	34	3.3	15	638	n.d	16	9.0	5.7	1.3	69	250	4.6	45	55	58	145	n.d.	n.d
N44	19/02/03	2.78	1.53	n.d	n.d	n.d	34	23	8.5	44	1.5	31	3.4	15	609	n.d	16	11	5.6	1.3	70	276	4.6	47	60	59	144	n.d.	n.d
N45	27/02/03	2.90	1.42	n.d	n.d	n.d	40	28	12	48	1.6	37	4.1	20	735	n.d	19	8.1	7.6	1.6	81	327	5.7	55	74	74	168	n.d.	n.d
N46	06/03/03	2.73	1.57	n.d	n.d	n.d	45	30	11	54	1.8	37	4.5	19	786	n.d	22	21	7.5	1.6	83	313	5.8	55	75	68	160	n.d.	n.d
N47	11/03/03	2.60	1.70	n.d	n.d	n.d	45	27	11	51	1.8	41	3.8	17	798	n.d	21	10	7.9	1.6	78	345	5.9	65	79	74	157	n.d.	n.d
N48	20/03/03	3.40	0.57	637	n.d	n.d	7.0	19	1.7	3.4	1.8	12	0.90	13	182	n.d	4.2	<L.D	8.1	<L.D	19	62	<L.D	15	19	30	138	n.d.	n.d
N49	28/03/03	3.20	0.82	667	n.d	n.d	21	16	4.6	41	2.8	18	1.5	8	365	n.d	5.5	230	26	<L.D	27	142	2.9	23	30	579	105	n.d.	n.d
N50	03/04/03	4.06	0.49	552	n.d	n.d	6.8	19	2.0	4.6	4.5	12	0.83	18	162	n.d	3.3	1.1	8.2	<L.D	15	52	<L.D	19	16	62	145	n.d.	n.d
N51	09/04/03	2.75	1.63	762	n.d	n.d	44	32	12	32	13	41	4.1	23	668	n.d	13	4.3	9.2	1.5	58	286	4.8	71	68	101	181	n.d.	n.d
N52	16/04/03	2.85	1.94	802	n.d	n.d	59	28	17	77	1.6	53	6.3	17	1017	n.d	24	56	7.6	2.3	97	435	7.3	77	101	106	142	n.d.	n.d
N53	24/04/03	3.62	0.50	606	n.d	n.d	10	14	2.7	10	1.2	11	0.90	9	165	n.d	2.6	30	8.7	<L.D	12	74	1.1	16	19	198	97	n.d.	n.d
N54	30/04/03	2.81	1.55	761	n.d	n.d	44	25	12	32	1.9	36	3.7	17	650	n.d	11	5.9	6.7	1.6	57	295	5.2	55	76	126	144	n.d.	n.d
N55	07/05/03	2.73	1.87	781	n.d	n.d	61	28	16	48	2.1	48	5.3	21	895	n.d	16	7.5	7.5	2.2	81	443	5.9	77	96	105	160	n.d.	n.d
N56	15/05/03	2.76	2.21	781	n.d	n.d	52	33	17	46	2.0	50	6.0	22	908	n.d	17	6.0	9.2	2.2	86	433	5.9	85	94	80	170	n.d.	n.d
N57	23/05/03	2.63	2.28	758	n.d	n.d	82	45	23	65	2.3	70	8.7	32	1371	12	24	6.3	13	3.3	114	643	8.6	123	153	100	225	n.d.	n.d
N58	29/05/03	2.73	2.36	769	n.d	n.d	56	51	20	46	2.6	57	6.8	35	1056	13	20	5.7	16	2.7	98	485	7.9	99	129	100	245	n.d.	n.d
N59	06/06/03	2.64	2.40	758	n.d	n.d	91	54	23	68	2.8	73	8.0	36	1339	13	26	8.0	15	3.2	121	673	8.8	140	133	105	260	n.d.	n.d
N60	13/06/03	2.65	2.19	766	n.d	n.d	76	53	19	59	2.9	61	8.3	39	1360	16	24	<L.D	17	3.1	107	545	8.7	165	142	123	269	n.d.	n.d
N61	20/06/03	2.59	2.54	758	n.d	n.d	96	60	22	61	2.9	71	8.6	41	1236	17	25	12	19	3.2	125	574	9.0	149	142	117	265	n.d.	n.d
N62	26/06/03	2.49	2.67	766	n.d	n.d	93	68	22	62	3.6	65	10	51	1458	19	24	12	19	3.3	122	651	9.1	166	145	111	302	n.d.	n.d
N63	03/07/03	2.47	2.88	756	n.d	n.d	69	64	19	52	3.2	67	8.0	46	1256	1.6	21	13	14	2.9	107	543	7.5	142	145	93	279	n.d.	n.d
N64	11/07/03	2.55	2.36	753	n.d	n.d	74	68	19	50	3.0	65	7.9	44	1374	18	22	10	15	3.0	107	529	8.1	155	135	88	295	n.d.	n.d
N65	18/07/03	2.49	2.44	741	n.d	n.d	78	76	20	53	3.4	71	9.0	46	1267	19	25	9.3	16	3.1	107	578	8.4	160	142	83	323	n.d.	n.d
N66	25/07/03	2.50	2.62	741	n.d	n.d	85	82	21	52	3.5	78	8.8	50	1386	20	23	13	17	3.3	117	603	8.7	178	155	90	354	n.d.	n.d
N67	01/08/03	2.47	2.91	749	n.d	n.d	91	89	23	52	3.9	82	10	54	1523	22	27	7.8	17	3.6	127	612	9.2	213	151	93	371	n.d.	n.d
N68	08/08/03	2.48	2.87	738	n.d	n.d	91	105	23	54	3.5	76	10	61	1505	24	24	11	17	3.5	124	622	9.4	184	156	90	362	n.d.	n.d
N69	14/08/03	2.47	2.91	743	n.d	n.d	92	103	21	48	4.0	81	9.4	59	1451	25	26	14	18	3.5	133	642	10	190	169	97	382	n.d.	n.d
N70	22/08/03	2.48	3.15	745	n.d	n.d	103	122	20	49	4.1	91	10	65	1717	25	23	14	18	3.6	118	639	10	220	177	91	392	n.d.	n.d
N71	28/08/03	2.51	3.18	741	n.d	n.d	106	171	27	122	5.6	117	11	81	1866	32	37	14	23	4.1	167	880	17	188	247	95	534	n.d.	n.d
N72	04/09/03	2.56	3.22	735	n.d	n.d	96	166	26	113	5.3	110	11	76	1925	31	37	12	22	3.7	162	837	16	183	245	97	527	n.d.	n.d
N73	12/09/03	2.67	3.19	729	n.d	n.d	95	168	26	96	5.7	112	12	75	1928	32	35	15	21	3.5	166	887	16	207	250	103	524	n.d.	n.d
N74	18/09/03	2.44	3.04	739	n.d	n.d	89	163	26	106	6.0	108	11	77	1962	33	34	13	20	3.6	167	830	15	211	244	95	547	n.d.	n.d
N75	25/09/03	2.42	2.97	744	n.d	n.d	84	168	25	92	5.9	105	10	82	1852	32	30	11	20	3.2	151	758	14	180	220	81	556	n.d.	n.d

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.1. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Tinto en Niebla (continuación)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L											
N76	02/10/03	2.95	3.12	734	n.d	n.d	79	164	23	87	5.9	103	10	80	1716	30	30	13	19	3.0	140	722	14	188	212	73	567	n.d.	n.d
N77	09/10/03	2.47	4.44	785	n.d	n.d	171	104	41	345	3.1	159	17	64	2606	38	58	59	22	5.9	238	1405	31	269	365	57	440	n.d.	n.d
N78	17/10/03	2.41	7.86	809	n.d	n.d	434	183	84	1821	2.5	363	39	55	5967	52	152	197	11	12.0	532	3754	86	403	742	45	380	n.d.	n.d
N79	23/10/03	2.51	8.22	806	n.d	n.d	347	226	75	2804	4.2	319	34	39	5547	27	151	1254	41	9.9	487	3172	79	324	646	140	360	n.d.	n.d
N80	31/10/03	2.88	1.63	679	n.d	n.d	34	43	7.6	101	4.9	32	3.3	21	709	7.5	8.9	11	14	<L.D	41	224	15	34	89	469	98	n.d.	n.d
N81	06/11/03	2.84	1.56	689	n.d	n.d	37	38	8.4	100	2.4	34	3.4	23	693	8.6	8.7	10	17	1.4	40	234	11	39	75	240	124	n.d.	n.d
N82	14/11/03	2.48	2.47	760	n.d	n.d	65	49	15	159	2.4	57	5.7	27	1071	11	16	53	21	2.2	69	417	15	64	114	322	153	n.d.	n.d
N83	20/11/03	2.91	2.17	670	78.7	n.d	68	37	17	217	1.5	58	5.5	17	1114	10	15	82	25	2.1	80	461	13	62	126	698	104	n.d.	n.d
N84	28/11/03	3.61	0.84	605	n.d	1300.00	14	24	4.1	22	1.6	17	2.2	15	269	6.5	3.3	2.5	16	<L.D	17	97	2.5	16	26	122	124	n.d.	n.d
N85	05/12/03	5.01	1.03	467	n.d	26.78	<L.D	131	0.24	<L.D	23.6	27	2.3	21	398	1.3	3.3	2.1	43	<L.D	19	129	<L.D	<L.D	39	2	284	n.d.	n.d
N86	12/12/03	3.69	0.65	606	n.d	11.18	13	19	4.3	17	1.2	15	1.2	11	265	5.4	2.9	1.0	11	<L.D	16	93	2.5	12	21	60	82	n.d.	n.d
N87	19/12/03	3.78	0.52	655	n.d	21.26	7.9	17	2.7	4.8	1.0	12	0.80	11	189	5.6	2.2	2.6	11	<L.D	11	64	1.2	8.8	18	68	60	n.d.	n.d
N88	26/12/03	3.18	1.47	676	n.d	35.61	30	34	10	83	1.9	29	3.0	19	657	6.9	8.6	14	12	1.2	44	243	6.1	33	67	98	137	n.d.	n.d
N89	02/01/04	3.05	1.68	700	n.d	4.21	45	39	15	135	2.1	46	4.4	22	953	7.9	13	33	10	1.7	70	369	8.8	44	103	72	151	n.d.	n.d
N90	09/01/04	4.52	0.72	521	n.d	33.48	8	39	2.3	<L.D	10	22	1.2	29	235	5.5	2.5	<L.D	16	<L.D	13	71	1.5	34	25	23	189	n.d.	n.d
N91	16/01/04	3.17	1.94	759	n.d	43.14	43	43	15	112	2.4	48	4.6	25	959	7.9	13	19	11	1.7	73	379	8.8	51	110	68	171	n.d.	n.d
N92	23/01/04	2.74	2.17	760	n.d	28.47	53	46	19	175	2.5	59	5.7	27	1169	8.3	17	67	11	2.1	90	475	12	58	139	67	191	n.d.	n.d
N93	30/01/04	2.80	2.14	719	n.d	25.38	65	55	17	155	2.8	63	6.2	31	1031	8.3	17	27	13	2.4	84	463	11	64	140	55	234	n.d.	n.d
N94	06/02/04	2.72	2.45	756	n.d	15.38	83	46	21	238	2.2	72	7.7	26	1321	9.2	22	63	9.3	3.1	103	592	15	72	175	72	136	n.d.	n.d
N95	13/02/04	2.88	1.71	716	n.d	12.87	34	43	11	52	3.5	40	3.6	18	755	7.4	9.4	5.8	14	1.3	50	275	6.8	42	93	105	188	n.d.	n.d
N96	20/02/04	3.56	0.90	641	n.d	166.00	13	50	3.5	1.5	3.2	32	1.7	36	365	7.0	4.3	1.0	16	0.6	19	113	1.1	25	40	28	236	n.d.	n.d
N97	26/02/04	4.25	0.45	511	n.d	10.55	12	20	3.7	4.2	2.2	17	1.0	10	208	5.1	2.9	5.7	18	<L.D	13	90	<L.D	<L.D	19	48	66	n.d.	n.d
N98	04/03/04	3.21	0.89	641	n.d	15.45	17	24	5.3	23	1.4	24	1.6	15	366	6.9	4.8	<L.D	11	<L.D	22	128	2.1	14	37	64	92	n.d.	n.d
N99	12/03/04	4.16	0.60	635	n.d	10.73	7	40	2.5	<L.D	2.0	23	1.1	26	240	1.5	2.7	<L.D	16	<L.D	12	69	<L.D	<L.D	25	31	195	n.d.	n.d
N100	18/03/04	3.23	1.05	681	n.d	13.85	19	44	5.8	14	2.6	31	2.1	27	406	6.6	5.9	<L.D	19	<L.D	30	157	3.5	<L.D	44	39	200	n.d.	n.d
N101	26/03/04	2.84	1.71	731	n.d	31.85	38	51	11	49	2.3	45	3.8	36	710	4.2	11	1.1	<L.D	1.9	59	281	8.4	69	90	92	212	n.d.	n.d
N102	01/04/04	3.09	1.30	690	n.d	14.08	28	59	7.3	31	2.3	34	2.6	24	536	3.4	7.0	<L.D	<L.D	1.5	39	200	6.5	58	66	377	260	n.d.	n.d
N103	07/04/04	3.10	1.26	696	n.d	12.49	31	36	8.5	30	1.4	36	2.6	20	552	6.9	7.7	1.8	11	<L.D	41	223	6.2	<L.D	62	66	133	n.d.	n.d
N104	16/04/04	3.40	1.00	677	n.d	16.99	25	62	7.3	8.8	5.7	40	2.8	28	464	6.5	7.9	<L.D	<L.D	2.6	43	214	8.9	50	61	64	267	n.d.	n.d
N105	23/04/04	2.75	2.08	731	n.d	16.75	67	62	20	94	3.7	76	6.5	31	1110	10	19	0.8	<L.D	4.0	100	538	18	82	158	116	279	n.d.	n.d
N106	30/04/04	3.92	0.82	624	n.d	20.11	10	56	3.5	0.84	3.4	33	1.7	35	347	8.4	3.7	<L.D	21	0.5	18	108	<L.D	24	38	33	269	n.d.	n.d
N107	07/05/04	2.69	2.31	749	n.d	8.54	66	57	22	127	2.3	78	6.6	27	1311	11	21	14	21	3.1	105	553	11	76	154	61	186	n.d.	n.d
N108	14/05/04	4.48	0.95	505	n.d	12.37	11	110	4.7	1.6	4.9	34	2.5	26	496	7.9	5.1	<L.D	57	<L.D	27	174	0.6	29	57	29	342	n.d.	n.d
N109	21/05/04	2.73	2.32	727	n.d	27.31	59	66	19	75	3.2	72	5.5	35	1175	6.0	17	1.0	22	2.4	83	454	8.9	92	122	81	254	n.d.	n.d
N110	04/06/04	2.88	1.66	741	n.d	2.55	30	69	9.4	17	3.7	50	3.6	39	711	14	9.3	3.0	26	1.4	47	255	3.9	60	82	50	301	n.d.	n.d
N111	11/06/04	3.06	1.45	682	n.d	1.94	20	80	6.1	5.1	4.4	45	3.1	45	585	15	7.0	<L.D	31	1.1	35	174	1.5	52	63	42	332	n.d.	n.d
N112	18/06/04	3.15	1.45	687	n.d	1.14	21	88	6.1	4.7	3.8	45	3.3	51	559	6.3	7.0	<L.D	<L.D	1.6	39	197	2.8	80	72	56	398	n.d.	n.d

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.1. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Tinto en Niebla (continuación)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L											
N113	25/06/04	3.08	1.66	705	n.d	1.09	28	99	8.0	7.1	6.3	55	4.1	57	677	7.7	9.5	<L.D	<L.D	1.9	51	252	3.6	96	89	70	450	n.d.	n.d
N114	02/07/04	2.94	1.91	721	n.d	1.75	34	110	10	11	5.8	59	4.8	58	819	15	11	1.1	<L.D	2.2	61	309	4.9	114	110	87	427	n.d.	n.d
N115	12/07/04	2.91	2.02	704	n.d	0.96	36	121	12	13	6.5	67	4.9	57	997	10	14	31	31	2.0	73	380	11	107	130	209	413	n.d.	n.d
N116	23/07/04	2.90	2.13	697	n.d	1.37	41	144	11	12	5.3	73	6.0	70	968	20	14	2.3	<L.D	2.7	78	374	5.9	142	135	101	520	n.d.	n.d
N117	30/07/04	2.90	2.17	693	n.d	1.11	41	159	11	11	6.9	75	6.2	76	997	21	15	6.6	<L.D	2.7	80	396	5.6	141	144	101	575	n.d.	n.d
N118	06/08/04	2.91	2.48	676	n.d	7.17	46	189	11	16	<L.D	86	6.9	76	1206	29	18	1.5	<L.D	4.3	100	435	5.3	166	175	152	570	n.d.	n.d
N119	12/08/04	2.95	2.27	691	n.d	0.77	42	170	11	10	<L.D	76	6.1	80	1053	21	15	5.6	<L.D	2.7	80	398	5.3	144	149	99	610	n.d.	n.d
N120	31/08/04	2.92	2.46	688	n.d	1.58	47	173	12	10	8.7	91	6.9	92	1212	24	15	2.1	40	2.7	81	429	3.7	<L.D	145	83	673	n.d.	n.d
N121	09/09/04	2.83	2.52	685	n.d	1.10	49	172	14	14	8.9	98	7.7	93	1357	26	17	5.1	38	2.8	92	492	4.4	<L.D	164	88	684	n.d.	n.d
N122	16/09/04	2.77	2.68	694	n.d	0.98	54	168	15	19	8.0	101	8.3	95	1384	27	18	2.6	36	3.0	99	521	6.4	<L.D	187	81	688	n.d.	n.d
N123	23/09/04	2.76	2.71	695	n.d	2.34	55	173	16	24	7.3	99	8.5	96	1416	28	18	4.0	35	3.0	99	529	6.5	<L.D	190	89	696	n.d.	n.d
N124	30/09/04	2.80	2.59	698	n.d	n.d	51	153	14	21	7.9	95	7.9	97	1262	26	16	2.6	35	2.8	89	495	6.6	<L.D	168	62	689	n.d.	n.d
N125	06/10/04	2.82	2.54	716	n.d	n.d	51	174	14	20	8.6	91	7.8	98	1251	26	16	2.5	35	2.7	86	475	6.2	<L.D	178	62	666	n.d.	n.d
N126	09/10/04	2.81	2.58	715	n.d	n.d	49	137	14	23	9.7	85	8.1	98	1282	26	17	54	33	2.7	88	491	20	212	187	n.d	603	n.d.	n.d
N127	19/10/04	2.52	7.96	799	n.d	n.d	508	185	134	1202	1.0	451	55	61	7434	62	141	635	14	21.8	680	3720	158	754	1260	355	429	n.d.	n.d
N128	26/10/04	2.96	1.30	769	n.d	n.d	31	37	7.2	43	3.7	33	6.2	14	586	7.6	7.9	33	51	<L.D	36	256	14	54	80	n.d	124	n.d.	n.d
N129	05/11/04	2.95	1.09	778	n.d	n.d	21	27	5.7	19	8.9	24	2.5	17	441	7.3	4.7	7.1	16	1.1	24	143	6.8	41	41	161	89	n.d.	n.d
N130	12/11/04	2.68	2.85	799	n.d	19.62	110	55	34	279	5.3	98	10	26	1981	15	28	335	16	2.9	134	838	32	168	204	n.d	158	n.d.	n.d
N131	19/11/04	2.64	3.06	795	n.d	13.24	138	66	36	332	11	106	11	33	2473	16	31	352	13	4.6	136	869	28	197	206	310	186	n.d.	11
N132	25/11/04	2.61	3.16	805	n.d	17.94	126	71	37	327	7.1	111	12	33	2464	17	32	406	19	5.2	160	883	37	208	237	293	225	n.d.	n.d
N133	03/12/04	2.60	3.50	794	n.d	38.09	189	64	50	528	8.6	144	16	29	3319	17	48	1041	10	6.7	218	1228	38	251	334	243	162	n.d.	19
N134	10/12/04	2.62	3.30	788	n.d	27.94	156	72	43	448	20	129	15	32	2957	15	40	440	12	5.9	174	1129	35	221	320	185	190	n.d.	12
N135	22/12/04	2.87	2.88	768	n.d	17.57	62	51	16	131	11	61	6.6	30	1290	11	16	57	17	3.0	81	444	24	111	144	170	163	n.d.	n.d
N136	29/12/04	2.69	2.56	762	n.d	14.57	86	63	25	201	3.8	86	8.0	38	1781	12	23	104	15	3.9	123	628	28	146	205	189	208	n.d.	n.d
N137	07/01/05	2.85	2.48	753	n.d	21.87	77	62	23	191	3.7	80	8.7	37	1652	12	24	95	15	3.9	116	620	24	131	207	149	202	n.d.	n.d
N138	14/01/05	2.90	2.25	740	n.d	15.98	68	61	20	144	5.0	72	7.6	41	1401	11	20	53	17	3.5	99	526	22	123	175	122	231	n.d.	n.d
N139	20/01/05	3.03	2.77	757	n.d	34.48	94	71	28	235	4.9	95	10	41	1969	13	29	136	18	4.8	139	729	33	161	240	158	239	n.d.	n.d
N140	27/01/05	2.97	2.23	759	n.d	18.21	63	54	19	148	3.1	71	7.8	37	1275	11	20	51	15	3.6	97	505	22	113	178	110	204	n.d.	n.d
N141	04/02/05	2.85	2.41	754	n.d	18.69	67	58	20	166	3.9	72	7.3	37	1471	10	21	70	14	3.5	104	544	23	118	189	97	222	n.d.	n.d
N142	09/02/05	2.82	2.78	754	n.d	38.47	133	122	15	220	4.9	213	26	43	2340	23	36	41	36	7.5	148	827	18	243	454	98	281	n.d.	n.d
N143	16/02/05	2.63	3.00	745	n.d	24.11	94	70	30	274	5.5	103	12	46	2139	13	30	136	16	5.1	156	783	31	172	282	133	232	n.d.	n.d
N144	23/02/05	2.69	2.61	738	n.d	10.32	71	70	22	177	4.6	84	9.1	48	1695	12	23	66	14	4.3	118	597	27	135	220	105	252	n.d.	n.d
N145	02/03/05	2.71	2.83	747	n.d	34.39	84	73	26	223	6.5	95	11	56	1935	12	25	96	18	4.5	133	704	29	152	257	108	283	n.d.	n.d
N146	09/03/05	2.68	2.64	753	n.d	17.60	73	61	24	197	5.5	84	9.5	42	1713	11	24	77	13	4.3	120	605	27	132	240	107	225	n.d.	n.d
N147	16/03/05	2.65	2.60	765	n.d	15.06	60	74	24	166	8.2	91	10	53	1769	12	24	46	16	4.6	119	626	30	141	243	117	265	n.d.	n.d
N148	23/03/05	2.62	3.06	775	n.d	7.81	95	70	23	213	4.5	100	11	50	1797	13	28	63	80	3.1	141	766	24	163	265	104	263	n.d.	n.d
N149	31/03/05	2.55	3.06	779	n.d	n.d	95	62	26	252	3.6	93	11	45	1851	13	27	85	53	6.9	131	694	29	168	270	136	209	n.d.	n.d

