

FRANCISCO ALAMILLA ORELLANA
ENRIQUE J. SANTILLANA REYES
JOSÉ GONZÁLEZ ARRABAL
JOSÉ M^a. RAMIRO ALEGRE
Tenientes de la Guardia Civil.

Laboratorio de Medio Ambiente.
Sección de Criminalística Analítica del
Servicio de Criminalística de la Guardia Civil.

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA CARGA CONTAMINANTE DE METALES PESADOS TRANSPORTADA POR LOS RÍOS TINTO Y ODIEL (HUELVA)

Los ríos Tinto y Odiel en Huelva atraviesan la Faja Pirítica Ibérica, la cual es una de las regiones más metalogénicas del mundo con un contenido de sulfuros estimado en 1700 millones de toneladas. La explotación de sulfuros a lo largo de toda su historia, ha favorecido la formación de lixiviados ácidos (AMD), que son transportados por ambos ríos hasta el mar. En el año 2006 se ha realizado un estudio preliminar de la contaminación actual de metales pesados en los ríos Tinto y Odiel, evaluando solamente algunos puntos de interés en ambas cuencas. Se han encontrado elevadas concentraciones de sulfatos, hierro, manganeso, cobre, aluminio, zinc y arsénico, además de los elementos níquel, plomo, cadmio y selenio en menores concentraciones. La contaminación por vertidos en ambos ríos y sus embalses, podrían quedar enmascarados por la propia naturaleza de los mismos por lo que es de interés controlar las actividades industriales en ambas cuencas.

INTRODUCCIÓN.

Un problema medioambiental importante es la liberación de metales pesados en medios acuosos como consecuencia de la disolución de especies minerales, ya sea mediante lixiviación natural o derivados de la actividad minera. Estos no sólo son un problema ambiental, sino de salud pública, ya que son un peligro potencial para los seres vivos.

Los ríos Tinto y Odiel se encuentran dentro de la provincia de Huelva, atraviesan el Cinturón Pirítico del Suroeste Ibérico, el cual está formado por una franja de 230 Km de largo por unos 50 Km de ancho, y se extiende desde la provincia de Sevilla hasta la costa Oeste de Portugal. Conformar una de las zonas más metalogénicas del mundo, y donde existen más sulfuros polimetálicos, los cuales están asociados a vulcanismo. Se estima que las reservas originales de sulfuros masivos son del orden de 1700 millones de toneladas (Sáez et al., 1999). También existen yacimientos Mn-Fe estratiformes y filonianos, aunque en menor proporción. La mineralogía ha sido muy estudiada, Strauss and Madel (1974); García Palomero (1980); Routhier, et al., (1980); Marcoux et al., (1996); y Leistel et al., (1998), Calvo M., Díaz F.G. y Ollá J.V. (1999) siendo muy similar entre los distintos yacimientos y entre los sulfuros de los “stockworks”, los filones y las masas. Se trata de pirita mayoritaria, blenda, galena, calcopirita, arsenopirita y

pirrotina, con accesorios de sulfosales de Bi-Sb-Pb-As, tetraedrita, estannina, casiterita, magnetita, hematites y trazas minerales muy numerosas.

El objetivo de este trabajo consiste en un estudio preliminar de la contaminación actual de metales pesados en los ríos Tinto y Odiel, evaluando solamente algunos puntos de interés en ambas cuencas, los cuales pueden servir de base a un estudio más completo de la carga contaminante, ampliando el número de muestras y extendiéndolo a lo largo de todas las épocas del año.

BREVE HISTORIA DE LAS MINAS DE PIRITA EN HUELVA.

Desde hace 5000 años aproximadamente se han encontrado vestigios de explotación minera por fenicios y tartesos, principalmente cobre, oro y plata, pero no



