

Universidad de Huelva

Departamento de Geología



Efecto del drenaje ácido de minas sobre el agua y el sedimento del estuario de los ríos Tinto y Odiel

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

Berta María Carro Flores

Fecha de lectura: 9 de febrero de 2016

Bajo la dirección del doctor:

José Borrego Flores

Huelva, 2016



Efecto del drenaje ácido de minas sobre el agua y el sedimento del estuario de los Ríos Tinto y Odiel

*Memoraría de Tesis presentada para optar al grado de
Doctora en Geología por la Universidad de Huelva*

Berta María Carro Flores

DIRECTOR

Dr. José Borrego Flores
Departamento de Geología

Departamento de Geología
Facultad de Ciencias Experimentales
Universidad de Huelva
Noviembre 2015

Efecto del drenaje ácido de mina sobre el agua y el sedimento del estuario de los Ríos Tinto y Odiel

*Memoria de Tesis presentada para optar al grado de
Doctora en Geología por la Universidad de Huelva*

Berta María Carro Flores

DIRECTOR

Dr. José Borrego Flores
Departamento de Geología



**Departamento de Geología
Facultad de Ciencias Experimentales
Universidad de Huelva**

Noviembre 2015

RESUMEN

Son numerosos los estudios realizados con respecto al efecto del drenaje ácido de minas en los sistemas fluviales que desembocan en el estuario de los ríos Tinto y Odiel (Aroba et al., 2007; Cánovas et al., (2008); De la Torre et al (2009, 2010, 2014); Grande et al., (2000, 2003, 2005, 2010, 2011, 2013, 2014); Olías et al., (2004); Sáinz et al., (2000, 2002, 2003, 2004, 2005); Sarmiento et al., (2009)), la contaminación asociada a la actividad minera de la zona (Nelson y Lamothe, 1993; Van Geen et al., 1997; Ruiz et al., 1998; Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2002; Achterberg et al., 2003; Braungardt et al., 2003; Grande et al., 2003; Sainz et al., 2004), y en referencia a los sedimentos y depósitos en el estuario de la Ria de Huelva (Borrego et al., (2004); Lopez - González e al., (2006); Lopez - González (2009); Sainz et al., (2004).

Sin embargo la evaluación que este proceso de AMD tiene sobre los procesos hidrogeoquímicos y dinámicos propios del sistema estuarino, así como las consecuencias contaminantes en el medio, no se han evaluado con exactitud. En este sentido, la elaboración de esta memoria se plantea el estudio de determinados elementos químicos y la hidroquímica, no solo de procesos de contaminación, sino también de evolución en las condiciones ambientales de un sistema tan peculiar como es el estuario de los ríos Tinto y Odiel.

El estuario de la ría de Huelva es un sistema muy peculiar y complejo ya que en él se produce la desembocadura de dos sistemas fluviales altamente contaminados por AMD. Está compuesto por la unión de los ríos Tinto y Odiel en un único canal principal, hasta desembocar en el Océano Atlántico. Ambos sistemas fluviales atraviesan la provincia de Huelva de Norte a Sur la Faja Pirítica Ibérica con aguas con pH medio inferior a 2,5 y con altos contenidos en metales pasados disueltos. Cuando la descarga de este tipo de aguas alcanza el límite hacia el continente del estuario en la zona con influencia mareal, comienza a producirse el proceso de mezcla entre aguas salada y aguas fluviales ácidas. Este proceso de mezcla implica complejas reacciones fisico-químicas que producen la precipitación y/o adsorción de determinados metales asociada a la dilución de ambos tipos de masas de aguas.

Los resultados obtenidos se presentan en doce artículos en los que se analizan las características de los sedimentos, agua y procesos estuarinos en el sistema. Los trabajos y resultados se han agrupado en tres capítulos en base a los aspectos a abordar en el que se hace un estudio de relacionados con la hidroquímica del estuario y el impacto que el drenaje ácido de minas produce en el agua y en la materia en suspensión del estuario, análisis de los metales y otros elementos en los sedimentos, el agua y la materia en suspensión con el fin de exponer un diagnóstico de la calidad y la biodisponibilidad en la que se encuentra este sistema y se realiza un análisis exhaustivo de las tierras raras (REE) en el estuario en función de la interacción entre los procesos de mezcla salina, que tienen lugar en todos los estuarios, y los

de neutralización ácida, originados como consecuencia de la contaminación por drenaje ácido del estuario de los ríos Tinto y Odiel. Los resultados de este capítulo se presentan en cinco artículos, en los cuales se han analizado y establecido patrones en el fraccionamiento y distribución de estos elementos tanto en los sedimentos como en la fase disuelta y materia particulada y la transferencia de estos elementos.

El objetivo principal de esta memoria es la evaluación que produce drenaje ácido de minas en la hidrodinámica y la calidad del agua y sedimentos en el estuario de los ríos Tinto y Odiel, de la que se concluye:

- Las características hidrogeoquímicas del agua en un estuario donde el agua fluvial ácido y agua marina se mezclan nos permiten definir la intervención de dos procesos geoquímicos: un proceso típico de mezcla inducida por sal y un proceso de neutralización de aguas ácidas derivadas de AMD, que presenta una variabilidad estacional y longitudinal en el interior del estuario.
- Los metales pesados en el sedimento y en el agua del estuario de los ríos Tinto y Odiel presentan altas concentraciones de metales pesados asociados. La contaminación por metales afecta a todos los sectores de la Ría de Huelva, y no solo a los sectores con influencia directa de los aportes fluviales o los vertidos industriales antiguos
- La estrecha relación entre el pH y el contenido de REE indica que el pH es la variable clave que controla REE geoquímica en los sistemas estuarinos afectados por drenaje ácido de mina, pudiéndose establecer unos patrones de fraccionamiento de estos elementos indicadores de ambientales del estuario.

ABSTRACT

Effect of acid mine drainage in river systems that flow into the estuary of the Tinto and Odiel has been the focus of numerous works (Aroba rivers et al., 2007; Canovas et al, (2008). De la Torre et al (2009, 2010, 2014); Large et al, (2000, 2003, 2005, 2010, 2011, 2013, 2014). Olias et al, (2004);.. Sainz et al, (2000, 2002, 2003 2004, 2005). Sarmiento et al, (2009)), the pollution associated with the mining activity in the area (Nelson and Lamothe, 1993; Van Geen et al., 1997; Ruiz et al., 1998; Elbaz- Poulichet and Dupuy, 1999; Leblanc et al., 2000; Lamb et al., 2002, Achterberg et al., 2003; Braungardt et al., 2003; Large et al., 2003; Sainz et al, 2004), and in reference to the sediment and deposits at the estuary of the Ria de Huelva (Borrego et al, (2004), Lopez - Gonzalez and al, (2006). Lopez - Gonzalez (2009). Sainz et al, (2004).

However evaluate the process the acid mine drainage effected in the hydrogeochemical and dynamic characteristic of an estuarine system processes and polluting effects on the environment, they have not been accurately assessed. In this line of research, this thesis the study of certain chemical elements and hydrochemistry arises not only from contamination processes, but also of developments in environmental conditions such as exclusive system is the estuary of the rivers Tinto and Odiel .

Estuary of the Ria de Huelva is a very peculiar and complex system since in him the mouth of two highly contaminated river systems AMD occurs. It consists of the union of both rivers on one main channel, before emptying into the Atlantic Ocean. Both river systems cross the province of Huelva from North to South the Iberian Pyrite Belt with water with pH below 2.5 average and high dissolved metals content in the past. When the discharge of these waters reaches the limit to the continent in the area of the estuary with tidal influence, the process of mixture of salt water and acidic river water begins to occur. This mixing process involves complex physical and chemical reactions that produce precipitation and / or adsorption of certain metals associated with the dilution of both types of water bodies.

The results obtained in the course of the investigation are presented in twelve articles in which the characteristics of sediments, water and estuarine processes in the system are analyzed. The work and results have been grouped into three chapters based on the aspects to be addressed in a study related to the hydrochemistry of the estuary and the impact of acid mine drainage occurs in water and suspended matter is made estuary, analysis of metals and other elements in the sediment, water and suspended matter in order to present an assessment of the quality and bioavailability found in this system and a comprehensive analysis of the land is done rare (REE) in the estuary in terms of the interaction between the processes of salt mixture, which occur in all estuaries, and acid neutralization, arising as a result of pollution by acid mine drainage from the estuary of the rivers Tinto and Odiel . The results of this chapter are presented in five articles in which have been analyzed and

established patterns in the division and distribution of these elements in both sediment and dissolved and particulate phase and transfer of these elements.

The main objective of this report is to evaluate that produces acid mine drainage in the hydrodynamic and water quality and sediment in the estuary of the Tinto and Odiel rivers, which concludes:

The main objective of this report is to evaluate that produces acid mine drainage in the hydrodynamic and water quality and sediment in the estuary of the Tinto and Odiel rivers, which concludes:

- The hydrogeochemical characteristics of water in an estuary where the river water and seawater acid mix allow us to define the intervention of two geochemical processes: a typical mixing process salt induced and acid neutralization process water produced by AMD, which It presents a seasonal and longitudinal variability within the estuary.

- Heavy metals in the sediment and in the water of the estuary of the Tinto and Odiel rivers have high concentrations of heavy metals associated. Metal contamination affects all sectors of the Ria de Huelva, and not just to sectors with direct influence of river inputs or industrial wastes.

- The relationship between pH and the content of REE indicates that pH is the key variable that controls REE geochemistry in estuarine systems affected by acid mine drainage, possibly with fractionation patterns of these elements estuary environmental indicators.

Creo que esta es la página en blanco más complicada de comenzar de todo el proceso. Podría escribir otro volumen al respecto o quizás limitarme a nombrar formalmente a todos y cada uno de las personas que se han visto implicadas en estos años en mi vida profesional. Han sido demasiados años...demasiadas interrupciones hasta llegar a convertirse en un obstáculo del cual llegue a prohibir del que se hablara.

Comenzar por el principio.

A Mariangeles Capitán, por darme el impulso y animarme a solicitar la primera beca de investigación con un grupo desconocido por mi hasta entonces: el grupo de Geología Costera. Gracias por introducirme en este mundo.

A los compañeros y amigos que han pasado estos años por el grupo. A Jesús Monterde por enseñarme lo exhaustivo, la minuciosidad y sistemático que se debía ser en un laboratorio. Siempre con una paciencia y educación exquisita.

A Irene Delgado. Aun perteneciendo a otra línea de investigación siempre has estado apoyándome con esa sonrisa eterna y una dulzura inagotable.

A Nieves, mi compañera en esta travesía. Son tantas las cosas que debo agradecerte... el implicarte al máximo en mi proyecto, por tomarte como parte de tu trabajo el ayudarme en mis horas de descanso y al final, por entrar a formar parte de él.

A todo el grupo de Geología Costera, a todo y cada uno de los miembros que han formado parte de la logística de alguna forma u otra. Sin vosotros hubiera sido imposible esos muestreos simultáneos durante esos dos años. Por respetar que acaparara casi todos los laboratorios del departamento en esa etapa para desarrollar el trabajo. Por aguantarme cuando estaba "autista", entenderme y comprenderme.

A J.A. Grande. No he llegado a entender aún el porqué de ese afecto tan enorme (casi tan grande como tu) que me tienes. Gracias por ese respeto y esas palabras siempre de apoyo.

Es tanto el cariño y la comprensión que he encontrado en estos años en la facultad que sería una lista casi interminable: Bea, Miguel y Agüi, Carmen Moreno y Felipe, Mercedes Cantano y Paco, Juan, Claudio, Paco Ruiz, Cinta y Juaqui, Manu, Carlos, Fran y Encarni ... es tanto lo que me han demostrado que sería una lista casi interminable.

José Borrego Flores y Juan Antonio Morales... Mi director formal de tesis, mi mentor y, el director encubierto, mi consejero y asesor. Sois el yin y el yang. No hay un Pepe si un Teniente, ni un Teniente sin un Pepe. Habéis conseguido formar un tándem perfecto, del cual me siento orgullosa y ha llegado a convertirse en uno de los pilares de mi vida. Habéis estado siempre a mi lado. Habéis confiado incondicionalmente en mi, en exceso, más que yo misma. Siempre a

mi lado en los peores momentos para levantarme, para darme cariño y ser duros conmigo cuando hacía falta. Creo que no podéis haceros una idea de lo que significáis para mi, vosotros y vuestras vidas. Me introdujisteis en un mundo increíble: la investigación. Me habéis dado la oportunidad de ser feliz con el trabajo que realizo y apoyarme aún sin merecerlo.

Llegasteis una mañana ofreciéndome un nuevo proyecto ilusionante: abrir una nueva línea de investigación, solicitar una beca de FPI e intentar ver qué pasaba en la geoquímica de este estuario que me habéis enseñado a amar. Nunca tendré suficientes palabras de agradecimiento por mostrarme tanta confianza y guiarme en este camino.

A ti Teniente por tu cariño, por tus abrazos de oso, por recogerme tantas y tantas veces. Casi te has convertido en una Cher leader. Siempre me has ayudado y enseñado tu trabajo, me has implicado en él y en cada proyecto que realizas. Gracias por estar siempre incondicionalmente, de forma tan humilde y sobre todo por hacerme reír.

A ti Pepe, por tu sabiduría, por tu saber estar, por esa paciencia infinita conmigo ... por todo. Porque aún cuando me echas una bronca, sé que es por mi bien.

Gracias a ambos por entender mis ausencias y volver a darme ilusión. Por compartir esos días de campo que nos de vida. Por empujarme a poner este PUNTO Y APARTE, por haberos convertido en mis jefes, mis compañeros, mis amigos y mi familia.

A mis padres, Serafín y Berta. Por dejarme y apoyarme en esta carrera profesional. Papa, aquí está. Era tanta tu obsesión por la que me doctorara, porque acabara con ello, que llegamos incluso a discutir. Me has respetado todos estos años y llegaste incluso a olvidarte de ello. El decepcionaros siempre ha sido una de mis mayores obsesiones. A ti mama, por tu logística incondicional sin entender este trabajo y este mundo, por tu apoyo en mis decisiones y economía en estos años. Agradecerte esa última frase "Hazlo por ti".

A ti M.G.M. , volviste hace unos años a impulsarme la ilusión por dar este paso. Porque eres la única persona fuera del ámbito universitario, con la que puedo hablar de mi trabajo. Porque lo entiendes.. Entiendes mi forma de ser y de implicarme en cada cosa que hago. Por tenerme tan idealizada y no querer volver a defraudarte. Gracias por quererme como me quieres y por apoyarme siempre.

Y por último a él, al motor de mi vida, a mi hijo. Sería imposible educarte en valores, en intentar superar cada día las barreras si yo no cumpliera con este reto. O al menos lo intentara una última vez. Gracias por salvarme la vida, por hacerme levantar todos y cada uno de los días. Por enseñarme y hacerme ver que la vida es mucho menos complicada.

No quiero terminar sin dejar de darle las gracias o dejarme atrás a esas personas que no confiaron en mí. Gracias porque me habéis hecho darme cuenta que no hay barreras ni límites que no se puedan superar. Gracias.

D. José Borrego Flores, Titular de la Universidad del Área de Estratigrafía de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva:

CERTIFICA

Que Dña. Berta María Carro Flores, Licenciada en Ciencias Geológicas por la Universidad de Huelva, ha desarrollado bajo su dirección, y dentro del programa de doctorado Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, el trabajo de investigación correspondiente a su Tesis Doctoral Titulado:

Efecto del drenaje ácido de mina sobre el agua y el sedimento del estuario de los Ríos Tinto y Odiel

Revisado el presente trabajo, estima que puede ser presentado al Tribunal que ha de juzgarlo.

Y para que conste efectos de lo establecido en el artículo octavo del Real Decreto 778/1998 y por la Normativa Reguladora del Título de Doctor de la Universidad de Huelva, autorizan la presentación de este trabajo en la Universidad de Huelva.

Huelva, a 19 de Noviembre de 2015

Dr. José Borrego Flores

(Director)

Berta María Carro Flores

(Doctoranda)

Proyectos y financiación

Este trabajo se ha realizado gracias a una beca FPU del Ministerio de Educación y Ciencia (MEC). Los proyectos que han financiado los resultados de esta memoria han sido: el Grupo de Geología Costera de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276), proyectos PB93-1205 (DGCICYT), REN2002-03979/MAR y CTM2006-08298/MAR del Plan Nacional de Ciencia y Tecnología (CICYT), el Plan de Calidad Ambiental del Entorno de la Ría de Huelva (AMB1999-1778E).

Agradecer a la Facultad de Ciencias Experimentales y a los Departamentos de Geología, la infraestructura y el apoyo material prestado para la realización de esta Tesis Doctoral.

Efecto del Drenaje Ácido de Mina sobre el agua y el sedimento del Estuario de los Ríos Tinto y Odiel

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

- 1.1. Justificación y estructura de la Tesis
- 1.2. Objetivos
- 1.3. Conceptos Generales
- 1.4. Descripción de la zona de estudio
- 1.5. Metodología y Muestreo
- 1.6. Bibliografía

CAPÍTULO 2. HIDROQUÍMICA DEL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL.

- 2. 1.** Procesos de Mezcla de un estuario afectado por drenaje de aguas ácidas (Ría de Huelva, España) - *Geogaceta*, 2006.
- 2. 2.** Impact of Acid Mine Drainage on the hydrochemical characteristics of the Tinto- Odiel Estuary (SW Spain) - *Journal of Iberian Geology*, 2011.

CAPÍTULO 3. LOS METALES EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL.

- 3. 1.** Situación biosedimentaria y caracterización de la contaminación por metales pesados en los sedimentos de la ría de Huelva - *Capítulo de libro Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y CSIC*, 2007.
- 3. 2.** Hydrogeochemical variables regionalization - applying cluster analyses for a seasonal evolution model from an estuarine system affected by AMD - *Marine Pollution Bulletin*, 2013.
- 3. 3.** Comportamiento del Fe y otros metales en el agua de un sistema fluviomarino afectado por procesos de mezcla ácida (Ría de Huelva, España) - *Geogaceta* 2007. 4. Fraccionamiento de Fe y metales pesados en la Materia en suspensión de la Ría de Huelva (SO de España) - *Geogaceta*, 2007.
- 3. 4.** Fraccionamiento de Fe y metales pesados en la Materia en suspensión de la Ría de Huelva (SO de España) - *Geogaceta*, 2005.

3. 5. Control factors on the composition of superficial sediments in estuaries of the coast of Huelva (SW Spain): a statistical approach - *Journal of Iberian Geology*, 2013.

3. 6. Interaction between sedimentary processes, historical pollution and microfauna in the Tinto Estuary (SW Spain) - *Environmental Geology*, 2009.

3. 7. Impact of millennial mining activities on sediments and microfauna of the Tinto River estuary (SW Spain)- *Marine Pollution Bulletin*, 2008.

CAPÍTULO 4. LAS REE EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL.

4. 1. Behavior of rare - earth - element in sediments, particulate matter and water of an estuary affected by acid mine drainage - *Enviado a Marine Pollution Bulletin*

4. 2. Transferencia de Tierras Raras entre la fase disuelta y la particulada en el agua de un estuario afectado por drenaje ácido (SO de España) - *Geogaceta*, 2006.

4. 3. Variación en el fraccionamiento de Tierras Raras en la materia en suspensión de la Ria de Huelva - *Geogaceta*, 2007.

4. 4. Estudio de las concentraciones de REE y patrones de fraccionamiento en sedimentos superficiales del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO de España) - *Geogaceta*, 2005.

4. 5. La investigación Geológica Aplicada a la criminalística. El caso Mari Luz- *Enseñanza de la ciencia de la Tierra*, 2015.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.

CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

1.1. Justificación y estructura de la Tesis.

Son numerosos los estudios realizados con respecto al efecto del drenaje ácido de minas en los sistemas fluviales que desembocan en el estuario de los ríos Tinto y Odiel (Aroba et al., 2007; Cánovas et al., (2008); De la Torre et al (2009, 2010, 2014); Grande et al., (2000, 2003, 2005, 2010, 2011, 2013, 2014); Olías et al., (2004); Sáinz et al., (2000, 2002, 2003, 2004, 2005); Sarmiento et al., (2009)), la contaminación asociada a la actividad minera de la zona (Nelson y Lamothe, 1993; Van Geen et al., 1997; Ruiz et al., 1998; Hudson-Edwards et al., 1999; Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2002; Achterberg et al., 2003; Braungardt et al., 2003; Grande et al., 2003; Sainz et al., 2004), y en referencia a los sedimentos y depósitos en el estuario de la Ria de Huelva (Borrego et al., (2004); Lopez - González e al., (2006); Lopez - González (2009); Sainz et al., (2004); Olías et al., (2006) y Cánovas et al., (2008).

Sin embargo la evaluación que este proceso de AMD tiene sobre los procesos hidrogeoquímicos y dinámicos propios del sistema estuarino, así como las consecuencias contaminantes en el medio, no se han evaluado con exactitud. En este sentido, la elaboración de esta memoria se plantea el estudio de determinados elementos químicos y la hidroquímica, no solo de procesos de contaminación, sino también de evolución en las condiciones ambientales de un sistema tan peculiar como es el estuario de los ríos Tinto y Odiel.

Los resultados obtenidos se presentan en doce artículos en los que se analizan las características de los sedimentos, agua y procesos estuarinos en el sistema. Los trabajos y resultados se han agrupado en tres capítulos en base a los aspectos a abordar

En el capítulo 1 se presentan dos trabajos relacionados con la hidroquímica del estuario y el impacto que el drenaje ácido de minas produce en el agua y en la materia en suspensión del estuario. En ellos se aborda los procesos de mezcla ácida y salina que tienen lugar en su interior, y que condicionan tanto el depósito de sedimentos finos como la acumulación y/o liberación de metales y otros elementos traza en las diferentes zonas de mezcla del estuario.

El capítulo 2 está enfocado en el análisis de los metales y otros elementos en los sedimentos, el agua y la materia en suspensión con el fin de exponer un diagnóstico de la calidad y la biodisponibilidad en la que se encuentra este sistema. Con este fin se presentan cinco artículos cuyos resultados reflejan la situación ambiental del estuario y una comparativa con respecto a la situación

con otros sistemas estuarinos que configuran la Costa de Huelva. A modo de conclusión de este capítulo, se ha realizado un análisis de evolución paleoambiental del estuario del Río Tinto a partir del estudio en registro sedimentario de varios testigos de los cambios en la distribución de organismos en relación con el contenido en metales, con el fin de determinar el impacto que ha ejercido de la actividad minera en este sector.

Por último en el capítulo 3 se realiza un análisis exhaustivo de las tierras raras (REE, *Rare Earth Elements*) en el estuario en función de la interacción entre los procesos de mezcla salina, que tienen lugar en todos los estuarios, y los de neutralización ácida, originados como consecuencia de la contaminación por drenaje ácido del estuario de los ríos Tinto y Odiel. Los resultados de este capítulo se presentan en cinco artículos, en los cuales se han analizado el fraccionamiento y distribución de estos elementos tanto en los sedimentos como en la fase disuelta y materia particulada. Por último dentro de este capítulo se presenta un trabajo en el que se han utilizado los patrones de fraccionamiento de REEs como indicadores geoquímicos en geología aplicada a un caso real criminalístico.

1.2. Objetivos.

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la evaluación que produce drenaje ácido de minas en la hidrodinámica y la calidad del agua y sedimentos en el estuario de los ríos Tinto y Odiel.

Para alcanzar este objetivo se han establecido una serie de objetivos parciales y específicos que se resuelven en los trabajos que constituyen este trabajo:

1. Caracterizar los procesos de mezcla que tienen lugar en el interior del estuario así como determinar las variaciones espaciales y estacionales de los principales procesos geoquímicos.
2. Determinar las características hidroquímicas del estuario a partir del estudio estacional y longitudinalmente de los procesos de mezcla.
3. Diagnosticar la situación ambiental del sistema a partir de la situación biosedimentaria y caracterizar la contaminación por metales pesados en los sedimentos de la Ría de Huelva.
4. Caracterizar el fraccionamiento del Fe y otros metales pesados en la materia en suspensión y en agua de la Ría de Huelva, así como la determinación de la movilidad de estos elementos en el sistema.

5. Definir la evolución espacial en cada una de las zonas en las que se ha dividido el estuario en base a los procesos de mezcla en base a las condiciones hidroquímicas y contenidos en metales.
6. Identificar el efecto que la actividad minera e industrial reciente ha ejercido en el registro sedimentario sobre la microfauna en el estuario del Río Tinto.
7. Comparar la situación ambiental del estuario de la Ría de Huelva en relación con la actividad antrópica con otros sistemas de la Costa de Huelva.
8. Caracterizar los sedimentos, materia en suspensión y fase disuelta del estuario en base a las condiciones ambientales a partir de la identificación de los patrones de fraccionamiento de REEs.
9. Identificar los patrones de fraccionamiento de las REEs la materia en suspensión en un estuario afectado por AMD y estudiar su variabilidad temporal.
10. Estudiar la concentración, distribución y transferencia de las REEs en el agua y materia en suspensión del estuario.
11. Caracterizar los sedimentos de la Ría de Huelva en función de la identificación de los patrones de fraccionamiento y la concentración de las REEs.
12. Demostrar la aplicación en la distribución de los patrones de fraccionamiento de las REEs como indicadores geoquímicos en un sistema con mezcla de aguas ácidas y salinas.

1.3. Conceptos Generales.

Los estuarios son zonas costeras de transición entre un medio marino y un medio fluvial, en las cuales se produce la mezcla de agua procedente de un río, y el agua salada procedente del mar. Esta descripción tan básica del concepto de estuario integraría un gran número de ambientes desarrollados bajo estas condiciones. Son muchas las definiciones que se han propuesto para estos sistemas, pero de todas ellas se desprende que son ambientes muy dinámicos que poseen características mixtas físico-químicas e hidrodinámicas, entre ambos medios.

Los posibles problemas para definir estos sistemas pueden venir derivados del criterio para establecer los límites de los estuarios. Para ello Dalrymple et al (1992) define el estuario como la porción hacia mar de un sistema de valle fluvial inundado que recibe sedimentos de procedencia tanto fluvial como marina, y que está formado por facies de influencia fluvial, mareal y de oleaje. De

este modo y en base a la acción de los agentes hidrodinámicos que interactúan en este tipo de medios costeros, los estuarios estarían delimitados hacia mar y hacia continente por la influencia de la acción fluvio-marina. En el interior de estos sistemas se produce la confluencia de dos corrientes desiguales opuestas: la descarga fluvial más débil y unidireccional y, y las mareas, de carácter oscilatorio.

El estuario de la ría de Huelva es un sistema muy peculiar y complejo ya que en él se produce la desembocadura de dos sistemas fluviales altamente contaminados por AMD. Está compuesto por la unión de los ríos Tinto y Odiel en un único canal principal, hasta desembocar en el Océano Atlántico. Ambos sistemas fluviales atraviesan la provincia de Huelva de Norte a Sur la Faja Pirítica Ibérica con aguas con pH medio inferior a 2,5 y con altos contenidos en metales pasados disueltos. Cuando la descarga de este tipo de aguas alcanza el límite hacia el continente del estuario en la zona con influencia mareal, comienza a producirse el proceso de mezcla entre aguas salada y aguas fluviales ácidas. Este proceso de mezcla implica complejas reacciones fisico-químicas que producen la precipitación y/o adsorción de determinados metales asociada a la dilución de ambos tipos de masas de aguas.

1.3.1 Los sistemas estuarinos: características generales y proceso de mezcla.

La diferencia fundamental entre los distintos tipos de estuarios son las variaciones entre la descarga fluvial y el rango marea, las cuales afectan al grado de mezcla entre agua dulce y agua salada. Borrego (1992) define el estuario de la ría de Huelva como un sistema estuarino bien estratificado atendiendo los criterios de estratificación de las corrientes en el interior y las características de la distribución de la salinidad.

En el interior de los estuarios se produce la sedimentación de materiales característicamente fangosos arcillosos. Estos depósitos estuarinos forman el relleno del estuario junto con sedimentos típicamente fluvial y mareal acumulados por procesos de tipo dinámico o pérdida de energía. Estos fangos estuarinos cuando son transportados en suspensión por el agua de mezcla, provoca una falta de transparencia o turbidez en el agua. Durante el proceso de mezcla en un estuario se producen valores máximos de turbidez justo en la zona de contacto del agua de descarga fluvial con el agua de mar. Este máximo de turbidez se produce por fenómenos de floculación, mediante el cual

las partículas finas en suspensión (materia orgánica, arcillas), al entrar en contacto con los iones positivos del agua marina, flocculan y acaban por sedimentar en el fondo. (Figura 1)



Figura 1. Fotografía del máximo de turbidez en el proceso de mezcla de agua en el interior del estuario del río Tinto.

Por lo general los estuarios son sistemas con valores altos de turbidez en el agua producido principalmente por el aporte de partículas y al constante movimiento de éstas. Los sedimentos fangosos tienen una velocidad de sedimentación muy pequeñas, con lo cual, son estos procesos de floculación los que favorecen la decantación de las partículas en suspensión. La formación de flóculos en un estuario se puede producir por turbulencia en la columna de agua debida a la acción del viento o las corrientes, por el movimiento circular de las partículas dentro de agua y por la captura de partículas pequeñas por partículas más grandes. Por otra parte, las sustancias orgánicas (mucus orgánico y films producidos por la actividad bacteriana) pueden absorber partículas de arcilla por tener carga positiva y favorecer este fenómeno.

En la ría de Huelva estos procesos de mezcla de agua son más complejos debido al carácter ácido y alto contenido metálico de las aguas de descarga fluvial.

1.3.2 Comportamiento de los Metales en un sistema acuoso .

La precipitación de metales en la Ría de Huelva supone una mejora para la calidad del agua, sin embargo estos elementos tóxicos quedan retenidos en los sedimentos produciendo su contaminación. Dependiendo de las condiciones ambientales (pH, salinidad, potencial redox, etc.) algunos de estos elementos son biodisponibles y suponen un gran problema ambiental al penetrar en la cadena trófica (e.g. Usero et al., 2004; Morillo et al., 2004, Nieto et al., 2007; Vicente-Martorell et al., 2008; Madejón et al., 2009).

El ciclo de los metales están controlados por dos tipos de procesos son (Ramesh et al., 1999):

- por procesos de intercambio o transferencia entre fases acuosa y sólida, es decir, los procesos de adsorción/desorción, coprecipitación/disolución. En teoría, la adsorción es la acumulación de un ión en la interfase entre un sólido formado previamente y la fase acuosa, mientras que la coprecipitación, es la eliminación simultánea de un ión durante la formación de precipitados metálicos como los óxidos de Fe, Al y Mn (Lee et al., 2002).

- por procesos de complejación entre metales, es decir la transformación del metal entre varias formas disueltas.

La concentración de metales traza en los sedimentos no sólo depende de fuentes antropogénicas o naturales, sino también de las características texturales, el contenido en materia orgánica, la composición mineralógica y ambiente sedimentario de depósito. Aunque, en general, la mayoría de los metales se encuentran asociados a los sedimentos finos (Salomons y Förstner, 1984; Martincic et al., 1990; Singh et al., 1999), también se pueden encontrar adsorbidos o formando pátinas (*coatings*) sobre partículas de mayor tamaño. (Figura 2)



Figura 2. Fotografía del sector fluvial del estuario del río Odiel donde se observan la pátina de sedimentos finos amarillentos sobre arenas rojas.

Los sedimentos pueden actuar como trampas o fuentes de metales traza en ambientes acuáticos. (Förstner, 1989; Vaithyanathan et al., 1993; Zhu et al., 1997; Singh et al., 1999; Zoumis et al., 2001). Esta transferencia de contaminantes se produce por cambios en las condiciones ambientales (cambios de pH, potencial redox, oxígeno disuelto, presencia de quelatos orgánicos). En los sedimentos o materia en suspensión la movilidad de los metales viene determinada por la forma fisicoquímica en la que éstos se encuentran. Davidson et al., (1994) determinan que las fases en las que se pueden encontrar un metal son: iones fácilmente intercambiables, asociados a carbonatos, óxidos (principalmente de Fe y Mn), sulfuros, compuestos organometálicos (asociados a materia orgánica) o incluidos en la estructura cristalina de minerales (fracciones residuales).

El grado de movilidad de los metales en el medio determina su biodisponibilidad, y por tanto, su riesgo de toxicidad (Campbell y Tessier, 1989; López-Sánchez et al., 1996; Yu et al., 2001; Galán et al., 2003). A través de métodos de especiación de metales se puede evaluar su movilidad de éstos en los sedimentos o materia particulada, es decir, su capacidad para ser transferidos a la fase disuelta cuando se producen cambios en las condiciones ambientales, ya que está muy influenciada por factores como pH, temperatura, potencial redox, materia orgánica, procesos de intercambio iónico y

actividad microbiológica (Filgueiras et al., 2004). Los métodos de especiación más utilizados son los que se basan en extracciones secuenciales (sucesivas) o selectivas (no secuenciales) en los que se emplean diferentes reactivos para extraer solamente los metales asociados a determinadas fases en los sedimentos (Tessier et al., 1979; Kersten y Förstner, 1986; Bendel-Young et al., 1992; Ure et al., 1993; Quevauviller et al., 1994; Campanella et al., 1995; Rauret et al., 1999; Sahuquillo et al., 1999; Gómez-Ariza et al., 2000; Stecko y Bendell-Young, 2000; Bendell-Young et al., 2002).

1.3.3 Propiedades químicas y características de las Rare Earth Elements, REE.

Las tierras raras (*Rare Earth Elements*, REE) son un grupo muy coherente de elementos cuyas propiedades químicas varían gradualmente a lo largo de toda la serie, además son bastante sensibles a los cambios de pH y a las reacciones de adsorción/desorción, estando especialmente afectadas por la química redox del Fe y Mn (De Carlo et al., 1998; Goldstein y Jacobsen, 1988; German y Elderfield, 1989; Dia et al., 2000; Tang y Johannesson, 2003; Quinn et al., 2004; Davranche et al., 2005). Este grupo de elemento está constituido por 15 elementos que forman el grupo III(A) en la tabla periódica.



La principal propiedad química que caracteriza estos elementos es la denominada "contracción lantánida", que consiste en una similitud de los elementos en las propiedades físico-químicas única, atribuida al relleno de su corteza electrónica interna 4f, y que se refleja en una disminución del radio iónico a lo largo de toda la serie, desde el La (1,16 Å) hasta el Lu (0,97 Å). Esta propiedad produce pequeños cambios en sus propiedades que no han sido observados en ningún otro grupo de elementos, salvo en los actínidos (Henderson, 1984).

Las REE se suelen agrupar en tres conjuntos (Sholkovitz y Szymczak, 2000):

- REE ligeras (LREE que van desde el La-Nd)
- REE medias (MREE: constituidas por el grupo desde Sm-Dy)
- REE pesadas (HREE: que van desde el Ho-Lu).

En ocasiones suele incluirse el Y (REY) para determinar el comportamiento de las REE en ambientes naturales, debido a su similitud química con el grupo de HREE.

Todos los elementos que forman este grupo tienen un estado de oxidación trivalente (III), salvo el Ce y el Eu, que pueden presentar valencias (IV) y (II), respectivamente. La oxidación de Ce^{3+} (soluble) a Ce^{4+} (menos soluble) puede producirse de forma abiótica, mediante la oxidación y *scavenging* de Ce disuelto por parte de oxi-hidróxidos de Mn y Fe, o por procesos en los que entrar a formar parte la biota del medio (Koeppenkastrop y De Carlo, 1992; De Carlo et al., 1998; Bau, 1999; Ohta y Kawabe, 2001).

Las REEs se encuentran en concentraciones muy bajas en rocas y en sistemas acuosos. Por ello la movilidad de este tipo de elementos en procesos naturales no está determinada por con la solubilidad de sus compuestos, si no por la capacidad para formar complejos asociados a complejos orgánicos e inorgánicos. Entre los inorgánicos destacan los hidróxidos, fluoruros, sulfatos, carbonatos y fosfatos, mientras que cloruros y nitratos son de poca importancia en sistemas acuosos naturales de baja temperatura (Byrne y Sholkovitz, 1996).

Una característica de estos elementos ligada a la movilidad en el medio es el comportamiento que presentan durante procesos de adsorción sobre partículas y su precipitación simultánea durante la formación de fases sólidas. Las HREE tienden a formar compuestos solubles más estables que las LREE, lo que ocasiona un fraccionamiento a lo largo de la serie, de tal forma que LREE son absorbidas preferentemente en la superficie de las partículas mientras que las HREE son retenidas predominantemente en solución (Koeppenkastrop et al., 1991; Koeppenkastrop y De Carlo, 1992, 1993; Sholkovitz, 1992).

Para el estudio de las REEs se suelen normalizar los datos con el fin de evitar posibles problemas derivados de la abundancia de REE y detectar cambios sutiles sus patrones de distribución producidos por procesos de fraccionamiento naturales En general, se suelen utilizar 2 tipos de normalización (Tabla 1):

1) Normalización respecto a la abundancia de REE en un material de referencia externo al sistema de estudio. Los más comunes son: meteoritos condritos (*Chondrite*, Boynton, 1984), la corteza continental superior o UCC (*Upper Continental Crust*, Taylor y McLennan, 1988), la composición

media de pizarras (SHALE, Piper, 1974; De Baar et al., 1983), NASC (North American Shale Composite, Gromet et al., 1984; Taylor y McLennan, 1985) y PAAS (Post Archean Australian Shale, Nance y Taylor, 1976; McLennan, 1989) e incluso arcillas procedentes de la plataforma (Migdisov et al., 1994)

2) Normalización respecto a la concentración de REE en un material de referencia que forma parte del sistema de estudio, por ejemplo: una roca o mineral específico, agua de mar, agua fluvial, del sistema en el que va a analizar.

REE	NASC	PAAS	CRP	SHALES	UCC	CHONDRITE	¹ FS	² MS	⁴ SPM	³ FW	⁴ FW	³ SW	⁴ SW
La	32	38,2	37,5	41	30	0,31	37,93	11,52	39,60	338,75	30,80	13,35	5,30
Ce	73	79,6	74,8	83	64	0,808	74,77	20,73	80,90	841,80	64,50	14,70	1,80
Pr	7,9	8,83	8,6	10,1	7,1	0,122	8,55	2,63					
Nd	33	33,9	32,2	38	26	0,6	31,43	10,44	36,40	524,95	40,90	15,10	3,50
Sm	5,7	5,55	6,2	7,5	4,5	0,195	5,87	2,20	6,91	134,50	10,80	4,10	0,65
Eu	1,24	1,08	1,3	1,61	0,88	0,0735	1,14	0,53	1,43	32,40	2,66	0,73	0,16
Gd	5,2	4,66	5,21	6,35	3,8	0,259	5,37	2,13	5,33	143,85		5,05	1,03
Tb	0,85	0,774	0,79	1,23	0,64	0,0474	0,73	0,32					
Dy	5,2	4,68	4,88	5,5	3,5	0,322	4,21	2,08	4,18	120,55	11,50	4,35	1,20
Ho	1,04	0,991	0,96	1,34	0,8	0,0718	0,79	0,42					
Er	3,4	2,85	2,78	3,75	2,3	0,21	2,42	1,27	1,98	65,85	8,46	3,55	1,20
Tm	0,5	0,405	0,41	0,63	0,33	0,0324	0,32	0,17					
Yb	3,1	2,82	2,73	3,53	2,2	0,209	2,20	1,15	1,68	53,50	6,06	2,95	1,20
Lu	0,48	0,433	0,41	0,61	0,32	0,0322	0,32	0,17	0,25	6,85		0,40	

FS (sedimentos fluviales, ppm), MS (sedimentos marinos, ppm), SPM (materia en suspensión, ppm), FW (agua fluvial, ppt), SW (agua oceánica, ppt)
¹ Yang et al. (2004), ² Nath et al. (1998), ³ Sholkovitz (1993), ⁴ Goldstein y Jacobsen (1988)

Tabla I. Concentración (ppm) de REE en diferentes materiales de referencia (Dubinin, 2004): NASC (North American Shale Composite), PAAS (Australian Post-Archean Shale), CPR (Clay from the Russian Platform), SHALE (world shale), UCC (Upper Continental Crust), CHONDRITE, junto con algunos ejemplos de concentración de REE en sistemas fluviales y marinos.

El comportamiento de las REEs mediante el fraccionamiento se suelen expresar mediante índices acreditados en numerosos estudios . Los más comunes son:

- Índices $(La/Gd)_N$ y $(Gd/Yb)_N$: (La como indicador de LREEs, Gadolinio de las MREEs e Iterbio de las HREEs) Expresan la relación entre estos elementos. Así la relación $(La/Yb)_N$ informa sobre la pendiente del gráfico normalizado (subíndice N) de REE, y por tanto, de la extensión del fraccionamiento de las LREE respecto de las HREE.
- Anomalías de Ce y Eu: éstas se expresan mediante el cálculo de anomalías en la abundancia de un determinado elemento de la serie, que pueden cuantificarse mediante relaciones que comparan la concentración observada respecto a la esperada. Para ello se emplean diferentes interpolaciones con los valores que presentan las REE vecinas al

elemento, una vez normalizadas. La anomalía de Cerio se puede calcular como

$$Ce^* = Ce/Ce_N / [1/2 (La/La_N + Pr/Pr_N)] \text{ (Bau y Dulski, 1996)}$$

$$Ce^* = (3 \times Ce/Ce_N) / (2 \times La/La_N + Nd/Nd_N) \text{ (Elderfield y Greaves, 1982; Sholkovitz et al., 1994)}$$

y la de Europio como

$$Eu^* = Eu/Eu_N / [(Sm/Sm_N \times Gd/Gd_N)^{1/2}] \text{ (Chaillou et al., 2006).}$$

Siendo N el material de referencia respecto al que se ha normalizado la concentración de los elementos.

Todas estas características, hacen de las REE y de sus patrones de fraccionamiento unos indicadores muy útiles en los estudios geoquímicos de baja temperatura que ocurren en condiciones supergénicas, donde tienen lugar diferentes tipos de interacciones e intercambios entre fases sólidas y fluidas. (López - González, N., 2009)

1.3.4 La contaminación asociada a AMD y ARD.

El proceso de drenaje ácido se produce cuando los minerales sulfurosos, muy insolubles en condiciones reductoras, son expuestos a condiciones óxicas. Al entrar en contacto con oxígeno y la humedad atmosférica, los sulfuros se oxidan generando en el medio, un aumento de la acidez y la liberación de parte de su contenido en elementos traza y sulfatos.

Cuando este proceso se produce de forma natural sobre sulfuros que han aflorado en superficie, el proceso se denomina drenaje ácido de roca (*Adic Rock Drainage*). Se conoce como drenaje ácido de minas (*Acid Mine Drainage*) cuando por acciones antrópicas, los sulfuros son expuestos a superficie, acelerando la velocidad de ese proceso de oxidación y generación de drenaje ácido al medio. Las principales acciones del hombre que producen este proceso son la actividad minera y obras civiles.

Los procesos que producen AMD a través de la actividad minera son (Sáinz et al., 2000):

- Por las escombreras producidas para extraer el mineral. Son acumulaciones y afloramientos de sulfuros del material de rechazo de las planas de tratamiento y concentración junto con minerales de baja ley.

- Por la trituración del mineral extraído lo cual produce el aumento de la superficie específica de éste y por lo tanto la superficie de oxidación. Este factor incrementa la capacidad contaminante del mineral.
- Por las excavaciones subterráneas que favorecen la circulación de aire y agua por la ventilación en el interior de la mina.

El principal problema ambiental inducido por la actividad minera son los procesos de AMD, y más concretamente, aquellos que afectan a las redes fluviales. La acción de este proceso en el medio es muy evidente visualmente. Los indicadores comunes para zonas contaminadas por este proceso son:

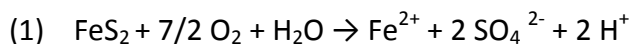
- Las aguas afectadas por esta contaminación son de carácter ácido y con alto contenido en metales, en sulfatos, conductividad eléctrica.
- Se producen precipitados de minerales secundarios, principalmente compuestos por Fe^{3+} y hidróxidos de Fe (III) que adquieren un color típicamente de amarillento a rojizo.
- La presencia de algas extremófilas que pueden existir bajo este tipo de condiciones ambientales.

1.3.2.1 Proceso de oxidación generador de drenaje ácido.

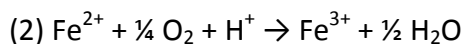
El mineral sulfuroso más abundante en la naturaleza es la pirita (FeS_2). Este se toma como ejemplo para explicar los procesos generadores de AMD. Estos minerales son poco frecuentes en la corteza terrestre y se encuentran asociados a formaciones hidrotermales, rocas ígneas y depósitos sedimentarios. Los sulfuros son minerales estables e insolubles en condiciones reductoras, pero en condiciones óxicas se vuelven inestables y solubles en el medio. Cuando estos minerales pasan del subsuelo a estar expuestos, se produce la desestabilización de su estructura mediante reacciones de oxidación. Así el agente oxidante en este proceso puede ser el oxígeno (O_2) o el hierro férrico (Fe^{3+}). Este proceso puede producirse abióticamente o bióticamente dependiendo de la ausencia o presencia de microorganismos que catalicen las reacciones de meteorización.

La pirita es un sulfuro de Fe que contienen en mayor o menor proporción elementos accesorios como As, Cd, Co, Ni y Pb, entre otros. Cuando este mineral pasa a condiciones óxicas, presencia de O_2 y H_2O , se desencadena una reacción de oxidación que libera sulfato (SO_4^{2-}), protones de Hidrógeno

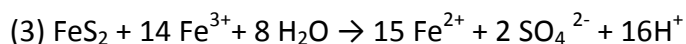
(H⁺), y Fe ferroso (Fe²⁺). (Singer y Stumm, 1970). Son precisamente estos protones de H⁺ los que al liberarse y entrar en el medio acuoso, le produce la acidez. El hierro, el sulfato y los elementos accesorios, se liberan también al medio. La reacción de oxidación de la pirita viene dada por la siguiente ecuación (1):



En esta reacción por cada mol de pirita se produce 1 mol de hierro ferroso (Fe²⁺), 2 moles de ión sulfato (SO₄²⁻) y 2 de protones (H⁺). Este proceso es muy lento en condiciones abiótica. El hierro ferroso liberado en el medio acuoso es inestable en condiciones óxicas y continúa oxidándose y pasar a Fe férrico (Fe³⁺). Este proceso de oxidación del Fe, viene expresada por la reacción (2):

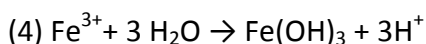


Una vez desencadenado el proceso de oxidación de la pirita, ésta continúa oxidándose por la presencia del ferroso (Fe²⁺) producido por la reacción (2) en el medio. Este proceso de oxidación indirecta, viene expresado en la ecuación (3):



La oxidación del hierro está muy controlada por el pH agua en el cual se encuentra disuelto. En esta reacción se producen 16 protones por cada mol de pirita, sin embargo se necesitan 14 moles de Fe³⁺ que a su vez consumen 14 protones. Como se observa, se produce la liberación de H⁺ lo cual produce un aumento de la acidez del medio.

El hierro ferroso (Fe²⁺) tiene una solubilidad muy baja en soluciones neutras y alcalinas. A pH próximos a 3, éste elemento precipita al medio en forma de hidróxido férrico Fe(OH)₃ mediante un proceso de hidrólisis. Esta reacción se expresa en la ecuación (4):



Este proceso de hidrólisis de Fe produce la precipitación de este elemento y la liberación de protones de Hidrógeno, con lo que también esta reacción produce acidez al medio acuoso.

En condiciones bióticas, la velocidad de reacción de la oxidación de pirita aumenta por la intervención de bacterias acidófilas (principalmente en presencia de *Acidithiobacillus ferrooxidans*) que actúan como catalizadores del proceso de oxidación del hierro ferroso (Colmer et al., 1950; Leduc et al., 2002). Así pues, la oxidación abiótica de la pirita no produciría un problema ambiental grave al ser un proceso lento y apenas liberar metales al medio.

Este proceso de oxidación de la pirita produce en el medio en el que se desencadena unas características distintivas que las hacen muy evidente. Las principales son:

- Acidez del medio acuoso en el que se produce con altos contenidos en hierro Fe^{3+} que le confieren un color rojizo.
- Precipitación de hidróxidos de Fe.
- Lixiviados en el subsuelo de color verde por el alto contenido en Fe^{2+}
- Liberación de otros metales accesorios.

En la naturaleza la pirita también se suelen encontrar otros sulfuros metálicos como la marcasita (FeS_2) pirrotina ($Fe(1-x)S$), calcopirita ($CuFeS_2$), arsenopirita ($FeAsS$), galena (PbS), esfalerita (ZnS), covellina (CuS), cinabrio (HgS), millerita (NiS). Como minerales de sulfuros sufren la oxidación al pasar de condiciones anóxicas a estar expuestos a condiciones óxicas. Sin embargo no generan acidez al medio, aunque sí liberación de los metales mayoritarios que configuran el mineral, así como los minerales accesorios. Esto es debido a que los metales liberados por su oxidación (Pb , Cu , Hg dependiendo del sulfuro) son poco móviles en condiciones de pH neutro y alcalino, pero expuestos a pH ácidos y en condiciones oxidantes, su movilidad se incrementa y permanecen disueltos en el agua.

1.3.2.2 El AMD en el Estuario de los ríos Tinto y Odiel

Como se ha comentado anteriormente y se desarrollará más exhaustivamente en apartados posteriores, las redes fluviales de los ríos Tinto y Odiel transcurre sobre uno de los mayores yacimientos de sulfuros masivos a nivel mundial. Pinedo Vara (1963) señala que el 91% en peso de la pirita de 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, Ti, entre otros. El proceso de AMD en las cuencas fluviales de ambos ríos se produce como resultado de un proceso complejo que afecta principalmente a dos tipos de depósitos:

a) Depósitos de pirita y cobre: constituidos principalmente por pirita y pequeñas cantidades de blenda, galena y calcopirita.

b) Depósitos de pirita y sulfuros polimetálicos: yacimientos de pirita con mayores cantidades de blenda y galena, y otros minerales asociados a este tipo de depósitos.

La actividad minera en la Faja Pirítica Ibérica (IPB, *Iberian Pyrite Belt*) se remonta a más de 5000 años (Leblanc et al., 2000), con el comienzo de la minería extensiva durante el Calcolítico (3000 años AC). La extracción de recursos minerales continuó durante la época Tartésica y Fenicia, siendo el periodo Romano (2000-1900 años AC) uno de los momentos de mayor actividad (Davis et al., 2000; Borrego et al., 2004). La minería en la provincia de Huelva comenzó de nuevo a finales de 1900, continuando actualmente activa (Leblanc et al., 2000) de forma más controlada. Actualmente se ha reactivado la explotación de la mina de Aguas teñidas por el grupo Matsa, para la obtención de Cu, Zn y Pb, así como la puesta en marcha de la explotación de las minas de Sotiel que contiene sulfuros polimetálicos de 4,7 millones de tn.

Como resultado de esta intensa actividad minera, el estuario de los ríos Tinto y Odiel constituye uno de los sistemas más contaminados del mundo (Ruiz et al., 1998; Grande et al., 2000), con concentraciones extremadamente altas de metales traza, tanto en el agua como en los sedimentos (Nelson y Lamothe, 1993; Ruiz, 2001; Sáinz et al., 2002; Borrego et al., 2002; Sáinz et al., 2003; Sáinz et al., 2004), que son transportadas hacia el litoral adyacente (Morillo et al., 2004; Ruiz et al., 2004; Sáinz y Ruiz, 2006).

El río Tinto en la cabecera ya adquiere carácter ácido debido a la presencia de escombreras próximas, mientras que el río Odiel tiene buena calidad hasta que recibe los primeros lixiviados procedentes de la mina de la concepción, a distancia de su nacimiento. (Olías et al., 2011). Así, la contaminación se restringe prácticamente al cauce principal siendo el Distrito Minero de Riotinto el único foco contaminante. Sin embargo, el río Odiel se ve afectado a lo largo de toda la red fluvial por gran número de minas, entre las que se identifican como mayores contaminantes de la red fluvial las de RioTinto que llegan a través del Arroyo del Agrio la de San Telmo que afecta al río Oraque, y las de Tharsis, de las cuales llegan los lixiviados al río Oraque y al Meca. (Sarmiento, 2009). (Figura 3)

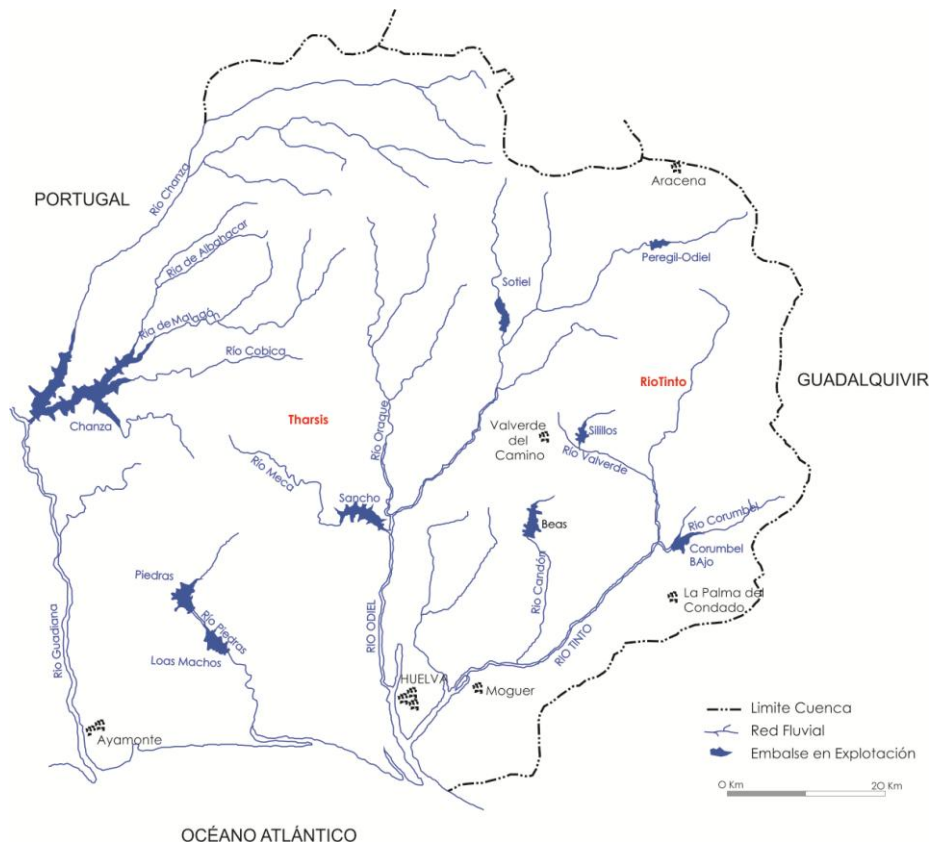


Figura 3. Red de drenaje de los Rios Tinto y Odiel.

El río Odiel aporta al estuario de la Ría de Huelva mayor carga contaminante que río Tinto. Este hecho es debido a que el Odiel posee mayor caudal, a excepción del Fe. La mayoría de los metales que llevan ambos ríos, precipitan al llegar al estuario, al producirse con la mezcla de aguas fluviales y el agua estuarino. Otros metales más móviles, llegan hasta la desembocadura disueltos en el agua estuarina, sin verse afectado por el aumento de pH y condiciones de mezcla, aportando un alto contenido contaminante a la zona marina adyacente al estuario.

1.4. Descripción de la zona de estudio.

1.4.1 Localización Geográfica

El estuario de los Ríos Tinto y Odiel se localiza en la costa suroeste del litoral peninsular, en el sector noroccidental del Golfo de Cádiz. Ambos ríos nacen en la Sierra de Huelva y atraviesan la provincia hasta desembocar en el Océano Atlántico, donde constituyen un sistema estuarino conocido como "Ría de Huelva". (Figura 4)

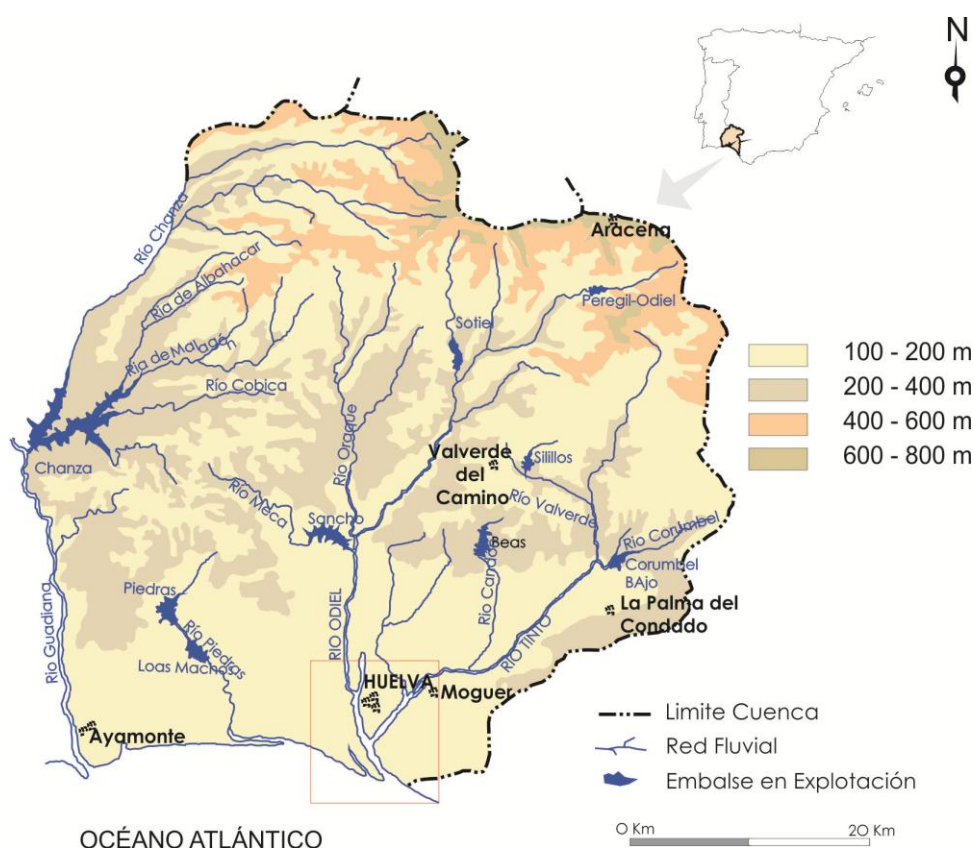


Figura 4. Localización de la zona de estudio en la cuenca Atlántica Andaluza. (Modificado de MMARM, 2001)

La zona de estudio se extiende entre las localidades de Niebla (al este) y Gibraleón (al norte), constituyen los límites superiores del estuario de los ríos Tinto y Odiel, respectivamente, ya que son las zonas hasta donde es perceptible la influencia mareal (Borrego, 1992; Braungardt et al., 2003), mientras que las localidades de Aljaraque (al oeste) y Punta Umbría (al sur) limitan el resto del sistema estuarino. La ciudad de Huelva se sitúa en la zona central del sistema estuarino.

Los principales tipos de suelos identificados en la cuenca hidrográfica y que éste recorren ambos ríos desde su cabecera son:

- *Luvisols Calcic*, fundamentalmente se desarrollan sobre materiales calizos.
- *Cambisols Dustric*, suelos desarrollados sobre materiales calizos y de drenaje medio.
- *Cambisols Eutric*, desarrollados sobre cuarcitas, esquistos y pizarras y de buen drenaje.
- *Cambisols Calcic*, desarrollados sobre los materiales margosos azulados típicos de esta zona, con bajo drenaje.
- *Solon Chacks*, suelos desarrollados sobre marismas y con buen drenaje.

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. Estos suelos confieren a la cuenca un carácter impermeable en casi el 80% de su extensión, y limita los materiales detríticos al sector sureste. (Figura 6)

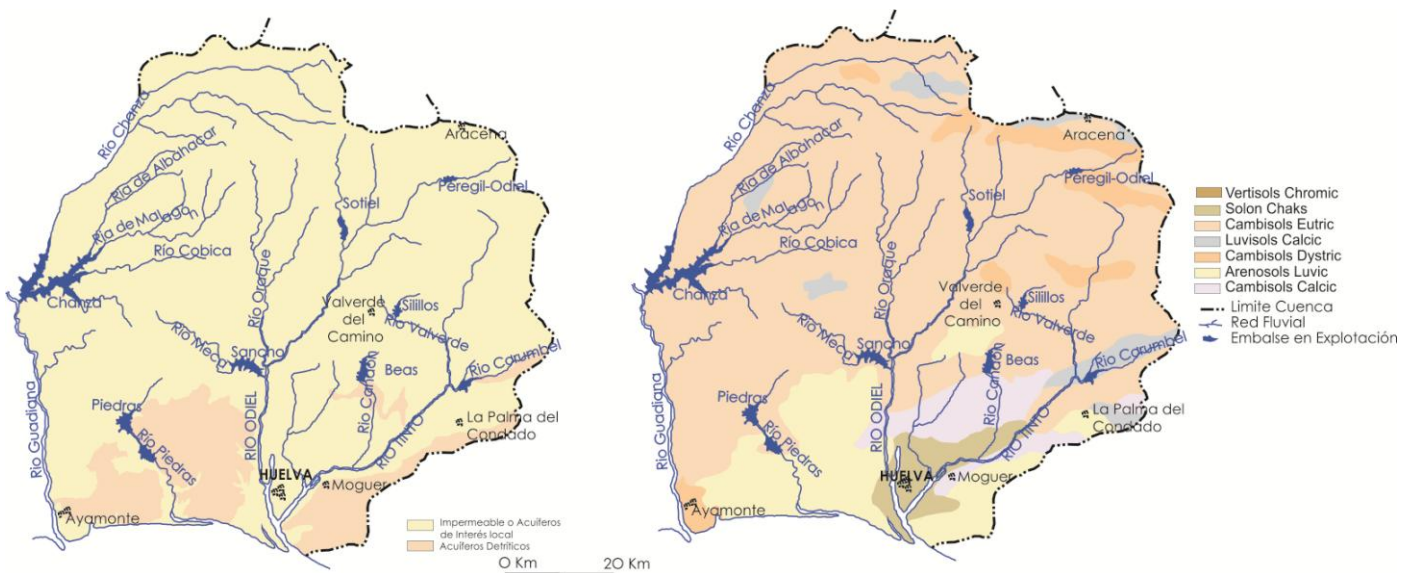


Figura 6. Características edafológicas de la Cuenca Atlántica Andaluza. Identificación de los tipos de suelo y Permeabilidad del suelo. (Modificado de MMARM, 2001)

1.4.2.2 El Clima de la provincia de Huelva.

El clima que caracteriza la Cuenca del Atlántica Andaluza se enmarca como *Mediterráneo seco*. Analizando la distribución de los valores termopluviométricos en la cuenca, se observa que el valor de los mismos varía uniformemente en el sentido SW-NE, desde los 400 mm/año y 18°C registrados en el sector meridional, hasta los 1.200 mm/año y 14°C correspondientes a la sierra onubense. La precipitación media de la cuenca se sitúa en torno a los 700 mm/año. (Figura 7)

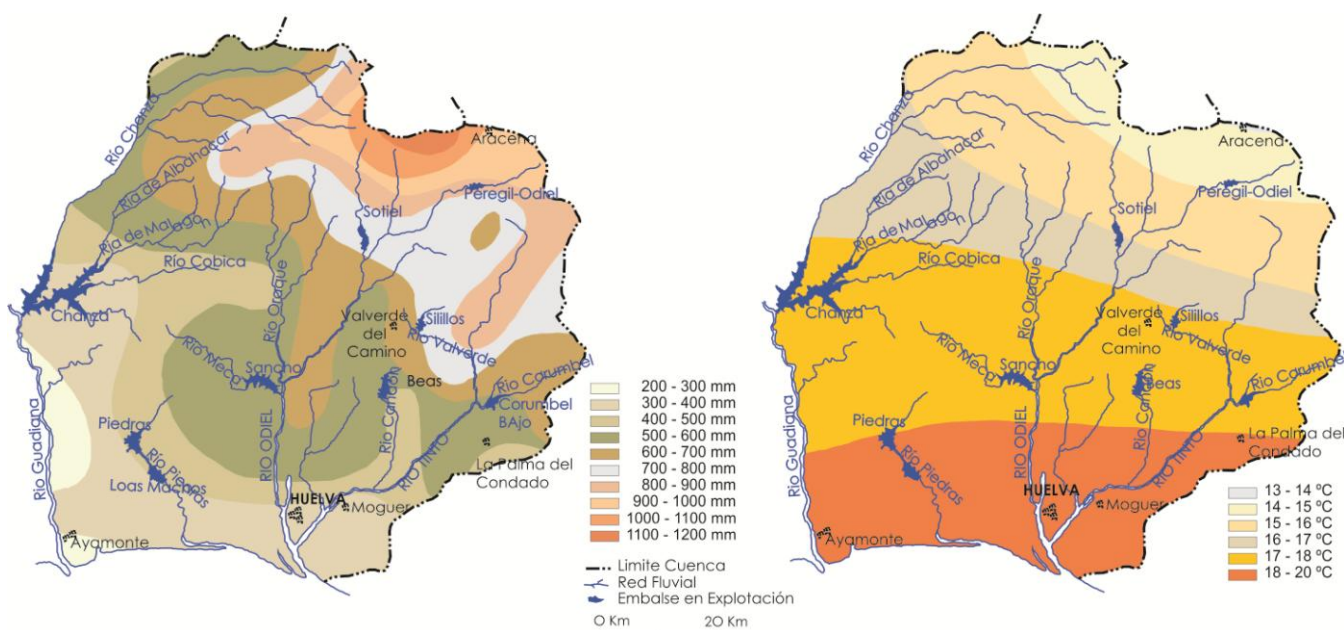


Figura 7. Distribución de las precipitaciones y temperaturas medias en la Cuenca Atlántica Andaluza. I (Modificado de MMARM, 2001)

En cuanto a la distribución mensual de las precipitaciones la cuenca se ve afectada por un periodo estival, donde éstas son nulas, y concentrándose las mismas en el periodo de Octubre-Abril, con máximos en los meses de Enero y Febrero. A partir del estudio de los datos de precipitaciones y temperaturas realizado en 2002 sobre la cuenca de drenaje del Rio Tinto, se observa que la distribución mensual de las precipitaciones en esta zona sigue una distribución general para climas Mediterráneos, con estaciones estivales secas y calurosas, y otoños-inviernos con temperaturas suaves no inferiores al 0 termométrico, y con valores de precipitación del orden de 90 a 100 veces más lluvioso que los meses secos. (Figura 8)

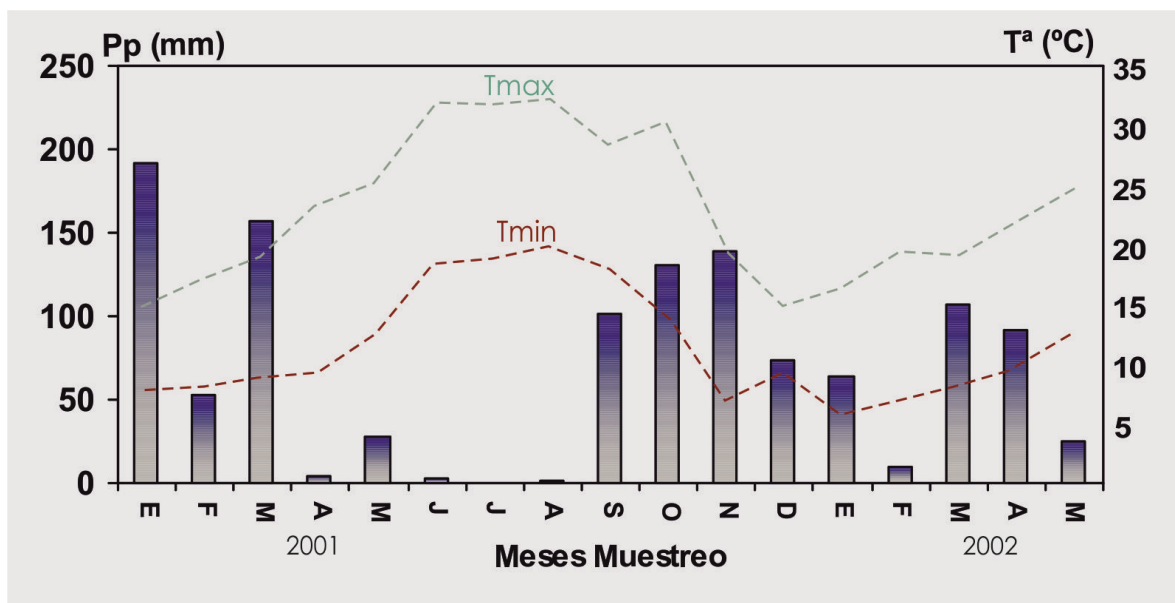


Figura 8. Diagrama Ombrotérmico realizado con los datos medios de las tres estaciones de aforo en el estuario del río Tinto.. (Carro, 2002)

Estos datos de precipitación media mensual y de temperaturas medias corroboran que la cuenca se cataloga dentro de la clasificación de Köppen, al igual que la cuenca Atlántica Andaluza, como un clima tipo "Csa": Clima Mediterráneo tipo Portugués, el cual define sectores con la siguiente tipología:

- C: Clima templado cálido mesotérmico, con una temperatura media inferior a 18°C el mes más frío, pero siempre superior a -3°C.
- s: Presencia de una sequía estival, es decir, el mes más húmedo de la estación fría es del orden de tres veces más lluvioso que el mes más seco de la estación cálida.
- a: verano caluroso, caracterizado por una temperatura superior a 22°C el mes más cálido.

