

Estudio geoquímico de los sedimentos de llanura de inundación en la cuenca de los ríos Tinto y Odiel (Huelva)

P. Adánez Sanjuán⁽¹⁾, J. F. Llamas Borrajo⁽²⁾, J. Locutura Rupérez⁽¹⁾ y A. García Cortés⁽¹⁾

(1) Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Ríos Rosas, 23, 28003 Madrid, Spain.
paula.adanez@gmail.com; j.locutura@igme.es; garcia.cortes@igme.es

(2) E.T.S.I. Minas Madrid, Ríos Rosas, 21, 28003 Madrid, Spain.
juan.llamas@upm.es

RESUMEN

Los sedimentos de las llanuras de inundación pueden actuar como almacén y registro de elementos contaminantes transportados por los ríos. En este trabajo se examinan estos sedimentos en los sistemas de los ríos Odiel y Tinto, ambos situados en la Faja Pirítica Ibérica. Se han estudiado varios perfiles verticales completos en sus respectivas llanuras de inundación (dos en el caso del Odiel y un perfil, en el caso del Tinto). Las muestras tomadas se tamizaron a $<63 \mu\text{m}$ y han sido sometidas a un análisis de los contenidos totales de los elementos mediante Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inducido (ICP-MS), Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inducido (ICP-AES) y Análisis Instrumental por Activación Neutrónica (INAA).

Los resultados obtenidos muestran diferencias apreciables entre los rasgos geoquímicos de la llanura de inundación del Tinto y del Odiel. Estas diferencias están relacionadas con las mineralizaciones y las composiciones de los materiales de las cuencas, además de por la propia evolución de la llanura. Se han detectado en la vertical algunos episodios especialmente llamativos por su elevado contenido en elementos contaminantes, que se relacionan con reboses de balsas de residuos o movilización de escombreras a causa de precipitaciones excepcionales. El hecho de que, además, el sedimento de corriente actual presente menores concentraciones en la mayoría de los elementos metálicos analizados, confirma que los sedimentos de llanuras de inundación acumulan los contaminantes descargados en el pasado.

Palabras clave: Cuaternario, Faja Pirítica Ibérica, geoquímica, llanura de inundación, sedimentación.

A geochemical study of overbank sediments in the Tinto and Odiel basin (Huelva)

ABSTRACT

The overbank sediments can act as a record of contaminants transported by rivers. In this study, these sediments are examined in the Odiel and Tinto rivers, both located in the Iberian Pyrite Belt. Several vertical sections have been studied in their own floodplains (two in the Odiel River and one profile in the Tinto River). Samples were sieved at $<63 \mu\text{m}$ and subjected to total digestion by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) and instrumental neutron activation analysis (INAA).

The results reflect substantial differences between the geochemical characteristics from the Tinto and Odiel floodplains. These differences are related to the inventoried mineralization in each basin, apart from the floodplain development itself. It has been detected that several flood layers show particularly a high level of contaminated elements. This could be related to overflows from tailing dams or mobilization of dumps due to exceptional rainfalls. The fact that the stream sediment presents a lower level of the majority of the analyzed heavy metals shows that the overbank sediments store the contaminants discharged in the past.

Key words: Geochemistry, floodplain, Iberian Pyrite Belt, quaternary, sedimentation.

Introduction

Overbank sediments are formed by vertical accretion and consist of material deposited when the water overflows the riverbanks, flowing outside the channel during a flood. They offer some advantages over stream sediments for geochemical mapping purposes. They can come from a wide variety of sources and a single profile can form a historical record of the chemical and mineralogical conditions, during the successive floods that have built it. These sediments have also been described as contaminant sinks, representing a risk associated to their remobilization that could turn these sediments into sources of pollution.

In this paper, three overbank profiles have been studied in the Odiel and Tinto rivers. Both of them drain the Iberian Pyrite Belt (IPB), which hosts many polymetallic massive sulphide deposits. The principal aim is to study how these sediments can reflect the mining history of the area and the information they can provide.

Geological and environmental framework

The IPB is rich in massive sulphide deposits and belongs to the Portuguese Zone of the Hercynian Iberian Massif. In the northern part of the Basin there are some outcrops of plutonic and metamorphic rocks of the Ossa-Morena Zone. The IPB is formed by three lithological groups: the Upper Devonian Phyllite-Quartzite Group (PQ), the Lower Carboniferous Volcano-Sedimentary Complex (VSC) and the Culm Group, which belongs to the Carboniferous.

The extraction of the Tinto and Odiel rivers, which drain the biggest metallogenic province in the world, dates back 5,000 years. The Riotinto district is the most important, but others such as Tharsis, Sotiel-Coronada or La Zarza are also significant. Although most of the mines are not active at present, the Tinto and Odiel rivers continue to transport high levels of contaminants due to huge mining activities in the past and the influence of acid mine drainage.

Method

Prior to sampling, *in situ* studies were made to select the most suitable profiles. Samples were taken directly from the river bank, where the highest metal concentrations and coarser sediments are thought to be. At each site, the overbank sediment profiles were divided into several levels. Samples were taken from the bottom to the top to prevent material from falling off the upper stretches. Approximately 5 kg were collected from each sampling site within the profile to assure that there was enough material to be sieved. In addition, a bulk sample of active stream sediment was taken close to the overbank profile site.

Two profiles were sampled in the Odiel River due to the lack of continuity between these two places, Odiel 1 (Fig. 1), in the vicinity of Gibrleón, and Odiel 2 (Fig. 1), about 3 km downstream.

The Odiel 1 overbank profile consists mostly of fine ochre sand. At the base of the profile there is a level formed by sands and coarse sands (Fig. 2). The uppermost level consists of a grey, very fine grained material with very different characteristics from the rest of the profile.

The Odiel 2 profile consists mainly of fine grained material and is quite homogeneous (Fig. 2). However, minor grain size variations do exist. The lower part is a very fine sand to silt material. The uppermost part of the profile consists of a silt-sand sequence. During the sampling the lowermost part of the profile could not be taken due to the water level.

The profile studied in the Tinto River was sampled upstream of the town of San Juan del Puerto (Fig. 1). It consists of fine grain material (Fig. 2), where the different sequences are evident due to changes in colour.

All the samples were kept in plastic bags and were then dried in an oven at 40 °C for nearly a week. Afterwards, they were disaggregated and sieved to <63µm. Total analyses of trace elements were carried out at the Actlabs laboratories. The Total Organic Carbon was analyzed at the Geological Survey of Spain. A sequential extraction was carried out to study Pb, Cu, Zn and Ba in the same laboratories. The Tessier procedure was followed.

Results and discussion

The Odiel river

In the Odiel 1 profile there is a level with a very high metal content (Fig. 2; Table 1). This may be derived from tailings, as the metal content is unusually high and the internal pattern of the sediment aggregates (through the microscope) show concentric structures where metals may be concentrated as well as some sulphide mineral fragments (Fig. 3). It is quite possible that these sediments come from the Almagrera sulphide tailings

dam, in the Sotiel-Coronada mine, located 35 km upstream from the sampling point. In 1988 part of the stored material was removed due to a strong storm.

The Odiel 2 profile shows a general deficit of metals compared to the Odiel 1 profile. Most of the metal content tends to increase in the most superficial level, but with a slight growth at the deepest levels as well (Fig. 2; Table 1). The analyses reflect that metals have a greater mobility in this profile (Fig. 4).

The relationship between the two overbank profiles has been detected by a conglomerate analysis (Fig. 5; Table 2). The level 0,05-0,25 m from the Odiel 1 profile and the deepest levels of the Odiel 2 (0,75-1,50 m) are grouped in the same cluster. Therefore, among these levels there may be a link between deposition events and the formation of both profiles (Fig. 6). Considering that these profiles are two parts of the same overbank unit, it is thought that the Odiel 1 profile has the oldest sediments, as it is only located on the lateral accretion sediments. The Odiel 2 would be the younger part of the profile. The absence of the level related to a dam escape can be explained by the different characteristics of the deposition sites. The dam escape level may have been deposited due to a lesser strength of the flood, which did not reach the Odiel 2 surface.

The Tinto river

Here the influence of the evolution of the mining activity in the quality of the overbank sediments has been better observed. The contents of elements, such as Sb, Bi, Sn, Au, As, Pb, S, Al, Ag, Tl, Fe have a distribution in the vertical profile, increasing in the uppermost levels. An intense increase takes place at 0,85 m depth (Fig. 2). These elements are grouped in Factor1 in the factor analysis carried out on this profile (Table 3; Fig. 7), while the rest of the elements show a more lithogenic and carbonated origin. The greater content may be related to an increase of the mining activity during the 19th and 20th centuries. The exception is with the metals Cu and Zn, which do not show this distribution. They have a general increase in content towards the deepest levels and are thought to have suffered a leach along the profile. They are the most mobile elements in these sediments through the sequential extraction (Fig. 4).

Conclusions

It has been proved that the study of these overbank sediment profiles gives complementary information about formation evolution and the influence of mining. The sediments of both rivers are contaminated with heavy metals, proving the great influence of mining activity in this basin. The Tinto profile is able to reflect the growth of the mining activity, whilst this evolution is not so clear in the Odiel profiles.

Apart from the heavily contaminated level in the Odiel 1 profile, probably with an origin from a sulphide tailings dam, the Tinto profile is the one with the highest mine-related metal content, whilst the Odiel River has a higher content of elements such as Ba and Mn. Therefore, the Tinto overbank sediments seem to be more affected by the mining activities due to the greater dimensions of the Rio Tinto mining district with a smaller surface of drainage basin. The Odiel overbank sediments are more influenced by lithogenic sources and Mn formations.

