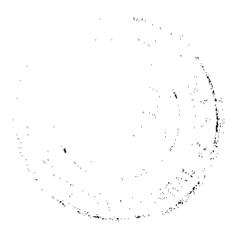


UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA
QUIMICA Y AMBIENTAL

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
 DEPARTAMENTO DE INGENIERIA
 QUIMICA Y AMBIENTAL
 C/PT. S. FRANCISCO, 1
 41013 SEVILLA

35 80



Manuel Campos Lissén

CONTAMINACION POR METALES EN LOS SEDIMENTOS DE LOS RIOS
TINTO Y ODIEL

*Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
 Escuela Superior de Ingenieros Industriales
 12 de Febrero de 1991*

11 de Marzo de 1991

21 Marzo 91

Dpto

Manuel Campos Lissén

José Manuel Campos Lissén

Sevilla, Febrero 1991

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA
QUIMICA Y AMBIENTAL

Memoria presentada por el Licenciado
José Manuel Campos Lissén para optar
al grado de Doctor en Farmacia.



Fdo.: José Manuel Campos Lissén.



José V. de la Torre

VºBº Directores de la Tesis.

IGNACIO GRACIA MANARILLO Y JOSE USERO GARCIA DEL DEPARTAMEN-
TO DE INGENIERIA QUIMICA Y AMBIENTAL DE LA UNIVERSIDAD DE
SEVILLA,

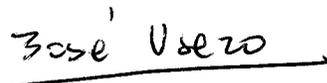
I N F O R M A N :

Que la presente memoria titulada "CONTAMINACION POR
METALES EN LOS SEDIMENTOS DE LOS RIOS TINTO Y ODIEL", que
presenta el Licenciado José Manuel Campos Lissén para optar
al Grado de Doctor, ha sido realizada bajo nuestra dirección.

Y para que conste, firmamos el presente informe en Se-
villa a veinticinco de Enero de 1991.



Fdo. Ignacio Gracia Manarillo



Fdo. José Usero García

AGRADECIMIENTOS.

Deseo hacer patente mi gratitud más sincera a los Profesores Doctores Ignacio Gracia Manarillo y José Usero García, bajo cuya dirección ha sido realizado este trabajo.

Igualmente, deseo expresar mi agradecimiento a todos los componentes del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ingenieros Industriales de Sevilla, en especial a J. J. Martín, J. Ferrera y M. Valenzuela por su colaboración en las labores de toma de muestra.

A ROCIO

INDICE

	Página
OBJETO DE LA TESIS	1
I. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO	
1. SEDIMENTOS FLUVIALES	
1.1. Introducción	8
1.2. Procesos de sedimentación en los medios fluviales	10
1.3. Naturaleza y composición de los sedimentos fluviales	14
1.4. Transporte de sedimentos en los ríos : tipos y características	15
1.5. Factores que determinan la sedimentación en los ríos	23
1.6. Tipos de depósitos fluviales	24
1.7. Interacciones entre aguas y sedimentos	27
2. CONTAMINACION POR METALES DE LOS ECOSISTEMAS ACUATICOS	
2.1. Introducción	29
2.2. Metales en medios fluviales	
2.2.1. Fuentes de contaminación por metales	32
2.2.2. Dispersión de metales en medios fluviales	38

	Página
2.2.3. Ciclo biogeoquímico de los metales en los ecosistemas acuáticos	40
2.2.4. Movilización de metales desde los sedimentos	45
2.2.5. Concentración de metales en sedimentos de ríos, estuarios y mares	48
2.3. Metales en organismos vivos	
2.3.1. Interacción metal-biota	48
2.3.2. Toxicidad de los metales	70
3. TOMA Y PRESERVACION DE MUESTRAS DE SEDIMENTOS	
3.1. Introducción	87
3.2. Toma de muestras	88
3.3. Preservación de muestras	90
4. METODOS DE ANALISIS DE SEDIMENTOS	
4.1. Introducción	92
4.2. Métodos de análisis de metales	92
4.3. Métodos de análisis de materia orgánica	98
4.4. Determinación de la distribución granulométrica	100
5. METODOS ESTADISTICOS	104

II. CARACTERISTICAS DE LAS CUENCAS

1. INTRODUCCION	108
2. DESCRIPCION HIDROLOGICA	
2.1. Río Tinto	110
2.2. Río Odiel	111
2.3. Rías del Tinto y del Odiel	112
3. LOCALIZACION GEOLOGICA	
3.1. Río Tinto	114
3.2. Río Odiel	114
3.3. Rías del Tinto y del Odiel	114
4. ESTRATIGRAFIA	
4.1. Consideraciones generales	115
4.2. Cámbrico	116
4.3. Devónico	117
4.4. Carbonífero	117
4.5. Neógeno	
4.5.1. Mioceno	122
4.5.2. Plioceno	122
4.6. Cuaternario	123
5. ACTIVIDADES MINERAS	
5.1. Consideraciones generales	125

	Página
5.2. Mina San Telmo	128
5.3. Mina Sotiel (Almagrera)	129
5.4. Mina Cerro Colorado	130
5.5. Mina La Zarza	131
5.6. Mina Tharsis	132
5.7. Mina Concepción	132
5.8. Mina Corta Atalaya	133
5.9. Otras minas	133
6. ACTIVIDADES INDUSTRIALES	
6.1. Consideraciones generales	135
6.2. Polígono industrial Nuevo Puerto	
6.2.1. Energía e Industrias Aragonesas	136
6.2.2. ERT División de Petróleo	138
6.2.3. ERTISA	138
6.2.4. Tioxide España	139
6.2.5. Amoniacó Urea	140
6.3. Polígono industrial Punta del Sebo	
6.3.1. Foret	142
6.3.2. Río Ródano	143
6.3.3. Fostórico Español (FESA)	144
6.3.4. Riotinto Minera	145
6.3.5. UERT Abonos	146

	Página
6.4. Polígono industrial Tartessos	
6.4.1. Empresa Nacional de Celulosa (ENCE) .	148
6.4.2. Carburos Metálicos	149
6.5. Otras industrias	149

III. METODOS EXPERIMENTALES

1. TOMA DE MUESTRA

1.1. Introducción	151
1.2. Localización de los puntos de toma de muestra	151
1.3. Metodología de muestreo	159

2. METODOS DE ANALISIS QUIMICO

2.1. Introducción	163
2.2. Preparación de las muestras para su análisis	163
2.3. Procedimientos de determinación	
2.3.1. Consideraciones generales	166
2.3.2. Determinación de aluminio, cadmio, cinc, cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, níquel, plata y plomo	167
2.3.3. Determinación de arsénico	171
2.3.4. Determinación de mercurio	173
2.3.5. Determinación de carbono orgánico ...	175

2.3.6. Determinación del porcentaje de fracción volátil	176
2.3.7. Determinación de la distribución granulométrica	177

3. METODOS DE INTERPRETACION Y TRATAMIENTO DE RESULTADOS

3.1. Valores medios y desviaciones estándares ...	179
3.2. Coeficientes de correlación entre variables.	180
3.3. Análisis factorial	
3.3.1. Introduccion	181
3.3.2. Proceso de cálculo	181
3.3.3. Trazado de mapas de posición	183
3.4. Análisis "cluster"	
3.4.1. Introduccion	183
3.4.2. Proceso de cálculo	184
3.5. Contenido total ponderado de metales	185

IV. RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION

1. INTRODUCCION	188
2. RIO TINTO	
2.1. Componentes metálicos	
2.1.1. Resultados obtenidos	189

	Página
2.1.2. Consideraciones generales sobre los resultados	189
2.1.3. Estudio comparativo de los diferentes puntos de muestreo	196
2.1.4. Evolución del contenido de metales a lo largo del cauce principal del río Tinto	199
2.1.5. Fuentes de contaminación	199
2.2. Materia orgánica	
2.2.1. Resultados obtenidos	205
2.2.2. Consideraciones sobre los resultados	205
2.3. Distribución granulométrica	
2.3.1. Resultados obtenidos	210
2.3.2. Consideraciones sobre los resultados	212
2.4. Estudio estadístico de los resultados	
2.4.1. Correlaciones entre parámetros	213
2.4.2. Análisis factorial	220
2.4.3. Análisis "cluster"	230
3. RIO ODIEL	
3.1. Componentes metálicos	
3.1.1. Resultados obtenidos	233
3.1.2. Consideraciones generales sobre los resultados	233

3.1.3. Estudio comparativo de los diferentes puntos de muestreo	240
3.1.4. Evolución del contenido de metales a lo largo del cauce principal del río Odiel	244
3.1.5. Fuentes de contaminación	246
3.2. Materia orgánica	
3.2.1. Resultados obtenidos	248
3.2.2. Consideraciones sobre los resultados.	248
3.3. Distribución granulométrica	
3.3.1. Resultados obtenidos	256
3.3.2. Consideraciones sobre los resultados.	256
3.4. Estudio estadístico de los resultados	
3.4.1. Correlación entre parámetros	266
3.4.2. Análisis factorial	268
3.4.3. Análisis "cluster"	277
4. RIAS DEL TINTO Y DEL ODIEL (RIAS DE HUELVA)	
4.1. Componentes metálicos	
4.1.1. Resultados obtenidos	280
4.1.2. Consideraciones generales sobre los resultados	280

4.1.3. Estudio comparativo de los diferentes puntos de muestreo	287
4.1.4. Evolución del contenido de metales a lo largo del cauce principal de las rías del Tinto y del Odiel	290
4.1.5. Fuentes de contaminación	295
4.2. Materia orgánica	
4.2.1. Resultados obtenidos	296
4.2.2. Consideraciones sobre los resultados	300
4.3. Distribución granulométrica	
4.3.1. Resultados obtenidos	305
4.3.2. Consideraciones sobre los resultados	305
4.4. Estudio estadístico de los resultados	
4.4.1. Correlación entre parámetros	308
4.4.2. Análisis factorial	315
4.4.3. Análisis "cluster"	324
 V. CONCLUSIONES FINALES	 327
 VI. BIBLIOGRAFIA	 334
 INDICE DE FIGURAS	 367
 INDICE DE TABLAS	 375

OBJETO DE LA TESIS

En las últimas décadas, se viene realizando un gran esfuerzo en relación con la identificación y determinación de contaminantes en los ecosistemas acuáticos. Entre dichos contaminantes destacan los metales, ya que si bien algunos de estos elementos son esenciales para los organismos vivos, en cantidades superiores a ciertos límites llegan a ser tóxicos e incluso letales para los mismos.

La carga metálica contaminante del medio acuático, ha ido aumentando de forma alarmante en muchas cuencas hidrográficas, puesto que al aporte natural, debido fundamentalmente al drenaje sobre los terrenos y a la erosión, se ha sumado el aporte antropogénico de los vertidos procedentes de actividades industriales y mineras.

Los elementos metálicos de las aguas fluviales se presentan en solución y en suspensión. La bibliografía consultada pone de manifiesto que menos del 3% de los metales transportados por los ríos del mundo se encuentran en solución, lo que indica que la fracción más importante de dichos contaminantes está asociada a la materia en suspensión, y que en gran medida, su destino final son los sedimentos.

La movilidad de los metales a partir del material suspendido y de los sedimentos es potencialmente peligrosa, ya que se ha comprobado que los metales no permanecen indefinidamente en las fases sólidas, sino que se reciclan y vuelven al agua tras la acción de diversos agentes físicos, químicos y biológicos, pudiendo ser incorporados a la cadena trófica, cuyo último eslabón es el ser humano.

El control analítico de los sedimentos, especialmente de los constituyentes de carácter tóxico, se ha hecho cada vez más necesario y exhaustivo, sobre todo tras detectarse importantes acumulaciones de metales en los mismos, situación que ha sido confirmada por diversos organismos internacionales tales como la Organización Mundial de la Salud, que en el año 1985 emitió un informe, donde además de poner de manifiesto los graves problemas que se derivan de la presencia de metales pesados en los sedimentos fluviales, propuso una serie de recomendaciones concretas, con el fin de paliar el incremento notable de este tipo de polución.

Como consecuencia de la transcendencia del problema, y dada la importante contaminación de las aguas y sedimentos de los ríos Tinto y Odiel y la precaria información que haga referencia a estudios sistemáticos de los mismos, se ha

realizado el presente trabajo de investigación relativo a la "contaminación por metales en los sedimentos de los ríos Tinto y Odiel".

Los ríos Tinto y Odiel nacen en la zona septentrional de Huelva y discurren en dirección sur-oeste, hasta desembocar conjuntamente, formando un amplio estuario, en el Océano Atlántico. Al considerarlos en su conjunto, es posible destacar las siguientes características:

- Tienen unas longitudes aproximadas de 100 Km (río Tinto) y 107 Km (río Odiel) y unas cuencas aportadoras de 720 Km² y 2069 Km², respectivamente.

- Una parte importante de los mismos (cuencas alta y media), discurren a través del llamado "Cinturón Pirítico Ibérico" considerado como una comarca metalogénica de gran importancia a nivel mundial.

- Cerca de su desembocadura y tras adquirir el carácter de ría reciben los vertidos de varios polígonos industriales (Punta del Sebo, Tartessos, Nuevo Puerto), que ubican más de cuarenta plantas, dedicadas en su mayor parte, a la fabricación y manipulación de

productos químicos.

Los principales objetivos del presente trabajo de investigación son los siguientes:

a) Caracterizar los sedimentos de los ríos Tinto y Odiel y de sus afluentes más importantes, no sólo en cuanto a su contenido en metales (Al, Cd, Zn, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Ag, As, y Hg), sino también en carbono orgánico y fracción volátil. Igualmente se ha determinado su distribución granulométrica. A tal fin, se han analizado un total de 85 muestras, habiéndose efectuado más de 1700 determinaciones analíticas.

b) Conocer la evolución del contenido en metales a lo largo del cauce principal de los ríos.

c) Identificar las principales fuentes de contaminación de los sedimentos.

d) A través de un conjunto de métodos de tratamiento de datos:

- Establecer criterios de clasificación y comparación de las muestras.

- Sugerir la procedencia de los constituyentes analizados.

- Determinar la existencia de relaciones entre los distintos parámetros y deducir los principales factores de que dependen.

A este fin se han empleado métodos matemáticos convencionales y técnicas de análisis multivariante, como análisis factorial de componentes principales, análisis "cluster", etc.

I. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

1. SEDIMENTOS FLUVIALES

1.1. INTRODUCCION

Los sedimentos y/o rocas sedimentarias tienen una gran importancia desde el punto de vista estratigráfico, ya que ocupan un volumen superior al 6% de la litosfera y cubren una extensión de aproximadamente el 80% de la superficie mundial.

La materia transportada anualmente por los procesos sedimentarios a los océanos se estima en unos 25000 millones de toneladas, de las cuales el 90% corresponde a los ríos.

Bajo la denominación de sedimento, se incluye la materia, que habiendo estado suspendida en un líquido, se deposita en el fondo por su mayor densidad. Este concepto se aplica a toda clase de depósitos de materiales sólidos inmersos en un elemento móvil, agua, sobre la superficie terrestre.

Cuando el sedimento se consolida, es decir, se transforma en material coherente por medio de una reducción de su volumen y un endurecimiento, recibe el

nombre de roca sedimentaria, estando formada por partículas que, generalmente, se depositan en capas o estratos.

Los sedimentos se forman a partir de las denominadas "rocas madres", tras experimentar un proceso de meteorización en el cual se rompen y disgregan, originando partículas que son transportadas por las corrientes de aguas según distintos mecanismos (tracción, suspensión y disolución), hasta llegar a una región (cuenca baja de los ríos, océanos, etc.) en la que sedimentan por decantación o por precipitación química.

Las partículas que componen los sedimentos fluviales tienen gran interés, ya que presentan una enorme diversidad en cuanto a forma, tamaño, naturaleza y composición. Esta variedad depende, fundamentalmente, de características del río que las contiene tales como pendiente, longitud, régimen de aguas, etc.

A continuación se exponen diversos aspectos de interés, en relación con los sedimentos en medios fluviales. A tal fin, la información bibliográfica obtenida se ha clasificado en función de la siguiente

temática:

- Procesos de sedimentación.
- Naturaleza de los sedimentos.
- Transporte de sedimentos.
- Factores que determinan la sedimentación.
- Tipos de depósitos fluviales.
- Interacciones entre aguas y sedimentos.

1.2. PROCESOS DE SEDIMENTACION EN LOS MEDIOS FLUVIALES

Los procesos de sedimentación son todos aquellos mecanismos geológicos que contribuyen a la formación de sedimentos. Comienzan cuando la roca sufre una fragmentación o eliminación de materia mediante la meteorización y terminan con la litificación del sedimento, manteniendo el orden siguiente (1):

- Meteorización de la roca madre.
- Transporte de las partículas con sedimentación parcial a lo largo del recorrido.
- Llegada de los materiales a determinados lugares geográficos donde logran la estabilización total

o parcial, condicionada por aspectos mecánicos, fisicoquímicos y/o biológicos.

- Transformación del sedimento en roca sedimentaria.

Cabe destacar, que en los procesos de sedimentación se origina un transporte de materia desde un lugar geográfico determinado, "área madre" a otro, "medio sedimentario deposicional". Para la realización de este transporte es necesario un aporte de energía al sistema. La principal fuente de energía es la gravedad y, en menor medida, las energías química y solar (2).

Los procesos de formación de sedimentos se llevan a cabo en el espacio denominado "medio sedimentario" (3-5). Rigby y Hamblim (5) definen dicho medio de la siguiente forma: "Lugar de la superficie terrestre en el que se realizan procesos de sedimentación, que pueden individualizarse de las zonas limítrofes por sus características físicas, químicas y biológicas, que determinarán también las propiedades del sedimento". Esta definición se encuadra dentro de un modelo causa-efecto, en el que la causa son los procesos físicos, químicos y biológicos característicos de cada ambiente, y el efecto la formación de sedimentos.

Los medios sedimentarios se clasifican (3,4,6-8) en marinos, continentales y de transición o mixtos (ver figura 1). Entre los medios continentales son de resaltar los fluviales, debido a los siguientes aspectos:

- Han originado la mayor parte de los sedimentos producidos a lo largo de la Historia de la Tierra.
- Presentan una gran variedad textural en sus sedimentos, ya que son capaces de transportar partículas de muy diversos tamaños.
- La forma y extensión de los medios fluviales pueden ser alteradas por la erosión y la deposición de los sedimentos.

Los cursos de los medios fluviales, de acuerdo con las características de sus trazados y con las peculiaridades que en cada uno de ellos presentan los sedimentos, se pueden clasificar de la siguiente forma:

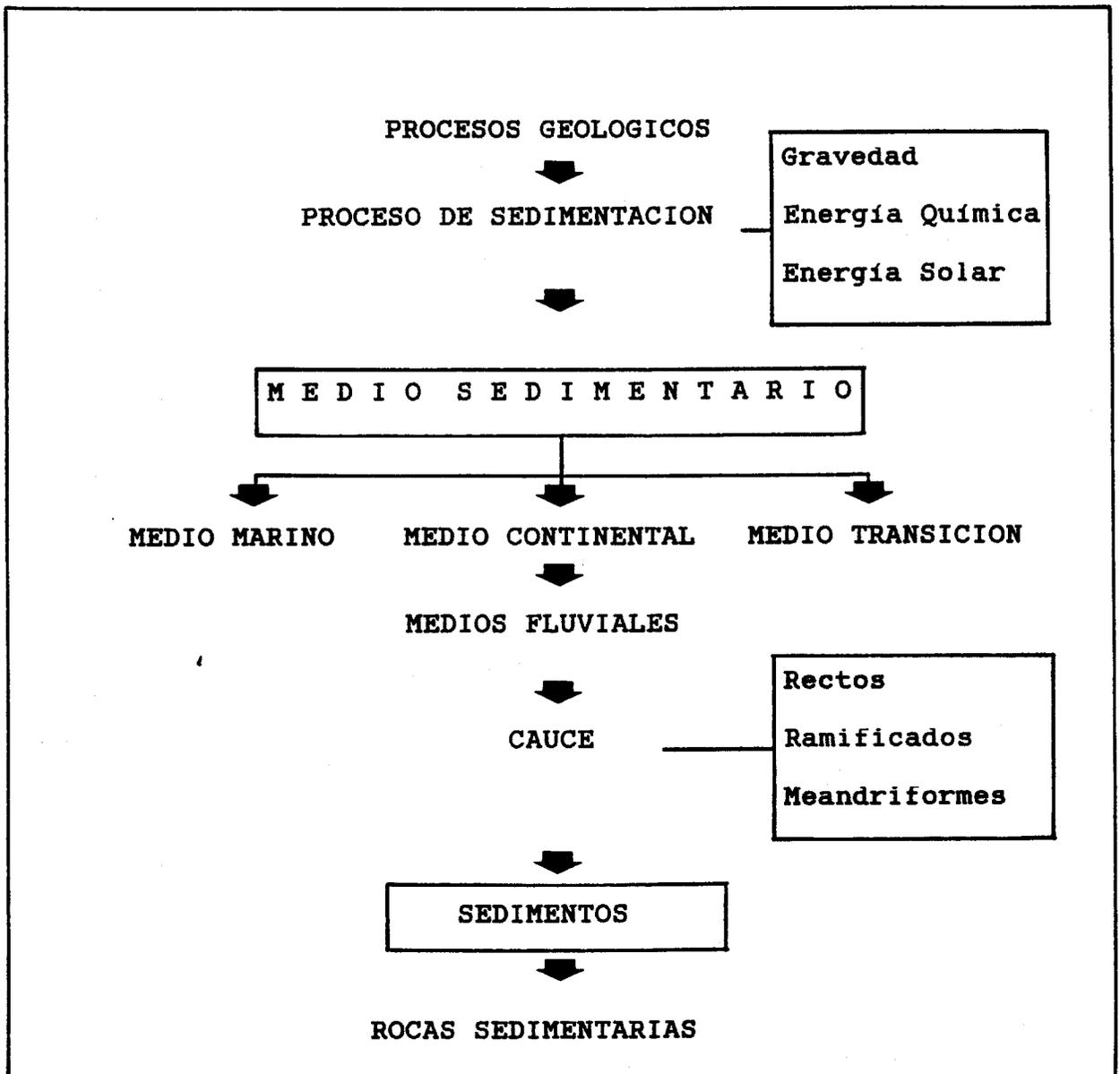


Figura 1. Medios fluviales en relación con el proceso de sedimentación.

- Rectos, en los que la sinuosidad de los cauces es despreciable; en ellos sólo se depositan cantidades reducidas de sedimentos.

- Ramificados o anastomosados, si se producen una serie sucesiva de divisiones y reuniones de la corriente, originándose así numerosos canales que facilitan la deposición de partículas.

- Meandriiformes, cuando la corriente experimenta un serie sucesiva de inflexiones a lo largo de su dirección. Cabe subrayar que en ellos se deposita una cantidad importante de sedimentos, especialmente, en la zona correspondiente a la parte interna de los meandros.

En una misma corriente fluvial se suelen presentar los tres tipos de cauces antes citados, por lo tanto, los sedimentos de un río pueden mostrar características diferentes, según la zona donde se hayan depositado.

1.3. NATURALEZA Y COMPOSICION DE LOS SEDIMENTOS FLUVIALES

Los sedimentos suelen estar constituidos por tres componentes (9,10):

- Detríticos. Están formados por fragmentos

procedentes de la meteorización de las rocas y minerales, y son suministrados a los lagos y océanos a través de los ríos. Las partículas están compuestas, fundamentalmente, por granos de cuarzo, feldespato, illita, caolinita, montmorillonita y minerales pesados, tales como la turmalina, zircón, rutilo e ilmenita. Es de destacar que estos componentes son los más abundantes en los sedimentos fluviales.

- Biogénicos. Procedentes de esqueletos y tejidos de organismos muertos.

- Autigénicos. Originados tras la precipitación en el agua de compuestos inorgánicos (oxo-hidróxidos de hierro y manganeso, carbonatos, sulfuros, etc.).

1.4. TRANSPORTE DE SEDIMENTOS EN LOS RÍOS: TIPOS Y CARACTERÍSTICAS

El transporte de sedimentos en los ríos es una consecuencia de la interacción dinámica entre las partículas y el movimiento del agua en el cauce.

Un flujo moviéndose a velocidad constante, requiere que la aceleración debida a la gravedad se neutralice por la fricción y resistencia al movimiento del sistema. El resultado final del transporte es un estado de menor nivel energético que el original, con energía cinética nula y una gran reducción de la energía potencial, siendo utilizada esta diferencia de energía en forma de trabajo de transporte.

El movimiento de los sedimentos en los ríos depende, fundamentalmente, de las características de la corriente, en especial, de la turbulencia del agua. Al aumentar ésta, lo hace la capacidad de transporte de los sedimentos, y al disminuir se incrementa la sedimentación (11).

En función de la presencia o ausencia de turbulencias, el flujo se puede clasificar en laminar o turbulento. En el primero de los casos, las líneas de corriente son rectas y paralelas, mientras que en el segundo, muestran numerosos alabeos y contorsiones más o menos pronunciados (1).

El paso de régimen laminar a turbulento se produce cuando la velocidad de flujo alcanza un determinado

valor, que puede ser determinado a partir de la ecuación:

$$R = \frac{V \cdot r}{\mu}$$

donde R, es el número de Reynolds; V, la velocidad media de la corriente; r, el radio hidráulico del canal (área de la sección transversal dividida por el perímetro húmedo), y μ , la viscosidad cinemática (12).

Como puede observarse en la figura 2, para valores de R inferiores a 500 el régimen se considera laminar, entre 500 y 2000 se encuentra en un estado de transición y para valores superiores a 2000 puede ser calificado como turbulento. Allen (12,13), al estudiar el deslizamiento del agua en una corriente, es decir su circulación, ha observado que pueden existir dos situaciones diferentes: rápida o supercrítica, localizada hacia la superficie, o bien tranquila o subcrítica, situada en las zonas más profundas. La presencia de estos dos tipos de circulaciones está controlada por la velocidad de la corriente y por la profundidad (ver figura 2).

El paso de circulación rápida a tranquila, o viceversa, se puede calcular mediante la expresión:

$$F = \frac{V}{\sqrt{g \cdot d}}$$

donde F, es el número de Froude; V, la velocidad media de la corriente; g, la aceleración de la gravedad, y d, la profundidad. Para valores de F inferiores a la unidad, la circulación puede ser considerada como tranquila y para niveles de F superiores a uno como rápida.

De acuerdo con los estudios realizados por Allen y Yalin (12-14), en un río se pueden presentar cuatro tipos de regímenes: laminar tranquilo, laminar rápido, turbulento tranquilo y turbulento rápido.

Estas características de las corrientes juegan un papel importante sobre el modo de transporte de las partículas en los ríos. Factores tales como el tipo de régimen y de circulación, tamaño de partículas, etc., originan tres modalidades diferentes de transporte (11,15,16):

- **Tracción.** En este tipo de transporte las partículas ruedan, se deslizan o dan pequeños saltos; éste último caso se denomina "saltación". Cuando se produce "saltación", las partículas se elevan a una altura comprendida entre 1 y 1000 veces su diámetro, para volver a depositarse en un corto intervalo de tiempo a una distancia reducida. La "saltación" se ve favorecida por la turbulencia del agua y por las irregularidades del

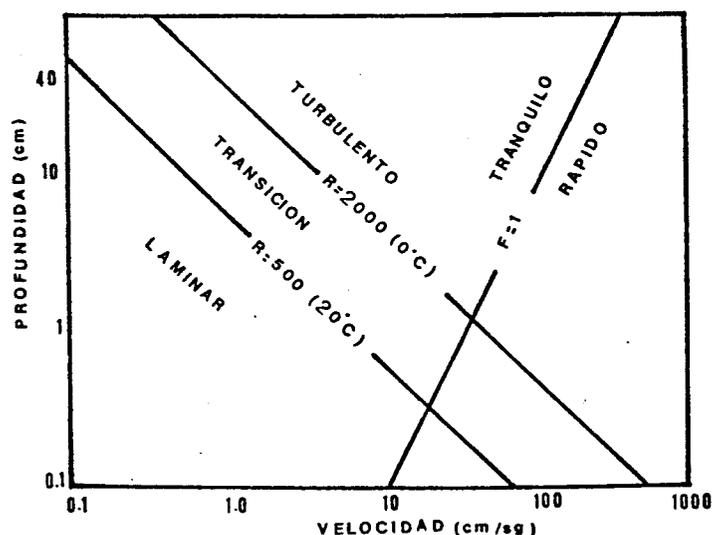


Figura 2. Dominios de los regímenes laminar y turbulento y de las circulaciones tranquila y rápida.

fondo (17). Esta clase de transporte se suele presentar en arenas, gravas y, ocasionalmente, en partículas

grandes a las que se denomina "carga de fondo".

- Suspensión. Mediante este mecanismo, los granos se trasladan a grandes distancias durante períodos prolongados de tiempo. La suspensión se ve favorecida por el aumento de la velocidad de flujo, por las turbulencias y por las irregularidades del fondo. Esta modalidad de transporte es característica de las partículas finas (limos y arcillas) a las que se les denomina "carga de suspensión".

Ambos métodos físicos de transporte (tracción y suspensión) son difícilmente separables, debido a que las partículas cambian sus modos de transporte desde tracción a suspensión, al aumentar la velocidad, y viceversa (9).

- Disolución. En esta modalidad de transporte, las sustancias emigran en forma iónica o coloidal, según la naturaleza química de los materiales. Se caracteriza porque es independiente de la velocidad de flujo del cauce, mientras que está sujeta a parámetros que influyen en la solubilidad de las sustancias que son transportadas tales como temperatura, constitución geológica de los terrenos que drenan las cuencas, etc. La disolución es una modalidad de transporte poco impor-

tante, ya que la carga transferida es pequeña comparada con la de los mecanismos anteriormente comentados.

En la figura 3 se representa el diagrama de Hjulstrom (15) modificado por Sundborg (16) que relaciona

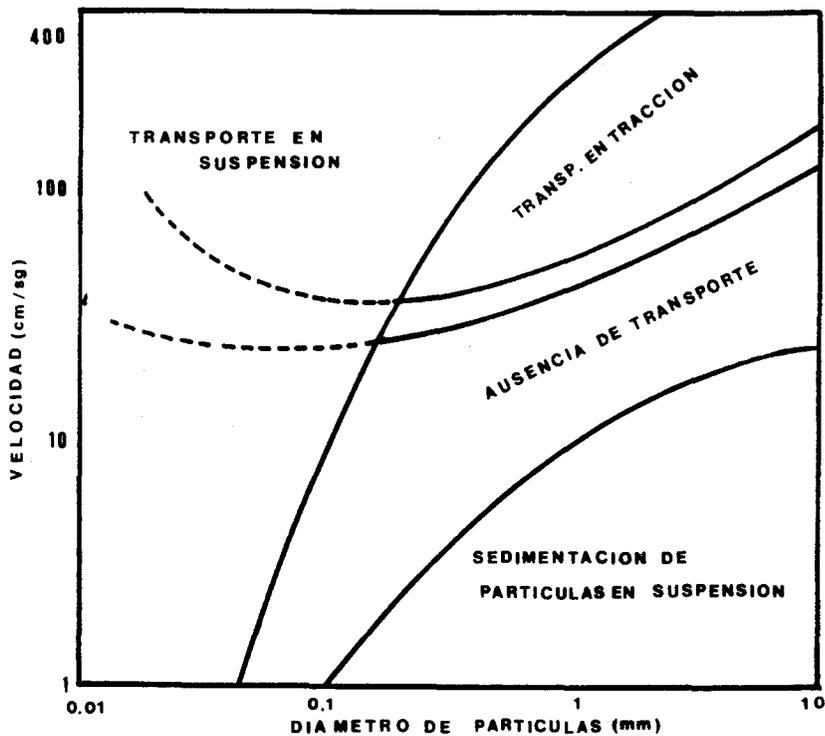


Figura 3. Relaciones entre velocidad de corriente, tamaño de partículas y condiciones de transporte para materiales.

la velocidad de la corriente, el tamaño de las partículas y las condiciones de transporte. Del análisis de la misma se pueden deducir las siguientes consideraciones:

- El transporte en suspensión aumenta con la velocidad, si bien puede presentarse a bajas velocidades de corriente. Se observa, fundamentalmente, en partículas con un tamaño inferior a 2 mm. de diámetro.

- El transporte en tracción se manifiesta a partir de velocidades de corriente superiores a 30 cm/sg y en materiales con tamaños superiores a 0.2 mm de diámetro.

- La sedimentación se produce a bajas velocidades de corriente, siempre inferiores a 30 cm/sg y en partículas de tamaño superiores a 0.1 mm de diámetro.

En los numerosos estudios realizados sobre los rasgos texturales de los sedimentos fluviales (18-23), se ha puesto de manifiesto la estrecha relación existente entre el mecanismo de transporte (tracción, suspensión y disolución) y las características de las partículas transportadas (tamaño, forma, composición etc.). Es de destacar, que tras éstos estudios se ha llegado a la conclusión de que los sedimentos de los ríos suelen presentar una gran heterogeneidad textural.

1.5. FACTORES QUE DETERMINAN LA SEDIMENTACION EN LOS RIOS

Entre los factores que determinan la sedimentación de las partículas que son transportadas a lo largo del río, cabe destacar los siguientes (24-35):

- Factores ligados a las condiciones de transporte o dinámicos. Como es bien conocido, la sedimentación se produce al disminuir la velocidad de flujo en el cauce. Estos elementos son los responsables de la acumulación preferente de sedimentos en las cuencas bajas de los ríos y en la zona interior de los meandros.
- Factores debidos a fenómenos fisicoquímicos tales como la floculación de arcillas. En este caso, la sedimentación es consecuencia de la anulación de las cargas electrostáticas de las partículas, debida básicamente a la presencia de sales de magnesio y a determinados valores pH. Estos fenómenos son los principales responsables de la acumulación de sedimentos en los estuarios.
- Factores relacionados con las fuerzas de adhesión de las partículas finas. Como es sabido, las partículas de

diámetro pequeño se aglomeran alrededor de granos de arena o de restos de organismo, originando agregados de mayor diámetro, generalmente de milímetros e incluso de centímetros, que sedimentan con facilidad.

1.6. TIPOS DE DEPOSITOS FLUVIALES

Como ya se ha indicado, los ríos constituyen uno de los medios continentales más importantes desde el punto de vista de la formación de depósitos superficiales.

La sedimentación en los ríos es un fenómeno irregular, dado que depende de la zona en la que se realice. Así, a lo largo del cauce se pueden encontrar desde áreas en las que se acumula una gran cantidad de sedimentos, hasta otras que carecen prácticamente de partículas depositadas.

Los sedimentos de un medio fluvial presentan características distintas según el tramo en el que se hayan depositado; unos se asientan en el cauce, otros sobre sus márgenes, e incluso se encuentran sedimentos en zonas alejadas del cauce.

Entre los sedimentos depositados en el cauce, se pueden distinguir los siguientes tipos (36, 37):

- "Chanel Lag". Estos sedimentos se depositan en la zona más profunda del cauce. El material que lo constituye suele mostrar una granulometría gruesa.

- "Chanel bar", depósitos de islas, o también denominados barras de canal. Estos sedimentos se depositan formando concreciones más o menos alargadas situadas en el curso del río, especialmente, cuando es anastomosado. Poseen una granulometría variada, según se trate de corrientes montañosas (material grueso), o de cursos bajos de ríos (material fino).

- "Point bar". Son los depósitos que se acumulan en las zonas internas de los meandros. Contienen las partículas más gruesas de las transportadas por la corriente.

Los sedimentos situados en las márgenes del cauce se pueden clasificar en los siguientes grupos (13, 38):

- Rellenos de depresiones en los "point bar". Son las partículas que se depositan sobre las concavidades que existen en la superficie de un "point bar". Presentan

generalmente, una granulometría fina (limos y arcillas).

- Diques. Están constituidos por sedimentos que forman bandas que bordean los cauces. Sus partículas suelen ser las de mayor tamaño de las depositadas en las márgenes del cauce.

- Depósitos enraizados en grietas o "Crevasse Splay". Son los sedimentos acumulados en la llanuras de inundación y suelen originarse por fisuras en los diques. El grosor de las partículas sedimentadas pueden llegar a ser superior al material de los diques.

Los sedimentos depositados en áreas alejadas del cauce se pueden clasificar como sigue (1, 12, 39):

- Llanuras de inundación. Este tipo de sedimentos se encuentran en llanuras inundables por las que transcurre el río. Están formados, esencialmente, por materiales transportados en suspensión (limos y limos arcillosos).

- Depósitos de transición. Se acumulan en cauces abandonados, especialmente, en los tramos correspondientes a meandros, cuando la corriente rectifica su curso. Están

constituidos por sedimentos finos (limos y arcillas).

En estudios realizados por Kukal (40), se afirma que la formación de sedimentos en los medios fluviales es muy variada y difícil de cuantificar, ya que hay cortos intervalos de tiempo en los que la deposición es rápida, y largos episodios sin acumulación e incluso erosión. A pesar de las dificultades anteriormente citadas, dado el gran interés que presenta la determinación de la llamada "tasa de sedimentación", numerosos autores (41-46) han abordado la cuantificación de dicho parámetro, obteniendo una gran diversidad de resultados, en función de la zona estudiada.

1.7. INTERACCIONES ENTRE AGUAS Y SEDIMENTOS

Una cuenca hidrográfica es un área geográfica en la que las aguas y los sedimentos drenan hacia un punto común. Entre ambos tiene lugar una interacción que se produce, esencialmente, en la interfase sólido-líquido (47).

Las capas superficiales de los sedimentos pueden verse afectadas por procesos de mezcla, resuspensión, descomposición, aglomeración, compactación, etc., y

finalmente ser enterradas por nuevos arrastres, experimentando repetidas reestructuraciones como consecuencia de la interacción dinámica entre el agua y los sedimentos (48).

Por otra parte, el volumen de agua intersticial o embebida en las capas superficiales de los sedimentos depende, fundamentalmente, del número de huecos que dejan entre sí las partículas, observándose una mayor cantidad de agua intersticial en sedimentos formados mayoritariamente por partículas de pequeño tamaño (limos y arcillas) (49,50). En cualquier caso, en la interfase agua-sedimento se produce una bajada brusca de la difusividad, generándose fuertes gradientes fisicoquímicos tales como variaciones en el potencial redox, temperatura y conductividad (51). Dichas variaciones suelen afectar a la solubilidad de los metales presentes en la interfase sólido-líquido, pudiendo alterarse el equilibrio existente entre la concentración de metales en la fase líquida y sólida (52).

2. CONTAMINACION POR METALES DE LOS ECOSISTEMAS ACUATICOS

2.1. INTRODUCCION

La naturaleza de las sustancias capaces de producir contaminación sobre el medio ambiente es muy variada. En principio, cualquier compuesto que se encuentre en un medio en concentración superior a los niveles naturales puede alterar el equilibrio del ecosistema, llegando incluso a destruir el biotopo, a limitar la explotación de los recursos biológicos y a poner en peligro la salud humana (53).

A raíz de los incidentes producidos en Minamata (Japón) (54), donde tras el consumo de pescado contaminado por mercurio murieron decenas de personas y otras muchas quedaron seriamente afectadas, se ha prestado especial atención a la presencia de metales en el ecosistema acuático.

Es de señalar, que los estudios de contaminación por metales suelen presentar una notable complejidad. Así, mientras buen número de metales (hierro, manganeso, cobre, cinc, etc.) en pequeñas cantidades son esenciales para la

vida, ya que forman parte de las enzimas y proteínas de los seres vivos e intervienen en diversos procesos bioquímicos necesarios para el normal desarrollo de los animales y de las plantas, en cantidades superiores a ciertos límites llegan a ser tóxicos. Existen elementos metálicos que siendo esenciales para unos organismos, no lo son para otros; así por ejemplo el cromo que es necesario para los mamíferos, no lo es para las plantas. Por último, hay metales que ni son necesarios, ni se les conoce efecto beneficioso alguno sobre los seres vivos, siendo tóxicos, aún en pequeñas cantidades; tal es el caso del mercurio, cadmio, plomo, etc.

De los 106 elementos conocidos, 84 se clasifican como metales, por lo que las posibilidades de contaminación por los mismos son numerosas. Muchos metales son movilizados y concentrados en los medios terrestres y acuáticos a consecuencia de su utilización por el hombre. Así, la minería expone las rocas ricas en metales a una meteorización acelerada, en tanto que la fundición y el refinado provocan a menudo la liberación de metales como productos secundarios. Por otra parte, en el transcurso de su uso, los metales están sujetos a corrosión y desgaste.

Los ríos contribuyen a que los contaminantes metálicos se propaguen más allá de los lugares de procedencia. Aunque el destino final de dichos contaminantes son los sedimentos, en ocasiones no quedan permanentemente retenidos en ellos, sino que se reciclan y vuelven al agua por la acción de agentes químicos o biológicos, pudiendo ser incorporados a la cadena trófica, cuyo último eslabón es el ser humano.

En los estudios de contaminación química, es frecuente el uso de los términos "metal traza" y "metal pesado".

"Metales traza" son aquellos que suelen presentarse en la mayor parte de la biosfera en bajos niveles de concentración (<0.1% en peso). Bajo este término se incluyen tanto elementos que son nutrientes esenciales, como metales y metaloides tóxicos. Generalmente, se suelen clasificar en dos grupos: esenciales para el correcto funcionamiento de los procesos bioquímicos (manganeso, cinc, etc.), y sin función biológica de interés (cadmio, mercurio, plomo, etc.). Los últimos son, en general, los contaminantes más importantes del medio acuático (55,56).

Se consideran "metales pesados" aquellos cuyo peso específico es superior a 4 ó 5 g-p/cm³, siendo los más

comunes, cromo, manganeso, hierro, níquel, cobre, cinc, arsénico, plomo, cadmio y mercurio (57). Esta denominación de metal pesado, a pesar de no ser aceptada por algunos químicos, es aún usual en trabajos de investigación relativos a contaminación ambiental por metales.

En términos de contaminación ambiental los metales traza son, generalmente, más importantes que los más abundantes, debido a los efectos que producen sobre los organismos vivos. Los seres vivos, que han desarrollado diversos sistemas de adaptación para poder tolerar determinadas concentraciones de metales abundantes en la naturaleza (de hecho algunos de ellos son vitales para sus organismos), no están en condiciones de adaptación para ciertos elementos traza.

2.2. METALES EN MEDIOS FLUVIALES

2.2.1. Fuentes de contaminación por metales

En los procesos de obtención de metales (extracción, fusión, refinado, etc.), se emite al medio ambiente cantidades importantes de compuestos metálicos. Procesos naturales tales como la erosión y la meteorización contribuyen, usualmente, a la

contaminación metálica.

La carga contaminante que soporta el medio acuático tiene doble procedencia, dando lugar a "contaminación natural", que en algunos casos puede llegar a ser bastante significativa y a "contaminación antropogénica o cultural" (58,59).

En la figura 4, se presenta un esquema general donde se recogen los principales mecanismos de entrada y salida de metales en el medio acuático (60).

El aporte natural más importante de metales a los ríos es el drenaje sobre los terrenos de las cuencas (61-66). Areas caracterizadas por formaciones enriquecidas en metales, presentan aguas y sedimentos con altos contenidos en dichos elementos (67). La erosión natural es, igualmente, una fuente importante de metales, sobre todo de aquellos que se presentan en concentraciones considerables en la corteza terrestre. A título orientativo, cabe señalar que la erosión natural descubre anualmente del orden de 440000 toneladas de manganeso (54).

Las deyecciones animales y humanas proporcionan ciertos metales al medio acuático. Se ha calculado, por ejemplo, que una persona adulta excreta entre 7 y 20 mg. de cinc por día (54,68).

Las principales fuentes de contaminación antropogénica por metales son las actividades

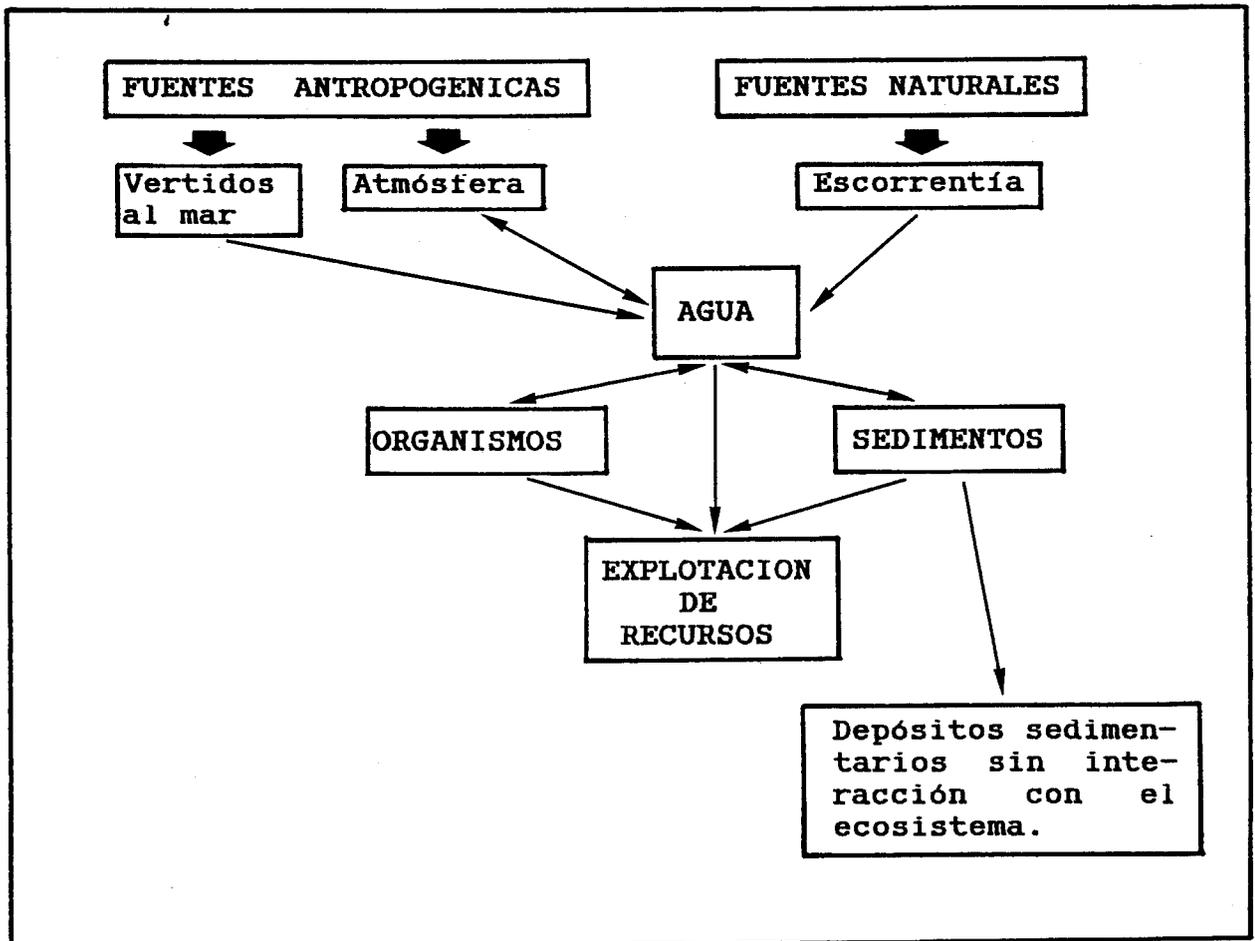


Figura 4. Mecanismos de entrada y salida de los metales en el medio acuático.

industriales y mineras, junto con el uso de metales y compuestos metálicos (68,69).

Las actividades industriales generan residuos con elevadas concentraciones de metales, cuyo destino final suele ser el medio acuático (70-74). A título orientativo, la tabla I muestra los principales elementos metálicos que vierten diversas industrias al medio acuático (75-77).

En las últimas décadas se ha incrementado enormemente la explotación de la minería metálica, sobre todo la relacionada con cadmio, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo, estaño y cinc, llegando al medio fluvial en concentraciones que pueden exceder en un factor superior a 10 sus solubilidades en las aguas naturales (78). Se calcula que anualmente se descubren unas 2510000 toneladas de plomo, de las cuales 2330000 proceden de la minería (el resto de la erosión), lo que supone un factor de amplificación (toneladas procedentes de la minería/toneladas procedentes de la erosión) de 13. De igual forma, elementos como cobre y cinc presentan factores de amplificación de 12 y 11, respectivamente (67).

Tabla I.: Principales metales que vierten al medio acuático diversas industrias.

INDUSTRIA	METALES VERTIDOS														
	Cr	Cu	Pb	Fe	Cd	Hg	Mn	Ni	Zn	As	Al	Ag	Mo	V	Sn
I. Minería Metálica	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
I. Minería del Carbón	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
I. de Plaguicidas	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
I. Química Inorgánica	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
I. del Hierro y Acero	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
I. Extracción Petróleo	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
I. del Vidrio	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Centrales Térmicas	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
I. Resinas y Polímeros	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
I. Química Orgánica	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
I. de Fertilizantes	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
I. Textiles	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
I. de fabricación de pasta de papel, papel y cartón.	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Las acumulaciones de residuos de sustancias extraídas pero no utilizables (escombreras) o de rechazo mineral, que pasan a las cuencas fluviales por lavado en escorrentía o a través de capas permeables,

constituyen los principales efluentes contaminadores de las minas (79-85). Se ha observado que el contenido de metales en agua, sedimento, fauna y vegetación decrecen progresivamente a medida que aumenta la distancia al yacimiento (86). Según estudios realizados por Moon y Lucostic (87), la presencia de iones férricos y sulfatos en aguas naturales en concentraciones superiores a 5 y 250 ppm, respectivamente, son indicadores de contaminación de origen minera.

Entre las sustancias procedentes de minas con un mayor potencial contaminador por metales, cabe destacar los sulfuros metálicos o piritas ya que, además de azufre, contienen múltiples elementos metálicos tales como cobre, plomo, arsénico, etc. (88). Por otra parte, las piritas originan por oxidación en medio acuoso ácido sulfúrico, en un proceso no exclusivamente químico, sino con participación de bacterias acidófilas (*Thiobacillus*, *Ferrobacillus*) (88,89). La aparición de este ácido en las aguas de escorrentía y lavado es común a todos los minerales con azufre, habiendo sido considerado ampliamente (90-95), ya que favorece la solubilización de compuestos metálicos en las aguas.

Durante su utilización, los metales y los compuestos metálicos están sujetos a corrosión y desgaste, lo que conduce a pérdidas de los mismos que se aportan al medio ambiente.

2.2.2. Dispersión de metales en medios fluviales

Los residuos de numerosas operaciones industriales, contienen derivados metálicos en forma líquida que llegan con facilidad a las aguas naturales. Los residuos sólidos procedentes de la minería y de diversas actividades industriales, tras su lixiviación, son también una importante fuente de contaminación de las aguas. Cabe señalar que se emiten a la atmósfera cantidades importantes de metales, que por deposición y arrastre mediante el agua de lluvia pueden llegar a los ecosistemas acuáticos. En la figura 5 se incluye un esquema con la dispersión de metales en el medio ambiente. Cabe destacar que las vías principales de dispersión de metales en el medio ambiente son el transporte acuático y atmosférico, y en menor medida, el biológico (68).

La mayor parte de la carga metálica emitida al medio ambiente es transportada por el agua de los ríos.

Las cuencas fluviales no son simples contenedores a través de las cuales los metales son arrastrados hacia el mar, ya que el desplazamiento es lento y complejo, produciéndose fenómenos de complejación, precipitación, adsorción, etc. (96).

Los elementos metálicos de las aguas fluviales se encuentran en solución y en suspensión (97-110). Estimaciones realizadas por Gibbs (97) han puesto de manifiesto que menos del 3% de los metales transportados por los ríos del mundo se encuentran en solución, lo que indica que la fracción más importante de dichos contaminantes está asociada a partículas en suspensión. Lógicamente, este porcentaje puede variar considerablemente en función del elemento metálico considerado, de las propiedades del agua, y de las características de las partículas. Se ha observado que la presencia de materia orgánica es uno de los factores decisivos en el transporte de metales por los ríos (98-105), ya que los iones metálicos son frecuentemente adsorbidos por los constituyentes orgánicos en suspensión, siguiendo el orden de adhesión decreciente: mercurio, cobre, plomo, cinc y cadmio (106-108).

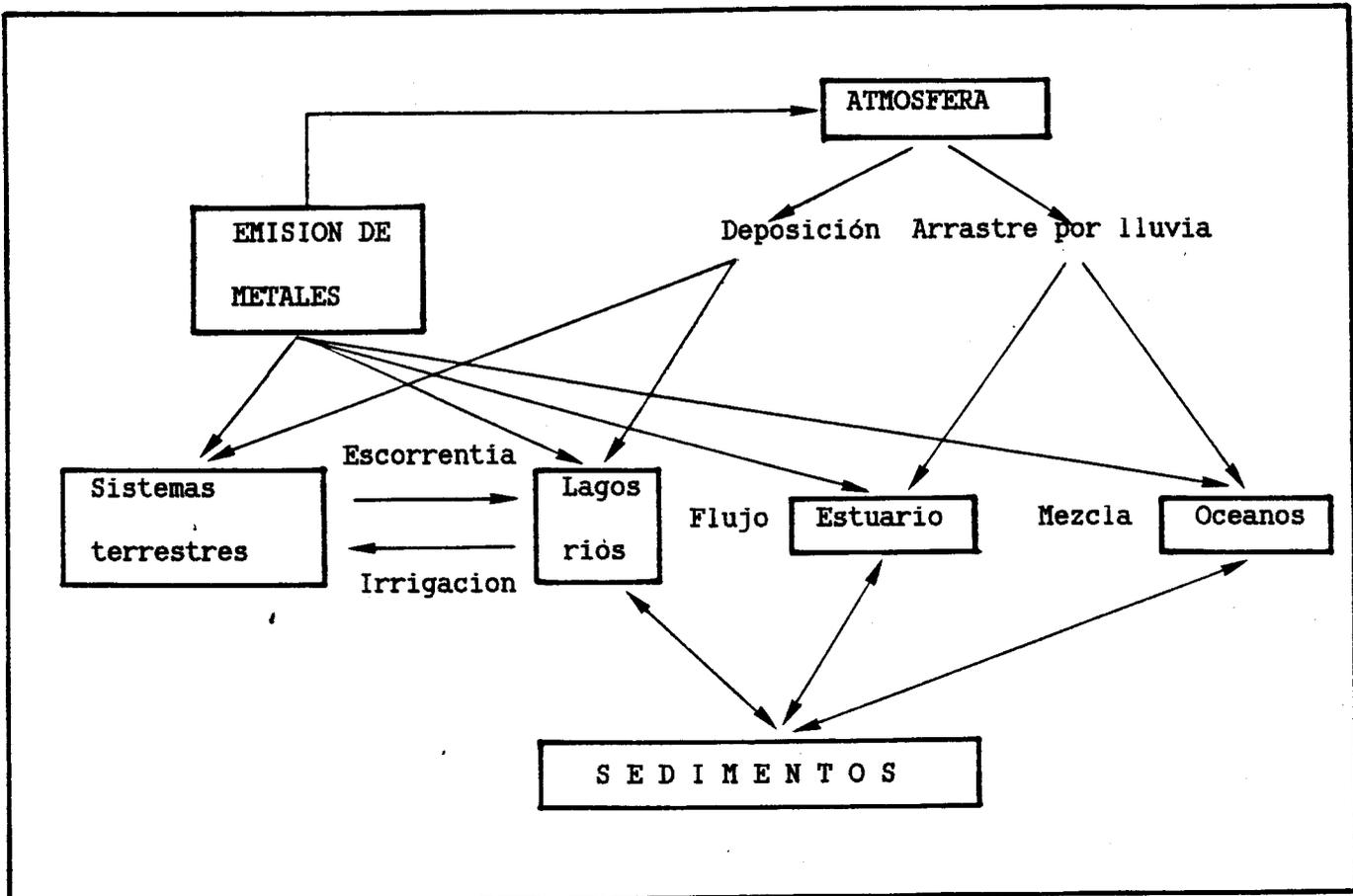


Figura 5. Dispersión de metales en el medio ambiente.

2.2.3. Ciclo biogeoquímico de los metales en los ecosistemas acuáticos

El destino final de los metales son los sedimentos. No obstante, en ocasiones no quedan retenidos indefinidamente en ellos, sino que se reciclan y vuelven al agua tras la acción de ciertos

agentes físicos, químicos y biológicos (111).

Se han desarrollado diversos modelos de ciclos biogeoquímicos de metales en ecosistemas acuáticos (112-116). El modelo de Hart (112-113), de gran interés y aceptación, considera que los metales aportados a las aguas se encuentran distribuidos en compartimentos ambientales, entre los que pueden transferirse por distintos mecanismos. Como se indica en la figura 6, existen tres compartimentos principales (partículas en suspensión, sedimentos y fase disuelta) y dos secundarios (organismos bentónicos e invertebrados y peces).

Las partículas en suspensión (sólidos presentes en el agua con tamaños superiores a $0.45 \mu\text{m}$) pueden clasificarse en dos grupos, uno biótico constituido por fitoplancton, bacterias y algas, y otro abiótico por partículas orgánicas e inorgánicas. Las partículas en suspensión están formadas por los mismos componentes básicos que los suelos, es decir, por minerales de arcilla, sílice, materia orgánica (en especial sustancias húmicas), óxidos y oxo-hidróxidos más o menos hidratados de hierro, manganeso, aluminio, etc., carbonatos, sulfuros y otros minerales.

Igualmente contienen una amplia gama de organismos vivos.

En la fase disuelta o filtrable, los metales se encuentran en forma de iones libres o complejos, generalmente orgánicos, o como constituyentes del material coloidal.

Si bien la mayor parte de los metales se encuentran en los tres compartimentos ambientales principales anteriormente indicados, pueden transferirse a organismos bentónicos, invertebrados y peces, ocasionando efectos nocivos tras ser consumidos por los animales y el hombre.

La figura 6, muestra las principales vías de transferencia de los metales entre los distintos compartimentos. Los elementos metálicos existentes en la fase disuelta son susceptibles de ser incorporados a las partículas en suspensión, invertebrados y peces (vía 1), o liberados de ellos (vía 2) mediante diversos mecanismos fisicoquímicos, biológicos, etc. El material en suspensión, por su parte, puede depositarse en forma de sedimentos (vía 3) enriqueciéndolos en metales; de los sedimentos

pueden ser transferidos, a su vez, en forma de partículas a otros compartimentos (vía 4).

Los metales disueltos son susceptibles de ser transferidos directamente a los sedimentos (vía 5), de donde, en determinadas circunstancias, pueden volver a la fase disuelta (vía 6).

Los metales que llegan al sistema, en cualquiera de sus formas, son capaces de entrar en el ciclo biológico (vía 7) o interactuar directamente con los sedimentos o con los organismos bentónicos (vía 8).

El resultado final de lo anteriormente expuesto es que una gran parte de los metales que entran en el sistema quedan acumulados en los sedimentos mediante dos mecanismos principales, deposición de partículas sólidas y adsorción fisicoquímica (117), fenómenos en los que juegan un papel importante la superficie de los sedimentos, el tamaño de las partículas y su cohesión (118-120), la presencia de materia orgánica (121) y las condiciones del medio (pH, salinidad, potencial redox, etc.).

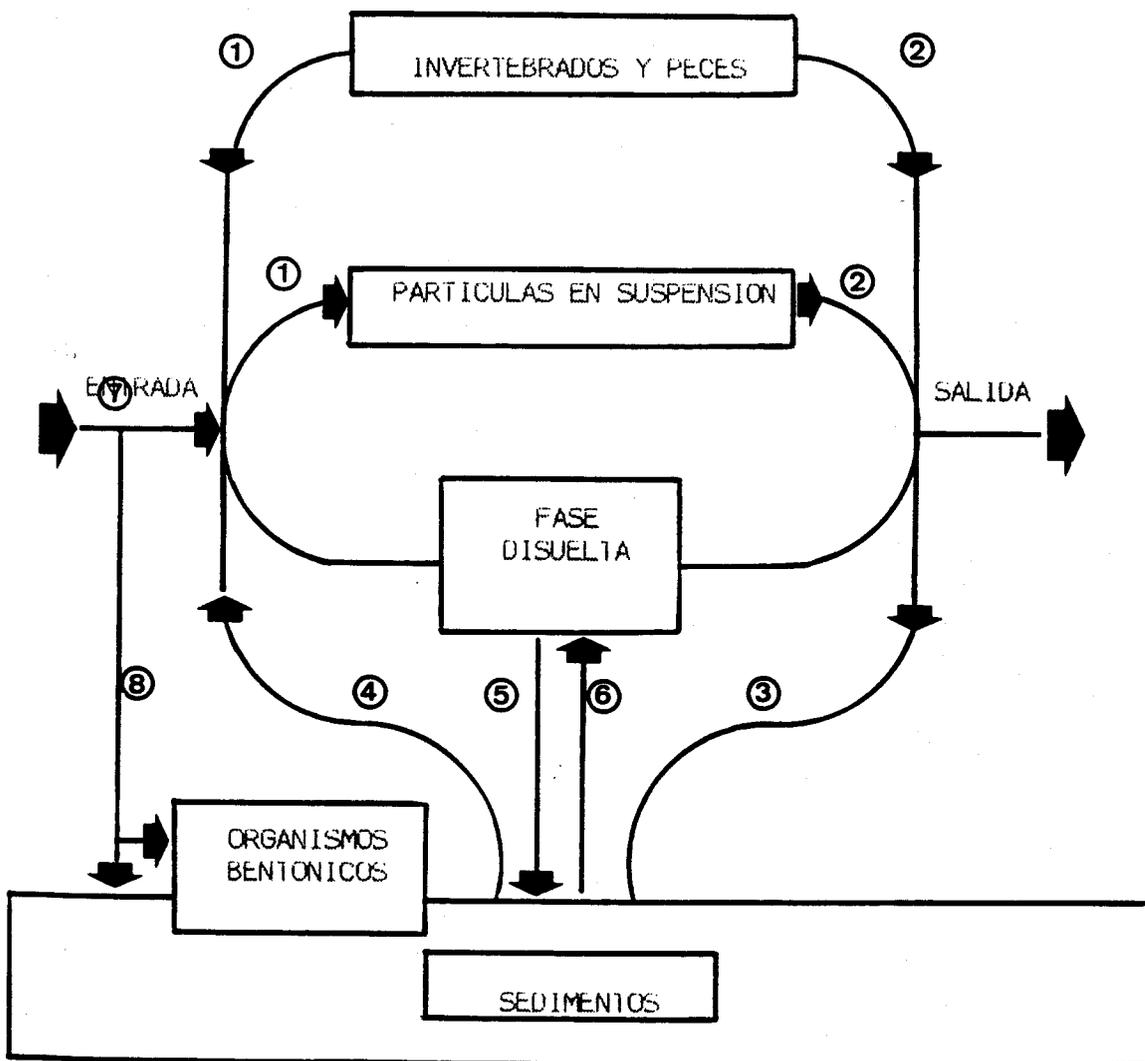


Figura 6. Modelo de ciclo biogeoquímico de los contaminantes metálicos en los ecosistemas acuáticos.

Como ya se ha indicado, los sedimentos están constituidos por componentes detríticos, biogénicos y autigénicos (9,10). En los componentes detríticos los metales están incorporados a las redes cristalinas, adsorbidos superficialmente como iones intercambiables (107) y a veces constituyendo recubrimientos orgánicos e inorgánicos (122).

En las partículas de origen biogénico, los metales se encuentran adsorbidos en las superficies de restos inorgánicos de esqueletos, acomplexados con la materia orgánica y formando parte de oxo-hidróxidos (123).

En los componentes autigénicos, los elementos metálicos son constituyentes de partículas de diferentes compuestos inorgánicos, tales como oxo-hidróxidos de hierro y manganeso, carbonatos y sulfuros, pudiendo igualmente aparecer adsorbidos sobre sus superficies o coprecipitados (120,124).

2.2.4. Movilización de metales desde los sedimentos

Los metales que se encuentran "inmovilizados" en los sedimentos constituyen un riesgo potencial para la calidad de las aguas, debido a que pueden ser

movilizados por diversos factores físicos, químicos y biológicos (68), entre los que cabe destacar los siguientes:

- Incremento de la salinidad. Produce un reemplazamiento parcial de iones metálicos adsorbidos en la materia suspendida (125-127).

- Descenso del pH. Provoca la disolución de carbonatos e hidróxidos y un aumento en la liberación de cationes metálicos (128-130).

- Modificación del potencial redox. Ocasiona cambios en el contenido de metales en los sedimentos, especialmente en condiciones de anoxia (131-133).

- Presencia de agentes complejantes sintéticos. Aumentan la solubilización de los elementos metálicos de los sedimentos acuáticos (134-141).

- Actividad microbiológica. Interviene en la movilización de metales de tres formas diferentes: por formación de compuestos orgánicos capaces de complejar iones metálicos, modificando las propiedades físicas y las condiciones del pH del

medio, y mediante procesos de oxidación-reducción catalizados por enzimas de los microorganismos, que pueden transformar compuestos metálicos inorgánicos en moléculas orgánicas (142).

- Acción de vientos, corrientes y mareas. Provocan la resuspensión de los sedimentos y, consecuentemente, la liberación de metales, especialmente cuando los sedimentos son ricos en materia orgánica y se encuentran en condiciones anaerobias (10,143). La resuspensión permite que las partículas alcancen zonas más ricas en oxígeno, produciéndose la oxidación de algunos constituyentes, sobre todo de hierro y manganeso, con la consiguiente disolución transitoria de otros metales asociados a ellos (adsorbidos, absorbidos o coprecipitados).

Otros factores tales como las variaciones estacionales de caudal y los contenidos en partículas en suspensión y en materia orgánica, afectan a la movilización de los metales desde los sedimentos (144-149).

Los factores anteriormente señalados no solo movilizan los contaminantes metálicos desde los

sedimentos, sino que también regulan sus concentraciones en las aguas fluviales, al afectar a la solubilidad, y condicionan la forma química en que se presentan.

2.2.5. Concentración de metales en sedimentos de ríos, estuarios y mares

A título orientativo, en las tablas II, III y IV se incluyen resultados del análisis de metales en sedimentos fluviales, de estuario y marinos, obtenidos de la bibliografía.

2.3. METALES EN ORGANISMOS VIVOS

2.3.1. Interacción metal-biota

Un aspecto importante a tener en cuenta, relacionado con la contaminación metálica, es el hecho de que los metales no se degradan ni biológica ni químicamente.

La asimilación de metales por organismos vivos está regulada, substancialmente, por la disponibilidad biológica de dichos elementos en el agua, sólidos en suspensión y sedimentos. La determinación de disponibi-

Tabla II. Resultados en mg/Kg del análisis de metales en sedimentos fluviales.

Guadiana (España) (150):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	1.6	<0.2	1.0
Plomo	59	8	29
Cobre	86	5	47
Cinc	273	54	173
Niquel	48	8	32
Manganeso	1140	359	653
Mercurio	1.12	<0.10	<0.53
Arsénico	84	11	39
Cromo	143	21	94

Barbate (España) (150):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	3.3	0.4	2.0
Plomo	40	5	27
Cobre	41	2	19
Cinc	223	4	57
Niquel	40	8	30
Manganeso	1710	122	450
Mercurio	3.3	<0.1	<0.3
Arsénico	6	2	3
Cromo	92	2	57

Tabla II. (Continuación).

Palmones (España) (150):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	2.3	<0.5	<0.6
Plomo	71	4	15
Cobre	98	1	20
Cinc	244	6	45
Niquel	176	3	30
Manganeso	587	24	107
Mercurio	2.2	<0.1	<0.6
Arsénico	10	1	2
Cromo	327	4	68

Guadarranque (España) (150):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	1.2	<0.5	<0.7
Plomo	29	5	15
Cobre	38	1	14
Cinc	80	7	27
Niquel	65	3	26
Manganeso	399	39	157
Mercurio	0.2	<0.1	<0.1
Arsénico	10	1	3
Cromo	165	10	64

Tabla II. (Continuación).

Mapocho (Chile) (151):

Constituyente	Max	Min	Med
Plomo	739	228	332
Cobre	538	153	382
Cinc	383	151	178
Niquel	44	22	30
Manganeso	709	455	543
Cromo	363	14	84
Cobalto	34	15	24

Po (Italia) (152):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	2.0	0.8	1.5
Plomo	74	31	58
Cobre	69	64	67
Cinc	237	186	212
Niquel	96	62	77
Manganeso	900	625	759
Mercurio	0.5	0.3	0.4
Cromo	85	34	60
Cobalto	8	12	15
Vanadio	22	17	20

Tabla II. (Continuación).

Rhin (Alemania) (153):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	1.5	0.1	0.4
Plomo	100	10	34
Cobre	90	20	45
Cinc	250	50	118
Niquel	250	30	66
Manganeso	1000	2	760
Mercurio	1.5	0.2	0.4
Cromo	190	20	62
Hierro	67	11	43
Cobalto	40	4	16

Periyar (India) (154):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	0.018	<0.001	0.004
Cobre	0.11	0.01	0.02
Cinc	3.50	0.03	0.74
Niquel	0.045	0.003	0.018
Manganeso	0.70	0.01	0.24
Hierro	34.0	5	14.3

Tabla II. (Continuación).

Mississippi (EEUU) (155):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	15.10	0.04	2.20
Plomo	85.8	0.4	13.0
Manganeso	1320	134	535
Mercurio	0.198	0.001	0.048
Arsénico	6.24	0.63	2.58

Susquema (EEUU) (156):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	3.0	0.6	---
Plomo	24	21	---
Cobre	24	12	---
Cinc	66	52	---
Niquel	22	15	---
Manganeso	440	294	---
Mercurio	0.09	0.01	---
Cromo	11	4	---
Hierro	100	9	---

Tabla II. (Continuación).

Chao Pharaya (Thailandia) (157):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	0.60	0.37	---
Plomo	195	50	---
Cobre	37.5	3.3	---
Cinc	1.86	0.08	---
Mercurio	1.86	0.08	---
Cromo	47.50	<0.001	---

Detroit (EEUU) (158):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	8.4	1.1	---
Plomo	73.0	3.4	---
Cobre	53.4	4.4	---
Cinc	388.7	28.7	---
Niquel	77.9	9.9	---
Mercurio	0.72	0.18	---
Arsénico	12.7	1.6	---
Cromo	92.3	11.1	---
Plata	1.7	1.4	---

Tabla II. (Continuación).