1.4.2.3 Características hidrológicas de los sistemas fluviales .

Ambos ríos poseen un caudal muy irregular y muestran grandes variaciones tanto estacional como interanualmente, lo que está íntimamente relacionado con el régimen de lluvias de esta zona. Sin embargo las precipitaciones que se producen en la Sierra de Huelva son muy intensas. Este hecho es debido a que apenas existen aportes de aguas subterráneas a la red fluvial debido a la geología del terreno, los ríos presentan una baja capacidad de regulación y sufren fuertes variaciones de caudal (Olias, 2005).

El flujo medio de ambos ríos (Borrego, 1992) es de 49,8 Hm³/mes, aunque puede oscilar entre los 100 Hm³/mes durante los periodos húmedos (desde octubre a marzo), y menos de 5 Hm³/mes durante los meses más secos (desde mayo a septiembre). De acuerdo con Sáinz et al. (2004), la descarga media anual del río Tinto es de 5,5×10⁶ m³/año y de 79×10⁶ m³/año para el río Odiel, durante los años secos (precipitaciones < 400 mm/año). Mientras que en los años húmedos (precipitaciones > 1200 mm/año), los valores medios son de 99×10⁶ m³/año para el Tinto y de 1.670×10⁶ m³/año para el Odiel.

1.4.3 Condiciones Hidrodinámicas de la Costa

El litoral de Huelva se extiende desde la desembocaduras de los ríos Guadiana, en la frontera con Portugal, hasta el Guadalquivir, en las cuales se desarrollan importantes sistemas deltaicos. En esta franja costera se produce la desembocadura de otros dos importantes sistemas fluviales: el del Río Piedras y el de los Ríos Tinto y Odiel. En ellos se establecen sistemas estuarinos protegidos de la acción directa del oleaje y en cuyo interior domina la sedimentación mareal. Esta costa tiene una configuración lineal formada por amplias playas desarrolladas en el frente de antiguos sistemas de islas barrera y playas adosadas en la base de un sistema de paleo-acantilados (Morales et. al.2008). (Figura 9)



Figura 9. Imagen de la costa de Huelva y localización de los estuarios que la constituyen.

Esta configuración de la costa es el resultado de la actuación del régimen hidrodinámico desde la última transgresión Flandriense, sólo modificadas por la acción antrópica en las últimas décadas.

En el Golfo de Cádiz la onda de marea se propaga de forma progresiva y semidiurna, en sentido Este a Oeste desde el Estrecho de Gibraltar hacia las costas del Algarve portugués. El rango mareal medio en la costa de Huelva es de 2,10 m, aunque puede llegar a alcanzar en equinoccio valores mínimos de 0,7 m durante mareas muertas y máximos de 3,7 m durante mareas vivas (Borrego, 1992).

El oleaje que actúa en esta costa es de baja energía y procede predominantemente del SO. Son más frecuentes las olas constructivas que destructivas, las cuales se producen casi exclusivamente durante los temporales de invierno. La ola significativa que define este régimen alcanza una altura media de 0,7 m y una longitud de onda de casi 40 m (Morales et al. 2001).

De acuerdo con los valores medios que definen el régimen hidrodinámico de la costa de Huelva, esta puede clasificarse como una costa mesomareal siguiendo la clasificación de Davies (1964), de energía mixta (dominada por las mareas), según los criterios establecidos por Hayes (1979) (Figura 10). Sin embargo desde el punto de vista morfológico, el desarrollo en esta franja costera de numerosas flechas litorales, se podría clasificar como dominada por la acción del oleaje. Esta aparente contradicción se debe a la evolución Holocena que ha experimentado la costa de Huelva, en la que ha pasado desde unas condiciones de dominio mixto hacia otras en las que la actuación del oleaje ha sido el proceso principal (Borrego, 1992).

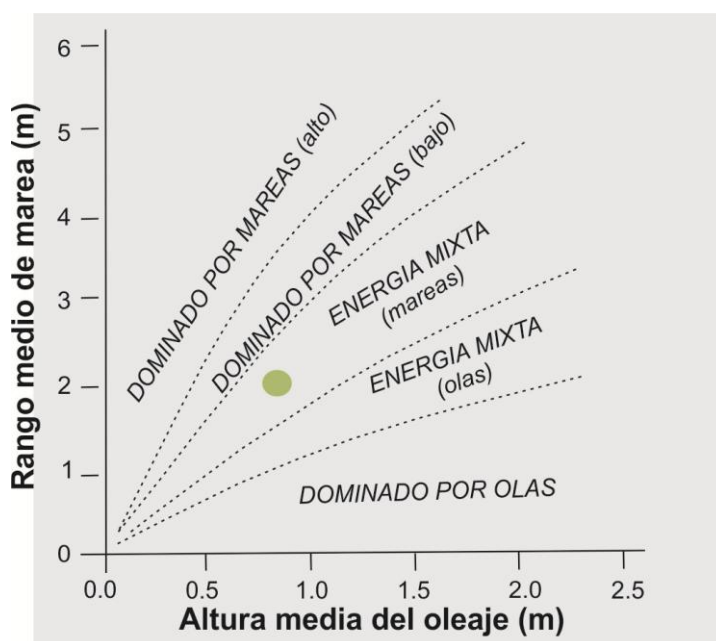


Figura 10 Clasificación hidrodinámica de la Costa de Huelva según criterios establecidos por Hayes (1979)

La orientación oblicua de la costa con respecto a las direcciones de los trenes de olas dominantes produce la aparición de una componente de deriva litoral neta, que actúa como transporte de oeste a este. En la Costa de Huelva los valores de transporte potencial de sedimentos por la deriva varían en función de la orientación que adopta ésta con respecto a la dirección de la corriente. Estos valores oscilan de $1,9 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{año}$ en el tramo Mazagón - Matalascañas (Cuenca, 1991) a $3 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{año}$ en el tramo Guadiana - Odiel. Este fenómeno de deriva en la ría de Huelva es uno de los principales agentes suministradores de sedimentos. De hecho, en la desembocadura de la ría el material arenoso transportado por la deriva es retomado por los trenes de olas refractados que al alcanzar la plataforma de batida y la parte externa de la llanura intermareal de Isla Saltés, rompen y depositan la carga de sedimentos que transportan (Borrego et al., 2000).

1.4.4 Caracterización Hidrodinámica y morfosedimenaria del estuario

Desde el punto de vista fisiográfico, la Ría de Huelva puede definirse como un “estuario Barrera” o *bar-built estuary*, según los criterios de Fairbridge (1980) y un estuario dominado por olas según los criterios de Dalrymple et al (1992). En su interior se desarrollan amplias llanuras mareales vegetadas o marismas saladas, que han crecido sobre cuerpos de acreción estuarina de origen mixto (marino y continental), pero con dominio volumétrico de los de procedencia marina (Borrego et al., 1995). Estas, representan la última etapa de colmatación y nivelación de las irregularidades de la costa.

El sistema de cierre del estuario está constituido por tres elementos geográficos:

- 1) Una flecha litoral en el sector más occidental desarrollada desde el oeste al este (Flecha de Punta Umbría), separada del segundo de los elementos por un canal mareal (Canal de Punta Umbría).
- 2) La Isla de Saltés, que corresponde con una sucesión de cordones arenoso subparalelos a la línea de costa, entre los cuales se desarrollan cuerpos de marisma salada y en cuya zona frontal se desarrolla una llanura intermareal, interpretada como una llanura de *Cheniers* (Morales et al., 2015) junto con una extensa playa adosada a la cara expuesta del Espigón de Contención de Arenas del Puerto de Huelva. Esta isla está separada del tercer elemento de cierre por el canal principal del estuario (Canal del Padre Santo).
- 3) En la confluencia entre el estuario del río Tinto y el río Odiel, en el margen oriental de la desembocadura, aparece una flecha litoral desarrollada de sureste a noreste en contacto directo con el sustrato Plio-Pleistoceno (Flecha de Punta Arenillas).

El estuario tiene una extensión aproximada de 15 km y está conectado con el mar a través de dos amplios canales mareales: el Canal de Punta Umbría y el Canal del Padre Santo. Este último es la vía de navegación principal por la que tiene lugar el tránsito desde el mar hacia el mar abierto y donde se une los cauces bajos de los ríos Tinto y Odiel, en un único canal.

Dinámicamente el estuario tiene una fuerte influencia mareal que controla los procesos de mezcla de agua en el interior del sistema. La onda de marea presenta un desplazamiento por el interior del estuario un modelo débilmente hipersincrónico en el Odiel con un rango medio de 2,30 m, pero de tipo hiposincrónico en el interior del estuario del río Tinto (Borrego, 1992). La amplitud mareal que se mantienen muy constante a lo largo de todo el estuario varía entre 1,63 m durante los ciclos de Marea Muerta Media y 2,90 m, en la Marea Viva Media (Borrego, 1992; Borrego et al., 1998).

La dinámica sedimentaria en el interior del estuario permite dividirla en cuatro sectores (Figura 11):

- *Canal del Padre Santo:* Por este canal penetra la mayor parte del agua mareal y se produce el drenaje de las descargas fluviales durante las crecidas de los ríos Odiel y Tinto. En su margen derecha se encuentran situadas parte de las instalaciones portuarios y un importante polígono industrial.
- *Subsistema Punta Umbría:* .Esta formado por una amplia extensión de llanuras mareales vegetadas conectadas con el mar a través del Canal de Punta Umbría, en este sector se encuentra la Reserva Integral de la Isla de Enmedio que forma parte del Paraje Natural Marismas el Odiel. A esta zona no llegan las descargas directas de los ríos pero al estar conectado on el resto del estuario (por el denominado Canal del Burro) si recibe la influencia de la zona de mezcla del resto del sistema.
- *Estuario del río Odiel:* Este sector recibe las descargas directas del río Odiel y en él se sitúa la zona de mezcla fluvio-mareal de dicho río (Borrego, 1992). En su parte más interna se desarrollan amplias marismas situadas sobre un complejo sistema de islas separadas por canales mareales distribuidores y que forman parte del Paraje Natural de Marismas del Odiel. Cerca de la confluencia de este sector con el Canal del Padre Santo están situadas el resto de las instalaciones portuarias y un segundo polígono industrial en el que se encuentran fábricas de fertilizantes de cobre.
- *Estuario del río Tinto:* es la zona de influencia directa del río Tinto y representa la parte más

degradada del sistema. En su margen izquierda se sitúan grandes balsas donde se acumulan residuos industriales, cenizas de piritita y fosfoyesos, que ocupan una extensión aproximada de $4,10^6 \text{ m}^2$ (10^{10} k de fosfoyesos).

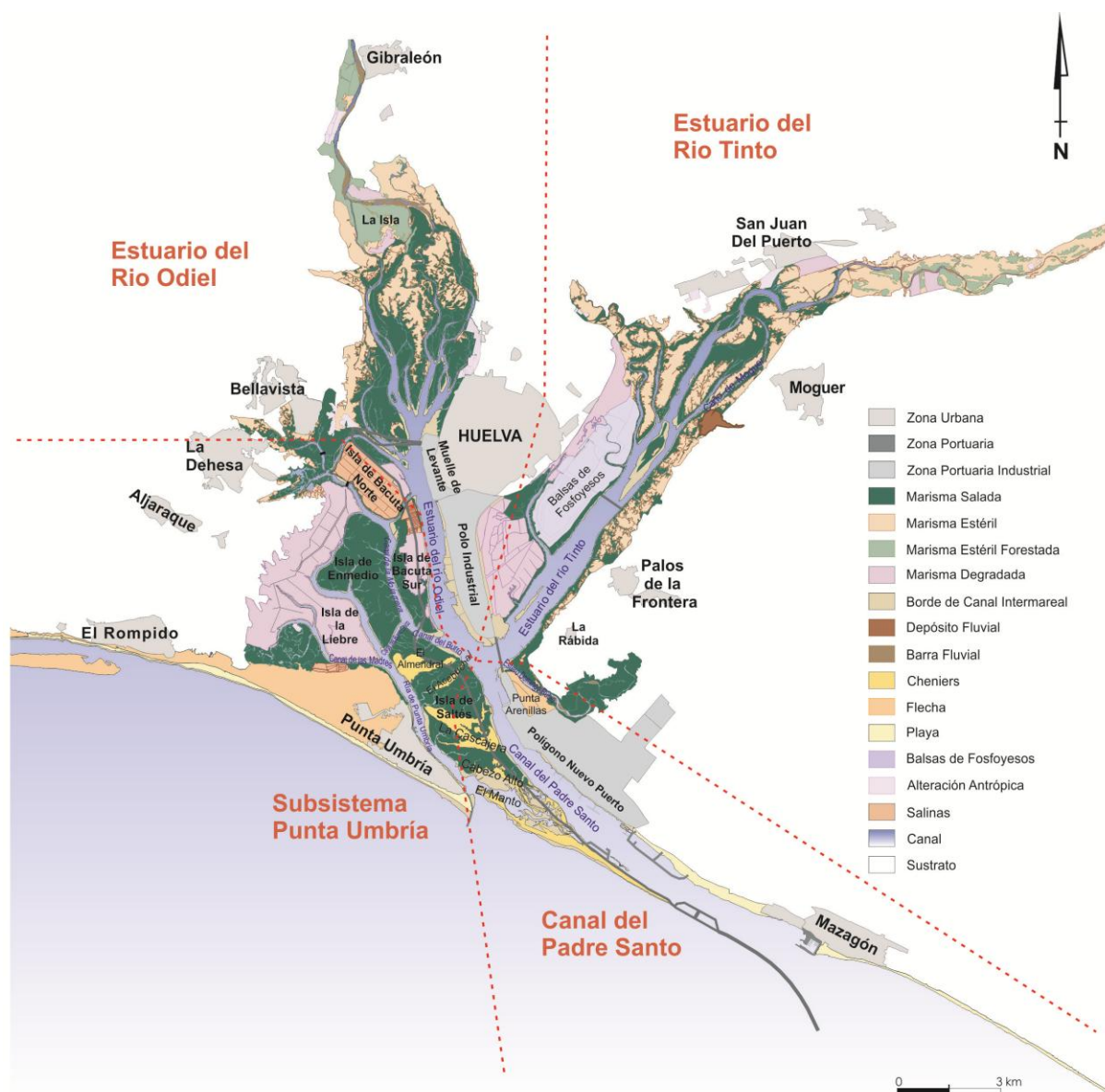


Figura 11. Cartografía sedimentaria del estuario de los ríos Tinto y Odiel dividida en las cuatro zonas en función de la dinámica sedimentaria.

En función de los criterios propuestos por Dalrymple et al (1992) de los estuarios, se puede dividir la ría de Huelva en dominios estuarinos basados en la influencia de los agentes dinámicos que actúan sobre este área costera. De este modo basado en el grado de influencia del régimen mareal y los aportes fluviales sobre la zona de estudio, se delimita el sistema estuarino e identifica en su interior los siguientes sectores:

➤ Estuario Fluvial: Corresponde al tramo bajo del Río Tinto donde aunque aún es perceptible cierto efecto mareal y el agente dominante a escala temporal es la marea. Morfológicamente y desde el punto de vista deposicional está controlados por las descargas fluviales. Destaca el sedimento superficial predominantemente arenoso y de origen fluvial. El límite superior aunque no es neto, puede situarse a la altura de la localidad de Niebla. Este sector coincide con la zona de estuario interno (Dalrymple et al., 1992).

➤ Estuario Central: Este sector predominantemente de marismas, se extiende desde el límite inferior del estuario Fluvial hasta la denominada Punta del Sebo, a la altura de la ciudad de Huelva donde el estuario del río Tinto se une con el sistema estuarino del río Odiel. Desde el punto de vista fisiográfico podemos diferenciar dos subsectores (Morales et al., 1997):

- Estuario Alto: Corresponde con el sector más interno del estuario en sentido estricto. Está constituido por un sistema de canales trenzados que delimitan zonas de marisma alta con una clásica geometría fusiforme y condicionada por la relativa estrechez del antiguo valle fluvial. Algunos de estos canales pueden actuar con doble funcionalidad: ya sea como canales distribuidores y/o como receptores del exceso de descarga fluvial durante las crecidas fluviales. Este sector presenta características morfológicas típicas del predominio mareal, más acentuada en los canales distribuidores (Zeff, 1988). Corresponde con la parte alta de la zona de estuario central de Dalrymple et al (1992). Se extiende desde el límite del estuario fluvial hasta aproximadamente, la zona de la Tubería industrial colocada transversalmente al cauce.

- Estuario Bajo: Está formado por un único canal distribuidor que separa dos extensos cuerpos de marisma localizados a ambos lados de dicho canal. El agente dominante en este sector es la marea. Desde el punto de vista volumétrico los sedimentos más importantes corresponden con arcillas limosas con alto contenido en materia orgánica. Son también notables los depósitos residuales de acumulaciones de restos de conchas (principalmente ostreidos) con matriz arcillosa. Este sector corresponde a la parte baja de la zona de estuario central (Dalrymple et al, 1992)

➤ Estuario marino: Representa aquel sector donde no sólo la influencia mareal es importante, sino también donde ya es apreciable el efecto del oleaje predominante en la Costa de Huelva (SO). Este sector del estuario del río Tinto no es exclusivo a dicho sistema fluvial, ya que corresponde con el dominio marino del adyacente río Odiel. Geográficamente corresponde con el Canal del Padre Santo y todo el sistema mareal de Domingo Rubio.

El estero de Domingo Rubio se localiza en la margen izquierda de la desembocadura del Río Tinto. Este sistema presenta actualmente un comportamiento propio de canal mareal. Las facies canalizadas identificadas en profundidad comprenden acumulaciones de conchas con matriz conglomerática o fangosa (Pendón et al., 1998) (Figura 12)

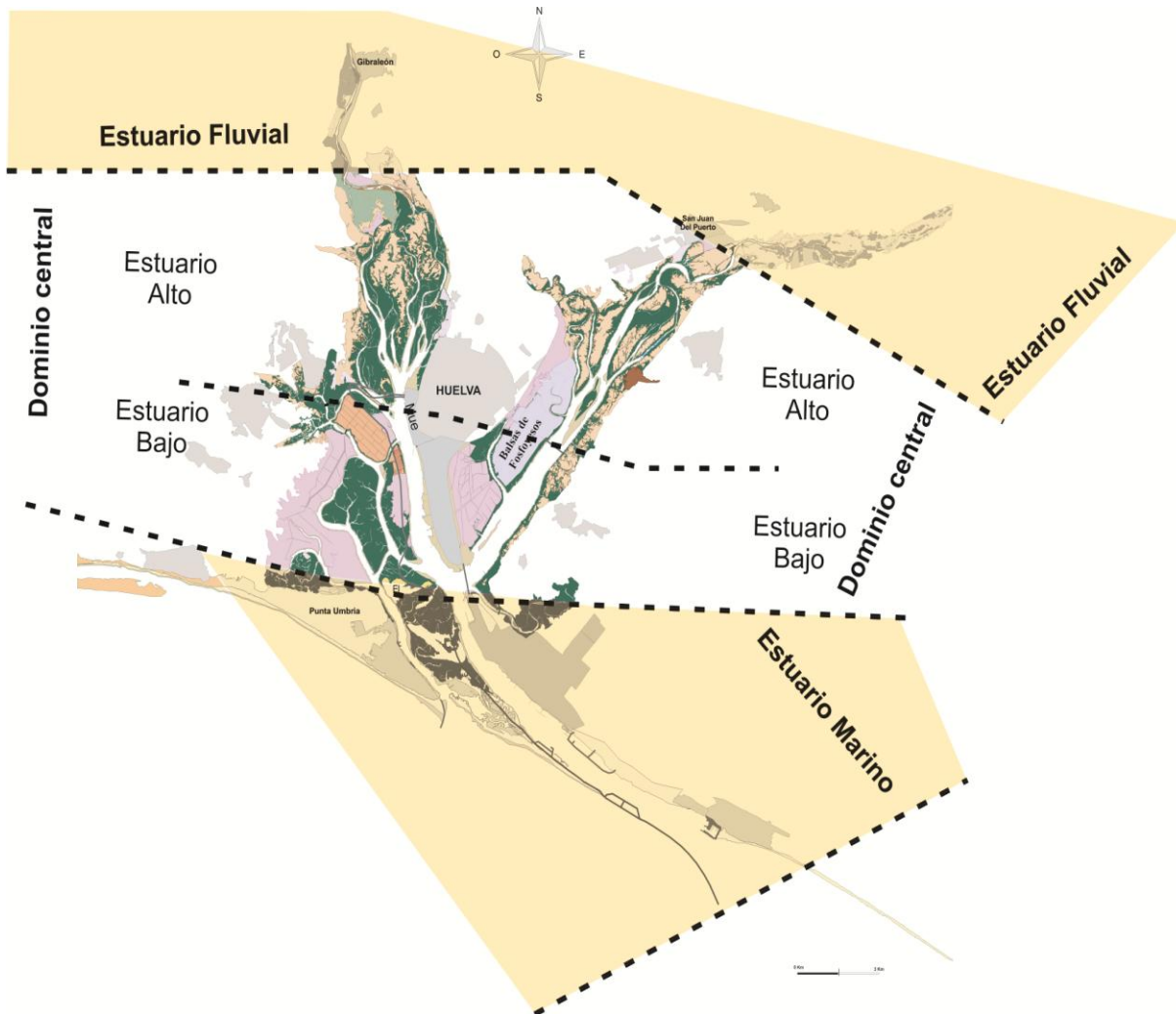


Figura 12. Identificación de los dominios estuarinos distinguidos en el Río Tinto. (Morales et al., 1997)

1.4.5 Marco Geológico y Evolución morfodinámica del estuario.

El Río Tinto tiene su cabecera en Peña del Hierro, cerca de Nerva, mientras que el Odiel nace más al norte, en la Sierra de Aracena (Olías et al., 2011). Los Ríos Tinto y Odiel discurren en gran parte de su recorrido sobre los materiales de *la Faja Pirítica (FPI)* uno de los mayores yacimientos de Sulfuros masivos. Ambos son los mayores sistemas fluviales de la provincia de Huelva, el río Tinto

tiene unos 100 km de longitud y el Odiel cuenta con unos 140 km, mientras que las cuencas de drenaje constan de 1.676 y 2.377 km² de superficie respectivamente. (Sarmiento et al., 2005).

Ambos ríos en su desembocadura en el Océano Atlántico, configuran un sistema estuarino desarrollado sobre formaciones sedimentarias siliciclásticas de ambientes marinos y continentales (Civis et al, 1987), depositados durante la evolución de la *Cuenca del Guadalquivir*.

La actual configuración costera del litoral de Huelva y en consecuencia del estuario de la Ria de Huelva, es el resultado de la actuación del régimen hidrodinámico costero que modela este sector durante el Holoceno, coincidiendo con la última transgresión postglacial.

Desde el punto de vista Geológico el **Dominio Central o Faja Pirítica Ibérica (FPI)** forman parte de la Zona Surportuguesa (ZSP). Esta unidad está definida como el sector más meridional de las diversas zonas geológicas en las que se han diferenciado en el Macizo Ibérico Varisco (Lotze, 1945; Julivert et al., 1972; Moreno et al. 2004, Tornos 2008). (Figura 13).

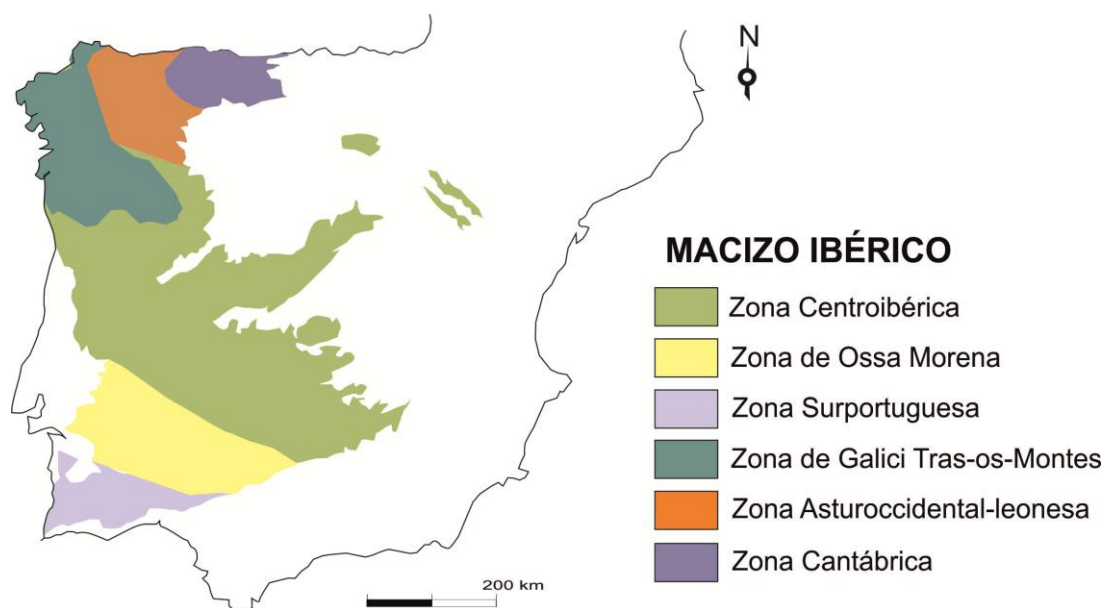


Figura 13. Mapa esquemático del Macizo Ibérico con subdivisión en los cinco sectores principales.

La ZSP está dividida en tres dominios geológicos con rasgos litológicos, estructurales y paleogeográficos diferentes. De Norte a Sur se observa (Moreno 2004):

- GRUPO PULO DO LOBO, definido como el prisma de acreción producido por la colisión entre

la ZSP y la zona de Ossa Morena. Se considera el área fuente de la FPI a lo largo de su evolución geológica.

- LA FAJA PIRICA IBERICA, cuyo rasgo principal son los yacimientos de sulfuros masivos que se encuentra en su interior.
- DOMINIO SUROESTE PORTUGUES, que se define como la plataforma del margen pasivo del orógeno varisco.

La FPI es internacionalmente conocida como uno de los yacimientos de sulfuros masivos polimetálicos (Leistel et al., 1998; Saez et al., 1999; Tornos, 2006), con unas reservas originales que podrían superar los 1.700 mill. de toneladas. Aproximadamente ocupa una extensión de unos 200 km en dirección E-W por 40 km N-S, que se extiende desde la Sierra Norte de Sevilla (España) hasta el sur de Lisboa (Portugal).

Esta formación contiene en torno a un centenar de mineralizaciones que han sido explotadas a lo largo de las últimas décadas. Entre ellas se encuentran comarcas mineras tan conocidas como Tharsis, Riotinto, Sotiel o Neves Corvo. El mineral principal de explotación ha sido la pirita masiva, y en menor medida por calcopirita, esfalerita y galena, con abundantes sulfuros de metales base (Zn, Cu y Pb) y metales traza asociados (As, Au, Ag, S, Cd y Hg). Los minerales de ganga en las explotaciones han suelen ser principalmente silicatos (cuarzo, sericita, feldespato y clorita) y cantidades menores de carbonato y barita (Sánchez-España et al., 2000).

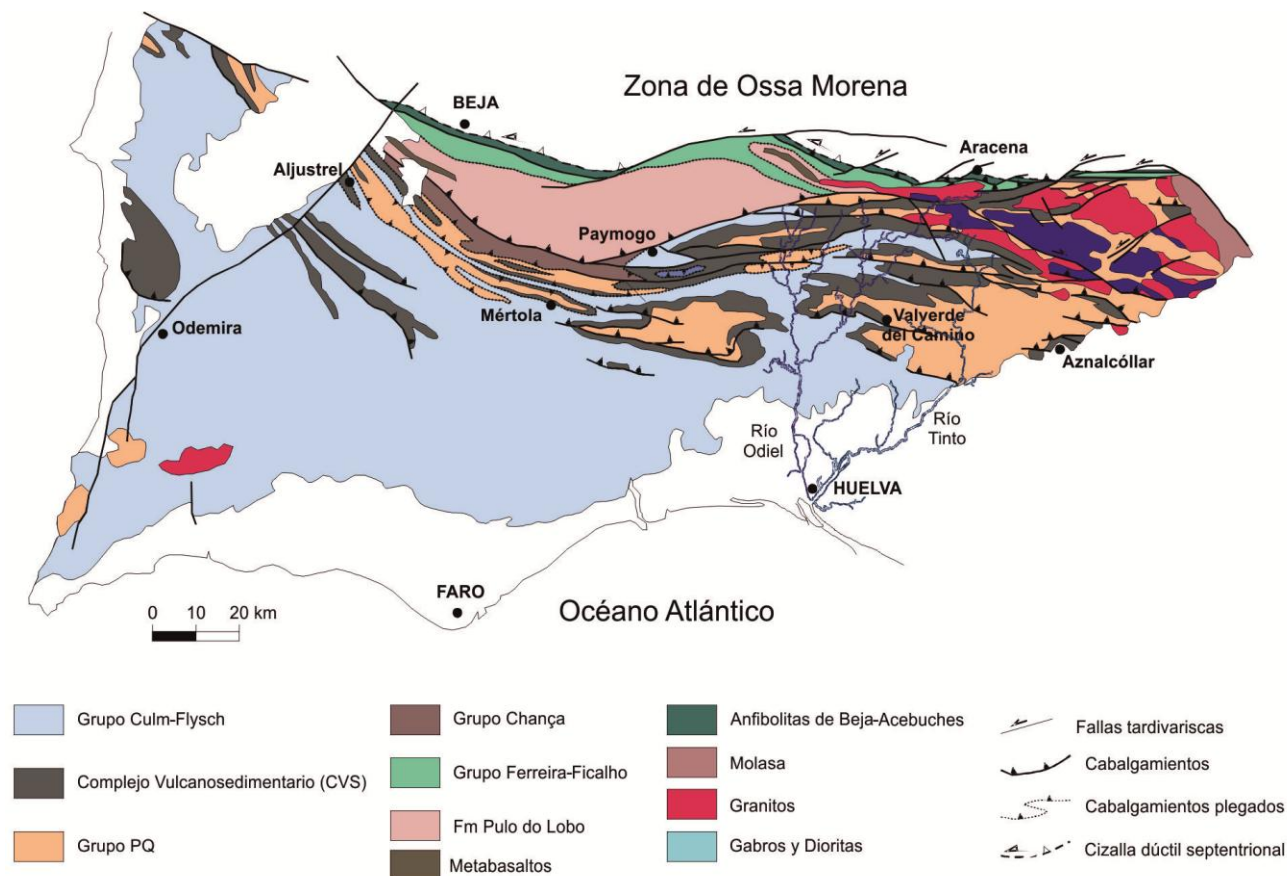


Figura 14. Esquema geológico de la Zona Surportuguesa con la situación de los ríos Tinto y Odiel (modificada de Moreno y González, 2004)

Dentro de la FPI se ha diferenciado desde el punto de vista del registro litoestratigráfico, tres unidades principales con rasgos litológicos diferentes (Schermerhorn, 1971; Moreno y González, 2004, Tornos 2008). (Figura 14). Las rocas que comprenden estas unidades se datan entre el Devónico Medio al Carbonífero Superior, cuyas principales características petrográficas de estas unidades son:

- **Grupo Pizarro-Cuarcítico (PQ).** Tradicionalmente se le ha asignado la edad a esta unidad al Devónico Superior, sin embargo estudios recientes han ampliado el rango desde el Givetense superior en base y hasta el Struniense a techo (Saéz, 2010). Está formada por una formación detrítica de potencia desconocida. Principalmente son pizarras con intercalaciones de niveles de cuarcitas. La potencia de las capas de estos niveles cuarcíticos aumentan hacia techo. Esta unidad representa un depósito de plataforma marina de baja energía afectado esporádicamente por la acción del oleaje y las tormentas (Saéz y Moreno, 1997).

- **Grupo Complejo Vulcano Sedimentario (CVS).** De edad Devónico Superior- Carbonífero Inferior es una unidad heterogénea que incluye un complejo entramado entre rocas volcánica máfica - félsica de origen volcánico y subvolcánico, con rocas sedimentarias de origen químico (Sáez, 2010) entre las que se encuentran los sulfuros masivos típicos de esta zona, pizarras negras areniscas y lentejones carbonatados.
- **Grupo Culm.** Esta unidad de edad carbonífero está formada principalmente por rocas sedimentarias. Este depósito es posterior al magmatismo que originó la FPI. En síntesis está formada por la alternancia de pizarras, areniscas y algunos conglorados.

Entre estas tres unidades los contactos son de tipo concordantes y están representados por dos niveles de pizarras negras localmente discontinuos (Sáez y Moreno, 1997; Moreno et al., 2003; Colmenero et al., 2002).

Los cursos bajos de los Ríos Tinto y Odiel discurren sobre materiales detríticos siliciclásticos de edad Neógeno - cuaternarios procedentes de la evolución de la **Cuenca del Guadalquivir** (Figura 15). Esta cuenca se originó a lo largo de una depresión alargada en forma de cuña dirección SW-NE, que se estrechaba paulatinamente desde el litoral hasta la zona de Jaén. El inicio del relleno de la cuenca comenzó hace algo más de 10 mill. años.

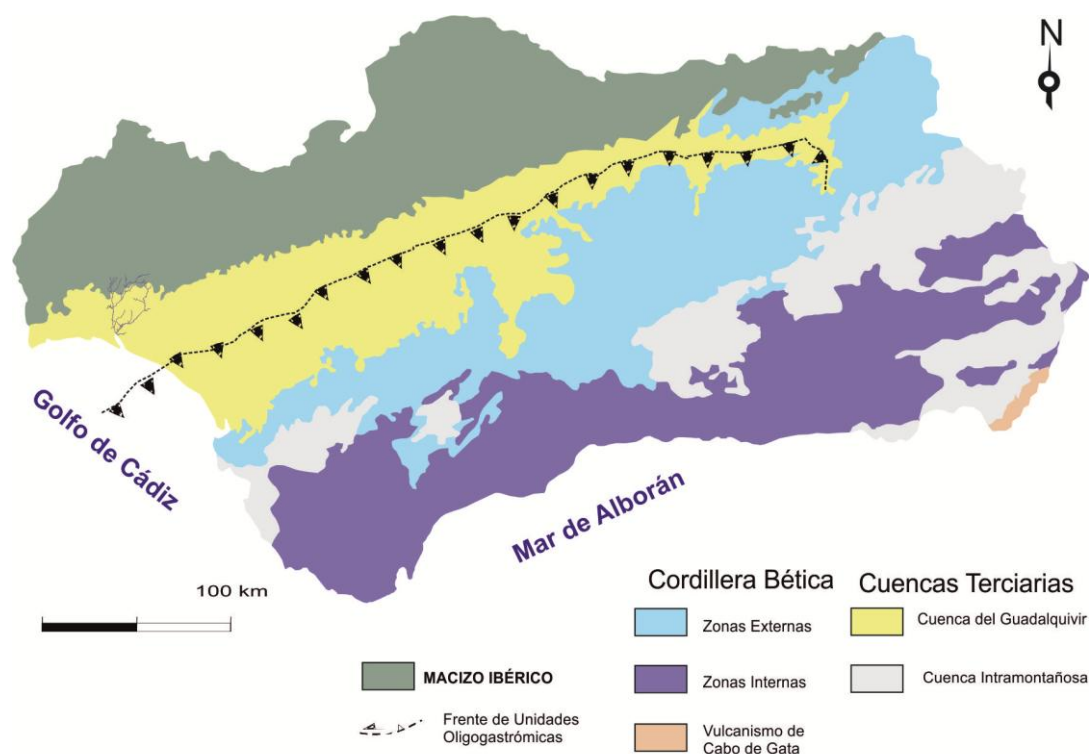


Figura 15. Encuadre geológico de la Cuenca del Guadalquivir. (Modificado de Mayoral Alfaro et al. 2008)

La secuencia simplificada de depósito de la cuenca está definida por la sucesión de formaciones litoestratigráficas que comienza con una unidad basal del Mioceno superior formada por limos con glauconita y arcillas amarillentas (Formación Arcillas de Gibraleón), sobre la cual se depositan arenas amarillentas de la misma edad que afloran solo en el Oeste (Formación Arenas de Huelva) y culmina con el depósito de una formación margosa de potencia variable de lutitas margosas grises - azuladas (Formación Margas Azules del Guadalquivir) que constituyen el soporte para el relleno Holoceno del sistema estuarino. (Figura 16)

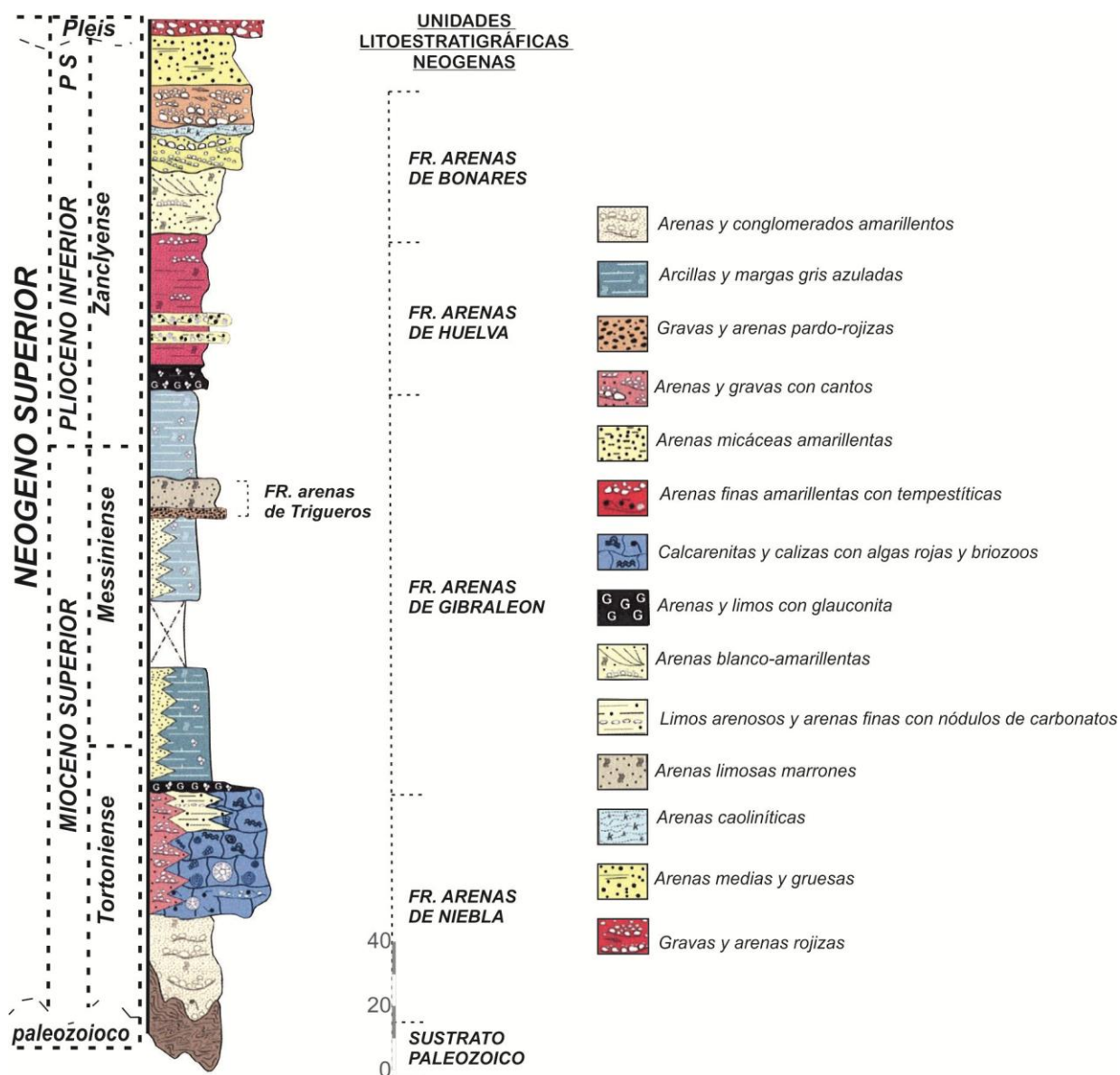


Figura 16. Columna estratigráfica regional simplificada de las principales unidades litoestratigráficas

Sobre estas Margas Azules vuelve a depositarse concordante, arenas y limos amarillentos marinos de edad Plioceno inferior (Fm Arenas de Huelva), que van cambiando gradualmente hacia arenas

blancas de origen costero (Fm Arenas de Bonares). Esta formación arenosa supone la transición entre el Plioceno superior al Pleistoceno.

De forma discordante y erosivo aparece una unidad de conglomerados fluviales del Pleistoceno inferior (Fm. Alto nivel aluvial) localizada sobre cualquiera de las unidades anteriormente descritas. La secuencia finalizaría con una unidad eólica de arenas (Formación Asperillo) que rodean todo el sistema estuarino y establece un sistema de acantilados.

1.4.6 Evolución geomorfológica del estuario durante el Holoceno.

La **evolución Holocena** del sistema estuarino de la Ria de Huelva se inicia cuando el nivel del mar comenzó a elevarse producto de la última Transgresión Flandriense. El ascenso progresivo del nivel del mar en la Costa de Huelva alcanzó un máximo de 100 metros, produciendo la inundación de los cursos bajos de los sistemas fluviales. En este sector se produce la sedimentación formada por la alternancia de cuerpos de acreción estuarina de arenas y fangos, con una evidente influencia marina. Tras la finalización de la fase transgresiva hace unos 4.500BP años, se inicia la disminución drástica del nivel del mar hasta alcanzar la posición que presenta actualmente (Morales y Ojeda., 2010). Tras esta primera fase evolutiva Holocena, el sector costero queda configurado como un sistema irregular con grandes bahías en forma de embudo en las desembocaduras fluviales y cabos en los interfluvios. (Figura 17)

Durante esta etapa de estabilización del nivel del mar, el litoral onubense ha tendido a la regularización, produciéndose la erosión de los salientes, originando la formación de acantilados y sedimentación en forma de amplias plataformas de abrasión suavemente inclinadas hacia el mar. La llegada de arena procedente de la erosión del aporte fluvial de los ríos origina el desarrollo de sistemas de islas barrera y playas adosadas a los frentes acantilados. Es en este contexto cuando da comienzo la colmatación sedimentaria de los estuarios de la costa a partir del desarrollo de barreras arenosas en la zona más expuesta y cuerpos de acreción estuarina submareales en la zona interna.

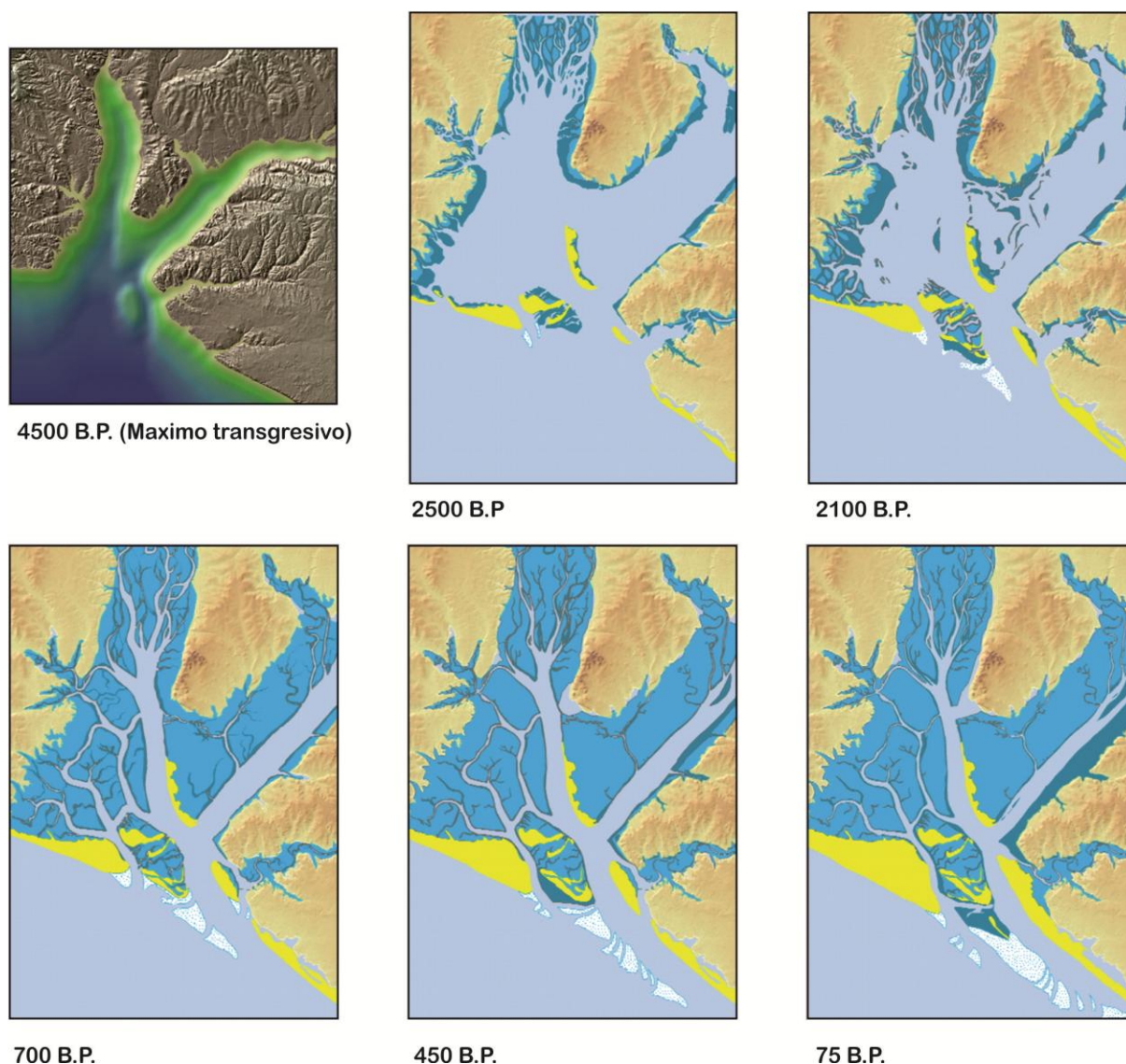


Figura 17. Evolución paleomorfológica del estuario de Huelva (Modificado de Morales y Ojeda, 2010)

La circulación de grandes volúmenes de agua durante la primera etapa en la que el sistema estuarino era de carácter abierto hacia el mar, permitió el desarrollo en su interior de barras mareales longitudinales en forma de huso. Estas barras producto de las fuertes corrientes mareales indican una etapa de relleno con dominio mareal.

A medida que se va produciendo la colmatación en el interior del sistema estuarino, las corrientes mareales disminuyen su acción, permitiendo el desarrollo de formas arenosas que cierran el sistema hacia mar abierto. Estos cuerpos arenosos facilitan la evolución sedimentaria del estuario a través del relleno con cuerpos intermareales separados por canales anastomosados.

En los últimos 500 años la evolución de los sistemas costeros tiende a la colmatación total. En el interior de se han desarrollado grandes extensiones de marismas tras la colonización por la

vegetación de los cuerpos intermareales. Esta colmatación del sistema mareal, produce el traslado hacia el exterior de los procesos de sedimentación. El desarrollo de estos cuerpos de acreción externos, produce el desplazamiento hacia el mar frente a las desembocaduras fluviales en un proceso de progradación costera. En esta última fase del proceso evolutivo del sistema, la acción del oleaje produce el transporte y la sedimentación de la arena a lo largo de la costa abierta, restringiendo la acción de las maras a las zonas canalizadas internas del sistema.

La reconstrucción paleogeográfica en el estuario durante el Holoceno, se identifica a partir del estudio de las facies sedimentarias y del contenido faunístico de un testigo continuo de 50 m tomado en la zona central del estuario del Rio Odiel (Isla de Bacuta). Se han identificado las facies correspondientes a las etapas de relleno durante la transgresión Flandriense en el interior del estuario (Borrego et al., 1999) (Figura 18)

- Inicio de la Transgresión Flandriense (11000 años - 12000 años) (Morales,) La secuencia del relleno Holoceno del estuario se caracteriza por sedimentos gruesos con ausencia de fauna, depositados sobre el sustrato Neógeno, formado por limos y arcillas grises-azulados que se incluyen en la formación Arcillas de Gibralfón (Civis et al., 1987). Estos depósitos corresponden al retrabajo mareal de terrazas cuaternarias y que son un indicador del inicio del proceso transgresivo. (Dalrymple et al., 1992)

- Ascenso nivel del mar (hasta 4500 BP). Durante este periodo se depositan limos arcillosos de color verde - grisáceo, con presencia de microfauna autóctona y macrofauna marina resedimentada. Estos sedimentos identifican los depósitos mareales de acreción estuarina que caracterizan los procesos de sedimentación típicos de la costa de Huelva (Borrego, 1992; Morales, 1993). El nivel del mar durante el depósito de esta secuencia se estima en unos 20 m por debajo del nivel actual.

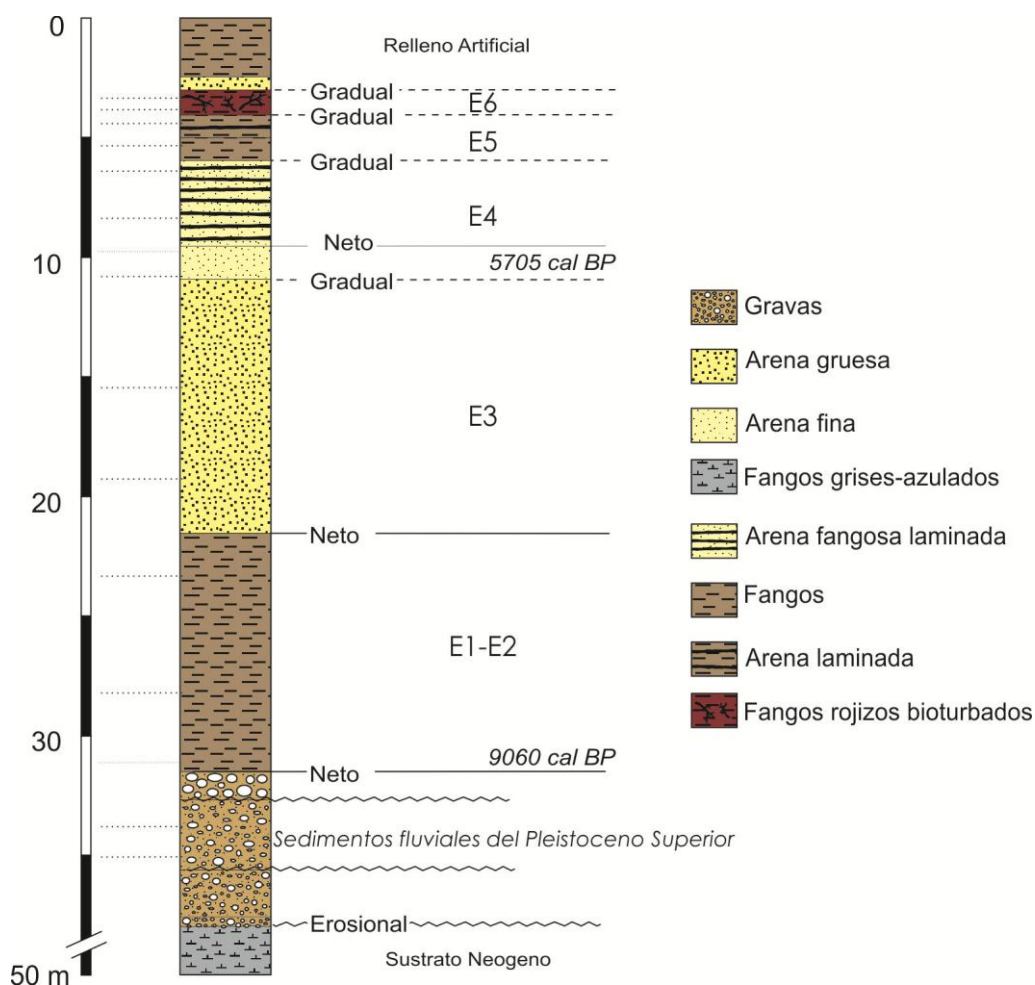


Figura 18. Secuencia estratigráfica de la zona central del Estuario de los ríos Odiel y Tinto (Isla de Bacuta)

- El máximo transgresivo Flandriense (2500 años BP). Esta etapa se identifica con el depósito de unas arenas amarillentas con abundantes asociaciones microfaunísticas marinas. Este depósito arenoso confirman el cambio de unas condiciones ambientales dominadas por la marea a un medio dominado por la acción de oleaje.

- Estabilización del nivel del mar- Etapa regresiva. (Hasta actualidad) El depósito sedimentario durante esta etapa está caracterizado por arenas fangosas y fangos grises y negros con gran cantidad de microfauna estuarina, o por fangos rojizos muy bioturbados. Estas facies representan ambientes protegidos de la acción del oleaje y característicos de procesos de colmatación del sistema estuarino dominado por mareas. a deriva litoral, inducida por la acción del oleaje procedente del Suroeste, junto con el importante volumen de sedimento arenoso aportado por los ríos y la marea, originó el desarrollo de las primeras formaciones arenosas (Rodríguez-Vidal, 1987; Zazo et al., 1994; Rodríguez-Ramírez et al., 1996). La aparición de la flecha litoral de Punta Umbría y de los primeros ganchos arenosos sobre Isla Saltés (Rodríguez-Vidal, 1987), dan lugar al cierre parcial del sistema estuarino, contribuyendo a una progresiva colmatación del estuario que continúa hasta la actualidad.

1.4.7 Marco Industrial y geoambiental del estuario.

La situación medioambiental y origen de la contaminación en el estuario de la Ría de Huelva, han sido foco de estudio de numerosos grupos de investigación nacionales e internacionales durante las últimas décadas. De todos ellos se concluye que la importancia de la carga contaminante observada hacen de este sistema uno de los más contaminados del mundo (Nelson y Lamothe, 1993; Borrego et al., 2002; Sáinz et al., 2004). El conocimiento que se tiene de la contaminación de este estuario es bastante amplio, ya que se ha caracterizado en diferentes ocasiones el contenido en metales pesados tanto de sus aguas y como de sus sedimentos (Nelson y Lamothe, 1993; Van Geen et al., 1997; Ruiz et al., 1998; Hudson-Edwards et al., 1999; Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2002; Achterberg et al., 2003; Braungardt et al., 2003; Grande et al., 2003; Sainz et al., 2004), junto con la forma en la que dichos metales se encuentran asociados en los sedimentos fluviales y estuarinos (Fernández-Caliani et al., 1997; Hudson-Edwards et al., 1999; Morillo et al., 2002; Galán et al., 2003). Más recientemente se ha llevado a cabo estudios de bacterias y otros organismos extremófilos (Lopez-Archilla et al., 2001; Zettler et al., 2002; Sabater et al., 2003; Gonzalez-Toril et al., 2003; Aguilera et al., 2006), debido a la extremada acidez y alto contenido en metales de las aguas fluviales. A destacar son los trabajos de Fairen et al. (2004), Fernandez-Remolar et al. (2005) y Amils et al. (2007), entre otros, en los que se presenta al río Tinto como un posible análogo del planeta Marte debido a la acidez del medio, abundancia de Fe y a la presencia de jarosita.

En ese sentido la contaminación del estuario está causada, principalmente, por:

- Procesos de AMD (*Acid Mine Drainage*) y ARD (*Acid Rock Drainage*) derivados respectivamente de la intensa actividad minera en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, así como de los procesos de alteración natural de los materiales de la Faja Pirítica Ibérica. Ambos son la causa de los bajos pH (< 3) de las aguas de ambos ríos, capaces de transportar hasta 1.200 mg l⁻¹ de sulfatos disueltos y grandes concentraciones de Fe y metales traza (como Al, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, As) tanto en disolución como en suspensión (Nelson y Lamothe, 1993; Van Geen et al., 1997; Elbaz-Poulichet et al., 1999 y 2001; Davis et al., 2000; Grande et al., 2000; Achterberg et al., 2003; Braungardt et al., 2003; Sáinz et al., 2004; Olías et al., 2004; Ferris et al., 2004; Sanchez-España et al., 2005; Cánovas et al., 2007). La actividad minera en esta zona es conocida desde hace al menos 4.500 años y han originado un aporte secular de aguas ácidas (pH inferiores a 3.5) y metales pesados al estuario, y que

son detectables en el registro sedimentario (Ruiz et al, 1998; Davis et al., 2000; Leblanc et al., 2000). En las últimas décadas del s. XIX comienza la explotación intensiva de estos recursos mineros y derivado de ello, se produce un incremento sustancial de la carga de metales y aguas ácidas sobre el estuario.

- La contaminación industrial producto del vertido de aguas residuales urbanas e industriales y la presencia de una serie de complejos industriales a lo largo del estuario, entre los que se incluyen industrias químicas básicas, refinerías de petróleo, fábricas de fertilizantes, fundiciones de cobre, centrales térmicas, fábricas de celulosa y balsas para el apilamientos de residuos industriales (fosfoyesos, cenizas de piritita), entre otros (Grande et al., 2000; Leblanc et al., 2000; Borrego et al., 2002) (Figuras 19 y 20).



Figura 19. Fotografía aérea de la zona de las balsas de Fosfoyesos (Fotografía de Rodolfo Barón)

En las fábricas de fertilizantes se obtenía ácido fosfórico a través del tratamiento químico de rocas fosfatadas constituidas, principalmente, por fosforita, que contiene altos niveles de radionúclidos de la serie del uranio. En el tratamiento químico de este material suele formarse un subproducto denominado fosfoyeso, ya que está compuesto, esencialmente, por yeso ($\text{CaSO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$) y cantidades menores de elementos traza, tierras raras y Flúor (Aracena *et al.*, 1995). En estas fábricas se procesan anualmente unas 2×10^6 toneladas de

rocas fosfatadas y se generan sobre las 3×10^6 toneladas de fosfoyesos (Bolívar *et al.*, 2000). Las balsas de acumulación de fosfoyesos cubren aproximadamente 12 km² de las marismas saladas del estuario del Tinto, generando un importante impacto radiactivo sobre estas marismas (Bolívar *et al.*, 2002).

Durante los años 80 la Junta de Andalucía a través de la Consejería del Medioambiente, pone en marcha un Plan de Corrección de Vertidos directos a la ría que finaliza en el año 1997. La ejecución de estas medidas produce una mejora importante en la calidad ambiental del agua del sistema y la recuperación parcial de la infauna y epifauna en el mismo (Informe Esturión 1995; II Informe sobre el Diagnóstico Ambiental de la Ría de Huelva y su entorno, 2001).



Figura 20.. Fotografía aérea de la zona industrial de la ciudad de Huelva (Fotografía de Rodolfo Barón)

Los aportes fluviales de los ríos al sistema supone la introducción al sistema estuarino de altas concentraciones de As, Cu, Pb y, además de otros elementos y un pH ácido (Tabla 2). El Rio Odiel aporta más contaminantes a la Ría debido a que posee mayor caudal (Con la excepción del Fe) (Olías *et al.*, 1995)

	Tinto	Odiel	Arroyos Naturales
pH	2.8	3.6	7.2
Al (mg/l)	79	41	<0.05
Cu (mg/l)	19	6	0.04
Fe (mg/l)	151	8	0.2
Mn (mg/l)	8	9	0.07
Zn (mg/l)	26	13	0.14
As ($\mu\text{n/l}$)	160	8	<3
Cd ($\mu\text{n/l}$)	118	57	<3
Co ($\mu\text{n/l}$)	564	308	<3
Pb ($\mu\text{n/l}$)	130	50	<3

Tabla 2. Composición media de los ríos Tinto y Odiel antes de la desembocadura en el estuario de la Ria de Huelva. (Olías et al., 2008)

Como consecuencia de ambos focos contaminantes los sedimentos de la Ria de Huelva muestran una concentración muy alta de metales pesados, alcanzándose concentraciones medias de 928 ppm de Cu, 1.146 ppm de Zn y 730 ppm de Pb. Aún siendo altas las concentraciones de metales en todos los sectores del estuario, se han podido definir zonas de acumulación preferente para alguno de ellos. De este modo, el Cr o el Fe se acumulan preferentemente en las zonas afectadas directamente por las descargas fluviales (zonas de mezcla de los estuarios de ríos Odiel y Tinto), mientras que otros como el Zn y Ba, lo hacen en zonas sin influencia directa (Subsistema de Punta Umbría) (Borrego et al., 1992). Estas concentraciones de metales afectan no solo a los sedimentos más superficiales, sino a toda una amplia capa de sedimentos que en algunos sectores se extienden hasta una profundidad de 70 cm (Borrego, 1992; Ruiz et al., 1997).

Actualmente los problemas más graves que afectan a la ría son la reincorporación en el sistema de sedimentos con altas concentraciones de metales desde las capas superficiales y los aportes estacionales de los ríos que continúan introduciendo aguas ácidas y materia en suspensión con altas concentraciones de metales pesados.

1.5. Metodología y Muestreo.

A continuación se describe la metodología aplicada para la elaboración de los trabajos que constituyen esta tesis. En este apartado se definen los diferentes métodos para la toma de muestras, el diseño de las campañas de muestreo que se han realizado, así como el procesado y tratamiento geoquímico y analítico posterior a las que fueron sometidas para la consecución de los objetivos planteados.

1.5.1 Muestras de Agua

1.5.1.1 Muestreo

En cada punto de muestreo se tomaron muestras de agua superficial en botes de polietileno esterilizados previamente en laboratorio. Éstas fueron transportadas inmediatamente en un refrigerador portátil y adificadas con HNO₃ Suprapur Merck hasta un pH inferior a 2 para mantener sus condiciones y evitar la precipitación de los metales durante el traslado hasta las instalaciones del Grupo de Geología Costera de la UHU. (Figura 21)



Figura 21. Toma de muestras de agua en Estación O2

1.5.1.2 Medidas In situ

Debido a la gran sensibilidad de cambio del pH, Conductividad y Temperatura del agua en este sistema, éstos fueron determinados *in situ* mediante el uso de equipos multiparamétricos portátiles (CrisonMM40). Los electrodos fueron calibrados previamente a los muestreos y testados entre cada punto de muestreo. (Figura 22)



Figura 22. Medidas de parámetros físico-químicos in situ en muestras de agua con equipo multiparamétrico portátil Crison MM40. Estación de Muestreo O3.

1.5.1.3 Filtrado de muestras de agua.

Las muestras de agua fueron filtradas a través de filtros de celulosa milipore de 0,45 μm de diámetro de poro. Para ello se instaló en el laboratorio un sistema de filtrado conectado con una bomba de vacío para acelerar el flujo (Figura 23).



Figura 23. Protocolo del sistema de filtrado utilizado en el laboratorio del grupo de investigación Geología Cosera de la Universidad de Huelva.

El sistema utilizado facilitaba la realización del filtrado simultáneo de seis muestras a través de un distribuidor de flujos diseñado para este fin debido al gran número de litros, muestras y proximidad entre campañas de muestreo. Cada sistema individual de filtrado estaba formado por un matraz kitasato, un embudo y un vaso. Todo este material debe estar debidamente descontaminado según protocolo con ácido nítrico al 2% de concentración y enjuagues con agua Milli-Q (18mΩ).

Previo a su uso, cada filtro debe ser tratado con agua de calidad MQ y seguir todo el procedimiento de secado (1 hora /60-80°C en estufa) y mantenerse en desecadora hasta el momento de utilización para evitar la absorción de humedad.

Una vez finalizado el procesado de cada muestra, el agua filtrada recogida en el matraz se reservó en botes de polietileno herméticamente cerrado y en frío para su posterior análisis. Los filtros debieron ser secados en estufa (60-80°C/1h) y enfriados en desecadoras al menos durante una hora antes de poder ser pesados para calcular la cantidad de materia en suspensión retenida en el filtro.

1.5.2 Muestras de sedimento Superficial

1.5.2.1. Muestreo.

Para la realización de este trabajo se han recogido muestras de sedimento superficial del estuario. En función a la accesibilidad de la zona se han aplicado varias técnicas de muestreo:

En zonas intermareales se colocaron un total de 12 trampas de sedimento a lo largo de todo el estuario y relacionadas con la localización de los puntos de muestreo de agua. Las trampas son planchas de PVC de 50cm² cuya finalidad es recoger todo el depósito acumulado durante los repuntes de pleamar entre muestreo y muestreo. Sin embargo la muestra para el análisis geoquímico debe ser aquella que represente la zona más superficial por representar las condiciones más recientes de depósito. (Figura 24)



Figura 24. Trampa de Sedimento en zona intermareal y Horizonte de depósito.