Introducción

Desde que Ottesen *et al.* (1989) propusieran los sedimentos de llanura de inundación como el medio de muestreo más adecuado y económico para una cartografía geoquímica regional de baja densidad, han sido numerosos los países que han confeccionado mapas a partir de los mismos (Xie and Hangxin, 2001; Salminen *et al.*, 2005; Locutura *et al.*, 2012). Estos sedimentos están adquiriendo cada vez más importancia en lo que a estudios medioambientales se refiere (De Vos *et al.*, 1996; Langedal 1996a, b, 1997; Ridgway *et al.*, 1995).

Estos depósitos se forman cuando tiene lugar un episodio de crecida tal que desborda el canal (Wolman y Leopold, 1979). El sedimento en suspensión que transporta la corriente es transferido desde el canal, donde la corriente es más rápida y tiene una ma-

yor capacidad de transporte hacia la llanura, donde la corriente es más somera y más lenta. Se produce una transferencia neta de material desde un volumen de sedimento mayor en el canal, a un volumen más bajo sobre la llanura. Llega un momento en que el sedimento sobrecarga la corriente sobre la llanura, depositándose en capas horizontales (James, 1985; Pizzuto, 1987). En cada episodio de inundación las capas se superponen, de tal forma que, a lo largo de un periodo de tiempo suficiente, se tendrá un registro histórico vertical de los sucesivos episodios (Ottesen *et al.*, 1989; Ridgway *et al.*, 1995; Macklin, 1996). Otra característica que hace a este tipo de sedimentos más atractivos para la cartografía geoquímica es que son más representativos que los de corriente, ya que pueden proceder de una amplia variedad de fuentes debido a las grandes áreas drenadas por el agua en el momento de la inundación (Ottesen *et al.*, 1989).

Estos sedimentos han sido además descritos como sumideros de contaminantes, adsorbidos a las partículas finas (Walling *et al.*, 1996), con un riesgo asociado a una posible removilización por desorción, que puede transformarlos en fuentes de contaminación (Macklin, 1996).

En este trabajo se han estudiado los perfiles de llanura de inundación muestreados en los ríos Tinto y Odiel (Huelva). Estos dos ríos drenan la Faja Pirítica Ibérica, en la cual se localiza uno de los mayores distritos de mineralizaciones de sulfuros masivos del mundo. Con el estudio de los perfiles se pretende ver en qué medida este tipo de sedimentos de llanura de inundación puede reflejar la evolución de la actividad minera, así como comprobar la información que puede derivarse de este tipo de materiales.

Encuadre geológico y ambiental

Los ríos Tinto y Odiel drenan prácticamente la totalidad de la Faja Pirítica Ibérica, un área que contiene numerosos depósitos de sulfuros masivos polimetálicos. En el norte de la cuenca afloran rocas plutónicas y metamórficas pertenecientes a la Zona de Ossa-Morena (Fig.1).

La Faja Pirítica Ibérica, enclavada ya en la Zona Sud-Portuguesa, está constituida por tres formaciones principales. La primera, perteneciente al Devónico superior, contiene una alternancia de pizarras y cuarcitas (Grupo PQ). Las pizarras del Grupo PQ tienen un tamaño de grano desde arenitas a lutitas o

pelitas. Las cuarcitas, interestratificadas en las pizarras, son de grano fino y están formadas por cuarzo e impurezas arcilloso-micáceas (Contreras Vázquez *et al.*, 1982). Mediante concordancia, le sigue el Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS), del Devónico inferior-Carbonífero inferior (Navarro Vázquez *et al.*, 1982). El CVS presenta una sucesión de episodios volcánicos ácidos y básicos, con secuencias de afinidad sedimentaria y volcanosedimentaria (Ruiz de Almodóvar y Sáez, 1992). En el denominado Volcanismo Inicial (tobas y coladas de lavas), de carácter ácido-intermedio, es donde se encuentran los sulfuros masivos polimetálicos, cuya asociación mineral está compuesta principalmente por pirita, esfalerita, calcopirita, arsenopirita y galena, además de silicatos, carbonatos de hierro, manganeso, etc. (Navarro Vázquez *et al.*, 1982). A techo se sitúan tobas básicas verde-violetas, con impregnación de hematites. El segundo episodio de volcanismo ácido está formado por brechas, aglomerados, tobas, tufitas y cineritas. A techo se sitúa la Formación Manganesífera (pizarras grises, tobas ácidas e intermedias, pizarras moradas con intercalaciones de lentejones y estrechos horizontes de jaspes rojos y cherts), es la portadora de la mayoría de los yacimientos de Mn de la Faja, asociados generalmente a jaspes. El CVS concluye con un volcanismo de carácter ácido e intermedio (tobas y tufitas). Finalmente, culminando la serie en la Faja Pirítica Ibérica, se dispone en forma concordante el Grupo Culm, del Viseiense superior. Éste tiene características flyschoides y está constituido por pizarras, grauvacas y conglomerados (Santos Bonaño *et al.*, 1984; Ruiz de Almodóvar y Sáez, 1992).

Tras atravesar estas formaciones, ambos ríos se adentran en sedimentos marinos y litorales del Terciario, formados por calizas, dolomías, margas, conglomerados, arenas y limos (Santos Bonaño *et al.*, 1983; Ramírez Copeiro *et al.*, 1983).

Existen más de 300 mineralizaciones de sulfuros masivos y de Mn de tipo volcanosedimentario en la Faja Pirítica, de las cuales varias decenas han sido explotadas de forma prolongada y más intensamente en los siglos XIX y XX. El río Odiel, con una cuenca de 2333 km² de superficie, drena importantes minas como Tharsis, Sotiel, San Telmo o Concepción. En el río Tinto, con una superficie de cuenca mucho menor, de 739 km², destaca tanto por superficie como por actividad, el complejo minero de Riotinto. En la actualidad, a excepción de la mina de Aguas Teñidas (MATSA), no existen minas activas. Sin embargo, ambos ríos están fuertemente afectados por los drenajes ácidos de mina (Sánchez-España *et al.*, 2005; Cánovas *et al.*, 2008).



Figura 1. Esquema geológico de las cuencas del Tinto y del Odiel y localización de los perfiles estudiados.

Figure 1. Geochemical scheme of the Tinto and Odiel Basins and location of the studied profiles.

Según Mackin (1996) y Hudson-Edwards *et al.* (1999), aunque la oxidación de minerales sulfurosos da lugar a la descarga de una cantidad considerable de iones metálicos a las aguas de los ríos, una gran proporción de los metales se acumula en óxidos e hidróxidos de Fe, que flocculan y adsorben cationes metálicos. Éstos y los residuos portadores de metales, pueden ser almacenados en los sedimentos aluviales durante periodos considerables de tiempo, pudiendo constituir un riesgo potencial para la calidad de los ríos y la agricultura.

Metodología

Muestreo

Se muestrearon tres perfiles verticales en las llanuras de inundación de los ríos Tinto y Odiel. También se tomó muestra del sedimento de corriente en ambos ríos. Se siguieron las recomendaciones de Hindel *et al.* (1996) y Macklin *et al.* (1994) para una adecuada selección de las mejores localizaciones para realizar el estudio. Tras un análisis de la cartografía geológica y topografía se señalaron posibles puntos de muestreo. En campo se seleccionaron los tres perfiles a estudiar. El muestreo se llevó a cabo inmediatamente al borde del canal, siguiendo las indicaciones de Swennen y Van der Sluys (1998). En estas zonas, las concentraciones de metales suelen ser más altas (Langedal, 1996a). Son normalmente zonas con un mejor registro sedimentario, así como con un mayor grosor de las capas de sedimentos depositadas (Pizzuto, 1987). Sin embargo, el tamaño de grano es habitualmente más grueso que en las zonas de la llanura más alejadas del canal (Asselman and Middelkoop, 1995).

Las muestras se tomaron practicando una roza al perfil de la llanura de inundación. Éste se dividió en varios tramos que se muestrearon de muro a techo para evitar que se puedan contaminar las muestras más profundas al caer material de las más superficiales. De cada muestra se tomó alrededor de 5 kg por cuestiones de representatividad y para tener material suficiente en el análisis de las granulometrías más finas.

El río Odiel es un río de tipo braided, con depósitos de fondo de canal anastomosados formados por arenas (predominantemente), conglomerados y arcillas (Santos Bonaño *et al.*, 1983). En este río se muestrearon dos perfiles próximos y sensiblemente diferentes. Son el Odiel 1, en las proximidades de Gibrleón, y Odiel 2, 3 km aguas abajo del anterior (Fig. 1). Se tomó una única muestra de sedimento de corriente debido a la proximidad entre ambos perfiles.

- 1) El perfil Odiel 1, con una potencia de 0.65 m, está situado sobre sedimentos de fondo de canal. Está formado en la base, por un nivel de sedimento de tamaño de grano arena y arena gruesa. Un nivel intermedio, formado por arenas más finas ocreas. Finalmente, un nivel formado por material muy fino (limo-arcilla) de color gris, de escaso espesor y características muy diferentes a las del resto del perfil.
- 2) El perfil Odiel 2 está formado mayoritariamente por sedimento arenoso fino. La parte muestreada de este perfil tiene una altura de 1.50 m. La parte inferior está formada por material homogéneo de tamaño arena a limo. La parte superior consiste en una alternancia de láminas horizontales de arena y limo. Los sedimentos continúan por debajo del nivel del agua, ya que en esa zona, el caudal cubría parte de los sedimentos. A lo largo del perfil se encontraron algunos restos antropogénicos, como un fragmento de tubería de PVC a una profundidad de 0.75 m. Con estos restos se deduce un depósito reciente de esos tramos del perfil.

