



Universidad  
de Huelva

**un**  
**i** Universidad  
Internacional  
de Andalucía  
**A**



## **MOVILIDAD DE RADIONUCLEIDOS Y ESPECIES ESTABLES EN SEDIMENTOS DE ESTUARIOS DE LA PROVINCIA DE HUELVA**

Blas García González

Trabajo entregado para la obtención del grado de **MÁSTER EN TECNOLOGÍA  
AMBIENTAL.**

Modalidad: Investigación

Diciembre /2022

Directoras:

Dra. Silvia Pérez Moreno  
Dra. Daniela Carolina Paz Gómez

Colaborador:

D. Alejandro Barba Lobo



## Resumen

El estuario del río Odiel se encuentra afectado tanto por el drenaje ácido de minas (DAM) como por la actividad industrial, principalmente por los lixiviados procedente de los depósitos de fosfoyeso de la antigua producción de ácido fosfórico.

El objetivo de este Trabajo de Fin de Máster es el estudio de la movilidad de elementos estables y radionucleidos en sedimentos del estuario del Odiel (Huelva). Se tomaron 3 muestras provenientes de un testigo cortado en secciones de 2 cm de espesor de Isla Bacuta a distintas profundidades (7 cm, 43 cm y 59 cm), 2 muestras de otro testigo del río Piedras, usado como fondo geoquímico, a las profundidades 3 cm y 51 cm.

Para llevar a cabo el estudio de movilidad se realizó el procedimiento de extracción secuencial BCR. Las muestras líquidas resultantes han sido caracterizadas mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X, ICP-MS/OES, y espectrometrías alfa y gamma.

Los resultados obtenidos indicaron altas concentraciones de Cu, Ni, Pb, Zn, Cd, As, Cr, S, P y Fe en las muestras de Isla Bacuta, especialmente en B4 y B22, mientras que las del estuario del Piedras fueron similares a las de otros estuarios no perturbados. Además, en B4 y B22 se encontraron altas concentraciones de actividad de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$ , debido principalmente a los vertidos históricos de fosfoyeso. Por otro lado, las concentraciones de actividad de radionucleidos naturales y metales pesados en los sedimentos del estuario del río Piedras se encuentran dentro de los rangos habituales de sedimentos típicos no perturbados, por lo que podemos usar este sistema como referencia para el estudio de la contaminación en estuario de la costa atlántica española.

Los elementos traza estudiados (p.e. Cu, Pb o Zn) se encuentra mayormente asociado a los oxi-hidróxidos de Fe-Mn. Sin embargo, al aumentar la profundidad, estos parecen encontrarse más ligados con la materia orgánica o los sulfuros en las muestras de Isla Bacuta. Además, se observa que la movilidad de los elementos aumenta con la profundidad, siendo  $\text{B22} > \text{B30} > \text{B4}$ .

La movilidad de los radionucleidos estudiados ( $^{210}\text{Po}$ ,  $^{232}\text{Th}$  y  $^{238}\text{U}$ ), es alta en la muestra de B22 y B30, siendo el  $^{238}\text{U}$  el más móvil de todos y el  $^{232}\text{Th}$  el más inmóvil, encontrándose estos dos mayormente asociados con la materia orgánica. El  $^{210}\text{Po}$  se encuentra principalmente asociado a los oxi-hidróxidos de Fe-Mn y presenta una movilidad intermedia entre el  $^{238}\text{U}$  y el  $^{232}\text{Th}$ .

**Palabras-clave:** Movilidad, radionucleidos, elementos traza, drenaje ácido de minas, factor de transferencia, balsa de fosfoyesos.

## Abstract

The Odiel River estuary is affected by both acid mine drainage (AMD) and industrial activity, mainly by leachate from phosphogypsum deposits from the former production of phosphoric acid.

The aim of this Master's Thesis is the study of the mobility of stable elements and radionuclides in sediments of the Odiel estuary (Huelva). 3 samples were taken from a core cut into 2cm thick sections from Bacuta Island at different depths (7cm, 43cm and 59cm), 2 samples from another core cut from River Piedras, used as geochemical background, at a depth of cm and 51 cm.

To conduct the study of the mobility, a sequential extraction procedure BCR took place. The resulting liquid samples have been characterised through X-ray fluorescence techniques, ICP-MS/OES, and alpha and gamma spectrometries.

The obtained results showed high concentrations of Cu, Ni, Pb, Zn, Cd, As, Cr, S, P and Fe in the samples of Bacuta Island, specially in B4 and B22, while the samples from the estuary of River Piedras were similar to those of other non-perturbed estuaries. Furthermore, in B4 and B22 high concentrations of activity of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$  were found, mainly due to the historical phosphogypsum spill. On the other hand, the concentration of natural radionuclides' activity and of heavy metals in the sediments of the estuary of the River Piedras are within the normal range of typically non-perturbed sediments, so we can use this system as reference for the study of contamination in the estuary of the Spanish Atlantic coast.

The studied trace elements (i.e Cu, Pb, or Zn) are mainly associated to Fe-Mn oxyhydroxide. However, increasing the depth, these elements are more linked to organic matter or sulphides in the samples from Bacuta Island. Moreover, it is observed that the mobility of the elements increase with the depth, being  $\text{B22} > \text{B30} > \text{B4}$ .

The mobility of the studied radionuclides ( $^{210}\text{Po}$ ,  $^{232}\text{Th}$  y  $^{238}\text{U}$ ), is high in samples B22 and B30, being  $^{238}\text{U}$  the most mobile of them all, and  $^{232}\text{Th}$  the most immobile, these two mainly bounded to organic matter.  $^{210}\text{Po}$  is mainly bounded to Fe-Mn oxyhydroxide, and presents an intermediate mobility between  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$ .

**Keywords:** Mobility, radionuclides, trace elements, acid mine drainage, transference factor, phosphogypsum raft.



## ÍNDICE

<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>3</b>
<b>3. Materiales y métodos</b> .....	<b>3</b>
3.1. Muestreo y pretratamiento .....	<b>3</b>
3.2. Procedimiento BCR y procedimiento radioquímico.....	<b>6</b>
3.2.1. Procedimiento de extracción secuencial BCR .....	<b>6</b>
3.2.2. Extracción secuencial de radionucleidos de Po, Th y U con resina TRU.....	<b>8</b>
3.3. Técnicas de medida. ....	<b>10</b>
3.3.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	<b>10</b>
3.3.2. Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo .....	<b>11</b>
3.3.3. Espectrofotometría de emisión óptico con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	<b>11</b>
3.3.4. Espectrometría gamma.....	<b>12</b>
3.3.5. Espectrometría $\alpha$ con detectores de Si de tipo PIPS .....	<b>12</b>
3.4. Cálculos realizados .....	<b>13</b>
3.4.1. Cálculo de concentraciones .....	<b>13</b>
3.4.2. Cálculo del factor de contaminación .....	<b>15</b>
3.4.3. Cálculo del riesgo potencial ecológico.....	<b>16</b>
3.5. Control de calidad .....	<b>17</b>
<b>4. Resultados y discusión</b> .....	<b>19</b>
4.1. Caracterización química y radiactiva de las muestras sólidas .....	<b>19</b>
4.2. Evaluación del grado de contaminación y riesgo potencial ecológico.....	<b>23</b>
4.3. Validación con material de referencia certificado BCR-701. ....	<b>27</b>
4.4. Estudio de la movilidad de elementos estables y radiactivos aplicando procedimiento BCR.....	<b>31</b>
4.4.1. Elementos estables .....	<b>31</b>
4.4.2. Radionucleidos naturales .....	<b>42</b>
<b>5. Conclusiones</b> .....	<b>43</b>
<b>6. Referencias</b> .....	<b>44</b>
<b>7. Anexos</b> .....	<b>49</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 01.</b> Ubicación de los muestreos de Isla Bacuta y Río Piedras (imagen A) junto con un zoom de las ubicaciones de muestreo del Río Piedras (B) y de isla Bacuta (C). .....	<b>4</b>
<b>Figura 02.</b> Imagen de los testigos de las muestras de Isla Bacuta y Río Piedras (Imágenes A y B) junto con imágenes de las muestras de B4(C) y de P2(D). .....	<b>5</b>
<b>Figura 03.</b> Esquema procedimiento BCR, donde figuran los lixiviados y lavados de cada fase, los cuales son guardados y almacenados. ....	<b>8</b>
<b>Figura 04.</b> Esquema del procedimiento de extracción secuencial de radionucleidos con resina TRU.....	<b>9</b>
<b>Figura 05.</b> Relación entre $^{238}\text{U}$ medido por Espectrometría alfa con el obtenido por ICP-MS, mostrándose una buena relación entre los resultados de ambas medidas, validando los resultados obtenidos. ....	<b>18</b>
<b>Figura 06.</b> Elementos mayoritarios, expresado en (%) medidos por FRX de las muestras de B4, B22, B30, P2 y P26.....	<b>19</b>
<b>Figura 07.</b> Concentración de elementos traza ( $\mu\text{g/g}$ ) medidos por ICP-MS de las muestras de Isla Bacuta y Río Piedras .....	<b>21</b>
<b>Figura 08.</b> Concentración de actividad (mBq/g) de los radionucleidos de interés medidos por espectrometría gamma.....	<b>22</b>
<b>Figura 09.</b> Factor de contaminación en cada muestra en base a los elementos traza estudiados.....	<b>24</b>
<b>Figura 10.</b> Riesgo potencial de los elementos estudiados en cada muestra .....	<b>25</b>
<b>Figura 11.</b> Representación de la toxicidad potencial y el grado de contaminación de cada muestra .....	<b>26</b>
<b>Figura 12.</b> Factor de transferencia (%) de los elementos certificados medidos (A) en comparación con el factor de transferencia de la referencia (B). ....	<b>28</b>
<b>Figura 13.</b> Concentración de actividad (mBq/g) de los radionucleidos seleccionados para el estudio en comparación con la referencia .....	<b>29</b>
<b>Figura 13.</b> Factor de transferencia (%) de los radionucleidos estudiados (A) en comparación con la referencia (B). ....	<b>31</b>
<b>Figura 14.</b> Concentración (mg/g) de elementos mayoritarios presentes en las muestras de Isla Bacuta y Río Piedras.....	<b>35</b>
<b>Figura 15.</b> Factor de transferencia (%) de los elementos mayoritarios presentes en Bacuta y Piedras. Medido por ICP-OES.....	<b>36</b>
<b>Figura 16.</b> Concentraciones ( $\mu\text{g/g}$ ) de elementos traza en las muestras de Isla Bacuta y Río Piedras medido por ICP-MS. ....	<b>40</b>
<b>Figura 17.</b> Factor de transferencia (FT) de los elementos traza estudiados.....	<b>41</b>
<b>Figura 18.</b> Factor de transferencia (%) de los radionucleidos de interés en las muestras de Bacuta y Piedras. ....	<b>42</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

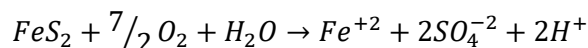
<b>Tabla 01.</b> Información de los trazadores utilizados en el procedimiento de extracción secuencial de radionucleidos con una incertidumbre en la concentración de actividad de 1 sigma. ....	<b>10</b>
<b>Tabla 02.</b> Concentraciones en suelos típicos de para los elementos estudiados .....	<b>15</b>
<b>Tabla 03.</b> Valores del FC y su nivel de contaminación asociado .....	<b>15</b>
<b>Tabla 04.</b> Rangos de grado de contaminación junto con los estados asociados a cada rango .....	<b>15</b>
<b>Tabla 05.</b> Valores de los factores de toxicidad para los elementos traza estudiados .....	<b>16</b>
<b>Tabla 06.</b> Rango de valores del riesgo potencial ecológico (RP) con la intensidad de contaminación asociada a cada rango. ....	<b>16</b>
<b>Tabla 07.</b> Rango de valores de la toxicidad potencial con su riesgo ecológico asociado.....	<b>16</b>
<b>Tabla 08.</b> Concentraciones de actividad (mBq/g) de <sup>40</sup> K obtenidos por FRX y por espectrometría gamma con sus incertidumbres .....	<b>18</b>
<b>Tabla 09.</b> Comparación de las concentraciones medidos con las concentraciones certificadas por Z score junto con su incertidumbre expresada como desviación estándar de la media. .	<b>27</b>
<b>Tabla 10.</b> Comparación de las concentraciones de actividad medidos con los de la referencia por Z-score junto con su incertidumbre .....	<b>30</b>



## 1. Introducción

El estuario de Huelva presenta una contaminación histórica por elementos traza y radionucleidos debido a que recibe las aguas tanto del río Tinto como del río Odiel, ambos afectados por el drenaje ácido de minas (DAM) y por la actividad industrial en Huelva, siendo muy relevante la influencia de los depósitos de los residuos de producción industrial de ácido fosfórico, el fosfoyeso (FY) (Borrego et al., 2002; Morillo et al., 2004; Pérez-López et al., 2011).

En la provincia de Huelva se ubica en uno de los mayores yacimientos de sulfuros, polimetálicos de Europa, la Faja Pirítica Ibérica (FPI) (Mujica et al., 2008). La FPI fue explotada por distintas civilizaciones, principalmente por los romanos, que se asentaron en la zona, los cuales fueron los primeros en aprovecharla a gran escala, principalmente para la extracción de Cu, Ag y Au hasta su abandono a causa de la gran crisis sufrida en el Imperio Romano en el s. IV (Mujica et al., 2008). Este nivel de explotación no se volvió a ver hasta el S.XIX debido a que empresas minera inglesas y francesas redescubrieron la zona convirtiéndola en una importante área minera (Mujica et al., 2008). Actualmente en la FPI hay explotaciones mineras activas, principalmente de metales base (Cu, Zn y Pb) y oro (Mujica et al., 2008). El origen del DAM viene por la interacción de los sulfuros expuestos, mayormente piritas ( $FeS_2$ ), al oxígeno y al agua, dicha interacción produce la liberación de  $Fe^{+2}$ , sulfatos y los protones que provocan un incremento de la concentración de sólidos disueltos totales, así como un descenso del pH del agua, siendo la reacción (Aduvire, 2006):



Este efecto hace que otros metales asociados a los sulfuros como el Cu en la calcopirita ( $CuFeS_2$ ) y el As en la arsenopirita ( $FeAsS$ ) se disuelvan también (Akcil & Koldas, 2006; Romero Baena, 2005). Dicho proceso es acelerado por la acción bacteriana y catalizado por el  $Fe^{+3}$ , el cual se produce por la oxidación del  $Fe^{+2}$  producido anteriormente (Akcil & Koldas, 2006).

El río Odiel recorre de norte a sur la FPI, encontrándose a lo largo de su curso y afluentes multitud de minas y escombreras generadoras de DAM (Olías et al., 2010). La descarga del DAM al río produce una reducción del pH y un aumento de metales, como el Fe, Cr, Pb, Cd y Zn además de grandes concentraciones de As y S. Por otro lado, el DAM aporta radionucleidos naturales debido a la disolución de minerales que contienen elementos como el U (Curcio et al., 2019).

Por otro lado, la afección del estuario de Huelva, se debe además a la actividad industrial que comenzó en la década de los 60, instalándose en la zona del estuario unas 5 plantas de producción de ácido fosfórico. El proceso de obtención de ácido

fosfórico comienza por la digestión de la roca fosfática (materia prima) con ácido sulfúrico al 70% produciéndose por cada tonelada de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) y 5 toneladas de fosfoyeso (Bolívar et al., 2009). La materia prima utilizada en Huelva para la producción de ácido fosfórico procedía de Marruecos, la cual contiene una concentración de actividad en  $^{238}U$  de en torno a 50 veces superior al de un suelo típico, presentando una concentración de actividad en torno 1500 Bq/kg mientras que un suelo típico tiene alrededor de 20–40 Bq/kg (Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 2000), estando todos los radionucleidos descendientes del  $^{238}U$  en equilibrio secular de los que aproximadamente el 90% o más de estos descendientes del  $^{238}U$  ( $^{226}Ra$ ,  $^{210}Pb$  y  $^{210}Po$ ) se transferían al fosfoyeso junto con una pequeña parte del  $^{238}U$ , entorno al 25% (Bolívar et al., 2008; Gázquez et al., 2009).

La gestión de los residuos de fosfoyeso ha sufrido varios cambios desde el inicio de la actividad industrial:

- Desde 1969 hasta 1997: Durante esta época, el 20% de los residuos de fosfoyesos eran vertidos directamente al río Odiel y el resto eran transportados mediante bombeo con agua de mar y apilados en las marismas que están ubicadas cerca del río Tinto. Posteriormente, el agua volvía al río en condiciones muy ácidas (pH ~ 1,5) y con una alta concentración de contaminantes (Incluir contaminantes) (Bolívar et al., 2008; Gázquez et al., 2009).
- Desde 1998 hasta 2010: A raíz de un cambio de política de gestión de dichos residuos, se prohibió el vertido directo en el río Odiel, por lo que la totalidad del fosfoyeso generado en este periodo se vertería en las balsas mediante bombeo con agua dulce en circuito cerrado (Bolívar et al., 2008). Con este cambio se consigue reducir severamente el impacto ambiental.
- De 2010 en adelante: No hay actividad industrial de producción de ácido fosfórico (Bolívar et al., 2008).

El principal problema que presentaban los vertidos directos y, en menor medida, las pequeñas lixiviaciones que se producen actualmente son la liberación al medio de grandes cantidades de radionucleidos naturales, en especial  $^{238}U$ ,  $^{210}Pb$ ,  $^{210}Po$ , y de elementos tóxicos, tales como Fe, Zn, As, U, Cr, Cd, Co, Cu, Ni, y Pb al medio (Papaslioti et al., 2018; Pérez-López et al., 2016; Pérez-Moreno, 2018). Actualmente hay aproximadamente 100 Mt de fosfoyesos distribuidos a lo largo de 1000 hectáreas de antiguas marismas de la zona derecha del canal del Tinto (Bolívar et al., 2008). Dicha superficie se encuentra dividida en 4 zonas. Las zonas 1 y 4 se encuentran restauradas, mientras que las zonas 2 y 3 se encuentran expuestas a las condiciones ambientales. Este hecho provoca la producción de lixiviados que puede llegar al estuario.

Con estas dos principales fuentes de contaminación, DAM y las balsas de FY, el estuario de Huelva presenta altas concentraciones de elementos traza, hecho confirmado por diferentes estudios sobre el estado de contaminación de los ríos Tinto y Odiel (Borrego et al., 2002; Pérez-López et al., 2011).

## **2. Objetivos**

El objetivo central de este Trabajo de Fin de Máster es evaluar la afección de los sedimentos del estuario del Odiel por el DAM y por las balsas de Fosfoyesos. Para ello se aplica el procedimiento BCR (en francés “Bureau Communautaire de Reference”; en inglés “Community Bureau of Reference”) con el que se estudiará la movilidad de elementos traza y radionucleidos en los sedimentos estuarinos.

Para alcanzar este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Realizar los muestreos en Isla Bacuta y en el estuario del río Piedras.
2. Aplicar el pretratamiento adecuado a las muestras colectadas (secado, molienda, conservación, etc.).
3. Poner a punto y validar el método de extracción secuencial BCR usando el material de referencia BCR-701.
4. Aplicar el método de extracción secuencial (BCR) a las muestras seleccionadas de los muestreos realizados.
5. Medir la concentración de actividad de radionucleidos y la concentración de especies químicas estables en las muestras líquidas obtenidas en las extracciones secuenciales realizadas.
6. Realizar el tratamiento de datos adecuado para proceder posteriormente al análisis de resultados y obtención de conclusiones del estudio.

## **3. Materiales y métodos**

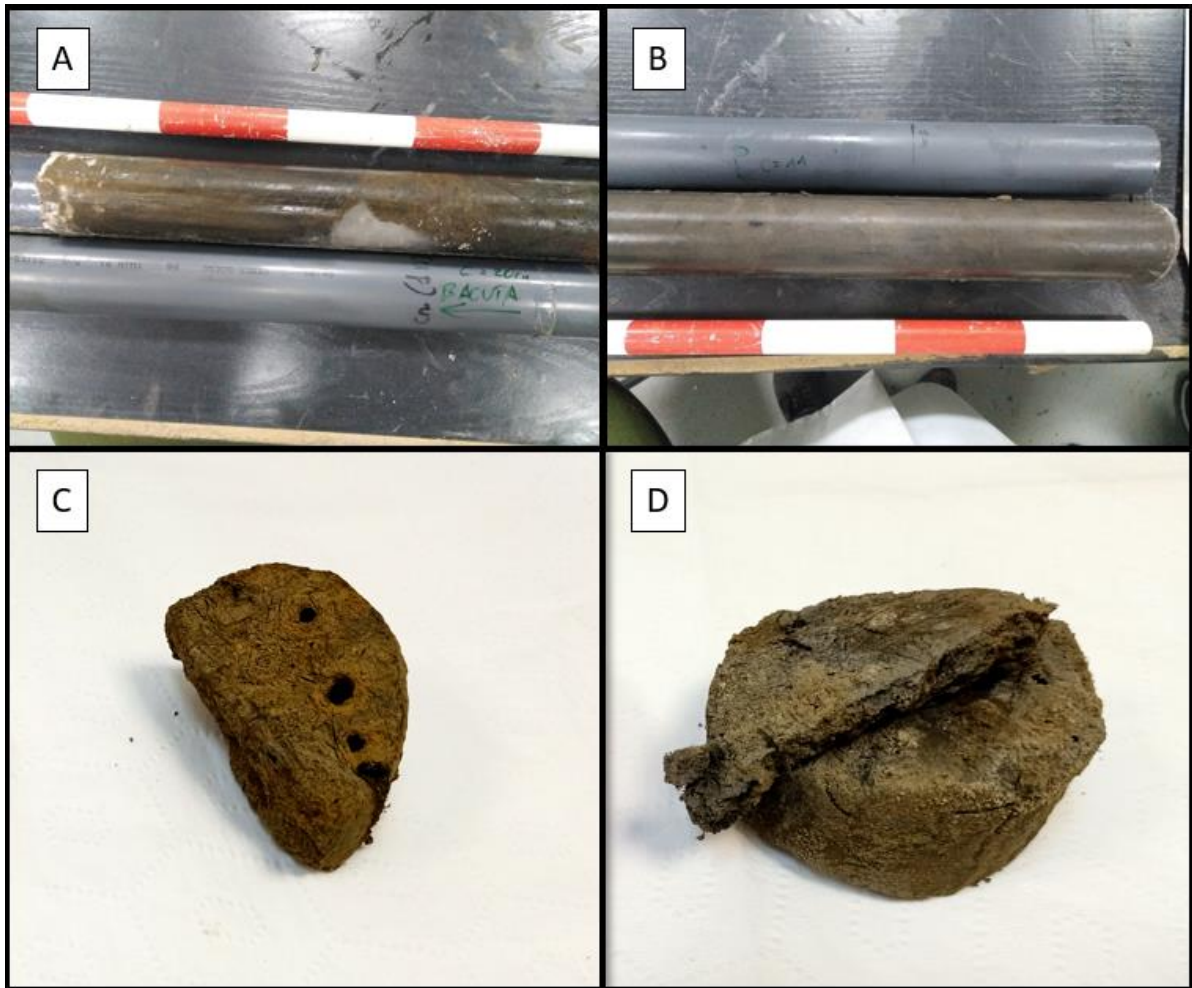
### **3.1. Muestreo y pretratamiento**

Los puntos de muestreo se exponen en la Figura 1. El muestreo se llevó a cabo en la última semana de noviembre del 2021, tomándose un testigo en Isla Bacuta (estuario del río Odiel) (punto 5) y el otro en el río Piedra (punto 6), el cual posee un sustrato geológico similar y no presenta niveles de contaminación significativos por el DAM ni por las balsas de FY, y es por ello por lo que en este trabajo se ha usado como referencia.