Para la toma de las muestras en zonas submareales del estuario fue necesario la utilización de una draga Van Veen y una embarcación lo suficientemente estable y con un calado que nos permitiera el acceso a dicha zona. (Figura 25)



Figura 25. Imagen de toma de muestra de sedimento superficial en zona submareal mediante draga Van Veen.

1. 5.2.2.. Preparación de las muestras.

Los sedimentos fueron recogidos y almacenados en recipientes de polipropileno, tratados con HNO_3 y lavados con agua destilada Milli-Q (18 m Ω), o en bolsas de polietileno de autocierre. Las muestras fueron conservadas a 4 °C hasta su llegada al laboratorio, donde se secaron a temperatura ambiente o en una estufa a 60 °C hasta alcanzar peso constante.

Previo a todo tratamiento geoquímico, las muestras de sedimento ya secadas se molieron empleando un mortero de ágata. En algunos casos fue necesario pasar los sedimentos por un tamizado de 2mm para la eliminación de aquellas partículas superiores a ese tamaño y posible fragmentos de conchas.

1.5.3 Testigos Cortos de gravedad

1.5.3.1. Muestreo.

Se han efectuado diferentes campañas de sondeos de sedimentos recientes distribuidos en todo el estuario de Huelva (Figura 26). La longitud de los testigos obtenidos así como el grado de compactación ha sido variable en función de la resistencia del material y los restos de conchas y plantas del depósito.



Figura 26. Imágenes de testificación y apertura de testigos cortos.

1.5.3.2. Preparación de las muestras.

La apertura se realizó mediante dos cortes transversales a ambos lados del testigo, utilizando una sierra eléctrica sujeta a un soporte con una guía. Tanto para el corte como para la toma de muestras fue tenido en cuenta el tipo de materia utilizado para evitar posibles contaminaciones metálicas externas a las muestras.

Tras la identificación y fotografiado de los testigos se realizó la toma sistemática de muestras. Los sedimentos muestreados por los métodos anteriores fueron recogidos y almacenados en recipientes de polipropileno, tratados con HNO₃ y lavados con agua destilada Milli-Q (18 mΩ), o en bolsas de polietileno de autocierre. Las muestras fueron conservadas a 4 °C hasta su llegada al laboratorio, donde se secaron a temperatura ambiente o en una estufa a 60 °C hasta alcanzar peso constante.

Previo a todo tratamiento geoquímico las muestras se molieron empleando un mortero de ágata. En algunos casos fue necesario pasar los sedimentos por un tamiz de 2mm de malla para la eliminación de aquellas partículas de superior a ese tamaño y posible fragmentos de conchas.

1.5.4 Determinación de Actividad Biológica

Para el estudio de la situación biosedimentaria del estuario se realizó el muestreo visual y estadístico mediante indicadores biológicos determinado por tres grupos de organismos muy sensibles a los cambios bruscos de pH y salinidad:

- Anélidos (*Nereis diversicolor* y *Arenicolide ecaudata*)
- Crustáceos (*Uca Tangerii*)
- Balánidos

Los anélidos (gusanos) y los cangrejos, ejercen su actividad sobre sustratos blandos y poco móviles, originando una intensa bioturbación sobre el sedimento. Los balánidos son organismos incrustantes que se fijan sobre sustratos duros situados entre los niveles de marea alta media y marea baja media.

Se establecieron mallas de muestreo en los puntos seleccionados y se determinó la ausencia/presencia y densidad de estos indicadores en el sustrato sedimentario y estructuras duras susceptibles a ser colonizadas . (Figura 27)



Figura 27. Imágenes de organismos indicadores de actividad biológica en el estuario

1.5.5 Análisis Paleontológico

Los registros de la macrofauna se determinaron directamente durante el análisis sedimentológico. Además, se analizaron sub-muestras (50 g de peso seco) fueron separados para el análisis micropaleontológicos. En estas submuestras, se midió la fauna total de ostrácodos, y se contaron 300 foraminíferos, y el resto de la muestra posteriormente extrapolar. Luego se calcularon los porcentajes de todas las especies

.1.5.6 Análisis Granulométrico.

Para determinar la distribución granulométrica de las muestras de sedimentos se aplicaron las siguientes técnicas:

- Tamizado en húmedo mediante columna de tamices, distribuidas en los siguientes tamaños de luz de malla: 2 – 1,5 – 1 – 0,5 – 0,25 – 0,125 – 0,063 mm.
- Analizador de partículas láser Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, UK) de la Universidad de Huelva. Este equipo permite determinar los tamaños de partícula comprendidos entre 2 mm y 0,02 μm . Cada muestra se midió por triplicado durante 30 s, con descansos de 10 s entre medidas, utilizando un rango de obscuración comprendido entre 10 y 20%, y una velocidad de agitación de 1500–2000 rpm.
- Analizador de partículas Coulter Counter (modelo ZM). Con este equipo se puede analizar el porcentaje de las fracciones < 63 μm .

Una vez obtenida la distribución de tamaños de grano, se agruparon según la escala propuesta por Wentworth (1922) en grava (> 2 mm), arena (2 mm-63 μm), limo (63-4 μm) y arcilla (< 4 μm). La clasificación textural del sedimento se realizó mediante el diagrama ternario propuesto por Folk (1954), que permite clasificar el sedimento en función de su contenido en arena, limo y arcilla.

1.5.7 Tratamientos Geoquímicos

Se adoptaron diferentes metodologías de extracción química a las muestras de sedimento y material en suspensión en función de los objetivos planteados. Durante todo el proceso analítico se siguió los protocolos recomendados para la aplicación óptima de estas técnicas de laboratorio, los reactivos empleados fueron de calidad analítica Merck o Suprapure y agua desionizada Milli-Q.

1.5.7.1. Extracción "casi total" o 4-ácida.

Este tipo de extracciones es el más común utilizado en geoquímica para materiales sólidos ya que es el más efectivo en cuanto a tiempo y resultados. Es capaz de descomponer la mayoría de minerales, excepto aquellos minerales pesados como circón, esfena o magnetita,.. pero que compensa en tiempo y en gasto energético. Se aplicaron dos protocolos de extracción en función

del laboratorio de análisis:

- Protocolo establecido por los laboratorios **Actlabs** (Activation Laboratories Ltd., Canadá) **HF (fluorhídrico), HClO₄ (perclórico), HNO₃ (nitríco) y HCl (clorhídrico)**, la extracción se realiza a partir de la mezcla de los cuatro ácidos, utilizando para ello 0.5 gr de muestra.
- Protocolo establecido por los **Servicios Centrales de I+D** de la Universidad de Huelva. **HF (fluorhídrico), HClO₄ (perclórico), HNO₃ (nitríco) y HCl (clorhídrico)**, la extracción realiza a partir de 0,2 g de muestra. Para ello se añaden 10 ml de HF y 2 ml de HClO₃ (ácido clórico) calentándose cerrado a 150 °C durante 24 en un placa calefactora. La solución se evapora hasta sequedad y se extrae con 3 ml de HNO₃ al 1%. La solución debe volver a llevarse a la evaporación hasta sequedad y se extrae con 3 ml de HCl. Finalmente se resuspende en 100 ml de HNO₃ al 1.5%.

1.5.7.2. Extracción ácida.

Este tipo de extracciones selectivas es menos energética que la anterior pero supone una menor manipulación en la muestra y condicionantes de la utilización de HF para las digestiones. Este tratamiento se realizó en los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva, utilizando una mezcla de **HClO₄ (perclórico), HNO₃ (nitríco) y HCl (clorhídrico)** a partir de 0.2 gr de muestra. Para ello se añadió 4 ml de HNO₃ y 1 ml HClO, en un vaso de teflón con 0,2 g de muestra, calentándolo cerrado en una placa calefactora a 150 °C durante 24 h. Posteriormente la solución se evapora hasta sequedad y se extrae con 10 ml de HNO₃ al 1%.

1.5. 7.3. Extracción Secuencial.

La metodología secuencial aplicada para este tipo de muestras fue la propuesta por Bendell-Young et al. (1992) y Stecko y Bendell-Young (2000). Esta técnica secuencial se aplica para sedimentos óxicos y se obtiene asociada a las fracciones de extracción varias fases: 3 fracciones lábiles (intercambiables) y una residual. Se descartó el clásico procedimiento establecido por Tessier et al (1979) ya que puede dar lugar a interferencias en medios contaminados debido a procesos de reabsorción y redistribución de elementos químicos (Gomez-Ariza et al., 1999).

Para el procedimiento de la secuencia de las extracciones se utilizó 0.2 gr de sedimento y la materia en suspensión retenida en los filtros. La metodología propuesta por Bendell-Young et al.

(1992) sigue el orden de aplicación de las soluciones y condiciones experimentales de cada fase que se describe a continuación (Tabla 3):

Fase	Fraccion	Agente Extractante y Procedimiento	Fase Asociada
1	<i>Fácilmente reducible</i>	0.1 N NH ₂ OH HCl en 0.01 N HNO ₃ (30 min/orbital)	Óxidos de Fe y Mn amorfos
2	<i>Reducible</i>	0.1 N NH ₂ OH HCl en 25% HOAc (95°C/ 6h)	Óxidos cristalinos de Fe y Mn
3	<i>Organica</i>	1 N NH ₄ OH (7 dias/en orbital)	Materia Orgánica
4	<i>Residual</i>	Agua Regia (3:1 HCl/HNO ₃ 70°C / 8 h)	Residuales

Tabla 3 . Procedimiento y fases establecidos en la extracción secuencial propuesta por Bendell-Young et al. (1992) y Stecko y Bendell-Young (2000).

1) Metales fácilmente reducibles. En esta fase se liberan todos aquellos metales asociados a óxidos de Mn y Fe amorfos.

Protocolo: Se añaden 20 ml de clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH·HCl) 0,1 N en HNO₃ 0,01 N en un tubo de centrifuga, manteniéndose en agitación continua en agitador rotatorio vertical durante 30 minutos.

2) Metales reducibles. Esta etapa de la extracción libera los metales asociados a óxidos cristalinos de Fe y Mn junto con los de la fracción fácilmente reducible. Por lo que para obtener los metales correspondientes a esa fase, es necesario sustraer la cantidad de metal recuperado en esta fase el de la fase anterior.

Protocolo: Esta fracción se obtiene añadiendo 20 ml de NH₂OH·HCl 0.1 N en ácido acético (CH₃-COOH) al 25% en un tubo de centrifuga, calentándose a 95 °C durante 6 h.

3) Metales asociados a la materia orgánica. En esta fase sólo se liberan los metales asociados a la materia orgánica.

Protocolo: Se añade a un tubo de centrifuga 20 ml de hidróxido de amonio (NH₄OH) 1 N y mantenerlo en agitación continua durante una semana a temperatura ambiente.

4) Metales residuales.

Protocolo: El procedimiento sería una extracción ácida de agua regia 3:1 (HCl:HNO₃) en un vaso de teflón y calentarlo cerrado a 70 °C en una placa calefactora durante 8 h. Para calcular solo la cantidad de metal asociado a la fase residual es necesario sustraer a lo obtenido en esta digestión lo que se recuperó en las tres fases anteriores. Según esto, la cantidad total de metal sería la suma de las cuatro fases.

Para el posterior análisis químico se recoge de cada extracción el sobrenadante con pipetas desechables Pasteur. Para fara facilitar este proceso los tubos se sometieron a un proceso de centrifugación a 4000 rpm/15min. El resultado de cada fase de extracción fue almacenada en viales de centelleo, previamente tratado con nítrico, enjuagado con agua Milli-Q y almacenadas en condiciones refrigeradas hasta su posterior análisis químico. (Figura 28).

Siguiendo todo este desarrollo, la cantidad total de un elemento en una muestra sería la suma parcial de ese elemento en las cuatro fases.



Figura 28. Detalle de sustracción de sobrenadante de cada fase de extracción secuencial tras el proceso de centrifugado de las muestras.

1.5.7.4. Determinación de Carbono y Azufre

Para el análisis de carbono orgánico (C_o), carbono inorgánico (C_i) y azufre (S) las muestras se sometieron a un tratamiento en un horno de inducción LECO modelo CNS2000 de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. El C_i se determinó tras aplicar un ataque con

HCl 1:1 en muestras duplicadas, calculándose por diferencia de peso con las muestras sin atacar. Se utilizaron estándares intermedios de azufre y carbonato cálcico cada 5 muestras, obteniéndose una desviación estándar < 0,6 en todo el proceso.

1.5.8 Análisis Químicos.

Los análisis químicos para la determinación del contenido de elementos traza y REE se encargaron a dos laboratorios en función del tipo de muestras y de la capacidad analítica, en los que se aplicaron diferentes protocolos:

- *Actlabs (Activation Laboratories Ltd., Canadá)* realizó los análisis de elementos traza y las REE de las muestras de sedimento mediante espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS), modelo Perkin Elmer SCIEX ELAN 6100, cuya precisión analítica estuvo siempre dentro del 5%. En este laboratorio se emplean los materiales de referencia internacionales GXR-1, GXR-2, GXR-4 y GXR-6 de la USGS (United State of Geological Surveys).
- *Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva* realizaron los análisis de materia en suspensión y sedimentos con ICP-MS modelo HP 4500, calibrado internamente con una solución de 10 ppb de Li^7 , Y^{89} y Tl^{205} , obteniéndose una desviación estándar RSD < 5%. La calibración externa del aparato se realizó mediante una disolución estándar multielemental con una concentración inicial para cada elemento de 10 ppm (Merck VI para ICP-MS). A partir de dicha solución se prepararon por dilución estándares de 1 ppb, 5 ppb, 10 ppb, 50 ppb y 100 ppb. Bajo estas condiciones, la sensibilidad media del equipo fue de 119.000 cps para Li^7 , 320.000 cps para Y^{89} y 190.000 cps para Tl^{205} con una precisión del 5 al 10%. (Figura 29).



Figura 29. Detalle de la cámara de ablación, automuestreador y cuerpo principal del ICP-MS de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva.

El contenido de elementos mayores en sedimentos y materia en suspensión se determinó realizado por fluorescencia de rayos-X (*X-Ray Assay Laboratories*, Toronto, Canadá) y espectrometría de absorción atómica (Servicios Centrales I+D, Universidad de Huelva). En este último caso, para la determinación de SiO_2 , TiO_2 y P_2O_5 se trató 0,1 g de muestra con NaOH en un crisol de Ni a 800 °C y posteriormente se determinaron por espectrofotometría visible. El SiO_2 se determinó con molibdato en medio ácido, el P_2O_5 mediante molibdato en medio reductor y el TiO_2 por oxidación con H_2O_2 . Con el fin de poder valorar la exactitud y precisión de las extracciones y análisis químicos, se trataron muestras duplicadas y se emplearon materiales de referencia certificados (LGC6137 y BCR-667, *European Commission, Joint Research Centre*), obteniéndose en todo el proceso un RSD < 10%.

Los datos de clorinidad en muestras de agua filtrada, se obtuvieron a partir de muestras filtradas in situ con filtros millipore de celulosas de 0.45 μm de diámetro de poro y jeringa, que se almacenaron refrigeradas en recipientes de polietileno enjuagadas con agua MQ. Los análisis se realizaron mediante cromatografía iónica en los Servicios centrales de I+D de la Universidad de Huelva.

1.5.9 Dataciones.

Se han datado muestras de tres testigos cortos testigo en Geochron Laboratories (Massachusetts, USA) utilizando la técnica de radiocarbono o ^{14}C en conchas de moluscos (ostreidae). Los datos obtenidos fueron calibrados con el programa CALIB versión 4.2 (Stuiver y Reimer, 1993; Stuiver et al., 1998). La corrección por efecto reservorio utilizada ha sido de -440 ± 85 años, tal y como proponen Dabrio et al. (2000) para esta zona y estudios recientes de Morales et al. (2003).

1.5.10 Campaña de toma de muestras.

En los trabajos que constituyen esta tesis se ha planteado el estudio de muestras de agua y sedimento localizadas a lo largo del estuario de los ríos Tinto y Odiel. Para ello se han establecido estaciones de muestreo agua, sedimentos superficiales, trampas de sedimentos y testigos de gravedad. Para estudios más específicos como la situación biosedimentaria se ha dividido el estuario en zonas biosedimentarias y parcelas de muestreo. Por último se han utilizado muestras de sedimento superficiales de los estuarios del Rio Piedras y Guadiana, para comparar el contenido metálico del estuario con el resto de sistemas que conforman la Costa de Huelva.

A continuación se detallan la localización y campañas de muestreo analizados en los diferentes trabajos.

1.5.10.1. Muestras de Agua: Estaciones de muestreo y campañas de toma de muestras.

La toma de muestras de agua se realizó durante los años hidrológicos 2003-2004. Estas se desarrollaron en dos tipos de campañas en función de la periodicidad de las mismas: un muestreo bimensual (Febrero, Abril Junio, Agosto, Octubre y Enero) donde se establecieron 13 puntos de muestreo y, un segundo muestreo estacional coincidente con las estaciones con (Invierno, Primavera y verano) en el cual se muestrearon 18 puntos distribuidos a lo largo del estuario. En las tablas 4 y 5 se observa la localización geográfica de los puntos de muestreo y el coeficiente de marea de cada campaña. (Figura 30)

Muestreo estacional	Muestreo bimensual	Coordenadas Latitud	Geográficas Longitud
C1	C1	37°07'81''N	06°50'25''W
C2	C2	37°09'64''N	06°54'22''W
C3	C3	37°11'22''N	06°56'12''W
O1	O1	37°13'71''N	06°57'43''W
O2	O2	37°15'94''N	06°57'85''W
O3	O3	37°18'29,4''N	06°58'46,6''W
O4		37°22'46''N	06°58'45,2''W
T1	T1	37°12'77''N	06°55'90''W
T2		37°14'04''N	06°54'67''W
T3	T2	37°14'04''N	06°54'67''W
T4		37°17'7,9''N	06°52'11''W
T5		37°14'46,8''N	06°54'18,5''W
T6	T3	37°18'38,8''N	06°49'22,6''W
T7		37°21'23,50''N	06°40'41,43''W
P1	P1	37°10'49''N	06°56'94''W
P2	P2	37°13'80''N	06°58'03''W
P3	P3	37°13'55''N	06°59'50''W
P4		37°13'67,4''N	06°59'89,2''W

Tabla 4. Coordenadas geográfica de las estaciones de muestreo de Agua que componen este tesis.

Muestreo	Fecha	COE Coeficiente de Marea
1	Febrero 2003	19
2	Abril 2003	69
3	Junio 2003	57
4	Agosto 2003	30
5	Octubre 2003	111
6	Enero 2004	68
7	Abril 2004	71
8	Agosto 2004	50

Tabla 5. Coeficiente de Marea en el Estuario de la Ría de Huelva Fechas y fechas de cada campaña de muestreo de toma de muestras de agua

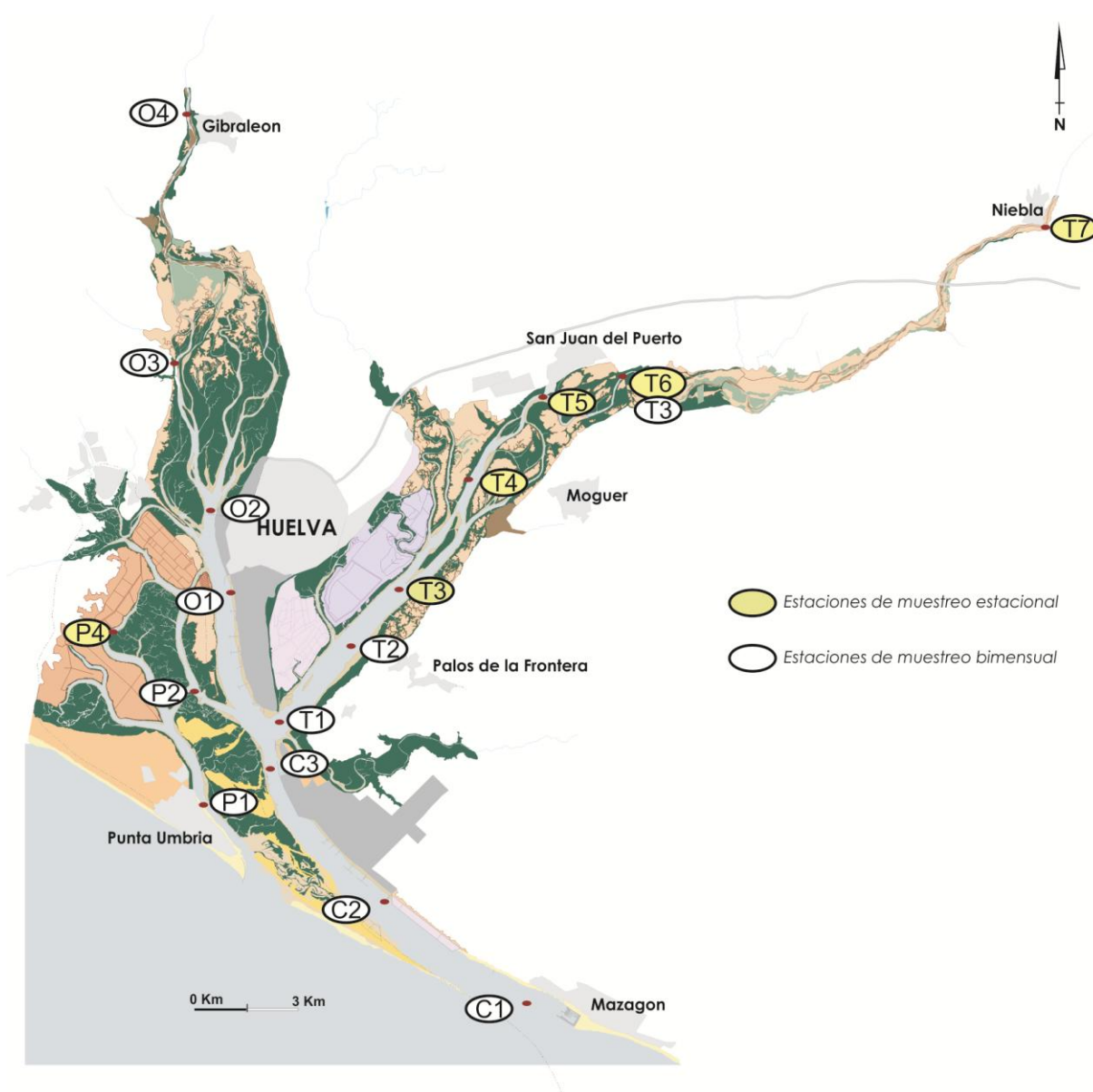


Figura 30. Localización de las estaciones de muestreo.

1.5.10.2. Muestras de sedimentos superficiales: Estaciones de muestreo y localización de trampas de sedimentos.

Para la realización de los trabajos que integran esta tesis se han utilizado muestras de sedimento superficial tomados en diferentes campañas de campo y métodos en función de la accesibilidad de la zona y método aplicado:

- Para esta memoria se han analizado muestras del sedimento más reciente depositado en el estuario de los ríos Tinto y Odiel. Para ello se colocaron trampas de sedimento durante el año 2004. El muestreo se ha realizado mediante la colocación de 12 trampas de sedimento (Figura 1.1) y se recogieron los sedimentos superficiales depositados en éstas correspondiente a un periodo de pleamar. La localización de las trampas y de los puntos de muestreo de sedimento se indican en la tabla 6.

Muestra	Coordenadas	
	Latitud	Longitud
1s, S1	37°09'49.5''N	06°54'50.4''W
2s, S2	37°12'38.2''N	06°55'46.6''W
3s, S3	37°14'46.9'' N	06°53'39.4''W
4s	37°13'1.3''N'	06°54'3.6''W
5s, S4	37°16'54.8''N	06°51'1.4''W
6s, S5	37°18'40.4''N	06°49'23.8''W
7s, S10	37°12'10''N	06°58'24.9''W
8s	37°12'51.7''N	06°57'53.3''W
9s, S6	37°14'04''N	06°57'16.1''W
10s, S7	37°18'29.4''N	06°58'45.5''W
11s, S8	37°18'29.4''N	06°58'47.8''W
12s, S9	37°20'55,8''N	06°59'13.4''W

TABLA. 6. Coordenadas geográfica de las estaciones de muestreo de sedimento superficial y de las trampas que se han utilizado para la realización de esta tesis.

- Durante el año 2001 se realizó una campaña de toma de muestras de de sedimentos superficiales en 18 puntos de muestreo distribuidas a lo largo del estuario teniendo en cuenta criterios de sedimentación activa e interés ecológico. (Figura 31)

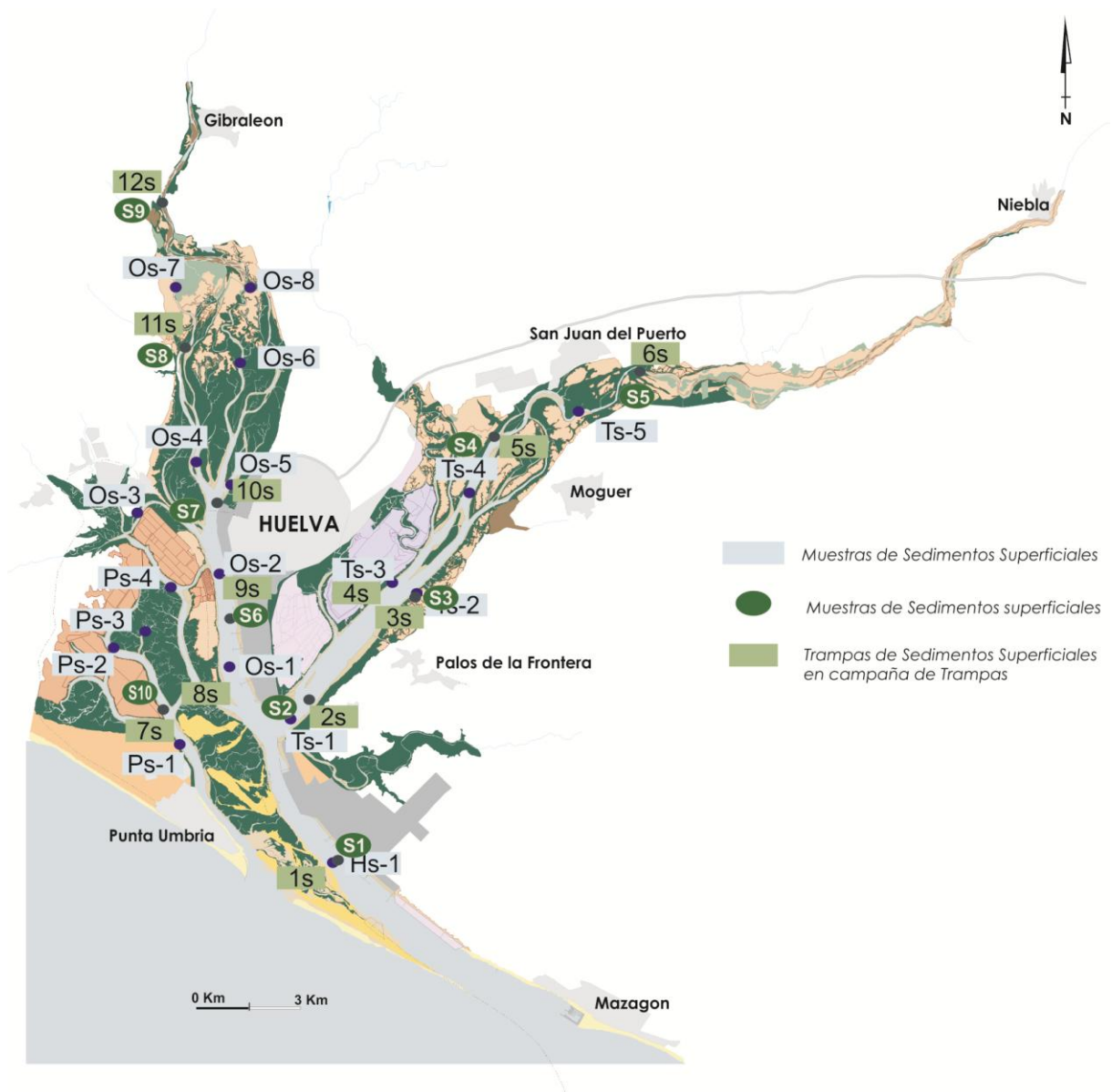


Figura 31. Localización de las muestras de sedimentos superficiales y localización de las trampas analizadas para la realización de esta memoria.

- Por último se han analizado un total de 75 muestras de sedimento superficial recogidos en los tres sistemas estuarinos que configuran la Costa de Huelva: 20 muestras distribuidas en el estuario del Guadiana, 20 en el estuario del Río Piedras y 35 muestras en el estuario del los Ríos Tinto y Odiel. La localización de estas muestras se observa en la Figura 32 (a,b,c)

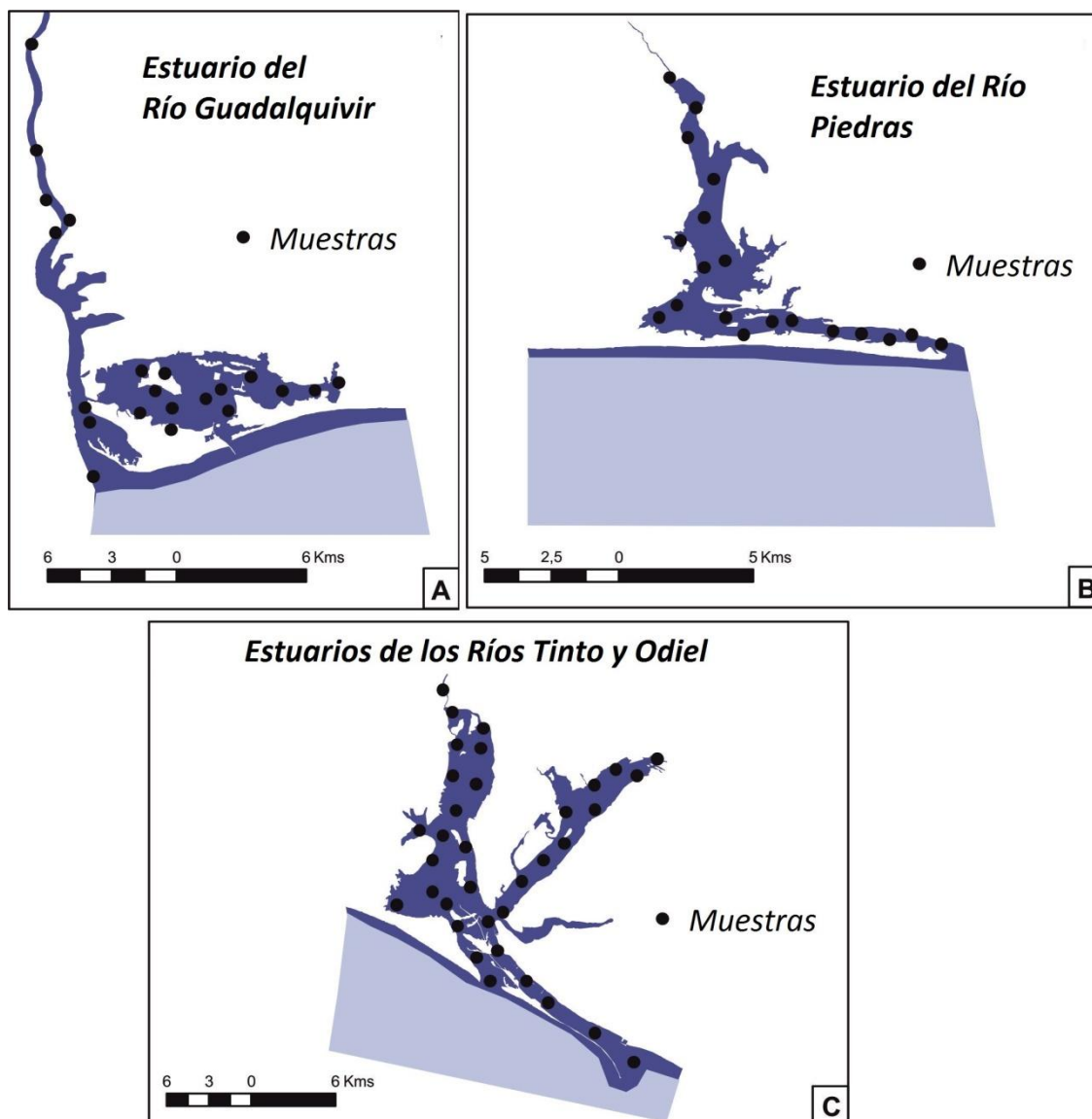


Figura 32. Localización de las muestras de sedimentos de los estuarios de la Costa de Huelva analizadas para la realización de esta memoria.

1.5.10.4. Estudio paleoambiental: localización de los testigos cortos.

Se analizaron tres testigos cortos núcleos el estuario medio del río Tinto (Figura 33) con un vibracorer (Lanesky et al., 1979). La longitud de núcleos varió entre 3,08 m VT-8 y 3,49 m VT-14. Los testigos se han registrado, fotografiado y luego submuestreada para el análisis sedimentológico y geoquímicos en secciones de 0,5 cm a intervalos de 40 cm, comenzando desde la parte superior de cada núcleo.

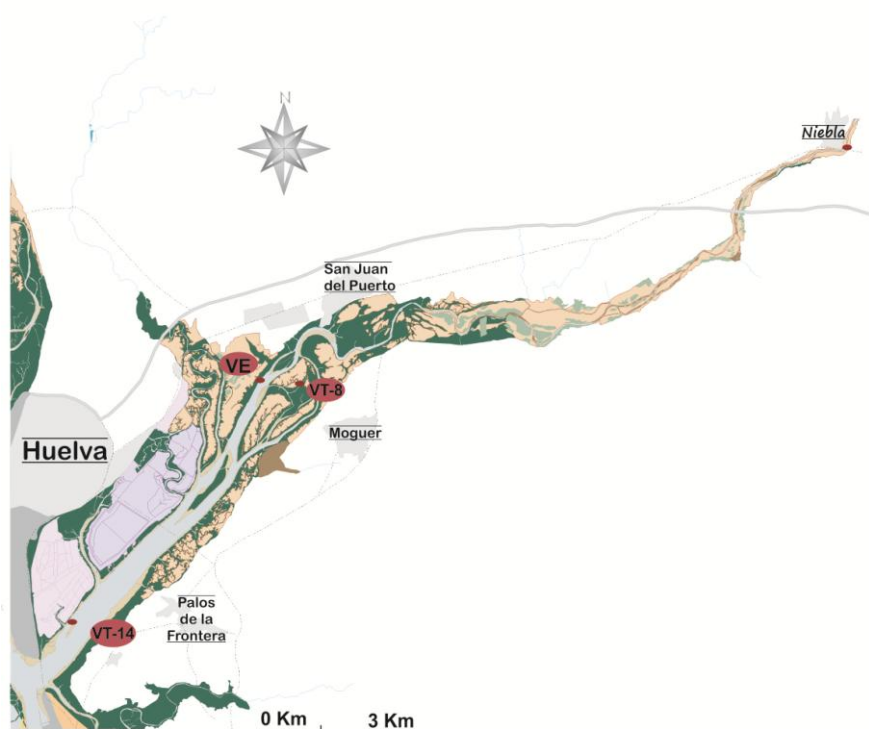


Figura 33. Localización de los testigos cortos analizadas para la realización del estudio paleoambiental del estuario del Rio Tinto.

1.5.10.5. Estudio biosedimentario: Localización de Biozonas y campaña de muestreo.

Se realizaron dos análisis de indicadores de evaluación de la calidad biosedimentaria durante el año 2001: uno desde el 15 al 30 de julio y otro entre el 1 al 15 de septiembre. En ellos se determinó la ausencia/presencia de los mismos en los puntos de muestro y la densidad de los mismos en de mallas de 1m x 1 m. Para llevar a cabo el estudio biosedimentario se procedió, una vez completada la cartografía sedimentaria, a establecer siete parcelas de estudio (Figura 34) situadas a lo largo de las cinco zonas definidas en la cartografía y definidas como biozonas. Además se realizó durante ambas campañas un muestreo aleatorio en 10 puntos diferentes de cada una de las cinco zonas cartográficas establecidas. en 8 parcelas seleccionadas en las biozonas definidas en el estuario.

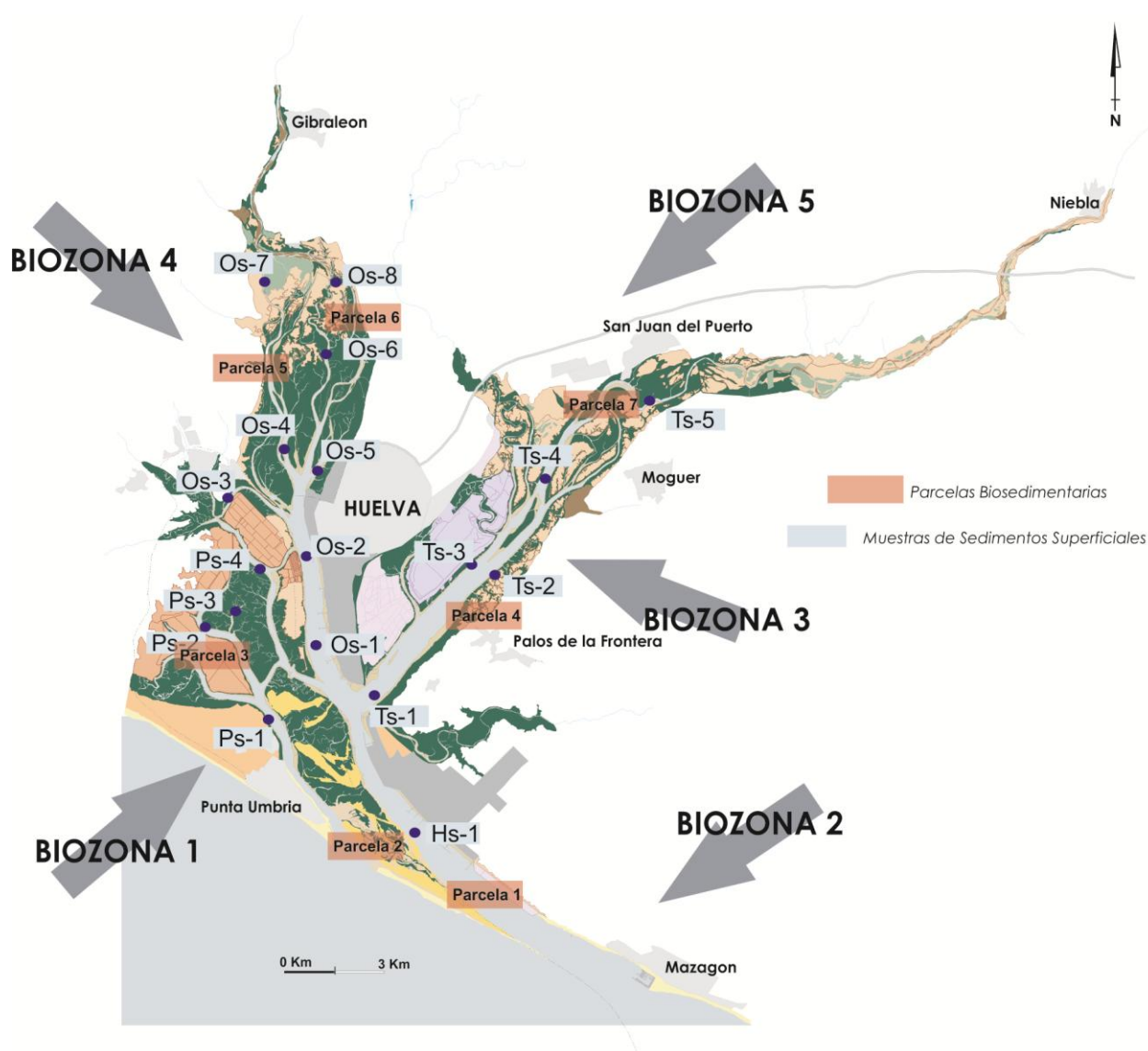


Figura 34 .Localización de las parcelas de estudio en cada una de las zonas biosedimentarias (biozonas) en las que se ha dividido la Ría de Huelva.

6. Bibliografía.

- Achterberg, E.P., Herzl, V.M.C., Braungardt, C.B., Millward, G.E., 2003. Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution* 121, 283–292.
- Aguilera, A., Gómez, F., Lospitao, E., Amils, R., 2006. A molecular approach to the characterization of the eukaryotic communities of an extreme acidic environment: Methods for DNA extraction and denaturing gradient gel electrophoresis analysis. *Systematic and Applied Microbiology* 29, 593–605.
- Amils, R., González-Toril, E., Fernández-Remolar, D., Gómez, F., Aguilera, A., Rodríguez, N., Malki, M., García-Moyano, A., Fairén, A.G., de la Fuente, V., Sanz, J.L., 2007. Extreme environments as Mars terrestrial analogs: The Rio Tinto case. *Planetary and Space Science* 55, 370–381.
- Aroba, J., Grande, J.A., Andújar, J.A. de la Torre, M.L. Riquelme, J.C. 2007. Application of fuzzy logic and data mining techniques as tools for qualitative interpretation of acid mine drainage processes. *Environmental Geology*, 53, 135-145.
- Bau, M., 1999. Scavenging of Dissolved Yttrium and Rare Earths by Precipitating Iron Oxyhydroxide: Experimental Evidence for Ce Oxidation, Y–Ho Fractionation and Lanthanide Tetrad Effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 67–77.
- Bendell-Young, L.I., Dutton, M., Pick, F.R., 1992. Contrasting two methods for determining trace metal partitioning in oxidized sediments. *Biogeochemistry* 17, 15–29.
- Bendell-Young, L.I., Thomas, C.A., Pierre Stecko, J.R., 2002. Contrasting the geochemistry of oxic sediments across ecosystems: a synthesis. *Applied Geochemistry* 17, 1563–1582.
- Borrego, J., 1992. Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, S.O. España). Ph.D. Thesis. Universidad de Sevilla, 296 p.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., 2004. Geochemical signature as paleoenvironmental markers in Holocene sediments of the Tinto river estuary (southwestern Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 61, 631–641.
- Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L., Grande, J.A., 2002. Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology* 41, 785–796.
- Borrego, J., Morales, J.A., Gil, N., 2000. Evolución sedimentaria reciente de la desembocadura de la Ría de Huelva (Suroeste de España). *Revista de la Sociedad Geológica de España* 13 (3–4), 405–416.
- Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., 1995. Holocene estuarine facies along the mesotidal coast of Huelva, southwestern Spain. En: Flemming, W.F., Bartholoma, A. (Eds.), *Tidal Signatures in Modern and Ancient Sediments*. International Association of Sedimentologists, Special Publication 24, 151–170.
- Borrego, J., Pendón, J.G., 1989. Influencia de la actividad humana sobre la evolución sedimentaria de un sector de la Ría de Huelva (España). *Geolis* 3, 125–131.
- Borrego, J., Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Pendón, J.G., Morales, J.A., 1999. The Holocene transgression into the estuarine central basin of the Odiel River Mouth (Cadiz Gulf, SW Spain): lithology and faunal assemblages. *Quaternary Science Reviews* 18, 769–788.
- Boynnton, W.V., 1984. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies. En: Henderson, P. (Ed.), *Rare Earth Element Geochemistry*. Developments in Geochemistry, Elsevier, 63–114.
- Braungardt, C., Achterberg, E.P., Nimmo, M., 1998. On-line voltammetric monitoring of dissolved Cu and Ni in the Gulf of Cadiz, south-west Spain. *Analytica Chimica Acta* 377, 205–215.
- Braungardt, C.B., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., 2003. Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry* 18, 1757–1771.
- Byrne, R.H., Sholkovitz, E.R., 1996. The marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. En: Gschneidner, K.A., Eyring, L. (Eds.), *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth Elements*, vol. 23. Elsevier, Amsterdam, 497–593.
- Campanella, L., Dorazio, D., Petronio, B.M., Pietrantonio, E., 1995. Proposal for a metal speciation study in sediments. *Analytica Chimica Acta* 309, 387–393.
- Campbell, P.G.C., Tessier, A., 1989. Geochemistry and bioavailability of trace elements. En: Boudou, A., Ribeyre, F.

- (Eds.), *Aquatic Ecotoxicology: Fundamental Concepts and Methodologies*, vol. I. CRC Press, Boca Raton, 125–148.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Cerón, J.C., Nieto, J.M., 2005. Caracterización hidroquímica de los arroyos que vierten a la Ría de Huelva. *Geogaceta* 37, 107–110.
- Cánovas, C.R., Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., 2007. Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of The Total Environment* 373, 363–382.
- Cánovas, C.R., Hubbard, C.G. Olías, M., Nierto, J.M., Black, S., Coleman, M.L. 2008. Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events. *Journal of Hydrology*, 350 (1-2) 25-40.
- Cánovas, C.R. 2028. La calidad del agua de los ríos Tinto y Odiel: evolución temporal y factores condicionantes de la movilidad de los metales. Tesis doctoral. Universidad de Huelva.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G., 2006. Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France). *Marine Chemistry* 100, 39–52.
- Civis, J., Sierro, F.J., Flores, J.A., Andres, I., Porta, J., Valle, M.F., 1987. El Neógeno marino de la provincia de Huelva: antecedentes y definición de las unidades litoestratigráficas. In: Universidad de Salamanca (Ed.), *Paleontología del Neógeno de Huelva (W. Cuenca del Guadalquivir)*, 9–23.
- Colmer, A.R., Temple, K.L., Hinkle, M.E. 1950. An iron- oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. *Journal of bacteriology* 59 (3) 317-328.
- Colmenero, J.R., Fernández, L.P., Moreno, C., Bahamonde, J.R., Barba, P., Heredia, N., González, F., 2002. Carboniferous. En: *The geology of Spain* (W. Gibbons and M.T. Moreno, Eds.). Geological Society of London, 93–116.
- Dalrymple, R.W., Zaitlin, B.A., Boyd, R., 1992. Estuarine facies models: conceptual basis and stratigraphical implications. *Journal of Sedimentary Petrology* 62, 1130–1146.
- Davidson, C.M., Thomas, R.P., McVey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D., Ure, A.M., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta* 291, 277–286.
- Davies, R.A., 1964. A morphological approach to world shorelines. *Zeitschrift für Geomorphology* 8, 27–42.
- Davis Jr., R.A., Welty, A.T., Borrego, J., Morales, J.A., Pendon, J.G., Ryan, J.G., 2000. Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environ. Geol.* 39, 1107–1116.
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Le Coz-Bouhnik, M., 2005. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4825–4835.
- De Baar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G., 1983. Rare earth distributions with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic. *Nature* 301, 324–327.
- De Carlo, E.H., McMurtry, G.M., 1992. Rare-earth element geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago, central Pacific. *Chemical Geology* 95, 235–250.
- de la Torre, M.L., Grande, J.A., Jiménez, A., Borrego, J., Díaz Curiel, J.M. 2009. Time evolution of an AMD-affected river chemical makeup, *Water Resources Management*, 23 (7) 1275-1289.
- de la Torre, M.L., Sánchez-Rodas, D., Grande, J.A., Gómez, T. 2010. Relationships between pH colour and heavy metal concentrations in the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Hydrology Research*, 41 (5) 406-413
- de la Torre, M.L., Grande, J.A., Santiesteban, M., Valente, T., Borrego, J., Salguero, F. 2013 Statistical contrast analysis of hydrochemical parameters stream of the tidal influence in two AMD-Affected rivers. *Mine water and environment*. DOI 10. 1007/s 10230-013-02558-0.
- De la Torre, M.L., Grande, J.A., Valente, V., Santiesteban, M., Ceron, J.C. 2014) Hydrochemical changes in a reservoir that receives water contaminated by acid mine drainage. *hydrology Research*, DOI: 10.2166/nh. 2014.114
- de la Torre, M.L., Grande, K.A., Valente, T., Perez, E., Santiesteban, M., Aroba, J., Ramos, I., Salguero, F. 2014. A fuzzy qualitative model for the definition of redox and pH influence in the AMD of the Poderosa mine system (Iberian Pyrite Belt SW Spain). *Water Environmental research*.
- Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J., Curmi, P., 2000. The distribution of rare earth elements in

- groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes, and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 4131–4152.
- Dubinin, A.V., 2004. Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean. *Lithology and Mineral Resources* 39, 289–307.
- Elbaz-Poulichet, F., Braungardt, C., Achterberg, E., Morley, N., Cossa, D., Beckers, J.M., Nomerange, P., Cruzado, A., Leblanc, M., 2001. Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project. *Continental Shelf Research* 21, 1961–1973.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., 1999. Behaviour of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Applied Geochemistry* 14, 1063–1072.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., 1999. Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river–estuarine system, the Ría de Huelva (south-west Spain). *Science of the Total Environment* 227, 73–83.
- Elderfield, H., Greaves, M., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature* 296, 214–219.
- Fairbridge, R.W., 1980. The estuary: its definition and geodynamic cycle. En: Olausson, E., Cato, I. (Eds), *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. John Wiley, New York, 1–35.
- Fairén, A.G., Fernández-Remolar, D., Dohm, J.M., Baker, V.R., Amils, R., 2004. Inhibition of carbonate synthesis in acidic oceans on early Mars. *Nature* 431, 423–426.
- Fernández-Caliani, J.C., Ruiz, F., Galán, E., 1997. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *The Science of the Total Environment* 198, 181–200.
- Fernández-Remolar, D., Morris, R.V., Gruener, J.E., Amils, R., Knoll, A.H., 2005. The Rio 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.
- Ferris, F.G., Hallbeck, L., Kennedy, C.B., Pedersen, K., 2004. Geochemistry of acidic Rio Tinto headwaters and role of bacteria in solid phase metal partitioning. *Chemical Geology* 212, 291–300.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2004. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of the Total Environment* 330, 115–129.
- Förstner, U., 1989. *Contaminated Sediments: Lectures on Environmental Aspects of Particle-Associated Chemicals in Aquatic Systems*. Lecture Notes in Earth Sciences 21, Springer-Verlag, Berlin.
- Galán, E., Gómez-Ariza, J.L., González, I., Fernández-Caliani, J.C., Morales, E., Giraldez, I., 2003. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry* 18, 409–421.
- German, C.R., Elderfield, H., 1989. Rare earth elements in Saanich Inlet, British Columbia, a seasonally anoxic basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2561–2571.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 89, 35–47.
- Gómez-Ariza, J.L., Giraldez, I., Sánchez-Rodas, D., Morales, E., 2000. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Analytica Chimica Acta* 414, 151–164.
- Gómez-Ariza, J.L., Giraldez, I., Sánchez-Rodas, D., Morales, E., 1999. Metal readsorption and redistribution during the analytical fractionation of trace elements in oxic estuarine sediments. *Analytica Chimica Acta* 399, 295–307.
- González-Toril, E., Gómez, F., Rodríguez, N., Fernández-Remolar, D., Zuluaga, J., Marín, I., Amils, R., 2003. Geomicrobiology of the Tinto River, a model of interest for biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 71, 301–309.
- Grande, J.A., Borrego, J., Morales, J.A., 2000. A study of heavy metal pollution in the Tinto–Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology* 39, 1095–1101.
- Grande, J.A., Sáinz, A., de la Torre, M.L., López, N. 2000. Caracterización de procesos AMD y ARD en la cuenca del río Odiel mediante aplicación de análisis univariante, *Ingeopres.* 88, 52-60.
- Grande, J.A., Borrego, J., de la Torre, M.L., Sáinz A. 2003. Application of cluster analysis to the geochemistry zonation

- h the estuary waters in the Tinto and Odiel rivers (Huelva, Spain) *Environmental geochemistry and Health*, 25, 233-246.
- Grande, J.A., Beltrán, R., Sáinz, A., Santos, J.C., de la Torre, M.L., Borrego, J. 2005. Acid mine drainage and acid rock drainage processes in the environment of Herrerías Mine (Iberian Pyrite Belt, Huelva, Spain) and impact on the Andevalo Dam. *Environmental Geology*, 47 (2) 185-196.
- Grande, J.A., Andujar, J.M., Aroba, J., de la Torre, M.L. 2010. Presence of As in the fluvial network due to AMD processes in the Riotinto mining area (SW Spain): A fuzzy logic qualities model. *Journal of Hazardous Materials*, 176 (1-3) 395-401.
- Grande, J.A., Andujar, J.M., Aroba, J., Beltrán, R., de la Torre, M.L., Cerón, J.C., Gómez, T. 2010. Fuzzy modeling of the spatial evolution of the chemistry in the Tinto river (SW Spain). *Water resources management*, 24, 3219-3235.
- Grande, J.A., de la Torre, M.L., Cerón, J.C., Beltrán, R., Gomez, T. 2010. Overall hydrochemical characterization of the Iberian Pyrite Belt. Main acid mine drainage generation sources (Huelva, SW Spain) *Journal of Hydrology*, 390, 123-130.
- Grande, J.A., Jiménez, A., Borrego, J., de la Torre, M.L., Gómez, T. 2010. Relationships between conductivity and pH in channels exposed to acid mine drainage processes; study of a large mass of data using classical statistics. *Water Resources, management*, 24, 4579-4587.
- Grande, J.A., Aroba, J., Andujar, J.M., Gómez, T., de la Torre, M.L., Borrego, J., Romero, S., Barranco, C., Santiesteban, M. 2011. Tinto versus Odiel; two AMD polluted rivers and an unresolved issue. An artificial intelligence approach. *Water resources management*, 25, 3575-3594.
- Grande, J.A., de la Torre, M.L., Valente, T., Cerón, J.C., Santiesteban, M., Fernández, J.P., Pérez-Ostale, E. 2012. caracterización hidroquímica de un efluente minero en la Faja pirítica Ibérica. SIAGA2012, Instituto geológico y minero de España, 439. Cádiz, 1-3 Octubre.
- Grande, J.A., de la Torre, M.L., Andujar, J., Valente, T., Santiesteban, M. 2013. Definition of a clean energy system for decontamination of acid mine waters and recovering their metal load. *Mineralogical Magazine*, DOI:10.1180/minmag.2013.077.5.7.
- Grande, J.A., Santiesteban, M., de la Torre, M.L., Valente, T., Pérez-Ostale, E. 2013. Characterization of AMD pollution in the reservoirs of the Iberian pyrite Belt. *Mine Water and the environment*, 32, 321-330. DOI 10.1007/000007s10230-013-0236-6
- Grande, J.A., de la Torre, M.L., Valente, T., Fernández, J.P., Borrego, J., Santiesteban, M., Cerón, J.C., Sanchez-Rodas, D. 2014. Stratification of metal and sulphate loads in acid mine drainage receiving water dams variables regionalization by cluster analysis. *Water Environment Research*.
- Grande, J.A., de la Torre, M.L., Santiesteban, M., Valente, R., Fernandez, J.P., Pérez-Ostale, E. 2014. Spatial evolution of an AMD stream in the Iberian pyrite Belt: process characterization and control factors on the hydrochemistry. *Water environment research*.
- Grande, J.A., Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L., 2003. A description of how metal pollution occurs in the Tinto–Odiel rivers (Huelva, Spain) through the application of cluster analysis. *Marine Pollution Bulletin* 46, 475–480.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L., 1984. The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2469–2482.
- Hayes, M.O., 1979. Barrier island morphology as a function of tidal and wave regime. In: Leatherman, S.P.I. (Ed.), *Barrier Islands*. Academic Press, New York, 1–29.
- Henderson, P., 1984. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. En: Henderson, P. (Ed.). *Rare Earth Element Geochemistry*. *Developments in Geochemistry* 2, Elsevier, 1–32.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C., Macklin, M., 1999. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry* 14, 1015–1030.
- Julivert, M., Fontboté, J., Ribeiro, A., Conde, L., 1974. Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares, escala 1:1.000.000 (Memoria Explicativa). Instituto Geológico y Minero de España, Madrid. 113 p.
- Keasler, K.M., Loveland, W.D., 1982. Rare Earth Elemental Concentrations in Some Pacific Northwest Rivers. *Earth*

- and Planetary Science Letters 61, 68–72.
- Koeppenkastrop, D., De Carlo, E.H., 1992. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: an experimental approach. *Chemical Geology* 95, 251–263.
- Koeppenkastrop, D., De Carlo, E.H., 1993. Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides. *Environmental Science and Technologies* 27, 1796–1802.
- Koeppenkastrop, D., De Carlo, E.H., Lewis, S., 1991. Scanning tunneling microscopy of marine hydrothermal sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3459–3465.
- Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, E., 2000. 4,500-years-old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95, 655–662.
- Lee, G., Bigham, J.M., 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.
- Leduc, D., Leduc, L.G., Ferroni, G.D. 2002. Quantification of bacterial populations indigenous to acidic drainage streams. *Water, Air, and Soil pollution*, 135, 1-21.
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G.R., Pascual, E., Sáez, R., 1998. The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt -Review and preface to the Thematic Issue. *Mineralium Deposita* 33, 2–30.
- López-Archilla, A.I., Marín, I., Amils, R., 2001. Microbial community composition and ecology of an acidic aquatic environment: the Tinto river, Spain. *Microbial Ecology* 41, 20–35.
- López-González, N., Borrego, J. Morales, J.A, Carro, B., Lozano-Soria, O. 2006. Metal fractionation in oxic sediments of an estuary affected by acid mine drainage (south-western Spain) *Estuarine, coastal and shelf Science*, 68 (1) 297-304.
- López-Julián, P.L., Mandado-Collado, J.M., 2002. Extracciones secuenciales de metales pesados. Aplicación en Ciencias Geológicas. *Estudios Geológicos* 58, 133–144.
- Martincic, D., Kwokal, Z., Branica, M., 1990. Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments II. The Krka River Estuary and the Kornati Islands (Central Adriatic Sea). *Science of the Total Environment* 95, 217–225.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rock: influence of provenance and sedimentary processes. En: Lipin, B.R., Mckay, G.A. (Eds), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, 169–200.
- Migdisov, A.A., Balashov, Yu.A., Sharkov, I.V., Sherstennikov, O.G., Ronov, A.B., 1994. Rare Earth Elements in the Major Lithologic Rock Types in the Sedimentary Cover of the Russian Platform. *Geokhimiya* 32, 789–803.
- Morales, J.A., 1993. Sedimentología del Estuario del Río Guadiana (SO España-Portugal). Ph.D Thesis, Universidad de Sevilla, 300 p.
- Morales, J.A., Borrego, J., Ballesta, M., 2004. Influence of Harbour Constructions on Morphosedimentary changes in the Tinto-Odiel estuary mouth (South-West Spain). *Environmental Geology* 46, 151–164.
- Moreno, C. 1997. Las facies Culm del anticlinorio de la Puebla de Guzman (Huelva, España). Tesis doctoral, universidad de Granada, pp 375.
- Moreno, C., González, F., 2004. Estratigrafía de la Zona Sudportuguesa. En: Vera, J.A. (Ed.), *Geología de España*. Instituto Geológico y Minero de España, 201–205.
- Moreno, C., González, F., Sáez, R., Sierra, S., 2003. Inicio del vulcanismo en el sector de Calañas (Faja Pirítica Ibérica). Caracterización y datación. *Geogaceta* 33, 67–70.
- Moreno, C., González, F. 2004. Estratigrafía de la Zona Surportuguesa. En: *Geología de España* (Vera, J.A, Eds) SGE-IGME, Madrid, pp 201-205.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2002. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). *Environment International* 28, 263–271
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere* 55, 431–442.

- Morillo, J., Usero, Rojas, R. 2008. Fractionation of metals and As in sediments from a biosphere reserve (Odiel salt marshes) affected by acidic mine drainage. *Environmental Monitoring and Assessment*, 139 (1-3) 329-337.
- Nance, W.B., Taylor, S.R., 1976. Rare earth element patterns and crustal evolution-I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 1539-1551.
- Nelson, C.H., Lamothe, P.J., 1993. Heavy metal anomalies in the Tinto and Odiel River and estuary system, Spain. *Estuaries* 16, 496-511.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A, Olías, M., Cánovas, C., Ribe, I., Kalman, J., Delvalls, T.A. 2007. Acid mine drainage pollution in the into and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, AW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva estuary. *Environmental International*. 3, 445-455
- Ohta, A., Kawabe, I., 2001. REE(III) Adsorption onto Mn Dioxide (δ -MnO₂) and Fe Oxyhydroxide: Ce(III) Oxidation by δ -MnO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 695-703.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cánovas, C.R., Galvan, L. 2011. Water quality in the future Alcolea reservoir (Odiel River, SW Spain); A clear Example of the inappropriate management of water resources in Spain. *Water resources Management*, 25 (1) 201-215.
- Olías, M., Cánovas, C.R., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M. (2006) Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry*, 21, 1733-1749.
- Olías, M., Cerón, J. C., Fernández, I., De la Rosa, J., 2005. Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW Spain). *Environmental Pollution* 135, 53-64.
- Olías, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Cerón, J.C., Cánovas, C., 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.
- Piper, D.Z., 1974. Rare Earth Elements in the Sedimentary Cycle: A Summary. *Chemical Geology* 14, 285-304.
- Pinedo, Y. 1963. *Piritas de Huelva*. Summa, Madrid.
- Quevauviller, P., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., Lopez-Sanchez, J.F., Fiedler, H.D., Griepink, B., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 349, 808-814.
- Quinn, K.A., Byrne, R.H., Schijf, J., 2004. Comparative scavenging of yttrium and the rare earth elements in seawater: competitive influences of solution and surface chemistry. *Aquatic Geochemistry* 10, 59-80.
- Ramesh, R., Ramanathan, A.L., James, R.A., Subramanian, V., Jacobsen, S.B., Holland, H.D., 1999. Rare earth elements and heavy metal distribution in estuarine sediments of east coast of India. *Hydrobiologia* 397, 89-99.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Environmental Monitoring* 1, 57-61.
- Rodríguez-Ramírez, A., Rodríguez-Vidal, J., Gracia, F.J., Cáceres, J.M., Guerrero, V., Cantano, M., 1996. Post-flandrian eustatic curve in Cadiz Gulf (SW Spain). *State of the art, Mediterranean and Black sea shorelines*. INQUA Newsletter 18, 7-12.
- Rodríguez-Vidal, J., 1987. Modelo de evolución geomorfológica de la flecha litoral de Punta Umbría. *Huelva. España. Cuaternario y Geomorfología* 1, 247-256.
- Ruiz, F., 2001. Trace metals in estuarine sediments of southwestern Spain. *Marine Pollution Bulletin* 42, 481-489.
- Ruiz, F., Borrego, J., González-Regalado, M.L., López-González, N., Carro, B., Abad, M., 2008. Impact of millennial mining activities on sediments and microfauna of the Tinto River estuary (SW Spain). *Marine Pollution Bulletin* 56, 1258-1264.
- Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., Muñoz, J.M., 1998. Stratigraphic sequence, elemental concentrations and heavy metal pollution in Holocene sediments from the Tinto-Odiel estuary, south-western Spain. *Environmental Geology* 34, 270-278.
- Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Borrego, J., Abad, M., Pendón, J.G., 2004. Ostracoda and foraminifera as short-term tracers of environmental changes in very polluted areas: the Odiel Estuary (SW Spain). *Environmental Pollution* 129, 49-61.

- Sabater, S., Buchaca, T., Cambra, I., Catalán, I., Guasch, H., Ivorra, N., Muñoz, I., Navarro, E., Real, M., Romaní, A., 2003. Structure and function of benthic algal communities in an extremely acid river. *Journal of Phycology* 39, 481–489.
- Sáez, R. 2010. La faja Piritica Ibérica, una perspectiva geológica, arqueológica y ambiental. PhD tesis, Universidad de Huelva.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G.R., 1999. The Iberian Type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita* 34, 549–570.
- Sáez, R., Moreno, C., 1997. Geology of the Puebla de Guzmán anticlinorium. En: Barriga, F.J.A.S., Carvalho, D. (Eds.), *Society of Economic Geologists, Littleton, USA. Guidebook Series 27*, 131–136.
- Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M., 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 382, 317–327.
- Sáinz, A., Grande, J.A., De la Torre, M.L. 2000. El Tinto y el Odiel: dos ríos para una reflexión. *Tecnología del agua*, 207, 28-35.
- Sáinz, A., Grande, J.A., De la Torre, M.L., López, N. 2000. Influencia de la fracción granulométrica de corte en los contenidos de metales pesados de los sedimentos del curso principal del río Odiel. *Hidropres*, 26, 44-49.
- Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., N. 2000. Análisis de la contaminación por AMD en la cuenca del río Odiel. *Residuos*, 57, 91-98.
- Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., Sánchez-Rodas, D., 2002. Characterisation of sequential leachate discharges of mining waste rock dumps in the Tinto and Odiel rivers. *Journal of Environmental Management* 64, 345–53.
- Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2003. Odiel River, acid mine drainage and current characterisation by means of univariate analysis. *Environment International* 29, 51–59.
- Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L., 2004. Characterisation of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International* 30, 557–566.
- Sáinz, A., Grande, J.A., de la Torre, M.L. 2005. Application of a systematic approach to the study of pollution of the Tinto and Odiel rivers (Spain) *Environmental monitoring and assessment*, 102, 435-445.
- Sáinz, A., Ruiz, F., 2006. Influence of the very polluted inputs of the Tinto–Odiel system on the adjacent littoral sediments of southwestern Spain: A statistical approach. *Chemosphere* 62, 1612–1622.
- Salomons, W., Förstner, U., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, New York, 349 p.
- Sánchez-España, J., Velasco, F., Yusta, I., 2000. Hydrothermal alteration of felsic volcanic rocks associated with massive sulphide deposition in the northern Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Applied Geochemistry* 15, 1265–1290.
- Sánchez-España, J.S., Pamo, E.L., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D., 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry* 20, 1320–1356.
- Sarmiento, A.M., Casiot, C., Nieto, J.M., Elbaz-Poulichet, F., Olías, M., 2005. Variación estacional en la especiación y movilidad de Fe y As en aguas afectadas por drenajes ácidos de mina en la cuenca del río Odiel (Huelva). *Geogaceta* 37, 115–118.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J., Casiot, C., Elbaz-poulichet, F., Ega, M. 2009. Inorganic arsenic speciation at river basin scales: The Tinto and Odiel rivers in the Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Environmental Pollution*, 157, 1202-1209.
- Sarmiento, A., Nieto, J.M., Olías, M., Cánovas, C. 2009. Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river basin (SW Spain). *Applied geochemistry*, 24, 697-714.
- Schermerhorn, L.J.G., 1971. An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero* 82, 239–268.
- Sholkovitz E.R., Landing, W.M., Lewis, B.L., 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1567–1579.