El río Tinto, por otro lado, es un río de tipo braided, si bien en su curso bajo es meandriforme (Pastor *et al.*, 1976). El caudal es estacionario y los depósitos aluviales están formados por barras de canal de grano fino (Schell *et al.*, 2000). El perfil estudiado (Fig. 1 muestra 3) fue muestreado aguas arriba de San Juan del Puerto. Los sedimentos de llanura de inundación continúan por debajo del nivel del agua en el momento del muestreo. Desde este nivel, la altura de la sección muestreada es de 2.55 m. Está compuesto por material de tamaño fino, homogéneo a lo largo de todo el perfil. Las secuencias de depósitos de inundación se diferencian por cambios en el color de las láminas de sedimentos. La parte inferior es más homogénea, de color marrón a amarillo. En la parte superior se diferencian niveles ocreos, marrones y violetas.

Análisis

Las muestras tomadas se secaron en estufa a 40 °C durante varios días y después se disgregaron y homogeneizaron. Se tamizaron a <63 µm y posteriormente, se molieron en molino de ágata. Esta fracción granulométrica (<63 µm) ha sido la utilizada para el estudio. Las muestras fueron sometidas a varios protocolos de análisis, respondiendo todos los resultados presentados a esta fracción.

El análisis de la composición química total se llevó a cabo en los laboratorios Actlabs, en Ontario (Canadá). Se analizaron los contenidos totales de 54 ele-

mentos químicos (método 1H2) en los perfiles del río Odiel y 64 elementos (Ultratrace 3) en el perfil del Tinto. Dependiendo del elemento analizado se usaron los métodos INAA, ICP-AES o ICP-MS. Para los análisis por ICP o ICP-MS, las muestras se sometieron a un ataque total o casi total con mezcla tetraácida (HF, HClO₄, HNO₃ y HCl).

Los análisis del contenido de carbono orgánico total (TOC) se llevaron a cabo en los laboratorios del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) con un analizador elemental Leco SC-144 DR con regulación del horno a 600 °C y medida directa.

Así mismo, se realizó en dichos laboratorios una extracción secuencial analizando los metales Pb, Cu, Zn y Ba en varias muestras seleccionadas. Los tramos analizados se eligieron por tener bien contenidos máximos, bien contenidos mínimos en elementos metálicos y de esta manera, observar posi-

bles cambios en la distribución de los mismos en un mismo perfil. El procedimiento seguido fue el de Tessier *et al.* (1979), según el cual se realiza una extracción en cinco fracciones (intercambiable, asociada a carbonatos, asociada a óxidos de hierro y manganeso, asociada a la materia orgánica y fracción residual).

Para llevar a cabo el estudio y tratamiento de datos se han utilizado los programas Excel 2003 y Statistica 7, como herramientas de análisis estadísticos.

Los análisis se llevaron a cabo dentro de un trabajo más amplio en el que se analizaron 16 perfiles de llanuras de inundación en diferentes cuencas españolas (Adánez, 2012); durante su realización se modificó el método analítico para conseguir límites de detección más bajos y añadir otros elementos que en algunos de los perfiles sí podrían ser de utilidad. No obstante, el cambio en el protocolo analítico no

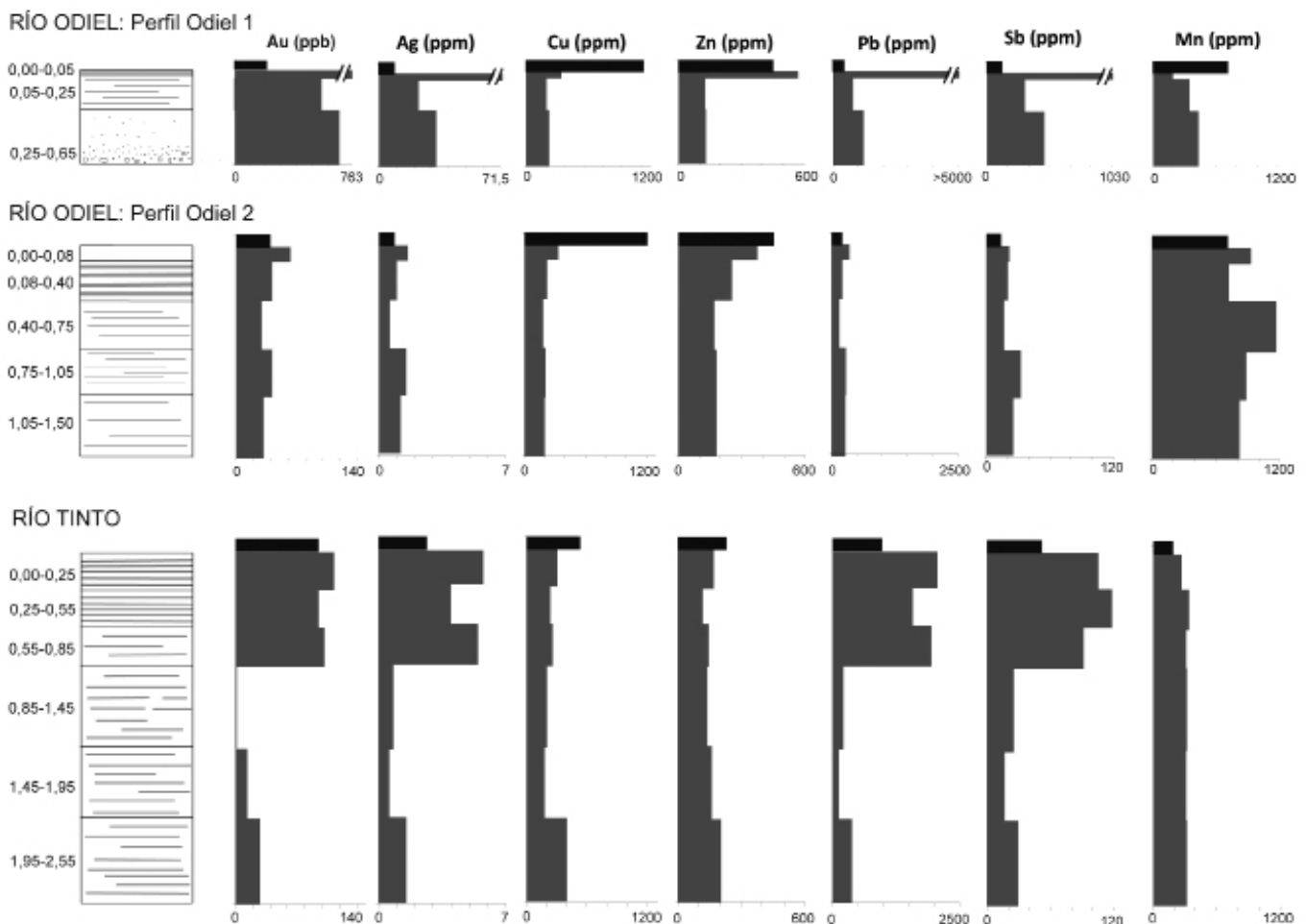


Figura 2. Distribución de los contenidos totales de algunos elementos seleccionados. Los contenidos en negro corresponden al sedimento de corriente.

Figure 2. Distribution of the total contents in some selected elements. Contents in black correspond to the stream sediment.

afecta a los resultados de este trabajo, en el que únicamente se utilizan los resultados elementales relevantes para el estudio. En Adánez (2012) se presenta un estudio más detallado.

Resultados y discusión

En la Fig. 2 se ha representado la distribución de algunos elementos analizados a lo largo del perfil. En color negro se representan los contenidos en el sedimento de corriente en el río Odiel y en el río Tinto. En la Tabla 1 figuran los contenidos totales de elementos seleccionados, además del TOC.

Río Odiel

Perfil Odiel 1

El perfil Odiel 1 se dividió en tres tramos. El tramo de 0,00-0,05 m destaca, tanto por sus características físicas, ya comentadas, como por sus contenidos elementales. Elementos como Au, Ag, Cu, Pb, Zn, S, Bi, Hg, In, Sb o Sn, experimentan un aumento muy neto en sus concentraciones. La mayoría de estos elementos, que muestran contenidos de apreciables a muy elevados, están asociados generalmente a las mineralizaciones de sulfuros masivos volcanogénicos. En el caso del Pb, el contenido en este tramo llega incluso a superar el límite de detección máximo, siendo su concentración >5000 ppm. El Hg únicamente se detecta en este tramo, con 218 ppb. Como valores de fondo se han tomado los resultados obtenidos por Ruiz *et al.* (1998), que si bien están calculados sobre los resultados de los análisis en roca total, sí diferencia dos factores que identifica como los valores de fondo para arenas y arcillas que componen los sedimentos del estuario que forman el Tinto y el Odiel. Estos sedimentos datan de épocas premineras. Todos los sedimentos analizados en este trabajo, tanto de llanura de inundación como de corriente presentan unos contenidos elementales muy por encima de los valores de fondo, como se aprecia en la Tabla 1.

Se ha estudiado una sección pulida del sedimento previamente embutido en una matriz de resina a través del microscopio de luz reflejada (ocular de 10x y objetivo de 10x). En la Fig. 3A puede verse el detalle, de unas estructuras concéntricas que forman el sedimento. Así mismo, se han observado restos minerales con formas angulosas típicas de la paragénesis de sulfuros de la Faja Pirítica Ibérica (galena, pirita, calcopirita y esfalerita). En la Fig. 3B concretamente, se muestran restos de galena en nicoles paralelos.