Kuopio (Suiza) (159):

Constituyente	Max	Min	Med
Plomo	220	6	51
Cobre	25	6	17
Cinc	126	22	59
Niquel	22	8	13
Manganeso	718	114	274
Cobalto	11.4	3.4	6.6

Toyohira (Japón) (160):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	---	---	0.2
Plomo	---	---	24
Cobre	---	---	22
Cinc	---	---	152
Manganeso	---	---	680
Cromo	---	---	32

Tabla II. (Continuación).

Guadalquivir (España) (161):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	0.8	<0.1	0.2
Plomo	94	16	45
Cobre	52	14	32
Cinc	454	31	94
Niquel	49	6	23
Manganeso	770	172	459
Mercurio	0.42	0.01	0.08
Cromo	46	8	27
Hierro	33000	9200	22000

Elba (Alemania) (162):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	25	15	21
Plomo	430	15	172
Cobre	220	80	161
Cinc	2125	800	1425
Niquel	137	110	161

Tabla III. Resultados en mg/Kg del análisis de metales en sedimentos de estuario.

Loire (Francia) (163, 164):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	0.80	0.01	0.34
Plomo	81	13	52
Cobre	44.7	1.6	27.0
Cinc	279	14	176
Niquel	56	15	43
Cromo	125	18	94

Rhin (Alemania) (165):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	57	5	27
Plomo	950	330	594
Cobre	600	120	320
Cinc	3800	1200	2300
Niquel	103	47	70
Mercurio	25	5	9
Arsénico	330	120	190
Cromo	1240	310	610

Tabla III. (Continuación).

Restronguet (Reino Unido) (166):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	---	---	12
Plomo	---	---	1.6
Cobre	---	---	4.5
Cinc	---	---	3.0
Cromo	---	---	1.1

Ems (Alemania) (165):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	4	1	2
Plomo	116	88	98
Cobre	160	38	80
Cinc	700	281	467
Niquel	81	52	60
Manganeso	3.1	1.0	1.6
Cromo	190	105	151

Gironde (Francia) (167):

Constituyente	Max	Min	Med
Plomo	53	14	---
Cobre	25	11	---
Cinc	250	29	---
Niquel	38	7	---

Tabla III. (Continuación).

Barbate (España) (168):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	1.5	0.8	1.2
Plomo	41	17	30
Cobre	47	13	31
Cinc	131	29	71
Niquel	52	9	31
Manganeso	362	172	278
Hierro	39000	5800	24000

Guadalquivir (España) (168):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	2.6	0.5	1.5
Plomo	70	9	49
Cobre	73	10	52
Cinc	143	24	109
Niquel	44	6	31
Manganeso	562	120	340
Mercurio	28500	5500	21000

Tabla III. (Continuación).

Changjiang (España) (169):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	---	---	0.4
Plomo	---	---	35.5
Cobre	---	---	41.5
Cinc	---	---	123
Manganeso	---	---	680
Hierro	---	---	50600

Guadamar (España) (170):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	4	12	---
Plomo	280	28	---
Cobre	3650	10	---
Cinc	3400	50	---
Niquel	55	20	---
Manganeso	1169	283	---
Hierro	41850	30300	---

Tabla IV. Resultados en mg/Kg del análisis de metales en sedimento marinos.

Litoral Mediterráneo Andaluz (España) (150):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	4.2	0.3	1.5
Plomo	178	9	29
Cobre	45	2	10
Cinc	287	16	47
Niquel	318	9	62
Manganeso	679	93	234
Mercurio	0.6	<0.1	<0.2
Arsénico	30.6	1.5	2.4
Cromo	212	8	53

Litoral de Huelva (España) (150):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	1.2	<0.5	<0.8
Plomo	135	11	51
Cobre	162	5	57
Cinc	781	30	266
Niquel	32	4	12
Manganeso	482	39	203
Mercurio	1.6	<0.1	<0.5
Arsénico	106.0	8.6	36.3
Cromo	61	9	28

Tabla IV. (Continuación).

Litoral de Cádiz (España) (150):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	2.6	1.2	1.9
Plomo	72	19	37
Cobre	58	2	20
Cinc	144	9	64
Niquel	36	12	20
Manganeso	435	59	259
Mercurio	0.7	<0.1	<0.3
Arsénico	23	3	7
Cromo	75	8	29
Hierro	10800	331	2810
Cobalto	5.40	0.05	0.69
Plata	0.15	0.02	0.07

Tabla IV. (Continuación).

Bahía de Algeciras (España) (150):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	5.3	0.6	2.5
Plomo	85	15	43
Cobre	17	4	12
Cinc	78	17	49
Niquel	92	18	58
Manganeso	190	80	125
Mercurio	0.26	0.02	0.09
Arsénico	16.3	2.9	8.5
Cromo	203	25	91

Litoral Mediterráneo (Italia) (171-173):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	9.5	0.1	2.8
Plomo	1262	7	153
Cobre	280	2	69
Cinc	8850	2	880
Niquel	50	4	29
Manganeso	8850	188	2297
Mercurio	245	0.1	28
Cromo	342	10	111
Cobalto	26	1	12

Tabla IV. (Continuación).

Costa Azul (Francia) (173):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	2.4	0.1	0.6
Plomo	182	15	53
Cobre	65	5	27
Cinc	253	36	98
Niquel	30	5	16
Mercurio	1.30	0.08	0.39

Costa de Nicoya (Costa Rica) (174):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	0.36	0.03	0.12
Plomo	9.4	0.8	5.2
Cobre	34	3	14
Cinc	158	20	96
Mercurio	0.067	0.005	0.022
Arsénico	14.3	7.5	11.8
Cromo	9.5	3.8	6.6
Hierro	7096	3291	4374

Tabla IV. (Continuación).

Mar Rojo (Egipto) (175):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	5.0	2.4	2.8
Cobre	12	6	8
Cinc	30	2	8
Manganeso	86	14	28
Cromo	5021	88	1234
Hierro	7096	3291	4374

Mar Egeo (Grecia) (176):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	8.5	<0.4	0.6
Plomo	310	10	45
Cobre	70	5	29
Cinc	2400	25	140
Niquel	440	55	147
Manganeso	4200	225	950
Cromo	350	20	135
Hierro	65000	15000	31000
Cobalto	50	10	19

Tabla IV. (Continuación).

Bahía de Santa Mónica (EEUU) (177):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	65.0	0.2	213
Plomo	597	7	136
Cobre	1010	13	302
Niquel	231	15	64
Mercurio	6.10	0.04	1.71
Cromo	864	62	216
Plata	41.8	0.7	8.8

Puerto Príncipe Real (Albania) (178):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	7.7	0.3	1.1
Plomo	181	12	36
Cobre	122	6	27
Cinc	1184	3	298
Niquel	9	0.2	2
Manganeso	23.3	0.5	5.5
Cromo	42	1	10
Plata	0.15	0.02	0.07
Hierro	10880	331	2810
Cobalto	5.40	0.05	0.69

Tabla IV. (Continuación).

Golfo de Catania (Italia) (179):

Constituyente	Max	Min	Med
Cadmio	4.6	2.1	2.5
Plomo	17	4	8
Cobre	25	3	9
Cinc	239	25	41
Cromo	30	6	12
Hierro	18540	3400	10703
Vanadio	37	12	27

Mar Ligurian (Italia) (180):

Constituyente	Max	Min	Med
Cobre	1797	13	42
Niquel	2142	10	11
Manganeso	2140	10	112
Mercurio	3740	24	709
Cromo	9830	25	246

lidades biológicas plantea serias dificultades, dado que los mecanismos de interacción entre los metales y la biota no son totalmente conocidos (181-184).

Los iones metálicos en solución y la mayor parte de los adsorbidos en partículas sólidas en suspensión son los más perjudiciales para los seres vivos, debido a la facilidad con que son asimilados. Los metales presentes en sólidos orgánicos y los precipitados o coprecipitados en forma de óxidos, se asimilan con mayor dificultad que en el caso anterior. Cuando los metales forman parte de la red cristalina de minerales son escasamente disponibles, lo que da lugar a una disminución de su toxicidad potencial.

Se ha observado que existe una relación estrecha entre los valores de pH de las aguas fluviales y la disponibilidad biológica de los metales (185,186). No es de extrañar que ésto suceda si se tiene en cuenta que la forma química con que se presenta el metal (iones libres, óxidos, hidróxidos, oxo-hidróxidos, etc.) depende del valor del pH del agua. A pH ácido los metales suelen presentarse en forma de iones hidratados (93,94), mientras si el pH es neutro o básico gran parte de ellos tienden a precipitar como óxidos,

hidróxidos u oxo-hidróxidos (187), y los que en estas condiciones permanecen en solución suelen formar complejos con sustancias orgánicas, especialmente con ácidos húmicos (188-190).

En función de su disponibilidad biológica, los metales interaccionan con la biota a través de tres vías principales: agua, sólidos en suspensión y sedimentos, y alimentos.

Una vez que los microorganismos y la microflora incorporan elementos metálicos a sus estructuras celulares, pueden transmitirse a otras especies situadas en un nivel superior de la cadena trófica y, cuando el elemento es fácilmente retenido en los tejidos de los organismos, se produce el fenómeno de "acumulación". Admitiendo que la cantidad de alimentos que toma diariamente un organismo es, aproximadamente, diez veces la cantidad de tejido a regenerar, puede deducirse que la concentración de contaminantes aumenta desde la presa al predador (53,168). Esta capacidad de concentración recibe el nombre de "Amplificación o magnificación biológica" (191). De esta forma, los contenidos de metales en miembros de eslabones superiores de la cadena trófica, llegan a alcanzar

valores mucho más elevados que los del medio en que viven, con lo que su consumo puede llegar a constituir un serio peligro para la salud humana. Un ejemplo significativo de este fenómeno se presenta en los invertebrados acuáticos, en especial con los bivalvos, dado que tienen una gran capacidad para acumular metales en sus órganos. En ostras se han determinado factores de concentración de 290000, 100000, 35000, 500 y 100 para cinc, plomo, cobre, cromo y níquel, respectivamente (192,193).

En la figura 7, se presenta un ejemplo del proceso de bioacumulación a través de la cadena alimentaria; el elemento metálico, al no ser eliminado se va concentrando al pasar de un eslabón a otro de la cadena (194).

2.3.2. Toxicidad de los metales

Como ya se ha indicado, si bien algunos elementos metálicos (hierro, manganeso, cinc, etc.) son esenciales en pequeñas cantidades para el normal desarrollo de los animales y las plantas, cumpliendo importantes funciones biológicas, en cantidades superiores a ciertos límites llegan a ser tóxicos e

incluso letales para los seres vivos (195). En función de su concentración proporcionan una respuesta en los seres vivos tal como la que se presenta en la figura 8 (196).

Algunos elementos metálicos (Cd, Pb, Hg, etc.) no son esenciales ni proporcionan efectos beneficiosos sobre los seres vivos, presentando una respuesta en los seres vivos como la que se presenta en la figura 9 (196).

La tendencia acumuladora de metales en órganos y tejidos de seres vivos ^{es} en notoria y acorde con las prolongadas vidas medias de alguno de dichos elementos en el hombre, evaluadas en 1460 días para el plomo, 930 en el caso de cinc, 670 para el níquel, etc. (197).

En general, los valores son inversamente proporcionales a los niveles naturales con que estos elementos se presentan en el medio ambiente, lo que ^{hace} india que los organismos vivos han debido desarrollar mecanismos de defensa para regular la presencia de metales en ^{sus} su organismos y adaptarse al medio.

Cuando los niveles de metales en el medio ambiente exceden los límites tolerados por los individuos, comienzan a ser perceptibles los efectos tóxicos (198), a su vez afectados por una amplia gama de factores ambientales tales como temperatura, pH, salinidad, oxígeno disuelto, sinergismo y antagonismo con otros metales. Por otra parte, la mayor o menor incidencia de los efectos tóxicos depende, igualmente, de la especie considerada, edad, sexo, estado reproductivo, etc. (199, 200).

La Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos (201), en base a la bioacumulación y perjuicio para el hombre, ha elaborado una clasificación de los metales según su peligrosidad en el medio acuático en la que destacan mercurio, cadmio, plata, arsénico, plomo, níquel, cinc, cobre, cromo, cobalto y aluminio.

Generalmente, la toxicidad de los metales se valora mediante bioensayos. La forma más común de establecer los límites de toxicidad consiste en la determinación de la dosis letal cincuenta, DL_{50} , o concentración de contaminante en solución capaz de causar la muerte al 50% de la población sometida a ensayos durante un tiempo dado (53, 202).

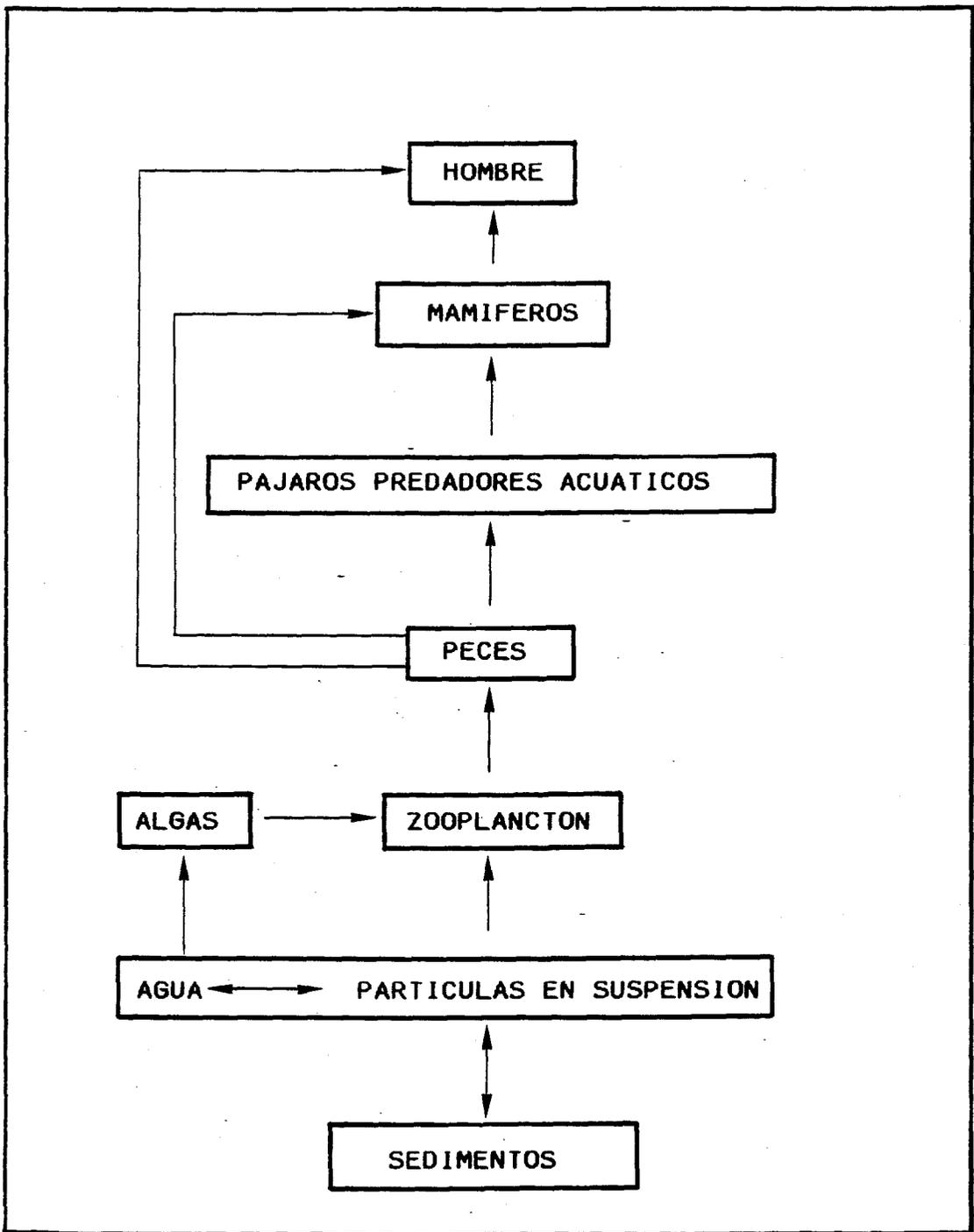


Figura 7. Proceso de bioacumulación de los metales a través de la cadena alimentaria.

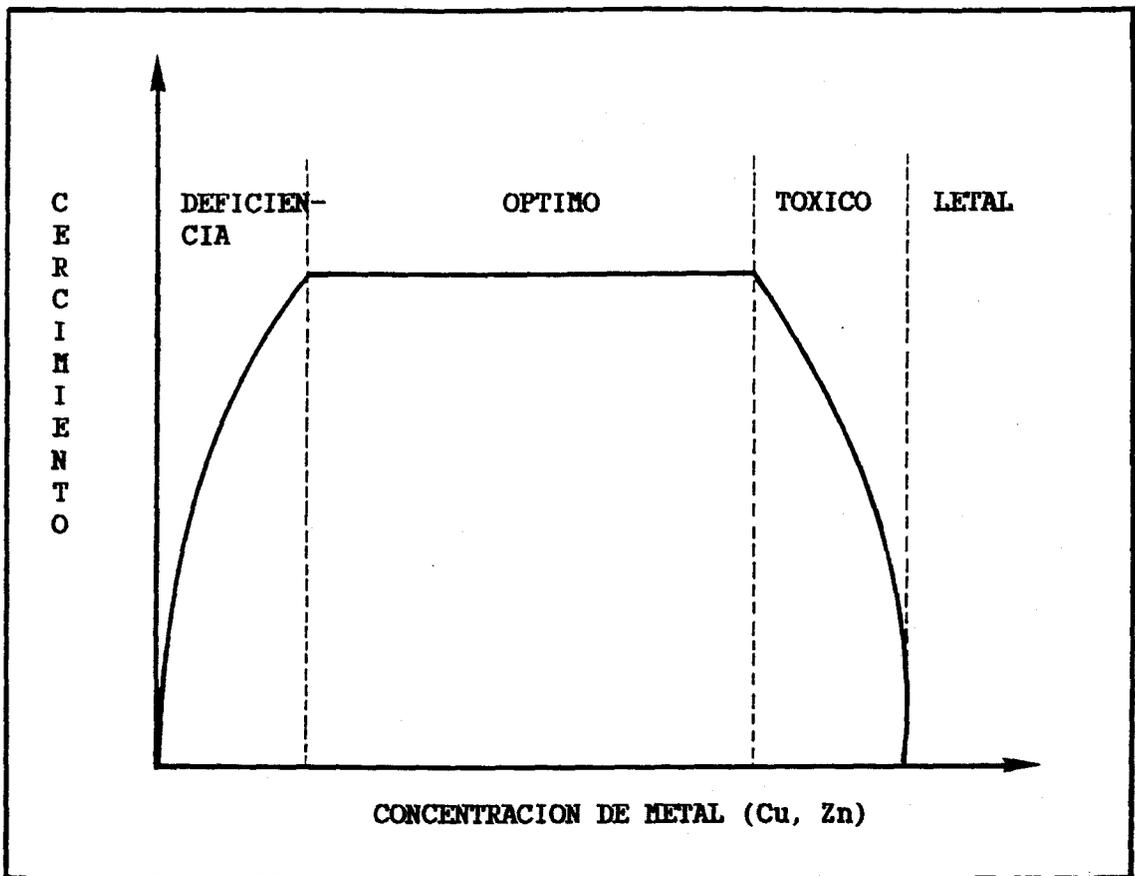


Figura 8. Respuesta de los organismos en función de la concentración de elementos metálicos esenciales.

Algunos autores (202-204) han elaborado relaciones de metales basadas en valores de DL_{50} para distintas especies acuáticas. En la realizada por Alzieu (203) los metales se clasifican en tres categorías:

- Fuertemente tóxicos: mercurio, plata, cadmio y arsénico.

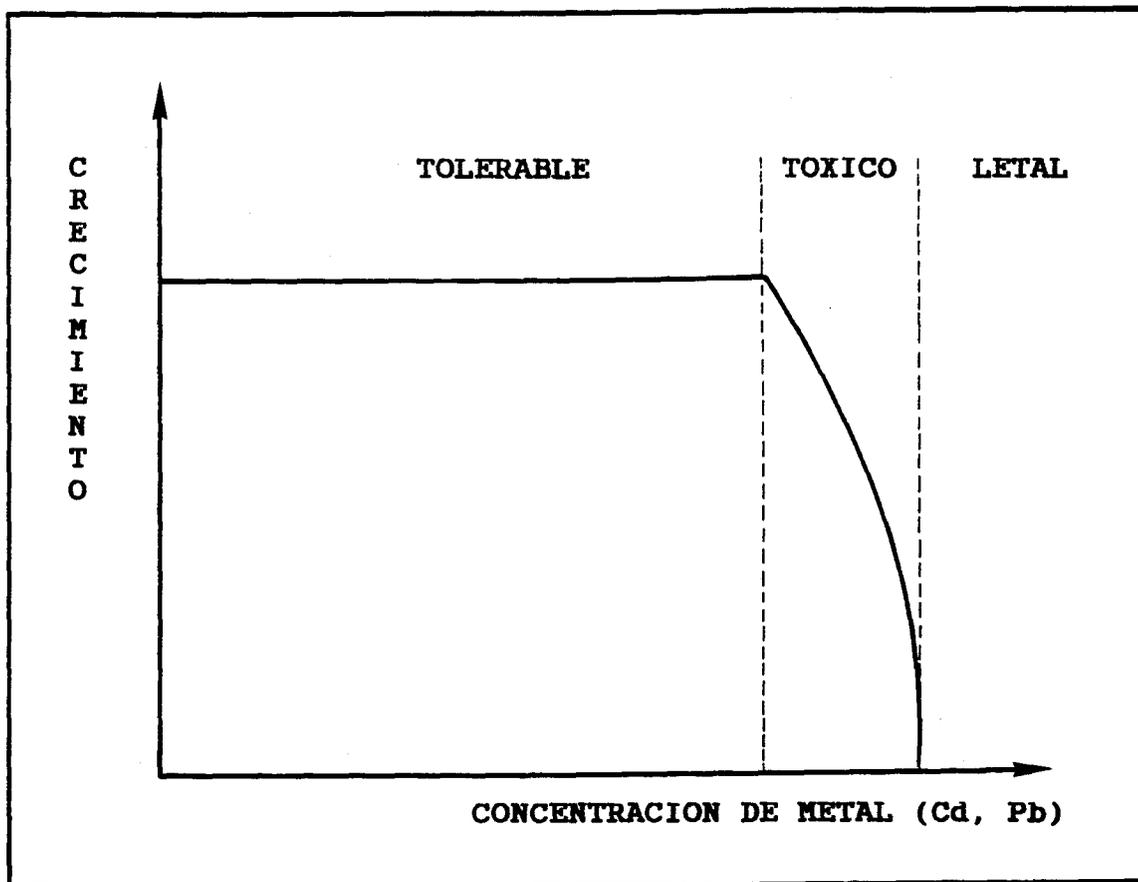


Figura 9. Respuesta de los organismos en función de la concentración de elementos metálicos no esenciales.

- De toxicidad media: plomo, níquel, cinc y cobre.
- Poco tóxicos: cromo, hierro, manganeso y cobalto.

La DL_{50} sólo considera los metales en solución y no los contenidos en otros compartimentos ambientales de los que los organismos pueden tomarlos, tales como sólidos en suspensión, sedimentos y materia orgánica. Es de resaltar, que como ya se ha expuesto

anteriormente, suele existir una buena correlación entre la cantidad de metales acumulados por los organismos acuáticos y la concentración de los mismos en los sedimentos (205).

Más interesantes, según Establier (206), son los bioensayos realizados con concentraciones subletales de metales que, aunque no causan la muerte de los organismos, pueden producir cambios degenerativos en distintos órganos, retardando el crecimiento y la maduración, o inhibiendo la reproducción.

Hechos como los expuestos, unidos a la dificultad para estimar la disponibilidad de los metales tanto en aguas como en sedimentos, están dando lugar al uso de organismos, generalmente moluscos, como bioindicadores de la contaminación metálica, ya que estos especímenes acumulan metales, incluso en presencia de aguas ligeramente contaminadas (207-212).

A continuación se consideran los elementos metálicos más significativos desde el punto de vista de la contaminación ambiental.

El mercurio y sus derivados ocupan un lugar destacado entre los contaminantes tóxicos. Su concentración en el medio ambiente se incrementa de una forma continua (127).

Como se observa en la figura 10 los compuestos de mercurio se presentan en tres formas interrelacionadas entre sí:

- Mercurio inorgánico. Se caracteriza por su tendencia a acumularse en los tejidos hepáticos, renales y cerebrales. Suele ^{presentar} un tiempo de retención corto en los organismos (213).

- Compuestos arilmercuriales. Poseen la propiedad de descomponerse fácilmente en especies inorgánicas, debido a lo cual su comportamiento en el organismo es semejante al de los compuesto inorgánicos.

- Compuestos alquilvercuriales. Representan el mayor riesgo para la salud ya que tienden a acumularse en todos los tejidos, incluidos los cerebrales, presentando tiempos prolongados de retención. Estos compuestos tienen la peculiaridad

de poder ser sintetizados a partir de mercurio inorgánico, mediante la acción de ciertos microorganismos anaerobios presentes en los sedimentos de ríos y lagos (214-216).

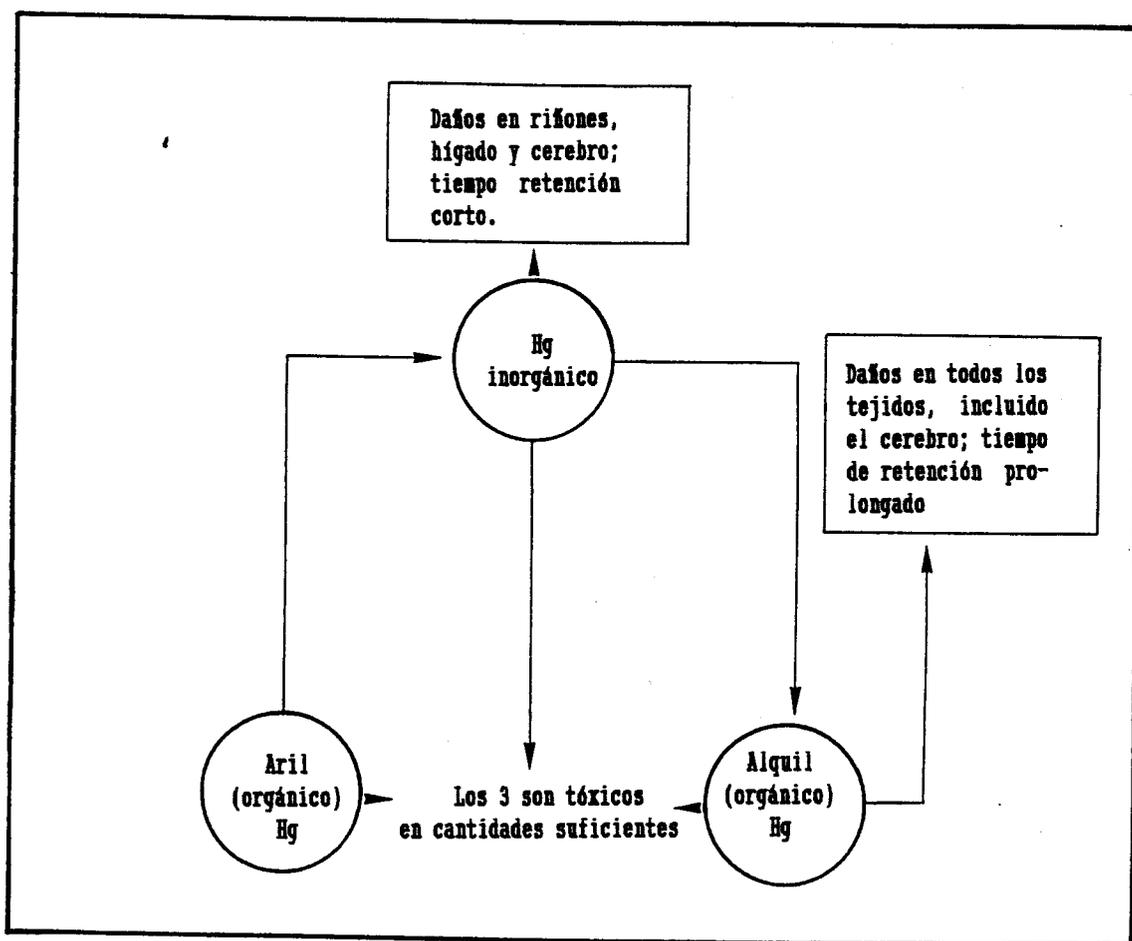


Figura 10. Relaciones entre especies de mercurio tóxico.

El mayor riesgo de envenenamiento por mercurio y sus derivados se presenta en la ingestión de alimentos contaminados, debido a la amplificación biológica de este metal en la cadena trófica (217, 218). La figura

11 muestra las posibles vías por las que el mercurio procedente de fuentes industriales llega a los alimentos ingeridos por el ser humano (219).

El cadmio es el metal más tóxicos y peligroso para la salud humana, exceptuando el mercurio (192). Se ha observado que determinadas colectividades de la fauna acuática (moluscos y crustáceos) acumulan importantes cantidades de este metal, capacidad que no poseen los peces (220, 221). La vía principal de penetración de cadmio en el organismo humano es la ingestión de moluscos y crustáceos. En el hombre se acumula, fundamentalmente, en la corteza renal (222), causando lesiones renales, osteomalacia y afecciones reumáticas (223) con dolorosas deformaciones esqueléticas (224). Informes de la F.A.O. y la O.M.S. (225) han puesto de manifiesto que el periodo de semidescomposición biológica del cadmio en el hombre está comprendido entre 16 y 33 años. Causa trastornos en la flora a nivel bioquímico (226) acumulándose, sobre todo en las monocotiledóneas (227).

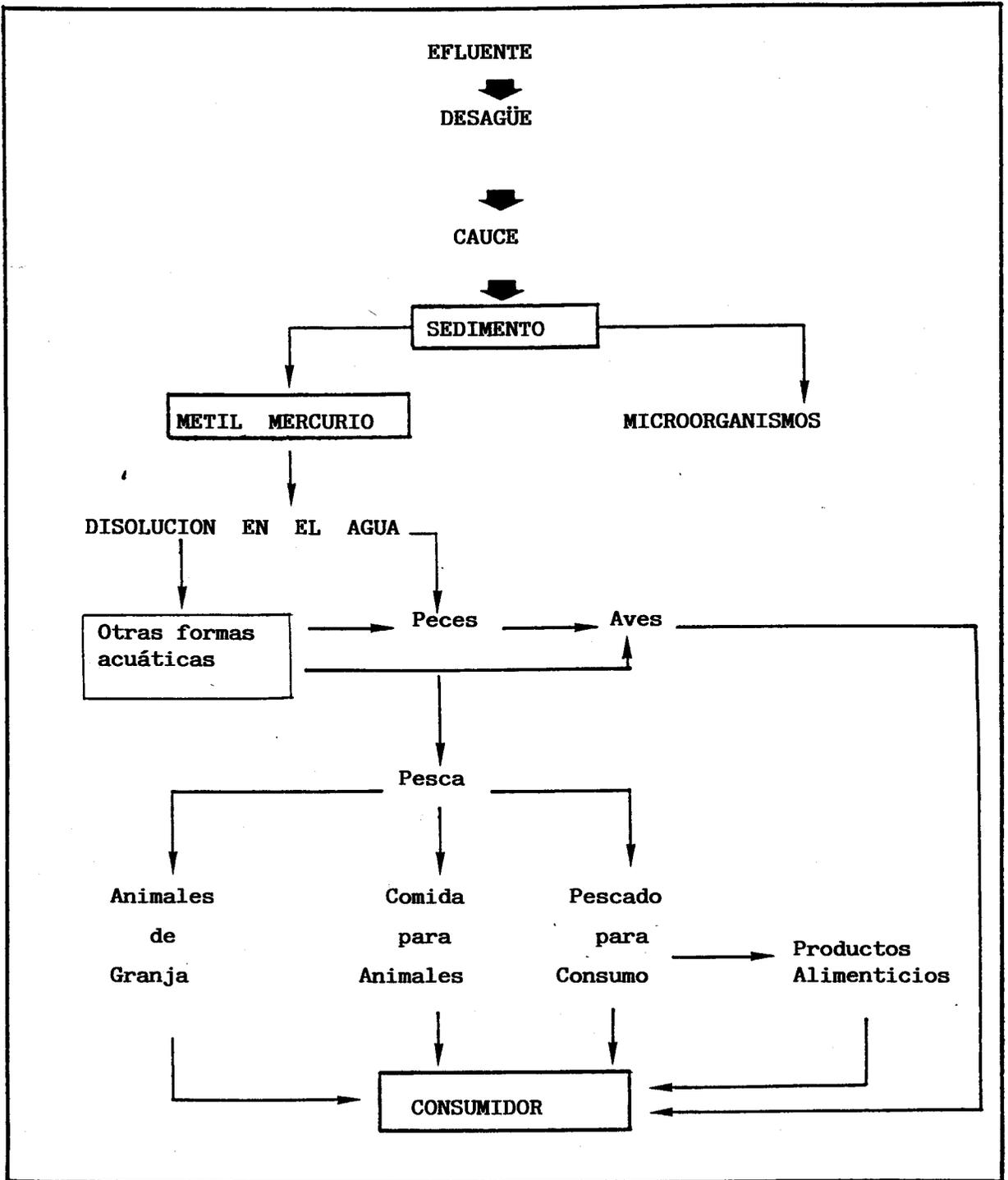


Figura 11. Vías de acceso del mercurio procedente de fuentes industriales a los alimentos humanos.

El plomo ha suscitado en las últimas décadas especial interés y preocupación, debido al constante aumento de su concentración en el medio ambiente.

La principal fuente de contaminación por plomo de la fauna y la flora es la atmósfera (228), y sobre todo, el plomo adicionado a los carburantes (229). Se ha comprobado que los contenidos de plomo son más elevados en las proximidades de vías de circulación con gran densidad de tráfico.

La forma química del plomo influye notablemente en su comportamiento biológico en el cuerpo humano. Los compuestos orgánicos de este metal, tales como el tetraetilo de plomo, son rápidamente absorbidos a través de la piel y mucosas, mientras que el plomo inorgánico se absorbe, fundamentalmente, a través de los tractos gastrointestinales y respiratorios. Una vez asimilado se almacena en los huesos durante una vida media de 3 a 4 años, produciendo la enfermedad denominada saturnismo o plumbismo, que se conoce desde hace más de 2000 años y que se caracteriza por la aparición de anemia, afecciones renales y lesiones cerebrales.

El uso inapropiado del plomo ha producido desde la antigüedad numerosos envenenamientos en el hombre, gran parte como resultado de la contaminación acuática (54, 230).

En la actualidad, debido a su potente efecto tóxico sobre los animales, el arsénico es considerado como sinónimo de veneno. Es un elemento acumulativo y de efecto crónicos a largo plazo en organismos acuáticos, principalmente ostras y moluscos, y en mamíferos. En organismos superiores da lugar a la "enfermedad de pie negro", caracterizada por trastornos en el sistema vascular periférico, acompañados de gangrena, hiperqueratinosis, hiperpigmentación y cáncer de piel. Cuando se administran pequeñas dosis sucesivas suele producir la muerte del animal. En la bibliografía se señalan numerosos casos de intoxicación por ingestión de aguas contaminadas por arsénico (62, 231, 232).

La plata es un elemento fuertemente tóxico. A partir de ciertas dosis produce intoxicación en los organismos animales, que se manifiesta por trastornos digestivos, coloración gris de la piel y afecciones

particulares como argirias cutáneas (77).

El cromo, que es esencial para la vida en pequeñas cantidades, produce efectos perjudiciales en los animales por encima de ciertos niveles. Su toxicidad depende del estado de oxidación con que se presenta; así mientras el cromo (III) es ligeramente tóxico (233), el cromo (VI) dado su elevado poder oxidante es sumamente nocivo para la salud. Estudios realizados por Fireclene (234), han puesto de manifiesto que el cromo (VI) es poco frecuente en aguas naturales y que su acción sobre el organismo está relacionada con trastornos en la actividad en la insulina.

El hierro es un elemento imprescindible para el correcto desarrollo animal y vegetal. Forma parte de diversos enzimas como la aldehído-oxidasa, los citocromos, la catalasa y la hemoglobina. Su deficiencia en plantas puede originar clorosis por inhibición de la actividad peroxidasa y da lugar a procesos carenciales en la cadena trófica como anemia en animales (234). Como consecuencia de su notable concentración en la naturaleza, sus efectos tóxicos en los organismos vivos se presentan cuando las cantidades asimiladas son muy elevadas, si bien en el caso de los

peces los límites son menores, ya que puede precipitar como hidróxido de hierro en sus branquias (77).

El manganeso es esencial para la vida, ya que forma parte de algunos enzimas como la arginasa y la piruvato carboxilasa (77). Cuando está presente como manganeso (VII), posee un elevado poder oxidante, por lo que pequeñas concentraciones de ésta especie son letales para la vida. No obstante, no es frecuente encontrar manganeso en la naturaleza en dicho estado de oxidación ya que se reduce con facilidad a manganeso (II), con tendencia a formar especies poco solubles y por consiguiente poco asimilables y de escasa toxicidad.

El cobalto es un elemento imprescindible para la vida en muy bajos niveles de concentración. Al parecer sólo interviene como constituyente de la vitamina B₁₂, si bien recientes estudios realizados por Reisenaver (235) han puesto de manifiesto que participa en la fijación del nitrógeno por determinados vegetales. Los contenidos de cobalto en las plantas varían dentro de amplios límites en función de especie, alguna de las cuales como es el caso de las leguminosas, tienen una notable tendencia a su acumulación (235). Por encima de

ciertos límites, actúa en los animales superiores produciendo importantes trastornos en la sangre y en los sistemas cardiovascular y neurovegetativo.

El cobre, que forma parte de enzimas y proteínas, es un elemento esencial en la nutrición. Presenta la característica de no tener efectos acumulativos en el hombre, ya que se excreta con facilidad. No obstante, puede causar gastroenteritis, náuseas e irritaciones intestinales en dosis relativamente pequeñas, y deficiencias de cinc, hierro y manganeso cuando las dosis son elevadas (236).

El níquel presenta una toxicidad baja para el hombre. Sin embargo, causa efectos letales en peces y plantas a bajos niveles de concentración (77).

El cinc presenta los efectos tóxicos más acusados en los peces. Se ha comprobado, que forma compuestos insolubles con la mucosa que cubre las branquias de los peces, dañando al epitelio branquial, o actuando como veneno de acción interna, ya que es activo en varios sistemas enzimáticos como la carboxipeptidasa y la anhidrasa carbónica (77).

Hasta hace unos años, el aluminio ha sido considerado como elemento inofensivo para los organismos vivos. En la actualidad, es conocido que puede producir la muerte por afalopatía a personas que ingieran aguas con contenidos en aluminio superiores a los 200 mg/l (77).

Otros metales tales como antimonio, molibdeno, vanadio, estaño, etc., cuando se presentan en el medio ambiente en concentraciones superiores alas naturales, pueden producir efectos nocivos sobre los seres vivos. Así, los compuestos de antimonio que son moderadamente tóxicos para el hombre pueden producir alteraciones cardíacas, el molibdeno se acumula en ciertas plantas y organismos marinos produciendo molibdenosis en los animales que los ingieren, el vanadio da lugar a efectos nocivos en animales y plantas, sobre todo cuando se presenta junto al selenio, etc.

3. TOMA Y PRESERVACION DE MUESTRAS DE SEDIMENTOS

3.1. INTRODUCCION

La bondad del análisis químico de un material depende, en primer término y de forma esencial, de la toma de muestra. De nada servirá un buen trabajo analítico si la muestra no es representativa.

La toma de muestra es una operación delicada, que no sólo condiciona los resultados analíticos, sino también su interpretación posterior.

Es preciso tener en cuenta las modificaciones que pueden producirse en las muestras con el tiempo, que se evitan, con frecuencia, mediante una eficaz preservación de las mismas.

Los procedimientos de toma y preservación de muestras varían tanto de unos casos a otros, que no pueden formularse normas de aplicación universal. Sin embargo, numerosos investigadores (237-239) han estudiado la problemática de los muestreos de sedimentos, y han emitido recomendaciones al respecto, que pasamos a considerar a

continuación.

3.2. TOMA DE MUESTRAS.

La toma de muestra de sedimentos se realiza con una gran variedad de dispositivos tales como dragas, sondas tubulares, tubos, trampas de fondo, etc.

Su elección depende de diversos factores entre los que cabe destacar la profundidad a la que se encuentra la muestra, la cantidad de muestra a tomar, etc.

Los equipos de muestreo de sedimentos más utilizados son los siguientes:

- Dragas. Suelen estar constituidas por dos palas que se mueven en sentidos opuestos. Permiten el muestreo de sedimentos de las capas más superficiales, es decir, de reciente formación (240). Una de las primeras dragas que se construyeron, y que en la actualidad sigue siendo de gran uso, fue diseñada por Ekman (241). Este dispositivo se caracteriza por tener en su parte superior dos tapas movibles, que evitan el lavado de la muestra durante la ascensión de la draga.

En los últimos años, diversos investigadores (242-244) han introducido nuevos elementos en las dragas tales como cierres automáticos, piezas plegables, recubrimientos de teflón, etc.

- Sondas tubulares. Suelen estar formadas por un cilindro de acero que lleva en su interior un tubo de plástico. En su extremo superior disponen de una válvula que permanece abierta durante la inmersión de la sonda, que se cierra una vez se ha clavado el tubo de plástico en el sedimento a una cierta profundidad. Debido a que permite tomar muestras a distintas profundidades, es muy utilizada en estudios sobre la evolución temporal de la contaminación de los sedimentos, sobre cambios paleoclimáticos (245) etc.

Las denominadas "sondas de caja" (240), efectúan cortes transversales en distintas capas del sedimento.

- Tubos. Son dispositivos de plástico utilizados, fundamentalmente, para el muestreo de sedimentos recientes. Los tubos se clavan de forma manual, generalmente unos centímetros, sobre el punto elegido y se extraen con la muestra (246-248).

- Trampas fondo. Básicamente constan de una base de plexiglás, unos brazos metálicos que aumentan la estabilidad y un sofisticado sistema de anclas que elimina los desplazamientos y alteraciones (249). Generalmente se suelen utilizar para cuantificar el proceso de sedimentación a lo largo del tiempo.

3.3. PRESERVACION DE MUESTRAS

Una vez tomada la muestra de sedimento es necesario proceder a su preservación. Los métodos de preservación de sedimentos más empleados son: secado con aire, congelación y liofilización. Estos procedimientos evitan o al menos minimizan los cambios físicos o químicos en los sedimentos, e inhiben los procesos metabólicos de los microorganismos presentes que podrían alterar la composición de los mismos. No obstante, en estudios realizados por diversos autores (250, 251) se ha podido comprobar que los procedimientos de preservación antes mencionados, pueden afectar al estado de complejación y a la capacidad de intercambio iónico de ciertos metales presentes en las muestras.

En algunos trabajos de investigación (251, 252), los métodos de preservación anteriormente citados se

complementan haciendo incidir radiación gamma sobre los sedimentos. Mediante este procedimiento se produce la destrucción de los microorganismos presentes en las muestras.

4. METODOS DE ANALISIS DE SEDIMENTOS

4.1. INTRODUCCION

Como ya se ha indicado anteriormente, para obtener una información completa de los niveles de contaminación por metales de los sedimentos acuáticos, así como de los factores de que dependen, se hace necesario determinar, no sólo la concentración de dichos metales en los sedimentos, sino también su contenido en materia orgánica y su granulometría.

En la actualidad, existe una gran variedad de técnicas y métodos analíticos que permiten la determinación de los niveles de contaminación de los ecosistemas acuáticos. En este capítulo se describen los principales métodos de determinación de metales y materia orgánica en sedimentos, así como de su composición granulométrica.

4.2. METODOS DE ANALISIS DE METALES

La mayor parte de los métodos de análisis de metales en sedimentos son destructivos, es decir requieren que los elementos a analizar se encuentren en solución, siendo necesario tratar la muestra con diversos flujos

disgregantes. La selección del tipo de flujo disgregante depende ante todo de la naturaleza de la muestra y de los objetivos del análisis (253). En la tabla V, a modo de resumen, se indican los flujos disgregantes más utilizados en el análisis de metales en sedimentos, pudiendo destacar la mezcla nítrico-clorhídrico como la de uso más generalizado.

En la tabla VI, se incluyen los principales métodos fisicoquímicos de análisis de metales en sedimentos, entre los que cabe resaltar la espectrofotometría de absorción atómica, como consecuencia de las siguientes características de interés (300-302):

- Permite el análisis de todos los elementos metálicos cuyo espectro de emisión o absorción no cae en la región de absorción atmosférica.
- Presenta muy pocas interferencias espectrales y en tales casos son bien conocidas y fácilmente controlables.
- Permite obtener bajos límites de detección, especialmente para elementos que tienen sus mejores líneas de absorción o emisión a longitudes de onda corta.

- Presenta una considerable versatilidad tanto en lo concerniente al tipo de muestra como a concentraciones de los elementos a analizar.

Tabla V. Flujos disgregantes más frecuentemente empleados en el ataque de sedimentos.

FLUJO DISGREGANTE	REFERENCIA
HNO ₃	(157, 175, 254-257)
HNO ₃ -HClO ₄	(151, 258-260)
HNO ₃ -H ₂ SO ₄	(152, 261-267)
HNO ₃ -HCl	(68, 268-279)
HNO ₃ -HF	(280)
HNO ₃ -H ₂ O ₂	(281, 282)
HCl-HF	(164, 283, 284)
HClO ₄ -HF	(285-288)
HNO ₃ -HF-HClO ₄	(289-292)
HNO ₃ -H ₂ SO ₄ -HClO ₄	(293, 294)
HNO ₃ -HCl-HClO ₄	(295, 296)
HNO ₃ -HF-HClO ₃	(297)
HF-HClO ₄ -H ₂ SO ₄	(298)
HNO ₄ -HCl-HClO ₃ -HF	(299)

Tabla VI. Métodos de análisis de metales en sedimentos.

PARAMETRO	METODO ANALITICO	REFERENCIA
Aluminio	Espectrofotometría de absorción atómica.	(303, 304)
	Espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito.	(268)
	Activación neutrónica.	(305)
Arsénico	Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros.	(264, 306-310)
	Espectroscopía de emisión por plasma.	(311, 312)
	Fluorescencia de Rayos X	(313, 314)
	Voltametría	(315)
	Polarografía	(266)
	Activación neutrónica	(316)
	Cromatografía de gases	(317)
Cadmio	Espectrofotometría de absorción atómica.	(318-321)
	Espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito.	309 (389, 322)
	Espectroscopía de emisión por plasma.	(277, 323)
	Fluorescencia de Rayos X	(324)
	Voltametría	(315)
	Activación neutrónica	(325)
Cinc	Espectrofotometría de absorción atómica	(282, 303, 326, 327)
	Fluorescencia de Rayos X	(314)

Tabla VI. (Continuación).

PARAMETRO	METODO ANALITICO	REFERENCIA
Cobalto	Voltametría	(315)
	Activación neutrónica	(325)
	Espectrofotometría de absorción atómica.	(260, 273, 303, 328)
	Espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito	(329)
Cobre	Voltametría	(330)
	Espectrofotometría de absorción atómica	(282, 303, 331, 332)
	Fluorescencia de Rayos X	(324)
	Activación neutrónica	(325)
	Voltametría	(315, 333)
	Potenciometría	(334)
Cromo	Activación fotónica	(335)
	Espectrofotometría de absorción atómica	(296, 336, 337)
	Espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito	(338)
	Espectroscopía de Rayos X	(339)
Hierro	Fluorescencia de Rayos X	(324)
	Espectrofotometría de absorción atómica	(175, 282, 340, 341)
	Fluorescencia de Rayos X	(324)
	Activación neutrónica	(325)
	Espectrofotometría visible	(342)

Tabla VI. (Continuación).

PARAMETRO	METODO ANALITICO	REFERENCIA
Manganeso	Espectrofotometría de absorción atómica	(178, 304, 340, 343)
	Fluorescencia de Rayos X	(314)
	Activación neutrónica	(305)
	Voltametría	(315)
Mercurio	Espectrofotometría de absorción atómica sin llama (técnica de vapor frío)	(298, 307, 344-346)
	Activación neutrónica	(325)
	Voltametría	(315)
	Cronopotenciometría	(347)
	Difracción de Rayos X	(348)
	Espectroscopía de emisión por plasma	(312)
Niquel	Espectrofotometría de absorción atómica	³⁵¹ (349-331)
	Espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito	(352)
	Fluorescencia de Rayos X	(314)
	Activación neutrónica	(325)
Plata	Espectrofotometría de absorción atómica	(326, 353-355)
	Espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito	(265)
Plomo	Espectrofotometría de absorción atómica	(303, 318, 356, 358)

Tabla VI. (Continuación).

PARAMETRO	METODO ANALITICO	REFERENCIA
	Espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito	(289,359)
	Activación neutrónica	(325)
	Fluorescencia de Rayos X	(324)
	Potenciometría	(334)
	Voltametría	(315)
	Espectroscopia de emisión por plasma	(307)

4.3. METODOS DE ANALISIS DE MATERIA ORGANICA

El contenido de materia orgánica de los sedimentos es un parámetro de gran interés en los estudios de contaminación de ecosistemas acuáticos, ya que la materia orgánica juega un importante papel en el transporte de los metales, como consecuencia de su capacidad para formar complejos metálicos (360-367).

Los métodos de determinación de materia orgánica en sedimentos suelen clasificarse en dos grupos: los que analizan el contenido en carbono orgánico de las muestras y los que determinan el porcentaje de la fracción volátil en las mismas.

En los métodos basados en el análisis de carbono orgánico, se produce una oxidación de la muestra por vía seca o por vía húmeda. En el primero de los casos se realiza una combustión de la muestra y se determina el contenido de anhídrido carbónico producido, mientras que en el segundo, se controla el consumo de oxidante (368).

Para determinar contenidos en carbono orgánico mediante oxidación por vía seca, es preciso eliminar previamente el carbono inorgánico, generalmente tratando la muestra con ácidos diluidos. La combustión se realiza a temperaturas superiores a 900°C (369-371) y el anhídrido carbónico producido se analiza por procedimientos tales como gravimetría (372), espectrofotometría de infrarrojos (164, 373-375), volumetría (376, 377), espectrofotometría ultravioleta-visible (378) y cromatografía de gases (379).

En el caso de la oxidación por vía húmeda, se determina el consumo por la muestra de reactivos oxidantes. Entre los agentes oxidantes más usados, cabe destacar el dicromato potásico (373, 380) y el persulfato potásico (381). Las temperaturas utilizadas durante la digestión de las muestras no suelen ser superiores a los 200°C (368, 380).

Estudios realizados por Strickland y Parson (381), han demostrado que el proceso de oxidación por vía seca es más exacto y reproducible que el de vía húmeda y por ello el más utilizado en la actualidad.

El cálculo de la tracción volátil, o pérdida de peso por ignición, es un método sencillo de estimación de contenido total de materia orgánica en sedimentos. El procedimiento consiste en someter a la muestra, previamente pesada, a combustión en un horno a temperaturas entre 500 y 550°C durante unos 30 a 120 minutos y determinar la pérdida de peso tras la ignición (382, 383). Este método es menos recomendable que los anteriores, ya que las pérdidas de peso que se producen en la calcinación, no sólo se deben a la combustión de la materia orgánica, sino también a la eliminación del anhídrido carbónico procedente de carbonatos, a la evaporación del agua reticular, a la volatilización de ciertos componentes, etc. (384).

4.4. DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION GRANULOMETRICA

El tamaño de partículas de los sedimentos juega un papel importante desde el punto de vista de la contaminación, ya que determina su superficie específica. Como es bien sabido, la superficie específica de los

sedimentos es un parámetro que condiciona, en gran medida fenómenos tales como la adsorción y el intercambio iónico entre los sedimentos y el medio ambiente acuático que los rodea.

Antes de realizar un análisis granulométrico, se ha de proceder a la destrucción de los agregados sólidos existentes; los métodos empleados a tal fin se pueden clasificar en químicos (385), mecánicos (386), o ultrasónicos (387, 388). También se deben separar previamente los sólidos extraños (moluscos, conchas, etc.) que no pueden ser considerados como sedimentos; el procedimiento normalmente empleado consiste en eliminar, con la ayuda de un tamiz, la fracción de partículas con un tamaño superior a 2 mm. (389).

En función de los límites de tamaños de las partículas objeto de estudio, se suelen emplear diferentes métodos de análisis granulométrico.

Para estudios granulométricos de partículas con tamaños superiores a unas 50 micras, se acostumbra a utilizar el método de tamizado. Existen diversas series estándares de tamices, entre las que caben destacar las empleadas en España (390), Alemania (391), Estados Unidos (392),

Inglaterra (392), Francia (393) y Rusia (390).

La clasificación por tamaños de partículas con diámetros comprendidos entre 50 y 0.5 micras, suele realizarse mediante métodos basados en la acción de la gravedad (sedimentación (391) y flotación (394)) o en la fuerza centrífuga (390), que reciben el nombre conjunto de métodos "mecánicos" (390), aunque también se dispone de otros métodos tales como el contador coulter (395) y la microscopía óptica (393).

Cuando el tamaño de las partículas es inferior a 0.5 micras, los métodos "mecánicos" anteriormente comentados no pueden ser empleados, dado que este tipo de partículas se encuentran afectadas por movimientos brownianos que pueden producir interferencias en los análisis. Por ello se debe recurrir a otras técnicas tales como la ultracentrifugación y la microscopía electrónica (390).

En la actualidad, existen numerosas clasificaciones texturales de las partículas de sedimentos en función de su tamaño. Entre estas clasificaciones son de destacar las desarrolladas por los siguientes organismos de estandarización: American Society for Testing and Materials (ASTM) (396), Canada Soil Survey Committee (CSSC) (397),

U.S. Department of Agriculture (USDA) (398), e International Soil Sci. Soc. (ISSS) (399). En general, en todas estas clasificaciones se agrupan a las partículas de sedimentos en tres grandes grupos: arenas, limos y arcillas. Estos grupos se subdividen, a su vez, en finos, gruesos, medios, etc. Los rangos de tamaños de los distintos grupos y subgrupos, dependen del organismo de estandarización que ha realizado la clasificación.

5. METODOS ESTADISTICOS

Para la interpretación de los resultados obtenidos en el análisis de sedimentos, se emplean diversas técnicas estadísticas de mayor o menor grado de complejidad.

Además de una serie de parámetros estadísticos sencillos tales como media aritmética (400), amplitud (401), desviación estándar (402), coeficiente de correlación (403), distribución frecuencial (404) y nivel de enriquecimiento (154,405,406), es amplia la bibliografía que hace referencia al uso del análisis estadístico multivariante (68,407-410), especialmente factorial y "cluster".

El análisis factorial es una técnica que permite reducir las m variables de un conjunto de n observaciones, a un número reducido de nuevas variables p , relacionadas con dimensiones o rasgos básicos centrales, con lo que sin perder información, ni capacidad explicativa, se resumen todos los datos disponibles. A las nuevas variables que revelan la estructura profunda de una población multivariante de datos, se les denominan factores.

A modo de síntesis, se puede indicar que en el modelo de análisis factorial, el conjunto de los datos de las

concentraciones de los elementos medidos, se trata mediante complejos métodos matemáticos para obtener un pequeño número de factores, que expliquen la mayor parte de la varianza observada. El análisis factorial permite obtener los factores ocultos, que originan la dependencia o variación en el conjunto de los datos.

El análisis "cluster" permite clasificar, atendiendo a diversos criterios de "distancia", cualquier conjunto de parámetros ("cluster" de variables) y de observaciones ("cluster" de casos).

Así, pues, considerada una matriz de datos, donde cada una de las filas y columnas están formadas por m y n observaciones y variables, respectivamente, el análisis "cluster" determina m o n subconjuntos, según proceda, de tal forma que cada individuo o variable pertenezca a una, y sólo a una, de estas clases, en base a una medida de similitud entre los puntos que representan a cada una de las observaciones o variables correspondientes.

Los resultados de este tratamiento se expresan en forma tabulada, en unos gráficos llamados dendogramas que permiten una rápida e intuitiva visualización.

Además de los métodos estadísticos comentados, aparecen en la bibliografía otros tales como análisis de regresión lineal múltiple (409), análisis discriminante (411) y análisis de regresión (412).

II. CARACTERISTICAS DE LAS
CUENCAS

1. INTRODUCCION

Los ríos Tinto y Odiel se hallan enclavados en el ángulo Sur-Occidental de la Península Ibérica. Se extienden, en su mayor parte, por la provincia de Huelva, siendo considerados como uno de sus elementos geográficos de mayor relevancia.

Ambos ríos nacen en la Sierra de Huelva, discurren en dirección Sur-Oeste a través de las comarcas de "El Andévalo" y "El Condado", hasta confluir en un amplio estuario que desemboca en el Océano Atlántico.

En su nacimiento, ambos ríos suelen presentar bajos niveles de contaminación. Tras recibir en sus aguas importantes desagües mineros, ubicados esencialmente en la comarca de "El Andévalo", sufren una considerable contaminación metálica.

En las cuencas medias, debido a la disminución de los vertidos mineros, las características de sus aguas se ven condicionadas, fundamentalmente, por los arrastres y el tipo de terreno por los que discurren.

En las cuencas bajas, la calidad de sus aguas viene determinada, en gran medida, por la influencia de las mareas y por los vertidos de buen número de importantes industrias.

A continuación, se exponen diversos aspectos relacionados con la hidrología, geología, estratigrafía y actividades mineras e industriales de las cuencas de los ríos Tiñto y Odiel, aspectos de gran interés a la hora de estudiar los principales factores que condicionan los niveles de contaminación por metales de sus sedimentos.

2. DESCRIPCION HIDROLOGICA

2.1. RIO TINTO

El Rio Tinto nace en la Villa de La Granada de la unión de un conjunto de arroyos con la rivera de Jaramilla, al pie de la Sierra de Albarderos, en la provincia de Huelva. Su cuenca tiene una longitud aproximada de 100 Km y abarca una superficie cercana a los 720 Km². Cerca de su nacimiento recibe a la rivera Jarama y aguas abajo toma rumbo Nor-Oeste, lindando con la provincia de Sevilla. Ya en la comarca de El Condado acoge, por su margen derecha, a la rivera Casa Valverde, baja hasta la confluencia de la rivera Corumbel, tomando dirección Sur-Oeste hasta la población de Niebla, donde alcanza un caudal medio de 18 Hm³/año.

Los caudales del río Tinto oscilan entre límites muy amplios, debido a lo accidentado de su cuenca y a que el suelo está constituido en su mayor parte por rocas de poca permeabilidad y en gran medida exento de cubierta vegetal. El cauce de este río es, generalmente, estrecho, profundo y tortuoso, de acuerdo con lo accidentado del suelo que atraviesa, lo que explica que las pendientes del lecho

sufren considerables variaciones a lo largo de su curso.

Los principales tributarios del río Tinto son, por su margen derecha las riveras de Casa Valverde y arroyo Candón, y por la izquierda las riveras Jarama y Corumbel.

2.2. RIO ODIEL

El río Odiel nace con el nombre de Marimateos de la unión de un conjunto de torrentes y arroyos, al Nor-Oeste de Aracena, cerca de la Sierra de Charneca. Tiene una longitud aproximada de 107 Km, extendiéndose su cuenca a lo largo de 2069 Km².

El tramo más septentrional del río atraviesa parte de la Sierra de Huelva hasta llegar a las proximidades de la cumbre de Cañada, donde se reúne con la rivera de Olivargas. En la comarca de El Andévalo recibe aguas del río Oraque, su afluente más importante, y a continuación se dirige hacia el Sur hasta transformarse en ría.

El lecho del río es generalmente estrecho, con márgenes altas y con frecuencia escarpadas, sobre todo cuando discurre entre montañas.

Los principales tributarios del Odiel son, por la margen derecha el río Oraque y las riveras de Olivargas y Meca, y por la izquierda la rivera del Villar. Su afluente más importante es el Oraque, que a su vez recibe aguas de tres riveras: Fresnera, Pelada y Tamujoso.

2.3. RIAS DEL TINTO Y DEL ODIEL

Las rías del Tinto y de Odiel abarcan los tramos comprendidos entre las inmediaciones de San Juan del Puerto y Gibraleón, respectivamente, hasta su desembocadura conjunta en el Océano Atlántico, tras formar un amplio estuario.

En las rías los cauces se ensanchan considerablemente, alcanzándose caudales medios de unos 75 Hm³/año.

Aguas abajo de Huelva, ambas rías se unen formando el canal del Padre Santo, que se extiende en dirección Sur-Este, con una longitud aproximada de unos 13 Km, hasta desembocar en la playa de Mazagón.

El principal tributario de las rías del Tinto y Odiel es la rivera Nicoba, gran parte de cuyo curso está considerado en la actualidad como espacio protegido, al

contar en su entorno con una densa vegetación y una importante fauna ornítica.

3. LOCALIZACION GEOLOGICA

3.1. RIO TINTO

Las cuencas alta y media del río Tinto se encuentran ubicadas en la Zona Surportuguesa, aunque parte del sector Sur se incluye en la Unidad Tectónica de la Depresión del Guadalquivir.

3.2. RIÓ ODIEL

La mitad septentrional del río Odiel está localizada en el ámbito del Macizo Hespérico, en concreto, en la Zona Surportuguesa, mientras que parte de la cuenca baja está situada en la zona de las Depresiones Postorogénicas.

3.3. RIAS DEL TINTO Y DEL ODIEL

La ría del Tinto se incluye en la unidad tectónica de la Depresión del Guadalquivir, mientras que la ría del Odiel y el canal del Padre Santo están enclavadas en una unidad Postorogénica, compuesta principalmente por materiales Neógenos y Cuaternarios.

4. ESTRATIGRAFIA

4.1. CONSIDERACIONES GENERALES

Los principales conjuntos de materiales presentes en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel se puede clasificar estratigráficamente en tres zonas, que corresponden al Paleozoico, Neógeno, y desde la Era Cuaternaria hasta nuestros días.

El dominio Paleozoico se prolonga desde el nacimiento de los ríos, hasta el Norte de los municipios de Gibraleón y Trigueros, incluyendo a los períodos Cámbrico, Devónico y Carbonífero.

Los elementos correspondientes al Neógeno se localizan, principalmente, en la zona Norte de las rías, es decir, desde las localidades anteriormente citadas hasta el área periurbana de Huelva.

La zona más meridional de las rías y el litoral es de dominio cronológico más reciente, es decir, desde la Era Cuaternaria hasta nuestros días.

A continuación se realiza una descripción estratigráfica más detallada de la región objeto de estudio en el presente trabajo (ver figura 12).

4.2. CAMBRICO

Los materiales pertenecientes al Cámbrico sólo afloran en una pequeña franja situada al Norte de la cuenca del río Odiel. Se observan, fundamentalmente, manifestaciones correspondientes al término superior, que están relacionadas con la Serie Acadiense, la cual se considera formada básicamente de areniscas, pizarras micáceas y arcillas. En los términos más bajos de dicha serie se observan areniscas con cuarzo y feldespatos, como material principal de color amarillo; las pizarras que lo siguen presentan colores verde y crema, volviéndose amarillentos con la erosión. En las zonas superiores de la serie aparecen pequeños enclaves de rocas volcánicas con estrechas intercalaciones arcillosas, preludio de las efusiones volcánicas que posteriormente se depositarán concordantes, por ello a grandes rasgos se le considera término vulcano-sedimentario.

4.3. DEVONICO

La región estudiada presenta materiales pertenecientes básicamente al período correspondiente al Devónico Superior. Estos elementos están localizados, sobre todo, en la cuenca media del río Tinto, aunque también se observan en la franja Norte de dicha región y al Oeste del río Odiel, en las proximidades de la localidad de Alosno.

Estos materiales están compuestos, fundamentalmente, de areniscas, pizarras grises arcillosas y grauwacas, entre las que se intercalan coladas de lavas acíticas-andesíticas y esporádicamente afloran pequeños lentejones de caliza.

Es de señalar que las manifestaciones volcánicas se intercalan de manera continua, por lo que se deduce que la deposición de grauwacas y pizarras ha sido simultánea con una actividad volcánica, predominantemente de material piroclástico, alcanzando cada colada potencias máximas de tres metros.

4.4. CARBONIFERO

La zona correspondiente al Carbonífero ocupa una extensión considerable de las cuencas hidrográficas de los

ríos Tinto y Odiel.

El Carbonífero Inferior está representado mediante el Complejo Vulcano-Sedimentario, que se extiende principalmente por la mitad septentrional de ambos ríos. Estas rocas volcánicas pertenecen al período Tournaisiense-Viseiense inferior. Es el complejo más importante de la Zona Surportuguesa, por estar directamente relacionado con los yacimientos de pirita, sulfuros polimetálicos y otros menos significativos de manganeso.

El Complejo Vulcano-Sedimentario es un conjunto heterogéneo constituido esencialmente por rocas volcánicas varias, y en menor medida, rocas detríticas y silíceas.

Las rocas volcánicas se ordenan en grupos o ciclos constituidos por rocas básicas y ácidas, representadas desigualmente, y por rocas piroclásticas finas y jaspes.

Los yacimientos de sulfuros se suelen localizar en el techo de las secuencias ácidas, mientras que los de manganeso aparecen ligados a las rocas piroclásticas finas y jaspes.

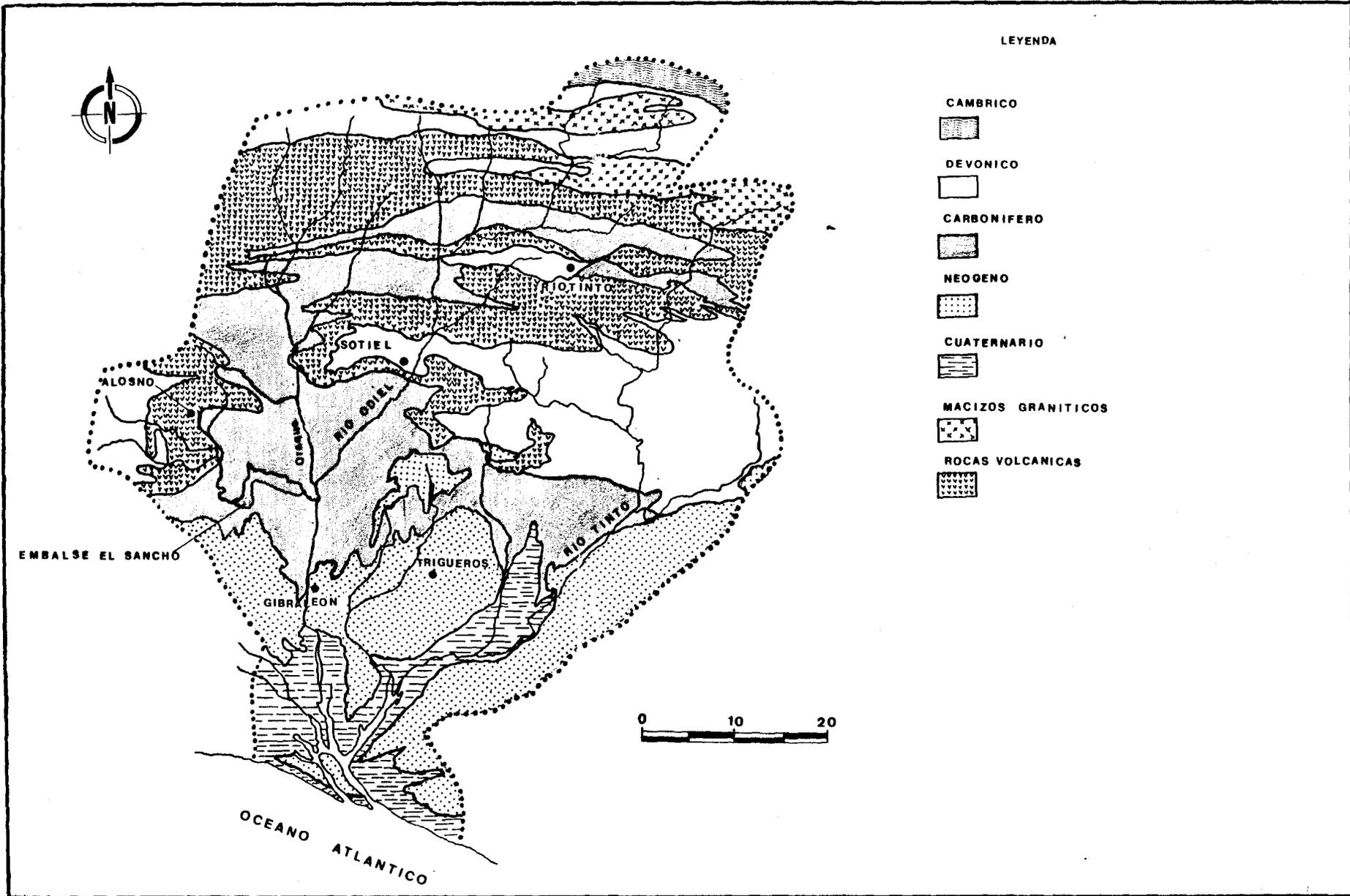


Figura 12. Mapa geológico del área estudiada

En relación con las rocas volcánicas ácidas, en el territorio estudiado aparecen riolitas, riodacitas y dacidas. Estas rocas se caracterizan por poseer fenocristales de cuarzo, el feldespato más frecuente es la albita y el único ferromagnesiano es la biotita cloritizada. Entre otros minerales accesorios cabe destacar apatito, circón, y minerales metálicos.

Entre las rocas básicas que afloran en esta región cabe señalar doleritas albiticas y espilitas; ambas tienen como componentes principales plagioclasa y piroxenos y como minerales accesorios apatito y magnetita titanífera ya que poseen una composición análoga.

La mayor parte del material piroclástico que se encuentra en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel son tobas, constituidas básicamente por fragmentario de cuarzo, albita y fragmentos pétreos de las formaciones inferiores. La matriz es silícea con hileras de sericita y clorita.