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.1. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Tinto en Niebla (continuación)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L											
N150	06/04/05	2.56	3.63	774	n.d	12.24	155	60	39	365	2.6	147	15	36	2695	14	40	191	63	8.8	199	1082	35	219	355	262	147	n.d.	n.d
N151	14/04/05	2.61	2.82	774	n.d	6.48	105	54	23	159	3.1	100	9.5	34	1697	11	25	52	51	5.7	123	678	24	137	231	203	170	n.d.	n.d
N152	22/04/05	2.73	2.91	773	n.d	4.79	111	62	24	151	3.4	102	10	37	1775	10	27	45	67	6.8	122	727	22	166	225	191	198	n.d.	n.d
N154	03/05/05	2.68	3.16	773	n.d	3.95	124	72	27	150	3.7	119	11	44	1995	14	31	44	60	6.3	146	857	24	180	261	197	216	n.d.	n.d
N155	12/05/05	2.72	3.03	765	n.d	16.93	107	79	22	113	4.3	112	7.0	43	1766	13	22	17	19	4.2	117	679	14	158	200	159	272	n.d.	<LD
N156	18/05/05	2.63	2.50	772	n.d	4.72	78	53	14	90	3.5	78	5.4	39	1324	13	17	2.8	21	3.1	75	470	7.0	147	147	128	242	n.d.	<LD
N157	31/05/05	2.53	4.68	767	n.d	3.41	142	76	27	181	3.0	137	9.1	42	2284	19	32	15	14	5.2	145	890	15	197	261	125	227	n.d.	<LD
N158	11/06/05	2.44	4.44	770	n.d	3.84	204	100	42	329	2.3	203	15	52	3454	24	51	92	11	7.9	249	1404	30	308	432	156	337	n.d.	<LD
N159	24/06/05	2.33	4.71	759	n.d	12.99	193	127	40	332	3.2	199	15	56	3528	29	53	79	10	8.5	239	1315	32	313	454	136	387	n.d.	<LD
N160	30/06/05	2.37	4.79	775	n.d	n.d	187	156	39	307	1.4	204	15	60	3585	33	48	64	11	8.8	206	1330	34	321	457	133	443	n.d.	<LD
N161	08/07/05	2.44	5.00	816	n.d	n.d	199	188	39	240	1.1	215	15	62	3625	41	52	43	4.6	10.6	255	1356	39	366	475	138	483	n.d.	<LD
N162	15/07/05	2.42	5.06	811	n.d	9.54	202	228	37	212	0.6	217	16	66	3630	47	56	23	7.6	11.6	253	1321	41	376	487	97	539	n.d.	<LD
N163	29/07/05	2.44	5.45	809	n.d	7.22	219	286	43	192	<LD	236	25	76	4181	61	64	32	7.9	15.5	304	1617	62	457	641	166	636	n.d.	<LD
N165	28/10/05	2.42	3.79	823	n.d	n.d	130	79	31	572	3.1	112	15	36	3158	17	33	1387	16	5.8	170	899	57	210	408	398	168	n.d.	<LD
N166	04/11/05	2.50	2.88	799	n.d	n.d	95	55	21	295	2.5	81	10	31	1881	12	22	131	22	4.0	118	625	34	148	260	676	147	n.d.	<LD
N167	11/11/05	2.36	2.38	840	n.d	n.d	66	54	14	183	3.1	57	7.2	33	1418	11	14	42	20	2.2	78	403	20	100	179	514	159	n.d.	<LD
N168	18/11/05	2.34	2.12	673	n.d	n.d	53	50	11	130	4.1	50	5.7	36	1141	11	11	12	21	<L.D	57	342	17	90	149	332	163	n.d.	<LD
N169	24/11/05	2.49	1.98	744	n.d	n.d	22	28	4.7	50	2.5	22	2.5	19	474	5.9	5.1	<30,12	19	7.4	23	159	10	59	70	127	100	2.2	4.4
N170	02/12/05	2.56	2.61	750	n.d	n.d	86	61	18	215	3.0	79	8.7	38	1689	15	19	77	12	3.0	98	559	23	142	207	159	200	n.d.	<LD
N171	09/12/05	2.35	3.39	782	n.d	n.d	131	71	31	355	2.4	118	14	44	2545	17	32	288	10	5.0	160	921	35	210	339	116	188	n.d.	<LD
N172	16/12/05	2.34	3.15	789	n.d	n.d	117	72	28	357	3.3	110	13	47	2350	15	30	253	9.2	4.9	155	869	39	175	320	164	206	n.d.	<LD
N173	28/12/05	2.31	2.13	687	n.d	n.d	67	43	18	224	2.4	71	8.5	27	1362	9.0	19	<66,04	23	<L.D	93	562	22	110	205	145	105	6.8	<90
N174	05/01/06	2.54	1.20	684	n.d	n.d	22	30	4.7	43	3.1	27	2.6	23	480	6.8	4.9	n.d.	17	<L.D	23	153	<8,0	47	68	173	101	4.2	n.d.
N175	12/01/06	2.73	1.40	738	n.d	n.d	24	39	5.4	56	3.7	29	2.8	31	585	8.0	5.6	n.d.	13	<L.D	27	169	<10	60	76	239	147	4.1	29
N176	19/01/06	2.68	2.26	757	n.d	n.d	66	47	17	201	<1,9	71	7.1	31	1371	12	17	108	10	<L.D	82	499	23	120	191	144	119	7.8	54
N177	26/01/06	2.46	2.52	736	n.d	n.d	72	54	19	224	2.5	76	7.9	33	1503	11	20	120	10	<L.D	94	556	24	121	211	147	147	7.4	n.d.
N178	03/02/06	2.81	0.88	683	n.d	n.d	15	25	3.0	34	1.4	19	1.4	14	321	6.2	2.7	n.d.	12	<L.D	12	88	5.4	39	38	93	77	4.7	16
N179	10/02/06	2.60	1.65	683	n.d	n.d	38	36	10	106	2.1	40	3.6	23	768	8.8	8.8	n.d.	9.2	<L.D	39	264	12	63	86	77	115	6.4	n.d.
N180	16/02/06	2.70	1.23	700	n.d	n.d	23	24	6.3	44	1.7	28	2.5	18	471	5.9	5.8	n.d.	18	<L.D	26	170	7.3	<38	57	86	76	4.2	n.d.
N181	23/02/06	2.57	1.65	752	n.d	n.d	35	30	10	83	<1,6	40	3.8	23	741	7.7	10	n.d.	8.3	<L.D	44	280	11	59	83	69	89	5.9	n.d.
N182	03/03/06	2.84	1.40	727	n.d	n.d	26	26	7.2	64	<1,9	33	2.9	18	564	6.9	7.3	n.d.	7.4	<L.D	33	210	10	47	71	41	80	4.8	41
N183	17/03/06	2.67	1.37	766	n.d	n.d	22	32	5.2	31	1.9	30	2.3	24	486	7.4	5.6	n.d.	13	<L.D	25	152	6.5	46	60	82	114	4.0	38
N184	24/03/06	3.21	1.18	692	n.d	n.d	23	31	6.3	41	1.4	28	2.0	19	450	7.2	6.0	n.d.	12	<L.D	25	157	5.0	<38	45	78	109	4.5	n.d.
N185	29/03/06	2.99	2.75	803	n.d	n.d	159	33	35	84	1.5	141	9.3	15	1932	8.8	29	n.d.	11	<L.D	190	972	11	171	283	96	91	5.0	n.d.
N186	04/04/06	3.24	1.45	711	n.d	n.d	50	34	12	15	<2,0	55	3.6	21	723	7.1	10	n.d.	15	<L.D	62	344	<4,6	61	98	125	128	4.2	<62
N187	12/04/06	2.89	1.96	756	n.d	n.d	69	41	17	42	2.6	71	5.0	26	1011	8.6	14	n.d.	12	<L.D	83	453	7	102	134	75	144	3.8	56
N188	21/04/06	2.60	2.08	760	n.d	n.d	52	40	13	75	2.3	56	4.6	28	960	8.5	12	n.d.	15	<L.D	61	364	<12	82	109	133	133	4.5	n.d.

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.1. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Tinto en Niebla (continuación)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L											
N189	28/04/06	4.34	0.48	549	n.d	n.d	1.3	32	1.2	<L.D	2.6	14	0.8	20	162	3.6	1.4	n.d.	47	<L.D	6.2	45	<L.D	n.d.	16	16	101	4.7	21
N190	05/05/06	3.31	1.08	675	n.d	n.d	20	54	5.2	3.9	4.1	31	2.4	32	438	7.1	5.4	n.d.	46	<L.D	26	157	2.2	38	53	49	202	4.0	42
N191	19/05/06	2.65	2.32	752	n.d	n.d	55	70	15	55	5.1	68	5.8	44	1086	12	15	n.d.	42	<L.D	75	436	10	111	147	72	255	3.9	n.d.
N192	26/05/06	2.66	2.41	747	n.d	n.d	58	78	16	55	4.9	72	6.3	48	1125	13	16	n.d.	41	<L.D	82	455	10	119	158	83	280	4.2	91
N193	02/06/06	2.73	2.46	749	n.d	n.d	59	89	16	52	5.9	74	6.5	53	1161	14	17	n.d.	42	<L.D	81	459	11	126	167	101	311	4.6	n.d.
N194	07/06/06	2.83	2.41	733	n.d	10.9	56	93	15	41	5.8	72	6.2	59	1113	14	15	n.d.	38	<L.D	78	447	9.2	120	158	84	344	4.8	n.d.
N195	15/06/06	2.41	4.98	704	n.d	116.0	198	104	57	918	n.d	177	20	27	4374	18	54	3163	33	3.6	260	1582	80	335	513	1612	175	73	n.d
N196	21/06/06	2.64	1.96	742	n.d	18.9	25	72	6.4	79	6.2	32	3.1	22	798	6.5	6.2	n.d	60	<L.D	28	206	11	55	73	825	203	5.2	11
N197	28/06/06	2.69	1.26	749	n.d	3.1	31	80	7.5	58	8.5	40	3.6	47	906	13	7.3	<17,48	33	<L.D	36	222	7.2	157	83	420	261	n.d.	2.0
N198	07/07/06	2.67	1.50	747	n.d	n.d	30	80	7.3	58	8.8	38	3.4	46	876	12	6.8	n.d	50	<L.D	35	222	8.2	160	84	436	257	n.d.	2.3
N199	17/07/06	2.69	1.49	756	n.d	n.d	32	88	7.5	59	7.2	40	4.1	46	891	13	8.1	42	42	<L.D	36	260	11	91	97	537	307	2.3	4.1
N200	25/07/06	2.63	1.51	757	n.d	n.d	32	89	7.6	58	6.7	39	4.0	46	885	13	8.0	<36,76	47	<L.D	37	253	12	90	100	528	302	2.4	<4,0
N201	08/08/06	2.49	2.33	730	42.9	n.d	41	128	8.9	48	7.1	53	5.3	63	1107	21	11	<25,01	34	<L.D	52	337	14	124	134	369	459	2.3	<4,1
N202	14/08/06	2.54	3.16	719	42.9	n.d	43	143	9.0	47	7.3	56	5.5	66	1212	23	11	<31,74	31	<L.D	50	327	14	130	138	312	479	n.d.	4.3
N203	18/08/06	2.41	3.31	701	58.0	n.d	69	67	15	177	2.4	66	7.9	52	1494	21	17	122	44	<L.D	75	522	22	255	175	331	327	5.3	4.9
N204	25/08/06	2.34	4.06	801	110.7	n.d	255	126	67	603	2.7	221	26	45	4626	38	67	443	25	<L.D	331	1955	69	449	599	341	279	16.0	4.6
N205	01/09/06	2.32	5.70	780	90.7	n.d	223	130	59	486	3.0	199	25	49	4113	33	61	306	26	<L.D	298	1730	58	401	555	243	302	9.7	<3,8
N206	07/09/06	2.24	4.61	759	86.5	n.d	217	142	56	384	2.2	202	24	53	3846	37	59	156	20	<L.D	290	1679	62	405	567	177	347	7.0	<4,7
N207	15/09/06	2.33	4.99	782	125.1	0.9	177	n.d	47	369	4.2	168	21	58	3405	28	50	219	21	<L.D	239	1485	48	327	457	169	359	6.6	<4,0
N208	22/09/06	2.36	3.80	793	104.5	0.9	176	132	47	485	3.9	163	20	60	3588	29	49	696	18	<L.D	231	1461	59	349	471	225	387	15.0	3.8
N209	29/09/06	2.35	4.50	805	90.1	7.8	118	83	29	474	<4,4	97	12	50	2817	23	29	1169	18	<L.D	134	914	57	271	328	243	280	23.0	6.6
N210	06/10/06	2.27	4.20	770	104.4	3.9	126	90	30	500	<2,4	102	13	44	2979	25	31	1121	33	<L.D	142	945	59	276	348	228	257	23.0	6.1
N211	16/10/06	2.30	4.39	784	106.6	4.6	137	101	32	537	2.7	109	14	46	3141	27	33	1189	28	<L.D	153	1035	64	281	374	176	271	23.0	<6,3
N212	19/10/06	2.54	3.82	723	83.6	17.7	123	100	31	389	8.2	101	13	52	2568	21	32	699	23	<L.D	150	965	52	252	319	97	295	13.0	5.6
N213	26/10/06	2.59	2.28	721	93.9	47.1	64	37	18	178	3.1	54	5.1	23	1173	8.7	16	156	36	<L.D	73	460	21	104	114	1161	93	8.3	6.6
N214	06/11/06	2.63	2.93	713	82.5	37.5	95.04	47	30	273	2.9	88	9.3	23	1890	12	30	280	20	<L.D	150	798	27	176	261	323	111	8.0	5.0
N215	17/11/06	3.56	0.57	561	84.4	189.0	11	18	3.0	15	<1,4	14	1.2	9.9	222	4.1	3.2	21	25	<L.D	12	84	2.0	22	26	201	51	n.d.	<3,3
N216	23/11/06	2.80	1.79	668	58.2	24.9	53	27	15	115	<1,5	49	4.6	13	906	7.8	15	33	15	<L.D	69	422	10	84	109	98	74	3.6	<4,7
N217	30/11/06	3.10	0.80	633	n.d	9.8	15	23	4.2	15	1.3	19	1.8	13	285	5.2	4.1	n.d.	18	<L.D	17	114	<2,18	28	35	43	85	n.d.	2.8
N218	13/12/06	2.65	1.09	739	n.d	23.7	25	23	7.2	34	1.6	28	2.3	15	462	6.3	7.4	n.d.	16	<L.D	35	197	5.5	43	58	46	81	2.1	<4,2
N219	22/12/06	2.60	1.52	744	86.4	36.5	42	33	12	71	<1,6	43	4.0	20	759	7.2	12	<21,45	16	<L.D	60	340	8.6	74	101	47	116	n.d.	n.d.
N220	29/12/06	2.59	1.71	734	104.5	47.0	49	38	14	91	2.5	50	4.7	23	897	7.8	15	n.d.	17	<L.D	69	403	9.5	87	122	60	138	2.7	<3,6
N221	10/01/07	2.57	1.86	737	84.7	36.7	55	45	16	107	2.8	57	5.5	29	993	8.3	17	48	18	<L.D	79	458	11	95	130	64	167	2.9	n.d.
N222	18/01/07	2.58	1.85	737	102.6	22.8	53	50	16	102	3.2	57	5.3	29	993	8.0	16	41	18	<L.D	78	449	12	92	133	60	183	2.9	<3,8
N223	25/01/07	2.65	1.88	723	97.7	21.3	54	49	16	104	n.d.	58	5.6	33	1023	8.2	17	<40,59	18	<L.D	79	459	12	103	134	64	189	2.3	n.d.
N224	01/02/07	2.79	1.47	691	n.d	110.0	41	35	12.0	80	<2,3	42	4.3	18	774	5.6	12	<10,57	18	<L.D	56	342	9.9	67	99	47	100	n.d.	<3,6
N225	08/02/07	3.59	0.66	619	n.d	188.0	12	31	3.2	7.7	<2,0	19	1.4	19	261	5.2	3.3	<22,2	22	<L.D	15	92	<2,3	28	33	39	137	n.d.	<3,6
N226	15/02/07	3.82	0.52	599	n.d	7.4	7.6	24	2.1	3.6	n.d.	15	0.9	17	189	4.9	2.2	<22,99	17	<L.D	10	61	n.d	15	23	<37	100	n.d.	3.9
N227	27/02/07	2.86	1.15	726	96.6	33.0	21	31	6.1	27	2.0	28	2.2	21	441	5.6	6.4	<13,19	18	<L.D	30	178	4.7	42	63	36	121	n.d.	3.9

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.2. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Tinto en Gadea

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Se	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L												
VL98	04/03/04	2.81	2.44	656	n.d	n.d	85	29	28	375	0.17	83	8.0	14	1686	11	26	728	11	3.6	160	692	27	122	175	168	1.5	87	n.d.	74
VL104	16/04/04	2.82	1.59	783	n.d	n.d	39	24	13	65	2.4	42	4.0	18	712	7.6	12	5.4	n.d	2.1	63	319	7.7	61	94	83	10	78	n.d.	29
VL109	21/05/04	2.53	3.31	784	n.d	n.d	119	50	35	290	n.d	111	11	25	2171	13	34	146	n.d	5.1	180	910	25	179	275	127	1.1	151	n.d.	49
VL110	04/06/04	2.78	1.42	763	n.d	n.d	24	25	6.3	24	0.84	30	3.0	24	481	10	6.6	1.0	n.d	1.6	36	182	4.2	58	66	44	2.4	116	n.d.	36
VL115	12/07/04	2.43	3.22	762	n.d	n.d	77	55	22	102	1.1	84	9.2	45	1494	20	24	3.4	n.d	3.9	124	634	16	164	209	80	8.4	307	n.d.	72
VL2oct	02/10/04	2.38	3.58	756	n.d	n.d	89	74	22	99	2.5	97	10	64	1628	24	25	7.2	n.d	4.4	130	679	18	276	226	81	10	483	n.d.	93
VL127	18/10/04	2.27	8.07	839	n.d	n.d	483	179	139	1134	1.0	447	55	59	9474	69	144	512	13	19	677	4036	163	792	1207	286	239	413	n.d.	152
VLAS37	21/10/04	3.56	0.63	n.d	n.d	n.d	12	30	1.6	13	6.8	16	7.3	6.9	247	3.9	2.7	57	104	1.3	12	127	2.2	26	36	478	5.4	110	n.d.	n.d
VL128	26/10/04	2.77	1.95	668	n.d	n.d	67	32	15	110	2.8	57	7.8	16	1035	8.8	14	36	29	2.3	68	471	15	101	108	518	29	114	n.d.	11
VLAS82	31/10/04	2.89	1.68	730	n.d	n.d	69	43	8.9	53	1.5	47	17	11	934	15	8.4	32	24	5.1	40	384	12	393	23	1040	<LD	138	n.d.	n.d
VL129	05/11/04	2.95	1.09	685	n.d	n.d	48	26	14	101	5.7	47	4.9	16	858	10	11	44	14	2.0	53	354	12	84	87	224	25	83	n.d.	11
VL130	12/11/04	2.68	3.30	811	n.d	n.d	146	48	49	454	2.1	129	14	22	2847	17	40	636	8	5.5	195	1155	23	235	296	359	71	135	n.d.	110
VL133	03/12/04	2.64	3.91	811	n.d	n.d	184	62	59	652	2.7	165	20	25	3915	18	42	893	14	9.2	288	1461	64	276	459	290	110	150	n.d.	n.d
VL135	22/12/04	2.87	2.88	781	n.d	n.d	111	46	32	306	2.7	102	11	27	2278	13	31	264	14	5.2	140	822	38	175	280	228	61	142	n.d.	n.d
VL136	29/12/04	2.62	3.30	787	n.d	n.d	128	59	41	416	2.4	125	14	32	2827	15	38	440	14	6.5	207	1033	43	220	356	217	68	185	n.d.	n.d
VL137	07/01/05	2.90	2.68	760	n.d	n.d	96	46	28	273	2.3	91	11	29	2039	13	28	244	13	4.7	139	723	31	158	252	161	56	158	n.d.	n.d
VL138	14/01/05	2.84	2.79	751	n.d	n.d	99	51	32	336	2.5	104	12	31	2206	13	32	281	13	5.2	162	833	33	176	289	147	53	171	n.d.	n.d
VL139	20/01/05	2.67	2.06	749	n.d	n.d	56	36	17	152	2.1	61	7.0	28	1247	10	17	82	13	3.0	86	458	18	114	169	88	29	141	n.d.	n.d
VL140	27/01/05	2.73	2.92	770	n.d	n.d	108	53	32	317	2.6	105	12	32	2263	13	32	192	10	5.6	163	824	37	178	283	149	53	169	n.d.	n.d
VL141	04/02/05	2.64	3.38	776	n.d	n.d	131	64	41	426	3.0	117	15	38	2841	15	41	357	13	6.5	205	1041	41	232	377	182	72	208	n.d.	n.d
VL142	09/02/05	2.71	3.20	773	n.d	n.d	114	58	37	360	3.4	115	14	38	2512	14	35	224	13	5.7	184	914	39	193	327	162	69	180	n.d.	n.d
VL143	16/02/05	2.64	2.79	742	n.d	n.d	92	49	28	265	3.7	95	11	43	1979	12	27	150	12	4.8	147	715	31	160	265	117	47	177	n.d.	n.d
VL144	23/02/05	2.87	3.34	739	n.d	n.d	118	63	37	369	3.9	122	15	48	2602	14	36	243	12	6.3	191	951	39	208	353	159	62	226	n.d.	n.d
VL1M	01/03/05	2.70	3.06	765	n.d	n.d	108	56	33	321	2.7	109	13	40	2404	13	28	201	12	5.8	175	859	39	184	328	166	74	173	n.d.	n.d
VL145	02/03/05	2.77	2.70	761	n.d	n.d	88	49	26	250	2.7	93	11	35	1922	11	27	154	12	5.0	136	697	31	161	263	129	55	156	n.d.	n.d
VL146	09/03/05	2.69	3.04	769	n.d	n.d	105	55	32	308	2.8	105	13	37	2328	13	29	180	10	6.0	158	820	36	175	312	137	71	177	n.d.	n.d
VL147	16/03/05	2.68	3.27	770	n.d	n.d	119	58	35	341	3.0	122	14	42	2575	13	36	190	12	6.2	185	951	37	196	357	141	67	200	n.d.	n.d
VL149	31/03/05	2.68	3.36	795	n.d	n.d	120	58	31	416	2.3	113	13	41	2261	13	33	190	45	7.1	158	837	35	184	320	135	57	148	n.d.	n.d
VL150	06/04/05	2.70	2.97	793	n.d	n.d	124	41	26	221	1.4	108	10	24	1890	10	28	99	55	6.1	136	806	25	160	243	235	55	101	n.d.	n.d
VL151	14/04/05	2.69	3.36	792	n.d	n.d	119	48	34	265	1.6	133	13	29	2287	12	34	105	70	7.4	176	967	28	209	294	217	62	145	n.d.	n.d
VL152	22/04/05	2.71	2.95	775	n.d	n.d	87	42	25	177	1.6	105	10	31	1803	11	27	59	59	5.9	138	744	21	186	231	297	43	167	n.d.	n.d
VL154	03/05/05	2.71	2.56	771	n.d	n.d	84	40	17	112	1.5	75	7.6	34	1312	12	19	22	57	5.4	93	535	15	156	175	237	28	184	n.d.	n.d
VL155	12/05/05	2.74	2.55	736	n.d	n.d	77	42	15	101	1.3	78	5.4	34	1305	13	17	17	19	3.1	82	490	12	152	157	188	4.6	218	n.d.	n.d
v201	13/05/05	2.56	3.02	746	n.d	n.d	110	47	21	166	1.0	104	7.3	33	1808	16	23	38	18	4.3	106	666	19	170	212	211	25	156	n.d.	n.d
v203	14/05/05	2.53	3.31	756	n.d	n.d	125	50	26	210	1.5	124	8.6	32	2183	17	29	61	16	5.2	138	805	28	192	250	238	48	149	n.d.	n.d
v205	14/05/05	2.51	3.83	765	n.d	n.d	176	59	37	289	1.1	172	11	35	2967	19	40	91	13	6.7	191	1159	34	240	340	234	63	164	n.d.	n.d
v210	16/05/05	2.51	4.11	790	n.d	n.d	203	64	43	317	1.5	194	13	36	3282	21	43	119	12	7.5	223	1319	36	275	371	218	70	179	n.d.	n.d

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.2. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Tinto en Gadea (continuación)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Se	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L												
VL156	18/05/05	2.31	4.40	833	n.d	n.d	226	67	44	338	1.2	218	14	34	3502	20	55	124	23	7.3	247	1453	30	287	402	208	61	198	n.d.	n.d
VL157	31/05/05	2.48	4.68	806	n.d	n.d	239	86	50	436	1.4	239	16	45	4024	24	61	171	15	9.4	288	1581	36	356	487	224	63	284	n.d.	n.d
VL158	10/06/05	2.34	4.34	805	n.d	n.d	162	74	35	597	2.0	144	12	36	3546	19	38	798	16	7.2	197	1048	56	254	409	457	61	196	n.d.	n.d
VL159	24/06/05	2.29	4.55	814	n.d	n.d	160	78	35	560	1.7	150	12	43	3611	20	41	590	11	7.3	196	1088	56	286	411	383	63	265	n.d.	n.d
VL160	30/06/05	2.37	4.63	828	n.d	n.d	162	77	33	543	0.92	143	12	43	3479	21	36	582	16	6.5	186	1051	52	268	415	292	38	297	n.d.	n.d
VL161	08/07/05	2.34	4.76	875	n.d	n.d	163	82	36	542	1.0	149	12	49	3611	23	39	532	4.3	7.9	192	1092	55	314	410	269	48	332	n.d.	n.d
VL162	15/07/05	2.37	4.92	848	n.d	n.d	173	93	39	575	1.2	166	14	55	3961	25	42	436	19	8.5	213	1170	59	358	444	294	69	408	n.d.	n.d
VL163	29/07/05	2.3	5.29	852	n.d	n.d	185	91	39	580	0.78	154	19	60	3823	24	43	378	19	7.0	219	1236	57	338	512	230	<LD	407	n.d.	<LD
VL5oct	05/10/05	2.25	5.00	891	n.d	n.d	145	110	29	356	1.3	143	17	105	3059	32	35.1	106	12	6.0	181	1015	52	478	431	117	72	812	n.d.	<LD
VL9oct	09/10/05	2.3	4.71	851	n.d	n.d	106	104	27	296	1.3	123	15	101	2786	33	31	68	18	6.1	155	884	42	441	389	103	46	828	n.d.	n.d
VL11oct	11/10/05	2.36	4.53	816	n.d	n.d	124	99	24	284	1.1	116	14	94	2490	29	24	82	13	5.8	142	856	48	405	379	102	45	604	n.d.	n.d
VL13oct	13/10/05	2.24	7.97	793	n.d	n.d	462	197	113	1280	0.39	451	57	69	8669	56	137	756	13	24	687	3674	138	697	1431	455	229	336	n.d.	n.d
2VL28	14/10/05	2.35	4.90	770	n.d	n.d	228	90	52	738	1.8	203	28	45	4575	20	62	477	7	10	317	1698	80	304	631	162	114	219	n.d.	n.d
2VL50	18/10/05	2.46	3.81	788	n.d	n.d	150	67	34	543	4.0	130	19	42	3207	15	40	484	37	6.9	201	1116	55	219	423	243	79	192	n.d.	n.d
VL165	28/10/05	2.39	3.63	792	n.d	n.d	130	64	28	633	1.9	103	14	28	2988	16	31	1885	12	6.0	161	885	71	208	396	453	70	150	n.d.	<LD
VL166	04/11/05	2.64	2.13	771	n.d	n.d	55	36	13	198	2.3	48	6.2	25	1281	9.1	13	94	26	<LD	66	366	21	95	170	788	11	90	n.d.	<LD
VL167	11/11/05	2.63	2.13	775	n.d	n.d	55	34	11	162	2.0	46	5.5	25	1141	10	11	41	20	2.1	58	347	23	96	147	403	<LD	93	n.d.	<LD
VL168	18/11/05	2.6	2.19	689	n.d	n.d	53	36	11	159	1.6	47	5.6	28	1162	11	11	39	15	<LD	53	349	17	109	139	240	<LD	143	n.d.	<LD
VL169	24/11/05	2.68	3.01	767	n.d	n.d	105	51	23	280	1.2	90	10	30	1994	15	24	158	9.2	<LD	117	688	24	150	244	147	<LD	145	n.d.	<LD
VL170	02/12/05	2.69	3.14	780	n.d	n.d	130	60	30	372	1.5	112	13	40	2567	16	30	405	7.8	<LD	158	849	37	195	305	150	<LD	182	n.d.	<LD
VL171	09/12/05	2.62	3.22	767	n.d	n.d	120	58	29	395	1.7	106	13	38	2440	13	31	369	8.5	<LD	150	870	37	181	315	135	<LD	152	n.d.	<LD
VL172	16/12/05	2.66	2.78	790	n.d	n.d	101	50	23	290	1.7	88	11	37	1958	12	26	182	8.5	4.1	120	697	31	157	264	102	<LD	160	n.d.	<LD
VL173	28/12/05	2.77	1.30	676	n.d	n.d	28	23	6.8	83	<1,9	29	3.5	17	564	5.3	6.6	28	29	n.d.	34	205	10	<47,79	87	493	n.d.	57	6.4	<36,46
VL174	05/01/06	2.72	1.47	695	n.d	n.d	27	25	6.0	95	n.d.	28	2.9	19	618	7.1	6.0	n.d.	11	n.d.	28	183	15	58	82	322	n.d.	76	7.1	n.d.
VL175	12/01/06	2.68	1.64	728	n.d	n.d	33	30	7.4	108	1.1	38	3.7	22	735	8.8	7.9	<26,58	10	n.d.	36	227	14	71	97	167	n.d.	90	7.4	<40,69
VL176	19/01/06	2.67	2.26	757	n.d	n.d	80	47	22	295	<1,4	79	8.7	27	1614	11	22	316	8.5	n.d.	106	624	29	144	240	171	n.d.	109	12	n.d.
VL177	26/01/06	2.64	2.02	791	n.d	n.d	54	35	14	179	<1,79	54	5.5	24	1152	8.4	13	131	10	n.d.	67	401	18	106	163	282	n.d.	95	9.0	68
VL178	03/02/06	2.68	1.18	683	n.d	n.d	21	20	4.7	69	n.d.	22	2.0	12	447	6.7	4.5	<9	9.4	n.d.	20	134	6.8	39	52	108	n.d.	58	6.4	16
VL179	10/02/06	2.58	2.09	692	n.d	n.d	55	32	15	191	1.2	53	5.4	19	1155	10	14	199	7.2	n.d.	61	400	18	95	129	98	n.d.	87	12	n.d.
VL180	16/02/06	2.76	1.07	708	n.d	n.d	19	16	5.2	38	<1,2	22	2.2	13	378	5.8	4.8	<9,39	13	n.d.	21	145	6.4	<23,53	46	52	n.d.	50	5.2	29
VL181	23/02/06	2.54	1.77	717	n.d	n.d	41	27	12	122	n.d.	44	4.3	20	837	7.9	12	n.d.	7.1	n.d.	52	328	12	78	105	65	n.d.	72	5.6	n.d.
VL182	03/03/06	2.82	1.37	738	n.d	n.d	27	21	7.1	68	<1,5	29	2.8	17	543	6.9	7.0	n.d.	7.1	n.d.	34	192	11	40	80	168	n.d.	59	5.2	n.d.
VL183	17/03/06	2.58	1.60	774	n.d	n.d	31	28	8.2	63	<1,2	35	3.3	19	627	8.1	8.0	n.d.	8.7	n.d.	36	219	8.4	71	85	90	n.d.	83	4.9	n.d.
VL184	24/03/06	3.03	1.49	810	n.d	n.d	37	21	9.3	76	<0,97	35	3.0	13	648	8.1	8.7	n.d.	7.3	n.d.	38	245	8.7	63	72	108	n.d.	60	4.2	26
VL185	29/03/06	3.13	1.28	782	n.d	n.d	56	19	13	21	<0,85	54	3.9	11	708	5.6	11	n.d.	26	n.d.	69	351	3.9	56	109	441	n.d.	58	4.1	n.d.
VL186	04/04/06	2.93	2.47	781	n.d	n.d	102	27	25	86	<1,3	95	6.9	16	1377	8.8	20	<19,82	9.1	n.d.	121	660	10	134	188	116	n.d.	77	4.7	n.d.
VL187	12/04/06	2.69	2.60	782	n.d	n.d	103	35	26	131	<0,96	98	7.7	20	1524	10	23	n.d.	9.3	n.d.	123	688	16	143	198	90	n.d.	95	5.1	65