- Sholkovitz, E., 1992. Chemical evolution of Rare Earth Elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters* 114, 77–84.
- Sholkovitz, E., Szymczak, R., 2000. The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters* 178, 299–309.
- Sholkovitz, E.R., 1993. The geochemistry of rare-earth elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2181–2190.
- Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry* 1, 1–34.
- Sholkovitz, E.R., Church, T.M., Arimoto, R., 1993. Rare earth element composition of precipitation, precipitation particles, and aerosols. *Journal of Geophysical Research* 98, 20587–20599.
- Sholkovitz, E.R., Elderfield, H., 1988. The cycling of dissolved rare-earth elements in Chesapeake Bay. *Global Biogeochemical Cycles* 2, 157–176.
- Singh, A.K., Hasnain, S.I., Banerjee, D.K., 1999. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River a tributary of the lower Ganga, India. *Environmental Geology* 39, 90–98.
- Stecko, J.R.P., Bendell-Young, L.I., 2000. Contrasting the geochemistry of suspended particulated matter and deposited sediments within and estuary. *Applied Geochemistry* 15, 753–775.
- Tang, J., Johannesson, K.H., 2003. Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2321–2339.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 p
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1988. The significance of the Rare Earths in Geochemistry and Cosmochemistry. En: Gschneider, K.A.J., Eyring, L. (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 11, 485–578.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844–851.
- Tornos, F., 2006. Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews* 28, 259–307.
- Tornos, F., 2008. KLa geología y metalogía de la faja piritica ibérica. *MACLA* 10, 13-23.
- Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in solids and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51, 135 p.
- Usero, J.; Morillo, J.; Gracia, I.; Leal, A.; Ollero, C.; Fraidías, J. and Fernández, P. (2000). Contaminación metálica y toxicidad en los sedimentos de los río Tinto y Odiel. Junta de Andalucía, Sevilla. 104pp.
- Vaithyanathan, P., Ramanathan, A.L., Subramanian, V., 1993. Transport and distribution of heavy metals in Cauvery river. *Water, Air, and Soil Pollution* 71, 13–28.
- Van Geen, A., Adkins, J.F., Boyle, E.A., Nelson, C.H., Palanques, A., 1997. A 120 yr record of widespread contamination from mining of the Iberian pyrite belt. *Geology* 25, 291–294.
- Vicente-Martorell, J.J., Galindo-Riaño, M.D., García-Vargas, M., Granado-Castro, Ma.D. 2008. Heavy metal speciation of estuarine sediments affected by acid mine drainage in the Tinto and Odiel estuary, Spain, Relationship to bioconcentration of fish tissues. *Fresenius Environmental bulletin*, 17 (10B) 1744-1754.
- Yang, S.Y., Lim, D.I., Jung, H.S., Oh, B.C., 2004. Geochemical composition and provenance discrimination of coastal sediments around Cheju Island in the southeastern Yellow Sea. *Marine Geology* 206, 41-53.
- Yu, K-C., Tsai, L-J., Chen, S-H., Ho, S-T., 2001. Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Water Research* 35, 2417–2428.
- Zazo, C., Goy, J.L., Somoza, L., Dabrio, C.J., Belluomini, G., Improta, S., Lario, J., Bardaji, T., Silva, P.G., 1994. Holocene sequence of sea-level fluctuation in relation to climatic trends in the Atlantic-Mediterranean linkage coast. *Journal of Coastal Research* 10, 933–945.
- Zazo, C., Lezine, A.M., Borja, F., Denèfle, M., Dabrio, C.J., Lario, J., Rodríguez-Vidal, J., Goy, J.L., Bardají, T., Díaz del Olmo, F., Cáceres, L.M., Clemente, L., Baeteman, C., Rodríguez-Ramírez, A., 1996. Holocene coastal

- progradation changes and peat bog development in SW Spanish coast. INQUA, MBSS Newsletter, 13–17 p.
- Zettler, L.A., Gómez, F., Zettler, E., Keenan, B.G., Amils, R., Sogin, M.L., 2002. Eukaryotic diversity in Spain's River of Fire. *Nature* 417, 137.
- Zhu, W., Kennedy, M., de Leer, E.W.B., Zhou, H., Alaerts, G.J.F.R., 1997. Distribution and modelling of rare earth elements in Chinese river sediments. *The Science of the Total Environment* 204, 233–243.
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W., 2001. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the Total Environment* 266, 195–202.
- .
- .
- ..
- .

CAPÍTULO 2.- HIDROQUÍMICA DEL ESTUARIO DE LOS RIOS TINTO Y ODIEL.

2.1. *Procesos de Mezcla de un estuario afectado por drenaje de aguas ácidas (Ría de Huelva, España)*

B. Carro, J. Borrego, N. López-González y O. Lozano-Soria

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

*Geogaceta, 39 (2006) 115-118
ISSN:0213683X*

Procesos de Mezcla de un estuario afectado por drenaje de aguas ácidas (Ría de Huelva, España).

Mixing Processes in an estuary affected by acid drainage mine (Ría of Huelva, Spain)

El proceso de mezcla de masas de aguas en sistemas estuarinos no afectados por AMD está definido generalmente por la dilución en valores de salinidad. Este proceso está íntimamente relacionado con la climatología de la zona ya que el volumen de descarga de los ríos está condicionado por las precipitaciones en la zona. En la provincia de Huelva la distribución en las precipitaciones tienen un carácter claramente estacional y con alternancia en años secos y húmedos. Así la mezcla de aguas en el interior de un estuario se va a desplazar geográficamente en función de esta distribución estacional.

En el estuario de los ríos Tinto y Odiel se produce la mezcla entre una descarga fluvial con altos valores de pH (derivados de procesos de AMD) con aguas procedente del interior del estuario débilmente básicas. Esta singularidad del sistema incorpora un proceso de mezcla pH inducido.

En este trabajo se presenta un análisis del agua de mezcla en función de las condiciones de pH, clorinidad y contenido en materia en suspensión con el objetivo de identificar las zonas de mezcla de ambos procesos en el interior del estuario estacionalmente.

ABSTRACT

It has studied mixing processes in a estuary affected by AMD during a biannual sampling corresponding to 2003-2004. The mixture between fresh masses waters to pH 2 with marine waters to pH 8 introduces in the system a mixing process salty induced and a mixing process pH induced. A space displacement of the processes in the interior of the estuary has been demonstrated. Thus during dry stations the mixing processes take place in the most internal zones of the estuary, whereas in wet stations, these processes take place towards sectors more outward.

Key words: *mixing zone, Water, Acid mine drainage, Odiel and Tinto river estuary.*

1. Introducción

Por definición un estuario es un cuerpo de agua costero semiconfinado que tiene una conexión abierta con el mar abierto y dentro del cual, el agua de mar es diluida con agua dulce derivada del drenaje terrestre (Pritchard, 1967). Este proceso de mezcla de masas de agua sal inducida ha sido ampliamente estudiado, en base a parámetros que determinan la variación en la salinidad del agua de mezcla. Sin embargo en ciertas circunstancias estos procesos pueden verse fuertemente alterados por la presencia de aportes singulares de agua que se suman a los procesos de mezcla sal inducida. Este es el caso de la Ría de Huelva, este sistema se encuentra afectado por aguas fluviales ácidas procedentes de drenajes ácidos de mina.

El objetivo de este trabajo es caracterizar los procesos de mezcla que tienen lugar en la Ría de Huelva, así como determinar las variaciones espaciales y estacionales de los principales procesos geoquímicos producidos en un sistema estuarino afectado por drenaje ácido de mina.

2. Zona de estudio

La Ría de Huelva es un sistema estuarino constituido por la unión de la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel, localizada en el noroeste del Golfo de Cádiz. Las cuencas de drenaje de ambos ríos transcurren por la Faja Pirítica Ibérica, uno de los mayores depósitos de sulfuros del mundo (Leistel *et al.*, 1998) la cual ha sido un importante sector de explotación minera desde hace 5000 años aproximadamente (Davis *et al.*, 2000).

Desde el punto de vista dinámico el estuario tiene una fuerte influencia mareal que controla los procesos de mezcla de agua sal inducidos en el interior del sistema. La onda de marea presenta en su desplazamiento en el interior del estuario, un modelo débilmente hipsincrónico con un rango medio de 2,30 m, variando entre 1,63 m durante los ciclos de Marea Muerta Media y 2,90 m en la Marea Viva Muerta (Borrego, 1992; Borrego *et al.*, 1995).

La descarga fluvial en el estuario es marcadamente estacional y con una gran irregularidad interanual. El caudal medio suele ser inferior a los 10 m³/seg aunque en las avenidas importantes puede sobrepasar los 400 m³/seg. (Morales *et al.*, 1997).

Las características hidrodinámicas del sistema permiten dividir la Ría de Huelva en cuatro sectores (Carro, 2002; López-González, 2002):

Canal del Padre Santo: Canal por el que penetra el mayor volumen de agua mareal y por donde se produce el drenaje de descarga fluvial solo en las fuertes crecidas de los ríos Tinto y Odiel.

Canal de Punta Umbría: en este sector no alcanzan las descargas directas fluviales, sin embargo recibe la influencia de la zona de mezcla del resto del sistema al estar conectado con el estuario.

Estuarios de los Ríos Tinto y Odiel: En estos sectores tiene lugar la mezcla entre los aportes de drenaje de aguas ácidas de los ríos Tinto y Odiel respectivamente, y del agua marina que penetra en el sistema por el Canal del Padre Santo.

3. Metodología

Se ha realizado un muestreo bianual (2003-2004) dividido en dos campañas: Un muestreo bimensual (Febrero, Abril, Junio, Agosto, Octubre y Enero) donde se establecieron 13 estaciones de muestreo, y un segundo muestreo estacional (Enero, Abril y Agosto) donde se muestrearon en 18 puntos distribuidos a lo largo de la Ría de Huelva. (Fig. 1)

En cada estación de muestreo se obtuvieron datos de pH y conductividad in situ y se recogieron muestras de agua superficial en recipientes de polietileno de 1000 ml de capacidad. Las muestras de agua fueron inmediatamente filtradas a través de un filtro millipore de teflón de 0,45 µm de diámetro poro y determinada la carga en suspensión (ms). Las muestras de agua filtrada se trasladaron a los laboratorios de los Servicios Centrales de la Universidad de Huelva para la determinación de la concentración del anión Cl por cromatografía.

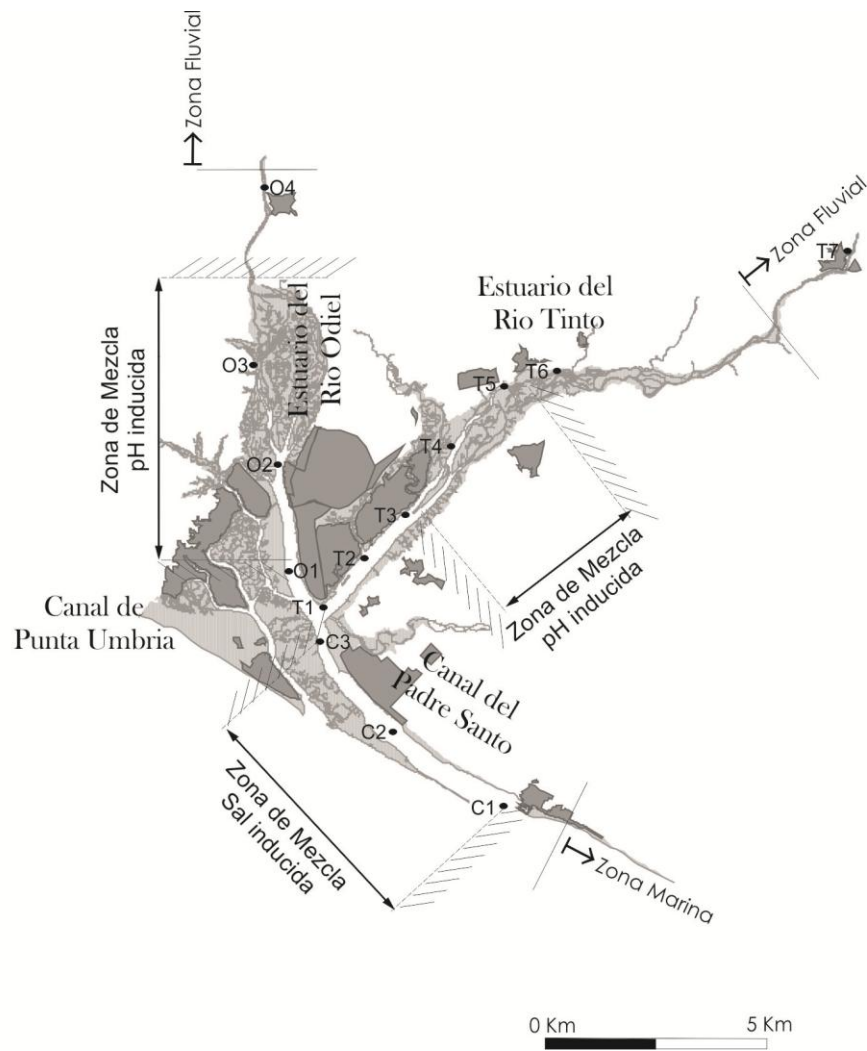


Fig. 1.- Gráficos de evolución longitudinal en valores de pH en la Ría de Huelva para las 8 campañas de muestreo estudiadas.

Fig. 1.- Graphs of longitudinal evolution in values of pH in the Ría de Huelva for the studied campaigns of sampling.

4. Características físico-químicas del agua

En los resultados obtenidos del análisis del agua se observa una gran variabilidad de condiciones de pH, clorinidad y contenido en materia en suspensión comparadas con otros sistemas estuarinos no afectados por AMD. (Tabla I)

Efecto del Drenaje ácido de Mina (AMD) sobre el agua y el sedimento del Estuario de los ríos Tinto y Odiel

		C1	C2	C3	O1	O2	O3	O4	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	P1	P2	P3	P4
Muestreo 1	pH	7,92	7,74	7,2	7,26	5,71	4,75	4,24	6,39	6,22				3,02		7,88	7,54	8	
2003 Febrero	Conduc. (ms)	66,1	61,2	60	53,8	34	10,2	0,833	52,6	51,7				2,84		61,9	56,9	60,8	
Invierno	Cl (gr/l)	14,49	11,62	12,85	9,45	5,69	2,48	1,29	11,99	10,40				1,39		13,60	12,71	12,57	
	MS (gr/l)	4,83	8,39	13,12	11,89	23,48	10,37	3,72	11,74	16,87				36,16		12,07	9,90	8,59	
Muestreo 2	pH	8,14	8,01	7,87	8,09	7,19	4,55	4,01	7,42	6,83				3,04		8,19	8,13	8,08	
2003 Abril	Conduc. (ms)	106,6	101,2	87,2	95,5	66,2	2,74	1,6	76,7	68,8				3,75		112,5	98,6	102,7	
Primavera	Cl (gr/l)	13,62	12,78	9,42	12,44	10,06	0,16	0,03	8,57	9,20				0,14		14,32	11,65	12,51	
	MS (gr/l)	7,06	8,14	11,06	13,27	7,47	13,56	5,67	9,67	8,37						10,42	10,41	17,17	
Muestreo 3	pH	7,99	7,99	7,94	7,78	7,85	7,75	3,39	7,92	7,89				2,73		7,99	7,98	7,84	
2003 Junio	Conduc. (ms)	142,1	141,3	138,2	146,6	135,9	126	4,23	143,2	141,3				15,7		137,6	145,1	146,6	
Verano	Cl (gr/l)	16,44	16,00	12,15	15,21	15,29	12,88	0,05	15,23	14,81				0,94		13,31	15,99	13,66	
	MS (gr/l)	5,00	7,33	8,00	10,38	8,62	9,74	1,18	6,56	8,00				8,88		7,78	9,44	9,23	
Muestreo 4	pH	8,26	8,22	8,03	8,09	7,95	7,6	3,46	7,89	7,71				4,34		8,16	8,14	8,08	
2003 Agosto	Conduc. (ms)	53,4	58	59,4	58,5	50,2	200	2,83	61	58,4				158,8		59,3	59,6	57,2	
Verano	Cl (gr/l)	14,93	20,54	16,79	19,00	20,27	20,60	15,14	0,09	15,38				16,12		17,79	18,55	19,40	
	MS (gr/l)	4,35	10,53	7,95	8,92	8,30	8,00	2,00	7,68	7,41				57,84		6,27	14,27	6,47	
Muestreo 5	pH	7,45	6,94	6,78	5,98	5,77	4,21	3,63	6,33	6,48				2,66		8	7,1	6,57	
2003 Octubre	Conduc. (ms)	122,7	114	110,6	73	64,3	3,06	2	99	104				8,44		124,6	106,2	90,6	
Otoño	Cl (gr/l)	15,28	13,74	14,16	8,63	6,91	0,17	0,05	13,11	12,99						17,45	12,58	10,72	
	MS (gr/l)	50,11	21,33	101,03	18,22	15,23	285,83	44,56	14,80	67,78				699,14		41,50	16,45	18,57	
Muestreo 6	pH	8,23	8,12	8,06	7,99	5,34	4,83	3,71	7,58		6,42		3,39	3,29	3	8,25	8,04	8,06	7,56
2004 Enero	Conduc. (ms)	118,3	98,4	111,7	105,6	49,6	24,8	1,269	101,5		75,9		5,07	3,12	2,59	118,1	94,1	106,1	82,2
Invierno	Cl (gr/l)	19,81	15,79	15,97	18,87	7,77	0,12	0,11	14,15		9,50					15,62	12,55	14,78	12,07
	MS (gr/l)	7,71	10,00	16,50	12,80	23,13	27,56	4,13	28,11		17,33		44,67	56,56	9,37	6,22	13,11	8,44	10,63
Muestreo 7	pH	7,71	7,95	7,68	7,96	5,93	3,7	2,89	7,76	7,26	6,29	4,87	4,24	3,08	2,73	6,35	6,97	7,94	7,18
2004 Abril	Conduc. (ms)	11,52	14,63	11,86	14,42	13,02	1,412	0,184	10	8,71	6,18	2,3	0,886	0,442	0,492	11,34	10,13	15,03	11,39
Primavera	Cl (gr/l)	19,71	14,49	15,14	12,69	12,63	2,83	1,39	13,83	10,31	8,31	4,21	2,72	1,40	1,30	16,10	15,34	13,91	13,46
	MS (gr/l)	11,24	12,35	14,24	13,74	9,86	12,33	3,93	18,89	19,81	19,62	25,35	12,87	21,44	44,07	15,42	11,06	14,87	13,47
Muestreo 8	pH	7,8	7,8	7,84	7,76	7,71	7,35	3,4	7,73	7,27	7,31	6,48	6,22	3,96	2,68	7,92	7,82	7,82	7,5
2004 Agosto	Conduc. (ms)	58,1	60,3	62,2	59,5	62,4	73,2	2,13	59,9	63,2	63,2	58,1	42,3	23,6	2,39	56,7	57,5	56,8	77,5
Verano																			

Tabla I.- Valores de pH, conductividad, clorinidad y contenido en materia en suspensión en las muestras de agua.

Table I.- Values of ph, conductivity, Cl dissolve and content in matter suspended in the water samples.

Los valores de pH varían entre 2,7 en el sector alto de la zona de mezcla del estuario del río Tinto y 8,2 en las zonas del estuario con mayor influencia marina (Canales del Padre Santo y Punta Umbría). En todo el sistema los valores más bajos de pH se observan en las campañas de invierno debido a un mayor volumen de aporte de agua ácida de ambos ríos. (Fig. 2) En otoño se observa un descenso en el rango de pH en todas las estaciones de medida. Este fenómeno se produce por el aumento del sulfato disuelto en la descarga fluvial debido al lavado y redisolución de sales sulfatadas del cauce durante las primeras lluvias estivales. Una de las características generales que identifican sistemas afectados por AMD son las elevadas concentraciones de sulfatos disueltos. Esta peculiaridad se evidencia en los elevados valores de conductividad que se alcanza en los sectores de baja clorinidad en el estuario comparada con otros sistemas no afectados por drenaje ácido, que oscilan entre 2 y 15 mS/cm. (Fig. 3)

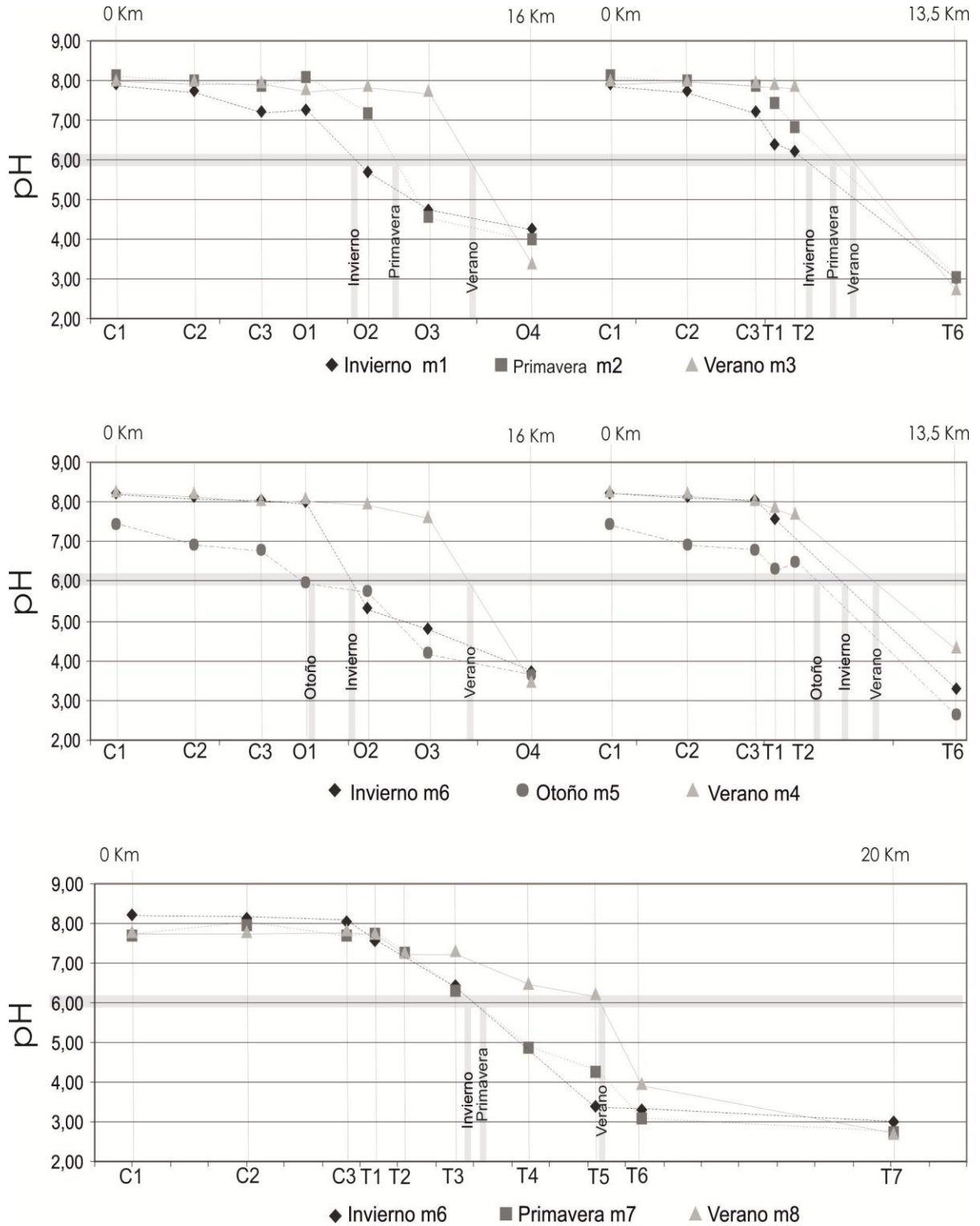


Fig. 2.- Gráficos de evolución longitudinal en valores de clorinidades en la Ría de Huelva para las 8 campañas de muestreo estudiadas.

Fig. 2.- Graphs of longitudinal evolution in values of chlorinity in the Ría de Huelva for the studied campaigns of sampling.

Aguas abajo, en la zona de mezcla de los dos ríos, la conductividad desciende a valores mínimos cuando se alcanzan valores de pH entre 3,7 y 4,3. Este descenso es debido a una rápida precipitación del sulfato fluvial disuelto, originando niveles de acumulación de sulfatos en las zonas intermareales altas en los sectores superiores de las zonas de mezcla (Carro, 2002; López-González, 2002).

La clorinidad del agua de los ríos que alcanza el estuario oscila entre 0,03 y 21 gr/l. En el canal del padre Santo los valores de clorinidad aumentan rápidamente hacia el exterior del estuario (desde 10 hasta 21 gr/l). Las clorinidades más altas se observan durante la campaña de verano debido al menor aporte fluvial, por el contrario los valores más bajos ocurren durante la campaña de otoño por un aumento del volumen de dilución de masas de aguas. (Fig. 3)

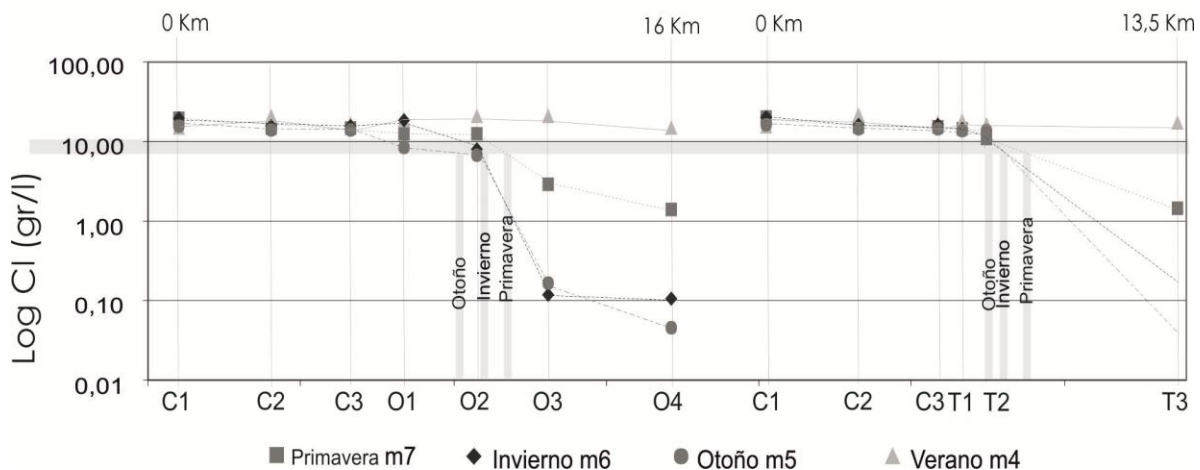
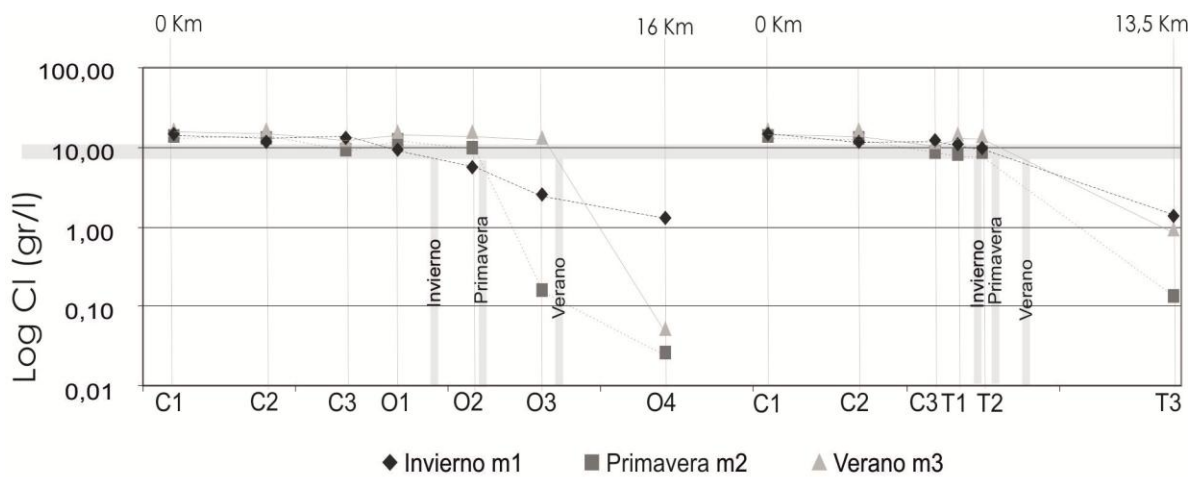


Fig. 3.- Localización de los puntos de muestreo y cartografía de los procesos de mezcla.

Fig. 3.- Location of the sampling station and cartography of the mixing processes.

Las concentraciones más altas de materia en suspensión se observan en las muestras con mayor influencia fluvial en los estuarios de los ríos Tinto (T2 y T6) y Odiel (O3 y O4) en otoño. Los valores de ms oscilan entre 80 mg/l en el sector alto del río Tinto a 1 mg/l en el río Odiel durante periodos de sequía. Las mayores concentraciones de ms se producen en primavera, coincidiendo con el periodo de mayor descarga fluvial. En el canal del Padre Santo, se produce un descenso progresivo de la concentración de ms hacia el exterior del estuario desde valores en torno a 15 mg/l a valores de 5 mg/l.

Los valores de pH, clorinidad y contenido de ms en el Canal de Punta Umbría son muy próximos a los alcanzados en la muestra C2, manteniéndose muy constantes en el interior de este subsistema. (Tabla I)

Las características Físico-químicas de la masa de agua experimentan un desplazamiento espacial en base a los volúmenes implicados. Así los valores más bajos de pH y clorinidades alcanzan los sectores más altos de los estuarios de los ríos Tinto y Odiel durante estaciones secas (verano) o con baja descarga fluvial. Mientras que en estaciones húmedas estas condiciones pueden llegar a la confluencia ambos estuarios.

5. Procesos de Mezcla Sal Inducidos y Mezcla pH inducidos

El análisis de los parámetros analizados permite definir dos tipos de proceso de mezcla en este sistema estuarino:

Proceso de Mezcla pH inducido: Este proceso define la mezcla entre masas de aguas fluviales con pH en torno a 2,5 y bajas clorinidades y, masas de aguas estuarinas con pH en torno a 6 y clorinidades medias. De forma general el agua fluvial derivada del ADM es de carácter fuertemente ácido y oxidante, y se caracteriza por la presencia de elevadas concentraciones de metales en disolución. Este proceso de neutralización por dilución de las masas de aguas se limita a los sectores estuarinos de los ríos Tinto y Odiel, produciendo un gradiente positivo en valores de pH marcadamente longitudinal hacia el exterior del sistema. El descenso del pH implica importantes modificaciones en la capacidad de disolución del agua. Así a medida que se va avanzando la neutralización se produce una transferencia por precipitación de los metales desde la fase disuelta a la particulada y desde ésta a los sedimentos por pérdida de energía. En esta situación, aquellos metales disueltos en la descarga fluvial de ADM con preferencia a precipitar en las primeras etapas de la neutralización (p.e. Fe-As) van a

concentrarse en los sectores más internos del sistema, mientras que aquellos que se mantienen en disolución hasta alcanzar valores de pH en torno a 6 (p.e. Cu-Pb) van a precipitar en sectores más cercanos a la confluencia de los estuarios. Dicho gradiente va a experimentar un desplazamiento espacial en el interior de los estuarios en función de los volúmenes de dilución en el proceso de mezcla. (Fig. 1 y 2)

Proceso de Mezcla Sal inducido: Este proceso de mezcla de aguas se produce entre una masa de agua marina con pH superiores a 8 y clorinidades por encima de 21 gr/l y, una masa de agua estuarina con pH en torno a 6,5-7 y clorinidades medias (entre 10 y 15 gr/l). Esta mezcla se localiza en el Canal del Padre santo y puede llegar a alcanzar los sectores bajos de los estuarios de los ríos Tinto y Odiel en periodos de baja descarga fluvial. Este proceso no produce fuertes modificaciones en el comportamiento geoquímico de la masa de agua. En este sector se produce la transferencia de aquellas fases disueltas en al agua estuarina que se mantienen en disolución hasta pH débilmente básicos (p.e. U-Zn-Cd). Este proceso de mezcla sal inducido es característico de sistemas estuarinos no afectados por ADM.

6. Conclusiones

Este estudio ha permitido identificar y delimitar espacial y temporalmente los procesos de mezcla en un estuario afectado por drenaje ácido de minas. La mezcla entre masas de aguas de procedencia mareal y aguas de drenaje ácido implica no sólo un proceso de mezcla sal inducida típico de sistemas estuarinos, si no que introduce un proceso de mezcla ph inducido en el interior del estuario.

En este tipo de sistemas se produce la interacción de tres tipo de masas de aguas en los procesos de mezcla: una masa de agua marina con pH débilmente básicos, un agua estuarina con pH neutros y clorinidades medias y un agua fluvial con clorinidades bajas y con un fuerte carácter ácido (pH inferior a 2,5). El resultado final es una combinación de complejas interacciones geoquímicas en las que se produce un aumento de concentración de contaminantes en la ms del agua a medida que avanza el proceso de mezcla pH inducida.

La delimitación espacial en el sistema de los procesos de mezcla en los pulsos estacionales ha permitido identificar los desplazamientos longitudinales de los procesos de neutralización y

de mezcla salina. En épocas de bajo o nulo aporte fluvial las zonas de mezcla se localizan hacia el interior del estuario, de la misma forma se produce un desplazamiento (aguas abajo) hacia los sectores mareales en estaciones húmedas. El subsistema del Canal de Punta Umbría no está vinculado con los procesos pH inducidos ni con la masa de agua resultante de dicha neutralización. En este sector penetra aguas de mezcla sal inducidas muy similares a las localizadas de los sectores medios del Canal del Padre Santo.

7. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional DGICYT, el proyecto REN2002-03979 y la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276).

8. Referencias

- Borrego, J. (1992). Sedimentología del estuario del río Odiel (Huelva, SO España). *Tesis*, Univ. Sevilla, 296.
- Borrego, J., Morales, J.A. y Pendón, J.G. (1995). Flemming, W.F y Bartholoma (Eds). *Spec. Public. Assoc. Sediment.*, 24, 151-170.
- Carro, B. (2002). *Sedimentación reciente en el estuario del Río Tinto*. Trabajo de Investigación (inédito), Univ. de Huelva, 137 p.
- Davis, R. A., Welty, A. T., Borrego, J., Morales, J.A. y Pendón, J.G. (2000). *Environmental Geology*, 39, 225-241.
- Morales, J.A., Borrego, J., Jimenez, I., Monterde, J. y Gil, N. (1997). *Marine Geology*, 172, 1107-1116.
- Leistel, J. M., Marcoux, E., Thieblemont. D., Quesada, C., Sanchez, A., Almodovar. G. R., Pascual. G. R. y Saez, R. (1998). *Mineralium Deposita*, 33, 2-30.
- López-González, (2002). Descripción e interpretación de las facies deposicionales del sector interno en el Estuario del río Odiel. Trabajo de Investigación (inédito), Univ. de Huelva, 124 p.
- Pritchard, D. W. (1967). *Gtlaft (ed) Estuarine Am. Assoc. Sci. Publ.*, 83, 37-44

CAPÍTULO 2.- HIDROQUÍMICA DEL ESTUARIO DE LOS RIOS TINTO Y ODIEL.

2.2. Impact of Acid Mine Drainage on the hydrochemical characteristics of the Tinto- Odiel Estuary (SW Spain)

¹ B. Carro, ¹ J. Borrego, ¹ N. López-González, ² J.A. Grande, ² T. Gómez, ² M.L. de la Torre y ³ T. Valente

¹ Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

² Departamento de Ingeniería Minera, Mecánica y Energética. Grupo de Geología Costera y Recursos Hídricos. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Huelva. Ctra. Palos Fra. s/n. 21819. Palos de la Frontera. Huelva. Spain.

³ Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização, Recursos (CIG-R) - Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal

Impact of Acid Mine Drainage on the hydrogeochemical characteristics of the Tinto-Odiel Estuary (SW Spain)

Impacto del drenaje ácido de mina en las características hidrogeoquímicas del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO España)

Las condiciones ambientales del medio (pH, salinidad, potencial redox, etc.) condicionan el comportamiento geoquímico de los elementos disueltos en el agua. En el estuario de la ría de Huelva donde se produce la descarga de aguas fluviales con pH ácidos y alto contenido en metales disueltos, con aguas marinas débilmente básicas, el proceso de mezcla típicamente estuarino va a estar ligado a un proceso de mezcla pH inducido.

Ambos procesos están condicionados por el volumen de la descarga fluvial, produciendo una variación estacional en la posición y extensión en el interior del estuario de las zonas de mezcla. La concentración de determinados elementos disueltos en el agua de mezcla en función del pH y la clorinidad permite identificar los procesos de neutralización de aguas ácidas y de mezcla sal inducida en el estuario.

En este trabajo se identifican las zonas de mezcla en el estuario en base a las características hidroquímicas del agua y de su contenido en metales disueltos para determinar la estacionalidad de estos procesos geoquímicos en el interior del sistema.

ABSTRACT

pH and chlorinity content of estuarine water and behavior in the concentration of some heavy metals characteristics of acid mine drainage in the suspended matter and dissolved phase have allowed the identification of two mixing processes in the Odiel-Tinto rivers estuary: a salt-induced mixing typical of marine estuaries and an acid neutralization process as a result of the mixture of acid fluvial water coming from the drainage basins, which are affected by acid mine drainage (AMD). Thus, the estuary is divided into three zones: (1) zone with acid water and with precipitation of sulphate phases during the beginning of the process of neutralization in the absence of salt-induced mixing, (2) zone with pH values between 4.5

and 7 where a removal of heavy metals in their dissolved phase is produced by coexistence of both mixture processes, and (3) zone where water is slightly basic and the salt-induced mixing produces a redissolution of some elements. Spatial location and extent of these zones within the estuarine system have seasonal variations depending on the volume of fluvial discharge.

Keywords: *Acid mine drainage, Acid and saline mixing, Tinto-Odiel estuary, hydrogeochemical*

RESUMEN

El contenido de pH y clorinidad de las aguas de estuario y el comportamiento en la concentración de algunos metales pesados característicos del drenaje ácido de mina en la materia suspendida y en la fase disuelta ha permitido la identificación de dos procesos de mezcla en el estuario de los ríos Tinto y Odiel: una mezcla sal inducida típica de estuarios marinos y procesos de neutralización como resultado de la mezcla de agua ácida fluvial procedente de cuencas de drenaje afectadas por drenaje ácido de mina (AMD). Así, el estuario es dividido en tres zonas: (1) zona con agua ácida y precipitación de sulfatos durante el comienzo del proceso de neutralización en ausencia de la zona de mezcla salina, (2) zona con valores de pH entre 4.5 y 7 donde la eliminación de los metales pesados en la fase disuelta es producida por la coexistencia de ambos procesos de mezcla y (3) zona donde el agua es ligeramente básica y la mezcla salada produce una redisolución de algunos elementos. La posición especial y extendida de estas zonas dentro del sistema estuarino tiene variaciones estacionales dependiendo del volumen de descarga fluvial.

Palabras clave: *Drenaje ácido de mina, mezcla ácida y salina, estuario Tinto-Odiel, hidrogeoquímica*

1. Introduction

Typically, the hydrochemical characteristics of estuary systems are defined by the mixing processes between masses of fresh water of fluvial origin and masses of salt water coming from the sea.

The hydrochemical markers of salinity and chlorinity concentrations (dissolved Cl⁻), more often used to define zones of mixtures in these types of systems, to identify the degree of evolution of the salt-induced process between both masses of water.

The longitudinal variations of these indicators best characterize the intensity of the mixing process, as well as the behaviour of numerous elements such as nutrients, heavy metals, etc. dissolved in the system (Salomón and Fostner, 1984; Seigel, 2002), and changes in environmental conditions.

Inside the mouth of the Odiel and Tinto Rivers describe the typical salt-induced mixture process. Nevertheless, the peculiarity of this system rests in the character of the fluvial contributions received by both rivers from the drainage basins. The rivers are affected by acid mine drainage (AMD) and transmit to the system all the characteristics of these types of processes, e.g., acid waters (pH<3) with high heavy metal concentrations (Nelson and Lamothe, 1993; Sáinz *et al.*, 2004; España *et al.*, 2005).

The discharge in an estuarine system of a mass of fluvial fresh water with acidic character confers special hydrochemical characteristics to the water produced by the convergence of these two processes. The combined salt-induced mixture and acid neutralization will interfere specially with the behaviour of heavy metals and nutrients that are dissolved in the estuary.

The objective of this work is to determine the hydrochemical characteristics of an estuary affected by AMD by studying the seasonal behaviour and longitudinal distribution of the processes of acid and salt-induced mixing.

1.1. Regional Setting

Ría of Huelva is an estuarine system located in the northwest of the Gulf of Cadiz constituted by the mouths of the Tinto and Odiel rivers. This estuary has a strong tidal influence that controls the salt-induced mixture processes of masses of water. The tidal wave moves along the estuary following

a hypersynchronous model with an average tidal range of 2.30 m, ranging between 1.63 m during a mean neap tide and 2.90 m in a mean spring tide (Borrego *et al.*, 1995).

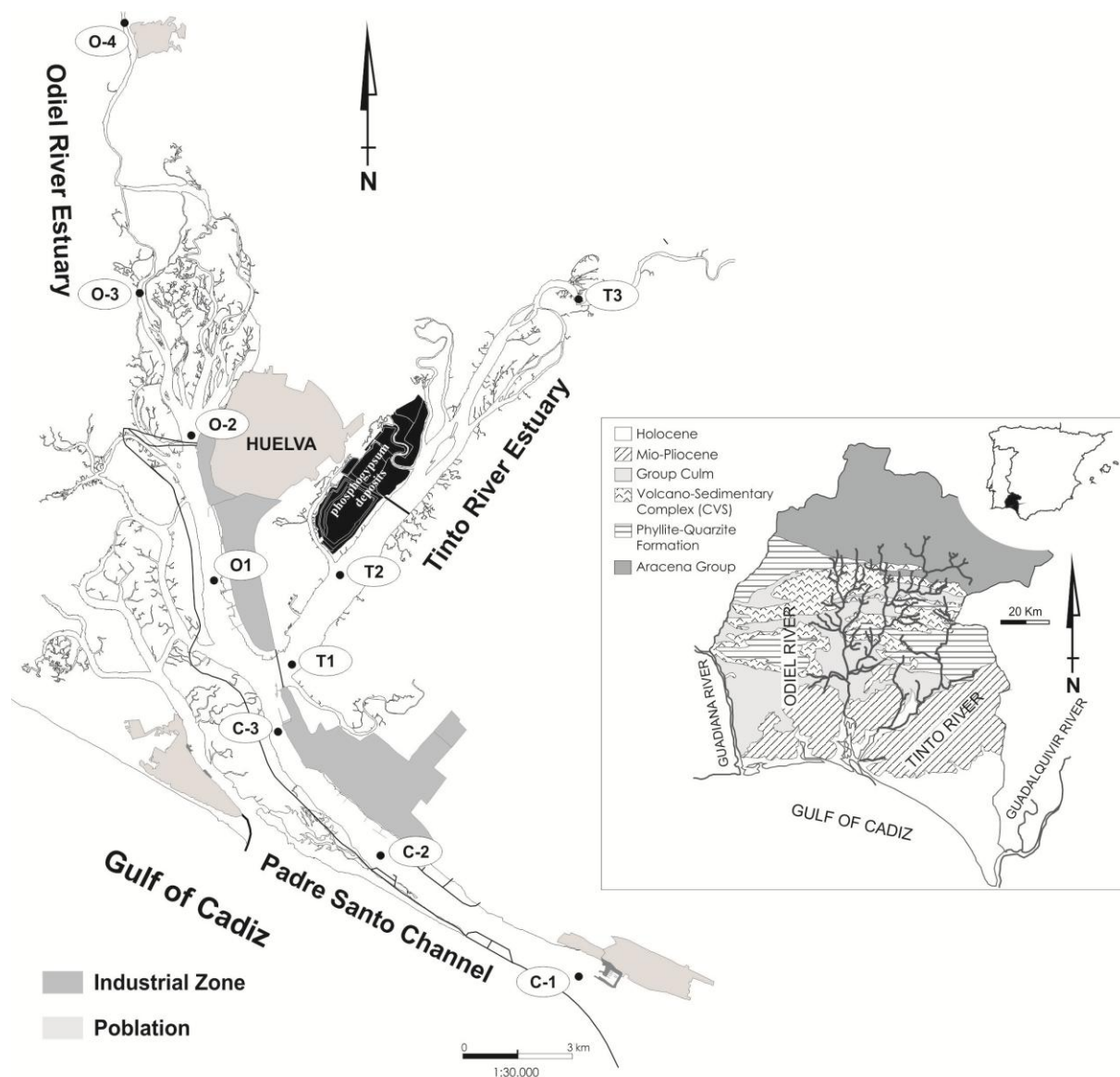


Figure 1. Geological setting of the Odiel-Tinto Rivers basins and local setting of the Odiel-Tinto Estuary with indication of sampling stations distributed among this system: in the Padre Santo Channel (C1 C2 and C3 stations) in the Odiel River estuary (O1 O2 O3 and O4 stations) and in the Tinto River estuary (T1 T2 and T3 stations).

Figura 1. Localización geológica de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel y localización local del Estuario Odiel-Tinto con indicación de estaciones de muestreo distribuidas en este sistema: en el Canal del Padre Santo (estaciones C1 C2 y C3), en el estuario del río Odiel (estaciones O1 O2 O3 y O4) y en el estuario del río Tinto (estaciones T1 T2 y T3).

Fluvial discharge in the estuary is markedly seasonal and with a great inter-annual irregularity. Usually, the average flow of both rivers is $49 \text{ hm}^3/\text{month}$ during wet periods (October to March), and less than $5 \text{ hm}^3/\text{month}$ during the driest months (May to September) (Borrego, 1992). Climate at this latitude is characterized as having a short and warm winter, when most annual rains take place, and warm and dry summers (Cánovas *et al.*, 2007). During dry years (rainfall $< 400 \text{ mm}\cdot\text{y}^{-1}$), the average annual discharge of the Tinto river is $5.5 \times 10^6 \text{ m}^3\cdot\text{y}^{-1}$ and $79 \times 10^6 \text{ m}^3\cdot\text{y}^{-1}$ for the Odiel river, while in wet years (rainfall $> 1200 \text{ mm}\cdot\text{y}^{-1}$), the average values are $99 \times 10^6 \text{ m}^3\cdot\text{y}^{-1}$ for the Tinto river and $1670 \times 10^6 \text{ m}^3\cdot\text{y}^{-1}$ for the Odiel river (Sáinz *et al.*, 2004; in López-González, 2009).

The fluvial basin of these rivers lies, to a great extent, over Paleozoic materials and, more specifically, on formations of the so-called volcano-sedimentary complex, where some of the most important sulfide mineralized masses in Europe can be found. These ore deposits have been mined since at least 4500 B.P. (Leblanc *et al.*, 2000). The natural alteration of these sulfide masses, together with the mining activity, has caused the secular pollution of the Tinto and Odiel Rivers, whose waters have high concentrations of heavy metals and extremely low (less than 3) pH values (Grande *et al.*, 2000).

Furthermore, since 1966, fertilizer factories, copper foundries, paper mills, as well as phosphogypsum deposits and plants for cleaning aggregates have been established along the margins of the Tinto and Odiel estuaries (Figure 1). This industrial activity produces a large volume of effluents, such as phosphogypsum deposits, which find their way into the waters of the estuary and contribute to the already large quantities of heavy metals and nutrients that make this estuarine system one of the most polluted in Western Europe (Ruiz *et al.*, 1998; Grande *et al.*, 2000; Borrego *et al.*, 2002).

2. Materials and methods

To study this system, ten sampling stations have been distributed among this system: in the main channel, called Padre Santo Channel (C1, C2 and C3 stations), in the Odiel River estuary (O1, O2, O3 and O4 stations), and in the Tinto River estuary (T1, T2 and T3 stations) (Figure 1). Seven bi-monthly cruises were made from the years 2003 to 2004 to collect superficial water samples and to measure in situ the pH and conductivity values in the control stations. Water samples were collected in 1000 ml polypropylene bottles and filtered through Millipore membrane filters ($0.45 \mu\text{m}$ pore size; 47 mm

diameter). Thus, suspended matter samples (with size of particles superior to 0.45 μm) and filtered water samples were obtained. The latter were acidified to pH 2 with Merck supra pure HNO_3 and kept cool until analysis. The suspended matter samples were kept in filters; from each sample, 0.2 g of material was taken and subjected to a triacid attack for total extraction (HF-HCl-HNO_3).

Chemical analysis of the suspended matter samples and filtered water samples were made following the established protocol for these types of samples in the laboratories of the R&D Central Services of the University of Huelva. The concentration of cations was measured by optical emission spectroscopy of the plasma source connected by induction (ICP-MS, HP4500). External calibration was made with the multielemental solution SPEX 1, including periodically a control solution of 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ during the analysis. The detection limit was close to 0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, with a precision greater than 5% RSD for all determinations.

The concentration of anions in the filtered water samples were determined by ion chromatography using a DIONEX DX120 machine fitted with an AS9-HC of 4x250 mm column (IonPac) and an ASRS ULTRAII suppressing membrane of 4 mm.

3. Result

The results obtained of the analyses are shown in the table 1 and are represented in the figures 2 and 3.

During the period of study, the pH values ranged from 2.7 to 8.2, showing high gradients in the mixture zones of both rivers (where pH varied between 3 and 7) (Table 1). On the contrary, the pH values in the Padre Santo Channel showed few variations, oscillating between 6.8 and 8.2 (Table 1).

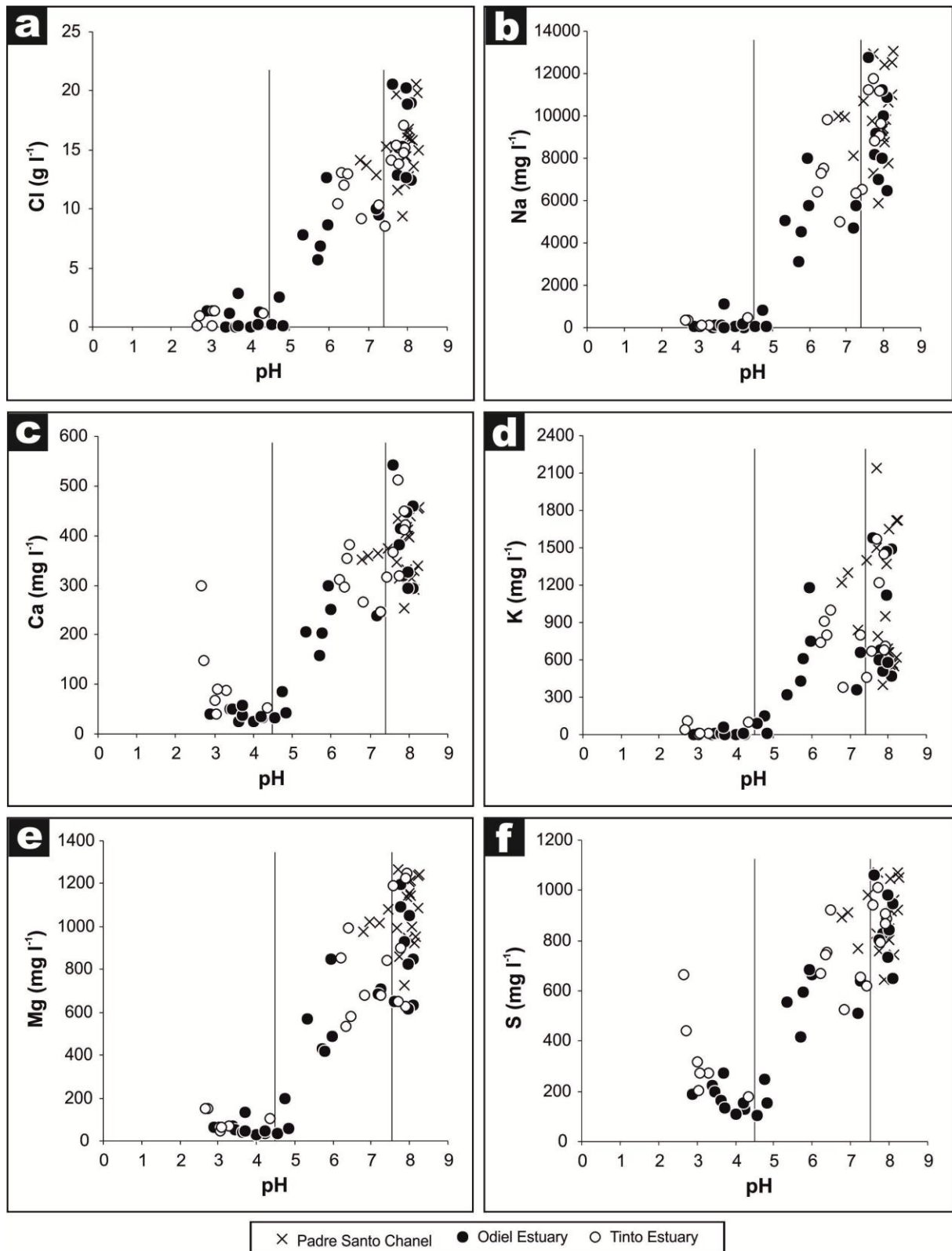


Figure 2. Bivariant plots of well-correlated Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} and SO_4^{2-} vs. pH of the dissolved phase of estuarine water samples.

Figura 2. Gráfico bivalente de correlación de Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} y SO_4^{2-} frente a pH en la fase disuelta de las muestras de agua del estuario.

cruise	Station	pH	Cl (g l ⁻¹)	Cu (mg l ⁻¹)	Zn(mg l ⁻¹)	Ca(mg l ⁻¹)	K(mg l ⁻¹)	Mg(mg l ⁻¹)	Na(mg l ⁻¹)	S(mg l ⁻¹)
Winter 2003	C1	7,32	14,43	0,52	0,20	404,53	350,63	1133,06	3283,34	867,14
Winter 2003	C2	7,74	11,62	0,52	0,27	312,74	732,38	862,60	7273,28	758,55
Winter 2003	C3	7,20	12,85	0,57	0,46	363,90	838,03	1014,38	8133,02	767,66
Winter 2003	O1	7,26	3,45	0,56	0,35	246,52	658,01	703,64	5748,25	640,55
Winter 2003	O2	5,71	5,69	0,79	0,35	157,73	427,40	423,54	3104,04	416,45
Winter 2003	O3	4,75	2,48	2,07	3,18	85,45	152,55	196,01	850,04	248,96
Winter 2003	O4	4,24	1,29	3,24	6,46	31,56	2,28	36,16	13,05	128,37
Winter 2003	T1	6,39	11,99	1,25	1,02	353,87	803,36	392,39	7526,43	753,18
Winter 2003	T2	6,22	10,40	1,32	1,16	310,17	738,36	852,00	6411,87	668,60
Winter 2003	T3	3,02	1,39	3,83	23,04	66,57	10,13	66,57	82,37	313,82
Spring 2003	C1	8,14	13,62	1,15	0,06	329,05	546,90	353,67	7772,00	741,52
Spring 2003	C2	8,01	12,78	1,31	0,20	337,89	656,44	1144,84	8766,18	805,31
Spring 2003	C3	7,87	3,42	0,80	0,19	253,94	401,82	724,06	5305,16	642,77
Spring 2003	O1	8,09	12,44	0,80	0,12	294,41	463,02	843,31	6453,06	647,49
Spring 2003	O2	7,19	10,06	0,67	0,50	238,49	353,70	686,10	4723,84	508,61
Spring 2003	O3	4,55	0,16	1,86	3,34	33,50	34,25	37,46	67,22	105,44
Spring 2003	O4	4,01	0,03	2,43	5,30	26,27	0,32	23,82	35,25	107,80
Spring 2003	T1	7,42	8,57	0,78	0,33	316,70	456,56	842,06	6552,86	620,07
Spring 2003	T2	6,83	3,20	0,78	0,47	265,33	379,35	680,31	5017,78	525,36
Spring 2003	T3	3,04	0,14	12,56	10,68	39,66	0,32	44,48	43,81	204,55
early summer 2003	C1	7,99	16,44	0,74	0,05	412,32	691,96	1208,94	3428,93	847,61
early summer 2003	C2	7,99	16,00	0,75	0,07	400,41	653,87	1157,77	3000,71	805,07
early summer 2003	C3	7,94	12,15	0,31	0,03	415,84	682,30	1220,02	3399,36	848,62
early summer 2003	O1	7,78	15,21	1,36	0,42	413,81	676,57	1196,13	3166,22	812,49
early summer 2003	O2	7,85	15,29	1,12	0,28	318,42	505,70	323,81	7006,46	828,31
early summer 2003	O3	7,75	12,88	1,68	1,42	380,60	535,03	1093,92	8184,77	803,70
early summer 2003	O4	3,39	0,05	2,82	5,89	43,56	0,31	63,46	3,00	221,21
early summer 2003	T1	7,92	15,23	1,78	0,44	422,43	709,48	1250,72	3625,30	887,72
early summer 2003	T2	7,89	14,81	1,98	0,19	410,85	681,09	1226,51	3059,51	868,57
early summer 2003	T3	2,73	0,34	7,32	8,37	148,61	107,57	149,51	335,96	443,76
later summer 2003	C1	8,26	14,93	2,25	0,08	458,14	1724,78	1241,30	13064,80	1053,21
later summer 2003	C2	8,22	20,54	2,18	0,15	454,29	1716,97	1239,16	12524,96	1069,51
later summer 2003	C3	8,03	16,79	2,52	0,14	439,28	1645,44	1216,15	12437,37	1045,52
later summer 2003	O1	8,09	13,00	1,81	0,14	459,05	1491,69	632,12	10866,04	946,34
later summer 2003	O2	7,95	20,27	1,77	0,22	447,82	1463,43	617,62	11225,11	383,51
later summer 2003	O3	7,60	20,60	1,32	0,51	543,39	1576,32	643,34	12756,61	1058,86
later summer 2003	O4	3,46	1,14	12,00	35,50	50,18	7,19	53,17	122,30	197,40
later summer 2003	T1	7,89	17,09	1,58	0,14	449,71	1451,83	629,11	11166,86	908,47
later summer 2003	T2	7,71	15,38	1,71	0,18	513,35	1568,60	643,47	11752,83	1013,25
later summer 2003	T3	4,34	1,12	11,00	4,73	251,83	35,55	101,66	453,45	177,37
Fall 2003	C1	7,45	15,28	1,51	0,36	374,23	1398,75	1079,95	10699,07	379,61
Fall 2003	C2	6,94	13,74	1,35	1,03	359,15	1295,81	1021,82	3914,20	312,58
Fall 2003	C3	6,78	14,16	1,43	1,48	352,53	1222,86	377,38	10017,53	890,32
Fall 2003	O1	5,98	8,63	0,86	2,65	251,54	751,28	489,39	5790,43	666,40
Fall 2003	O2	5,77	6,31	1,13	3,61	203,18	608,83	415,93	4545,64	595,33
Fall 2003	O3	4,21	0,17	11,00	27,00	34,08	12,22	45,80	164,54	152,86
Fall 2003	O4	3,63	0,05	20,00	49,00	24,30	5,20	33,50	116,90	163,45
Fall 2003	T1	6,33	13,11	0,93	1,80	295,16	909,51	534,94	7298,99	746,00
Fall 2003	T2	6,48	12,99	1,08	2,26	380,79	1003,28	581,23	3835,27	920,78
Fall 2003	T3	2,66	0,15	26,60	65,53	293,68	44,79	143,16	325,33	662,86
Winter 2004	C1	8,23	19,81	1,13	0,12	338,71	619,17	1084,04	11001,19	323,19
Winter 2004	C2	8,12	15,79	0,93	0,22	290,25	563,41	323,74	10618,70	361,93
Winter 2004	C3	8,06	15,97	0,85	0,17	313,36	561,27	396,79	3819,76	319,80
Winter 2004	O1	7,99	18,87	0,79	0,25	325,52	582,76	1050,01	3989,45	840,76
Winter 2004	O2	5,34	7,77	1,20	3,01	205,76	315,56	569,71	5057,98	555,20
Winter 2004	O3	4,83	0,12	5,50	4,20	43,23	6,72	57,57	60,01	155,04
Winter 2004	O4	3,71	0,11	13,50	35,10	38,68	3,74	48,36	20,15	134,32
Winter 2004	T1	7,58	14,15	0,87	0,44	366,38	667,90	1189,49	11252,51	942,60
Winter 2004	T2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Winter 2004	T3	3,29		43,30	53,90	88,58	11,63	68,83	123,21	271,36
Spring 2004	C1	7,71	19,71	17,00	0,17	435,09	2136,33	1263,88	12952,31	1071,93
Spring 2004	C2	7,95	14,49	1,30	0,30	330,64	1371,63	345,14	3287,34	809,84
Spring 2004	C3	7,68	15,14	10,00	0,37	347,40	1502,99	395,55	3744,93	830,52
Spring 2004	O1	7,96	12,69	0,94	0,31	293,83	1122,01	825,59	8023,86	732,62
Spring 2004	O2	5,93	12,63	1,05	0,55	298,00	1184,55	843,08	7379,10	684,95
Spring 2004	O3	3,70	2,83	8,00	17,10	58,37	64,25	133,04	1095,47	274,13
Spring 2004	O4	2,89	1,39	16,00	36,90	39,70	4,64	62,35	84,64	190,28
Spring 2004	T1	7,76	13,83	1,04	0,49	320,04	1220,18	301,52	8819,74	792,56
Spring 2004	T2	7,26	10,31	0,77	0,35	246,75	799,38	679,34	6349,67	653,65
Spring 2004	T3	3,08	1,40	37,00	41,40	90,41	7,53	62,48	30,05	273,13

Table 1. pH, Cl⁻ (g.L⁻¹), Cu²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺ and SO₄⁼ (mg.L⁻¹) in water samples of Odiel-Tinto Rivers Estuary.

Tabla 1. Valores de pH y concentración de Cl⁻ (g.L⁻¹), Cu²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺ y SO₄⁼ (mg.L⁻¹) en las muestras de agua del estuario de los ríos Tinto y Odiel.

In the mixing zone of the Tinto and Odiel Rivers, greater gradients in chlorinity were observed during winter, spring and autumn, in which the concentrations of dissolved Cl^- oscillate between 0.02 and 16 g.L^{-1} . Nevertheless at ebb tides, chlorinity values were uniform in all sampling stations distributed along the estuary, and these were higher than 12 g.L^{-1} (Table 1). In summer, the temperature easily rises above 39°C in the upper estuary zone, inducing intense evaporation of water (Borrego *et al.*, 1995). Thus, greater chlorinity values can be observed in this sector than in the marine sector (Padre Santo Channel) where temperatures are smoothed.

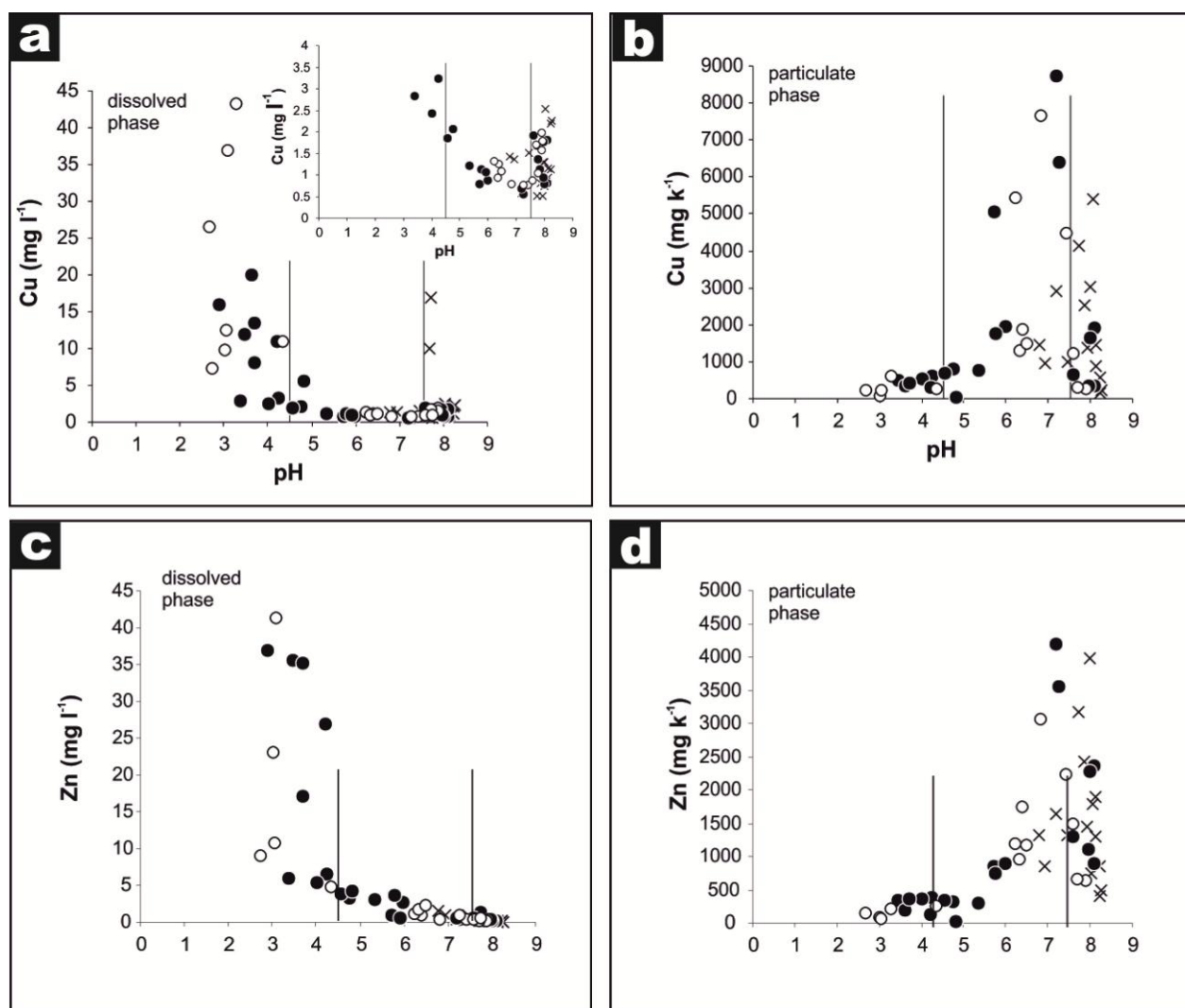


Figure 3. Relationships pH vs. Zn^{2+} and Cu^{2+} concentration in water samples: (a) dissolved Cu^{2+} vs. pH (b) particulate Cu^{2+} vs. pH (c) dissolved Zn^{2+} vs. pH and (d) particulate Zn^{2+} vs. pH.

Figura 3. Relaciones entre pH y concentración de Zn^{2+} y Cu^{2+} en las muestras de agua: (a) Cu^{2+} disuelto frente a pH (b) Cu^{2+} particulado frente a pH (c) Zn^{2+} disuelto frente a pH y (d) Zn^{2+} particulado frente a pH.

4. Discussion

4.1. pH and Chlorinity of the Water

The most outstanding characteristic of the water in Ria of Huelva is the longitudinal variation of the pH values, which can be attributed to the mixing of acid water contributions from the Tinto and Odiel Rivers and the marine water introduced by the tide (Borrego *et al.*, 2004).