El Carbonífero Superior ocupa una extensión considerable en las cuencas medias de ambos ríos, en las que se encuentran materiales compuestos por una serie de pizarras arcillosas sobre las que descansa una formación que

contiene intercalaciones de pizarras y grauwacas.

Las pizarras son análogas a las del Devónico y presentan frecuentes alternancias de arenas y arcillas. La matriz fundamental es una trama sericítica con componentes detríticos aislados, granos de cuarzo, clorita y láminas de mica.

Las grauwacas, rocas detríticas poco seleccionadas formadas a expensas de las formaciones inferiores, están constituidas por cristales de cuarzo, plagioclasa, moscovita y biotita cloritizada, además de material detrítico perteneciente a las formaciones inferiores, sobre todo fragmentos de pizarra arcillosa, areniscas y de riolitas, espilitas, doleritas y tobas de la formación volcánica. El cemento es arcilloso, compuesto por finas láminas de sericita producto de una recristalización incipiente.

4.5. NEOGENO

Los componentes pertenecientes al Neógeno, se extienden en la mitad meridional de las cuencas estudiadas, preferentemente sobre la comarca de El Condado y parte de las rías, como puede observarse en la ya citada figura 12.

4.5.1. Mioceno

Entre los materiales correspondientes al Mioceno, aparecen dos términos enclavados en las cuencas bajas de los ríos Tinto y Odiel: las Margas Azules del Tortoniense y las Facies regresivas Sahelienses. Las primeras afloran principalmente en la margen izquierda del río Odiel, alineadas en dirección Este. Se caracterizan por contener una abundante microfauna y la propiedad de cambiar de coloración gris azulada a tonalidad amarillenta, al entrar en contacto con la superficie, debido a la presencia de sales de hierro.

Las Facies regresivas Sahelienses, se manifiestan al Oeste del río Odiel, en contacto siempre con los elementos del Plioceno. Son facies muy constantes y se caracterizan por ser ricas, tanto en macrofauna como en microfauna, y por estar constituidas por arenas finas, areniscas y calcarenitas.

4.5.2. Plioceno

Los elementos Pliocenos afloran, fundamentalmente, al Sur-Oeste del río Odiel y también, aunque en menor medida, sobre las inmediaciones del canal de confluencia formado por ambos ríos. La facie es típicamente continental, sin fauna, y presenta

alternancias de arcillas, arenas más o menos gruesas, gravas y conglomerados; el conjunto tiene un color predominantemente rojo-naranja.

4.6. CUATERNARIO

A lo largo del Cuaternario se ha depositado una terraza fluvial en la zona correspondiente a las rías, estuario y parte de la costa, la cual se encuentra encajada entre los materiales del Mioceno y Plioceno. Corresponde a una terraza actual muy llana, en la que no se observan cementaciones ni costras calcáreas. Está constituida por una capa inferior de cantos rodados y gravas más o menos arenosas y por una capa superior "limo-arcillosa". Su potencia crece a medida que se acerca a la desembocadura.

La leyenda geológica de la figura 12, (pag.) incluye también dos tipos de materiales; rocas volcánicas y macizos graníticos, que pertenecen a diversos dominios cronológicos.

Las rocas volcánicas se extienden sobre una región considerable de las cuencas hidrográficas objeto de estudio. Como anteriormente se ha comentado, las rocas volcánicas tienen un origen cronológico situado básicamente en el

Cuaternario, ya que la mayoría pertenecen al Complejo Vulcano-Sedimentario, aunque también pueden estar relacionadas con el Cámbrico y Devónico.

Por último, los macizos graníticos afloran casi exclusivamente en la zona Norte de los ríos Tinto y Odiel. Estas rocas tienen un origen cronológico diverso, aunque la mayoría están relacionadas con el Carbonífero y el Devónico.

5. ACTIVIDADES MINERAS

5.1. CONSIDERACIONES GENERALES

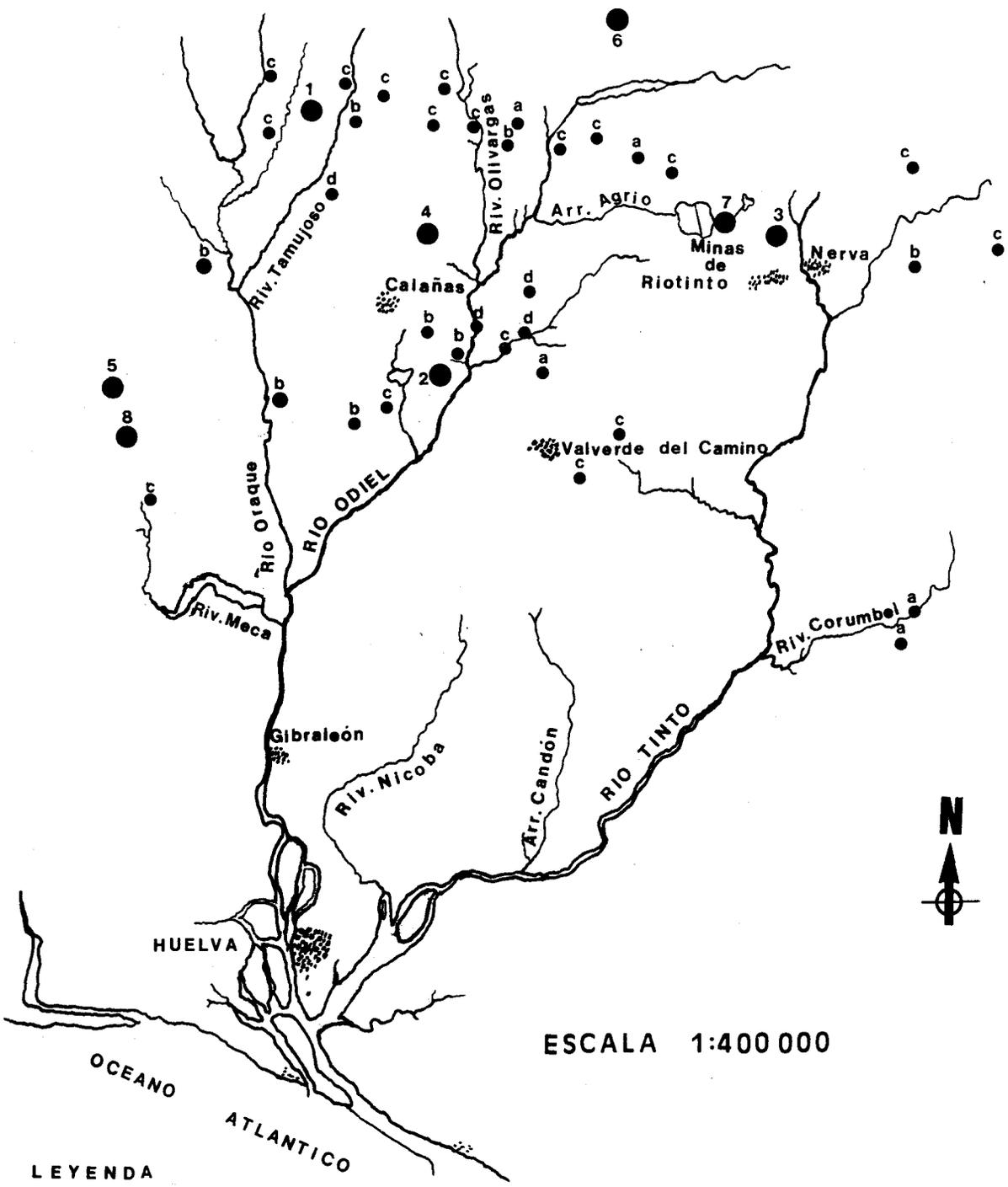
La mitad septentrional de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, forma parte de la zona denominada "Franja Pirítica del Sur-Oeste Ibérico" o "Cinturón Pirítico Ibérico", que desde el Oeste de la provincia de Sevilla, discurre por la de Huelva, adentrándose en el Sur de Portugal. Ocupa una región de unos 230 Km de longitud y entre 40 y 60 Km de ancho, constituyendo una importante comarca metalogénica a nivel mundial, con unas reservas estimadas en 750 millones de toneladas de sulfuros metálicos. También existen yacimientos de manganeso, aunque de menor magnitud, asociados generalmente a lentejones de jaspe. El "Cinturón Pirítico" forma una unidad geomorfológica bien diferenciada, compuesta por lavas que sobresalen del nivel altimétrico medio, pudiendo considerarse, en general, como una penillanura inclinada hacia al Sur, en actual proceso de rejuvenecimiento.

Se admite sin reserva que los yacimientos de sulfuros masivos de la "Franja Pirítica" son singenéticos, y que se han formado por procesos exhalativo-sedimentarios. Estos

procesos se desarrollaron como sigue:

En las últimas etapas de cada ciclo del vulcanismo ácido submarino fisural, instalado en esta región durante el Tournaisiense-Viseiense, se produjeron importantes cantidades de vapores sulfurosos, que se disolvieron en el agua de mar. En zonas de ambiente reductor y ayudados por procesos bacteriológicos, se formaron iones sulfuros que al combinarse con los cationes metálicos (Fe, Cu, Pb, Ag, Zn, Au, etc.) contenidos en salmueras oceánicas y/o procedentes de la sedimentación, originaron lodos de sulfuros complejos que se depositaron en pequeñas depresiones. Estos lodos generaron depósitos estratiformes masivos, cuya acumulación pudo tener lugar en condiciones de tranquilidad, cerca de los focos de emisión (en ausencia de corrientes o deslizamientos), originando yacimientos "proximales" como Tharsis y La Zarza o, por el contrario, depositándose a distancias variables de su fuente de origen, formando yacimientos "distales" como San Telmo y Sotiel.

Según puede observarse en la figura 13, éstos yacimientos minerales se sitúan, fundamentalmente, en las cuencas altas de los ríos Tinto y Odiel, de los cuales podemos destacar como los más importantes San Telmo,



ESCALA 1:400 000

LEYENDA

- Minas más importantes:
- 1● San Telmo (Cu Pb Zn Py)
 - 2● Sotiel (Cu Pb Zn Py)
 - 3● Cerro Colorado (Cu Ag Au)
 - 4● La Zarza (Cu Py)
 - 5● Tharsis (Py)
 - 6● Concepción (Py)
 - 7● Corta Atalaya (Cu Py)
 - 8● La Lapilla (Cu Py)

- Otras minas:
- a● Pb Zn
 - b● Fe Mn
 - c● Cu Py
 - d● Hg S Sb

Figura 13. Principales minas ubicadas en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel.

Sotiel, Cerro Colorado, La Zarza, Tharsis, Concepción y Corta Atalaya.

A continuación se realiza una descripción de las principales características de los citados yacimientos.

5.2. MINA SAN TELMO

El yacimiento de Minas de San Telmo está ubicado en el paraje de Dehesa de la Granada, en el término municipal de Cortegana, próximo a la rivera de la Fresnera, perteneciente al río Odiel. En la actualidad se explota a cielo abierto la masa Santa Bárbara, situada en el borde septentrional de la "Franja Pirítica".

La masa pirítica presenta contenidos muy variables de cobre y cinc, que dan lugar a tres minerales, según el contenido creciente en cobre: cobrizo, pirítico y complejo.

La mina de San Telmo tiene un nivel de producción de 180000 toneladas de pirita al año.

La actividad minera en este yacimiento se limita al laboreo de la corta, no produciéndose vertidos dignos de mención a los cauces naturales de agua.

5.3. MINA SOTIEL (ALMAGRERA)

La mina de Sotiel está situada en Sotiel Coronada, término municipal de Calañas, a 11 Km al Oeste de Valverde del Camino, muy próximo al río Odiel.

Este yacimiento pertenece a la "Franja Pirítica del Sur-Oeste Ibérico" y está situado en el flanco Norte del anticlinal de Sotiel.

En su explotación se extraen tres tipos de minerales denominados sulfuros polimetálicos masivos, azufrones y pizarras cupríferas, de los cuales se obtienen contenidos beneficiables de cobre, plomo, y cinc.

La explotación del yacimiento de Sotiel se realiza por minería subterránea, presentando un nivel de producción anual de 1000 toneladas de cobre, 2000 de plomo, 10000 de cinc, y 80000 de pirita.

Los estériles de flotación están constituidos básicamente por pirita flotada, que se almacena en un depósito que dispone de un aliviadero, constituido por una caja de vertido y tuberías que vierten el agua clarificada

al río Odiel.

5.4. MINA CERRO COLORADO

La mina de Cerro Colorado se encuentra próxima a La Dehesa, en el término municipal de Minas de Riotinto, entre los ríos Tinto y Odiel.

El yacimiento de Cerro Colorado forma parte de la "Franja Pirítica del Sur-Oeste Ibérico". Está constituido por una montera roja de gossan o manto pirítico oxidado, que contiene importantes cantidades de oro y plata.

La mina de Cerro Colorado se explota a cielo abierto con un nivel de producción cercano a 39000 toneladas de cobre, 4000 Kg de oro y 58000 Kg de plata.

La incidencia de la explotación de esta mina sobre el medio ambiente, se debe tanto a las labores mineras, como al posible lixiviado por el agua de lluvia de los depósitos estériles almacenados en balsas y escombreras, situadas en sus proximidades.

5.5. MINA LA ZARZA

El yacimiento la Zarza se emplaza en Silos de Calañas, a 7 Km de Calañas, a cuyo término municipal pertenece, próximo a la rivera de Olivargas, afluente del río Odiel. Esta explotación se sitúa en el centro geográfico de la "Franja Pirítica del Sur-Oeste Ibérico".

En esta mina se encuentran tres tipos de minerales: "normal", con una composición media del 47% en azufre y el 0.8% en cobre, un "mineral complejo" con un contenido conjunto de cobre, plomo y cinc superior al 4% y un "mineral silicatado cobrizo" con el 1.8% de cobre.

La explotación es por minería interior, con un nivel de producción de 310000 toneladas de pirita al año.

El paisaje de la zona que circunda al yacimiento, presenta serios problemas por carencia de cubierta vegetal y por la acidez de los terrenos que constituyen las escombreras. Por ello, en la actualidad se está llevando a cabo un proyecto de protección del medio ambiente, con objeto de proceder a la restauración del paisaje, incluida la revegetación de las áreas afectadas.

5.6. MINA THARSIS

El grupo minero de Tharsis está constituido por siete minas, de las cuales sólo una se encuentra actualmente en actividad, que recibe el nombre de Filón Norte. Esta explotación se halla emplazada en Tharsis, próxima a Alosno, en su mismo término municipal.

Varias de las masas que constituyen el yacimiento presentan extensas monteras ferruginosas, con apreciables contenidos de oro y plata.

El yacimiento de Filón Norte se explota a cielo abierto, con un nivel de producción de 670000 toneladas de pirita y 1000 toneladas de cobre al año.

5.7. MINA CONCEPCION

En la provincia de Huelva y dentro de la "Franja Pirítica del Sur-Oeste Ibérico", se localiza el yacimiento de Mina Concepción, en el término municipal de Almonaster la Real.

En la actualidad, la explotación minera se realiza exclusivamente por laboreo interior, con un nivel de

producción de 36000 toneladas de pirita al año.

5.8. MINA CORTA ATALAYA

La mina Corta Atalaya, ubicada en el término municipal de Minas de Riotinto (entre los ríos Tinto y Odiel), forma parte del yacimiento pirítico comprendido en la "Franja Pirítica del Sur-Oeste Ibérico".

De esta explotación se obtienen como productos principales pirita y cobre y, en menor cuantía, oro y plata.

El sistema de explotación es a cielo abierto, con un nivel de producción de 787000 toneladas de pirita al año.

La incidencia de esta explotación minera sobre el medio ambiente, se debe a las labores mineras y de depósito de estériles en escombreras y balsas.

5.9. OTRAS MINAS

Existen otras explotaciones mineras en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, algunas de ellas actualmente inactivas (Cueva de la Mora, Lomero-Poyatos, Pepito, El Cuervo, Soloviejo, Nerón, etc.) y otras que se siguen

explotando (Alfredo, San Dionicio, Herrerías, etc.), aunque con una capacidad de producción netamente inferior a las anteriormente mencionadas.

6. ACTIVIDADES INDUSTRIALES

6.1. CONSIDERACIONES GENERALES

La provincia de Huelva ha experimentado en las últimas décadas un proceso de industrialización rápido y, en cierta medida, incontrolado, que ha dado lugar a una importante acumulación de factorías industriales en el entorno de las rías de Huelva.

Las instalaciones industriales se localizan, fundamentalmente, en tres polígonos industriales: Nuevo Puerto, Punta del Sebo y Tartessos, ubicados en las rías de los ríos Tinto y Odiel y en el canal del Padre Santo. La mayoría de estas factorías se dedican a la fabricación o manipulación de productos químicos, generando importantes cantidades de residuos contaminantes, que son vertidos a las aguas de las rías del Tinto y del Odiel, y al canal del Padre Santo.

A continuación se realiza una breve descripción de las principales factorías instaladas en los polígonos industriales anteriormente citados.

6.2. POLIGONO INDUSTRIAL NUEVO PUERTO

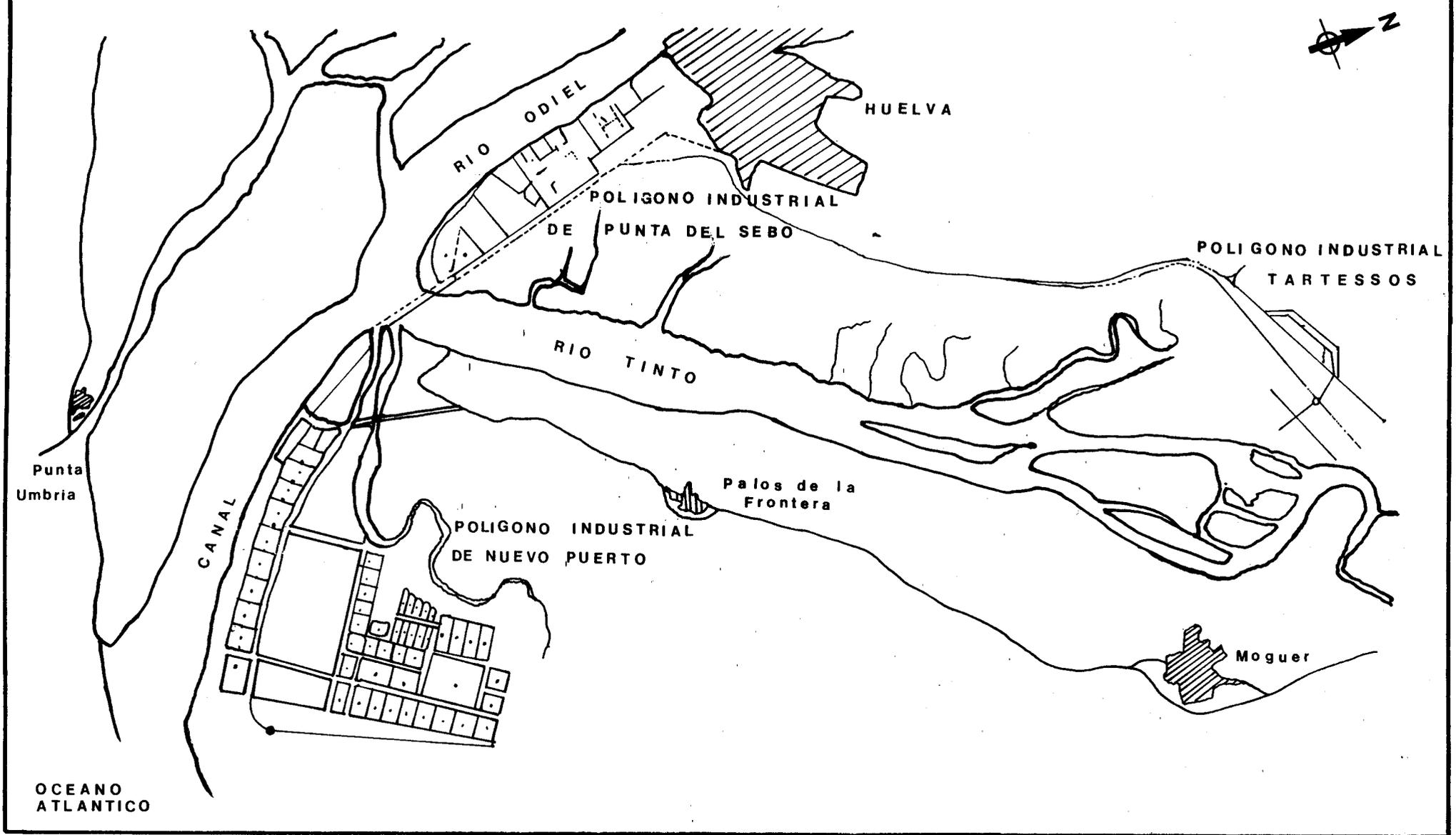
El polígono industrial Nuevo Puerto se encuentra emplazado en la margen izquierda del canal del Padre Santo (ver Figura 14). En él están ubicadas diversas factorías industriales de base entre las que son de destacar las siguientes: Energía e Industrias Aragonesas, ERT División de Petróleo, ERTISA, Tioxide España, y Amoniaco Urea.

6.2.1. Energía e Industrias Aragonesas

Esta empresa se dedica, principalmente a la obtención de cloro (35000 Tm/año) y sosa caústica (40000 Tm/año), mediante electrolisis de cloruro sódico en celdas de mercurio, obteniendo además hipoclorito sódico, ácido clorhídrico, cianuro sódico, clorometano y metacrilato de metilo.

La factoría está constituida por un gran número de plantas con ritmos de funcionamiento muy variables.

Los efluentes de aguas residuales tienen un caudal aproximado de 984 m³/día y se caracterizan por presentar un pH ácido y una concentración variable de mercurio disuelto.



-137-

Figura 14. Localización de los polígonos industriales que vierten a las rías de Huelva.

6.2.2. ERT División de Petróleo

Esta industria es netamente petroquímica. La producción anual es de unas 440000 toneladas de naftas, 420000 de gasolinas, 720000 de gasóleos, 1315000 de fuel-oil y otras cantidades inferiores de productos derivados del refino del petróleo.

Esta instalación industrial produce dos vertidos importantes, uno que se vierte en el estero Domingo Rubio, con un caudal aproximado de 4800 m³/día, y otro que es vertido en la margen izquierda del canal del Padre Santo, con un caudal cercano a los 200 m³/hora. El primer vertido pasa por una balsa de retención, durante dos días, y a continuación recorre un separador API antes de ser evacuado. El segundo llega directamente por un separador API y seguidamente es evacuado.

Las aguas de salida presentan un buen rendimiento de depuración. No obstante, pueden producirse vertidos esporádicos.

6.2.3. ERTISA

ERTISA es una industria petroquímica, con una producción de metilaminas (12000 Tm/año), cumenos

(57000 Tm/año), fenol (41000 Tm/año) y acetona (26000 Tm/año).

En la fabricación de fenol y acetona se genera un efluente de 45 m³/hora y en la obtención de metilaminas y cumenos el efluente tiene un caudal aproximado de 18 m³/hora. Ambos se unen constituyendo un único vertido a la ría mediante un emisario submarino, con un caudal próximo a 1500 m³/día.

Para la depuración se dispone de diferentes sistemas de recuperación. La acetona, amoniaco y materia orgánica se recupera mediante stripping con vapor, y el fenol a través de su reacción con ácido sulfúrico.

Las aguas de salida muestran un contenido variable de amoniaco y fenol, y DQO moderada.

6.2.4. Tioxide España

La factoría se dedica básicamente a la obtención de pigmentos de óxido de titanio, con una producción anual de unas 28000 toneladas. También obtiene caparrosa (SO₄ Fe·7H₂O), aunque en menor cantidad.

El proceso se basa en la reacción entre ilmenita (mineral de partida con un 54% de TiO_2) y ácido sulfúrico en presencia de hierro, obteniéndose un licor. Este licor se filtra, se concentra y se precipita añadiéndole núcleos de TiO_2 . Posteriormente, se somete a un filtrado, lavado y calcinado en hornos rotatorios, tras lo que se procede a la molienda final.

La factoría de Tioxide España, genera dos tipos de efluentes. El primero tiene un caudal de unos 700 m^3 /hora y se vierte directamente a la ría, mediante un emisario submarino, sin ningún tipo de depuración. Este efluente se caracteriza por mostrar un pH ácido, un importante contenido en hierro y moderada concentración de sólidos en suspensión. El segundo efluente que genera la factoría recibe el nombre de "ácido de alta concentración". Debido al gran poder contaminador que posee, no es vertido directamente a la ría, sino que es transportado en barcos y dispensado en alta mar, a unas 35 millas al Sur de Huelva.

6.2.5. Amoniaco Urea

Como su nombre indica, esta industria está destinada a la obtención de amoniaco y urea, con unas

producciones aproximadas de 206000 y 128000 toneladas al año, respectivamente.

El amoniaco se obtiene por reformado de naftas y posterior síntesis de nitrógeno. La urea se consigue por síntesis con amoniaco y dióxido de carbono.

Se producen dos efluentes que desembocan en el mismo punto del colector de desagüe del polígono. El primero presenta un caudal de unos 2000 m³/día, tiene concentraciones elevadas de compuestos nitrogenados y presencia de cromo y vanadio. El segundo efluente, tiene un caudal aproximado de 1200 m³/día, se hace pasar por una balsa de neutralización donde se produce una decantación de los sólidos no disueltos, así como una eliminación parcial del aceite, obteniéndose igualmente concentraciones elevadas de compuestos nitrogenados y variables de grasas y aceites.

6.3. POLIGONO INDUSTRIAL PUNTA DEL SEBO

El polígono industrial Punta del Sebo, se encuentra localizado al Sur de Huelva, en la margen izquierda del río Odiel (ver Figura 14). En dicho polígono se ubican un buen número de factorías entre las que caben destacar las

siguientes: Foret, Río Ródano, Fosfórico Español, Riotinto Minera y UERT Abonos.

En general, estas industrias producen básicamente ácido fosfórico y algunos de sus derivados.

6.3.1. Foret

Foret es una empresa dedicada, esencialmente, a la producción de ácido fosfórico, y diversos fosfatos y silicatos. Genera una producción anual de 70000 toneladas de ácido fosfórico y 200000 del resto de productos.

El ácido fosfórico se obtiene por reacción del ácido sulfúrico con roca fosfórica, neutralizándose posteriormente con carbonato sódico y calcinándose. El silicato se genera fundiendo arena con carbonato sódico y diluyendo en agua.

Los procesos de obtención de ácido fosfórico y silicato producen dos efluentes, uno de 25000 m³/día de fangos de yeso, y otro, "general", de aproximadamente el mismo caudal. Ambos efluentes son vertidos sobre la ría del Odiel. El efluente de fangos de yeso tiene valores muy bajos de pH y altos

contenidos de sólidos en suspensión, y el vertido general suele contener una gran cantidad de sólidos disueltos y en suspensión. Ambos vertidos presentan elevadas concentraciones de fosfatos y fluoruros.

6.3.2. Río Ródano

La factoría Río Ródano se dedica a la obtención de tripolifosfato sódico, y ocasionalmente, de ácido fosfórico, con producciones anuales de 89000 y 800 toneladas de tripolifosfato sódico y ácido fosfórico, respectivamente.

En el proceso de producción de tripolifosfato sódico, se parte de ácido fosfórico, obtenido por vía húmeda, con un contenido del 28% de P_2O_5 , el ácido se neutraliza para obtener ortofosfato sódico con un 16% de P_2O_5 , que posteriormente se calcina a la forma de tripolifosfato sódico.

El procedimiento de fabricación del tripolifosfato sódico anteriormente comentado, genera dos tipos de vertidos, uno de fangos, que se envía por tuberías a la factoría Fosfórico Español, y un efluente "general" que es vertido a la ría, con un caudal irregular de unos 5000 m^3 /día, y que está constituido en un 98% por

agua de refrigeración; este efluente no se somete a tratamiento y presenta un contenido considerable de sólidos en suspensión y fosfatos.

6.3.3. Fosfórico Español (FESA)

La empresa Fosfórico Español tiene dos secciones claramente diferenciadas, FESA I y II, que generan anualmente 270000 toneladas de ácido fosfórico, 200000 de fosfato monoamónico y 15000 de fosfato diamónico, y FESA III y IV con cuatro plantas y una producción anual de 1176000 toneladas de ácido sulfúrico.

El proceso de obtención del ácido fosfórico y sus derivados se basa en la reacción entre ácido sulfúrico y roca fosfórica. Para la obtención de fosfatos se añade amoníaco.

La producción de ácido sulfúrico se lleva a cabo a partir de la tostación de piritas, seguido de enfriamiento, depuración, secado de gases y oxidación por contacto.

FESA I y II generan tres efluentes de aguas residuales, dos de ellos vierten a la ría del Odiel, previa neutralización con lechada de cal, con unos

caudales de 2500 y 1250 m³/hora. El tercer efluente llega hasta la ría del Tinto, evacuando 1500 m³ de aguas residuales a la hora. Estos tres vertidos tienen elevadas concentraciones de sólidos en suspensión, pH variable y concentraciones moderadas de fosfatos y fluoruros.

FESA III y IV eliminan aguas residuales mediante tres conducciones, dos de ellas en la ría del Odiel, presentando características similares al agua de la ría. El tercer efluente vierte a la ría del Tinto, con un caudal de unos 2600 m³/hora, está caracterizado por un pH muy ácido y un alto contenido en metales.

6.3.4. Riotinto Minera

La factoría Riotinto Minera se dedica primordialmente a la obtención de cobre, con una producción anual de más de 100000 toneladas. Como subproductos se obtienen ácido sulfúrico (300000 Tm/año), lodos electrolíticos (500 Tm/año) y escorias utilizadas como abrasivos (220000 Tm/año). También dispone de una pequeña planta de refino de metales preciosos.

En el proceso de obtención de estos productos se parte de concentrado de cobre, que se funde en horno flash, enviándose la escoria aún rica a un horno eléctrico y la mata a los convertidores donde se oxida y posteriormente se refina en hornos de afino, obteniéndose cobre aniónico. El cobre se somete a un proceso de electrolisis a fin de obtener cobre catódico. Los gases procedentes de los hornos y convertidores pasan a las plantas de sulfúrico, donde tras ser lavados, enfriados y secados son oxidados por contacto, obteniéndose ácido sulfúrico.

En el proceso antes mencionado, se generan dos efluentes bien diferenciados, uno de refrigeración, que tiene poca carga contaminante, y otro proveniente del lavado de gases de las plantas de sulfúrico, caracterizado por un pH ácido e importantes concentraciones de arsénico y antimónio, teniendo un caudal aproximado de 58000 m³/día. Ambos vertidos se unen en un colector general que desemboca directamente en la ría del Odiel.

6.3.5. UERT Abonos

Las instalaciones de UERT Abonos en el polígono Punta del Sebo, están formadas por tres plantas de

ácidos que producen ácido sulfúrico (127000 Tm/año), ácido fosfórico (54000 Tm/año), fosfato monoamónico (75000 Tm/año) y abonos complejos NPK (202000 Tm/año).

En la planta de ácido sulfúrico (HQ-1), se generan vertidos procedentes de la refrigeración y lavado, con un caudal aproximado de 1200 m³/hora. Estas aguas conectan con el canal de desagüe de FESA III, con salida a la ría del Odiel. Los vertidos de la planta de sulfúrico tienen un pH muy ácido y concentraciones elevadas de sólidos en suspensión, sulfatos y metales, sobre todo hierro, plomo y arsénico.

La sección de fertilizantes produce un vertido directo a la ría del Odiel, con un caudal aproximado de 1400 m³/hora. Estas aguas residuales contienen una carga importante de fosfatos y amoníaco.

En la fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda, se producen unos efluentes de yesos que se llevan a las balsas de decantación, generándose unos reboses con un caudal de unos 360 m³/hora, que se vierten a un caño natural de las marismas, en la margen derecha del Tinto.

6.4. POLIGONO INDUSTRIAL TARTESSOS

Se encuentra al Nor-Este de Huelva, en la margen derecha del río Tinto, dentro del término municipal de San Juan del Puerto, como puede observarse en la figura 14. El polígono industrial Tartessos consta de unas instalaciones más reducidas que los polígonos anteriormente comentados. Está constituido por las industrias siguientes: Empresa Nacional de Celulosa y Carburos Metálicos.

6.4.1. Empresa Nacional de Celulosa (ENCE)

La Empresa Nacional de Celulosa se dedica a la producción de pasta de celulosa blanqueada y tiene una producción anual de unas 200000 toneladas.

El proceso de fabricación consta de un troceado de la madera, cocción con lejías, lavado con agua, blanqueado, extracción de lignina y secado. La lignina se quema y, mediante una caustificación, se recuperan las lejías.

En esta factoría se generan unos efluentes de aguas residuales de unos 60000 m³/día, que llegan directamente al río Tinto. Estas aguas contienen niveles elevados de materia orgánica, sólidos en

suspensión y nitrógeno amoniacal, además de pH y color variables.

6.4.2. Carburos Metálicos

Esta factoría se dedica a la fabricación y envasado de acetileno disuelto en acetona, con una producción anual de 70 toneladas.

La fabricación de acetileno se realiza a partir de carburo de calcio y agua. Posteriormente se procede a su purificación, sellado y embotellado.

Las aguas residuales generadas se vierten seis veces al día, con un volumen total de 6 m³/día. Estas aguas se caracterizan por contener altos niveles de lechada de cal, pH, temperatura y sólidos, y se vierten directamente al río Tinto.

6.5. OTRAS INDUSTRIAS

Existen otras entidades industriales (energéticas, alimentarias, metalúrgicas, etc), si bien con capacidades de producción netamente inferiores a las anteriormente mencionadas.

III. METODOS EXPERIMENTALES

1. TOMA DE MUESTRA

1.1. INTRODUCCION

Se seleccionaron ochenta y cinco puntos de toma de muestra distribuidos a lo largo de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, desde sus nacimientos hasta el estuario común de desembocadura al océano; también se tomaron muestras en sus afluentes más importantes. Debido a la considerable extensión de las cuencas y al terreno, generalmente accidentado, la operación de toma de muestra fue difícil y laboriosa.

Se utilizaron dos dispositivos de muestreo: tubos de PVC y dragas de impacto. En todo momento se tomaron las precauciones necesarias para que las muestras no experimentaran alteraciones en su composición durante la manipulación y transporte al laboratorio.

1.2. LOCALIZACION DE LOS PUNTOS DE TOMA DE MUESTRA

Siendo el principal objetivo del presente trabajo la determinación del grado de contaminación por metales en los sedimentos de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel, en la selección del número y localización de los puntos de toma de

muestra se tuvieron en cuenta los siguientes criterios:

- Conseguir una distribución espacial homogénea de los puntos de toma de muestra.
- Detectar y evaluar los efectos de los principales focos contaminantes urbanos, industriales y mineros, considerando como tales, no sólo los vertidos directos a los afluentes y cauce principal, sino también los procedentes de escombreras, monteras mineralizadas, etc.
- Evaluar la posible influencia contaminante de los afluentes más importantes de los ríos Tinto y Odiel.

De acuerdo con estas directrices, se fijaron ochenta y cinco puntos de muestreo, cuya situación queda reflejada en la figura 15. En las Tablas VII, VIII y IX se incluye la denominación y ubicación de los mismos.

Como puede observarse, los puntos de muestreo están distribuidos de la siguiente forma:

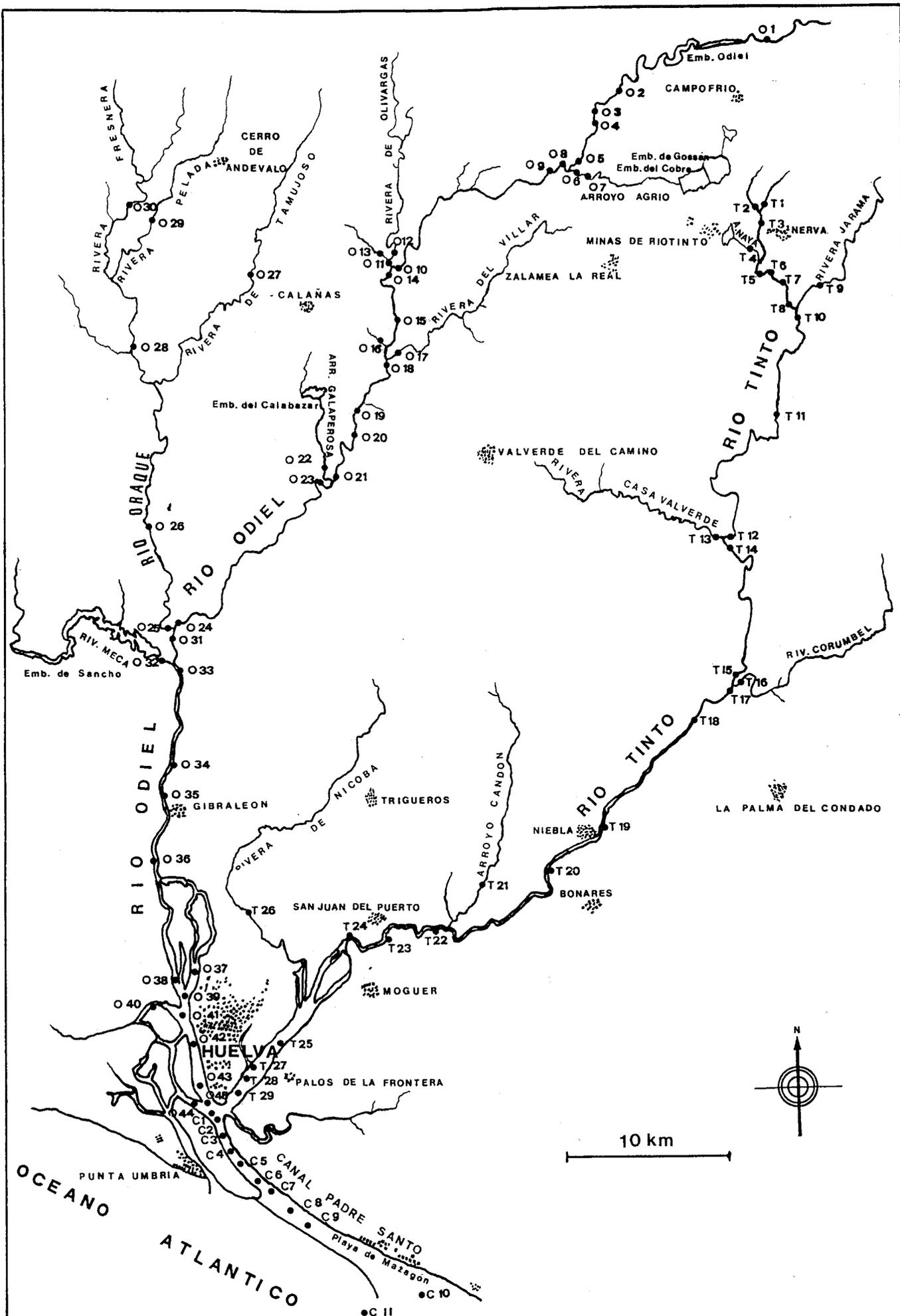


Figura 15. Localización de los puntos de toma de muestra.

- Veintidós, a lo largo del curso del río Tinto y sus principales afluentes.

- Treinta y cinco, en el curso del río Odiel y sus tributarios más importantes.

- Veintiocho, en las rías del Tinto y Odiel, de los cuales siete se localizan en la ría del Tinto, diez en la del Odiel y once en el canal del Padre Santo.

Tabla VII. Localización de los puntos de toma de muestra en el río Tinto.

PUNTO DE TOMA DE MUESTRA	DENOMINACION	SITUACION
T-1	Agua Dulce-Terreros de Tejonera	Próximo al nacimiento del Tinto, en el Barranco de Agua Dulce
T-2	Peña Hierro-Terreros de Tejonera	Próximo al nacimiento del Tinto, en el arroyo de Peña Hierro
T-3	Nerva	Aguas abajo de la confluencia del barranco de Agua Dulce y el arroyo Peña de Hierro
T-4	La Naya	Desagüe de las Minas de Riotinto
T-5	Clasificadora Zaranda Naya	Aguas abajo de Nerva
T-6	Terreros	Aguas abajo de las Balsas de sulfato de cobre
T-7	La Tabarrera	Aguas abajo del depósito de residuos minerales

Tabla VII. (Continuación).

PUNTO DE TOMA DE MUESTRA	DEINOMINACION	SITUACION
T-8	Estación de Jarama	Antes de su confluencia con la rivera de Jarama
T-9	Jarama	Rivera de Jarama
T-10	Las Majadillas	Tras la confluencia con la rivera de Jarama
T-11	Cabezo de las Rabujas	Aguas abajo de Berrocal
T-12	Junta de la Rivera	Antes de la confluencia con la rivera de Casa de Valverde
T-13	Casa de Valverde	Rivera de Casa de Valverde
T-14	Rochos los Pinillos	Después de la confluencia con la rivera de Casa de Valverde
T-15	El Guijo	Antes de la confluencia con la rivera Corumbel
T-16	Corumbel-Las Zorreras	Rivera Corumbel
T-17	Tinto-Las Zorreras	Tras la confluencia con la rivera Corumbel
T-18	Estación de Gadea	En el cruce con carretera C-445
T-19	Niebla	A su paso por Niebla
T-20	El Manchón	Aguas abajo de Niebla
T-21	Candón	Arroyo Candón
T-22	Sardinero	Después de la confluencia con el arroyo Candón

Tabla VIII. Localización de los puntos de toma de muestra en el río Odiel.

PUNTO DE TOMA DE MUESTRA	DENOMINACION	SITUACION
0-1	Monte Castilla	Próximo a su nacimiento
0-2	La Balajosa	Aguas abajo del embalse del Odiel
0-3	San Platón	Aguas abajo de la mina Concepción
0-4	Cumbre de los Bardales	Aguas abajo de San Platón
0-5	Cumbre Gavilán	Antes de la confluencia con el arroyo Agrio
0-6	Agrio-Odiel	Arroyo Agrio antes de su confluencia con el río Odiel
0-7	Agrio	Arroyo Agrio
0-8	Cumbre de los Peceros	Después de la confluencia con arroyo Agrio
0-9	Puente de los Cinco Ojos	En el cruce con la carretera N-435
0-10	Cabezo de Carrizo	Antes de la confluencia con la rivera de Olivargas
0-11	Olivargas-Odiel	Antes de la confluencia con el río Odiel
0-12	Olivargas	Rivera de Olivargas
0-13	Mojaire	Barranco de Mojaire
0-14	Vuelta Herrera	Después de la confluencia con la rivera de Olivargas
0-15	Manantial Pineda	En el cruce con la carretera C-421
0-16	Batán	Arroyo del Batán
0-17	El Villar	Rivera del Villar
0-18	Odiel-Villar	Tras la confluencia con la rivera del Villar

Tabla VIII. (Continuación).

PUNTO DE TOMA DE MUESTRA	DENOMINACION	SITUACION
0-19	Sotiel-Coronada	A su paso por Sotiel-Coronada
0-20	El Casarete	Aguas abajo de Sotiel-Coronada
0-21	Pasada la Berruga	Antes de la confluencia con el arroyo de la Galaperosa
0-22	La Galaperosa	Arroyo de la Galaperosa
0-23	Odiel-La Galaperosa	Tras la confluencia con el arroyo de La Galaperosa
0-24	Cabezo Málaga	Antes de su confluencia con el río Oraque
0-25	Oraque-Odiel	Antes de su confluencia con el río Odiel
0-26	Oraque	Río Oraque
0-27	Tamujoso-Calañas	Rivera de Tamujoso
0-28	Cabezo Balufo	Oraque, aguas abajo de la rivera Pelada
0-29	Pelada	Rivera Pelada
0-30	Fresnera	Rivera Fresnera
0-31	Pasada Norieta	Después de la confluencia con el río Oraque
0-32	Meca	Rivera de Meca
0-33	Alcolea	Tras la confluencia con la rivera de Meca
0-34	Pasada Llama	Aguas abajo de la Rivera de Meca
0-35	Gibraleón	En las proximidades de Gibraleón

Tabla IX. Localización de los puntos de toma de muestra en las rías del Tinto y Odiel.

PUNTO DE TOMA DE MUESTRA	DENOMINACION	SITUACION
T-23	San Juan del Puerto	Ría del Tinto, en las proximidades de San Juan del Puerto
T-24	Embarcadero de Buitron	Ría del Tinto, aguas abajo de San Juan del Puerto
T-25	Tinto-Nicoba	Confluencia de la Rivera de Nicoba con la ría del Tinto
T-26	Nicoba	Rivera de Nicoba, en su cruce con la carretera que une N-431 y A-49
T-27	Tinto-Estero del Rincón	Ría del Tinto, en confluencia con el Estero del Rincón
T-28	Tinto-Estero de Canes	Ría del Tinto en su confluencia con el estero de Canes
T-29	Punta del Sebo	Ría del Tinto en las inmediaciones de la Punta del Sebo
O-36	La Isla	Ría del Odiel, aguas abajo de Gibraleón
O-37	Punta de Retamar	Ría del Odiel, en la confluencia del Caño del Burro Chico y el Caño de Poca Agua
O-38	La Zorrera	Caño del Fraile
O-39	La Vega	Ría del Odiel, en la confluencia del Caño del Fraile y el Caño del Burro Chico
O-40	Corrales	Río de Aljaraque
O-41	Muelle de Tharsis	Confluencia ^{de} la ría del Odiel con el río Aljaraque
O-42	Muelle de los Gabrieles	Ría del Odiel, aguas abajo de Huelva
O-43	Bacuta	Ría del Odiel, antes de su confluencia con el caño del Burro Grande

Tabla IX. (Continuación).

PUNTO DE TONA DE MUESTRA	DENOMINACION	SITUACION
0-44	Punta del Burro	Cafío del Burro Grande
0-45	Muelle del Club Náutico Sindical	Ría del Odiel, antes de su confluencia con el río Tinto
C-1	Punta del Sebo	Confluencia de las rías del Tinto y Odiel
C-2	Muelle Ingeniero Juan Gonzalo	Después de la confluencia de las rías del Tinto y Odiel
C-3	Nuevo Puerto	Canal, aguas abajo de la confluencia de las rías del Tinto y Odiel
C-4	Cabeza Alta	Canal
C-5	Cabeza Alta-Punta de la Canaleta	Canal
C-6	Muelle Reina Sofía	Canal
C-7	Punta de la Canaleta	Canal
C-8	Castilla	Playa de Castilla
C-9	Muelle del Vigía	Playa de Castilla
C-10	Mazagón	Playa de Mazagón
C-11	Atlántico	Océano Atlántico

1.3. METODOLOGIA DE MUESTREO

La toma de muestra se llevó a cabo con dos dispositivos: tubos de PVC y dragas de impacto. La selección del dispositivo se realizó en función de las características del punto de muestreo, especialmente de la profundidad a que

se localizó el sedimento.

Los tubos de PVC son particularmente adecuados para muestras de sedimentos de márgenes de los ríos. Por el contrario, las dragas de impacto permiten muestreos en zonas profundas.

Los tubos de PVC utilizados tienen una longitud de unos 50 cm y un diámetro de 3 cm. Como puede observarse en la figura 16, están seccionados longitudinalmente, al objeto de poder extraer los sedimentos sin alteración. Se utilizaron dos tubos por punto de muestreo y se introdujeron a una profundidad de unos 10 cm, con el fin de muestrear las capas más recientes.

En la figura 17 se representa el esquema de la draga de impacto. En la parte superior de las palas tiene adosadas dos planchas de plomo, lo que permite su introducción en el sedimento hasta una profundidad de unos 10 cm.

Las muestras se preservaron a 4°C, al objeto de evitar posibles alteraciones químicas de las mismas, durante el tiempo que necesariamente transcurre entre la toma de muestra y su análisis.

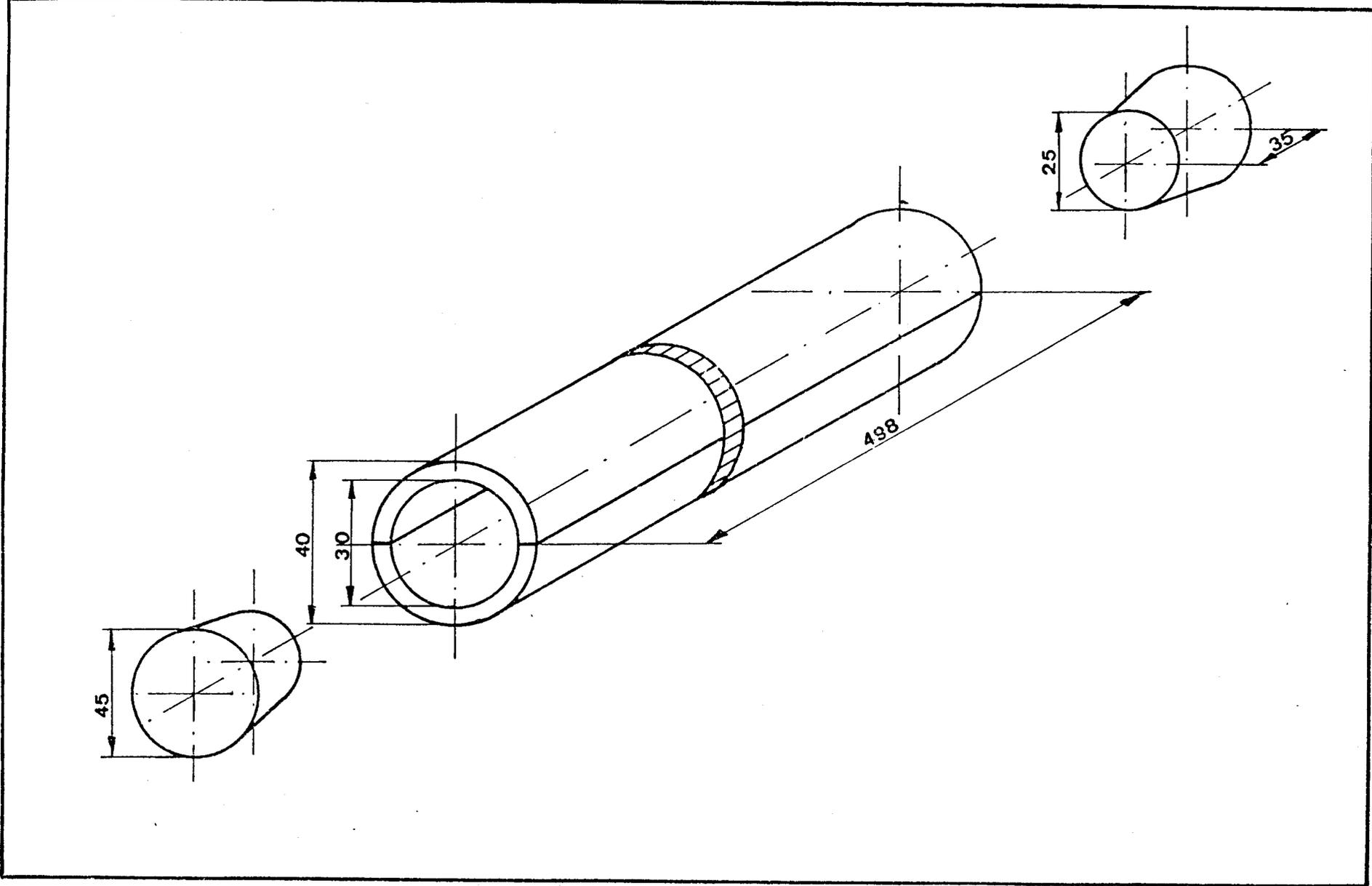


Figura 16. Tubo de PVC utilizado para la toma de muestra de sedimentos.

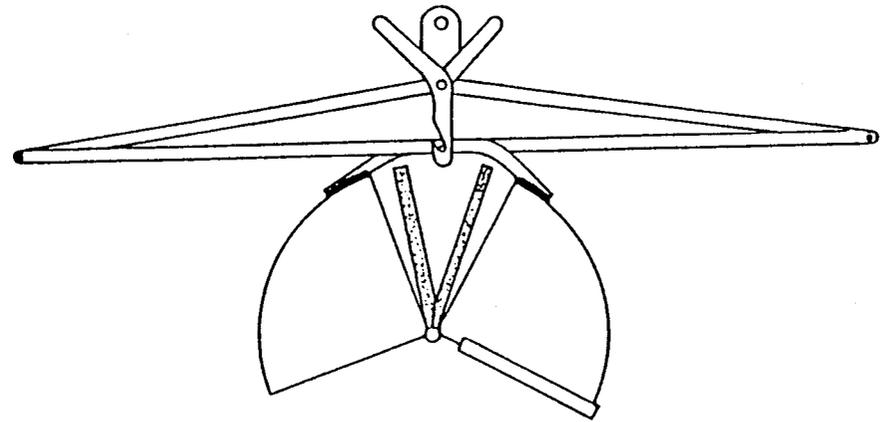
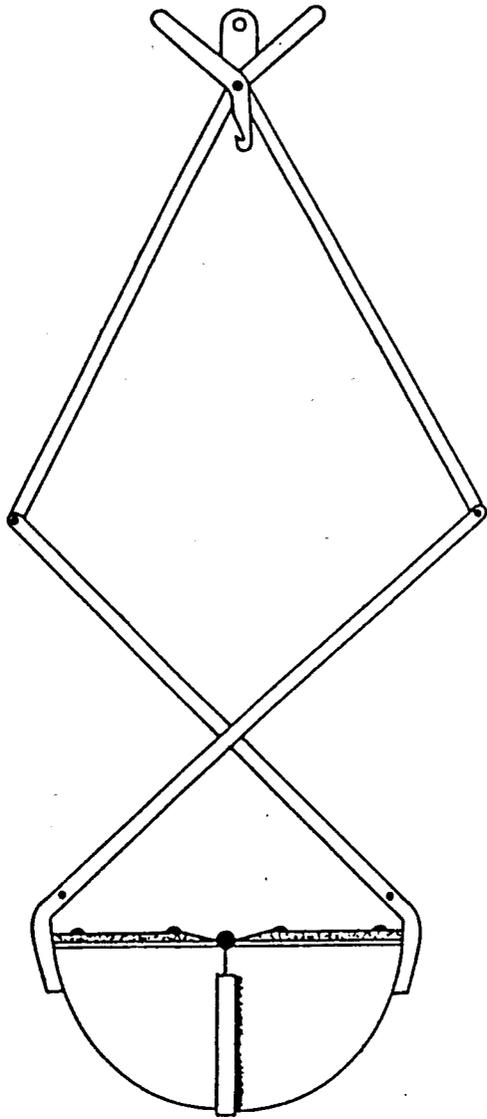


Figura 17. Draga utilizada para la toma de muestra de sedimentos.

2. METODOS DE ANALISIS QUIMICO

2.1. INTRODUCCION

Tras su homogeneización y secado, se procedió a la disolución de las muestras mediante ataque con ácidos y se determinó el contenido en los siguientes metales: aluminio, cadmio, cinc, cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, níquel, plata, plomo, arsénico y mercurio. En otras alícuotas de muestras, se determinó el porcentaje en carbono orgánico y fracción volátil, y la distribución granulométrica.

2.2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA SU ANALISIS

En la figura 18 se esquematiza el procedimiento seguido para la preparación de las muestras de cara a su posterior análisis. Básicamente consta de los siguientes pasos:

- Homogeneización, separación de componentes extraños mediante un tamiz de 2 mm de luz de malla y decantación hasta eliminación del exceso de agua.

- Obtención de tres fracciones y secado de las mismas hasta peso constante a 60°C, 87°C y 105°C, respectivamente.

- Molienda mediante mortero de ágata hasta la obtención de un polvo fino.

- Digestión de la fracción seca a 60°C con mezcla sulfonítrica (HNO_3 - H_2SO_4 1:1 v/v) hasta la aparición de humos de SO_3 . La solución obtenida se utiliza para la determinación de los contenidos de plata y arsénico.

- Digestión de la fracción seca a 87°C con agua regia (HNO_3 - HCl 1:3 v/v). En la solución obtenida se analizan los siguientes elementos metálicos: aluminio, cadmio, cinc, cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, mercurio, níquel y plomo.

- Calcinación de la fracción seca a 105°C, en una mufla a 525°C, para determinar el porcentaje de fracción volátil.

- Tratamiento de la fracción seca a 105°C con solución de ácido clorhídrico, hasta eliminación de los carbonatos de la muestra. El residuo obtenido se utiliza para determinar el contenido en carbono orgánico de la muestra.

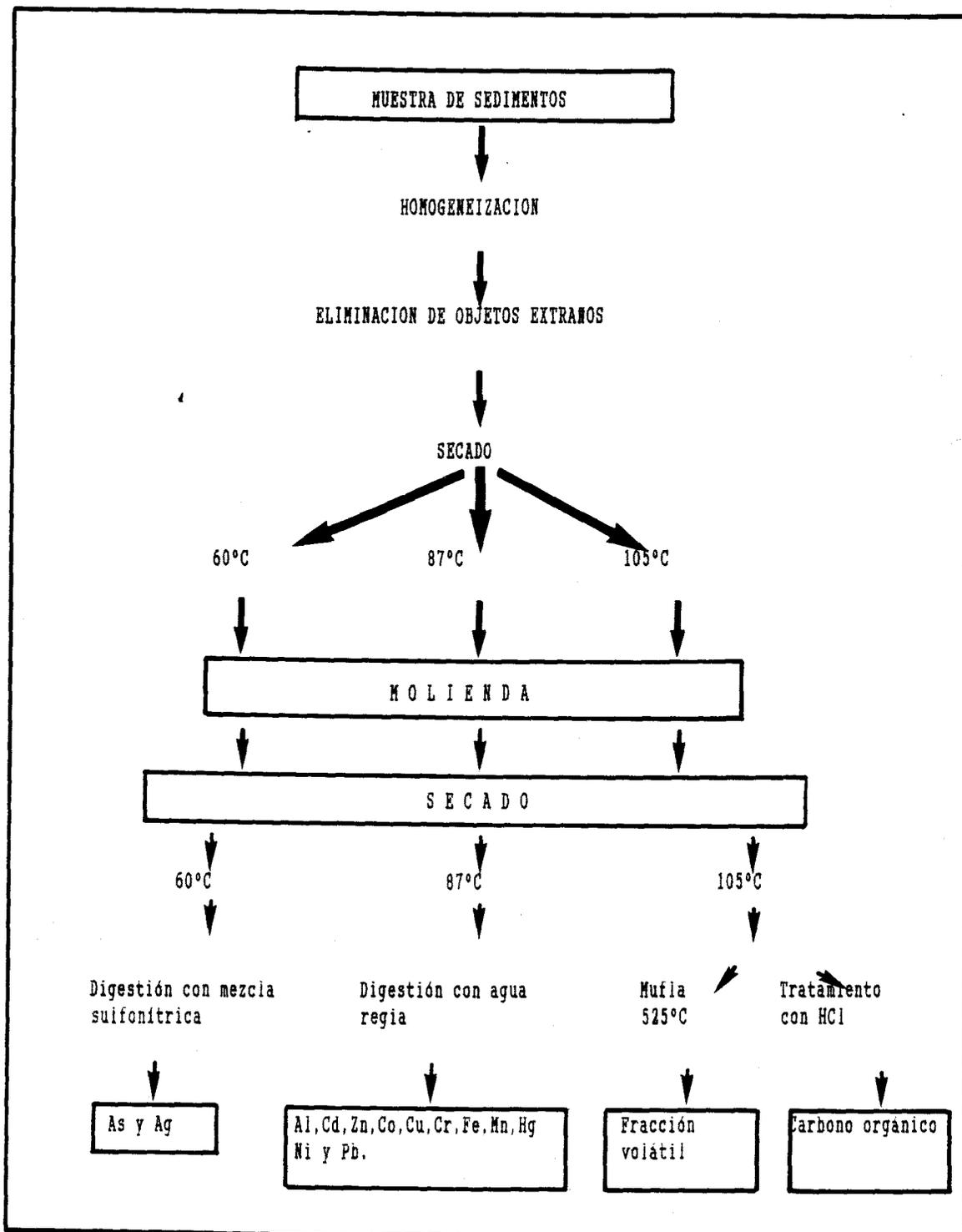


Figura 18. Preparación de las muestras para su análisis.

De acuerdo con las normas A.S.T.M., los resultados del análisis se expresan en "base seca a 105°C" utilizando la siguiente ecuación:

$$C_{sv} = C_{sve} (100 - \% \text{ humedad}_t) / (100 - \% \text{ humedad}_{105}) \text{ donde}$$

C_{sv} = Concentración del elemento analizado en base seca (105°C).

C_{sve} = Concentración del elemento analizado, secado a una temperatura t .

$\% \text{ humedad}_t$ = porcentaje de humedad obtenido a la temperatura t .

$\% \text{ humedad}_{105}$ = porcentaje de humedad obtenido a la temperatura de 105°C.

2.3. PROCEDIMIENTOS DE DETERMINACION

2.3.1. Consideraciones generales

En la tabla X se indican los métodos analíticos utilizados en el presente trabajo. Como puede observarse, todos los elementos metálicos se determinaron mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Tabla X: Métodos analíticos utilizados.

PARAMETRO	METODO DE ANALISIS
Aluminio, Cadmio, Cinc, Cobalto, Hierro, Manganeso, Cobre, Cromo, Níquel, Plata y Plomo	Espectrofotometría de absorción atómica
Arsénico	Espectrofotometría de absorción atómica con generación de hidruros
Mercurio	Espectrofotometría de absorción atómica sin llama (técnica del vapor frío)
Carbono orgánico	Combustión catalítica con analizador automático provisto de detector de infrarrojos
Fracción volátil	Calcinación a 525°C
Granulometría	Tamizado

2.3.2. Determinación de aluminio, cadmio, cinc, cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, níquel, plata y plomo

A) *Fundamento del método*

Determinación mediante espectrofotometría de absorción atómica.

B) *Reactivos*

- Solución patrón de aluminio de 1000 mg/l. Disolver 1.000 g de aluminio metálico en el mínimo volumen de HCl (1:1) y añadir unas gotas de

mercurio metálico como catalizador. Diluir a 1000 ml con HCl 1% (v/v) y filtrar para eliminar el mercurio.

- Solución patrón de cadmio de 1000 mg/l. Disolver 1.000 g de cadmio metálico en el mínimo volumen de HCl (1:1). Diluir a 1000 ml con HCl 1% (v/v).

- Solución patrón de cinc de 500 mg/l. Disolver 0.500 g de cinc metal en el mínimo volumen de HCl (1:1) y diluir a 1000 ml con HCl 1% (v/v).

- Solución patrón de cobalto de 1000 mg/l. Disolver 1.000 g de cobalto metálico en el mínimo volumen de HCl (1:1). Diluir a 1000 ml con HCl 1% (v/v).

- Solución patrón de cobre de 1000 mg/l. Disolver 1.000 g de cobre metálico en el mínimo volumen de HNO₃ (1:1). Diluir a 1000 ml con HNO₃ 1% (v/v).

- Solución patrón de cromo de 1000 mg/l. Disolver 3.735 g de cromato potásico en agua bidestilada. Diluir a 1000 ml.

- Solución patrón de hierro de 1000 mg/l. Disolver 1.000 g de hierro metálico en 50 ml de HNO_3 (1:1). Diluir a 1000 ml con agua bidestilada.

- Solución patrón de manganeso de 1000 mg/l. Disolver 1.000 g de manganeso metal en el mínimo volumen de HNO_3 (1:1). Diluir a 1000 ml con HNO_3 1% (v/v).

- Solución patrón de níquel de 1000 mg/l. Disolver 1.000 g de níquel metálico en el mínimo volumen de HNO_3 (1:1). Diluir a 1000 ml con HNO_3 1% (v/v).

- Solución de plata de 500 mg/l. Disolver 0.787 g de nitrato de plata en 50 ml de agua bidestilada y diluir a 1000 ml con HNO_3 1% (v/v).

- Solución patrón de plomo de 1000 mg/l. Disolver 1.598 g de nitrato de plomo en HNO_3 1% (v/v), y diluir con dicho ácido hasta 1000 ml.

A partir de estas soluciones patrón y, por diluciones apropiadas, preparar soluciones de concentraciones comprendidas en los rangos lineales de

los elementos a determinar.

C) Equipos

- Espectrofotómetro de absorción atómica "Perkin Elmer 2280".

- Lámparas de cátodo hueco de aluminio, cadmio, cinc, cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, níquel, plata y plomo.

D) Procedimiento

- Ajustar en el equipo de medida la longitud de onda correspondiente a la línea del elemento a medir.

- Efectuar medidas con las soluciones patrón y construir la curva de calibrado.

- Interpolar la lectura de la muestra en la curva de calibrado y deducir de ella el contenido del elemento analizado en la muestra.

2.3.3. Determinación de arsénico

A) Fundamento del método

En presencia de borohidruro sódico, el arsénico es reducido a hidruro de arsénico (III) y arrastrados por una corriente de argón a la celda de medida, determinándose la absorbancia mediante espectrofotometría de absorción atómica.

B) Reactivos

- Solución patrón de arsénico de 1000 mg/l. Disolver 1.320 g de óxido de arsénico (III) en 25 ml de solución de KOH del 20% (p/v). Neutralizar con H_2SO_4 al 20% (v/v) usando como indicador fenoltaleína. Diluir a 1000 ml con H_2SO_4 1% (v/v).

- Solución de borohidruro sódico al 3% (p/v) y de hidróxido sódico al 1% (p/v). Disolver 7.5 g de borohidruro sódico y 2.5 g de hidróxido sódico en agua bidestilada. Filtrar y diluir a 250 ml con agua bidestilada.

- Solución de Ioduro potásico al 30% (p/v). Disolver 30 g de ioduro potásico en agua bidestilada y diluir a 100 ml.

C) Equipos

- Espectrofotómetro de absorción atómica "Perkin Elmer 2280".
- Sistema de generación de hidruros "Perkin Elmer MHS-10".
- Lámpara de cátodo hueco de arsénico.

D) Procedimiento

- Fijar en el equipo de medida la longitud de onda correspondiente a la línea del arsénico.
- Partiendo de la solución patrón de arsénico de 1000 mg/l, preparar una solución de 1 mg/l, diluyendo con HCl al 1.5% (v/v) y añadir 1 ml de solución de ioduro potásico dejándolo reaccionar unos 20 minutos. Tomar de esta solución 10, 25 y 50 μ l que contienen 10, 25 y 50 ng de arsénico, respectivamente.
- Construir la curva de calibrado, con las soluciones de arsénico anteriormente indicadas.

- Interpolar la lectura de la muestra en la curva de calibrado y deducir el contenido de arsénico de la misma.

2.3.4. Determinación de mercurio

A) Fundamento del método

Los compuestos de mercurio son reducidos a mercurio elemental y arrastrados por una corriente de argón a la celda de medida, determinándose la absorbancia mediante espectrofotometría de absorción atómica sin llama.

B) Reactivos

- Solución patrón de mercurio de 1000 mg/l. Disolver 1.080 g de óxido de mercurio (II) en el mínimo volumen de HCl (1:1). Diluir a 1000 ml con agua bidestilada.
- Solución de borohidruro sódico al 3% (p/v) y de hidróxido sódico al 1% (p/v). Disolver 7.5 g de borohidruro sódico y 2.5 g de hidróxido sódico en agua bidestilada. Filtrar y diluir a 250 ml con agua bidestilada.

- Solución de permanganato potásico al 5% (p/v).
Disolver 5.0 g de permanganato potásico en agua bidestilada y diluir a 100 ml.

C) Equipos

- Espectrofotómetro de absorción atómica "Perkin Elmer 2280".
- Sistema de generación de hidruros "Perkin Elemer MHS-10".
- Lámpara de cátodo hueco de mercurio.

D) Procedimiento

- Fijar en el equipo de medida la longitud de onda correspondiente a la línea del mercurio.
- Partiendo de la solución patrón de mercurio de 1000 mg/l preparar una solución patrón de 0.1 mg/l diluyendo con HNO_3 al 1.5% (v/v) y estabilizar con unas gotas de solución de permanganato potásico. Tomar de esta solución 1, 2 y 5 ml que contienen 100, 200 y 500 ng de mercurio, respectivamente.

- Construir la curva de calibrado con las soluciones de mercurio anteriormente señaladas.
- Interpolar la lectura de la muestra en la curva de calibrado y deducir el contenido de mercurio de la misma.

2.3.5. Determinación de carbono orgánico

A) Fundamento del método

Los carbonatos se eliminan mediante tratamiento con ácido clorhídrico. Los compuestos de carbono (orgánicos) se oxidan a dióxido de carbono en atmósfera rica en oxígeno a 1400°C. Tras eliminar la humedad y las partículas, se determina el contenido en anhídrido carbónico de los gases de combustión, mediante un analizador provisto de un detector de infrarrojos.

B) Reactivos

- Patrón de sacarosa de concentración conocida.

C) Equipos

- Analizador automático de carbono "LECO CR-12".

D) Procedimiento

- Calibrar la balanza y el sistema analizador, introduciendo patrones de concentraciones conocidas de carbono.
- Efectuar la medida con la muestra de sedimento.

2.3.6. Determinación del porcentaje de fracción volátil

A) Fundamento del método

A temperaturas próximas a 525°C se produce la combustión de la materia orgánica, junto con la evaporación de agua reticular y de hidratación y la descomposición de los carbonatos. A partir de la pérdida de peso de la muestra se determina el porcentaje de fracción volátil de la misma.

B) Equipos

- Horno de mufla con control de temperaturas.
- Estufa regulable a 105-110°C.

C) Procedimiento

- Colocar las muestras de sedimentos en crisoles de porcelana, previamente calcinados a 525°C.

D) Procedimiento

- Secar a 105°C hasta peso constante.
- Calcinar a 525°C durante 2 horas.
- Determinar la pérdida de peso experimentada por las muestras durante la calcinación y de la misma deducir su porcentaje en fracción volátil.

2.3.7. Determinación de la distribución granulométrica

A) Fundamento del método

Tamizado por vía húmeda.

B) Equipos

- Juego de tamices metálicos acoplables, con bastidor y tela de acero inoxidable C.I.S.A., números 84, 90, 96 y 101, correspondientes a luces de malla de 0.500, 0.250, 0.125 y 0.075 mm., respectivamente.
- Agitador magnético.
- Estufa regulable a 105-110°C.
- Filtros de fibra de vidrio Whathman GF/C.

- Equipo de filtración con trasco de succión y bomba de vacío.