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.2. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Tinto en Gadea (continuación)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Se	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L												
VL188	21/04/06	2.57	2.50	775	n.d	n.d	72	35	20	139	n.d.	73	6.3	23	1248	10	18	<30,51	27	n.d.	87	530	16	120	160	97	n.d.	100	6.3	n.d.
3VL11	24/04/06	3.27	0.64	728	n.d	n.d	12	18	3	2.1	n.d	14	1.1	13	231	2.2	2.9	n.d	107	n.d.	16	77	n.d.	31	34	31	n.d	50	n.d.	n.d
VL189	28/04/06	2.98	0.98	716	n.d	n.d	18	22	4.6	13	2.2	22	2.1	15	345	5.1	4.5	n.d.	40	n.d.	22	133	n.d.	27	50	72	n.d.	71	4.4	29
VL190	05/05/06	2.64	2.21	785	n.d	n.d	59	30	16	99	<1,2	63	5.8	23	1089	10	15	n.d.	29	n.d.	78	448	12	112	148	76	n.d.	103	4.7	n.d.
VL191	19/05/06	2.5	2.69	792	n.d	n.d	77	38	21	134	<1,3	79	7.7	28	1365	13	20	n.d.	32	n.d.	101	572	16	151	205	112	n.d.	141	4.5	n.d.
VL192	26/05/06	2.48	2.81	774	n.d	n.d	78	41	21	136	<1,3	81	7.9	32	1425	14	21	n.d.	29	n.d.	104	596	17	164	214	101	n.d.	156	4.7	n.d.
VL193	02/06/06	2.55	2.89	787	n.d	n.d	81	45	22	140	n.d.	88	8.5	36	1443	15	22	n.d.	35	n.d.	108	624	17	176	219	99	n.d.	189	4.6	57
VL194	07/06/06	2.59	3.13	777	n.d	18	86	47	22	145	1.5	88	9.2	39	1578	16	23	n.d.	34	n.d.	115	651	18	193	226	82	n.d.	213	4.6	67
VL195	15/06/06	2.64	1.96	676	n.d	n.d	58	35	16	436	2.4	46	5.5	8.6	1677	n.d	14	1308	33	n.d.	60	431	37	101	161	1879	n.d.	77	39	<21
VL196	23/06/06	2.64	1.51	742	n.d	54	30	27	7	113	3.8	31	3.3	18	801	n.d.	6.6	<16	45	n.d.	28	223	14	82	76	992	<14	98	6.6	<10
VL207	15/09/06	2.37	4.55	821	135	4.1	151	79	41	728	<2,2	120	16	46	3717	24	39	2845	24	13	179	1199	77	331	419	469	<20	252	56	9.3
VL208	22/09/06	2.26	4.36	811	109	3.9	126	72	33	604	1.6	100	13	42	3111	23	31	1942	20	12	146	976	67	289	359	370	<19	242	40	8.7
VL209	29/09/06	2.31	5.18	668	86	n.d	175	81	44	780	n.d.	137	17	34	4020	28	43	2501	20	14	200	1339	84	334	464	317	<25	184	49	15
VL210	06/10/06	2.26	5.10	806	79	3.3	205	92	54	769	n.d.	164	21	41	4377	30	53	2212	38	15	243	1565	82	385	519	188	21	230	45	13
VL211	16/10/06	2.33	5.16	813	82	5.7	138	101	33	538	2.3	112	14	45	3072	27	33	1224	31	12	154	1032	65	283	371	194	n.d.	272	24	6.0
VL212	19/10/06	2.46	5.17	804	86	18	218	100	57	734	<0,63	183	23	43	4380	31	58	1525	25	16	273	1741	77	417	568	234	<25	229	28	10
4VL39	24/10/06	2.17	3.57	705	n.d	9825	116	58	31	397	0.87	93	n.d	25	1332	6.4	32	678	21	7.1	123	943	44	<394	183	n.d	n.d	121	9.7	5.5
VL213	26/10/06	2.65	1.77	609	94	86	36	22	9.2	94	2.1	33	3.0	13	720	7.2	8.9	39	36	7.7	36	261	10	69	64	813	16	62	4.3	<3,8
VL214	06/11/06	2.7	2.37	687	85	28	65	31	18	183	<2,0	59	6.2	17	1284	10	19	115	19	9.0	88	534	19	120	171	328	n.d.	79	6.1	5.2
VL215	17/11/06	3.68	0.57	565	87	187	12	16	3.2	15	<1,4	14	1.5	9	231	4.1	3.2	n.d.	24	7.0	12	91	n.d.	25	27	175	n.d.	56	n.d.	<3,6
VL216	23/11/06	2.78	1.93	662	60	18	62	25	18	146	<1,4	56	5.5	12	1092	8.2	18	58	15	8.9	80	499	13	101	127	119	11	64	4.32	5.9
VL217	30/11/06	3.1	0.76	652	n.d	30	14	16	3.8	13	1.3	17	1.9	10	270	5.2	3.9	16	17	7.0	16	110	3.8	29	38	43	n.d.	55	n.d.	n.d.
VL218	13/12/06	2.92	1.15	723	n.d	90	28	19	8.2	44	<1,2	29	2.6	11	504	n.d.	8.3	24	15	7.6	38	227	5.9	51	69	45	22	58	n.d.	5.2
VL219	22/12/06	2.85	1.63	762	78	50	47	25	14	96	1.1	48	4.7	14	864	7.5	15	<40	14	8.4	70	413	11	83	124	66	n.d.	73	2.9	4.2
VL220	29/12/06	2.72	1.75	756	108	68	54	27	16	120	1.5	52	5.3	16	984	7.9	16	<69	16	8.7	78	457	12	89	131	66	n.d.	84	3.6	3.9
VL221	10/01/07	2.6	1.96	773	94	51	61	30	18	138	<1,2	59	6.3	20	1137	8.5	20	103	15	9.0	92	535	13	109	152	82	n.d.	92	3.5	3.9
VL222	18/01/07	2.57	2.05	774	77	36	65	33	20	153	1.2	65	6.8	22	1236	8.7	20	122	15	9.3	96	563	15	119	166	68	n.d.	105	3.8	2.9
VL224	01/02/07	2.74	1.47	695	n.d	207	44	29	11	118	1.8	39	4.4	16	858	6.0	12	36	17	8.1	54	336	16	68	112	162	n.d.	76	2.8	n.d.
VL226	15/02/07	3.18	0.76	681	n.d	9.4	15	17	3.9	12	<1,1	19	1.7	12	279	5.9	4.0	n.d.	15	7.2	18	114	3.1	31	48	39	n.d.	56	n.d.	<3,9
VL227	27/02/07	2.86	1.137	727	96	61	24	27	6.6	29	n.d.	27	2.4	14	444	5.4	7.0	n.d.	19	7.4	32	189	5.2	42	63	45	<15	80	n.d.	<3,9

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.3. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Odiel en Gibraleón

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Se	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L												
G1	07/02/02	3.73	0.82	n.d	n.d	n.d	26	50	4.5	9.8	1.9	63	6.2	18	539	n.d	11	2.0	26	3.8	52	230	8.1	47	144	31	3.7	128	n.d	n.d
G2	13/02/02	3.78	0.75	n.d	n.d	n.d	24	39	4.6	5.5	2.1	61	5.8	18	503	n.d	9.1	8.1	25	3.7	50	218	7.1	41	137	27	6.6	122	n.d	n.d
G3	20/02/02	3.43	0.89	n.d	n.d	n.d	30	43	5.5	8.1	1.7	77	7.9	18	607	n.d	12	3.9	25	4.1	60	271	7.6	49	163	35	5.6	132	n.d	n.d
G4	28/02/02	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	34	47	6.4	9.2	1.9	90	9.6	19	700	n.d	15	6.2	26	4.5	69	319	8.2	56	176	39	<LD	142	n.d	n.d
G5	14/03/02	4.13	0.57	n.d	n.d	n.d	13	31	3.3	0.82	1.8	48	4.2	16	351	6.8	6.7	<L.D	24	3.0	35	149	3.5	35	81	20	6.6	118	n.d	n.d
G6	27/03/02	4.10	0.57	n.d	n.d	n.d	15	35	3.7	2.5	1.8	46	4.2	15	376	n.d	6.9	1.5	27	3.0	44	159	5.9	36	117	26	4.9	112	n.d	n.d
G7	10/04/02	5.05	0.24	n.d	n.d	n.d	3.6	13	1.1	6.6	2.2	17	1.4	10	121	n.d	2.8	22	24	2.2	18	65	7.1	24	36	18	<LD	77	n.d	n.d
G8	20/04/02	3.69	0.68	n.d	n.d	n.d	21	38	4.9	6.6	2.2	55	5.0	15	473	n.d	8.5	2.6	21	3.4	52	204	5.8	40	138	28	6.3	113	n.d	n.d
G9	24/05/02	3.37	1.08	n.d	n.d	n.d	42	53	8.1	2.3	3.9	103	11	17	830	n.d	16	<L.D	33	5.0	83	374	8.4	65	236	67	5.9	148	n.d	n.d
G10	02/06/02	3.30	1.11	n.d	n.d	n.d	39	59	7.7	2.0	2.2	104	12	18	827	n.d	16	6.6	30	5.0	85	376	8.9	65	243	76	5.3	153	n.d	n.d
G11	07/06/02	3.34	1.14	n.d	n.d	n.d	41	59	8.4	2.3	2.1	110	13	17	888	n.d	17	6.1	29	5.0	91	404	7.0	66	259	79	3.7	152	n.d	n.d
G12	14/06/02	3.37	1.20	n.d	n.d	n.d	44	63	9.1	2.3	2.3	118	14	19	987	n.d	18	7.1	31	5.3	95	437	9.3	71	283	87	3.6	165	n.d	n.d
G13	21/06/02	3.35	1.19	n.d	n.d	n.d	47	76	9.3	3.0	4.4	132	15	21	1058	n.d	19	5.3	30	5.6	106	477	8.7	83	319	116	8.4	188	n.d	n.d
G14	28/06/02	3.32	1.27	n.d	n.d	n.d	32	66	6.5	2.4	2.0	94	11	13	772	n.d	14	6.5	28	4.5	75	332	6.2	58	223	95	6.8	159	n.d	n.d
G15	03/07/02	3.30	1.27	n.d	n.d	n.d	45	76	9.3	5.9	3.0	152	18	22	1147	n.d	22	15	27	5.7	116	547	8.5	83	360	172	7.5	194	n.d	n.d
G16	10/07/02	3.28	1.32	n.d	n.d	n.d	44	83	8.9	5.0	2.8	141	17	24	1097	n.d	21	12	26	5.7	112	516	7.2	86	340	146	<LD	207	n.d	n.d
G17	18/07/02	3.27	1.36	n.d	n.d	n.d	43	79	10	5.5	2.9	142	17	23	1194	n.d	21	18	26	5.4	116	538	9.0	85	356	169	2.8	192	n.d	n.d
G25	18/09/02	3.17	1.08	n.d	n.d	n.d	23	29	5.2	25	4.4	83	8.6	14	629	n.d	14	19	35	4.3	60	362	12	42	249	267	6.4	122	n.d	n.d
G26	25/09/02	3.12	1.38	n.d	n.d	n.d	80	77	16	23	2.7	183	23	20	1572	n.d	29	<L.D	26	7.9	160	744	16	106	458	97	8.2	196	n.d	n.d
G27	01/10/02	3.10	1.59	n.d	n.d	n.d	80	74	17	24	2.7	195	25	16	1658	n.d	29	7.2	23	8.0	176	797	16	101	500	107	12	191	n.d	n.d
G28	08/10/02	2.95	2.14	n.d	n.d	n.d	78	75	15	23	2.7	182	23	20	1566	n.d	28	4.3	25	7.7	160	745	16	91	458	98	18	188	n.d	n.d
G29	16/10/02	2.99	1.83	n.d	n.d	n.d	74	70	13	8.3	2.4	167	21	20	1402	n.d	25	9.0	28	7.2	139	660	15	98	406	96	5.0	194	n.d	n.d
G30	23/10/02	3.00	1.62	n.d	n.d	n.d	76	78	12	8.2	2.6	166	20	22	1370	n.d	25	6.5	30	7.3	131	622	14	103	383	89	9.3	214	n.d	n.d
G31	07/11/02	3.19	1.63	n.d	n.d	n.d	73	72	14	8.4	2.4	168	22	20	1458	n.d	24	2.4	25	7.1	142	670	13	103	409	114	1.3	201	n.d	n.d
G32	13/11/02	3.65	1.08	n.d	n.d	n.d	34	43	7.1	7.7	1.9	84	9.2	16	722	n.d	12	10	28	4.2	69	312	9.1	53	188	49	7.7	136	n.d	n.d
G33	21/11/02	3.78	0.91	n.d	n.d	n.d	27	37	6.2	7.9	1.9	69	7.2	15	593	n.d	10	8.4	27	3.8	60	263	8.5	46	159	40	4.6	120	n.d	n.d
G34	28/11/02	3.74	0.95	n.d	n.d	n.d	28	38	6.5	7.7	1.8	71	7.5	16	606	10	11	11	27	3.9	61	268	8.4	48	161	48	6.5	122	n.d	n.d
G35	04/12/02	4.18	0.55	n.d	n.d	n.d	13	24	3.6	6.2	1.4	35	3.2	11	315	6.4	5.4	11	23	2.8	34	136	7.7	32	80	26	5.5	88	n.d	n.d
G36	12/12/02	4.24	0.58	n.d	n.d	n.d	14	26	3.8	6.8	1.5	39	3.5	12	332	7.1	6.1	7.0	24	2.9	35	145	6.9	32	91	25	7.1	95	n.d	n.d
G37	03/01/03	4.11	0.68	n.d	n.d	n.d	16	30	4.5	7.3	1.8	45	4.1	15	395	6.5	7.0	10	28	3.0	40	171	6.8	35	100	27	9.7	103	n.d	n.d
G38	10/01/03	4.75	0.40	n.d	n.d	n.d	10	23	2.9	6.4	2.0	34	2.9	12	269	8.9	5.2	12	25	2.6	30	113	5.3	30	65	14	3.6	92	n.d	n.d
G39	15/01/03	4.73	0.44	n.d	n.d	n.d	11	27	3.3	7.2	1.4	39	3.4	13	308	10	5.7	10	27	2.7	33	128	6.1	33	73	17	7.2	96	n.d	n.d
G40	24/01/03	3.94	0.53	n.d	n.d	n.d	15	29	4.5	18	2.2	40	3.9	14	377	8.4	7.5	20	26	2.9	42	157	7.0	34	80	26	3.1	104	n.d	n.d
G41	30/01/03	4.56	0.47	n.d	n.d	n.d	13	29	3.8	7.6	1.6	42	3.8	14	343	7.9	6.2	7.4	28	2.9	35	142	5.2	34	80	19	7.7	105	n.d	n.d
G42	05/02/03	4.60	0.46	n.d	n.d	n.d	20	31	5.3	5.5	1.6	54	4.6	13	453	11	7.7	4.0	28	3.3	46	190	5.6	39	111	25	4.0	105	n.d	n.d
G43	13/02/03	4.50	0.50	n.d	n.d	n.d	21	33	5.6	5.9	1.5	58	5.0	14	464	11	8.2	4.7	29	3.4	48	206	5.5	40	117	25	6.4	109	n.d	n.d
G44	19/02/03	4.03	0.57	n.d	n.d	n.d	21	35	5.9	6.1	1.6	55	5.2	15	489	12	8.5	5.1	31	3.4	50	213	6.1	42	121	23	3.8	111	n.d	n.d

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.3. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Odiel en Gibraleón (continuación)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Se	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L													
G45	27/02/03	4.05	0.53	n.d	n.d	n.d	21	32	5.9	6.2	1.6	58	5.1	14	486	12	8.1	9.0	29	3.4	50	210	5.4	40	117	27	8.6	105	n.d	n.d
G46	06/03/03	3.98	0.59	n.d	n.d	n.d	21	34	6.3	6.1	1.6	60	5.2	14	516	12	8.6	5.9	30	3.5	52	227	5.8	40	131	34	<LD	110	n.d	n.d
G47	11/03/03	3.70	0.63	n.d	n.d	n.d	21	34	6.1	6.1	1.6	59	5.2	14	496	12	8.5	8.7	30	3.4	52	217	5.6	41	121	24	2.2	109	n.d	n.d
G48	20/03/03	3.56	0.76	733	n.d	n.d	26	36	6.1	1.8	1.5	71	6.2	15	571	11	10	<L.D	30	3.9	54	247	4.9	46	144	29	4.5	118	n.d	n.d
G49	28/03/03	4.59	0.24	503	n.d	n.d	4.8	12	1.3	8.8	3.5	18	1.6	8	134	6.2	2.9	13	42	2.3	20	70	7.3	24	30	48	3.5	74	n.d	n.d
G50	03/04/03	4.04	0.69	592	n.d	n.d	19	29	4.9	6.3	n.d	47	4.7	13	415	11	7.9	2.3	30	3.1	44	177	7.0	41	98	50	6.9	101	n.d	n.d
G51	09/04/03	3.70	0.73	612	n.d	n.d	27	37	7.7	5.1	2.5	72	7.1	14	601	13	11	10	33	3.8	62	267	6.7	46	146	47	4.2	117	n.d	n.d
G52	16/04/03	3.59	0.85	664	n.d	n.d	30	36	7.6	13.20	2.0	90	8.1	15	693	11	13	4.5	30	4.4	67	358	7.7	50	211	71	<LD	119	n.d	n.d
G53	24/04/03	4.86	0.28	492	n.d	n.d	3.5	15	1.5	5.9	2.7	23	1.9	11	158	8.1	3.5	21	25	2.2	21	81	6.4	25	42	20	6.9	84	n.d	n.d
G54	30/04/03	3.94	0.55	626	n.d	n.d	15	27	4.4	2.3	2.6	50	4.4	13	376	11	7.6	<L.D	28	3.0	42	172	6.3	35	99	28	6.0	102	n.d	n.d
G55	07/05/03	3.74	0.73	648	n.d	n.d	22	33	3.8	1.1	3.0	39	4.1	14	398	10	7.3	5.6	21	<LD	29	152	<LD	39	81	19	15	77	n.d	n.d
G56	15/05/03	3.70	0.95	664	n.d	n.d	24	36	4.3	0.70	2.1	46	5.9	14	538	n.d	9.1	3.0	4.0	1.9	18	185	<LD	61	44	17	2.3	76	n.d	n.d
G57	23/05/03	3.54	0.95	627	n.d	n.d	28	40	4.7	0.57	1.6	54	7.1	14	613	n.d	14	3.8	5.0	2.3	21	196	<LD	70	51	20	2.6	83	n.d	n.d
G58	29/05/03	3.63	1.14	657	n.d	n.d	36	42	5.0	0.61	3.4	58	7.8	17	618	n.d	16	4.1	5.6	2.4	23	228	<LD	86	54	23	6.0	87	n.d	n.d
G59	06/06/03	3.51	1.10	651	n.d	n.d	43	49	5.1	0.66	1.9	64	11	17	749	n.d	20	7.1	5.7	2.8	25	261	1.1	102	63	23	3.6	98	n.d	n.d
G60	13/06/03	3.48	1.05	716	n.d	n.d	48	47	5.5	0.74	9.0	70	11	17	879	n.d	20	2.2	6.0	2.9	27	283	1.0	100	71	32	6.1	103	n.d	n.d
G61	20/06/03	3.49	1.21	688	n.d	n.d	50	52	5.7	0.74	6.8	72	11	19	863	n.d	21	5.5	6.2	2.9	27	285	<LD	104	72	33	4.7	109	n.d	n.d
G62	26/06/03	3.43	1.21	697	n.d	n.d	46	47	5.4	0.75	4.2	61	12	18	814	n.d	20	4.2	3.9	2.7	27	283	<LD	101	67	29	3.1	93	n.d	n.d
G63	03/07/03	3.87	0.48	649	n.d	n.d	6.4	17	1.0	0.47	2.1	19	2.8	14	197	n.d	3.4	4.9	6.2	<LD	7.0	95	<LD	21	24	6.1	1.2	56	n.d	n.d
G64	11/07/03	3.97	0.50	633	n.d	n.d	7.3	18	1.1	0.57	5.3	22	3.0	16	217	n.d	3.9	2.2	8.4	<LD	7.8	105	<LD	26	25	11	3.6	62	n.d	n.d
G65	18/07/03	3.75	0.62	641	n.d	n.d	13	30	1.9	0.78	2.3	34	4.2	18	328	14	5.9	3.8	13	1.1	12	131	<LD	43	30	14	3.3	83	n.d	n.d
G66	25/07/03	3.69	0.70	658	n.d	n.d	15	34	2.2	0.80	2.4	36	4.9	19	401	18	5.1	3.0	14	1.4	13	146	<LD	51	38	18	1.0	90	n.d	n.d
G67	01/08/03	3.65	0.82	674	n.d	n.d	16	38	2.5	0.88	2.3	42	5.3	20	475	21	6.4	5.9	13	1.6	15	169	<LD	56	39	20	2.0	98	n.d	n.d
G68	08/08/03	3.60	0.86	676	n.d	n.d	17	41	2.7	1.1	2.5	47	6.6	21	466	25	6.8	3.9	13	1.7	16	178	<LD	69	45	25	<LD	100	n.d	n.d
G69	14/08/03	3.58	0.91	707	n.d	n.d	18	42	2.7	1.0	2.5	47	6.8	22	533	26	7.0	6.1	14	1.8	16	194	<LD	74	43	29	<LD	109	n.d	n.d
G76	02/10/03	3.85	1.12	698	n.d	n.d	26	66	2.8	1.8	3.4	59	7.4	31	554	29	8.6	3.1	28	2.0	29	216	<LD	59	112	70	6.9	156	n.d	n.d
G77	09/10/03	3.33	2.41	685	n.d	n.d	105	133	8.4	3.4	2.7	152	20	33	1423	35	24	0.3	23	4.8	91	584	3.7	122	307	89	11	224	n.d	n.d
G78	17/10/03	3.23	3.08	701	n.d	n.d	137	158	10	7.6	2.8	197	27	31	1811	38	30	2.0	18	5.6	118	771	7.6	166	386	110	7.6	234	n.d	n.d
G79	23/10/03	3.20	3.88	666	n.d	n.d	176	161	13	12	2.7	224	32	32	2379	39	36	1.1	16	6.3	143	938	8.2	217	470	108	10	237	n.d	n.d
G80	31/10/03	4.40	0.57	633	n.d	n.d	7.9	22	1.2	0.31	1.3	21	2.3	13	243	7.5	3.4	<LD	15	<LD	11	69	<LD	12	35	15	7.2	56	n.d	n.d
G81	06/11/03	4.22	0.68	639	n.d	n.d	10	22	1.5	0.45	1.2	23	2.7	13	273	8.4	3.7	<LD	14	<LD	14	82	2.1	14	48	15	0.79	56	n.d	n.d
G82	14/11/03	3.50	0.84	658	n.d	n.d	13	n.d	2.3	1.0	n.d	27	3.0	n.d	330	7.8	4.0	<LD	<LD	<LD	18	105	<LD	n.d	59	8.5	7.8	n.d	n.d	n.d
G83	20/11/03	4.68	0.49	570	79	n.d	6.4	18	1.4	0.91	1.1	17	1.9	12	208	7.2	2.9	<LD	13	<LD	11	61	<LD	12	30	11	5.4	48	n.d	n.d
G84	28/11/03	4.47	0.52	538	n.d	n.d	8.6	17	1.6	4.0	0.9	18	1.8	10	215	6.8	3.1	<LD	13	<LD	11	67	<LD	11	35	6.1	<LD	42	n.d	n.d
G85	05/12/03	5.01	0.45	456	n.d	178	0.58	15	0.47	0.69	1.3	10	0.94	9.4	110	4.8	1.3	<LD	15	<LD	4.6	33	<LD	5.0	19	n.d	1.8	38	n.d	n.d
G86	12/12/03	4.67	0.41	510	n.d	18	5.4	15	1.2	3.6	0.80	12	1.3	8.5	162	6.6	2.3	<LD	11	<LD	8.6	47	<LD	6.1	20	2.9	<LD	34	n.d	n.d
G87	19/12/03	3.98	0.69	617	n.d	13	13	22	2.3	3.1	0.89	22	2.3	11	285	7.0	4.3	<LD	12	<LD	16	88	0.7	14	46	14	<LD	44	n.d	n.d