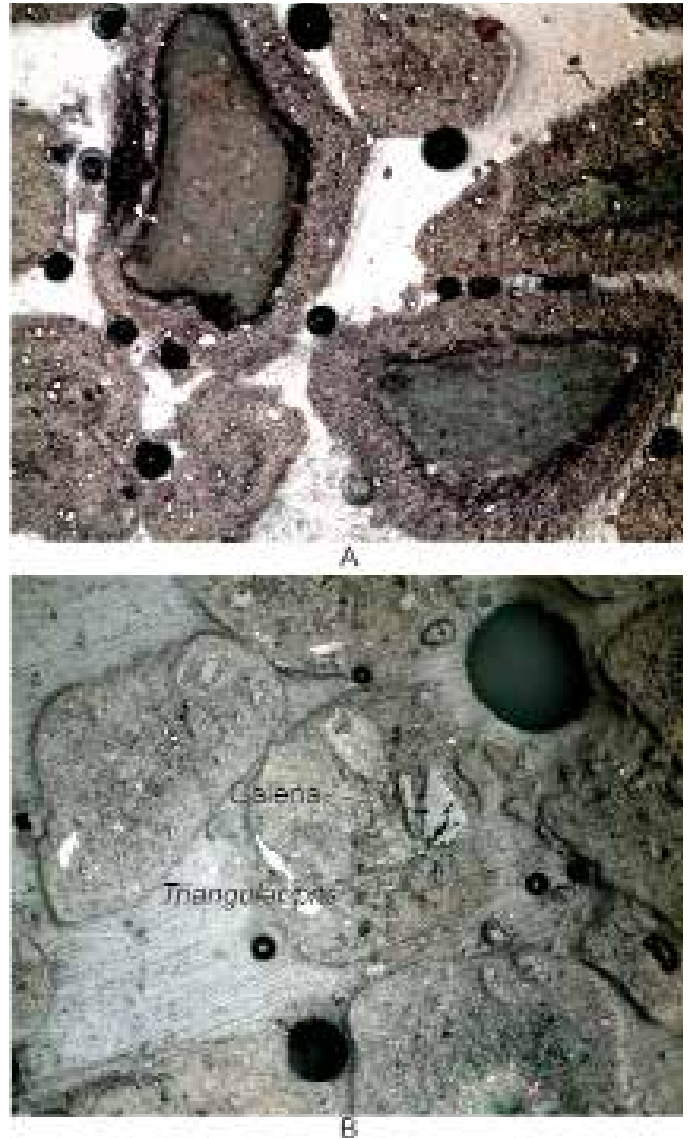


Figura 3. Sedimento correspondiente al tramo de 0,00-0,05 m en Odiel 1 en microscopio. Estructuras concéntricas (A) y muestra de fragmentos minerales, en este caso, galena (B). Longitud de las imágenes L~3 mm.

Figure 3. Sediment corresponding to the 0,00-0,05 m interval in Odiel 1 through the microscope. Concentric structures (A) and sample of mineral fragments, in this case, galena (B). Length of the images L~3 mm.

Según la extracción secuencial de Tessier *et al.* (1979), es en la fracción denominada "asociada a la materia orgánica" en la que se concentran la mayor parte de elementos asociados a los sulfuros, aunque empiezan a ser atacados en la fracción asociada a los óxidos de Fe y Mn. Gracias a la extracción secuencial realizada en el Pb, Cu, Zn y Ba (Fig. 4), puede observarse que estos elementos presentan unos

Ultratra- ce 3	Ag	Al	As	Au	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	In	K	La	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Sb	Sc	Sn	Th	Ti	TOC	U	V	Y	Zn	
	ppm	%	ppm	ppb	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm
I.d.**	0.05	0.01	0.5	2	1	0.1	0.01	0.1	0.1	1	0.2	0.01	0.1	0.01	0.5	0.5	0.01	1	0.01	0.5	0.5	0.01	0.1	0.1	1	0.1	0.05	0.1	2	0.1	0.5		
ODIEL	0.88	10.6	193	40	209	2.3	0.5	0.9	18.5	101	1220	9.13	1.8	1.96	29.3	372	0.77	717	0.63	35.3	212	1.04	14.5	22.3	7	11.7	0.98	5.06	4.5	134	34.6	452	
1H2	Ag	Al	As	Au	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	In	K	La	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Sb	Sc	Sn	Th	Ti	TOC	U	V	Y	Zn	
I.d.**	0.3	0.01	0.5	2	50	0.1	0.01	0.3	1	2	1	0.01	0.2	0.01	0.5	0.5	0.01	1	0.01	1	3	0.01	0.1	0.1	1	0.2	0.1	0.5	2	1	1		
ODIEL 1	0.00-0.05	71.5	734	1390	763	1560	125	0.21	0.4	2	41	366	8.74	3.9	1.89	32.5	18.2	0.26	193	0.61	13	5000	2.95	1030	10.2	59	10.6	24.9	0.85	<0.5	101	18	571
ODIEL 1	0.05-0.25	2.3	8.89	1110	111	2860	6.3	0.43	<0.3	7	75	212	8.1	0.9	1.75	28.7	0.58	347	0.77	28	406	1.07	36.9	13	11	10.7	2.2	1.18	<0.5	147	19	127	
ODIEL 1	0.25-0.65	3.3	7.48	1500	133	5940	6.9	0.76	1	6	65	236	10.6	1.1	1.48	32.5	21	0.69	438	1.03	26	618	1.27	54.9	13.1	10	12.9	4.2	0.96	<0.5	125	19	131
ODIEL 2	0.00-0.08	1.6	14.6	161	63	710	5	0.88	1.7	19	106	332	6.24	0.5	2.24	38.7	41.5	1.08	935	0.93	48	352	0.29	21.7	20.8	9	15.7	1.9	2.27	4.9	162	49	375
ODIEL 2	0.08-0.40	1	9.73	147	41	1280	2.1	1.09	1	13	80	220	4.73	0.4	1.5	39.4	22.3	0.76	728	0.99	29	211	0.12	20	14	7	12.4	1.1	1.16	3.5	116	34	255
ODIEL 2	0.40-0.75	0.6	10.2	179	29	1400	2.2	1.45	0.9	18	90	185	5.32	0.4	1.81	39	31.6	1.17	1170	1.17	45	163	0.14	17.1	18.5	1	10.5	1.3	1.02	5	87	36	172
ODIEL 2	0.75-1.05	1.5	10.2	276	41	2930	4	1.15	0.9	11	97	210	6.04	0.5	1.87	35.3	31.8	1.07	888	1.13	41	280	0.3	32.5	17.8	10	12	2.1	1.18	5	156	27	181
ODIEL 2	1.05-1.50	1.2	12.8	227	32	3150	3.6	1.28	0.9	11	81	199	5.41	0.5	1.96	34.9	29.9	1.24	829	1.13	39	265	0.28	25.6	17.1	6	12.9	1.9	0.97	4.7	125	43	183
Ultratra- ce 3	Ag	Al	As	Au	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	In	K	La	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Sb	Sc	Sn	Th	Ti	TOC	U	V	Y	Zn	
I.d.**	0.05	0.01	0.5	2	1	0.1	0.01	0.1	0.1	1	0.2	0.01	0.1	0.01	0.5	0.5	0.01	1	0.01	0.5	0.5	0.01	0.1	0.1	1	0.1	0.05	0.1	2	0.1	0.5		
TINTO	2.65	5.18	753	96	92	13.6	0.26	1	8.8	84	535	13.9	0.7	1.24	26.6	20.8	0.42	187	0.46	18.1	977	2.29	51.9	8.8	17	7.1	3.45	1.64	2.6	90	10.6	232	
TINTO	0.00-0.25	5.78	5.06	785	114	213	28.6	0.5	0.4	6.7	44	302	7.25	0.9	1.27	28.6	21.3	0.4	273	0.67	16	2060	1.13	105	9.1	35	8.3	7.41	0.78	2.8	85	14	171
TINTO	0.25-0.55	3.97	4.39	839	96	198	26.1	0.78	0.4	6.6	65	240	7.9	1.1	1.28	35.1	22.4	0.39	338	0.96	16.8	1580	1.08	118	12.8	35	8.6	9.29	0.94	2.3	110	12.2	118
TINTO	0.55-0.85	5.48	4.23	768	103	265	24	0.63	0.4	6.6	62	255	7.99	1	1.23	29	20.4	0.4	312	0.93	18	1950	0.98	90.8	11.6	34	7.7	7.86	0.81	2.1	112	10.5	145
TINTO	0.85-1.45	0.85	3.58	412	<2	480	5.4	0.62	0.3	6.7	74	198	6.35	0.6	1.12	30	18.5	0.41	320	1.11	19.5	208	0.42	25.9	13.8	10	9	4.41	0.45	1.9	121	9.5	140
TINTO	1.45-1.95	0.6	3.36	194	14	450	2.9	0.6	0.3	5.3	65	180	4.97	0.3	1.05	34.6	17.2	0.35	312	1.07	15.1	133	0.16	16.7	11.7	6	10.5	1.48	0.15	2.8	84	11	161
TINTO	1.95-2.55	1.54	3.67	287	28	690	6.7	0.55	0.4	7.1	63	401	7.28	1.4	1.26	32.2	23.4	0.39	320	0.93	19.4	389	0.55	29.9	13.6	10	9.4	3.15	0.27	2.1	100	9	205
Back- ground values*	Arenas	0.4	***	6.8	***	3.6	***	***	***	4.2	8.5	13.1	***	***	***	***	***	***	***	4.2	4.3	***	***	***	0.6	***	***	***	***	***	10.8	2.3	15.9
	Arcillas	0.4	***	7.3	***	7.6	***	***	***	6.8	21.1	13	***	***	***	***	***	***	***	12.4	15.4	***	***	***	2.6	***	***	***	***	***	25	6.5	39