C) Procedimiento

- Tras homogeneizar y eliminar los elementos extraños, pasar las muestras a través del juego de tamices, colocados en orden decreciente de luz de malla (en cascada).
- Filtrar a vacío cada fracción retenida por los tamices sobre filtros de fibra de vidrio, previamente tarados.
- Secar cada fracción en estufa regulable a 105-110°C hasta peso constante.
- Calcular el peso de cada fracción, expresado en % (p/p).

3. METODOS DE INTERPRETACION Y TRATAMIENTO DE RESULTADOS

A lo largo de este estudio, se han utilizado como técnicas de interpretación de datos, un conjunto de procedimientos estadísticos cuya descripción y alcance se exponen a continuación.

3.1. VALORES MEDIOS Y DESVIACIONES ESTANDARES

Entre las distintas formas de cálculo del valor medio, la más extendida es la media aritmética (\bar{x}) o simplemente media, que se obtiene sumando todos los datos obtenidos, y dividiendo por el número de los mismos (N):

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} X_i}{N}$$

La desviación estándar (S) es sin duda el procedimiento más utilizado para medir la dispersión de los datos con respecto al valor medio. La expresión matemática que la define viene dada por:

$$S = \left[\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n} \right]^{1/2}$$

La desviación estándar viene afectada por todos los resultados del problema, aunque con mayor intensidad por los valores más alejados de la media.

3.2. COEFICIENTES DE CORRELACION ENTRE VARIABLES

El coeficiente de correlación de Pearson, r , es la forma más extendida para establecer la posible relación lineal entre dos variables. Dicho coeficiente se calcula de acuerdo con la expresión:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\left[\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^{i=n} (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2}}$$

→ El valor absoluto de r varía entre 0 y 1, aumentando el nivel de significación r se aproxima a 1. El signo depende de la correlación, según sea positiva o negativa.

En este estudio, las matrices de los coeficientes de correlación entre parejas de variables se han obtenido a partir del programa P4M, perteneciente al paquete estadístico BMDP del Centro de Cálculo de la Universidad de Sevilla.

3.3. ANALISIS FACTORIAL

3.3.1. Introducción

En el presente estudio se ha utilizado la técnica de componentes principales, habiéndose realizado el estudio matemático en el Centro de Cálculo de la Universidad de Sevilla, mediante el programa P4M, perteneciente al paquete estadístico BMDP.

3.3.2. Proceso de cálculo

El programa utilizado realiza, en una primera etapa, el cálculo de las sumas de los valores de cada variable, las sumas de sus cuadrados, y las de los ~~p~~ productos cruzados de cada par de variables. A partir de tales datos calcula: los valores medios, desviaciones típicas, valores tipificados o normalizados y la matriz de correlación correspondiente.

En una segunda etapa determina, mediante un complejo procedimiento iterativo, los autovalores de la matriz, los autovectores asociados (cada uno de los cuales representa un componente principal de la matriz de correlación), las varianzas interpretadas por cada uno de ellos, sus factores de carga y las coordenadas de cada una de las observaciones, en función de los componentes principales seleccionados.

El cálculo realizado conduce a la generación de un número de componentes principales, igual al de variables originales consideradas, cada uno de los cuales es ordenado en función de su porcentaje de varianza explicada. Atendiendo a la representatividad de los mismos, el proceso de cálculo sólo es continuado para aquellos que son seleccionados "a priori".

Con ello, cada una de las M variables (X_i) queda interpretada en función de los componentes principales obtenidos (F_1, F_2, F_3, \dots) en la forma:

$$\Rightarrow X_i = a_i F_1 + b_i F_2 + c_i F_3 + \dots$$

siendo a_i, b_i, c_i, \dots los factores de carga de los componentes principales para la variable i .

En una tercera etapa se realiza la rotación de ejes por el método normal Varimax, con objeto de proporcionar una nueva situación de los mismos que permita una representación más sencilla. Esta rotación no altera en absoluto la varianza explicada por cada uno de los factores considerados. A partir de ella, son nuevamente calculados los parámetros de carga y las

coordenadas de las observaciones.

3.3.3. Trazado de mapas de posición

El programa P6D, perteneciente al paquete estadístico BMDP, permite efectuar los siguientes tipos de representación:

- Mapas de posición de las variables, donde se representan directamente cada uno de los parámetros en función de los componentes principales seleccionados.
- Mapas de posición de las estaciones de muestreo, en función de los componentes principales seleccionados.

3.4. ANALISIS "CLUSTER"

3.4.1. Introduccion

El análisis "cluster" permite clasificar, atendiendo a diversos criterios de "distancia", cualquier conjunto de parámetros ("cluster" de variables) y de observaciones ("cluster" de casos).

Así, pues, considerada una matriz de datos $x = (x_{ij})$, donde x_{ij} es el valor de la variable x_j en el i -ésimo individuo, y cada una de las filas y columnas formadas por M y N observaciones y variables,

respectivamente, el análisis cluster determina M o N subconjuntos, según proceda, de tal forma que cada individuo o variable pertenezca a una, y sólo a una, de estas clases, en base a una medida de similitud entre los puntos que representan a cada una de las observaciones o variables correspondientes.

Para la presente investigación se ha aplicado el "cluster" de casos correspondiente al programa P2M, perteneciente al citado paquete estadístico BMDP.

3.4.2. Proceso de cálculo

Una vez fijado el criterio de similitud a utilizar (distancia), el programa une el primer elemento suministrado con el más cercano a él. Ambos se dice que se han formado a un nivel que es la distancia a la que se encuentran; de esta forma son considerados como un nuevo elemento cuyos valores o coordenadas se calculan como la media de las correspondientes a los iniciales.

A partir de ahí, cada elemento unitario se relacionará con el más cercano y, en su defecto, con los elementos ya formados por la combinación de varios, los cuales irán enlazándose sucesivamente con el que se formó en primer lugar hasta concluir el "cluster". La

media de cada iteración se calcula ponderada con el número de elementos de los grupos que se unen en un paso dado.

Los resultados de este tratamiento se expresan en forma tabulada, y en unos gráficos llamados dendogramas que permiten una rápida e intuitiva visualización, asimilándose los distintos grados de agrupación a "rácimos unidos a diferente altura de un mismo tallo".

3.5. CONTENIDO TOTAL PONDERADO DE METALES

Con objeto de tener una visión global del contenido de metales en las muestras estudiadas en el presente trabajo, se ha empleado el contenido total ponderado de metales M_T , que se obtiene según la ecuación:

$$M_T = \frac{\sum_{p=1}^n x_p}{N}$$

siendo N el número total de metales analizados y x_p , se define, para cada metal estudiado, según:

$$x_p = \frac{(X_i - X_{\min}) / (X_{\max} - X_{\min})}{100}$$

donde

→ x_i = concentración de metal en el punto i .

x_{\min} = concentración mínima del metal en el área estudiada.

x_{\max} = concentración máxima del metal en el área estudiada.

IV. RESULTADOS OBTENIDOS Y
DISCUSION

1. INTRODUCCION

En el presente capítulo se incluyen los resultados experimentales obtenidos, junto con las principales conclusiones que se deducen de los mismos.

De acuerdo con lo expresado y justificado en capítulos anteriores, se estudian por separado los ríos Tinto, Odiel y las rías de ambos.

En los primeros apartados se consideran los resultados relativos al análisis de los componentes metálicos, materia orgánica y distribución granulométrica. También se efectúa un estudio comparativo de la composición de los sedimentos en los diferentes puntos de muestreo, su evolución a lo largo de las cuencas y se sugiere la procedencia de diversos constituyentes de los sedimentos.

Finalmente, en el estudio estadístico, se han obtenido las matrices de coeficientes de correlación entre parámetros, y se han realizado los análisis factorial y "cluster" de los resultados.

2. RIO TINTO

2.1. COMPONENTES METALICOS

2.1.1. Resultados obtenidos

En la tabla XI se incluyen los resultados correspondientes al contenido de las muestras en los siguientes elementos: arsénico, aluminio, manganeso, níquel, plomo, cinc, mercurio, cromo, hierro, plata, cobalto, cobre y cadmio. A modo de resumen, en la tabla XII se indican los valores extremos, medios y desviaciones estándares.

2.1.2. Consideraciones generales sobre los resultados.

Del estudio de las tablas XI y XII, se pueden deducir las siguientes conclusiones principales:

- El contenido en metales de las muestras analizadas es notablemente elevado, especialmente al considerar los elementos asociados con la composición de la pirita. No es de extrañar que ésto suceda, si se tiene en cuenta que una parte importante del río Tinto (cuencas alta y media) forma parte del llamado

"Cinturón Pirítico Ibérico". Unicamente el valor correspondiente a la concentración de plata de la muestra T-21, se encuentra por debajo de los límites de detección de los métodos analíticos utilizados..

Tabla XI. Contenido en metales de los sedimentos del río Tinto (mg/Kg).

CONSTITUYENTE	MUESTRAS				
	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Arsénico	605	8480	12900	1420	944
Aluminio	6230	6150	20000	17800	3260
Manganeso	58	86	515	275	72
Niquel	18	20	59	20	21
Plomo	1400	4160	805	3000	3950
Cinc	246	257	2610	1060	320
Mercurio	3.4	111.4	3.9	3.5	5.8
Cromo	11	14	127	23	5
Hierro	89500	130000	281000	157000	206000
Plata	9.4	20.1	3.3	3.5	6.4
Cobalto	21.7	27.3	58.8	23.3	27.2
Cobre	221	853	819	865	339
Cadmio	2.1	2.8	18.7	5.3	2.6

Tabla XI. (Continuación).

CONSTITUYENTE	MUESTRAS				
	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10
Arsénico	1270	1810	3790	285	2560
Aluminio	4300	1650	545	14500	550
Manganeso	92	81	89	264	92
Niquel	22	25	30	25	29
Plomo	3890	6420	2410	587	3160
Cinc	586	634	1060	83	1500
Mercurio	5.8	7.4	4.4	0.7	11.1
Cromo	7	5	6	28	6
Hierro	169000	288000	353000	45500	313000
Plata	5.8	11.0	12.3	1.5	10.4
Cobalto	23.8	40.2	98.8	13.9	75.7
Cobre	521	694	1430	73	1267
Cadmio	3.6	4.1	6.5	0.7	7.6

Tabla XI. (Continuación).

CONSTITUYENTE	MUESTRAS					
	T-11	T-12	T-13	T-14	T-15	T-16
Arsénico	2180	2120	94	325	2390	973
Aluminio	3640	2200	15400	4480	2720	22200
Manganeso	78	70	424	89	75	331
Niquel	26	31	37	17	30	35
Plomo	7270	2870	262	2540	3620	540
Cinc	1060	625	278	206	719	391
Mercurio	9.6	5.7	1.2	2.6	6.8	1.1
Cromo	6	6	30	9	8	34
Hierro	256000	274000	45200	71400	277000	134000
Plata	15.6	6.2	0.7	3.0	9.7	2.1
Cobalto	35.3	84.6	23.1	17.8	85.4	21.3
Cobre	1250	952	147	256	2290	387
Cadmio	5.9	4.8	1.8	1.9	4.9	1.9

Tabla XI. (Continuación).

CONSTITUYENTE	MUESTRAS					
	T-17	T-18	T-19	T-20	T-21	T-22
Arsénico	1960	1680	1650	651	13	955
Aluminio	4470	5700	4550	12700	20300	8060
Manganeso	67	97	73	107	1020	91
Niquel	21	23	15	21	35	18
Plomo	10400	3070	2630	730	45	2150
Cinc	989	498	233	383	241	361
Mercurio	17.2	3.9	2.4	2.1	2.1	2.5
Cromo	10	9	12	43	30	13
Hierro	163000	154000	103000	162000	29800	109000
Plata	36.7	5.6	3.9	2.3	<0.1	4.0
Cobalto	35.1	21.3	7.0	5.7	22.6	20.8
Cobre	979	852	414	309	53	1260
Cadmio	5.3	3.0	1.2	2.6	1.7	2.7

- El hierro es el constituyente metálico predominante en todas las muestras, sin duda como consecuencia de que es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre y sobre todo por ser el elemento metálico mayoritario de la pirita.

A efectos comparativos, en la tabla XIII se muestran conjuntamente los valores medios obtenidos en

el análisis de las muestras del río Tinto y los aportados por Turekian y Wedepohl (413) sobre la concentración en metales de los esquistos arcillosos, los cuales son tomados usualmente como valores de referencia (406, 414, 415).

Tabla XII. Valores máximos, mínimos y desviaciones estándares del contenido en metales (mg/Kg) de los sedimentos del río Tinto.

CONSTITUYENTE	Valor Máximo	Valor Mínimo	Valor Medio	Desviación Estandar
Arsénico	12900	13	2230	2970
Aluminio	22200	454	8240	7000
Manganeso	1020	58	189	226
Níquel	59	15	26	10
Plomo	10400	45	3000	2490
Cinc	2610	83	652	572
Mercurio	111.4	0.7	9.8	23.0
Cromo	127	5	20	26
Hierro	353000	29800	173000	95000
Plata	36.7	<0.1	7.9	8.0
Cobalto	98.8	5.7	35.9	26.8
Cobre	2290	53	738	545
Cadmio	18.7	0.7	4.2	3.7

Tabla XIII. Comparación del contenido medio de metales en las muestras del río Tinto y en esquistos arcillosos.

CONSTITUYENTE	Valores medios del contenido en metales de los esquistos arcillosos.	Valores medios del contenido en metales de los sedimentos del río Tinto.
Arsénico	13	2230
Aluminio	80000	8240
Manganeso	850	189
Niquel	68	26
Plomo	20	3000
Cinc	95	652
Mercurio	0.4	9.8
Cromo	90	20
Hierro	46700	173000
Plata	0.3	7.9
Cobalto	19	35.9
Cobre	45	738
Cadmio	0.3	4.2

De la consideración conjunta de la tabla XIII, y de la tabla II (en la que se incluyen resultados del análisis de metales en sedimentos fluviales de España y de otros países), puede concluirse que los contenidos en arsénico, plomo, cinc, mercurio, hierro, plata, cobalto, cadmio y

cobre de los sedimentos del río Tinto son, en general, superiores (a veces muy superiores) a los encontrados en otras cuencas y en los esquistos arcillosos, mientras que los de manganeso, níquel, cromo y aluminio son inferiores o del mismo orden de magnitud.

2.1.3. Estudio comparativo de los diferentes puntos de muestreo

Al comparar los resultados del contenido en metales en los diferentes puntos de muestreo (incluidos en la tabla XI, anteriormente citada), cabe resaltar las elevadas concentraciones en arsénico y mercurio encontradas en la muestra T-2 (la concentración de mercurio es unas once veces superior al valor medio obtenido en la cuenca); la muestra T-3, destaca por sus elevados contenidos en arsénico, cromo y cadmio, la T-17 en plata y plomo, y la T-21 en manganeso.

Al objeto de realizar un estudio comparativo del contenido total de metales en las muestras, en la tabla XIV se incluyen los contenidos totales ponderados de los metales analizados (ver página xxx) en cada uno de los veintidós

Tabla XIV. Contenido total ponderado de metales en los sedimentos del río Tinto.

MUESTRA	Contenido total ponderado de metales (%)	MUESTRA	Contenido total ponderado de metales (%)
T-1	10.9	T-12	27.4
T-2	32.1	T-13	17.2
T-3	59.6	T-14	8.7
T-4	26.1	T-15	34.2
T-5	15.8	T-16	23.0
T-6	17.3	T-17	34.1
T-7	25.3	T-18	17.5
T-8	35.3	T-19	9.8
T-9	11.8	T-20	15.4
T-10	33.5	T-21	22.2
T-11	31.0	T-22	16.1

puntos de muestreo. A partir de dichos resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Existen diferencias significativas entre los contenidos totales ponderados de metales en las muestras analizadas, que oscilan entre el 8.7 y el 59.6% en peso.

- La muestra más enriquecida en metales es la T-3, tomada en las proximidades de los yacimientos mineros de Cerro Colorado y Corta Atalaya.

- La muestra T-14, que como se verá en el apartado 2.3, presenta una distribución granulométrica notablemente más gruesa que el resto (74.5% de partículas con tamaño superior a 500 μm), presenta el menor contenido en metales.

Los resultados incluidos en la tala XIV, permiten clasificar las muestras en los siguientes grupos:

- El constituido por las T-1, T-5, T-6, T-9, T-13, T-14, T-18, T-19, T-20 y T-22, con un contenido total ponderado de metales inferior al 20%.

- El formado por las T-4, T-7, T-12, T-16 y T-21, con un contenido total ponderado de metales ligeramente superior al 20%.

- El correspondiente a las T-2, T-3, T-8, T-10, T-11, T-15 y T-17, las de mayor concentración en metales, superiores al 30%.

2.1.4. Evolución del contenido de metales a lo largo del cauce principal del río Tinto

La evolución del contenido total ponderado de metales a lo largo del cauce principal del río Tinto, puede deducirse a partir de la figura 19. Se observa que dicho contenido presenta un valor máximo en la muestra T-3, tomada en las proximidades de dos importantes yacimientos mineros (Cerro Colorado y Corta Atalaya), experimenta una notable disminución tras la confluencia con el arroyo La Naya. A continuación aumenta progresivamente hasta la confluencia con la rivera Jarama. Posteriormente, el contenido global se estabiliza (a excepción de la muestra T-14, cuyas características peculiares se han expuesto en el apartado anterior), y a partir de la muestra T-18 experimenta un descenso acusado.

2.1.5. Fuentes de contaminación

En la tabla XV se comparan los valores medios de la concentración de metales en los sedimentos de la cuenca del río, con la concentración de metales en la muestra T-1, tomada como referencia, dado que se

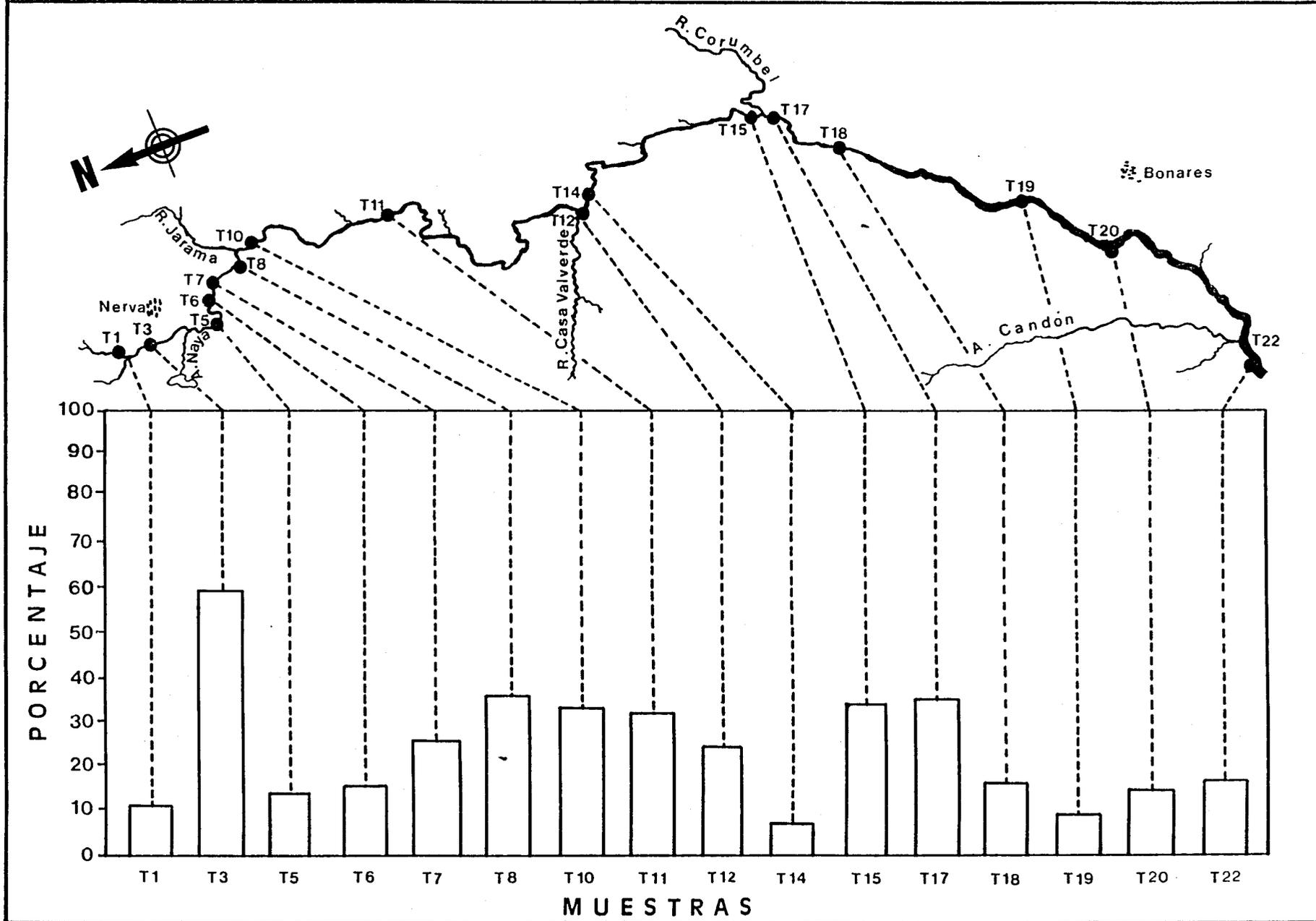


Figura 19. Evolución del contenido total ponderado de metales en los sedimentos del río Tinto.

encuentra en una zona no sometida a contaminación antropogénica.

Los resultados obtenidos permiten concluir lo siguiente:

- A excepción de la plata, todos los metales analizados presentan niveles de enriquecimiento superiores a la unidad, lo que indica la existencia de importantes fuentes de contaminación.

- Los mayores niveles de enriquecimiento lo experimentan metales que proceden fundamentalmente de la minería y las actividades mineras de la zona. Cabe señalar que en el caso del arsénico dicho enriquecimiento es de 3.7.

En la figura 20 se representa la evolución de las concentraciones de arsénico, cadmio, cobalto, cobre, cinc, hierro y plata, a lo largo de los diferentes puntos de muestreo, y en la figura 21 la de aluminio, manganeso, níquel y cromo. De la consideración de dichas figuras puede deducirse:

Tabla XV. Niveles de enriquecimiento en metales de los sedimentos de la cuenca del río Tinto, con respecto a la muestra T-1.

CONSTITUYENTE	MUESTRA T-1	Valores medios de la cuenca	Nivel de enriquecimiento
Arsénico	605	2230	3.7
Aluminio	6230	8240	1.3
Manganeso	58	189	3.3
Níquel	18	26	1.5
Plomo	1400	3000	2.1
Cinc	246	652	2.7
Mercurio	3.4	9.8	2.9
Cromo	11	20	1.8
Hierro	89500	173000	1.9
Plata	9.4	7.9	0.8
Cobalto	21.7	35.9	1.7
Cobre	221	738	3.3
Cadmio	2.1	4.2	2.0

- Las variaciones de las concentraciones de arsénico, cadmio, cobalto, cobre, cinc, hierro y plata, son semejantes. Como quiera que todos estos elementos son constituyentes de la pirita extraída en el área objeto del presente estudio, es previsible que parte

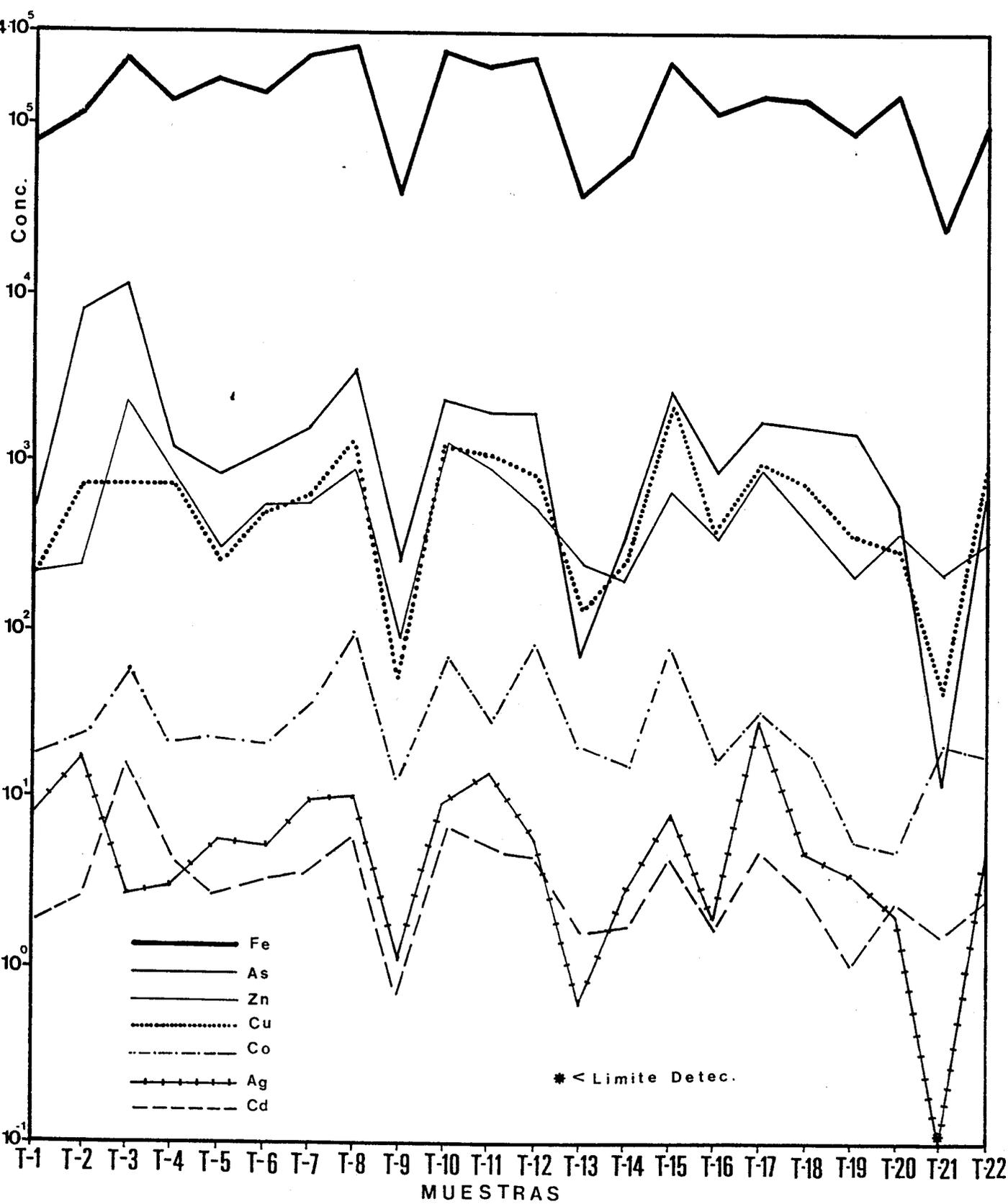


Figura 20. Contenidos en arsénico, cadmio, cobalto, cobre, cinc, hierro y plata, de los sedimentos del río Tinto.

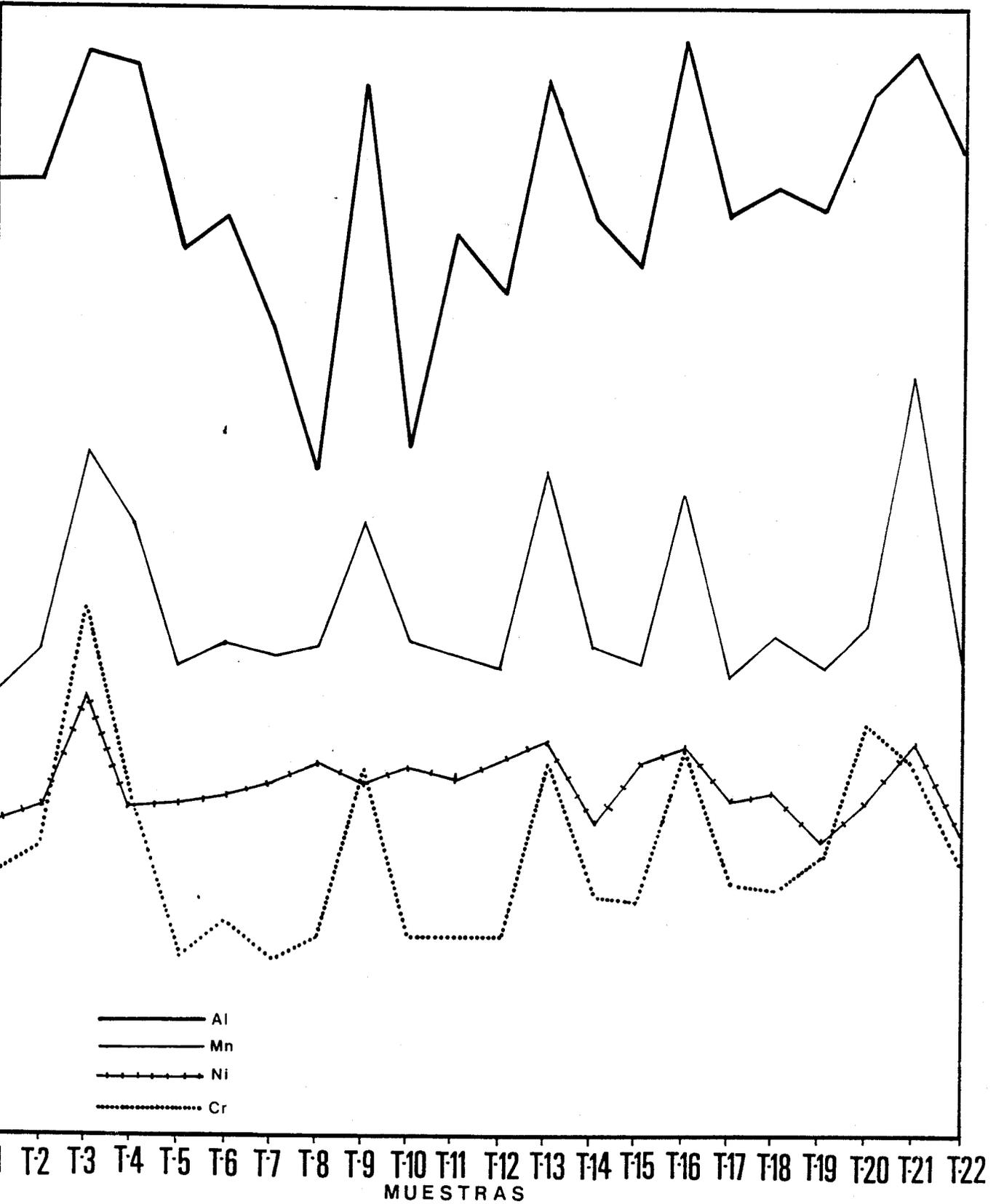


Figura 21. Contenidos en aluminio, manganeso, níquel y cromo, de los sedimentos del río Tinto.

importante de los mismos procedan de los vertidos de los yacimientos mineros y de las actividades mineras de la zona.

- Los contenidos de aluminio, manganeso, níquel y cromo experimentan una evolución paralela, si bien en el caso del níquel las variaciones son poco acusadas. Cabe señalar que todos estos elementos están asociados con minerales de arcilla, como consecuencia de la sustitución isomórfica del aluminio por manganeso, níquel y cromo.

2.2. MATERIA ORGANICA

2.2.1. Resultados obtenidos

En las tablas XVI y XVII se incluyen, respectivamente, los resultados de los contenidos en carbono orgánico y fracción volátil, expresados en tanto por ciento, de los sedimentos de la cuenca del río Tinto, y en la tabla XVIII, los valores medios, extremos y desviaciones estándares.

2.2.2. Consideraciones sobre los resultados

De la consideración de las tablas XVI, XVII y XVIII, se deducen las siguientes conclusiones

principales:

- Las concentraciones de carbono orgánico en los sedimentos de la cuenca del río Tinto son, en general, bajos. En cinco muestras (T-7, T-8, T-10, T-12 y T-14) son incluso inferiores al límite de detección del método analítico utilizado. Estos resultados están

Tabla XVI. Contenido en carbono orgánico de los sedimentos del río Tinto.

MUESTRA	CARBONO ORGANICO (%)	MUESTRA	CARBONO ORGANICO (%)
T-1	0.2	T-12	<0.1
T-2	0.4	T-13	2.1
T-3	1.7	T-14	<0.1
T-4	0.2	T-15	0.6
T-5	0.2	T-16	1.9
T-6	1.8	T-17	0.3
T-7	<0.1	T-18	0.4
T-8	<0.1	T-19	0.4
T-9	0.4	T-20	0.5
T-10	<0.1	T-21	1.9
T-11	0.4	T-22	1.3

Tabla XVII. Contenido en fracción volátil de los sedimentos del río Tinto.

MUESTRA	FRACCION VOLATIL (%)	MUESTRA	FRACCION VOLATIL (%)
T-1	4.7	T-12	16.7
T-2	4.1	T-13	5.9
T-3	12.8	T-14	3.2
T-4	3.0	T-15	11.6
T-5	11.1	T-16	4.1
T-6	10.3	T-17	3.1
T-7	18.4	T-18	3.0
T-8	25.5	T-19	4.0
T-9	2.2	T-20	6.8
T-10	22.0	T-21	6.1
T-11	15.5	T-22	6.9

acordes con la ausencia de vertidos industriales y de núcleos importantes de población en el área estudiada, y con la escasa vegetación existente en la misma.

- Las mayores concentraciones de carbono orgánico se presentan en las muestras tomadas en los tres afluentes más importantes del río (T-13, T-16 y T-21); todos ellos discurren a través de las zonas con mayor

vegetación.

- Existen diferencias significativas entre los contenidos en fracción volátil de las muestras analizadas, que oscilan entre el 2.2 y el 25.5%.

Tabla XVIII. Valores máximos, mínimos y desviaciones estándares del contenido en carbono orgánico y fracción volátil de los sedimentos del río Tinto.

Constituyente	Valor Máximo	Valor Mínimo	Valor Medio	Desviación Estandar
Carbono Orgánico	2.1	<0.1	0.7	0.7
Fracción Volátil	25.5	2.2	9.1	6.8

En la figura 22 se representa la evolución de los contenidos en fracción volátil, carbono orgánico y metales a lo largo de los diferentes puntos de muestreo. De la consideración de dicha figura, puede deducirse:

- Las variaciones del contenido global ponderado de metales y de fracción volátil, son semejantes. No es de extrañar que esto suceda si se tiene presente que la fracción volátil incluye las

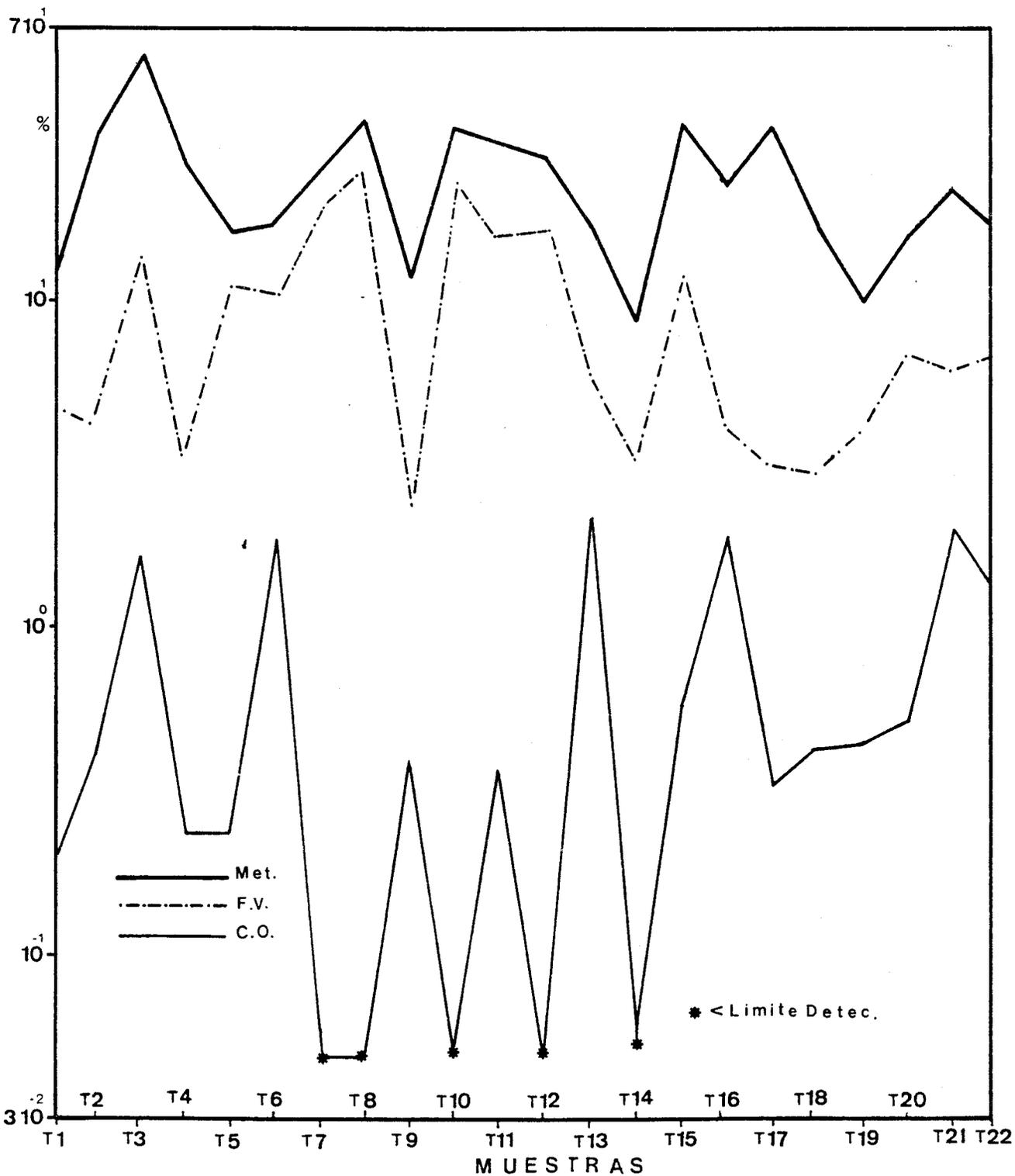


Figura 22. Contenidos en fracción volátil carbono orgánico y metales, de los sedimentos del río Tinto.

pérdidas de peso debidas a la descomposición de sulfuros, carbonatos, oxo-hidróxidos, etc., formas químicas en las que se presentan los elementos metálicos estudiados.

- No se observa una evolución paralela entre los contenidos en carbono orgánico y fracción volátil, ni entre carbono orgánico y metales. No obstante, la muestra T-14 con una concentración en carbono orgánico inferior al límite de detección del método analítico, exhibe el menor contenido en metales, mientras que la T-3, una de las más enriquecidas en carbono orgánico, presenta el mayor contenido global ponderado de metales. Téngase en cuenta que la presencia de materia orgánica facilita la adsorción de metales en los sedimentos.

2.3. DISTRIBUCION GRANULOMETRICA

2.3.1. Resultados obtenidos

En la tabla XIX aparecen los resultados correspondientes a la distribución granulométrica de las muestras.

Tabla XIX. Distribución granulométrica de los sedimentos del río Tinto.

MUESTRA	PORCENTAJE EN PESO				
	<75 μm	75-125 μm	125-250 μm	250-500 μm	>500 μm
T-1	24.4	15.1	13.8	17.7	29.0
T-2	14.5	23.9	23.9	11.7	26.0
T-3	81.9	0.6	13.2	2.2	2.1
T-4	19.6	0.9	49.3	18.1	12.1
T-5	7.7	0.3	29.1	23.5	39.4
T-6	7.5	0.6	34.1	26.7	31.1
T-7	15.7	1.9	63.2	14.4	4.8
T-8	2.0	0.7	8.0	42.6	46.7
T-9	7.6	3.0	15.7	42.0	31.7
T-10	5.4	1.9	7.7	20.8	64.2
T-11	36.2	0.9	50.7	9.0	3.2

Tabla XIX. (Continuación).

MUESTRA	PORCENTAJE EN PESO				
	<75 μm	75-125 μm	125-250 μm	250-500 μm	>500 μm
T-12	1.7	0.1	48.8	37.3	12.1
T-13	20.1	0.6	30.2	30.8	18.3
T-14	5.4	<0.1	3.2	16.8	74.5
T-15	26.6	0.8	27.0	41.9	3.7
T-16	46.7	5.9	10.2	15.8	21.4
T-17	50.1	0.6	38.0	9.2	2.1
T-18	16.4	0.8	33.4	16.8	32.6
T-19	10.2	0.3	23.5	29.9	36.1
T-20	58.8	1.0	26.0	6.4	7.8
T-21	83.1	5.0	4.0	3.2	4.7
T-22	19.0	0.3	49.6	29.4	1.7

2.3.2. Consideraciones sobre los resultados

A partir de la citada tabla XIX pueden realizarse las siguientes observaciones:

- Existen diferencias notables entre las distribuciones granulométricas de las muestras estudiadas.

- En general, la fracción más abundante es la comprendida entre 125 y 250 μm , mientras que la menos frecuente suele ser la correspondiente al intervalo 75-125 μm .

En la figura 23 se representan conjuntamente, mediante diagramas de barras, la distribución granulométrica y el contenido global ponderado de metales en las muestras. Como puede observarse, los niveles de metales en las muestras aumentan, en general, conforme disminuye el tamaño de las partículas. Como es sabido, las partículas "finas" poseen elevadas superficie específica y energía superficial, lo que favorece los procesos de intercambio iónico y de adsorción de metales.

2.4. ESTUDIO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

2.4.1. Correlaciones entre parámetros

En la tabla XX se presenta la matriz de coeficientes de correlación entre los parámetros estudiados. Se observa que existen correlaciones significativas entre un buen número de los

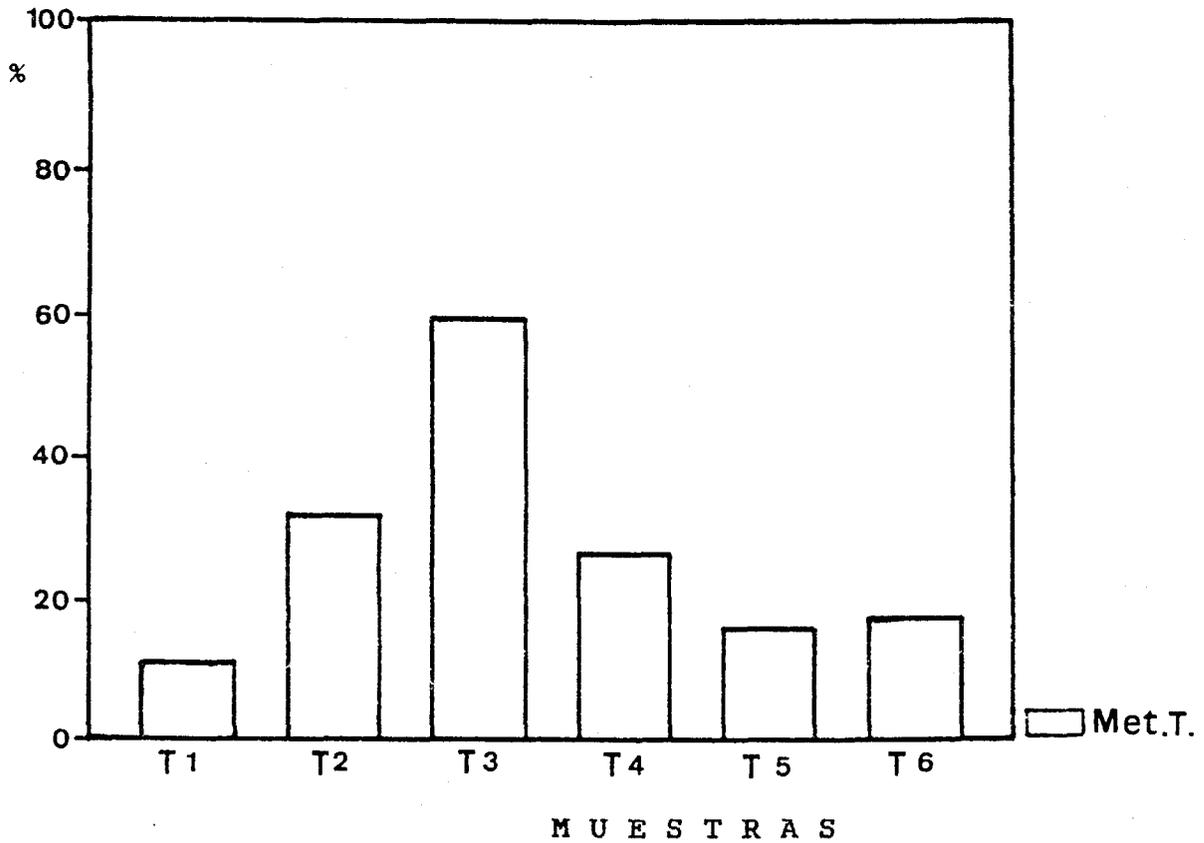
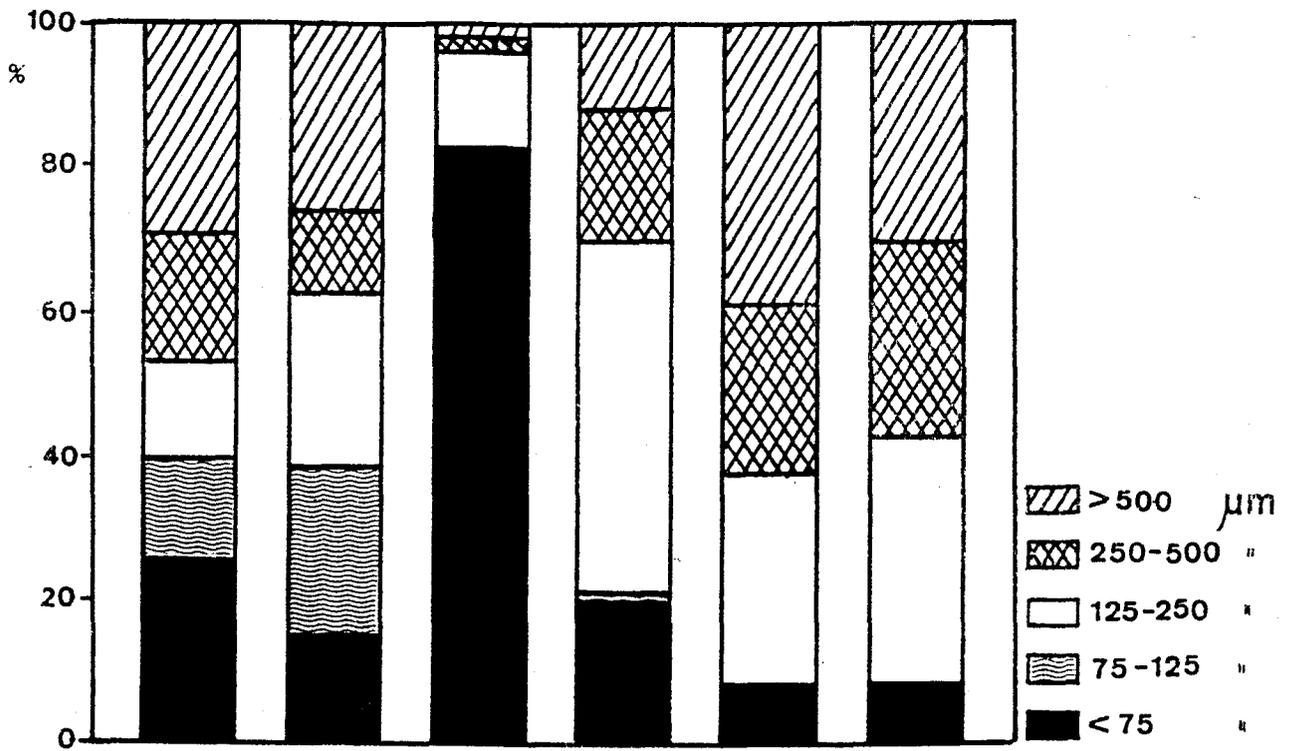


Figura 23. Distribución granulométrica y contenido global de metales en los sedimentos del río Tinto.

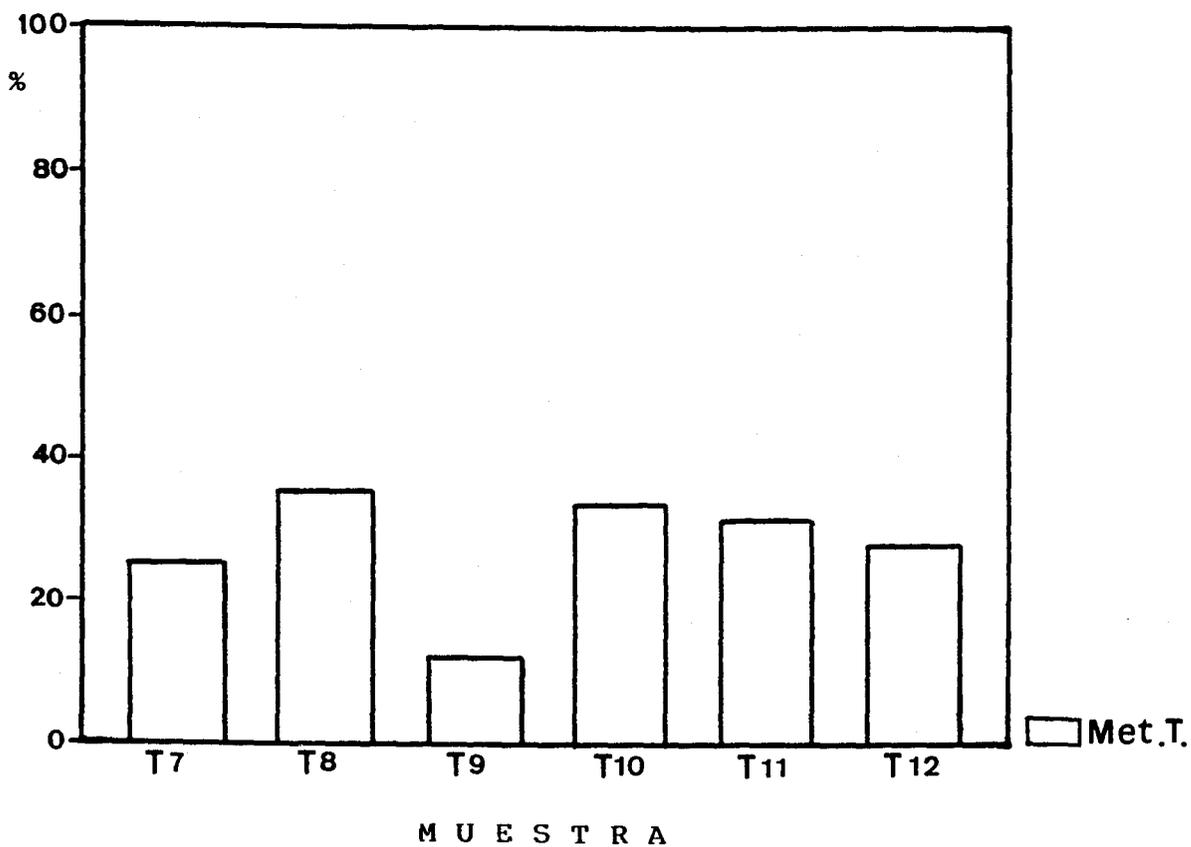
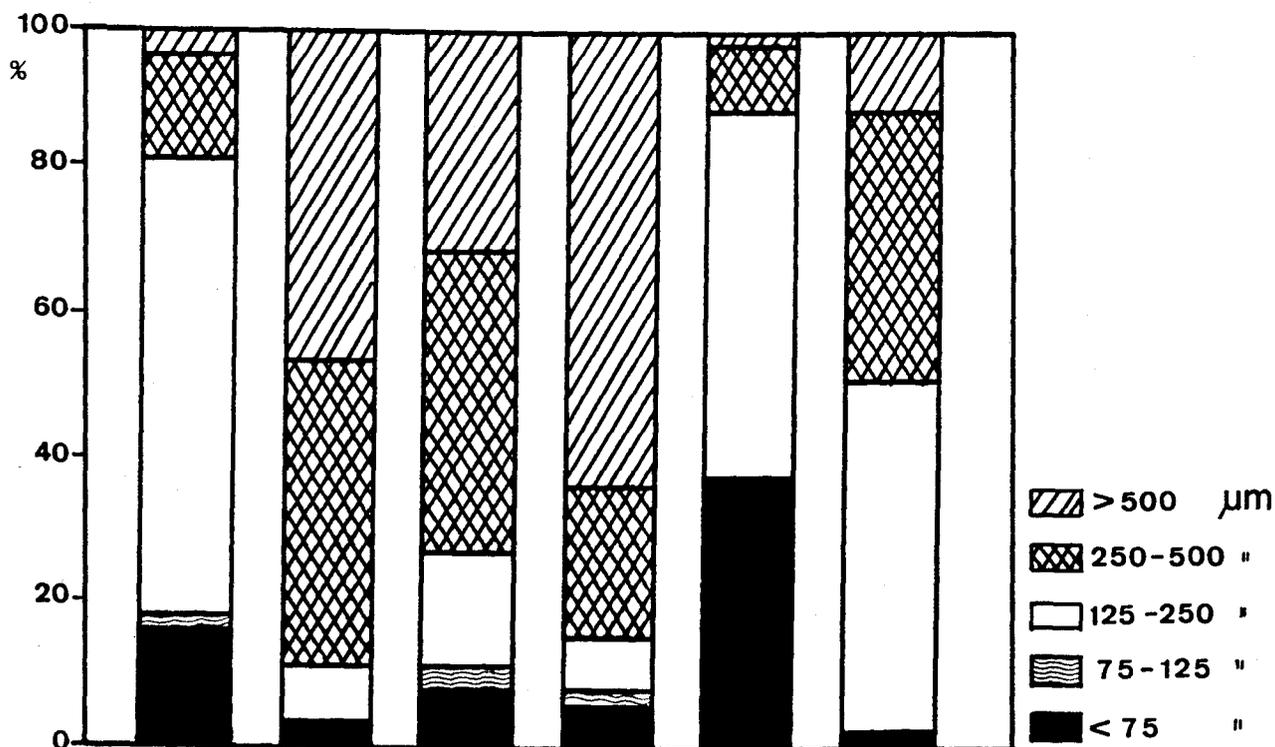


Figura 23. (Continuación).

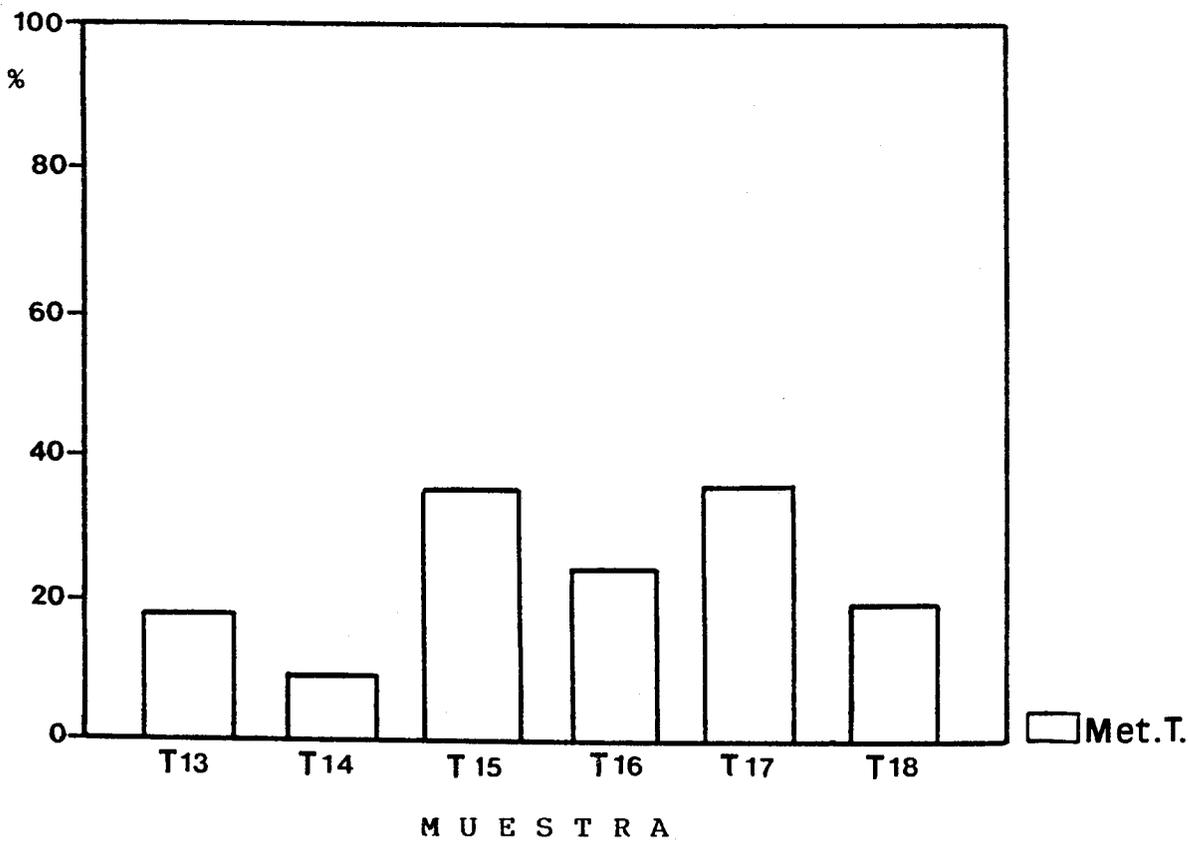
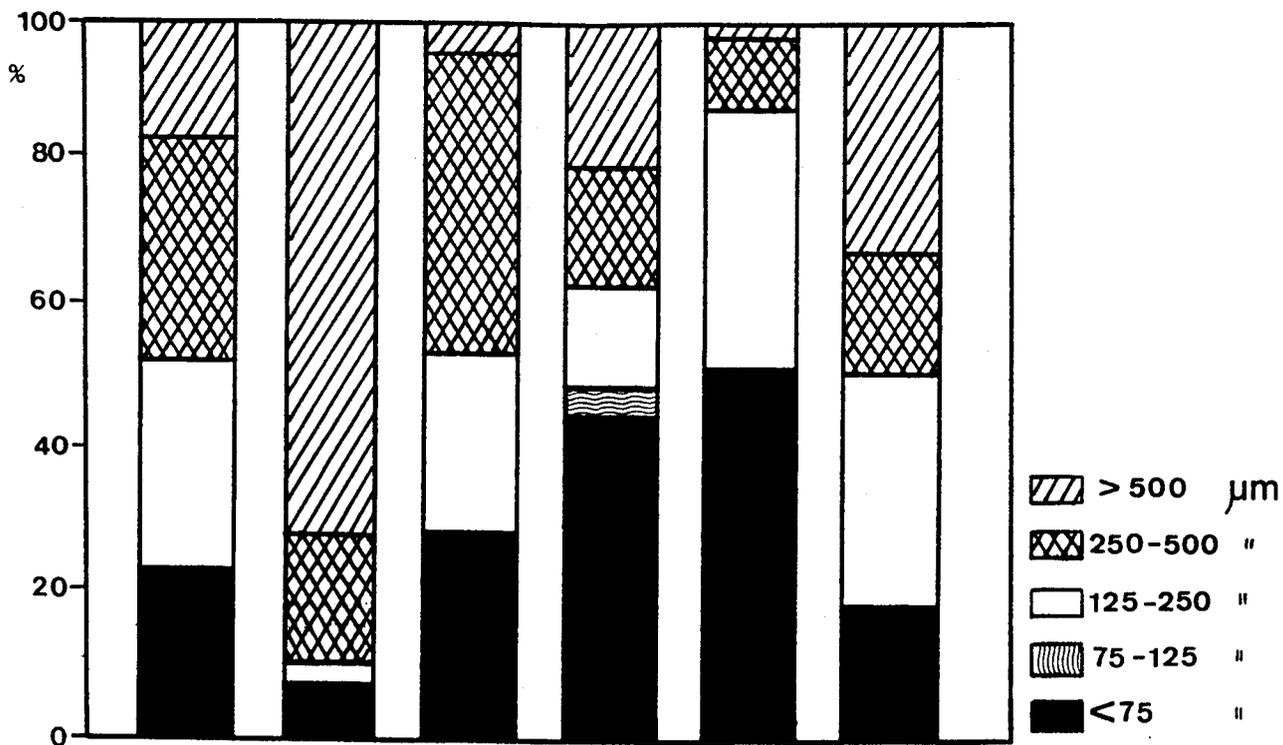


Figura 23. (Continuación).

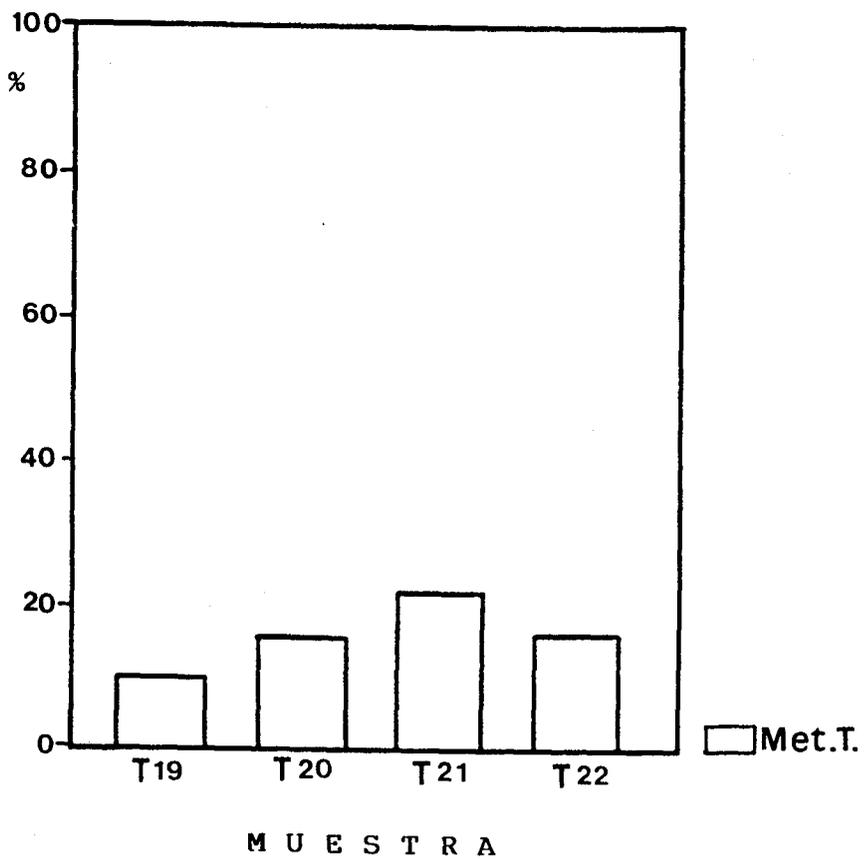
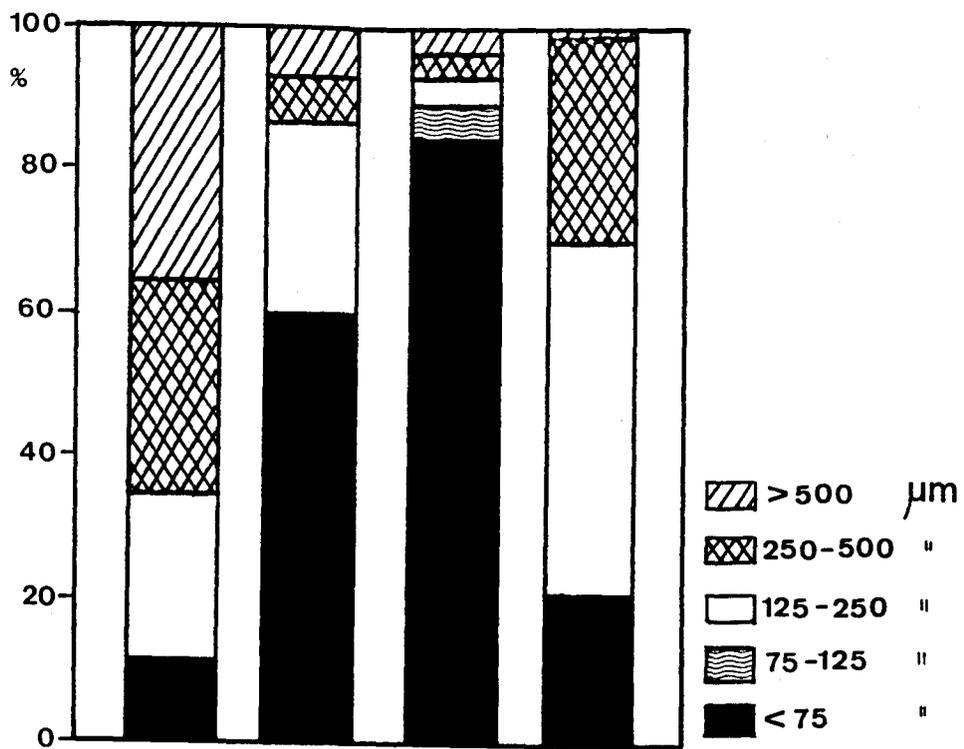


Figura 23. (Continuación).

Tabla XX. Matriz de coeficientes de correlación. Río Tinto.

	As	Al	Mn	Ni	Pb	Zn	Hg	Cr	Fe	Co	Cu	Cd	FV	CO
As	1.000													
Al	0.091	1.000												
Mn	0.071	0.768	1.000											
Ni	0.572	0.486	0.588	1.000										
Pb	0.038	-0.585	-0.496	-0.330	1.000									
Zn	0.707	0.062	0.092	0.654	0.170	1.000								
Hg	0.484	-0.156	-0.160	-0.158	0.250	-0.085	1.000							
Cr	0.645	0.685	0.522	0.767	-0.427	0.587	-0.099	1.000						
Fe	0.424	-0.492	-0.371	0.304	0.371	0.665	-0.016	-0.001	1.000					
Co	0.361	-0.409	-0.141	0.430	0.147	0.543	-0.007	-0.035	0.818	1.000				
Cu	0.295	-0.466	-0.384	0.082	0.408	0.445	0.127	-0.185	0.701	0.722	1.000			
Cd	0.805	0.092	0.124	0.715	0.090	0.973	-0.031	0.683	0.625	0.530	0.395	1.000		
FV	0.238	-0.493	-0.186	0.320	0.174	0.497	-0.106	-0.098	0.869	0.804	0.506	0.461	1.000	
CO	0.063	0.674	0.662	0.524	-0.441	0.022	-0.147	0.483	-0.381	-0.257	-0.282	0.067	-0.252	1.000

FV: Fracción volátil

CO: Carbono orgánico

constituyentes analizados, siendo de destacar las siguientes:

- Hierro, cobre y cobalto. Debe tenerse en cuenta que hierro y cobre son los constituyentes mayoritarios de la pirita, y el cobalto suele estar asociado a éstos en dicho mineral.

- Aluminio, manganeso, níquel y cromo. Estos elementos están asociados con minerales de la arcilla, como consecuencia de la sustitución isomórfica del aluminio por manganeso, níquel y cromo. Todos estos elementos, salvo el níquel, presentan coeficientes de correlación negativos con la fracción volátil.

- Cadmio, arsénico y cinc. Todos ellos son constituyentes minoritarios característicos de la pirita extraída en las inmediaciones de la cuenca del río Tinto.

2.4.2. Análisis factorial

El análisis factorial de componentes principales de los resultados analíticos obtenidos, ha conducido a la determinación de tres componentes, que permiten la interpretación de los siguientes porcentajes de varianza de las variables:

COMPONENTE	% VARIANZA EXPLICADA
1	37.0
2	32.1
3	10.9
<hr/>	
TOTAL	80.0

El uso de estos tres componentes, explica de forma satisfactoria las varianzas individuales de cada una de las variables; los porcentajes explicados en cada caso se recogen en la tabla XXI.

Tabla XXI. Porcentaje de varianza explicada. Río Tinto.

VARIABLE	% VARIANZA EXPLICADA
Arsénico	94.6
Aluminio	86.9
Manganeso	71.4
Níquel	90.4
Plomo	54.8
Cinc	86.1
Mercurio	73.6
Cromo	89.1
Hierro	92.9
Cobalto	81.4
Cobre	63.3
Cadmio	92.1
Fracción volátil	81.2
Carbono orgánico	61.8

El nivel de interpretación de las variables, conseguido mediante estos componentes principales, es superior al 60% de la varianza (equivalente a un coeficiente de correlación de 0.77), si se exceptúa el plomo (54.8%).

A) Factores de carga y mapas de posición de las variables

En la tabla XXII, se recoge la matriz de los factores de carga rotados. Con objeto de facilitar la interpretación de los componentes principales, en las figuras 24 y 25, se representan los mapas de posición de las variables con respecto a los pares de componentes CP1-CP2 y CP2-CP3, respectivamente.

Tras la consideración de las figuras antes mencionadas, se puede realizar la siguiente interpretación de los componentes principales:

Tabla XXII. Matriz de los factores de carga rotados. Río Tinto.

VARIABLE	FACTORES DE CARGA		
	1	2	3
Hierro	0.92	-0.29	0
Cobalto	0.89	0	0
Fracción volátil	0.86	0	0
Cinc	0.80	0.29	0.38
Cadmio	0.77	0.35	0.45
Cobre	0.68	-0.40	0
Aluminio	-0.31	0.88	0
Manganeso	0	0.84	0
Cromo	0	0.83	0.41
Carbono orgánico	0	0.77	0
Níquel	0.56	0.76	0
Plomo	0	-0.66	0.27
Arsénico	0.47	0	0.82
Mercurio	0	-0.31	0.78

Los factores de carga <0.25 han sido sustituidos por 0.