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.3. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Odiel en Gibraleón (continuación)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Se	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L												
G88	26/12/03	4.24	0.73	595	n.d	4.6	16	23	2.8	3.3	1.0	26	2.9	12	327	8.1	4.6	<LD	12	<LD	19	108	1.5	21	58	6	1.1	51	n.d	n.d
G89	02/01/04	4.65	0.93	632	n.d	4.7	21	30	3.6	4.6	1.0	35	4.0	13	439	8.4	6.7	1.7	14	1.1	26	149	1.3	27	79	13	5.1	61	n.d	n.d
G90	09/01/04	3.92	1.04	633	n.d	2.7	25	31	4.1	4.8	1.2	39	4.5	13	520	8.6	7.5	<LD	14	1.3	30	169	2.2	29	89	10	4.7	62	n.d	n.d
G91	16/01/04	3.92	1.05	665	76	2.0	33	37	3.9	5.5	1.3	50	5.4	17	491	8.9	8.6	1.1	16	1.9	31	191	2.1	34	101	17	1.7	81	n.d	n.d
G92	23/01/04	3.57	1.13	638	n.d	1.8	36	40	4.2	6.0	1.4	56	6.1	19	553	8.9	8.9	<LD	18	2.0	35	210	3.3	38	110	15	7.5	89	n.d	n.d
G93	30/01/04	3.51	1.20	634	n.d	4.1	39	40	4.7	7.4	1.2	64	6.8	17	615	9.0	10	1.4	18	2.3	39	240	2.4	37	131	11	1.3	85	n.d	n.d
G94	06/02/04	3.62	0.89	629	n.d	3.5	22	32	2.9	3.1	1.2	44	4.4	16	433	9.2	6.8	<LD	17	1.6	24	152	1.7	24	83	10	5.4	73	n.d	n.d
G95	13/02/04	3.48	0.94	657	n.d	3.0	21	29	3.0	2.2	1.7	39	4.2	10	450	8.5	6.2	<LD	15	1.3	25	152	1.4	25	84	20	1.7	65	n.d	n.d
G96	20/02/04	3.65	1.00	654	n.d	1.7	33	51	4.6	5.7	0.2	72	6.7	21	573	11	11	2.2	24	2.2	50	259	8.3	63	133	21	7.6	123	n.d	n.d
G97	26/02/04	4.71	0.36	505	n.d	63	9	18	2.2	8.2	0.41	21	2.0	11	189	7.5	3.7	<LD	23	<LD	24	87	7.5	20	41	7.0	<LD	52	n.d	n.d
G98	04/03/04	3.76	0.87	603	n.d	7.6	30	35	6.0	11	0.67	61	5.8	15	539	10	11	1.5	25	2.1	51	244	10.6	52	118	18	<LD	88	n.d	n.d
G99	12/03/04	3.62	0.98	634	n.d	4.1	29	35	4.6	3.6	2.0	49	5.1	15	555	2.8	8.9	9.4	25	2.0	35	187	4.9	61	97	29	14	78	n.d	n.d
G100	18/03/04	3.68	0.87	645	n.d	2.3	26	34	3.8	2.9	0.74	46	4.5	16	433	9.2	8.1	1.5	<LD	2.0	31	174	2.5	n.d	86	31	<LD	76	n.d	n.d
G101	26/03/04	3.68	0.92	692	n.d	1.7	35	38	5.5	5.2	1.4	70	6.8	17	565	11	12	<LD	32	2.4	54	267	8.1	61	134	26	7.3	108	n.d	n.d
G102	01/04/04	3.79	0.93	602	95	3.3	30	40	4.4	3.5	0.75	56	5.5	17	517	8.7	9.0	<LD	n.d	2.3	38	202	2.3	n.d	98	27	6.1	86	n.d	n.d
G103	07/04/04	4.18	0.60	644	n.d	5.7	14	27	2.8	0.82	0.78	33	3.1	15	304	8.7	5.0	1.9	n.d	1.5	24	115	1.7	n.d	55	20	3.9	65	n.d	n.d
G104	16/04/04	3.87	0.73	608	n.d	1.8	17	31	3.0	1.3	1.0	38	3.6	16	348	8.2	6.1	<LD	n.d	1.7	26	133	1.7	n.d	68	20	5.2	72	n.d	n.d
G105	23/04/04	3.61	1.03	629	n.d	2.9	35	40	4.9	1.6	1.4	59	6.1	18	560	9.4	9.4	1.9	n.d	2.5	42	221	3.0	n.d	113	25	<LD	90	n.d	n.d
G106	30/04/04	3.54	1.13	607	n.d	1.1	34	54	5.1	1.1	2.6	62	6.5	19	615	10	10	<LD	n.d	2.6	44	234	2.3	n.d	120	30	2.3	96	n.d	n.d
G107	07/05/04	3.61	1.24	664	n.d	n.d	43	49	5.6	2.7	0.8	72	7.5	20	684	10	12	4.1	n.d	3.0	50	271	4.0	n.d	138	32	5.6	105	n.d	n.d
G108	14/05/04	3.57	1.05	578	n.d	3.7	29	53	4.1	2.2	1.6	59	6.0	19	552	9.3	9.1	<LD	n.d	2.4	39	219	2.2	n.d	115	27	5.6	99	n.d	n.d
G109	21/05/04	3.18	1.33	704	n.d	1.7	44	50	5.9	1.8	1.0	77	8.1	20	712	12	12	1.2	n.d	3.1	51	301	3.1	n.d	156	37	6.5	108	n.d	n.d
G110	04/06/04	3.38	1.40	671	n.d	1.2	44	64	5.8	1.5	2.1	80	8.8	21	751	14	13	<LD	n.d	3.1	54	307	3.6	n.d	150	50	4.4	118	n.d	n.d
G111	11/06/04	3.35	1.40	602	n.d	n.d	46	61	6.1	1.4	1.2	85	9.3	22	802	17	14	<LD	n.d	3.4	58	325	3.2	n.d	159	61	7.8	125	n.d	n.d
G112	18/06/04	3.37	1.45	658	n.d	n.d	49	68	6.4	1.7	1.7	85	9.4	24	853	19	14	1.1	n.d	3.4	64	331	3.0	n.d	184	57	14	130	n.d	n.d
G113	25/06/04	3.38	1.54	689	93	1.5	54	72	6.0	1.8	1.4	88	10	25	853	19	15	<LD	n.d	3.6	61	342	3.3	110	179	65	9.7	140	n.d	n.d
G114	02/07/04	3.37	1.57	679	n.d	1.2	53	71	6.3	2.2	1.0	95	11	26	893	22	15	1.2	n.d	3.6	66	372	3.6	114	n.d	70	6.0	141	n.d	n.d
G115	12/07/04	3.34	1.52	608	n.d	1.7	53	73	6.1	2.5	2.8	97	11	27	900	25	15	<LD	n.d	3.6	66	367	3.3	104	194	85	5.3	150	n.d	n.d
G116	23/07/04	3.35	1.53	678	n.d	2.9	52	78	6.0	2.7	2.6	101	11	28	928	27	16	<LD	n.d	3.6	67	378	3.5	109	198	83	3.1	165	n.d	n.d
G117	30/07/04	3.33	1.65	687	n.d	1.4	52	81	6.3	3.0	n.d	105	12	30	965	29	16	<LD	n.d	3.7	71	401	2.5	120	210	84	8.4	168	n.d	n.d
G118	06/08/04	3.31	1.68	650	n.d	2.3	49	81	6.2	3.1	4.0	96	12	31	994	31	16	1.5	n.d	3.6	70	388	2.7	124	211	87	8.3	181	n.d	n.d
G119	12/08/04	3.31	1.69	653	n.d	2.1	50	77	5.8	3.6	n.d	106	12	31	943	30	16	<LD	n.d	3.6	69	399	2.7	123	202	90	5.3	181	n.d	n.d
G127	19/10/04	2.92	4.05	784	n.d	n.d	143	130	36	236	4.5	155	18	73	2708	42	42	73	22	6.9	191	1073	43	354	409	135	84	484	n.d	n.d
G128	27/10/04	3.18	2.21	728	n.d	n.d	113	72	11	14	3.2	149	21	25	1480	17	26	<LD	32	5.8	108	639	8.0	n.d	n.d	n.d	n.d	161	n.d	n.d
G130	12/11/04	3.37	1.39	681	n.d	12	56	49	6.7	3.8	5.8	76	8.5	23	792	13	13	<LD	22	2.2	56	318	3.6	n.d	n.d	n.d	n.d	122	n.d	n.d
G131	19/11/04	3.42	1.48	678	n.d	2.2	67	59	7.5	4.0	9.1	86	10	24	953	14	14	22	18	3.0	60	357	4.7	111	162	63	27	121	n.d	12.1
G132	25/11/04	3.29	1.64	804	n.d	2.5	67	60	9.4	6.3	6.0	97	11	24	1117	15	17	21	22	3.7	75	389	10	126	198	69	35	143	n.d	n.d

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.3. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Odiel en Gibraleón (continuación)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Se	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L													
G133	03/12/04	3.18	2.00	734	n.d	5.0	101	76	12	11	6.3	126	15	25	1460	14	22	29	17	4.3	92	520	7.4	160	231	68	41	136	n.d	15.6
G134	10/12/04	3.09	2.02	731	n.d	5.8	94	79	11	18	22.0	129	16	25	1498	14	21	30	16	4.6	89	518	8.9	156	255	91	41	142	n.d	16.6
G135	22/12/04	3.36	1.81	768	n.d	3.2	69	63	8.0	11	9.9	100	13	25	1175	12	18	22	25	4.0	76	432	11	123	238	62	36	144	n.d	n.d
G136	29/12/04	3.23	1.60	716	n.d	2.0	54	67	6.6	6.0	3.1	90	11	25	1053	12	15	18	22	3.3	63	360	10	110	194	50	28	144	n.d	n.d
G137	07/01/05	3.40	1.74	716	n.d	1.7	47	45	14	105	4.1	51	5.6	28	1032	7.8	15	40	13	2.4	70	379	17	82	131	75	22	157	n.d	n.d
G138	14/01/05	3.29	1.80	716	n.d	2.7	n.d	65	8.4	9.3	3.2	112	13	26	1240	13	19	24	21	4.2	81	457	11	133	248	70	39	152	n.d	n.d
G139	20/01/05	3.43	1.85	712	n.d	2.6	n.d	64	8.6	9.2	3.3	114	13	25	1253	13	19	21	19	4.3	83	448	12	134	234	70	37	144	n.d	n.d
G140	27/01/05	3.33	1.90	713	n.d	2.9	57	67	8.3	9.5	3.4	116	14	27	1270	13	19	24	18	4.1	80	445	11	139	262	52	30	148	n.d	n.d
G141	04/02/05	3.12	1.92	712	n.d	2.3	77	66	6.9	9.0	3.1	119	15	26	1274	13	18	20	19	3.9	80	459	10	133	251	56	35	156	n.d	n.d
G142	09/02/05	3.23	1.84	723	n.d	2.6	70	65	7.9	8.1	2.9	113	14	26	1248	12	19	22	18	4.0	79	443	10	131	249	56	37	157	n.d	n.d
G143	16/02/05	3.18	1.93	706	n.d	1.9	72	72	8.3	8.2	3.3	112	13	27	1227	14	19	21	19	4.0	77	448	11	126	235	62	35	149	n.d	n.d
G144	23/02/05	3.32	1.90	705	n.d	1.8	75	69	8.5	7.9	3.1	125	15	27	1320	13	20	23	19	4.4	82	469	9.4	135	274	64	39	158	n.d	n.d
G145	02/03/05	3.25	1.73	711	n.d	2.9	66	62	7.5	5.8	2.7	105	13	25	1155	12	18	21	18	4.0	73	412	10	122	233	49	35	148	n.d	n.d
G146	09/03/05	n.d	2.06	703	n.d	2.1	77	69	8.7	8.4	3.2	130	16	27	1370	12	22	22	18	4.6	86	501	11	144	288	62	38	166	n.d	n.d
G-147	16/03/05	3.17	1.99	700	n.d	2.3	63	61	7.0	5.6	2.7	105	13	23	1143	11	17	17	15	3.7	64	396	11	123	228	63	29	138	n.d	n.d
G-148	23/03/05	3.16	2.02	701	n.d	2.2	77	81	8.1	3.9	3.3	116	15	27	1231	13	21	22	51	3.4	86	508	7.8	142	280	74	40	161	n.d	n.d
G-150	06/04/05	3.17	1.86	674	n.d	2.1	76	66	8.2	2.8	2.0	116	14	26	1141	12	17	16	9.1	4.5	73	455	4.5	142	249	54	29	134	n.d	n.d
G-151	14/04/05	3.27	1.56	653	n.d	2.0	51	57	6.0	1.7	2.2	79	10	24	846	12	15	5.1	9.8	3.0	53	336	3.0	98	173	50	20	119	n.d	n.d
G-152	22/04/05	3.40	1.54	693	n.d	3.3	48	63	5.3	1.2	2.3	83	9.6	25	829	14	14	8.1	8.6	2.7	51	302	3.3	97	171	50	21	116	n.d	n.d
G-154	03/05/05	3.39	1.53	677	n.d	4.0	47	57	5.4	1.5	2.4	83	9.9	27	846	16	14	9.0	8.2	2.8	50	311	4.0	102	180	48	17	115	n.d	n.d
G-155	12/05/05	3.40	1.56	662	n.d	4.6	51	65	5.6	1.1	2.7	89	7.8	27	877	19	15	17	17	3.5	53	341	3.7	102	185	68	26	148	n.d	n.d
G-156	18/05/05	3.34	1.55	647	n.d	4.4	51	66	5.5	1.3	2.4	89	7.7	28	878	21	14	19	19	3.5	54	328	<LD	103	177	67	25	151	n.d	n.d
G-157	31/05/05	3.33	1.62	660	n.d	3.5	52	68	5.8	1.6	2.6	96	8.2	28	927	23	15	16	18	3.6	58	348	3	108	192	75	28	156	n.d	n.d
G-158	11/06/05	3.26	1.65	666	n.d	5.9	49	70	5.5	1.9	2.7	97	7.9	29	921	23	13	<L.D	18	3.3	52	332	<LD	102	174	42	2.9	158	n.d	n.d
G-159	24/06/05	3.20	1.74	656	n.d	4.4	51	74	5.5	2.7	2.7	103	8.5	32	953	26	15	1.4	19	3.4	56	343	<LD	116	184	57	5.3	175	n.d	n.d
G-160	01/07/05	3.29	1.83	654	n.d	n.d	53	76	5.7	2.2	2.7	106	9.0	34	990	27	16	<L.D	24	3.7	56	358	<LD	121	192	51	4.2	180	n.d	n.d
G-161	08/07/05	3.23	1.88	674	n.d	22	53	80	5.6	2.8	3.1	110	8.5	34	1033	28	16	7.0	21	3.5	59	359	<LD	124	195	72	14	173	n.d	n.d
G-162	15/07/05	3.24	1.91	666	n.d	21	55	82	6.1	2.9	3.1	113	9.2	36	1075	30	16	4.0	22	3.8	62	384	<LD	130	211	71	6.4	195	n.d	n.d
G-163	29/07/05	3.20	1.99	677	n.d	21	56	82	6.4	3.4	3.5	111	14	38	1178	33	17	<L.D	22	3.6	70	429	<LD	135	234	87	<LD	199	n.d	n.d
G-165	28/10/05	3.46	1.18	718	n.d	n.d	28	52	3.4	0.94	2.7	55	6.5	30	579	26	8.3	<LD	16	2.0	32	196	<LD	78	114	23	<LD	128	n.d	n.d
G-166	04/11/05	3.05	2.12	734	n.d	n.d	68	95	7.5	8.8	3.0	114	18	35	1267	21	20	<LD	18	5.0	68	462	4.3	151	274	82	<LD	190	n.d	n.d
G-167	11/11/05	2.95	2.32	755	n.d	n.d	92	91	9.5	14	4.1	135	21	33	1426	21	25	3.2	21	6.1	89	534	6.0	170	310	110	<LD	218	n.d	n.d
G-169	24/11/05	3.44	1.07	611	n.d	n.d	29	36	3.3	2.1	2.7	48	6.6	22	510	9.4	11	<LD	16	2.2	31	186	3.0	46	102	25	<LD	104	n.d	n.d
G-170	02/12/05	3.20	1.46	663	n.d	n.d	40	48	4.3	6.5	2.6	66	9.5	26	702	12	16	<LD	15	2.7	45	281	6.5	73	146	33	<LD	117	n.d	n.d
G-171	09/12/05	3.06	1.90	696	n.d	n.d	61	64	7.4	16	2.7	94	15	27	1039	13	26	18	13	4.0	74	431	17	107	203	62	<LD	154	n.d	n.d
G-172	16/12/05	3.05	1.93	761	n.d	n.d	63	66	7.5	16	2.7	97	16	27	1093	15	29	29	13	4.0	75	451	19	109	221	51	<LD	159	n.d	n.d
G-173	28/12/05	3.32	1.02	653	n.d	n.d	29	47	4.1	2.9	<10	58	7.6	22	546	9.8	12	n.d	14	n.d.	38	220	4.7	<100	119	36	n.d.	116	4.8	11.0

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.3. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Odiel en Gibraleón (continuación)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Se	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L													
G-174	05/01/06	3.12	1.31	695	n.d	n.d	40	56	5.4	6.8	n.d	73	11	25	738	11	19	<13	19	n.d.	53	314	14	<102	154	47	n.d.	128	8.1	12
G-175	12/01/06	3.21	1.11	709	n.d	n.d	31	49	4.0	1.9	n.d	61	7.8	24	603	10	13	n.d	15	n.d.	41	237	6.7	85	122	<26	n.d.	123	4.1	9.4
G-176	19/01/06	3.51	0.98	718	n.d	n.d	23	41	3.3	2.5	<2,27	49	6.4	23	462	8.3	11	n.d.	13	n.d.	32	193	<4,68	n.d	101	<15	n.d.	104	4.4	n.d
G-177	26/01/06	3.18	1.25	734	n.d	n.d	34	49	4.6	3.7	<5	63	8.8	24	624	10	15	n.d	15	n.d.	42	252	<10,03	<91	130	44	n.d.	117	12.0	<11
G-178	03/02/06	4.50	0.49	464	n.d	n.d	7.2	22	1.3	1.4	n.d	21	2.3	16	198	6.6	3.8	n.d	13	n.d.	10	66	n.d.	<46	35	n.d	n.d.	65	3.5	n.d
G-179	10/02/06	4.24	0.67	612	n.d	n.d	13	32	2.1	n.d.	n.d	31	3.4	18	300	7.4	6.1	n.d	13	n.d.	18	100	n.d	n.d	53	16	n.d.	81	3.2	<12
G-180	16/02/06	3.71	0.82	625	n.d	n.d	20	34	2.8	n.d	<4,1	40	4.6	20	372	8.1	6.9	n.d	15	n.d.	24	136	n.d	n.d	76	n.d	n.d.	89	4.1	n.d
G-181	23/02/06	3.74	0.80	621	n.d	n.d	17	35	2.6	n.d	n.d	39	4.5	21	366	7.4	7.5	n.d.	11	n.d.	22	138	n.d	n.d	73	<15	n.d.	90	4.0	<15
G-182	03/03/06	3.48	0.97	722	n.d	n.d	25	37	3.7	1.2	n.d	49	5.8	19	450	7.1	9.8	n.d	12	n.d.	33	183	<4,6	<78	92	36	n.d.	95	4.3	<10
G-183	17/03/06	4.31	0.63	649	n.d	n.d	8	32	1.6	n.d.	n.d	25	2.7	18	231	7.3	4.4	n.d	17	n.d.	13	78	n.d	<19	39	12	n.d.	84	4.1	11
G-184	24/03/06	4.90	0.40	692	n.d	n.d	4	21	1.0	0.34	n.d	16	1.5	13	150	6.7	2.5	n.d	16	n.d.	6.8	45	n.d.	n.d	24	n.d	n.d.	56	3.3	12
G-185	29/03/06	4.25	0.59	760	n.d	n.d	11	25	1.7	n.d.	n.d	23	2.4	15	225	7.6	4.1	n.d.	29	n.d.	14	76	n.d	29	36	<11	n.d.	66	3.8	9.4
G187	12/04/06	3.66	0.94	704	n.d	n.d	24	36	3.8	<0,38	<1,7	42	4.8	17	420	9.8	8.0	n.d	22	n.d.	28	169	n.d	<50	80	<28	n.d.	91	4.4	<10
G188	21/04/06	3.48	1.02	685	n.d	n.d	24	39	3.7	1.2	<1,8	46	5.1	18	450	9.8	8.6	n.d	22	n.d.	31	173	<3,99	60	89	82	n.d.	99	3.6	<11
G189	28/04/06	3.41	0.97	632	n.d	n.d	23	36	3.5	0.66	n.d	43	5.0	19	432	9.7	8.1	n.d	41	n.d.	28	166	<4,0	<86	84	n.d	n.d	92	4.3	<10
G190	05/05/06	3.23	1.21	714	n.d	n.d	29	40	4.3	2.5	n.d	53	6.0	20	540	12	11	n.d	39	n.d.	36	233	<3,1	<74	128	<29	n.d.	99	4.5	20
G191	18/05/06	3.14	1.31	723	95	n.d	28	44	4.0	2.5	2.0	53	7.0	22	579	14	11	<6,7	26	8.5	38	239	3.5	73	125	73	n.d	113	n.d	<2,8
G192	26/05/06	3.35	1.23	705	n.d	n.d	29	46	4.2	1.5	n.d	56	6.7	23	537	18	11	n.d	39	n.d.	36	223	<2,8	<161	117	61	n.d	115	4.5	<11
G193	02/06/06	3.42	1.25	685	n.d	n.d	29	48	4.3	1.4	n.d	54	6.9	25	558	19	11	n.d.	39	n.d.	36	224	<1,4	<101	115	68	n.d	123	4.6	<8,7
G194	08/06/06	3.53	1.28	615	n.d	n.d	29	48	4.2	1.7	n.d	57	7.0	26	558	20	11	n.d	42	n.d.	37	224	3.9	n.d	126	74	n.d.	127	4.5	12
G195	15/06/06	3.51	1.14	675	n.d	14	25	47	3.5	1.6	3.3	50	6.1	24	492	20	9.7	n.d	46	n.d.	33	198	2.5	149	109	64	n.d.	125	3.7	<1
G196	21/06/06	3.31	1.38	685	n.d	11	39	47	5.7	2.0	n.d	63	7.7	19	636	11	12	n.d	63	n.d.	48	262	<1,8	<93	125	65	n.d.	111	3.7	1.0
G197	29/06/06	3.40	0.82	722	n.d	n.d	24	46	3.4	3.7	n.d	54	6.2	23	498	14	9.8	10	54	n.d.	34	220	n.d	<99	108	61	n.d.	113	4.3	11
G199	14/07/06	3.29	0.92	677	n.d	n.d	30	53	3.9	3.3	3.9	63	8.4	27	639	21	12	24	37	8.9	43	288	3.1	86	151	86	n.d.	140	n.d.	<3,3
G200	25/07/06	3.36	0.93	679	n.d	n.d	30	53	3.9	3.2	3.7	62	8.2	28	645	21	12	26	111	8.9	42	280	3.2	87	147	92	n.d.	143	n.d.	3.7
G201	08/08/06	3.17	1.37	691	54	n.d	35	67	4.3	4.5	3.9	75	10	33	780	28	14	31	36	9.5	50	331	3.3	113	179	148	n.d.	175	n.d.	4.7
G202	14/08/06	3.13	1.72	674	44	n.d	36	69	4.3	4.1	4.5	78	11	34	777	28	15	<25	38	10	51	350	<2,8	113	185	145	n.d.	182	n.d.	4.2
G203	18/08/06	3.28	1.50	705	51	n.d	30	63	3.6	3.7	5.4	66	8.9	31	681	24	12	<22	43	9.0	43	287	<2,9	101	156	110	n.d.	167	n.d.	3.4
G204	25/08/06	3.33	1.44	637	53	n.d	27	64	3.2	3.4	6.3	64	8.7	30	648	23	12	24	48	8.9	39	279	2.1	94	149	112	n.d.	170	n.d.	<4
G205	01/09/06	3.29	1.50	690	44	n.d	28	65	3.3	3.7	6.1	65	8.8	32	663	23	12	<26	48	9.0	41	283	<2,1	95	150	83	<10	173	n.d.	3.8
G206	07/09/06	3.31	1.42	603	58	n.d	29	68	3.4	5.5	6.7	66	9.1	33	690	24	12	22	48	9.2	41	290	n.d.	96	154	90	n.d.	180	n.d.	4.1
G207	15/09/06	3.24	1.60	656	65	1.9	30	72	3.4	4.8	<6,35	72	9.5	41	717	25	13	33	46	9.1	42	304	2.2	104	159	98	n.d.	193	n.d.	<3,8
G208	22/09/06	3.22	1.60	657	83	5.5	30	69	3.5	6.3	5.9	70	9.4	39	723	26	13	<21	43	9.2	44	311	2.9	107	161	105	n.d.	190	2.0	3.8
G209	29/09/06	3.27	1.56	706	70	3.4	28	68	3.1	3.1	6.0	68	9.2	37	678	25	12	19	43	9.1	41	285	<1,9	98	155	103	n.d.	189	n.d.	<3,6
G210	06/10/06	3.23	1.52	647	72	2.8	28	71	3.0	3.1	6.6	68	9.3	38	699	26	12	<11	60	9.0	41	295	1.8	101	157	108	n.d.	191	n.d.	n.d.
G211	16/10/06	3.25	1.51	683	83	4.9	30	73	3.3	2.9	6.5	72	9.7	39	714	27	12	23	59	9.2	43	306	<2,9	105	167	100	n.d.	205	n.d.	<3,9
G212	19/10/06	2.73	4.36	753	89	17	164	139	22	200	5.2	287	33	54	3180	31	83	292	28	19	253	1911	52	322	1020	119	n.d.	271	3.7	5.8

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A1.3. Datos fisicoquímicos y analíticos del río Odiel en Gibraleón (continuación)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	O2	Turbidez	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Se	Sr	Ti	V
			mS/cm	mV	% sat	NFU	mg/L											µg/L													
G213	26/10/06	4.56	0.25	565	92	194	2.2	15	0.59	2.4	<1,8	11	1.0	9.4	111	6.5	1.9	n.d.	42	6.7	3.8	31	1.4	8.8	19	8.1	n.d.	49	n.d.	4.4
G214	06/11/06	4.28	0.49	623	82	15	6.5	18	1.2	1.0	<1,5	17	1.6	12	174	8.4	2.8	<16	31	7.0	7.2	59	n.d.	22	28	n.d.	n.d.	60	n.d.	<4,6
G215	17/11/06	4.72	0.30	511	84	84	1.4	14	0.50	1.6	<1,8	11	1.1	10	105	5.6	1.5	n.d.	39	6.7	2.6	37	n.d.	n.d.	21	n.d.	n.d.	50	n.d.	<4,2
G216	23/11/06	3.59	0.71	649	54	8.6	16	25	2.4	2.0	2.0	28	3.0	12	306	8.8	5.2	<21	29	7.5	17	115	<1,9	32	53	14	n.d.	68	n.d.	<4,3
G217	30/11/06	3.99	0.51	563	n.d	15	10	19	1.6	3.2	<1,4	20	1.9	11	210	8.0	3.5	<23	25	7.1	10	73	n.d.	25	36	<21	<17	61	n.d.	3.7
G218	13/12/06	4.18	0.44	549	n.d	9.0	8.8	19	1.4	2.0	<1,1	20	1.9	11	198	7.7	3.4	<14	22	7.2	10	70	n.d.	24	36	<19	n.d.	57	n.d.	4.3
G219	22/12/06	3.19	0.76	624	94	5.8	22	28	2.9	4.6	1.6	36	3.9	13	375	8.9	6.7	<21	24	7.8	21	142	<2,7	46	75	n.d.	n.d.	74	2.0	<4,1
G220	29/12/06	3.05	0.88	651	82	6.4	27	30	3.5	5.9	<1,4	44	4.8	14	465	9.0	8.4	12	25	8.1	28	178	3.8	59	91	<31	n.d.	80	n.d.	<3,9
G221	10/01/07	3.12	1.07	664	86	3.9	35	37	4.3	5.9	<1,3	56	6.4	15	594	9.2	11	<16	26	8.6	36	229	5.2	69	121	<27	n.d.	91	n.d.	3.5
G223	25/01/07	3.22	1.15	666	89	5.8	38	41	4.6	7.1	<1,4	61	7.2	16	642	8.7	12	<11	27	8.9	40	250	<4,5	74	135	<25	n.d.	99	n.d.	3.4
G224	01/02/07	3.76	0.84	590	n.d	8.0	21	39	2.8	7.5	1.8	42	4.6	18	450	7.5	8.6	n.d.	23	8.0	24	157	2.6	48	82	45	n.d.	89	n.d.	n.d.
G225	08/02/07	4.92	0.39	493	n.d	110	2.2	19	0.71	2.7	n.d.	16	1.3	14	150	5.9	2.4	<13	21	6.8	6	49	n.d.	11	26	n.d.	n.d.	57	n.d.	n.d.
G226	15/02/07	4.68	0.54	525	n.d	11.1	8.2	31	1.6	0.78	1.4	23	2.1	15	240	7.5	3.6	n.d.	25	7.1	12	86	n.d.	25	44	n.d.	n.d.	67	n.d.	<3,2
G227	27/02/07	4.65	0.49	539	81	8.3	5.8	26	1.2	1.0	<1,3	20	1.8	14	207	7.1	3.1	<22	24	7.1	10	65	n.d.	n.d.	33	7.2	n.d.	62	n.d.	n.d.