Tabla 1. Concentraciones totales o casi totales en los perfiles de llanura de inundación y sedimento de corriente (SED) en algunos de los elementos analizados más el TOC. *Valores de fondo (ppm) correspondientes a la medias calculadas por Ruiz et al. (1998). **límites de detección. *** sin datos.
Table 1. Total or near total concentrations of the overbank sediment profiles and stream sediment (SED) of the analyzed elements and TOC. *Background values (ppm) corresponding to the mean values calculated by Ruiz et al. (1998). **Detection limits. ***no data available.

altos porcentajes en la fracción residual, aunque también aparecen con una menor concentración en la fracción asociada a los óxidos de Fe y Mn (mayor en el Cu y Zn) y en la asociada a la materia orgánica (mayor en el Ba). Este hecho no parece estar relacionado con los contenidos en TOC, ya que estos elementos presentan una baja correlación con él. Esto, junto con lo visto a través del microscopio, induce a pensar que este tramo procede de alguna inundación asociada o contemporánea con un escape de mina o residuos mineros. Se puede considerar la balsa de lodos mineros de Almagrera (Sotiel) como el posible origen del vertido. En esta balsa se produjo un escape debido al desbordamiento por las tormentas ocurridas en 1988. El perfil Odiel 1 se sitúa aguas abajo de la balsa (a unos 35 km) y según Álvarez-Valero *et al.* (2009) el material fue transportado hasta aproximadamente 50 km aguas abajo de la balsa. En Adánez (2012) se realiza una comparación de contenidos en metales entre los lodos de mina y el sedimento estudiado. Existe en general una pérdida de los contenidos metálicos de aproximadamente un 90% en el sedimento con respecto a los analizados en los lodos de la balsa. Es el caso de elementos como Cu, Pb, Zn, Co o Cd. Sin embargo, los elementos de carácter más litológico, se enriquecen. Por otro lado, en la extracción secuencial, los elementos metálicos (Cu, Pb, Zn) se presentan

fundamentalmente en la fracción residual (Fig. 4), mientras que en Álvarez-Valero *et al.* (2009) los elementos tienen un mayor reparto en el resto de fracciones. Esto puede interpretarse como una dilución de los elementos de la balsa, quedando la parte más residual almacenada en el sedimento depositado en el perfil (por ejemplo, en forma de clastos minerales).

Perfil Odiel 2

Este perfil se dividió en cinco tramos (Fig. 2). En este caso, los valores elementales en todo el perfil son también mayores que los valores de fondo calculados por Ruiz *et al.* (1998) (Tabla 1). Los elementos asociados a la minería de sulfuros metálicos (Au, Cu, Zn, Pb, entre otros) presentan sus mayores concentraciones en los tramos superficiales. Se produce también un pequeño aumento de los contenidos en los tramos más profundos (desde 0.75 m hasta 1.50 m de profundidad), siendo más acusado en elementos como Au o Ag.

Es probable que los elementos metálicos, cuyos contenidos son mayores en la parte superficial del perfil se hayan movilizado debido a una lixiviación a lo largo del mismo, o por fluctuaciones del nivel del agua. Éstas hacen que los sedimentos pasen de condiciones reductoras (bajo el agua) a condiciones oxidantes, movilizándose los elementos metálicos adsor-

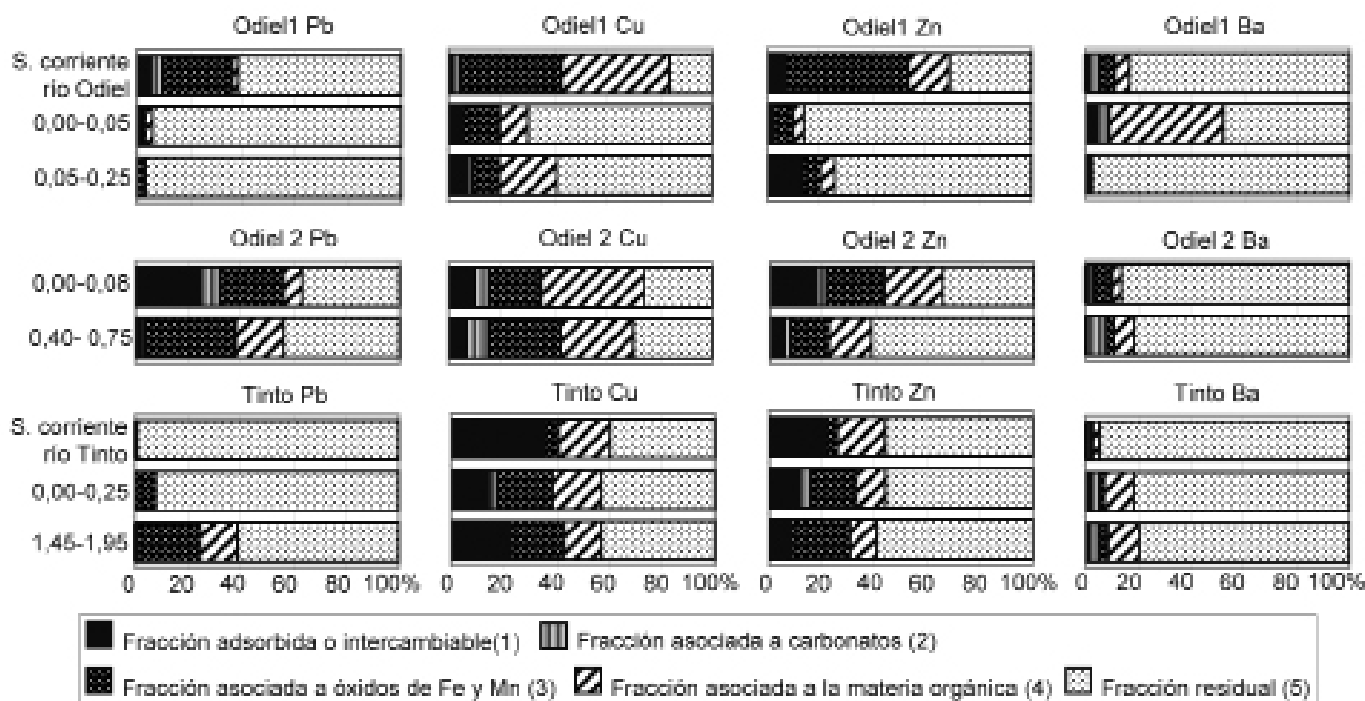


Figura 4. Extracción secuencial del Pb, Cu, Zn y Ba en tramos seleccionados de los tres perfiles y sedimento de corriente para un tamaño de grano de <63 μm.

Figure 4. Sequential extraction of Pb, Cu, Zn and Ba in selected intervals in the three profiles and in stream sediment for a <63 μm grain size.

bidos y asociados a los hidróxidos de Fe y Mn. En la extracción secuencial de estos sedimentos (Fig. 4) se observa, con respecto al perfil Odiel 1, un aumento general de los contenidos en las fracciones más móviles. En los elementos Cu y Pb la proporción en la fracción asociada a los óxidos de Fe y Mn llega a ser de 30% a 40% respectivamente. Hudson-Edwards *et al.* (1998), observan, igualmente en su trabajo, que la parte más profunda del perfil (en contacto con el agua) es la que tiene una mayor concentración en la fracción asociada a los óxidos de Fe y Mn de la extracción secuencial, algo parecido a lo que ocurre en el perfil Odiel 2.

Comparación de los perfiles Odiel1 y Odiel2

Se ha visto que los perfiles estudiados en la llanura de inundación del río Odiel son muy diferentes tanto en aspecto (granulometría, color) como en contenidos elementales. Por una parte, el perfil Odiel 1 tiene un escaso espesor y además contiene un nivel superficial de sedimento con altas concentraciones metálicas. Sin embargo, el perfil Odiel 2 tiene un mayor espesor y desarrollo y no se ha detectado ningún nivel de las características del anteriormente comentado en el Odiel 1.

Haciendo una comparación de los contenidos medios elementales, se observa que el perfil Odiel 1 presenta unas mayores concentraciones en los elementos asociados a la minería de sulfuros masivos, mientras que el Odiel 2 muestra unos mayores contenidos en elementos de origen litológico. Con respecto al sedimento de corriente del río Odiel (muestreado en un único punto intermedio entre ambos perfiles por motivos de accesibilidad), se ha observado que elementos como Cu y Zn presentan mayores contenidos con respecto a los sedimentos de llanura de inundación en ambos perfiles, mientras que otros elementos como el Pb o Ag tienen valores más bajos.

Los elementos analizados en la extracción secuencial en el perfil Odiel 1, se concentran mayoritariamente en la fracción residual. En el perfil Odiel 2 y en el sedimento de corriente, se observa sin embargo, un mayor reparto de los elementos según las diferentes fracciones. El hecho de que los elementos metálicos se presenten mayoritariamente en la fracción residual puede ser la consecuencia de la lixiviación y movilización hacia cotas inferiores de los elementos y su posterior incorporación al medio acuoso. Otros estudios sobre los suelos de la zona también optan por esta versión. Es el caso de Santos Bermejo *et al.* (2003), según los cuales la concentración de los meta-

les en suelos en la cuenca del Odiel depende fundamentalmente del pH. En condiciones ácidas, como se encuentran generalmente estos sedimentos, los metales se lixivian y se incorporan al medio acuoso más fácilmente, reduciéndose de esta forma la presencia de los mismos. Así mismo, Morillo *et al.* (2002) afirman que los elementos Pb, Fe, Cr y Ni se presentan mayoritariamente en la fracción residual de los sedimentos, concluyendo que estos metales están fuertemente unidos a los sedimentos. En el caso concreto del tramo más superficial del Odiel 1, ya explicado anteriormente, parece que esta concentración de los metales en la fracción residual es debida a los fragmentos de mena observados.