**Figura 1.** Ubicación de los muestreos de Isla Bacuta y Río Piedras (imagen A) junto con un zoom de las ubicaciones de muestreo del Río Piedras (B) y de isla Bacuta (C).

En la Figura 2, se muestran los testigos de Isla Bacuta y de Río Piedras obtenidos mediante sonda manual. Los testigos se dividieron en secciones de 2 cm de espesor, (figuras 2C y 2D). Los discos obtenidos se codificaron, secaron en un horno a una temperatura de 60 °C hasta peso constante y a continuación se molieron con un mortero de ágata. Las muestras se codificaron como “Y-XX”, donde “Y” indica el lugar de procedencia, es decir que para las muestras de Isla Bacuta es “B” y para las muestras procedente del río Piedras es “P”, y “XX” representa la profundidad de la muestra en el testigo dividido entre 2; por ejemplo, la B22 sería la muestra de Bacuta de profundidad 42-44 cm.



**Figura 2.** Imagen de los testigos de las muestras de Isla Bacuta y Río Piedras (Imágenes A y B) junto con imágenes de las muestras de B4(C) y de P2(D).

La validación de procedimiento de extracción secuencial BCR se realizó con el material de referencia certificado BCR-701, el cual es una muestra de sedimento procedente del lago Orta, ubicado en la región de Piamonte, Italia. Este lago tiene problemas de contaminación debido a la descarga de efluentes industriales que contienen sulfato de amonio y cobre procedentes de una fábrica de rayón, y otros metales pesados (Cu, Cr, Zn y Ni) de varias fábricas de galvanoplastia.

El BCR-701 se ha certificado para 6 elementos trazas (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) en todos los pasos de un procedimiento secuencial BCR modificado. Además, ha sido validado para estudiar la movilidad de radionucleidos naturales tales como:  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  y  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  (Pérez-Moreno et al., 2018).

### **3.2. Procedimiento BCR y procedimiento radioquímico.**

En esta sección se explica el procedimiento de extracción secuencial BCR y el procedimiento de extracción secuencial de radionucleidos mediante resina TRU con el fin de estudiar la movilidad de metales pesados y radionucleidos en las muestras seleccionadas para su estudio: 3 muestras del testigo de Isla Bacuta, una muestra superficial (B4), otra central (B22) y otra de las más profundas (B30), y 2 muestras procedentes del testigo del río Piedras, una superficial (P2) y otra profunda (P26).

#### **3.2.1. Procedimiento de extracción secuencial BCR**

El procedimiento de extracción secuencial BCR, Figura 3, ha sido elaborado por parte del "Community Bureau of Reference" para desarrollar un procedimiento de extracción secuencial de metales pesados en suelos y en sedimentos (Rauret et al., 2001). El procedimiento BCR consiste en 4 pasos o fases:

##### **Fase 1: Fracción intercambiable o soluble en agua/medio ácido débil.**

Se toma un 1 g de muestra seca y se adiciona 40 mL de ácido acético 0.11 M (pH = 2,77) en un tubo de centrifuga de 50 mL. A continuación, se agita durante 16 h en una noria, a  $30 \pm 10$  rpm y temperatura ambiente ( $22 \pm 5^\circ\text{C}$ ). Pasado este tiempo, las muestras se centrifugan usando una centrifugadora (Eppendorf modelo centrifuge 5702). La centrifugación se realiza a 3000 rpm durante 20 min, luego se separa el lixiviado de sólido con una jeringa, se filtra a  $0.45 \mu\text{m}$  para evitar que pase sólido en suspensión y se almacena a  $4^\circ\text{C}$  en un recipiente de polietileno previamente etiquetado y tarado hasta su análisis. Finalmente, se lava el residuo sólido con 20 mL de agua destilada y se agita durante 15 minutos a 3000 rpm de nuevo en la centrifugadora. Posteriormente, se recupera el líquido de lavado y se almacena. El lavado se realiza en dos etapas usando 10 mL de agua destilada en cada una.

Esta fase se corresponde con la fracción más móvil y biodisponible de la muestra.

##### **Fase 2: Fracción reducible.**

Se añade 40 mL de M cloruro de hidroxilamina al residuo obtenido anteriormente y se repite la fase de agitación, centrifugación, extracción y lavado del residuo de la fase anterior.

Esta fracción corresponde a las especies que están ligadas hidróxidos u óxidos de Fe y Mn, las cuales pueden ser liberadas si las condiciones del medio pasan a ser reductoras.

##### **Fase 3: Fracción Oxidable.**

Al residuo de la fase 2, se le añade lentamente 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% w/w), gota a gota, para evitar pérdidas debida a posible reacción violenta. Se cierra el tubo y se deja digerir durante 1 h a temperatura ambiente, agitando manualmente de forma ocasional

durante los primero 30 min. Luego, se continua la digestión durante 1 h a  $85\pm 2^{\circ}\text{C}$  utilizando un baño de agua caliente termostático. Transcurrido ese tiempo, se abre el tubo y se deja evaporar hasta que el volumen se reduce a unos 3 mL. Se añade una vez más 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se calienta durante 1 h con el tubo de centrifuga cerrado a  $85^{\circ}\text{C}$ . Después de ese tiempo, se evapora hasta 1 mL con el tubo abierto, no debe secarse completamente. Finalmente, se deja enfriar y se añade 50 mL de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1 M y se realiza nuevamente la fase de agitación, centrifugación, extracción y lavado del residuo de las dos fases anteriores.

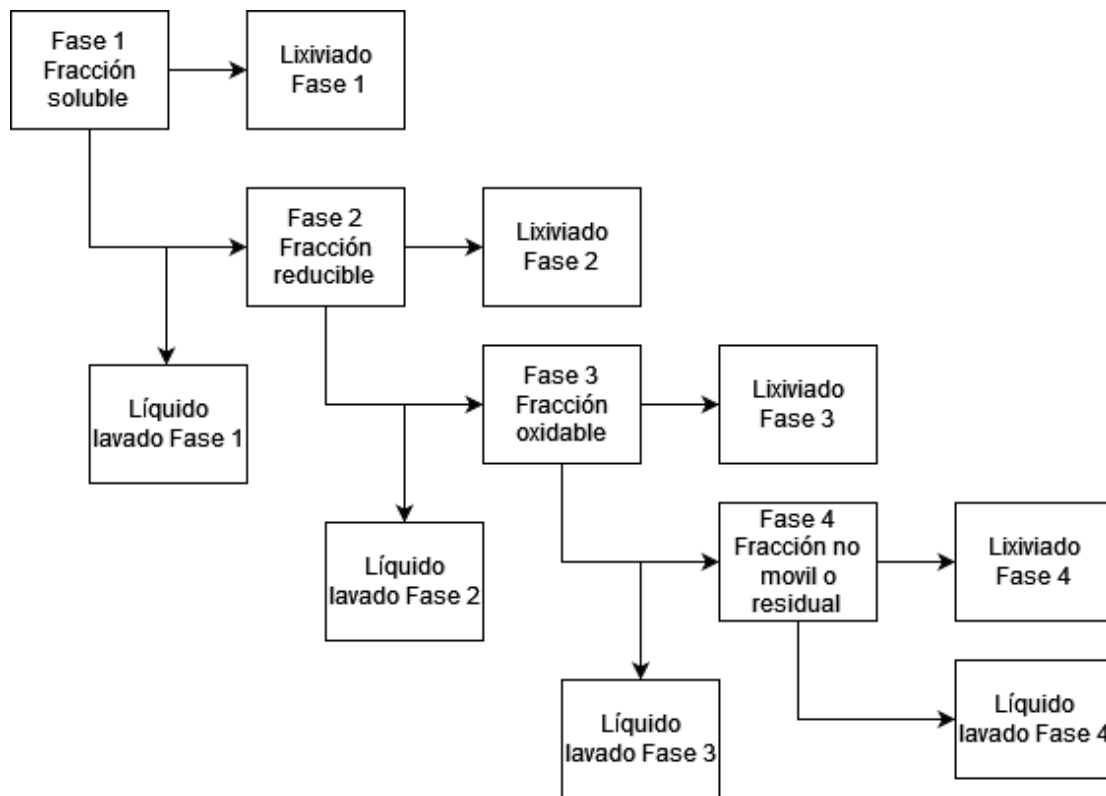
En esta fase, se lixivian las especies que están ligadas a la materia orgánica y a sulfuros que se liberan en condiciones oxidantes. La suma de las tres fases anteriores de extracción secuencial se corresponde con el contenido total de metales asociados a la fase móvil ( $M = F1+F2+F3$ ).

#### **Fase 4: Fracción residual.**

Esta etapa se realiza como verificación interna del procedimiento. Para ello, se suman las concentraciones obtenidas en las 4 fases (es decir,  $\Sigma = \text{fase 1} + \text{fase 2} + \text{fase 3} + \text{fase 4}$ ) y se compara con el obtenido mediante “análisis directo” por agua regia (DD) a una muestra no tratada con el procedimiento BCR. Se espera que las concentraciones de  $\Sigma$  y de DD sean similares (Pérez-Moreno et al., 2018).

Para ello se toma el residuo de la fase 3 y 1 g de muestra sin tratar y se digieren con agua regia (mezcla  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$  en proporción 3:1) añadiendo 7 mL de  $\text{HCl}$  (37%) 2.3 mL de  $\text{HNO}_3$  (65%), se deja en reposo durante 16 h a temperatura ambiente. Después, se realiza una digestión en caliente y a reflujo, tapándose los vasos de precipitados con un vidrio reloj, durante 2 h. Luego, se deja evaporar la disolución hasta aproximadamente 1 mL, se añade agua destilada hasta los 40 mL y se separa la fase extraída igual que en las fases previas. Esta fase corresponde a la fracción inmóvil.

Al término de cada fase se realiza un lavado, el cual es recogido y analizado junto con las demás muestras, determinándose que contiene menos del 5% de las concentraciones de los elementos extraídos en la correspondiente fase.



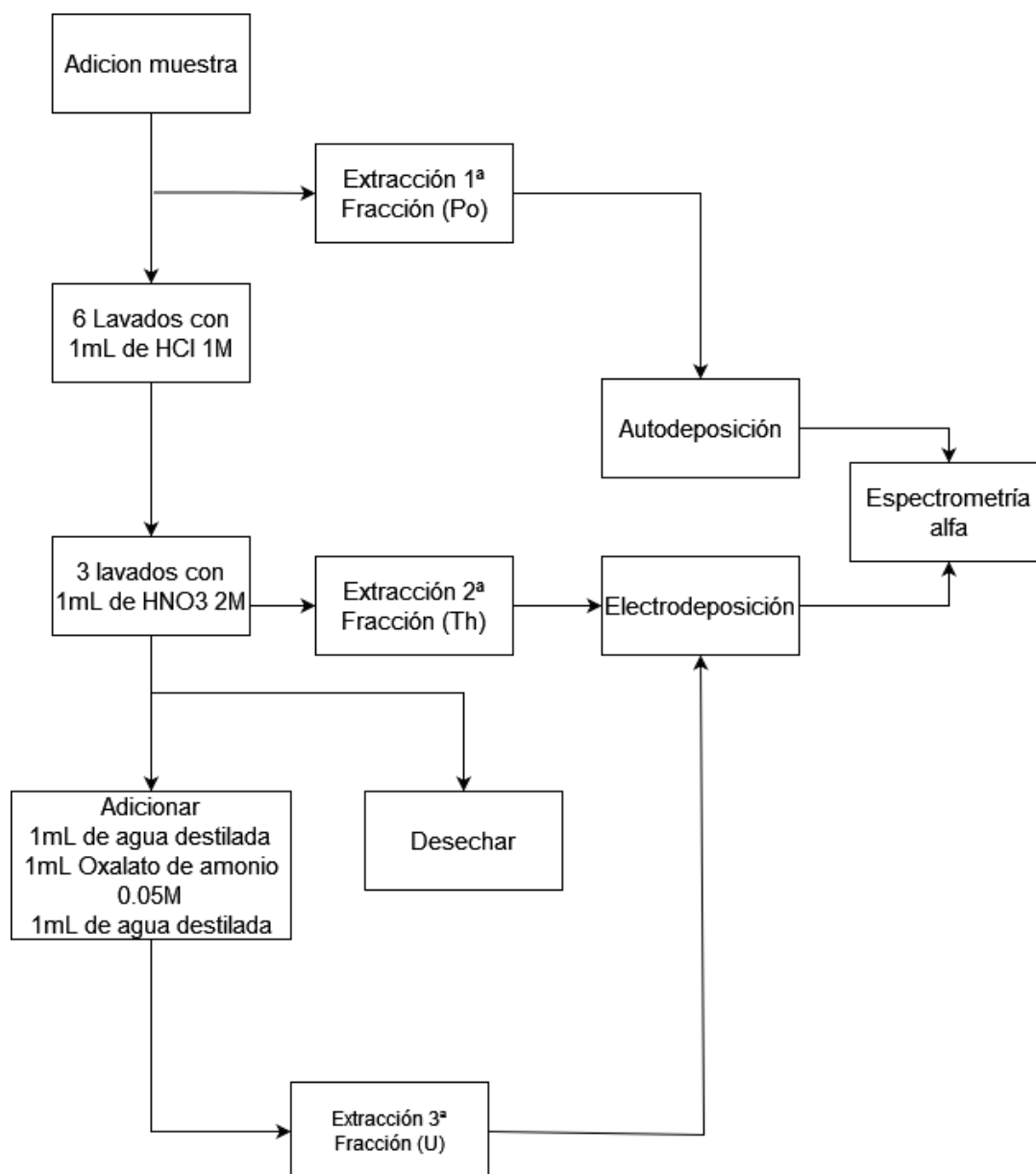
**Figura 3.** Esquema procedimiento BCR, donde figuran los lixiviados y lavados de cada fase, los cuales son guardados y almacenados.

### 3.2.2. Extracción secuencial de radionucleidos de Po, Th y U con resina TRU

Este método es utilizado para la extracción secuencial de los isótopos de Po, Th, U y Ra utilizando como trazadores de estos radionucleidos el  $^{209}\text{Po}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  y  $^{225}\text{Ra}$ , estando en la Tabla 1 los trazadores utilizados. La extracción secuencial se realizará en columna utilizando la resina TRU. Este es un procedimiento nuevo aplicado en el grupo de investigación de Física de Radiaciones y Medio Ambiente (FRYMA).

En el procedimiento se muestra en la Figura 4, y consiste en que la muestra acondicionada en 15 mL de  $\text{HNO}_3$  2 M, se transfiere a la columna, donde el U y Th quedan retenidos. De modo, que la primera fracción que se recupera contiene el Po. A continuación, se extrae una 2ª fracción, la del Th, añadiendo a la columna 6 veces 1 mL de HCl 1 M. Luego, se realizan 3 lavados con 1 mL de  $\text{HNO}_3$  2 M y finalmente se eluye la 3ª fracción, la del U, añadiendo de forma secuencial 1 mL de agua destilada, 1 mL de oxalato de amonio 0.05 M y por último 1 mL de agua destilada.





**Figura 4.** Esquema del procedimiento de extracción secuencial de radionucleidos con resina TRU.

A todas las muestras se les ha añadieron previamente los trazadores correspondiente a de los isótopos de los radionucleidos a estudiar, el  $^{209}\text{Po}$ , el  $^{229}\text{Th}$  y el  $^{232}\text{U}$  (Tabla 1). La adición de los trazadores es necesario para poder estimar el rendimiento químico (fracción de actividad recuperada para los diferentes isotopos de U, Th, y Po tras llevar a cabo el procedimiento de extracción secuencial de radionucleidos), ya que desde que se realiza el pretratamiento de la muestra hasta la fuente final (plancheta), se producen perdidas de radioelementos. En base a las características radiactivas de la muestra se considera adecuado el añadir 100 mBq de cada trazador a las muestras.

**Tabla 01.** Información de los trazadores utilizados en el procedimiento de extracción secuencial de radionucleidos con una incertidumbre en la concentración de actividad de 1 sigma.

<i>Trazador</i>	<i>Código</i>	<i>Semivida(años)</i>	<i>Actividad (mBq/mL)</i>	<i>Fecha certificación</i>
<sup>210</sup> Po	P2	103	105.58 ± 0.07	15/03/1994
<sup>232</sup> U	AA1	68.9	85.5 ± 1.3	30/11/2021
<sup>229</sup> Th	D1	7340	86.8 ± 0.5	31/12/2007

### **Auto deposición del Po**

La fracción 1 en la que se encuentra disuelto el Po se acondicionan en medio clorhídrico evaporando la disolución hasta sequedad y se añade HCl concentrado (37 % w/w) al residuo seco. Luego, se lleva a sequedad nuevamente y se repite el proceso. Finalmente, el residuo se disuelve en 10 mL de HCl 2 M y se transfiere a la botella de auto deposición donde se coloca una plancheta de plata en el tapón y se deja en agitación durante 6 h. Una vez terminado, las planchetas son lavadas con agua destilada y se dejan secar.

### **Electrodeposición del U y del Th**

Las muestras son evaporadas hasta sequedad, las sales se disuelven con unas gotas de HNO<sub>3</sub> 65% (w/w), y se deja evapora hasta sequedad y se añaden 6 mL de sulfato de amonio (100 g/L), se trasvasan las muestras en celdas de electrodeposición, las cuales tienen en el fondo una plancheta de acero inoxidable. Luego, se ajusta a pH 2 utilizando una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% (w/w) diluyendo 6 gotas en 15 mL de agua destilada. Tras esto se electrodeposita con una intensidad de 1 A durante 1 h. Pasado este tiempo, se añade 1 mL de NH<sub>4</sub>OH (25% w/w) y las planchetas son lavadas con agua destilada y etanol absoluto y se dejan secar.

### **3.3. Técnicas de medida.**

Se dispone de dos tipos de muestras a las que se han aplicado diferentes técnicas: A las muestras sólidas se le han aplicado las técnicas de fluorescencia de rayos X, espectrometría gamma, espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y espectrofotometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). A las muestras líquidas se les han aplicado las técnicas de ICP-MS, ICP-OES y espectrometría alfa.

#### **3.3.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)**

Esta técnica de análisis de emisión atómica no destructiva se basa en la ionización de los átomos de la muestra con rayos X desde una fuente externa. La radiación es absorbida por electrones de las capas más interiores del átomo, los cuales se ionizan

y los electrones de las capas exteriores ocupan los huecos creados, produciéndose la emisión de rayos X característica de ese átomo (Douglas A. Skoog, 2008).

Un equipo de FRX está equipado con una fuente de rayos X, un detector para medir la intensidad de la radiación producido por la fluorescencia, un analizador multicanal donde cada canal dispone de un selector de altura para asignar a cada pulso una energía pudiendo así construir un espectro de FRX. El área de cada pico corresponde a la concentración de los elementos presentes en la muestra.

El equipo utilizado para realizar esta técnica fue un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda de la marca PANanalytical modelo ZETIUM Minerals con un tubo de rayos X con ventana frontal de Rh y perteneciente al centro de investigación, tecnología e innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

### **3.3.2. Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS):**

La espectrometría de masas es una técnica de análisis cuantitativo para muestras líquidas basado en la producción y separación de iones en función de su relación masa/carga ( $m/z$ ). El ICP-MS es una modificación debido a que utiliza como fuente de iones una antorcha de plasma acoplado por inducción. Sus principales ventajas son sus bajos límites de detección, buena precisión y exactitud (Douglas A. Skoog, 2008).

En el interior de un espectrómetro de masas, debe estar en un alto vacío para que los iones producidos puedan llegar si colisionar al detector, pasando previamente por un analizador de masas que separa los iones en base a su relación  $m/z$ , siendo en este caso un analizador de masas de cuadrupolo que separa los iones aplicando un campo eléctrico y permitiendo llegar al detector los iones con una relación  $m/z$  determinada.

Cuando los iones llegan al detector se produce una señal correspondiente a su  $m/z$  siendo el área de la señal proporcional a la concentración.

El equipo utilizado para el análisis de elementos traza, fue un espectrómetro de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma y filtros de iones por cuadrupolo NexION 300D del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

### **3.3.3. Espectrofotometría de emisión óptico con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)**

La espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo es una técnica de análisis basada en la atomización e ionización con un plasma de argón y medir la radiación emitida desde un detector óptico. Su principal ventaja es su capacidad de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, convirtiéndola en una técnica versátil (Douglas A. Skoog, 2008).

La muestra líquida se introduce en el plasma con un nebulizador, que por efector Bernoulli es transportada hasta la boquilla y debido a la alta velocidad a la que fluye el Argón (de 5 a 20 L/min) la muestra se divide en gotas muy finas. El plasma se produce con una bobina de inducción de radiofrecuencia, que interactúa con el Argón ionizado por una bobina tesla, haciendo que estos iones y los electrones describan trayectorias circulares. La resistencia de estos a realizar dicha trayectoria es el porqué de las elevadas temperaturas debido al calentamiento Óhmico.

Los átomos del analito se ionizan en el plasma, pero a medida que van saliendo de la zona más caliente del plasma estos vuelven a su estado normal produciendo la emisión de radiación del rango del UV-VIS característico de cada elemento, siendo esta captada por un sistema óptico. El análisis cualitativo se realiza en función de la longitud de onda de la emisión y el cuantitativo en base a la intensidad.

El equipo utilizado para el análisis de elementos mayoritarios fue un espectrómetro ICP-OES PERKIN-ELMER OPTIMA 8300 con un muestreador automático PERKIN-ELMER S10 del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

#### **3.3.4. Espectrometría gamma**

La espectrometría gamma es una técnica de caracterización de radionucleidos emisores gamma no destructiva. Se basa en medir los fotones emitidos por la muestra debido a la interacción con la radiación gamma, pudiéndose de esta forma identificar los radionucleidos con esta técnica espectrométrica, la cual es aplicada por el grupo de investigación FRYMA.

Las muestras para su análisis requieren de una previa preparación física para ser medidas por esta técnica. Dicha preparación física, en general, consta de 4 pasos: Secado, molienda, homogeneización y compactación de la muestra.

El detector utilizado es de tipo HPGe (High purity Germanium) de tipo pozo modelo GCW3023 cuya calibración fue realizada por Barba-Lobo et al. (2021), permitiendo así también la cuantificación de las concentraciones de radionucleidos.

El espectrómetro está conformado por el detector, una fuente de alta tensión, un preamplificador, un amplificador, un convertidor analógico digital y un analizador multicanal. Los datos son procesados en un ordenador conectado al espectrómetro haciendo uso del software Genie 2000 de Canberra.

#### **3.3.5. Espectrometría $\alpha$ con detectores de Si de tipo PIPS**

Esta técnica se basa en medir la radiación alfa proveniente de una muestra con detectores de Si plano implantado y pasivado (SPIP o en sus siglas en ingles PIPS). La muestra debe estar aislada en planchetas y evitando de que se forme una capa gruesa por encima, para prevenir la absorción de la radiación alfa por la propia

muestra, de la misma forma, la cámara del detector debe estar al vacío para minimizar o evitar la absorción con las partículas del aire.

El espectrómetro de radiación alfa, está conformado además del propio detector, por una fuente de polarización, un preamplificador, un amplificador, un convertidor analógico digital y un analizador multicanal.