The largest longitudinal variations in the pH values were observed during winter, spring and autumn, when the fluvial inputs were greater. Whereas during summer, the pH of the estuary was more uniform, with values higher than 6.5 in most of the stations, except for the O-4 and T-3 stations where the tidal influence was minor and the pH values were lower than 4 (Table 1). In this case, the low volume of fluvial contributions in summer allowed fast neutralizations of the acid water in the upper sector of the mixing zone of both rivers. It is necessary to point out that during periods of strong and abundant rains at the source of the Odiel and Tinto Rivers, the acid water inputs that reached the estuary gave rise to pH values lower than 7 in the Padre Santo Channel, as it happened in the autumn cruise of year 2003.

4.2. Relationship of pH Values to Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and SO_4^{2-} concentrations

As for the relationship between pH values and Cl^- and Na^+ concentrations dissolved in water (characteristic marine water elements), it was observed that when pH values were lower than 4.5, the concentrations of Cl^- and Na^+ did not exceed 4 and 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. Neither did these elements show a direct relation with pH of water (Figure 2a-b). These behaviours indicate that, during the first stages of neutralization of acid water, pH did not respond to an increase in the volume of seawater in the mixture and therefore was not related with the salt-induced mixture process. Likewise, the concentrations of Ca^{2+} , K^+ and Mg^{2+} dissolved in water did not display any response related to this increase of pH (Figure 2c-d-e), one reason why the neutralization of the fluvial water could not be related to the weathering of carbonates or aluminium silicates phases. Nevertheless, for equal range of acidity in estuarine water, an inverse relation of pH with the dissolved SO_4^{2-} concentration was observed (Figure 2f). This progressive loss of dissolved SO_4^{2-} took place via the precipitation of sulphated salts in the upper inter-tidal zones of the estuary (Borrego *et al.*, 1995; Carro *et al.*, 2006) (Figure 4).

At an advanced stage in the process of acid water neutralization inside the estuary (sectors with pH values between 4.5 and 6.5), a direct linear relation of pH with concentrations of dissolved Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ and $\text{SO}_4^{=}$ was observed. It is shown that the increase of pH in this sector was directly related to a process of dilution between the acid water coming from fluvial discharge and the marine water introduced by the tide in the system. These neutralization processes took place in the mixture zones of the Odiel and Tinto Rivers, between the sampling stations of O-1 and O-4, and T1 and T-3, respectively (Table 1).

Finally, when pH values in the system reached between 6.5 and 8, Cl^- and concentrations of Na^+ and $\text{SO}_4^{=}$ dissolved did not show any relation to pH and maintained relatively constant values in each sampling. Nevertheless, a significant variation in the concentrations of these elements dissolved in water was observed during the seven sampling cruises that were made. This increase of pH where values next to neutrality were reached did not seem to have a direct relation with the increase of the concentrations of dissolved Cl^- , Na^+ and $\text{SO}_4^{=}$. This same effect has been observed in previous work (Carro *et al.*, 2006) and has been interpreted as the result of the mixing of estuarine water with water with greater concentrations of dissolved salt (respect to fluvial water) and with pH values near neutrality and slightly basic marine water. This mixing process was limited to the sector of the Padre Santo Channel where these levels of pH were reached.

4.3. Relationship of pH Values to Cu^{2+} and Zn^{2+} in the Water and in Particulate Suspended Matter (SPM)

Concentrations of dissolved Cu^{2+} and Zn^{2+} in the water of this estuary showed a decrease in pH of less than 4.5 (Figure 3a-c) not associated with the transference processes from the dissolved phase to the particulate one (SPM) since the concentrations of both metals in the SPM remained constant at this pH level. As explained previously, this removal of metals cannot be associated with the salt-induced mixture processes because it has a different level of pH values. However, it can be associated with decrease of dissolved $\text{SO}_4^{=}$ produced by the precipitation of sulphated salts by intense evaporation in the upper inter-tidal zones, because these salts work like a temporary warehouse of metals and atoms of hydrogen (acidity) (Cánovas *et al.*, 2007).

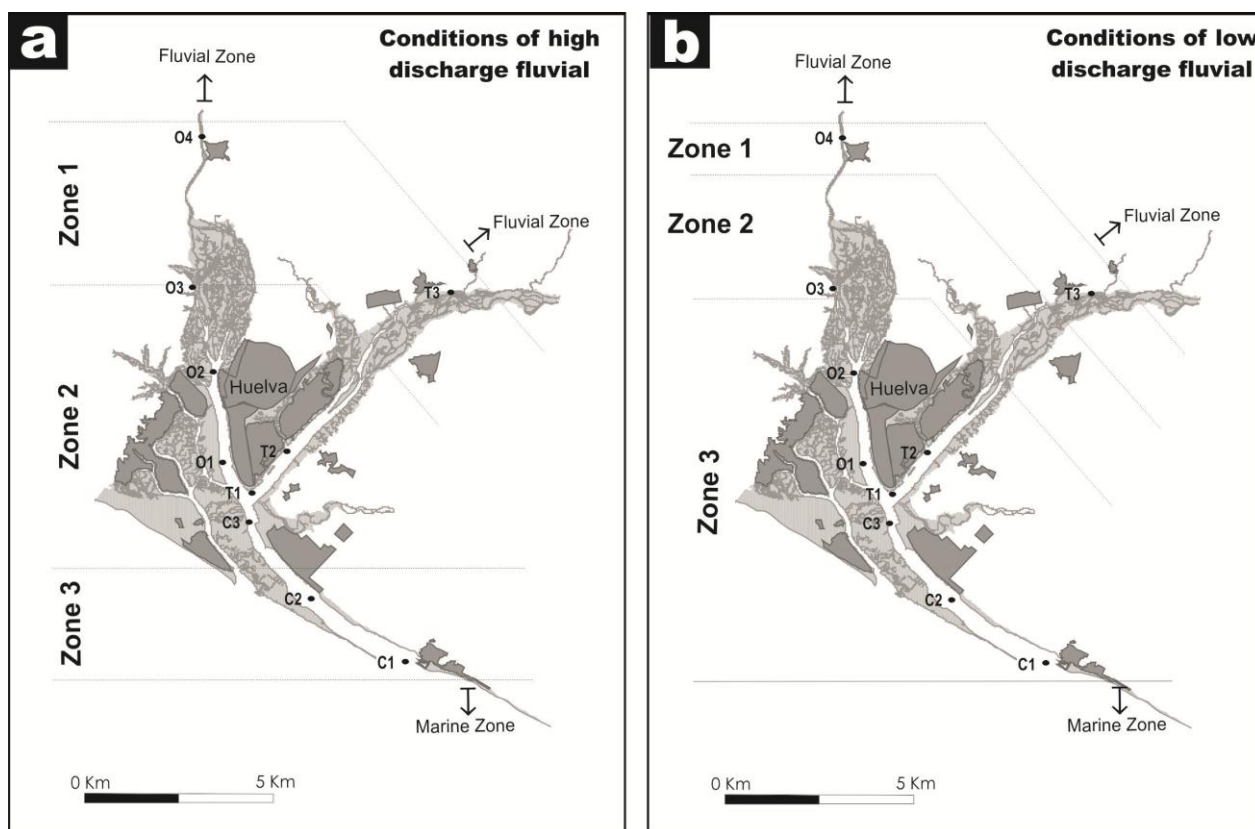


Figure 4. Spatial location and extent of zonation of the estuarine system affected by seasonal variations depending of volume of fluvial discharge: (a) Conditions of high discharge fluvial and (b) low discharge fluvial.

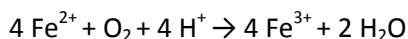
Figure 4. Localización especial y extensión de la zonación del sistema estuarino afectado por variaciones estacionales dependiendo del volumen de descarga fluvial (a) Condiciones de alta descarga fluvial y (b) Baja descarga fluvial.

In the acidity interval ranging from 4.5 and 7, concentrations of Cu^{2+} and Zn^{2+} in the dissolved phase also improved by a significant removal, wherein Cu^{2+} concentrations decreased from greater than $2000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to concentrations lower than $550 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Concentrations of Zn^{2+} went from $4000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $1500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. In these cases, the removal of these metals in the dissolved phase can be explained by the coexistence of two processes. The first is a removal associated with a mixture process brought about by acid water dilution with tidal water (indicated by the reduction of Na^+ and Cl^- and an increase of pH). The second is by transfer of a fraction of Cu^{2+} and Zn^{2+} dissolved in water towards the SPM by sorption or coagulation (Turner and Millward, 2002; Braungardt *et al.*, 2003), since under this pH level, an important increase in the concentration of these metals in this phase was observed (Figure 3b-d).

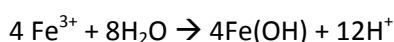
4.4. Hydrochemical Zonation

Based on the mixture processes that occur in the estuary of Ria of Huelva, we have mapped out a hydrochemical zonation in the system.

Zone 1. In this sector, pH increases from the most typical acid values of acid fluvial water (from 2.4 to 3) to pH values of 4.5. The chlorinity does not rise above 3 g.L⁻¹, keeping relatively constant values during each one of the cruises. The same behaviour has been observed in the concentrations of dissolved Na⁺, which in this zone does not exceed 2 g.L⁻¹. Concentration of dissolved S displays an inverse relation with the values of pH, reaching values lower than 0.2 g.L⁻¹ with lower pH values. One of the main characteristics of acid water derived from sulphide oxidation is the greater concentration of dissolved metals and sulphates in its composition. The process of neutralization of this water in the absence of salt-induced mixing gives rise to the precipitation of sulphates and therefore a fast removal of dissolved SO₄⁼ and Cu²⁺. The precipitated sulphates scavenge an important fraction of the concentration of some heavy metals transported by water in the dissolved phase (Cu²⁺, Zn²⁺, for example), since these sulphated salts are a temporary warehouse of heavy metals and atoms of hydrogen (acidity). Together with this process could be oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺, which generates water and consumes acidity with the following reaction (Younger *et al.*, 2002):



The Fe³⁺ released could react with any other element and precipitate in the form of colloid, so that no hydrogenions would be released since the following reaction would be interrupted:



On the other hand, the existence of an anoxic environment in the river channel could also account for the lack of acidity generation.

Neutralization by mixing of water masses is not related to the weathering of carbonates or aluminium silicates in their mineral phases, as charts indicate the absence of any relation in the concentration of elements such as dissolved Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺ or K⁺ versus pH values. Neither does this process show an effect of the dilution of marine water with pH values greater than 7, since this would typically give rise to an increase in the concentration of dissolved marine elements such as Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺ and SO₄⁼.

Zone 2. This zone is limited to pH values ranging between 4.5 and 7.5, and chlorine concentration with values between 3 and 15 g.L⁻¹. Both parameters have a lineal relation suggesting that neutralization in this sector is induced by the direct dilution of acid fluvial water and marine water with pH values greater than 7. The same behaviour that shows pH values and chlorinity also indicates that other dissolved elements that have been described, such as Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ and SO₄⁼, are contributed by dissolved salts in marine water.

During this mixing dilution, a noteworthy decrease in the concentrations of some dissolved heavy metals in fluvial water derived from acid mine drainage has been observed. This was the case of Cu²⁺ and Zn²⁺, which had lower concentrations in the dissolved phase, from 1500 to 600 µg.L⁻¹ and, from 4000 to 1000 µg.L⁻¹ respectively. Likewise, a part of these dissolved metals is absorbed as solid particles that compose the SPM and cause a progressive increase of the concentration of these metals in this phase. This process has been observed in laboratory of neutralization of waterproof (Achterberg *et al.*, 2003; España *et al.*, 2006).

Zone 3. In this zone, pH values range from 7.5 to 8.2, and average increase of the dissolved concentrations of Cl⁻, Na⁺ and SO₄⁼ occurs. In this sector, distribution of the concentration of heavy metals dissolved in water changes depending on chemical element. Whereas some elements such as dissolved Mn or Zn²⁺ experience a strong loss in concentration because of the dilution of estuarine water with water derived from the open sea, other elements such as dissolved Cu²⁺ or U increase in concentration. This event is caused by the remineralisation produced by saline shock, wherein a part of the concentration of the chemical element in its particulate phase is re-dissolved and transferred to the dissolved phase.

Spatial location and extent of these zones within the estuarine system are affected by seasonal variations depending on volume of fluvial discharge (Figure 4). Therefore, in dry season, there is a shift upstream of these areas, reducing considerably the area of Zone 1 and expanding Zone 3 (Figure 4b), while in periods with great fluvial discharge, there is an opposite effect (Figure 4a).

5. Conclusions

The hydrogeochemical characteristics of the water in an estuary where acid fluvial water and marine water are mixed allow us to define the intervention of two geochemical processes: a typical process of salt-induced mixing and a process of neutralization of acid water derived from AMD. The product of the convergence of these mixture processes will not only affect the behaviours of heavy metals and nutrients that form the system. It allows us to make a hydrochemical zonation of the estuary. The definition of these zones depends on the behaviour of pH values and chlorinity concentration of the water, as well as on the heavy metal concentrations in their dissolved and particulate phases.

The three zones are:

Zone 1. Sector with pH values that increase from 2.4 to 4.5, where chlorinity concentration of the water does not rise above 3 g.L⁻¹. In this zone, starting the neutralization process produces the precipitation of particulate sulphates, which scavenge an important fraction of the metal concentration that is transported in a dissolved phase by the acid water.

Zone 2. In this zone, pH and chlorinity have a direct relation (fluctuating from 4.5 to 7.5 and from 3 to 15 g.L⁻¹, respectively). This indicates that the neutralization process is induced by the dilution of the water derived from Zone 1 with salt water, which introduces dissolved elements (typically marine) into the mixture.

Zone 3. This zone is characterized by slightly basic pH water, where the salt-induced mixture process typical of estuarine systems takes place and some dissolved elements such as Cu²⁺ or U increase in concentration due to the remineralisation produced by saline shock.

6. Acknowledgements

Financial support for this research provided by DGICYT National Plan, project REN2002-03979 and CTM2006-08298, Andalusian Regional Government (PAI- Group RNM-276), and the MECD of the Spanish Government by a FPU grant are greatly appreciated.

7. References

- Achterberg EP, Herzl VMC, Braungardt CB, Millward GE (2003) *Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter*. *Environ. Poll.* 121:283–292.
- Borrego J, Morales JA, Pendón JG (1995) *Holocene estuarine facies along the mesotidal coast of Huelva, southwestern Spain*. In: Flemming, B.W., Bartholoma, A. (Eds.). *Tidal Signatures in Modern and Ancient Sediments*. *International Association of Sedimentologists, Special Publication* 24:151–170.
- Borrego J, Morales JA, de la Torre ML, Grande JA (2002) *Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain)*. *Environ Geol.* 41:785–96.
- Borrego J, López-González N, Carro B, Lozano-Soria O (2004) *Origin of the anomalies in Light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (southwestern Spain)*. *Marine Pollution Bulletin* 49:1045–1053.
- Braungardt CB, Achterberg EP, Elbaz-Poulichet F, Morley NH (2003) *Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain*. *Applied Geochemistry* 18:1757–1771.
- Cánovas CR, Olías M, Nieto JM, Sarmiento AM, Ceron JC (2007) *Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents*. *Science of the Total Environment* 373:363–382.
- Carro B, Borrego J, López-González N, Lozano-Soria O (2006) *Transferencia de Tierras Raras entre la fase disuelta y la particulada en el agua de un estuario afectado por drenaje ácido (SO de España)*. *Geogaceta* 39:111–114.
- Elbaz-Poulichet F, Morley N,H, Cruzado A, Velasquez Z, Achterberg EP, Braungardt CB (1999) *Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river–estuarine system the Ría de Huelva (southwest Spain)*. *Science of the Total Environment* 227:73–83.
- España JS, Pamo EL, Santofimia E, Aduvire O, Reyes J, Baretino D (2005) *Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed Huelva SW Spain): Geochemistry mineralogy and environmental implications*. *Applied Geochemistry* 20:1320–1356.
- España JS, Pamo López E, Santofimia E, Reyes J, and Matin JA (2006) *The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralizations of acid mine waters Iberian Pyrite Belt*. *Aquatic Geochemistry* 12:269–298.
- Grande JA, Borrego J, and Morales JA (2000) *A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis*. *Environ. Geol.* 39:1095–1101.
- Leblanc M, Morales JA, Borrego J, Elbaz-Poulichet E (2000) *4500-Year-Old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution*. *Economic Geology* 95:655–662.
- Nelson CH, Lamothe PJ (1993) *Heavy metal anomalies in the Tinto and Odiel river and estuary system Spain*. *Estuaries* 16:496–511.
- Ruiz F, González-Regalado ML, Borrego J, Morales JA, Pendón JG, Muñoz JM (1998) *Stratigraphic sequence elemental concentrations and heavy metal pollution in Holocene sediments from the Tinto-Odiel estuary southwestern Spain*. *Environ. Geol.* 34:270–278.
- Sainz A, Grande JA, de la Torre ML (2004) *Characterisation of heavy metal discharge into the Ría of Huelva*. *Environment International* 30:557–566.
- Salomons W, Forstner U (1984) *Metals in the Hydrocycle*. New York. Springer-Verlag
- Siegel FR (2002) *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Berlin. Springer-Verlag 218.
- Turner A, Millward GE (2002) *Suspended Particles: Their role in Estuarine biogeochemical cycles*. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 55:857–883.
- Younger P, Banwart SA, Hedin RS (2002) *Mine Water. Hydrology pollution remediation*. Kluwer Academic Publishers 442.

CAPÍTULO 3: LOS METALES EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

El capítulo de libro y los artículos que forman parte de este apartado han sido retirados de la tesis debido a restricciones relativas a los derechos de autor. Dichos artículos han sido sustituidos por la referencia bibliográfica, enlace al texto completo (solo miembros de la UHU) y/o enlace Arias Montano, Repositorio Institucional de la Universidad de Huelva, así como resumen.

- Borrego Flores, J., Morales González, J.A., Carro Flores, B., López-González, N., Monterde, J.: "Situación biosedimentaria y caracterización de la contaminación por metales pesados en los sedimentos de la ría de Huelva". [Sevilla] : Consejería del Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 2007

RESUMEN:

La presencia de determinados elementos contaminantes en medios tan dinámicos como los estuarios supone un gran problema ambiental debido a la posibilidad de introducirse en la cadena trófica. La transferencia de metales pesados se produce por cambios en las condiciones ambientales del medio (cambios de pH, potencial redox, oxígeno disuelto, presencia de quelatos orgánicos).

En los sedimentos o materia en suspensión la movilidad de los metales viene determinada por la forma fisicoquímica en la que éstos se encuentran. Las fases en las que se pueden encontrar un metal son: iones fácilmente intercambiables, asociados a carbonatos, óxidos (principalmente de Fe y Mn), sulfuros, compuestos organometálicos (asociados a materia orgánica) o incluidos en la estructura cristalina de minerales (fracciones residuales). La movilidad de estos elementos va a determinar el grado de biodisponibilidad y por lo tanto de toxicidad en el medio.

El estuario de los ríos Tinto y Odiel es un sistema muy contaminado derivado del AMD procedente de la descarga fluvial y por la intensa actividad industrial instaurada en el estuario en las últimas décadas.

En estas condiciones es necesario la realización de un estudio de la situación ambiental de la ría de Huelva que determine la situación biosedimentaria y la concentración de los metales pesados presentes en los sedimentos, con el objetivo de determinar la calidad ambiental del estuario.

- Grande Gil, J.A., Carro Flores, B., Torre Sánchez, M.L. de la, Valente, T.M.F.: "Hydrogeochemical variables regionalization – applying cluster analysis for a seasonal evolution model from an estuarine system affected by AMD". *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 69, n. 1-2, pags. 150-156, (2013). DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.01.022

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):

<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.022>

RESUMEN:

This study describes the spatial evolution of the hydrogeochemical parameters which characterise a strongly affected estuary by Acid Mine Drainage (AMD). The studied estuarine system receives AMD from the Iberian Pyrite Belt (SW Spain) and, simultaneously, is affected by the presence of an industrial chemical complex. Water sampling was performed in the year of 2008, comprising four sampling campaigns, in order to represent seasonality. The results show how the estuary can be divided into three areas of different behaviour in response to hydrogeochemical variables concentrations that define each sampling stations: on one hand, an area dominated by tidal influence; in the opposite end there is a second area including the points located in the two rivers headwaters that are not influenced by seawater; finally there is the area that can be defined as mixing zone. These areas are moved along the hydrological year due to seasonal chemical variations.

- Ruiz Muñoz, F., Borrego Flores, J., González-Regalado Montero, M.L., López González, N., Carro Flores, B., Abad de los Santos, M.: "Interaction between sedimentary processes, historical pollution and microfauna in the Tinto Estuary (SW Spain)". *Environmental Geology*. Vol. 58, n. 4, págs. 779-783, (2009). DOI: 10.1007/s00254-008-1551-2

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):

<http://dx.doi.org/10.1007/s00254-008-1551-2>

RESUMEN:

The analysis of a short core collected in the Tinto Estuary (SW Spain) permits to delimitate the influence of historical mining activities on sediments and microfauna (Foraminifera and Ostracoda). In very shallow palaeochannels of the middle estuary, a first mining period (~3,600 cal years BP) caused high sediment pollution by Cu, with a significant diminution of the palaeontological record due to continuous acid mining drainage processes. In this core, the polluted levels derived from both Roman extractions (2,000–1,900 years BP) and the extensive mining activities between 1870 and 1935 have been eroded. The 1,800–200 years BP period is characterized by a

limited mining activity and an important improvement of this ecosystem. In addition, the effects of recent industrial wastes have been limited in this area.

- Ruiz Muñoz, F., Borrego Flores, J., González-Regalado Montero, M.L., López González, N., Carro Flores, B., Abad de los Santos, M.: "Impact of millennial mining activities on sediments and microfauna of the Tinto River estuary (SW Spain). *Marine Pollution*. Vol. 56, n. 7, págs. 1258-1264, (2008). DOI: 10.1016/j.marpolbul.2008.04.036

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):

<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.04.036>

RESUMEN:

In this paper, we analyze two short cores collected in the Tinto estuary (SW Spain), and describe the palaeoenvironmental evolution of this area during the last two millennia, along with the influence of historical mining activities and recent industrial pollution on sediments and microfauna (foraminifera and ostracoda). Although there were no significant changes in the distribution of microorganisms, a first pollution period (0–150 AD) was recorded in high sediment pollution by Cu in the shallow palaeochannels of the middle estuary. During this period and the following 1700 years, tolerant pioneer species of both foraminifera and ostracoda were found predominantly in the inner, protected areas of the estuary, while the bottom sediments were subjected to high hydrodynamic gradients, and consequently showed lower density and diversity of organisms. In the last 150 years, acid mine drainage processes, introduction of a new mining period, and the polluted inputs derived from two industrial processes resulted in increased heavy metal contamination of the bottom sediments, and corresponding extirpation of ostracodes and restriction of foraminifers to the inner zones of the estuary.

CAPÍTULO 3.- LOS METALES EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

3.1. Situación biosedimentaria y caracterización de la contaminación por metales pesados en los sedimentos de la ría de Huelva

J. Borrego, J.A. Morales, B. Carro, N. López-González y J. Monterde

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

*Capítulo de libro.
Consejería del Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
Depósito legal: SE- 3278 - 07
2007*

CAPÍTULO 3.- LOS METALES EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

3.2 Hydrogeochemical variables regionalization - applying cluster analyses for a seasonal evolution model from an estuarine system affected by AMD

² J.A. Grande, ¹ B. Carro, ¹ J. Borrego, ² M.L. de la Torre, ³ T. Valente y ² M. Santiesteban

¹Departamento de Ingeniería Minera, Mecánica y Energética. Grupo de Geología Costera y Recursos Hídricos. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Huelva. Ctra. Palos Fra. s/n. 21819. Palos de la Frontera. Huelva. Spain.

² Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

³Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização, Recursos (CIG-R) - Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal

CAPÍTULO 3.- LOS METALES EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

3.3. Comportamiento del Fe y otros metales en el agua de un sistema fluviomarino afectado por procesos de mezcla ácida (Ría de Huelva, España)

B. Carro, J. Borrego y N. López-González

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

*Geogaceta, 43 (2007) 71- 74
ISSN:0213683X*

Comportamiento del Fe y otros metales en el agua de un sistema fluviomarino afectado por procesos de mezcla ácida (Ría de Huelva, España).

Fe and Metals behaviour in a fluvial-sea system affected by acid mixing processes (Ría of Huelva, Spain)

Uno de los procesos geoquímicos que controlan la concentración y estabilidad de los metales en un medio es el relacionado con el intercambio o transferencia entre fases acuosa y sólida, es decir, los procesos de adsorción/desorción, coprecipitación/disolución. En teoría, la adsorción es la acumulación de un ión en la interfase entre un sólido formado previamente y la fase acuosa, mientras que la coprecipitación, es la eliminación simultánea de un ión durante la formación de precipitados metálicos como los óxidos de Fe, Al y Mn. Esos procesos están muy influenciados por las condiciones fisicoquímicas del medio donde se encuentren.

El estuario de la ría de Huelva recibe los aportes fluviales afectados por AMD caracterizados por concentraciones altas de sulfatos, Fe y otros metales traza, entre los que destacan el Cu, Zn y Cd.

En este trabajo se analiza la concentración de determinados elementos químicos en la materia en suspensión con el fin de identificar los procesos de transferencia de estos entre las fases disueltas y particuladas en el agua de un estuario controlado por los procesos de mezcla salina y de neutralización de aguas ácidas.

ABSTRACT

Fe, Ni, Cu, Zn and Cd concentrations have been analyzed in 14 water samples in three cruises along of a estuary system affected by acid mixing processes. In the sectors of the estuary where the mixing processes takes place, Fe and heavy metals dissolved show to a behaviour non-conservative vs pH and the conductivity. Even so the water of the marine zone contains still metal concentrations greater than typically marine waters.

Key words: *Metals, Water, Acid mine drainage, Odiel and Tinto river estuary.*

1. Introducción

Los procesos de drenaje ácido de mina (AMD), representan uno de los problemas medioambientales más generalizados a escala mundial. En general este tipo de drenaje suele afectar a sistemas fluviales y sus efectos sobre las características biogeoquímicas de éstos ha sido foco de atención de numerosos estudios. Sin embargo, en pocos casos estos procesos afectan directamente a sistemas estuarinos y sus efectos sobre ellos son poco conocidos (Parkman, 1996; Braungardt *et al.*, 2003). En ambientes de este tipo las características físico-químicas del agua están fuertemente controlada por los procesos de mezcla salina, originados por dilución de agua dulce con pH débilmente ácidos (valores de pH entre 5,9 y 7) en agua marina con pH débilmente básicos (8,2) y por las complejas pautas de circulación provocadas por los flujos mareales. Cuando estos ambientes se ven afectados por drenajes ácidos, caracterizados por valores de pH inferiores a 3 y altas concentraciones de sulfatos y metales pesados disueltos, sus condiciones ecológicas se ven gravemente afectadas.

Uno de los efectos más perniciosos de los drenajes ácidos es el provocado por las altas concentraciones de metales disueltos que transportan, muchos de ellos con un alto potencial tóxico. En general, en una primera etapa los metales disueltos son transferidos a la materia en suspensión mediante procesos de absorción originados por variaciones de las constantes físico-químicas del agua y posteriormente, la materia en suspensión se deposita en condiciones de baja energía dando lugar a horizontes de sedimentos con altas concentraciones de metales pesados. Esto provoca que los ambientes afectados por drenajes ácidos muestren malas condiciones ecológicas con altas concentraciones de metales y otras sustancias tóxicas en las fases disueltas, materia en suspensión y sedimentos.

En este contexto un problema fundamental es conocer los mecanismos de transporte de metales disueltos y los procesos de transferencia de estos entre las fases disueltas y particuladas en los sistemas acuáticos en general y en los estuarios en particular.

2. Zona de estudio

La desembocadura de los estuarios de los ríos Tinto y Odiel es conocida como Ría de Huelva y está localizada en el sector central de la Costa de Huelva, en el noroeste del Golfo de Cádiz.

Dinámicamente, el estuario tiene una fuerte influencia mareal que controla los procesos de mezcla de agua en el interior del sistema.

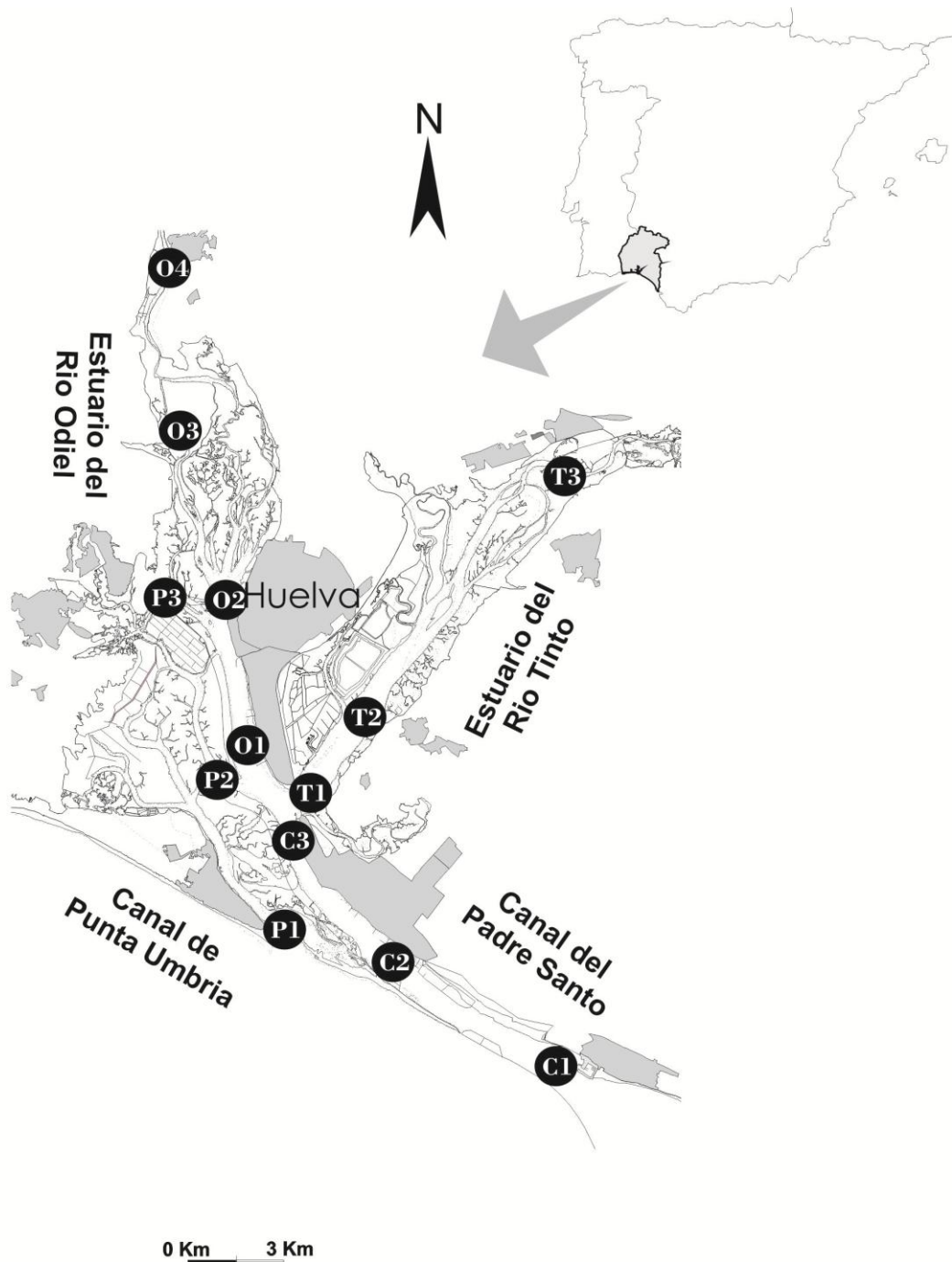


Fig. 1.- Localización de las tres zonas diferenciadas en la Ria de Huelva, junto con la localización de las estaciones de muestreo.

Fig. 1.- Local setting of the Ria of Huelva zones, with indication of samples station .

Las características hidroquímicas del agua y sus variaciones espaciales permiten dividir la ría de Huelva en tres sectores diferentes (Carro, 2002; López-González, 2002). Estos sectores son (Fig. 1):

Subsistema Punta Umbría y Canal del Padre Santo. (CPU y CPS) Es el sector del estuario con menor influencia fluvial. El pH del agua oscila entre 6,5 y 8,2 mientras que la clorinidad muestra valores superiores a $17 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Zona de mezcla del Río Odiel. (ZMO) En esta zona tiene lugar la mezcla entre los aportes acuosos del río Odiel y el agua marina aportada por la marea. En este sector los valores de pH varían entre 4,5 y 8, y la clorinidad entre $2,6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ y $21 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Zona de mezcla del Río Tinto. (ZMT) Es la zona de influencia directa de los aportes del río Tinto muestra un fuerte gradiente longitudinal oscilando los valores de pH del agua entre 2,5 y 7, y la clorinidad entre $1,7 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ y $19,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

3. Metodología

Se han estudiado muestras de agua recogidas en tres campañas diferentes: 11 de febrero (muestreo 1), 29 de abril (muestreo 2) y 10 de junio de 2003 (muestreo 3). Las muestras se han tomado en 13 puntos distribuidos a lo largo de todo el sistema estuarino (Fig. 1) y se midieron los valores de pH y conductividad *in situ*. Las muestras de agua se recogieron en botellas de polietileno de 500 ml y se filtraron inmediatamente después del muestreo a través de filtros milipore de teflón de $0,45 \mu\text{m}$, manteniéndose en frío. Las muestras se acidificaron con HNO_3 suprapur Merk hasta un pH inferior a 2.

El análisis de las muestras de agua filtrada se realizó en los laboratorios de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva. Para determinar la concentración de los elementos estudiados se utilizó Espectrometría de Masas (HP4500). La calibración externa se realizó con la solución multielemental SPEX 1 (REE) incluyéndose una solución control de $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ periódicamente durante el análisis. El límite de detección fue de $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ con una precisión mayor al 5% RSD para todas las medidas.

4. Resultados

Los valores medios de pH, conductividad y las concentraciones medias de materia en suspensión (MS) y de los elementos estudiados en las distintas campañas realizadas se muestran en la tabla I.

Campaña 1								
	pH	Cond.	Ms (mg/l)	Fe mg/l	Ni	Cu	Zn	Cd
C. P. Santo	7,6	62,4	8,8	0,9	4,5	538,2	310,8	1,6
C. P. Umbria	7,8	59,9	10,2	0,9	5,6	631,8	246,5	1,5
E. R. Odiel	5,5	24,7	12,4	2,0	40,2	1664,2	2732,6	15,4
E. R. Tinto	5,2	35,7	21,6	27,9	38,7	4132,3	8408,7	45,3
Media	6,5	45,7	13,2	7,9	22,3	1741,6	2924,6	15,9
Campaña 2								
C. P. Santo	8,0	98,3	8,8	0,9	4,7	1085,2	151,5	1,0
C. P. Umbria	8,1	104,6	12,7	0,9	4,0	1031,7	149,8	0,7
E. R. Odiel	6,0	41,5	10,0	0,9	29,1	1440,5	2464,5	9,9
E. R. Tinto	5,8	49,8	32,5	35,6	31,5	4706,5	3828,2	21,0
Media	7,0	73,5	16,0	9,6	17,3	2066,0	1648,5	8,2
Campaña 3								
C. P. Santo	8,0	140,5	6,8	0,9	7,3	796,2	70,3	1,8
C. P. Umbria	7,9	143,1	8,8	0,9	7,1	838,0	116,8	2,2
E. R. Odiel	6,7	103,2	7,5	0,9	41,0	1746,8	2001,8	15,7
E. R. Tinto	6,2	100,1	7,8	34,1	51,8	3691,8	3196,3	28,2
Media	7,2	121,7	7,7	9,2	26,8	1768,2	1346,3	12,0

Tabla I.- Valor medio de las concentraciones de Fe, Cu, Zn, As, Pb y Cd en el agua de las cuatro zonas de estudio.

Table I.- Mean of Fe, Cu, Zn, As, Pb and Cd concentrations in water from the four study zones.

pH, Conductividad y concentración de Materia en Suspensión

Los valores de pH varían entre 2,7 en el sector alto de la ZMT y 8,2 en las zonas del estuario con mayor influencia marina (CPS y CPU). En todo el sistema los valores más bajos se observan en la campaña de invierno debido a que el aporte de agua ácida de los ríos es mayor. Los valores de pH más constantes se dan en los CPS y CPU, donde oscilan entre 8,2 y 7,6. Por el contrario en la zona de mezcla de los dos ríos se observa un importante gradiente longitudinal con valores de pH muy bajos en la zona de mayor influencia fluvial (entre 2,7 y 3) y valores neutros o débilmente básicos en la confluencia de las zonas de mezcla (entre 7 y 8).

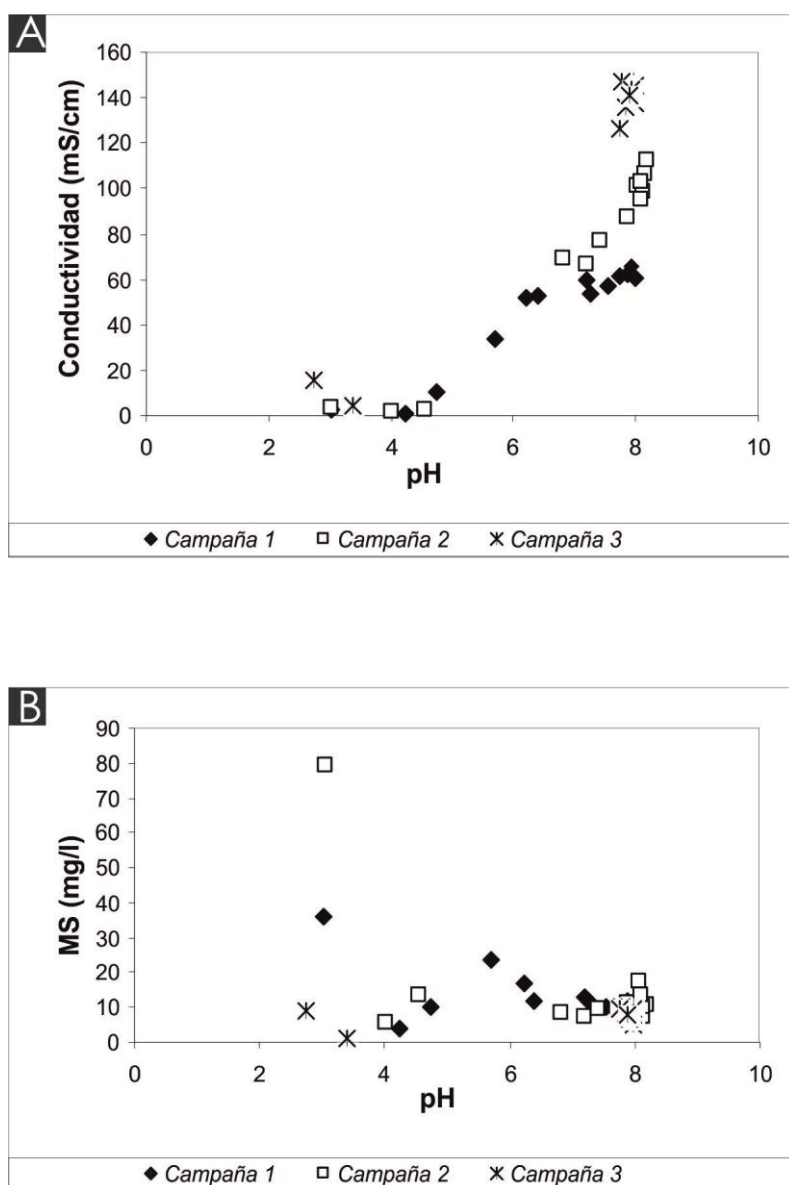


Fig. 2.- Representación de las relaciones pH vs conductividad (A) y contenido en materia en suspensión (B) de las muestras de agua del estuario.

Fig. 2.- Plots of the relationships of pH vs conductivity (A) and content in suspended matter (B) of estuary water samples.

La conductividad del agua de los ríos que alcanza el estuario es alta, oscilando entre 2 y 15 mS/cm. Esto es debido a alta concentración de sulfato disuelto que caracteriza el agua de ambos ríos y que es una de las consecuencias típicas de los procesos de AMD. Aguas abajo, en la zona de mezcla de los dos ríos, la conductividad desciende alcanzándose los valores mínimos cuando se alcanzan valores de pH entre 3,7 y 4,3 (Fig. 2A). Este descenso es debido a una

rápida precipitación del sulfato fluvial disuelto, originado niveles de acumulación de sulfatos en las zonas intermareales altas en los sectores superiores de las zonas de mezcla (Carro, 2002; López-González, 2002). Hacia la confluencia de las zonas de mezcla los valores de conductividad aumentan rápidamente (desde 0,8 hasta 150 mS/cm) por efecto de las sales disueltas en el agua marina. Los valores de conductividad más alta se observan durante la campaña de verano debido al menor aporte fluvial, por el contrario los valores más bajos ocurren durante la campaña de invierno.

Las concentraciones más altas de MS se observan en las muestras situadas en los sectores altos de las zonas de mezcla de ambos estuarios (Fig. 2B), caracterizadas por los valores de pH más bajos. Estas concentraciones sufren un acusado descenso en la zona con valores de pH entre 3 y 4. Este descenso se corresponde con la zona de mayor concentración de Fe en los sedimentos y puede deberse al depósito en condiciones de baja energía de los oxi-hidróxidos de Fe formados aguas arriba cuando las condiciones de neutralización ácida alcanzan valores de pH entorno a 3,5 (Braungardt *et al.*, 2003) (Fig. 2B). Otro máximo de concentración de MS tiene lugar en valores de pH cercanos a 5,5 y que se corresponde con la zona de mayor transferencia de algunos metales traza desde la fase disuelta a la fase particulada (Carro *et al.*, 2005) y que origina un aumento significativo de concentración de la partículas sólidas en el agua del sistema.

Hierro

El contenido en Fe disuelto oscila entre 0.9 y 35.6 mg/l, observándose las concentraciones más elevadas en las estaciones más altas de las zonas de mezcla ambos ríos, y las menores en los CPS y CPU, donde la concentración se mantiene constante a lo largo de las tres campañas (0.9 mg/l).

En la zona de pH comprendido entre 2.5 y 3 tiene lugar un descenso muy acusado del contenido en Fe disuelto (variando de concentraciones superiores a 80 mg/l a otras inferiores a 3.5 mg/l) (Fig. 3A). Este rápido descenso tiene lugar en la zona de baja conductividad (<5 mS/cm). Para valores de pH y conductividad superiores la cantidad de Fe permanece muy constante oscilado entre 3 y 0.9 mg/l. En otros estuarios no afectados por mezcla ácida, también se ha observado una pérdida significativa de la concentración de Fe disuelto en la

zona de baja salinidad; pero esta no es tan acusada como en nuestro caso. Trabajos anteriores han puesto de manifiesto que el hierro disuelto presenta una fuerte asociación con pequeñas partículas y coloides, y la coagulación sal-inducida es el principal mecanismo responsable de la pérdida del Fe disuelto en las zonas de mezcla de aguas (Sholkovitz, 1976; Sañudo-Wilhelmy *et al.*, 1996). Sin embargo, en la ría de Huelva este proceso tiene lugar en una zona de muy baja clorinidad (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1999) y puede estar inducido por la rápida precipitación de oxi-hidroxidos de Fe al elevarse el pH por encima de 3.

Níquel

Las concentraciones medias de Ni que se observan a lo largo de todo el sistema (Tabla I) son similares a las presentes en otros estuarios (entre 50 y 2 $\mu\text{g/l}$) (Wang *et al.*, 2003). Tan solo las muestras situadas en los sectores altos de las zonas de mezcla de los ríos Odiel y Tinto superan estas concentraciones, variando entre 90 y 126 $\mu\text{g/l}$. Este elemento no tiene relación directa con los lixiviados ácidos de mina que afectan a estos ríos y sus concentraciones son relativamente bajas comparadas con la de otros metales.

Este elemento muestra en sistemas estuarinos usualmente, un comportamiento conservativo (Salomons y Förstner, 1984). Sin embargo en la ría de Huelva el Ni muestra un comportamiento no conservativo, sufriendo una brusca disminución en la concentración en la zona de baja conductividad (<50 mS/cm) entre valores de pH comprendidos entre 2,7 y 5,7 (Fig. 3B); en esta zona la concentración de Ni disminuye desde 126,7 $\mu\text{g/l}$ hasta 17,4 $\mu\text{g/l}$. La elevada acidez del agua de los ríos Odiel y Tinto mantienen en disolución incluso a los metales no relacionados directamente con el drenaje ácido de mina y en la zona de baja conductividad donde se produce la neutralización del pH tiene lugar la adsorción de los metales disueltos sobre las partículas que conforman el material particulado, fundamentalmente oxi-hidroxidos de Fe (Achterberg *et al.*, 2003).

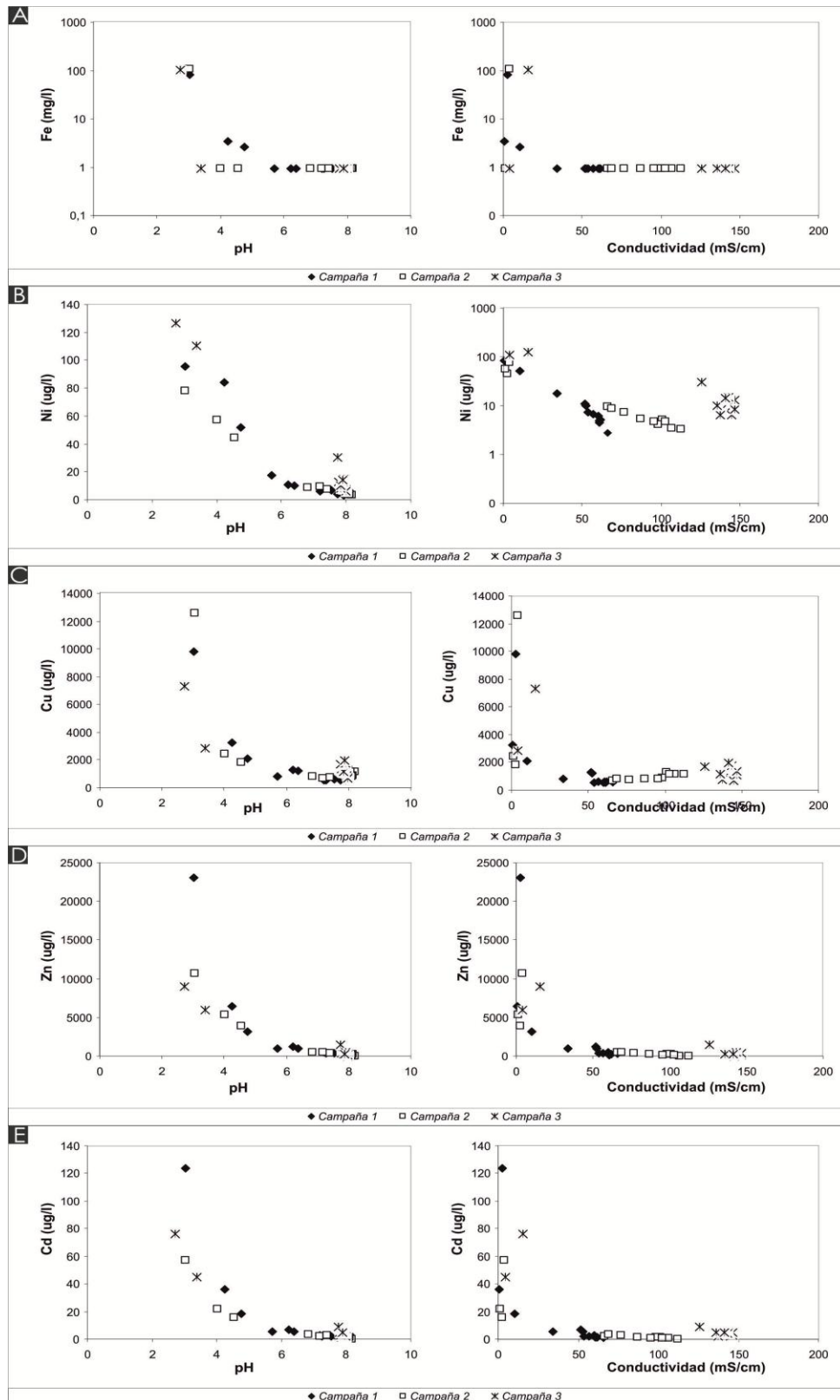


Fig. 3.- Representación de las relaciones pH y conductividad vs el contenido en Fe (A), Ni (B), Cu (C), Zn (D) y Cd (D) de las muestras de agua en las tres campañas de muestreo estudiadas.

Fig. 3.- Plots of the relationships of pH and conductivity vs Fe (A), Ni (B), Cu (C), Zn (D) and Cd (D) of the water samples in the three studied cruises of sampling.

En la zona de conductividad media-alta (entre 50 y 150 mS/cm) este elemento muestra un comportamiento claramente conservativo mostrando una disminución proporcional al aumento de la conductividad, producto del efecto de dilución que se origina en el proceso de mezcla con el agua procedente del agua de mar.

Cobre

Las concentraciones medias de Cu varían entre 538,2 y 4.706,5 $\mu\text{g/l}$, aunque en algunas muestras situadas en la zona de mezcla de los dos ríos se superan los 10.000 $\mu\text{g/l}$. Estas concentraciones superan en varios órdenes de magnitud las observadas en otros sistemas estuarinos donde oscila entre 170 y 5 $\mu\text{g/l}$. Las concentraciones más altas se observan en el muestreo 2 destacando la concentración media en la zona de mezcla del río Tinto (4706,5 $\mu\text{g/l}$). No obstante es importante resaltar que en todos los sectores se sobrepasan los 1000 $\mu\text{g/l}$, incluyendo las zonas no afectadas por el drenaje ácido fluvial. Este hecho indica un alto coeficiente de distribución para el cobre, incluso en agua marina con pH débilmente básico (pH de 8).

Este elemento muestra un comportamiento no conservativo, mostrando la máxima pérdida de concentración en el sector con valores de pH entre 2,5 y 6 (Fig. 3C) y de bajas conductividades, entre 0,8 mS/cm y 10 mS/cm. Con valores de pH superiores a 4 y conductividades mayores de 10 mS/cm, las concentraciones de este elemento se mantienen entre valores de 500 $\mu\text{g/l}$ y 1000 $\mu\text{g/l}$; independientemente de la campaña analizada.

Zinc

Las concentraciones medias de este elemento varían entre 70,3 $\mu\text{g/l}$ y 8408 $\mu\text{g/l}$, con un valor medio en las tres campañas de muestreo superior a los 1300 $\mu\text{g/l}$ (Tabla I). Esta concentración es de varios órdenes de magnitud superior a las observadas en otros estuarios no afectados por drenaje ácido (entre 170 $\mu\text{g/l}$ y 5 $\mu\text{g/l}$) (Chiffolleau *et al*; 1999). Las concentraciones más altas se dan en la campaña de invierno y en el estuario del Río Tinto y, las inferiores durante el verano, destacando las muestras del CPS donde no se superan los 100 $\mu\text{g/l}$. Al igual que ocurría con el Cu, el Zn muestra un comportamiento no conservativo, produciéndose las mayores pérdidas en concentración donde el agua adquiere valores de pH entre 2,5 y 6 (Fig. 3D) y valores de 0,8 mS/cm y 50 mS/cm en conductividad.

Cadmio

De la misma forma que se observa para el Cu y Zn, las concentraciones de Cd observadas durante las tres campañas son varios órdenes de magnitud superiores a las que están presentes en otros estuarios, 12 µg/l frente a concentraciones inferiores a 0,8 µg/l (Chiffolleau *et al.*, 1999). Las concentraciones más altas corresponden a la campaña de invierno donde se alcanza los 15,9 µg/l y en todos los casos a las muestras del estuario del Tinto, en el que se superan en todas las condiciones los 20 µg/l (Tabla I).

Característicamente este elemento suele exhibir un comportamiento no conservativo (Chiffolleau *et al.*, 1999), con un incremento de la concentración en la zona de salinidad media. En general esto se debe a un intenso proceso de desorción desde las fases particuladas que se produce cuando tiene lugar el choque salino en los estuarios. En nuestro caso el Cd también muestra un comportamiento no conservativo, sin embargo este muestra una rápida disminución de la concentración entre los valores de pH de 2,5 y 6 (Fig. 3E), es decir durante la primera etapa del proceso de neutralización ácida que tiene lugar en la zona de conductividad baja media (entre 0,8 mS/cm y 50 mS/cm), al igual que ocurre en el caso de Cu y Zn. Este intenso proceso de pérdida de metales traza en la fase disuelta origina una fuerte transferencia de estos elementos a las fases sólidas presentes en el agua y coincide con un máximo en la concentración de materia en suspensión en la zona de mezcla de ambos ríos, tal y como se aprecia en la figura 2B.

5. Conclusiones

La Ría de Huelva es un sistema de interacción fluvio-marina que recibe los aportes de los ríos Odiel y Tinto, en ambos casos están afectados por drenajes ácidos de minas. El agua fluvial que alcanza el sistema se caracteriza por mostrar concentraciones altas de sulfatos, Fe y otros metales traza, entre los que destacan el Cu, Zn y Cd. En el interior del sistema tiene lugar un doble proceso de mezcla, por una parte tiene lugar el comienzo de neutralización ácida donde se pasa de valores de pH inferiores a 3 hasta valores de 4, originado por la precipitación de sales sulfatadas en la parte alta de las zonas de mezcla fluvial y que dan lugar a la disminución de la concentración de sulfato y metales disueltos. Posteriormente el aumento progresivo de los volúmenes de agua mareal da lugar a un proceso de mezcla sal-inducida que da lugar a un aumento rápido de la conductividad y de los valores de pH, hasta alcanzar valores típicamente marinos. En este contexto el Fe y los metales traza presentes en la fase disuelta muestran un

comportamiento no conservativo observándose un rápida pérdida de concentración de estos elementos cuando el valor del pH alcanza valores entre 5 y 7,5. Esta pérdida se debe, por una parte al efecto de dilución que origina la mezcla del agua fluvial con el agua de origen marino; y por otra a los procesos de transferencia de metales entre la fase disuelta y la fase particulada. Este último fenómeno da lugar a un incremento de la concentración de Fe y metales en la materia en suspensión y al aumento de las partículas sólidas presentes en el agua. En cualquier caso, las altas concentraciones de Fe y metales aportadas por el agua fluvial ácida origina altas concentraciones de estos mismos elementos en la materia en suspensión primero, y en los sedimentos del sistema posteriormente. Además, el agua en la zona de mayor influencia marina sigue mostrando concentraciones de metales superiores a las típicamente marinas, por ello esta zona es una de las principales fuentes de estos elementos al Golfo de Cádiz.

6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional DGICYT, los proyectos REN2002-03979 y CTM2006-08298 y, la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276).

7 Referencias

- Achterberg E. P., Herzl V. M. C., Braungardt C. B. y Millward G. E. (2003) *Environmental Pollution*. 121, 283-292.
- Carro, B. (2002). *Sedimentación reciente en el estuario del río Tinto*. DEA, Univ. de Huelva, 137 p.
- Braungardt, C. B., Achterberg, E., Elbaz-Poulichet F. y Morley, N. H. (2003). *Applied Geochemistry*. 18, 1757-1771.
- Carro, B., Borrego, J., López-González, N., y Lozano-Soria, O. (2005). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 39, 111-114.
- Chiffoleau, J.F., Auger, D. y Chartier, E. (1999). *Continental Shelf Research*, 19, 2063-2082.
- Elbaz-Poulichet, F. y Dupuy, C. (1999). *Applied Geochemistry*, 14, 1063-1072.
- López-González, (2002). *Descripción e interpretación de las facies deposicionales en el sector interno del Estuario del río Odiel*. DEA, Univ. de Huelva, 125 p.
- Salomons, W. y Förstner, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle. Sediments and the transport of Metals. Metals in Estuaries and Coastal Environments*. Springer-Verlag, 347 p.
- Sañudo-Wilhelmy, S., Rivera-Duarte, I. y Flegal, R. (1996). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 4933-4944.
- Sholkovitz, E. (1976). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, pp. 831-840.
- Parkman, R. H., Curtis, C. D. y Vaughan, D. J. (1996). *Applied Geochemistry*, 11, 203-210.
- Wang, Z-L. y Liu, C-Q. (2003). *Chemical Geology*, 202, 383- 396.

CAPÍTULO 3.- LOS METALES EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

3.4. Fraccionamiento de Fe y metales pesados en la Materia en suspensión de la Ría de Huelva (SO de España)

B. Carro, J. Borrego y N. López-González

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

*Geogaceta, 38 (2005) 155 - 158
ISSN:0213683X*

Fraccionamiento de Fe y metales pesados en la Materia en Suspensión de la Ría de Huelva (SO de España)

Partitioning of Fe and heavy metals in suspended matter from the Ría of Huelva (SW Spain)

El grado de movilidad de los metales en el medio determina su biodisponibilidad, y por tanto, su riesgo de toxicidad. A través de los métodos de especiación de metales se puede evaluar la materia particulada, es decir, su capacidad para ser transferidos a la fase disuelta cuando se producen cambios en las condiciones ambientales, ya que está muy influenciada por factores como pH, temperatura, potencial redox, materia orgánica, procesos de intercambio iónico y actividad microbológica (Filgueiras et al., 2004). Las fases en las que se pueden encontrar un metal son: iones fácilmente intercambiables, asociados a carbonatos, óxidos (principalmente de Fe y Mn), sulfuros, compuestos organometálicos (asociados a materia orgánica) o incluidos en la estructura cristalina de minerales (fracciones residuales).

Determinar la concentración de Fe y otros metales (Ni, Cu, Zn, Pb, As, Cd y U) presentes en la MS de la Ría de Huelva y el reparto de esas concentraciones entre las fracciones nos permite evaluar la biodisponibilidad de estos elementos en un sistema estuarino que recibe los aportes fluviales con un marcado carácter ácido y grandes cantidades de metales procedentes del AMD, unido a la contaminación del sistema derivado de la actividad industrial.

ABSTRACT

It has studied the fractionation of Fe and several metals in 24 suspended matter samples collected during two cruises in the Ria de Huelva surface water. In all cases are observed high concentrations of Fe (7,4%) and metals. Among metals the most elevated average concentrations correspond to Cu (2834 ppm) followed by Zn (1921 ppm), Pb (344 ppm), As (139 ppm), Cd (22 ppm) and Ni (19 ppm). These high concentrations match with the high amounts of these same elements in surface sediments of this estuarine system and are originated by the acid contributions of the Tinto and Odiel rivers. They are observed throughout the system, from the mixing zones of both rivers to the interchange channels with the near coast. The fractionation analysis indicates that an important part of the total

concentration of the studied elements is associated to phases with high chemical mobility, thus, more of 50% of the As, Cd and Pb concentrations present in the suspended matter correspond to labiles or very labiles fractions.

Key words: *Partitioning, Heavy metals, Suspended matter, Ría de Huelva.*

1. Introducción

La incorporación de metales pesados en sistemas acuáticos tiene lugar mediante los aportes naturales de ríos y/o la actividad antrópica del entorno. La presencia de estos elementos constituye, en la actualidad, uno de los problemas medioambientales más importantes que afectan a este tipo de ambientes, ya que algunos de ellos muestran un alto grado de toxicidad, son rápidamente asimilados por los seres vivos y no son eliminados fácilmente de los sistemas acuáticos por procesos naturales. De estos sistemas, los estuarios precisan una consideración especial ya que representan la unión entre los sistemas terrestres y marinos, y en ellos se desarrollan importantes comunidades faunísticas, que posteriormente pasan a formar parte de los ecosistemas marinos.

Los metales pesados de origen antrópico tienden a formar asociaciones en forma particulada con sustancias minerales (principalmente óxidos e hidróxidos de Fe-Mn) o sustancias orgánicas. Al introducirse en los estuarios, pasan a formar parte de la materia en suspensión (MS) y por último son incorporados a los sedimentos (Stecko y Bendell-Young, 2000). Esta transferencia en la columna de agua está condicionada por las variaciones hidroquímicas de los distintos tipos de aportes que recibe el sistema y por los cambios ambientales de tipo estacional propios de los estuarios.

La concentración total de metales pesados proporciona una buena estimación del nivel de contaminación que sufren estos ambientes. Sin embargo, para conocer correctamente la calidad ambiental del medio es necesario conocer la concentración de estos metales que están presentes en las fracciones fácilmente asimilables por los organismos. Estas fracciones, son las denominadas biodisponibles (Peijnenburg y Pager, 2003; Ridgway y Shimmiel, 2002) y dependen de la naturaleza de los componentes geoquímicos con los que están asociados (Stecko y Bendell-Young, 2000). Los compuestos geoquímicos más importantes que controlan la biodisponibilidad de los metales

presentes en la MS y el sedimento son: 1) materia orgánica, 2) óxidos de Fe y 3) óxidos de Mn (Campbell y Tessier, 1989; Stecko y Bendell-Young, 2000; Bendell-Young *et al.*, 2002).

El objetivo de este trabajo es conocer la concentración de Fe y otros metales (Ni, Cu, Zn, Pb, As, Cd y U) presentes en la MS de la Ría de Huelva y determinar el reparto de esas concentraciones entre las fracciones fácilmente reducible (**fr**), reducible (**r**), orgánica (**o**) y residual (**R**).

2. Zona de estudio

La Ría de Huelva está constituida por la desembocadura de los estuarios de los ríos Tinto y Odiel, situada en el sector central de la Costa de Huelva. Ambos ríos trascurren en su cabecera por la Faja Pirítica Ibérica, uno de los yacimientos de sulfuros polimetálicos más significativos del mundo, lo cual concede a los aportes un marcado carácter ácido y grandes cantidades de metales. En el sector externo de la Ría de Huelva se localiza un importante complejo portuario e industrial para el procesamiento de minerales procedentes de la Faja Pirítica.

Bajo este contexto, el sistema se ha dividido en cuatro sectores en función de las características hidroquímicas del agua y la fisiografía (Carro, 2002; López-González, 2002). Estos sectores son:

Canal del Padre Santo (C.P.S): por el que penetra la mayor parte del agua mareal y se produce en menor medida las descargas fluviales de los ríos durante las crecidas. El pH varía entre 6,5 y 8,2 y la conductividad mantiene valores superiores a $55 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Canal de Punta Umbría (C.P.U): Subsistema sin influencia fluvial y con un pH y conductividad similar al CPS.

Estuario del Río Odiel (E.R.O): sector de mezcla entre el agua marina aportada por la marea y los aportes fluviales del río Odiel. Los valores de pH varían entre 3,4 y 8, y la conductividad entre $0,3$ y $145 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Estuario del Río Tinto (E.R.T): Esta zona de influencia directa de los aportes fluviales presenta un marcado gradiente longitudinal de pH (2,5-7) y conductividad (0,5-150 mS·cm⁻¹).

3. Metodología

La materia en suspensión (MS) se obtuvo a partir del filtrado de 12 litros de agua superficial recogida en cada uno de los puntos de muestreo (Fig. 1).. El filtrado se realiza a través de una membrana de celulosa de 0,45 μm de diámetro de poro. En total se han analizado 24 muestras correspondientes a dos campañas de muestreo realizadas durante los meses de Febrero y Abril del 2003.

La materia en suspensión retenida en los filtros fue sometida al proceso de extracción secuencial definido por Bendell-Young *et al.* (1992) y Stecko y Bendell-Young (2000). Este proceso consta de cuatro etapas que permiten determinar la concentración de los metales asociados a las siguientes fracciones:

- 1) Fracción fácilmente reducible (**fr**): metales asociados con óxidos e hidroxidos amorfos de Fe y Mn..
- 2) Fracción reducible (**r**): metales asociados con óxidos de Fe y Mn cristalinos.
- 3) Fracción orgánica (**o**): metales asociados a compuestos orgánicos. Representa la fracción liberada en el cambio a condiciones oxidantes.
- 4) Fracción Residual (**R**): metales asociados a las fases minerales estables.

La concentración de Fe y el resto de metales de cada fracción se ha determinado mediante espectrometría de masas (ICP-MS) en los laboratorios de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva.

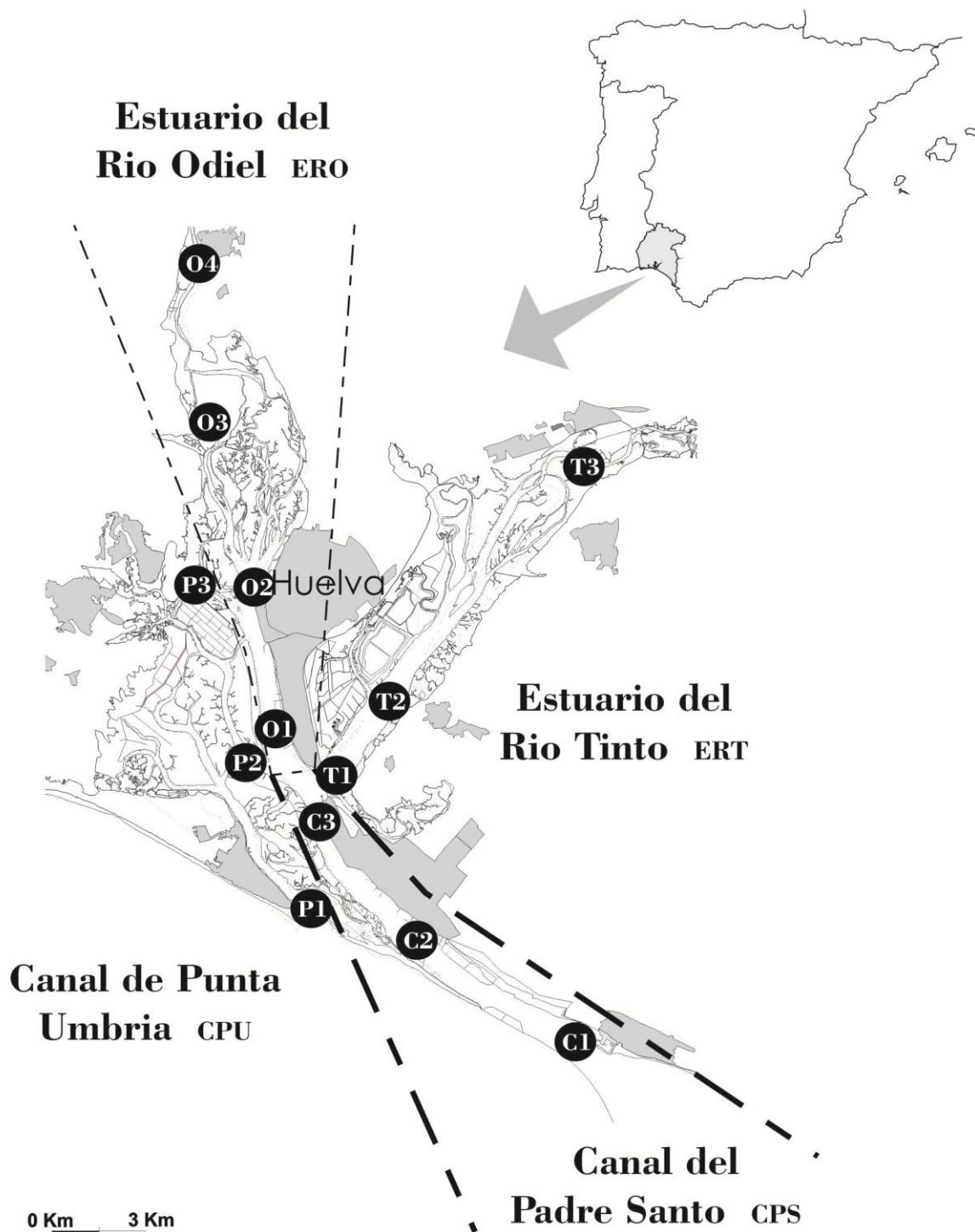


Fig. 1.- Localización de los cuatro sectores diferenciados en la Ría de Huelva, junto con la situación de las muestras de materia en suspensión..