Con el objetivo de poner de manifiesto las posibles relaciones entre los dos perfiles, se ha aplicado un análisis de conglomerados por el método de k-medias (k-means clúster) con 8 muestras y 48 variables. En él se han separado cuatro grupos de muestras (clústeres) que se detallan en la Tabla 2. El clúster 1 lo forma el nivel superficial del Odiel 1 (0,00-0,05 m), probablemente por no tener ninguna relación con ningún otro. En el clúster 2 se han agrupado los tramos 0.05-0.25 m del perfil Odiel 1 y los tramos más profundos del Odiel 2, que abarcan desde 0.75 m hasta 1.50 m de profundidad. El clúster 3 lo forman los tramos superficiales del Odiel 2, desde 0.00 hasta 0.75 m de profundidad. Finalmente, el clúster 4 corresponde con el tramo de 0.25-0.65 m del Odiel 1, que presentaba una granulometría más gruesa que el resto de los tramos muestreados. El clúster 1 es el que muestra mayores valores en elementos como Au, Ag, Cu, Pb, Zn, S, Bi, Br, Hg, In, K, Sb, Sn y Tl. El clúster 2 tiene los mayores valores medios en los elementos Sr, Ti y V. El clúster 3 tiene las mayores medias en elementos como Cd, Al, Be, Ca, Co, Cr, Hf, Li, Mg, Mn, Rb, Sc, Y, tierras raras y TOC. Por último, el clúster 4 tiene los mayores contenidos en As, Ba, Fe, P, Th y Nd.

En la Fig. 5 se muestra un análisis de conglomerados jerárquicos por el método de Ward y distancias euclídeas con el que se ha obtenido un dendrograma, realizado con las mismas variables y casos que el análisis de conglomerados. Los clústeres calculados coinciden con los distinguidos en el análisis que se ha presentado anteriormente.

Por lo tanto, para poder relacionar ambos perfiles, se debe recurrir al clúster 2 (Tabla 2). Éste grupo de muestras podría calificarse como un nivel de depósito con características muy parecidas desde el punto de vista estadístico y composicional, y podría ser común a ambos perfiles. Este Cluster está formado por el tramo 0.05-0.25 m del Odiel 1 y los tramos de 0.75-1.50 m del Odiel 2. En la Fig. 6 se ha representado un esquema de la vista desde el cauce de ambos perfiles de

Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Cluster 4
OD1 0.00-0.05	OD1 0.05-0.25	99.1547	OD2 0.00-0.08
	OD2 0.75-1.05	48.8046	66.2413
	OD2 1.05-1.50	56.0868	38.7866
			54.9327

Tabla 2. Análisis de conglomerados (método k-medias) sobre los tramos de los dos perfiles del río Odiel. Miembros de cada cluster y sus distancias desde sus respectivos centros.

Table 2. K-means clustering analysis of the overbank sediments levels in the profiles from the Odiel River. Members of each Cluster and distances from their respective cluster centre.

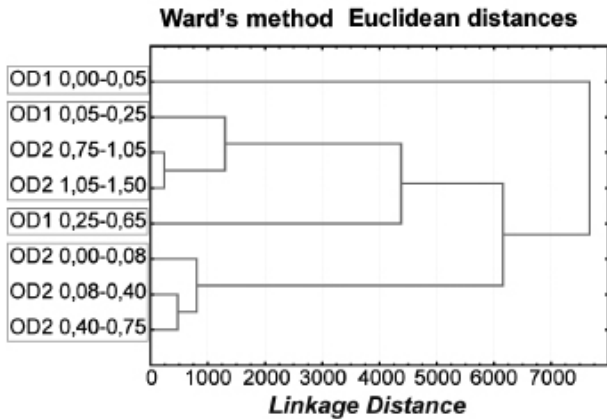


Figura 5. Dendrograma de los tramos muestreados en los perfiles de llanura de inundación en el río Odiel

Figure 5. Dendrogram of the sampled intervals in the overbank sediments of the Odiel River.

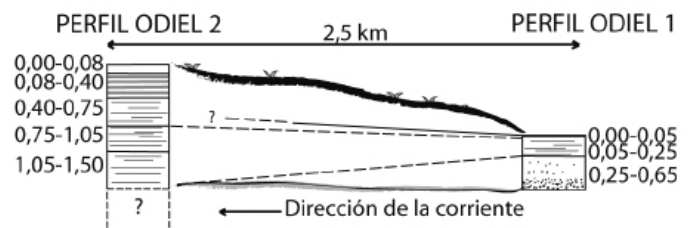


Figura 6. Recreación de la relación más probable entre los perfiles Odiel 1 y Odiel 2.

Figure 6. Simulation of the most probable relationship between the Odiel 1 and Odiel 2 profiles.

llanura de inundación y su correspondencia más probable, según los resultados del análisis de agrupamiento.

Se desconoce el motivo por el cual ambos perfiles son tan diferentes. Con los resultados de este trabajo únicamente puede hacerse una aproximación, a modo de propuesta, de la posible relación entre ellos. El perfil Odiel 1 podría corresponder a un depósito más antiguo (presencia de depósitos de fondo de canal). Sin embargo, en el Odiel 2 no pudo muestrearse la parte más profunda debido al nivel del agua en ese punto, por lo que cabe suponer que tienen que existir depósitos más antiguos a los muestreados. En el esquema de la Fig. 6, se ilustra esta hipótesis.

El hecho de que el tramo enriquecido en metales encontrado en el perfil Odiel 1 no se encuentre en el Odiel 2 podría ser debido a una diferencia en la velocidad de las avenidas en ambos sitios. Para que únicamente se haya depositado sedimento en la zona del perfil Odiel 1, la avenida debería ser de escasa magnitud, por lo que no se llegaría a sobrepasar la altura del perfil Odiel 2.

Río Tinto

Al igual que en los perfiles del río Odiel, se ha representado la distribución de los elementos analizados a lo largo del perfil en la Fig. 2 y se han estudiado las tendencias y el comportamiento de los mismos. En la Tabla 1 se muestran los contenidos totales de los elementos. En este perfil, los valores elementales son también mayores que los valores de fondo calculados por Ruiz *et al.* (1998). Se diferencian un grupo de elementos que tienden a aumentar sus contenidos hacia los tramos más superficiales. Son elementos como Au, Ag, Pb, S, As, Bi, Sb, Se, Sn o Tl, elementos que, entre otros, forman la signatura geoquímica de las mineralizaciones de sulfuros masivos metálicos.

Algunos de estos elementos aumentan bruscamente sus concentraciones desde los niveles más profundos a los más superficiales, a partir de una profundidad de 0.85 m. El Pb, por ejemplo, crece de 208 ppm a 1950 ppm y el As pasa de 412 ppm a 768 ppm. Como puede observarse, incluso en los tramos profundos los contenidos metálicos son muy altos, pudiendo

deberse a la larga historia de la minería en esa cuenca o a la erosión de las mineralizaciones aflorantes. Algunos elementos también muestran un pequeño aumento de las concentraciones en el tramo más profundo. En la Fig. 2 este aumento se observa en la mayoría de los elementos representados. Se puede interpretar como un efecto del nivel del agua, ya que este tramo se muestreó muy cerca del mismo, pudiendo influir las fluctuaciones estacionales del caudal. En la Fig. 4 se observa que en el caso del Pb, el tramo más profundo analizado por extracción secuencial, presenta un mayor reparto en las fracciones que el tramo más superficial, donde el Pb se concentra en la fracción residual. Las aguas del río Tinto fluyen muy contaminadas (Cánovas *et al.*, 2008; Olías *et al.*, 2006) y por tanto, puede haber fácilmente un intercambio de metales entre sedimento y agua provocados por cambios en la acidez y condiciones redox. En el caso del Cu, Zn o Ba, con una distribución muy diferente al resto de los metales, existe un mayor reparto según las fracciones de la extracción secuencial, por lo que es más probable que su distribución en el perfil se deba a una lixiviación vertical.

Con respecto al sedimento de corriente, puede observarse también en la Fig. 2, que la mayoría de los elementos presentan menores concentraciones en relación a los sedimentos superficiales de la llanura de inundación.

Con el objetivo de discriminar diferentes comportamientos en los elementos estudiados, así como agrupar elementos con comportamientos parecidos, se ha llevado a cabo un análisis factorial con extracción de tres factores principales, con 6 muestras y 37 elementos. Se han calculado tres factores, con los que se explica el 90% de la varianza total. Estos factores se han rotado mediante el método varimax normalizado. En la Tabla 3 se muestran los pesos de los factores. En negrita se han señalado aquellos por encima de $\pm 0,5$.

En el Factor 1 se agrupan los elementos Sb, Bi, Sn, Au, As, Pb, S, TOC, Al, Ag, Tl, Y, Rb, K y Fe. Por otro lado, con pesos negativos se presentan los elementos Ba, Th, Na, Sc y Cr. La agrupación positiva es principalmente metálica, con algunos elementos de origen litológico. La tendencia de este factor, representada en la Fig. 7, es muy parecida a la mencionada anteriormente en algunos elementos cuyos contenidos totales aumentan bruscamente a partir de 0.85 m de profundidad.