Cuando una partícula alfa llega al detector, esta transmite casi toda su energía. Dicha energía pasa al preamplificador y luego al amplificador para poder obtener un pulso de energía de entre 0 V y 10 V, a este pulso en el convertidor analógico digital se le asigna un número entero denominado canal y en el analizador multicanal se realiza el conteo de las partículas que en función de la altura del pulso se le asigna un canal, obteniéndose así el espectro de radiación alfa, los cuales son analizados con el Software Genie 2000.

### 3.4. Cálculos realizados

En esta sección se exponen las ecuaciones utilizadas durante este TFM tanto para la determinación de concentraciones de analito como para, el factor de contaminación y el riesgo potencial ecológico.

#### 3.4.1. Cálculo de concentraciones por unidad de masa de sólido

La concentración del analito en el residuo seco se determina mediante la **Ecuación 3.1**, expresándose en  $\mu\text{g}$  de analito por g de muestra sólida ( $\mu\text{g/g}_s$ ) en el caso de los elementos traza, y mg de analito por g de muestra para elementos mayoritarios ( $\text{mg/g}_s$ ) a partir de ppb o ppm, respectivamente:

$$C_s = \frac{C_2 M_2 M_0}{M_1 m_s 1000} \quad (3.1)$$

Siendo  $C_s$  la concentración final por g de muestra sólida,  $C_2$  corresponde a la concentración del elemento considerado medida por ICP-MS/OES, en ppb ( $\text{ng/g}$  de disolución), o en ppm ( $\mu\text{g/g}$  de disolución) en  $M_2$ , que es la masa de la muestra en medio nítrico 2% enviada para análisis,  $M_1$  representa la masa de lixiviado sin acidular para análisis,  $M_0$  representa la masa del lixiviante de la fase y  $m_s$  significa la masa de muestra sólida inicial en g ( $g_s$ ).

Con el objetivo de determinar el porcentaje de metales que se transfiere en cada una de las fases, se calcula el factor de transferencia (FT, %) utilizando la Ecuación 3.2:

$$\text{FT}(\%) = \frac{C_i}{\sum C_i} 100 \quad (3.2)$$

Siendo  $C_i$  la concentración de un elemento dado en la fase  $i$ , expresada por masa de masa de sólido inicial y  $\Sigma C_i$  el sumatorio de las concentraciones de todas las fases.

Por otro lado, se muestra las ecuaciones usadas para la determinación de las concentraciones de actividad de los emisores alfa estudiados. En primer lugar, se realiza el cálculo del rendimiento químico de los trazadores mediante la **Ecuación 3.3**:

$$Rq(\%) = \frac{N_0}{\epsilon I_0 m_0 a_0 t} \quad (3.3)$$

En la  $N_0$  representa las cuentas del trazador,  $\epsilon$  es la eficiencia del detector,  $I_0$  es la probabilidad de emisión de partículas alfa del trazador,  $m_0$  es la masa del trazador,  $a_0$  es la concentración de la actividad del trazador en referencia de la fecha de certificación (ver Tabla 1).

Posteriormente, se determina la actividad ( $A$ , mBq) y de la concentración de actividad ( $a$ , mBq/g) mediante las ecuaciones 3.4 y 3.5 respectivamente.

$$A(\text{mBq}) = \frac{(N - F)e^{\lambda d} a_0 m_0}{N_0 - F_0} \quad (3.4)$$

$$a(\text{mBq/g}) = \frac{A}{m} \quad (3.5)$$

Donde  $N$  son las cuentas del pico de interés,  $\lambda$  es la constante de desintegración del radionucleido de interés,  $F$  y  $F_0$  corresponden al fondo de un pico del radionucleido de interés y del trazador, respectivamente y  $m$  significa la masa de la disolución.

Además, se determina la actividad de un radionucleido por gramo de muestra usada mediante la Ecuación 3.6:

$$a_s = \frac{a_i M_0}{m_s} \quad (3.6)$$

Siendo  $a_s$  la actividad en mBq por gramo de muestra (mBq/g<sub>s</sub>),  $a_i$  expresa la actividad medida en mBq por gramo de disolución (mBq/g),  $M_0$  la masa de lixiviante en g y  $m_s$  la masa de muestra sólida inicial en g (g<sub>s</sub>).

### 3.4.2. Cálculo del factor de contaminación

Con objeto de estimar el nivel de contaminación de un elemento dado con respecto a la composición de un suelo típico se calcula el factor de contaminación (FC) usando la **Ecuación 3.7** (Vineethkumar et al., 2020):

$$FC_i = \frac{(C_i)_x}{(C_i)_{ref}} \quad (3.7)$$

Donde  $(C_i)_x$  corresponde a la concentración de un elemento  $i$  en la muestra  $x$  y  $(C_i)_{ref}$  es la concentración de referencia del mismo elemento, ver **Tabla 2** (Rudnick, 2003).

**Tabla 2.** Concentraciones en suelos típicos de para los elementos estudiados

Elemento	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Concentración ( $\mu\text{g/g}$ )	67	31.66	23.63	61.4	3.56	0.09	17.22

En función del valor de FC se le atribuye una clasificación tal como se recoge en la **Tabla 3** (Vineethkumar et al., 2020).

**Tabla 03.** Valores del FC y su nivel de contaminación asociado

Factor de contaminación	Nivel de contaminación
$FC < 1$	Baja contaminación
$1 \leq FC < 3$	Contaminación moderada
$3 \leq FC < 6$	Contaminación considerable
$FC \geq 6$	Contaminación muy alta

Además, se puede determinar el grado de contaminación (GC) dividiendo el sumatorio de los factores de contaminación ( $\Sigma(FC)$ ) de los metales pesados de estudio entre el número de elementos estudiados ( $n$ ), **Ecuación 3.8**. El valor obtenido puede ser catalogar de acuerdo con los rangos que se muestra en la Tabla 4.

$$GC = \frac{\Sigma(FC)}{n} \quad (3.8)$$

**Tabla 04.** Rangos de grado de contaminación junto con los estados asociados a cada rango.

Valor de GC	Estado de la contaminación
$GC < 1.5$	Bajo o nulo grado de contaminación
$1.5 \leq GC < 2$	Bajo grado de contaminación
$2 \leq GC < 4$	Moderado grado de contaminación
$4 \leq GC < 8$	Alto grado de contaminación
$8 \leq GC < 16$	Muy alto grado de contaminación
$16 \leq GC < 32$	Extremadamente alto grado de contaminación
$GC \geq 32$	Ultra alto grado de contaminación

### 3.4.3. Cálculo del riesgo potencial ecológico

El riesgo potencial ecológico (RP) es un factor que permite evaluar la toxicidad asociada a la presencia de elementos trazas en el suelo (Kerolli-Mustafa et al., 2015), se calcula utilizando la **Ecuación 3.9**:

$$RP = FC_i T_i \quad (3.9)$$

Siendo  $FC_i$  el factor de contaminación de un elemento dado, calculado con la **Ecuación 3.7**, y  $T_i$  es el “factor de toxicidad” para un elemento dado “i”, ver Tabla 5, (Hakason, 1979; Kerolli-Mustafa et al., 2015; Li et al., 2015). Los rangos del riesgo potencial ecológico vienen recogidos en la Tabla 6.

**Tabla 05.** Valores de los factores de toxicidad para los elementos traza estudiados

Elemento	Cd	Cr	Zn	Ni	As	Cu	Pb
$T_i$	30	2	1	5	10	5	5

**Tabla 06.** Rango de valores del riesgo potencial ecológico (RP) con la intensidad de contaminación asociada a cada rango.

Riesgo Potencial	Nivel de riesgo
$RP < 40$	Baja
$40 \leq RP < 80$	Moderada
$80 \leq RP < 160$	Alta
$160 \leq RP < 320$	Muy alta
$320 \leq RP$	Serio

También se puede determinar la toxicidad potencial (TP) mediante la **Ecuación 3.10**, este factor se define como el sumatorio de riesgo potencial de cada muestra determinada mediante la **Ecuación 3.9**. Los rangos de la toxicidad potencial vienen en la **Tabla 7** (Kerolli-Mustafa et al., 2015).

$$TP = \Sigma(RP_i) \quad (3.10)$$

**Tabla 07.** Rango de valores de la toxicidad potencial con su riesgo ecológico asociado.

Toxicidad Potencial	Riesgo Ecológico
$TP < 150$	Bajo
$150 \leq TP < 300$	Moderado
$300 \leq TP < 600$	Serio
$600 \leq TP$	Muy Serio



### 3.5. Control de calidad.

Las medidas no realizadas en el grupo de investigación FRYMA se han llevado a cabo en laboratorios externos acreditados, que siempre han medido en su control de calidad réplicas, materiales de referencia certificados, blancos y han participado anualmente en al menos un ejercicio de intercomparación.

Para garantizar que los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de medida son fiables, se realizan diferentes comprobaciones de calidad de los resultados como la comparación con materiales de referencia, comparación entre técnicas como ICP-MS o espectrometría gamma.

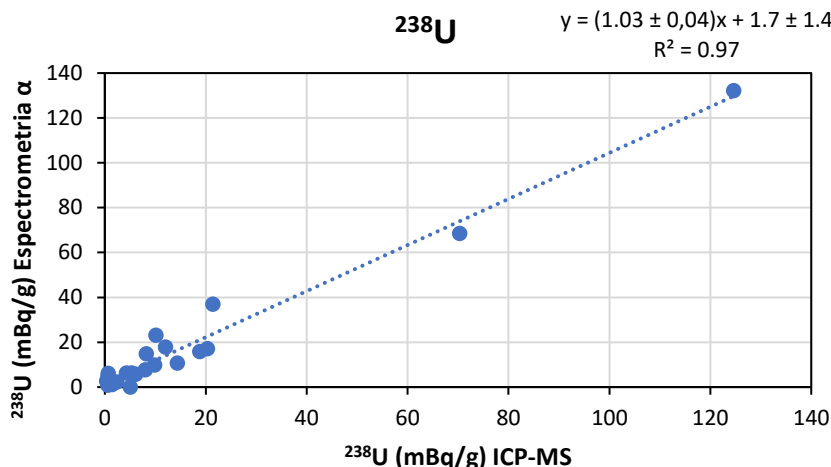
Para llevar a cabo el control de calidad de los resultados obtenidos en el procedimiento BCR, se utilizó el material certificado BCR-701 y aplicación el Z score (Ecuación 3.11) para comprobar si los resultados obtenidos son válidos. Además, se realizaron blancos cada 10 muestras. En ICP-MS/OES el control de calidad se llevó a cabo con la medida de un material de referencia certificado OREAS 904 (4 acid) y midiendo un blanco cada 8 muestras.

$$Z \text{ score} = \frac{C_{\text{medida}} - C_{\text{certificada}}}{\sqrt{(\sigma_{\text{medida}})^2 + (\sigma_{\text{certificada}})^2}} \quad (3.11)$$

Siendo  $C_i$  la concentración obtenida bien en la medida o la certificada y  $\sigma_i$ , corresponde a la incertidumbre asociadas a la medida y referencia certificada, dadas ambas a 1 sigma. Los rangos del Z score con los que se clasifican los resultados son:  $|Z\text{score}| \leq 2$  = resultado satisfactorio,  $2 < |Z\text{score}| \leq 3$  = resultado aceptado y  $|Z\text{score}| > 3$  = Resultado no satisfactorio.

El control de calidad del espectrómetro de fluorescencia de rayos X, se realiza tras cada ajuste del método semicuantitativo con la medida de patrones, usando el patrón certificado JCRM041, una muestra mineralógica de mullita y una aleación de metales preciosos.

Para la validación de los resultados obtenidos con espectrometría alfa, se realiza la comparación de la actividad de  $^{238}\text{U}$  obtenida por espectrometría alfa con la actividad obtenida por ICP-MS y utilizando la relación establecida por la International Atomic Energy Agency (IAEA) entre el U natural y el  $^{238}\text{U}$ , siendo de 12,33mBq/g por  $\mu\text{g/g}$  de U natural, obteniéndose una buena relación.



**Figura 5.** Relación entre <sup>238</sup>U medido por Espectrometría alfa con el obtenido por ICP-MS, mostrándose una buena relación entre los resultados de ambas medidas, validando los resultados obtenidos.

En la comparación se obtiene una buena correlación lineal ( $R^2=0.97$ ) junto con una pendiente del orden de la unidad, siendo compatibles con 1 y 0 respectivamente con incertidumbres expresadas a 2 sigma, obteniéndose un resultado positivo en la validación de los resultados obtenidos por el método radioquímico. Además de esto, se han realizado también medición de blancos cada 10 muestras.

La validación de los resultados obtenidos por espectrometría gamma se ha llevado a cabo mediante la comparación de los intervalos de confianza, con un nivel de significancia del 5%, de la concentración de actividad del <sup>40</sup>K obtenido por espectrometría gamma con el obtenido por FRX tal como se muestra en la Tabla 6. Para obtener el <sup>40</sup>K obtenido por FRX se aplica la relación establecida por la IAEA, siendo 1% de K corresponde a 313 mBq/g de <sup>40</sup>K. Se utiliza la FRX como referencia debido a que es realizada en un laboratorio certificado (CITIUS).

**Tabla 8.** Concentraciones de actividad (mBq/g) de <sup>40</sup>K obtenidos por FRX y por espectrometría gamma con sus incertidumbres

	FRX	Gamma
<b>B4</b>	610 ± 61	561 ± 26
<b>B22</b>	532 ± 53	529 ± 25
<b>B30</b>	744 ± 74	687 ± 29
<b>P2</b>	857 ± 86	671 ± 29
<b>P26</b>	820 ± 82	412 ± 18

Los resultados de FRX y espectrometría gamma que se muestra en la **Tabla 8**, se comprobará si son estadísticamente compatibles realizándose el test de t-student para datos emparejados. Obteniéndose un t-test de 1,91 y un valor crítico de 2,78 con 4

grados de libertad a un nivel de significancia del 5%, con lo que, al ser t-test inferior al valor crítico, no hay evidencia para rechazar la hipótesis nula, con lo que ambos métodos dan resultados compatibles.

## 4. Resultados y discusión.

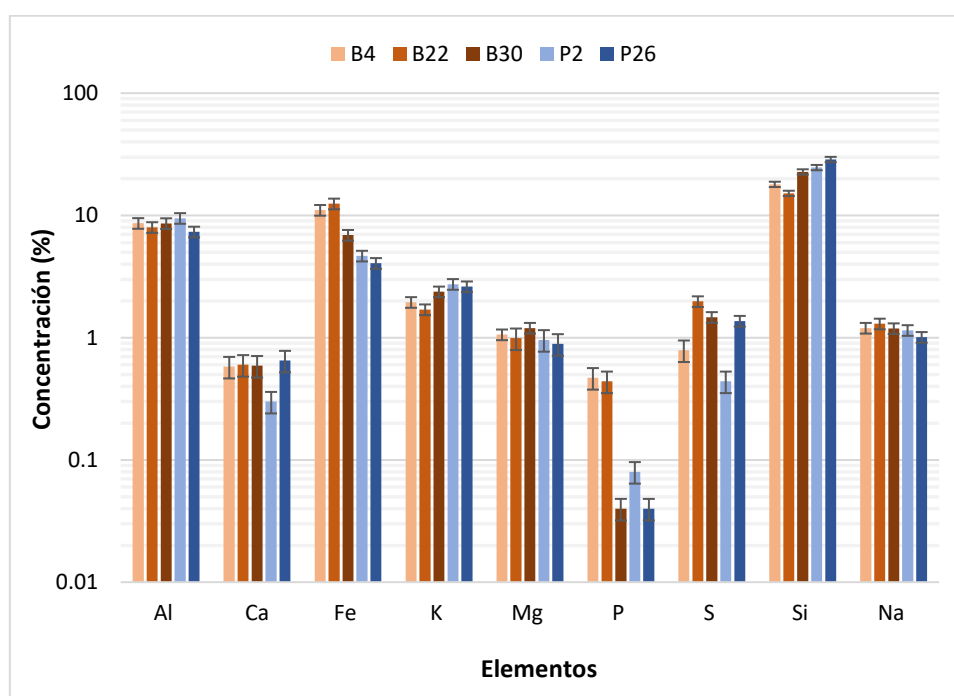
En esta sección se realiza la discusión de los resultados obtenidos del análisis de las muestras sólidas, de la validación del procedimiento BCR y de las muestras líquidas.

### 4.1. Caracterización química y radiactiva de las muestras sólidas

En esta sección se analiza las concentraciones de elementos estables y de radionucleidos, así como su grado de contaminación, de las muestras sólidas seleccionadas en Isla Bacuta y estuario del río Piedras.

#### Concentraciones de elementos mayoritarios

Los datos de composición de las muestras sólida (**Anexo 1**) suministrados mediante el análisis por FRX se muestran en la **Figura 6**. Se observa que el Si es el componente mayoritario en las tres muestras tomadas en Isla Bacuta (B4, B22 y B30), encontrándose en torno al 20% y en menor proporción contienen Al ( $\approx 9\%$ ) y Fe, cuya concentración es diferentes en cada muestra, encontrándose en torno a 12% B4 y B22, mientras que en la más profunda disminuye a valores de en torno al 7%.



**Figura 6.** Elementos mayoritarios, expresado en (%) medidos por FRX de las muestras de B4, B22, B30, P2 y P26.

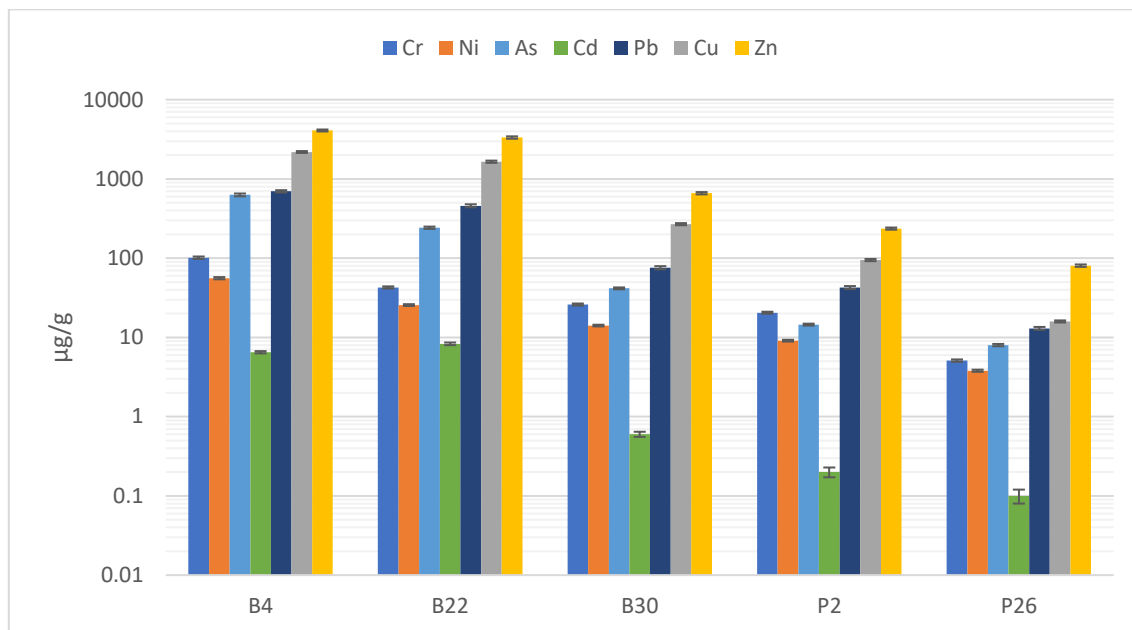
De igual modo, los elementos de mayor proporción en las muestras del río Piedras (P2 y P26) son el Si, Al y Fe. Las concentraciones encontradas de Si son superiores a las muestras de Isla Bacuta, con valores en torno a 25–30%. En cambio, las concentraciones de Fe en este caso son inferiores ( $\approx$  4–5%). Lo que indica que el testigo de Isla Bacuta está influenciado por el Drenaje Ácido de Minas, sobre todo en su superficie (Borrego et al., 2002).

En base a los resultados representados en la **Figura 6**, se determina que las muestras de Isla Bacuta presenta concentraciones significativamente más altas que en el río Piedras, en especial B4 y B22, las cuales presentan concentraciones más altas de Fe. Con respecto al P, destacan las altas concentraciones en las muestras de B4 y B22, llegando a tener concentraciones de 0.47% y 0.44%, mientras que en el resto de muestras rondan entre 0.08 y 0.04%. Los altos niveles de P en B4 y B22 es una clara influencia de las balsas de fosfoyeso y la actividad industrial de producción de fertilizantes realizada varias décadas antes (Bolívar et al., 2008). En P2, podría estar influenciado por las aguas procedentes del estuario de Huelva debido a que B30 y P26 tienen la misma concentración de fósforo (Lario et al., 2016).

Por otro lado, las muestras de Bacuta y P26 muestran altas concentraciones de S, siendo posible que P26 haya sido influenciado por las aguas del estuario como en el caso de otros elementos como por ejemplo el As o el Zn (Lario et al., 2016). Con respecto al Si, las muestras de Piedras presentan mayor concentración que en comparación las muestras de Bacuta, posiblemente debido a diferencias en la composición del suelo. Hay que destacar también que el Al, Ca, K, Mg y Na, todas las muestras presentan concentraciones similares.

### **Concentración de elementos traza**

En la **Figura 7**, se exponen los resultados obtenidos del análisis de las muestras sólidas por ICP-MS de los elementos traza estudiados, observándose elevadas concentraciones en las muestras de Bacuta en comparación con las de Piedras, en especial en B4 y B22, destacando en especial el Zn, Cu, As y Pb, los cuales pueden ser indicadores de la afección por drenaje ácido de minas, debido tanto a la antigua actividad minera desarrollada en la faja pirítica ibérica centrada en la explotación de metales base (Cu, Zn y Pb) (Mujica et al., 2008), como también por la meteorización de las escombreras que contienen piritas, calcopiritas y arsenopiritas (Romero Baena, 2005). Entre las muestras B4 y B22 existe una gran diferencia, de incluso un orden de magnitud, siendo esto debido a que estas dos primeras, posiblemente tienen también la influencia de la industria y de los lixiviados de las balsas de fosfoyeso además del drenaje ácido de minas (Pérez-López et al., 2016). La tabla con los datos se encuentra en el **Anexo 2**.



**Figura 7.** Concentración de elementos traza ( $\mu\text{g/g}$ ) medidos por ICP-MS de las muestras de Isla Bacuta y Río Piedras

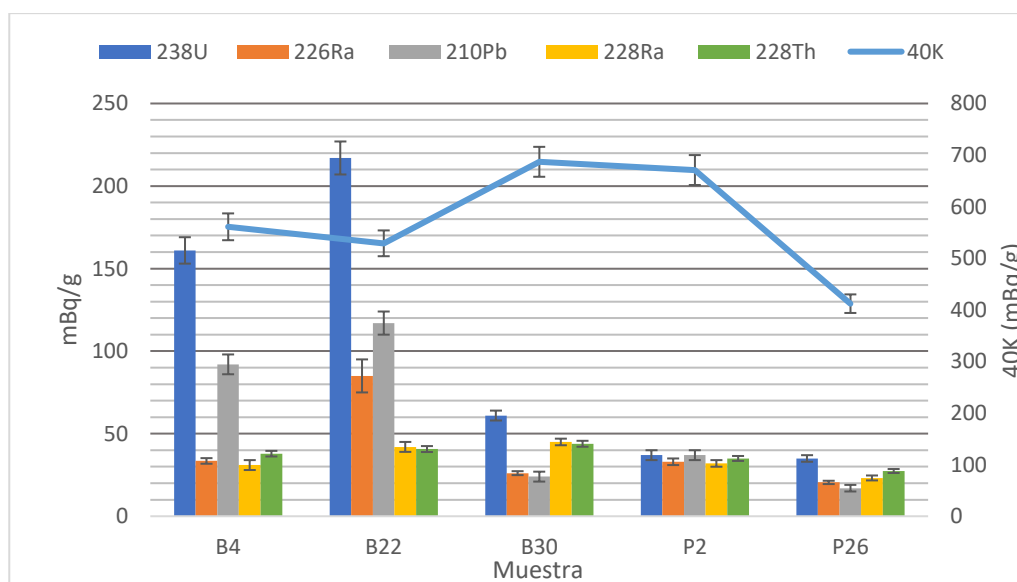
Los resultados obtenidos por espectrometría gamma se muestran en la **Figura 8** y la tabla de datos en el **Anexo 3**, donde se tiene la concentración de actividad de los radionucleidos de interés. En los datos se observa que prácticamente todas las muestras poseen una concentración de actividad de  $^{40}\text{K}$  muy similares y en torno a 370 mBq/g. Por otro lado, posee concentraciones de actividad similares para todas las muestras, aunque en la P26 baja debido a su alto contenido en sílice. Seguidamente, se observa que el  $^{228}\text{Ra}$  y el  $^{228}\text{Th}$  presentan la misma concentración de actividad encontrándose por tanto en equilibrio secular. Las concentraciones de actividad del  $^{228}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Th}$  en las muestras de Isla Bacuta son superiores a los del Río Piedras, posiblemente debido a que el Río Odiel presenta una aportación de radionucleidos naturales por drenaje ácido de minas (Curcio et al., 2019).