Fig. 1.- Local setting of the four sectors in the Ría de Huelva, with indication of suspended matter sample sites.

Concentración y fraccionamiento de Fe y metales

Los valores medios de las concentraciones de los elementos analizados en cada fracción en los dos muestreos realizados, se muestran en la Tabla I.

		Fe (%)	Ni (ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	As(ppm)	Cd(ppm)	Pb(ppm)
C.P. Santo	fr	0,369	6,888	2271,272	2209,027	20,777	12,145	247,032
	r	1,154	7,527	109,845	141,228	38,936	3,373	60,881
	o	0,031	0,412	2,123	10,843	3,645	9,819	11,204
	R	0,827	10,518	183,338	67,411	19,756	7,289	131,807
	T	2,382	25,345	2566,578	2428,509	83,115	32,626	450,924
C.P. Umbria	fr	0,279	5,873	2253,745	2105,388	24,252	13,746	213,736
	r	0,940	4,513	67,332	132,696	33,020	4,119	64,215
	o	0,034	0,187	1,211	10,793	1,707	10,084	35,492
	R	0,766	10,811	68,217	64,224	15,701	9,098	148,165
	T	2,019	21,383	2390,505	2313,100	74,682	37,048	461,608
E.R. Odiel	fr	0,334	2,601	2332,093	1271,074	5,297	4,907	69,789
	r	8,635	6,348	635,600	208,631	92,059	2,445	79,340
	o	0,077	0,281	10,166	7,791	27,672	3,276	15,656
	R	1,011	9,167	113,064	59,459	57,186	3,341	68,232
	T	10,058	18,397	3090,923	1546,954	182,214	13,969	233,016
E.R. Tinto	fr	0,781	2,279	2651,282	1244,480	10,860	2,764	100,796
	r	10,650	2,929	488,443	120,117	50,708	0,942	53,361
	o	0,036	0,207	14,319	4,074	5,434	0,371	7,323
	R	3,848	7,220	137,765	30,038	150,383	0,902	70,942
	T	15,314	12,636	3291,809	1398,708	217,385	4,979	232,423

Tabla I.- Valor medio de las concentraciones de fraccionación de Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb en la materia en suspensión de los cuatro sectores de estudio y valor medio de las concentraciones totales.

Table I.- Mean Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb partitioning concentrations in suspended matter from the four study sectors and mean total concentrations.

Hierro

Las mayores concentraciones totales de Fe se observan en las muestras con mayor influencia fluvial, ERT y ERO (15,3 y 10 % respectivamente). En las muestras de CPS y CPU la concentración media de Fe permanece entre valores de 2 – 3% y 1 – 2% en peso, respectivamente. En los subsistemas estuarinos de los ríos Tinto y Odiel, se aprecia un gradiente en la concentración, con un aumento hacia las muestras fluviales (variando desde 1,9% a 28% para el río Odiel, y de 2,69 a 33,5% en peso en la muestra fluvial del ERT).. Las mayores concentraciones de Fe están asociadas a la fracción reducible (Fig. 2), manteniéndose entre las muestras con influencia mareal en un valor comprendido entre el 40-50% con respecto al contenido total, y de 60-80% en muestras con mayor influencia fluvial. Los menores contenidos en Fe se observan en la fracción orgánica (< 0,5%).

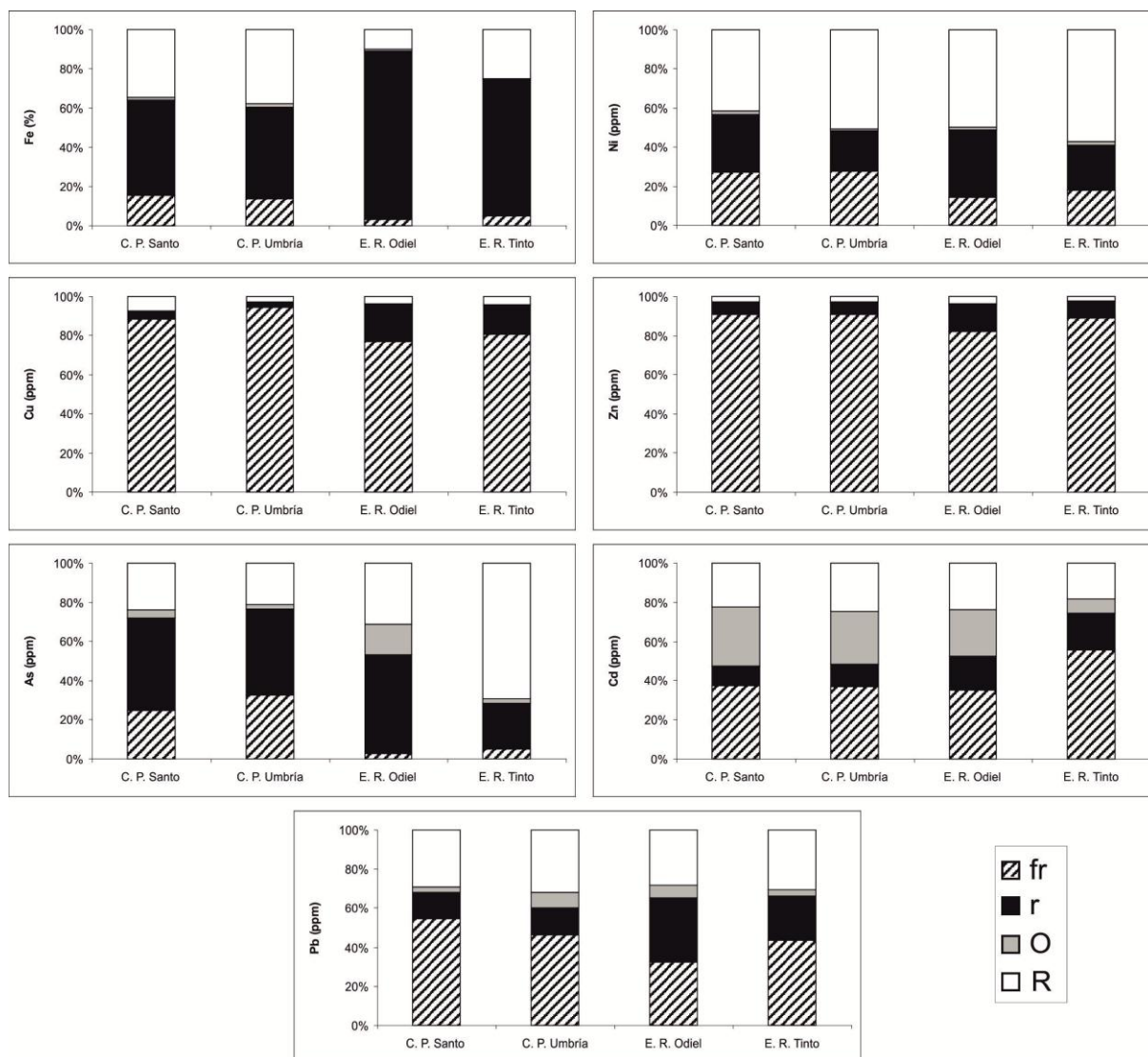


Fig. 2.- Gráficos de porcentajes acumulativos de Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd y Pb entre las fracciones fácilmente reducible (fr), reducible (r), orgánica (o) y residual (R) en las cuatro zonas de estudio.

Fig. 2.- Graphs of cumulative percentage of Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb partitioned among the easily reducible (fr), reducible (r), organic (o) and residual phases (R) in the four study zones.

Níquel

Las concentraciones medias totales de Ni varían entre 25,3 ppm en las muestras de CPS y 12,6 en las de ERT. Los contenidos más altos se observan en las zonas con mayor influencia mareal y disminuyen progresivamente hacia las zonas internas de los sistemas estuarinos.

En las muestras fluviales del ERT esta disminución en la concentración de total de Ni es más acusada, alcanzando en la zona más interna 5,8 ppm. La distribución de contenidos de Ni entre fracciones es muy similar

para las muestras de los cuatro subsistemas (Fig. 2), las concentraciones más altas se observan en la fracción residual (entre el 40 y 50 %), seguida por la reducible y fácilmente reducible (entre el 20 y el 30 %) y por último la fracción orgánica donde se concentra menos del 2 % de la concentración total.

Cobre

Este metal muestra concentraciones medias muy altas en todo el sistema siempre mayores a las 2300 ppm y superiores a las que se observa en los sedimentos (1415,2 ppm, en López-González *et al.*, 2004). Destacan las muestras de las zonas de mezcla de los estuarios de los dos ríos donde se superan las 3000 ppm (Tabla I). En todos los casos las mayores cantidades de Cu se encuentran en la fracción fácilmente reducible (entre el 90 y el 75 % en peso), seguida por la fracción reducible (entre el 5 y el 20 %), mientras que la fracción orgánica nunca supera el 1 %. En las zonas de mezcla (ERO y ERT) aumentan las cantidades de Cu asociadas a la fracción reducible y residual (Fig. 2), sobre todo en las zonas de mayor influencia fluvial, donde pueden representar más del 40 % de la concentración total (muestras O-4 y T-3).

Zinc

De la misma forma que el Cu, el Zn muestra concentraciones totales muy altas, superiores a las 1300 ppm y similares a las presentes en los sedimentos (1582,7 ppm, en López-González *et al.*, 2004). Sin embargo, al contrario que el Cu las concentraciones más altas están presentes en las zonas de mayor influencia marina (Tabla I): Canales de Padre Santo y Punta Umbría (2428,5 y 2313,1 ppm, respectivamente) y las menores en la zona de mezcla del estuario del río Tinto (1398,7 ppm). De las fracciones, en la fácilmente reducible se acumula entre el 82 % y el 90 % de la concentración total de este elemento, mientras que en la orgánica y la residual se encuentra menos del 7 % de la concentración total. Esto le confiere al Zn junto con el Cu una alta movilidad geoquímica. La distribución entre fracciones es muy similar entre las diferentes zonas estudiadas (Fig. 2).

Arsénico

La concentración media de este elemento supera en todas las estaciones de muestreo los 20 ppm, alcanzándose valores extremos de 600 ppm (estación T-3, primera campaña de muestreo). Las concentraciones más altas se observan en las zonas de mezcla de los estuarios de los ríos Odiel y Tinto, 182,2 y 217,3 ppm, respectivamente. Esta distribución de las concentraciones de As en la MS

es similar a la que se observa en los sedimentos superficiales (López-González *et al.*, 2004). La distribución entre fracciones muestra diferencias significativas entre las tres zonas estudiadas. En los Canales de Padre Santo y Punta Umbría las mayores cantidades de As están asociadas a las fracciones reducible (entre el 55 % y el 40 % de la concentración total) y fácilmente reducible (entre el 30 % y 20 %). En la zona de mezcla del Odiel el 50 % se asocia a la fracción reducible, el 30 % a la residual y algo menos del 20 % a la orgánica. En el estuario del Tinto la fracción más importante es la residual, donde se concentra 70 % del As total, seguida por la fracción reducible con el 20 % (Fig. 2). Hay que destacar que en todos los casos la concentración de As asociada a las fracciones biodisponibles (fr, r y o) es muy alta alcanzado en muchas de las estaciones cantidades superiores a las 50 ppm.

Cadmio

La concentración media total de Cd oscila entre 5 y 37 ppm (Tabla I) y muestra, al igual que el Ni y Zn, los valores más altos en los Canales de Padre Santo y Punta Umbría, con concentraciones dos veces superiores a las presentes en las zonas de mezcla de ambos ríos (ERT y ERO). Estas concentraciones son mayores en varios ordenes a las que están presentes en los sedimentos superficiales, donde la concentración media es de 1,9 ppm (López-González *et al.*, 2004). Al contrario que en el caso de los restantes elementos estudiados, una importante cantidad del Cd presente en la MS está asociado a la fracción orgánica, entre el 35 % y el 10 %. No obstante es en la fracción fácilmente reducible donde se observan las mayores concentraciones de este metal, entre el 35 % y el 55 % de la cantidad total de Cd. Hay que destacar que en todos los sectores las concentraciones de Cd presentes en las fracciones biodisponibles es superior al 75 % de la concentración total, superándose en algunas de las estaciones las 50 ppm.

Plomo

Al igual que el Cd, el Pb muestra las concentraciones totales más altas en las zonas externas del sistema (CPS y CPU), 450 ppm y 461 ppm (Tabla I). Estas concentraciones son inferiores a la concentración media de este elemento en los sedimentos superficiales (649, 5 ppm, en López-González *et al.*, 2004). Las mayores cantidades de Pb se observa en la fracción fácilmente reducible (entre el 55% y el 30% de la concentración total), seguida por la fracción residual que mantiene proporciones muy estables en los cuatro sectores (entre el 30% y el 32%). También es significativa la cantidad de Pb asociada a la fracción reducible, donde se concentra entre el 15% y el 30% de este metal. Estas proporciones se mantienen muy uniformes en todos los sectores, salvo en la zona de

mezcla del estuario del Odiel donde la concentración de Pb asociada a la fracción reducible es significativamente mayor (Fig.... 2). En todos los casos la concentración de Pb asociada a las fracciones biodisponibles es superior al 60% de la cantidad total de este metal en la MS, destacando las zonas de intercambio entre el estuario y la costa adyacente (Canales de Padre Santo y Punta Umbría) donde las cantidades de Pb biodisponible superan las 300 ppm.

4. Conclusiones

La materia en suspensión (MS) de la Ría de Huelva muestra altas concentraciones de Fe (7,4%) y metales pesados. Entre los metales las concentraciones medias más altas corresponden al Cu (2834 ppm) seguidas por las de Zn (1921 ppm), Pb (344 ppm), As (139 ppm), Cd (22 ppm) y Ni (19 ppm). Estas elevadas concentraciones se corresponden con las altas cantidades de estos mismos elementos en los sedimentos superficiales de este sistema estuarino y están originadas por los aportes ácidos de los ríos Tinto y Odiel. Aunque no se pueden descartar procesos de desorción de estos elementos desde el sedimento hacia la materia en suspensión. Estas concentraciones tan elevadas se observan a lo largo de todo el sistema, desde las zonas de mezcla de ambos ríos, hasta los canales de intercambio con la costa cercana. Incluso, en el caso del Ni, Zn, Cd y Pb, las concentraciones son mucho más altas en estas zonas de intercambio.

El análisis del fraccionamiento de estos metales, indica que una parte importante de la concentración total de los elementos estudiados se asocia a fases con una alta movilidad química. Destacando el caso de los metales con mayor potencial de toxicidad, así más del 50% de las concentraciones de As, Cd y Pb presente en la MS corresponden a fracciones lábiles o muy lábiles y con un alto índice de biodisponibilidad.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional DGICYT, el proyecto REN2002-03979 y la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276).

6. Referencias

- Bendell-Young, L. I., Dutton, M. y Pick, F. R. (1992).. *Biogeochemistry* 17, 15-29.
Bendell-Young, L. I., Thomas, C. A. y Stecko, J. R. P. (2002). *Applied Geochemistry* 17, 1563-1582.

Campbell, P. G. C. y Tessier, A. (1989). En: *Aquatic Ecotoxicology: Fundamental Concepts and Methodologies*, (A. Boudou y F. Ribeyre, Eds.), CRC Press, 125-148.

Carro, B. (2002). *Sedimentación reciente en el estuario del Río Tinto*. Trabajo de Investigación (inédito), Univ. de Huelva, 137 p.

López-González, (2002). Descripción e interpretación de las facies deposicionales del sector interno en el Estuario del río Odiel.. Trabajo de Investigación (inédito), Univ. de Huelva, 124 p.

López-González, N., Borrego, J., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2005). *Geogaceta*, 37, 219-226.

Peijnenburg, W. J. G. M. y Payer, T. (2003). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56, 63-77.

Ridgway, J. y Shimmiel, G. (2002). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, 903-928.

Stecko, J. R. P. y Bendell-Young, L. I. (2000). *Applied Geochemistry*, 15, 753-775.

CAPÍTULO 3.- LOS METALES EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

3.5. Control factors on the composition of superficial sediments in estuaries of the coast of Huelva (SW Spain): a statistical approach

¹ J. Borrego, ¹ B. Carro, ²J.A. Grande, ²M.L. de la Torre, ³T. Valente y ² M. Santiesteban

¹Departamento de Ingeniería Minera, Mecánica y Energética. Grupo de Geología Costera y Recursos Hídricos. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Huelva. Ctra. Palos Fra. s/n. 21819. Palos de la Frontera. Huelva. Spain.

² Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

³Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização, Recursos (CIG-R) - Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal

Control factors on the composition of superficial sediments in estuaries of the coast of Huelva (SW Spain): a statistical approach

Factores de control sobre la composición de sedimentos superficiales de los estuarios de la costa de Huelva (SO de España): un acercamiento estadístico

El litoral de Huelva se extiende desde la desembocaduras de los ríos Guadiana, en la frontera con Portugal, hasta el Guadalquivir. En esta franja costera se produce la desembocadura de otros dos importantes sistemas fluviales: el del Rio Piedras y el de los Ríos Tinto y Odiel. Entre estos sistemas existe una gran variabilidad con respecto a las condiciones ambientales, debido principalmente a la geología por la que se desarrollan las cuencas de drenaje de los ríos que desembocan en ellos y a la industrialización de la zona. Entre ellos el estuario de los ríos Tinto y Odiel presenta altas concentraciones metálicas relacionados con el drenaje ácido, lo que indica problemas severos sobre la calidad ambiental.

El objetivo de este estudio es realizar una comparación a partir de métodos estadísticos, de la calidad ambiental de los sedimentos de los estuarios que forman la costa de Huelva. A partir de este tipo de métodos puede estimarse la calidad ambiental del sistema de la ría de Huelva así como la procedencia de estos elementos contenidos en los sedimentos.

ABSTRACT

The geochemical composition of surface sediments has been analyzed for the following three river estuaries located in the Huelva coast (SW Spain): Guadiana, Piedras and Tinto Odiel (Ría de Huelva), which represent an area strongly affected by mining activity, mainly for Cu exploitation in the Iberian Pyrite Belt. The main goal of the present study was to evaluate the water and sediment quality of the three estuary systems, which have been subject to different types of anthropogenic activity. Enrichment factors (EF) for several elements were determined for each system, using as reference the composition of the sediments from the Huelva Ría, prior to the intensive mining and industrial activity. Statistical treatment based on factorial analysis allowed establishing the origin of the elements and the

main control factors of their geochemical behaviour in the estuarine systems. The estuary of Tinto-Odiel rivers (Ría de Huelva) presents high metal concentrations and strong EF for metals related to acid mine drainage, namely Cu (EF of 75,6), Zn (EF of 36,9), and Pb (EF of 58), indicating severe environmental quality problems. On the contrary, the sediments of the Guadiana and Piedras rivers show no significant EF. Here, the obtained results indicate the absence of antropic metallic contributions, which permits the maintenance of the environmental quality of both systems. Thus, the present study revealed the environmental quality problems of the sediments from Tinto-Odiel estuary, while in Guadiana and Piedras there are no significant metallic contributions, ensuring the maintenance of the their environmental quality.

Keywords: *Metal pollution, Sediments, Iberian Peninsula, Estuary, Tinto-Odiel, Piedras, Guadiana.*

RESUMEN

Se ha analizado la composición geoquímica de los sedimentos superficiales en tres estuarios localizados en la costa de Huelva (SO de España), un área fuertemente afectada por la actividad industrial y por la extracción minera de cobre en la Faja Pirítica. Estos estuarios corresponden a los ríos Guadiana, Piedras y Tinto y Odiel (Ría de Huelva). La finalidad de este estudio es comprobar la calidad de las aguas y de los sedimentos en tres sistemas estuarinos que han estado sometidos a diferente actividad antrópica, destacando factores de enriquecimiento (EF) para varios elementos en los tres sistemas, usando como referencia la composición de los sedimentos de la Ría de Huelva, antes de la intensa actividad minera e industrial. Se llevó a cabo un tratamiento estadístico basado en análisis factorial con el fin de establecer el origen de los elementos y los factores de control principales de su comportamiento geoquímico en los sistemas estuarinos. El estuario del Tinto-Odiel (Ría de Huelva) presenta altas concentraciones metálicas y factores de enriquecimiento (EF) fuertes para metales relacionados con el drenaje ácido, a saber Cu (EF de 75,6), Zn (EF de 36,9) y Pb (EF de 58), lo que indica problemas severos sobre la calidad ambiental. Al contrario, los sedimentos del Guadiana y río Piedras no muestran ningún EF significativo. Respecto a estos dos sistemas, los resultados obtenidos indican la ausencia de contribuciones metálicas

antrópicas, lo que permite al mantenimiento de la calidad ambiental de ambos sistemas. Este estudio permite asegurar que los sedimentos del estuario Tinto-Odiel presentan una mala calidad ambiental, mientras que el caso de los estuarios del Guadiana y Piedras no se observan contribuciones antrópicas significativas de metales y se pueden considerar que mantienen una buena calidad ambiental.

Palabras clave: *Contaminación por metales, sedimentos, Península Ibérica, estuario, Tinto Odiel, Piedras, Guadiana*

1. Introduction

Estuaries are by definition aquatic systems submitted to fluvio-marine interactions. As a consequence, hydrochemistry as well as the properties of suspended matter and of sediments are equally controlled by the nature of fluvial inputs, by marine contributions and by the mixture processes in the estuarine system. In addition, these systems suffer strong antropic pressures caused by the multiple anthropogenic activities that typically take place in estuarine areas. Such activities impose modifications on the biogeochemical conditions inside the estuary as well as on the nature of the fluvial inputs. Industrial activities and agriculture often contribute to the introduction of chemical substances, resulting in anomalous concentrations in water and sediments. As a consequence, degradation of the ecosystem may occur, leading to severe conditions of pollution.

The estuarine system known as “Ría de Huelva” is located in the Huelva province (SW Spain) and is composed by the estuaries of the Tinto and Odiel Rivers. It contains one of the most important marsh ecosystems in Europe. In fact, the salt marshes associated with the right margin of the Odiel River were declared Biosphere Reserve by UNESCO in 1983, famous for its high ornithological diversity and for the presence of halophytic vegetation (Pérez-López *et al.*, 2010). However, the combination of acid water from mines, industrial effluents, and fluvial and sea waters plays a determining role in the evolutionary process of the chemical characteristics of the Tinto and Odiel estuary. Consequently, this is a unique and paradigmatic site in the world by the interest that its study raise (Achterberg *et al.*, 2003; Ackerman, 1980; Braungardt *et al.*, 2003; Carro *et al.*, 2011; Elbaz-Poulichet *et al.*, 1999-2000; Grande *et al.*, 2000-2003a; Nieto *et al.*, 2007; López-González *et al.*, 2006; Periañez *et al.*, 2012; Sánchez-Rodas *et al.*, 2005; Sánchez España *et al.*, 2005; Vicente-Martorell *et al.*, 2009).

The fluvial basin of these rivers lies, to a great extent, over Paleozoic materials and, more specifically, on formations of the so-called volcano-sedimentary complex, where there is one of the most important mineralized sulfide areas in the Europe. The ore deposits have been mined since at least 4500 B.P. (Leblanc *et al.*, 2000). The weathering of sulfide masses, together with the mining activity, has been the cause of a secular pollution in the Tinto and Odiel Rivers. Such pollution is expressed by the acidification of their waters, which are characterized by high concentrations of heavy metals and extremely low (less than 3) pH values (Grande *et al.*, 2000). Water acidification results from natural processes known as ARD (Acid Rock Drainage), and from AMD (Acid Mine Drainage), which is related with mining effluents. The AMD and ARD processes that affect the regional drainage network have been broadly described by several authors: Aroba *et al.*, 2007; Carro *et al.*, 2011; de la Torre *et al.*, 2011; Grande *et al.*, 2003a-b.

The water acidification results in strong modifications on the biosociology of the media, in such a way that increasing acidity produces reduction in the number of species. Therefore, at pH<4 all the vertebrates and the majority of invertebrates and many species of microorganisms disappear. The same happens with most of the superior plants, being the ecosystem reduced to some acidophilic algae (Valente and Leal Gomes, 2007) and bacteria. Thus, the mining effluents are recognized as a primary cause of fish mortality, as pointed out in the United States by Usero (1991)

Since 1966, fertilizer factories, copper foundries, paper mills, as well as phosphogypsum deposits and facilities for cleaning aggregate have been established along the margins of the Tinto and Odiel estuaries (Fig. 1). This industrial activity produces a large volume of effluents that find their way into the waters of the estuary and contribute with large quantities of heavy metals and nutrients. These inputs make this estuarine system one of the most polluted in the Western Europe (Ruiz *et al.*, 1998; Grande *et al.*, 2000; Borrego *et al.*, 2002). In this context, the fertilizer factories have particular relevance. The phosphoric acid is obtained through the treatment of the phosphate rock with sulfuric acid. The rock is mainly phosphorite mineral, which contains high levels of radionuclides from the uranium series. Additionally, a by-product called phosphogypsum is formed in the chemical process. Phosphogypsum is composed mainly of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). However, it also contains minor quantities of trace elements, rare earth elements, and fluorine (Arocena *et al.*, 1995), which may be toxic for human health and biota. Moreover, only about 15% of the world phosphogypsum is recycled. The remnant 85% forms great accumulation surfaces, causing environmental problems (IFA, 1998).

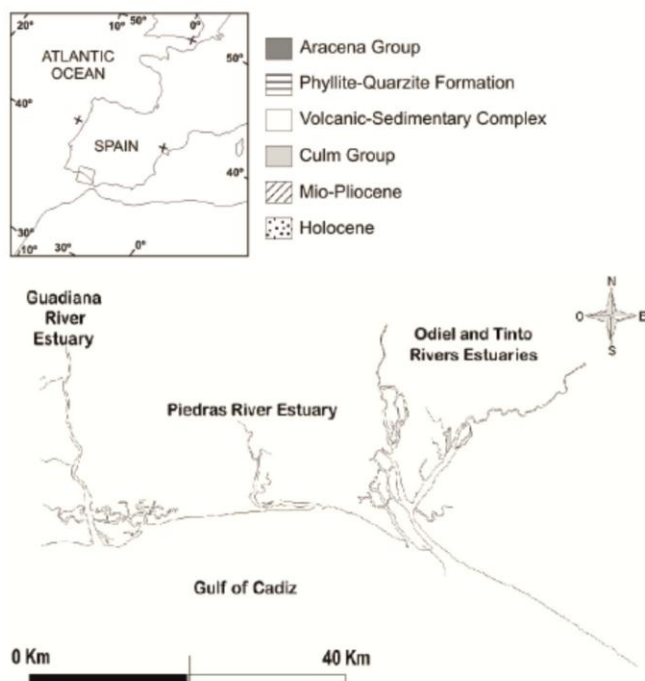


Fig. 1.-Local setting of the Guadiana, Piedras, Tinto and Odiel estuaries



Fig. 1.- Mapa de localización de los estuarios Guadiana, Piedras Tinto y Odiel.

In the present case, the phosphogypsum dumps, with an average height of 5 m and covering 1200 ha (compared to 1100 ha of urban area of Huelva), contain about 100 Mt of phosphogypsum and are located in the tidal prism of the estuary. Therefore, acid effluents from their leaching may even affect some remote zones of the rivers as a result of tidal action (Bolívar *et al.*, 2002). Taken in account this geological and industrial context, the main objective of this work is to analyze the geochemical characteristics of the superficial sediments and water from the Huelva coast, and to evaluate their environmental quality. For that, enrichment factors (EF) for several elements will be compared in three distinctive systems, using as reference the composition of the sediments from Tinto-Odiel estuary prior to the intensive mining and industrial activity. The study provides a statistical method that can be valid for testing any estuary in the world with similar geoenvironmental conditions, since there is affection by human activity.

2. Geological Setting

The Guadiana, Piedras, Odiel and Tinto Rivers drainage network crosses rocks belonging to the southernmost units of the Hesperian Massif of the Iberian Peninsula (Fig. 1), which occupies a large part of the so called 'Central Domain' or 'Iberian Pyrite Belt' (IPB) of the South Portuguese Zone. This Central domain has a large number of giant ore deposits. It is considered one of most important pyrite provinces in the world, due to the amount of reserves as well as to the amount of sulfides in relation with the total surface of the mining province (Leistel *et al.*, 1998). Ore estimations are of around 750 Mt in accordance with IGME (1982) and more than 1.700Mt as proposed by Barriga and Carvalho (1997). According to the terminology used by Julivert *et al.* (1974), Schermerhorn (1971) divides the IPB into three big groups, based on their stratigraphic features: a) Phyllite-Quartzite Formation (PQ); b) Volcanic Sedimentary Complex (VSC); and c) Culm Group. The PQ (Devonian) is regionally present at the base of the belt. It consists of alternating shales and quartzites with local lenses of conglomerate and carbonates. The VSC is represented by subaerial to marine felsic and mafic volcanic (Routhier *et al.*, 1980), and epiclastic volcanic sediments; the Culm Group, constituting the stratigraphic top of the Pyrite Belt, comprises a succession of shales and greywackes; turbidite and flysch Unit (Moreno, 1993).

Thus, the economic interest of the IPB is focused on the VSC, where there are a large number of stratiform and lenticular massive sulfide bodies, subject to mining exploitation (Tornos, 2006). Concerning mineralogy, these deposits contain mainly pyrite, although there are also sphalerite, tetrahedrite, arsenopyrite and pyrrhotite. In addition, IPB has also important stratiform Mn deposits (Pinedo, 1963). All these ore deposits have been exploited for more than 2000 years, leaving numerous traces of mining works as well as several millions of tones of ancient wastes with varied composition. Nowadays, most of the mining facilities are abandoned, leading to numerous and dispersed waste accumulations in the Huelva Province, which provide an inexhaustible focus of environmental impact in the water, sediments and landscape (Pinedo, 1963).

The input of acid drainage from these mining areas, most of them without rehabilitation, leads to modifications in the physical-chemical characteristics of the streams. The result is an increase of the water acidity, metals and sulfate contents, followed by extreme contamination of the sediments, which are enriched in metals and metalloids (USEPA, 1994; Lyew and Sheppard, 2001; Grande *et al.*, 2005). The studied area is located in the estuaries of Guadiana, Piedras and Tinto-Odiel (Fig. 1), all of them receiving waters affected by acidification processes.

3. Methodology

This section presents the sampling and analytical procedures carried out to obtain and analyze the sediment samples. Also, it includes the statistical approach applied to the raw data set. A total of 75 samples of superficial sediments were collected in the three studied systems, obeying to the following distribution: 20 samples from Guadiana estuary, 20 samples from Piedras estuary and 35 samples from Tinto-Odiel estuary. The sampling sites are presented in Fig. 2 (a,b,c).

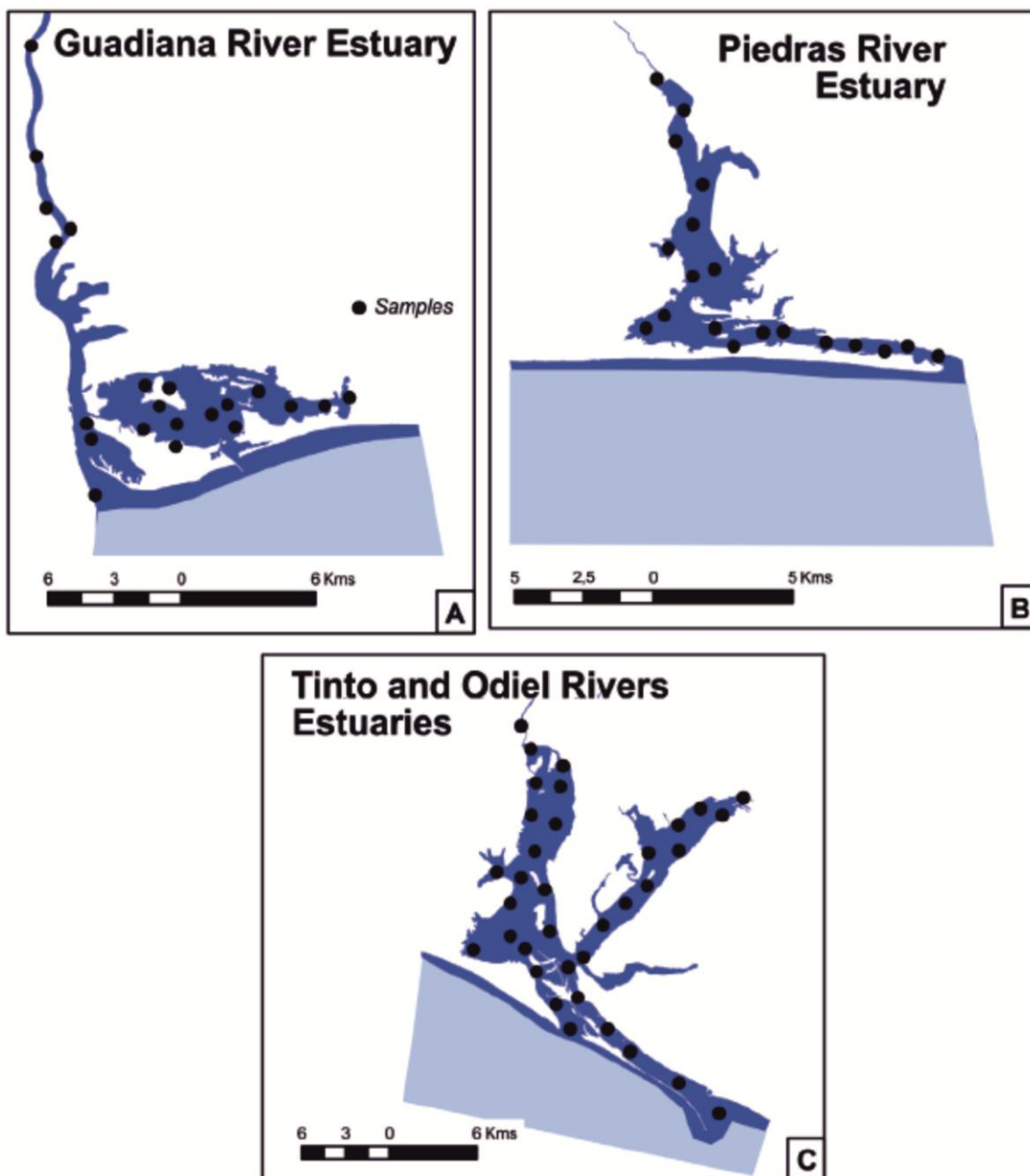


Fig.2. Location maps of sampling sites

Fig.2. Mapa de localización de los lugares de muestreo

3.1. Sampling and analytical methodology

3.1.1. Grain size analysis

The subsamples for grain size (50 g) were sifted through sieves with a screen battery between 2 and 0.063 mm. The mud fraction (Mud) was then run on a Coulter Counter utilizing a 100-mm tube and an analysis range of between 2 and 70 μ m.

3.1.2. Metal analysis

Chemical analysis for major elements and trace metals were performed on the bulk samples by X-Ray Assay Laboratories, Toronto (Canada). Metal concentrations were determined by X-Ray Fluorescence (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, TiO₂, K₂O, Na₂O, P₂O₅) and ICP Mass Spectrometry (Mn, Ni, Cu, Zn, Cr, Sr, Rb, Ba, Pb), with previous *aqua regia* digestion. The calibration is based on the analysis of over 40 international standard reference materials. The LOI (loss in ignition) calculation was made as the difference between the sum total of major and minor elements, and 100%.

	Guadiana	Piedras	Huelva	Bacuta
%SiO ₂	61.4	66.0	54.2	73.1
%Al ₂ O ₃	12.8	11.2	12.6	7.7
%CaO	3.5	0.3	1.3	4.4
%MgO	1.4	1.0	1.4	1.0
%Na ₂ O	1.8	2.0	2.0	1.3
%K ₂ O	2.0	2.0	2.0	1.6
%Fe ₂ O ₃	5.0	3.9	12.1	3.1
%Mn	0.1	0.0	0.1	0.0
%TiO ₂	0.8	0.7	0.7	0.5
%P ₂ O ₅	0.1	0.1	1.0	0.1
Ni(mg L ⁻¹)	29.3	25.8	27.3	8.0
Cu(mg L ⁻¹)	44.9	69.2	823.7	11.1
Zn(mg L ⁻¹)	142.5	113.6	999.9	27.6
Pb(mg L ⁻¹)	36.7	31.6	788.6	13.7
Cr(mg L ⁻¹)	80.7	82.4	93.6	14.8
Rb(mg L ⁻¹)	102.8	98.7	94.3	96.0
Sr(mg L ⁻¹)	190.1	95.0	156.9	90.2
Ba(mg L ⁻¹)	403.5	363.6	680.5	20.9
%Mud	35.2	61.1	48.8	

Table 1.- Average values of the concentrations of the elements and compounds studied in the sediments of three estuarine systems and the Bacuta core.

Tabla 1.- Valores medios de las concentraciones de los elementos y compuestos estudiados en los sedimentos de los tres estuarios y el testigo de Bacuta.

3.1.3. Radiocarbon dating

Carbon-14 dating (C-13 corrected, Geochron Laboratories) was performed on two sediment samples (sample 9: reference GX-21287; sample 15: reference GX-21288) with abundant remains of shells, mainly Ostreidae. The shells (15–20 g) were cleaned thoroughly in an ultrasonic cleaner. They were then leached with dilute HCl to remove additional surficial material, which may have been altered, and to be sure only fresh carbonate material was used. The cleaned shells were then hydrolyzed with HCl, under vacuum, and the carbon dioxide was recovered for analysis.

3.2. Statistical analysis

Quantitative analysis of the relationships was carried out by applying factorial analysis of principal component to samples of 26 variables. This allows ascertaining the origin of each element based on its level of association with the rest and to determine the factors that control its geochemical behavior in the estuarine system. The values of factor matrix can be improved by rotating the axes using the Varimax Rotation Method (Kaiser 1958), which in reality maximizes factor variance. Varimax rotation attempts to simplify the columns of the factor matrix by making all values close to either 0 or 1. This method tends to minimize the number of variables that show high saturations for a factor, resulting in a simple interpretation. All statistical calculations, including Pearson correlation coefficients, were conducted using SYSTAT for Windows Ver. 5.0.

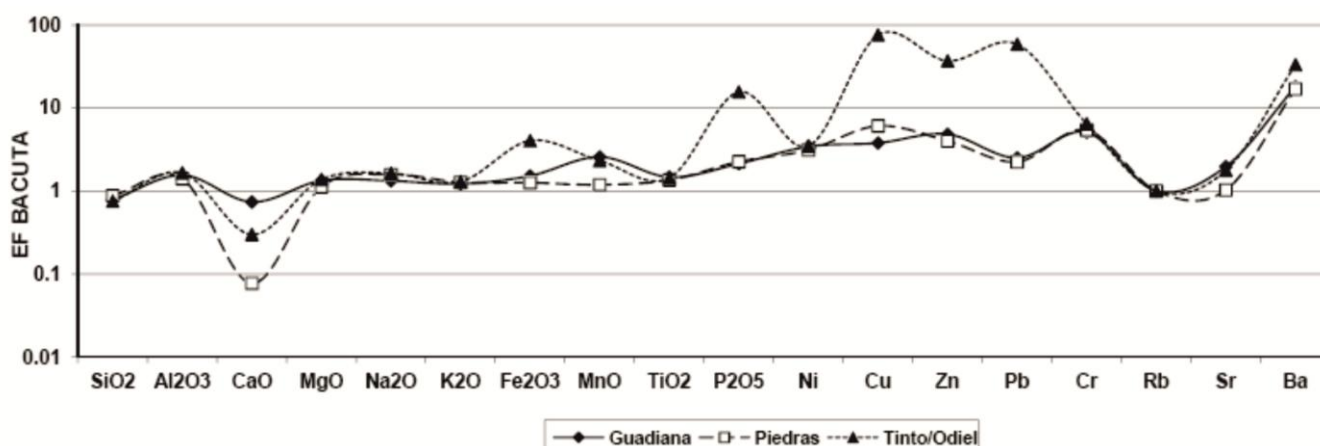


Fig. 3.- Enrichment factors (EF) of elements for studied surface sediments

Fig. 3.- Factores de enriquecimiento de los elementos en los sedimentos superficiales estudiados

4. Results

The chemical composition of the sediments from the three estuarine systems is presented in table 1. The enrichment factors (EF) have been calculated, using Rb as a reference element (Ackerman 1980; Salomons and Förstner 1984; Loring 1991; Shumilin et al., 2002; Borrego et al., 2004). EF values were calculated in accordance with the following equation:

$$EF = ([El] / [Rb])_{sed} : ([El] / [Rb])_{Bacuta}$$

Where [El]_{sed} is the content of the chemical element in the sediments; [Rb]_{sed} is the content of Rb in the sediments; [El]_{Bacuta} and [Rb]_{Bacuta} are the average concentration of the element and Rb in sediments of a non-polluted core collected in the central zone (Bacuta core) of the estuary of the Odiel and Tinto rivers (Ruiz *et al.*, 1998). These values represent average concentrations of deposited sediments between 2000 and 5300 B.P. (14C dating) (Ruiz *et al.*, 1998) in an estuarine environment of a shallow channel (depth < 10 m) (Borrego *et al.*, 1999). The use of the pre-anthropogenic sediment metal concentration of the same estuary, like the normalization factor, allows a better approach of the enrichment levels originated by the anthropic activity (Ridgway and Shimmield, 2002). Enrichment factors (EF) for the studied elements in the three estuaries are presented in Figure 3.

4.1. Guadiana estuary.

The highest concentrations of CaO and Sr (3.47 % and 190.1 mg/Kg, respectively) were obtained in the Guadiana estuary. The statistical analysis displayed three factors (F I-F III), which explain 91.4 % of the total variance and account for 43.2 %, 25.9 % and 22.2 % of the total variance, respectively. Fig. 4 presents the varimax rotated factor loading of these factors graphically. Factor F I is characterized by high positive loadings (> 0.5) for Al, Mg, K, Fe, P, Ni, Cr, Rb, and Ba, and negative loadings for Si. Factor II displays high positive loadings for the association of Cu, Zn, and Pb (Fig. 5). Factor III is characterized by high positive loadings for Ca.

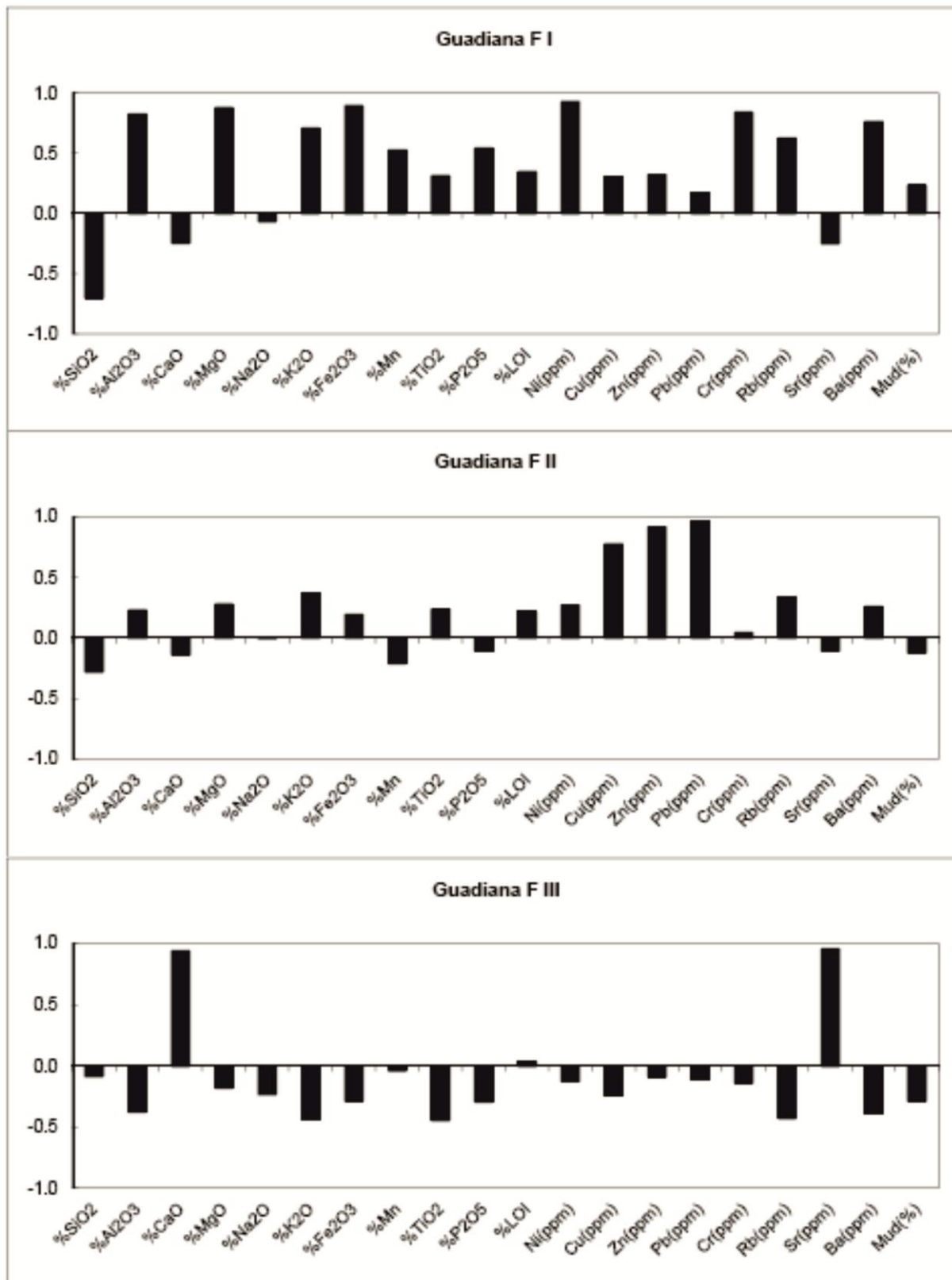


Fig. 4.- Bivariate plots of major and trace elements vs. Al₂O₃ of the surfacosediments. Guadiana estuary

Fig. 4.- Gráficos bivalentes de elementos mayores y traza, frente a Al₂O₃ de los sedimentos superficiales. Estuario Guadiana

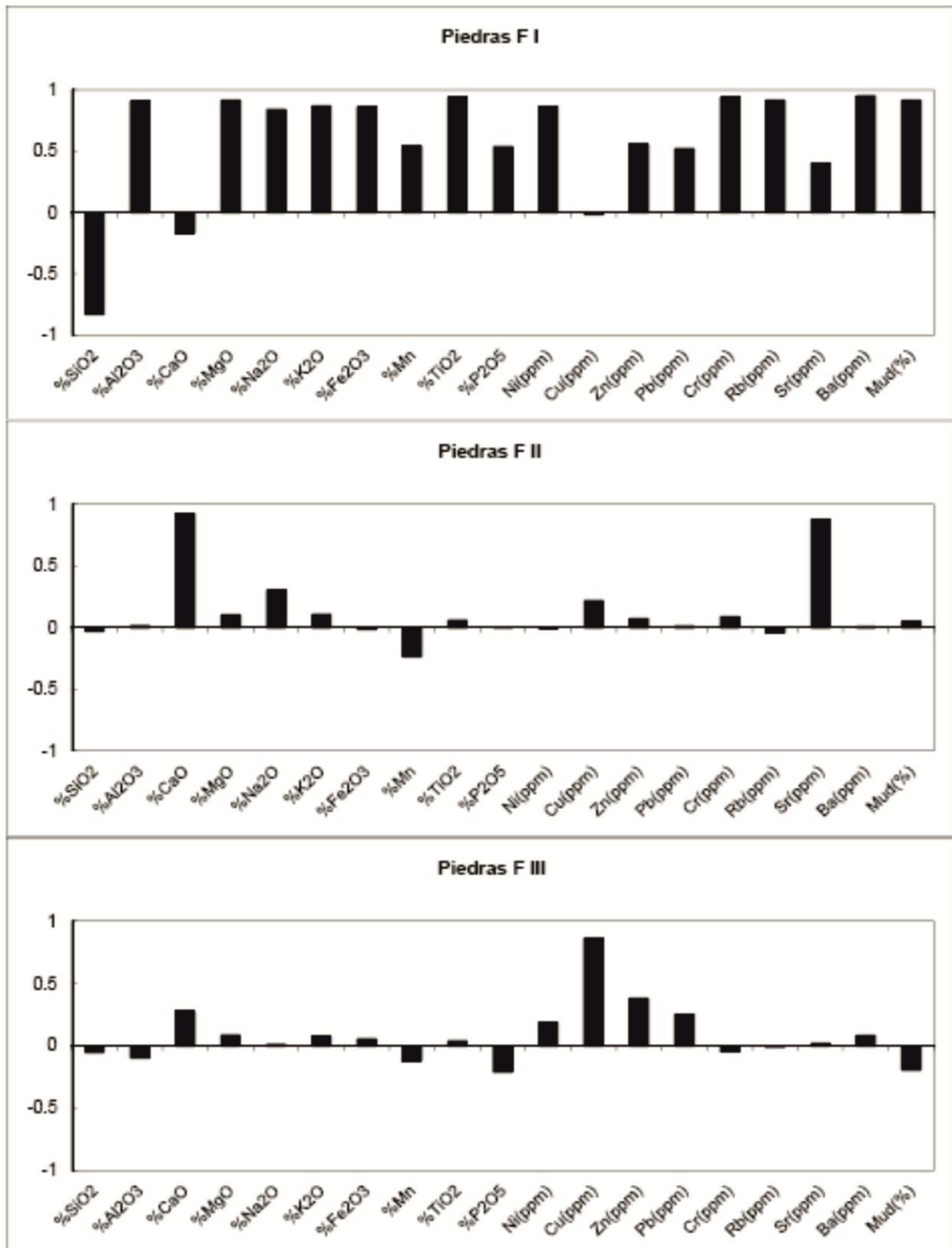


Fig. 5.- Bivariate plots of major and trace elements vs. Al₂O₃ of the surface sediments. Piedras estuary

Fig. 5.- Gráficos bivalentes de elementos mayores y traza, frente a Al₂O₃ de los sedimentos superficiales. Estuario Piedras

4.2. Piedras estuary.

At this system the sediment samples displayed the highest concentrations of SiO₂ (66.0 %) and the lowest levels of Al₂O₃ and CaO (11.2 % and 0.35 %) (Table 1). Three factors (F I-F III) were obtained, which explained 83.7 % of the total variance and accounted for 62.4 %, 11.8 % and 9.5 % of the total variance, respectively. Fig. 5 presents the varimax rotated factor loading of these factors graphically. Factor F I is characterized by high positive loadings for Al, Mg, Na, K, Fe, Mn, Ti, P, LOI, Ni, Zn, Pb, Cr, Rb, Sr, Ba and Mud, moderate for Zn and Pb and negative loadings for SiO₂. Factor II displays high positive loadings for Ca and Sr. Factor III is characterized by high positive loadings for Cu and moderate for Zn.

4.3. Tinto and Odiel estuary.

The samples from Tinto and Odiel estuary are characterized by high concentrations of Fe₂O₃ (12.10%) and P₂O₅ (0.97%). This behavior has correspondence on the high EF, presenting the values of 4 and 15 for Fe₂O₃ and P₂O₅, respectively in opposition to the considerable lower EF (1.5 and 2.5) observed in Guadiana and Piedras estuaries (Fig. 3).

These samples also present very high concentrations of Cu, Zn, and Pb (about 12.7 to 37 times the levels obtained in the other estuaries) (Table 1). In accordance, there are high EF (75.36 and 58), for the reference samples, representing pre-industrial conditions. In respect to Ba, concentration in the sediments of the Ria de Huelva is 680 ppm (Table 1). Three factors (F I-F III) were obtained, which explained 65.04 % of the total variance and accounted for 24.8 %, 21.4 % and 18.9 % of the total variance, respectively. Fig. 6 presents the varimax rotated factor loading of these factors graphically. Factor F I is characterized by high positive loadings (> 0.5) for Fe, P₂O₅, Cu, Pb, Cr, Ba, and Y, and negative loadings for SiO₂. Factor II displays high positive loadings for the association of Al, Mg, Na, Ti, Mud, Ni, and Rb. Factor III is characterized by high positive loadings for Ca, Na, Sr, Y, and Nb.

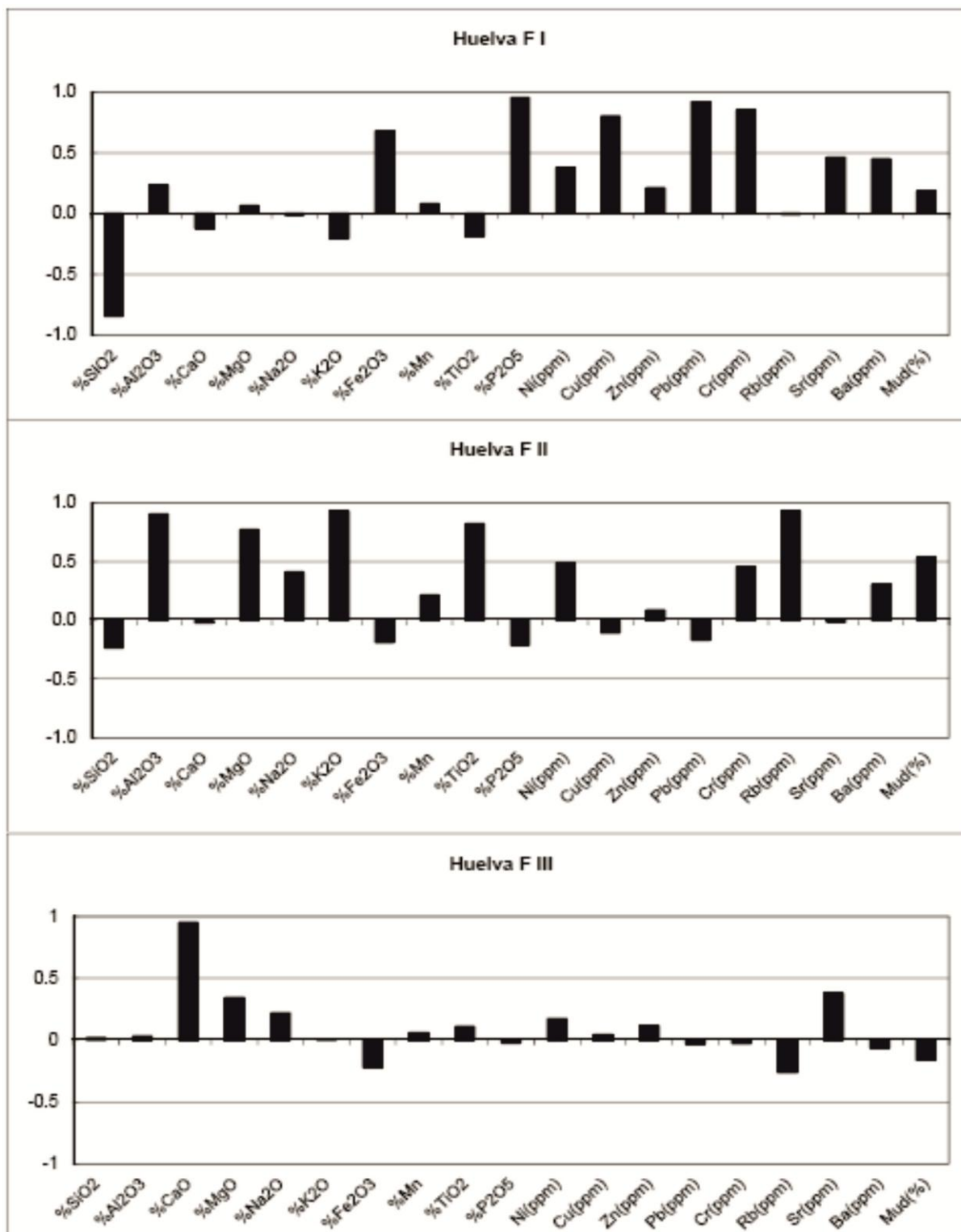


Fig. 6.- Bivariate plots of major and trace elements vs. Al₂O₃ of the surficial sediments. Tinto and Odiel estuary (Huelva FIII)

Fig. 6.- Gráficos bivariantes de elementos mayores y traza, frente a Al₂O₃ de los sedimentos superficiales. Estuario Tinto y Odiel (Huelva FIII)

5. Discussion

5.1. Guadiana estuary.

Compared with other estuaries high percentages of CaO and Sr in the sediments indicate the contribution of biogenic carbonates (rests of bivalves) (Morales 1997) to the global composition of the environment. This justifies the obtained EF for CaO, which is near 1 (0.7), while presents considerable lower values for the other two systems (0.07 and 0.3 for Piedras and Huelva Ría, respectively) (Fig. 3) FI represents the control exerted by the origin over the chemical composition of the sediments. It divides clay minerals from a siliciclastic component (SiO₂), indicating that the main control factor on the geochemical behavior of this estuary appears related with the processes that govern the grain size distribution. Factor F II is characterized by high loadings of Cu, Zn, and Pb, which may be reflecting some contribution from AMD inputs (EF between 3 and 5) (Fig. 3). These may be related with the weathering processes of sulfides or with the mining activity that occurred in the Guadiana watershed. In many estuaries, the scavenging processes on iron oxihydroxides have been pointed as the main control factor on the concentration of metals and minor elements such as Cu, Zn, and Pb in the particulate matter and in the sediments (Sholkovitz 1992). In the present case, such influence should be null due to the absence of reactive iron in solution. Factor III indicates the presence of bioclastic rests, which are very abundant in the outer zone of the estuary (Morales 1997).

5.2. Piedras estuary.

The high concentrations of SiO₂ and low levels of Al₂O₃ and CaO obtained in this estuary may be reflecting the dominance of the quartz fraction over the phyllosilicates and the bioclastes. The concentration of minor elements, are similar to Guadiana estuary, revealing an identic pattern for the EF (Fig. 3). Factor I represents the separation imposed by the grain size distribution, meaning quartz and phyllosilicate fractions. In addition, inorganic scavengers (clay minerals) should be the dominant factors controlling trace metal distribution in the catchment. Factor II, although explaining a low percentage of the variance (11.8 %), indicates the presence of a biogenic carbonate fraction. Finally, factor III, which explains only 9.5 % of total variance, represents the influence of inputs from Tinto-Odiel estuary that reach the outer zone of this system during the displacement of tidal wave in the half-cycles flow (Borrego and Pendon 1989). This effect could explain the EF obtained for Cu and Zn (6 and 4 respectively). They cannot be provoked by direct AMD contribution since this river does not drains the CVS, where are the massive sulfides. (Fig. 1).

5.3. Tinto and Odiel estuary.

The enrichment in Fe₂O₃ (about 4 times the other two estuaries) in the sediments from Tinto-Odiel estuary can be explained by the acidic inputs from the Tinto and Odiel river waters with pH less than 3 (Grande *et al.*, 2000) and high levels of Fe and other soluble metals are arriving to both estuaries and, specifically, to the mixture zone. The mixture with seawater promotes an increasing in pH, which results in the precipitation of iron oxihydroxides and organic complexes that will incorporate the suspended particulate matter and further the sediment load (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1999; Achterberg *et al.*, 2003; Carro *et al.*, 2005). These iron-rich precipitates are some of the most abundant phases in the sediments of this system.

Regarding P₂O₅, the high concentrations detected in the Huelva Ría samples (9 times the observed in the other two estuaries) have an industrial origin, associated to the fertilizer plants that produce phosphogypsum wastes. These wastes, resulted from the processing of phosphate rock, justify the high concentrations of P as well as the positive anomalies in U, Th, and light and medium rare earths that are known to occur in the sediments of the Ría (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1999; Borrego *et al.*, 2004). These metals are transported in solution by the Odiel and Tinto rivers. In the medium-high salinity zone of the estuary, that has pH values in the range 2.7 to 6.5, they are adsorbed on suspended matter, mainly iron oxihydroxides and organic matter (Achterberg *et al.*, 2003). Further, they are incorporated in the sediment.

In the Guadiana and Piedra rivers, Ba appears clearly associated with Al₂O₃, which is not observed in the Tinto-Odiel estuary. The transport of soluble Ba by the acidic waters of Odiel and Tinto rivers (pH less than 3.3) can be explained by the presence of Paleozoic sediments, which are enriched in Ba (average concentration of 396 mg/k); the mixture of these acidic waters with the seawater, slightly basic (pH 8.2), promotes precipitation in the form of Ba sulfate (Lozano-Soria *et al.*, 2005). Based on the factor analysis (Fig. 6), is possible to assume that inorganic scavengers (Fe oxides followed by clays) are the dominant factors controlling trace metal distribution in the catchments. FI represents the control exerted by iron oxihydroxides and organic complexes over Ni, Cu and other metals. It is known from other highly contaminated estuaries that the removal of metals from the water column also takes place by scavenging involving Fe on surface active of suspended matter (Kitts *et al.*, 1994). In the case of Tinto-Odiel estuary, this scavenging effect was demonstrated by Elbaz-Poulichet *et al.*, 2000 and Carro *et al.*, 2005. The formation of these phases results from the precipitation of soluble iron transported by the acidic fluvial waters, provoking a strong enrichment of the suspended matter

in Fe-oxides and Fe-organic complexes (Carro *et al.*, 2005). Conditions of low energy, which take place during the last moments of periods of low and high tide, when tidal currents are almost nulls, allowed its subsequent deposition. For this reason, these elements show strong incompatibility with the silicic fraction (SiO₂ with high negative loading for Factor I, -0.88). Factor F II, characterized by high loadings of Al, Mg, Ti, Rb, and mud, reflects the presence of clay minerals. Contrarily to the other estuaries, the phyllosilicate fraction does not present incompatibility with the quartz fraction. This indicates that the energy gradient, responsible for grain size distribution, is not a relevant control factor in the geochemistry of these sediments (Borrego *et al.*, 2004). Finally, F III represents the presence of a bioclastic fraction formed by shells, and therefore dominated by the elements Ca and Sr, just like it was detected for Guadiana and Piedras estuaries.

6. Conclusions

The geochemistry of superficial sediments from three estuaries in the Huelva coast was analyzed: Guadiana, Piedras and Tinto-Odiel Rivers. The enrichment factors for major and minor elements were determined using, as reference, ancient estuarine compositions (sediments with 2000 to 5300 years old) from Tinto-Odiel estuary. Results indicate that the estuaries of Piedras and Tinto- Odiel are impoverished relatively to CaO, which are due to the rarity of biogenic carbonates in the sediments. The major components Fe₂O₃ and P₂O₅ showed the highest concentrations in the sediments from Tinto-Odiel estuary, revealing an anthropogenic origin, related with mining and industrial activity in the Odiel and Tinto catchments. Fe₂O₃ is introduced in the estuary by the AMD inputs from Odiel and Tinto, while P₂O₅ is due to the wastes from fertilizer plants. The sediments from Guadiana and Piedras rivers do not revealed significant enrichment for the analyzed elements relatively to preindustrial conditions. On the contrary, the samples from Tinto-Odiel estuary show very high EF for metals associated with AMD (Cu, Zn, Pb), This enrichment, associated with average concentrations above 750 mg L⁻¹, indicate the low level of environmental quality of the Tinto-Odiel estuary sediments. On the other side, the results from Guadiana and Piedras estuaries suggest the absence of relevant antropoc contributions and indicate the maintenance of their environmental quality.

7. Acknowledgements

Financial support for this research by DGICYT National Plan project CTM2006-082998, and Andalusia Regional Government (PAI) research group RNM-276, is greatly appreciated. The original manuscript was notably improved thanks to the comments and suggestions of the Assistant Editor Paloma Gómez and two anonymous reviewers.