Este factor contiene numerosos elementos relacionados con las mineralizaciones de sulfuros, por lo que su aumento en los tramos más superficiales (Fig. 7) puede estar relacionado con un aumento de la actividad minera de la cuenca. Aunque las minas de la zona

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Ag	0.909	-0.272	0.234
Al	0.914	-0.327	0.149
As	0.948	0.103	0.287
Au	0.955	-0.181	0.121
Ba	-0.924	-0.160	0.165
Bi	0.979	-0.083	0.176
Ca	0.272	0.942	-0.022
Ce	-0.008	0.674	-0.554
Cr	-0.617	0.759	0.152
Cu	-0.002	-0.557	0.482
Fe	0.641	0.044	0.690
Ge	-0.281	-0.063	-0.928
K	0.647	-0.171	0.527
La	-0.175	0.568	-0.571
Li	0.367	-0.143	0.515
Lu	-0.345	0.234	-0.828
Mg	0.2862	-0.020	0.881
Mn	-0.279	0.866	0.145
Na	-0.676	0.696	-0.090
Ni	-0.430	0.128	0.890
P	0.461	-0.011	0.761
Pb	0.943	-0.189	0.199
Rb	0.759	-0.592	-0.264
S	0.923	-0.087	0.353
Sb	0.981	0.063	0.149
Sc	-0.632	0.629	0.374
Sm	-0.326	0.614	-0.648
Sn	0.971	-0.009	0.209
Sr	0.395	0.877	0.087
Th	-0.712	0.048	-0.651
Ti	-0.405	0.861	-0.030
Tl	0.908	0.222	0.354
TOC	0.921	0.207	0.320
U	0.313	-0.435	-0.838
V	-0.072	0.649	0.725
Y	0.827	-0.242	-0.415
Zn	-0.458	-0.792	0.071
Expl.Var	16.18	8.25	8.80
Prp.Totl	0.43	0.22	0.23

Tabla 3. Pesos de los factores calculados en el análisis factorial de los contenidos totales de 37 elementos en el perfil del río Tinto. El método utilizado es extracción de componentes principales y rotación varimax normalizada.

Table 3. Factor loadings in the factor analysis of the total contents for 37 elements in the Tinto profile. The extraction method used is Principal Components and normalized varimax rotation.

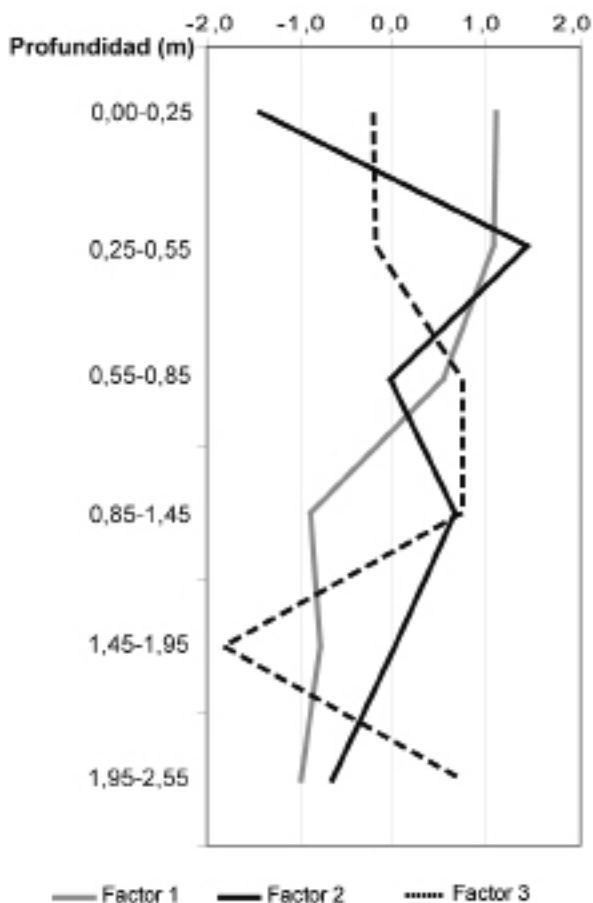


Figura 7. Distribución de los pesos de los factores en el perfil de llanura del río Tinto.

Figure 7. Distribution of the factor scores in the Tinto overbank sediment profile.

(Riotinto) lleven en funcionamiento desde hace miles de años, el aporte de contaminantes por parte de las explotaciones sobre el sistema fluvial, y más concretamente, sobre la llanura de inundación ha sido creciente con el tiempo. Este crecimiento tan neto de los elementos metálicos en el perfil, ofrece la posibilidad de hacer una aproximación con respecto a la época en la que éste tuvo lugar. Fue a partir de mediados del siglo XIX cuando las actividades mineras alcanzaron mayor desarrollo. Concretamente, según Ferrero (1988), el pico de producción comienza a partir de 1873, con la venta de las minas de Riotinto a los ingleses. La profundidad de 0,85 m, a partir de la cual se produce un crecimiento en metales, en el perfil mostrado en la llanura de inundación del río Tinto, se podría corresponder aproximadamente con esa fecha.

Otros trabajos realizados sobre depósitos aluviales del río confirman también un aumento de la contaminación debido a la minería. Schell *et al.* (1996, 2000)

afirman que la mayor parte de la contaminación tuvo lugar en los últimos 125 años y demuestran un deterioro de la calidad del sedimento y cambios en su composición como resultado de la actividad minera desde finales del siglo XIX y XX. Según estos autores, cerca de un 80% del aluvial debe consistir en material derivado de la minería.

En el Factor 2 se agrupan los elementos Ca, Sr, Mn, Ti, Cr, Na, Ce, V, Sc, Sm y La. La distribución en el perfil de este factor es tal que los contenidos son máximos en el tramo de 0,25-0,50 m. El tramo donde este factor presenta su máximo corresponde con el tramo donde se encuentran una serie de finas capas de color violeta. Podría tener relación con las pizarras moradas (ricas en Mn), presentes en la formación manganesífera del Complejo Vulcano-Sedimentario. Sin embargo, no existe una correlación con el Fe, con lo que esto es poco probable. El máximo en este tramo parece deberse a un carácter mixto de este factor, que agrupa elementos litológicos con influencia de arcillas. Es más probable por tanto, que los niveles morados presentes en el tramo de 0,25-0,50 m correspondan a escapes de balsas mineras, que son definidos por Hudson-Edwards (1999) como materiales violetas-rojizos acumulados en los sedimentos aluviales.

En este factor, se presentan con signo negativo y pesos algo más bajos, los elementos Zn, Rb y Cu. Tanto el Zn como el Cu, tienen una distribución a lo largo del perfil totalmente diferente al resto de metales, como se ha visto en la Fig. 2. El comportamiento de estos elementos concuerda con las afirmaciones de Hudson-Edwards *et al.* (1999), ya que, según estos autores, que estudian los contenidos metálicos en las aguas del río Tinto, las concentraciones de Cu y Zn en ellas es mayor a la que cabría esperar debido a una mayor movilidad de estos elementos en el sedimento aluvial, drenajes de mina y residuos mineros. Esta distribución puede deberse, por tanto, a una lixiviación en la vertical del perfil causada por una mayor movilidad de estos elementos que queda demostrada por un mayor reparto en fracciones en la extracción secuencial (Fig. 4).

Por último, en el Factor 3 se agrupan con signo positivo, los elementos Ni, Mg, P, V, Fe, K y Li, se trata de una agrupación ferromagnesiana. Con signo negativo y pesos algo mayores, se agrupan los elementos Ge, U, Lu, Th, Sm, La y Ce, elementos asociados a rocas ácidas. Este factor define dos tipos de litologías que actúan de manera opuesta sobre el perfil de la llanura. En su distribución a lo largo del perfil, este factor se mantiene constante, a excepción del tramo 1,45-1,95 m donde presenta un mínimo muy acusado.

Conclusiones

En este trabajo se ha comprobado que el estudio de los perfiles de llanura de inundación en la cuenca del Tinto-Odiel, puede dar información complementaria sobre la evolución en su formación y la influencia de las actividades mineras en ella.

En los perfiles estudiados en el río Odiel se ha detectado un nivel de sedimento con características tanto físicas como geoquímicas peculiares. Se ha concluido que este sedimento procede de un escape de mina y que seguramente se trate de la inundación de la balsa de residuos mineros de Almagrera, en la mina Sotiel-Coronada, que tuvo lugar en 1988 y que pudo llegar hasta esa parte del río Odiel. En el perfil Odiel 2, los elementos metálicos muestran en su distribución rasgos que pueden ser debidos a una removilización, no siendo posible una correlación de los eventos de inundación con la actividad minera de la zona. La relación entre ambos perfiles puede resumirse en que el perfil Odiel 2 es más joven que el Odiel 1. Con respecto al nivel correspondiente al escape de mina, se ha considerado que esta inundación no llegó a desbordar el perfil Odiel 2. Aunque sólo se ha podido especular con esta teoría y no queda confirmado con los datos disponibles.

Por otro lado, en el perfil estudiado en el río Tinto, se observa mejor la influencia de la evolución de la actividad minera en las concentraciones elementales de los sedimentos. Los contenidos de elementos como Fe, Pb, S, Ag, Au, Sb, Bi, Sn, Al o Tl (agrupados en el Factor 1) presentan un fuerte crecimiento desde una profundidad de 0.85 m hacia la superficie. Esta profundidad se ha relacionado con el aumento de la actividad minera en los siglos XIX y XX.

Comparando los contenidos de ambas cuencas hidrográficas se puede llegar a varias conclusiones. El perfil del río Tinto tiene un aumento mucho más neto de los contenidos de elementos derivados de la minería de sulfuros. Este perfil es capaz de reflejar la evolución de esta actividad minera, mientras que en los perfiles del río Odiel esta evolución no es tan obvia. Los contenidos en elementos metálicos son, en su mayoría, mayores en el río Tinto que en el Odiel, mientras elementos como Ba y Mn tienen contenidos mucho mayores en el río Odiel que en el Tinto.