Instalaciones de Cerro Colorado. Actualmente se encuentran inundadas y paralizada la actividad minera

empezó a alcanzar relevancia hasta la civilización romana. A partir de esta época las minas pasaron periodos de inactividad o de explotaciones no continuadas. A finales del siglo XIX (1873) las minas pasaron a manos británicas, fundándose la Río Tinto Company Limited, la cual supuso un resurgimiento de la explotación minera de la zona. En la última mitad del siglo pasado las Minas de Río Tinto han pasado por distintas empresas, hasta que en 1995 los trabajadores de la mina pasaron a ser propietarios, constituyéndose Minas de Río Tinto Sociedad Anónima La-

boral. Ya en nuestro siglo Minas de Río Tinto pasa a ser Sociedad Anónima, que a su vez es comprada por una empresa privada; poco después entra en suspensión de pagos. Tras una subasta en 2004, las minas pasan a manos de Mantesur Andévalo, S.L., pero actualmente las explotaciones se encuentran paralizadas. Ha habido diversos tipos de actividades, destacando las instalaciones a cielo abierto como La Corta Atalaya, las minas subterráneas de la Mina Alfredo y el corte transversal de Cerro Colorado, la cual ha sido la última en ser explotada y que conforman ya un enorme cráter.

DRENAJE ÁCIDO DE MINA (AMD).

Los Ríos Tinto y Odiel pertenecen a la cuenca del Guadiana, nacen en La Faja Pirítica Ibérica y discurren hacia el sur hasta su desembocadura en la ría de Huelva. Estos ríos a lo largo de su recorrido reciben numerosos aportes de cationes metálicos, como consecuencia del drenaje ácido de mina (AMD), el cual se produce por la oxidación natural de minerales sulfurosos de las explotaciones y escombreras; por lo que las aguas de estos ríos se caracterizan por un pH muy ácido, alto contenido en sulfatos y escasez de oxígeno disuelto. El Tinto presenta condiciones más extremas que el Odiel, con pH's más bajos y mayor contenido en metales, sin embargo el Odiel presenta un caudal superior y aporta mayor carga de metales a la Ría de Huelva (Sainz et al., 2004). Otros autores

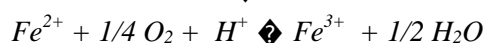
estiman que el Río Odiel realiza unos aportes anuales a su paso por Gibraleón de 4500 toneladas de hierro y 2000 de cobre, mientras que el Río Tinto a su paso por Niebla aporta 8500 toneladas de hierro y 1300 de cobre (Agencia de Medio Ambiente 1994).

En las reacciones de oxidación, hay que tener en cuenta que solamente los sulfuros que se ajustan a la fórmula MS_2 como la pirita (FeS_2), liberan acidez protónica cuando se oxidan. Las reacciones del fenómeno AMD se pueden resumir en la siguiente:

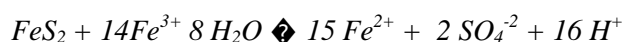


La pirita (FeS_2) se oxida a hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$), sulfatos (SO_4^{2-}) y acidez protónica.

Esta reacción anterior se puede expresar de forma más detallada mediante otras tres reacciones que presentan los pasos individuales de oxidación:



Además de las reacciones anteriores, el hierro férrico puede reaccionar con la pirita en lugar del oxígeno:



Las etapas anteriores indican los procesos de meteorización de las piritas que producen acidez, estos son potenciados con las actividades mineras ya que fraccionan el mineral, aumentando la superficie expuesta a la oxidación. Un yacimiento de sulfuros minerales que solamente contengan los del tipo MS no genera acidez.

En este proceso también intervienen bacterias quimiolitótrofas, las cuales emplean la energía de la oxidación del ión ferroso a férrico para su crecimiento y asimilación de CO_2 (Sánchez-Yáñez et al., 2000; Harvey y Crundwell, 1997). Ejemplo de estas bacterias son el *Thiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*.