Las concentraciones de actividad de los RNs pertenecientes a la serie del  $^{238}\text{U}$  presenta variaciones a lo largo de las muestras de Isla Bacuta, siendo el mínimo de concentración de actividad en B30 y el máximo en B22. El  $^{238}\text{U}$  presenta su máximo de concentración de actividad es en B22 (~215 mBq/g), seguido por B4 (160 mBq/g) y el mínimo en B30 (60 mBq/g). Por un lado, las concentraciones de actividad del  $^{226}\text{Ra}$  presentan su máximo en B22 (~85 mBq/g) y seguida de B4 (~30 mBq/g) y B30 (~25 mBq/g). Además, se observa que el  $^{210}\text{Pb}$  presenta un máximo de concentración de actividad en B22 (~115 mBq/g), seguido por B4 (~90mBq/g) y por menor cantidad B30 (25mBq/g). En vista de los datos, el  $^{226}\text{Ra}$  y el  $^{210}\text{Pb}$  se encuentran en equilibrio secular en B30 debido a que presentan la misma concentración de actividad. El

incremento en la concentración de actividad de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{210}\text{Pb}$  en B4 y B22 podría ser explicado por la actividad industrial de ácido fosfórico y sus vertidos de fosfoyeso directamente en el estuario, de hasta el 20% hasta 1998, momento en el cual se prohibió el vertido directo al cauce del río del Odiel (Bolívar et al., 2008), y por el lixiviado de las balsas de fosfoyeso, ya a que el fosfoyeso conserva en torno al 25% del  $^{238}\text{U}$  de la roca fosfática de origen junto con el 90% de los descendientes del  $^{238}\text{U}$  (Bolívar et al., 2008; Gázquez et al., 2009).

Con respecto al Río Piedras, las muestras presentan valores de concentración de actividad de  $^{238}\text{U}$  similares a las de un suelo típico, 25-40 mBq/g, (UNSCEAR, 2000).

Basándonos en las concentraciones del P (**Figura 6**) y en lo anteriormente dicho, es posible que la muestra B30 sean sedimentos formados antes del inicio de la actividad industrial en Huelva; por tanto, se podría suponer que la única fuente de radionucleidos naturales en las muestras profundas de Isla Bacuta, representadas por B30, era el drenaje ácido de mina, o MDA (Curcio et al., 2019). Mientras que B22 podría corresponder a la época en la que se vertían parte de los fosfoyesos (sobre el 20% del total hasta el año 1998), directamente a la Ría del Odiel por la fábrica de FORET (Bolívar et al., 2008). Por otro lado, B4 podría corresponder al estado actual y reciente de la gestión del fosfoyeso, y por ello no posee contaminación de  $^{226}\text{Ra}$ , pero sí de  $^{238}\text{U}$ , debido a que el U es muy móvil, o sea muy soluble en agua de mar, y por tanto las emisiones de lixiviados por las balsas actuales alcanzan zonas lejanas a los depósitos de fosfoyeso por la acción de las mareas (Bolívar et al., 2008).



**Figura 8.** Concentración de actividad (mBq/g) de los radionucleidos de interés medidos por espectrometría gamma.

## 4.2. Evaluación del grado de contaminación y riesgo potencial ecológico

A continuación, en la **Figura 9** se observa los factores de contaminación (FC) para cada elemento traza estudiado en las diferentes muestras, los cuales se calcularon utilizando la **Ecuación 3.7** para cada elemento. Destacan los factores de contaminación principalmente del As seguido del Zn, Cu y Cd en las muestras de Bacuta, en especial B4 y B22 que muestran un incremento de la contaminación en hasta un orden de magnitud. Sin embargo, las muestras del río Piedras presentan por lo general un nivel de contaminación bajo, aunque, P2 muestra una contaminación considerable por As y moderada por Zn, debido a la influencia de las aguas de los ríos Tinto y Odiel las cuales pueden transportar estos elementos traza y afectando el curso bajo del Río Piedras, este hecho se ha confirmado por varios estudios realizados en la zona más baja del Río Piedras las cuales se encuentra afectado por las aguas procedentes del estuario de Huelva, pero también se indica que en cursos altos del río este no se encuentra afectado (Lario et al., 2016).

El riesgo potencial (RP) asociado de cada elemento de las muestras de Isla Bacuta y de Río Piedras, junto a los rangos para determinar la intensidad de la contaminación se representan en la **Figura 10**. El RP se ha calculado mediante la **Ecuación 3.9** y los rangos se describen en la **Tabla 6**. La tabla de los datos del riesgo potencial y de la toxicidad potencial se encuentra en el **Anexo 14**

El Cr y el Ni presentan un nivel de contaminación baja ( $RP > 40$ ), siendo el máximo en B4. Los valores del riesgo potencial disminuyen conforme aumenta la profundidad.

El nivel de contaminación por Cu es seria en las muestras B4 y B22, principalmente en B4. Mientras que B30 presenta una intensidad de contaminación moderada y las muestras de Río Piedras tienen una intensidad baja.

En B4 y B22, El Zn presenta una intensidad de contaminación moderada, mientras que para el resto de las muestras tiene una contaminación baja. Destaca la significativa diferencia entre las muestras de B4 y B22 con respecto a la muestra de B30.

En el As se determina que las muestras de Isla Bacuta presentan una intensidad de contaminación alta y seria, siendo en B4 y B22, con riesgos potenciales de 1800 y 680 respectivamente, las que presentaran una intensidad de contaminación seria, mientras que B30 presenta una intensidad de contaminación alta. En cambio, las muestras de Río Piedras presentan una intensidad de contaminación baja.

En el Cd se encuentra que en la muestra de B4 presenta una intensidad de contaminación seria al presenta un riesgo potencial de 2200. Sin embargo, B30

presenta una intensidad de contaminación alta y B22 moderada. Las muestras de Río Piedras presentan ambas una intensidad de contaminación baja.

En el Pb, B4 presenta una intensidad de contaminación muy alta, seguido por B22 con una intensidad alta. Mientras que las muestras de B30, P2 y P26 presentan una intensidad de contaminación baja.

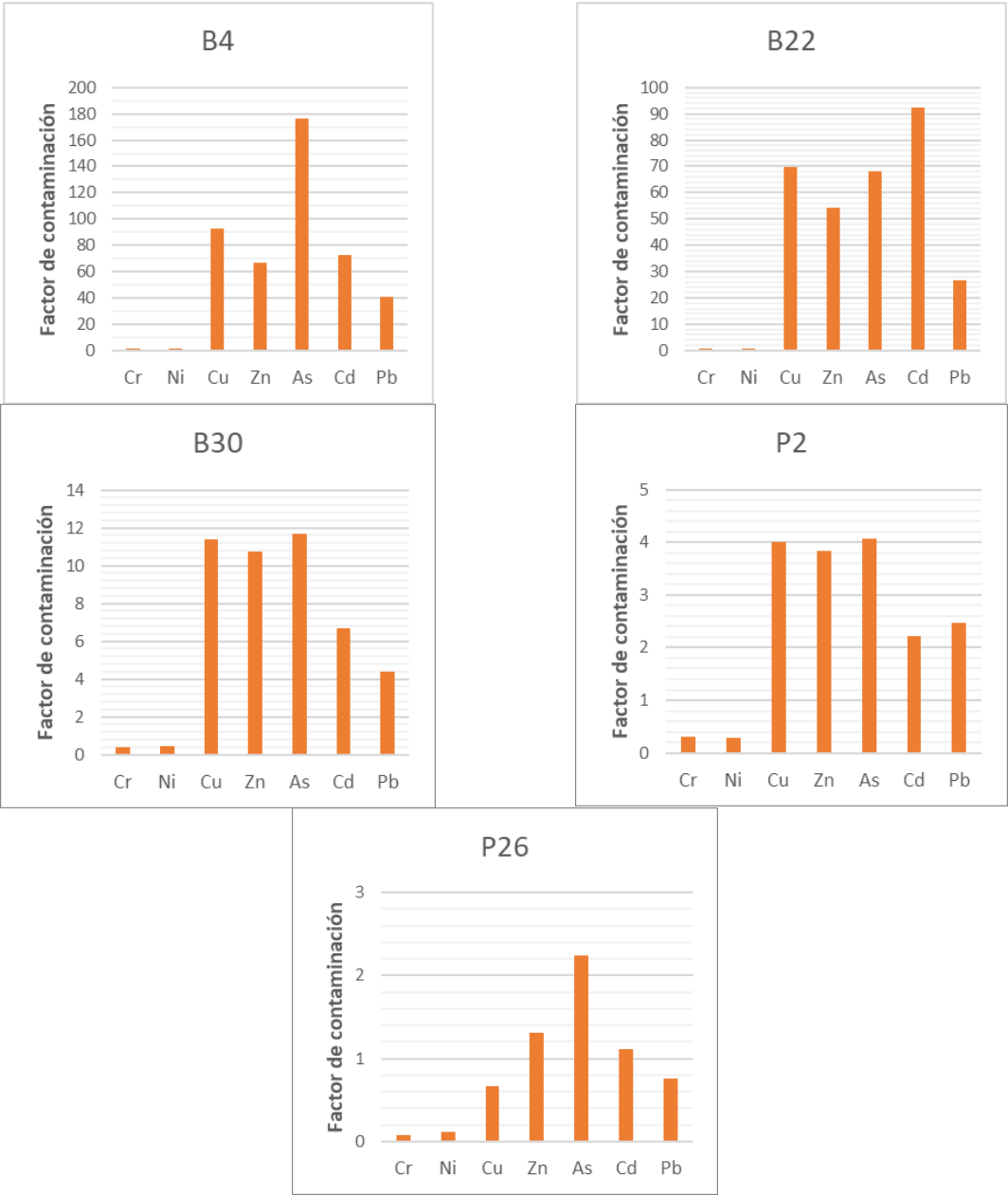
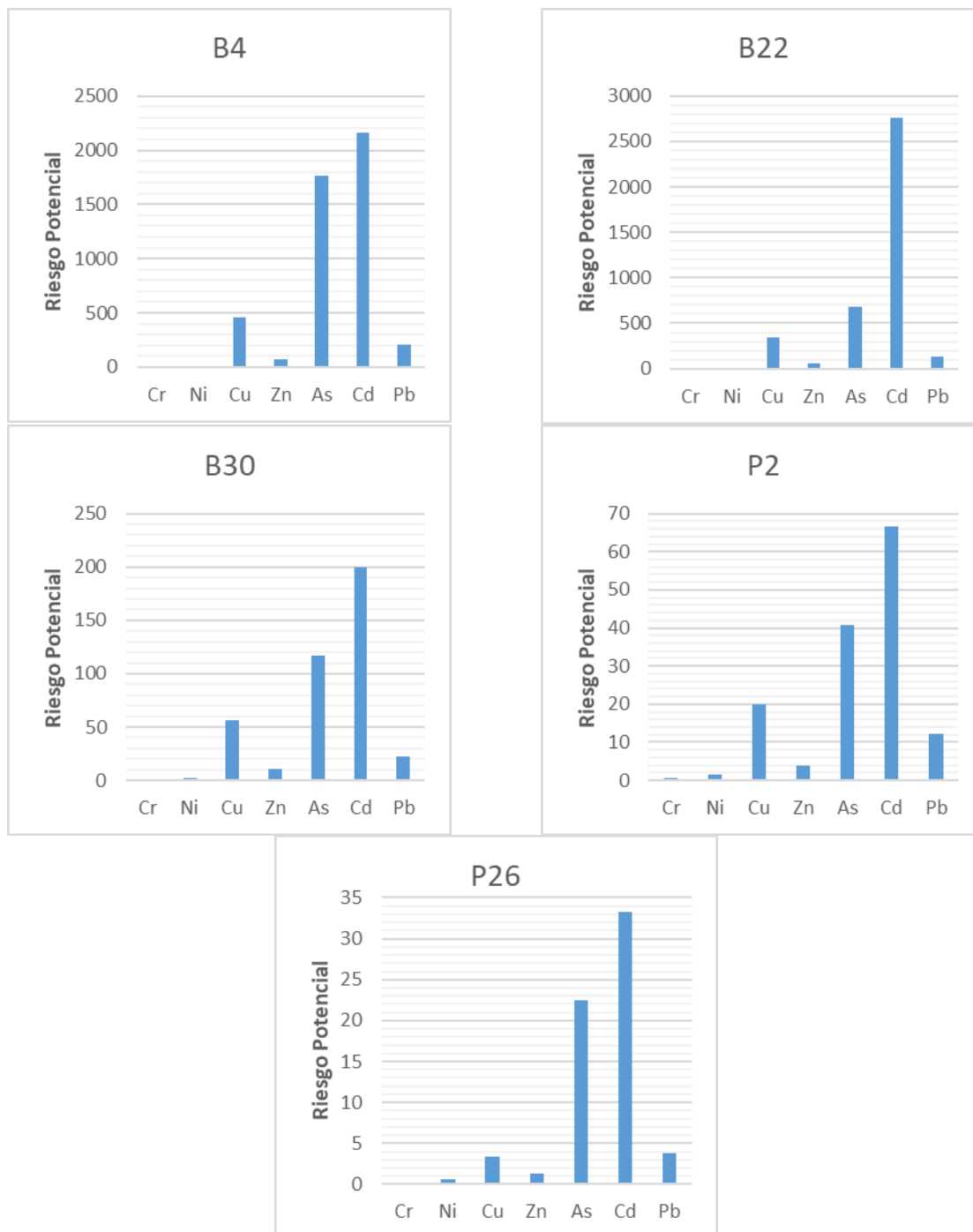


Figura 9. Factor de contaminación en cada muestra en base a los elementos traza estudiados.



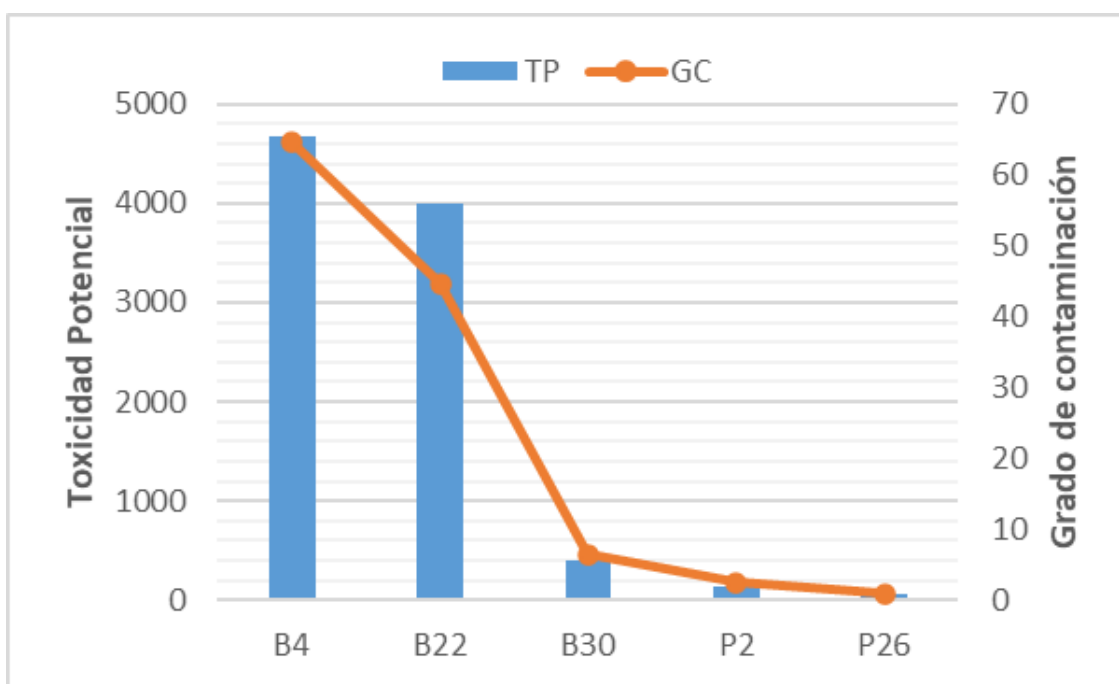


**Figura 10.** Riesgo potencial de los elementos estudiados en cada muestra.

La intensidad de contaminación determinadas, principalmente para el Cu, As, Cd y Pb en las muestras de Isla Bacuta es esperable debido a su afección por el DAM y por los lixiviados de las balsas de fosfoyesos, los cuales transportan también gran cantidad de elementos traza junto con radionucleidos (Borrego et al., 2002; Pérez-López et al., 2011).

En la **Figura 11** se tiene representado la toxicidad potencial, calculada con la **Ecuación 3.10** cuyos rangos para su clasificación se encuentran en la **Tabla 7** y en el **Anexo 12**, con el grado de contaminación calculado en base a la **Ecuación 3.8**, cuya tabla de datos se encuentra en el **Anexo 2**. Se determina que las muestras de B4 y B22 representan un riesgo ecológico serio al tener una toxicidad potencial de 4700 y 4000 respectivamente seguido por B30, que representa un riesgo muy serio. Estos datos son congruentes con las condiciones del Río Odiel el cual está afectado por DAM. Por el contrario, las muestras de Río Piedras presentan un riesgo ecológico bajo, resultado lógico debido a que el Río Piedras no está afectado por DAM, ni por actividades industriales.

También se puede determinar el grado de contaminación (GC) mediante la **Ecuación 3.8**. El GC se representa también en la **Figura 11** y el significado de rango se exponen en la **Tabla 3** (Vineethkumar et al., 2020). Se obtiene que la muestra B4 presenta el mayor grado de contaminación (65) y seguido por B22 (45) y teniendo un estado de contaminación ultra alto. Mientras que B30 tiene un grado de contaminación de 6,5 con un alto grado de estado de contaminación. Por último, las muestras del río Piedras presentan un estado de contaminación moderado y bajo/nulo para P2 y P26 respectivamente.



**Figura 11.** Representación de la toxicidad potencial y el grado de contaminación de cada muestra.

### 4.3. Validación con material de referencia certificado BCR-701.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la validación del procedimiento BCR usando el material de referencia BCR-701. Los datos fisicoquímicos (pH, conductividad eléctrica y potencial redox medidos en laboratorio) de la muestra BCR-701 se encuentran reflejadas en el Anexo 4.

En la Tabla 7 se muestran la comparativa entre las concentraciones obtenidas experimental en el procedimiento de extracción secuencial BCR con respecto a las concentraciones certificadas del material de referencia certificado BCR-701 con sus respectivas incertidumbres. Los elementos estudiados son el Cr, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb (Rauret et al., 2001). La comparación se realizará mediante el cálculo del Z-score (Ecuación 3.11). Se obtiene, en la mayoría de los casos, concentraciones similares a los de referencia, así como también a las certificadas. Al realizar la comparación mediante Z score, se obtiene  $|Z \text{ score}| < 2$ , con lo que se acepta la hipótesis nula con un nivel de confianza del 95%, indicando que no hay diferencias significativas para 14 de las 18, es decir, que el 80% de los resultados no presentan diferencias con los valores certificados validando el procedimiento BCR realizado en este estudio. Las comparaciones que no son aceptadas corresponden al Cr en la fase 1 y 2, al Pb en la fase 1 y al Ni en la fase 3. Por tanto, el procedimiento BCR llevado a cabo en este trabajo ha sido validado debido a que las concentraciones de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb en el BCR-701 han sido reproducibles.

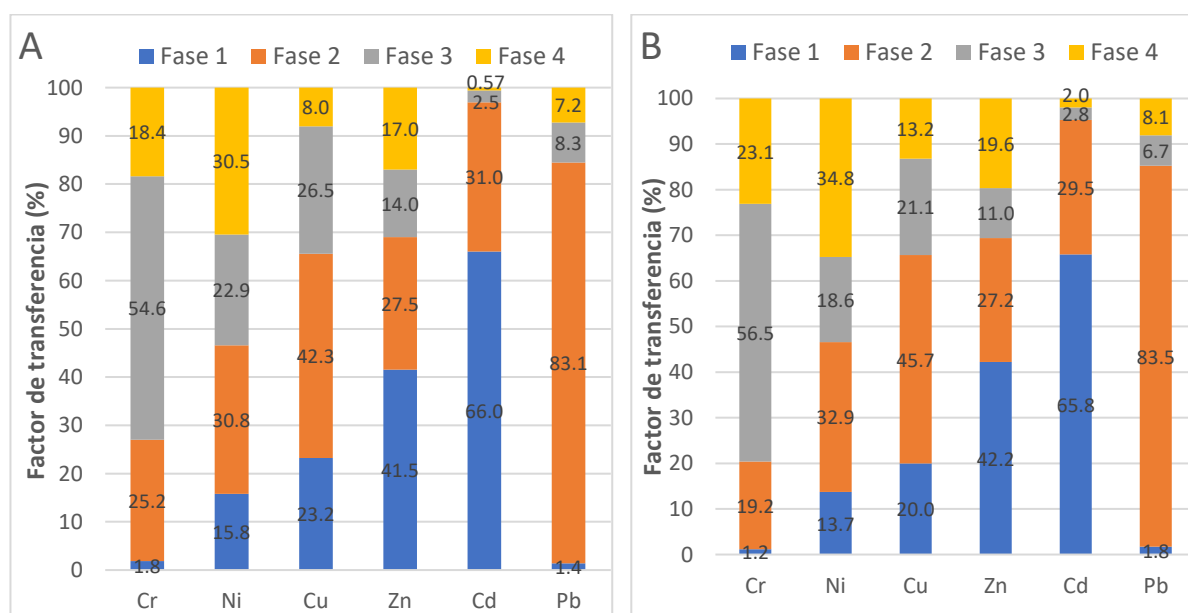
**Tabla 9.** Comparación de las concentraciones medidos con las concentraciones certificadas por Z score junto con su incertidumbre expresada como desviación estándar de la media. Los valores de Z score en color verde significan que el resultado no presenta diferencias significativas con el certificado y el color rojo significa que existen diferencias significativas.