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A2.1. Concentración disuelta. Avenida Octubre de 2004 en el río Tinto (Gadea)

Muestra	Fecha	CE	pH	Eh	Q	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO_4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Se	Sr
		mS/cm		mV	m^3/s	mg/L											µg/L										
VL119	02/10/2004 19:00	3,67	2,31	783	0.004	89	74	22	99	2,5	97	10	64	1628	24	25	7,0	n.d	4,4	130	680	18	276	226	80	n.d	483
VLAS1	18/10/2004 19:00	8,07	2,27	839	0,16	483	179	139	1134	1,0	447	55	59	9474	69	144	512	13	19	677	4036	163	792	1207	286	239	413
VLAS11	19/10/2004 15:00	8,05	2,27	833	0,16	482	178	143	1180	0,62	449	54	59	8739	66	139	660	13	19	728	3984	162	765	1234	313	235	430
VLAS17	20/10/2004 3:00	8,05	2,26	833	0,87	482	184	148	1287	1,0	463	55	60	8878	59	145	783	18	18	740	4042	143	763	1259	372	228	419
VLAS21	20/10/2004 11:00	8,08	2,26	840	0,87	483	184	142	1385	1,1	458	56	59	9411	58	142	879	32	23	687	4142	181	803	1279	402	222	430
VLAS22	20/10/2004 13:00	7,91	2,25	803	0,87	418	151	128	1165	0,77	403	48	49	8091	48	123	788	18	16	655	3645	136	630	1079	365	197	332
VLAS23	20/10/2004 15:00	7,58	2,28	792	0,96	425	168	129	1174	1,3	409	50	50	7970	48	128	796	27	17	595	3718	122	650	1083	373	186	340
VLAS24	20/10/2004 17:00	6,67	2,33	776	6,4	343	165	102	969	3,0	343	47	39	6437	39	107	708	40	17	507	3091	113	568	926	318	167	317
VLAS25	20/10/2004 19:00	6,22	2,35	754	4,9	297	147	85	797	7,8	283	40	32	5492	31	86	580	39	14	453	2541	94	454	766	302	149	331
VLAS26	20/10/2004 21:00	5,79	2,38	739	3,8	294	149	90	830	3,3	300	43	37	5702	34	93	636	45	14	443	2647	100	448	806	291	146	334
VLAS27	20/10/2004 23:00	5,57	2,41	737	2,7	268	134	81	804	3,2	275	39	37	5241	31	82	640	41	14	417	2447	94	423	757	304	140	301
VLAS28	21/10/2004 1:00	5,41	2,42	735	2,4	263	124	76	748	3,2	255	35	37	4911	27	74	651	44	10	372	2146	76	391	718	319	130	268
VLAS37	21/10/2004 18:00	0,63	3,56	620	18	12	30	1,6	13	6,8	16	7,3	6,9	247	3,9	2,7	5,7	104	1,3	12	127	2,2	26	36	478	5,4	110
VLAS38	21/10/2004 21:00	0,69	3,43	625	12	15	34	1,8	10	4,1	20	12	7,5	334	5,3	4,4	22	72	1,6	15	164	2,3	29	59	755	4,4	122
VLAS49	22/10/2004 19:00	1,14	2,95	664	4,1	26	24	5,3	43	8,5	24	5,3	9,4	449	5,3	5,5	20	62	1,4	25	191	6,5	43	55	651	12	84
VLAS52	26/10/2004 20:00	1,95	2,77	704	1,6	67	32	15	110	2,8	57	7,8	16	1035	8,8	14	36	29	2,3	68	471	15	101	108	518	29	114
VLAS57	27/10/2004 11:00	2,13	2,75	716	1,8	78	37	20	133	2,5	67	10	16	1272	10	17	40	24	3,4	80	602	15	123	131	633	28	128
VLAS58	27/10/2004 14:00	2,08	2,78	709	2,6	82	34	20	135	1,7	63	9,5	13	1265	8,6	17	52	24	3,0	82	559	14	115	129	190	29	88
VLAS59	27/10/2004 17:00	0,68	3,18	626	33	14	14	2,8	14	1,9	15	3,5	7,1	244	5,1	2,8	6,5	58	1,0	13	101	2,5	22	36	910	2,0	52
VLAS60	27/10/2004 20:00	0,51	3,36	608	87	7,0	13	1,7	14	2,0	10	2,1	6,2	158	4,0	1,7	7,8	86	<L.D	8,9	62	1,2	13	23	1637	<L.D	45
VLAS62	28/10/2004 2:00	0,75	3,18	636	53	15	13	3,3	24	1,9	15	2,1	7,4	268	5,0	3,4	8,2	48	<L.D	14	100	2,0	26	27	619	3,1	39
VLAS63	28/10/2004 5:00	0,99	3,01	657	30	23	15	5,1	35	1,9	21	2,6	7,9	364	5,5	5,4	9,2	39	<L.D	21	154	3,0	37	33	545	4,0	47
VLAS65	28/10/2004 11:00	1,11	2,94	685	18	29	16	6,4	44	1,9	26	2,8	7,9	443	5,9	6,6	12	32	1,0	27	193	3,2	41	40	405	6,9	47
VLAS76	29/10/2004 18:30	1,28	2,88	699	12	38	19	9,1	20	1,3	30	3,7	10	597	6,9	7,4	12	24	1,7	32	226	7,3	74	68	598	13	61
VLAS82	31/10/2004 19:00	1,68	2,89	735	3,6	69	43	8,9	53	1,5	47	17	11	934	15	8,4	32	24	5,1	40	384	12	393	227	1040	33	138

CE: Conductividad eléctrica; **Q:** Caudal; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A2.2. Concentración disuelta. Avenida Mayo de 2005 en el río Tinto (Gadea)

Muestra	Fecha	pH	CE	Eh	Q	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO_4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Mo	Ni	P	Pb	Se	Sn	Sr
			mS/cm	mV	m^3/s	mg/L											µg/L													
VL155	12/05/2005 13:25	2,74	2,55	736	0,044	77	42	15	101	1,3	78	5,4	34	1305	13	23	17	19	3,1	82	490	12	152	6,2	157	73	188	4,6	14	156
v201	13/05/2005 19:15	2,56	3,02	746	0,646	110	47	21	166	1,0	104	7,3	33	1808	16	29	38	18	4,3	106	666	19	170	14	212	111	211	24,6	33	149
v203	14/05/2005 7:15	2,53	3,31	756	0,544	125	50	26	210	1,5	124	8,6	32	2183	17	40	61	16	5,2	138	805	28	192	22	250	171	238	47,7	41	164
v205	14/05/2005 19:15	2,51	3,83	765	0,499	176	59	37	289	1,1	172	11	35	2967	19	43	91	13	6,7	191	1159	34	240	30	340	247	234	63,5	43	179
v210	16/05/2005 1:15	2,52	4,11	790	0,333	203	64	43	317	1,5	194	13	36	3282	21	55	119	12	7,5	223	1319	36	275	34	371	299	218	69,7	45	198
VL156	18/05/2005 11:50	2,31	4,40	833	0,093	226	67	44	338	1,2	218	14	34	3502	20	n.d	124	23	7,3	247	1453	30	287	31	402	324	208	61,1	n.d	n.d

CE: Conductividad eléctrica; **Q:** Caudal; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A2.3. Concentración disuelta. Avenida Octubre de 2005 en el río Tinto (Gadea)

Muestra	Fecha	CE	pH	Eh		Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO_4	Si	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Se	Sr
		mS/cm	mV	m^3/s		mg/L											µg/L										
VL5OCT	05/10/2005 13:20	5,00	2,25	690	0,14	145	110	29	356	1,3	143	17	105	3059	32	35	106	12	6,0	181	1015	52	478	431	117	72	812
VL9OCT	09/10/2005 13:00	4,71	2,30	650	0,14	106	104	27	296	1,3	123	15	101	2786	33	31	68	18	6,1	155	884	42	441	389	103	46	828
VL11OCT	11/10/2005 18:10	4,53	2,36	615	0,21	124	99	24	284	1,1	116	14	94	2490	29	24	82	13	5,8	142	856	48	405	379	102	45	604
2VL5	12/10/2005 6:10	4,17	2,30	605	0,21	101	94	21	225	1,1	104	12	97	2263	29	26	47	14	4,7	129	737	37	397	330	94	55	710
2VL10	12/10/2005 16:10	3,87	2,36	600	0,30	97	87	19	200	1,2	93	11	89	2019	27	23	61	19	4,8	109	633	38	382	286	170	47	675
2VL11	12/10/2005 18:10	3,64	2,39	598	0,28	88	86	17	199	1,4	92	12	89	1964	26	20	82	27	3,8	107	618	35	381	280	179	45	637
2VL16	13/10/2005 4:10	6,71	2,30	595	0,50	345	172	73	1025	<L.D	293	41	61	6551	62	82	529	20	17	444	2391	159	592	1095	515	168	450
VL13OCT	13/10/2005 13:10	7,97	2,24	590	0,31	462	197	113	1280	0,39	451	57	69	8669	56	137	756	13	24	687	3674	138	697	1431	455	229	336
2VL17	13/10/2005 15:30	7,53	2,23	626	0,30	423	178	102	1078	6,6	395	51	66	7793	45	123	688	10	21	601	3324	119	669	1242	384	229	336
2VL18	13/10/2005 17:30	7,07	2,24	625	0,28	366	153	94	1031	0,69	382	48	58	7180	42	108	619	12	18	605	3170	115	551	1218	441	193	278
2VL19	13/10/2005 19:30	6,39	2,24	625	0,28	319	150	79	802	0,26	304	43	59	6295	40	92	353	12	15	494	2650	96	490	1037	376	165	378
2VL21	13/10/2005 23:30	6,01	2,30	565	0,27	271	103	67	690	1,1	254	32	46	5261	27	80	521	5,2	13	386	2093	74	385	753	192	128	222
2VL22	14/10/2005 1:30	5,77	2,33	566	0,25	316	126	80	892	2,2	321	40	58	6000	32	91	712	11	15	490	2680	93	468	933	315	176	257
2VL24	14/10/2005 5:30	5,42	2,37	557	0,24	272	109	66	836	2,4	271	35	50	5551	27	78	710	17	13	419	2238	82	385	818	306	149	217
2VL28	14/10/2005 20:30	4,90	2,35	560	0,26	228	90	52	738	1,8	203	28	45	4575	20	62	477	6,8	10	317	1698	80	304	631	162	114	219
2VL29	15/10/2005 0:30	4,51	2,38	550	0,27	194	78	45	754	3,3	180	25	43	4165	18	54	572	10	8,4	283	1509	72	271	571	201	82	176
2VL35	16/10/2005 0:30	4,33	2,34	540	0,25	155	66	33	489	2,1	133	19	37	3232	14	43	238	3,6	7,2	204	1115	56	231	443	87	51	178
2VL43	17/10/2005 8:30	4,09	2,39	530	0,20	153	67	36	547	3,5	144	20	42	3401	16	40	352	5,2	7,0	220	1225	61	243	462	160	77	186
2VL50	18/10/2005 13:20	3,81	2,46	587	0,22	150	67	34	543	4,0	130	19	42	3207	15	40	484	37	6,9	201	1116	55	219	423	243	79	192
2VL105	28/10/2005 17:00	3,63	2,39	588	0,25	130	64	28	633	1,9	103	14	28	2988	16	31	1885	12	6,0	161	885	71	208	396	453	70	150
2VL113	29/10/2005 17:00	3,94	2,38	665	0,27	135	68	32	680	1,3	118	16	30	3361	17	32	1747	8,8	5,7	179	1006	82	230	416	385	80	165
2VL121	30/10/2005 17:00	4,45	2,36	576	0,34	204	84	36	745	0,30	149	23	34	4273	23	40	1314	5,6	9,1	203	1252	96	381	553	252	67	224
2VL123	30/10/2005 23:00	4,89	2,35	553	0,38	272	91	38	869	0,44	160	34	32	4938	25	41	1217	8,0	14	221	1444	150	539	767	353	102	245
2VL124	31/10/2005 2:00	4,12	2,40	601	0,58	168	75	35	629	1,2	133	20	29	3460	19	38	931	19	7,8	209	1142	88	271	504	613	75	185
2VL125	31/10/2005 5:00	3,49	2,44	579	0,57	123	65	28	442	1,4	104	14	29	2716	15	31	600	21	6,1	162	873	63	210	387	721	48	153
2VL126	31/10/2005 8:00	2,90	2,48	568	0,51	93	51	20	331	1,7	80	11	26	2005	13	22	264	21	4,6	109	634	45	144	282	535	35	113
2VL127	31/10/2005 11:00	2,75	2,50	563	0,49	85	46	18	298	1,6	72	9,3	24	1868	12	20	213	18	3,8	99	602	36	141	258	478	37	109
2VL129	31/10/2005 17:30	3,23	2,47	576	0,43	112	55	26	424	1,3	99	13	26	2502	15	27	418	16	5,2	139	794	51	178	326	499	51	107
2VL133	01/11/2005 6:00	2,84	2,54	555	0,37	98	48	23	338	1,9	87	11	29	2168	12	24	231	24	4,5	121	658	44	160	294	862	54	112
2VL142	02/11/2005 18:00	2,58	2,55	560	0,32	75	41	16	284	2,1	61	8,0	26	1640	10	17	176	18	2,3	88	474	33	116	211	667	n.d	100
2VL147	03/11/2005 14:00	2,37	2,56	560	0,29	62	39	14	223	2,1	52	6,8	26	1345	8,9	14	109	21	2,2	75	399	28	98	175	698	n.d	97
VL166	04/11/2005 15:00	2,13	2,64	565	0,30	55	36	13	198	2,3	48	6,2	25	1281	9,1	13	94	26	<LD	66	366	21	95	170	788	11	90

CE: Conductividad eléctrica; **Q:** Caudal; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A2.4. Concentración total. Avenida Abril de 2006 en río Tinto (Gadea)

Muestra	Fecha/Hora	pH	CE	Q	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	V
			mS/cm	m^3/s						mg/L											µg/L					
3VL3	24/04/06 14:00	4.38	0.34	7.50	63	19	8	851	3	12	1	12	631	19	2	4588	2201	7	75	64	41	43	4676	97	278	118
3VL4	24/04/06 15:00	3.42	0.51	7.50	37	n.d	4	761	3	15	2	13	697	17	3	3344	1510	10	96	55	n.d	50	4497	100	240	110
3VL6	24/04/06 17:00	3.35	0.58	7.50	41	18	6	1183	4	16	2	13	1014	17	3	3677	1522	14	122	93	73	55	3308	92	295	151
3VL11	24/04/06 22:00	3.27	0.64	6.42	14	23	3	47	2	15	1	13	238	4	3	229	531	13	83	6	48	36	539	70	41	6
3VL14	25/04/06 1:00	3.21	0.70	6.08	15	21	3	58	n.d	16	1	13	255	5	3	308	650	16	90	<L.D	49	38	555	60	41	<L.D
3VL16	25/04/06 3:00	3.14	0.76	5.14	23	22	4	203	2	17	2	13	399	11	4	1633	1419	16	105	26	68	57	2160	73	129	41
3VL20	25/04/06 7:00	3.07	0.87	5.14	27	22	4	197	2	21	3	14	444	9	4	1108	1283	16	129	22	110	75	1999	89	118	31
3VL24	25/04/06 11:00	3.39	0.81	4.37	89	23	8	1594	5	24	3	14	1010	33	4	6949	2957	18	157	152	165	113	6335	108	359	169
VL25A	25/04/06 17:00	3.59	0.51	3.58	9	18	2	4	n.d	15	1	15	188	3	2	n.d	242	11	63	<L.D	n.d	23	65	29	5	<L.D
3VL26	25/04/06 23:00	2.94	1.24	2.65	48	30	3	227	3	32	7	15	671	12	4	1113	816	16	202	<L.D	297	144	1236	120	85	31
3VL28	26/04/06 5:00	2.90	1.63	2.14	81	40	4	332	3	45	12	16	1043	18	6	1751	844	24	315	39	514	251	1556	168	117	48
3VL30	26/04/06 11:00	3.05	1.02	1.69	48	26	4	681	4	28	5	18	848	22	4	4226	1445	n.d	175	70	242	134	4239	132	239	119
3VL32	26/04/06 17:00	3.11	0.96	1.50	52	26	4	678	4	27	5	17	811	22	4	3790	1374	15	175	73	244	130	3614	126	193	107

CE: Conductividad eléctrica; **Q:** Caudal; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A2.4 Cont. Concentración disuelta. Avenida Abril de 2006 en río Tinto (Niebla)

Muestra	Fecha/Hora	pH	CE	Q	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	As	Ba	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	V
			mS/cm	m^3/s						mg/L											µg/L					
VL188	21/04/06 12:00	2.57	2.50	0.06	72	35	20	139	<L.D	73	6.3	23	3744	10	18	<L.D	27	87	530	16	120	160	97	100	6	<L.D
VL24A	24/04/06 10:35	3.98	0.42	6.42	4.4	18	1.3	<L.D	<L.D	10	0.73	9.9	387	2.3	1.3	<L.D	57	6.4	45	<L.D	n.d	13	27.5	58	<L.D	<L.D
3VL1	24/04/06 12:00	3.57	0.45	6.76	8.6	18	1.8	<L.D	1.1	10	0.77	11	477	3.3	1.5	<L.D	138	5.4	42	<L.D	17	17	<L.D	60	4.2	<L.D
3VL3	24/04/06 14:00	4.38	0.34	7.50	6.1	18	2.1	1.5	<L.D	10	0.76	10	396	4.0	1.7	<L.D	137	5.4	38	<L.D	20	18	<L.D	55	4.2	<L.D
3VL4	24/04/06 15:00	3.42	0.51	7.50	17	18	2.1	2.5	<L.D	13	1.2	11	666	4.6	2.2	<L.D	122	9.4	67	<L.D	24	25	18	60	3.7	<L.D
3VL5	24/04/06 16:00	4.06	0.46	7.50	17	19	2.6	<L.D	<L.D	13	1.1	n.d	630	4.7	2.4	<L.D	188	9.9	64	<L.D	28	26	<L.D	60	3.9	53
3VL6	24/04/06 17:00	3.35	0.58	7.50	16	19	2.3	3.2	<L.D	14	1.3	12	693	4.5	2.6	<L.D	164	10	77	<L.D	27	31	<L.D	63	4.6	11
3VL9	24/04/06 20:00	3.36	0.61	7.50	15	18	3.2	1.1	1.1	14	1.2	13	666	3.7	2.9	<L.D	122	15	80	<L.D	31	35	31	51	n.d.	<L.D
3VL11	24/04/06 22:00	3.27	0.64	7.50	12	18	3.0	2.1	<L.D	14	1.1	13	693	2.2	2.9	<L.D	107	16	77	<L.D	31	34	31	50	n.d.	<L.D
3VL14	25/04/06 1:00	3.21	0.70	6.42	13	19	3.4	3.3	1.4	16	1.3	13	711	3.4	3.2	<L.D	113	15	87	<L.D	44	35	42	58	4.2	<L.D
3VL16	25/04/06 3:00	3.14	0.76	6.08	15	20	3.4	6.7	1.3	17	1.5	13	783	3.8	3.4	<L.D	131	17	96	<L.D	54	44	25	60	4.4	<L.D
3VL20	25/04/06 7:00	3.07	0.87	5.14	22	25	3.5	14	1.3	20	2.7	12	990	4.5	3.8	<L.D	114	16	118	3.6	95	68	41	75	4.6	<L.D
3VL21	25/04/06 8:00	3.22	0.76	4.86	19	21	3.6	6.2	<L.D	17	1.7	13	837	4.1	3.3	<L.D	121	15	98	<L.D	64	46	70	66	4.4	<L.D
3VL24	25/04/06 11:00	3.39	0.81	4.37	35	22	4.6	1.4	1.3	19	2.3	14	1098	5.6	3.8	<L.D	207	16	111	<L.D	80	57	73	69	5.0	<L.D
VL25A	25/04/06 17:00	3.59	0.51	3.58	8.6	18	2.2	2.6	1.5	13	1.0	14	531	3.1	2.2	<L.D	101	10	64	<L.D	20	23	52	61	3.9	<L.D
3VL25	25/04/06 20:00	3.18	0.67	3.15	12	19	2.3	1.3	1.4	14	1.3	14	639	3.9	2.3	<L.D	130	11	69	<L.D	52	33	28	61	4.4	<L.D
3VL26	25/04/06 23:00	2.94	1.24	2.65	41	30	2.8	20	1.8	31	7.4	15	1584	7.3	4.2	<L.D	101	16	189	<L.D	280	137	18	105	4.5	<L.D
3VL27	26/04/06 2:00	2.98	1.37	2.47	51	32	3.1	30	6.7	36	9.3	15	1980	9.3	4.9	<L.D	108	18	234	5.6	364	185	29	121	4.2	<L.D
3VL28	26/04/06 5:00	2.90	1.63	2.14	70	40	3.9	35	1.5	45	12	15	2538	12	6.0	<L.D	116	23	310	8.6	486	245	35	150	<L.D	<L.D
3VL30	26/04/06 11:00	3.05	1.02	1.69	28	26	2.7	4.9	1.6	24	4.7	16	1170	6.5	3.2	<L.D	122	12	141	<L.D	186	106	<L.D	94	<L.D	<L.D
3VL32	26/04/06 17:00	3.11	0.96	1.50	30	26	2.9	2.6	<L.D	24	5.0	16	1206	6.6	3.3	<L.D	122	14	149	<L.D	174	104	33	93	4.4	<L.D
VL189	28/04/06 14:00	2.98	0.98	0.50	18	22	4.6	13	2.2	22	2.1	15	1035	5.1	4.5	<L.D	40	22	133	<L.D	27	50	72	71	4.4	29

CE: Conductividad eléctrica; **Q:** Caudal; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A2.5. Concentración total. Avenida Octubre de 2006 en el río Tinto (Gadea)

Muestra	Fecha	pH	Turbidez	Q	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	SO_4	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	V
			NFU	m^3/s	mg/L											µg/L											
4VL9-B	19/10/2006 3:00	2,43	38	0,65	195	100	50	660	1,0	182	n.d	46	28	n.d	54	n.d	44	12	n.d	n.d	n.d	965	n.d	n.d	281	26	8,0
4VL19-B	20/10/2006 21:37	2,31	286	0,45	176	84	46	748	1,6	165	18	34	27	4311	47	2176	84	11	240	1553	83	732	528	453	166	55	13
4VL27-B	22/10/2006 5:37	2,34	38	0,58	226	96	69	755	1,2	208	n.d	37	28	4888	n.d	1661	34	8,3	n.d	n.d	72	897	n.d	n.d	171	27	n.d
4VL35-B	23/10/2006 13:29	2,38	200	0,97	158	72	42	622	2,0	142	n.d	27	14	n.d	29	1152	149	11	n.d	n.d	64	596	n.d	569	133	34	15
4VL36-B	23/10/2006 14:56	2,20	336	1,02	163	79	44	720	2,0	145	16	32	20	3940	45	1970	94	11	225	1435	77	687	497	592	152	54	15
4VL37-B	23/10/2006 18:56	2,24	230	4,66	123	70	35	487	2,1	81	8,4	29	21	3090	38	1335	93	7,3	n.d	1115	38	531	n.d	668	137	38	32
4VL38-B	23/10/2006 22:56	2,24	890	5,82	105	50	28	506	2,6	98	11	27	15	2491	29	1901	242	7,8	136	876	49	384	282	1035	109	80	36
4VL39-B	24/10/2006 2:56	2,17	9825	3,61	119	56	32	1431	4,6	100	10	25	21	3248	33	14275	518	8,1	141	944	78	472	285	2171	139	447	286
4VL41-B	24/10/2006 10:56	2,28	1360	2,11	76	42	20	397	2,4	65	6,8	15	12	1900	22	1447	444	6,6	94	649	40	270	195	3225	101	66	24
4VL44-B	24/10/2006 22:56	2,37	613	1,23	57	35	13	249	2,4	49	5,2	13	11	1419	14	819	213	5,9	63	436	25	240	142	1820	92	47	18
4VL47-B	25/10/2006 10:56	2,38	1730	2,14	44	30	11	312	3,7	40	4,9	14	11	1119	12	2128	529	5,4	52	354	26	168	103	3198	85	104	44
4VL49-B	25/10/2006 18:56	2,38	3610	7,02	62	31	14	448	4,6	54	4,7	19	15	1421	15	3379	761	5,6	64	461	38	214	116	4017	95	147	62
4VL50-B	25/10/2006 22:56	2,34	n.d	6,05	146	45	35	1391	3,2	127	12	20	29	3294	25	16372	378	<L.D	144	907	63	513	152	2986	128	310	249
4VL51-B	26/10/2006 2:56	2,36	12875	5,17	127	47	32	1101	5,9	112	10	31	28	2973	28	12990	428	7,4	133	929	92	465	244	5632	126	294	213
4VL52-B	26/10/2006 6:56	2,47	2065	4,01	67	31	16	304	3,7	57	4,9	20	14	1428	16	2315	849	5,7	75	499	35	216	129	4974	89	107	35
4VL53-B	26/10/2006 10:56	2,54	1760	3,32	42	28	10	222	3,0	39	3,2	13	12	961	10	1833	922	5,3	47	304	26	140	84	3723	82	92	30
4VL54-B	26/10/2006 16:02	2,61	2211	1,55	46	26	11	277	3,6	42	4,6	14	13	989	11	2006	799	5,4	53	347	26	173	98	3439	88	103	38
4VL57-B	27/10/2006 4:02	2,64	2152	0,92	69	29	17	330	3,4	60	4,8	14	15	1406	17	2763	785	6,0	81	504	33	219	131	3779	85	123	43
4VL60-B	27/10/2006 16:02	2,62	1600	0,73	76	32	21	293	2,9	66	5,6	22	15	1474	19	2251	568	6,3	87	565	32	264	152	3146	85	105	36
4VL62-B	28/10/2006 0:02	2,62	1716	0,53	68	34	18	270	2,8	60	5,9	19	14	n.d	17	n.d	593	6,0	83	530	28	230	140	2778	80	93	31
4VL63-B	28/10/2006 4:02	2,64	848	0,5	156	75	19	235	2,1	98	20	18	31	2219	22	1026	283	13	96	829	52	1375	523	1730	237	73	22
4VL64-B	28/10/2006 8:02	2,63	1612	0,53	87	36	21	300	2,9	74	7,8	21	18	1619	20	1912	526	6,8	97	625	31	381	185	2139	102	101	32
4VL67-B	28/10/2006 20:02	2,66	1460	0,16	121	47	26	342	3,2	98	12	24	21	2021	23	2355	538	9,0	108	757	40	709	322	2299	142	97	34
4VL70-B	29/10/2006 8:02	2,66	324	0,18	183	69	29	305	1,9	130	24	22	28	2756	29	573	78	13	130	1078	52	1490	558	407	n.d	23	14
4VL72-B	29/10/2006 16:02	2,68	1596	0,11	126	48	31	419	3,0	104	12	21	18	2084	29	2691	427	6,9	131	919	35	617	300	1730	129	99	54
4VL73-B	29/10/2006 20:02	2,73	600	0,05	199	74	28	331	2,1	136	25	20	30	2868	30	1059	140	14	140	1110	47	1635	602	649	237	39	20
4VL77-B	30/10/2006 12:02	2,66	n.d	0,07	129	47	32	513	4,4	107	12	20	22	2027	29	3937	645	9,0	138	933	46	646	318	4544	140	167	71