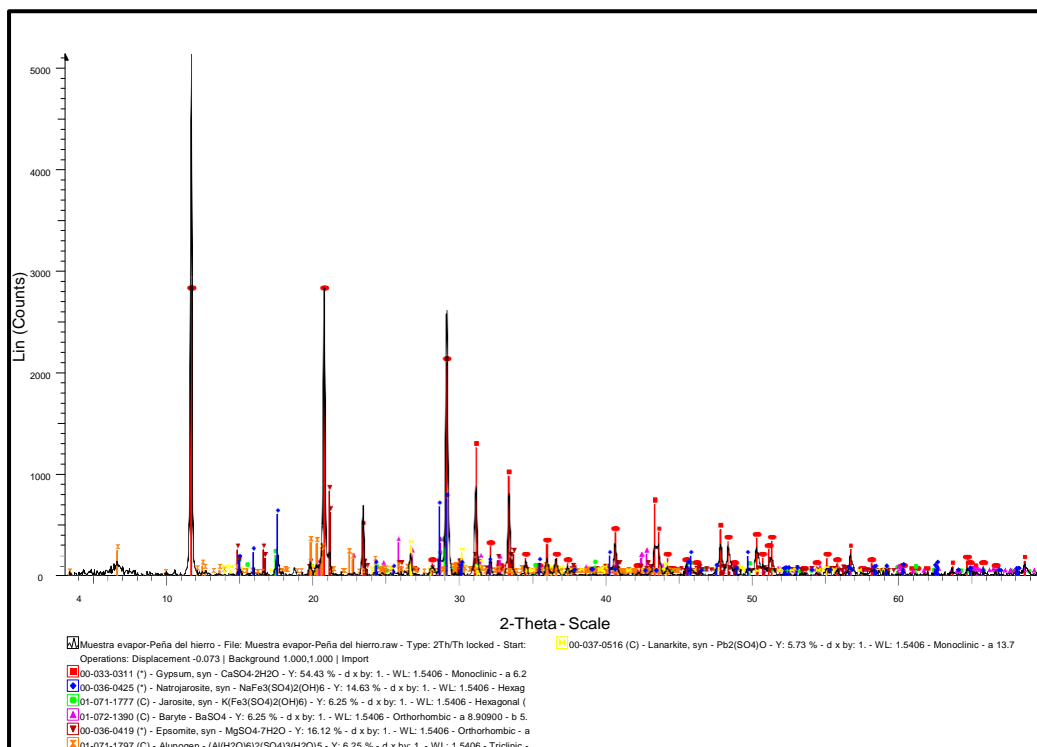
El agua de los ríos Tinto y Odiel se mantiene en un pH en torno a 3 y el hierro actúa de amortiguador del pH. Cuando se produce una dilución, bien sea mediante el agua de lluvia o por la incorporación de arroyos de aguas limpias, tiene lugar una hidrólisis y la precipitación del Fe^{3+} en forma de hidróxidos, la cual libera H^+ amortiguando así la subida del pH.

La mena de pirita de Huelva está asociada a otros sulfuros metálicos que se encuentran en menor proporción. La oxidación de tales minerales sulfurados da lugar a la liberación de metales pesados, tales como el plomo presente en la galena, el arsénico de la arsenopirita o enargita, zinc procedente de la esfarelita y cobre que forma parte de la calcocita y calcopirita.

A partir de su origen, las aguas ácidas en su recorrido entran en contacto con otros minerales del terreno, disolviéndolos de forma que aumenta ligeramente el pH y se incorporan otros cationes tales como aluminio y manganeso (Banwart and Malmstrom, 2001). Las aguas presentan en algunos casos una coloración verdosa y en la mayoría de ocasiones un color rojo más o menos intenso con la presencia de precipitados de tonos amarillentos.

Principalmente en verano, la evaporación del agua produce la aparición de sulfatos e hidroxisulfatos, algunos de los cuales son los llamados minerales generadores de acidez (MGA), los más comunes son melanterita, römerita, coquimbita, copiapita y jarosita. Estos forman costras blanco amarillentas en las partes secas de las minas o en los márgenes del río. Los MGA en estado sólido pueden almacenar la acidez durante siglos liberándola de forma instantánea al disolverse de nuevo por inundación.

Existen otros casos de AMD en el mundo pero afectan normalmente a tramos de arroyos o ríos de entre unos centenares de metros hasta 2 ó 3 kilómetros como máximo. En el caso de los Ríos Tinto y Odiel se ven afectados más de 100 Km de recorrido, lo que sitúan a estos como dos de los ríos más contaminados del mundo.



Difractograma en el que se analizan los precipitados evaporíticos. En el se identifican los sulfatos e hidrosulfatos que los componen.

METODOLOGÍA.

Se ha realizado un estudio detallado de las cuencas hidrográficas de los Ríos Tinto y Odiel, así como de la situación de las minas y depósitos de residuos derivados de las actividades antropogénicas, seleccionando los puntos de muestreo de mayor aporte debido al AMD generado de forma natural y potenciado por las actividades antropogénicas.