	Elemento	BCR-701 (certificado)		BCR-701		Z score
		C(mg/kg)	Incertidumbre	C(mg/kg)	DESVEST.	
Fase 1	Cr	2.26	0.27	5.61	0.17	13.9
	Ni	15.38	1.55	15.72	0.74	0.1
	Cu	49.26	2.99	67.81	4.39	1.4
	Zn	205.45	9.63	190.03	5.73	-0.2
	Cd	7.34	0.60	7.66	0.06	0.8
	Pb	3.18	0.36	1.82	0.16	-4.7
Fase 2	Cr	45.67	3.09	76.81	0.44	3.1
	Ni	26.56	2.01	30.64	0.10	1.0
	Cu	124.42	5.72	123.44	1.29	0.0
	Zn	114.89	7.89	125.60	1.56	0.2
	Cd	3.77	0.48	3.59	0.06	-0.6
	Pb	125.82	4.60	110.40	1.37	-0.7
Fase 3	Cr	143.34	11.66	166.36	1.48	0.2
	Ni	15.32	1.49	22.775	0.163	3.1
	Cu	55.16	6.07	77.201	0.581	0.6
	Zn	46.72	5.12	64.162	0.404	0.7
	Cd	0.27	0.09	0.285	0.003	1.3
	Pb	9.28	3.03	10.976	0.130	0.56

Con objeto de cuantificar la presencia de los elementos en cada una de las fases se ha determinado el factor de transferencia, FT, (Ecuación 3.2), que se muestran en la Figura 12. Los valores de este trabajo se muestran en la Figura 12-A, mientras que en la Figura 12-B se presentan los valores de referencia (Pérez-Moreno et al., 2018). Se observa que la movilidad de los elementos medidos en las distintas fases es análoga a los de referencia, verificando nuevamente la reproducibilidad del procedimiento BCR utilizado en este trabajo.

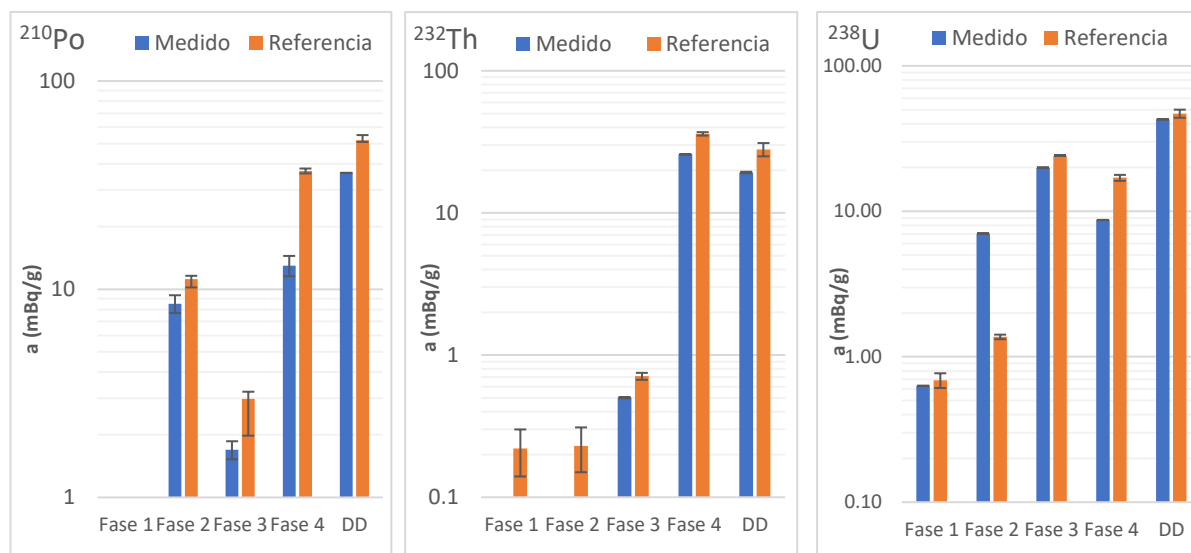
La movilidad de un elemento se puede determinarse tanto por la suma de las fases 1, 2 y 3 como también se puede expresar en base a la transferencia que tenga este en la fase 4 debido a que esta corresponde a la fracción inmóvil.

Se observa que en la fase 1 se transfiere principalmente Cd y el Zn debido a que estos tienden a estar adsorbidos (Tessier et al., 1980). Por otro lado, se puede ver que la mayoría del Pb, Cu y Ni contenido se asocia con la fase 2 debido a que los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn son excelentes acumuladores de metales y en especial de Pb, Cu y Ni (Merrot et al., 2019; Tessier et al., 1980). También, cabe destacar que para todos los elementos certificados la transferencia en las fases 2 es significativa (> 25%). Finalmente, el Cr se transfiere principalmente en la fase 3, lo cual es esperable si se considera que la materia orgánica aumenta la solubilidad del Cr (III) facilitando su oxidación (Citas). Además, se observa que una parte Ni y Cu se transfiere significativa en esta fase. Teniendo en cuenta la transferencia de estos elementos en la fase 4, el elemento más móvil es el Cd (FT=0,57%) seguido del Pb (7,3%) y el Cu (8%), mientras que, el Ni es el que menor movilidad presenta al estar transferido en un 30,5% a la fase 4.



**Figura 12.** Factor de transferencia (%) de los elementos certificados medidos (A) en comparación con el factor de transferencia de la referencia (B).

Por otro lado, también se realizó una medida de la concentración de actividad (mBq/g) de los radionucleidos naturales en el material de referencia BCR-701, las cuales se reflejan en la **Figura 13** junto con las concentraciones de actividad encontradas en el trabajo de referencia (Pérez-Moreno et al., 2018). La tabla con los datos de concentración de actividad se encuentra en el **Anexo 5**.



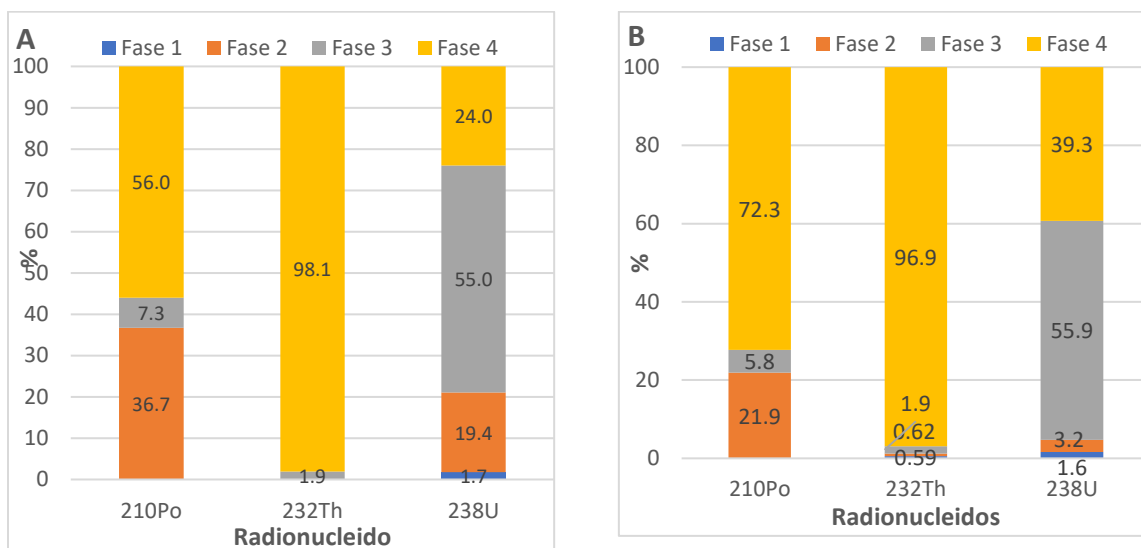
**Figura 13.** Concentración de actividad (mBq/g) de los radionucleidos seleccionados para el estudio en comparación con la referencia

En la **Tabla 10** se tiene representado los Z-score de la comparación entre las concentraciones de actividad medidos con la concentración de actividad de la referencia (Pérez-Moreno et al. 2018). Se obtiene que, de 15 medidas realizadas, solo se han podido comparar 12, obteniéndose que el 42% de los resultados son compatibles estadísticamente, mientras que, el 58% de los resultados no son compatibles, con lo que no se puede validar el procedimiento radioquímico. En el caso del  $^{210}\text{Po}$ , los resultados no son compatibles estadísticamente, por otro lado, en el  $^{232}\text{Th}$  se consiguen 3 resultados compatibles, obteniendo resultados satisfactorios ( $|Z\text{score}| \leq 2$ ) en las fases 3 y 4, y resultados aceptables en la DD ( $|Z\text{score}| \leq 3$ ). Por último, el  $^{238}\text{U}$  se obtienen resultados compatibles en las fases 1 y DD con resultados satisfactorios.

**Tabla 10.** Comparación de las concentraciones de actividad medidos con los de la referencia por Z-score junto con su incertidumbre. Los valores de Z score en color verde significan que el resultado no presenta diferencias significativas con el certificado, el color amarillo que el resultado es aceptable y el color rojo significa que existen diferencias significativas.

	Referencia	Referencia		Experimental		Z-score
		C. Actividad	Incerti.	C. Actividad	Incerti.	
<sup>210</sup> Po	Fase 1	-	-	-	-	-
	Fase 2	21.88	0.4	36.71	0.84	16.01
	Fase 3	5.82	0.24	7.30	0.17	5.02
	Fase 4	72.29	1	56.00	1.46	-9.23
	DD	52	3	36.19	0.06	-5.27
<sup>232</sup> Th	Fase 1	0.59	0.08	-	-	-
	Fase 2	0.62	0.08	-	-	-
	Fase 3	1.91	0.04	1.91	5.20E-03	-0.06
	Fase 4	96.88	1	98.09	0.12	1.21
	DD	28.00	3	19.25	0.24	-2.91
<sup>238</sup> U	Fase 1	1.60	0.08	1.74	1.73E-03	1.77
	Fase 2	3.17	0.05	19.35	6.35E-03	321.11
	Fase 3	55.94	0.10	54.95	1.73E-03	-9.87
	Fase 4	39.30	0.80	23.96	1.56E-02	-19.17
	DD	47.00	3.00	42.85	0.17	-1.38

Por último, en la **Figura 13** se tiene los FT de los radionucleidos comparados anteriormente, siendo la Figura 13-A los FT medidos en laboratorio mientras que la Figura 13-B corresponde a la referencia (Pérez-Moreno et al., 2018). Se observan diferencias significativas en la movilidad del <sup>210</sup>Po y del <sup>238</sup>U con respecto a la referencia, siendo mayor la movilidad obtenida en la medida que en la referencia, encontrándose un incremento, en ambos casos, en la fase 2. Por otro lado, la transferencia en la fase 3 no ha variado. Con respecto a la movilidad del <sup>232</sup>Th, no hay prácticamente diferencias, transfiriéndose este predominantemente en la fase 4. La tabla con los datos de los factores de transferencia está en el **Anexo 6**.



**Figura 13.** Factor de transferencia (%) de los radionucleidos estudiados (A) en comparación con la referencia (B).

Con los datos vistos anteriormente, se da por validado el procedimiento de extracción secuencial BCR con un 80% de aciertos ( $|Zscore| < 2$ ) con las concentraciones certificadas, mientras que, por otro lado, no queda validada la extracción secuencial de radionucleidos debido a que se ha obtenido que en el 58% de los casos, los resultados obtenidos no son compatibles con la referencia.

#### 4.4. Estudio de la movilidad de elementos estables y radiactivos aplicando procedimiento BCR.

En esta sección se va a realizar la discusión de los resultados obtenidos del estudio de las muestras de Isla Bacuta y del Río Piedras comenzando por los elementos estables y seguido por los radionucleidos.

##### 4.4.1. Elementos estables

Los resultados fisicoquímicos de pH, la conductividad eléctrica y el potencial redox de las muestras y de sus distintas fases se encuentran representados en una tabla en el Anexo 7.

##### Elementos mayoritarios

Las concentraciones de los elementos mayoritarios, mg/g, medidos en las muestras de Isla Bacuta y de Río Piedras están representados en la **Figura 14** y su movilidad en la **Figura 15**. La tabla con los datos se encuentra en el **Anexo 8 y 9**.

**Al:** En las muestras de Isla Bacuta se presentan las concentraciones más altas de este elemento, siendo el contenido de B4 (~37 mg/g) > B22 > B30. Mientras que, las muestras de Río Piedras presentan concentraciones entre 1–2 mg/g. En B4, B30 y P26 el Al se transfiere mayoritariamente a la fase 4, esto puede ser debido a que el Al este ligado a la estructura mineral del suelo (Drabek et al., 2003; Hiradate, 2004). Sin embargo, se observa también una significativa transferencia de este a la fase 2, especialmente en B22 y P2, lo cual podría ser debido a la existencia de óxido-hidróxidos de Al (Drabek et al., 2003). Cabe también destacar que la transferencia del Al en la fase 3 de la muestra P2 donde alcanzo valores del 52,7%. Este hecho puede originarse por la formación/complejación de compuestos orgánicos con el Al (Drabek et al., 2003). Por tanto, se observa que la muestra P2 presenta la mayor movilidad del Al, mientras que en B4 y P26 este es menos móvil. Además, se puede ver como la movilidad disminuye conforme aumenta la profundidad lo cual puede deberse a la integración del Al a la estructura del suelo.

**S:** Se determina que las muestras de Bacuta presentan altas concentraciones de S, siendo esperable debido a que estos sedimentos se encuentran afectadas por DAM (Borrego et al., 2002), obteniéndose la mayor concentración en B22 (16 mg/g) seguido por B30 (~15mg/g), y la menor cantidad en B4 (~10mg/g). Por el contrario, las muestras del río Piedras al no presentar contaminación por DAM presentan una concentración de S en torno a 3 mg/g. Este elemento se transfiere principalmente en la fase 3, posiblemente ligado a la materia orgánica tal como indican en otros estudios (Torres & Auleda, 2013), presentando un valor máximo en B30 (88,4%) y un valor mínimo en B4 (32,3%). Además, se observa que la muestra P2 presenta una significativa movilidad en la fase 1 (FT= 25,7%), mientras que la muestra B30 presento la movilidad más baja en esta fase (FT=10,6%), posiblemente en forma de sulfuros y que estos se encuentran mayormente en las capas superficiales (Torres & Auleda, 2013).

**Fe:** El máximo de concentración para este elemento tiene lugar en B22 (~104mg/g) seguido por B4 y B30 los cuales tienen concentraciones en torno a 48mg/g. Las muestras de Río Piedras (P2 y P26) presentan una concentración de ~4 mg/g. La transferencia a la fase 2 es significativa e incluso mayoritaria en las muestras B22 y P2 con transferencias de 55,9% y 58,8%, siendo P26 donde menor transferencia hay, 12,5%. Mientras que la movilidad de Fe en B30 y P26 se produce en la fase 3, con FT de 52,8% y 61,3%. Sin embargo, B4 presentó la menor transferencia de Fe en esta fase. La movilidad de Fe en la fase 2 puede ser explicado por las condiciones oxidantes del medio, especialmente en B4, B22 y P2 (Torres & Auleda, 2013). Además, se observa que la movilidad en la fase 3 aumenta conforme aumenta la profundidad, dando lugar a condiciones reductoras, y por tanto el Fe se encuentra asociado probablemente a sulfuros (Torres & Auleda, 2013). De forma general, se



obtiene que el Fe presenta mayor movilidad en P2, donde no existe transferencia a la fase 4, por el contrario, este elemento se encuentra mayormente inmóvil en B4 al tener un FT del 62,6%.

**Ca, Mg y K:** B4 y B22 presenta las concentraciones más altas de Ca (~3,5 mg/g), seguido B30 (2,2 mg/g), P2 (~0,8 mg/g) y P26 y (0,4 mg/g). Las muestras de isla Bacuta contienen en torno a 9 mg/g. Mientras que las concentraciones de Mg en las muestras del río Piedras son inferiores, P2 (~2,4 mg/g) y P26 (~1 mg/g). En el caso del K, B30 presenta la máxima concentración en torno a 5,6 mg/g y B22 la mínima con un valor 4,2 mg/g. Al igual que en el Ca y en el Mg, las concentraciones en Piedras son inferiores, P2 (~2 mg/g) y P26 (~0,7mg/g).

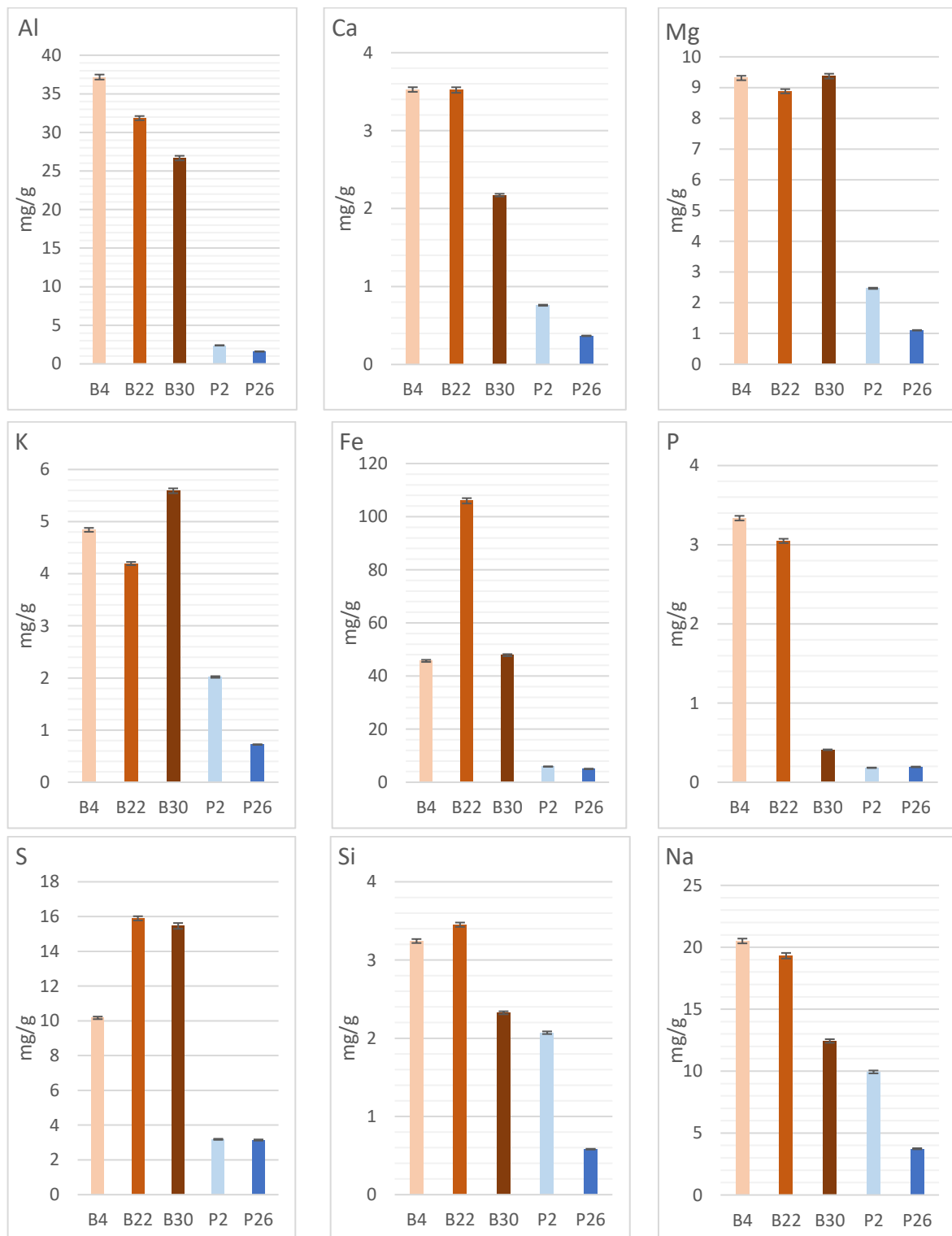
La movilidad del Ca, Mg y K son bastantes similares, estando transferidos mayormente a la fase 1 posiblemente en forma de carbonatos y asociada a la fracción más soluble. B22 tiene la mayor movilidad de estos elementos en la fase 1, por el contrario, en B4 es la fase en la que menos se transfiere dichos elementos. Por otro lado, la transferencia a la fase 2 es significativa, seguramente en forma de óxidos o asociados a los óxido-hidróxidos de Fe-Mn debido a que estos son acumuladores de metales (Tessier et al., 1980). El Mg y el K también presentan una movilidad considerable en la fase 3, lo cual puede ser debido a que estén en forma de sulfuros ya que el Río Odiel está afectado por DAM y tiene cantidades considerables de S (Borrego et al., 2002). La transferencia a la fase 4 podría ser debido a que estos elementos estén dentro de la estructura de los aluminosilicatos presentes en el suelo (Fernandez Caliani et al., 1997). La muestra P2 es la que presenta mayor movilidad para estos elementos mientras que, en B4 es donde presentan el mínimo de movilidad.

**P:** Destacan las concentraciones de P en las muestras B4 y B22 con respecto al resto de muestras, lo que puede ser indicativo de la afección de estos sedimentos por actividad industrial de la antigua fábricas de producción de ácido fosfórico y los lixiviados de las balsas de fosfoyeso (Pérez-López et al., 2016). En B4 se obtiene el máximo de concentración de este elemento, ~3,4 mg/g, seguido por B22 con 3 mg/g. Sin embargo, B30 presenta una concentración de 0,4 mg/g, muy inferior a las muestras anteriores debido a que aparentemente esta muestra solo estuvo afectada por el DAM, razón por la cual tiene una concentración superior a las muestras de Piedras, las cuales tienen una concentración de ~0,2 mg/g. Con respecto a los factores de transferencia, en B22 la movilidad del P es predominantemente en la fase 2, siendo 83,3%. Por otro lado, las muestras de B4, B30 y P2 presentan una transferencia significativa en la fase 2, en especial P2 (47,8%), sin embargo, P26 no se produce transferencia. La movilidad del P en la fase 2, o fracción reducible u oxidada, probablemente se deba a que el P se encuentre en forma de fosfato, principalmente en las muestras B4 y B22 debido a su posible influencia por los lixiviados y vertidos de fosfoyeso (Pérez-López et al., 2016). Por otro lado, se observa

que en B30, P2, P26 se transfieren mayoritariamente a la fase 3. La mayor movilidad del P tiene lugar en P2 (no hay transferencia a la fase 4), mientras que la muestra con menor movilidad es B4, con un FT del 57,2%.

**Na:** La mayor concentración de este elemento tiene lugar en B4 con una concentración de ~21 mg/g, seguido por B22 (19 mg/g) y B30 (12 mg/g). Las muestras de Piedras presentan concentraciones inferiores 10 mg/g (P2) y en torno a 4mg/g (P26). Las muestras de Isla Bacuta presentan mayor cantidad de Na que las muestras del río Piedras porque tienen una mayor influencia del agua de mar ya que Isla Bacuta se ubica en el estuario de Huelva donde se produce la mezcla del agua de mar con la del Río Odiel. El Na se encuentra predominantemente transferido en la fase 1 posiblemente en forma de carbonatos o en forma soluble procedente del NaCl del mar, siendo en P26 donde presenta una mayor transferencia (98,8%) y siendo B4 donde menos (69,5%). Además, presenta pequeñas transferencias en las fases 2 y 3, siendo en B4 donde se observa una transferencia significativa a la fase 4 (28,1%).