Por lo tanto, mientras la cuenca del río Tinto está más afectada por la actividad minera, la cuenca del Odiel, (exceptuando el nivel correspondiente a un escape de mina) parece estar más controlado por fuentes litológicas y con altos contenidos en Mn. Los mayores contenidos en el río Tinto pueden deberse a la gran magnitud del yacimiento de Riotinto, que se complementa además, con una menor dilución de elementos contaminantes debido a un menor tamaño y caudal de la cuenca.

Referencias

- Adánez, P. 2012. *La geoquímica de los sedimentos de llanuras de inundación como guía para la valoración ambiental en España*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 504 pp.
- Álvarez-Valero, A. M., Sáez, R., Pérez- López, R., Delgado, J. and Nieto, J. M. 2009. Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on sequential extraction procedure. *Journal of Geochemical Exploration*, 102, 87-94.
- Asselman N. E. M. and Middlekoop, H. 1995. Floodplain sedimentation: Quantities, patterns and processes. *Earth Surface Processes and Landforms*, 20, 481-499.
- Cánovas, C. R., Hubbard, C. G., Olías, M., Nieto, J. M., Black, S. and Coleman, M. L. 2008. Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events. *Journal of Hydrology*, 350, 25-40.
- Contreras Vázquez, F., Santos Bonaño, A., Nodal Ramos, T., Mansilla, H. and Zapardiel, J. M. 1982. *Mapa geológico a escala 1:50.000 de la hoja 959 (Calañas)*. Instituto Geológico y Minero de España. 1 mapa y 1 memoria de 87 pp.
- De Vos, W. Ebbing, J. Hindel, R. Schlich, J. Swennen, R. and Van Keer, I. 1996. Geochemical mapping on overbank sediments in the heavily industrialised border area of Belgium, Germany and the Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration*, 56, 91-104.
- Ferrero, D. 1988. Los conflictos de febrero de 1888 en Riotinto. Distintas versiones de los hechos. Huelva en su historia. Servicios de Publicaciones de la Caja de Ahorros. Huelva. 2. 603-623.
- Hindel, R. Schlich, J. De Vos, W. Ebbing, J. Swennen, R. and Van Keer, I. 1996. Vertical distribution of elements in overbank sediment profiles from Belgium, Germany and the Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration*, 56, 105-122.
- Hudson-Edwards, K. A. Macklin M. G. Curtis, C. D. and Vaughan, D. J. 1998. Chemical remobilization of contaminant metals within floodplain sediments in an incising river system: Implications for dating and chemostratigraphy. *Earth Surface Processes and Landforms*, 23, 671-684.
- Hudson-Edwards, K. A. Schell, C. and Macklin, M. G. 1999. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Río Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14, 1015-1030.
- James C.S. 1985. Sediment transfer to overbank sections. *Journal of hydraulic research*, 23, 435-452.
- Langedal, M. 1996a. Fluvial dispersion of particle-bound heavy metals: an evaluation of overbank sediments as sampling medium for regional geochemical mapping and environmental studies. Tesis Doctoral. Norges Teknisk-Naturvitenskapelige University of Trondheim. 123 pp.
- Langedal, M. 1996b. Temporal variations in the transport of mine through the Knabeåna-Kvina river system, and into the Fedafjord, Norway. *NGU Bulletin*, 430, 95-101.
- Langedal, M. 1997. The influence of a large anthropogenic sediment source on the fluvial geomorphology of the Knabeåna-Kvina rivers, Norway. *Geomorphology*, 19, 117-132.
- Locutura, J., Bel-Lan, A., García Cortés, A. and Martínez, S. 2012. *Atlas geoquímico de España*. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid, 592 pp.

- Macklin, M. G. Ridgway, J. Passmore, D. G. and Rumsby, B. T. 1994. The use of overbank sediment for geochemical mapping and contamination assessment: results from selected English and Welsh floodplains. *Applied Geochemistry*, 9, 689-700.
- Macklin, M.G. 1996. Fluxes and storage of sediment-associated heavy metals in floodplain systems: Assessment and river basin management issues at a time of rapid environmental change. In: Anderson, M. G; Walling, D. E and Bates, P. D. (eds.), *Floodplain Processes*. John Wiley and Sons, Chichester, U. K, 441-460.
- Morillo, J. Usero, J. and Gracia, I. 2002. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). *Environmental International*, 28, 263-271.
- Navarro Vázquez, D., Ramírez Copeiro del Villar, J., Nodal Ramos, T., Mansilla, H., Castroviejo, R. and Zapardiel, J. M. 1982. *Mapa geológico a escala 1:50.000 de la hoja 938 (Nerva)*. Instituto Geológico y Minero de España. 1 mapa y 1 memoria de 68 pp.
- Oliás, M., Cánovas, C. R., Nieto, J. M. and Sarmiento, A. M. 2006. Evaluation of the dissolved contaminant load transported by the Tinto and Odiel rivers (South West Spain). *Applied Geochemistry*, 21, 1733-1749.
- Ottesen, R.T. Bogen, J. Bolviken, B. and Volden, T. 1987. Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping. *Journal of Geochemical Exploration*, 32, 257-277.
- Pastor, F. Leyva, F. Martínez, C. Granados, L. F. Fernández Luanco, M. C. and Alfonso, S. A. 1976. *Mapa geológico a escala 1:50.000 de la hoja 1000 (Moguer)*. Instituto Geológico y Minero de España. 1 mapa y 1 memoria de 32 pp.
- Pizzuto, J. E. 1987. Sediment diffusion during overbank flows. *Sedimentology*, 34, 301-317.
- Ramírez Copeiro, J., Leyva Cabello, F., Nodal Ramos, T., Granados Granados, L., Mansilla, H., Castroviejo, R., Quesada, C. and Mena Romero, F. 1983. *Mapa geológico a escala 1:50.000 de la hoja 982 (La Palma del Condado)*. Instituto Geológico y Minero de España. 1 mapa y 1 memoria de 61 pp.
- Ridgway, J. Fligh, D. M. A. Martiny, B. Gómez-Caballero, A. and Macias-Romo, C. 1995. Overbank sediments from central Mexico: an evaluation of their use in regional geochemical mapping and in studies of contamination from modern and historical mining. *Applied Geochemistry*, 10, 97-109.
- Ruiz de Almodóvar, G. and Sáez, R. 1992. Los yacimientos de sulfuros masivos en la Faja Pirítica Sur-Ibérica. In: García Guinea, J. y Martínez Frías, J. (eds.), *Recursos Minerales de España*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1309-1324.
- Ruiz, F. González-Regalado, M. L. Borrego, J. Morales, J. A. Pendon, J. G. and Muñoz, J. M. 1998. Stratigraphic sequence, elemental concentrations and heavy metal pollution in Holocene sediments from the Tinto-Odiel Estuary, southwestern Spain. *Environmental Geology*, 34 (4), 270-278.
- Salminen R., Batista M.J., Bidovec M., Demetriades A., DeVivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A, Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P, Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P, Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.Å., Ottesen R.-T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A. and Tarvainen T. 2005. *Geochemical Atlas of Europe. A contribution to IUGS/IAGC Global Geochemical Baselines*. Geological Survey of Finland, Espoo, 526 pp.
- Sánchez España, J. López Pamo, E. Santofimia, E. Aduvire, O. Reyes, J. and Baretino, D. 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy, and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 20, 1320-1356.
- Santos Bermejo, J.C. Beltrán, R. and Gómez Ariza, J.L. 2003. Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain). *Environment International*, 29, 69-77.
- Santos Bonaño, A., Fernández Alonso, F., Leyva Cabello, F., Nodal Ramos, T., Granados, L. F., Mansilla, H. and Quesada, C. 1983. *Mapa geológico a escala 1:50.000 de la hoja 981 (Gibraleón)*. Instituto Geológico y Minero de España. 1 mapa y 1 memoria de 44 pp.
- Santos Bonaño, A., Contreras Vázquez, F., Nodal Ramos, T., Ruiz García, C., Zapardiel Palenzuela, J. M. and Borrero Domínguez, J. D. 1984. *Mapa geológico a escala 1:50.000 de la hoja 937 (El Cerro de Andevalo)*. Instituto Geológico y Minero de España. 1 mapa y 1 memoria de 60 pp.
- Schell, C., Macklin, M. G., Hudson-Edwards, K.A. 1996. Flood dispersal and alluvial storage of heavy metals in an acid ephemeral river: Rio Tinto, Huelva, SW Spain. *Proceedings of the fourth international symposium on the geochemistry of the Earth's surface*. Ilkley, Yorkshire, England, 475-479.
- Schell, C., Black S. and Hudson-Edwards, K.A. 2000. Sediment source characteristics of the Rio Tinto, Huelva, SW Spain, In: Foster, I. (ed.), *Tracers in Geomorphology*. John Wiley and Sons, 26, 503-520.
- Swennen, R. and Van der Sluys, J. 1998. Zn, Pb, Cu and As distribution patterns in overbank and medium-order stream sediment samples: their use in exploration and environmental geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 65, 27-45.
- Tessier, A. Campbell, P. G. C. and Bisson, M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- Walling, D.E., He, Q. and Nicholas, A.P. 1996. Floodplains as Suspended Sediment Sinks. In: Anderson, M. G; Walling, D. E and Bates, P. D. (eds.), *Floodplain Processes*. John Wiley and Sons, Chichester, U. K, 399-440.
- Wolman, M. G. and Leopold, L. B. 1957. River Flood Plains: Some Observations On Their Formation. *Physiographic and Hydraulic studies of Rivers*, 282-c, 87-108.
- Xie, X. and Hangxin, C. 2001. Global geochemical mapping and its implementation in the Asia-Pacific region. *Applied Geochemistry*, 16, 1309-1321.

Recibido: junio 2014

Revisado: septiembre 2014

Aceptado: octubre 2014

Publicado: diciembre 2014