En el caso del Río Odiel se muestrearon los puntos en los que se produce un elevado aporte de contaminantes y para el Río Tinto, sin embargo, se ha muestreado además el recorrido del cauce principal hasta el paso por la localidad de Niebla, siendo esta la cota más baja donde la influencia mareal no es significativa. Se han tomado las muestras entre el 15 de febrero y el 23 de marzo, la cual es una época en la que el río lleva un caudal intermedio entre los meses estivales y los de máximas precipitaciones. La lluvia total en Huelva en el periodo de la toma de muestras ha sido de 126.4 mm según datos del Ministerio de Medio Ambiente. Los resultados que se esperan, pueden ser aceptables para hacer una evaluación inicial de los principales aportes de la carga contaminante en ambos ríos y de la dilución que sufre a lo largo de su recorrido en el caso del Río Tinto.

Cada muestra de agua se toma en varios botes de polietileno. Para análisis de metales se filtran (filtros de teflón de 0.45 µm) y se acidifican con ácido nítrico al 0.5 % y para analizar parámetros físico-químicos no se emplean conservantes. Se realizan análisis in situ de pH, conductividad y oxígeno disuelto con el equipo multiparamétrico que

dispone la Sección de Equipos de SEPRONA de Huelva. Las muestras son refrigeradas durante su transporte y almacenadas en el laboratorio entre 2-6°C.

En el laboratorio de Medio Ambiente del Departamento de Química del Servicio de Criminalística de la Guardia Civil (Madrid), se realizan los análisis de pH, conductividad, sulfatos y sólidos en suspensión y los metales Fe, Mn, Cu, Al, Zn, Ba, Pb, Ni, Cr, Cd, P, As, Se y Hg mediante un espectro-metro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente Perkin Elmer Optima 3200DV (AES-ICP), un equipo de espectrofotometría de absorción atómica por cámara de grafito con corrector de fondo de efecto Zeeman Perkin Elmer AAnalyst 600 y un equipo de análisis de mercurio por absorción atómica y vapor frío Perkin Elmer FIMS-400 (CVAAS).



Espectrómetro de emisión atómica ICP-OES.
Laboratorio de Medio Ambiente Guardia Civil

El análisis de los minerales evaporíticos sólidos se ha realizado mediante un difractor de rayos X modelo D8 ADVANCE de BRUKER.

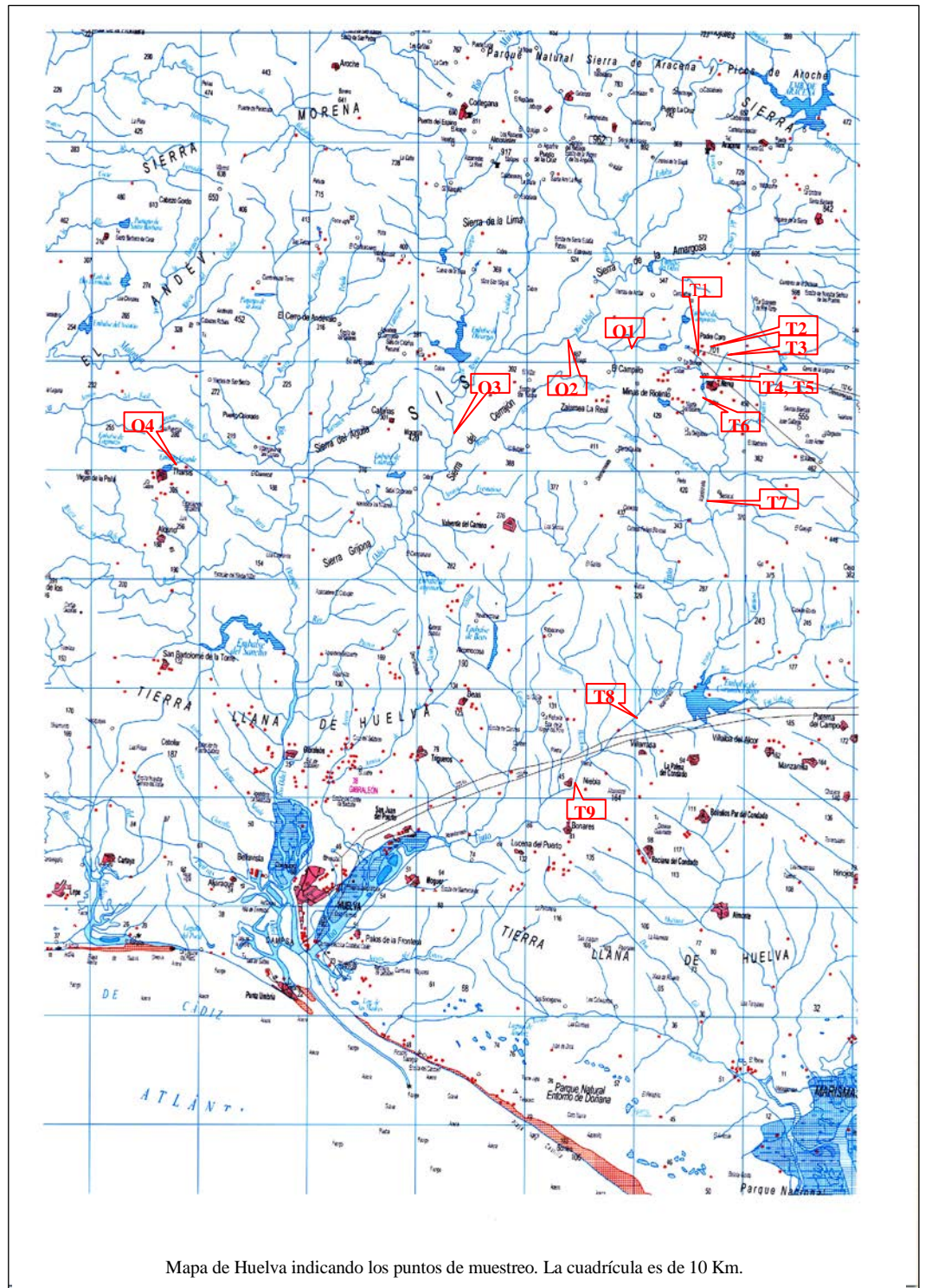
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Río Tinto