**Si:** B22 tiene la máxima concentración de Si (3,4 mg/g), seguido por B4 (3,2 mg/g), B30 (2,3 mg/g), P22(2,1 mg/g) y en la mínima concentración P26 (0,6 mg/g). Se obtienen concentraciones tan bajas de Si, a pesar de haberse determinado por FRX concentraciones de entorno al 28%, debido a que este se encontrará mayormente, según la composición mineral del estuario de Huelva, en forma de Cuarzo, Feldespato y filosilicatos (Fernández Caliani et al., 1997) y no se han digerido debido a que las muestras no han sido tratadas con HF ni con HClO<sub>4</sub>. Con respecto a su movilidad, mayormente se transfiere a la fase 3, con máximos de transferencia en las muestras de Piedras, en especial en P26 (62,9%). Además, la transferencia a la fase 2 es significativa, principalmente en las muestras de Bacuta, con un máximo en B30 del 43,3%. Por otro lado, la transferencia a la fase 1 es donde menos transferencia se observa, con un máximo de 14,1% en P2 y un mínimo de 9,4% en B30.



**Figura 14.** Concentración (mg/g) de elementos mayoritarios presentes en las muestras de Isla Bacuta y Río Piedras.

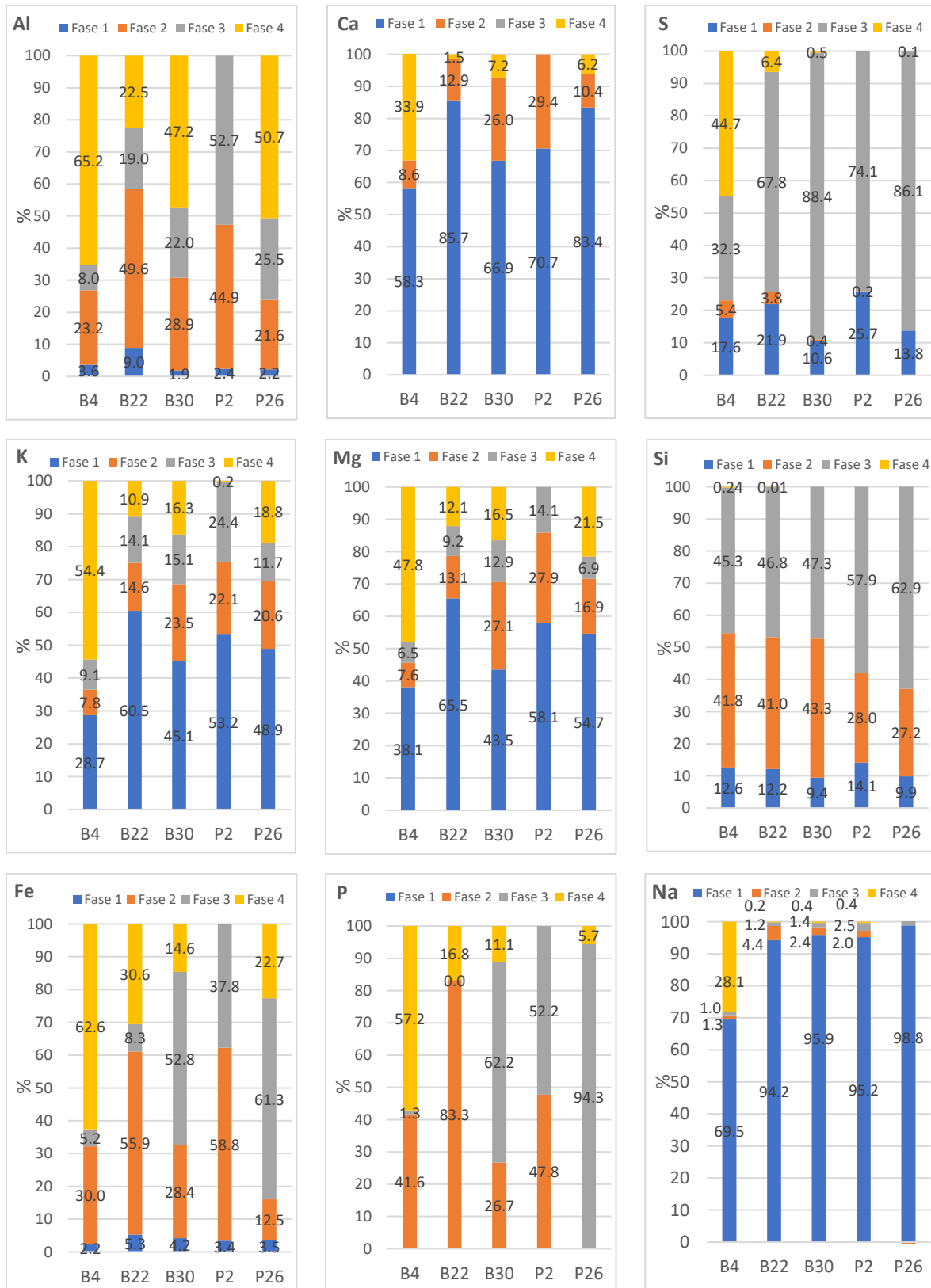


Figura 15. Factor de transferencia (%) de los elementos mayoritarios presentes en Bacuta y Piedras. Medido por ICP-OES.

## Elementos traza

En esta sección se expone las concentraciones y movilidad de los elementos traza seleccionados para su estudio, Cr, Ni, Cd, Zn, Cu, Pb y As. Las concentraciones se muestran en la **Figura 16** y su movilidad o factor de transferencia en la **Figura 17**. Las tablas con las concentraciones y con los factores de transferencia en el **Anexo 10 y 11** respectivamente.

**Cr:** La máxima de concentración de este elemento se ha encontrado en B4 (100 µg/g), destacando con respecto al resto de muestras, la concentración más próxima la presenta B22 con ~42 µg/g. Por otro lado, las concentraciones de B30 y P2 están en torno a 22 µg/g y el mínimo de concentración de 4 µg/g en P26. El Cr presenta su movilidad principalmente en la fase 2, con máximos de transferencia de 54,5% en B22 y un mínimo de 23,1% en B4. Esta transferencia a la fase 2 es posiblemente debido a que el Cr esté asociado a los óxidos-hidróxidos de Fe-Mn son muy buenos acumuladores de metales, hecho que se observa en el resto de los elementos traza estudiados (Merrot et al., 2019; Pazos-Capeáns et al., 2005; Tessier et al., 1980). La transferencia a la fase 3 es también significativa, observándose que incluso es mayoritaria en la muestra P26 con un FT de 55,3% y mínimo en B4 (FT= 9,5%) siendo esto debido a la asociación del Cr con la materia orgánica y a los sulfuros (Pazos-Capeáns et al., 2005; Pueyo et al., 2008). Se observa que conforme aumenta la profundidad, aumenta la transferencia del Cr a la fase 3, indicando un posible aumento de condiciones reductoras o menos oxidantes, pudiendo estar asociado con sulfuros y a la materia orgánica (Singha Roy, 2010; Torres & Auleda, 2013). Por otro lado, se observa que a medida que aumenta su transferencia a la fase 3 también aumenta su transferencia a la fase 4, es decir, dichas condiciones conducen a una fuerte adsorción de este elemento en las partículas del suelo (Wani et al., 2022). El Cr presenta mayor movilidad en B22 con una transferencia a la fase 4 del 14,9%, y siendo B4 donde menos movilidad presenta (65,6%) seguido por P26 (40,1%).

**Ni:** Presenta una distribución de concentraciones parecida al Cr, con un máximo en B4 con 56 µg/g, seguido por B22 (26 µg/g) y un mínimo de concentración en P26 (0,4 µg/g). La movilidad del Ni se encuentra repartida entre las fases 1, 2 y 3. La transferencia a la fase 1 presenta su máximo valor en B22 (31,2%), seguido de P26 (26,5%), mientras que es mínimo en B4 (12,1%). El máximo de transferencia en la fase 2 tiene lugar también en B22 (30,9%) seguido por P26 (26,5%), siendo la mínima movilidad en B4 (15,1%). La movilidad en la fase 2, se debe como he explicado anteriormente a la asociación de Ni con los óxido-hidróxido de Fe-Mn (Tessier et al., 1980). Sin embargo, se observar que la transferencia en la fase 3 no sigue el mismo comportamiento presentando un máximo en P2 (33,9%) de transferencia seguido por B30 (30,9%), obteniendo para B4 el mínimo FT, 13%. El Ni presenta mayor movilidad

en B22 con un FT en la fase 4 de 12,4% y B4 la muestra en la que se determina menor movilidad de este elemento, con un FT a la fase 4 de 59,8%.

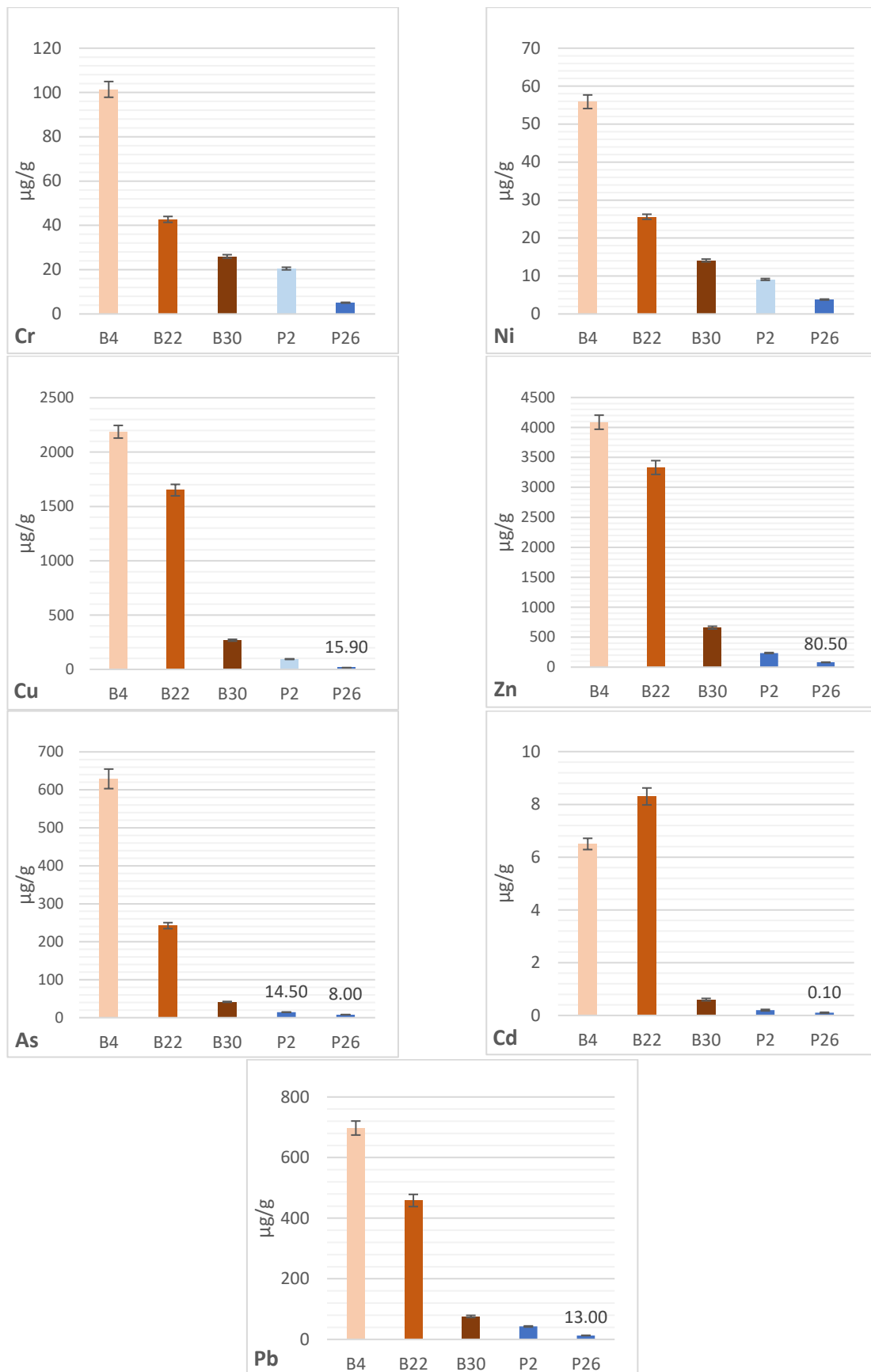
**Cd y Zn:** B4 y B22 presenta altas concentraciones de Cd (6,5 µg/g y 8,4 µg/g, respectivamente) si las comparamos B30 (~0,6 µg/g). Las muestras de Piedras presentan una concentración de en torno a 0,15 µg/g. El Zn al igual que el Cd se encuentra en mayor concentración en B4 (~4100 µg/g) y B22 (3300 µg/g) destacando del resto de las muestras B30 (600 µg/g), P2 (200 µg/g) y P26 (80,5 µg/g).

La movilidad del Cd y del Zn se encuentra principalmente en la fase 1, obteniendo altos FT en B22 y P26, ~73% en el Cd y ~63,5% en el Zn. Siendo, B4 donde menos se transfiere, con un 49,6% en el Cd y un 43,7% en el Zn. La alta movilidad mostrada en la fase 1 se debe probablemente a la capacidad de adsorberse en coloides y en carbonatos (Pagnanelli et al., 2004; Tessier et al., 1980). Las Cd y Zn de las muestras estudiadas también tiene una significativa movilidad en la fase 2, especialmente en P2, con transferencias del 37% y 43,7%, respectivamente. La movilidad a la fase 2 es, tal como indican varios estudios (Pagnanelli et al., 2004; Tessier et al., 1980), posiblemente debido a que los óxidos-hidróxidos de Fe-Mn adsorban el Cd y Zn, como que ocurre también con el Ni y Cr. Por otro lado, la transferencia a la fase 3 es menos significativa, presentando máximos en B22 para el Cd (8,1%) y en P2 para el Zn (8,8%) y mínimos en P26 en el Cd (0,88%) y en B30 para el Zn (4,5%). La mayor movilidad del Cd tiene lugar en B22 al presentar un FT en la fase 4 del 0,32% y en B30 para el Zn, FT= 1,8%. Sin embargo, Cd y Zn presentan una baja movilidad en B4, con un FT en la fase 4 del 36,6% y 31,6% respectivamente. Son los que presentan mayor movilidad, produciéndose principalmente en la fase 1, por lo que están muy disponibles en el medio.

**Cu y Pb:** B4 y B22 tiene altas concentraciones de Cu (~2200 µg/g y 1560 µg/g, respectivamente) con respecto al resto de elementos y otras la otras muestras, B30 (~300 µg/g), P2 (100 µg/g) y P26 (15,9 µg/g). Esta situación similar a las ya encontradas con el Cd y el Zn. El Pb presenta también las concentraciones más altas en B4 (700 µg/g) y B22 (~460 µg/g). Mientras que las muestras de Piedras presentan concentraciones más bajas (<40 µg/g). La movilidad del Cu y del Pb se produce principalmente en la fase 2, debido a que los óxidos e hidróxidos de Fe-Mn son excelentes acumuladores de estos dos elementos (Pérez-Moreno et al., 2018; Tessier et al., 1980) siendo predominante en el Pb en todas las muestras alcanzándose valores de factor de transferencia entre 85–90 %, excepto en B4 (51,6%). No obstante, la movilidad del Cu es esta fase en menor, con máximo en P2 (56,1%) y mínimo en B4 (34,3%). La transferencia del Cu a la fase 3 son también significativas, oscilando entre un valor máximo de FT del 46,6% en B22, siendo donde más se transfiere, y un mínimo 30,2% en B4. La movilidad de Cu a la fase 3 puede ser debido tanto a la tendencia de este a formar complejos orgánicos estables (Baruah et al., 1996; Tessier

et al., 1980) como también puede estar asociado a sulfuros, ya que la fase 3 corresponde a la fracción reducida la cual se asocia a la materia orgánica y sulfuros. En cambio, la movilidad del Pb a la fase 3 no son significativas (<10%). Cu y Pb presentan alta movilidad en la mayoría de las muestras. Sin embargo, parece que el Cu es ligeramente más móvil, excepto en B4, con valores del factor transferencia a la fase 4 entre 1,5%–3,5%, mientras que el Pb tiene valores entre 7,1%–3,1%. La movilidad en B4 es mayor para el Cu, con un FT la fase 4 (fase inmóvil) de 25,4% mientras que el FT del Pb es 41,3%.

**As:** Las muestras de Isla Bacuta presentan concentraciones de As diferentes entre sí, B4 contiene la cantidad más alta (~620 µg/g) en comparación al resto de muestras., B22 (~240 µg/g) y B30 (~40 µg/g). En cambio, las muestras de Piedras presentan bajas concentraciones de As entre 14,5 µg/g–8 µg/g. El As presenta una movilidad muy parecida al P, siendo esto congruente con las conclusiones obtenidas en otros estudios (van Herreweghe et al., 2002), por otro lado, el As presenta la movilidad más baja de los elementos traza estudiados, posiblemente debido a que el As(V) puede formar compuesto insolubles con el Fe, Al y el Ca (Pagnanelli et al., 2004) explicando así conforme es menor la transferencia a la fase 2, menor transferencia a la fase 4, presentando altos valores del factor de transferencia a la fase 4, especialmente en B4 (80,2%) y B22 (41,9%) y por menor proporción B30, P2, P26 (25–10 %). El As tiene también movilidades significativas tanto en la fase 2 y en la fase 3, la cual depende de las condiciones redox del medio (García-Ordiales et al., 2018). La transferencia a la fase 2 es máxima en B22 (49,8%), seguida por P2 (46,8%), y mínima en P26 (6,4%). Por otro lado, la transferencia a la fase 3 presenta su máximo en P26 con un FT del 56,1%, seguido por B30 (37%) y mínimo en B4 con un 1,8%.



**Figura 16.** Concentraciones (µg/g) de elementos traza en las muestras de Isla Bacuta y Río Piedras medido por ICP-MS.



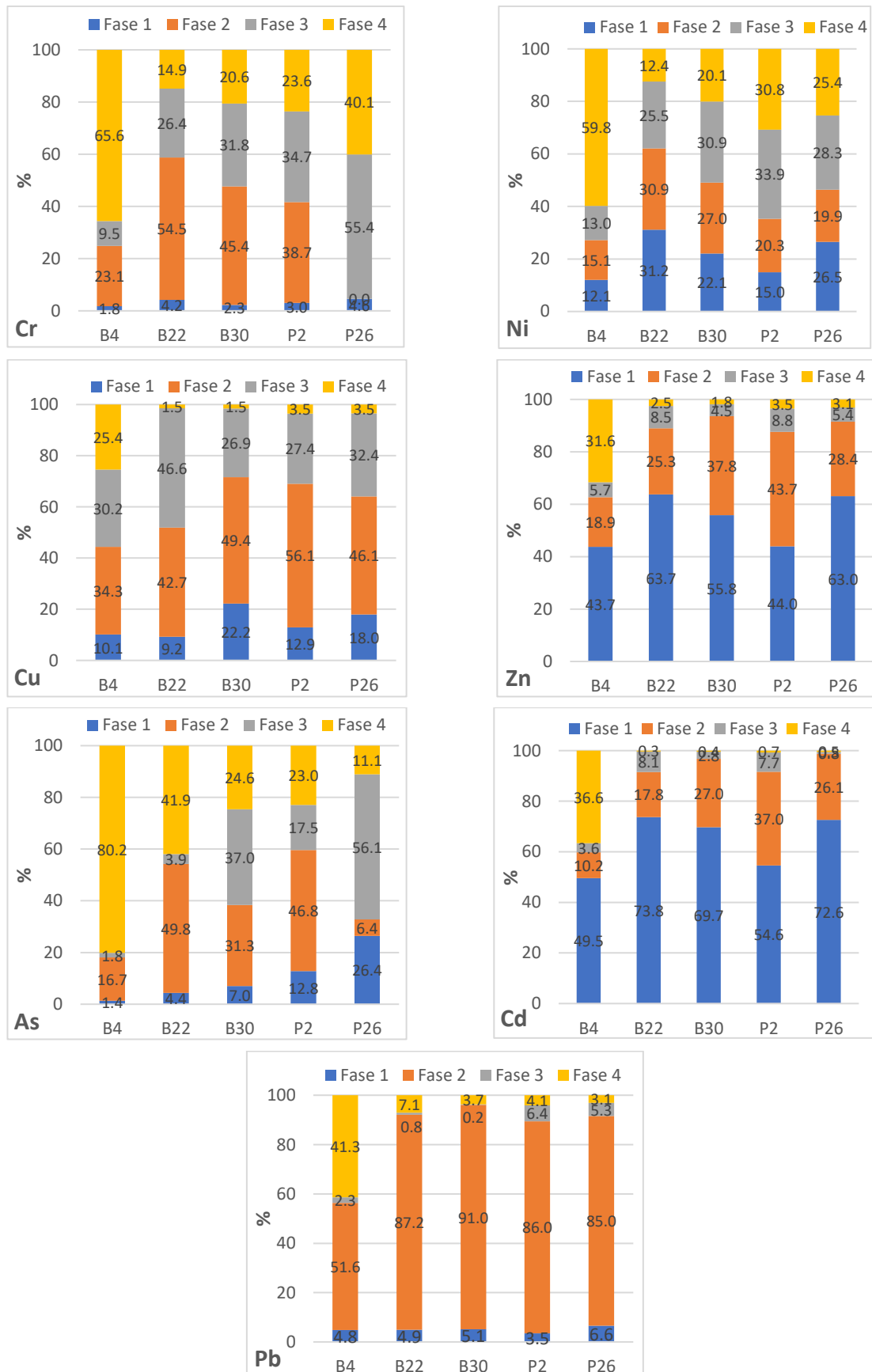


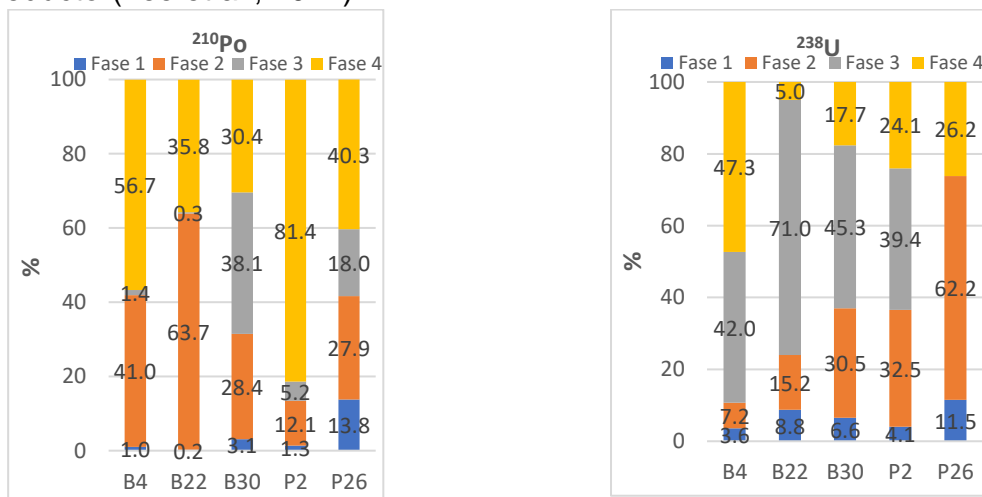
Figura 17. Factor de transferencia (FT) de los elementos traza estudiados

#### 4.4.2. Radionucleidos naturales

Los factores de transferencia de los radionucleidos estudiados están representados a continuación en la **Figura 18**, y tabla con los datos en el **Anexo 13**.