CE: Conductividad eléctrica; **Q:** Caudal; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A2.5 Cont. Concentración disuelta. Avenida Octubre de 2006 en el río Tinto (Gadea)

Muestra	Fecha	pH	CE	Turbidez	Eh	Q	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO_4	Zn	Si	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sr	Ti	V
			mS/cn	NFU	mV	m^3/s	mg/L											µg/L											
Vl211	16/10/2006 17:21	2,33	4,2	5,69	813	0,09	138	101	33	538	2,3	112	14	45	3427	33	27	1224	31	12	154	1032	65	283	371	194	272	24	6,0
4VL1	17/10/2006 17:30	2,45	5,02	n.d	833	0,09	196	104	53	697	0,92	185	21	48	4248	40	33	1719	31	9,7	183	1253	74	943	n.d	143	274	29	n.d
4VL9	19/10/2006 3:00	2,43	5,08	37,8	762	0,65	193	100	44	628	1,0	147	19	45	4700	53	n.d	1107	31	5,9	258	1698	n.d	922	519	198	280	13	3,2
VL212	19/10/2006 17:02	2,46	5,17	18,1	733	0,56	218	100	57	734	<LD	183	23	43	4696	58	31	1525	25	16	273	1741	77	417	568	234	229	28	10
4VL19	20/10/2006 21:37	2,31	4,84	286	749	0,45	177	79	38	717	1,1	157	18	32	3902	47	26	1441	21	2,7	231	1555	82	637	528	255	124	<LD	n.d
4VL27	22/10/2006 5:37	2,34	5,03	38,4	769	0,58	225	95	63	746	1,1	205	23	35	4578	63	27	1556	23	13	300	1979	71	889	577	205	169	26	<LD
4VL35	23/10/2006 13:29	2,38	4,19	200	728	0,97	156	71	42	610	1,7	142	17	25	3406	19	14	1537	28	11	217	1492	61	597	463	178	132	28	9,9
4VL36	23/10/2006 14:56	2,2	4,26	336	730	1,02	163	78	44	662	1,6	143	17	31	3695	11	9,0	1288	18	11	224	n.d	73	644	475	90	148	24	<LD
4VL37	23/10/2006 18:56	2,24	3,65	230	707	4,66	88	66	35	339	1,7	n.d	n.d	27	2917	36	17	1021	20	9,5	149	1116	n.d	500	n.d	424	130	20	29
4VL38	23/10/2006 22:56	2,24	3,25	890	690	5,82	104	50	27	364	1,5	91	10	26	2169	28	15	401	20	7,5	133	875	45	365	280	306	105	8,9	3,5
4VL39	24/10/2006 2:56	2,17	3,57	9825	705	3,61	116	58	31	397	0,87	93	n.d	25	2345	32	6,4	678	21	7,1	123	943	44	n.d	183	n.d	121	9,7	5,5
4VL41	24/10/2006 10:56	2,28	2,83	1360	661	2,11	76	42	20	252	0,89	n.d	n.d	15	1682	21	n.d	350	27	6,5	46	643	21	260	192	814	95	<LD	4,0
4VL44	24/10/2006 22:56	2,37	2,3	613	625	1,23	56	34	13	188	1,8	48	4,7	13	1412	14	11	124	32	5,7	63	431	21	226	141	1000	88	6,0	<LD
4VL47	25/10/2006 10:56	2,38	2,14	1730	630	2,14	44	30	11	138	2,0	40	4,0	14	1047	12	9,7	77	36	5,2	53	350	19	151	102	921	77	4,2	2,3
4VL49	25/10/2006 18:56	2,38	2,36	3610	629	7,02	55	32	14	149	2,1	48	4,5	18	1156	15	11	79	36	<L.D	63	444	n.d	189	108	484	82	n.d	<LD
4VL50	25/10/2006 22:56	2,34	3,43	n.d	655	6,05	135	45	35	322	1,2	119	11	19	2135	23	13	441	34	7,6	145	n.d	n.d	422	n.d	230	104	11	11
4VL51	26/10/2006 2:56	2,36	3,35	12875	656	5,17	106	46	30	295	1,3	106	9,7	31	2031	20	12	346	27	4,8	99	604	33	396	145	339	105	n.d	<LD
4VL52	26/10/2006 6:56	2,47	2,4	2065	634	4,01	62	30	16	172	2,1	57	5,0	18	1122	16	9,6	n.d	41	5,5	75	499	19	193	127	1234	76	6,7	<LD
4VL53	26/10/2006 10:56	2,54	1,87	1760	615	3,32	36	28	10	95	1,9	31	3,1	13	697	10	8,4	35	47	<L.D	48	303	n.d	122	80,2	997	72	2,8	<LD
VL213	26/10/2006 12:18	2,65	1,77	86	610	1,69	36	22	9,2	94	2,1	33	3,0	13	658	8,9	7,2	39	36	7,7	36	261	10	69	64	813	62	4,3	<LD
4VL54	26/10/2006 16:02	2,61	2,03	2211	639	1,55	45	26	11	76	1,5	43	3,8	13	932	11	9,7	28	31	5,1	53	341	13	152	96	289	71	1,5	n.d
4VL57	27/10/2006 4:02	2,64	2,25	2152	649	0,92	65	30	17	127	1,7	57	4,9	14	1048	17	11	76	28	5,0	80	504	<LD	198	131	499	76	3,2	<LD
4VL60	27/10/2006 16:02	2,62	2,37	1600	653	0,73	63	32	18	129	1,8	48	3,8	21	1202	18	12	n.d	30	5,1	60	458	12	244	94	788	80	3,6	n.d
4VL62	28/10/2006 0:02	2,62	2,26	1716	644	0,53	67	29	17	132	1,5	60	5,1	18	1045	17	11	82	29	5,7	84	527	17	208	138	519	73	3,7	n.d
4VL63	28/10/2006 4:02	2,64	2,85	848	659	0,5	142	75	19	163	1,5	87	19	17	1918	21	29	108	26	8,9	94	828	45	1303	522	749	231	6,4	n.d
4VL64	28/10/2006 8:02	2,63	2,56	1612	648	0,53	85	35	20	147	1,6	73	7,0	20	1332	19	14	112	27	7,2	95	620	19	360	185	534	95	n.d	<LD
4VL67	28/10/2006 20:02	2,66	2,85	1460	664	0,16	118	46	24	184	1,7	90	12	23	1731	22	18	155	26	8,3	107	752	30	684	320	185	142	n.d	n.d
4VL70	29/10/2006 8:02	2,66	3,21	324	675	0,18	182	67	27	271	1,7	129	23	21	2421	28	28	n.d	27	14	129	1070	46	1473	558	208	223	5,4	n.d
4VL72	29/10/2006 16:02	2,68	2,91	1596	664	0,11	125	48	29	244	2,0	103	12	20	2001	28	17	215	26	7,9	133	916	26	609	298	220	128	5,4	n.d
4VL73	29/10/2006 20:02	2,73	3,32	600	679	0,05	198	72	28	275	1,7	133	24	19	2548	29	29	186	24	15	139	1104	45	1512	602	218	232	7,1	5,1
4VL77	30/10/2006 12:02	2,66	2,87	n.d	684	0,07	128	47	29	239	1,8	106	12	19	1920	28	18	240	25	8,9	137	933	28	627	319	215	126	7,3	3,4

CE: Conductividad eléctrica; **Q:** Caudal; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A2.6. Concentración Disuelta. Avenida Octubre-Noviembre de 2005 en el río Odiel (Sotiel)

Muestra	Fecha/Hora	pH	CE	Eh	Q	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Zn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Li	Mo	Ni	Pb	Se	Si	Sn	Sr	V
			mS/cm	mV	m^3/s	mg/L										µg/L														
SOT37	27/10/05 14:00	2.90	3.53	576	0.267	193	152	23	37	3.5	254	43	39	2872	48	56	38	14	208	1102	17	346	16	652	183	<LD	26	<LD	372	<LD
SOT50	28/10/05 18:00	2.87	3.38	555	0.310	126	115	15	42	3.5	162	28	25	1998	39	36	30	8.7	127	707	10	218	<LD	408	432	<LD	17	<LD	225	<LD
SOT52	29/10/05 0:00	2.85	3.75	590	0.357	181	140	23	47	3.4	234	39	31	2830	49	37	35	12	182	1039	6.8	302	20	589	204	<LD	23	<LD	312	<LD
SOR59	29/10/05 20:00	2.80	4.15	611	0.357	215	144	27	82	3.3	277	45	34	3278	56	246	37	15	219	1228	12	338	22	685	356	<LD	24	<LD	318	<LD
SOT63	30/10/05 8:00	2.75	4.67	617	0.357	241	150	28	99	3.1	291	49	35	3619	51	344	33	16	235	1261	20	377	14	709	405	<LD	25	<LD	359	<LD
SOT64	30/10/05 10:00	2.78	4.87	617	0.357	271	160	32	106	3.1	344	57	36	4186	64	402	36	19	272	1524	21	440	25	826	451	<LD	27	<LD	345	<LD
SOT65	30/10/05 14:00	2.78	4.88	610	3.487	280	165	33	102	3.1	361	57	35	4062	70	360	41	20	291	1609	19	467	29	854	370	<LD	26	<LD	384	<LD
SOT67	30/10/05 20:00	2.77	4.60	604	3.122	259	154	30	111	2.9	318	54	32	3915	68	448	33	17	273	1447	24	422	23	837	351	41	23	<LD	348	<LD
SOT74	31/10/05 16:00	2.73	4.46	555	3.122	247	155	30	128	2.6	305	60	28	3926	93	2314	49	17	305	1626	73	397	23	813	300	47	21	<LD	323	<LD
SOT80	01/11/05 14:00	2.72	4.30	557	1.778	242	133	27	113	2.4	308	53	26	3650	75	816	30	16	274	1431	56	401	25	739	199	38	19	<LD	284	<LD
SOT89	03/11/05 2:00	2.77	3.89	554	1.036	216	118	25	87	2.2	257	45	27	3067	66	585	26	14	235	1260	37	330	12	599	161	<LD	17	<LD	272	<LD
SOT89	04/11/05 16:00	2.76	3.73	552	0.867	215	111	27	89	2.5	263	44	28	3230	62	750	21	14	257	1296	49	342	20	648	207	<LD	18	<LD	270	<LD

CE: Conductividad eléctrica; **Q:** Caudal; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

Tabla A2.7 Cont. Concentración disuelta. Avenida Enero de 2006 en el río Odiel (Sotiel)

Muestra	Fecha/Hora	pH	CE	Eh	Altura	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	SO4	Si	Zn	Ba	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sr	Ti
			µS/cm	mV	m	mg/L											µg/L								
2SOT2	27/01/06 6:57	3.02	1552	751	0.110	50	57	7.3	8.2	<LD	86	13	21	858	8.8	18	20	68	377	10	100	184	19	125	7.4
2SOT3	27/01/06 12:57	3.01	1508	762	0.153	46	53	6.5	7.5	1.3	84	12	19	807	8.4	17	17	61	350	11	88	163	29	119	6.4
2SOT4	27/01/06 18:57	2.87	1566	780	0.326	44	53	6.7	18	<LD	78	11	18	834	7.9	23	18	62	334	12	89	160	53	114	5.3
2SOT5	28/01/06 0:57	2.97	1363	772	0.567	35	45	5.7	9.8	<LD	64	9	16	666	7.4	18	20	49	254	9.2	76	136	85	96	4.9
2SOT6	28/01/06 6:57	3.74	948	706	0.826	27	41	4.3	n.d.	2.0	50	6.8	18	483	6.9	13	21	37	192	1.32	47	96	109	85	4.1
2SOT7	28/01/06 12:57	3.34	1104	734	0.702	35	41	4.8	1.4	2.2	59	8.2	16	591	7.5	12	23	43	237	5.8	74	132	54	96	4.7
2SOT8	28/01/06 18:57	3.31	1176	700	0.617	39	40	5.2	2.8	1.9	63	9.2	15	645	7.4	13	17	50	262	7.7	70	148	<40,26	93	4
2SOT9	29/01/06 0:57	3.18	1367	703	0.608	48	45	6.4	4.7	1.3	75	11	16	726	7.6	16	19	59	314	10	93	170	42	101	5.1
2SOT10	29/01/06 6:57	3.04	1670	709	0.570	65	49	8.6	9.6	n.d.	97	14	15	936	8.9	20	18	80	405	14	122	226	44	112	7.9
2SOT11	29/01/06 12:57	3.00	1778	702	0.539	72	48	10	14	n.d.	106	15	16	1083	9.5	22	19	91	460	14	128	239	57	115	9.6
2SOT12	29/01/06 18:57	3.08	1523	693	0.510	56	43	8.3	10	<LD	83	12	15	870	8.6	18	18	71	380	12	95	182	39	101	7.9
2SOT13	30/01/06 0:57	3.12	1125	672	0.715	32	34	5	9.1	<LD	51	7.5	12	540	6.9	13	20	42	224	8.9	56	110	93	77	4.8
2SOT14	30/01/06 6:57	3.24	834	720	0.970	21	29	3.9	0.17	n.d.	35	5.3	12	372	6.5	9.7	21	29	154	2	38	74	107	63	4.3
2SOT15	30/01/06 12:57	3.67	586	689	0.832	13	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	25	3.3	n.d.	264	5.8	6.1	n.d.	16	91	n.d.	n.d.	51	67	n.d.	3.4
2SOT16	30/01/06 19:30	4.11	489	585	0.721	8.3	24	1.6	1.9	<LD	23	3	12	207	5.1	5.7	20	14	79	n.d.	<24,65	35	n.d.	54	4
2SOT19	31/01/06 8:00	3.37	617	692	0.622	12	24	2.1	n.d.	<LD	25	3.4	13	240	5.8	6.3	16	18	89	3.8	18	43	46	58	4.6
2SOT22	31/01/06 20:00	3.20	816	723	0.558	21	29	3.2	0.62	<LD	37	5.1	14	360	6.7	8.7	15	27	142	5.6	36	68	46	67	4.5
2SOT24	01/02/06 4:00	3.11	936	729	0.529	25	30	3.9	1.7	1.4	41	5.5	13	426	6.9	9.6	15	32	167	<5,41	n.d.	81	33	70	4.7

CE: Conductividad eléctrica; **n.d.:** no detectado; **<LD:** por debajo del límite de detección

A3. RELACIÓN DE FIGURAS

Figura I.1. Fases de la actividad minera y residuos que genera.

Figura I.2. Imagen de la antigua fundición de Riotinto en su estado original y tras su abandono (Fuente: www.riotintodigital.es).

Figura I.3. Comparación de las tasas de reacción en función del pH de las ecuaciones I.1 (oxidación de pirita por O_2 atmosférico), I.2 (oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+}) y I.3 (oxidación de pirita por Fe^{3+}). Modificado de Nordstrom (1982).

Figura I.4. Representación gráfica de los mecanismos de oxidación de la pirita y su comparación al funcionamiento de un motor. A partir de Lottermosser (2003).

Figura I.5. Modelo electroquímico de oxidación de la pirita propuesto por Rimstidt y Vaughan (2003).

Figura I.6. Curvas de adsorción de los principales oxianiones y cationes en AMD sobre la superficie de hidróxidos de Fe(III) a partir de Dzombak y Morel (1990). Las curvas discontinuas han sido calculadas a partir de los datos publicados en Stumm y Morgan (1996).

Figura II.1. Emplazamiento geológico de los ríos Tinto y Odiel (modificado de Alonso et al., 1999).

Figura II.2. Columna estratigráfica de la Faja Pirítica Ibérica (FPI).

Figura II.3. Distribución de las precipitaciones y valores de evapotranspiración a lo largo del año en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel durante el periodo 2001-2006 (obtenida a partir de la red de información meteológica de la Consejería de Agricultura de la Junta de Andalucía).

Figura II.4. Red hidrográfica de la cuenca del río Odiel (Sistema de proyección UTM, huso 30), modificado de Sarmiento (2007).

Figura II.5. Red hidrográfica de la cuenca del río Tinto (Sistema de proyección UTM, huso 30).

Figura II.6. Evolución del caudal medio diario y de la aportación de los ríos Tinto y Odiel a lo largo del periodo 1980-2006.

Figura II.7. Grado de permeabilidad de los materiales que afloran en la provincia de Huelva, con la delimitación de las diferentes unidades hidrogeológicas. AH: unidad Ayamonte-Huelva; AM: unidad Almonte-Marismas; NG: unidad Niebla-Gerena; ACS; acuífero carbonatado de la Sierra.

Figura II.8. Mapa de usos del suelo de la provincia de Huelva, modificado del Mapa de Suelos de Andalucía (2005).

Figura II.9. Mapa geomorfoedáfico de la provincia de Huelva (Olías y Galván, 2008).

Figura II.10. Perfil longitudinal de los cursos de los ríos Tinto y Odiel.

Figura III.1. Ubicación de los puntos de control en los ríos Tinto y Odiel durante el muestreo sistemático.

Figura III.2. Ubicación de los puntos de control en el río Tinto durante el muestreo espacial de su cuenca.

Figura III.3. Componentes del automuestreador Xian 1000. A. Módulo de muestreo, B. Sistema distribuidor, C. Módulo de almacenaje. 1 Cámara de vacío, 2 Módulo de batería, 3 Conectores eléctricos, 4 Programador, 5 Cierre, 6 Tubo de entrada, 7 Tubo de descarga, 8 Brazo distribuidor, 9 Motor.

Figura III.4. Detalle del sistema de toma de muestra en la estación de Gadea.

Figura III.5. Automuestreador 6712 Teledyne ISCO® utilizado en el estudio de las crecidas en los ríos Tinto y Odiel.

Figura III.6. Automuestreador 2314 Manning® utilizado en el estudio de las crecidas en el río Tinto.

Figura III.7. Módulo de almacenaje del automuestreador 6712 Teledyne de ISCO®.

Figura III.8. Detalle de la bomba peristáltica incluida en el automuestreador 6712 Teledyne ISCO®.

Figura III.9. Detalle de la ubicación del auto-muestreador emplazado en el punto de muestreo en el río Odiel, situado en la estación de Sotiel.

Figura III.10. Relación entre la concentración de sulfatos y la conductividad eléctrica en las aguas de los ríos Tinto y Odiel.

Figura III.11 Data logger CTD Diver de Van Essen®.

Figura III.12. Detalle del ICP-OES Jobin Yvon.

Figura III.13. Ley de Bragg.

Figura III.14. Difractómetro de polvo Bruker S8 Advance.

Figura III.15. Ubicación de la estación de aforos de Gibraleón.

Figura III.16. A) Ubicación de la estación de aforos de Gadea; B) Detalle la escala y el limnígrafo instalado en la estación de aforos de Gadea.

Figura III.17. Curvas de aforo en los ríos Tinto y Odiel.

Figura III.18. Error del balance iónico de las diferentes muestras respecto al valor de pH.

Figura IV.1.1. Diagramas de caja de la concentración de los elementos mayoritarios (color rojo) y minoritarios (color verde) en el río Tinto en Niebla y el Odiel en Gibraleón.

Figura IV.1.2. Diagrama circular mostrando la abundancia relativa de los elementos mayoritarios y minoritarios en los ríos Tinto y Odiel (calculado a partir de la mediana).

Figura IV.1.3. Diagrama Ficklin de las muestras analizadas en los ríos Tinto y Odiel, Iron Mountain (Alpers y Norstrom, 1991) y distrito minero de Riotinto (Hubbard, 2007 y muestreos realizados en este trabajo).

Figura IV.1.4. Porcentaje (en moles) de cationes asociados a sulfuros (As, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn) y aquellos procedentes de otros minerales (Al, Ca, Mg, Mn, Na, Si, K, etc.) en el agua de los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.1.5. Abundancia relativa (en moles) respecto a la salinidad del agua (expresada mediante la CE) de los principales cationes asociados a los procesos de oxidación de sulfuros y los procesos de hidrólisis de silicatos y carbonatos (Al, Ca, Mg, Na) en los ríos Tinto y Odiel.

Figura. IV.1.6. Relación entre concentración de sulfatos versus concentración de Zn, Cd, Mn y Ni en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.1.7. Relación entre Fe y sulfatos (A y B) y Fe/SO_4 y Fe (C).

Figura IV.1.8. Relación entre el pH y la concentración de los principales metales y metaloides en el río Tinto.

Figura IV.1.9. Relación entre el pH y la concentración de los principales metales y metaloides en el río Odiel.

Figura IV.1.10. Relación entre la ratio Fe/SO_4 y la concentración de algunos elementos en el río Tinto. Se muestra el valor del coeficientes de correlación de Spearman (R), que en todos los casos es significativo a p = 0,01.

Figura IV.1.11. Relación entre la ratio Fe/SO_4 y la concentración de algunos elementos en el río Odiel. Se muestra el valor del coeficientes de correlación (R) de Spearman, significativo a p = 0,01, excepto para Cd (significativo a p = 0,05).

Figura IV.1.12. Relación entre los sulfatos y el Fe disuelto en las aguas de los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.1.13. Relación entre la acidez total y pH; concentración de Al; conductividad eléctrica; concentración de Fe; potencial redox (Eh); y concentración de Mn. Los valores de Fe(II) y Fe(III) utilizados en la estimación de la acidez total han sido obtenidos mediante PHREEQC).

Figura IV.1.14. Resultado del Análisis de Componentes Principales aplicado a los resultados del muestreo sistemático en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.1.15. Relación entre la concentración de sulfatos versus la de Ca, Na y Sr en las aguas de los ríos Tinto (círculos rojos) y Odiel (círculos azules).

Figura IV.1.16. Relación entre el potencial redox medido y la proporción de Fe(II) respecto a Fe total obtenida mediante PHREEQC.

Figura IV.1.17. Especiación de los principales cationes disueltos en el Río Odiel en función del pH.

Figura IV.1.18. Especiación de los principales cationes disueltos en el Río Odiel en función del pH.

Figura IV.1.19. Distribución de las especies de Fe(II) y Fe (III) en los ríos Tinto y Odiel en función del pH.

Figura IV.1.20. Distribución de las especies de S y Al en función del pH en las aguas de los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.1.21. Distribución de las especies de As y Cr en función del pH en las aguas de los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.1.22. Índices de saturación de las muestras de los ríos Tinto y Odiel respecto de las principales fases minerales de Fe.

Figura IV.1.23. Relación entre log Fe^{3+} y el pH de las muestras de los ríos Tinto y Odiel. Las líneas representan la solubilidad de las principales fases minerales de Fe (Goe: goethita, Fer: ferrihidrita, Na-jar: natrojarosita, K-jar: K-jarosita, H-jar: H-Jarosita, Pb-Jar: plumbojarosita, Sch(Yu): Schwertmannita (Yu et al., 1999), Sch(Big): Schwertmannita (Bigham et al., 1996b). Se han considerado los valores de la mediana de la actividad en los ríos Tinto y Odiel: log SO_4^{2-} (-2,45 y -2,58), log Na^+ (-2,89 y -3,08), log K^+ (-4,17 y -4,25) y log Pb^{2+} (-6,91 y -7,21). Las líneas discontinuas paralelas a las de la solubilidad de la schwertmannita corresponde a la extensión del producto de solubilidad de ±2,5 propuesto por Bigham et al. (1996b) y Yu et al. (1999).

Figura IV.1.24. Relación entre log Fe^{3+} y el pH de las aguas de los ríos Tinto y Odiel. Modificado de Bigham et al. (1996b), con valores de actividad de log SO_4 = -2,32; log K =-3,78; log Fe^{2+} = -3,47 y log Fe^{3+}= -3,36 o -2,27. Las áreas de color más intenso representan la expansión de los campos de estabilidad de K-jarosita y ferrihidrita para constantes de solubilidad menores.

Figura IV.1.25. Índices de Saturación de las aguas de los ríos Tinto y Odiel respecto de las principales fases minerales de Al.

Figura IV.1.26. Relación entre la actividad de Al^{3+} y el pH de las aguas de los ríos Tinto y Odiel. Las líneas representan el campo de solubilidad de las principales fases minerales de Al. Se han considerado los valores de la mediana de la actividad en los ríos Tinto y Odiel: log SO_4^{2-} (-2,45 y -2,58) y log K^+ (-4,17 y -4,25).

Figura IV.1.27. Índice de saturación en los ríos Tinto y Odiel respecto a diferentes sulfatos.

Figura IV.1.28. Relación entre la actividad de sulfatos y diferentes cationes en las aguas de los ríos Tinto y Odiel. Las líneas representan el campo de solubilidad de las diferentes fases sulfatadas según las constantes de equilibrio de WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991). En el caso de la anglesita también se representa mediante línea discontinua el valor de IS=-1.

Figura IV.1.29. Relación entre la actividad de sulfatos y Pb en las muestras de los ríos Tinto y Odiel. La línea representa el campo de estabilidad de la plumbojarosita según la K_e de Chapman (1983). Se han considerado los valores de la mediana de los ríos Tinto y Odiel para el pH (2,68 y 3,4) y log Fe^{3+} (-4,7 y -7,21).