Las muestras de agua se han ordenado en la tabla 1, de izquierda a derecha, desde el nacimiento del río hasta el punto de cota más baja.

ANÁLISIS AGUAS	RÍO TINTO												
	NACIMIENTO						NERVA			VILLARRASA		NIEBLA	
	Ramal Oeste		Mina PHierro	Ramal Este		Embalse arriba	Manantial	Embalse abajo	Berocal	Dosclásdiferentes		Puente Romano	
Código muestreo	T1	T1	T2	T3	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T8	T9	
Fecha muestreo	1502/06	2203/06	2203/06	1502/06	2303/06	2303/06	2303/06	2303/06	01.03/06	01.03/06	06.03/06	2303/06	07.03/06
pH	1.37	1.43	2.32	2.49	2.39	2.38	2.22	2.56	2.75	3.26	2.87	3	
Cond 20°C (µS/cm)	24228	16330	3340	8985	3803	7000	10710	6723	2006	1114	1057	1335	
Turbidez (NTU)	1.5		34.4					2.1	3.9	5.6		7.6	
Sulfatos (mg/l)	11100	8030	2850	6240	4360	24200	13900	2730	1460	754	1280	651	
Sólidos susp (mg/l)		73	73		81	53	240	25	143	36.4	78	21.2	
Fósforo (mg/l)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	
Hierro (mg/l)	4260	2350	463	2930	1030	892	3930	1280	163	72.8	50.8	47.9	
Manganeso (mg/l)	73.8	13.3	8.66	113	10.4	37.6	49.8	45.3	5.00	3.19	2.11	2.61	
Cobre (mg/l)	35.2	18.4	6.30	3.79	1.02	202	273	153	13.9	8.55	6.83	6.72	
Aluminio (mg/l)	278	148	81.0	696	186	766	795	585	58.1	33.8	28.1	27.2	
Zinc (mg/l)	87.2	31.9	24.0	18.0	2.00	102	211	99.5	11.0	6.74	5.19	5.29	
Bario (mg/l)	0.1	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	
Cromo (mg/l)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	
Níquel (mg/l)	0.80	0.27	<0.10	1.04	0.19	1.24	0.84	1.37	0.15	0.15	<0.10	<0.10	
Plomo (mg/l)	1.02	1.04	<0.10	0.2	0.11	0.21	0.49	0.29	0.17	0.17	<0.10	<0.10	
Cadmio (mg/l)	0.38	0.14	<0.10	<0.10	<0.10	0.63	1.04	0.55	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	
Mercurio (µg/l)	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	
Selenio (µg/l)	69.9	55.6	<5.0	20.6	5.8	8.1	23.2	16.5	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	
Arsénico (µg/l)	11200	7560	165	1650	768	365	23500	2340	823	15.6	8.8	7.4	