La movilidad del  $^{210}\text{Po}$  presenta una movilidad similar a la del Pb estudiado anteriormente en el apartado 4.3, hecho que se observa en estudios de especiación del  $^{210}\text{Po}$  donde también realizan la separación junto al  $^{210}\text{Pb}$  (Jia et al., 2006), hecho que se puede apreciar por una transferencia mayoritaria en la fase 2 por la acumulación en los oxi-hidróxidos de Fe-Mn, siendo B22 donde mayor transferencia presenta (63,7%) seguido por B4 (41%), B30(28,4%), P26 (27,9%) y por P2 (12,1%) Por otro lado, la transferencia a la fase 3 es significativa en las muestras B30 y P26 con un 38,1% y 18% respectivamente, siendo esto posiblemente debido a que en condiciones reductoras ligado esté a la materia orgánica (Jia et al., 2006; Pagnanelli et al., 2004). La muestra con mayor movilidad es B30, con una transferencia a la fase 4 del 30,4%, mientras que la muestra menos móvil es P2 con un 81,4%.

El  $^{238}\text{U}$  es de los radionucleidos estudiados el que mayor movilidad presenta, siendo B4 donde tiene menos movilidad con un 47,3% de transferencia en la fase 4, mientras que B22 es la muestra con mayor movilidad con una presencia en la fase 4 del 5%. El  $^{238}\text{U}$  se encuentra mayormente presente en la fase 3, siendo B22 donde mayor transferencia presenta (71%) y P2 donde menor (39,4%). Este hecho puede ser debido a que la materia orgánica es un acumulador de U muy eficiente (Lee et al., 2017). La transferencia a la fase 2 muestra un incremento conforme aumenta la profundidad a la que está la muestra posiblemente debido a un cambio de medio oxidante a reductor (Lee et al., 2017).



**Figura 18.** Factor de transferencia (%) de los radionucleidos de interés en las muestras de Bacuta y Piedras.

## 5. Conclusiones

Se ha llevado a cabo un estudio sobre la movilidad de elementos estables y de radionucleidos naturales con objeto de evaluar el grado de contaminación riesgo ecológico de los sedimentos estuarinos de Huelva. Para ello se ha llevado a cabo una extracción secuencial mediante el procedimiento BCR y su posterior determinación por técnicas radiométricas, FRX e ICP-MS/OES.

En base a los datos obtenidos, se llega a las siguientes conclusiones:

1. Se validó el procedimiento BCR utilizando el material certificado de referencia BCR-701 con un 80% de resultados compatibles estadísticamente con los del certificado.
2. Se determinó que en las muestras B4 y B22 presentan concentraciones para elementos mayoritarios (Fe, S, P, Al, Na, Mg, Ca, K y Si) y, sobre todo en especial, en elementos traza (Cr, Ni, Zn, As, Pb, Cd y Cu) muy superiores al resto de muestras, incluso de B30, indicando la influencia de la actividad industrial.
3. Se determinó que la movilidad en las muestras superficiales es baja en comparación con las muestras profundas, siendo B22 la que mayor movilidad presenta en las muestras de Isla Bacuta y P26 en las de Piedras para los elementos traza y P2 en los elementos mayoritarios.
4. Conforme aumenta la profundidad, la transferencia a la fase 3 o fracción oxidable asociada a la materia orgánica y a sulfuros aumenta, llegando a ser incluso mayoritario en algunos casos como el P en B30 o el Cu en B22.
5. El  $^{238}\text{U}$  presenta la mayor movilidad de los radionucleidos mientras que el  $^{210}\text{Po}$  presenta baja movilidad en muestras superficiales
6. De acuerdo a los factores de contaminación (FC), al riesgo potencial (RP), al grado de contaminación (GC) y a la toxicidad potencial (TP) la muestra de B4 la más contaminada seguida por B22.

## 6. Referencias

- Aduvire, O. (2006). *DRENAJE ACIDO DE MINA*.
- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 14, Issues 12-13 SPEC. ISS., pp. 1139–1145).  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- Barba-Lobo, A., San Miguel, E. G., Lozano, R. L., & Bolívar, J. P. (2021). A general methodology to determine natural radionuclides by well-type HPGe detectors. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 181.  
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109561>
- Bolívar, J. P., García Tenorio, R., & M. Matarranz, J. L. (2008). *Evaluación radiológica del apilamiento de fosfoyesos de las marismas del río Tinto (Huelva)*.
- Bolívar, J. P., Martín, J. E., García-Tenorio, R., Pérez-Moreno, J. P., & Mas, J. L. (2009). Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant. *Applied Radiation and Isotopes*, 67(2), 345–356.  
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.10.012>
- Borrego, J., Morales, J. A., de la Torre, M. L., & Grande, J. A. (2002). Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain). *Environmental Geology*, 41(7), 785–796.  
<https://doi.org/10.1007/s00254-001-0445-3>
- Curcio, A. C., Barbero, L., Casas-Ruiz, M., & López-Ramírez, J. A. (2019). Fractionation of U and heavy metals into the colloidal fraction in acid mine drainage conditions in the Río Tinto area (SW Spain). *Journal of Contaminant Hydrology*, 222, 65–75.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.02.008>
- Douglas A. Skoog, F. J. H. y S. R. C. (2008). *Principio\_Analisis\_Instrumental(Caracterizacion\_Materiales)* (Sexta Edic).
- Drabek, O., Boruvka, L., Mladkova, L., & Kocarek, M. (2003). Possible method of aluminium speciation in forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97(1), 8–15.  
[https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(03\)00259-9](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(03)00259-9)
- Fernandez Caliani, J. C., Ruiz Muiioza, F., Ga16nb, E., & Geolog', A. (1997). Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. In *Science of the Total Environment* (Vol. 198).
- Garcia-Ordiales, E., Covelli, S., Rico, J. M., Roqueñí, N., Fontolan, G., Flor-Blanco, G., Cienfuegos, P., & Loredó, J. (2018). Occurrence and speciation of arsenic and mercury in

- estuarine sediments affected by mining activities (Asturias, northern Spain). *Chemosphere*, 198, 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.146>
- Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., García-Tenorio, R., & Galán, F. (2009). *NATURAL OCCURRING RADIONUCLIDE WASTE IN SPAIN: THE HUELVA PHOSPHOGYPSUM STACKS CASE*.
- Hakason, L. (1979). AN ECOLOGICAL RISK INDEX FOR AQUATIC POLLUTION CONTROL. A SEDIMENTOLOGICAL APPROACH. In *Water Research* (Vol. 14).
- Hiradate, S. (2004). Speciation of aluminum in soil environments: Application of NMR technique. *Soil Science and Plant Nutrition*, 50(3), 303–314. <https://doi.org/10.1080/00380768.2004.10408483>
- Jia, G., Belli, M., Liu, S., Sansone, U., Xu, C., Rosamilia, S., Xiao, X., Gaudino, S., Chen, L., & Yang, H. (2006). The fractionation and determination procedures for the speciation of <sup>210</sup>Pb and <sup>210</sup>Po in soil samples. *Analytica Chimica Acta*, 562(1), 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.058>
- Kerolli-Mustafa, M., Fajković, H., Rončević, S., & Ćurković, L. (2015). Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepča Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.09.001>
- Lario, J., Alonso-Azcárate, J., Spencer, C., Zazo, C., Goy, J. L., Cabero, A., Dabrio, C. J., Borja, F., Borja, C., Civis, J., & García-Rodríguez, M. (2016). Evolution of the pollution in the Piedras River Natural Site (Gulf of Cadiz, southern Spain) during the Holocene. *Environmental Earth Sciences*, 75(6). <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5344-8>
- Lee, S. H., Povinec, P. P., Chisholm, J. R. M., Levy, I., Miquel, J. C., & Oh, J. S. (2017). Distribution of natural and anthropogenic radionuclides in northwest Mediterranean coastal sediments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 172, 145–159. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.03.018>
- Li, R., Li, Y., Yang, T., Wang, L., & Wang, W. (2015). A new integrated evaluation method of heavy metals pollution control during melting and sintering of MSWI fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 289, 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.055>
- Merrot, P., Juillot, F., Noël, V., Lefebvre, P., Brest, J., Menguy, N., Guigner, J. M., Blondeau, M., Viollier, E., Fernandez, J. M., Moreton, B., Bargar, J. R., & Morin, G. (2019). Nickel and iron partitioning between clay minerals, Fe-oxides and Fe-sulfides in lagoon sediments from New Caledonia. *Science of the Total Environment*, 689, 1212–1227. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.274>

- Morillo, J., Usero, J., & Gracia, I. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere*, *55*(3), 431–442.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.047>
- Mujica, B., Aurelio, J., & Macías, P. (2008). *macla. nº 10. noviembre '08 revista de la sociedad española de mineralogía*.
- Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, U. (2000). *SOURCES AND EFFECTS OF IONIZING RADIATION United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes VOLUME I: SOURCES UNITED NATIONS*.
- Olías, M., José, Á., Nieto, M., Aguasanta, L., Sarmiento, M., & Cánovas, C. R. (2010). *LA CONTAMINACIÓN MINERA DE LOS RÍOS TINTO Y ODIEL*.
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V., & Toro, L. (2004). Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: Pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution*, *132*(2), 189–201.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.002>
- Papaslioti, E. M., Pérez-López, R., Parviainen, A., Sarmiento, A. M., Nieto, J. M., Marchesi, C., Delgado-Huertas, A., & Garrido, C. J. (2018). Effects of seawater mixing on the mobility of trace elements in acid phosphogypsum leachates. *Marine Pollution Bulletin*, *127*, 695–703. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.01.001>
- Pazos-Capeáns, P., Barciela-Alonso, M. C., Bermejo-Barrera, A., & Bermejo-Barrera, P. (2005). Chromium available fractions in arousa sediments using a modified microwave BCR protocol based on microwave assisted extraction. *Talanta*, *65*(3), 678–685.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.07.031>
- Pérez-López, R., Macías, F., Cánovas, C. R., Sarmiento, A. M., & Pérez-Moreno, S. M. (2016). Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures. *Science of the Total Environment*, *553*, 42–51.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.070>
- Pérez-López, R., Nieto, J. M., López-Cascajosa, M. J., Díaz-Blanco, M. J., Sarmiento, A. M., Oliveira, V., & Sánchez-Rodas, D. (2011). Evaluation of heavy metals and arsenic speciation discharged by the industrial activity on the Tinto-Odiel estuary, SW Spain. *Marine Pollution Bulletin*, *62*(2), 405–411.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.12.013>

- Pérez-Moreno, S. M. (2018). Assessment of natural radionuclides mobility in a phosphogypsum disposal area. *Chemosphere*, *211*, 775–783. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.193>
- Pérez-Moreno, S. M., Gázquez, M. J., Pérez-López, R., & Bolivar, J. P. (2018). Validation of the BCR sequential extraction procedure for natural radionuclides. *Chemosphere*, *198*, 397–408. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.108>
- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J. F., & Rauret, G. (2008). Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*, *152*(2), 330–341. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.020>
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Lück, D., Yli-Halla, M., Muntau, H., & Quevauviller, Ph. (2001). *The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure.*
- Romero Baena, A. J. (2005). *Origen del drenaje ácido de minas y problemática ambiental de las escombreras de peña del hierro (Faja pirítica ibérica).*
- Rudnick, R. L. (2003). *Composition of the Continental Crust.*
- Singha Roy, U. (2010). Mobility and Bioavailability of Chromium in the Environment: Physico-Chemical and Microbial Oxidation of Cr (III) to Cr (VI). *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, *14*(2), 97–101. [www.bioline.org.br/ja](http://www.bioline.org.br/ja)
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1980). Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois Rivers ( Quebec). *Canadian Journal of Earth Sciences*, *17*(1), 90–105. <https://doi.org/10.1139/e80-008>
- Torres, E., & Auleda, M. (2013). A sequential extraction procedure for sediments affected by acid mine drainage. *Journal of Geochemical Exploration*, *128*, 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.012>
- van Herreweghe, S., Swennen, R., Vandecasteele, C., & Cappuyns, V. (2002). *Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples.* [www.elsevier.com/locate/envpol](http://www.elsevier.com/locate/envpol)
- Vineethkumar, V., Sayooj, V. v., Shimod, K. P., & Prakash, V. (2020). Estimation of pollution indices and hazard evaluation from trace elements concentration in coastal sediments of Kerala, Southwest Coast of India. *Bulletin of the National Research Centre*, *44*(1). <https://doi.org/10.1186/s42269-020-00455-0>

Wani, K. I., Naeem, M., & Aftab, T. (2022). Chromium in plant-soil nexus: Speciation, uptake, transport and sustainable remediation techniques. In *Environmental Pollution* (Vol. 315). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120350>



## 7. Anexos

**Anexo 1.** Concentraciones de mayoritarios (%) medidos por FRX de las muestras de Isla Bacuta (B4, B22 y B30) y del río Piedras (P2 y P26) además de también la pérdida por calcinación (PC).

	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	S	Si	Na	O	PC
<b>B4</b>	8.64 ± 0.86	0.58 ± 0.12	11.06 ± 1.11	1.95 ± 0.20	1.06 ± 0.11	0.47 ± 0.09	0.79 ± 0.16	17.97 ± 0.90	1.20 ± 0.12	37.04 ± 1.85	16.24 ± 0.81
<b>B22</b>	8.00 ± 0.80	0.60 ± 0.12	12.47 ± 1.25	1.70 ± 0.17	0.99 ± 0.20	0.44 ± 0.09	1.98 ± 0.20	15.16 ± 0.76	1.30 ± 0.13	35.48 ± 1.77	18.80 ± 0.94
<b>B30</b>	8.61 ± 0.86	0.59 ± 0.12	6.91 ± 0.69	2.38 ± 0.24	1.20 ± 0.12	0.04 ± 0.01	1.47 ± 0.15	22.71 ± 1.14	1.19 ± 0.12	41.24 ± 2.06	11.53 ± 1.15
<b>P2</b>	9.49 ± 0.95	0.3 ± 0.06	4.67 ± 0.47	2.74 ± 0.27	0.96 ± 0.19	0.08 ± 0.02	0.44 ± 0.09	24.65 ± 1.23	1.15 ± 0.12	41.49 ± 2.07	11.47 ± 1.15
<b>P26</b>	7.35 ± 0.74	0.65 ± 0.13	4.07 ± 0.41	2.62 ± 0.26	0.89 ± 0.18	0.04 ± 0.01	1.37 ± 0.14	28.69 ± 1.43	1.01 ± 0.10	45.45 ± 2.27	5.73 ± 0.57

**Anexo 2.** Concentración de elementos traza (µg/g) medidos por ICP-MS junto con los factores de contaminación (FC) asociado a cada elemento de la muestra y el grado de contaminación (GC).

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	mCF
<b>B30</b>	74 ± 15	46.8 ± 9.4	257 ± 13	676 ± 34	112 ± 6	0.7 ± 0.7	71.3 ± 3.6	
<b>FC-B30</b>	1.10	1.48	10.88	11.01	31.46	7.78	4.14	9.69
<b>P26</b>	41 ± 8	13.3 ± 2.7	22.1 ± 1.1	113 ± 6	14.7 ± 0.7	0.05 ± 0.05	17.8 ± 3.6	
<b>FC-P26</b>	0.61	0.42	0.94	1.84	4.13	0.56	1.03	1.36
<b>B30</b>	74 ± 15	46.8 ± 9.4	257 ± 13	676 ± 34	112 ± 6	0.7 ± 0.7	71.3 ± 3.6	
<b>FC-B30</b>	1.10	1.48	10.88	11.01	31.46	7.78	4.14	9.69
<b>P26</b>	41 ± 8	13.3 ± 2.7	22.1 ± 1.1	113 ± 6	14.7 ± 0.7	0.05 ± 0.05	17.8 ± 3.6	
<b>FC-P26</b>	0.61	0.42	0.94	1.84	4.13	0.56	1.03	1.36

**Anexo 3.** Concentración de actividad (mBq/g) de los radionucleidos de interés en las muestras sólidas de Isla Bacuta y Rio Piedras con su incertidumbre asociada.

	$^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}$	$^{228}\text{Ra}$	$^{228}\text{Th}$	$^{40}\text{K}$
B4	161 ± 8	33.5 ± 1.7	92 ± 6	31 ± 3	37.9 ± 1.7	561 ± 26
B22	217 ± 10	85 ± 10	117 ± 7	42 ± 3	40.7 ± 1.8	529 ± 25
B30	61 ± 3	26.1 ± 1.2	24 ± 3	45 ± 2	43.9 ± 1.8	687 ± 29
P2	37 ± 3	33 ± 2	37 ± 3	32 ± 2	35 ± 1.5	671 ± 29
P26	35 ± 2	20.5 ± 1	17 ± 2	23.2 ± 1.5	27.4 ± 1.2	412 ± 18

**Anexo 4.** Datos físico químicos de las muestras BCR-701 en las fases 1, 2 y 3 en comparativa con los blancos realizados en cada fase.

BCR-701	701-F1	701-F2	701-F3	B-F1	B-F2	B-F3
pH	3.49	1.23	1.76	2.53	1.03	1.81
CE (mS/cm)	1.17	57.67	77.12	0.534	63.9	80.03
EH (mV)	510.18	509.97	665.4	526.52	560.3	620.73

**Anexo 5.** Concentraciones de actividad (mBq/g) de los radionucleidos medidos estudiados en el material certificado BCR-701 junto con las concentraciones de actividad de la referencia.

		$^{210}\text{Po}$	$^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}$
Medido	Fase 1	0 ± 0	0 ± 0	63.00E-2 ± 1.73E-03
	Fase 2	8.52 ± 0.84	0 ± 0	704.00E-2 ± 6.35E-03
	Fase 3	1.69 ± 0.17	50.00E-2 ± 5.20E-03	1998.00E-2 ± 1.73E-03
	Fase 4	13.00 ± 1.46	25.81 ± 0.12	8.71 ± 0.02
	DD	36.19 ± 0.06	19.25 ± 0.24	42.85 ± 0.17

		$^{210}\text{Po}$	$^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}$
Referencia	Fase 1	0 ±	0.22 ± 0.08	0.69 ± 0.08
	Fase 2	11.2 ± 0.4	0.23 ± 0.08	1.37 ± 0.05
	Fase 3	2.98 ± 0.24	0.71 ± 0.04	24.20 ± 0.10
	Fase 4	37 ± 1	36.00 ± 1	17.00 ± 0.80
	DD	52 ± 3	28.00 ± 3	47.00 ± 3.00

**Anexo 6.** Factores de transferencia (%) de los radionucleidos estudiados del material certificado BCR-701 medidos en laboratorio junto con los resultados de la referencia.

<i>Medido</i>	<sup>210</sup> Po	<sup>232</sup> Th	<sup>238</sup> U
<i>Fase 1</i>	0	0	1.74
<i>Fase 2</i>	36.71	0	19.35
<i>Fase 3</i>	7.30	1.91	54.95
<i>Fase 4</i>	56.00	98.09	23.96

<i>Referencia</i>	<sup>210</sup> Po	<sup>232</sup> Th	<sup>238</sup> U
<i>Fase 1</i>	0	0.59	1.60
<i>Fase 2</i>	21.88	0.62	3.17
<i>Fase 3</i>	5.82	1.91	55.94
<i>Fase 4</i>	72.29	96.88	39.30

**Anexo 7.** Datos físico-químicos de las muestras de Isla Bacuta y del Rio Piedras

<b>Bacuta 4</b>				<b>Bacuta 22</b>			
<i>Fase</i>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<i>Fase</i>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>
<i>pH</i>	3.64	1.43	1.32	<i>pH</i>	3.64	1.37	1.28
<i>CE</i>	2.16	48.13	84.90	<i>CE</i>	2.53	48.57	84.70
<i>EH</i>	476.21	449.91	654.69	<i>EH</i>	472.51	455.14	686.03

<b>Bacuta 30</b>				<b>Piedra 2</b>			
<i>Fase</i>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<i>Fase</i>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>
<i>pH</i>	2.91	1.24	1.66	<i>pH</i>	2.82	1.17	1.83
<i>CE</i>	2.18	68.33	101.57	<i>CE</i>	1690.00	68.77	98.97
<i>EH</i>	517.48	527.92	741.69	<i>EH</i>	520.14	530.59	690.03

<b>Piedra 26</b>			
<i>Fase</i>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>
<i>pH</i>	2.86	1.21	1.68
<i>CE</i>	952.00	53.83	84.73
<i>EH</i>	542.36	534.36	733.69

**Anexo 8a. Concentración de elementos mayoritarios expresado en mg/g de las muestras de Isla Bacuta y Rio Piedras**

Al	B4		B22		B30		P2		P26	
Fase 1	1.34	± 0.07	1.36	± 0.07	0.12	± 0.01	0.06	± 0.01	0.04	± 0.00
Fase 2	8.64	± 0.43	7.51	± 0.38	1.35	± 0.07	1.08	± 0.05	0.35	± 0.02
Fase 3	2.96	± 0.15	2.88	± 0.14	1.45	± 0.07	1.27	± 0.06	0.41	± 0.02
Fase 4	24.23	± 1.21	20.10	± 1.01	23.75	± 1.19	5.02E-5	± 5.02E-5	0.81	± 0.04
DD	32.69	± 1.63	15.76	± 0.79	28.38	± 1.42	14.09	± 0.70	3.64	± 0.18
Σ	37.18	± 0.32	31.85	± 0.27	26.67	± 0.30	2.40	± 0.02	1.61	± 0.01
Ca	B4		B22		B30		P2		P26	
Fase 1	2.04	± 0.10	2.80	± 0.14	1.04	± 0.05	0.54	± 0.03	0.31	± 0.02
Fase 2	0.30	± 0.02	0.42	± 0.02	0.29	± 0.01	0.22	± 0.01	0.03	± 3.32E-3
Fase 3	1.32E-3	± 1.32E-3	2.22E-2	± 4.44E-3	1.33E-3	± 1.33E-3	2.65E-3	± 5.30E-4	8.42E-3	± 1.68E-3
Fase 4	1.19	± 0.06	0.28	± 0.01	0.85	± 0.04	1.25E-4	± 1.25E-4	0.02	± 1.98E-3
DD	2.53	± 0.13	0.31	± 0.02	2.08	± 0.10	0.53	± 0.03	0.28	± 0.01
Σ	3.53	± 0.03	3.52	± 0.04	2.17	± 0.02	0.76	± 0.01	37.00E-2	± 3.97E-3
Fe	B4		B22		B30		P2		P26	
Fase 1	1.02	± 0.05	2.24	± 0.11	1.06	± 0.05	0.20	± 0.01	0.20	± 0.01
Fase 2	13.69	± 0.68	23.70	± 1.19	5.10	± 0.25	3.47	± 0.17	0.62	± 0.03
Fase 3	2.37	± 0.12	3.53	± 0.18	13.40	± 0.67	2.23	± 0.11	3.05	± 0.15
Fase 4	28.61	± 1.43	76.50	± 3.82	28.29	± 1.41	3.76E-5	± 3.76E-5	1.13	± 0.06
DD	28.57	± 1.43	54.85	± 2.74	46.24	± 2.31	16.55	± 0.83	6.92	± 0.35
Σ	45.69	± 0.40	105.97	± 1.00	47.85	± 0.40	5.90	± 0.05	5.01	± 0.04
K	B4		B22		B30		P2		P26	
Fase 1	1.39	± 0.07	1.66	± 0.08	1.25	± 0.06	1.07	± 0.05	0.38	± 0.02
Fase 2	0.38	± 0.02	0.40	± 0.02	0.46	± 0.02	0.45	± 0.02	0.14	± 0.01
Fase 3	0.44	± 0.02	0.38	± 0.02	0.42	± 0.02	0.49	± 0.02	0.08	± 0.01
Fase 4	2.63	± 0.13	1.76	± 0.09	3.46	± 0.17	4.65E-3	± 4.65E-4	0.13	± 0.01
DD	4.35	± 0.22	1.56	± 0.08	5.46	± 0.27	2.57	± 0.13	0.85	± 0.04
Σ	4.84	± 0.04	4.20	± 0.03	5.59	± 0.05	2.02	± 0.02	0.72	± 0.01
Mg	B4		B22		B30		P2		P26	
Fase 1	3.55	± 0.18	3.65	± 0.18	2.03	± 0.10	1.43	± 0.07	0.64	± 0.03
Fase 2	0.71	± 0.04	0.73	± 0.04	0.89	± 0.04	0.69	± 0.03	0.17	± 0.02
Fase 3	0.61	± 0.03	0.51	± 0.03	0.60	± 0.03	0.35	± 0.02	0.07	± 0.01
Fase 4	4.45	± 0.22	3.98	± 0.20	5.85	± 0.29	1.05E-4	± 1.05E-4	0.22	± 0.01
DD	6.06	± 0.30	3.52	± 0.18	9.92	± 0.50	3.99	± 0.20	1.38	± 0.07
Σ	9.31	± 0.07	8.88	± 0.07	9.37	± 0.08	2.47	± 0.02	1.10	± 0.01
P	B4		B22		B30		P2		P26	
Fase 1	1.02E-3	± 1.02E-3	1.02E-3	± 1.02E-3	1.02E-3	± 1.02E-3	1.03E-3	± 1.03E-3	1.02E-3	± 1.02E-3
Fase 2	1.39	± 0.07	1.39	± 0.07	0.05	± 0.00	0.09	± 0.01	1.03E-3	± 1.03E-3
Fase 3	4.00E-2	± 4.18E-3	1.33E-3	± 1.33E-3	15.00E-2	± 1.53E-2	9.00E-2	± 9.47E-3	18.00E-2	± 1.80E-2
Fase 4	1.91	± 0.10	1.65	± 0.08	0.21	± 0.01	1.25E-4	± 1.25E-4	1.00E-2	± 1.08E-3
DD	2.52	± 0.13	1.40	± 0.07	0.19	± 0.02	0.15	± 0.01	4.00E-2	± 3.77E-3
Σ	3.34	± 0.03	3.05	± 0.03	41.00E-2	± 4.79E-3	18.00E-2	± 3.22E-3	19.00E-2	± 4.53E-3
S	B4		B22		B30		P2		P26	
Fase 1	1.79	± 0.09	2.65	± 0.13	1.59	± 0.08	0.82	± 0.04	0.49	± 0.02
Fase 2	0.55	± 0.03	0.46	± 0.02	0.05	± 2.33E-3	4.97E-3	± 4.97E-4	2.06E-4	± 2.06E-4
Fase 3	3.28	± 0.16	8.19	± 0.41	13.25	± 0.66	2.36	± 0.12	2.65	± 0.13
Fase 4	4.54	± 0.23	4.59	± 0.23	0.57	± 0.03	2.51E-5	± 2.51E-5	3.27E-3	± 3.27E-4
DD	6.49	± 0.32	0.78	± 0.04	16.62	± 0.83	2.15	± 0.11	2.12	± 0.11
Σ	10.17	± 0.07	15.90	± 0.12	15.46	± 0.17	3.18	± 0.03	3.14	± 0.03

**Anexo 8b.** Concentración de elementos (mg/g) mayoritarios expresado en mg/g de las muestras de Isla Bacuta y Rio Piedras.