Figura IV.1.30. Índice de saturación de SIO_2 amorfa y algunos aluminosilicatos en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.2.1. Situación de las estaciones de muestreo para el análisis de la variación espacial de la calidad a lo largo del río Tinto.

Figura IV.2.2. Caudal y precipitaciones medias del río Tinto en Gadea el periodo de estudio (jun-05 a jun-06), indicando la ubicación de los periodos de muestreo.

Figura IV.2.3. Nacimiento del río Tinto, en las inmediaciones de Peña de Hierro (modificado de Romero, 2004).

Figura IV.2.4. Mapa de la cabecera del río Tinto (modificado de Hubbard, 2007). En color rojo, los tramos afectados por AMD, en azul los tramos no afectados.

Figura IV.2.5. Inundación de la Corta Atalaya desde el año 2001 al 2008. Fuentes: A) Consejería de Medioambiente, Junta de Andalucía, B) Aguasanta M. Sarmiento, comunicación personal.

Figura IV.2.6. Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh), sulfatos y algunos metales a lo largo del río Tinto en los diferentes periodos de muestreo.

Figura IV.2.7. Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios lo largo del río Tinto en los diferentes periodos de muestreo.

Figura IV.2.8. Variación en la concentración de sulfatos, Al, Cu y Zn durante los muestreos realizados.

Figura IV.2.9. Variación en la concentración de Fe, As y Pb durante los muestreos realizados.

Figura IV.2.10. Variación en la concentración de Ca, K, Mg, Na y Sr durante los muestreos realizados.

Figura IV.2.11. Índice de saturación respecto a las principales fases minerales de Fe durante los 4 muestreos a lo largo del río Tinto. La línea morado indica IS=0.

Figura IV.2.12. Evolución de la relación normalizada (respecto a la relación en Zarandas) entre diferentes metales, metaloides y sulfatos.

Figura IV.2.13. Evolución de la relación normalizada (respecto a la relación en Zarandas) de Ca, Na, Mg, Mn, Ni y Sr.

Figura IV.2.14. Subcuencas del río Odiel, indicando las principales minas que producen contaminación por AMD (modificada de Sarmiento, 2007).

Figura IV.2.15. Diagramas de caja de la variación mensual del caudal, pH y conductividad eléctrica en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.2.16. Diagramas de caja de la variación mensual de la concentración de los principales elementos estudiados en el río Tinto.

Figura IV.2.17. Diagrama de caja de la variación mensual de la concentración de los principales elementos en el río Odiel.

Figura IV.2.18. Diagramas de caja de la variación mensual de algunas relaciones entre Ca, Li, Mg, Na, Si y Sr en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.2.19. Diagramas de caja de la variación mensual del índice de saturación respecto a las principales minerales de Fe en aguas ácidas.

Figura IV.2.20. Diagramas de caja de la variación mensual de la relación entre la concentración de Fe y la de Zn, Cu, Al, Mn, SO_4^{2-} y As en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.2.21. Diagramas de caja de la variación mensual de las relaciones Cu/Zn, Cu/Al y Cu/Mn en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.2.22. Diagramas de caja de la variación mensual de algunas relaciones (en mg/L) entre Al, Cd, Co, Mn, Ni y Zn en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.2.23. Sales solubles evaporíticas formadas en los márgenes de los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.2.24. Variación temporal del caudal, pH, sulfatos, Cu y Cd en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.2.25. Variación temporal de las precipitaciones, la conductividad eléctrica (CE), Fe, Zn y Mn en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.2.26. Variación temporal del caudal y la concentración de Ca, Na, K, Li, y Al en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.2.27. Variación temporal de las precipitaciones y la concentración de Mg, Sr, Li y Si en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.2.28. Relación entre el valor anual de la mediana de la concentración de los diferentes elementos estudiados en los ríos Tinto y Odiel y las precipitaciones registradas en la cuenca de ambos ríos durante el periodo de muestreo (2002-07).

Figura IV.2.29. Relación entre caudal y la concentración de sulfatos y los principales metales en disolución en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.2.30. Acumulación de lodos procedentes del incendio de julio de 2004 en los márgenes del río Tinto durante las crecidas de octubre del mismo año.

Figura IV.2.31. Evolución de la concentración de Ca, Mg y K en el río Tinto y ubicación del incendio de julio de 2004.

Figura IV.2.32. Evolución del caudal, pH y conductividad eléctrica (CE) en el río Tinto a lo largo del periodo de estudio, indicando los desembalses más importantes desde los embalses del Corumbel (19 hm^3) y Jarrama (43 hm^3).

Figura IV.2.33. Evolución de la concentración de sulfatos y Zn desde junio de 2004 a febrero de 2005 y posible influencia de vertidos mineros puntuales (A y B).

Figura IV.3.1. Avenidas estudiadas en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.3.2. Mapa de situación de los puntos de muestreos durante las crecidas en los ríos Tinto y Odiel.

Figura IV.3.3. Relación entre el caudal y la conductividad eléctrica en las avenidas estudiadas.

Figura IV.3.4. Procesos de histéresis más frecuentes (figuras superiores) y observados en los ríos Tinto y Odiel durante algunas de las avenidas estudiadas (Línea roja: conductividad eléctrica, línea azul: caudal). Los datos de caudal para el evento F proceden de la estación de Gibraleón, situada 35 km aguas abajo del punto de muestreo.

Figura IV.3.5. Evolución de le las precipitaciones y del caudal del río Tinto durante las crecidas de octubre de 2004. Se indica la localización de las muestras analizadas.

Figura IV.3.6. Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh) y la concentración de sulfatos, Fe, Al, Cu y Zn durante las avenidas de octubre de 2004.

Figura IV.3.7. Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios durante las avenidas de octubre de 2004.

Figura IV.3.8. Evolución de la concentración de algunos elementos no asociados a los sulfuros durante las avenidas de octubre de 2004.

Figura IV.3.9. Resultados obtenidos del ACP aplicados a las muestras seleccionadas en Octubre de 2004.

Figura IV.3.10. Evolución del estado de saturación de las muestras del río Tinto respecto a algunas fases minerales durante las avenidas de Octubre de 2004 (Hem: hematites; Goe: goethita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw Yu: schwertmannita (Yu et al. 1999) Schw Bi: schwertmannita (Bigham et al. 1996); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca Mont: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Figura IV.3.11. Evolución de las relaciones iónicas Fe/SO_4, Cu/Zn y Zn/SO_4 durante las crecidas del río Tinto en octubre de 2004.

Figura IV.3.12. a) Relación Fe/SO_4 *versus* concentración de sulfatos; b) relación Cu/Zn *versus* concentración de Zn y; c) relación Zn/SO_4 *versus* concentración de sulfatos, mostrando la linea de mezcla entre agua no afectada por AMD representativa de la cuenca (Embalse del Corumbel; Miembro Extremo A) y la muestra más afectada por AMD (muestra S2; Miembro Extremo B). Las líneas discontinuas muestran la relación iónica media en las sales referenciadas en Buckby et al. (2003) y Cánovas et al. (2008).

Figura IV.3.13. Ejemplos de relación caudal-concentración durante las crecidas de octubre de 2004. (circulos rojos: evento 2b; cuadrados amarillos: evento 2c; triángulos verdes: evento 3).

Figura IV.3.14. Distribución de las precipitaciones en la cuenca del río Tinto durante; A) evento 2 y B) evento 3 (líneas isoyetas en mm).

Figura IV.3.15. Evolución de la precipitación, caudal, pH y conductividad eléctrica durante el año hidrológico 2004/05, indicando el periodo de estudio.

Figura IV.3.16. Evolución de las precipitaciones y el caudal del río Tinto durante la crecida de mayo de 2005. Se indica la localización de las muestras analizadas.

Figura IV.3.17. Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh) y la concentración de sulfatos, Fe, Al, Cu y Zn durante las avenidas de mayo de 2005.

Figura IV.3.18. Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios durante la avenida de mayo de 2005.

Figura IV.3.19. Evolución de la concentración de algunos elementos no asociados a los sulfuros durante la avenida de mayo de 2005.

Figura IV.3.20. Resultados obtenidos del ACP aplicado a las muestras de la avenida de mayo de 2005.

Figura IV.3.21. Evolución de los índices de saturación (IS) de las muestras analizadas en la avenida de mayo de 2005. (Hem: hematites; Goe: goethita; Ferr: Ferrihidrita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw-Yu: schwertmannita, Bigham et al. (1996b); Schw-Yu: schwertmannita, Yu et al. (1999); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca Mont: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Figura IV.3.22. Evolución de las relaciones iónicas entre diferentes elementos durante la crecida de mayo de 2005.

Figura IV.3.23. Evolución de las relaciones iónicas entre diferentes elementos durante la crecida de mayo de 2005. Las muestras están indicadas en color rojo.

Figura IV.3.24. Evolución de la precipitación, caudal, pH y conductividad eléctrica durante el año hidrológico 2005/06, indicando el periodo de estudio.

Figura IV.3.25. Evolución de las precipitaciones y del caudal del río Tinto durante las crecidas de octubre de 2005. Se indica la localización de las muestras analizadas.

Figura IV.3.26. Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh) y la concentración de sulfatos, Fe, Al, Cu y Zn durante las avenidas de octubre de 2005. Los valores de conductividad eléctrica tomados manualmente se representan con círculos rojos y los obtenidos mediante el data-logger con una línea verde.

Figura IV.3.27. Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios durante las avenidas de octubre de 2005.

Figura IV.3.28. Evolución de la concentración de los principales elementos no asociados a sulfuros durante las avenidas de octubre de 2005.

Figura IV.3.29. Resultados del ACP realizado sobre las muestras de las crecidas de octubre de 2005.

Figura IV.3.30. Resultados del ACP realizado independientemente sobre las muestras de la primera y tercera crecidas de octubre de 2005.

Figura IV.3.31. Evolución de los índices de saturación (IS) de las muestras analizadas en las crecidas de Octubre de 2005 (Ferr: ferrihidrita; Hem: hematites; Goe: goethita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw-Yu: schwertmannita, Bigham et al. (1996b); Schw-Yu: schwertmannita, Yu et al. (1999); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca-Mon: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Figura IV.3.32. Evolución de las relaciones iónicas de algunos de los elementos analizados durante las crecidas de mayo de 2005.

Figura IV.3.33. Evolución de las precipitaciones, caudal, pH y conductividad eléctrica durante el año hidrológico 2005/06, indicando el periodo de estudio.

Figura IV.3.34. Evolución de las precipitaciones y del caudal del río Tinto durante la crecida de abril de 2006. Se indica la localización de las muestras analizadas.

Figura IV.3.35. Evolución del pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh) y la concentración de sulfatos, Fe, Al, Cu y Zn durante la crecida de abril de 2006 (círculos amarillos: concentración disuelta; círculos rojos: concentración total).

Figura IV.3.36. Evolución de la concentración total y en fase disuelta de algunos elementos minoritarios durante la crecida de abril de 2006 (círculos amarillos: concentración disuelta; círculos rojos: concentración total).

Figura IV.3.37. Evolución de la concentración total y en fase disuelta de algunos elementos no asociados a los sulfuros durante la crecida de abril de 2006 (círculos amarillos: concentración disuelta; círculos rojos: concentración total).

Figura IV.3.38. Factor de disminución de la concentración disuelta en la crecida de abril de 2006 (Fd: valor antes de la crecida partido por el valor del pico de la crecida).

Figura IV.3.39. Resultados del ACP realizado a la fase disuelta.

Figura IV.3.40. Evolución del estado de saturación de las aguas del río Tinto respecto a diferentes fases minerales durante la avenida de abril de 2006. (Ferr: ferrihidrita; Hem: hematites; Goe: goethita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw-Yu: schwertmannita, Bigham et al. (1996b); Schw-Yu: schwertmannita, Yu et al. (1999); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca-Mon: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Figura IV.3.41. Evolución de las relaciones iónicas de algunos los elementos analizados durante las crecidas de abril de 2006.

Figura IV.3.42. Influencia de las diferentes fuentes sobre la relación Fe/SO_4 y Ca/Mg en las aguas del río Tinto durante las crecidas de abril de 2006. Las muestras tomadas durante este evento son representadas por círculos rojos.

Figura IV.3.43. Evolución de las precipitaciones, caudal, pH y conductividad eléctrica en el río Tinto en la estación de Gadea desde abril a noviembre de 2006.

Figura IV.3.44. Evolución de las precipitaciones y del caudal del río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006. Se indica la localización de las muestras analizadas.

Figura IV.3.45. Evolución de los valores de pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh), turbidez y concentración de Al, Fe, sulfatos y Cu durante las crecidas de octubre de 2006 en el río Tinto (círculo amarillo: concentración disuelta; círculo rojo: concentración total). Los valores de conductividad eléctrica tomados manualmente se representan por círculos verdes y los obtenidos mediante el data-logger por una línea roja.

Figura IV.3.46. Evolución de la concentración de algunos elementos minoritarios durante las crecidas de octubre de 2006 en el río Tinto (circulo amarillo: concentración disuelta; círculo rojo: concentración total).

Figura IV.3.47. Evolución de la concentración de algunos elementos no asociados a los sulfuros durante las crecidas de octubre de 2006 en el río Tinto (circulo amarillo: concentración disuelta; círculo rojo: concentración total).

Figura IV.3.48. Resultados del ACP de la fase disuelta realizado a las muestras de las crecidas de octubre de 2006 en el río Tinto.

Figura IV.3.49. Resultados del ACP de la fase bruta realizado a las muestras de las crecidas de octubre de 2006 en el río Tinto.

Figura IV.3.50. Evolución del estado de saturación de las aguas del río Tinto respecto a las principales fases minerales durante el periodo de estudio. (Ferr: ferrihidrita; Hem: hematites; Goe: goethita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw-Yu: schwertmannita, Bigham et al. (1996b); Schw-Yu: schwertmannita, Yu et al. (1999); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca-Mon: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Figura IV.3.51. Evolución de las relaciones iónicas de algunos los elementos analizados durante las crecidas de octubre de 2006 en el río Tinto.

Figura IV.3.52. Influencia de las diferentes fuentes sobre la relación Fe/SO_4 y Ca/Mg en las aguas del río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006. Las muestras tomadas durante este evento son representadas por círculos rojos.

Figura IV.3.53. Evolución de la precipitación, caudal, pH y conductividad eléctrica durante el año 2005 en la estación de muestreo de Gibraleón, indicando el periodo de estudio.

Figura IV.3.54. Evolución de las precipitaciones,l pH, conductividad eléctrica (CE) y caudal del río Odiel (en Gibraleón, datos diarios) durante el periodo de estudio.

Figura IV.3.55. Evolución de las precipitaciones y el caudal del río Odiel en la estación de Gibraleón (datos horarios) del 27 de octubre al 4 de noviembre de 2005. Se indica la localización de las muestras analizadas.

Figura IV.3.56. Evolución de los valores de pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh) y la concentración de Al, Fe, sulfatos, Cu y Zn durante la crecida de octubre-noviembre de 2005 en el río Odiel.

Figura IV.3.57. Evolución de la concentración de los principales elementos minoritarios durante la avenida de octubre-noviembre de 2005 en el río Odiel.

Figura IV.3.58. Evolución de la concentración de algunos elementos no asociados a los sulfuros durante la avenida de octubre-noviembre de 2005 en el río Odiel.

Figura IV.3.59. Resultados del ACP de la crecida de octubre-noviembre de 2005 en el río Odiel.

Figura IV.3.60. Estado de saturación de las aguas durante el periodo de estudio respecto a algunas de las fases minerales encontradas en su cuenca. (Ferr: ferrihidrita; Hem: hematites; Goe: goethita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw-Bi: schwertmannita, Bigham et al. (1996b); Schw-Yu: schwertmannita, Yu et al. (1999); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca-Mon: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Figura IV.3.61. Evolución de las relaciones iónicas de algunos los elementos analizados durante las crecidas de octubre de 2005 en el río Odiel.

Figura IV.3.62. Evolución del nivel del agua en el río Odiel (Estación de Sotiel), la precipitación media y la conductividad eléctrica (CE) durante el periodo nov-05 a mar-06. El periodo de estudio se indica por la zona sombreada.

Figura IV.3.63. Evolución de las precipitaciones y del nivel del río Odiel en Sotiel durante las crecidas de enero de 2006. Se indica la localización de las muestras seleccionadas para el análisis químico y mineralógico.

Figura IV.3.64. Evolución de la conductividad eléctrica (círculos: muestras manuales; línea roja: sensor), pH, potencial redox (Eh), la concentración de sulfatos, Al, Fe, Cu y Zn en las muestras recogidas durante el periodo de estudio (círculos amarillos: concentración en la fase disuelta, < 0,45 µm; círculos rojos: concentración total).

Figura IV.3.65. Evolución de la concentración de los principales elementos minoritarios en las muestras recogidas durante el periodo de estudio (círculos amarillos: concentración en la fase disuelta, < 0,45 µm; círculos rojos: concentración total).

Figura IV.3.66. Evolución de la concentración de los principales elementos litogénicos en las muestras recogidas durante el periodo de estudio (círculos amarillos: concentración en la fase disuelta, < 0,45 µm; círculos rojos concentración total).

Figura IV.3.67. Resultados del Análisis de Componentes Principales (ACP) de la fase disuelta realizado a las muestras de las crecidas de enero de 2006 en el río Odiel.

Figura IV.3.68. Evolución del estado de saturación de las aguas del río Tinto respecto a diferentes fases minerales durante el periodo de estudio. (Ferr: ferrihidrita; Hem: hematites; Goe: goethita; Na Jar: natrojarosita; Pb Jar: plumbojarosita; Jar (mic): jarosita microcristalina; H Jar: H-Jarosita; Schw-Bi: schwertmannita, Bigham et al. (1996b); Schw-Yu: schwertmannita, Yu et al. (1999); Alu: alunita; Bas: basaluminita; Gyp: yeso; Bar: barita; Eps: epsomita; Ang: anglesita; Cel: celestina; Alb: albita; Ca-Mon: montmorillonita cálcica; Cua:cuarzo; Cao: caolinita).

Figura IV.3.69. Difractogramas de rayos X del material particulado retenido en los filtros durante el las crecidas en el río Odiel en enero de 2006.

Figura IV.3.70. Imagen de la muestra F2 observada en microscopio electrónico de barrido.

Figura IV.3.71. Evolución de algunas relaciones iónicas durante las crecidas del río Odiel en enero de 2006.

Figura IV.3.72. Relación entre la actividad de los iones Ba^{2+} y Pb^{2+} respecto al ión sulfato durante este evento.

Figura IV.4.1. Evolución del caudal del río Tinto en noviembre de 2001, indicando las fechas de muestreo (modificado de Olías et al., 2006a).

Figura IV.4.2. Relación entre el caudal del río Tinto y la concentración de Cd durante el año hidrológico 1996/97, indicando las diferentes etapas a lo largo de año donde existe correlación entre ambas variables (modificada de Olías et al., 2006a).

Figura IV.4.3. Evolución del caudal en el río Tinto en Gadea y río Odiel en Gibraleón, indicando las muestras consideradas para este apartado.

Figura IV.4.4. Relación entre las precipitaciones mensuales registradas en las cuencas.

Figura IV.4.5. Ejemplos de las correlaciones establecidas entre caudal y concentración en el río Odiel durante diferentes periodos. Círculos amarillos: del 11-dic-2003 al 30-jul-2004; círculos verdes: del 11 enero al 5 de mayo de 2006; círculos rojos: del 23-dic-2006 al 28-feb-2007.

Figura IV.4.6. Función de correlación cruzada (en base al coeficiente de correlación de Pearson) entre el caudal mensual en los ríos Tinto y Odiel y la precipitación mensual registrada en sus cuencas de drenaje. Las líneas discontinuas indican los límites del intervalo de confianza.

Figura IV.4.7. Ejemplos de relaciones establecidas entre la carga contaminante disuelta mensual y la precipitación mensual más la mitad de la precipitación del mes anterior en los ríos Tinto (círculos rojos) y Odiel (círculos azules).

Figura IV.4.8. Evolución de la carga contaminante disuelta transportada por el río Tinto en Niebla desde octubre de 2003 a febrero de 2007.

Figura IV.4.9. Evolución de la carga contaminante disuelta transportada por el río Odiel en Gibraleón desde octubre de 2003 a febrero de 2007.

Figura IV.4.10. Evolución de la carga contaminante disuelta transportada por los ríos Tinto y Odiel hacia el estuario de la Ría de Huelva desde 1995 a 2006 (ampliado con los datos de Olías et al., 2006a).

Figura IV.4.11. Relación entre la carga contaminante disuelta de Cu y otros contaminantes en el río Tinto desde 1995 a 2006 (ampliado con los datos de Olías et al., 2006a).

Figura IV.4.12. Comparación entre la carga mensual de contaminantes calculada en las estaciones de Niebla y Gadea desde marzo de 2004 a febrero de 2007.

Figura IV.4.13. Evolución del aporte diario de contaminantes en fase disuelta y total en el río Tinto desde junio de 2006 a febrero de 2007.

Figura IV.4.14. Evolución del aporte diario de contaminantes en fase disuelta y total en el río Odiel desde junio de 2006 a febrero de 2007.

Figura IV.4.15. Evolución del aporte diario de Fe, As y Pb en las fases disuelta (símbolos amarillos) y total (símbolos rojos) en el río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006.

Figura IV.4.16. Evolución del aporte diario de Co, Ni y sulfatos en las fases disuelta (símbolos amarillos) y total (símbolos rojos) en el río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006.

Figura IV.4.17. Evolución del aporte diario de Al, Cu y Zn en las fase disuelta (símbolos amarillos) y total (símbolos rojos) en el río Tinto durante las crecidas de octubre de 2006.

A4. RELACIÓN DE TABLAS

Tabla I.1. Producción de piritas en la FPI hasta 1960 según Pinedo Vara (1963).

Tabla I.2. Principales elementos movilizados en la disolución de minerales de la ganga y su procedencia. Modificado de Plumlee (1999). * Elementos también contenidos en los sulfuros.

Tabla I.3. Principales óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos y oxihidroxisulfatos de origen secundario más comunes en AMD. A partir de Alpers et al. (1994).

Tabla I.4. Principales sales solubles evaporíticas encontradas en ambientes afectados por AMD. A partir de Alpers et al. (1994) y Buckby et al. (2003).

Tabla II.1. Precipitaciones mensuales registradas en la cuenca de los ríos Tinto y Odiel durante el periodo 2001-2006 (obtenida a partir de la red de información meteorológica de la Consejería de Agricultura de la Junta de Andalucía).

Tabla II.2. Aportación anual y caudal medio de los ríos Tinto y Odiel durante el periodo 1980-2006. Los valores en negrita indican que existen periodos dentro del año sin registros de caudal.

Tabla II.3. Usos del suelo en la provincia de Huelva (Consejería de Medioambiente, 1999).

Tabla III.1. Características del muestreo sistemático realizado de los ríos Tinto y Odiel.

Tabla III.2. Descripción básica del muestreo espacial realizado en la cuenca del río Tinto.

Tabla III.3. Características de los muestreos realizados para el estudio de las crecidas de los ríos Tinto y Odiel.

Tabla III.4. Equipos instalados para el estudio de las crecidas en los ríos Tinto y Odiel.

Tabla III.5. Condiciones operacionales del ICP-OES Jobin Yvon Ultima 2.

Tabla III.6. Condiciones operacionales del Difractómetro de polvo Bruker S8 Advance.

Tabla III.7. Condiciones operacionales del microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL JSM-5410 con espectrómetro de dispersión de energía EDS, Oxford Link.

Tabla III.8. Ubicación de las diferentes estaciones pluviométricas utilizadas en el periodo de estudio.

Tabla III.9. Resumen estadístico de los diferentes análisis realizados (n=8) al material de referencia NIST-1640 durante las determinaciones analíticas de las muestras.

Tabla IV.1.1. Parámetros estadísticos de los resultados del muestreo semanal del río Tinto en Niebla. n, número de observaciones por encima del límite de detección. CV, coeficiente de variación respecto a la media.

Tabla IV.1.2. Parámetros estadísticos de los resultados del muestreo semanal del río Odiel en Gibraleón. n, número de observaciones por encima del límite de detección. CV, coeficiente de variación respecto a la media.

Tabla IV.1.3. Parámetros estadísticos de los resultados del muestreo del río Tinto en Gadea (periodo 2004-2007). n, número de observaciones por encima del límite de detección. CV, coeficiente de variación respecto a la media.

Tabla IV.1.4. Relación entre los valores medios y medianas de las concentraciones de elementos en el río Tinto divididos por sus equivalentes en el Odiel.

Tabla IV.1.5. Concentración total de los distintos elementos en el río Tinto. L.D: límite de detección del equipo. C.V: coeficiente de variación respecto a la media.

Tabla IV.1.6. Concentración total de los distintos elementos en el río Odiel. L.D: límite de detección del equipo. C.V: coeficiente de variación respecto a la media.

Tabla IV.1.7. Distribución de elementos entre las fases disuelta y total (% de la fase disuelta sobre la total) desde jun-06 a feb-07 en los ríos Tinto y Odiel. n: número de observaciones por encima del límite de detección. C.V: coeficiente de variación respecto a la media. Los elementos están ordenados en función de la mediana.

Tabla IV.1.8. Matriz de correlación de Spearman de las principales variables estudiadas para el río Tinto. Valores en negrita p< 0,05.

Tabla IV.1.9. Matriz de correlación de Spearman de las principales variables estudiadas en el río Odiel. Valores en negrita p< 0,05.

Tabla IV.1.10. Rango de especiación de los cationes en las aguas de los ríos Tinto y Odiel.

Tabla IV.1.11. Índices de saturación de las muestras de los ríos Tinto y Odiel respecto de algunas fases minerales. (1) Yu et al. (1999); (2) Bigham et al. (1996b).

Tabla IV.2.1. Diferentes puntos de muestreo y su distancia desde el nacimiento del río Tinto.

Tabla IV.2.2. Resultados obtenidos en el muestreo de junio de 2006 en el río Tinto.

Tabla IV.2.3. Parámetros físico-químicos y concentración de elementos mayoritarios durante el muestreo a lo largo de la cuenca del río Tinto desde junio de 2005 a junio de 2006. n.d; no determinado.

Tabla IV.2.4. Concentración de elementos minoritarios durante el muestreo a lo largo de la cuenca del río Tinto desde junio de 2005 a junio de 2006. n.d; no determinado. L.D: límite de detección del equipo.

Tabla IV.2.5 Composición media del río Odiel antes (OA) y después (OD) de la confluencia de los lixiviados de Mina Concepción (MC), Mina Esperanza (ME) y Mina Concepción (MC). Datos obtenidos de Sarmiento (2007). L.D: límite de detección del equipo.

Tabla IV.2.6. Valores medios de pH, metales, metaloides, sulfato y bicarbonato en el río Odiel antes (AO) y después (DO) de la confluencia del arroyo Agrio (AA). (Sarmiento, 2007).

Tabla IV.2.7. Contribución relativa de metales y sulfatos de las subcuencas del río Odiel durante el periodo húmedo y seco (calculados a partir de Sánchez-España, et al., 2005a).