TABLA 1. Resultados de los análisis de las aguas del Río Tinto



El nacimiento del Río Tinto, si consideramos que el Jarrama es un afluente, está ubicado en el pico del Padre Caro (698 m) a unos 4.5 Km al Norte de Nerva. En su ladera SO se ubica la mina Peña de Hierro la cual posee una corta de unos 200x300m. En su interior se almacenan en el momento de la toma de muestras 1.8 millones de m³ de agua que contienen en solución 7800 toneladas de sulfatos, 5300 de hierro, 203 de manganeso, 7 de cobre, 146 de aluminio, 43 de Zinc y 300 Kg de arsénico.

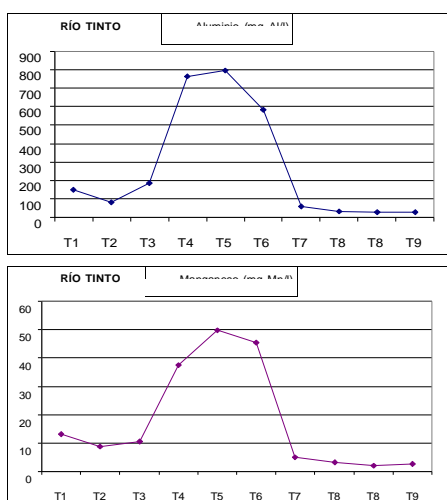
Cuando la explotación fue abandonada, se dejó de bombear agua inundando ésta los pozos de extracción y recuperándose el nivel piezométrico de la zona por lo que esta corta posee agua hasta una profundidad de unos 30 m. En los alrededores encontramos marginales y escombreras derivadas de la actividad minera, y todo el conjunto lixivia el agua rojiza con desprendimiento de vapores de ácido sulfúrico, que contribuye al nacimiento del primer tramo del río.



Lixiviado generado en el ramal oeste del nacimiento del Río Tinto, se puede apreciar la oxidación del terreno por el que pasa el agua ácida y los depósitos de escombreras.

En esta zona se distinguen tres aportes principales: dos ramales, uno al este y otro al oeste de la mina, y otro más desde la corta de Peña de Hierro que constituyen las muestras T1 a T3. En ellas se han obtenido concentraciones de Fe máximas 4260 mg/l, As 11.2 mg/l, Al 278 mg/l y sulfatos que oscilan entre 4360 y 11100 mg/l. También se ha encontrado aquí la mayor concentración de Pb de todo el muestreo 1.02 mg/l.

Después del nacimiento, los distintos ramales se unen en uno que discurre a pocos metros al Este de Nerva, quedando parcialmente retenida en el Embalse Marismillas. En esta zona se procede a tomar tres muestras: T4 aguas arriba y T5 en un manantial que aparece a unos 50 metros río abajo de T4. El tercer punto de muestreo es T6, inmediatamente aguas abajo del citado Embalse. El pH se sigue manteniendo por debajo de 3.00. El manantial está caracterizado por la abundante presencia de *Euglena mutabilis*, algas unicelulares fotosintéticas responsables del biofilm masivo encontrado en este punto. Sorprende que aquí aparezcan las mayores concentraciones de los metales tóxicos Cd 1.04 mg/l y As 23.5 mg/l encontradas en este estudio.



Corta de la mina Peña del Hierro, actualmente inundada

La evolución de las concentraciones de Al y Mn a lo largo del recorrido se pueden observar en los resultados de las muestras tomadas en marzo. Vemos que en el nacimiento, las concentraciones inicialmente oscilan en torno a 200 mg Al/l y 10 mg Mn/l (T1-T3) y a medida que descendemos en el río hasta Nerva (T4-T6), se produce un

aumento debido a que las aguas ácidas van disolviendo otros minerales del lecho de río, aportando aluminio y manganeso en solución llegando hasta 766 mg Al/l y 49.8 mg Mn/l. Si seguimos río abajo, ya en Berrocal y más al sur en Villarrasa y Niebla (T7-T9), vemos que la dilución producida por el aporte de otros afluentes, hace que vuelvan a descender las concentraciones de aluminio hasta 27.2 mg Al/l, y manganeso a 2.61 mg Mn/l.