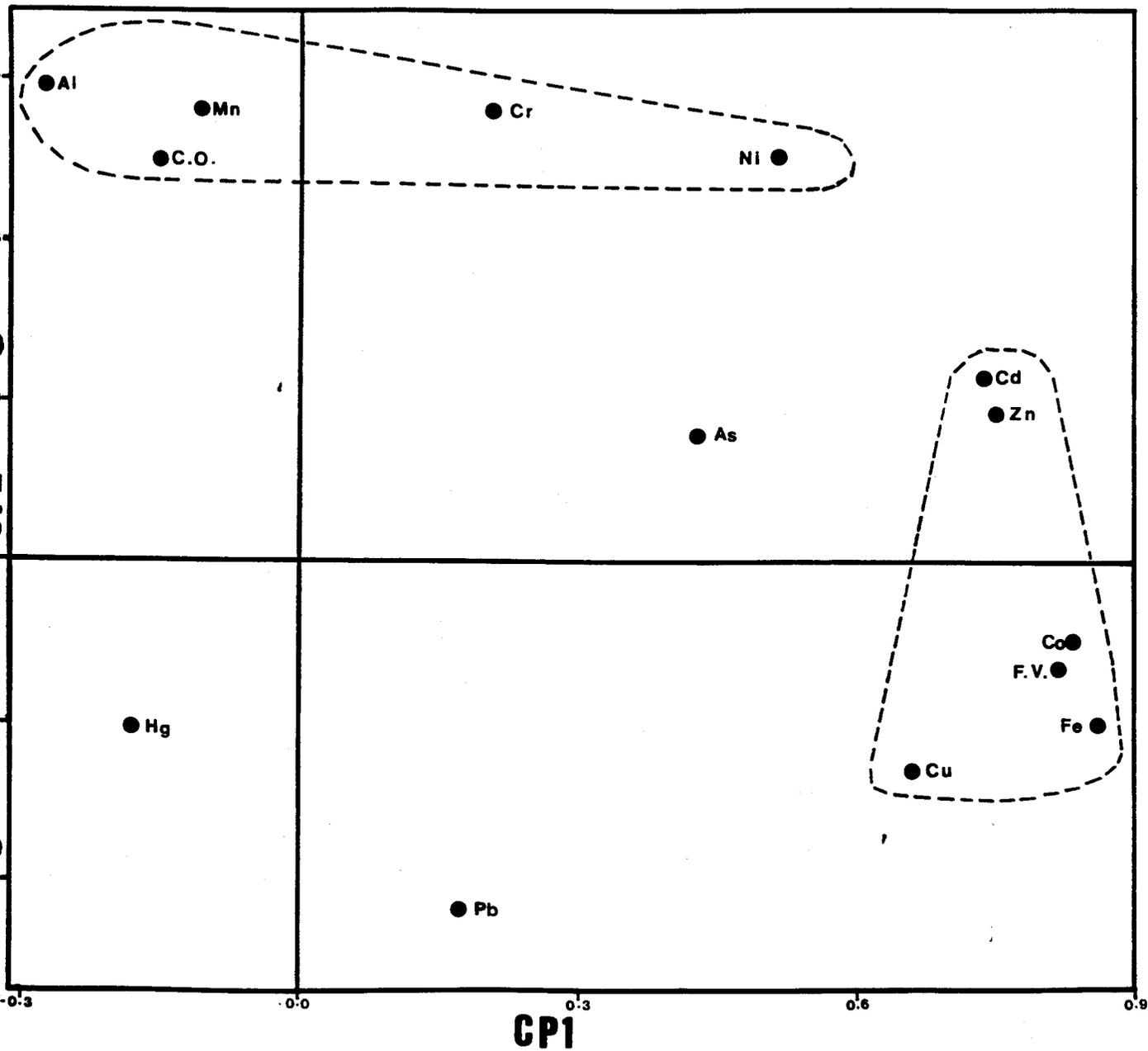


Figura 24. Mapa de posición de las variables con respecto al par de componentes CP1-CP2. Río Tinto.

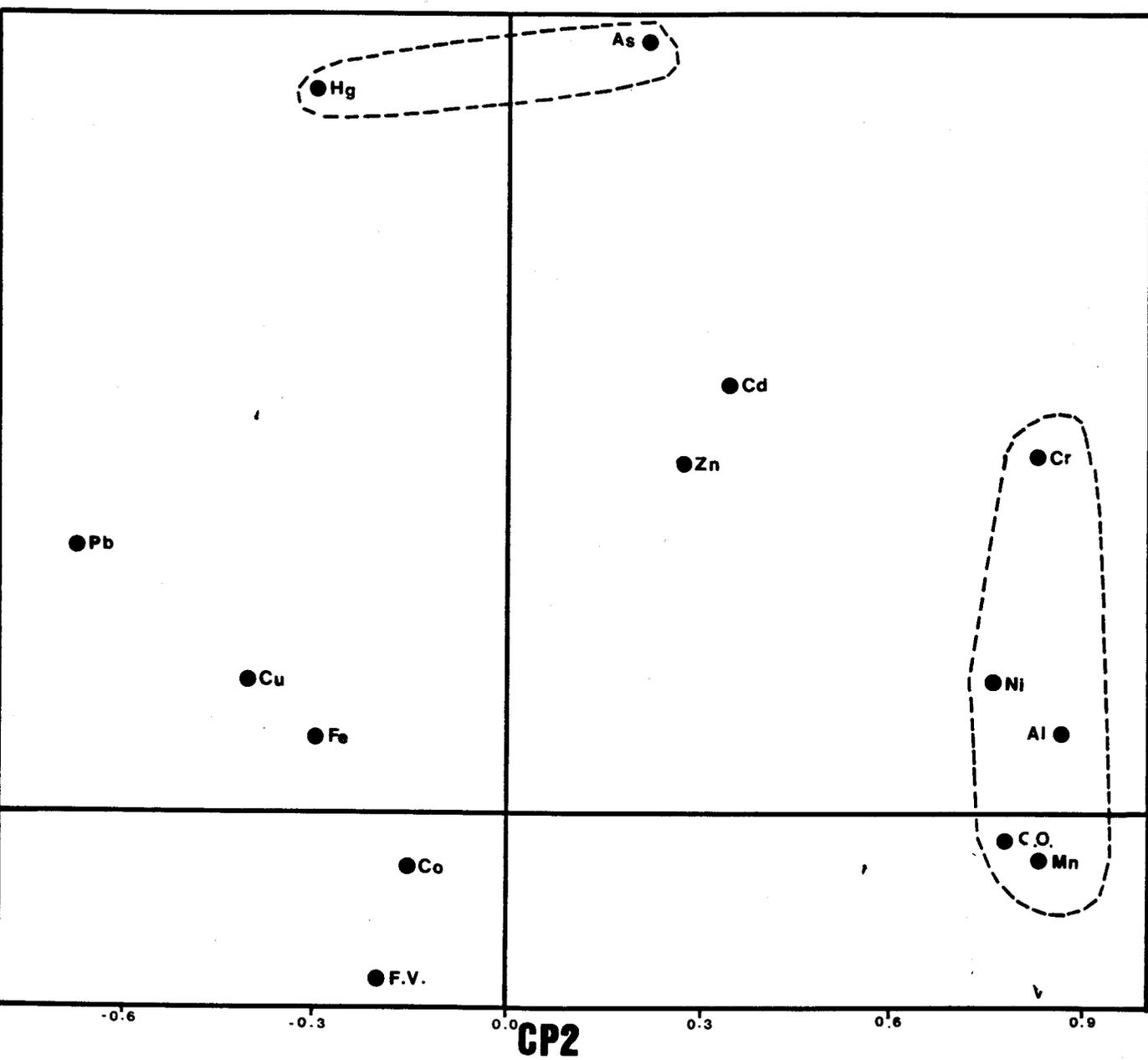


Figura 25. Mapa de posición de las variables con respecto al par de componentes CP2-CP3. Río Tinto.

- El componente 1, puede considerarse como de constituyentes asociados a la pirita, debido a que se correlaciona intensamente con hierro, cinc, cadmio, cobre y cobalto. Este componente también incluye la fracción volátil, dado que la pérdida de peso por ignición se debe, en gran medida, a la descomposición de dicho mineral.

- El componente 2, que se correlaciona con cromo, níquel, aluminio y manganeso, se corresponde con un factor de constituyentes asociados a minerales de arcilla. Este componente también incluye el carbono orgánico, debido probablemente a la formación de complejos estables entre la materia orgánica y dichos elementos metálicos.

- El componente 3, con un porcentaje de participación en la varianza total reducido (10.9), es atribuible a la presencia de arsénico y mercurio.

B) Mapas de posición de las observaciones

Con el fin de estudiar las relaciones existentes entre los diferentes puntos de muestreo, en las figuras 26 y 27, se representan los mapas de posición de las observaciones con respecto a los siguientes pares de componentes principales: CP1-CP2 y CP2-CP3.

El examen de los mapas de posición de las observaciones, permite una clasificación de las muestras en los siguientes grupos:

- El formado por las muestras T-7, T-8, T-10, T-11, T-12 y T-15, situadas en terrenos pertenecientes a la franja pirítica. Estas muestras se caracterizan por sus elevados contenidos en los constituyentes asociados a la pirita.

- El constituido por las muestras T-9, T-13, T-16 y T-21, localizadas en los cuatro afluentes

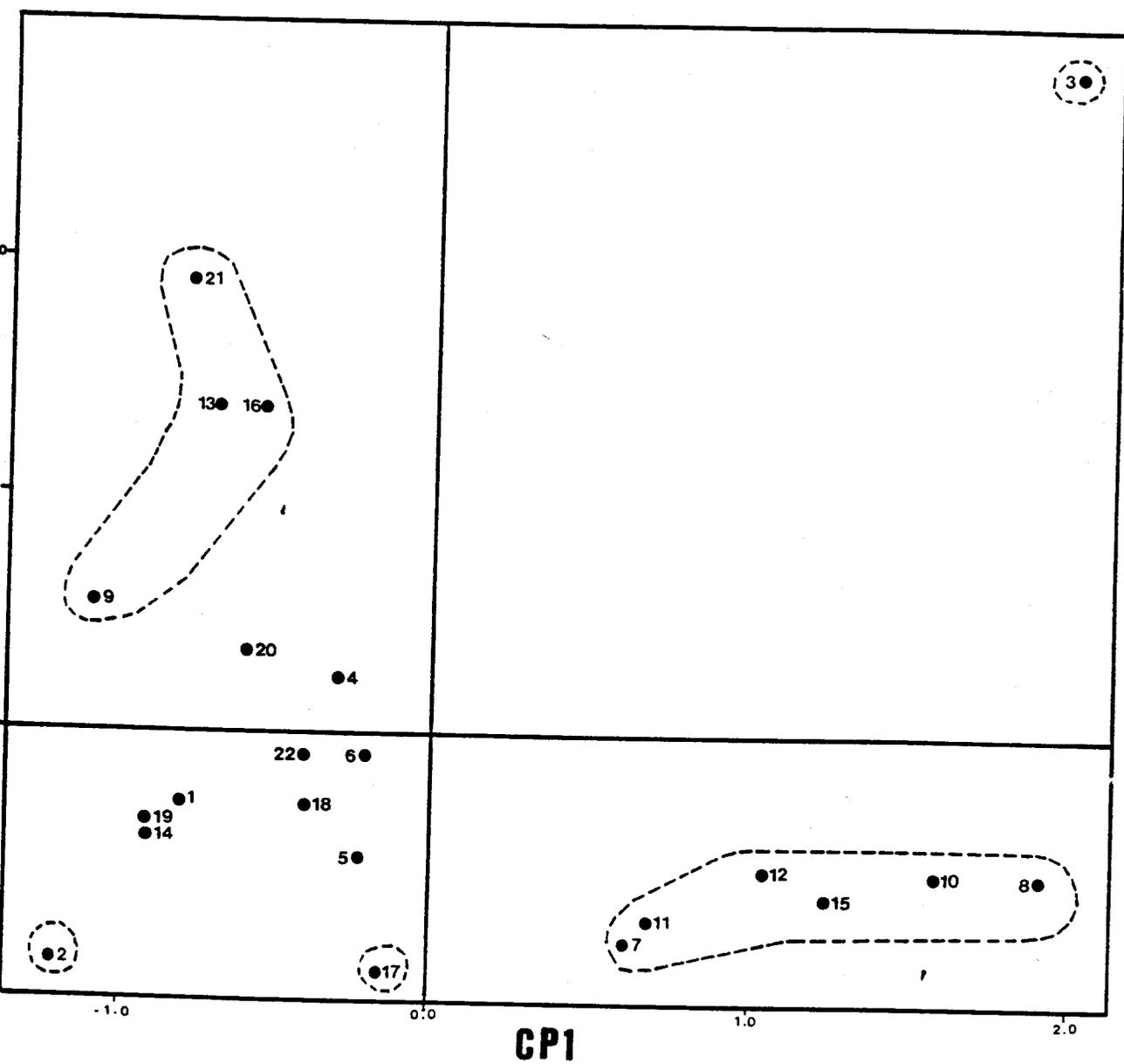


Figura 26. Mapa de posición de las observaciones con respecto al par de componentes CP1-CP2. Río Tinto.

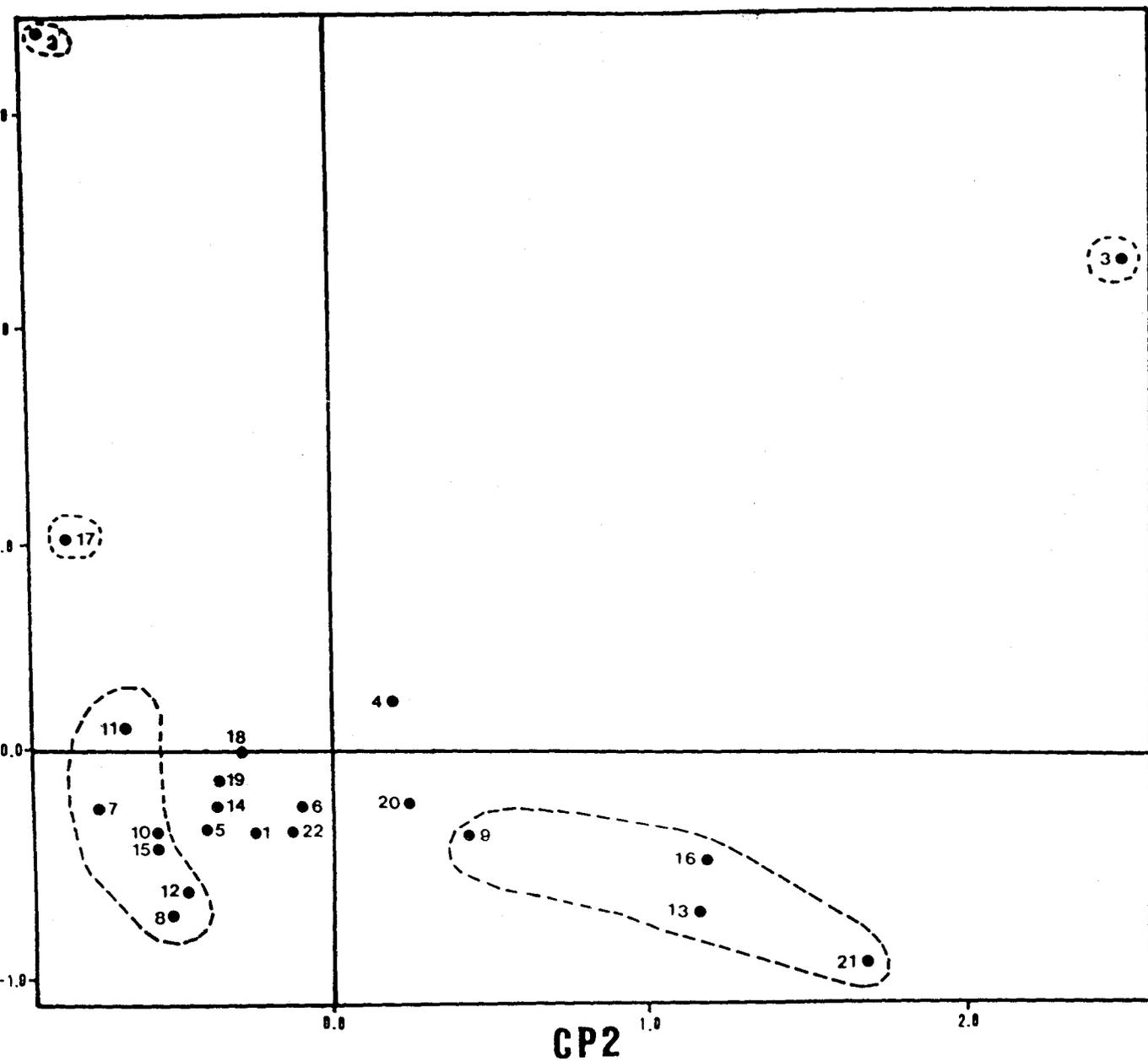


Figura 27. Mapa de posición de las observaciones con respecto al par de componentes CP2-CP3. Río Tinto.

más importantes del río Tinto. Estas muestras presentan las mayores concentraciones en los elementos asociados a los minerales de la arcilla. Cabe destacar que las muestras T-3 (la de mayor contenido total de metales), T-2 (la de mayor concentración de mercurio) y T-17 (la más enriquecida en plomo y plata), aparecen claramente diferenciadas. Las restantes muestras se caracterizan por ser las de menor contenido en metales, bien sea por encontrarse situadas en la cuenca baja (T-18, T-19, T-20 y T-22) o en el nacimiento del río (T-1), o por tener una granulometría gruesa (T-5, T-6 y T-14).

2.4.3. Análisis "cluster"

En la figura 28 se representa el dendograma correspondiente al análisis "cluster" de estaciones, que permiten una clasificación de las muestras en la forma siguiente:

- Sedimentos con bajos contenidos en metales (T-1, T-14, T-19, T-18, T-22, T-5, T-20, T-9 y T-6).

Grupo A.

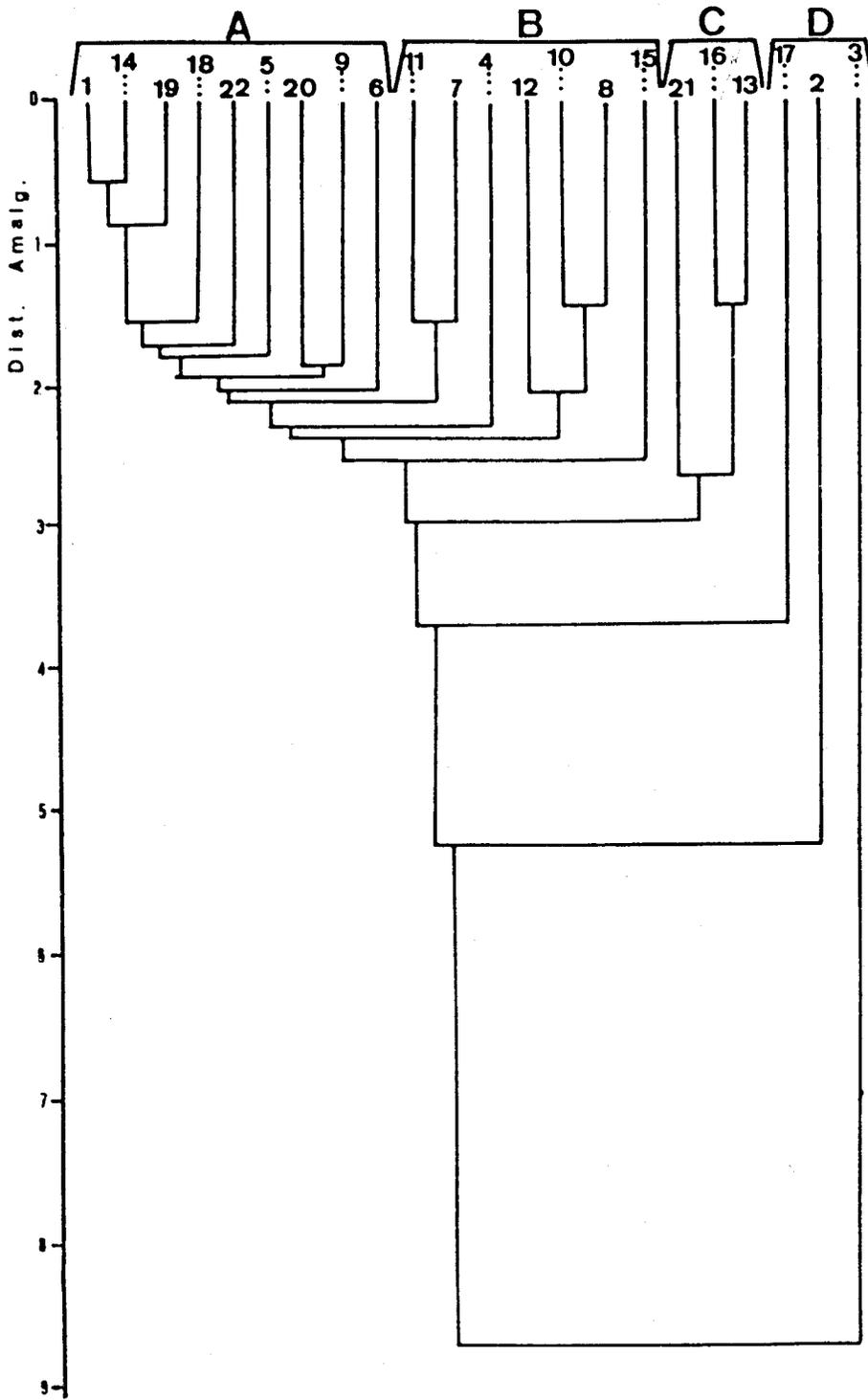


Figura 28. Dendrograma del análisis "cluster" de las estaciones de muestreo. Río Tinto.

- Sedimentos tomados en terrenos pertenecientes a la franja pirítica (T-11, T-7, T-4, T-12, T-10, T-8 y T-15). Grupo B.

- Muestras tomadas en los principales afluentes del río Tinto (T-21, T-16 y T-13). Grupo C

- Muestras con altas concentraciones en diversos metales (T-17, T-2 y T-3). Grupo D.

Cabe señalar que esta clasificación es análoga a la obtenida en el apartado anterior, en base a los mapas de posición de las observaciones.

3. RIO ODIEL

3.1. COMPONENTES METALICOS

3.1.1. Resultados obtenidos

En la tabla XXIII aparecen los resultados correspondientes al contenido de las muestras en los siguientes elementos: arsénico, aluminio, manganeso, níquel, plomo, cinc, mercurio, cromo, hierro, plata, cobalto, cobre y cadmio. Como complemento, en la tabla XXIV se indican los valores extremos, medios y desviaciones estándares.

3.1.2. Consideraciones generales sobre los resultados

De la consideración de las tablas XXIII y XXIV, se deducen las siguientes conclusiones:

- Al igual que en la cuenca del río Tinto, las muestras analizadas están notablemente enriquecidas en elementos metálicos y especialmente en los asociados con la composición de la pirita.

Tabla XXIII. Contenido en metales de los sedimentos del río Odriel (mg/Kg).

CONSTITUYENTE	MUESTRAS						
	0-1	0-2	0-3	0-4	0-5	0-6	0-7
Arsénico	8	7	103	98	241	1150	645
Aluminio	14000	11500	8860	9060	17100	20700	10900
Manganeso	345	325	139	190	1100	401	179
Níquel	15	13	12	11	19	21	24
Plomo	24	15	125	235	194	1220	463
Cinc	111	69	89	191	304	467	129
Mercurio	3.2	0.2	0.4	0.3	0.6	5.0	2.5
Cromo	19	18	13	16	21	17	17
Hierro	16000	16900	24700	28800	51400	113000	128000
Plata	0.3	0.5	1.0	0.5	1.5	7.4	5.8
Cobalto	11.9	6.1	4.6	5.0	16.2	18.7	14.3
Cobre	16	9	104	171	411	978	495
Cadmio	0.9	0.6	0.6	1.0	1.5	3.2	1.5

Tabla XXIII. (Continuación).

CONSTITUYENTE	MUESTRAS						
	0-8	0-9	0-10	0-11	0-12	0-13	0-14
Arsénico	958	121	99	705	247	1780	136
Aluminio	31600	10400	11300	15900	13900	3380	12800
Manganeso	1180	874	1460	185	472	62	1430
Níquel	28	17	17	25	23	34	18
Plomo	1300	140	181	1870	446	6500	150
Cinc	463	112	89	474	486	6550	91
Mercurio	4.9	1.6	6.0	6.5	0.9	12.3	0.9
Cromo	34	15	17	25	22	5	18
Hierro	103000	39000	41400	77100	40000	218000	44700
Plata	8.0	2.0	<0.1	9.8	1.0	46.8	<0.1
Cobalto	12.6	10.5	12.7	11.1	10.9	41.4	13.0
Cobre	582	224	169	230	229	3640	183
Cadmio	3.3	0.9	0.7	2.2	1.4	21.4	0.6

Tabla XXIII. (Continuación).

CONSTITUYENTE	MUESTRAS						
	0-22	0-23	0-24	0-25	0-26	0-27	0-28
Arsénico	1770	523	1510	290	323	200	169
Aluminio	13500	11900	9740	16000	14800	19500	13500
Manganeso	310	276	235	261	269	777	208
Níquel	34	24	34	27	30	34	27
Plomo	643	741	7410	88	173	186	150
Cinc	110	295	8200	122	261	270	655
Mercurio	0.9	2.1	79.2	0.3	2.0	2.4	2.2
Cromo	30	26	5	28	33	28	31
Hierro	90500	58200	261000	96100	110000	59000	92400
Plata	0.6	0.7	5.0	<0.1	<0.1	0.6	0.6
Cobalto	19.6	15.1	80.6	16.9	23.0	23.7	19.3
Cobre	129	166	2590	217	253	152	243
Cadmio	1.5	1.3	13.0	1.1	1.8	1.5	1.3

Tabla XXIII. (Continuación).

CONSTITUYENTE	MUESTRAS						
	0-29	0-30	0-31	0-32	0-33	0-34	0-35
Arsénico	81	387	261	122	338	295	804
Aluminio	16600	15300	15500	16400	22100	15100	25000
Manganeso	224	233	238	658	328	233	524
Níquel	27	30	27	32	28	23	35
Plomo	45	857	112	430	214	217	1080
Cinc	253	822	150	201	150	95	2810
Mercurio	2.3	7.9	0.2	1.2	0.9	0.9	7.1
Cromo	32	22	27	25	36	24	34
Hierro	111000	111000	87000	62000	78500	68700	97700
Plata	0.4	2.8	0.5	<0.1	1.0	1.0	3.1
Cobalto	24.5	30.0	13.6	27.7	17.8	12.6	38.4
Cobre	175	706	197	232	207	221	573
Cadmio	2.0	3.7	1.1	1.0	1.3	0.9	4.8

Tabla XXIV. Valores máximos, mínimos y desviaciones estándares del contenido en metales (mg/Kg) de los sedimentos del río Odiel.

CONSTITUYENTE	Valor Máximo	Valor Mínimo	Valor Medio	Desviación Estándar
Arsénico	6050	7.0	689	1090
Aluminio	31600	3380	14800	5560
Manganeso	2300	62	545	490
Níquel	44	11	26	8
Plomo	12700	15	1580	3130
Cinc	23900	69	1670	4360
Mercurio	109.7	0.2	10	23
Cromo	66	5	24	10.7
Hierro	368000	16000	93300	71800
Plata	46.8	<0.1	4.6	9.8
Cobalto	157.6	4.6	24.7	28
Cobre	3600	9	613	925
Cadmio	31.1	0.6	3.7	5.4

Es de señalar, que una parte importante del río Odiel (cuencas alta y media) también discurre a través del "Cinturón Pirítico Ibérico".

- Los valores medios de las concentraciones de arsénico, plomo, hierro, plata, cobalto y cobre son inferiores a los obtenidos en la cuenca del río Tinto, los de aluminio, manganeso y cinc superiores, y los de níquel, mercurio, cromo y cadmio muy semejantes.

3.1.3. Estudio comparativo de los diferentes puntos de muestreo

Al comparar los resultados obtenidos en los diferentes puntos de muestreo, se observa que la muestra 0-16 presenta las mayores concentraciones en arsénico, manganeso, plomo, cinc, mercurio, hierro, cobalto, cobre y cadmio.

Igualmente destaca la muestra 0-13 por su contenido en plata (el más elevado de la cuenca), la 0-19 en plomo y la 0-24 en mercurio.

En la tabla XXV se incluyen los contenidos totales ponderados de los metales analizados, obtenidos en cada uno de los puntos de muestreo. Del estudio de dicha tabla se puede concluir:

- Existen diferencias significativas entre los contenidos totales ponderados de metales de las muestras analizadas, que oscilan entre 3.7 y 83.1%.

- La muestra más enriquecida en metales es la O-16, tomada en las proximidades de la mina de Sotiel, cuyos estériles de flotación contienen grandes cantidades de constituyentes metálicos.

- Las muestras O-1, O-2, O-3 y O-4, presentan los menores contenidos en metales. Todas ellas proceden del nacimiento del río Odriel, zona no sometida a contaminación antropogénica.

Los resultados incluidos en la tabla XXV permiten una clasificación de las muestras en los siguientes grupos:

- El constituido por las O-1, O-2, O-3, O-4, O-9 y O-18, con el menor contenido total ponderado de metales (inferior al 10%).

- El formado por las O-5, O-7, O-10, O-12, O-14, O-15, O-21, O-23, O-25, O-28, O-31 y O-34, con un contenido total ponderado de metales comprendido entre el 10% y el 15%.

- El correspondiente a las O-6, O-11, O-22, O-26, O-27, O-29, O-30, O-32 y O-33, con un contenido total ponderado de metales comprendido entre el 15% y el 20%.

- El compuesto por las O-8, O-13, O-16, O-17, O-19, O-20, O-24 y O-35, las de mayor contenido total ponderado de metales (superior al 25%).

Tabla XXV. Contenido total ponderado de metales en los sedimentos del río Odiel.

MUESTRA	Contenido total ponderado de metales (%)	MUESTRA	Contenido total ponderado de metales (%)
O-1	7.3	O-19	31.3
O-2	5.4	O-20	42.7
O-3	3.7	O-21	11.9
O-4	4.5	O-22	17.7
O-5	14.4	O-23	12.1
O-6	19.1	O-24	40.8
O-7	13.4	O-25	14.1
O-8	27.1	O-26	16.3
O-9	9.3	O-27	18.2
O-10	11.8	O-28	14.0
O-11	16.3	O-29	15.8
O-12	11.6	O-30	17.9
O-13	41.4	O-31	13.4
O-14	12.3	O-32	16.4
O-15	10.6	O-33	17.3
O-16	83.1	O-34	12.1
O-17	29.7	O-35	25.5
O-18	9.1		

3.1.4. Evolución del contenido de metales a lo largo del cauce principal del río Odiel

La evolución del contenido total ponderado de metales a lo largo del cauce principal del río Odiel, puede deducirse a partir de la figura 29. Se observa que dicho contenido presenta valores mínimos en las muestras procedentes de su nacimiento (O-1, O-2, O-3 y O-4), experimenta un notable incremento tras la confluencia con el arroyo Agrio (O-8), portador de vertidos de la mina Corta Atalaya. A partir de dicho punto disminuye, incrementándose en las muestras O-19 y O-20 tomadas en las proximidades de un rebosadero, donde lógicamente debe decantar gran parte de la materia en suspensión del agua. A continuación el contenido en metales disminuye con tendencia a estabilizarse, salvo en las muestras O-24 y O-35 en las que se produce un notable enriquecimiento en metales. Las razones de este hecho pueden explicarse en base a que, como se verá en un próximo apartado, dichas muestras presentan una granulometría muy fina.

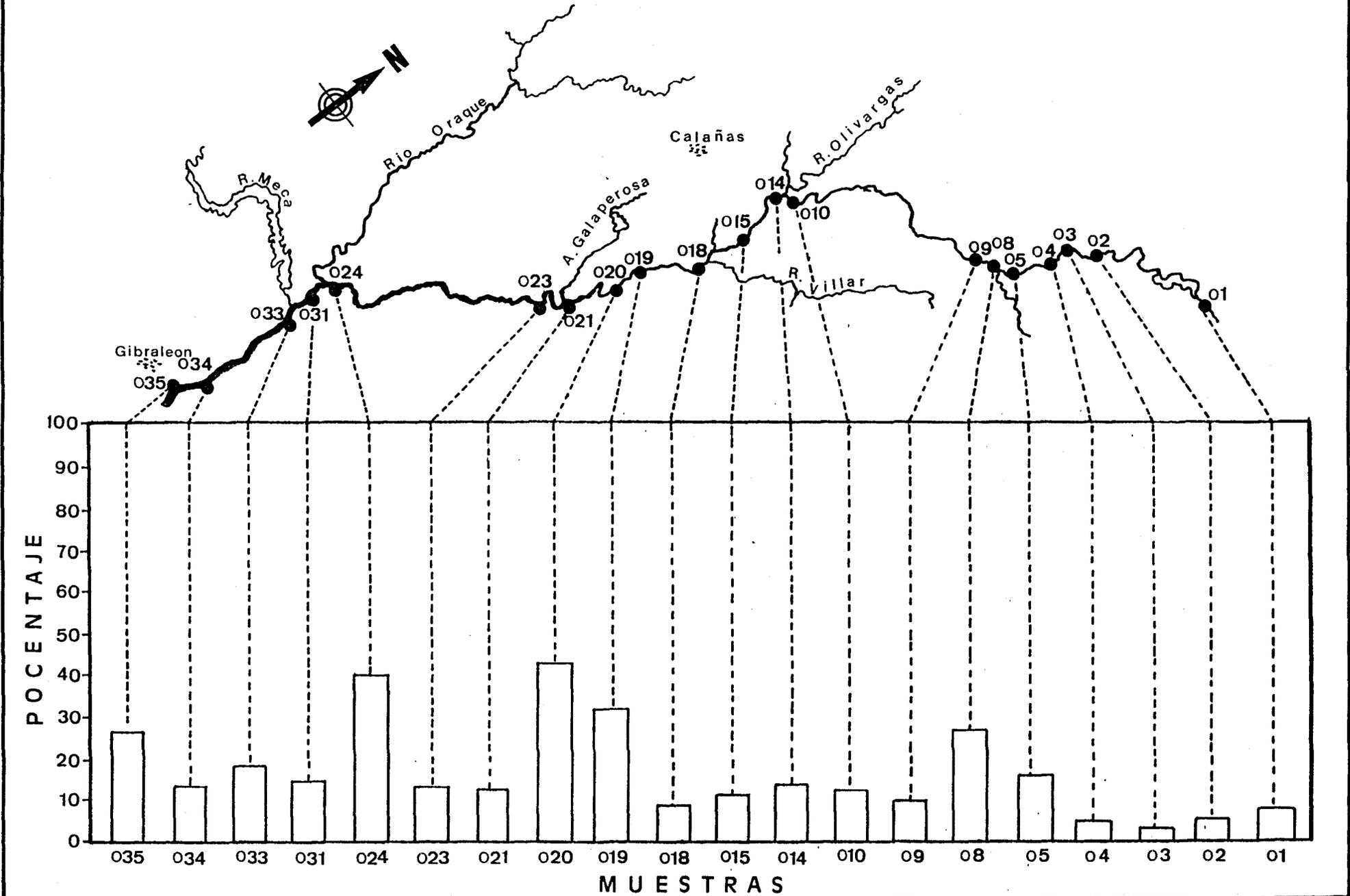


Figura 29. Evolución del contenido total ponderado de metales en los sedimentos del río Odriel.

3.1.5. Fuentes de contaminación

En la tabla XXVI se comparan los valores medios de la concentración en metales de los sedimentos de la cuenca del río Odíel, con los valores medios obtenidos en las muestras O-1, O-2, O-3 y O-4 procedentes del nacimiento del río y no sometidas a contaminación antropogénica. Se observa que todos los metales analizados presentan niveles de enriquecimiento superiores, a veces muy superiores, a la unidad. Entre dichos valores caben destacar los correspondientes a arsénico, plomo, cinc, mercurio, plata y cobre que son 12.8, 15.8, 14.5, 9.8, 8.0 y 8.2, respectivamente. Los elementos metálicos asociados con minerales de la arcilla (aluminio, manganeso, cromo y níquel), presentan los menores niveles de enriquecimiento.

En las figuras 30, 31 y 32 se representan las evoluciones de las concentraciones de los elementos

Tabla XXVI. Niveles de enriquecimiento en metales de los sedimentos de la cuenca del río Odiel, con respecto a las muestras O-1, O-2, O-3 y O-4.

CONSTITUYENTE	Valores medios de las muestras O-1, O-2, O-3 y O-4.	Valores medios de la cuenca	Nivel de enriquecimiento
Arsénico	54	689	12.8
Aluminio	10800	14800	1.4
Manganeso	250	545	2.2
Níquel	12.8	26	2.0
Plomo	100	1580	15.8
Cinc	115	1670	14.5
Mercurio	1.0	10	9.8
Cromo	16.5	24	1.5
Hierro	21600	93300	4.3
Plata	0.6	4.6	8.0
Cobalto	6.9	24.7	3.6
Cobre	75	613	8.2
Cadmio	0.8	3.7	4.8

metálicos estudiados, a lo largo de los diferentes puntos de muestreo. De su observación se deduce la existencia de evoluciones semejantes cuando se consideran todos los elementos asociados con la composición de la pirita, lo que indica que la principal fuente de contaminación de las muestras son los vertidos de los yacimientos mineros y las actividades mineras de la zona.

3.2. MATERIA ORGANICA

3.2.1. Resultados obtenidos

En las tablas XXVII y XXVIII se incluyen, respectivamente, los resultados correspondientes al contenido en carbono orgánico y fracción volátil, expresados en tanto por ciento, de los sedimentos de la cuenca del río Odiel. En la tabla XXIX, aparecen los valores medios, extremos y desviaciones estándares.

3.2.2. Consideraciones sobre los resultados

De la observación de las tablas XXVII, XXVIII y XIX, se deduce que las concentraciones en carbono orgánico son bajas (en quince muestras inferiores al límite de detección del método analítico utilizado),

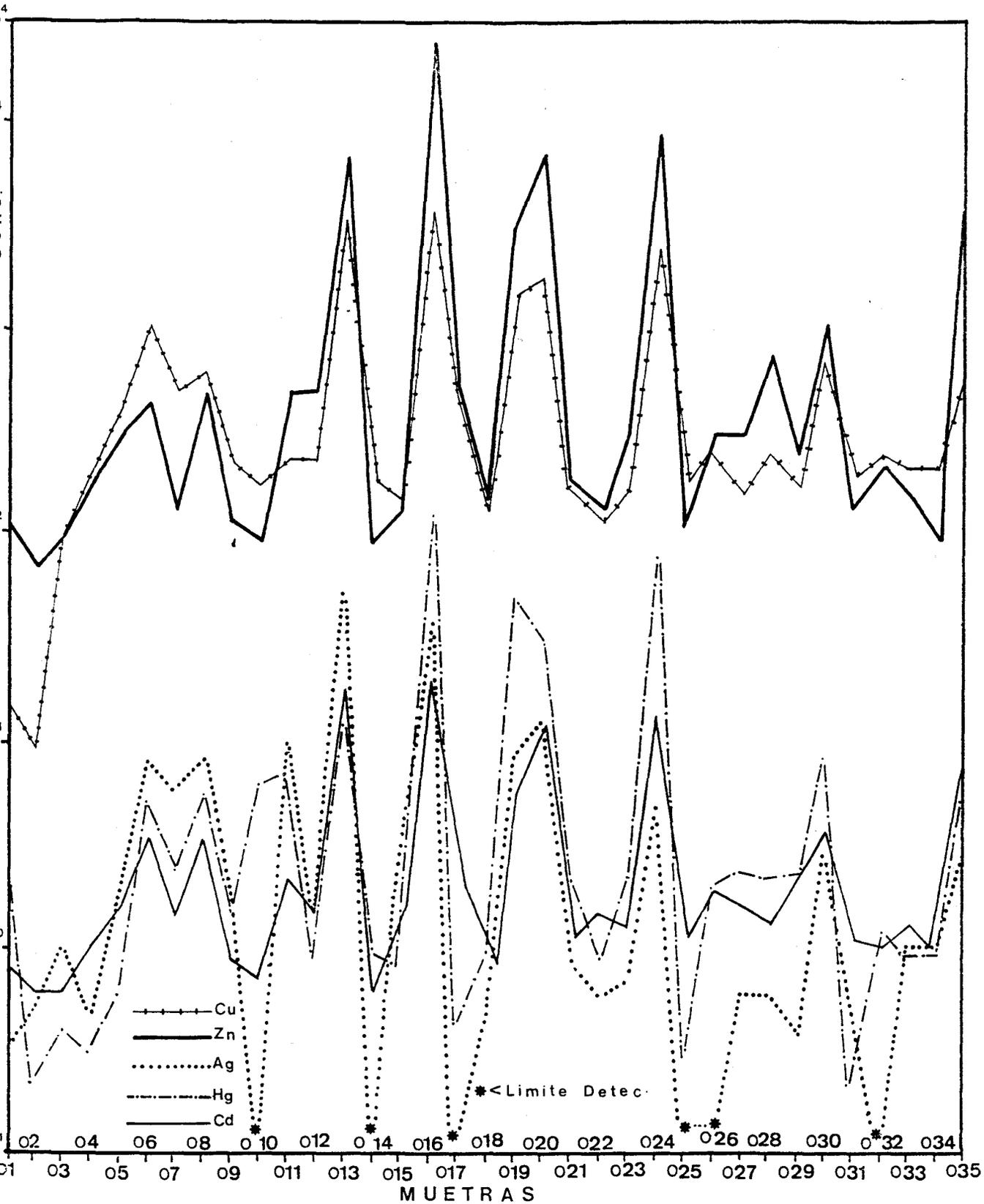


Figura 30. Cotenidos en cobre, cinc, plata, mercurio y cadmio, de los sedimentos del río Odriel.

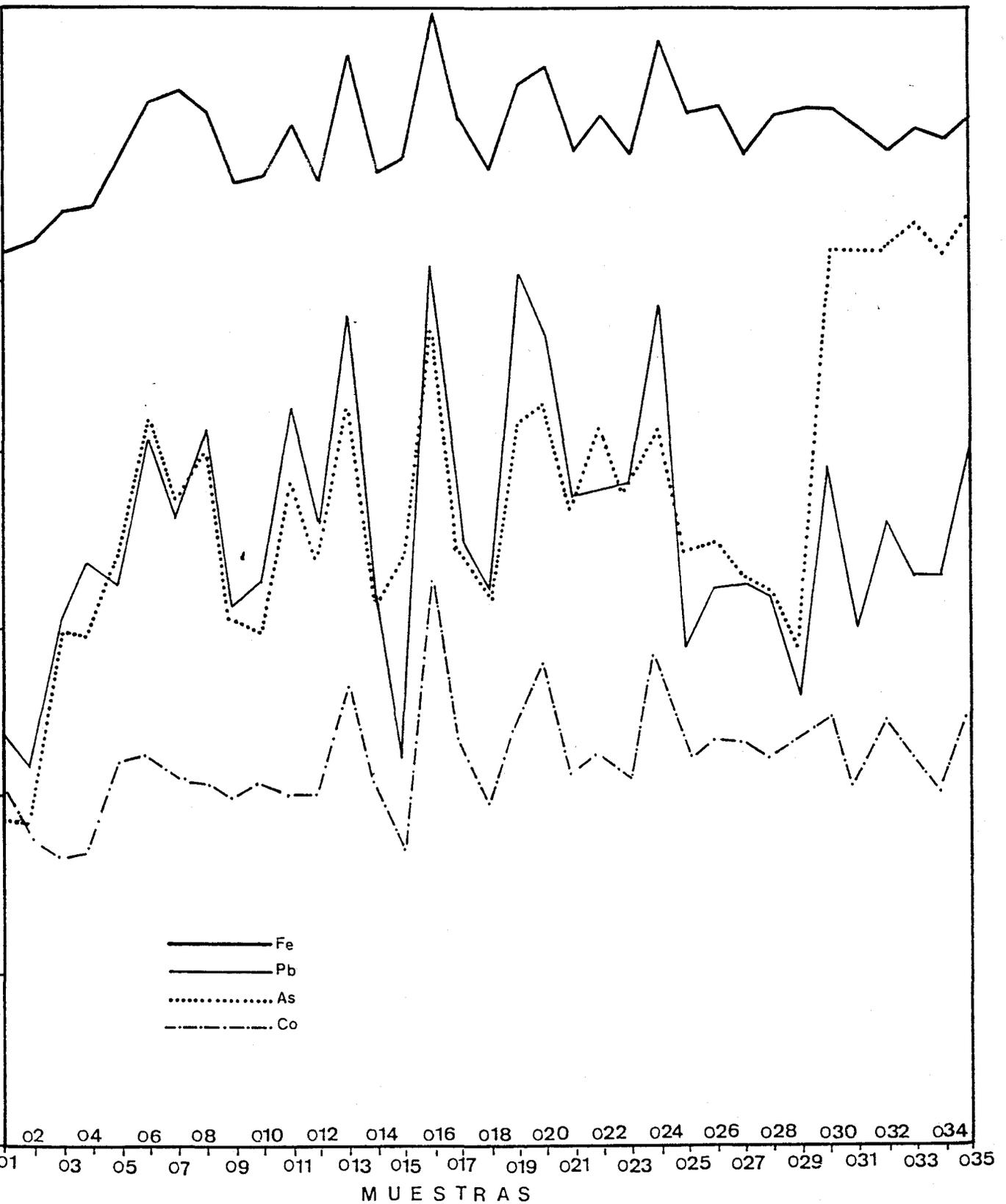


Figura 31. Contenidos en hierro, plomo, arsénico y cobalto, de los sedimentos del río Odiel.

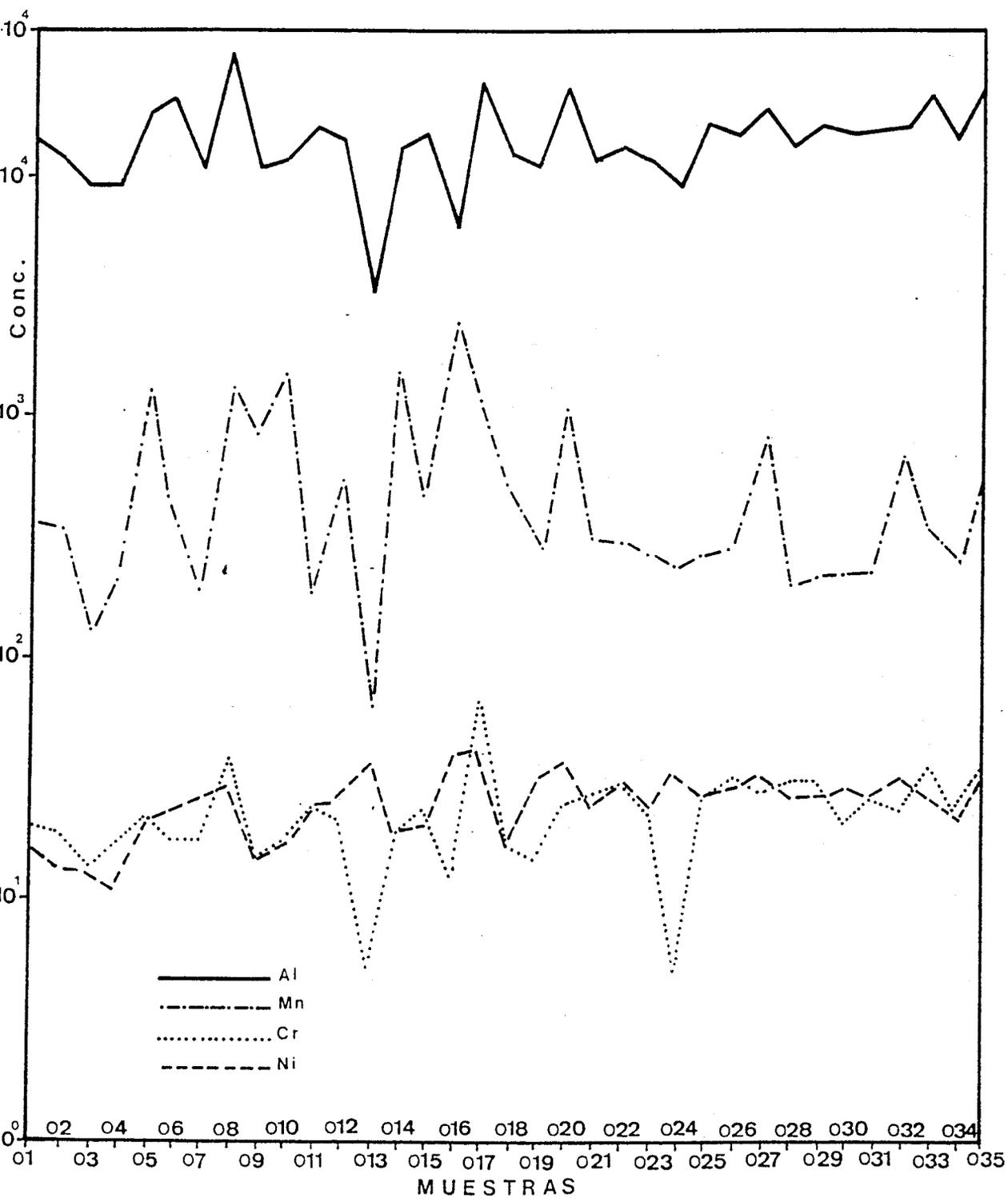


Figura 32. Contenidos en alumininio, manganeso, cromo y níquel, de los sedimentos del río Odiel.

Tabla XXVII. Contenido en carbono orgánico de los sedimentos del río Odiel.

MUESTRA	Carbono Orgánico (%)	MUESTRA	Carbono Orgánico (%)
O-1	<0.1	O-19	0.4
O-2	<0.1	O-20	0.9
O-3	<0.1	O-21	<0.1
O-4'	0.2	O-22	<0.1
O-5	0.2	O-23	0.2
O-6	1.1	O-24	0.2
O-7	0.2	O-25	0.1
O-8	1.1	O-26	<0.1
O-9	<0.1	O-27	0.1
O-10	<0.1	O-28	<0.1
O-11	1.3	O-29	<0.1
O-12	<0.1	O-30	1.8
O-13	0.1	O-31	<0.1
O-14	<0.1	O-32	<0.1
O-15	0.1	O-33	1.0
O-16	0.4	O-34	0.1
O-17	0.1	O-35	1.0
O-18	<0.1		

Tabla XXVIII. Contenido en fracción volátil de los sedimentos del río Odriel.

MUESTRA	Fracción volátil (%)	MUESTRA	Fracción volátil (%)
O-1	0.7	O-19	6.8
O-2	0.5	O-20	10.2
O-3	0.6	O-21	2.0
O-4	1.3	O-22	2.7
O-5	1.2	O-23	2.3
O-6	5.7	O-24	17.8
O-7	0.2	O-25	2.3
O-8	7.1	O-26	3.5
O-9	0.8	O-27	2.5
O-10	1.1	O-28	2.8
O-11	4.9	O-29	3.6
O-12	1.0	O-30	9.4
O-13	3.8	O-31	2.2
O-14	1.2	O-32	1.5
O-15	2.1	O-33	4.0
O-16	22.3	O-34	1.6
O-17	1.9	O-35	5.4
O-18	0.9		

Tabla XXIX. Valores máximos, mínimos y desviaciones estándares del contenido en carbono orgánico y fracción volátil de los sedimentos del río Odiel.

CONSTITUYENTE	Valor máximo	Valor mínimo	Valor medio	Desviación estándar
Carbono orgánico	1.8	<0.1	0.3	0.4
Fracción volátil	22.3	0.2	4.0	4.8

mientras que las de fracción volátil varían entre el 0.2 y el 22.3%. Los niveles de carbono orgánico y de fracción volátil de las muestras del río Odiel son, en general, inferiores a los encontrados en el río Tinto.

En la figura 33 se representa la evolución de los contenidos en fracción volátil, carbono orgánico y metales a lo largo de los diferentes puntos de muestreo. A diferencia de lo ocurrido en la cuenca del río Tinto, se observan evoluciones paralelas entre estos tres parámetros. Este hecho se puede justificar atendiendo a las siguientes consideraciones:

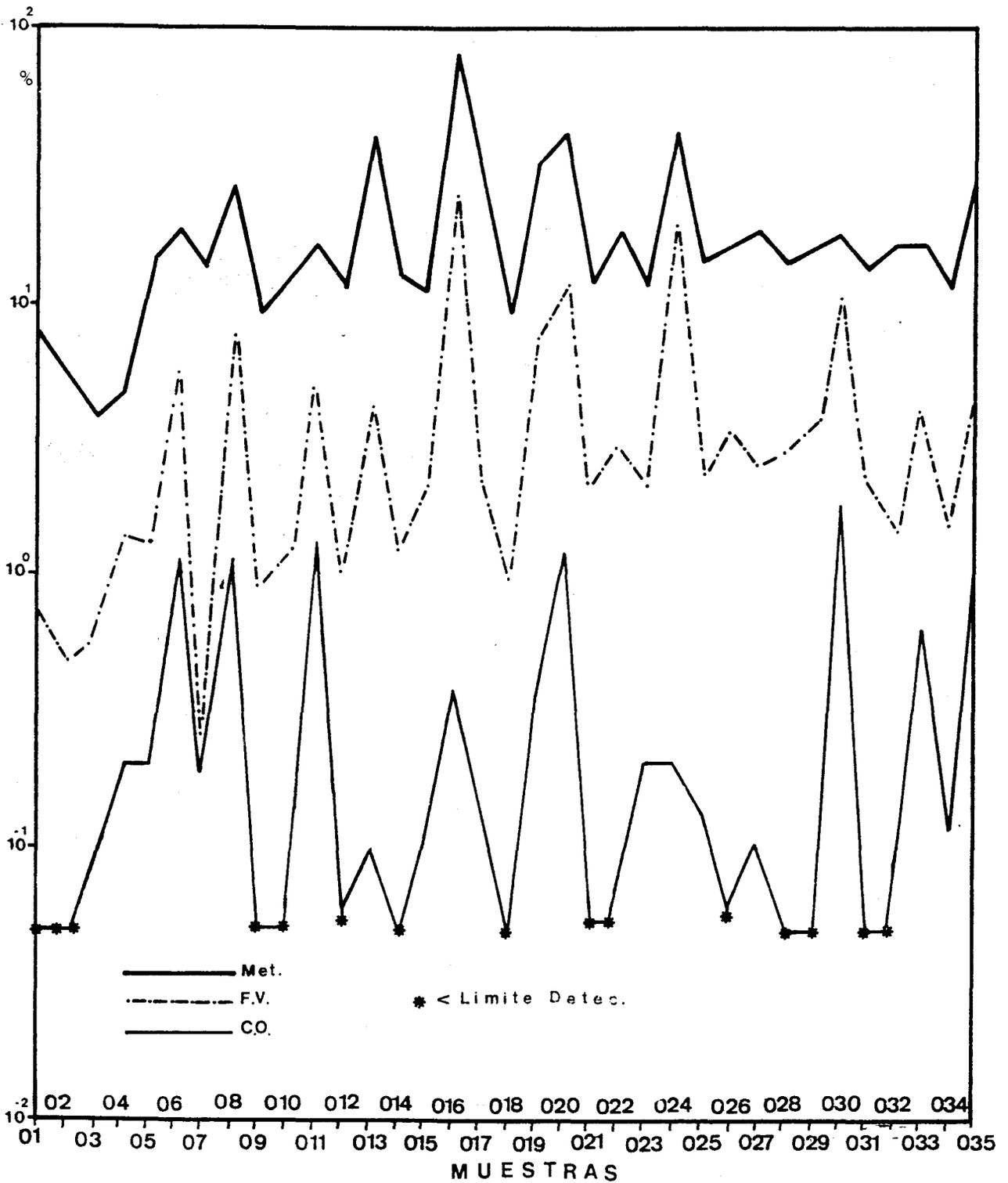


Figura 33. Contenidos en fracción volátil, carbono orgánico y metales, de los sedimentos del río Odiel.

- La pérdida de peso por ignición se debe, en gran medida, a la combustión de la materia orgánica y a la descomposición de pirita, carbonatos, oxo-hidróxicos, etc., portadores de importantes cantidades de metales.

- Capacidad de adsorción, intercambio iónico, y formación de complejos entre la materia orgánica y los metales.

3.3. DISTRIBUCION GRANULOMETRICA

3.3.1. Resultados obtenidos

En la tabla XXX aparecen los resultados correspondientes a la distribución granulométrica de las muestras.

3.3.2. Consideraciones sobre los resultados

Los resultados incluidos en la tabla XXX permiten deducir que existen diferencias muy acusadas entre las granulometrías encontradas en las cuencas del río Tinto y del Odiel. Las muestras de sedimento de la cuenca del río Odiel suelen tener una textura más gruesa, que la hallada en el río Tinto hasta el punto

Tabla XXX. Distribución granulométrica de los sedimentos del río Odiel.

MUESTRA	PORCENTAJE EN PESO				
	<75 μm	75-125 μm	125-250 μm	250-500 μm	>500 μm
O-1	2.2	<0.1	0.9	4.1	92.7
O-2	2.4	<0.1	7.1	28.3	62.1
O-3	1.6	<0.1	1.8	11.3	85.2
O-4	1.4	0.7	2.0	10.3	85.6
O-5	5.3	0.1	9.6	25.9	59.1
O-6	43.4	0.4	41.0	10.7	4.5
O-7	1.1	<0.1	3.3	10.0	85.5
O-8	68.5	2.4	22.2	2.7	4.2
O-9	5.0	1.7	7.7	34.2	51.4
O-10	0.6	0.7	7.3	29.1	62.3
O-11	43.1	0.6	40.1	9.6	6.6
O-12	0.7	<0.1	0.6	4.5	94.1
O-13	86.5	3.8	4.2	3.0	2.5
O-14	0.8	<0.1	9.5	44.7	44.9
O-15	9.3	0.1	33.7	42.0	14.9
O-16	93.9	0.2	2.5	1.7	1.7

Tabla XXX. (Continuación).

MUESTRA	PORCENTAJE EN PESO				
	<75 μm	75-125 μm	125-250 μm	250-500 μm	>500 μm
O-17	1.1	0.2	0.9	5.9	91.9
O-18	0.2	<0.1	1.3	14.8	83.6
O-19	42.2	0.4	19.6	30.5	7.3
O-20	62.4	1.0	31.1	3.8	1.7
O-21	0.7	<0.1	4.8	40.2	54.2
O-22	0.5	<0.1	1.2	17.8	80.4
O-23	6.3	0.1	8.9	38.7	46.0
O-24	46.8	3.4	23.6	22.4	3.8
O-25	0.1	<0.1	0.1	6.5	93.2
O-26	2.3	<0.1	11.3	50.8	35.5
O-27	7.0	<0.1	4.2	9.5	79.2
O-28	0.6	<0.1	0.5	14.5	84.2
O-29	0.6	<0.1	0.3	5.5	93.5
O-30	46.5	14.2	17.8	13.5	8.0
O-31	0.3	<0.1	0.3	14.0	85.3
O-32	0.6	<0.1	0.2	3.3	95.8
O-33	26.3	3.1	34.0	23.1	13.3
O-34	0.2	<0.1	0.3	6.7	92.7
O-35	54.7	7.6	11.1	6.5	20.0

de que la fracción más abundante es la correspondiente a tamaños de partículas por encima de 500 μm (casi la mitad de las muestras estudiadas, presentan contenidos superiores al 80%, en partículas mayores de 500 μm). Por lo tanto los sedimentos del río Odriel tienen menor capacidad de adsorción y de intercambio iónico ya que la superficie activa que presentan es más pequeña. Este fenómeno puede explicar la menor acumulación de metales y de materia orgánica en las muestras de textura "arenosa" procedentes del río Odriel.

En la figura 34 se representan conjuntamente, la distribución granulométrica de las muestras y su contenido global ponderado de metales. Se observa que, en general, el contenido en metales aumenta conforme disminuye el tamaño de las partículas. A título de ejemplo, la muestra O-16, la de mayor contenido en metales, es de textura "limo-arcillosa", con un porcentaje en partículas de tamaño inferior a 75 μm del 93.9%, mientras que la O-3, la de menor concentración en metales, es de textura "arenosa", con un porcentaje en partículas de tamaño superior a 500 μm del 85.2%.

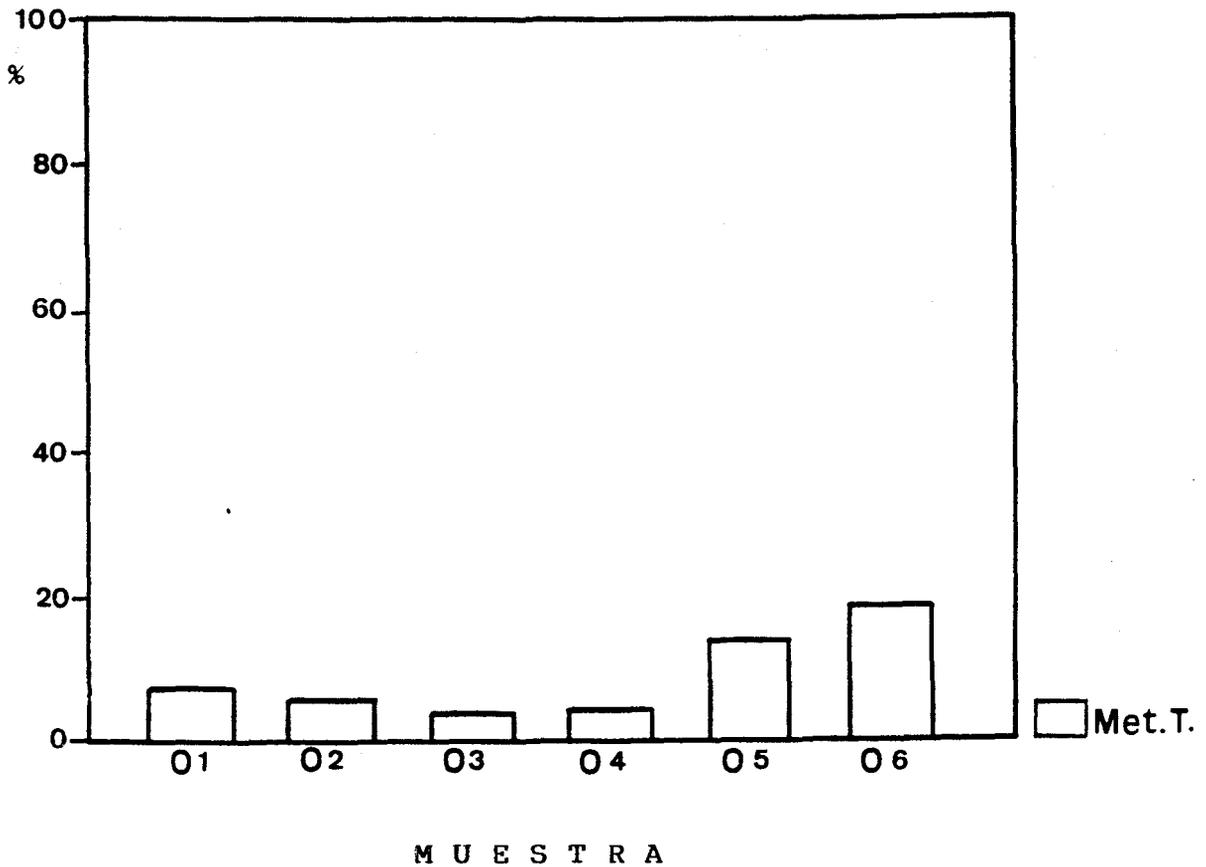
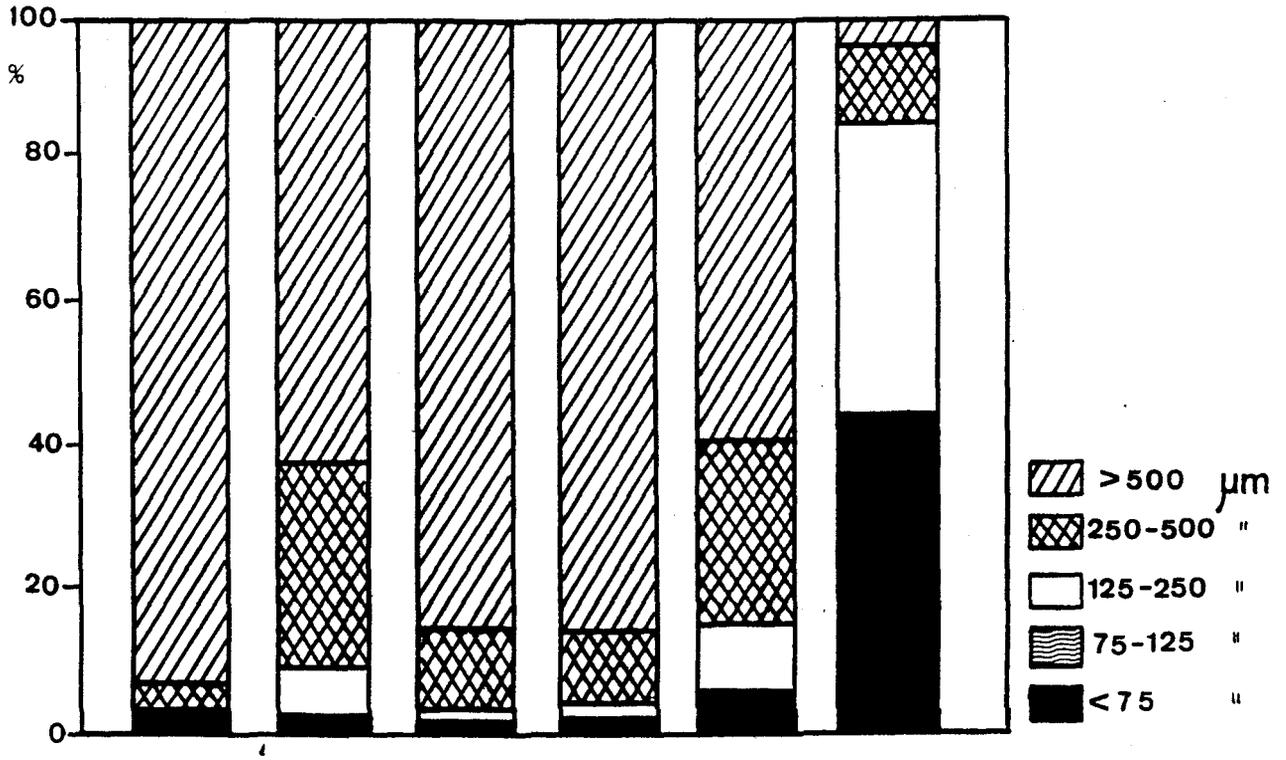


Figura 34. Distribución granulométrica y contenido global de metales en los sedimentos del río Odiel.

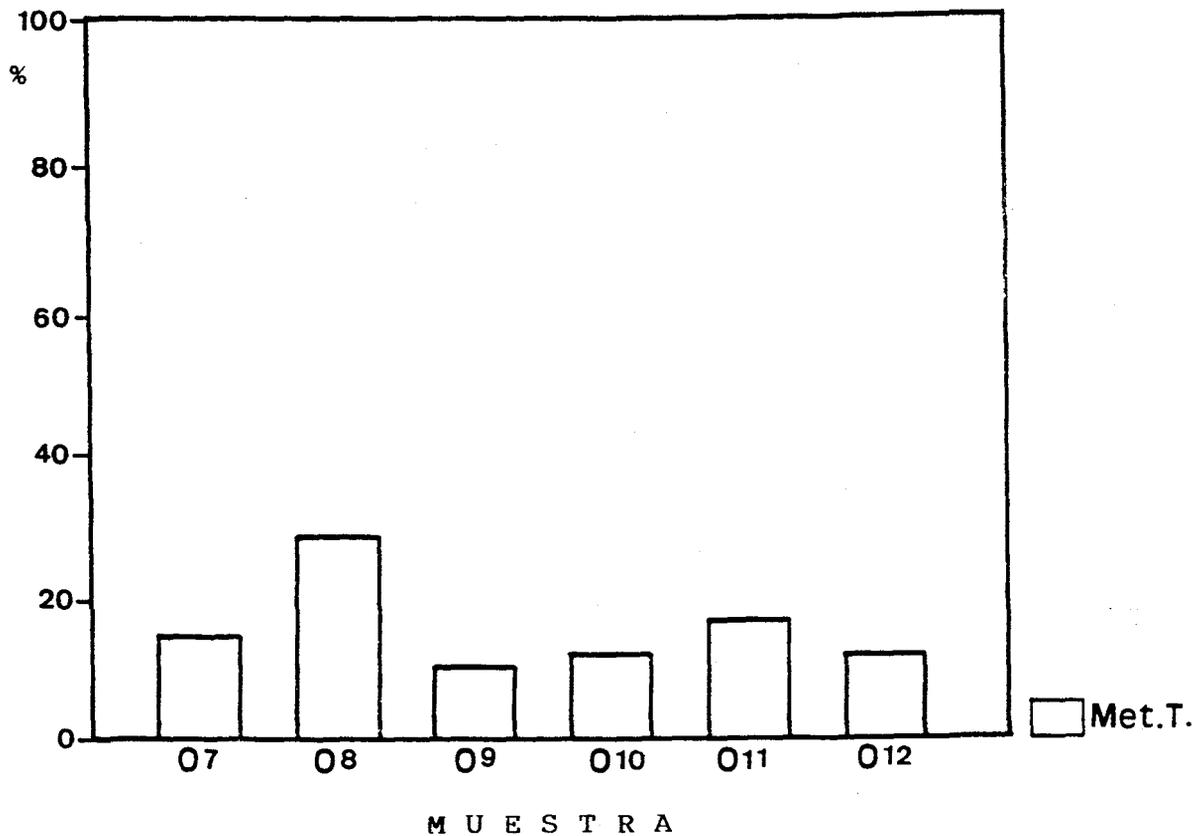
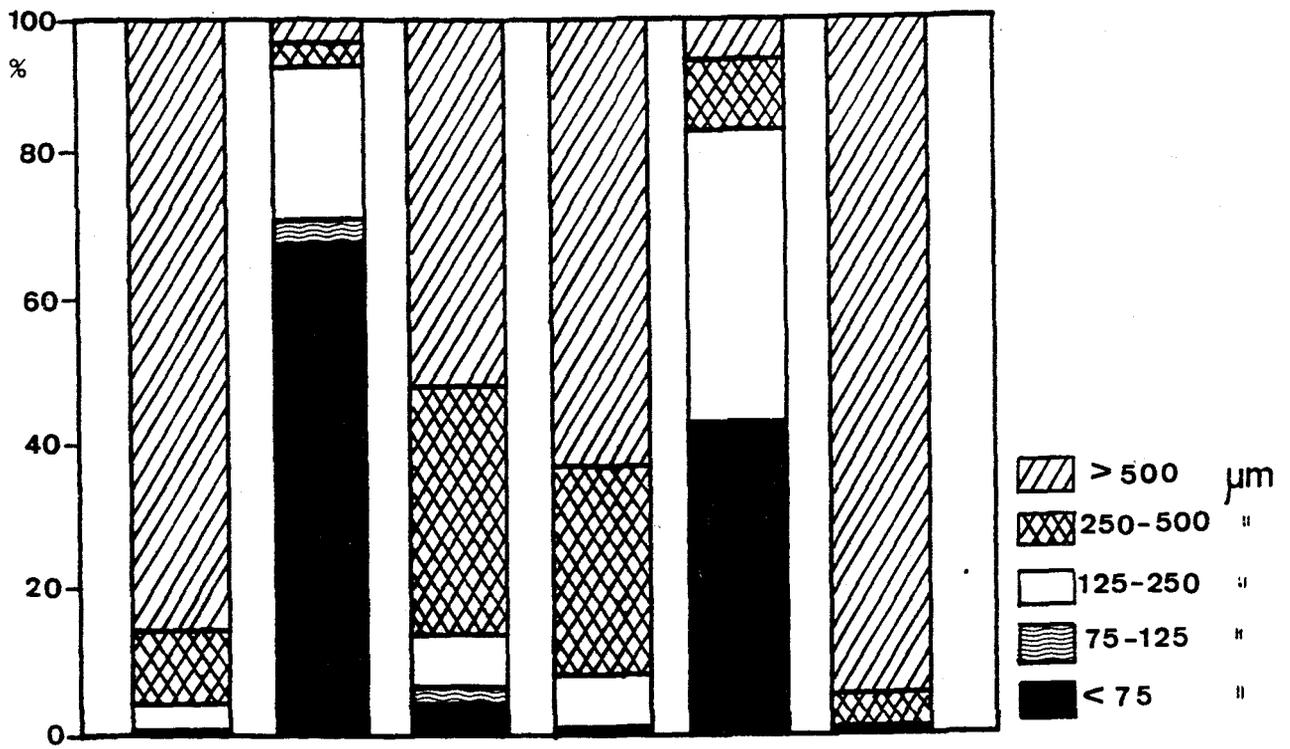


Figura 34. (Continuación).