<i>Si</i>	<i>B4</i>		<i>B22</i>		<i>B30</i>		<i>P2</i>		<i>P26</i>	
<i>Fase 1</i>	0.41	± 0.02	0.42	± 0.02	0.25	± 0.01	0.29	± 0.01	0.07	± 3.25E-3
<i>Fase 2</i>	1.36	± 0.07	1.41	± 0.07	0.82	± 0.04	0.58	± 0.03	0.16	± 0.01
<i>Fase 3</i>	1.47	± 0.07	1.62	± 0.08	1.26	± 0.06	1.20	± 0.06	0.36	± 0.02
<i>Fase 4</i>	1.00E-2	± 7.65E-4	2.56E-3	± 5.12E-4	2.84E-4	± 2.84E-4	3.76E-5	± 3.76E-5	0.00	± 0
<i>DD</i>	0	± 0	3.51E-3	± 7.01E-4	0	± 0	4.98E-3	± 4.98E-4	0	± 0
$\Sigma$	3.24	± 0.03	3.45	± 0.03	2.33	± 0.02	2.07	± 0.02	58.00E-2	± 4.97E-3
<i>Na</i>	<i>B4</i>		<i>B22</i>		<i>B30</i>		<i>P2</i>		<i>P26</i>	
<i>Fase 1</i>	14.25	± 0.71	18.04	± 0.90	11.72	± 0.59	9.46	± 0.47	3.62	± 0.18
<i>Fase 2</i>	0.27	± 0.01	0.84	± 0.04	0.21	± 0.01	0.20	± 0.01	3.10E-4	± 3.10E-4
<i>Fase 3</i>	0.21	± 0.01	0.22	± 0.01	0.17	± 0.01	0.24	± 0.01	10.00E-2	± 4.84E-3
<i>Fase 4</i>	5.77	± 0.29	0.21	± 0.01	0.34	± 0.02	4.00E-3	± 1.80E-3	1.00E-2	± 6.22E-4
<i>DD</i>	14.24	± 0.71	0.68	± 0.03	11.84	± 0.59	5.42	± 0.27	1.96	± 0.10
$\Sigma$	20.51	± 0.19	19.32	± 0.23	12.43	± 0.15	9.93	± 0.12	3.73	± 0.05

**Anexo 9.** Factores de transferencia (%) de los elementos mayoritarios en las muestras de Isla Bacuta y Rio Piedras

<i>Al</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>	<i>Ca</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>
<i>B4</i>	3.61	23.24	7.97	65.19	<i>B4</i>	58.33	8.58	0	33.88
<i>B22</i>	8.96	49.57	18.99	22.48	<i>B22</i>	85.69	12.85	0	1.46
<i>B30</i>	1.88	28.9	21.98	47.24	<i>B30</i>	66.85	25.95	0	7.2
<i>P2</i>	2.36	44.91	52.73	0	<i>P2</i>	70.65	29.35	0	0
<i>P26</i>	2.23	21.6	25.5	50.67	<i>P26</i>	83.43	10.37	0	6.2

<i>Fe</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>	<i>K</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>
<i>B4</i>	2.24	29.96	5.19	62.62	<i>B4</i>	28.7	7.8	9.14	54.36
<i>B22</i>	5.28	55.85	8.32	30.55	<i>B22</i>	60.5	14.57	14.05	10.88
<i>B30</i>	4.17	28.37	52.83	14.63	<i>B30</i>	45.1	23.5	15.08	16.32
<i>P2</i>	3.42	58.83	37.75	0	<i>P2</i>	53.2	22.13	24.44	0.23
<i>P26</i>	3.51	12.5	61.3	22.69	<i>P26</i>	48.91	20.58	11.69	18.82

<i>Mg</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>	<i>P</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>
<i>B4</i>	38.1	7.57	6.52	47.8	<i>B4</i>	0	41.59	1.25	57.16
<i>B22</i>	65.54	13.14	9.2	12.12	<i>B22</i>	0	83.25	0	16.75
<i>B30</i>	43.51	27.11	12.89	16.48	<i>B30</i>	0	26.69	62.22	11.09
<i>P2</i>	58.05	27.85	14.1	0	<i>P2</i>	0	47.77	52.23	0
<i>P26</i>	54.69	16.89	6.94	21.48	<i>P26</i>	0	0	94.34	5.66

<i>S</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>	<i>Si</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>
<i>B4</i>	17.64	5.4	32.29	44.66	<i>B4</i>	12.59	41.83	45.34	0.24
<i>B22</i>	21.93	3.81	67.81	6.44	<i>B22</i>	12.18	40.99	46.82	0.01
<i>B30</i>	10.62	0.44	88.44	0.5	<i>B30</i>	9.44	43.27	47.29	0
<i>P2</i>	25.7	0.16	74.14	0	<i>P2</i>	14.13	27.97	57.9	0
<i>P26</i>	13.78	0	86.12	0.11	<i>P26</i>	9.9	27.22	62.88	0

<i>Na</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>
<i>B4</i>	69.5	1.33	1.03	28.14
<i>B22</i>	94.24	4.41	1.15	0.19
<i>B30</i>	95.87	2.41	1.35	0.37
<i>P2</i>	95.17	2.01	2.45	0.36
<i>P26</i>	98.79	-2.2	3.02	0.39

**Anexo 10a.** Concentración de elementos traza presentes en las muestras de Isla Bacuta y Río Piedras expresado en µg/g

Cr	B4	B22	B30	P2	P26
Fase 1	1.80 ± 0.09	1.80 ± 0.09	0.60 ± 0.06	0.60 ± 0.06	0.20 ± 0.02
Fase 2	23.40 ± 1.17	23.30 ± 1.17	11.80 ± 0.59	7.90 ± 0.40	0.00 ± 0.00
Fase 3	9.60 ± 0.48	11.30 ± 0.57	8.20 ± 0.41	7.10 ± 0.36	2.80 ± 0.14
Fase 4	66.50 ± 3.33	6.40 ± 0.32	5.30 ± 0.27	4.80 ± 0.24	2.00 ± 0.10
DD	68.10 ± 3.41	16.50 ± 0.83	30.50 ± 1.53	25.60 ± 1.28	8.40 ± 0.42
Σ	101.40 ± 3.56	42.70 ± 1.34	26.00 ± 0.77	20.50 ± 0.59	5.10 ± 0.17
Ni	B4	B22	B30	P2	P26
Fase 1	6.70 ± 0.34	8.00 ± 0.40	3.10 ± 0.16	1.40 ± 0.07	1.00 ± 0.05
Fase 2	8.40 ± 0.42	7.90 ± 0.40	3.80 ± 0.19	1.80 ± 0.09	0.80 ± 0.08
Fase 3	7.20 ± 0.36	6.50 ± 0.33	4.30 ± 0.22	3.10 ± 0.16	1.10 ± 0.06
Fase 4	33.40 ± 1.67	3.20 ± 0.16	2.80 ± 0.14	2.80 ± 0.14	1.00 ± 0.05
DD	43.00 ± 2.15	8.50 ± 0.43	17.20 ± 0.86	14.70 ± 0.74	5.20 ± 0.26
Σ	55.90 ± 1.79	25.60 ± 0.67	14.10 ± 0.35	9.10 ± 0.24	3.80 ± 0.12
Cu	B4	B22	B30	P2	P26
Fase 1	221.50 ± 11.08	152.20 ± 7.61	59.70 ± 2.99	0.60 ± 0.06	2.90 ± 0.15
Fase 2	749.10 ± 37.46	704.40 ± 35.22	132.70 ± 6.64	7.90 ± 0.40	7.30 ± 0.37
Fase 3	660.90 ± 33.05	769.40 ± 38.47	72.20 ± 3.61	7.10 ± 0.36	5.20 ± 0.26
Fase 4	555.60 ± 27.78	24.10 ± 1.21	4.10 ± 0.21	4.80 ± 0.24	0.60 ± 0.06
DD	1589.70 ± 79.49	72.30 ± 3.62	114.20 ± 5.71	25.60 ± 1.28	9.90 ± 0.50
Σ	2187.10 ± 58.22	1650.20 ± 52.72	268.70 ± 8.12	20.50 ± 0.59	15.90 ± 0.47
Zn	B4	B22	B30	P2	P26
Fase 1	1787.10 ± 89.36	2123.40 ± 106.17	368.50 ± 18.43	103.90 ± 5.20	50.70 ± 2.54
Fase 2	774.30 ± 38.72	841.70 ± 42.09	249.60 ± 12.48	103.20 ± 5.16	22.90 ± 1.15
Fase 3	233.70 ± 11.69	283.10 ± 14.16	29.80 ± 1.49	20.80 ± 1.04	4.40 ± 0.22
Fase 4	1292.10 ± 64.61	83.00 ± 4.15	12.00 ± 0.60	8.30 ± 0.42	2.50 ± 0.13
DD	2786.10 ± 139.31	212.00 ± 10.60	298.50 ± 14.93	133.20 ± 6.66	50.00 ± 2.50
Σ	4087.20 ± 117.45	3331.20 ± 115.16	660.00 ± 22.31	236.10 ± 7.41	80.50 ± 2.79
As	B4	B22	B30	P2	P26
Fase 1	8.70 ± 0.44	10.60 ± 0.53	2.90 ± 0.15	1.90 ± 0.10	2.10 ± 0.11
Fase 2	104.90 ± 5.25	120.80 ± 6.04	13.00 ± 0.65	6.80 ± 0.34	0.50 ± 0.05
Fase 3	11.00 ± 0.55	9.30 ± 0.47	15.40 ± 0.77	2.50 ± 0.13	4.50 ± 0.23
Fase 4	504.40 ± 25.22	101.60 ± 5.08	10.20 ± 0.51	3.30 ± 0.17	0.90 ± 0.09
DD	499.40 ± 24.97	184.90 ± 9.25	56.00 ± 2.80	19.60 ± 0.98	7.80 ± 0.39
Σ	629.00 ± 25.77	242.40 ± 7.92	41.60 ± 1.14	14.50 ± 0.41	8.00 ± 0.27
Cd	B4	B22	B30	P2	P26
Fase 1	3.20 ± 0.16	6.10 ± 0.31	0.42 ± 0.04	0.09 ± 0.02	0.05 ± 0.01
Fase 2	0.70 ± 0.07	1.50 ± 0.08	0.16 ± 0.02	0.06 ± 0.01	2.00E-3 ± 3.91E-3
Fase 3	0.20 ± 0.02	0.70 ± 0.07	2.00E-2 ± 3.41E-3	1.00E-2 ± 2.49E-3	5.86E-4 ± 1.17E-4
Fase 4	2.40 ± 0.12	0.03 ± 0.01	2.37E-3 ± 4.74E-4	1.16E-3 ± 2.33E-4	3.67E-4 ± 7.33E-5
DD	3.90 ± 0.20	0.20 ± 0.02	0.60 ± 0.06	0.16 ± 0.02	0.07 ± 0.01
Σ	6.50 ± 0.21	8.30 ± 0.32	0.27 ± 0.04	0.09 ± 0.02	0.04 ± 0.01

**Anexo 10b.** Concentración de elementos traza presentes en las muestras de Isla Bacuta y Río Piedras expresado en  $\mu\text{g/g}$

	<i>Pb</i>	<i>B4</i>	<i>B22</i>	<i>B30</i>	<i>P2</i>	<i>P26</i>
<i>Fase 1</i>	33.60 ± 1.68	22.70 ± 1.14	3.90 ± 0.20	1.50 ± 0.08	0.90 ± 0.09	
<i>Fase 2</i>	359.60 ± 17.98	399.50 ± 19.98	69.00 ± 3.45	36.60 ± 1.83	11.00 ± 0.55	
<i>Fase 3</i>	16.10 ± 0.81	3.60 ± 0.18	0.20 ± 0.02	2.70 ± 0.14	0.70 ± 0.07	
<i>Fase 4</i>	288.20 ± 14.41	32.60 ± 1.63	2.80 ± 0.14	1.70 ± 0.09	0.40 ± 0.04	
<i>DD</i>	545.90 ± 27.30	83.10 ± 4.16	39.00 ± 1.95	27.30 ± 1.37	8.30 ± 0.42	
$\Sigma$	697.50 ± 23.12	458.40 ± 20.07	75.80 ± 3.46	42.60 ± 1.84	13.00 ± 0.56	

**Anexo 11.** Factor de transferencia (%) de los elementos traza estudiados en las muestras de Isla Bacuta y del Río Piedras.

<i>Cr</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>	<i>Ni</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>
<i>B4</i>	1.78	23.11	9.49	65.62	<i>B4</i>	12.07	15.12	12.97	59.84
<i>B22</i>	4.22	54.52	26.36	14.90	<i>B22</i>	31.17	30.90	25.50	12.44
<i>B30</i>	2.26	45.42	31.77	20.55	<i>B30</i>	22.09	26.97	30.87	20.07
<i>P2</i>	3.00	38.69	34.72	23.58	<i>P2</i>	14.97	20.33	33.90	30.80
<i>P26</i>	4.56	0.00	55.38	40.06	<i>P26</i>	26.47	19.92	28.26	25.36

<i>Cu</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>	<i>Zn</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>
<i>B4</i>	10.13	34.25	30.22	25.41	<i>B4</i>	43.72	18.94	5.72	31.61
<i>B22</i>	9.23	42.69	46.63	1.46	<i>B22</i>	63.74	25.27	8.50	2.49
<i>B30</i>	22.20	49.39	26.88	1.53	<i>B30</i>	55.84	37.82	4.52	1.82
<i>P2</i>	12.95	56.11	27.41	3.54	<i>P2</i>	43.98	43.68	8.80	3.53
<i>P26</i>	17.99	46.12	32.40	3.49	<i>P26</i>	63.04	28.44	5.41	3.11

<i>As</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>	<i>Cd</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>
<i>B4</i>	1.39	16.67	1.75	80.19	<i>B4</i>	49.55	10.24	3.58	36.64
<i>B22</i>	4.38	49.84	3.85	41.93	<i>B22</i>	73.75	17.84	8.09	0.32
<i>B30</i>	7.03	31.35	37.03	24.60	<i>B30</i>	69.71	27.05	2.85	0.40
<i>P2</i>	12.83	46.76	17.45	22.96	<i>P2</i>	54.57	37.04	7.67	0.72
<i>P26</i>	26.39	6.38	56.14	11.09	<i>P26</i>	72.59	26.13	0.78	0.49

<i>Pb</i>	<i>Fase 1</i>	<i>Fase 2</i>	<i>Fase 3</i>	<i>Fase 4</i>
<i>B4</i>	4.81	51.56	2.31	41.32
<i>B22</i>	4.95	87.15	0.79	7.11
<i>B30</i>	5.13	91.02	0.20	3.66
<i>P2</i>	3.48	85.98	6.44	4.10
<i>P26</i>	6.60	84.97	5.34	3.09

**Anexo 12.** Concentración de actividad (mBq/g) de los radionucleidos estudiados en las muestras de Isla Bacuta y Río Piedras.

	$^{210}\text{Po}$	$^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}$
<i>B4-1</i>	37.00E-2 ± 2.86E-03	0.13 ± 0.01	6.02 ± 0.30
<i>B4-2</i>	15.49 ± 0.02	0.20 ± 0.02	12.01 ± 0.60
<i>B4-3</i>	53.00E-2 ± 3.1E-03	0.36 ± 0.04	70.36 ± 3.52
<i>B4-4</i>	21.43 ± 0.02	28.99 ± 1.45	79.29 ± 3.96
<b>Σ</b>	37.82 ± 0.01	29.69 ± 0.38	167.67 ± 2.10
<b>B4-DD</b>	30.21 ± 0.05	22.82 ± 1.14	124.61 ± 6.23
<i>B22-1</i>	9.00E-2 ± 2.33E-03	0.16 ± 0.02	9.90 ± 0.50
<i>B22-2</i>	25.78 ± 0.03	0.08 ± 0.02	20.36 ± 1.02
<i>B22-3</i>	14.00E-2 ± 2.50E-03	0.83 ± 0.08	123.91 ± 6.20
<i>B22-4</i>	14.47 ± 0.02	4.63 ± 0.23	6.15 ± 0.31
<b>Σ</b>	40.48 ± 0.01	5.70 ± 0.09	160.32 ± 2.00
<b>B22-DD</b>	12.33 ± 0.03	11.50 ± 0.58	121.8 ± 6.09
<i>B30-1</i>	38.00E-2 ± 3.62E-03	0.21 ± 0.02	2.29 ± 0.01
<i>B30-2</i>	3.54 ± 0.01	0 ± 0.00	10.61 ± 0.02
<i>B30-3</i>	4.73 ± 0.01	8.89 ± 0.44	15.77 ± 0.02
<i>B30-4</i>	3.78 ± 0.01	2.45 ± 0.12	6.15 ± 0.01
<b>Σ</b>	12.43 ± 0.01	11.54 ± 0.15	34.81 ± 0.01
<b>B30-DD</b>	6.85 ± 0.02	14.03 ± 0.70	36.91 ± 0.06
<i>P2-1</i>	79.00E-2 ± 3.80E-03	0.04 ± 0.01	0.79 ± 0.01
<i>P2-2</i>	7.08 ± 0.01	0 ± 0.00	6.3 ± 0.01
<i>P2-3</i>	3.05 ± 0.01	2.91 ± 0.15	7.62 ± 0.01
<i>P2-4</i>	47.75 ± 0.04	3.29 ± 0.16	4.66 ± 0.01
<b>Σ</b>	58.67 ± 0.02	6.24 ± 0.08	19.36 ± 0.01
<b>P2-DD</b>	12.06 ± 0.02	13.79 ± 0.69	23.06 ± 0.04
<i>P26-1</i>	78.00E-2 ± 3.38E-03	0.37 ± 0.04	117.00E-2 ± 5.0E-03
<i>P26-2</i>	158.00E-2 ± 4.49E-03	0.10 ± 0.02	632.00E-2 ± 9.6E-03
<i>P26-3</i>	102.00E-2 ± 3.65E-03	2.42 ± 0.12	5.06 ± 0.25
<i>P26-4</i>	229.00E-2 ± 3.86E-03	1.29 ± 0.06	267.00E-2 ± 7.7E-03
<b>Σ</b>	567.00E-2 ± 3.84E-03	4.19 ± 0.06	10.16 ± 0.07
<b>P26-DD</b>	379.00E-2 ± 1.20E-02	5.50 ± 0.28	14.77 ± 0.03



**Anexo 13.** Factor de transferencia (%) y movilidad (%) de los radionucleidos estudiados en las muestras de Isla Bacuta y Rio Piedras.

<sup>210</sup> Po	B4	B22	B30	P2	P26
Fase 1	0.99	0.22	3.06	1.34	13.79
Fase 2	40.95	63.69	28.44	12.07	27.89
Fase 3	1.39	0.33	38.06	5.2	18.01
Fase 4	56.67	35.76	30.44	81.39	40.32
<b>M (%)</b>	<b>43.33</b>	<b>64.24</b>	<b>69.56</b>	<b>18.61</b>	<b>59.68</b>
<sup>232</sup> Th	B4	B22	B30	P2	P26
Fase 1	0.45	2.78	1.84	0.7	8.95
Fase 2	0.68	1.46	0	0	2.38
Fase 3	1.22	14.48	76.97	46.64	57.86
Fase 4	97.65	81.28	21.19	52.67	30.81
<b>M (%)</b>	<b>1.94</b>	<b>4.24</b>	<b>78.81</b>	<b>47.33</b>	<b>69.19</b>
<sup>238</sup> U	B4	B22	B30	P2	P26
Fase 1	3.59	8.77	6.57	4.06	11.54
Fase 2	7.16	15.24	30.47	32.51	62.23
Fase 3	41.96	70.98	45.3	39.37	0
Fase 4	47.29	5.01	17.67	24.06	26.24
<b>M (%)</b>	<b>52.71</b>	<b>94.99</b>	<b>82.33</b>	<b>75.94</b>	<b>73.76</b>

**Anexo 14.** Riesgo potencial(RP) asociado por elemento y la toxicidad potencial (TP) de cada muestra

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Toxicidad potencial
B4	3.03	8.83	462.78	66.57	1766.85	2166.67	202.53	4677.25
B22	1.27	4.04	349.17	54.25	680.90	51.07	133.10	1273.82
B30	0.78	2.23	56.86	10.75	116.85	89.12	22.01	298.59
P2	0.61	1.44	20.04	3.85	40.73	29.67	12.37	108.70
P26	0.15	0.60	3.36	1.31	22.47	13.18	3.77	44.85