Entre Berrocal y Niebla (T7-T9) se produce un descenso general en la concentración de todos los metales debido a incorporaciones de afluentes y arroyos, principalmente el Río Corumbel que lleva aguas no afectadas por AMD. A la altura del puente romano de Niebla encontramos Fe 47.9 mg/l, Mn 2.61 mg/l, Cu 6.72 mg/l, Zn 5.29 mg/l, Al 27.2 mg/l y As 7.4 µg/l, sin embargo el pH en este punto sigue manteniéndose en torno a 3, lo cual indica que, a pesar de que estamos a 40 Km de su nacimiento, el Río Tinto sigue transportando aguas ácidas y con elevadas concentraciones de metales.

Las concentraciones de cromo y fósforo se mantienen por debajo de 100 ppb (partes por billón) en todas la muestras y las de mercurio por debajo de 0.20 ppb, esto se debe a que la geología de la zona no contribuye a aportar estos elementos. El bario, sin embargo, se mantiene por debajo de 100 ppb debido a que el producto de solubilidad del sulfato de bario no permite altas concentraciones de bario en solución en presencia de elevadas concentraciones de sulfato.

Río Odiel

Las muestras de agua se han ordenado en la tabla 2, de izquierda a derecha, desde el nacimiento del río hasta el punto de cota más baja. El Río Odiel se ha muestreado en dos puntos de su recorrido (O2 y O3) y en los dos afluentes que aportan más metales al río (O1 y O4).

ANÁLISIS DE AGUAS	RÍO ODIEL			
	Tintillo	P. cinco ojos	Calañas	Minas Tharsis
Código del muestreo	O1	O2	O3	O4
Fecha muestreo	02/03/2006	02/03/2006	15/02/2003	15/02/2003
pH	2.81	3.52	3.38	3
Conductiv. 20° C (µS/cm)	1461	3065	1406	4785
Turbidez (NTU)	11.3	4.3	1.2	0.4
Sulfatos (mg SO42- /l)	3946	1110	920	5950
Sólidos en suspensión (mg/l)	36	36.4		
Fósforo (mg/l)	<0.10	<0.10	<0.1	<0.1
Hierro (mg/l)	593	2.03	5.59	24.2
Manganeso (mg/l)	161	11.5	10.2	71.2
Cobre (mg/l)	74.4	8.32	7.3	60.9
Aluminio (mg/l)	919	71.8	64.6	481
Zinc (mg/l)	185	13.3	11.6	232
Bario (mg/l)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Cromo (mg/l)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Níquel (mg/l)	3.64	0.22	0.19	2.79
Plomo (mg/l)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
Cadmio (mg/l)	0.78	<0.10	<0.10	0.60
Mercurio (µg/l)	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
Selenio (µg/l)	36.7	<5.0	<5.0	9.4
Arsénico (µg As/l)	243	7.1	<5.0	63

TABLA 2. Resultados de los análisis de las aguas del Río Odiel

El primero en el tramo norte del río 20 Km al sur de Aracena, es el llamado Río Tintillo o Arroyo Agrio, el cual aporta los metales Fe 593 mg/l, Zn 185 mg/l, Cu 74.4 mg/l, As 243 µg/l y la mayor concentración de aluminio obtenida en este muestreo en ambas cuencas hidrológicas 919 mg Al/l. El segundo (O4) está situado en las minas de

Tharsis en la Rivera de Agua Agria que posteriormente vierte sus aguas al Oraque, el cual se une al Río Odiel a unos 45 km río abajo de la confluencia con el Río Tintillo, realimentando en metales pesados el cauce del mismo.

Los dos puntos de muestreo tomados en el río Odiel (O2 y O3) se sitúan en el tramo medio, entre el Tintillo y Tharsis. El perfil analítico muestra concentraciones más bajas de hierro, mayor contenido en manganeso y aluminio que en el tramo medio del Tinto y no se detecta plomo por encima de 0.10 mg/l, además el pH también es ligeramente superior al tramo medio del Río Tinto.