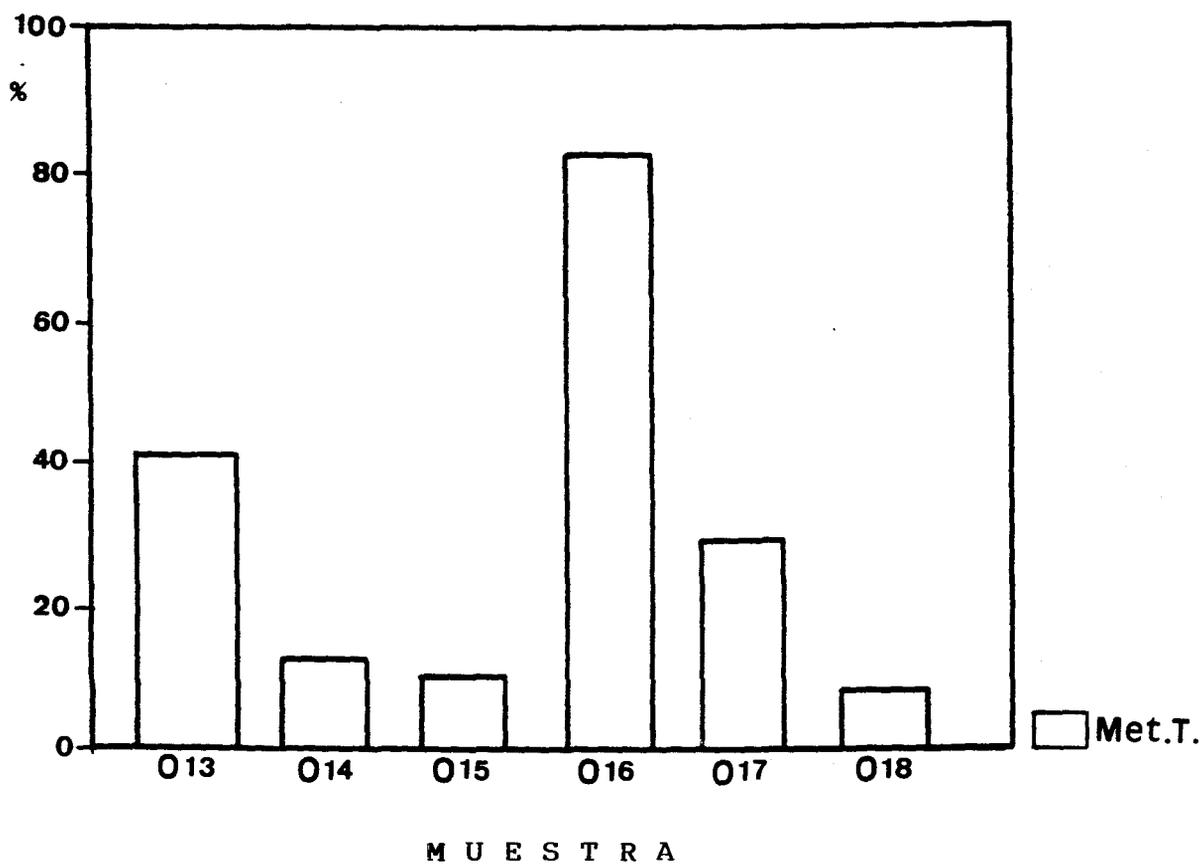
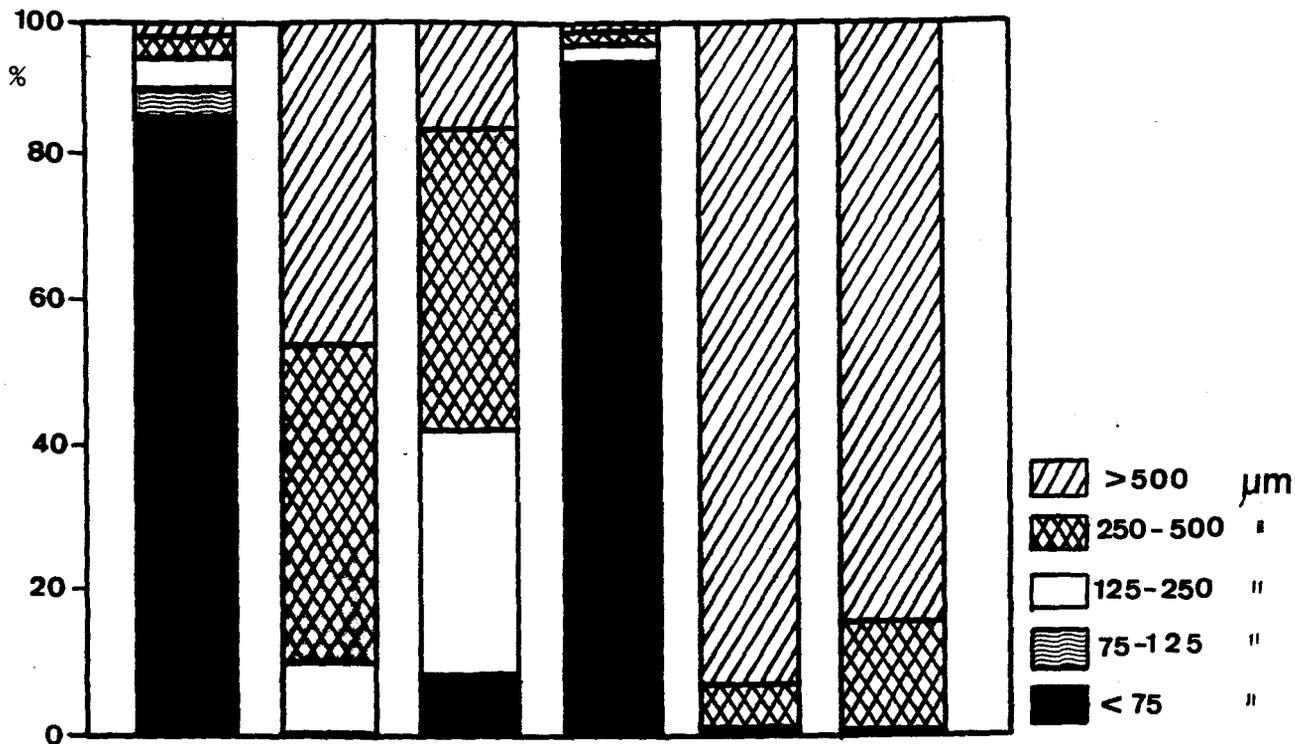


Figura 34. (Continuación).

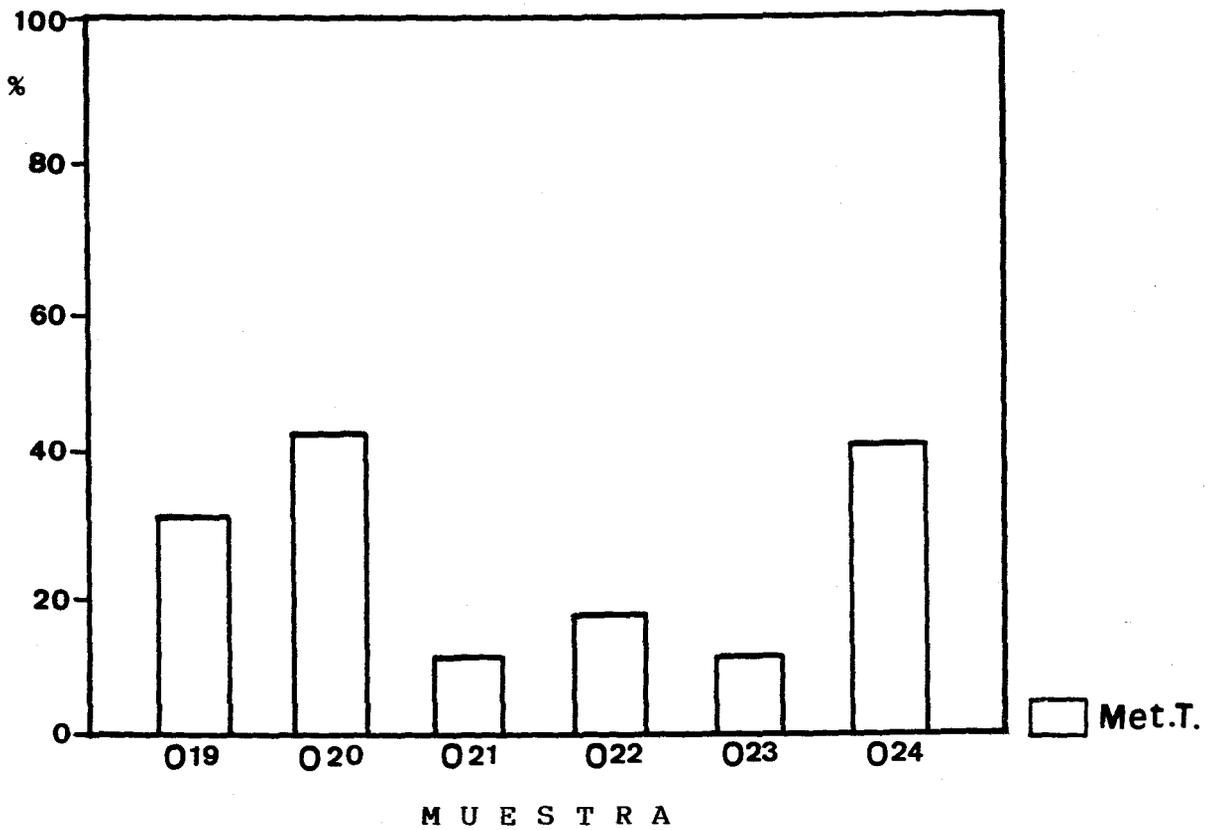
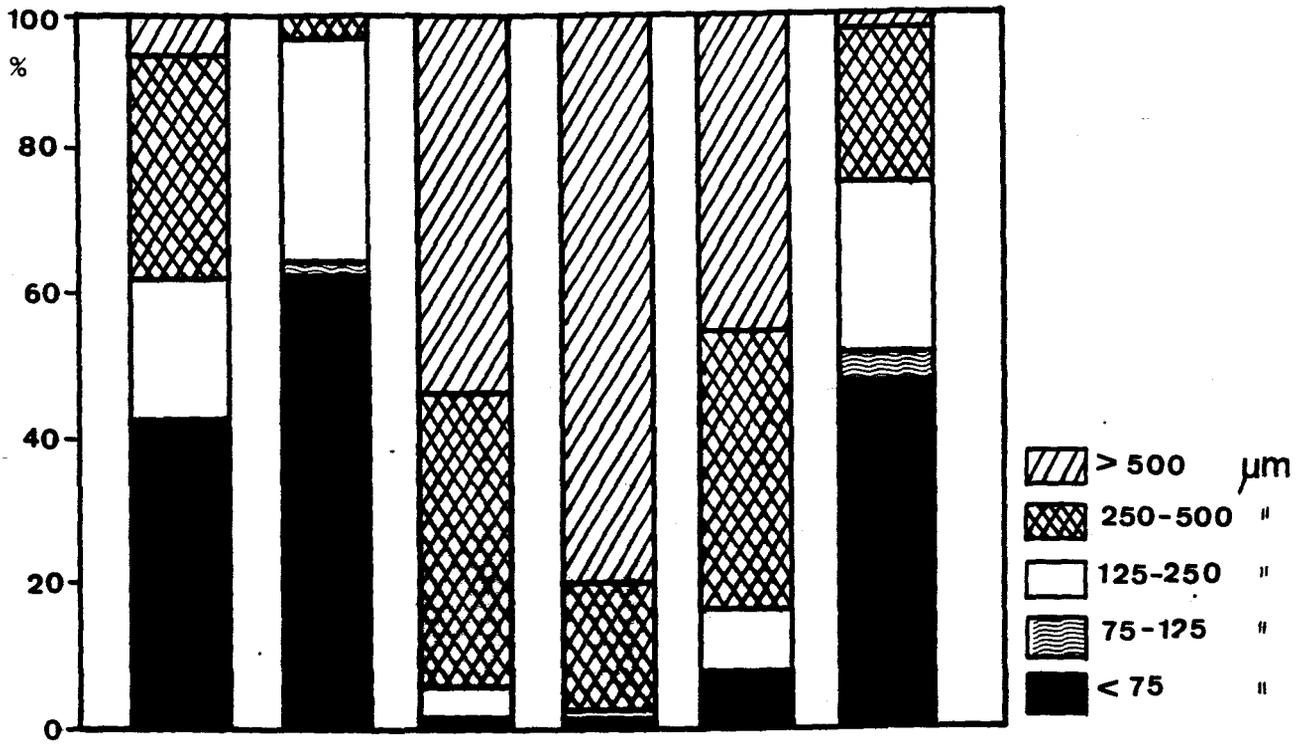


Figura 34. (Continuación).

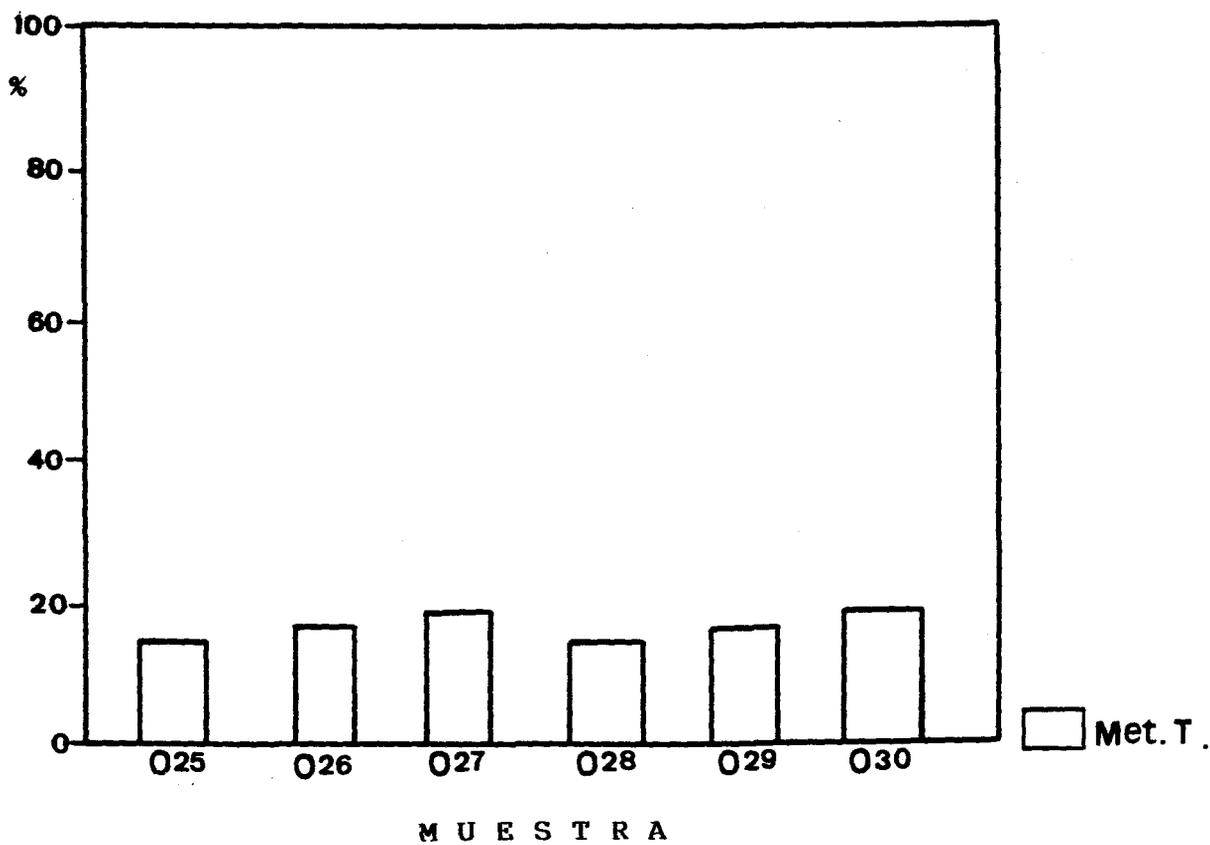
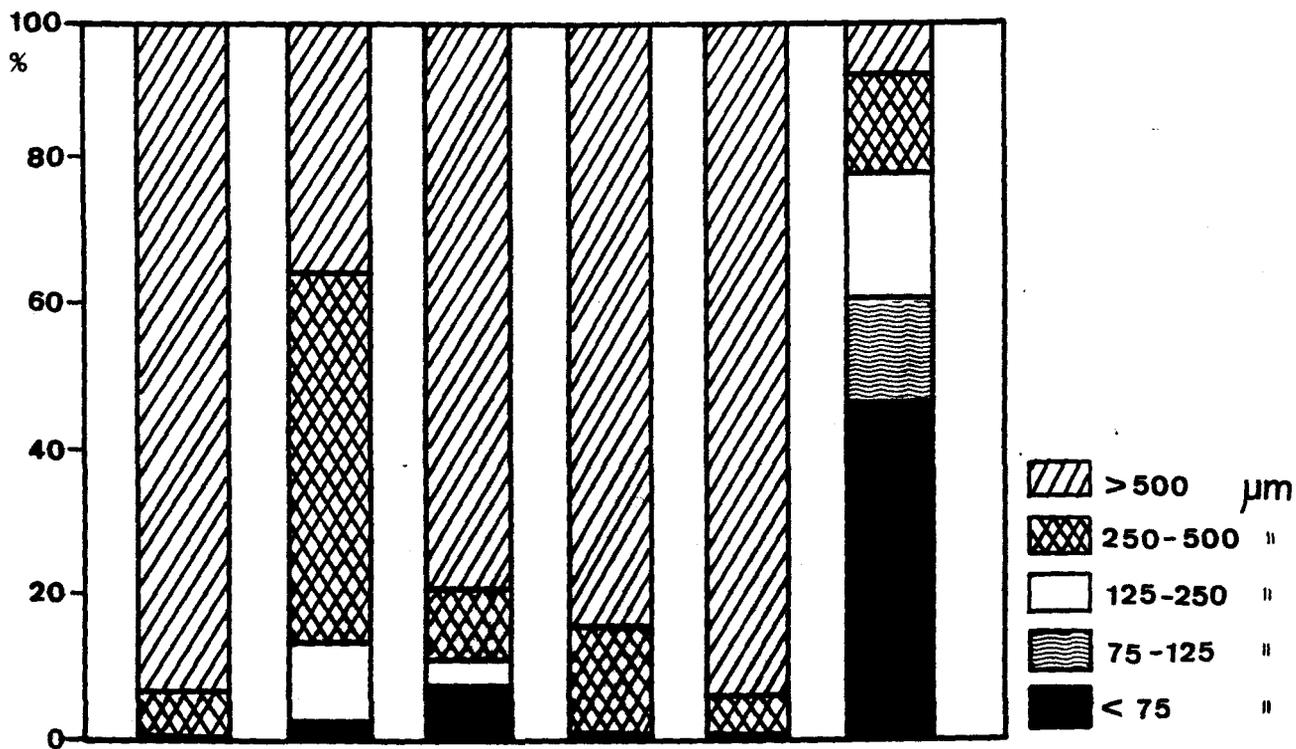


Figura 34. (Continuación).

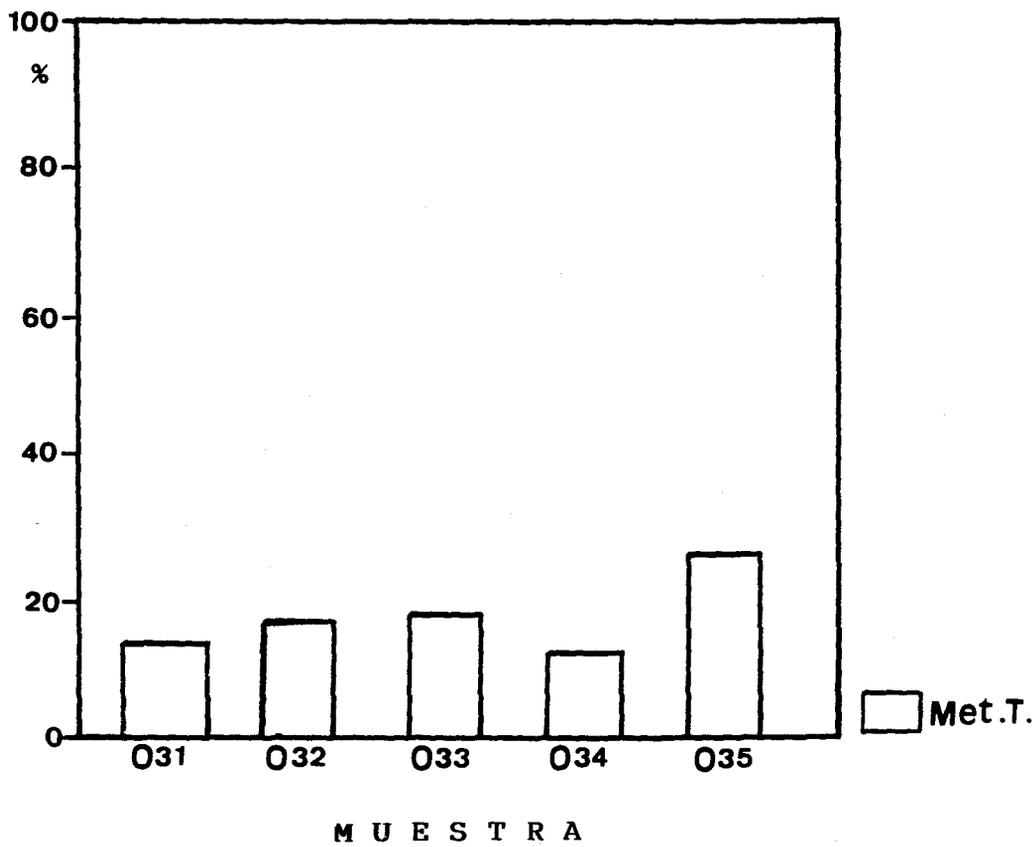
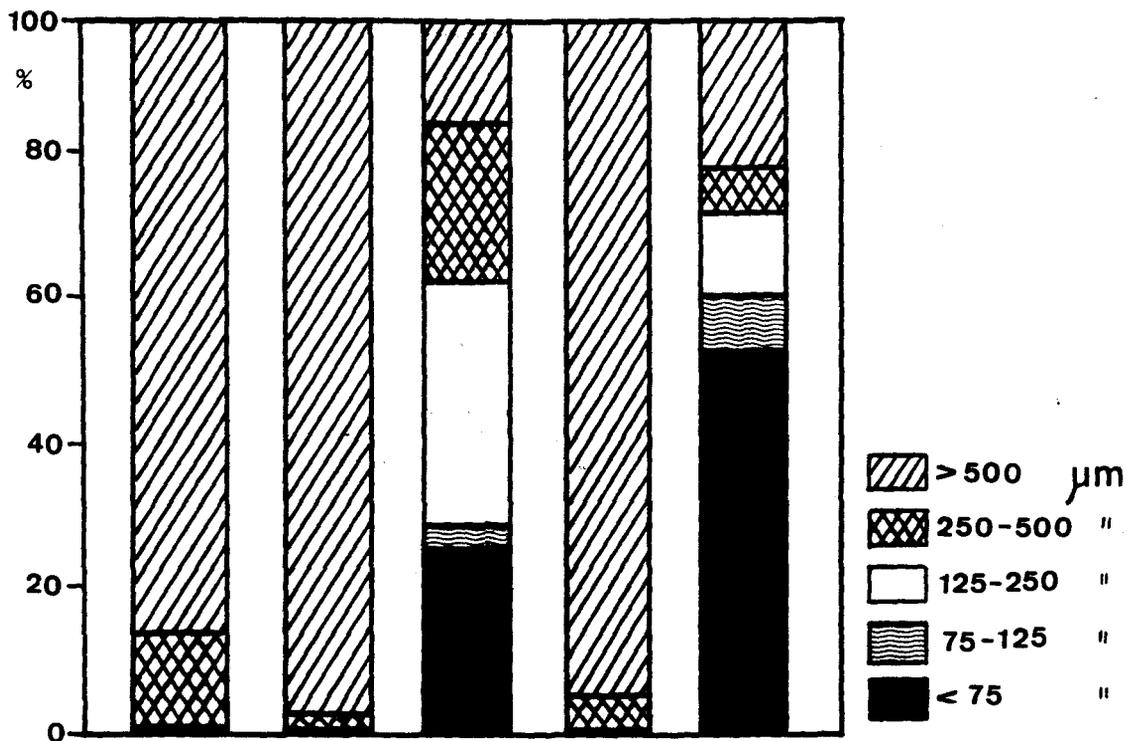


Figura 34. (Continuación).

3.4. ESTUDIO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

3.4.1. Correlación entre parámetros

En la tabla XXXI aparece la matriz de coeficientes de correlación entre las variables estudiadas. Se observa que existen intensas correlaciones positivas entre un buen número de los parámetros estudiados, lo cual pone de manifiesto orígenes y/o fuentes de contaminación comunes. Estas correlaciones son:

- Arsénico, plomo, cinc, mercurio, hierro, cobalto, cobre y cadmio. Todos estos elementos son constituyentes característicos de la pirita extraída en la zona objeto de estudio.

- Aluminio y cromo, asociados con minerales de la arcilla, como consecuencia de la sustitución isomórfica de aluminio por cromo. A diferencia de lo observado en la cuenca del río Tinto, estos no están correlacionados con el manganeso, debido posiblemente a que en esta cuenca, dicho elemento se presente en la forma de dióxido de manganeso.

Tabla XXXI. Matriz de coeficientes de correlación. Río Odiel.

	As	Al	Hn	Ni	Pb	Zn	Hg	Cr	Fe	Co	Cu	Cd	FV	CO
As	1.000													
Al	-0.194	1.000												
Hn	0.492	0.155	1.000											
Ni	0.503	0.330	0.203	1.000										
Pb	0.837	-0.305	0.293	0.457	1.000									
Zn	0.937	-0.279	0.525	0.454	0.832	1.000								
Hg	0.851	-0.275	0.416	0.423	0.908	0.909	1.000							
Cr	-0.225	0.691	0.070	0.427	-0.403	-0.318	-0.381	1.000						
Fe	0.871	-0.164	0.299	0.656	0.837	0.883	0.863	-0.234	1.000					
Co	0.900	-0.155	0.518	0.598	0.797	0.956	0.912	-0.200	0.910	1.000				
Cu	0.808	-0.300	0.272	0.511	0.872	0.848	0.801	-0.420	0.908	0.819	1.000			
Cd	0.896	-0.308	0.395	0.499	0.843	0.946	0.827	-0.357	0.911	0.900	0.955	1.000		
FV	0.821	-0.015	0.375	0.544	0.792	0.856	0.913	-0.228	0.886	0.904	0.772	0.801	1.000	
CO	0.205	0.484	0.032	0.259	0.158	0.113	0.127	0.070	0.231	0.170	0.181	0.149	0.434	1.000

FV: Fracción volátil

CO: Carbono orgánico

3.4.2. Análisis factorial

El análisis factorial de componentes principales de los resultados obtenidos en los sedimentos de la cuenca del río Odiel, ha conducido a la determinación de tres componentes, que permiten la interpretación de los siguientes porcentajes de varianza de las variables:

COMPONENTE	% VARIANZA EXPLICADA
1	61.9
2	16.4
3	7.7
<hr/>	
TOTAL	86.0

El uso de estos tres componentes, explica de forma satisfactoria las varianzas individuales de cada una de las variables; los porcentajes explicados en cada caso se recogen en la tabla XXXII.

El nivel de interpretación de las variables, conseguido mediante estos componentes principales, es superior a un 80% de la varianza (equivalente a un coeficiente de correlación de 0.89), si se exceptúa el manganeso (65.1%) y el níquel (70.7%).

Tabla XXXII. Porcentaje de varianza explicada. Río Odiel.

VARIABLE	% VARIANZA EXPLICADA
Arsénico	88.7
Aluminio	86.7
Manganeso	65.1
Níquel	70.7
Plomo	85.1
Cinc	95.8
Mercurio	89.1
Cromo	85.3
Hierro	91.9
Cobalto	94.9
Cobre	87.6
Cadmio	92.0
Fracción volátil	90.1
Carbono orgánico	80.6

A) Factores de carga y mapas de posición de las variables

En la tabla XXXIII, se presenta la matriz de los factores de carga rotados. Con objeto de facilitar la interpretación de los componentes principales, en las

figuras 35 y 36, se exponen los mapas de posición de las variables con respecto a los pares de componentes CP1-CP2 y CP2-CP3, respectivamente.

Tras la observación de las figuras antes citadas, se puede realizar la siguiente interpretación de los componentes principales:

- El componente 1, puede considerarse como de constituyentes de la pirita, dado que se correlaciona intensamente con arsénico, plomo, cinc, mercurio, hierro, cobalto, cobre y cadmio. Este componente también engloba la fracción volátil pues la pérdida de peso por ignición incluye la descomposición del citado mineral.

- El componente 2, que se correlaciona con cromo y aluminio, se corresponde con un factor de constituyentes asociados a minerales de la arcilla.

- El componente 3, con un porcentaje de participación en la varianza total reducido (7.7), parece estar asociado a la presencia de materia orgánica en los sedimentos.

Tabla XXXIII. Matriz de los factores de carga rotados.
Río Odiel.

VARIABLES	FACTORES DE CARGA		
	1	2	3
Cobalto	0.97	0	0
Cinc	0.96	0	0
Hierro	0.95	0	0
Cadmio	0.95	0	0
Arsénico	0.94	0	0
Mercurio	0.93	0	0
Fracción volátil	0.92	0	0
Cobre	0.91	0	0
Plomo	0.90	0	0
Cromo	-0.29	0.87	0
Aluminio	0	0.87	0.28
Níquel	0.59	0.59	0
Carbono orgánico	0	0.35	0.79
Manganeso	0.47	0.37	-0.55

Los factores de carga <0.25 han sido sustituidos por 0

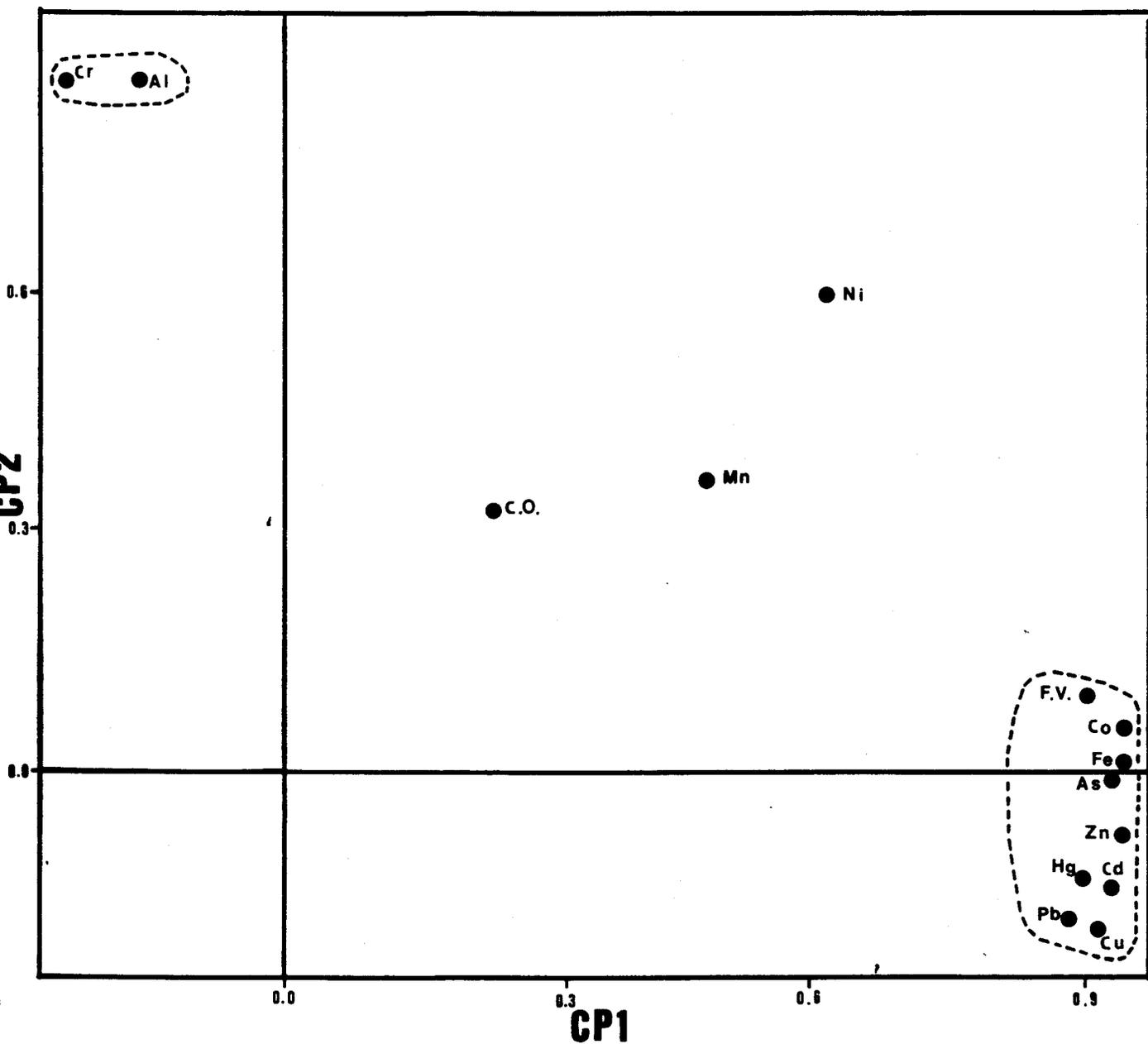


Figura 35. Mapa de posición de las variables con respecto al par de componentes CP1-CP2. Río Odiel.

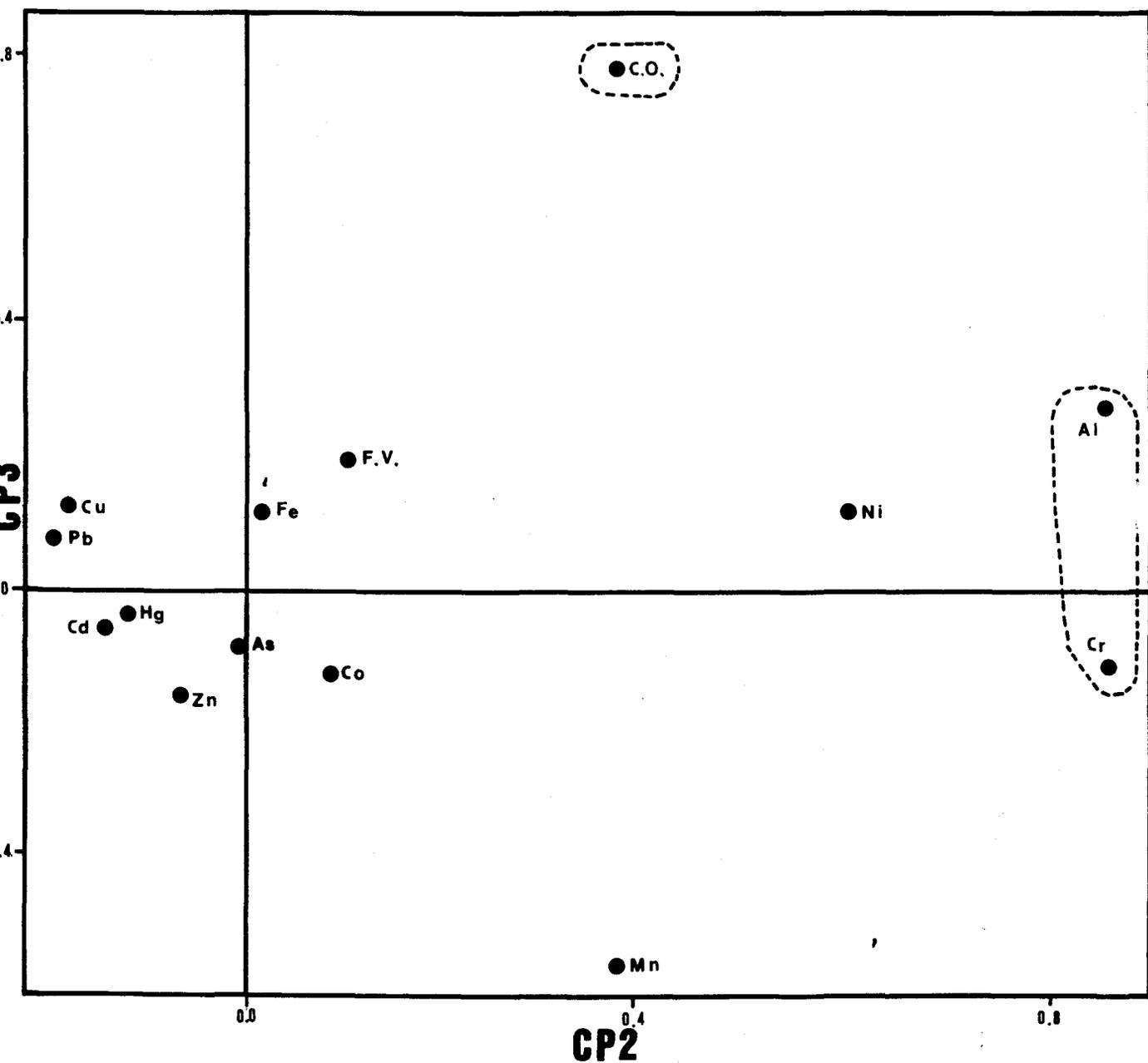


Figura 36. Mapa de posición de las variables con respecto al par de componentes CP2-CP3. Río Odiel.

B) Mapas de posición de las observaciones

Con el fin de estudiar las relaciones existentes entre los diferentes puntos de muestreo, en las figuras 37 y 38, se representan los mapas de posición de las observaciones con respecto a los siguientes pares de componentes principales: CP1-CP2 y CP1-CP3.

De acuerdo con la interpretación de las componentes, expuesta anteriormente, y el examen de los mapas de posición de las observaciones, es posible clasificar las muestras en los siguientes grupos:

- El constituido por las muestras O-1, O-2, O-3 y O-4, situadas en la cuenca alta del río. Estas muestras son las que presentan los menores contenidos totales de metales.

- El formado por las muestras O-6, O-8, O-11, O-30, O-33 y O-35. Estas muestras se caracterizan por tener las mayores concentraciones en carbono orgánico (superiores o iguales al 1%) y por unos niveles relativamente altos en metales (entre el 15 y el 30%).

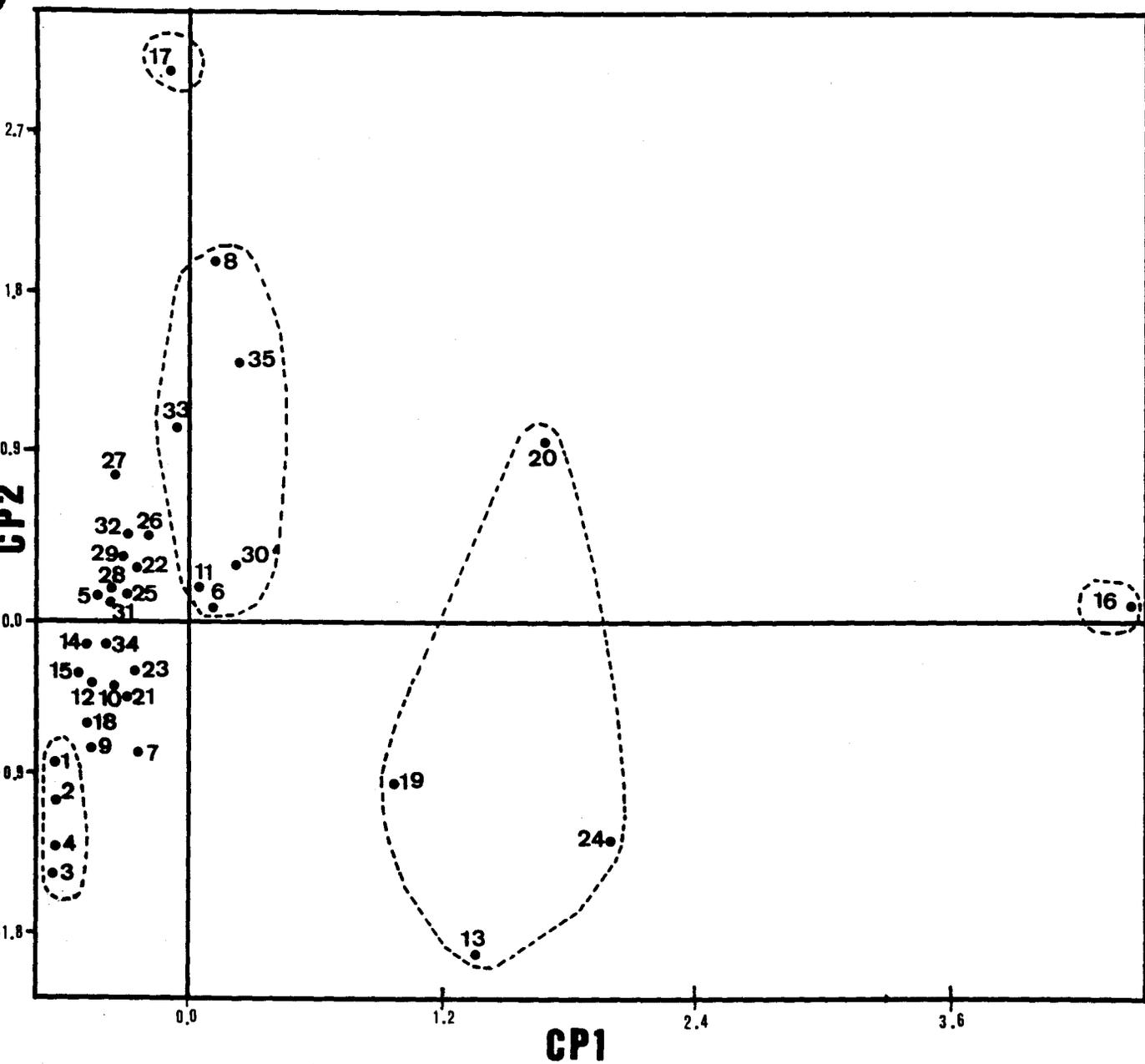


Figura 37. Mapa de posición de las observaciones con respecto al par de componentes CP1-CP2. Río Odriel.

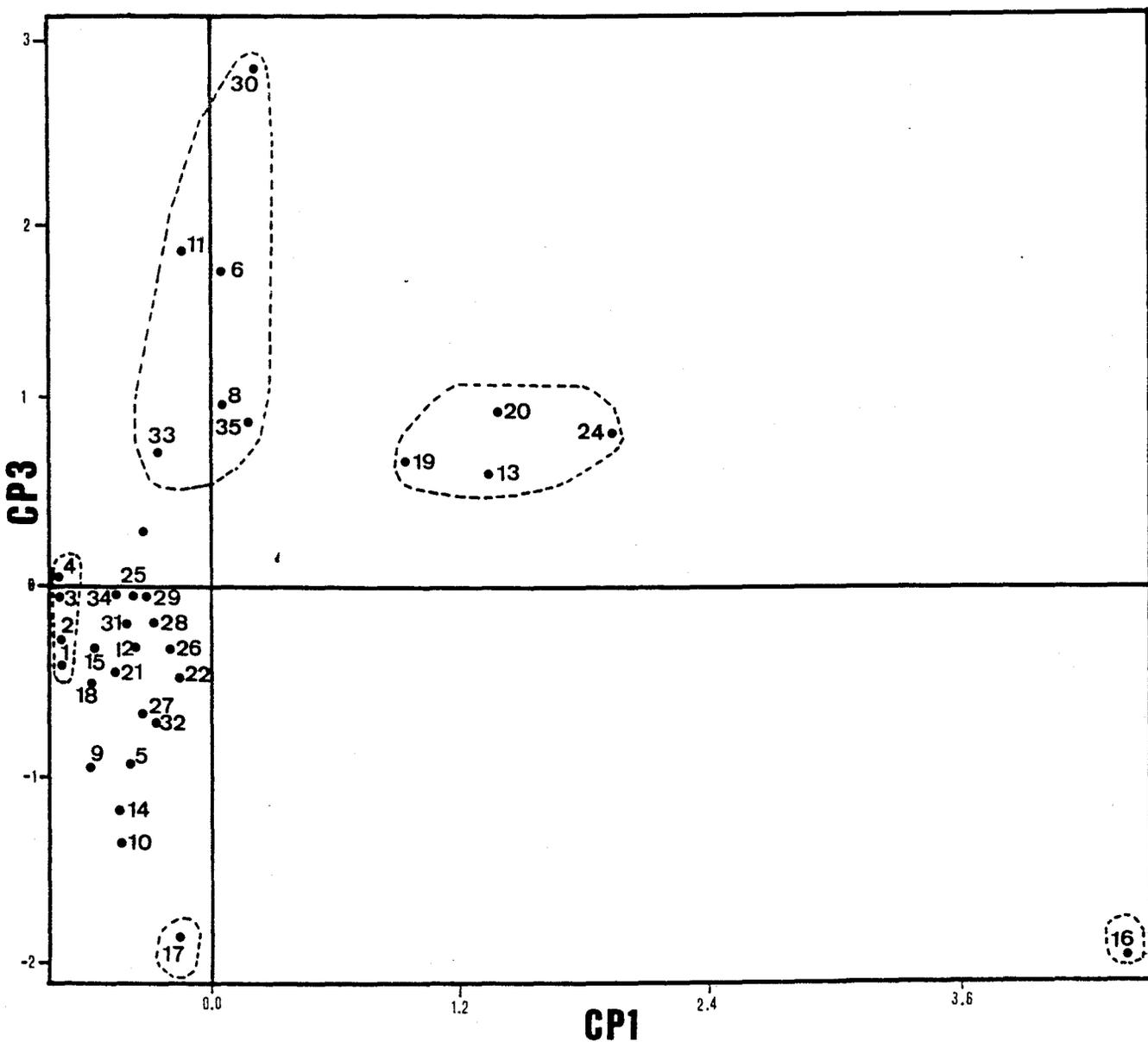


Figura 38. Mapa de posición de las observaciones con respecto al par de componentes CP1-CP3. Río Odiel.

- El compuesto por las muestras O-13, O-19, O-20 y O-24. Estas muestras destacan por ser las de mayores contenidos en metales (superiores al 30%) y tener una granulometría muy fina. En este grupo también se podrían incluir las muestras O-16, la de mayor contenido total de metales (83.1%), y la O-17, una de las más enriquecida en aluminio.

Los restantes sedimentos, no incluidos en los grupos anteriormente citados, presentan una concentración en metales relativamente baja, inferior al 15%, excepto las muestras O-22, O-26, O-27, O-29 y O-32 cuyo contenido en metales es ligeramente superior a dicho valor.

3.4.3. Análisis "cluster"

En la figura 39 se representa el dendograma correspondiente al análisis "cluster" de estaciones, que permite una clasificación de las muestras pertenecientes al río Odiel, en los siguientes grupos:

- Sedimentos procedentes de la cuenca alta del río (O-1, O-2, O-4 y O-3), estas muestras son las que presentan los menores contenidos totales de metales. Grupo A.

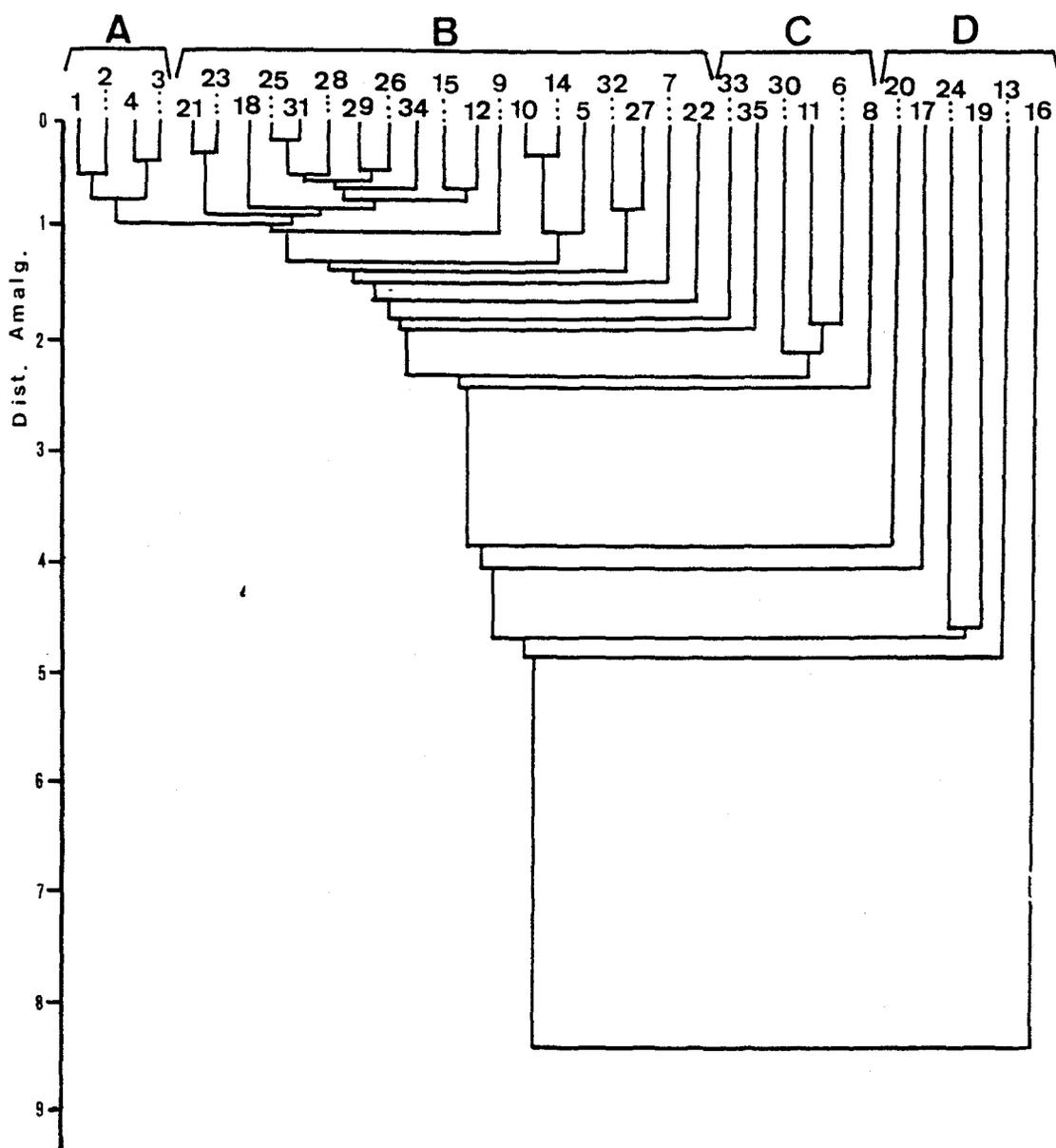


Figura 39. Dendrograma del análisis "cluster" de las estaciones de muestreo. Río Odiel.

- Muestras con unos niveles relativamente bajos de metales y una granulometría gruesa (O-21, O-23, O-18, O-25, O-31, O-28, O-29, O-26, O-34, O-15, O-12, O-9, O-10, O-14, O-5, O-32, O-27, O-7 y O-22). Grupo B.

- Muestras con las mayores concentraciones de materia orgánica (O-33, O-35, O-30, O-11, O-6 y O-8). Grupo C.

- Sedimentos con los mayores contenidos totales de metales (O-20, O-17, O-24, O-19, O-13 y O-16). Grupo D.

La presente clasificación, es semejante a la obtenida en el apartado anterior, según los mapas de posición de las observaciones.

4. RIAS DEL TINTO Y DEL ODIEL (RIAS DE HUELVA)

4.1. COMPONENTES METALICOS

4.1.1. Resultados obtenidos

En la tabla XXXIV se muestran los resultados correspondientes al contenido de los sedimentos en los siguientes metales: arsénico, aluminio, manganeso, níquel, plomo, cinc, mercurio, cromo, hierro, plata, cobalto, cobre y cadmio. Por otra parte, como resumen de la anterior, la tabla XXXV contiene los valores extremos, medios y desviaciones estándares.

4.1.2. Consideraciones generales sobre los resultados

De la consideración de las tablas XXXIV y XXXV, se deduce que el contenido en metales de las muestras analizadas es muy elevado. Los valores medios de las concentraciones de un buen número de los constituyentes estudiados (aluminio, níquel, cinc, cromo, cobre y cadmio) son incluso superiores a los obtenidos en los ríos Tinto y Odiel. Este hecho puede explicarse considerando los siguientes fenómenos:

Tabla XXXIV. Contenido en metales de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel (mg/Kg).

CONSTITUYENTE	MUESTRAS						
	T-23	T-24	T-25	T-26	T-27	T-28	T-29
Arsénico	441	1190	1020	5	3190	3710	1660
Aluminio	29000	34700	13800	5800	12500	29100	32600
Manganeso	151	270	164	122	392	203	207
Níquel'	33	33	33	13	68	35	40
Plomo	1300	1700	1630	4	4890	4740	2200
Cinc	646	1530	1740	295	16900	3590	1760
Mercurio	4.6	6.3	3.7	1.0	29.4	29.8	9.7
Cromo	57	51	32	13	47	98	67
Hierro	89300	139000	101000	9140	498000	148000	93500
Plata	3.6	5.2	1.6	0.3	4.3	4.3	2.1
Cobalto	14.7	27.1	25.1	7.4	272.5	49.0	19.8
Cobre	910	2680	1120	7	5660	2840	1560
Cadmio	5.3	17.4	0.4	0.8	1.5	1.3	0.3

Tabla XXXIV. (Continuación).

CONSTITUYENTE	MUESTRAS						
	O-36	O-37	O-38	O-39	O-40	O-41	O-42
Arsénico	587	704	497	738	944	1490	409
Aluminio	12100	38000	37900	1590	39000	47000	14800
Manganeso	195	257	288	207	182	349	140
Níquel	24	39	40	27	43	56	61
Plomo	195	843	578	584	854	2710	735
Cinc	155	3450	499	752	3490	3660	832
Mercurio	0.9	3.0	4.9	1.9	8.5	28.7	8.4
Cromo	26	41	48	27	44	140	379
Hierro	82400	119000	68600	72300	103000	100000	22700
Plata	<0.1	1.1	1.6	1.0	3.2	3.7	2.2
Cobalto	14.7	13.8	14.4	7.9	40.0	23.4	4.9
Cobre	261	752	497	451	1980	2700	547
Cadmio	1.0	5.7	3.2	2.4	16.8	23.7	26.7

Tabla XXXIV. (Continuación).

CONSTITUYENTE	MUESTRAS						
	O-43	O-44	O-45	C-1	C-2	C-3	C-4
Arsénico	818	230	1600	1600	1360	1530	1070
Aluminio	32300	28500	3500	26700	35200	43000	34200
Manganeso	322	294	225	184	243	270	192
Níquel	42	36	44	31	48	35	31
Plomo	1550	221	1980	2230	2050	1090	1600
Cinc	2410	454	2870	2540	2760	2560	2780
Mercurio	15.7	2.1	19.6	31.2	11.7	13.7	15.8
Cromo	81	43	213	102	118	73	78
Hierro	78000	33600	97000	85000	96300	102000	105000
Plata	3.8	1.1	4.5	2.9	2.7	4.9	5.5
Cobalto	23.4	13.0	32.7	27.7	21.4	28.8	30.8
Cobre	1580	240	2340	2230	2230	3140	2800
Cadmio	14.5	3.6	19.4	11.9	10.9	4.8	7.4

Tabla XXXIV. (Continuación).

CONSTITUYENTE	MUESTRAS						
	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
Arsénico	1090	1000	698	154	25	56	106
Aluminio	34800	39000	9400	2500	18200	4300	6300
Manganeso	417	290	89	49	21	266	213
Níquel	47	51	18	11	2	16	17
Plomo	1420	1970	677	125	28	90	135
Cinc	3120	3490	922	320	96	417	781
Mercurio	9.9	17.3	4.6	0.8	0.1	0.7	1.6
Cromo	71	115	27	7	3	15	17
Hierro	90400	125000	25600	6880	2330	17500	18800
Plata	4.2	6.4	1.9	0.8	<0.1	0.4	0.3
Cobalto	22.2	23.7	9.5	3.5	1.4	12.3	15.5
Cobre	2020	2420	636	152	31	90	162
Cadmio	8.7	10.3	2.2	<0.1	0.5	1.2	1.5

Tabla XXXV. Valores máximos, mínimos y desviaciones estándares del contenido en metales (mg/Kg) de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.

PARAMETRO	Valor Máximo	Valor Mínimo	Valor Medio	Desviación Estándar
Arsénico	3710	5.0	997	867
Aluminio	47000	2490	24300	13700
Manganeso	417	21	222	93
Níquel	68	2.0	34.8	15.4
Plomo	4890	4.0	1360	1250
Cinc	16900	96	2320	3120
Mercurio	31.2	0.1	10.2	9.8
Cromo	379	3	73	76
Hierro	498000	2330	90300	90200
Plata	6.4	<0.1	2.6	1.8
Cobalto	272.5	1.4	28.6	49
Cobre	5660	7	1500	1320
Cadmio	26.7	<0.1	7.3	7.7

- Las rías actúan como "medio sedimentario deposicional", debido a la disminución de la velocidad de flujo del cauce. Esto favorece la sedimentación por decantación, de las partículas procedentes de las zonas mineras ubicadas en las

cuencas medias y altas (cargadas de metales).

- Floculación de arcillas. Como se indicará en apartados posteriores, la fracción granulométrica más abundante encontrada en las rías del Tinto y del Odiel es la correspondiente a partículas menores de 75 μm . Este elevado contenido de partículas finas ("arcillas") junto a la presencia de sales de magnesio y determinados valores de pH favorecen los procesos de floculación y con ellos la retención de los metales adsorbidos en dichas partículas.

- Efecto de vertidos contaminantes. Los vertidos, procedentes de las instalaciones industriales y núcleos de población localizados en el entorno de las rías de Huelva, están cargados de metales y de materia orgánica.

- Precipitación química de metales como consecuencia del aumento de pH experimentado en las rías.

4.1.3. Estudio comparativo de los diferentes puntos de muestreo

Si se comparan los resultados del contenido en metales de los diferentes puntos de muestreo, cabe destacar sobre todo las muestras T-27, T-28 y O-41. La muestra T-27 presenta las mayores concentraciones de níquel, plomo, cinc, cobalto y cobre, resaltando igualmente las de arsénico y mercurio, la T-28 de arsénico, siendo también muy elevadas las de plomo y mercurio y la O-41 de aluminio, presentando también unos niveles elevados en mercurio, manganeso, níquel, plomo, cinc, cromo y cobre.

En la tabla XXXVI se incluyen los contenidos totales ponderados de los metales analizados, obtenidos en cada uno de los puntos de muestreo. A partir de dichos resultados se deducen las siguientes conclusiones principales:

- Las diferencias entre los contenidos totales ponderados de metales de las muestras analizadas son significativas, oscilando entre el 2.9 y el 75.4% en peso.

- La muestra más enriquecida en metales es la T-27, procedente de la ría del Tinto, cerca de la desembocadura del estero Rincón, que recoge los reboses de las balsas de decantación de los yesos producidos en la fabricación del ácido fosfórico. Cabe destacar, igualmente, la muestra T-28 tomada en las proximidades de la anterior, la O-41 y la O-45 sometidas a la influencia de los vertidos del polígono industrial Punta del Sebo y las del canal del Padre Santo más próximas a la confluencia de las rías del Tinto y del Odiel (de C-1 a C-6).

- Las muestras de C-8 a C-11 presentan los menores contenidos de metales. Proceden del canal del Padre Santo, cerca de su desembocadura al mar y de una zona en la que se efectúan dragados periódicos.

Los resultados incluidos en la tala XXXVI, permiten clasificar las muestras en los siguientes grupos:

Tabla XXXVI. Contenido total ponderado de metales en los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.

MUESTRA	Contenido total ponderado de metales (%)	MUESTRA	Contenido Total ponderado de metales (%)
T-23	25.0	O-43	38.9
T-24	40.0	O-44	19.4
T-25	21.0	O-45	42.3
T-26	6.9	C-1	40.3
T-27	75.4	C-2	39.2
T-28	51.0	C-3	40.3
T-29	31.1	C-4	38.5
O-36	12.0	C-5	40.4
O-37	26.9	C-6	47.0
O-38	24.8	C-7	13.1
O-39	16.2	C-8	3.6
O-40	35.9	C-9	2.9
O-41	56.2	C-10	8.8
O-42	34.8	C-11	9.0

- El constituido por las T-26, O-36, O-39, O-44, C-7, C-8, C-9, C-10 y C-11 con un contenido total ponderado de metales inferior al 20%.

- El formado por las T-23, T-25, T-29, O-37, O-38 y O-42, con un contenido total ponderado de metales comprendido entre el 20% y el 35%.

- El correspondiente a las T-24, T-27, T-28, O-40, O-41, O-43, O-45, C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 y C-6, las de mayor contenido total ponderado de metales (superior al 35%).

4.1.4. Evolución del contenido de metales a lo largo del cauce principal de las rías del Tinto y del Odiel

La evolución del contenido total ponderado de metales a lo largo del cauce principal de las rías del Tinto y Odiel, y del canal del Padre Santo, puede deducirse a partir de las figuras 40, 41 y 42.

- En la ría del Tinto se observa que experimenta un notable aumento en la muestra T-27 (cuyas características se han comentado en apartados anteriores), para disminuir progresivamente hasta la confluencia con la ría del Odiel.

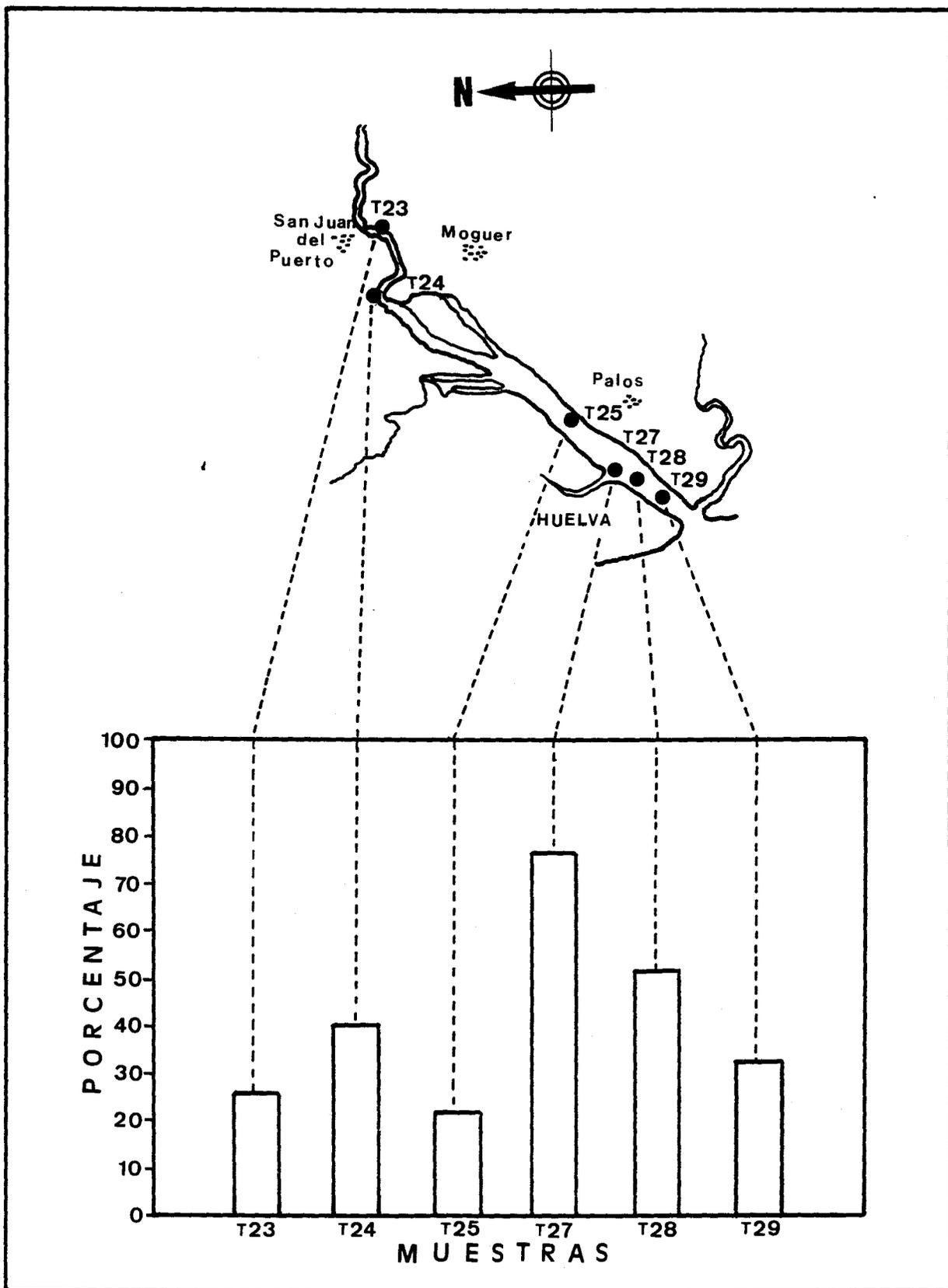


Figura 40. Evolución del contenido total ponderado de metales en los sedimentos de la ría del Tinto.

- En la ría del Odiel alcanza el valor máximo en la muestra O-41, tomada en las proximidades del muelle de Tharsis, donde se efectúa la carga y descarga de gran parte del mineral pirítico utilizado en la zona. A partir de dicho punto disminuye y se estabiliza hasta la confluencia con la ría del Tinto.

- En el canal del Padre Santo el contenido total ponderado de metales presenta escasas variaciones, al considerar las muestras procedentes de puntos sometidos a la influencia de los vertidos industriales del polígono Nuevo Puerto (de C-1 a C-6). A partir de la muestra C-7 y hasta la desembocadura en el Océano Atlántico, se produce una disminución acusada con tendencia a la estabilización, probablemente debida al aumento de la salinidad (produce un reemplazamiento parcial de los iones metálicos adsorbidos a los sedimentos) y a la acción de vientos, corrientes y mareas (provocan la resuspensión de los sedimentos y, consecuentemente la liberación de metales).

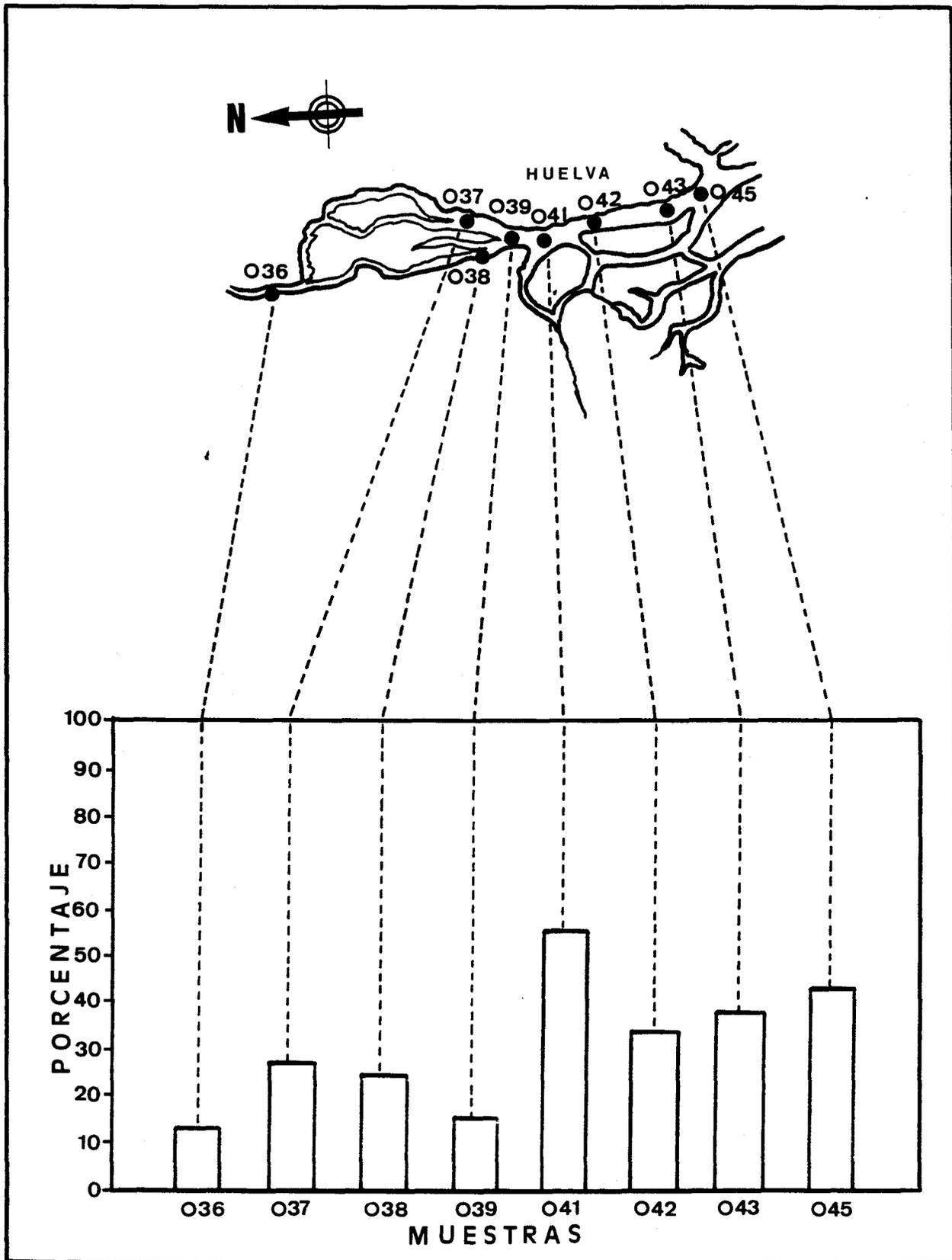


Figura 41. Evolución del contenido total ponderado de metales en los sedimentos de la ría del Odriel.