8. References

- Achterberg, E.P., Herzl, V.M.C., Braungardt, C.B., Millward, G.E. (2003): Metal behaviour in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. *Environmental Pollution* 121, 283–292. doi: 10.1016/S0269-7491(02)00216-6
- Ackerman, F. (1980): A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters* 1, 518-527. doi: 10.1080/09593338009384008
- Aroba, J., Grande, J.A., Andújar, J.M., de la Torre, M.L., Riquelme, J.C. (2007): Application of fuzzy logic and data mining techniques as tools for qualitative interpretation of acid mine drainage processes. *Environmental Geology* 53, 135-145. doi: 10.1007/s00254-006-0627-0
- Arocena, J.M., Rutherford, P.M., Dudas, M.J. (1995): Heterogeneous distribution of trace elements and fluorine in phosphogypsum byproduct, *Science of The Total Environment* 162, 149-160. doi: 10.1016/0048-9697(95)04446-8
- Barriga, F.J.A.S., Carvalho, D. (1997): Geology and VMS Deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Society of Economic Geology, Guidebook Series*, 7, 207 pp.
- Bolívar, J.P., García-Tenorio, R., Mas, J.L., Vaca, F. (2002): Radioactive impact in sediments from an estuarine system affected by industrial waste releases. *Environment International*. 27, 639–645.
- Borrego, J., Pendón, J.G. (1989): Influencia de la actividad humana sobre la evolución sedimentaria de un sector de la provincia de Huelva (España). *Geolis* 3, 125-131.
- Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., Romero, J.M. (1990): Evolución del contenido en algunos metales pesados en la ría del Piedras (Huelva, España). Consecuencias ambientales. *Geolis* 4(1-2): 21-39.
- Borrego, J. (1992): *Sedimentología del Estuario del Río Odiel (Huelva, S.O. España)*. PhD Tesis. Univ. of Sevilla.
- Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G. (1992): Efectos derivados de las actuaciones antrópicas sobre los ritmos de crecimiento de la flecha de El Rompido (Huelva). *Geogaceta* 11, 89-92.
- Borrego, J., Ruiz, F., Gonzalez-Regalado, M.L., Pendón, J.G., Morales, J.A. (1999): The Holocene transgression into the estuarine central basin of the Odiel River mouth (Cadiz Gulf SW Spain): lithology and faunal assemblages. *Quaternary Science Review* 18, 769–788.
- Borrego, J., Morales, J.M., de la Torre, M.L., Grande, J.A. (2002): Geochemical characteristic of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology* 41, 785-796. doi: 10.1007/s00254-001-0445-3
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B., Lozano-Soria, O. (2004): Origin of the anomalies in Light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Marine Pollution Bulletin* 49, 1045–1053. doi:10.1016/j.marpolbul. 2004.07.009
- Braungardt, C., Achterberg, E.P., Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H. (2003): Metal geochemistry in a mine-polluted estuarine system in Spain. *Applied Geochemistry* 18, 1757-1771. doi:10.1016/S0883-2927(03)00079-9
- Carro, B., Borrego, J., López-González, N., Lozano-Soria, O. (2005): Fraccionamiento de Fe y metales pesados en la materia en suspensión de la ría de Huelva (SO de España). *Geogaceta* 38: 155-158
- Carro, B., López-González, N., Grande, J.A., Gómez, T., de la Torre, M.L., Valente, T. (2011): Impact of acid mine drainage on the hydrochemical characteristics of the Tinto-Odiel estuary (SW Spain). *Journal of Iberian Geology* 37(1), 87- 96. doi: 10.5209/rev_JIGE.2011. v37.n1.6
- de la Torre, M.L., Grande, J.A., Graiño, J., Gómez, T., Cerón, J.C. (2011): Characterization of AMD pollution in the river Tinto (SW Spain). Geochemical comparison between generating source and receiving environment. *Water, Air and Soil pollution* 216, 3-19. doi: 10.1007/s11270-010-0510-1
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B. (1999): Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river–estuarine system, the Ría de Huelva (south-west Spain). *Science of the Total Environment* 227, 73–83. doi: 10.1016/S0048-9697(99)00006-6

- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., Cruzado, A., Velásquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B. (2000): Influence of sorption processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto River, Spain), *Water Research* 34, 3222-3230. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00073-7
- Grande, J.A., Borrego, J., Morales, J.A. (2000): Study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in Southwestern Spain using spatial factor analysis. *Environmental Geology* 39(10), 1095-1101.
- Grande, J.A., Borrego, J., Morales, J.A., de la Torre, M.L. (2003a): A description of how metal pollution occurs in the Tinto-Odiel rias (Huelva- Spain) through the application of cluster analysis. *Marine Pollution Bulletin* 46, 475-480. doi: 10.1016/S0025-326X(02)00452-6
- Grande, J.A., Borrego, J., de la Torre, M.L., Sáinz, A. (2003b): Application of cluster analysis to the geochemistry zonation of the estuary waters in the Tinto and Odiel rivers (Huelva, Spain). *Environmental Geochemistry and Health* 25:233-246.
- Grande, J.A., Andújar, J.M., Aroba, J., de la Torre, M.L., Beltrán, R. (2005): Precipitation, pH and metal load in AMD river basins: an application of fuzzy clustering algorithms to the process characterization. *Journal of Environmental Monitoring* 7(4), 325-334. doi:10.1039/b410795k
- IFA (1998): *The fertilizer industry's manufacturing process and environmental issue*. Report 28, UN Publications, Paris.
- IGME (1982): *Síntesis Geológica de la Faja Pirítica del SO de España*. I.G.M.E, Madrid, 106.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A., Nabais-Conde, L.E. (1974): *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares*, 1:1000 000, I.G.M.E, Madrid.
- Kaiser, H.F. (1958): The varimax criterion for analytical rotation in factor analysis. *Psychometrika* 23, 187-200. doi: 10.1007/BF02289233
- Kitts, H.T., Millward, G.E., Ebdon, L., Morris, A.W. (1994): Arsenic biogeochemistry in the Humber estuary, UK. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 39, 157-172.
- Leblanc, M., Morales, J.M., Borrego, J., Elbaz-Poulichet, F. (2000): 4.500 year-old mining pollution in Southwestern Spain: Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95, 655-662. doi:10.2113/gsecongeo.95.3.655
- Lopez-Gonzalez, N., Borrego, J., Morales, J.A., Carro, B., Lozano- Soria, O. (2006): Metal fractionation in oxic sediments of an estuary affected by acid mine drainage (south-western Spain). *Estuarine, Coastal and Science* 68, 297-304. doi: 10.1016/j.ecss.2006.01.020
- Loring, D.H. (1991): Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal of Marine Science* 48, 101-115. doi: 10.1093/icesjms/48.1.101
- Lozano-Soria, O., Borrego, J., López-González, N., Carro, B. (2005): Características geoquímicas y factores de enriquecimiento (FE) de los Sedimentos Estuarinos de la Costa de Huelva (SW España). *Geogaceta* 38, 147-150.
- Morales, J.A. (1995): *Sedimentología del estuario del río Guadiana*. Servicio de publicaciones de la Universidad de Huelva. 324pp.
- Morales, J.A. (1997): Evolution and facies architecture of the mesotidal Guadiana River Delta (S.W. Spain-Portugal). *Marine Geology* 138, 127-148. doi: 10.1016/S0025-3227(97)00009-1
- Moreno, C. (1993): Postvolcanic Paleozoic of the Iberian Pyrite Belt: an example of basin morphologic control on sediment distribution in turbidite basin. *Journal of Sedimentary Petrology* 63(6), 1118-1128. doi: 10.1306/D4267CBC-2B26-11D7-8648000102C1865D.
- Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Olias, M., Canovas, C., Riba, i., Kalman, J., Belvalls, 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. doi: 10.1016/j.envint.2006.11.010
- Perez-Lopez, R., Nieto J.M., Lopez-Coto, I., Aguado, J.L., Bolivar, J.P., Santisteban, M. (2010): Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): From phosphate rock ore to the environment. *Applied Geochemistry* 25, 705-715. doi: 10.1016/j.apgeochem.2010.02.003
- Periañez, R., Hierro, A., Bolivar, J.P., Vaca, F. (2012): The geochemical behaviour of natural radionuclides in coastal waters: a modelling study for the Huelva estuary. *Journal of Marine Systems*. doi: org/10.1016/j.marsys.2012.08.001

- Ridgway, J., Shimmiel, G. (2002): Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55, 903-928. doi:10.1006/ecss.2002.103
- Routhier, P., Aye, F., Boyer, C., Lecolle, M., Molliere, P., Picot, P., Roger, G. (1980): *La ceinture sud-ibérique à amas sulfurés dans sa partie espagnole médiane. Tableau géologique et métallogénique. Synthèse sur le type amas sulfurés volcano-sédimentaires*. 26th Int.Geol.Congr. Paris. Mem BRGM 94. 265pp.
- Ruiz, F., González-Regalado, M.L., Borrego, J., Morales, J.A., Pendón, J.G., Muñoz, J.M. (1998): Stratigraphic sequence, elemental concentrations and heavy metal pollution in Holocene sediments from the Tinto-Odiel estuary, south-western Spain, *Environmental Geology* 34,270-278.
- Sanchez España, J., Lopez Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Baretino, D. (2005): Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environment implications. *Applied Geochemistry* 20, 1320-1356. Doi:10.1016/j.apgeochem.2005.01.011
- Salomons, W., Förstner, U. (1984): *Metals in the hydrocycle*. Springer, Berlin Heidelberg Tokyo.
- Sanchez-Rodas, D., Gomez-Ariza, J.L., Giraldez, I., Velasco, A., Morales, E. (2005): Arsenic speciation in river estuarine waters from southwest Spain. *Science of the Total Environment* 345, 207-217. Doi:10.1016/j.scitotenv.2004.10.029
- Sholkovitz, E.R. (1992): Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Estuarine, Coast and Shelf Science* 114, 77-84. doi: 10.1007/s12665-011-1514-x
- Shumilin, E.N., Carriquiry, J.D., Camacho-Ibar, V.F., Sapozhnikov, D., Kalmykov, S., Sanchez, A., Aguiñiga-García, S., Sapozhnikov, Y.A. (2002): Spatial and vertical distributions of elements in sediments of the Colorado River delta and upper Gulf of California. *Marine Chemistry* 79, 113-131.
- Schermerhorn, J.J.G. (1971): An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero* 82, 239-268.
- Tornos, F. (2006): Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews* 28,259-307. doi: 10.1016/j.oregeorev.2004.12.005 USEPA (1994): *Acid Mine Drainage Prediction*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, EPA530-R-94-036.
- Usero García, J. (1991): *Contaminación de las aguas y sus efectos sobre el medio ambiente*. VII Curso de Ingeniería Ambiental. I.A.T. Sevilla. 3 (5), 45-120 pp.
- Valente, T., Gomes, C.L. (2007): The Role of Two Acidophilic Algae as Ecological Indicators of Acid Mine Drainage Sites. *Journal of Iberian Geology* 33, 147-158.
- Vicente-Martorell, J.J., Galindo-Riaño, M.D., García-Vargas, M., Granado-Castro, M. (2009): Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. *Journal of Hazardous Materials* 162, 823-836. doi: 10.1016/j.jhazmat. 2008.05.106

CAPÍTULO 3.- LOS METALES EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

3.6. Interaction between sedimentary processes, historical pollution and microfauna in the Tinto Estuary (SW Spain)

F. Ruíz, J. Borrego, M.L. González-Regalado, N. Lopez-González, B. Carro y M. Abad

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

*Environmental Geology 58 (2) 779-783
DOI 10.1007/s00254-008-1551-2*

CAPÍTULO 3.- LOS METALES EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

3.7. Impact of millennial mining activities on sediments and microfauna of the Tinto River estuary (SW Spain)

F. Ruíz, J. Borrego, M.L. González-Regalado, N. Lopez-González, B. Carro y M. Abad

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

*Marine Pollution Bulletin 56 , 1258-1264
DOI 10.1016/j.marpolbul.2008.04.036*

CAPÍTULO 4.- LAS REEs EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

4.1. Behavior of rare - earth - element in sediments, particulate matter and water of an estuary affected by acid mine drainage

B. Carro y J. Borrego

(2) Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo s/n, 21071 Huelva, Spain.

Enviado a Marine Pollution Bulletin

CAPÍTULO 4: LAS REEs EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

El artículo que lleva por título “Behavior of rare - earth - element in sediments, particulate matter and water of an estuary affected by acid mine drainage” ha sido retirado de la tesis debido a restricciones relativas a los derechos de autor. Dicho artículo ha sido enviado para su publicación a la revista Marine Pollution Bulletin

CAPÍTULO 4.- LAS REEs EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

4.2. Transferencia de Tierras Raras entre la fase disuelta y la particulada en el agua de un estuario afectado por drenaje ácido (SO de España)

B. Carro, J. Borrego, N. López-González y O. Lozano-Soria

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

*Geogaceta, 39 (2006) 111-114
ISSN:0213683X*

Transferencia de Tierras Raras entre la fase disuelta y la particulada en el agua de un estuario afectado por drenaje ácido (SO de España)

Rare Earth transference between dissolved and particulate phases in the water of an estuary affected by acid drainage (SW Spain)

Las REE son un grupo muy coherente de elementos cuyas propiedades químicas varían gradualmente a lo largo de toda la serie, además son bastante sensibles a los cambios de pH y a las reacciones de adsorción/desorción, estando especialmente afectadas por la química redox del Fe y Mn. Por ello la utilización de esos elementos como herramienta en el estudio de un estuario afectado por procesos de drenaje ácido de mina y de mezcla sal-inducida, es esencial para conocer los mecanismos de transferencia entre la fase disuelta y particulada .

Con este objetivo se ha estudiado en el siguiente trabajo la concentración, distribución y comportamiento de las REE en la fase disuelta y particulada del agua, así como los procesos de intercambio entre ambas fases.

ABSTRACT

The Odiel river estuary shows a strong longitudinal gradient in pH and Conductivity values of the water, in agreement with the acid neutralization processes and salt-induced mixing that occur in the middle and the upper sectors of the estuarine system. The Odiel river supplies high REE dissolved ($128.8 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) that diminishing progressively until the middle zone of system ($1.2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). In the particulate phase the REE concentration ranges between 237.8 and $48.1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, displaying the greater concentrations in the middle zone of the estuary. The middle and high dissolved REE are the first transferred to the particulate phase, causing a light REE depletion in the upper sectors of the mixing zone (pH between 4.2 and 5.7). The light REE transference takes place at the end of the acid neutralization processes (pH > 7), concluding in the marine zone of the estuary.

Key words: Rare Earth Elements, Acid Mine Drainage, Dissolved Phase, Particulate Matter, Odiel Estuary.

1. Introducción

La concentración, distribución y modelo de fraccionamiento de los elementos químicos del grupo de los lantánidos (Tierras Raras: REE) en el agua y el sedimento de sistemas acuáticos, ha sido un importante foco de atención en los últimos años ya que son una herramienta muy útil como trazadores geoquímicos de los procesos que tienen lugar en estos ambientes (Sholkovitz, 1992; Borrego *et al.*, 2004). El agua, en sistemas afectados por procesos de drenajes ácidos, contiene altas concentraciones de REEs además de metales pesados. Los estudios de drenaje ácido han demostrado que la adsorción sobre precipitados de oxi-hidroxidos de Fe es el principal mecanismo para el intercambio de metales en solución, y que el porcentaje de intercambio es dependiente del pH (Smith *et al.*, 1998). En general, la concentración de REE en aguas ácidas decrece con el incremento de pH (Landa *et al.*, 2000) y suele ser resultado tanto de procesos de adsorción como de dilución durante la mezcla de aguas diferentes (Verplanck *et al.*, 2004). Los procesos de neutralización de aguas ácidas en sistemas fluviales y lagos han sido bien estudiados, sin embargo son poco conocidos los efectos que tienen lugar sobre los elementos disueltos en sistemas estuarinos, donde la neutralización tiene lugar junto con procesos de mezcla sal-inducidos.

El objetivo de este trabajo es estudiar la concentración, distribución y comportamiento de las REE en la fase disuelta y particulada del agua, así como los procesos de intercambio entre ambas fases, en un estuario afectado por procesos de drenaje ácido de mina y de mezcla sal-inducida.

2. Localización

La cuenca de drenaje del río Odiel se localiza en el SO de la Península Ibérica. Tiene una superficie de unos 2330 Km² y se sitúa sobre los materiales de la Faja Pirítica Ibérica, unidad más meridional del Macizo Varisco. A lo largo de su recorrido recibe numerosos aportes de carácter ácido procedentes tanto de la alteración química de los depósitos de sulfuros polimetálicos del complejo Vulcano-Sedimentario (Fig. 1), como de la actividad minera asociada a estos yacimientos desde hace al menos 4500 años BP (Leblanc *et al.*, 2000). En su desembocadura confluye con el río Tinto y conforman un sistema estuarino conocido como Ría de Huelva. Desde 1966 y asociada a la minería de la zona, se han establecido fundiciones de cobre, fábricas de celulosa, factorías de fertilizantes, así como depósitos de fosfoyesos en los márgenes del estuario que originan grandes volúmenes de efluentes industriales.

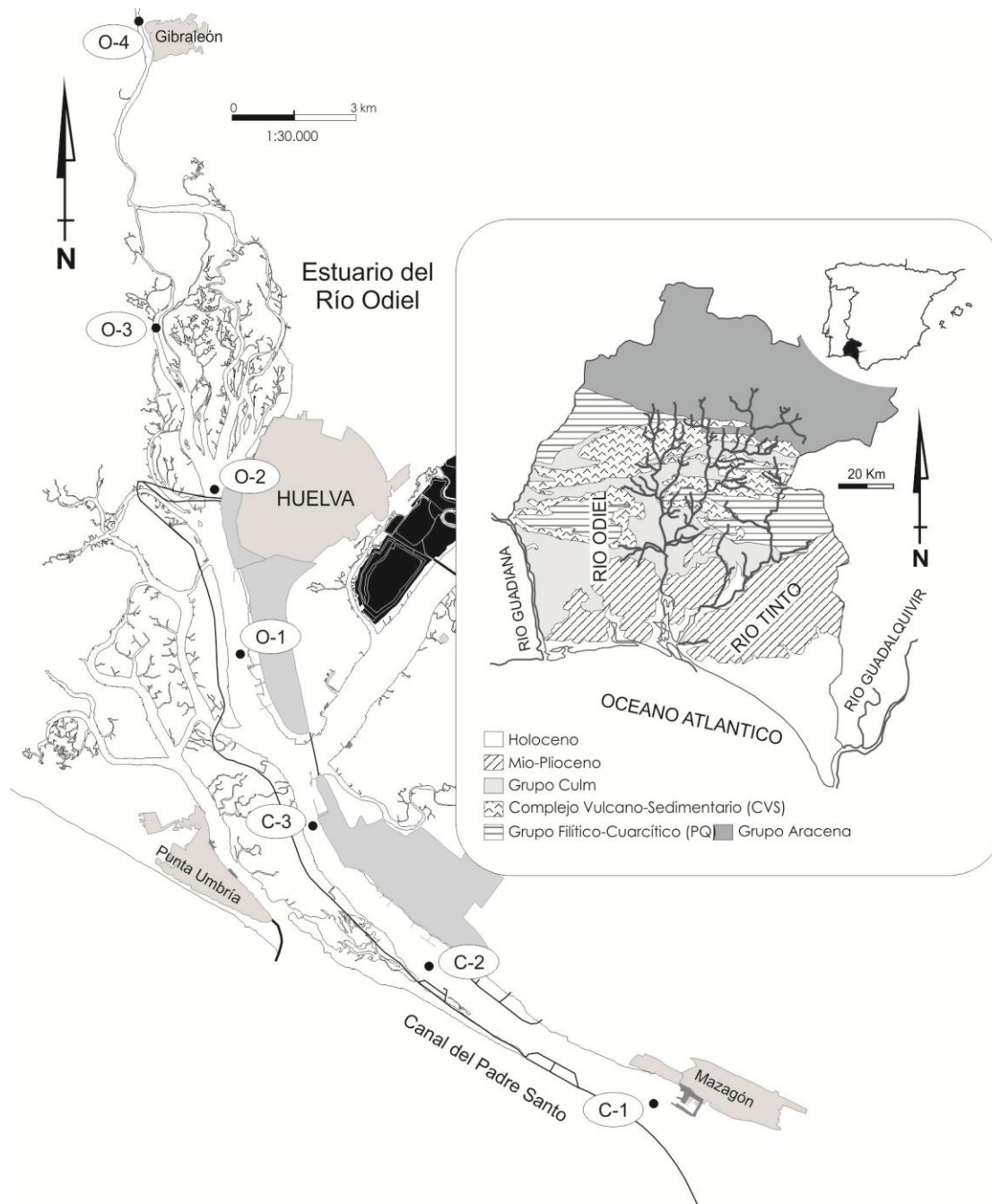


Fig. 1.- Localización de las 7 estaciones de muestreo de agua en el estuario del río Odiel (O) y el Canal del Padre Santo (C).

Fig. 1.- Local setting of the 7 water sample stations in the Odiel river estuary (O) and the Padre Santo Channel (C).

El caudal del río Odiel presenta un régimen claramente estacional, con valores anuales medios de $14,8 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, mínimos de $0,4 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ y máximos de $67,8 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (Sarmiento *et al.*, 2005). Los aportes fluviales que llegan al estuario del río Odiel se caracterizan por presentar valores de $\text{pH} < 3$ y altos contenidos en metales pesados. En el interior del estuario los valores de pH varían desde 2,5 (en el

sector fluvial) hasta 7,8 (en el sector marino), oscilando considerablemente en función del volumen de descarga fluvial y las características de la marea. El sistema estuarino presenta un régimen mesomareal semidiurno, con un rango medio de marea de 2,69 m, que puede llegar a 3,06 m en mareas vivas o a 1,7 m en mareas muertas.

3. Metodología

Se han estudiado 7 muestras de agua superficial recogidas el 11 de febrero del 2003 en siete estaciones de muestreo distribuidas entre el Canal del Padre Santo y el Estuario del Río Odiel (Fig. 1), en los que se midieron los valores de pH y conductividad *in situ*. Las muestras de agua se recogieron en botellas de polietileno de 500 ml y se filtraron inmediatamente después del muestreo a través de filtros milipore de teflón de 0,45 μm . Las muestras para el análisis catiónico se acidificaron con HNO_3 suprapur Merk hasta un pH inferior a 2, manteniéndose en frío. De cada muestra de materia particulada recogida en los filtros, se tomaron 0,2 g y se les realizó un ataque triácido (HF-HCl-HNO_3).

El análisis de las muestras de agua filtrada y materia particulada se realizó en los laboratorios de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva. Para determinar la concentración de REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) se utilizó Espectrometría de Masas (HP4500). La calibración externa se realizó con la solución multielemental SPEX 1 (REE) incluyéndose una solución control de $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ periódicamente durante el análisis. El límite de detección fue de $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ con una precisión mayor al 5% RSD para todas las medidas.

En la Tabla I se muestran los valores de pH, conductividad, concentración de materia particulada (MP), las concentraciones de REE, las relaciones $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{NASC}}$ y $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NASC}}$ que se han normalizado respecto al NASC (North American Shale Composite, en Taylor y McLennan, 1985). En la misma tabla se muestran las relaciones de REE equivalentes para aguas fluviales y oceánicas medias (Taylor y McLennan, 1985). Los índices $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{NASC}}$ y $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NASC}}$ muestran las variaciones de concentración entre el grupo de tierras raras ligeras representadas por el La, el grupo de tierras raras medias representadas por el Gd y el grupo de tierras raras pesadas representadas por el Yb.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	TotalREE	La/Gd	La/Yb	pH	C (mS·cm ⁻¹)	MP (mg·l ⁻¹)
Datos de Agua																			
C-1	0.05	0.06	0.02	0.05	0.07	n.d.	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.40	0.26	0.19	7.92	66.10	
C-2	0.06	0.06	0.03	0.05	0.05	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.00	0.39	0.26	0.26	7.74	61.20	
C-3	0.18	0.26	0.04	0.15	0.07	0.02	0.05	0.01	0.03	0.01	0.04	0.02	0.01	0.90	0.58	0.77	7.20	60.00	
O-1	0.30	0.45	0.03	0.18	0.05	0.02	0.07	n.d.	0.06	n.d.	0.02	0.02	0.01	1.19	0.73	1.46	7.26	53.80	
O-2	2.28	6.85	0.82	3.52	0.76	0.15	1.02	0.13	0.74	0.12	0.30	0.17	0.02	16.87	0.36	1.34	5.71	34.00	
O-3	10.44	30.68	3.80	17.41	4.56	0.97	5.69	0.83	4.62	0.82	2.20	1.64	0.24	83.91	0.30	0.62	4.75	10.20	
O-4	16.23	46.90	5.71	26.98	7.12	1.42	8.51	1.24	6.87	1.24	3.46	2.75	0.37	128.80	0.31	0.57	4.24	0.83	
Datos de Materia Particulada (MP)																			
C-1	9.27	23.38	1.87	11.34	2.53	0.54	2.67	0.35	1.98	0.35	0.95	0.74	0.11	56.09	0.56	1.22			5.23
C-2	18.44	39.69	4.75	19.72	4.13	0.86	5.23	0.68	3.85	0.75	1.91	1.36	0.21	101.58	0.57	1.32			9.13
C-3	14.82	40.43	4.92	20.15	4.37	1.02	4.92	0.74	4.09	0.78	2.05	1.29	0.26	99.83	0.49	1.11			8.43
O-1	31.61	95.54	11.16	46.09	11.48	2.41	14.28	2.05	11.30	2.11	5.49	3.72	0.56	237.79	0.36	0.82			12.47
O-2	10.98	49.17	10.14	42.92	17.85	4.23	19.86	3.98	20.31	4.24	10.70	10.18	1.64	206.21	0.09	0.10			29.47
O-3	9.55	25.20	3.21	13.72	3.64	0.75	3.48	0.52	2.82	0.48	1.39	1.36	0.24	66.36	0.45	0.68			12.61
O-4	6.31	18.29	2.59	11.12	2.61	0.58	2.34	0.28	1.76	0.26	0.93	0.76	0.27	48.11	0.44	0.81			4.17
Agua fluvial *	0.48×10^{-4}	0.79×10^{-4}	0.73×10^{-5}	0.38×10^{-4}	0.78×10^{-5}	0.15×10^{-5}	0.85×10^{-5}	0.12×10^{-5}	0.72×10^{-5}	0.14×10^{-5}	0.42×10^{-5}	0.36×10^{-5}	0.64×10^{-6}	2.08×10^{-4}	0.92	1.29			
Agua oceánica *	0.45×10^{-5}	0.35×10^{-5}	0.10×10^{-5}	0.42×10^{-5}	0.08×10^{-5}	0.15×10^{-6}	0.10×10^{-5}	0.17×10^{-6}	0.11×10^{-5}	0.28×10^{-6}	0.92×10^{-6}	0.09×10^{-5}	0.14×10^{-6}	1.87×10^{-5}	0.73	0.48			

Tabla I.- Valores de concentración de REE, de las relaciones La/Gd y La/Yb (normalizados respecto al NASC), pH, conductividad (mS·cm⁻¹) y concentración de materia particulada (MP, mg·l⁻¹) en las estaciones de muestreo y en aguas fluviales y oceánicas medias (Taylor y McLennan, 1985).

Table I.- Values of REE concentration, La/Gd and La/Yb relationships (NASC-normalized,) pH, conductivity (mS·cm⁻¹) and particulate matter concentration (MP, mg·l⁻¹) in the sample stations and other fluvial and oceanic mean waters (Taylor and McLennan, 1985).

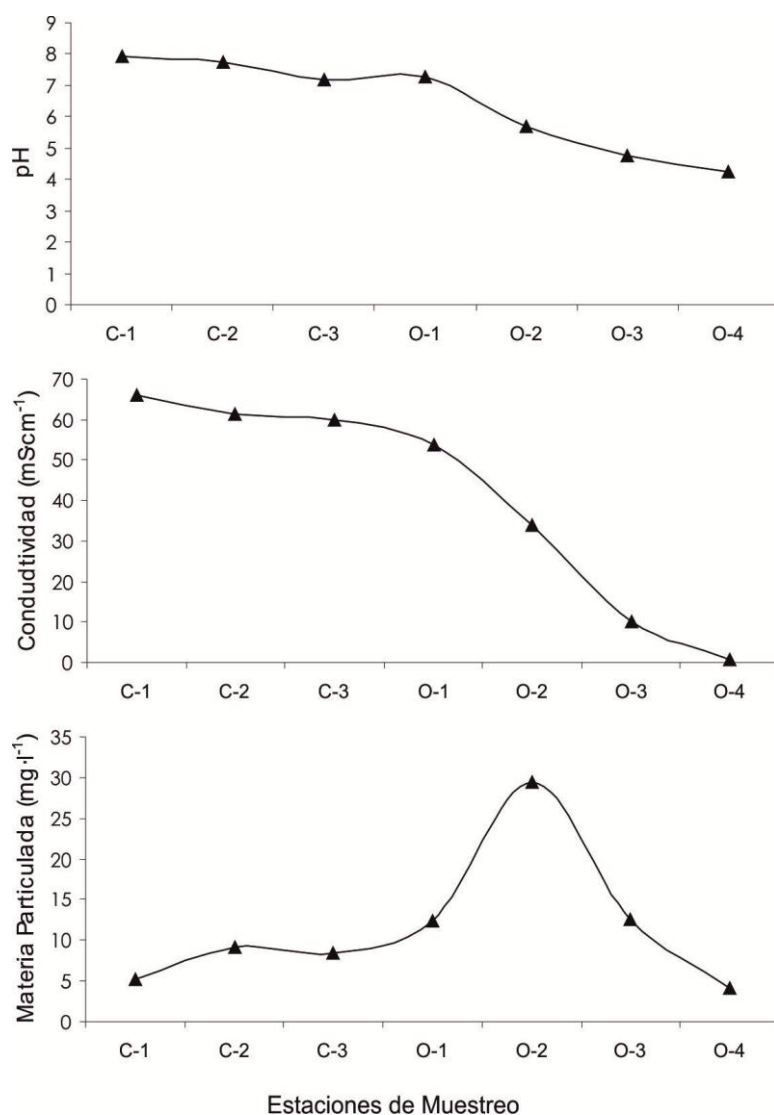


Fig. 2.- Variación longitudinal del pH, la conductividad ($mS\cdot cm^{-1}$) y la concentración de materia particulada ($mg\cdot l^{-1}$) en las estaciones de muestreo.

Fig. 2.- Longitudinal variation of pH, conductivity ($mS\cdot cm^{-1}$) and particulate matter concentration ($mg\cdot l^{-1}$) in the sample stations.

4. Características del agua: pH, Conductividad y Concentración de Materia Particulada (MP)

Los valores de pH observados varían entre 4,24 en la zona alta del estuario, con mayor influencia fluvial, y 7,92 en el sector marino del sistema (Fig. 2). Estos valores muestran un claro gradiente longitudinal en la zona de mezcla del estuario (oscilando entre 4,24 y 7,26) situada entre las estaciones O-1 y O-4, mientras que en el sector marino (Canal del Padre Santo) localizado entre las estaciones C-1 y C-3, los valores se mantienen siempre por encima de 7. Esto indica que el proceso de

neutralización de las aguas ácidas que aporta el río Odiel (pH inferiores a 3,5) tiene lugar entre las estaciones O-1 y O-4, por el contrario en el sector marino las condiciones se mantienen con valores de pH ligeramente básicos, típico de ambientes marinos normales.

Los valores de conductividad muestran una evolución longitudinal similar al pH (Fig. 2), variando entre $0,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ en la estación con mayor influencia fluvial (O-4) y $66,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ en la zona más externa del sistema (estación C-1). Además, se puede observar un importante gradiente longitudinal a lo largo de la zona de mezcla del estuario (entre las estaciones O-1 y O-4), completándose la dilución del agua fluvial en agua marina en el Canal del Padre Santo (Fig. 1). De esta forma, coinciden espacial y temporalmente, el proceso de neutralización ácida y el de mezcla sal-inducida.

Por el contrario, la concentración de materia particulada (MP) en el agua no muestra el gradiente longitudinal observado en el pH y la conductividad (Fig. 2). Las concentraciones más elevadas se encuentran entre las estaciones O-1 y O-3, con $12,47$ y $12,61 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ respectivamente, alcanzándose el máximo en O-2 ($29,47 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). En el resto de las estaciones la concentración de MP se mantiene por debajo de $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

5. Concentración y distribución de REE en la fase disuelta y particulada

Las concentraciones totales absolutas de REE disueltas en el agua del sistema varían entre $0,4$ y $128,8 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Tabla I), estos valores son varios órdenes de magnitud superiores a los observados en sistemas fluviales no afectados por drenaje ácido ($0,2 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) y aguas oceánicas ($0,02 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) (Taylor y McLennan, 1985) pero similares a las que se han encontrado en otros sistemas fluviales y estuarinos afectados por procesos de drenaje ácido (Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999; Verplanck *et al.*, 2004; López-González *et al.*, 2005). En la zona de mezcla del sistema estas concentraciones muestran un fuerte gradiente longitudinal (Fig. 3) oscilando entre $1,2 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (estación O-1) y $128,8 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (estación O-4). La pérdida más importante de concentración en la fase disuelta tiene lugar entre las estaciones O-4 y O-2, entre los valores de pH de 4,24 y 5,71, lo que indica un comportamiento no conservativo de las REE. En las estaciones de la zona marina (C-1 a C-3), con valores de pH superiores a 7,2, la concentración total de REE se mantiene muy constante oscilando entre $0,9$ y $0,4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

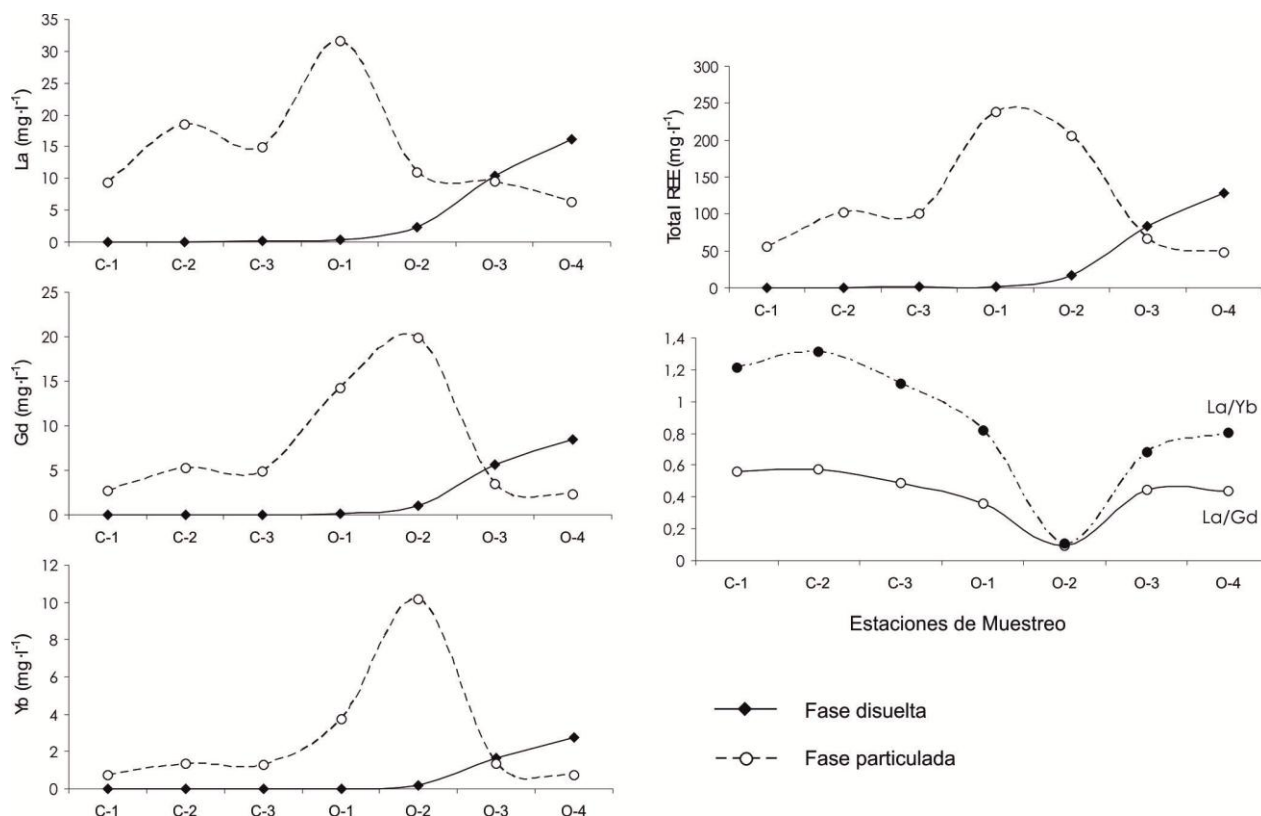


Fig. 3.- Evolución de la concentración de REE ligeras (La), REE medias (Gd), REE pesadas (Yb) y variación de la concentración total de REE junto con los índices La/Gd y La/Yb (normalizados respecto al NASC) a lo largo de las estaciones de muestreo.

Fig. 3.- Evolution of the light REE (La), middle REE (Gd), heavy REE (Yb) concentrations and variation of the total REE concentration together with La/Gd and La/Yb relationships (NASC-normalized) along the sample stations.

En la materia particulada la concentración total de REE varía entre 48,1 y 237,8 mg·l⁻¹. Al contrario de lo que ocurre en la fase disuelta, en la fase particulada las concentraciones más bajas se observan en las muestras de la zona de mezcla con mayor influencia fluvial (O-3 y O-4) donde se registran los menores valores de pH (4,75 y 4,24 respectivamente), mientras que las concentraciones más altas están presentes en las muestras de las estaciones situadas en la zona de mezcla baja (O-1 y O-2) con mayor influencia marina (Fig. 3) y cuyos valores de pH oscilan entre 7,26 y 5,71. Esto indica un importante proceso de transferencia de REE desde la fase disuelta a la fase particulada cuando se produce la neutralización de las aguas ácidas, que se produce con valores de pH comprendidos entre 4,75 y 7,26. Procesos similares han sido observados en sistemas fluviales afectados por drenajes ácidos (Verplanck *et al.*, 2004) y en estudios experimentales (Koeppenkastrop y De Carlo, 1992).

Esta distribución en la concentración de REE totales varía si consideramos estos elementos por grupos: REE ligeras representadas por el **La**, REE medias representadas por el **Gd** y REE pesadas representadas por el **Yb**. Las concentraciones absolutas de La en la MP muestran los valores más elevados en el sector inferior de la zona de mezcla (estación O-1) donde se alcanzan $31,61 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Fig. 3). Sin embargo, en el caso del Gd y sobre todo del Yb, las máximas concentraciones absolutas se producen en la estación O-2 (Fig. 3) situada 3,4 kms aguas arriba de la estación O-1 (Fig. 1). Esto indica que la máxima transferencia de La desde la fase disuelta a la particulada tiene lugar con valores de pH comprendidos entre 5,7 y 7,2, mientras que en el caso del Gd y del Yb tiene lugar con valores de pH inferiores, entre 4,7 y 5,7. La pérdida preferente de Yb y Gd en la parte alta de la zona de mezcla da lugar a un enriquecimiento en tierras raras medias y pesadas respecto de las ligeras en la materia particulada. Este proceso queda claramente marcado en la evolución longitudinal de los índices $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{NASC}}$ y $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NASC}}$ (Fig. 3), así entre las estaciones O-4 y O-2 el valor de estas relaciones disminuye desde 0,44 a 0,09 y desde 0,81 a 0,10 respectivamente. A partir de la estación O-2 ambos índices aumentan progresivamente de valor (hasta 0,56 para La/Gd y 1,22 para La/Yb) lo que indica un progresivo enriquecimiento en tierras raras ligeras respecto a las medias y pesadas en la materia particulada.

6. Conclusiones

El estuario del Río Odiel muestra un fuerte gradiente longitudinal en los valores de pH y conductividad del agua. En la zona alta del sistema, donde la influencia fluvial es más intensa, se observan valores de pH de 4,2 y $0,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ de conductividad, mientras que en el sector marino el pH alcanza valores 7,9 y la conductividad de $66,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Estos datos confirman que el proceso de neutralización de las aguas ácidas que el Río Odiel aporta al estuario tiene lugar en el sector medio y alto del sistema, al igual que ocurre con el proceso de mezcla sal-inducida.

Las aguas ácidas del río Odiel aportan cantidades muy altas de REE disueltas, observándose concentraciones de $128,8 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ en la zona alta del estuario. Aguas abajo disminuyen progresivamente hasta alcanzar en la zona media del sistema concentraciones $1,2 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Esta disminución no es lineal evidenciando un comportamiento no conservativo de las REE en la fase disuelta. En la fase particulada la concentración de REE varía entre $237,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ y $48,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, en este caso las concentraciones más elevadas están presentes en las muestras situadas en la zona media del estuario, donde se alcanza la neutralización de las aguas ácidas (valores de pH superiores a 7). Este

aumento de la concentración de REE totales tiene lugar a través de la transferencia de este grupo de elementos desde la fase disuelta. Dicho fenómeno no afecta por igual a todo el grupo de tierras raras, así, las tierras raras medias y pesadas son las primeras que se ven afectadas, lo que da lugar a un empobrecimiento en la concentración de tierras raras ligeras en la materia particulada de los sectores altos de la zona de mezcla (valores de pH comprendidos entre 4,2 y 5,7). Por el contrario en el sector bajo de la zona de mezcla y la zona marina, la materia particulada esta enriquecida en tierras raras ligeras respecto a pesadas y medias, ya que tienden a mantenerse en disolución con valores de pH inferiores a 5. De esta forma, la transferencia del grupo de tierras raras ligeras tiene lugar al final del proceso de neutralización, culminándose en la zona marina del estuario.

7. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional DGICYT, el proyecto REN2002-03979 y la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276).

8. Referencias

- Borrego, J., López-González, N., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2004). *Marine Pollution Bulletin*, 49, 1045-1053.
- Elbaz-Poulichet, F. y Dupuy, C. (1999). *Applied Geochemistry*, 14, 1063-1072.
- Koeppenkastrop, D. y De Carlo, E. H. (1992). *Chemical Geology*, 95, 251-263.
- Landa, E. R., Gravotta, C. A., Naftz, D. L., Verplanck, P. L., Nordstrom, D. K. y Zielinski, R. A. (2000). *Technology*, 7, 381-396.
- Leblanc, M., Morales, J. A., Borrego, J. y Elbaz-Poulichet, E. (2000). *Economic Geology*, 95, 655-662.
- López-González, N., Borrego, J., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2005). *Geogaceta*, 37, 231-234.
- Sarmiento, A. M., Casiot, C., Nieto, J. M., Elbaz-Poulichet, F. y Olias, M. (2005). *Geogaceta*, 37, 115-118.
- Sholkovitz, E. (1992). *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 77-84.
- Smith, K. S., Ranville, J. F., Plumlee, G. S. y Macalady, D. L. (1998). En: *Adsorption of Metals by Geomedia* (E. A. Jenne, Ed.). Academic Press, 521-547.
- Taylor, S. R. y McLennan, S. M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, 307 p.
- Verplanck, P. L., Nordstrom, D. K., Taylor, H. E. y Kimball, B. A. (2004). *Applied Geochemistry*, 19, 1339-1354.

CAPÍTULO 4.- LAS REEs EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

4.3. Variación en el fraccionamiento de Tierras Raras en la materia en suspensión de la Ria de Huelva

B. Carro, J. Borrego, N. López-González y O. Lozano-Soria

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

*Geogaceta, 43 (2007) 67-70
ISSN:0213683X*

VARIACIÓN EN EL FRACCIONAMIENTO DE TIERRAS RARAS EN LA MATERIA EN SUSPENSIÓN DE LA RÍA DE HUELVA (SO DE ESPAÑA)

Variation partitioning of Rare Earth Element in suspended matter of Ría de Huelva (SW Spain)

A partir de la aplicación de métodos de especiación de la materia en suspensión para determinar el grado de movilidad de las REEs, se puede estimar la capacidad que tienen estos elementos para ser transferidos desde la fase disuelta cuando se producen cambios en las condiciones ambientales, ya que está muy influenciada por factores como pH, temperatura, potencial redox, materia orgánica, procesos de intercambio iónico y actividad microbológica. Las REEs se encuentran en concentraciones muy bajas en rocas y en sistemas acuosos. Por ello la movilidad de este tipo de elementos en procesos naturales no está determinada por con la solubilidad de sus compuestos, si no por la capacidad para formar complejos asociados a complejos orgánicos e inorgánicos.

En este estudio se ha determinado las fase en las que estos elementos se encuentran en la materia en suspensión en un estuario afectado por AMD y su variabilidad estacional en relación con los volúmenes de descarga fluvial que recibe el sistema.

ABSTRACT

Concentrations and partitioning of particulate rare earth elements are studied in an estuary affected by acid mine drainage. A sequential extraction procedure was applied to 14 suspended matter samples collected from four cruises. The results show that easy reducible fraction are mainly linked to LREEs>MREEs=HREEs. The total concentration of REEs in the suspended matter varies according to the volume of the fluvial contributions that arrive at Ría, thus these increases significantly at the times of greater contribution

Key words: *Rare Earth Elements, particulate matter, partitioning.*

1. Introducción

Las Tierras Raras (REEs) son un grupo de 14 elementos con un comportamiento geoquímico coherente en sistemas naturales. Este grupo de elementos forman una serie que va desde las REEs ligeras (LREE) representadas por el La, a las REEs pesadas (HREE) interpretadas por el comportamiento del Yb. El Gd es el elemento que define las REEs medias (MREE). Como resultado de los progresivos cambios en la configuración electrónica se produce una disminución gradual del radio iónico y de cambios pequeños pero sistemáticos, en las características químicas a través de la serie. Estos cambios estructurales varían a lo largo de la serie de forma fiable y son menores que los descritos en otros grupos de elementos. Estas propiedades químicas junto con la gran sensibilidad que presentan frente a los cambios de pH, condiciones redox y reacciones de absorción/desorción, permite que las REEs puedan ser usadas como indicadores de procedencia de aportes, procesos de meteorización o trazadores de cambios en las condiciones ambientales en el agua y los sedimentos de los sistemas acuosos (Sholkovitz, 1992; Åström, 2001).

Los metales traza y REEs en ambientes acuáticos se distribuyen entre especies solubles, coloides, materia en suspensión (MS) y sedimento. La concentración de metales traza y REEs en estas fases cambia fácilmente con variaciones en los procesos de depósito y condiciones hidroquímicas del agua. La MS tiene una alta capacidad para recoger elementos contaminantes, es más, menos del 1% de éstos es disuelto en el agua mientras que el resto es almacenado en el sedimento y la MS (Salomons y Stigliani, 1995). Sin embargo la capacidad de absorción de estas fases depende de su composición. Para metales traza y REEs la capacidad de absorción está relacionada con el área superficial y las propiedades superficiales de las partículas. De esta forma, los minerales de la arcilla y otros componentes como el cuarzo y los granos de feldespato tienen adheridos en sus capas superficiales oxi-hidroxidos de Mn y Fe y, sustancias orgánicas. Estas capas regulan por tanto la transferencia de elementos entre la fase disuelta y la fase particulada (Salomons y Stigliani, 1995). Consecuentemente es importante el determinar no sólo el contenido en metales traza y REEs totales, sino también las concentraciones en la que éstos están presentes en las diferentes fracciones. Las extracciones secuenciales predicen la movilidad y la biodisponibilidad de metales traza y REEs en sistemas acuosos. El grado de movilidad, de actividad y de biodisponibilidad está fuertemente influenciado por cambios en pH, temperatura, potencial redox, materia orgánica, intercambio iónico y actividad microbiana (Merian, 1991; Filgueiras y otros., 2002). La extracción secuencial somete a la muestra al ataque químico de diferentes extractantes para alcanzar una disolución relativamente selectiva hasta alcanzar fases mineralógicas determinadas y liberar el contenido en metales traza y REEs asociado.

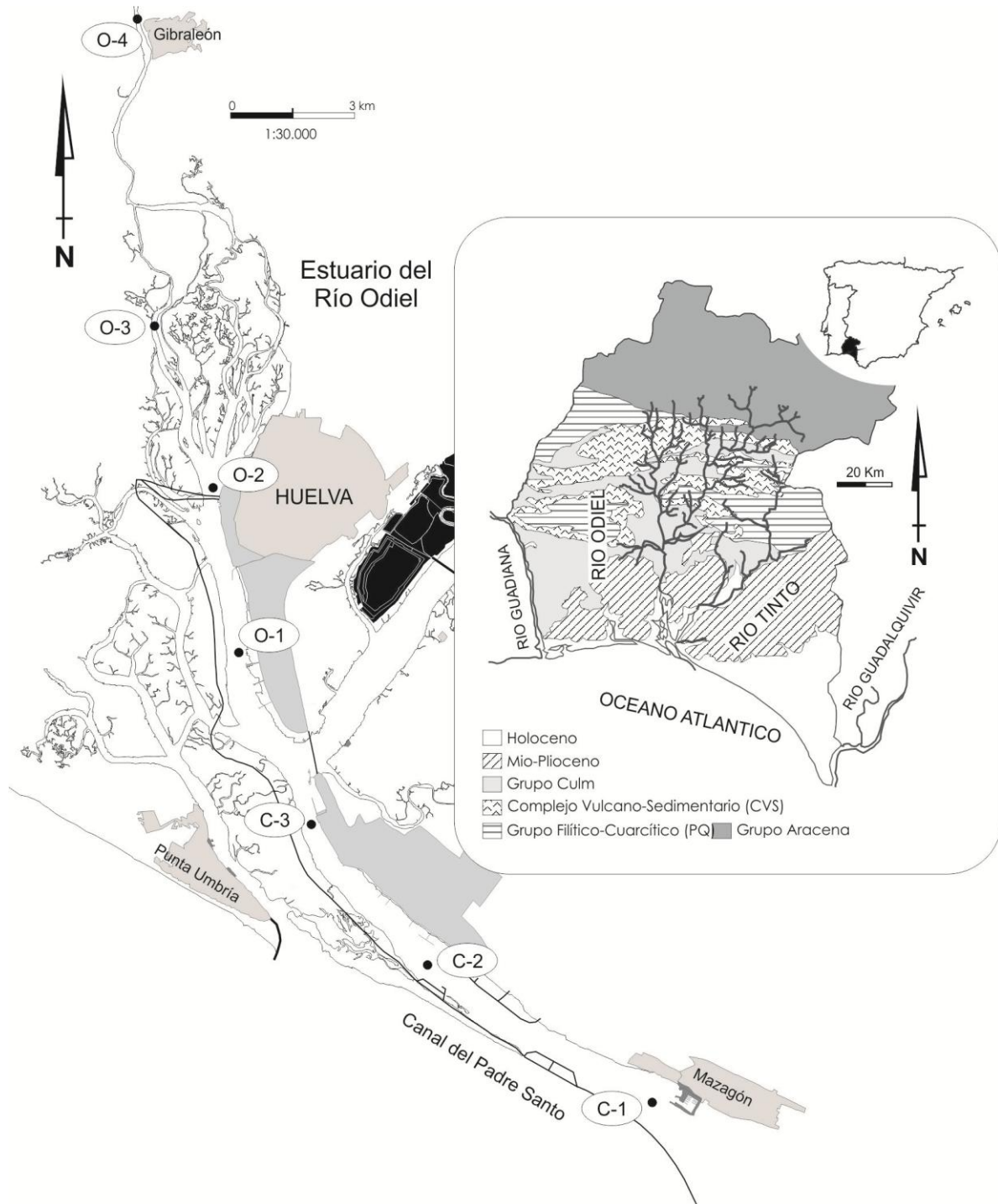


Fig. 1.- Localización de las 10 estaciones de muestreo en el estuario del río Odiel, Estuario del Río Tinto y el Canal del Padre Santo.

Fig. 1.- Local setting of the 10 sample stations in the Odiel river estuary, Tinto river estuary and the Padre Santo Channel.

La Ría de Huelva es un sistema estuarino constituido por la unión de la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel, localizada en el noroeste del Golfo de Cádiz (Fig. 1). Los aportes fluviales que recibe el sistema están caracterizados por el drenaje ácido de mina (AMD) procedente de la cuenca de drenaje de los ríos Tinto y Odiel, situada sobre materiales de la Faja Pirítica Ibérica. Este AMD es producto de la suma de numerosos aportes de carácter ácido procedentes tanto de la alteración química de los depósitos de sulfuros polimetálicos sobre los que transcurre, como de la actividad minera asociada a estos yacimientos desde hace más de 4.500 años BP (Leblanc *et al.*, 2000). Los Ríos Tinto y Odiel confluyen en sus desembocaduras y conforman un sistema estuarino conocido como Ría de Huelva. Desde 1966 y asociada a la minería de la zona, se han establecido fundiciones de cobre, fábricas de celulosa, factorías de fertilizantes, así como depósitos de fosfoyesos en los márgenes del estuario que originan grandes volúmenes de efluentes industriales. Desde el punto de vista fisiográfico e hidrodinámico el sistema puede dividirse en tres sectores (Carro, 2002; López-González, 2002):

Canal del Padre Santo (CPS): Canal por el que penetra el mayor volumen de agua mareal y por donde se produce el drenaje de descarga fluvial solo en las fuertes crecidas de los ríos Tinto y Odiel.

Estuario del Río Odiel (E.R.O): sector de mezcla entre el agua marina aportada por la marea y los aportes fluviales del río Odiel. Los valores de pH varían entre 3,4 y 8 y, entre 0,3 y 145 ms de conductividad.

Estuario del Río Tinto (E.R.T): Esta zona de influencia directa de los aportes fluviales presenta un marcado gradiente longitudinal de pH (2,5-7) y conductividad (0,5-150).

Los últimos estudios de REEs en estuarios describen la distribución en la concentración y patrones de fraccionamiento en la MS o en el agua (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1999, Sholkovitz, 1992; Zhu *et al.*, 1997; Singh y Rajamani, 2001, Lawrence y Kamber, 2006). El objetivo de este trabajo es la descripción del fraccionamiento en la materia en suspensión de las REEs en un estuario afectado por AMD y estudiar su variabilidad temporal.

2. Metodología

Se han estudiado 10 estaciones de muestreo distribuidas en este sistema entre el Canal del Padre Santo (C1, C2 y C3), Estuario del Río Odiel (O1, O2, O3 y O4) y Estuario del Río Tinto (T1, T2 y T3). Se realizaron cuatro muestreos durante el bienio 2003-2004 correspondientes con los periodos de

invierno (muestreo 1), primavera (muestreo 2), verano (muestreo 3) y otoño (muestreo 4), en los que se obtuvieron muestras de agua superficial y se midieron los valores de pH y conductividad in situ. Las muestras de agua se recogieron en botellas de polietileno de 1000 ml y se filtraron inmediatamente después de cada muestreo a través de filtros milipore de teflón de 0,45 μm de diámetro de poro.

La MS en los filtros fue sometida al proceso de extracción secuencial definido por Bendell-Young *et al.* (1992) y Stecko y Bendell-Young (2000). Este proceso consta de cuatro etapas que permite determinar la concentración de los metales traza y REEs asociados a las siguientes fracciones:

- 1) Fracción fácilmente reducible (**fr**); metales asociados con óxidos e hidróxidos amorfos de Fe y Mn.
- 2) Fracción reducible (**r**): metales asociados con óxidos de Fe y Mn cristalinos.
- 3) Fracción orgánica (**o**): metales asociados a compuestos orgánicos. Representa la fracción liberada en el cambio a condiciones oxidantes.
- 4) Fracción Residual (**R**): metales asociados a las fases minerales estables.

La concentración del ión Cl^- en las muestras de agua filtrada se determinó en un cromatógrafo iónico para muestras acuosas, compuesto por bomba isocrática, detector de conductividad y columnas separadoras de alta capacidad para la detección cuantitativa de aniones inorgánicos.

La concentración de REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) se realizó en los laboratorios de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva mediante Espectrometría de Masas (HP4500). La calibración externa se realizó con la solución multielemental SPEX 1 (REE) incluyéndose una solución control de $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ periódicamente durante el análisis. El límite de detección fue de $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ con una precisión mayor al 5% RSD para todas las medidas.

3. Características Hidrodinámicas del sistema de la Ria de Huelva: pH y Clorinidad del agua

La característica más singular del agua de la ría de Huelva es la variación longitudinal de los valores de pH del agua, originadas por la mezcla de los aportes de aguas ácidas de los ríos Odiel y Tinto y el agua marina introducida por la marea (Borrego *et al.*, 2004). En el periodo de estudio los valores de pH varían entre 2,66 y 8,23, describiendo fuertes gradientes en los sectores de mezcla de ambos ríos (Fig. 2A). En el CPS el pH oscila entre 6,8 y 8,2. En la campaña de verano el pH describe valores más

uniformes en la variación longitudinal alcanzando en la mayoría de las estaciones de muestreo valores superiores a 6,5, excepto en las estaciones con mayor influencia fluvial (estaciones T3 y O4). Sin embargo en el resto de las campañas las variaciones longitudinales del pH son elevadas de estación a estación, debido a un mayor aporte fluvial.

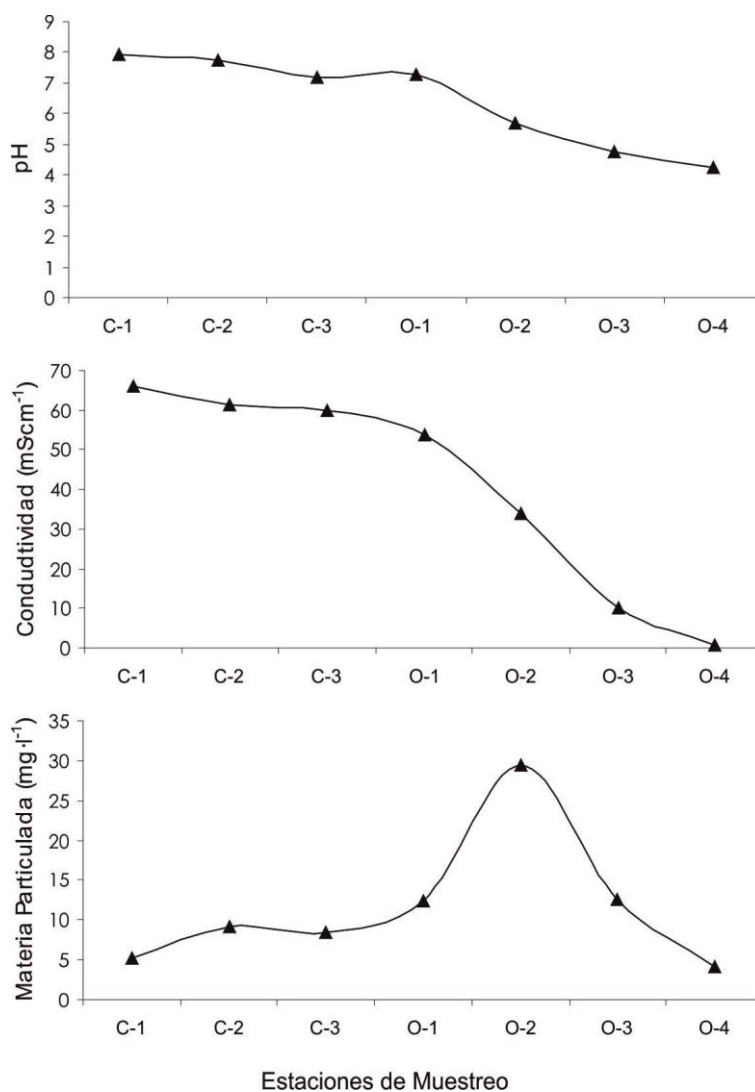


Fig. 2.- Variación longitudinal en valores de A) pH y, B) clorinidad (g/l) del agua de la ria de Huelva durante invierno, primavera, otoño y verano.

Fig. 2.- Longitudinal variation in values of A) pH and B) chlorinity (g/l) of the water of Ria of Huelva in Winter, Spring, Summer and Autumn.

La distribución en la clorinidad del agua del estuario muestra un comportamiento muy similar al descrito para el pH. Las concentraciones durante las campañas de invierno, primavera y otoño oscilan entre 0,02 y 16 g/l, con altos gradientes longitudinales entre estaciones (Fig. 2B). Es en verano donde la clorinidad del agua es más uniforme, se llegan a superar los 12 g/l.

4. Variación Temporal del fraccionamiento de las REEs

Para describir el fraccionamiento de REEs se han tomado los valores medios de concentración de REEs totales de cada subsistema de la ría de Huelva durante las cuatro campañas estudiadas (Tabla I) y, los porcentajes acumulados que cada fracción del fraccionamiento alcanza en los tres componentes de esta serie de elementos (Fig. 3).

Fraccionamiento de REEs en el muestreo 1

En los resultados obtenidos en el análisis de la MS correspondiente a este muestreo se observa que la fracción predominante en el que se concentran las REEs son las fracciones lábiles, siendo la fr la fracción dominante. En el caso del CPS la fracción fr corresponde con el 67,05% de las REEs, 16,56% para la r, y 15,20% para la R (Tabla I). La fracción orgánica no supera en ningún caso el 2% de la concentración total de las REEs. El mismo reparto en el fraccionamiento de las REEs ocurre para el ERO y ERT.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Total REE	La/Gd	La/Yb	pH	C (mS·cm ⁻¹)	MP (mg·l ⁻¹)
Datos de Agua																			
C-1	0.05	0.06	0.02	0.05	0.07	n.d.	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.40	0.26	0.19	7.92	66.10	
C-2	0.06	0.06	0.03	0.05	0.05	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.00	0.39	0.26	0.26	7.74	61.20	
C-3	0.18	0.26	0.04	0.15	0.07	0.02	0.05	0.01	0.03	0.01	0.04	0.02	0.01	0.90	0.58	0.77	7.20	60.00	
O-1	0.30	0.45	0.03	0.18	0.05	0.02	0.07	n.d.	0.06	n.d.	0.02	0.02	0.01	1.19	0.73	1.46	7.26	53.80	
O-2	2.28	6.85	0.82	3.52	0.76	0.15	1.02	0.13	0.74	0.12	0.30	0.17	0.02	16.87	0.36	1.34	5.71	34.00	
O-3	10.44	30.68	3.80	17.41	4.56	0.97	5.69	0.83	4.62	0.82	2.20	1.64	0.24	83.91	0.30	0.62	4.75	10.20	
O-4	16.23	46.90	5.71	26.98	7.12	1.42	8.51	1.24	6.87	1.24	3.46	2.75	0.37	128.80	0.31	0.57	4.24	0.83	
Datos de Materia Particulada (MP)																			
C-1	9.27	23.38	1.87	11.34	2.53	0.54	2.67	0.35	1.98	0.35	0.95	0.74	0.11	56.09	0.56	1.22		5.23	
C-2	18.44	39.69	4.75	19.72	4.13	0.86	5.23	0.68	3.85	0.75	1.91	1.36	0.21	101.58	0.57	1.32		9.13	
C-3	14.82	40.43	4.92	20.15	4.37	1.02	4.92	0.74	4.09	0.78	2.05	1.29	0.26	99.83	0.49	1.11		8.43	
O-1	31.61	95.54	11.16	46.09	11.48	2.41	14.28	2.05	11.30	2.11	5.49	3.72	0.56	237.79	0.36	0.82		12.47	
O-2	10.98	49.17	10.14	42.92	17.85	4.23	19.86	3.98	20.31	4.24	10.70	10.18	1.64	206.21	0.09	0.10		29.47	
O-3	9.55	25.20	3.21	13.72	3.64	0.75	3.48	0.52	2.82	0.48	1.39	1.36	0.24	66.36	0.45	0.68		12.61	
O-4	6.31	18.29	2.59	11.12	2.61	0.58	2.34	0.28	1.76	0.26	0.93	0.76	0.27	48.11	0.44	0.81		4.17	
Agua fluvial *	0.48×10^{-4}	0.79×10^{-4}	0.73×10^{-5}	0.38×10^{-4}	0.78×10^{-5}	0.15×10^{-5}	0.85×10^{-5}	0.12×10^{-5}	0.72×10^{-5}	0.14×10^{-5}	0.42×10^{-5}	0.36×10^{-5}	0.64×10^{-6}	2.08×10^{-4}	0.92	1.29			
Agua oceánica *	0.45×10^{-5}	0.35×10^{-5}	0.10×10^{-5}	0.42×10^{-5}	0.08×10^{-5}	0.15×10^{-6}	0.10×10^{-5}	0.17×10^{-6}	0.11×10^{-5}	0.28×10^{-6}	0.92×10^{-6}	0.09×10^{-5}	0.14×10^{-6}	1.87×10^{-5}	0.73	0.48			

Tabla I.- Valores medios en la concentración del fraccionamiento de la materia particulada en los subsistemas de la Ria de Huelva en los muestreos estudiados.

Table I.- Average values in concentration of partitioning of suspended matter in the subsystems of the ria of Huelva in the studied samplings.

Con respecto al fraccionamiento de la serie, la figura 3A pone de manifiesto la afinidad que tienen las LREEs por la fracción fr, seguida por la fracción r y la R. Así por ejemplo en el CPS más del 70% de las LREEs se concentran en la fracción fr, y en los estuarios de los ríos Odiel y Tinto alcanzan el 50%. La segunda fracción predominante en la MS de este muestreo es la fracción r, en la cual se encuentran principalmente presentes las MREEs y HREEs.

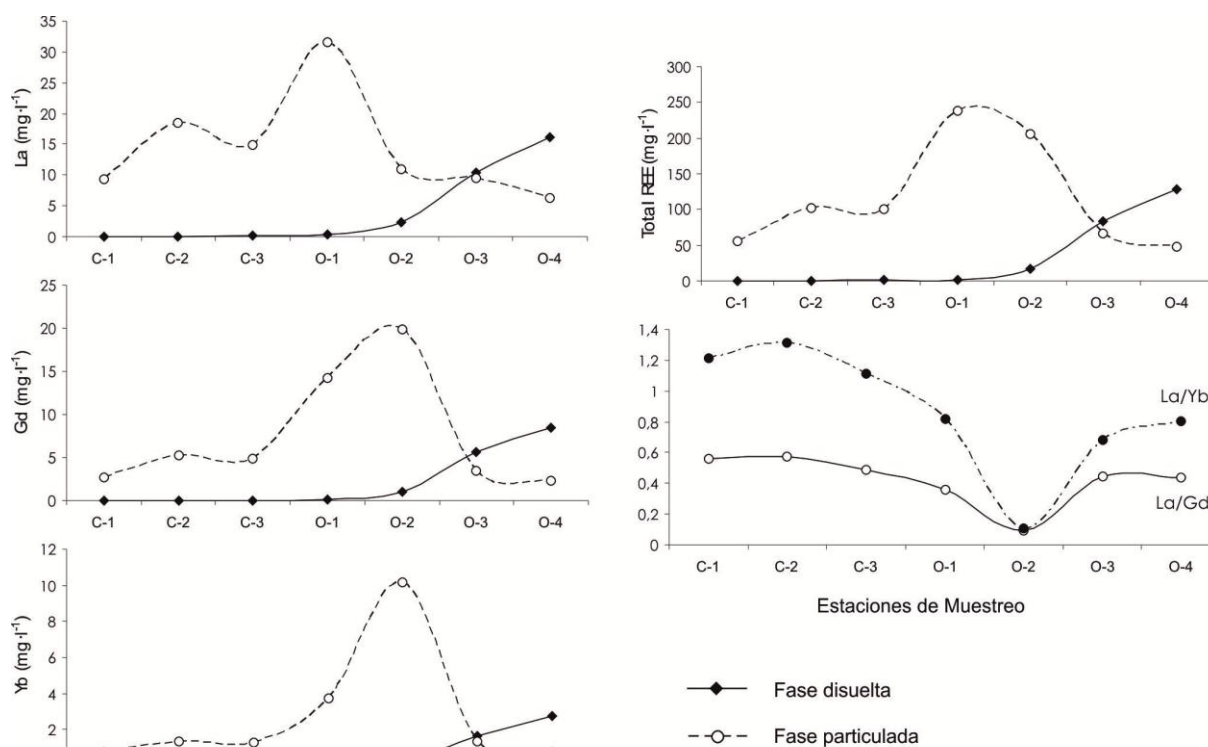


Fig. 3.- Fraccionamiento de los valores medios de LREEs, MREEs y HREEs de la materia particulada en las campañas en el A) Muestreo 1, B) Muestreo 2, C) Muestreo 3 y D) Muestreo 4 en cada subsistema de la ría de Huelva.

Fig. 3.- Fraccionamiento of the average values of LREEs, MREEs and HREEs of suspended matter in A) cruise 1, B) cruise 2, C) cruise 3 and, D) cruise 4 of each subsystem of the Ria of Huelva

Fraccionamiento de REEs en el muestreo 2

En este caso la concentración total de las REEs se reparte en el sistema de una forma proporcionada entre tres fracciones de las fracciones analizadas fr, r y R (Tabla I), mientras que la fracción orgánica, aunque con valores superiores que en el muestreo 1, representa tan solo el 2,23% de concentración en el CPS, 2,80 en el ERO y en el 4,59% en el ERT.

Como en el muestreo anterior, las LREEs tienen mayor afinidad por la fracción fr que por las MREE y HREE. Así en el ERT la fracción fr en LREEs es del 22% (Fig. 3B), mientras que para las HREEs tan sólo alcanzan el 9%. El mismo comportamiento en el fraccionamiento se observa en el ERO y en CPS.

Fraccionamiento de REEs en el muestreo 3

En este muestreo la fracción reducible supera el 50% del fraccionamiento de la concentración de REEs totales de la MS. En el ERO por ejemplo, la fracción fr tiene un 16.01% de la concentración, la fracción r un 60,47%, y las fracciones R y o un 19,99 y 3,53%, respectivamente.