Toma de muestras y medida de pH, conductividad y oxígeno disuelto in situ
(Foto cortesía del Cabo Fº Velasco Jiménez)

CONCLUSIONES.

La actividad antropogénica, sobre todo a partir del siglo XIX, ha contribuido a exponer al ambiente la mena de pirita masiva y los residuos del tratamiento de la misma, aumentando la superficie específica de los mismos mediante el fraccionamiento. Se puede observar fácilmente la oxidación de estos materiales por meteorización y esto sin duda ha contribuido a aumentar el efecto AMD en ambas cuencas hidrográficas.

Las escombreras y marginales abandonados por las empresas en toda la Faja Pirítica Ibérica (FPI) producen lixiviados ácidos que se incorporan en forma de múltiples arroyos o manantiales tales como la toma de muestras T5, las cuales realimentan de metales ambos ríos y mantienen las condiciones AMD sin apenas dilución durante los kilómetros del tramo norte en ambos ríos.

En la FPI hay múltiples embalses que contienen aguas ácidas y elevadas concentraciones de metales pesados, tales como la Represa de Gossan y Embalse del Cobre (ambas de mayor tamaño que la balsa de Aznalcollar). Los vertidos fraudulentos de metales pesados en dichos embalses quedarían enmascarados por la propia naturaleza de los mismos y serían muy difíciles de detectar mediante análisis.

Este trabajo constituye la primera estimación que realiza el Laboratorio de Medio Ambiente del Servicio de Criminalística de la Guardia Civil, de la carga contaminante transportada por los ríos Tinto y Odiel. Es de interés ampliarlo con un estudio espacio-temporal de ambos ríos con el fin de caracterizarlo adecuadamente, de forma que se puedan evaluar tanto vertidos futuros como actuaciones de regeneración de los cauces, contrastando los análisis antes y después de dichas actuaciones.

AGRADECIMIENTOS.

A la colaboración, por todas las facilidades prestadas por parte de los Mandos de la Comandancia de la Guardia Civil de Huelva, a los componentes de la Sección de Equipos de SEPRONA de dicha Comandancia y a su Jefe, el Alférez Juan José Pascua Cabrera, por la ayuda en la evaluación inicial de muestreo, ejecución de las tomas y medidas realizadas *in situ*.

REFERENCIAS.

Distribución espacial de la contaminación por AMD en la cuenca del río Odiel, Miguel Sarmiento, J.M. Nieto y Olías Álvarez, *VI Simposio del Agua en Andalucía*, IGME 2005.

Aplicación del Análisis de Componentes Principales al estudio de la contaminación por AMD en la cuenca del río Odiel, Miguel Sarmiento, Olías Álvarez y J.M. Nieto, *VI Simposio del Agua en Andalucía*, IGME 2005.

Evolución temporal de la calidad de las aguas en los ríos Tinto y Odiel, Ruiz Cánovas, C., Olías Álvarez, M., Miguel Sarmiento, A. y Nieto Liñán, J.M., *VI Simposio del Agua en Andalucía*, IGME 2005.

Contenido de los elementos traza en las aguas de los ríos Tinto y Odiel Ruiz Cánovas, C., Olías Álvarez, M., Miguel Sarmiento, A. y Nieto Liñán, J.M., *VI Simposio del Agua en Andalucía*, IGME 2005.

Por las Orillas del Tinto, A.M^a. Wamba Aguado, R. Jiménez Pérez, J.C. Pérez Quintero, Consejería de Cultura y Medio Ambiente de la junta de Andalucía, 1991.

Evaluación del aporte de contaminantes a la Ría de Huelva, J.M. Nieto Liñán. Universidad de Huelva y Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, primer informe cuatrimestral, 2003.

Distribución de metales pesados en sedimentos de las marismas del Odiel, C.J. Luque, E.M. Castellanos, J.M. Castillo, M. González, M.C. González Vilches y M.E. Figueroa. *Cuaternario y Geomorfología*, 12 (3-4).

Procesos geoquímicos claves en la acidificación de suelos y aguas en zonas mineras, Younger Paul L. *Acidificación de suelos y aguas: problemas y soluciones* IGME 2005.

Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Rio Tinto, southwest Spain, T. Buckby, S. Black, M.L. Coleman and E. Hodson. *Mineralogical Magazine*, April 2003. Vol 62(7).