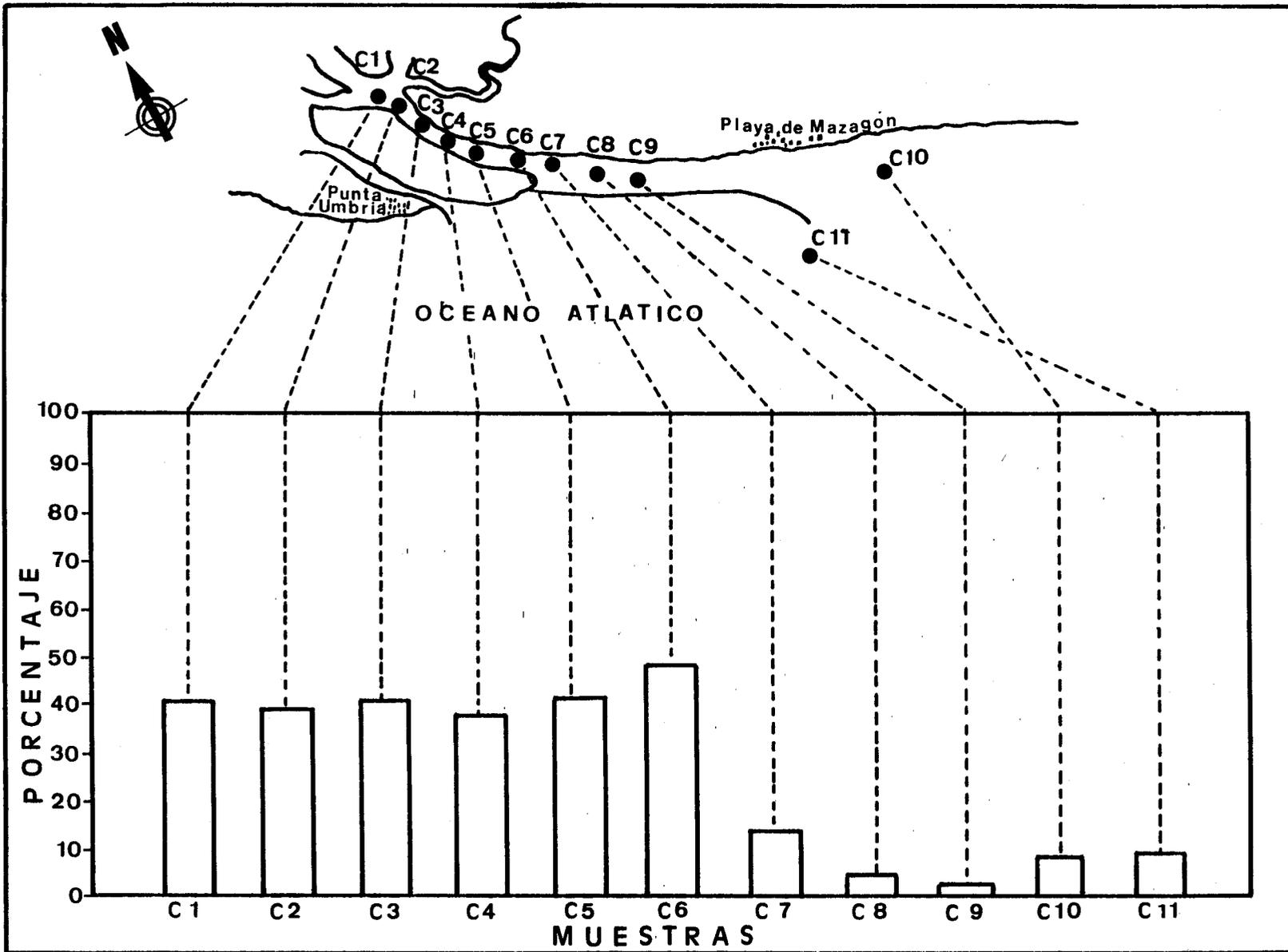


Figura 42. Evolución del contenido total ponderado de metales en los sedimentos del canal del Padre Santo.

4.1.5. Fuentes de contaminación

En la tabla XXXVII se comparan los valores medios de la concentración de metales en los sedimentos de las cuencas de las rías del Tinto y del Odiel, con los obtenidos en la muestra C-11, utilizada como referencia, dado que fue tomada, tras la desembocadura del canal del Padre Santo, en el Océano Atlántico. Se observa que salvo en el caso del manganeso, todos los metales analizados presentan niveles de enriquecimiento superiores a la unidad.

En las figuras 43, 44 y 45 se representan las evoluciones de las concentraciones de los elementos metálicos estudiados, a lo largo de los diferentes puntos de muestreo, se observa que las variaciones de hierro, cinc, cobre, mercurio, plomo, arsénico, cobalto, y plata son semejantes. Es de destacar que todos estos elementos están asociados con la composición de la pirita y que proceden tanto de las actividades mineras realizadas en las cuencas altas de los ríos Tinto y Odiel, como de los vertidos de diversas industrias químicas ubicadas en la zona. Existe igualmente un paralelismo entre la evolución de los contenidos de cromo y cadmio.

Tabla XXXVII. Niveles de enriquecimiento en metales de los sedimentos de las cuencas de las rías del Tinto y del Odiel, con respecto a la muestra C-11.

CONSTITUYENTE	MUESTRA C-11	Valores medios de las cuencas	Nivel de enriquecimiento
Arsénico	106	997	9.4
Aluminio	6300	24300	3.9
Manganeso	213	222	1.0
Níquel	17	34.8	2.1
Plomo	135	1360	10.1
Cinc	781	2320	3.0
Mercurio	1.6	10.2	6.4
Cromo	17	73	4.3
Hierro	18800	90300	4.8
Plata	0.3	2.6	8.7
Cobalto	15.5	28.6	1.9
Cobre	162	1500	9.3
Cadmio	1.5	7.3	4.9

4.2. MATERIA ORGANICA

4.2.1. Resultados obtenidos

En las tablas XXXVIII y XXXIX aparecen, respectivamente, los resultados del análisis del

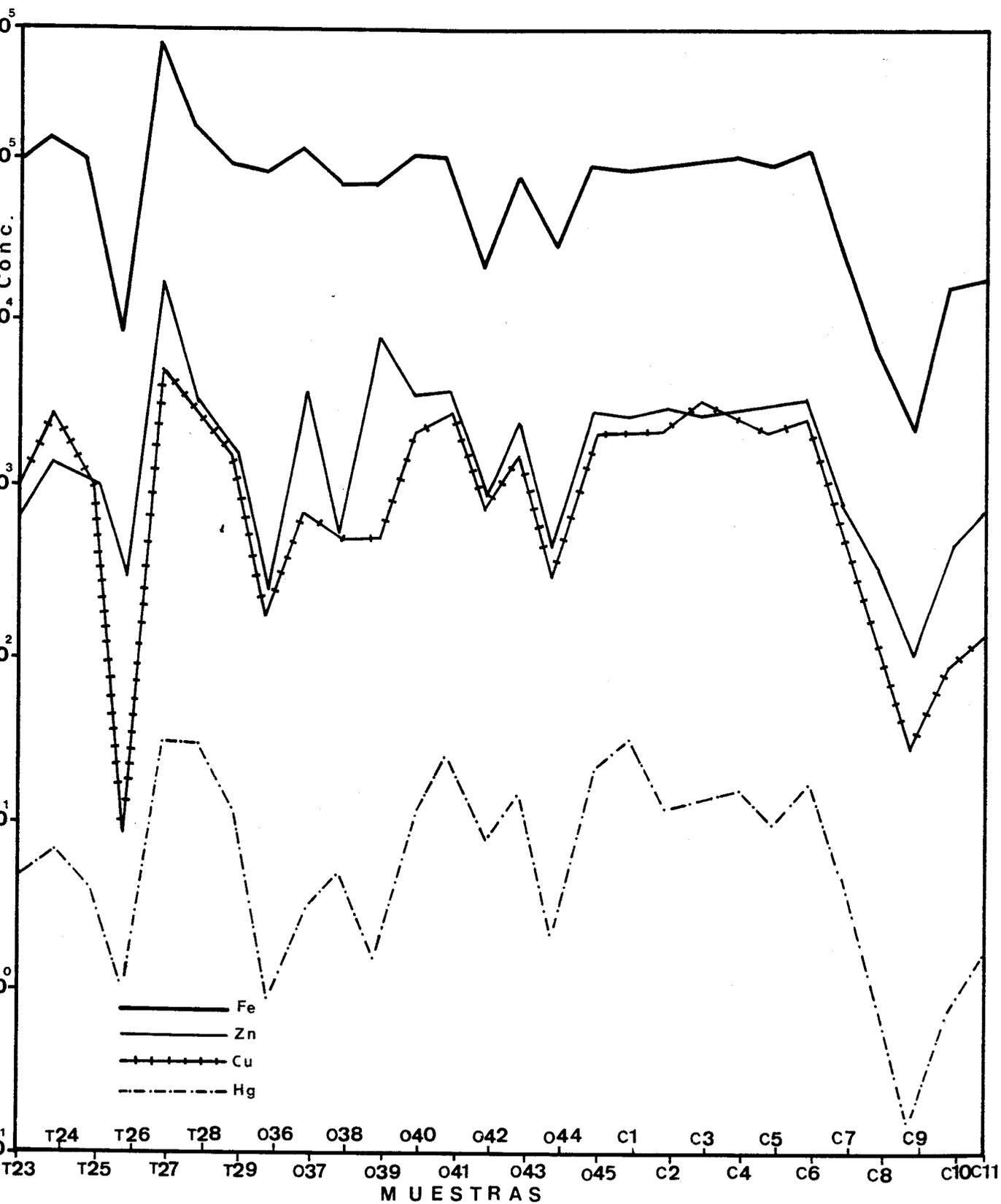


Figura 43. Contenido en hierro, cinc, cobre y mercurio, de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.

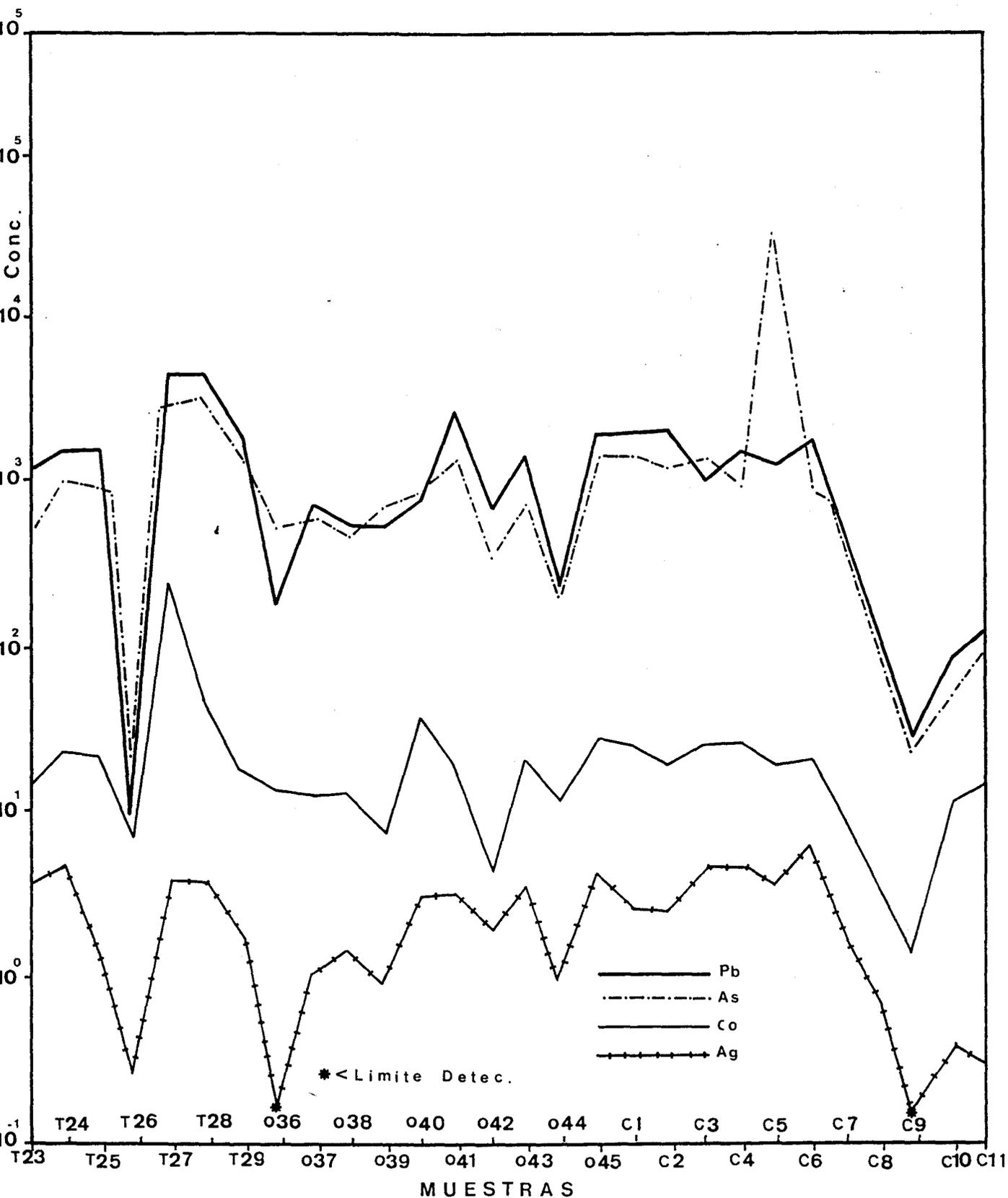


Figura 44. Contenidos en plomo, arsénico, cobalto y plata, de los sedimentos de las rías del Tinto y de Odiel.

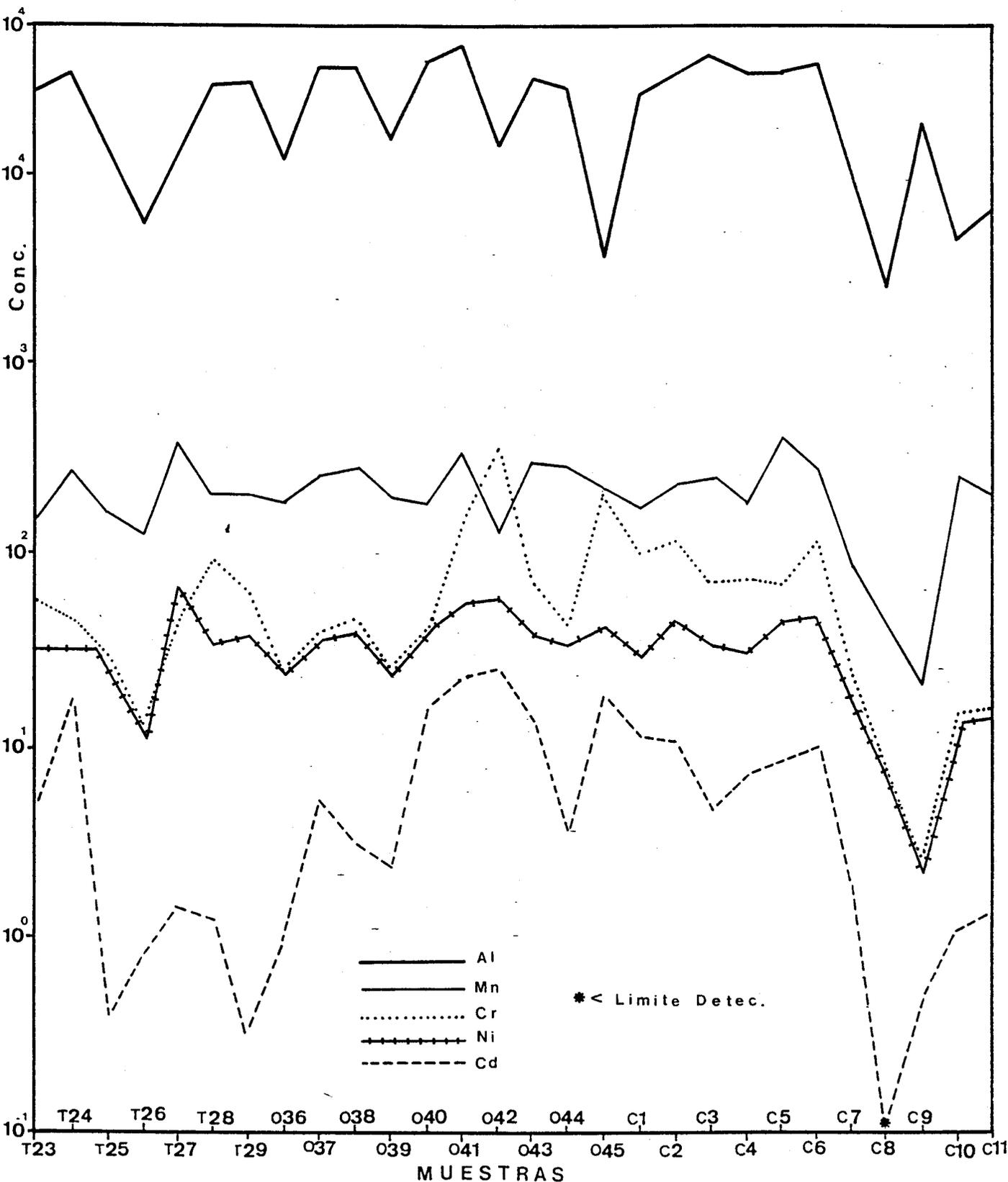


Figura 45. Contenidos en aluminio, manganeso, cromo, níquel y cadmio, de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.

contenido en carbono orgánico y fracción volátil (expresados en tanto por ciento) de los sedimentos de las rías de Huelva, y en la tabla XL, los valores medios, extremos y desviaciones estándares.

4.2.2. Consideraciones sobre los resultados

Del estudio conjunto de las tablas XXXVIII, XXXIX y XL se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- Los contenidos en carbono orgánico, son en general superiores a los hallados en los ríos Tinto y Odiel. No es de extrañar que ésto suceda, si se tiene en cuenta que en esta zona la naturaleza de los sedimentos, está notablemente influenciada por la presencia de importantes vertidos urbanos e industriales.
- Las mayores concentraciones de carbono orgánico corresponden a las muestras T-23 y T-24, tomadas en las proximidades de San Juan del Puerto, donde se ubica una importante industria de producción de celulosa.

Tabla XXXVIII. Contenido en carbono orgánico de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.

MUESTRA	Carbono orgánico (%)	MUESTRA	Carbono orgánico (%)
T-23	2.9	O-43	1.0
T-24	4.1	O-44	1.2
T-25	0.7	O-45	1.3
T-26	0.2	C-1	1.2
T-27	0.6	C-2	1.8
T-28	1.2	C-3	1.4
T-29	1.6	C-4	1.3
O-36	<0.1	C-5	1.4
O-37	0.5	C-6	1.7
O-38	0.5	C-7	0.2
O-39	0.5	C-8	<0.1
O-40	2.1	C-9	<0.1
O-41	1.7	C-10	<0.1
O-42	0.4	C-11	0.1

Tabla XXXIX. Contenido en fracción volátil de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.

MUESTRA	Fracción volátil (%)	MUESTRA	Fracción volátil (%)
T-23	11.8	O-43	9.9
T-24	11.2	O-44	7.2
T-25	5.3	O-45	9.6
T-26	1.0	C-1	8.7
T-27	2.7	C-2	6.6
T-28	7.9	C-3	10.7
T-29	7.3	C-4	10.2
O-36	1.2	C-5	6.2
O-37	2.9	C-6	5.6
O-38	12.3	C-7	3.1
O-39	3.0	C-8	0.9
O-40	9.3	C-9	0.5
O-41	8.2	C-10	0.9
O-42	5.7	C-11	1.1

Tabla XL. Valores máximos, mínimos y desviaciones estándares del contenido en carbono orgánico y fracción volátil de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.

CONSTITUYENTE	Valor máximo	Valor mínimo	Valor medio	Desviación estándar
Carbono orgánico	4.1	<0.1	1.1	0.9
Fracción volátil	12.3	0.5	6.1	3.8

- Existen diferencias significativas entre los contenidos en fracción volátil, que oscilan entre el 0.5 y el 12.3%.

En la figura 46 se representa la evolución de los contenidos en fracción volátil, carbono orgánico y metales a lo largo de los diferentes puntos de muestreo. Al igual que en la cuenca del río Odiel, existe un notable paralelismo en la evolución de dichos parámetros.

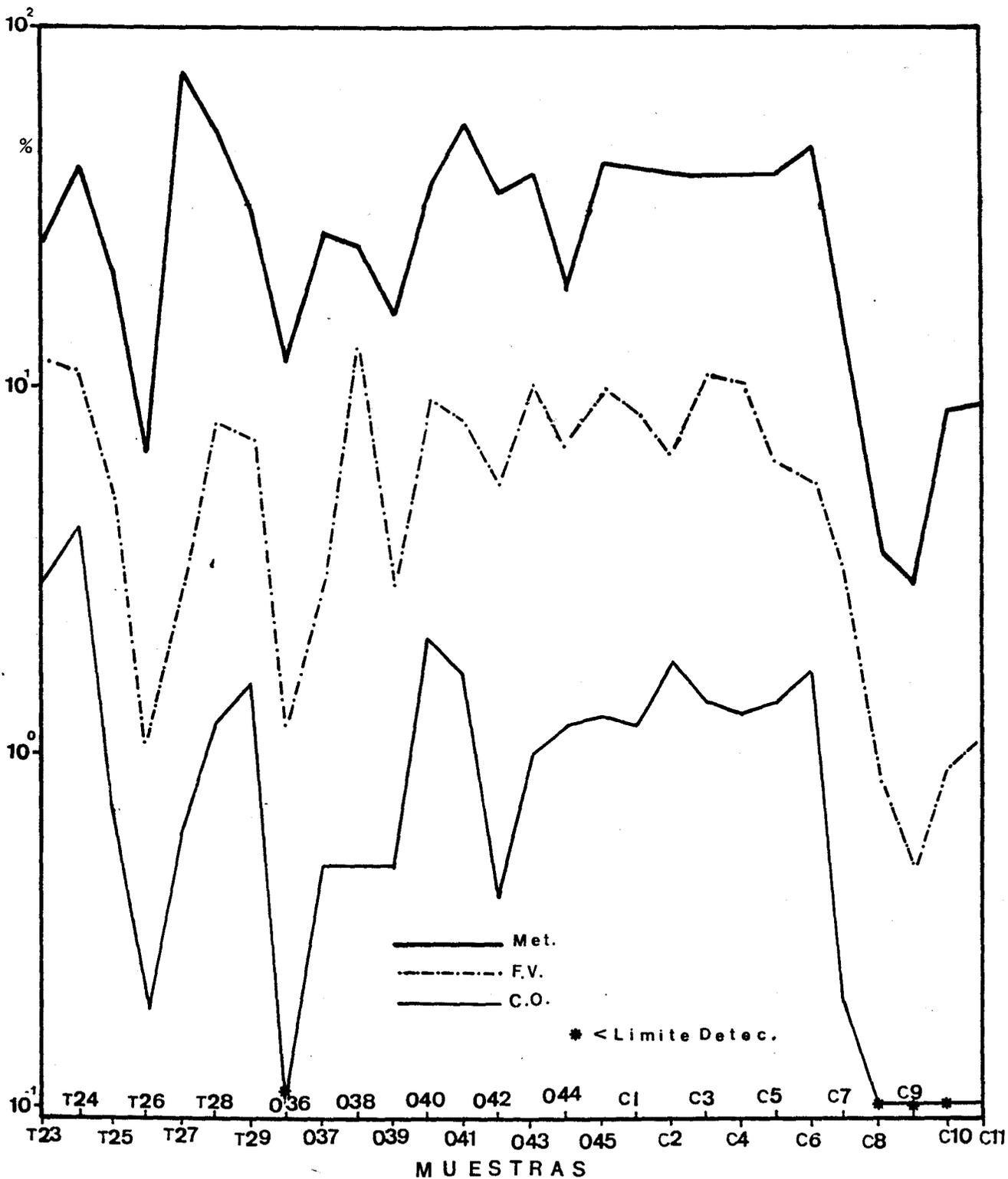


Figura 46. Contenidos en fracción volátil, carbono orgánico y metales, de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.

4.3. DISTRIBUCION GRANULOMETRICA

4.3.1. Resultados obtenidos

En la tabla XLI aparecen los resultados correspondientes a la distribución granulométrica de las muestras.

4.3.2. Consideraciones sobre los resultados

Tras la observación de la citada tabla XLI se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Existen diferencias notables entre las granulometrías de las muestras estudiadas. Probablemente debidas a la existencia de interfases entre los medios fluvial y marino.

- Las muestras suelen presentar una granulometría más fina que la obtenida en los ríos Tinto y Odiel, hasta el punto de que la fracción más abundante, es la que corresponde al tamaño de partículas inferiores a 75 μm . Esta circunstancia era de esperar, ya que como se indicó en apartados anteriores, la formación geológica de

Tabla XLI. Distribución granulométrica de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.

MUESTRA	PORCENTAJE EN PESO				
	<75 μm	75-125 μm	125-250 μm	250-500 μm	>500 μm
T-23	87.6	0.3	8.1	2.5	1.5
T-24	76.0	0.4	11.6	6.0	6.0
T-25	19.7	0.3	69.2	6.7	4.1
T-26	24.0	21.2	25.0	16.3	13.5
T-27	78.5	3.1	17.2	0.5	0.7
T-28	64.0	2.5	18.7	9.9	4.9
T-29	64.5	0.3	26.7	5.2	3.3
O-36	<0.1	<0.1	0.1	3.0	96.7
O-37	15.4	0.1	14.7	55.5	14.3
O-38	72.0	1.5	0.9	24.5	1.1
O-39	1.8	<0.1	3.1	36.7	58.3
O-40	51.0	0.4	27.9	11.3	9.4
O-41	80.1	0.6	15.7	2.5	1.1
O-42	16.1	0.5	53.1	25.6	4.7

Tabla XLI. (Continuación).

MUESTRA	PORCENTAJE EN PESO				
	<75 μm	75-125 μm	125-250 μm	250-500 μm	>500 μm
O-43	23.4	0.2	46.8	20.0	9.6
O-44	73.0	1.0	17.3	4.2	4.4
O-45	57.6	19.1	17.8	2.6	2.9
C-1	49.3	11.5	16.3	14.8	8.1
C-2	74.4	0.9	21.8	1.6	1.3
C-3	92.6	4.1	1.8	0.8	0.7
C-4	63.2	16.4	11.7	5.3	3.4
C-5	58.6	1.6	18.6	12.7	8.5
C-6	69.7	5.5	16.1	3.6	4.9
C-7	22.5	0.1	13.1	45.2	19.1
C-8	6.0	0.5	4.2	78.7	10.6
C-9	<0.1	<0.1	11.3	81.5	7.1
C-10	2.0	0.5	80.8	13.7	3.1
C-11	9.2	0.4	86.6	3.1	0.7

las rías de Huelva (correspondiente al Cuaternario reciente) se caracteriza por presentar una terraza fluvial constituida por una capa superior "limo-arcillosa".

En la figura 47 se representan conjuntamente, mediante diagramas de barras, la distribución granulométrica y el contenido global ponderado de metales en las muestras. Al igual que en los ríos Tinto y Odiel existe una cierta correlación entre el contenido total ponderado de metales en los sedimentos y la distribución granulométrica de los mismos. En general, las muestras de mayor contenido en metales son de textura "limo-arcillosa", y las menos enriquecidas de textura "arenosa".

4.4. ESTUDIO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

4.4.1. Correlación entre parámetros

En la tabla XLII se recoge la matriz de coeficientes de correlación entre las variables estudiadas. Se observa que existen correlaciones significativas entre un buen número de los parámetros estudiados, siendo de destacar las siguientes:

- Arsénico, cobalto, cobre, cinc, hierro, mercurio y plomo, todos estos elementos son constituyentes característicos de la pirita y de los vertidos de diversas industrias químicas ubicadas en la zona.

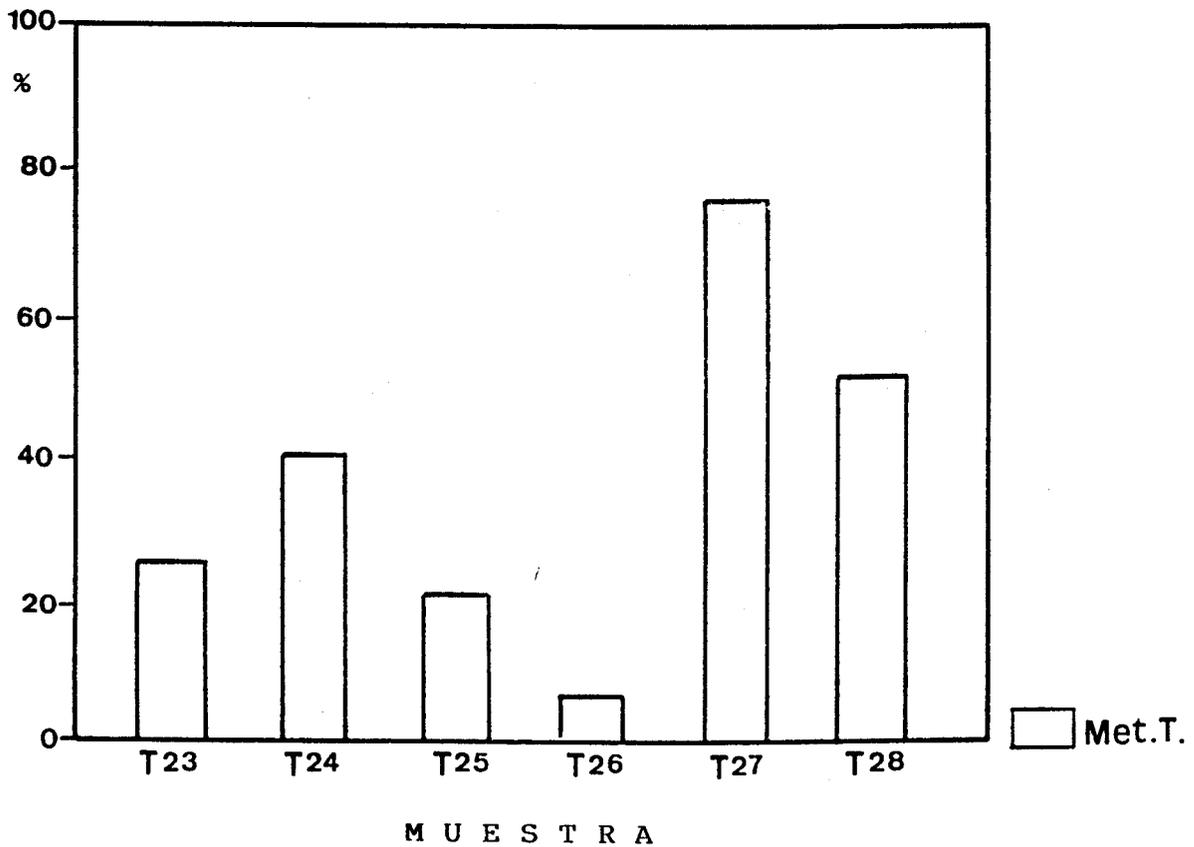
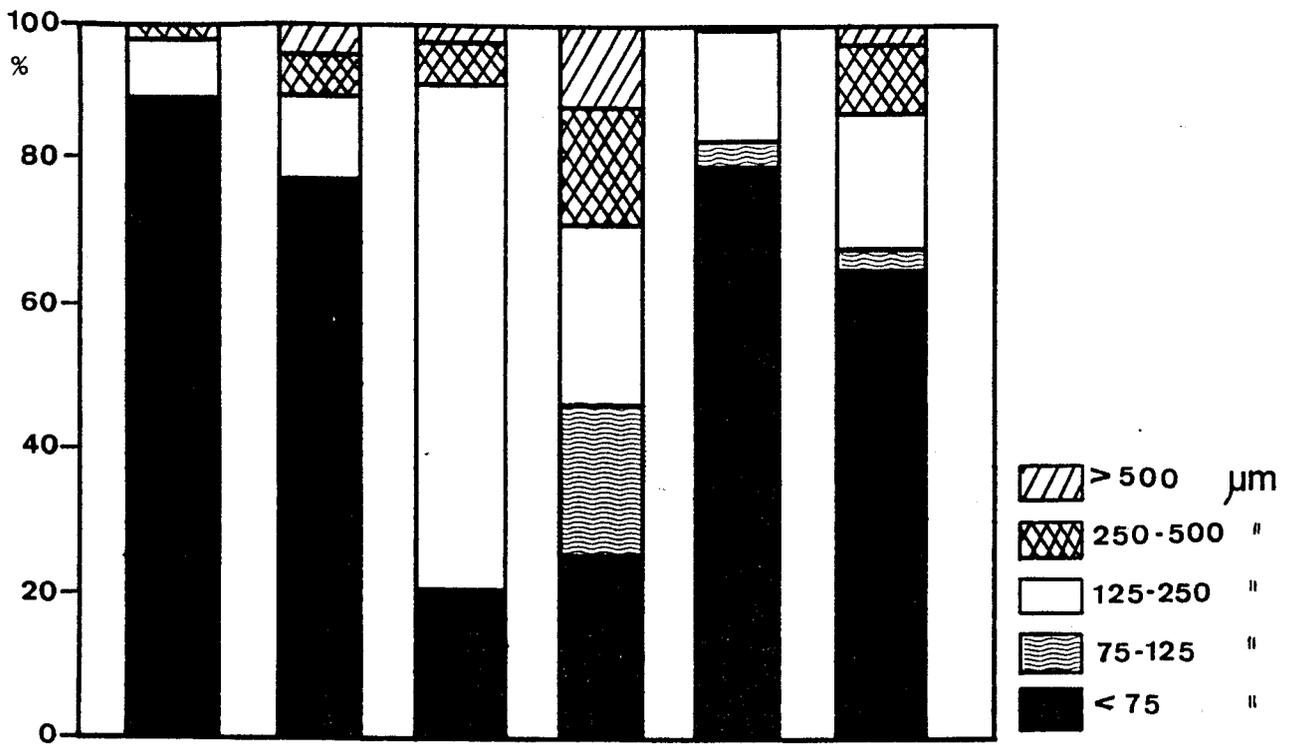


Figura 47. Distribución granulométrica y contenido global de metales en los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.

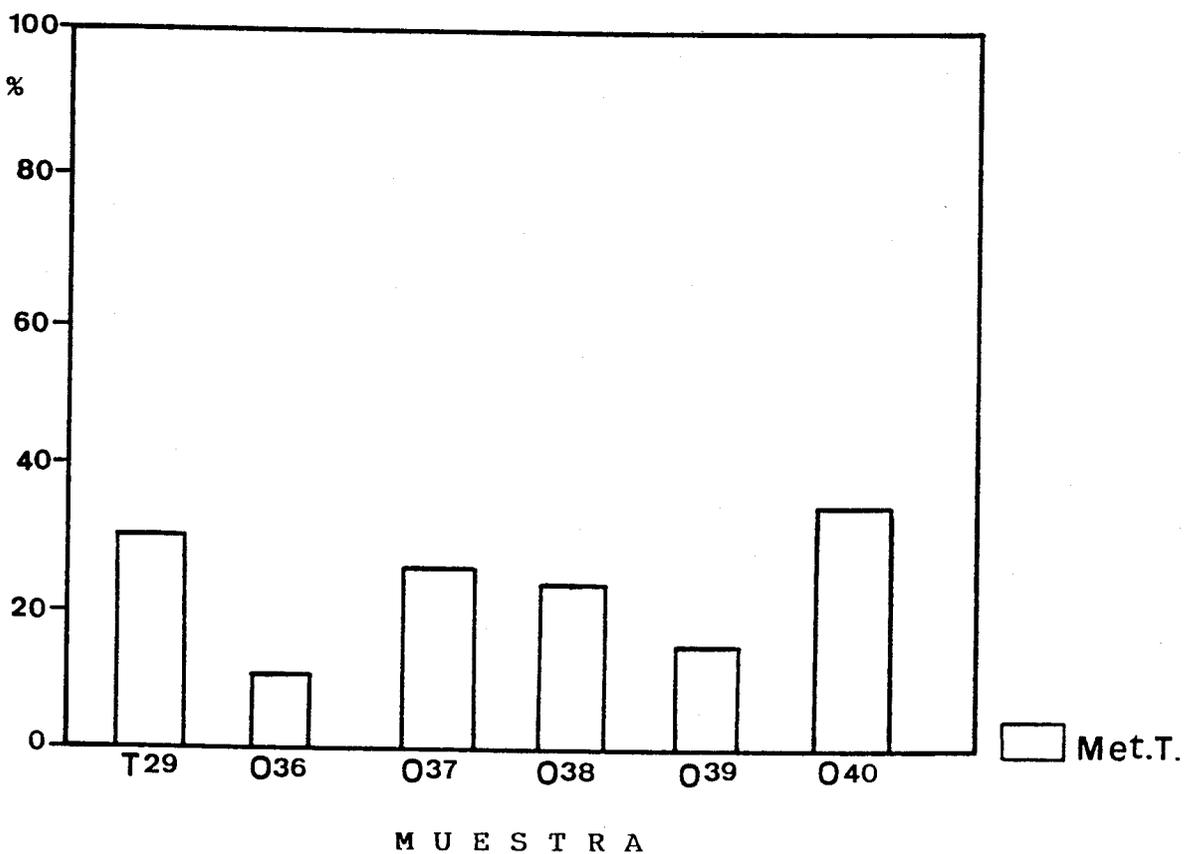
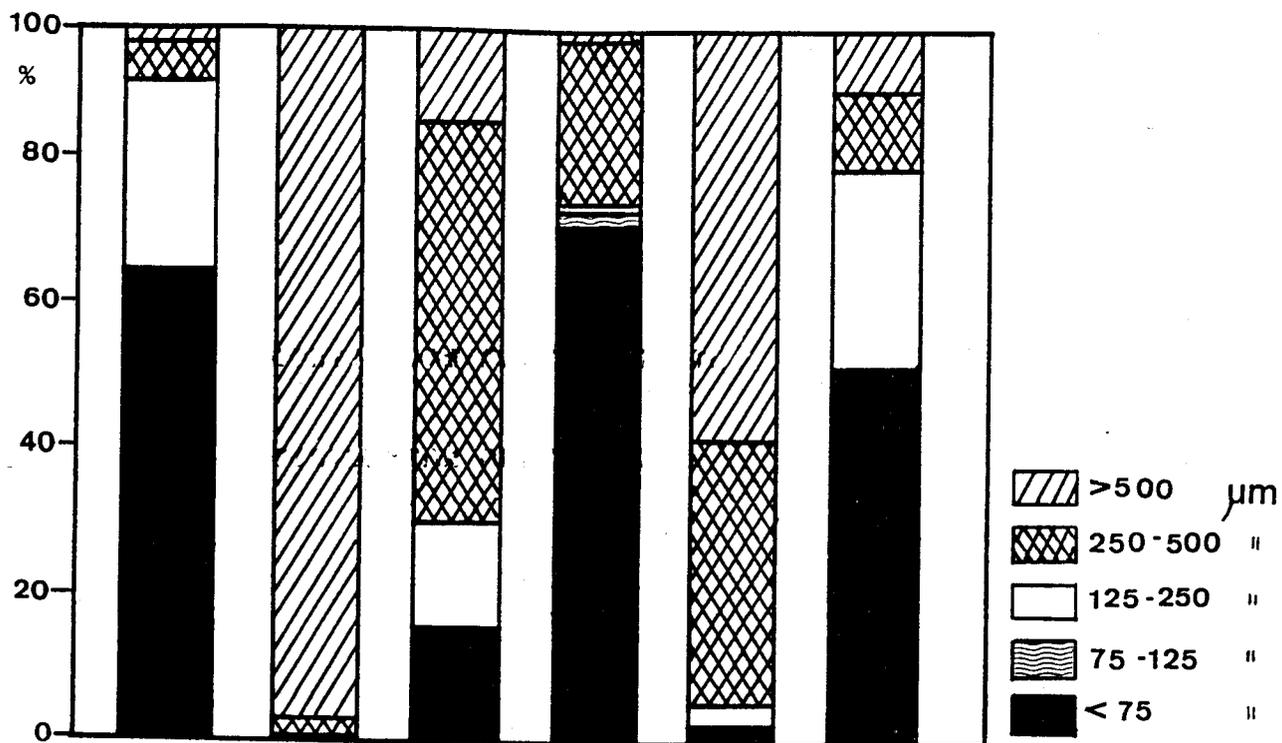


Figura 47. (Continuación).

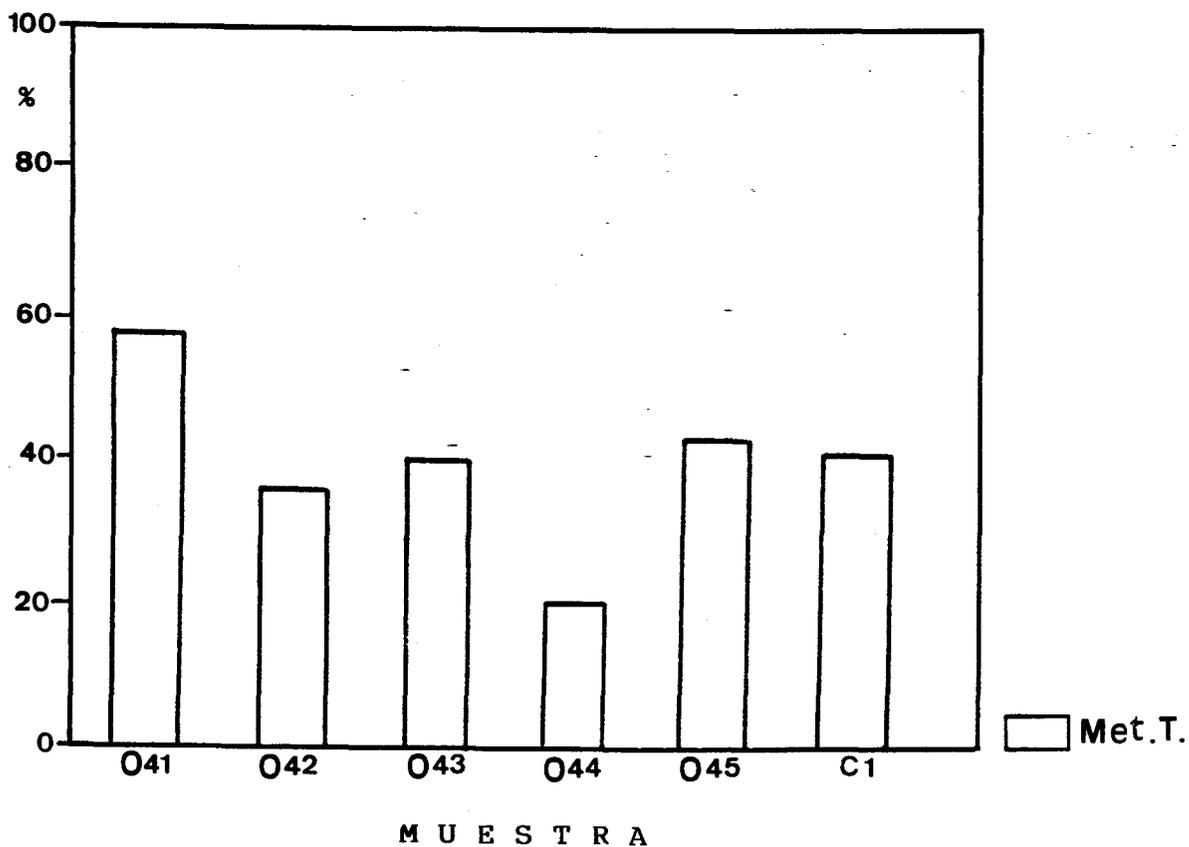
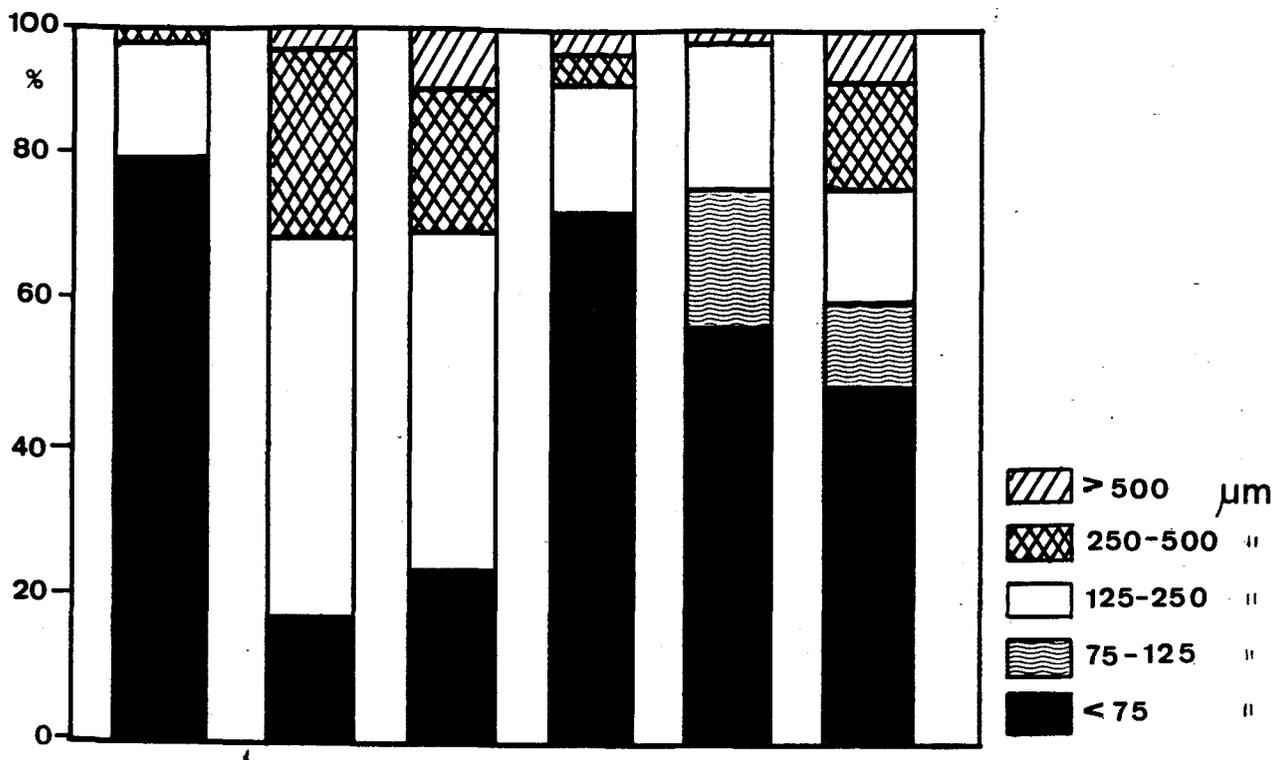


Figura 47. (Continuación).

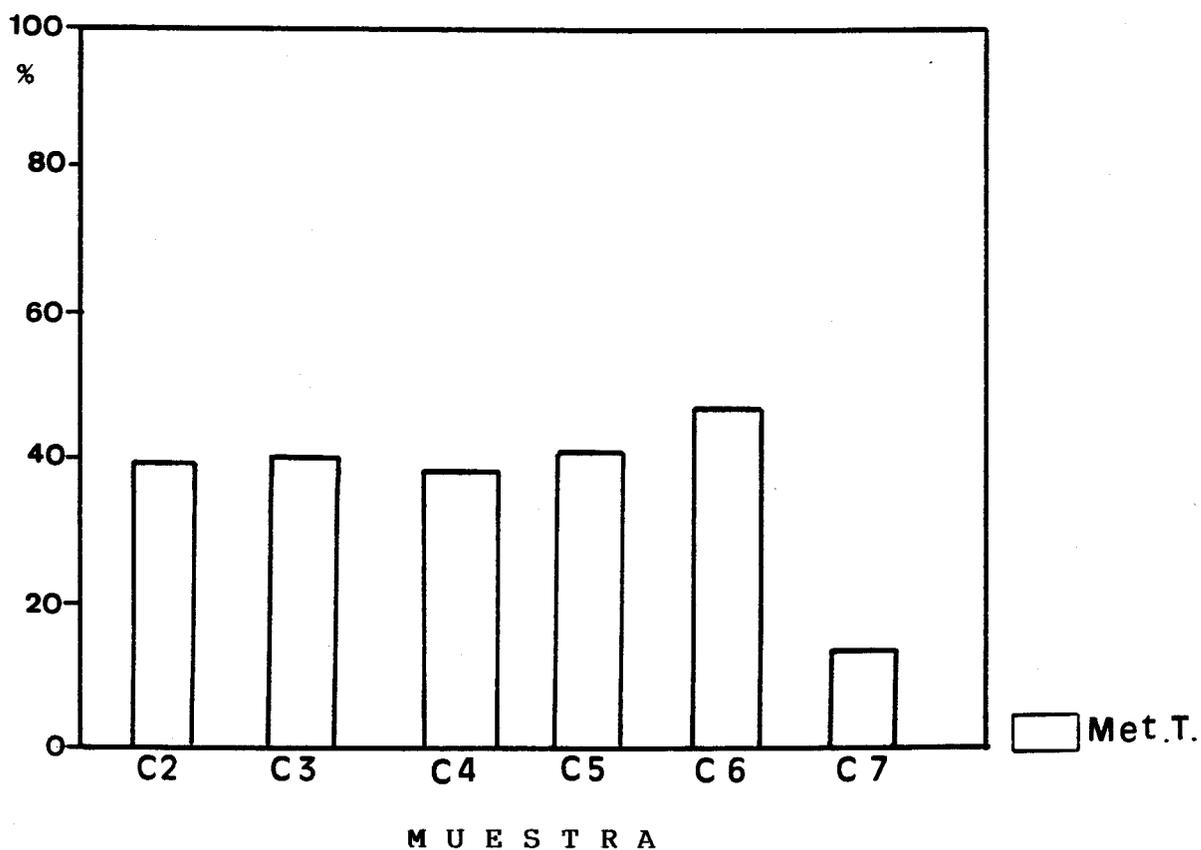
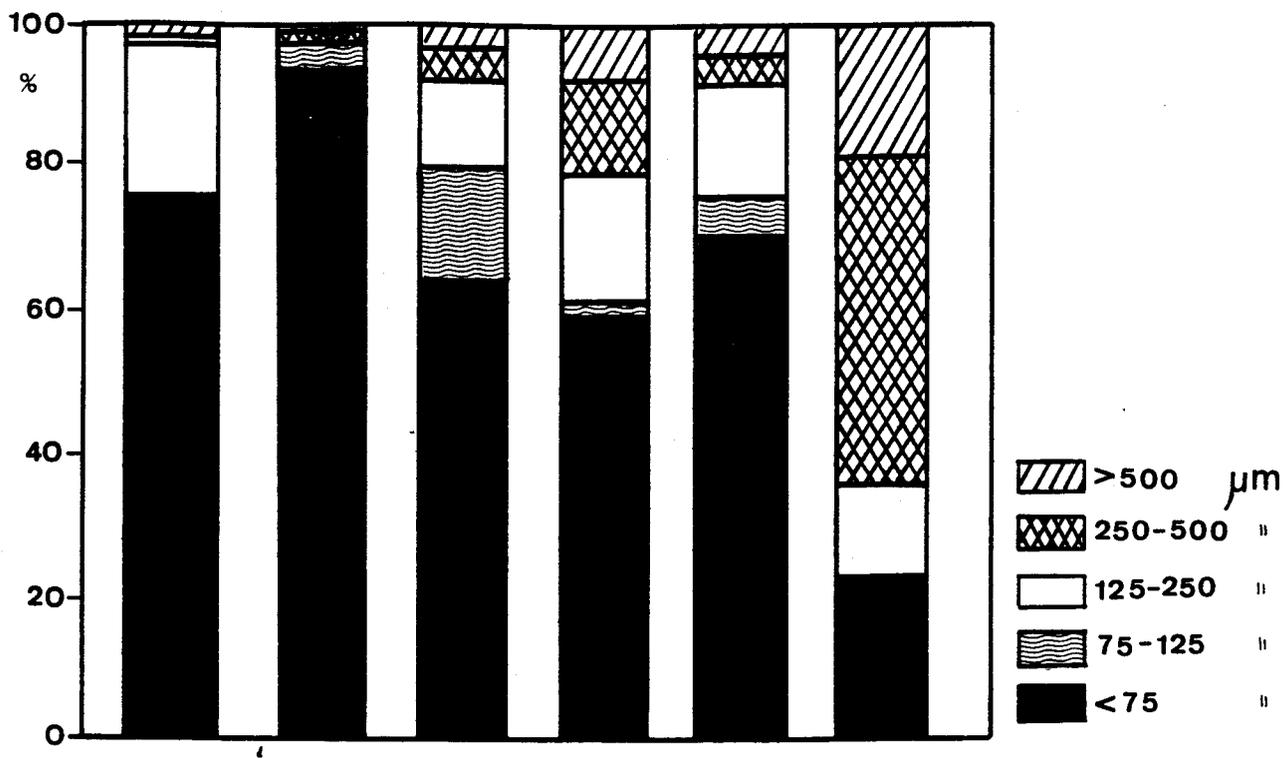


Figura 47. (Continuación).

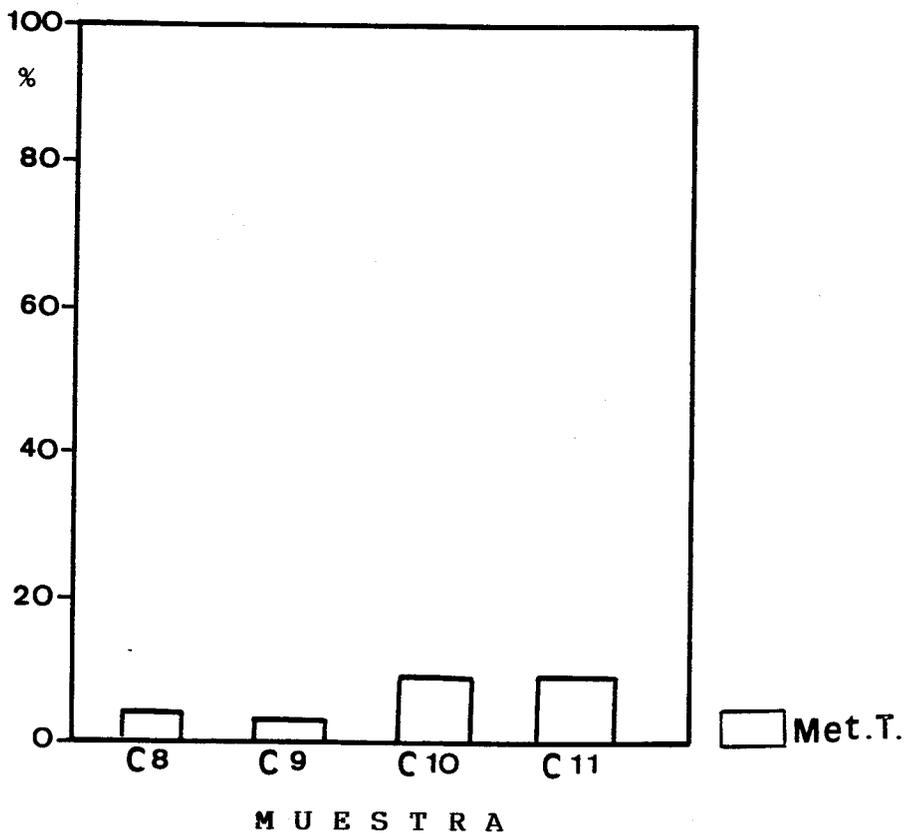
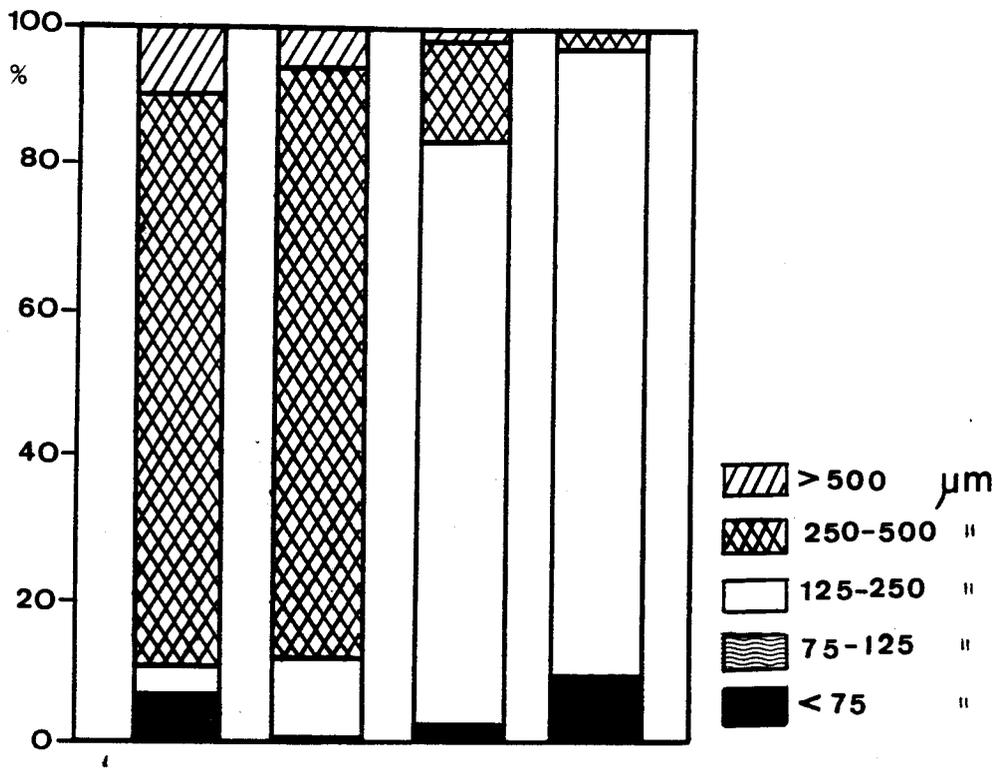


Figura 47. (Continuación).

Tabla XLII. Matriz de coeficientes de correlación. Rías del Tinto y del Odiel.

	As	Al	Mn	Ni	Pb	Zn	Hg	Cr	Fe	Co	Cu	Cd	FV	CO
As	1.000													
Al	0.267	1.000												
Mn	0.388	0.475	1.000											
Ni	0.538	0.479	0.676	1.000										
Pb	0.952	0.285	0.433	0.621	1.000									
Zn	0.697	0.098	0.516	0.620	0.749	1.000								
Hg	0.823	0.344	0.422	0.595	0.863	0.625	1.000							
Cr	0.203	0.104	0.095	0.620	0.252	0.061	0.403	1.000						
Fe	0.740	0.158	0.530	0.617	0.779	0.954	0.581	0.009	1.000					
Co	0.643	-0.061	0.429	0.499	0.683	0.962	0.519	-0.030	0.946	1.000				
Cu	0.838	0.398	0.548	0.662	0.855	0.827	0.814	0.216	0.838	0.747	1.000			
Cd	0.084	0.349	0.246	0.588	0.165	0.052	0.395	0.770	0.001	-0.080	0.285	1.000		
FV	0.314	0.670	0.326	0.458	0.326	0.016	0.411	0.327	0.128	-0.035	0.421	0.482	1.000	
CO	0.279	0.607	0.295	0.365	0.341	0.076	0.264	0.132	0.220	0.020	0.454	0.449	0.729	1.000

FV: Fracción volátil

CO: Carbono orgánico

- Cromo y cadmio.

- Aluminio, carbono orgánico y fracción volátil.

4.4.2. Análisis factorial

El análisis factorial de componentes principales de los resultados analíticos obtenidos, ha conducido a la determinación de tres componentes, que permiten la interpretación de los siguientes porcentajes de varianza de las variables:

COMPONENTE	%VARIANZA EXPLICADA
1	50.8
2	20.5
3	10.2
<hr/>	
TOTAL	81.5

El uso de estos tres componentes, explica de forma satisfactoria las varianzas individuales de cada una de las variables; los porcentajes explicados en cada caso se recogen en la tabla XLIII.

Tabla XLIII. Porcentaje de varianza explicada. Rías del Tinto y del Odiel.

VARIABLE	% VARIANZA EXPLICADA
Arsénico	76.8
Aluminio	77.8
Manganeso	46.9
Níquel	80.8
Plomo	84.0
Cinc	92.9
Mercurio	74.4
Cromo	94.6
Hierro	92.4
Cobalto	90.6
Cobre	91.2
Cadmio	85.6
Fracción volátil	79.8
Carbono orgánico	74.7

El nivel de interpretación de las variables, conseguido mediante estos componentes principales, es superior al 74% de la varianza (equivalente a un coeficiente de correlación de 0.86), si se exceptúa el manganeso (con un coeficiente de correlación de 0.68).

A) Factores de carga y mapas de posición de las variables

En la tabla XLIV, se recoge la matriz de los factores de carga rotados. Con objeto de facilitar la interpretación de los componentes principales, en las figuras 48 y 49 se representan los mapas de posición de las variables con respecto a los pares de componentes CP1-CP2 y CP1-CP3, respectivamente.

Tras la consideración de las figuras antes mencionadas, se puede realizar la siguiente interpretación de los componentes principales:

- El componente 1, puede considerarse como de constituyentes asociados a la pirita y a la composición de los vertidos de industrias químicas ubicadas en la zona, dado que presenta elevados factores de carga de hierro, cobre, cinc, cobalto, plomo, arsénico y mercurio.

- El componente 2, que se correlaciona con aluminio, carbono orgánico y fracción volátil, se corresponde con un "factor de capacidad de cambio", ya que dicho factor depende del contenido

Tabla XLIV. Matriz de los factores de carga rotados.
Rías del Tinto y del Odiel.

VARIABLES	FACTORES DE CARGA		
	1	2	3
Cinc	0.96	0	0
Hierro	0.96	0	0
Cobalto	0.94	0	0
Cobre	0.87	0.35	0
Plomo	0.87	0	0
Arsénico	0.84	0	0
Mercurio	0.73	0	0.40
Níquel	0.60	0.34	0.58
Manganeso	0.53	0.43	0
Aluminio	0	0.87	0
Carbono orgánico	0	0.85	0
Fracción volátil	0	0.84	0.29
Cromo	0	0	0.97
Cadmio	0	0.35	0.86

Los factores de carga <0.25 han sido sustituidos por 0

de carbono orgánico y de la presencia de arcilla, siendo el aluminio el constituyente característico de la arcilla.

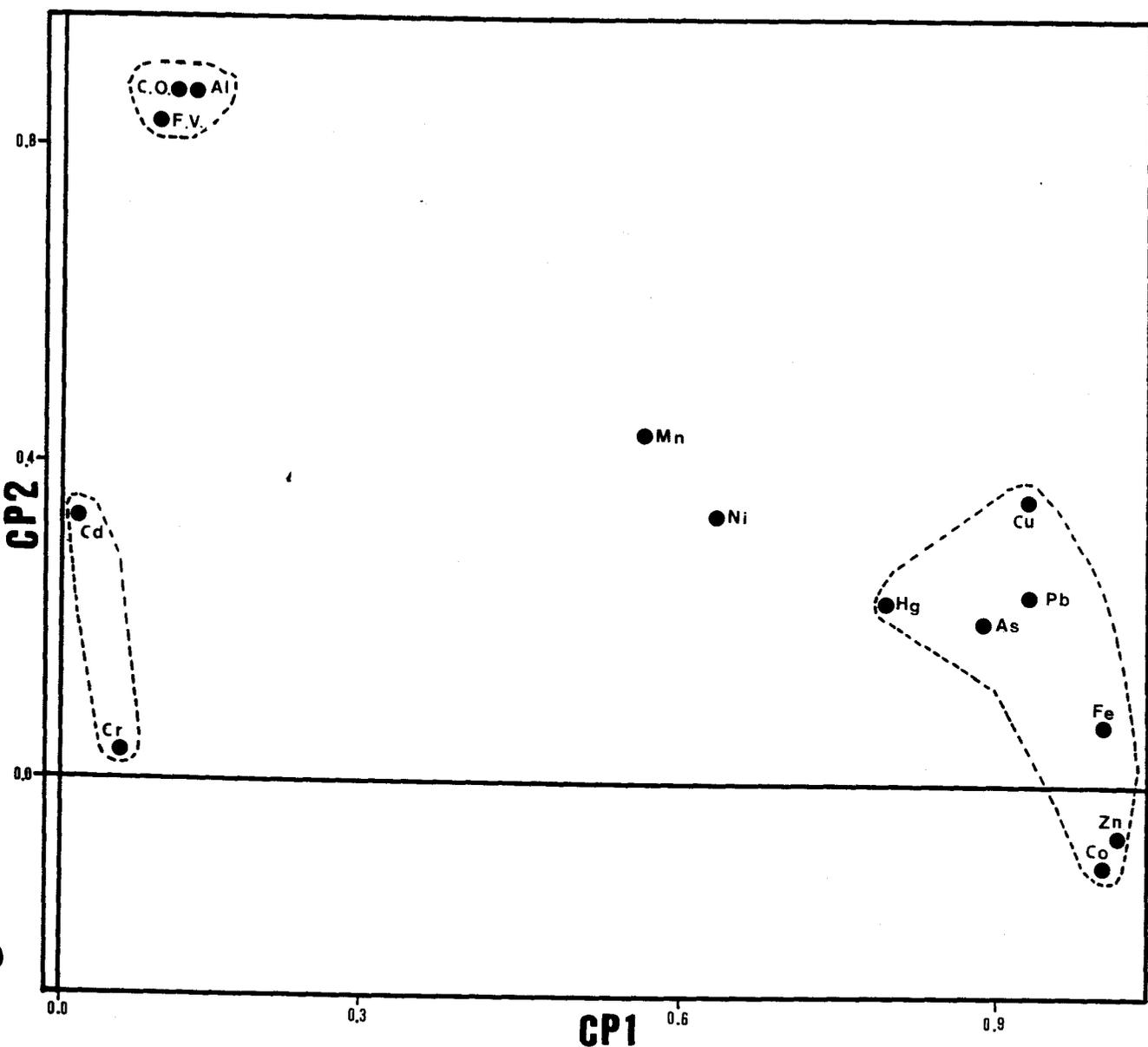


Figura 48. Mapa de posición de las variables con respecto al par de componentes CP1-CP2. Rías del Tinto y del Odiel.

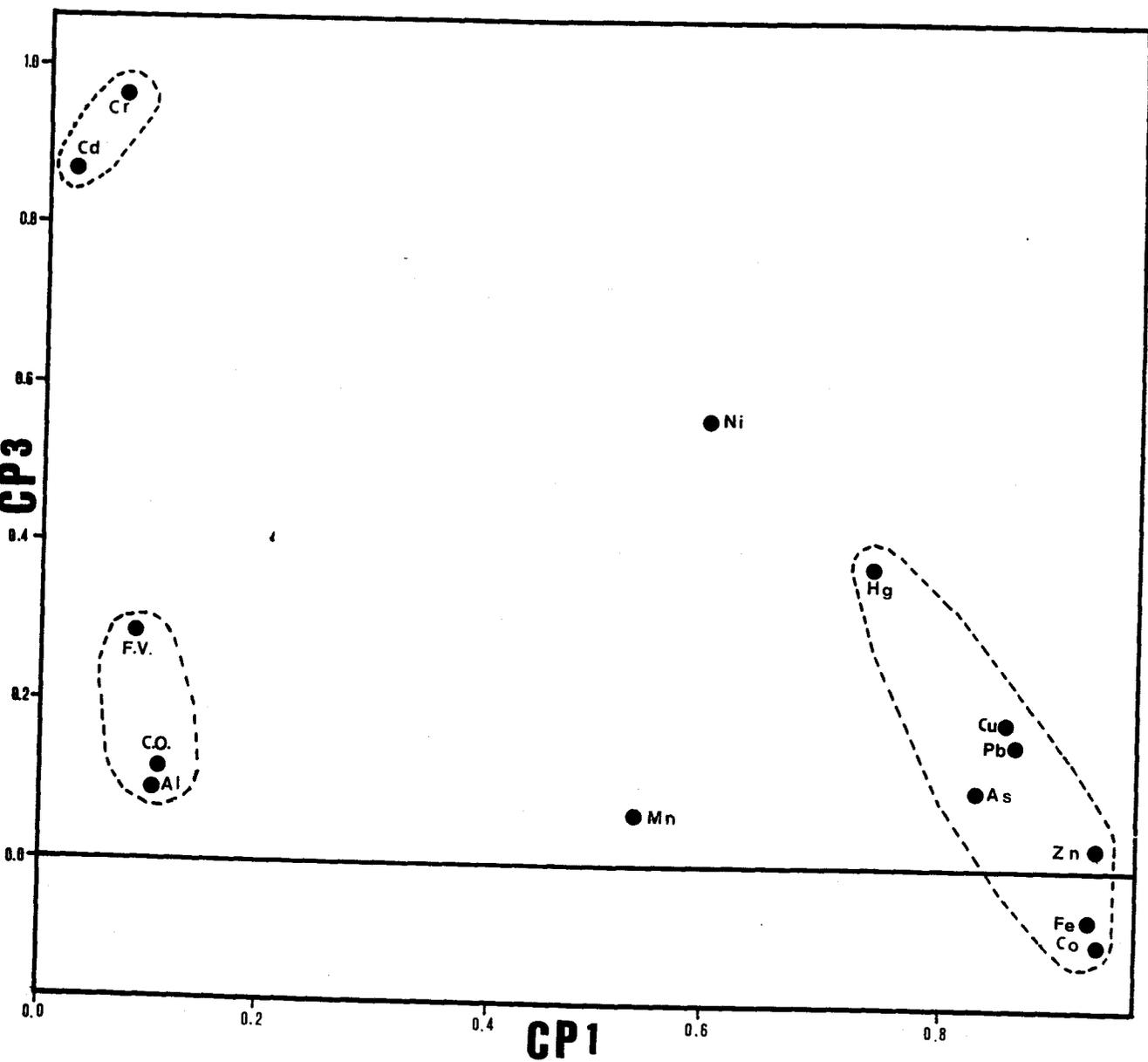


Figura 49. Mapa de posición de las variables con respecto al par de componentes CP1-CP3. Rías del Tinto y del Odiel.