La concentración total de REEs en el sistema es menor que las obtenidas en otros muestreos ya que corresponde con época de estiaje y, al ser menor los volúmenes de aportes que entran en el sistema, también es menor la concentración de REEs que recibe el estuario. Sin embargo la diferencia entre concentraciones totales de REEs en la MS entre subsistemas es más evidente que en el resto de campañas estudiadas (Tabla I). Así la concentración media de REEs en el ERO es de 19,46 ppm, mientras que en el CPS y ERT se encuentra en torno a 9,5 ppm. En esta campaña las LREEs muestran una mayor afinidad por la fracción R (al igual que por la fracción fr) que las MREEs y HREEs, por lo que la fracción r en el fraccionamiento de HREEs alcanza el 80% en los tres subsistemas de la Ría de Huelva.

Fraccionamiento de REEs en el muestreo 4

La fracción R es la predominante en el fraccionamiento de las REEs durante este muestreo. Así por ejemplo, en el CPS el 9,26% y 24,32% corresponde con las fracciones fr y r, respectivamente, mientras que en la fracción R se concentra el 62,32% del fraccionamiento (Tabla I). Este aumento en la fracción R puede ser debido a la introducción de material con un alto porcentaje en minerales resistentes, por la escorrentía superficial en los cauces fluviales que producen las primeras lluvias tras un periodo seco.

En esta campaña la afinidad de las LREEs por esta fracción del fraccionamiento es más evidente que en las campañas anteriores (Fig. 3D), llegando incluso a constituir el 70% en el CPS y ERT.

5. Conclusiones

La Ría de Huelva representa un caso singular a escala mundial, ya que es uno de los pocos ejemplos conocidos de estuario afectado de forma directa por drenajes ácidos de mina. Este hecho le confieren al sistema unas condiciones hidroquímicas especiales ya que tienen lugar dos procesos de mezcla diferente, por una parte la mezcla sal-inducida típica de los estuarios y en segundo lugar un proceso de mezcla ácida. En este contexto muchos de los elementos presentes en el agua del sistema muestran un comportamiento especial y este es caso del grupo de los lantánidos.

Del análisis del estudio del fraccionamiento de las REEs presentes en la materia en suspensión de la Ría de Huelva se desprenden las siguientes conclusiones:

1. La concentración total de REEs en la MS varía según el volumen de los aportes fluviales que llegan a la Ría, así estas aumentan significativamente en las épocas de mayor aporte (otoño e invierno) y son menores durante el estiaje (verano).
2. Entre subsistemas las mayores concentraciones se observa en la zona de mezcla del río Odiel, probablemente debido a que los aportes de este río son superiores a los del río Tinto.
3. Para el conjunto de REEs de los tres subsistemas las mayores concentraciones se observan en la fracción $r > R > fr >> o$.
4. De los tres grupos de REEs la afinidad por concentrarse en la fracción fr se produce preferentemente en el siguiente orden $LREEs > MREEs = HREEs$ (Independientemente de subsistema y de la estación analizada).
5. La afinidad de las REEs por la fracción r es $MREEs = HREEs > LREEs$
6. La afinidad de las REEs por concentrarse en la fracción R u o varía significativamente de una campaña a otra y en el interior del sistema, al contrario de lo que ocurre en las fracciones fr y r .

6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional DGICYT, los proyectos REN2002-03979 y CTM2006-08298 y, la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276).

7. Referencias

- Åström, M. (2001). *Chemical Geology*, 175, 249-258.
- Bendell-Young, L. I., Dutton, M. y Pick, F. R. (1992). *Biogeochemistry*, 17, 15-29.
- Borrego, J., López-González, N., Carro, B. y Lozano-Soria, O. (2004). *Marine Pollution Bulletin*, 49, 1045-1053.
- Carro, B. (2002). *Sedimentación reciente en el estuario del río Tinto*. DEA, Univ. de Huelva, 137 p.
- Elbaz-Poulichet, F. y Dupuy, C. (1999). *Applied Geochemistry*, 14, 1063-1072.
- Filgueiras AV, Lavilla I. y Bendicho C. J. (2002). *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 823 –857.
- Lawrence, M.G., y Kamber, B.S., (2006). *Marine Chemistry*, 100, 147–161.
- Leblanc, M., Morales, J. A., Borrego, J. y Elbaz-Poulichet, E. (2000). *Economic Geology*, 95, 655-662.
- López-González, (2002). *Descripción e interpretación de las facies deposicionales en el sector interno del Estuario del río Odiel*. DEA, Univ. de Huelva, 125 p.
- Merian E.(1991). *Metals and their compounds in the environment*. Weinheim, VCH, 1438 p.
- Salomons W, Stigliani W.(1995). *Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments*. Springer-Verlag, 352 p.
- Sholkovitz, E. (1992). *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 77-84.
- Singh P. y Rajamani V. (2001). *Journal of Sedimentary Research*, 71, 50-60.
- Stecko, J. R. P. y Bendell-Young, L. I. (2000). *Applied Geochemistry*, 15, 753-775.
- Zhu, W., Kennedy, M., de Leer, E.W.B., Zhou, H., y Alaerts, G.J.F.R., (1997). *The Science of the Total Environment*, 204, 233-243.

CAPÍTULO 4.- LAS REEs EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

4.4. Estudio de las concentraciones de REE y patrones de fraccionamiento en sedimentos superficiales del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO de España)

B. Carro, J. Borrego, N. López-González y O. Lozano-Soria

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

*Geogaceta, 43 (2007) 67-70
ISSN:0213683X*

Estudio de las concentraciones de REE y patrones de fraccionamiento en sedimentos superficiales del estuario de los ríos Tinto y Odiel (SO de España)

Study of REE concentrations and fractionation patterns in surface sediments in the Tinto and Odiel river estuary (SW Spain)

En los sistemas estuarinos la acumulación de elementos traza en los sedimentos y la liberación de estos a la fase disuelta se producen mediante procesos de coagulación, floculación y coprecipitación. Estos procesos se ven intensifican debido a cambios en las condiciones redox, de pH y salinidad durante los procesos de mezcla estuarina.

El fraccionamiento de las REEs en sedimentos superficiales de la ría de Huelva permite establecer la naturaleza de los procesos geoquímicos que se dan en este sistema. Para establecer los indicadores geoambientales a partir del estudio de la distribución, concentración y fraccionamiento de REE en los sedimentos superficiales del estuario se han realizado el siguiente trabajo de investigación.

ABSTRACT

Sc, Y, Th, Cu and rare earth elements (REE) concentrations have been analyzed in 14 samples of surface sediments by means of ICP-MS. Mean concentrations of Sc, Y and Th in these sediments are lower than those presents in the Upper Continental Crust (UCC). Cu concentration is very high and is caused by inputs from the Odiel and Tinto rivers, affected by acid mine drainage. REE mean concentration is lower than that observed in other rivers and estuaries. Plots of North American Shale Composite (NASC)-normalized REE data of surface sediments show a slight depletion in REE concentrations. Most samples present with middle REE enrichment relative to light REE and heavy REE.

Key words: *Rare Earth Element, NASC-normalized pattern, sediments, Odiel and Tinto estuary, Spain.*

1. Introducción y localización de la zona de estudio

El estudio de las tierras raras (REE) en sistemas sedimentarios permite investigar sobre la naturaleza de los procesos que tienen lugar en ellos, ya que estos elementos presentan un comportamiento coherente y predecible (Leybourne *et al.*, 2000). Se pueden encontrar numerosos estudios recientes sobre la composición de REE en el agua, la materia en suspensión y los sedimentos fluviales y estuarinos (Sholkovitz, 1992; Zhu *et al.*, 1997; Singh y Rajamani, 2001). La mayoría de estos trabajos se centran en explicar mediante los patrones de fraccionamiento de REE, el comportamiento de estos elementos en diferentes condiciones ambientales.

El estuario de los ríos Tinto y Odiel, también conocido como Ría de Huelva, se encuentra en la costa suroccidental de la Península Ibérica (Fig. 1). En este estuario se combinan aguas procedentes no solo de estos ríos y del mar, sino también del drenaje ácido de mina y un gran número de efluentes industriales, que juegan un importante papel en las características geoquímicas de dicho estuario. Las cuencas fluviales de ambos ríos atraviesan los materiales Paleozoicos del complejo Vulcanosedimentario, donde se localizan las masas de sulfuros polimetálicos más importantes de Europa, que han sido explotados desde al menos 4500 años BP (Leblanc *et al.*, 2000).

Las características hidroquímicas del agua junto con sus variaciones espaciales y temporales, permiten dividir la Ría de Huelva en tres sectores diferentes (Carro, 2002; López-González, 2002). Estos sectores son (Fig. 1):

Zona 1: Subsistema de Punta Umbría y Canal del Padre Santo. Es el sector del estuario con menor influencia fluvial, ya que los aportes de los ríos Odiel y Tinto cuando alcanzan esta zona han sido previamente diluidos en sus zonas de mezcla. El pH del agua oscila entre 6,5 y 8,2, mientras que la clorinidad muestra valores superiores a 17 g·l⁻¹.

Zona 2: Zona de mezcla del río Odiel. En este sector del estuario tiene lugar la mezcla entre los aportes acuosos del río Odiel y el agua marina aportada por la marea. Las características del agua muestran un fuerte gradiente longitudinal, así el pH puede variar desde 3,5 hasta 8 y la clorinidad entre 2,6 g·l⁻¹ y 21 g·l⁻¹.

Zona 3: Zona de mezcla del río Tinto. Es la zona de influencia directa de los aportes del río Tinto y, al igual que le ocurre a la zona de mezcla del río Odiel, muestra un fuerte gradiente longitudinal, oscilando los valores de pH del agua entre 2,5-7 y la clorinidad entre 1,7 g·l⁻¹ y 19,5 g·l⁻¹. Las altas

cantidades de metales pesados aportados por el río Tinto dan lugar a que las concentraciones de metales disueltos en el agua de este sector sean las más altas de toda la Ría de Huelva (Grande *et al.*, 2000).



Fig. 1.- Situación de las muestras de sedimentos superficiales en las tres zonas diferenciadas en el estuario de los ríos Tinto y Odiel.

Fig. 1.- Surface sediment samples sites in the three zones of the Tinto and Odiel river estuary.

El objetivo de este trabajo es describir los resultados de un estudio sobre la distribución, concentración y fraccionamiento de REE en los sedimentos superficiales del estuario de los ríos Tinto y Odiel.

2. Muestreo y metodología analítica

Para este trabajo se han recogido 14 muestras de sedimentos superficiales (Fig. 1) mediante una draga de tipo *Van Veen Grab*. Las muestras se secaron a 60 °C durante 24 horas y se mantuvieron en una desecadora hasta alcanzar peso constante. Posteriormente se pasaron por un tamiz de 2 mm, para eliminar las partículas de gran tamaño, y se pulverizaron en un mortero de ágata para el análisis químico de los sedimentos. De cada muestra se tomaron 0,2 g y se les realizó un ataque triácido (HF- HCl- HNO₃). La determinación del contenido en REE y elementos traza se realizó mediante un espectrómetro de masas (ICP-MS) de los Servicios Centrales de la Universidad de Huelva. Para la calibración del aparato se utilizó una solución de 10 ppb de Li7, Y89 y Tl205, obteniéndose una desviación estándar RSD < 5%. La calibración externa del aparato se realizó mediante un estándar multielemental (Merck VI para ICPMS) con una concentración inicial de 10 ppm para cada elemento, a partir del que se prepararon por dilución estándares de 1, 5, 10, 50 y 100 ppb.

3. Resultados e Interpretación

En la tabla I se muestran los valores medios de elementos traza y REE en los sedimentos superficiales de las tres zonas del estuario de los ríos Tinto y Odiel, junto con los valores medios del NASC (North American Shale Composite). En la tabla II se incluyen la concentración total de REE (∑REE), las tierras raras ligeras (LREE: La a Eu), las tierras raras pesadas (HREE: Gd a Lu) y los valores normalizados de las relaciones (La/Gd)_{NASC}, (La/ Yb)_{NASC}, para los sedimentos del estuario y de otros sistemas estuarinos del mundo.

	Sc	Y	Cu	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Th
Zona 1																	
Media	6,69	19,72	1416	24,30	62,48	7,02	26,60	5,64	1,22	5,24	0,72	3,76	0,70	1,86	1,50	0,22	5,68
Máximo	8,95	25,90	2111	30,30	76,50	8,60	32,50	6,80	1,50	6,40	0,90	4,70	0,90	2,30	1,80	0,30	6,00
Mínimo	5,14	12,10	697	19,30	49,30	5,30	19,60	4,00	0,80	3,70	0,50	2,50	0,40	1,20	1,00	0,10	5,20
Zona 2																	
Media	6,92	17,72	1378	18,78	47,20	5,56	21,34	4,90	1,02	4,52	0,62	3,36	0,62	1,62	1,34	0,16	4,64
Máximo	10,93	37,70	3690	28,40	97,80	8,90	34,30	8,00	1,70	7,90	1,10	5,80	1,10	2,80	2,30	0,30	6,50
Mínimo	3,31	3,70	306	10,40	20,70	2,80	10,10	2,10	0,40	1,50	0,20	1,00	0,20	0,40	0,40	0,00	3,10
Zona 3																	
Media	4,92	10,18	1639	12,38	23,15	3,38	13,03	2,88	0,65	2,63	0,38	1,90	0,35	1,00	0,83	0,13	3,30
Máximo	9,92	23,60	2522	24,90	46,90	7,10	27,40	6,00	1,40	5,60	0,80	4,20	0,80	2,20	1,80	0,30	5,70
Mínimo	2,46	2,40	550	6,30	14,00	1,90	6,80	1,40	0,30	1,10	0,10	0,60	0,10	0,30	0,20	0,00	1,90
NASC				32	73	7,9	33	5,7	1,2	5,2	0,9	5,8	1	3,4	3,1	0,5	

Tabla I.- Concentración media, máxima y mínima de elementos traza y REE en los sedimentos superficiales de las tres zonas de estudio. Se incluyen las concentraciones de los mismos elementos para el NASC.

Table I.- Mean, maximum and minimum concentrations of trace and REE elements in surface sediments in the three study zones. Also included NASC concentrations for the same elements.

Para evitar las desviaciones en la concentración de REE ocasionadas por su abundancia en el sistema, se ha utilizado la normalización respecto al NASC (Taylor y McLennan, 1985), ya que es una de las más empleadas en el ámbito de la geoquímica marina.

	Σ REE	LREE	HREE	La/Gd	La/Yb
Zona 1					
Media	139,4	127,3	14,0	0,8	1,6
Máximo	171,0	156,2	17,3	0,9	1,9
Mínimo	106,5	98,4	9,4	0,6	1,3
Zona 2					
Media	110,2	99,6	12,3	0,8	1,7
Máximo	197,7	179,1	21,4	1,1	2,9
Mínimo	49,7	46,5	3,7	0,6	1,2
Zona 3					
Media	61,6	55,4	7,1	0,9	1,9
Máximo	127,0	113,6	15,6	1,4	3,8
Mínimo	36,0	33,6	2,4	0,5	1,1
Changjiang	186,6	168,3	18,3	1,1	1,5
Huanghe	148,1	132,9	15,2	1,0	1,4
Po	136,4	121,3	15,1	1,0	1,2

Tabla II.- Concentración media, máxima y mínima de tierras raras totales (Σ REE), LREE, HREE y valores normalizados de las relaciones (La/Gd)_{NASC} y (La/Yb)_{NASC} en los sedimentos superficiales de las tres zonas de estudio y en otros sedimentos fluviales y estuarinos del mundo (Changjiang y Huanghe en: Yang et al., 2002; Po en: Kramer et al., 2002).

Table II.- Mean, maximum and minimum of total rare earth (Σ REE), LREE, HREE concentrations and normalized ratios of (La/Gd)_{NASC} and (La/Yb)_{NASC} in the three study zones and other world rivers and estuarine sediments (Changjiang and Huanghe in: Yang et al., 2002; Po in: Kramer et al., 2002).

Contenido en elementos traza y REE

La concentración media de Sc en los sedimentos superficiales de la Ría de Huelva es de 6,23 ppm, variando entre 2,46 y 10,93 ppm. No se observan variaciones importantes en la concentración de este elemento en los sedimentos, manteniéndose los valores medios de las tres zonas del estuario entre 6,92 y 4,92 ppm. Lo mismo ocurre en el caso del Th, cuya concentración media oscila entre 5,68 y 3,30 ppm, dependiendo de la zona. La concentración media de Y es de 16,28 ppm, pero en este caso se observan diferencias en las concentraciones de las diferentes zonas del estuario.

Así, las mayores cantidades de Y se detectan en los sedimentos de la zona 1, con una concentración media de 19,72 ppm, respecto de las 10,18 ppm que presentan los sedimentos de la zona 3. En todos los casos, las concentraciones medias de elementos traza en los sedimentos superficiales son significativamente inferiores a las observadas en la Corteza Continental Superior o UCC (Upper Continental Crust), donde la concentración es de 11 ppm para el Sc, 22 ppm para el Y y 10,7 ppm para el Th (Taylor y McLennan, 1985).

Al contrario que los elementos anteriores, el Cu muestra en los sedimentos superficiales concentraciones muy altas, con valores medios de 1466 ppm, alcanzando en algunas muestras valores superiores a 2000 ppm. Estas concentraciones anómalamente altas de Cu, junto con las observadas en otros metales como Zn, As y Cd (Borrego *et al.*, 2002), se deben a los aportes de los ríos Odiel y Tinto, afectados por procesos de AMD o drenaje ácido de mina (Sainz *et al.*, 2004).

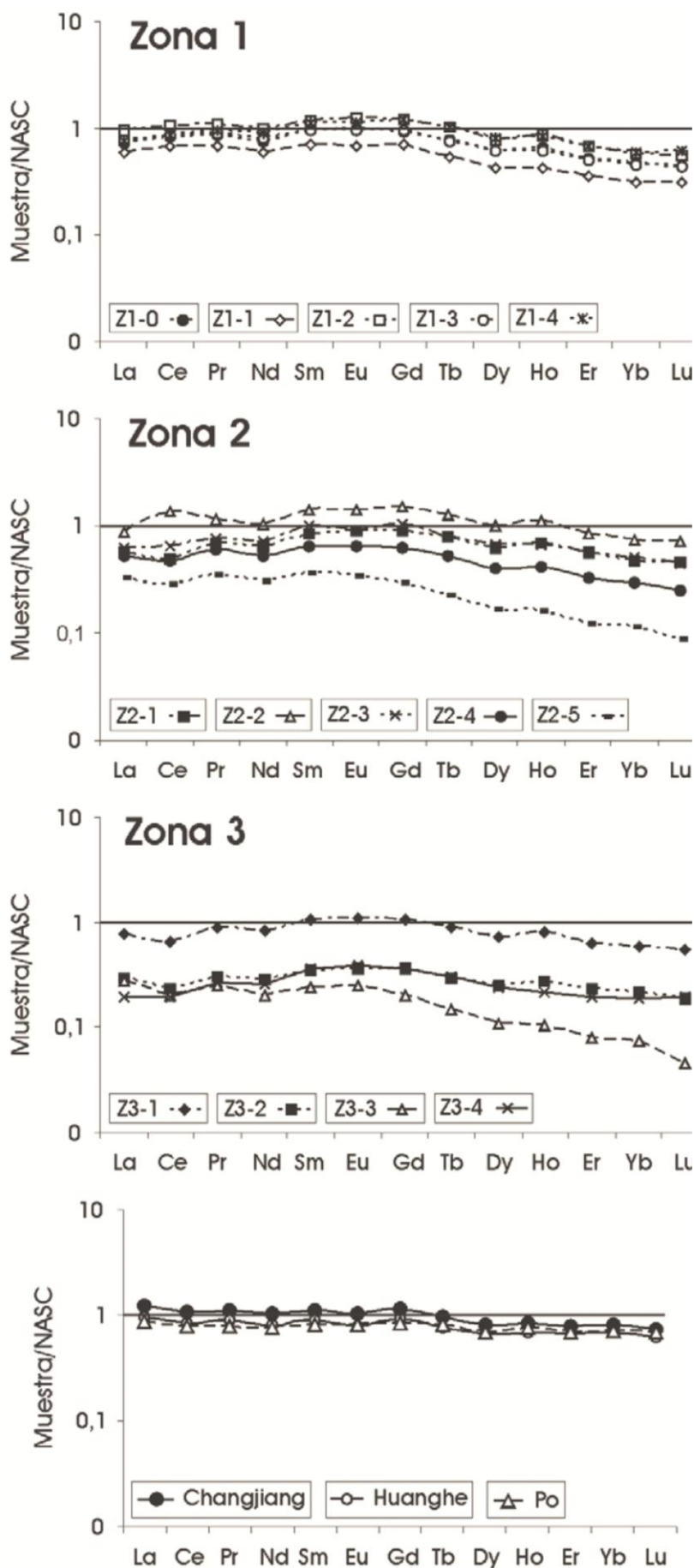


Fig. 2.- Patrones de fraccionamiento de REE normalizadas respecto al NASC en los sedimentos superficiales de las tres zonas y en otros sedimentos fluviales y estuarinos del mundo.

Fig. 2.- NASC-normalized REE patterns in surface sediments in the three zones and other world river and estuarine sediments.

El valor medio del Σ REE es de 106,8 ppm, variando entre 36 y 197,7 ppm. En la mayoría de las muestras estos valores son sensiblemente inferiores a los determinados para el NASC (Taylor y McLennan, 1985) y a los descritos por algunos autores en sedimentos superficiales de otros sistemas fluviales y estuarinos (Yang *et al.*, 2002; Kramer *et al.*, 2002), en los que el Σ REE oscila entre 136,4 y 186,6 ppm.

De igual forma ocurre con los valores medios en la concentración de LREE (96,9 ppm) y HREE (11,4 ppm), si se comparan con los obtenidos en los sistemas anteriores. Los valores anteriores contrastan con las altas concentraciones de REE observadas en las fases disueltas de las aguas del estuario, con valores 103 veces superiores a los medidos en ríos normales. Esto se debe a que en la zona de mezcla del estuario de los ríos Tinto y Odiel, la removilización de REE desde el agua a la materia en suspensión, originada por procesos de mezcla salina (sal-inducidos), no se producen de la misma forma que en los estuarios normales, ya que los bajos valores de pH inhiben la adsorción de REE sobre materia particulada en suspensión (Elbaz-Poulichet y Dupuy, 1999).

Patrones de fraccionamiento de REE y relaciones (La/Gd)NASC y (La/Yb)NASC

Si representamos los valores de REE en sedimentos normalizados respecto al NASC (Fig. 2), se puede observar un patrón convexo subparalelo con un suave empobrecimiento en la concentración relativa de REE, ya que la mayoría de los datos se encuentran por debajo de 1. Este patrón es más evidente en las muestras internas de la zona 2 (zona de mezcla del río Odiel) y de la zona 3 (zona de mezcla del río Tinto).

En la mayoría de las muestras se observa un enriquecimiento relativo en tierras raras medias (MREE) respecto a las LREE y HREE, y una clara anomalía negativa de Ce en muchos de los sedimentos de las zonas 2 y 3. Por el contrario, los sedimentos de la zona 1 (Subsistema de Punta Umbría y Canal del Padre Santo) presentan una suave anomalía positiva de Ce, al igual que la muestra ZO-2 de la zona 2.

El valor medio de las relaciones (La/Gd)NASC es de 0,8, oscilando entre 0,5 y 1,4. Estos valores son sensiblemente inferiores a las de otros sistemas fluviales y estuarinos, donde se observan valores comprendidos entre 1 y 1,1. Por el contrario, los valores de las relaciones (La/Yb)NASC de los sedimentos estudiados, son mayores a los de estos mismos sistemas, con un valor medio de 1,7 frente a unos valores que oscilan entre 1,2 y 1,5. Esto indica, por un lado, un empobrecimiento

relativo en LREE con respecto a las MREE, y por otro, un enriquecimiento en las concentraciones de LREE con respecto a las HREE.

4. Conclusiones

Las concentraciones medias de Sc, Y y Th en los sedimentos superficiales de la ría de Huelva son inferiores a las presentes en la UCC. Por el contrario la concentración media de Cu en estos sedimentos es muy alta y está originada por los aportes de los ríos Odiel y Tinto, afectados por drenajes ácidos de mina. Las concentraciones de REE, LREE y HREE muestran valores inferiores a los observados en otros ríos y estuarios del mundo.

El fraccionamiento de REE normalizado respecto al NASC en los sedimentos superficiales, muestra un patrón convexo subparalelo con un suave empobrecimiento en la concentración de REE respecto al NASC. La mayoría de las muestras presentan un enriquecimiento relativo de MREE comparadas con las LREE y HREE.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Plan Nacional DGICYT, el proyecto REN2002-03979 y la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (PAI RNM-276).

6. Referencias

- Borrego, J., Morales, J. M., de la Torre, M. L. y Grande, J. A. (2002). *Environmental Geology*, 41, 785-796.
- Carro, B. (2002). *Sedimentación reciente en el estuario del Río Tinto*. DEA, Univ. Huelva, 137 p.
- Elbaz-Poulichet, F. y Dupuy, C. (1999). *Applied Geochemistry*, 14, 1063-1072.
- Grande, J. A., Borrego, J. y Morales, J. A. (2000). *Environmental Geology*, 39, 1095-1101.
- Kramer, K. J. M., Groenewoud, H., Dorten, W., Kramer, G. N., Muntaun, H. y Quevauvillert, Ph. (2002). *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 762-773.
- Leblanc, M., Morales, J. A., Borrego, J. y Elbaz-Poulichet, E. (2000). *Economic Geology*, 95, 655-662.
- Leybourne, M. I., Goodfellow, W. D., Boyle, D. R. y Hall, G. M. (2000). *Applied Geochemistry*, 15, 695-723.
- López-González, N. (2002). *Descripción e interpretación de las facies deposicionales del sector interno en el Estuario del río Odiel*. DEA, Univ. Huelva, 124 p.
- Sainz, A., Grande, J. A. y de la Torre, M. L. (2004). *Environment International*, 30, 557-566.
- Sholkovitz, E. (1992). *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 77-84.
- Singh, P. y Rajamani, V. (2001). *Journal of sedimentary Research*, 71, 50-60.
- Taylor, S. R. y McLennan, S. M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, 307 p.
- Yang, S. Y., Jung, H. S., Choi, M. S. y Li, C. X. (2002). *Earth and Planetary Science Letters*, 201, 407-419.

Zhu, W., Kennedy, M., de Leer, E. W. B., Zhou, H. y Alaerts, G. J. F. R. (1997). *The Science of the Total Environment*, 204, 233-243.

CAPÍTULO 4.- LAS REEs EN EL ESTUARIO DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

4.5. La investigación Geológica Aplicada a la criminalística. El caso Mari Luz

J. Borrego, J.A. Morales y B. Carro,

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Avda. Tres de Marzo, s/n, 21071 Huelva, Spain

*Enseñanza de las Ciencias de la Tierra, 20 (2012) 207-209
ISSN:1132-9157*

La investigación geológica aplicada a la criminalística. El caso mari luz

***Geological research applied to criminalistics.
The case Mari Luz***

Una vez establecidos los patrones de fraccionamiento y distribución de las REEs en el interior del estuario de la ría de Huelva de forma estacional y analizado el comportamiento que tienen estos con respecto a las variaciones en las condiciones hidroquímicas que en él se dan, se tiene una herramienta útil como indicadores geoquímicos en el sistema.

Un ejemplo práctico de la utilización de estos marcadores ambientales se realizó en un caso real para determinar el lugar geográfico exacto en el estuario donde ocurrieron los hechos a partir del análisis de los patrones de REEs en el cuerpo de la víctima.

La desaparición de la niña Mari Luz Cortés en enero de 2008 tuvo una repercusión mediática importante y la posterior aparición de su cadáver flotando en la Ría de Huelva el 7 de marzo supuso una dificultad añadida al proceso de investigación criminalística al no poder identificarse un “lugar del crimen” ni la localización del cadáver durante los 53 días en los que permaneció desaparecido. Este hecho hizo que el cuerpo de Policía Científica de la Dirección General de Policía recurriera a los miembros del Grupo de Geología Costera de la Universidad de Huelva a fin de dar respuesta a los mayores interrogantes del caso: ¿dónde permaneció el cadáver? ¿cómo llegó allí? y ¿por qué apareció súbitamente flotando en las aguas del Puerto durante una de las pleamares mayores del año?

Desde un primer momento, el estado de degradación del cadáver (con las zonas de mayor descomposición localizadas en torno a la boca, rodillas y manos, a la vez que el resto del cuerpo presentaba una sorprendente ausencia de rastros de carroñeo por parte de animales característicos del estuario -peces, cangrejos o ratas-) hizo pensar que el mismo había permanecido la mayor parte del tiempo tendido boca abajo en un sector de la marisma lo suficientemente alto como para no ser afectado por todas las pleamares y lo suficientemente contaminado como para explicar la ausencia de ese tipo de animales.

El estudio realizado por los investigadores de la UHU abordó una doble vertiente: por una parte, el análisis de las Tierras raras (REE) de los sedimentos de la ropa determinó la posición del cuerpo dentro de la Ría de Huelva y, por otra, un análisis hidrodinámico de la circulación mareal de la ría de Huelva, determinó la historia del cuerpo teniendo en cuenta las cotas máximas alcanzadas por la marea durante el periodo estudiado y el movimiento las masas de agua con la marea y su interacción con el viento.

1. Análisis de Tierras Raras para la determinación del lugar de reposo del cadáver

Las Tierras Raras (REEs) son un grupo de 14 elementos con un comportamiento geoquímico coherente en sistemas naturales. Este grupo de elementos forman una serie que va desde las REEs ligeras (LREE) representadas por el Lantano (La), a las REEs pesadas (HREE) interpretadas por el comportamiento del Yterbio (Yb). El Gadolinio (Gd) es el elemento que define las REEs medias (MREE). La coherencia de las concentraciones de esta serie de elementos con el comportamiento del medio en el que se deposita el sedimento que las contiene hace que su contenido relativo (patrón) pueda utilizarse como un “verdadero ADN” del material sedimentario.

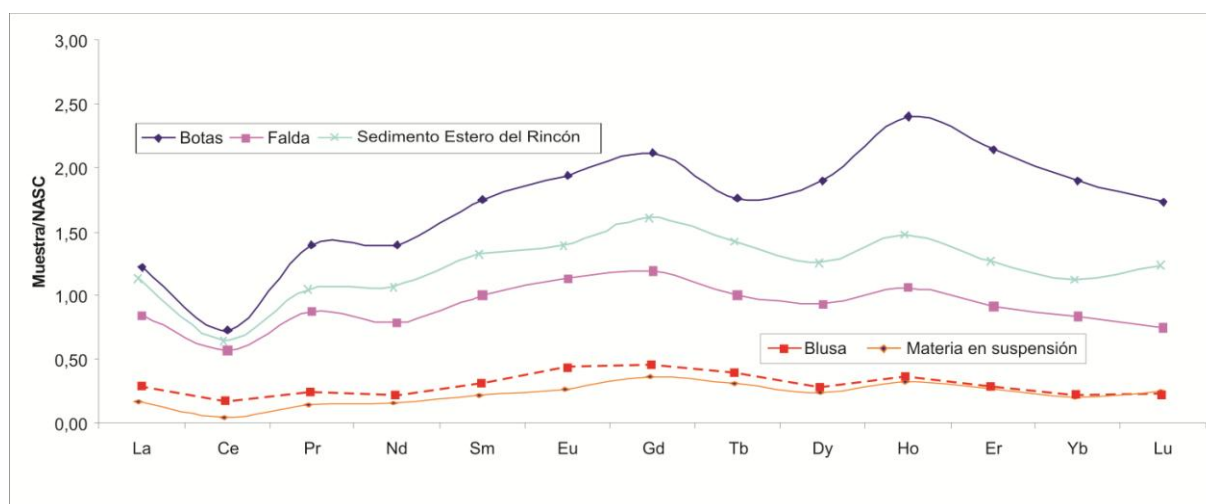


Figura 1.- Patrones normalizados de las muestras de ropa y botas en comparación con las muestras de sedimento y materia en suspensión del Estero del Rincón.

En un primer momento se analizaron tres muestras de sedimento, recogidas de la falda, de la blusa y de las suelas de ambas botas (Fig. 1). En esta figura se observa como las muestras de la falda

y las botas presentan un patrón muy similar con una distintiva anomalía negativa de Ce, así como unos valores de concentraciones absolutas muy cercanos. Por el contrario la muestra de la blusa presenta concentraciones absolutas significativamente inferiores a las otras dos muestras y la anomalía de Ce es prácticamente inapreciable.

Estos patrones resultaron ser muy diferentes a los de los sedimentos del estuario del Odiel, la Punta del Sebo, e incluso el curso bajo del estuario del Tinto, pero resultaron asombrosamente similares a los patrones de uno de los afluentes mareales del Tinto, el Estero del Rincón. Así, las muestras de la falda y las botas eran similares a sus sedimentos, mientras que las muestras de la blusa resultaron similares a las de la materia en suspensión en el agua de este canal mareal. Esto fue explicado interpretando que la falda y botas estuvieron en contacto directo con el sedimento, mientras que la blusa tan solo estuvo en contacto con el agua y, actuando como filtro, retuvo la materia en suspensión entre sus fibras.

Determinada la zona de procedencia, se recogieron muestras de sedimento a lo largo de este estero para determinar a qué altura del mismo estuvo el cuerpo, que sería el lugar donde no sólo los patrones, sino las concentraciones absolutas coincidieran. Así, se determinó que el cadáver permaneció en el fondo del estero, en la orilla ocupada por las balsas de Fosfoyesos.

2. Análisis hidrodinámico para determinar el recorrido del cadáver dentro del estuario

En un primer momento se analizó la velocidad de la corriente que actuaba en el momento de la aparición del cuerpo que resultó ser de 1 metro por segundo, velocidad coherente con la trayectoria seguida por el mismo entre la aparición y el rescate. Partiendo de la curva de velocidad en los momentos inmediatamente anteriores al descubrimiento y teniendo en cuenta el tiempo transcurrido entre el descubrimiento y la pleamar se estableció un radio que delimitaba las zonas desde las que el cuerpo podría haber partido. Una de las zonas incluidas en este radio fue precisamente el Estero del Rincón, lugar de depósito determinado por el análisis de tierras raras (Fig. 2).

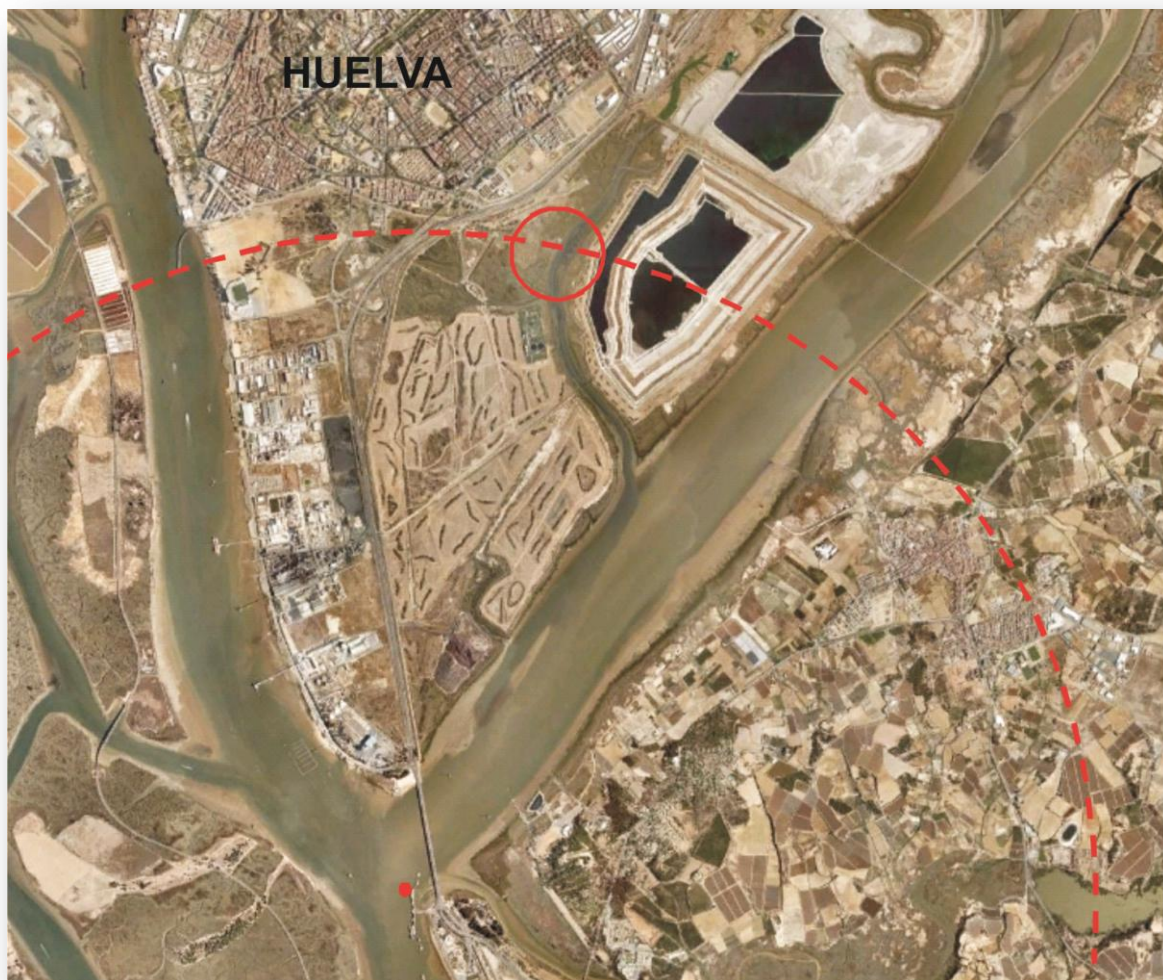


Figura 2.- Fotografía aérea de la Ría de Huelva que muestra el lugar de aparición del cuerpo el día 7 de marzo de 2008, el radio de procedencia determinado por el estudio de corrientes y la posición del cadáver determinada por el estudio de Tierras Raras.

Quedaba entonces por resolver el interrogante sobre un periodo tan prolongado entre el momento de la desaparición y el descubrimiento del cadáver. El hecho de que el cadáver desapareciera un día de mareas vivas y apareciera inmediatamente después de otra pleamar viva hizo surgir la hipótesis de que éste estuviera depositado en la marisma a una cota que sólo fuera superada por la marea del día en que apareció. Esto llevó a analizar las cotas alcanzadas por las pleamares, tanto el día de la desaparición y probable muerte, como los días posteriores. Este estudio mostró que la cota alcanzada por la pleamar el día de la desaparición fue de 3,3 metros por encima de la bajamar extrema, una cota bastante alta, aunque no excepcional, ya que durante el periodo de desaparición fue superada por 15 pleamares, sin que el cuerpo fuera arrastrado durante ninguna de ellas hacia la corriente general de la ría.



Figura 3.- Esquema que muestra la removilización del cadáver a causa de los vientos actuantes durante la pleamar del día 7 de Marzo.

Para abordar este interrogante se realizó un análisis de los vientos que actuaban durante los momentos de pleamar, en los que el cuerpo podría haber sido reflotado, encontrando que durante las 15 pleamares que superaron los 3,3 metros de cota el viento soplabo hacia tierra, anclando el cuerpo a la orilla e impidiendo que el mismo se incorporara a la circulación mareal del canal. Sólo el día de la aparición existió la coincidencia entre una pleamar que superase la cota indicada y un viento soplando hacia el canal (Fig. 3). Este viento hizo que el cadáver saliera al centro del canal, donde fue llevado por la marea hasta el cauce principal del Estuario del Tinto acercándolo a la orilla de La Rábida, donde finalmente fue encontrado (Fig. 4).

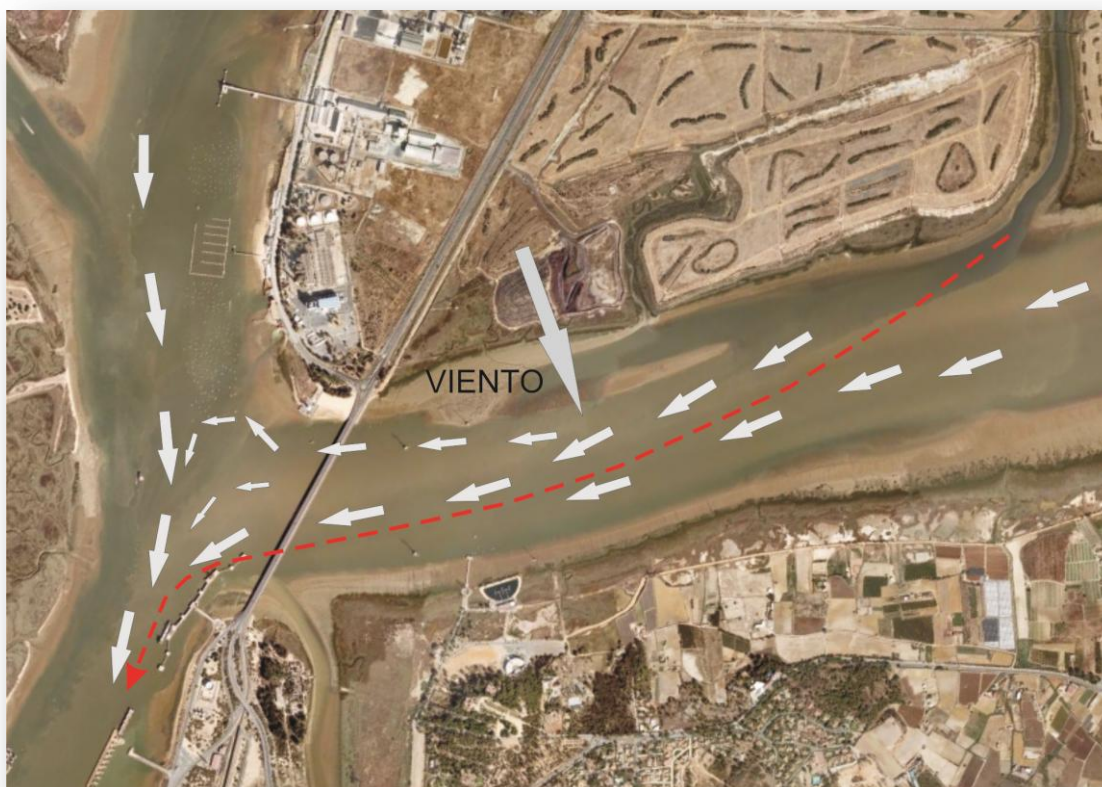


Figura 4.-. Esquema hidrodinámico de las corrientes de reflujos de mareas vivas en la confluencia entre el Tinto y el Odiel. La magnitud de las flechas representa la velocidad de las corrientes.

3. Análisis de Tierras Raras para la implicación del coche de la hermana del imputado

De los bajos del coche propiedad de la hermana del imputado, se recogieron siete muestras que correspondían a material sólido procedentes de salpicaduras. Estas muestras presentaron un patrón completamente distinto a las muestras de la ropa, en el que destaca un empobrecimiento relativo de tierras raras pesadas respecto a las tierras raras medias y ligeras; además en todas las muestras es perceptible una anomalía negativa de Praseodimio (Fig. 5).

Estas muestras fueron comparadas con el material del camino que da acceso al lugar determinado como depósito del cadáver en el Estero del Rincón, encontrándose una total coincidencia, con lo que se pudo demostrar que este vehículo había accedido al lugar.

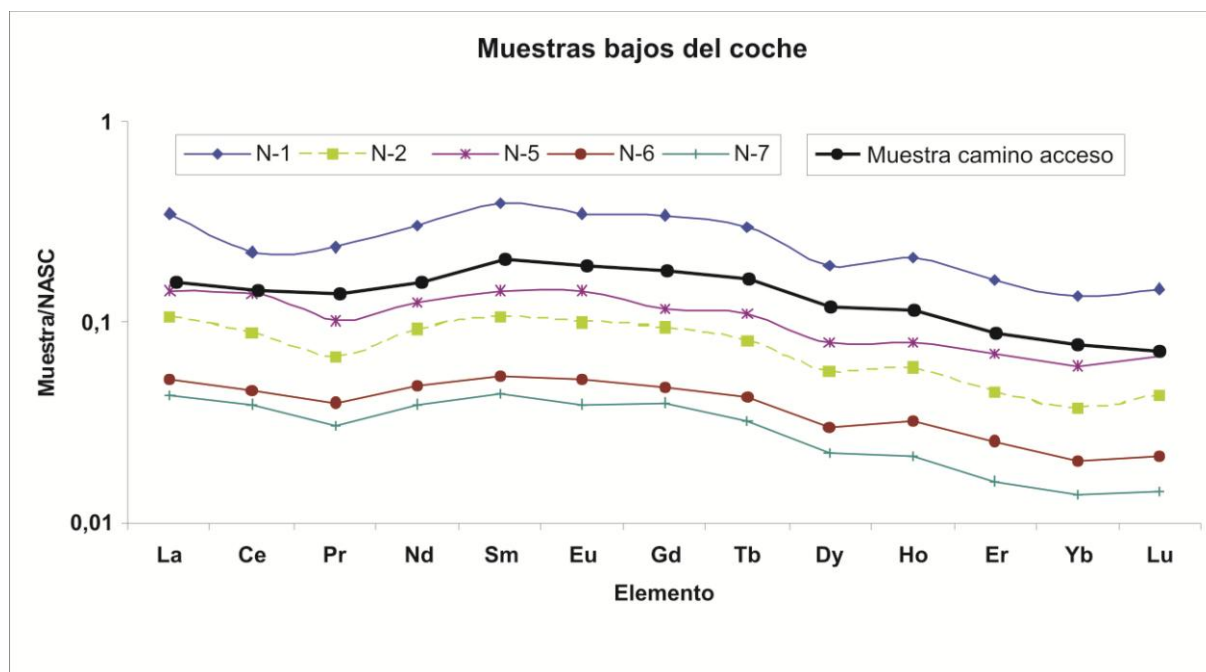


Figura 5.- Patrones de fraccionamiento de las muestras recogidas en los bajos del coche en comparación con las muestras del camino de acceso al Estero del Rincón.

4. Conclusiones

El estudio realizado por los miembros del Grupo de Geología Costera a propuesta de la Dirección General de Policía fue utilizado como prueba de cargo por la Fiscalía del Caso Mari Luz Cortés y tenido en cuenta por el Juez como prueba de cargo a la hora de dictar sentencia contra el asesino y su hermana.

Este estudio demuestra la aplicación de los patrones de tierras raras como indicadores de la procedencia de los materiales geológicos, los cuales pueden ser utilizados como prueba forense en un sentido similar al uso del ADN para materiales biológicos.

El conocimiento de la dinámica de los procesos geológicos activos en sistemas sedimentarios actuales es una herramienta clave para la determinación de la historia de cualquier acto llevado a cabo en el mismo. En este sentido, hay que destacar la utilidad de este estudio a la investigación policial y la integración del mismo en el sistema de pesquisas de la Policía Científica.

Como última nota, cabe señalar que los investigadores de cualquier rama de la Ciencia tenemos el deber moral de contribuir con nuestros conocimientos a la clarificación de este tipo de hechos para ayudar a la clarificación de los mismos y evitar que vuelvan a producirse.

5. Referencias

Los resultados incluidos en esta noticia se encuentran recogidos en el informe titulado “INFORME SOBRE LA LOCALIZACIÓN DEL CADÁVER DE MARI LUZ CORTÉS DESDE SU MUERTE HASTA SU APARICIÓN”, depositado en la Audiencia Provincial de Huelva.

CAPÍTULO 5.- CONCLUSIONES

5.- Conclusiones

El objetivo principal planteado para esta tesis es la evaluación que produce drenaje ácido de minas en la hidrodinámica y la calidad del agua y sedimentos en el estuario de los ríos Tinto y Odiel. Para ello se ha realizado el análisis de las condiciones hidroquímicas del estuario así como la calidad de los sedimentos y el agua del estuario. Las conclusiones a las que se ha llegado con esta memoria son:

1.- Las características hidrogeoquímicas del agua en un estuario donde el agua fluvial ácido y agua marina se mezclan nos permiten definir la intervención de dos procesos geoquímicos: un proceso típico de mezcla inducida por sal y un proceso de neutralización de aguas ácidas derivadas de AMD. El producto de la convergencia de estos procesos de mezcla no sólo afectará a los comportamientos de los metales pesados y nutrientes que forman el sistema. Nos permite hacer una zonificación hidroquímica del estuario. La definición de estas zonas depende del comportamiento de los valores de pH y concentración clorinidad del agua, así como sobre las concentraciones de metales pesados en sus fases disueltas y partículas. De estos procesos ha demostrado que:

- La zonificación pH inducida en el interior del estuario identifica las siguientes zonas:
 - Zona 1. Sector con valores de pH que aumentan 2,4 a 4,5, donde la concentración clorinidad del agua no suba por encima de 3 gL⁻¹. En esta zona, comenzando el proceso de neutralización produce la precipitación de sulfatos de partículas, que limpian una fracción importante de la concentración de metal que se transporta en una fase disuelta por el agua ácida.
 - Zona 2. En esta zona, el pH y clorinidad tiene una relación directa (fluctuante de 4,5 a 7,5 y de 3 a 15 gL⁻¹, respectivamente). Esto indica que el proceso de neutralización es inducida por la dilución del agua derivada de Zona 1 con agua salada, que introduce elementos disueltos (típicamente marinos) en la mezcla.
 - Zona 3. Esta zona se caracteriza por el agua pH ligeramente básico, donde el proceso de mezcla inducida por sal típica de los sistemas de estuarios tiene lugar y algunos elementos disueltos tales como Cu²⁺ o aumento en la concentración de U debido a la remineralización producida por el choque de solución salina.
- Este estudio ha permitido identificar y delimitar espacial y temporalmente los procesos de mezcla en un estuario afectado por drenaje ácido de minas. La mezcla entre masas de aguas de procedencia mareal y aguas de drenaje ácido implica no sólo un proceso de mezcla sal inducida típico de sistemas estuarinos, si no que introduce un proceso de mezcla ph inducido

en el interior del estuario. El resultado final es una combinación de complejas interacciones geoquímicas en las que se produce un aumento de concentración de contaminantes en la ms del agua a medida que avanza el proceso de mezcla pH inducida.

- La delimitación espacial en el sistema de los procesos de mezcla en los pulsos estacionales ha permitido identificar los desplazamientos longitudinales de los procesos de neutralización y de mezcla salina. En épocas de bajo o nulo aporte fluvial las zonas de mezcla se localizan hacia el interior del estuario, de la misma forma se produce un desplazamiento (aguas abajo) hacia los sectores mareales en estaciones húmedas. El subsistema del Canal de Punta Umbría no está vinculado con los procesos pH inducidos ni con la masa de agua resultante de dicha neutralización. En este sector penetra aguas de mezcla sal inducidas muy similares a las localizadas de los sectores medios del Canal del Padre Santo.

2.- Los metales pesados en el sedimento y en el agua del estuario de los ríos Tinto y Odiel presentan altas concentraciones de metales pesados asociados. La contaminación por metales afecta a todos los sectores de la Ría de Huelva, y no solo a los sectores con influencia directa de los aportes fluviales o los vertidos industriales antiguos. Las conclusiones derivadas del estudio de esos elementos son:

- Los sedimentos de la Ría de Huelva presentan altos Índices de Contenido Metálico (ICM) y FEM (Factor de Enriquecimiento Metálico), sobre todo en la zona baja de los estuarios de los Río Tinto y Odiel (confluencia), y en la zona interna del Subsistema Punta Umbría (entorno de la Reserva Integral de Isla de En medio).
- En la mayor parte de la Ría de Huelva se observa la presencia de infauna. La actividad de estos organismo se produce sobre sedimentos con altas concentraciones de metales pesados, lo que puede representar un importante factor de riesgo ambiental; ya que estos metales pueden estar pasando a la cadena trófica a través de estos organismos.
- En el agua los metales disueltos muestran una variabilidad estacional en la que los altos valores de las variables de verano que indican origen marino (C1, Na, Rb, Ca, K y Mg) . Esto, sumado a los altos valores de los indicadores de los ríos caída (Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Ba, Pb y Fe) muestran claramente el efecto de las primeras lluvias que se producen en este tipo de clima en los meses de otoño. La lluvia provoca el lavado de eflorescencias salinas solubles y costras formadas en superficies potencialmente productoras de AMD que se han resistido durante varios meses de sequía. Esto favorece la disolución de metales en el agua que se lleva con un pH muy bajo hasta que la zona de mezcla. Por otro lado, en verano, la falta de lluvias provoca una drástica reducción de los insumos ácidos de la cuenca minera en las

cabeceras de los ríos. Esto contribuye a un progreso ascendente de la influencia de las mareas. La mayor varianza durante las estaciones de primavera y verano responden a dos fenómenos: (i) muy altas concentraciones alcanzadas en el bajo caudal de los ríos en la ausencia de lluvia, que proviene principalmente de relaves de drenaje con valores extremadamente bajos de pH y muy alta disuelve cargas de metal; esto causaría variables de ajuste hacia el extremo de las concentraciones máximas especialmente representados en la REE que son muy sensibles a este fenómeno (ii) La otra situación que corresponde a los valores propios de gama baja podría estar motivada por lluvias ocasionales específicos, frecuente en la primavera de este tipo de clima. Kurtosis con los valores leptocúrticas muestra un comportamiento Fe que se puede sintetizar en una concentración altamente nivel de alrededor del valor central. En esencia, hay muy pocas variaciones en la concentración de Fe para todas las estaciones de muestreo, posiblemente como resultado que para estos valores de pH casi todo proceso de oxidación a Fe^{3+} y precipitación ya han ocurrido aguas arriba del área muestreada.

- El contenido en metales pesados presenta una variabilidad condicionada a la zonación interna del sistema. Estas tres áreas se mueven a lo largo del año hidrológico debido a las variaciones estacionales químicos inducidos por la presencia o ausencia de lluvia. De esa manera, el área de influencia de las mareas se mueve aguas arriba durante períodos de precipitaciones inferior, provocando de este modo el empuje hasta al norte de la zona de mezcla. Esto también contrasta con la observación variables de resumen estadístico, donde permanece en evidencia los valores de los indicadores de concentración altos típicamente marinos tales como Cl, Rb, Ca, Mg y Na unidos a valores de pH más altos. Del mismo modo, las inundaciones de los ríos en el resultado temporada de lluvias en un cambio de aguas abajo de la zona de río con marcado carácter fluvial, que se caracteriza por altos niveles de los indicadores de origen continental, tales como Mn, Ni, Cu, As, Ba, Pb y Fe, naturalmente asociadas a bajar valores de pH.
- El agua fluvial que alcanza el sistema se caracteriza por mostrar concentraciones altas de sulfatos, Fe y otros metales traza, entre los que destacan el Cu, Zn y Cd. En el interior del sistema tiene lugar un doble proceso de mezcla, por una parte tiene lugar el comienzo de neutralización ácida donde se pasa de valores de pH inferiores a 3 hasta valores de 4, originado por la precipitación de sales sulfatadas en la parte alta de las zonas de mezcla fluvial y que dan lugar a la disminución de la concentración de sulfato y metales disueltos. Posteriormente el aumento progresivo de los volúmenes de agua mareal da lugar a un

proceso de mezcla sal-inducida que da lugar a un aumento rápido de la conductividad y de los valores de pH, hasta alcanzar valores típicamente marinos. En este contexto el Fe y los metales traza presentes en la fase disuelta muestran un comportamiento no conservativo observándose un rápida pérdida de concentración de estos elementos cuando el valor del pH alcanza valores entre 5 y 7,5. Esta pérdida se debe, por una parte al efecto de dilución que origina la mezcla del agua fluvial con el agua de origen marino; y por otra a los procesos de transferencia de metales entre la fase disuelta y la fase particulada. Este último fenómeno da lugar a un incremento de la concentración de Fe y metales en la materia en suspensión y al aumento de las partículas sólidas presentes en el agua. En cualquier caso, las altas concentraciones de Fe y metales aportadas por el agua fluvial ácida origina altas concentraciones de estos mismos elementos en la materia en suspensión primero, y en los sedimentos del sistema posteriormente. Además, el agua en la zona de mayor influencia marina sigue mostrando concentraciones de metales superiores a las típicamente marinas, por ello esta zona es una de las principales fuentes de estos elementos al Golfo de Cádiz.

- La materia en suspensión (MS) de la Ría de Huelva muestra altas concentraciones de Fe (7,4%) y metales pesados. Entre los metales las concentraciones medias más altas corresponden al Cu (2834 ppm) seguidas por las de Zn (1921 ppm), Pb (344 ppm), As (139 ppm), Cd (22 ppm) y Ni (19 ppm). Estas elevadas concentraciones se corresponden con las altas cantidades de estos mismos elementos en los sedimentos superficiales de este sistema estuarino y están originadas por los aportes ácidos de los ríos Tinto y Odiel. Aunque no se pueden descartar procesos de desorción de estos elementos desde el sedimento hacia la materia en suspensión. Estas concentraciones tan elevadas se observan a lo largo de todo el sistema, desde las zonas de mezcla de ambos ríos, hasta los canales de intercambio con la costa cercana. Incluso, en el caso del Ni, Zn, Cd y Pb, las concentraciones son mucho más altas en estas zonas de intercambio.
- El análisis del fraccionamiento de estos metales, indica que una parte importante de la concentración total de los elementos estudiados se asocia a fases con una alta movilidad química. Destacando el caso de los metales con mayor potencial de toxicidad, así más del 50% de las concentraciones de As, Cd y Pb presente en la MS corresponden a fracciones lábiles o muy lábiles y con un alto índice de biodisponibilidad.
- Del estudio comparativo en el contenido de metales de los sedimentos de los estuario que constituyen la Costa de Huelva os resultados indican que los estuarios de Piedras y Tinto-Odiel se empobrecen relativamente a CaO, que son debido a la rareza de carbonatos

biogénicos en los sedimentos. Los principales componentes de Fe_2O_3 y P_2O_5 mostraron las mayores concentraciones en los sedimentos del Tinto-Odiel estuario, que revela un origen antropogénico, relacionados con la minería y la actividad industrial en las cuencas del Odiel y Tinto. Fe_2O_3 se introduce en el estuario por las entradas de AMD de Odiel y Tinto, mientras P_2O_5 se debe a los desechos de las plantas de fertilizantes. Los sedimentos de los ríos Guadiana y Piedras no revelaron enriquecimiento significativo de los elementos analizados relativamente a las condiciones preindustriales. Por el contrario, las muestras de Tinto-Odiel estuario muestran muy alto EF para los metales asociados a AMD (Cu, Zn, Pb), Este enriquecimiento, asociada con concentraciones superiores a la media de 750 mg L⁻¹, indican el bajo nivel de calidad ambiental de los sedimentos del estuario Tinto-Odiel. En el otro lado, los resultados de Guadiana y Piedras estuarios sugieren la ausencia de contribuciones antrópicas pertinentes e indican el mantenimiento de su calidad ambiental.

- El estudio paleoambiental en el estuario del Río Tinto evidencia que en la parte media de este estuario una evolución desde un canal poco profundo a un margen de canal. Evidencias de los procesos erosivos se encuentran desde tiempos tartésicos en esta área, y los niveles muy contaminados derivados de las actividades romanas y la minería reciente y los desechos industriales se han eliminado. En los últimos cuatro milenios, la acción continua de los procesos de drenaje ácido de mina causó la desaparición temporal de los casi todos la fauna, mientras que una mejora medioambiental notable fue detectado cuando la contaminación se redujo. En las últimas décadas (1966-1990), las nuevas fuentes de contaminación derivados de las concentraciones industriales causaron un fuerte impacto adicional sobre la microfauna. Desde 1991, numerosas estrategias de política medioambiental se han introducido, con nuevos procesos industriales de reciclaje que se mejora esta situación degradada general.
- La evolución geoquímica de la ría Tinto se determina obviamente por aportes antropogénicos históricos. El intervalo de 500-1850 AD se caracteriza por la casi ausencia de prospección, aunque las concentraciones moderadas de Cu. Esta contaminación puede tener su origen en procesos incipientes de ácido de drenaje de minas (AMD) derivados de las reservas romanas de residuos de pirita ricos situados en las riberas de los ríos (Fernández Rubio y Lorca Fernández, 2002). aunque fuentes alternativas incluyen: (a) La erosión de las regiones de mayor edad, de metal contaminados procedentes de cualquiera de las cuencas del Odiel o Tinto; (b) La erosión parcial de los sedimentos depositados en esta área entre 250 dC y 1850 dC. Este tipo de erosión es frecuente en la parte inferior de los canales poco

profundos, y puede afectar a los niveles superiores, metal contaminados depositados durante los dos últimos siglos en las zonas interiores de la ría Tinto (Leblanc et al., 2000); y (c) Las actividades bioturbación de anélidos, moluscos o crustáceos.

- Desde 1850, la minería reciente provocó una marcada disminución de ambos grupos, cerca de la confluencia de los ríos Tinto y Odiel. En las zonas interiores, las poblaciones de los foraminíferos *E. germanica williamsoni* y *H.* desaparecen o disminuyen notablemente, mientras que la fauna de ostrácodos están representadas por ejemplares aislados de la ostrácodos *P. laevata*. Varias especies de este género muestran una notable resistencia a las condiciones ambientales adversas, incluyendo la contaminación por metales pesados y aguas anóxicas (Bodergat et al., 1998).
- En los últimos 40 años, los efluentes contaminados derivados de actividades industriales inducidos desaparición local de estos microorganismos. Ostrácodos también están ausentes en las áreas interiores, y la diversidad y densidad de foraminíferos ha disminuido ligeramente. Esta tolerancia al estrés de foraminíferos se ha observado en varios núcleos cortos recogidos en la ría del Odiel adyacente (Ruiz et al., 2004).

3.- La estrecha relación entre el pH y el **contenido de REE** indica que el pH es la variable clave que controla REE geoquímica en los sistemas estuarinos afectados por drenaje ácido de mina. De este análisis se concluye que:

- El reconocimiento de estos patrones en el registro sedimentario podría ayudar en la identificación de los períodos de ácido dominado en entornos relacionados con aguas ácidas. Como consecuencia de las aguas fluviales de ácido que llegan a la ría, este ambiente sedimentario no se comporta de la manera descrita en otros estuarios que no son afectados por la contaminación de remoción de drenaje ácido. La mezcla de agua fluvial y marino provoca significativas de pH y clorinidad gradientes dentro de la ría, que implican dos procesos principales: (i) de dilución del agua marina salina, y (ii) de neutralización de acidez del agua fluvial. Esta peculiaridad provoca efectos notables sobre el fraccionamiento de REE, que se evidencian en los sedimentos.
- Fraccionamiento REE en los sedimentos del estuario del Tinto y Odiel se puede sintetizar en tres patrones CINA-normalizados de acuerdo a las condiciones ambientales que prevalecen en las zonas donde fueron depositados
 - Los sedimentos de estuarios fluviales depositados bajo pH <4 y Cl <2 g/l-1 condiciones

muestran un patrón NASC normalizado ligeramente enriquecido Mree.

- La zona de mezcla de estuario implica gradientes empinados caracterizadas por valores de pH que varían de 5 a 7 y clorinidad de 2 a 10 gl-1. En estas condiciones los sedimentos muestran un patrón de fraccionamiento del agotamiento LREE y una tendencia casi plana para Mree y HREE.

- Una vez que la neutralización del ácido ha terminado en el estuario y pH exteriores aumenta por encima de 7 y clorinidad anteriormente 10 gl-1, los sedimentos del estuario marino muestran una LREE y el patrón enriquecido Mree con Ce ligeramente negativo anomalía típica de las condiciones marinas (Elderfield et al., 1990;. Nath et al, 1997; Lawrence y de Kamber, 2006).

- Las aguas ácidas del río Odiel aportan cantidades muy altas de REE disueltas, observándose concentraciones de $128,8 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ en la zona alta del estuario. Aguas abajo disminuyen progresivamente hasta alcanzar en la zona media del sistema concentraciones $1,2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Esta disminución no es lineal evidenciando un comportamiento no conservativo de las REE en la fase disuelta. En la fase particulada la concentración de REE varía entre $237,8 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ y $48,1 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, en este caso las concentraciones más elevadas están presentes en las muestras situadas en la zona media del estuario, donde se alcanza la neutralización de las aguas ácidas (valores de pH superiores a 7). Este aumento de la concentración de REE totales tiene lugar a través de la transferencia de este grupo de elementos desde la fase disuelta. Dicho fenómeno no afecta por igual a todo el grupo de tierras raras, así, las tierras raras medias y pesadas son las primeras que se ven afectadas, lo que da lugar a un empobrecimiento en la concentración de tierras raras ligeras en la materia particulada de los sectores altos de la zona de mezcla (valores de pH comprendidos entre 4,2 y 5,7). Por el contrario en el sector bajo de la zona de mezcla y la zona marina, la materia particulada esta enriquecida en tierras raras ligeras respecto a pesadas y medias, ya que tienden a mantenerse en disolución con valores de pH inferiores a 5. De esta forma, la transferencia del grupo de tierras raras ligeras tiene lugar al final del proceso de neutralización, culminándose en la zona marina del estuario.
- La concentración total de REEs en la MS varía según el volumen de los aportes fluviales que llegan a la Ría, así estas aumentan significativamente en las épocas de mayor aporte (otoño e invierno) y son menores durante el estiaje (verano). Entre subsistemas las mayores concentraciones se observa en la zona de mezcla del río Odiel, probablemente debido a que los aportes de este río son superiores a los del río Tinto.

- En el fraccionamiento de los lantánidos en la MS en los tres subsistemas las mayores concentraciones se observan en la fracción $r > R > fr >> o.$, De los tres grupos de REEs la afinidad por concentrarse en la fracción fr se produce preferentemente en el siguiente orden $LREEs > MREEs = HREEs$ (Independientemente de subsistema y de la estación analizada). La afinidad de las REEs por la fracción r es $MREEs = HREEs > LREEs$. La afinidad de las REEs por concentrarse en la fracción R u o varía estacionalmente y en el interior del sistema, al contrario de lo que ocurre en las fracciones fr y r .
- Las concentraciones medias de Sc, Y y Th en los sedimentos superficiales de la ría de Huelva son inferiores a las presentes en la UCC. Por el contrario la concentración media de Cu en estos sedimentos es muy alta y está originada por los aportes de los ríos Odiel y Tinto, afectados por drenajes ácidos de mina. Las concentraciones de REE muestran valores inferiores a los observados en otros ríos y estuarios del mundo.
- El fraccionamiento de REE normalizado respecto al NASC en los sedimentos superficiales, muestra un patrón convexo subparalelo con un suave empobrecimiento en la concentración de REE respecto al NASC. La mayoría de las muestras presentan un enriquecimiento relativo de MREE comparadas con las LREE y HREE.
- Este estudio demuestra la aplicación de los patrones de tierras raras en el agua, sedimento y materia en suspensión en el estuario como indicadores de la procedencia de los materiales geológicos, los cuales pueden ser utilizados como prueba forense en un sentido similar al uso del ADN para materiales biológicos.