Tabla IV.2.8. Valores mínimos y máximos de la contribución relativa de metales y sulfatos de las subcuencas del río Odiel (calculados a partir de Sarmiento, et al., 2007).

Tabla IV.3.1. Principales características de los eventos estudiados indicando las concentraciones disueltas de algunos elementos. Análisis SS: análisis de los sólidos en suspensión.

Tabla IV.3.2. Precipitaciones en la cuenca y aportación del río Tinto durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2004/05. (*): sin datos de caudal desde junio a septiembre. P.E: periodo de estudio.

Tabla IV.3.3. Estadísticos básicos de los parámetros analizados en las avenidas de Octubre de 2004. Los caudales se refieren a los datos instantáneos durante los muestreos. CE: conductividad eléctrica, CV: coeficiente de variación respecto a la media, L.D: límite de detección, n: número de datos por encima del límite de detección.

Tabla IV.3.4. Resumen del estado de saturación de las muestras del río Tinto durante las avenidas de octubre de 2004. Datos obtenidos a partir de la base de datos de PHREEQC excepto para la schwertmannita de: 1. Yu et al. (1999) y 2. Bigham et al. (1996b).

Tabla IV.3.5. Precipitaciones en la cuenca, aportación del río Tinto durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2004/05. PE: periodo de estudio.

Tabla IV.3.6. Estadísticos básicos de los parámetros analizados en la crecida de mayo de 2005. CE: conductividad eléctrica, CV: coeficiente de variación respecto a la media, n: número de datos por encima del límite de detección.

Tabla IV.3.7. Precipitaciones en la cuenca, aportación del río Tinto durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2005/06. (*); Ausencia de datos de caudal. (**); El limnígrafo no funcionó durante 35 días entre enero y abril. PE: periodo de estudio.

Tabla IV.3.8. Estadísticos básicos de los parámetros analizados en las crecidas de octubre de 2005. CE: conductividad eléctrica, CV: coeficiente de variación respecto a la media, L.D: límite de detección del equipo., n: número de muestras por encima del límite de detección.

Tabla IV.3.9. Precipitaciones en la cuenca, aportación del río Tinto durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2005/06. PE: periodo de estudio.

Tabla IV.3.10. Resumen de los desembalses realizados desde el Corumbel en abril de 2006.

Tabla IV.3.11. Estadísticos básicos de los parámetros analizados durante la crecida de abril de 2006. CE: conductividad eléctrica, C.V: coeficiente de variación respecto a la media, n: número de datos por encima del límite de detección.

Tabla IV.3.12. Proporción de la fase disuelta respecto de la total de los distintos elementos durante la crecida de abril de 2006 en el río Tinto (valores ordenados en función de la mediana)

Tabla IV.3.13. Precipitaciones en la cuenca, aportación del río Tinto durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2006/07.

Tabla IV.3.14. Estadísticos básicos de los parámetros analizados en las crecidas del río Tinto en octubre de 2006. CE: conductividad eléctrica, CV: coeficiente de variación respecto a la media, n: número de datos por encima del límite de detección.

Tabla IV.3.15. Proporción de la fase disuelta respecto de la total de los distintos elementos durante la crecida de octubre de 2006 en el río Tinto (valores ordenados en función de la mediana).

Tabla IV.3.16. Precipitaciones en la cuenca, aportación del río Odiel durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2005/06. (*): sin datos de caudal desde junio a septiembre.

Tabla IV.3.17. Estadísticos básicos de los parámetros analizados en la crecida del río Odiel en octubre-noviembre de 2005. CE: conductividad eléctrica, CV: coeficiente de variación respecto a la media, n: número de datos por encima del límite de detección.

Tabla IV.3.18. Precipitaciones en la cuenca, aportación del río Odiel durante el periodo de estudio y su contribución relativa respecto al año hidrológico 2005/06.

Tabla IV.3.19. Estadísticos básicos de los parámetros analizados en las crecidas del río Odiel en enero de 2006. CE: conductividad eléctrica, CE(*) Conductividad eléctrica medida manualmente CV: coeficiente de variación respecto a la media, n: número de datos por encima del límite de detección.

Tabla IV.3.20. Distribución de elementos entre la fase disuelta y la fase particulada (% de la fase disuelta sobre la total) durante las crecidas de enero de 2006 en el río Odiel (ordenados en función de la mediana).

Tabla IV.4.1. Disponibilidad de datos de caudal en los ríos Tinto y Odiel desde febrero de 2002 a febrero de 2007.

Tabla IV. 4.2. Valores medios de caudal de los ríos Tinto y Odiel y precipitación anual media durante los años hidrológicos 2003/04, 2004/05 y 2005/06. No se incluye el periodo desde octubre de 2006 a febrero de 2007 al no ser un año hidrológico completo.

Tabla IV.4.3. Relaciones establecidas entre los diferentes elementos (en mg/L los mayoritarios y en μg/L los minoritarios) y el caudal (en m^3/s) en el río Odiel en diferentes periodos desde octubre de 2003 a febrero de 2007.

Tabla IV.4.4. Carga contaminante mensual disuelta transportada por el río Tinto en Niebla desde octubre de 2003 a febrero de 2007.

Tabla IV.4.5. Carga contaminante mensual disuelta transportada por el río Odiel en Gibraleón desde octubre de 2003 a febrero de 2007.

Tabla IV.4.6. Relaciones entre la carga contaminante disuelta mensual calculada en los ríos Tinto y Odiel, y las precipitaciones mensuales más la mitad de las precipitaciones del mes anterior.

Tabla IV.4.7. Carga contaminante disuelta del río Tinto en Niebla desde octubre de 2003 a febrero de 2007. 1. Valores obtenidos a partir de la relación concentración-caudal. 2. Valores obtenidos por el método de la media ponderada. 3. Valores obtenidos a partir de la relación precipitación-carga contaminante.

Tabla IV.4.8. Carga contaminante mensual disuelta del río Odiel en Gibraleón desde octubre de 2003 a febrero de 2007. Valores obtenidos a partir de la relación concentración-caudal. 2. Valores obtenidos por el método de la media ponderada. 3. Valores obtenidos a partir de la relación precipitación-carga contaminante.

Tabla IV.4.9. Carga contaminante disuelta transportada por los ríos Tinto y Odiel hacia el estuario de la Ría de Huelva durante los años hidrológicos 2003/04, 2004/05 y 2005/06. El valor de aportación en negrita parece estar subestimado (ver texto.).

Tabla IV.4.10. Comparación de la carga contaminante disuelta calcula con la obtenida por Olías et al. (2006) y respecto a otros ríos europeos. 1. Este trabajo; 2. Olías et al. (2006a); 3. Thevenot et al., 2007; 4. Vink et al. 1999; 5. GESAMP (1989). Las dos últimas columnas reflejan el porcentaje de los resultados de este trabajo y Olías et al. (2006a) sobre la estimación de GESAMP.

Tabla IV.4.11 Aporte contaminante en suspensión (expresado como % aporte total) en los ríos Tinto y Odiel desde junio de 2006 a febrero de 2007.

Tabla IV. 4.12. Aporte contaminante transportado durante las crecidas del río Tinto en octubre de 2004 y 2005, y su importancia dentro de cada año hidrológico. * Serie de datos de caudal incompleta.

Tabla IV. 4.13. Comparación de las estimaciones de aporte contaminante obtenidos durante el estudio de las crecidas del río Tinto en octubre de 2004 y 2005, con los obtenidos a partir del muestreo sistemático.

Tabla IV.4.14. Resumen estadístico del aporte contaminante a través de la fase particulada respecto a la fase disuelta (expresado como % fase particulada/ fase disuelta).

A5. RELACIÓN DE ARTÍCULOS ISI PUBLICADOS

Olías M., Nieto J. M., Sarmiento A. M., Cerón J. C. y Canovas 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., 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.

Cánovas C.R, Hubbard C.G, Olías 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 (1-2), 24-40.

Cánovas C.R., Olias 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.

Nieto J.M., Sarmiento A.M., Olías M., Cánovas C.R., Riba I., Kalman J. y Delvalls T.A. (2007). Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva estuary. *Environment International*, 33, 445-455.

Sarmiento A.M, Olías M, Nieto J.M, Cánovas C.R, Delgado J. (2008). Natural atenuation processes in two reservoirs receiving acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, (in press).

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE DIRECT®

Science of the Total Environment 333 (2004) 267–281

Science of the Total Environment
An International Journal for Scientific Research into the Environment and its Relationship with Humankind

www.elsevier.com/locate/scitotenv

Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain)

M. Olías[a,*], J.M. Nieto[b], A.M. Sarmiento[b], J.C. Cerón[a], C.R. Cánovas[a]

[a] *Department of Geodynamics and Palaeontology, University of Huelva, Campus 'El Carmen', 21071, Huelva, Spain*
[b] *Department of Geology, University of Huelva, Campus 'El Carmen', 21071, Huelva, Spain*

Received 5 January 2004; received in revised form 4 May 2004; accepted 13 May 2004

Abstract

This paper intends to analyse seasonal variations of the quality of the water of the Odiel River. This river, together with the Tinto River, drains the Iberian Pyrite Belt (IPB), a region containing an abundance of massive sulphide deposits. Because of mining activity dating back to prehistoric times, these two rivers are heavily contaminated. The Odiel and Tinto Rivers drain into a shared estuary known as the Ría of Huelva. This work studies dissolved contaminant data in water of the Odiel River collected by various organisations, between October 1980 and October 2002, close to the rivers entry into the estuary. Flow data for this location were also obtained. The most abundant metals in the water, in order of abundance, are zinc (Zn), iron (Fe), manganese (Mn) and copper (Cu). Arsenic (As), cadmium (Cd) and lead (Pb) are also present but in much lower quantities. The quality of the river water is linked to precipitation; the maximum sulphate, Fe, Zn, Mn, Cd and Pb concentrations occur during the autumn rains, which dissolve the Fe hydroxysulphates that were precipitated during the summer months. In winter, the intense rains cause an increase in the river flow, producing a dilution of the contaminants and a slight increase in the pH. During spring and summer, the sulphate and metal concentration (except Fe) recover and once again increase. The Fe concentration pattern displays a low value during summer due to increased precipitation of ferric oxyhydroxides. The arsenic concentration displays a different evolution, with maximum values in winter, and minimum in spring and summer as they are strongly adsorbed and/or coprecipitated by the ferric oxyhydroxides. Mn and sulphates are the most conservative species in the water. Relative to sulphate, Mn, Zn and Cd, Copper displays greater values in winter and lower ones in summer, probably due to its coprecipitation with hydroxysulphates during the spring and summer months. Cd and Zn also appear to be affected by the same process, although to a lower degree than Cu, experiencing a slight reduction in summer with respect to Mn and sulphates.
© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Odiel River; Acid mine drainage; Water pollution; Heavy metal; Ría of Huelva

1. Introduction

Both the Tinto River and the Odiel River are located in the south west of Spain and drain one of the most famous sulphide-mining regions in the world: The Iberian Pyrite Belt (IPB) which contained original reserves of the order of 1700 Mt divided up in more than 50 massive sulphide deposits; one of these being the Rio Tinto mining district described as the largest massive sulphide deposit in the world (Sáez et al., 1999).

The mineralogical composition of these deposits is dominated by pyrite (FeS_2), with lesser amounts of

* Corresponding author. Tel.: +34-95-901-9864; fax: +34-95-901-9440.
E-mail address: manuel.olias@dgyp.uhu.es (M. Olías).

0048-9697/$ - see front matter © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.scitotenv.2004.05.012

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Applied Geochemistry 21 (2006) 1733–1749
Applied Geochemistry
www.elsevier.com/locate/apgeochem

Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain)

M. Olías [a,*], C.R. Cánovas [a], J.M. Nieto [b], A.M. Sarmiento [b]

[a] Department of Geodynamics and Palaeontology, University of Huelva, Campus 'El Carmen', 21071 Huelva, Spain
[b] Department of Geology, University of Huelva, Campus 'El Carmen', 21071 Huelva, Spain

Received 4 January 2005; accepted 30 May 2006
Editorial handling by R. Fuge
Available online 1 September 2006

Abstract

The Tinto and Odiel rivers are heavily affected by acid mine drainage (AMD). However, the exact quantities of contaminants transported into the Huelva estuary and the Gulf of Cadiz are unknown. The existing previous investigations are, in general, based on studies with few data or incorrect methodology, and are therefore unreliable. This study aims to present a reliable estimation of the dissolved contaminant load transported by both rivers for the periods 1995/96 to 2002/03. The methodology used is based principally on the correlation between contaminant concentration and flow rate. The results show that both rivers transport enormous quantities of dissolved contaminants: 7900 t a^{-1} of Fe, 5800 t a^{-1} Al, 3500 t a^{-1} Zn, 1700 t a^{-1} Cu, 1600 t yr^{-1} Mn and minor quantities of other metals. These values represent 60% of the global gross flux of dissolved Zn transported by rivers in to the ocean, and 17% of the global gross flux of dissolved Cu.
© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The Tinto and Odiel rivers drain an area which hosts many polymetallic massive sulphide deposits in a region known as the Iberian Pyrite Belt (IPB), whose original reserves where in the order of 1700 million tonnes (Sáez et al., 1999). The extraction of these minerals commenced in prehistoric times although the large-scale exploitation of these deposits did not start until the second half of the 19th Century (Leblanc et al., 2000). There exist some hundred deposits within the Odiel and Tinto basins amongst which the districts of Riotinto, Tharsis and Sotiel-Coronada are best known. The legacy of such intense mining activity has left kilometres of galleries, a multitude of pits, enormous waste dumps and other mining waste where oxidation of pyrite and associated sulphides can occur, producing an acid leach containing large amounts of toxic metals and highly contaminating acid mine drainage (AMD). Although at present there are no active mines in the IPB the Tinto and Odiel rivers continue to carry high levels of contaminants due to the longlivety of the contamination processes of AMD (Younger, 1997).

Globally AMD is considered to be one of the main causes of contamination of hydrological

* Corresponding author.
E-mail address: manuel.olias@dgyp.uhu.es (M. Olías).

0883-2927/$ - see front matter © 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.apgeochem.2006.05.009

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Science of the Total Environment 373 (2007) 363–382
Science of the Total Environment
An International Journal for Scientific Research into the Environment and its Relationship with Humankind
www.elsevier.com/locate/scitotenv

Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents

C.R. Cánovas [a], M. Olías [a,*], J.M. Nieto [b], A.M. Sarmiento [b], J.C. Cerón [a]

[a] *Department of Geodynamics and Palaeontology, University of Huelva, Campus 'El Carmen', 21071 Huelva, Spain*
[b] *Department of Geology, University of Huelva, Campus 'El Carmen', 21071 Huelva, Spain*

Received 4 July 2006; received in revised form 21 November 2006; accepted 21 November 2006

Abstract

The Tinto and Odiel Rivers are strongly affected by acid mine drainage (AMD) due to the intense sulphide mining developed in their basins over the past 5000 years. In this study the results obtained from a weekly sampling in both rivers, before their mouth in the Ría of Huelva, over three and a half years of control are analysed. In the Tinto River, the concentrations of sulphates, Al, Cd, Co, Li and Zn are double to those of the Odiel as a consequence of lower dilution. However, the concentration of Fe in the Odiel River is 20 times lower, since the precipitation of Fe oxyhydroxysulphates caused by neutralisation processes is more intense. Lower As, Cr, Cu and Pb concentrations are also found in the Odiel River as, to a greater or lesser extent, they are sorbed and/or coprecipitated with Fe. Other elements such as Be, Mn, Ni and Mg show similar values in both systems, which is ascribed to lithological factors. The seasonal evolution of contaminants is typical of rivers affected by AMD, reaching a maximum in autumn due to the dissolution of evaporitic salts precipitated during the summer. Nevertheless, in the Tinto River, Ca, Na and Sr show a strong increase during the summer, probably due to a greater water interaction with marly materials, through which the last reach of the river flows. Barium has a different behaviour from the rest of the metals and its concentration seems to be controlled by the solubility of barite. Iron, As and Pb show different behaviours in both rivers, those for Fe and As possibly linked to the prevalence of different dissolved species of Fe. The different Pb pattern is probably due to the control of Pb solubility by anglesite or other minerals rich in Pb in the Tinto River.
© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Tinto; Odiel; Ría of Huelva; AMD; Metal pollution; Hydrogeochemistry

1. Introduction

1.1. Acid mine waters

Acid mine drainage (AMD) is a major worldwide environmental problem associated with the mining of sulphide and coal deposits. Sulphides are stable and very insoluble in reducing conditions. Naturally, pyrite and other associated sulphides remain buried in anoxic conditions and only very minor parts of the ore bodies outcrop. Sulphide oxidation takes place once the minerals are exposed to atmospheric conditions generating acidity, sulphates and liberating Fe and accessory metals and metalloids. The overall reaction controlling this process is (Nordstrom and Alpers, 1999):

$$FeS_{2(s)} + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

* Corresponding author. Dpto. Geodinámica y Paleontología, Universidad de Huelva, Campus 'El Carmen', 21071 Huelva, Spain. Tel.: +34 95 921 9864; fax: +34 95 921 9440.
E-mail address: manuel.olias@dgyp.uhu.es (M. Olías).

0048-9697/$ - see front matter © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.scitotenv.2006.11.022

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Environment International 33 (2007) 445–455
ENVIRONMENT INTERNATIONAL
www.elsevier.com/locate/envint

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

José Miguel Nieto [a,*], Aguasanta M. Sarmiento [a], Manuel Olías [b], Carlos R. Canovas [a], Inmaculada Riba [c,d], Judit Kalman [c], T. Angel Delvalls [d]

[a] Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Fuerzas Armadas s/n, 21071 Huelva, Spain
[b] Departamento de Geodinámica-Paleontología, Universidad de Huelva, Avda. Fuerzas Armadas s/n, 21071 Huelva, Spain
[c] Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía (CSIC), Campus Río San Pedro, s/n, 11510, Puerto Real, Cádiz, Spain
[d] UNESCO/UNITIWN WiCop, Dpto. de Química Física, Facultad de Ciencias del Mar, Universidad de Cádiz, Polígono río San Pedro s/n, 11510 Puerto Real, Cádiz, Spain

Available online 28 December 2006

Abstract

The Tinto and Odiel rivers are seriously affected by acid mine drainage (AMD) from the long-term mining activities in Iberian Pyrite Belt (IPB). As a consequence, the Huelva estuary is heavily contaminated by metals and metalloids. This study presents an estimation of the seasonal variation, and the dissolved contaminant load transported by both rivers from February 2002 to September 2004. Besides, toxicity and bioaccumulation tests with the sediments of the estuary have been conducted in order to measure the mobility of the toxic metals. Results show that the Tinto and Odiel rivers transport enormous quantities of dissolved metals to the estuary: 7900 t yr^{-1} of Iron (Fe), 5800 t yr^{-1} Aluminium (Al), 3500 t yr^{-1} Zinc (Zn), 1700 t yr^{-1} Copper (Cu), 1600 t yr^{-1} Manganese (Mn) and minor quantities of other metals and metalloids. These values represent 37% of the global gross flux of dissolved Zn transported by rivers in to the ocean, and 15% of the global gross flux of dissolved Cu. These metals and metalloids usually sink in the estuarine sediments due to pH and salinity changes. The increase of salinity in the estuary favours the adsorption and trapping of metals. For this reason, the mobility and bioavailability of metals such as Zn, Cd and Cu is higher in sediments located in the area of fresh water influence that in sediments located in the marine influenced area of the estuary, showing a higher percentage of fractionation and bioaccumulation of these metals in the station influenced by the fresh water environment.
© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Tinto and Odiel rivers; Acid mine drainage; Water and sediment pollution; Huelva estuary; Iberian Pyrite Belt

1. Introduction

Acid Mine Drainage (AMD) is one of the biggest environmental problems caused by sulfide deposits mining (Akcil and Koldas, 2006). AMD can be responsible for the pollution and degradation of groundwater, streams, rivers, and complete river basins, as is the case of the Tinto and Odiel river basins in Huelva (SW Spain). The Iberian Pyrite Belt (IPB) is one of the most famous sulfide mining regions in the world; it contains original reserves in the order of 1700 Mt (Sáez et al., 1999). Mining activity in the IPB dates back to prehistoric times (Nocete et al., 2005), and though today there is no active mining, the pollution continues to generate. This is due to the oxidation of mining wastes such as those generated in the mines of Tharsis, Riotinto, Cueva de la Mora, San Miguel, Concepción, San Telmo, etc. (Fig. 1).

A series of chemical and biochemical reactions take place when pyrite and other sulfide minerals associated are exposed to water and oxygen. These reactions can be generalized by the following equations (Singer and Stumm, 1970):

Oxidation of pyrite by oxygen in the presence of water:

$$FeS_{2(s)} + 7/2O_{2(aq)} + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{=} + 2H^{+} \quad (1)$$

* Corresponding author.
E-mail address: jmnieto@uhu.es (J.M. Nieto).

0160-4120/$ - see front matter © 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.envint.2006.11.010

Journal of Hydrology (2008) **350**, 25–40

available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhydrol

Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events

C.R. Cánovas [a,*], C.G. Hubbard [b], M. Olías [a], J.M. Nieto [c], S. Black [b], M.L. Coleman [b,d]

[a] *Department of Geodynamics and Palaeontology, University of Huelva, Campus el Carmen, 21071 Huelva, Spain*
[b] *School of Human and Environmental Sciences, University of Reading, Reading, Berks RG6 6AB, United Kingdom*
[c] *Department of Geology, University of Huelva, Campus el Carmen, 21007 Huelva, Spain*
[d] *CALTECH, Jet Propulsion Laboratory, 4800 Oak Grove Dr, Pasadena, CA 91109, USA*

Received 19 March 2007; received in revised form 15 November 2007; accepted 19 November 2007

KEYWORDS
AMD;
Río Tinto;
Metal load;
Flood events

Summary The aim of this work is to study the hydrochemical variations during flood events in the Río Tinto, SW Spain. Three separate rainfall/flood events were monitored in October 2004 following the dry season. In general, concentrations markedly increased following the first event (Fe from 99 to 1130 mg/L; Q_{max} = 0.78 m^3/s) while dissolved loads peaked in the second event (Fe = 7.5 kg/s, Cu = 0.83 kg/s, Zn = 0.82 kg/s; Q_{max} = 77 m^3/s) and discharge in the third event (Q_{max} = 127 m^3/s). This pattern reflects a progressive depletion of metals and sulphate stored in the dry summer as soluble evaporitic salt minerals and concentrated pore fluids, with dilution by freshwater becoming increasingly dominant as the month progressed. Variations in relative concentrations were attributed to oxyhydroxysulphate Fe precipitation, to relative changes in the sources of acid mine drainage (e.g. salt minerals, mine tunnels, spoil heaps etc.) and to differences in the rainfall distributions along the catchment. The contaminant load carried by the river during October 2004 was enormous, totalling some 770 t of Fe, 420 t of Al, 100 t of Cu, 100 t of Zn and 71 t of Mn. This represents the largest recorded example of this flush-out process in an acid mine drainage setting. Approximately 1000 times more water and 140–8200 times more dissolved elements were carried by the river during October 2004 than during the dry, low-flow conditions of September 2004, highlighting the key role of flood events in the annual pollutant transport budget of semi-arid and arid systems and the need to monitor these events in detail in order to accurately quantify pollutant transport.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author. Address: Facultad Ciencias Experimentales. Campus el Carmen, s/n, 21007, Spain. Tel.: +34 959219870; fax: +34 959219440.
E-mail address: carlos.ruiz@dgeo.uhu.es (C.R. Cánovas).

0022-1694/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jhydrol.2007.11.022

SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT XX (2008) XXX–XXX

available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

www.elsevier.com/locate/scitotenv



Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving acid mine drainage

Aguasanta M. Sarmiento[a,*], *Manuel Olías*[b], *José Miguel Nieto*[a], *Carlos R. Cánovas*[b], *Joquín Delgado*[a]

[a]*Department of Geology, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, 21071-Huelva, Spain*
[b]*Department of Geodynamics and Palaeontology, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, 21071-Huelva, Spain*

ARTICLE DATA

Article history:
Received 31 March 2008
Received in revised form
3 November 2008
Accepted 5 November 2008

Keywords:
Acid mine drainage
Natural attenuation
Water reservoirs
Metal pollution
Sulphate reduction

ABSTRACT

Characteristics of water profiles and sulphide formation processes in sediments were studied in two water reservoirs affected by acid mine drainage in order to investigate the mechanisms controlling the physical and chemical processes that, under favourable conditions, act to reduce the toxicity, mobility and concentration of metals and metalloids in the water column. Water columns and pore-waters from sediments were analysed for Fe species, trace elements (As, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Cr), sulphide, sulphate and bicarbonate. Inorganic reduced sulphur compounds (acid volatile sulphur, pyrite sulphur and elemental sulphur) and reactive Fe were determined in the sediments. A sequential extraction was also performed. Both reservoirs behave like holomictic and monomictic lakes, with a summer thermal stratification that disappears during winter. pH values between 4 and 7 can be observed along the water columns. Pore-water concentrations of up to 25 mg/l of Fe, 4 mg/l of Al, 1.3 mg/l of Zn, 170 μg/l of Pb, 11 μg/l of As, etc. have been found. The results suggest that toxic elements such as Cu, Zn, Co, Pb, Cr, As, etc. are mainly found in the bioavailable fraction which is the most hazardous for the environment. The calculated degree of sulphidization (DOS) and degree of pyritization (DOP) values indicates that removal of trace elements from anoxic pore-waters occurs by coprecipitation and/or adsorption on newly formed Fe sulphides (framboidal pyrite), attenuating the contamination. However oxidation of the sediments during turnover periods also occurs, which releases toxic elements back into the water column.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Predicting the impact of an emission on the environment requires the evaluation of not only the short-term fate of the pollutants, but also of their medium- and long-term interactions within the ecosystem. The information obtained can be used to establish risk assessment criteria and to design remediation strategies. Dynamic studies are also required to predict changes over time on the fate of the pollutants in an area affected by contamination, and are based on quantifying the changes over time of the parameters that control soil/sediment–pollutant interaction (Martínez and McBride, 1999).

The mining of massive-sulphide ore bodies can result in the exposure of high-sulphide wastes. The subsequent oxidation of sulphide minerals produces leacheates characterized by low pH and high concentrations of Fe^{2+}, SO_4^{2-}, heavy metals and other toxic elements.

The impact of mine drainage on surface waters and sediments has been well documented for lakes (Herlihy and Mills, 1985; Peine and Peiffer, 1988; Frommichen et al., 2004) and

* *Corresponding author*. Dpto. Geología, Universidad de Huelva, Campus 'El Carmen', 21071 Huelva, Spain. Tel.: +34 95 921 9826; fax: +34 95 921 9810.
E-mail address: aguasanta.miguel@dgeo.uhu.es (A.M. Sarmiento).

0048-9697/$ – see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.scitotenv.2008.11.011

Please cite this article as: Sarmiento AM, et al, Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving acid mine drainage, Sci Total Environ (2008), doi:10.1016/j.scitotenv.2008.11.011

UNCORRECTED PROOF