- El componente 3, con un porcentaje de participación en la varianza total reducido (10.2), es atribuible a la presencia de cromo y cadmio en los sedimentos.

B) Mapas de posición de las observaciones

Con objeto de estudiar las relaciones existentes entre los diferentes puntos de muestreo, en las figuras 50' y 51, se representan los mapas de posición de las observaciones con respecto a los siguientes pares de componentes principales: CP1-CP2 y CP2-CP3.

De acuerdo con la interpretación de las componentes principales expuesta anteriormente y el examen de los mapas de posición de las observaciones, se pueden clasificar los sedimentos en los siguientes grupos:

- El formado por las muestras T-26, O-36, O-39, C-7, C-8, C-9, C-10, C-11, localizadas lejos de los vertidos contaminantes de la ciudad de Huelva y de los polígonos industriales. Estos sedimentos se caracterizan por sus reducidos contenidos en constituyentes metálicos (inferiores al 20%) y en carbono orgánico (inferiores o

iguales al 0.5%).

- El constituido por las muestras T-24, T-28, O-40, O-41, O-43, O-45, C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 y C-6, localizadas en las proximidades de los tres polígonos industriales o cercanas al muelle de Tharsis, cargadero de mineral pirítico (O-40 y O-41). Estos sedimentos se distinguen por ser los de mayores contenidos en metales (superiores al 35%), tener una granulometría fina y elevados niveles de carbono orgánico. En este grupo también se podría incluir la T-27, que es la muestra de mayor contenido total de metales (75.4%).

- Las restantes muestras (T-23, T-25, T-29, O-37, O-38, O-42 y O-44) se caracterizan por contener unos niveles relativamente altos en metales (aproximadamente entre el 20 y el 35%).

4.4.3. Análisis "cluster"

En la figura 52 aparece el dendograma correspondiente al análisis "cluster" de estaciones,

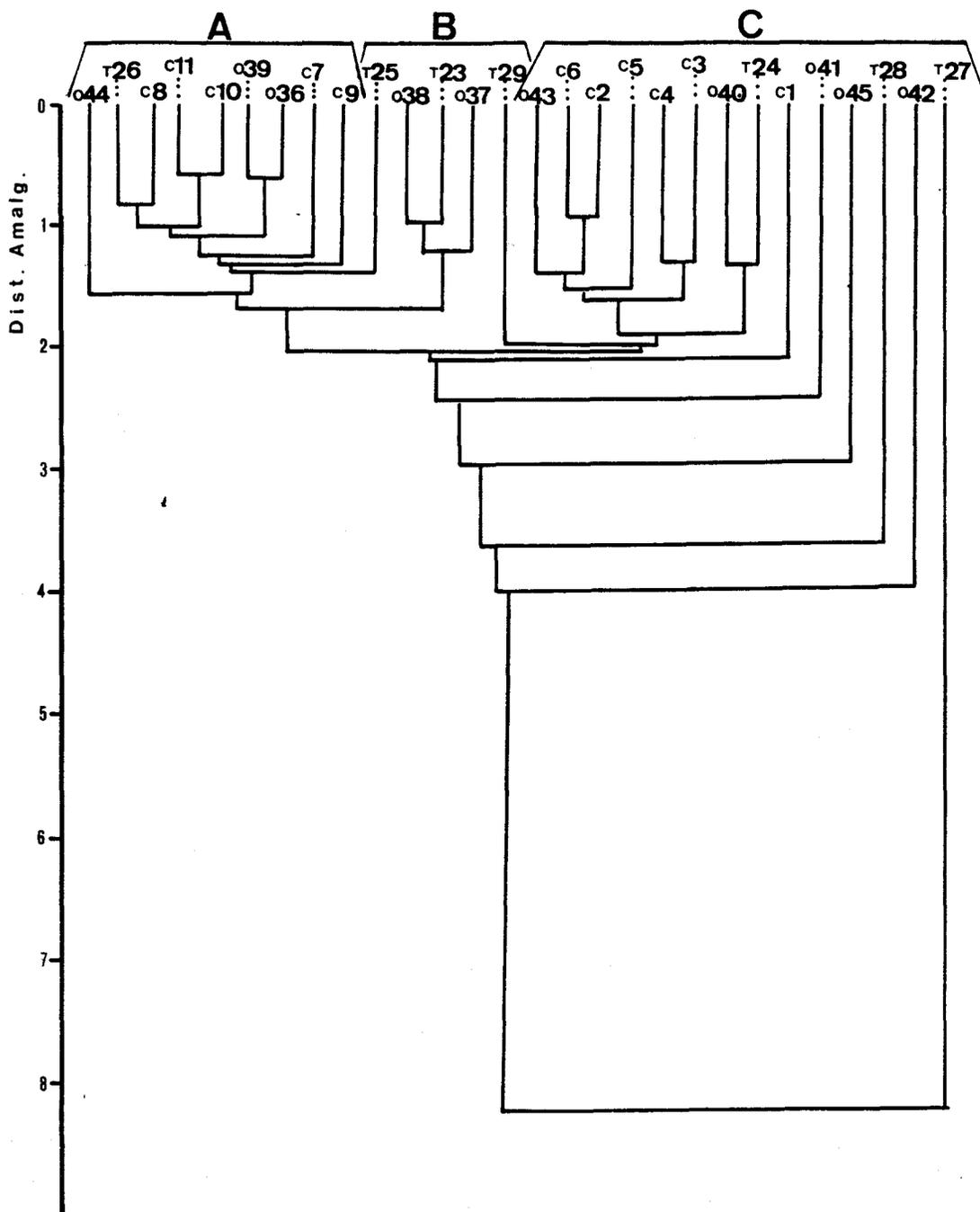


Figura 52. Dendrograma del análisis "cluster" de las estaciones de muestreo. Rías del Tinto y del Odiel.

que permite una clasificación de las muestras tomadas en las rías del Tinto y del Odiel, en los siguientes grupos:

- Sedimentos procedentes de zonas alejadas de la ciudad y de los polígonos industriales onubenses (O-44, T-26, C-8, C-11, C-10, O-39, O-36, C-7 y C-9). Estas muestras presentan los menores contenidos totales de metales. Grupo A.

- Muestras con unos niveles relativamente altos de metales (T-25, O-38, T-23, O-37 y T-29). Grupo B.

- Sedimentos sometidos a la influencia contaminante de la ciudad de Huelva y de los polígonos industriales (O-43, C-6, C-2, C-5, C-4, C-3, O-40, T-24, C-1, O-41, O-45, T-28, O-42 y T-27). Estas muestras se caracterizan por poseer los mayores contenidos totales de metales y por granulometría fina. Grupo C.

La presente clasificación, es análoga a la obtenida en el apartado anterior, en base a los mapas de posición de las observaciones.

V. CONCLUSIONES FINALES

En el presente trabajo de investigación, se ha efectuado un amplio estudio de la contaminación por metales en los sedimentos de las cuencas de los ríos Tinto y Odiel.

Se han analizado un total de 85 muestras procedentes de dichos ríos, habiéndose obtenido y discutido más de 1700 resultados analíticos. Dichos resultados han permitido conocer el contenido en metales de dichos sedimentos y su evolución a lo largo del cauce principal de los ríos, identificar las principales fuentes de contaminación, establecer criterios de clasificación y comparación de las muestras, sugerir la procedencia de los constituyentes analizados, y establecer relaciones entre los distintos parámetros y deducir los principales factores de que dependen.

Soporte importante de este trabajo de investigación ha sido el estudio bibliográfico realizado, en especial en lo concerniente a contaminación por metales de los ecosistemas acuáticos, técnicas experimentales de análisis y métodos de interpretación y tratamiento de los resultados. La citada recopilación bibliográfica ha permitido constatar, que la contaminación por metales de los sedimentos, es un tema de gran actualidad e interés.

A continuación, se resumen las principales conclusiones obtenidas en el presente estudio de investigación:

1. El contenido en metales de las muestras analizadas es, en general, muy elevado. Las concentraciones de un buen número de los elementos metálicos estudiados son superiores (a veces muy superiores) a las encontradas en otras cuencas fluviales.

2. Existen diferencias significativas entre los contenidos totales ponderados de metales en las muestras, que oscilan entre el 2.9 y el 83.1% en peso.

3. Gran parte de los elementos metálicos analizados proceden de los yacimientos y actividades mineras de la zona. No es de extrañar que esto suceda, si se tiene en cuenta que las cuencas altas y medias de los ríos Tinto y Odiel forman parte del denominado "Cinturón Pirítico Ibérico".

La composición de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel está igualmente afectada por los vertidos en diversas industrias químicas ubicadas en importantes polígonos industriales.

4. Las concentraciones de carbono orgánico suelen ser bajas, a pesar de lo cual puede observarse una evolución paralela entre dichos valores y los correspondientes al contenido global ponderado de metales.

5. Existen diferencias notables entre las distribuciones granulométricas de las muestras estudiadas. Se observa que, en general, el contenido en metales aumenta conforme disminuye el tamaño de las partículas, sin duda debido a que las partículas "finas" poseen elevada superficie específica y energía superficial, lo que favorece los procesos de intercambio y de adsorción de metales.

6. La matriz de coeficientes de correlación entre los parámetros estudiados, ha puesto de manifiesto que existen correlaciones significativas entre un buen número de los constituyentes analizados.

7. El análisis factorial de componentes principales de los resultados obtenidos, ha conducido a la determinación de tres componentes, que en la cuenca del río Tinto explican el 80.0% de la varianza total, en la del río Odiel el 86.0% y en las rías de ambos el 81.5%.

Estos componentes explican de forma satisfactoria las varianzas individuales de cada uno de los parámetros.

8. Los factores de carga y mapas de posición de las variables han permitido la siguiente interpretación de los componentes principales:

A) Cuenca del río Tinto

- El componente 1, puede considerarse como de constituyentes asociados a la pirita, debido a que se correlaciona intensamente con hierro, cinc, cadmio, cobre y cobalto.

- El componente 2, que se correlaciona con cromo, níquel, aluminio y manganeso se corresponde con un factor de constituyentes asociados a minerales de arcilla. Este componente igualmente al carbono orgánico.

- El componente 3, con un porcentaje de participación en la varianza total reducido (10.9), es atribuible a la presencia de arsénico y mercurio en las muestra.

B) Cuenca del río Odiel

- El componente 1, con elevados factores de carga para arsénico, plomo, cinc, mercurio, hierro, cobalto, cobre y cadmio, puede denominarse como de constituyentes de la pirita.

- El componente 2, se corresponde con un factor de constituyentes asociados a minerales de la arcilla, dado que se correlaciona con cromo y aluminio.

- El componente 3, con un porcentaje de participación en la varianza total pequeño (7.7), parece estar asociado a la presencia de materia orgánica en los sedimentos.

C) Cuencas de las rías del Tinto y del Odiel

- El componente 1, puede estimarse como de constituyentes asociados a la pirita y a la composición de los vertidos de industrias químicas en la zona, ya que presenta elevados factores de carga para hierro, cobre, cinc, cobalto, plomo, arsénico y mercurio.

- El componente 2, que se correlaciona con aluminio, carbono orgánico y fracción volátil, se corresponde con un "factor de capacidad de cambio", ya que el citado factor depende del contenido de carbono orgánico y de la presencia de arcilla, siendo el aluminio el elemento característico de la arcilla.

- El componente 3, con un porcentaje de participación en la varianza total reducido (10.2), es atribuible a la presencia de cromo y cadmio en los sedimentos.

9. Los mapas de posición de las observaciones y los dendogramas correspondientes a los análisis "cluster", han permitido estudiar las relaciones existentes entre los sedimentos de diferentes puntos de muestreo, al igual que la clasificación de las muestras.

VI. BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. CORRALES I.; SANCHEZ DE LA TORRE L.; 2 VERA J.A.; VILAS L.; Estratigrafía. Rueda (1977).
2. CARTER R.M.; Earth Sci. Rec. 11, 145-177 (1975).
3. SELLEY R.C.; An introduction to sedimentology. Academic Press (1976).
4. KRUMBEIN W.C.; SLOSS L. L.; Stratigraphy and Sedimentation, 2^a ed. Freeman (1969).
5. RIGBY J.K.; HAMBLIN W.K.; Recognition of ancient sedimentary environments. S.E.P.M. 16 (1972).
6. PETTIJOHN F.B.; Sedimentary Rocks. Harper (1960).
7. DUNBAR C.O.; RODGERS J.; Principles of Stratigraphy. J. Wiley (1963).
8. BLATT H.; MIDDLETON G.V.; MURRAY R.C.; Origin of Sedimentary Rock. Prentice Hall (1972).
9. CALVERT S.E.; Chemical oceanography, 2^a ed. Academic Press (1976).
10. WARREN L.J.; Environmental Pollution, 2, 401-436 (1981).
11. TWENHOFEL W.H.; Principles of sedimentation, 2^a ed. Mc Grawhill Book Company (1950).
12. ALLEN J.R.L.; Sedimentology, 5, 89-195 (1965).
13. ALLEN J.R.L.; Earth Science Series, 1, 248-251 (1970).
14. YALIN M.S.; "Mechanics of Sediment transport". Pergamon. Oxford (1972).

15. HJULSTROM F.; Assoc. Pet. Geol., 25, 5-31 (1939).
16. SUNDBORG A.; Geografiska Annaler, 38, 125-316 (1950).
17. ROGERS J.W.; ADAMS A.S.; Fundamentals of Geology. Omega (1969).
18. VISHER G.S.; Jour. Sed. Petr., 39, 1074-1106 (1969).
19. FRIEDMAN G.S.; Jour. Sed. Petr., 37, 327-354 (1967).
20. COSTELLO W.R.; WALKER R.C.; Jour. Sed. Petr., 42, 389-400 (1972).
21. MOSS A.J.; Sedimentology, 18, 159-220 (1972).
22. VISHER G.S.; Am. Ass. Petr. Geol. Bull., 49, 41-61 (1965).
23. VISHER G.S.; Primary Sedimentary structures and their hydrodynamic interpretation. S.E.P.M. 12 (1965).
24. SUAREZ DE CENTIC.; VALENZUELA M.; Ambientes y sedimentación en zonas litorales. M.O.P.U. Madrid (1986).
25. CHAPMAN V.J.; Salt marshes and Salt deserts of the world. Interscience. New York (1960).
26. CAMERON W.M.; PRITCHARD D.W.; Estuaries. M.N. Hill (1963).
27. BIRD E.C.F.; Coast M.I.T. Press, 4 (1969).
28. BOWDEN K.F.; Proc. Royal Soc., Serv. A, 265, 320-325 (1962).
29. STRAHLER A.; Geografía Física. Omega (1981).

30. HAVEN D.S.; MORALES-ALAMO R.; Limnol and Ocean. 11 (4), 487-498 (1966).
31. LAUFF G.H.; Estuaries. Am. Assoc., Adv. Sci. Spec. Pub. 83 (1967).
32. HANSEN D.V.; RATTRAY M.; Jour. Mar. Rescavch, 23 (2), 104-122 (1965).
33. MEADE R.H.; Jour. Sed. Petrology, 39 (1), 222-234 (1969).
34. SCHUBEL J. R.; Am. Geol. Inst., Short Course Lecture Notes, VI.1 - VI.17 (1971).
35. SCHUBEL J.R.; PRITCHARD D.W.; Jour. Geol. Education, 20 (2), 60-68 (1972).
36. REINECK H.E.; SINGH I.B.; Depositional sedimentary environments. Springer (1973).
37. MCGOWEN J.H.; GARNER L.E.; Sedimentology, 14, 77-112 (1970).
38. DOEGLAS D.J.; Sedimentology, 1, 167-190 (1962).
39. HOLMES A.; Principles of physical Geology. Nelson (1965).
40. KUKAL Z.; Geology of Recent Sediments. Academic Press (1971).
41. CAPUZZO J.M.; ANDERSON F.E.; Marin. Geol., 14, 225-235 (1973).
42. EVANS G.; Quart. Jour. Geol. Soc., 121, 208-245 (1965).

43. RUSNAK G.A.; Estuaries. A.A.A. Sc. Publ., 83, 180-184 (1971).
44. BURTON J.D.; LISS P.S.; Estuarine Chemistry. Academic Press (1976).
45. RILEY J.P.; CHESTER R.; Introduction to Marine Chemistry. Academic Press. London (1971).
46. DE PINTO J. et al.; Aquatic Sediments. J.W.P.C.F., 56 (6), 780-787 (1984).
47. LERMAN A.; Geochemical Processes Water and Sediment Environments. John Wiley and Sons (1979).
48. CATALAN L.J.; CATALAN A.P.; Los sedimentos de los ríos y la contaminación. Santiago (1985).
49. HAKANSOL L.; KALLSTRÖM A.; Sedimentology, 25, 205-266 (1978).
50. MANHEIM F.T.; Chemical Oceanography, 2^a ed. Academic Press, London (1976).
51. PAMATMAT L.; Science. 215, 395-398 (1982).
52. DUCHART P.; CLAVERT S.E.; PRICE N.B.; Limnol. Oceanogr., 18, 605-610 (1973).
53. ALZIEU C.; MAGGI P.; Le milieu naturel et ses variations, institut Scientifique et technique des Peches Maritimes (1974).
54. STOCKER H.S.; SEAGERS L.; Química Ambiental; Contaminación del Aire y del Agua. Blume Ecología (1981).

55. STOKES P.M.; Progress in Phycological Research, Round and Chapman, 2 (3), 87-112 (1983).
56. VIARENGO A.; Marine Pollution Bulletin, 16, 153-158 (1985).
57. MURPHY C.B.; SPIEGEL S.J.; Journal of the Water Pollution Control Federation, 54, 849-854 (1982).
58. PENALVER L.; Curso sobre Contaminación Ambiental en las Zonas Litorales, M.O.P.U. Madrid (1986).
59. BERTINE K.; Biogeochemistry of Estuarine Sediments, UNESCO. (1978).
60. TEJERO I.A.; Curso sobre Contaminación Ambiental en las Zonas Litorales, M.O.P.U. Madrid (1986).
61. BOYLE R.W.; JONASSON I.R.; J. Geochem. Explor., 2, 251-296 (1973).
62. ASTON S.R.; THORNTON I.; Water Res., 9, 189-195 (1975).
63. COLBOURNE P.; Sci. Total Environ., 4, 359-363 (1975).
64. REAY P.F.; J. Appl. Ecol., 9, 557-565 (1972).
65. RUNNELLS D.D.; Interdisciplinary Approach. Geol. Soc. Am. (1972).
66. GARRELS R.M.; Chemical Cycles and the Global Environment, W. Kaufmann (1975).
67. WEISSBERG B.G.; ZOBEL M.G.; Bull. Environ. Contam. Toxicol., 9, 148-155 (1973).
68. MANRIQUE F.A.; ARROYO G.A.; NEBRED A.C.A.; RODRIGUEZ R.J.; Niveles de metales pesados en los sedimentos

actuales del Parque Nacional de Doñana. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Instituto de Investigaciones Agrarias, 38, Madrid (1985).

69. FORSTNER U.; WITTMANN G.T.W.; Metal Pollution in the Aquatic Environment, 2^a ed. Springer-Verlag (1983).
70. KLEIN L.A.; Source of metal in New York city wastewater. J.W.P.C.F. 46 (1974).
71. KNEIPP T.J.; HERNANDEZ T.; RE G.; Trace substances in Environmental Health, Hemphill, vol 8 (1974).
72. ASAMI T.; Ibaraki Daigaku Nogakubu Gakujutsu Hokaku, 22, 19-23 (1974).
73. LOWE W.; Water Pollut. Control, 69, 270-280 (1970).
74. PRATER B.E.; Water Pollut. Control, 74, 63-78 (1975).
75. BARNHART R.; Environ. Pollut., 16, 107-114 (1978).
76. DEAN J.G.; Environ. Sci. Technol., 6, 518-522 (1972).
77. DIRECCION GENERAL DE INNOVACION INDUSTRIAL Y TECNOLOGIA; Tecnologías Básicas aplicables a la depuración de los efluentes líquidos de diversas industrias, Ministerio de Industria y Energía (1977).
78. BRAYAN G.W.; Marine Pollution, Academic Press London (1976).
79. LEWIN J.; DAVIES B.E.; WOLFENDEN P.I.; River Channel Changes, Gregory K.J. (1977).
80. ABDULLAH M.I.; ROYLE L.G.; Nature, 238, 229-330 (1972).

81. BROWN J.R.; Environ.Cont. Toxicol., 17, 190-195 (1977).
82. DAVIES B.E.; ROBERTS L.J.; Water Air Soil Pollut., 9, 507-518 (1978).
83. PASTERNAK K.; Acta Hydrobiol., 15, 145-166 (1973).
84. PARSON J.; Water Air Soil Pollut., 7, 333-354 (1977).
85. KLUSMAN R.W.; EDWARDS K.W.; Ground Water, 15, 160-169 (1977).
86. WARD N.I.; Books, R.R. Reeves R.D. (1976).
87. MOON T.C.; LUCOSTIC C.M.; Air and Soil Pollution, 11, 377-390 (1979).
88. NORDSTROM D.K.; JENNE E.A.; BALL J.W.; Am. Chem. Soc. Symposium Series 93 (1979).
89. OLSON G.J.; TURBAK S.C.; FETER S.G.; Water Res, 13, 1033-1041 (1979).
90. NORRIS R.H.; LAKE P.S.; SWAIN R.; Aust. J. Mar. Freshwater Res., 31, 817-827 (1980).
91. FILIPEK L.H.; CHAO T.T.; CARPENTER R.H.; Chem. Geology, 33, 45-64 (1981).
92. KIMBER A.J.; PULFORD I.D.; DUNCAN H.J.; J. Appl. Ecology, 15, 627-633 (1978).
93. THOMPSON J.G.; Water S.A., 6, 130-134 (1980).
94. CABRERA F.; TOCA C.G.; DIAZ E.; ARAMBARRI P.; Water Res. 18, 1469-1482 (1984).
95. BIGMAM J. M.; TUOVINEN O.H.; BRADY K.S.; LOGAN T.J.; Water Resourc.Cent.Ohio State Univ.Report., P384-159664.

96. JURACIC L.; MENEGAZZO V.; RABITTI S.; RAMPAZZO G.; The Science of the total Environment, 55, 243-249 (1986).
97. GIBBS R.J.; Geological Society American Bulletin, 88, 829-836 (1977).
98. AHL T.; Ambio Special Report, 5, 219-228 (1977).
99. CAMPBELL J. A.; LORING D.M.; Pollution Bulletin, 11 (9), 257-261 (1980).
100. CARISTI C.; CIMINO G.; ZIINO H.; Atti. Soc. Pelorit. Sc. Fis. Mat et Nat., 26, 203-214 (1980).
101. RASHID M.A.; Chem. Geol., 13, 115-123 (1974).
102. NRIAGU J.; COKER R.D.; Environmental Science and Technology 14 (4), 39-46 (1980).
103. TAN K.H.; Soil. Sci., 123, 235-237 (1977).
104. BUNZL K.; SCHMIDT W.; SAN SONI B.; J. Soil Sci., 27, 32-34 (1976).
105. STEVENSON F.G.; Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 65-69 (1976).
106. GARDINER J.; Water Res., 8, 157-164 (1974).
107. GUY R.D.; CHAKRABARTI C.L.; SCHRAMM L.L.; Can. J. Chem., 53, 661-669 (1975).
108. FERGUSON J.; RUBELA B.; Chem. Geol., 13, 163-186 (1974).
109. HOROWITZ A.J.; Environ. Sci. Technol. 20, 155-160 (1986).
110. HELLMANN H.; Dtsch. Gewässerkundl. Mitt. 14, 160-164 (1970).

111. TUREKIAN K.K.; *Chemosphere and Cosmochimica Acta*, 41, 1139-1144 (1977).
112. HART B.T.; *Hidrobiología*, 91, 299-313 (1982).
113. HART B.T.; DAVIES S.H.R.; THOMAS P.A.; *Water Res.* 16, 605-612 (1982).
114. NAIR K.V.K.; *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 37 (6), 657-664 (1984).
115. JENKINS D.A.; GARETH W.J.R.; *Applied Soil Trace Elements*, ed. B.E. Davies (1980).
116. WOOD J.M.; GOLBERG E.D.; *Konferenzen, Physical and Chemical Sciences*, Berlin (1977).
117. JENNE E.A.; *Symposium on Molybdenum*, New York (1976).
118. HILDEBRAND E.E.; BLUM W.E.; *Naturwissenschaften*, 61, 169-170 (1974).
119. BOURG A.C.M.; FILBY R.H.; *Chem. Aquatic. Ecosyst.*, vol 2, Ottawa (1974).
120. JONASSON I.R.; *The Fluvial Transport of Sediment Associated Nutrients and Contaminants*, Windsor (1977).
121. SAXBY J.D.; *Chem Geol.*, 12, 241-288 (1973).
122. STUMM W.; MORGAN J.J.; *Aquatic Chemistry*, New York (1970).
123. SINGER P.C.; *Fate of Pollutants in the Air and water Environment*, Part I, New York (1977).
124. CAMERON E.M.; BALLANTYNE S.B.; *Geol. Surv.Can. Pap.*, 75 (29), 19-23 (1975).

125. FEICK G.; HORNE R.A.; YEAPLE D.; Science, 175, 1142-1143 (1973).
126. FORSTNER U.; MULLER G.; Schewermetalle in Flüssen und Seen, Heidelberg (1974).
127. GOLDBERG E.D.; Pollution history of estuarine sediment, Oceanus (1975).
128. HAWLEY J.R.; The problem of acid mine drainage in the province of Ontario, Ont. Water Resour. Commiss, Toronto (1972).
129. BEAMISH R.J.; HARVEY H.H.; J. Fish.Res. Board. Can., 29, 1131-1143 (1972).
130. HENDREY G.R.; BORGSTROM R.; RADDUM G.; Abstr. 39 th Annu. Meet. ASLO, Savannah (1976).
131. MORTIMER C.H.; Limnol. Oceanogr., 16, 387-404 (1971).
132. TESSENW U.; BAYNES Y.; Natur wissen schafen, 62, 342-344 (1975).
133. EDGINGTON D.H.; CALLENDER L.; Earth Planet. Sci. Lett., 8, 97-100 (1970).
134. THOM N.S.; Water Res., 5, 391-399 (1971).
135. EPSTEIN S.S.; Int. J. Environ. Stud., 2, 291-300 (1972).
136. MOTTOLA H.A.; Toxicol. Environ. Chem. Rev. 2, 99-161 (1974).
137. PRAKSH A.; Water Pollut. Control Direct. Can. Econ. Technol. Rev. Rep. E.P.S. 3-W.P.-76-8 (1976).

138. DIETZ F.; Z. Wasser Abwasserforsch, 10, 20-24 (1977).
139. KOPPE P.; Z. Wasser Abwasserforsch, 9, 153-160 (1976).
140. DIETZ F.; FRANK H.D.; Z. Wasser Abwasserforsch, 10, 109-115 (1977).
141. NUSCH E.A.; Z. Wasser Abwasserforsch, 10, 49-61 (1977).
142. BERTAND R.J.; Rec.Ecol.Biol.Soc., 3, 349-396 (1972).
143. LISS P.S.; Estuarine Chemistry, Academic Press. London (1976).
144. FORSTNER U.; PROSSI F.; Heavy metal pollution in freshwater ecosystem, Pergamon Press. New York (1978).
145. CARPENTER P.; Estuarine Research, Academic Press. New York (1975).
146. GRIMSHAW D.L.; LEWIN J.; FUGE R.; Environ. Pollut., 11, 1-7 (1976).
147. KNAUER G.A.; MARTIN J.H.; Limnol.Oceanogr., 18, 597-604 (1973).
148. BACCINI P.; Schweiz Z. Hydrol., 38, 121-158 (1976).
149. CATALAN J.; CATALAN J.M.; Ríos caracterización y calidad de sus aguas, Dihidrox, Madrid (1987).
150. USERO J.; Comunicación Interna, E.T.S.I. Industriales, Sevilla (1989).
151. GARLASCHI G.; Env. Technol. Letters, vol 6, 405-414 (1985).
152. GUERZONI S.; Environ. Geol. Water Sci., 6, (2) 111-119 (1984).

153. BARNAT K.; FORSTNER U.; MULLER G.; Umsch. Wiss.Tech. 72, 192-193 (1972).
154. PAUL A.C.; PILLAI K.C.; Water Air and Soil Pollution 19, 63-73 (1983).
155. WIENER J.G.; ANDERSON R.V.; CONVILLE D.R.; Contaminants in the upper Mississippi river, U.S.A. (1984).
156. DUFFIE B.; EL-BARBARY I.; HOLLOD G.; TIBERIO R.; Laboratory for trace Methods Environmental Analysis, New York (1975).
157. POLPRESERT C.; Water Res., 16, 775-784 (1982).
158. FALLON M.E.; HORVATH F.J.; J. Great Lakes Res., 11 (3), 373-378 (1985).
159. SALMINEN R.; Lecture at the 8th International Geochemical Exploration Symposium, Hannover (1980).
160. SAKI H.; Water Res, 20 (5), 559-567 (1986).
161. ZURERA G.; IV Congreso Español de Limnología, Actas 307-314 (1987).
162. BARNHART R.; Environ. Pollut., 16, 107-114 (1978).
163. STENNER R.D.; NICKLESS G.; Mar. Pollut. Bull., 6, 89-92 (1975).
164. ROBBE D.; MARCHANDISE P.; GOULEAU D.; Water Res., 19 (12), 1555-1563 (1985).
165. BURTON J.D.; LISS P.S.; Estuarine Chemistry, Academic Press. London (1976).

166. THOMPSON J.A.J.; PATON D.W.; Tech. Rep. Fish. Mar. Surv. Can. 506, 24-28 (1975).
167. JOUANNEAU J.M.; ETCHEBER H.; LATOUCHE C.; Trace metals in sea water, Talence (1983).
168. CORDON P.R.; Estudio comparativo de la contaminación por metales pesados en aguas, sedimentos y tres especies animales (*Grassostrea angulata*, *Dicentrarchus Labrax* y *Mugil auratus*) en los estuarios de los ríos Guadalquivir y Barbate, Tesis de Licenciatura, Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias Biológicas (1985).
169. ZHENGFANG W.; LONGKUI Y.; XIAOZHENG R.; Sediment. Cont. Shef. Spec. Ref. East. China Sea, Proc. Int. Symp. (1983).
170. SOLDEVILLA M.; DIAZ E.; CABRERA F.; ARAMBARRI P.; Actas V Congreso Nacional de Química. Química y Tecnología del Agua. Vol. III, 607-615 (1983).
171. ANCONELLI H.T.; BALDRATI C.; VANDINI W.; *Acqua e Aria*, 10, 1323-1331 (1980).
172. DONAZZOLO R.O.H.; *Mar. Pollut. Bull.*, 12, 417-425 (1981).
173. RAPIN F.; *Rev. Int. Oceanogr. Méd.*, 53, 41-49 (1979).
174. DEAN H.; MAURER D.; VARGAS J.A.; TINSMAN C.H.; *Mar Pollut. Bull.*, 17(3), 128-131 (1986).
175. BEHAIRY A.K.A.; EL-RAYIS O.A.; IBRAHIM A.M.; *Journal of the Faculty of Marine Science*, 3, 1404 H (1983).
176. VOUTSINOUS F.; *Vies Journées étud. Pollutions, C.I.E.S.M.*, Cannes (1982).

177. RENFRO W.C.; OREGIONI B.; Techn. Rep., 163, 129-134 (1974).
178. TALBOT V.; Environ. Pollut., Series B, 5, 35-49 (1983).
179. CASTAGNA A.; Mar. Pollut. Bull., 13 (12), 432-434 (1982).
180. COSMA B.; DRAGO M.; PICCAZZO G.; SCARPONI M.; TUCCI S.; Marine Chemistry, 8, 125-142 (1979).
181. GONZALEZ ANTON M.A.; Estudio hidroquímico y taxonómico de la cuenca del río Guadalete, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, ETSI Industriales (1989).
182. HART B.T.; Australian Water Resources Council. Melbourne (1983).
183. LOUMA S.N.; The Science of the Total Environment, 28, 1-22 (1983).
184. DICKS D.M.; ALLEN H.E.; Bull. Environ. Contam. Toxicol., 30, 37-43 (1983).
185. GAMBRELL R.P.; KHALID R.A.; COLLARD V.R.; REDDY C.N.; PATRICK D.M.; Proc. World Dredging Conference, California (1976).
186. LINNMAN L.; ANDERSSON A.; NILSSON K.O.; LIND B.; KJEIISTRÖM T.; FRIBERG L.; Arch. Environ. Health, 27, 45-57 (1973).
187. PAGENKOPF G.K.; CAMERON D.; Water Air Soil Pollution, 11, 429-435 (1979).

188. KEMMER F.N.; Agua el disolvente universal, Nalco (1978).
189. FRIMMEL F.H.; IMMERZ A.; NIEDERMANN H.; Complexation of trace metals in natural waters, Kramer C.J.M. and Duinker J.C. (1984).
190. CABRERA F.; TOCA C.G.; DIAZ E.; ARAMBARRI P.; Química y Tecnología del Agua, vol. III (1983).
191. PETERSON C.L.; KLAWE W.L.; Fishery Bulletin, 71, 603-613 (1973).
192. BRYAN G.W.; Proc. R. Soc. Lond.; B 177, 389-410 (1971).
193. POTTER L.; KIDD D.; STANDIFORD D.; Environ. Sci. Technol., 9, 41-46 (1975).
194. HARTUNG R.; Environmental Mercury Contamination, Hartung (1972).
195. ARNAC M.; LASSUS C.; Water Res, 19(6), 725-735 (1985).
196. BACCINI P.; ROBERTS P.V.; Forsch. Tech. Neue Zürcher Z., 18, 57-58 (1976).
197. UNIVERSITY WATER RESOURCES RESEARCH INSTITUTE; The Heavy Metals in the Environment, Oregon (1973).
198. PARBERY D.G.; Air pollution Control, Bragg G.M. (1981).
199. BRYAN G.W.; Marine Pollution, 12, 185-302 (1976).
200. SHINN R.A.; Contaminación de los mares, Maryma (1976).
201. NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE; Research needs in water quality criteria. Washington (1972).
202. WALDICHUCH M.; Pollution and physiology of marine organisms, Academy Press (1974).

203. ALZIEU C.; *Alimentaria*, 158, 95-100 (1984).
204. UNDERWOOD E.J.; *Elements in Human and Animal Nutrition*, 3^a ed. Academic Press (1971).
205. TESSIER A.; CAMPBELL P.G.; AUCLAIR J.C.; BISSON M; *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 41, 1463-1472 (1984).
206. ESTABLIER R.; *Inf. Técnicos del inst. de invest. pesqueras*, 47, 3-36 (1977).
207. RITZ D.A.; SWAIN R.; ELLIOTT N.G.; *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*, 33, 491-507 (1982).
208. NICKLESS G.R.; STENNER R.; TERRILLE N.; *Mar. Poll. Bull*, 3(12), 188-190 (1972).
209. THROWER S.J.; EUSTACE I.J.; *Australian Fisheries*, 4, 7-10 (1973).
210. ESTABLIER R.; *Inv. Pesq.*, 36(2), 355-364 (1972).
211. ESTABLIER R.; *Inv. Pesq.*, 33, 69-86 (1969).
212. ESTABLIER R.; *Inv. Pesq.*, 33, 335-343 (1969).
213. TOPPING G.; DAVIES I.M.; *Nature*, 290, 243-244 (1981).
214. RUDD J.M.W.; *Appl. Envir. Microbiol.*, 40, 777-782 (1980).
215. MIKAC N.; PICER M.; STEGNAR P.; *Water Res.*, 19 (11), 1387-1392 (1985).
216. JENSEN S.; JERNELÖV A.; *Nature*, 233, 753-754 (1970).
217. BOTHNER M.H.; JAMNKERA P.; PETERSON L.M.; CARPENTER R.; *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 44, 273-285 (1980).

218. GARDNER W.S.; KENDALL D.R.; *Envir. Pollut.*, 15, 243-251 (1976).
219. DOUGLAS H.K.; LEE D.; *De Metallic Contaminats and Human Heath*, Academic Press (1972).
220. TROPPIN G.; *Aquaculture*, 1, 373-377 (1973).
221. TROPPIN G.; *Aquaculture*, 1, 379-384 (1973).
222. ESTABLIER R.; *Inf.Técnicos del inst. de invest. pesqueras*, 26, 1-9 (1975).
223. FRIEBERG L.; PISCATOR M.; NORDBERG G.F.; KJELLSTRÖM T.; *Cadmium in the Environment*, Cleveland (1974).
224. KOBAYASHI J.; *Adv. Water Pollut. Res. Proc. 5th Int. Conf.*, San Francisco (1976).
225. F.A.O/O.M.S.; *Series di informes técnicos*, 55, (1973).
226. CAMARLYNCK R.; KIEKENS L.; *Trace elements in Agriculture and the Environment*, 2, 25-41 (1981).
227. COTTENNIE A.; CAMERLYNCK R.; *Trace elements in Agriculture and the Environment*, 3, 43-51 (1981).
228. CHISOLM J.J.; *Sci. Am.*, 224, 15-23 (1971).
229. ROMERO F.; ELEJALDE C.; GRACIA I.; *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza* 35, 113-125 (1980).
230. ANON B.; *Kommission für Umweltgefahnen, Arbeitsgruppe Blei, des Bundesgesundheitsamtes*, Berlin (1972).
231. HABERER K.; NORMANN S.; *Vom Wasser*, 38, 157-182 (1971).
232. ZALDIVAR R.; *Beitr. Pathol.*, 151, 384-400 (1974).

233. KIEKENS L.; VERLOO M.; COTTENIE A.; Trace elements in Agriculture and the Environment, 1, 3-35 (1981).
234. FIREDEN E.; Scientific American, 3, 54-55 (1972).
235. REISENAVER H.M.; IX Simposio Internazionale de Agrochimica, Roma (1972).
236. JONES L.H.; JARVIS S.C.; The chemistry of Soil Processes II, Greenland D.J. and Hayes M.H.B. (1981).
237. AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION; Standard Metods for the Examination of water and wastewater, 15^a ed. (1980).
238. RODIER J.; Análisis de las Aguas (I), 6^a ed. Omega (1981).
239. FRIEDMAN L.C.; SCHORODER L.J.; Environ. Sci.tech., 20, 826-829 (1986).
240. SCHOWOERBEL J.; Métodos de Hidrobiología, Blume (1975).
241. EKMAN S.; Int. Rev. Hydrobiol., 3, 553-561 (1911).
242. LENZ F.; Verh. int. Ver. Limnol., 5, 232-261 (1931).
243. GUNTHER B.; Z. Fisch. Hilfswiss N.F., 11, 635-639 (1963).
244. PATTERSON C.C.; SETTLE D.M.; Proc. 7th IMR Symp. La Fleur, 422 (1975).
245. POON C.P.; SHEIH J.M.; Nutrient profiles of bay sediment. J.W.P.C.F., 48, 2007-2017 (1976).

246. PILKINGTON E.; WARREN L.J.; Environ. Sci. Technol., 13, 295-299 (1979).
247. CORWIN D.L.; FARMER W.J.; Environ.Sci. Technol., 18 (7), 507-514 (1984).
248. MOORE J.W.; SUTHERLAND D.J.; Environ.Contam. and toxic., 10, 329-338 (1981).
249. HAKASON L.; Limnol. Oceanogr., 21, 170-174 (1976).
250. MAINTHAL E.J.; BECKER D.A.; Interfase, 5, 49-62 (1976).
251. HESSLE P.R.; Soil Chemical Analysis, Murray J. London (1971).
252. LAREN J.W.; BERMAN S.S.; BOYKO V.J.; Anal. chem. 53, 1802-1806 (1981).
253. MARTIN A.; Introducción General al Análisis Cualitativo y Cuantitativo, Universidad de Sevilla (1979).
254. VOUTSINOU T.F.; SATSMADJIS J.; Mar. Pollut. Bull., 14 (1), 35-36 (1983).
255. UDAYA S.; ANIL A.C.; WAGH A.B.; Mar. Pollut Bull., 14 (6), 234-236 (1983).
256. SMITH J.D.; Aust. J. Mar. Freshwater Res., 32, 151-164 (1981).
257. TUNCEL G.; RAMELOW G.; BALKAS T.I.; Mar. Pollut. Bull., 11, 18-22 (1986).
258. SAMPERA C.; VALLRIBERA M.; CRESPO S.; Bull.Contam. Toxicol., 31, 415-447 (1983).

259. HOUBA C.; REMACLE J.; DUBOIS D.; THOREZ J.; Water Res., 17 (10), 1281-1286 (1983).
260. SADIQ M.; ZAIDI T.H.; AMIR-UL-HODA; MIAN A.A.; Bull. Environ. Contam. Toxicol., 29, 313-319 (1982).
261. AGETT J.; O'BRIEN G.A.; Environ. Sci. Technol.; 19 (3) 231-238 (1985).
262. THOMSON E.A.; LOUMA S.N.; JOHANSON C.E.; CAIN D.J.; Water Res, 18 (6), 755-765 (1984).
263. AGETT J.; ASPELL A.C.; Analyst, 101, 341-342 (1976).
264. VAN DEL VEEN N.G.; KEUKENS H.J.; VOS G.; Anal. Chim. Acta, 171, 285-291 (1985).
265. BLOOM N.; At. Spectrosc., 4 (6), 204-207 (1983).
266. ELKHATIB E.A.; BENNETT O.L.; WRIGHT R.J.; Soil Sci. Soc. Am. J., 47 (4), 836-838 (1983).
267. SARMA V.V.; RAJU G.R.K.; Indian J. Mar. Sci., 11 (1), 79-80 (1982).
268. ABERNATHY A.R.; LARSON G.L.; MATHEWS R.C.; Water Res., 18 (3), 351-354 (1984).
269. DESAULNIERS J.A.H.; STURGEON R.E.; BERMAN S.; Atomic Spectroscopy, 16 (5), 308-313 (1985).
270. CRAIG P.J.; MORETON P.A.; Water Res., 20 (9) 1111-1118 (1986).
271. STAFILOV T.; Atomic Spectroscopy, 18 (1), 234-260 (1987).

272. BROOKS R.R.; HOLZBECHER J.; RYAN D.E.; ZHANG F.Z.;
Atomic Spectroscopy, 2 (5), 184-187 (1981).
273. DESAULNIERS J.A.H.; STURGEON R.E.; BERMAN S.S.; Atomic
Spectroscopy, 6 (5), 321-325 (1985).
274. BERROW M.L.; WINNIE M.S.; Analyst, 108, 277-285 (1983).
275. WHITE D.H.; KING A.K.; MITCHELL A.C.; MULHERN M.B.; Bull.
Environ. Contam. Toxicol., 3, 376-383 (1986).
276. EVANS R.D.; RIGLER H.F.; Env. Sci. Tech., 14 (2), 216-218
(1980).
277. McGRATH S.P.; CUNLIFFE C.H.; J. Sci. Food Agric., 36 (a),
794-798 (1985).
278. COLINET E.; GONSKA H.; GRIEPINK B.; MUNTAU H.; Comuni-
ties ; Rep. EUR, EUR 8833, 59-63 (1984).
279. CHRISTENSEN T.H.; LISSI P.R.; JELL T.; JENS C.; Int. J.
Environ. Anal. Chem., 12 (1), 41-50 (1982).
280. HUNGSPREUGS C.; CHAIYONG Y.; Mar. Pollut. Bull., 14 (12),
465-468 (1983).
281. TADA F.; SUZUKI S.; Jap. J. Limnol. 40, 145-152 (1979).
282. OGUG BUAJA V.O.; SCHWARZER R.R.; WILSON B.L.; J. Environ.
Sci. Health., Part A, A 19 (8) 911-924 (1984).
283. GONZALEZ H.; LERA L.; Inst. del transporte ACC., 153-160
(1986).
284. MARCHANDISE P.; Environ. Technol. Lett., 3, 157-166 (1982).
285. ERLLENKEUSER H.; SUESS E.; WILLKOMM H.; Geochim. Cosmo-
chim. Acta., 38, 823-826 (1974).

286. SLATT R.M.; Bull. Geol. Am., 85, 821-826 (1974).
287. SLATT R.M.; Con. J. Earth. Sci, 12, 1346-1361 (1975).
288. DAVISON W.; HILTON J.; LISHMAN J.P.; WINIFRED P.; Environ. Sci. and Technol., 19, 356-359 (1985).
289. SAKATA M.; SHIMODA O.; Water Res., 16, 231-235 (1982).
290. COGGINS A.J.; TUCKWELL D.K.; BYRNE R.E.; Environ. Sci. and Technol., 13 (10), 148-153 (1979).
291. DOSSIN P.; WARREN L.J.; Environ. Sci and Technol., 15, 1451-1455 (1981).
292. PILKINGTON E.S.; WARREN L.J.; Environ. Sci. Technol., 13, 295-299 (1979).
293. MEENT D.V.; DELLEW J.W.; SCHENCK P.A.; SALOMONS W.; Water Res., 19 (11) 1333-1340 (1985).
294. ARNAC M.; LASSUS C.; Water Res., 19 (6), 725-734 (1985).
295. SAKAI H.; KOJIMA Y.; SAITO K.; Water Res., 20 (5), 559-567 (1986).
296. MAYER C.S.; TINOCO C.M.; ARRAES I.P.; At. Spectrosc., 6 (4), 121-122 (1985).
297. LIS S.; CHEN H.; Fenxi Huaxuae, 14 (3), 222-224 (1986).
298. SAKAMOTO H.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 58 (2), 580-587 (1985).
299. ABAYCHI J.K.; DOUABUL A.A.Z.; Water Res., 19 (4), 457-462 (1985).

300. ROMERO R.; MORAGA J.M.; CARRANZA F.; PEREDA J.; Ingeniería Química, 152, 321-329 (1981).
301. PRICE W.J.; Analytical Atomic Absorption, Heyden, Londres (1972).
302. ALLER A.J.; Espectroscopia de Absorción Atómica Analítica, Universidad de León (1987).
303. SMITH R.; BEZUIDENHOUT E.M.; VAN HEERDEN A.M.; Water Res., 17 (11), 1483-1489 (1983).
304. THOMAS M.; PETIT D.; KENIS B.; LAMBERTS L; Analuis, 13 (2), 76-80 (1985).
305. HEDRICH E.; Mikrochim. Acta, I (1-2), 1-22 (1983).
306. YAMAMOTO M.; YAMAMOTO Y.; YAMASHIGE T.; Analyst., 109 (11), 1461-1463 (1984).
307. MARTIN O.B.; HARTMAN W.A.; J. Assoc. Off And. Chem., 67 (6) 1141-1146 (1984).
308. NARASAKY M.; FRESENIUS Z.; And. Chem., 321 (5), 464-466 (1985).
309. STURGEON R.E.; WILLIE S.N.; BERMAN S.S.; J. Anal. At. Spectrom., 1 (2) 115-118 (1986).
310. BRODRIE K.G.; Int. Lab. 40, 7-13 (1979).
311. OLIVEIRA E.; McLAREN J.W.; BERMAN S.S.; Anal. Chem., 55 (13), 2047-2050 (1983).
312. FRISHMAN M.J.; J. Test. Eval., 12 (3), 182-186 (1984).
313. OKAMOTO K.; Bumseki, 1, 89-93 (1985).

314. HAHN J.U.; SCHOELER H.F.; Fresenius Z. Anal. Chem., 315 (8), 679-682 (1983).
315. ALESHINA L.A.; KAPLAN A.A.; Gig.Sanit., 1, 41-42 (1982).
316. BRZEZINSKA-PAUDY A.; VAN LOON J.; HANCOCK R.; At. Spectrosc., 7 (3), 72-75 (1986).
317. SIU K.W.H.; ROBERTS S.Y.; BERMAN S.S.; Cromatigrafia 19, 398-400 (1984).
318. HSU G.; LOCKE D.; Anal.Chim. Acta., 153, 313-318 (1983).
319. KREBS B.; PICK J.; Fresenius Z. Anal. Chem., 322 (7), 708-709 (1985).
320. MICHLER G.; SIMON K.; WHILHELM F.; STEINBERG C.; Arch. Hydrobiol. 88, 24-44 (1980).
321. KEMP A.L.W.; THOMAS R.L.; Water Air Soil Polut., 5, 469-490 (1976).
322. MASAHIRO S.; SHIMODA O.; Water Res., 16, 231-235 (1982).
323. CAVALLI P.; OMENETTO N.; ROSSI G.; At.Spectrosc., 3 (1), 1-4 (1982).
324. HAHN J.U.; SCHOELER H.F.; Fresenius Z. Anal. Chim., 315 (8), 683-686 (1983).
325. VAHTILA S.; Kem-kemi., 10 (5), 375-379 (1983).
326. LUM K.R.; EDGAR D.G.; Analyst., 108 (1289), 918-924 (1983).
327. WAHLENM.; THOMPSON R.C.; Geochem. Cosmochim. Acta., 44, 333-340 (1980).

328. SALMINEN R.; Geological Geochemical and Geophysical Investigations in the Eastern part of the Baltic Shield, Puustinen k. (1981).
329. STURGEON R.E.; Anal. Chim. Acta., 134, 283-291 (1982).
330. PIHLAR B.; VALENTA P.; NURNBERG H.W.; Fresemins Z. Anal. Chem., 307, 337-346 (1981).
331. BOWER P.M.; SIMPSON H.J.; WILLIAMS S.C.; LI Y.H.; Environ Sci. Technol., 12 683-687 (1978).
332. MATSUMOTO E.; WONG C.S.J.; Geophys. Res., 82, 5477-5481 (1977).
333. MART L.; NURNBERG H.W.; VALENTA P.; Fresenius Z. Anal. Chem., 300, 350-362 (1980).
334. MADSEN P.P.; DRABAEK I.; SOERENSEN J.; Anal.Chim. Acta., 1 (151), 479-482 (1983).
335. LANDSBERGER S.; DAVIDSON W.F.; Anal.Chem., 57 (1), 1962, 203 (1985).
336. ZENG X.; QUAN X.; MIAO X.; HUANG B.; Fenxi Hauxme, 12 (5), 356-360 (1984).
337. GOLDBERG E.D.; GAMBLE E.; GRIFFIN J.J.; KOIDE M.; Estuarine Coastal Mar. Sci., 5, 549-461 (1977).
338. LEGRE M.; DIVET L.; DEMARE D.; Anal. Chem. Acta, 30, 203-210 (1985).
339. SOMA M.; SEYAMA H.; OKAMOTO K.; Talanta, 32 (3), 177-181 (1985).

340. MONTGOMERY J.R.; HUCKS M.; PETERSON G.N.; Fla. Sci., 48 (1), 46-49 (1985).
341. TREFRY J.H.; METZ S.; Anal. Chem., 56 (4), 745-749 (1985).
342. LYONS B.W.; MAYWSKY A.P.; CHORMANN F.H.; Chemical Geology, 84, 265-270 (1985).
343. KITANO Y.; FUJIYOSHI R.; Geochemical Journal, 14, 289-301 (1980).
344. SPICKERMANN W.; STORK G.; Fresenius Z. Anal. Chem., 317 (3-4), 361-365 (1984).
345. ADEBERG V.; STRUCKMANN I.; KIRSCH D.Z.; Chem., 24 (9), 339-342 (1984).
346. PROKOF'EV A.K.; STEPANCHENKO T.V.; Tr.Gos.Okeanogr Inst. 162, 32-34 (1981).
347. XU H.; LIU Z.; CHA Q.; CHENG Z.; DONG D.; Feuxi Huaxua, 13 (4), 250-254 (1985).
348. WANG Z.; SUN J.; PENG A.; Feuxi Huaxue, 11 (5), 321-325 (1983).
349. JIN F.; JING Y.; Feuxi Huaxue, 13 (5), 385-388 (1985).
350. MARCHANDISE P.; OLIE J.L.; ROBBE D.; LEGRET M.; Environ. Technol. Lett., 3 (4), 157-166 (1984).
351. BERTINE K.K.; MENDECK M.F.; Environ. Sci. Technol., 12, 201-207 (1978).
352. LEGRET M.; Anal. Chim. Acta., 149, 107-114 (1983).

353. MONTIEL A.; WELTE B.; Spectra 2000, 13 (98), 57-61 (1984).
354. DILLON J.J.; MARTIN E.A.; At. Spectrosc., 3 (3), 66-69 (1982).
355. GALLOWAY J.N.; LIKENS G.E.; Limnol. Oceanogr., 24, 427-433 (1979).
356. STUPAR J.J.; Anal. At. Spectrom., 1 (5), 373-377 (1986).
357. SHIRAHATA H.; ELIAS R.W.; PATTERSON C.C.; KOIDE M.; Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 149-162 (1980).
358. HAMILTON; J. Environ.Sci. Technol., 13, 693-697 (1979).
359. KOMAREK J.; KACIROVA A.; SOMMER L.; Scr. Fac. Sci. Nat. Univ. Parkynianae Brun, 15 (6), 329-334 (1985).
360. BRIEVA C.; Química e Industria, 25 (4), 428-432 (1979).
361. KARICKNOFF S.W.; BROWN D.S.; SCOTT T.A.; Water Res., 13, 241-242 (1979).
362. MEANS J.C.; WOOD S.G.; HASSETT J.J.; BANWART W.L.; Environ. Sci. Technol., 14, 1524-1529 (1980).
363. TANQUE E.; HANDA N.J.; Oceanogr.Soc. Jpn., 35, 199-203 (1979).
364. MANNY B.A.; WETZEL R.G.; BAILEY R.E.; Pol. Arch. Hydrobiol., 25, 243-249 (1978).
365. WETZEL R.G.; MANNY B.A.; Pol. Arch. Hydrobiol., 25, 453-460 (1978).

366. HEATH G.R.; MOORE T.C.; DAUPHIN J.P.; The Fate of Fossil Fuel CO₂ in Oceans, Anderson N.R. and Malhoff A., New York (1977).
367. MERCHANT R.; WILLIAMS D.W.; Aust. J. Mar. Freshwater Res., 28, 269-278 (1977).
368. JUDITH M.C.; SIMMONS S.S.; Analyst, 111, 385-390 (1986).
369. SMALL R.A.; LOWRY T.W.; EJZAK E.M.; Int. Lab., 16 (4), 56-67 (1986).
370. CHARLES M.J.; SIMMONS M.S.; Analyst, 111 (4), 385-390 (1986).
371. KROM M.D.; BERNER R.A.; J.Sediment. Petrol, 53 (2), 660-663 (1983).
372. KOTSCH R.W.; D'ITRI F.M.; UPCHURCH S.B.; Sedim. Petrol., 46, 1026-1030 (1976).
373. SUZUKI J.; YOKOYAMA Y.; UNNOY.; SUZUKI S.; Water Res., 17 (4), 431-434 (1983).
374. SETO M.; Bunseki kagaku, 27, 660-662 (1978).
375. DALAL R.C.; HENRY R.J.; Soil. Sci. Soc. Am. J., 50 (1), 120-123 (1986).
376. GAUDETTE H.E.; FLIGHT W.R.; TONER L.; FOLGER D.W.; J. Sedim. Petrol., 44 (1), 249-253 (1974).
377. BEGHEIJN L.; Analyst, 101, 710-715 (1976).
378. HEANNES D.L.; Commun. Soil. Sci. Plant. Anal., 15, 1191-1198 (1984).

379. OI N.; YAMAMOTO S.; ITOH T.; YASUMURA Y.; KOMIYAMA Y.;
Bunseki kagaku, 27, 551-554 (1978).
380. XU J.; LI L.; Feuxi Huaxue, 12 (5), 424-427 (1984).
381. STRICKLAND J.D.H.; PARSON T.R.; A Practical Handbook of
Seawater Analysis, Fisheries Research board, Canadá
(1972).
382. MOOK D.H.; HOSKIN C.H.; Estuarine Coastal Shelf Sci.,
15, 697-699.
383. TADA F.; SUZUKI S.; Water Res., 16, 1489-1492 (1982).
384. ROMERO F.; ELEJALDE C.; Ingeniería Química, 201, 123-127
(1985).
385. VENEMAN P.L.M.; Soil Sci.Soc.Am. J.; 41, 456-457 (1977).
386. NORRISH K.; TILLER K.G.; Aust. J.Soil.Res., 14, 273-298.
387. MIKHAIL E.H.; BRINER G.P.; Soil.Res., 16, 241-244 (1978).
388. CARRONDO M.J.T.; REBOREDO F.; GANHO R.M.B.; OLIVEIRA
J.F.S.; Talanta, 31 (7), 561-564 (1984).
389. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS; Annual Books
of A.S.T.M. Standards, 11, 1102, D 397 6-80 (1986).
390. GALAN E.; ESPINOSA J.; Normativas de ensayos para los
caolines cerámicos, Sociedad Española de Cerámica y
Vidrio, Madrid (1974).
391. GEE G.W.; BAUDER J.W.; Methods of Soil Analysis, Part I,
9, 2ª Ed. Agronomy Monograph (1986).

392. AMERICAN ASSOCIATION STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS STANDARD; Annual Books of AASHTO, 27, C 136-176 (1985).
393. GRAU M.; Química e Industria, 23 (7), 547-549 (1977).
394. ARYA L.M.; PARIS J.F.; Soil Sci. Soc. Am. J.; 45, 1023-1030 (1981).
395. LEWIS G.C.; FOSBERG M.A.; FALEN A.L.; Soil Sci., 137, 172-176 (1984).
396. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS; Annual Books of A.S.T.M. Standards, D 2487,83 (1985).
397. CANADIAN SOCIETY OF SOIL SCIENCE; Manual on Soil Sampling and Methods of Analysis, Mckeague J.A. (1978).
398. UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE; Soil taxomomy; A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys, USDASCS Agric. Hamdb., 436 (1975).
399. YONG R.N.; WARKETIN B.P.; Introduction to soil Behavior, MacMillan (1966).
400. DISSANAYAKE C.B.; TOBSCHALL H.J.; The Science of the Environment, 29, 243-260 (1983).
401. HAMDY Y.; POST L.; J. Great Lakes Res., 11 (3), 353-365 (1985).

402. SAYDAM A.C.; SALIHOGLU I.; 5 th international symposium on environmental pollution and its impact on life in the mediterranean region. Blanes. España (1989).
403. KROM M.D.; TUREKIAN K.K.; CUTSHALL N.H.; Fate of metals in the sediments of the New York Bight, John Willey and Sons (1985).
404. BRANNON J.M.; PATRICK H.; Environ.Sci. Technol., 21 (5), 450-459 (1987).
405. ESTABLIER R.; Bull. Environ. Contam. Toxicol., 35, 348-353 (1985).
406. PEREZ M.; USERO J.; CABRERA F.; GRACIA I.; 5 th International Symposium on environmental pollution and its impact on life in the mediterranean region. Blanes. España (1989).
407. JACKSON J.E.; J. Anal. Techonol., 13, 46 (1981).
408. JACKSON J.E.; J. Dual. Technol., 13, 125 (1981).
409. DE LAUNE R.D.; REDDY C.N.; PATRICK W.H.; J. Environ. Anal., 10 (3), 276-279 (1981).
410. RINGOT J.L.; VI Journées Etud. Pollutions, Cannes, C.I.E.S.M., 283-292 (1982).
411. BONIFORTI R.; DAMIANI V.; MADARO M.; MOAURO A.; ZURLINI G.; Chemistry in Ecology, 2, 113-124 (1986).
412. CANO J.; CORTES D.; III Seminario de Química Marina, Universidad de Cádiz (1987).

413. TUREKIAN, K.K.; WEDEPOHL, K.H.; Bull. Creol. Solc. Am.,
72, 175-192 (1961).
414. MARTIN, J.M.; MEYBECK, M.; Mar.Chem., 7, 173-206 (1979).
415. PEREZ, M.; Contaminación por metales en los sedimentos
de la ría de Huelva, Proyecto fin de carrera, Universi-
dad de Sevilla, ESII (1989).

INDICE DE FIGURAS

INDICE DE FIGURAS

1. Medios fluviales en relación con el proceso de sedimentación.
2. Dominios de los regímenes laminar y turbulento y de las circulaciones tranquila y rápida.
3. Relaciones entre velocidad de corriente, tamaño de partículas y condiciones de transporte para materiales.
4. Mecanismos de entrada y salida de los metales en el medio acuático.
5. Dispersión de metales en el medio ambiente.
6. Modelo de ciclo biogeoquímico de los contaminantes metálicos en los ecosistemas acuáticos.
7. Proceso de bioacumulación de los metales a través de la cadena alimentaria.
8. Respuesta de los organismos en función de la concentración de elementos metálicos esenciales.

9. Respuesta de los organismos en función de la concentración de elementos metálicos no esenciales.
10. Relaciones entre especies de mercurio tóxico.
11. Vías de acceso del mercurio procedente de fuentes industriales a los alimentos humanos.
12. Mapa geológico del área estudiada.
13. Principales minas ubicadas en las cuencas de los ríos Tinto y Odiel.
14. Localización de los Polígonos Industriales que vierten a las rías de Huelva.
15. Localización de los puntos de toma de muestra.
16. Tubo de PVC utilizado para la toma de muestra de sedimentos.
17. Draga utilizada para la toma de muestra de sedimentos.
18. Preparación de las muestras para su análisis.

19. Evolución del contenido total ponderado de metales en los sedimentos del río Tinto.
20. Contenidos en arsénico, cadmio, cobalto, cobre, cinc, hierro y plata, de los sedimentos del río Tinto.
21. Contenidos en aluminio, manganeso, níquel y cromo, de los sedimentos del río Tinto.
22. Contenidos en fracción volátil, carbono orgánico y metales, de los sedimentos del río Tinto.
23. Distribución granulométrica y contenido global de metales en los sedimentos del río Tinto.
24. Mapa de posición de las variables con respecto al par de componentes CP1-CP2. Río Tinto.
25. Mapa de posición de las variables con respecto al par de componentes CP2-CP3. Río Tinto.
26. Mapa de posición de las observaciones con respecto al par de componentes CP1-CP2. Río Tinto.

27. Mapa de posición de las observaciones con respecto al par de componentes CP2-CP3. Río Tinto.
28. Dendograma del análisis "cluster" de las estaciones de muestreo. Río Tinto.
29. Evolución del contenido total ponderado de metales en los sedimentos del río Odiel.
30. Contenidos en cobre, cinc, plata, mercurio y cadmio, de los sedimentos del río Odiel.
31. Contenidos en hierro, plomo, arsénico y cobalto, de los sedimentos del río Odiel.
32. Contenidos en aluminio, manganeso, cromo y níquel de los sedimentos del río Odiel.
33. Contenidos en fracción volátil, carbono orgánico y metales, de los sedimentos del río Odiel.
34. Distribución granulométrica y contenido global de metales en los sedimentos del río Odiel.

35. Mapa de posición de las variables con respecto al par de componentes CP1-CP2. Río Odiel.
36. Mapa de posición de las variables con respecto al par de componentes CP2-CP3. Río Odiel.
37. Mapa de posición de las observaciones con respecto al par de componentes CP1-CP2. Río Odiel.
38. Mapa de posición de las observaciones con respecto al par de componentes CP1-CP3. Río Odiel.
39. Dendograma del análisis "cluster" de las estaciones de muestreo. Río Odiel.
40. Evolución del contenido total ponderado de metales en los sedimentos de la ría del Tinto.
41. Evolución del contenido total ponderado de metales en los sedimentos de la ría del Odiel.
42. Evolución del contenido total ponderado de metales en los sedimentos del canal del Padre Santo.

43. Contenidos en hierro, cinc, cobre y mercurio, de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.
44. Contenidos en plomo, arsénico, cobalto y plata, de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.
45. Contenidos en aluminio, manganeso, cromo, níquel y cadmio, de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.
46. Contenidos en fracción volátil, carbono orgánico y metales, de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.
47. Distribución granulométrica y contenido global de metales en los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.
48. Mapa de posición de las variables con respecto al par de componentes CP1-CP2. Rías del Tinto y del Odiel.
49. Mapa de posición de las variables con respecto al par de componentes CP1-CP3. Rías del Tinto y del Odiel.

50. Mapa de posición de las observaciones con respecto al par de componentes CP1-CP2. Rías del Tinto y del Odiel.
51. Mapa de posición de las observaciones con respecto al par de componentes CP2-CP3. Rías del Tinto y del Odiel.
52. Dendograma del análisis "cluster" de las estaciones de muestreo. Rías del Tinto y del Odiel.

INDICE DE TABLAS

INDICE DE TABLAS

- I. Principales metales que vierten al medio acuático diversas industrias.
- II. Resultados en mg/Kg del análisis de metales en sedimentos fluviales.
- III. Resultados en mg/Kg del análisis de metales en sedimentos de estuario.
- IV. Resultados en mg/Kg del análisis de metales en sedimentos marinos.
- V. Flujos disgregantes más frecuentemente empleados en el ataque de sedimentos.
- VI. Métodos de análisis de metales en sedimentos.
- VII. Localización de los puntos de toma de muestra en el río Tinto.
- VIII. Localización de los puntos de toma de muestra en el río Odiel.

- IX. Localización de los puntos de toma de muestra en las rías del Tinto y del Odiel.
- X. Métodos analíticos utilizados.
- XI. Contenido en metales de los sedimentos del río Tinto (mg/Kg).
- XII. Valores máximos, mínimos y desviaciones estándares del contenido en metales (mg/Kg) de los sedimentos del río Tinto.
- XIII. Comparación del contenido medio de metales en las muestras del río Tinto y en esquistos arcillosos.
- XIV. Contenido total ponderado de metales en los sedimentos del río Tinto.
- XV. Niveles de enriquecimiento en metales de los sedimentos de la cuenca del río Tinto, con respecto a la muestra T-1.
- XVI. Contenido en carbono orgánico de los sedimentos del río Tinto.

- XVII. Contenido en fracción volátil de los sedimentos del río Tinto.
- XVIII. Valores máximos, mínimos y desviaciones estándares del contenido en carbono orgánico y fracción volátil de los sedimentos del río Tinto.
- XIX. Distribución granulométrica de los sedimentos del río Tinto.
- XX. Matriz de coeficientes de correlación. Río Tinto.
- XXI. Porcentaje de varianza explicada. Río Tinto.
- XXII. Matriz de los factores de carga rotados. Río Tinto.
- XXIII. Contenido en metales de los sedimentos del río Odíel (mg/Kg).
- XXIV. Valores máximos, mínimos y desviaciones estándares del contenido en metales (mg/Kg) de los sedimentos del río Odíel.

- XXV. Contenido total ponderado de metales en los sedimentos del río Odiel.
- XXVI. Niveles de enriquecimiento en metales de los sedimentos de la cuenca del río Odiel, con respecto a las muestras O-1, O-2, O-3 y O-4.
- XXVII. Contenido en carbono orgánico de los sedimentos del río Odiel.
- XXVIII. Contenido en fracción volátil de los sedimentos del río Odiel.
- XXIX. Valores máximos, mínimos y desviaciones estándares del contenido en carbono orgánico y fracción volátil de los sedimentos del río Odiel.
- XXX. Distribución granulométrica de los sedimentos del río Odiel.
- XXXI. Matriz de coeficientes de correlación. Río Odiel.
- XXXII. Porcentaje de varianza explicada. Río Odiel.

- XXXIII. Matriz de los factores de carga rotados. Río Odiel.
- XXXIV. Contenido en metales de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel (mg/Kg).
- XXXV. Valores máximos, mínimos y desviaciones estándares del contenido en metales (mg/Kg) de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.
- XXXVI. Contenido total ponderado de metales en los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.
- XXXVII. Niveles de enriquecimiento en metales de los sedimentos de las cuencas de las rías del Tinto y del Odiel, con respecto a la muestra C-11.
- XXXVIII. Contenido en carbono orgánico de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.
- XXXIX. Contenido en fracción volátil de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.

- XL. Valores máximos, mínimos y desviaciones estándares del contenido en carbono orgánico y fracción volátil de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.
- XLI. Distribución granulométrica de los sedimentos de las rías del Tinto y del Odiel.
- XLII. Matriz de coeficientes de correlación. Rías del Tinto y del Odiel.
- XLIII. Porcentaje de varianza explicada. Rías del Tinto y del Odiel.
- XLIV. Matriz de los factores de carga rotados. Rías del Tinto y del Odiel.

LIVRO DE REGISTRO DE TITULOS

Decreto N.º 10.000/70 - 1.º de Maio de 1970 - Artigo 1.º - Lei N.º 5.076/67

JOSE MANUEL CAMPOS LISTEN

CONTAMINACIÓN POR METALES EN LOS SEDIMENTOS
DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL

APTO CUM LAUDE

21

Marzo

91

Huez Gutierrez

Mirig

Juan Luis

